

광촉매 코팅 폴리프로필렌 구와 세라믹 분리막의 혼성수처리: 분리막과 물 역세척 주기의 영향

박진용^{*,**,*†} · 황정혜^{*}

*한림대학교 환경생명공학과, **한림대학교 에너지·환경연구소
(2013년 5월 31일 접수, 2013년 6월 12일 수정, 2013년 6월 13일 채택)

Hybrid Water Treatment of Photocatalyst Coated Polypropylene Beads and Ceramic Membranes: Effect of Membrane and Water Back-flushing Period

Jin Yong Park^{*,**,*†} and Jung Hye Hwang^{*}

*Department of Environmental Sciences & Biotechnology, Hallym University, Gangwon 200-702, Korea

**Institute of Energy & Environment, Hallym University, Gangwon 200-702, Korea

(Received May 31, 2013, Revised June 12, 2013, Accepted June 13, 2013)

요약: 탄소 한외여과 및 광촉매 코팅 폴리프로필렌(PP) 구의 혼성수처리 공정에서 물 역세척 주기(FT)의 영향을 알아보고, 탄소 정밀여과막 또는 알루미늄 한외여과막 및 정밀여과막을 사용한 기존 결과들과 비교하여 분리막의 영향을 고찰하였다. FT 6분일 때 초기 60분까지 최소 막오염 저항을 보이고 최대 총여과부피를 얻어서, FT 6분이 초기 막오염의 억제에 가장 효과적이고 최적 조건이다. 탁도의 처리효율은 98.6% 이상이며 FT 변화의 영향이 보이지 않았는데, 탄소 또는 알루미늄 정밀여과막을 사용한 기존 연구와 일치하는 것이다. 유기물의 처리효율은 FT 6분에서 98.2%로 최대값을 보였는데, 알루미늄 정밀여과막의 결과와 유사하다. 반면에 탄소 정밀여과막에서는 유기물의 처리효율이 비역세척(NBF)에서 최소이고 FT가 감소할수록 증가하였으나, 알루미늄 한외여과막에서는 NBF에서 최대이고 FT가 감소할수록 역시 증가하였다. 따라서 유기물 처리효율에 대한 물 역세척 주기의 영향은 동일한 재료의 분리막이라도 기공 크기에 따라 다른 기작을 보인다는 것을 알 수 있었다.

Abstract: Effect of water back-flushing period (FT) was investigated in hybrid water treatment process of carbon ultrafiltration and polypropylene (PP) beads coated with photocatalyst, and membrane effect was studied by comparing the previous studies with carbon microfiltration or alumina ultrafiltration, microfiltration membranes. FT 6 min was the most effective to control initial membrane fouling and optimal condition because the membrane fouling resistance was low until initial 60 min and the maximum total permeate volume was acquired at this FT. The turbidity treatment efficiency was high beyond 98.6%, and did not depend on FT, which was same with the previous result of carbon or alumina microfiltration. The organic matters treatment efficiency was the highest value of 98.2% at FT 6 min, which was almost same trend with the previous result of alumina microfiltration. Then the organic matters treatment efficiency of carbon microfiltration was the minimum at no back-flushing (NBF) and increased as decreasing FT, but that of alumina ultrafiltration was the maximum at NBF and also increased as decreasing FT. Therefore it means that water back-flushing effect on the organic matters treatment efficiency had a different mechanism depending on pore size in spite of the same material membranes.

Keywords: ceramic membrane, photocatalyst, hybrid process, microfiltration, ultrafiltration, water back-flushing

1. 서론

광촉매를 이용한 광분해 기술은 공기, 정수 및 폐수

중의 난분해성 유기물의 제거를 위한 가장 효과적인 방법 중의 하나로 최근 주목받고 있다[1,2]. 이것은 광분해 반응에 의해 상온 및 상압 조건에서 유기오염물질을 쉽게 제거할 수 있기 때문이다[3]. 광촉매 반응은 또한 유기염소화합물, 유기산, 중금속, 유해미생물 및 NO_x

[†]교신저자(e-mail: jypark@hallym.ac.kr)

등과 같은 다양한 형태의 오염물 처리에도 효능이 있는 것으로 알려져 있다. 특히, 최근에는 TiO_2 광촉매의 특성을 제어하여 가시광(visible light)에서 광촉매 활성을 가질 수 있도록 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[4]. 지난 수십 년 동안, 정밀여과 및 한외여과, 나노여과, 역삼투에 대한 연구가 진행되어 왔다[5,6].

광촉매와 고분자 분리막의 혼성 공정에 대한 연구는 전 세계적으로 꾸준히 연구되어 왔으나, 내구성이 강한 세라믹 분리막과 광촉매의 혼성공정에 대한 연구는 높은 가격 때문에 관심이 없었다. I. R. Bellobono 등[7]은 이산화티타늄(titanium dioxide)을 고정화한 분리막과 개선된 광촉매를 사용한 정수 및 폐수 처리 공정에서 유기물의 고도산화 및 광분해에 대해 연구하였다. R. Molinari 등[8]은 수중 유기 오염물질의 분해를 위해 광촉매 분리막 반응기의 여러 흐름 형태에 대하여 보고하였다. 또한, R. Molinari 등[9]은 막반응기를 사용하여 섬유 및 식품, 제약 산업에서 사용되고 있는 유기물질인 염료의 광분해에 대해 논문을 발표하였다. K. Azrague 등[10]은 탁도가 있는 유출수의 유기 오염물질을 광화(mineralisation)하기 위한 분리막 투석과 광화학 반응기를 조합한 분리막 광반응기(MPR, membrane photoreactor)를 제안하였다. 최근에는 M. Pidou 등[11]이 산업폐수 처리용 분리막과 결합한 광촉매 반응에서 막오염 조절에 대하여 연구하였다. 본 연구팀에서 광촉매와 알루미늄이나 한외 또는 정밀 여과막의 혼성공정에서 주기적 물 역세척 시 유기물 및 광촉매 농도, 역세척 조건의 영향에 대한 연구를 발표한 바 있다[12-14].

본 연구에서는 고도정수처리를 목적으로 주기적 물 역세척을 실시하면서 탁질의 안정적인 제거를 위한 관형 탄소 한외여과막과 휴믹물질과 같은 용존성 유기물 제거를 위한 광촉매 코팅 PP 구를 하나의 모듈 형태로 구성하였다. 물 역세척 시간을 일정하게 유지하고 물 역세척 주기를 변화시키면서 그 영향을 알아보았다. 프랑스 산 탄소 한외여과막을 사용한 것은 국산 알루미늄 분리막을 사용한 기존의 연구들과 비교하여 광촉매 코팅 PP 구와 분리막의 혼성수처리에서 분리막의 재질이 처리효율과 막오염에 미치는 영향을 고찰하기 위함이다. 또한, 본 연구결과를 동일한 광촉매 코팅 PP 구와 알루미늄 한외여과막(기공 $0.05 \mu\text{m}$)[12] 또는 알루미늄 정밀여과막(기공 $0.1 \mu\text{m}$)[16], 탄소 정밀여과막(기공 $0.1 \mu\text{m}$)[15]의 혼성공정에서 물 역세척 주기의 영향에 대한 결과들과 비교하여 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 장치

2.1.1. 탄소 분리막 및 광촉매

본 연구에서 사용한 탄소 한외여과막(M8)은 관형(tubular type)으로 탄소 지지층에 이산화티타늄으로 코팅한 것이며, 프랑스의 Tech-Sep사에서 구입하였다. 분리막의 분획분자량(MWCO, molecular weight cut-off)는 150,000 Dalton이고, 유효막면적은 47.1 cm^2 이다.

광촉매는 강원대 연구팀[15]이 회전 플라즈마 반응기(rotating plasma reactor)에서 4 ~ 6 mm 직경의 PP (polypropylene) 구(bead)에 TiO_2 분말을 플라즈마 화학증착(chemical vapor deposition, CVD) 공정으로 코팅한 것을 사용하였고, 파장 254 nm의 UV lamp (G8T5/S, Sankyo, Japan) 8 W 두 개를 분리막 모듈 외부에 설치하였다.

2.1.2. 모사용액

정수처리의 대상이 되는 자연산유기물 중 상당 부분을 차지하는 휴믹물질과 탁도를 유발하는 점토성 무기물과 같은 미세 무기 입자를 모사하기 위하여 카올린과 휴믹산을 사용하였다. 모사용액은 카올린(Kaolin, Sigma-Aldrich)과 휴믹산(Humic acid sodium salt, Aldrich) 일정량을 증류수에 녹여 일정한 농도로 조제하여 사용하였다[12].

2.1.3. 실험장치

Fig. 1은 본 연구에 사용한 십자흐름(cross-flow) 여과 방식의 처리수로 역세척이 가능한 한외여과 장치를 나타내었다. 탁질 및 용존 유기물 제거를 위하여, 세라믹 분리막 외부와 모듈 Module) 내부 사이에 TiO_2 분말을 코팅시킨 PP (polypropylene) 구(7)로 채워 하나의 막 모듈(6) 형태로 구성하였다. 또한 세라믹 분리막과 TiO_2 코팅 PP 구를 통과한 처리수를, PP 구의 크기보다 훨씬 작은 공경을 갖는 100 mesh (0.150 mm) 크기의 망(8)을 설치한 모듈 출구를 통과시켜, 막모듈 안의 PP 구가 처리수의 관로로 유실되는 것을 방지하였다. 2개의 UV 램프(15)를 모듈의 외부 양측에 설치하여, 실험하는 동안 조사하였다. 공급탱크(1)는 스테인레스 재질로 20 L의 용량이며, 항온순환기(3) (Model 1146, VWR, U.S.A.)와 연결된 동관 코일을 설치하여 공급수의 온도를 일정

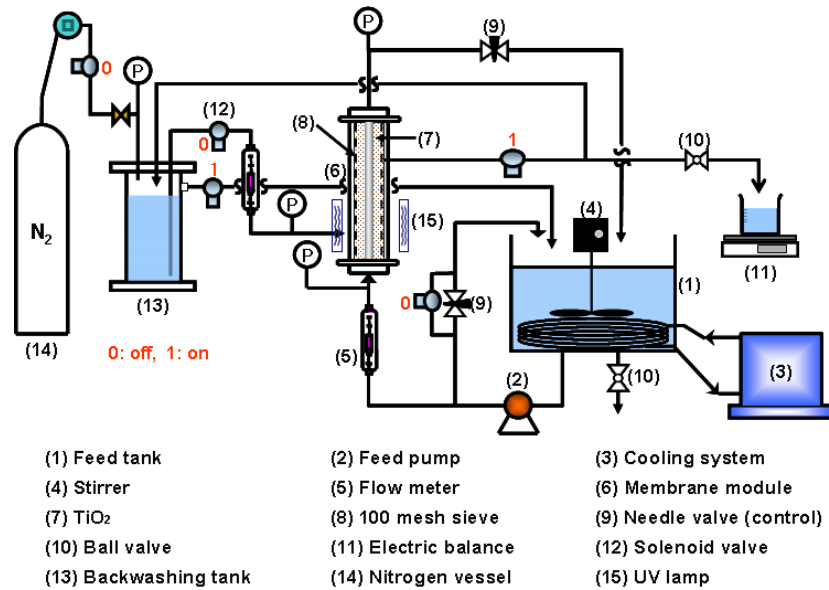


Fig. 1. Apparatus of advanced water treatment system using hybrid module of carbon ultrafiltration (M8) and PP beads coated with photocatalyst with periodic water back-flushing [12].

하게 유지하였다. 또한 공급탱크에는 교반기(4)를 설치하여 연속적으로 교반시켜, 공급수가 균질한 상태를 유지할 수 있도록 하였다. 공급수는 펌프(2) (Procon, Standex Co., U.S.A.)에 의해 공급탱크로부터 막 모듈 안으로 유입되며, 유입유량은 유량계(5) (NP-127, Tokyo keiso, Japan)를 이용하여 측정하였다. 분리막 모듈의 입구와 출구부에는 각각 6.8 bar까지 측정할 수 있는 압력계를 설치하여 막 내에서의 압력차를 측정하였다. 막 모듈에서의 유량과 압력은 펌프 우회관과 농축수라인의 밸브(9)를 조절하여 일정하게 하였으며, 세라믹 막과 TiO₂에 의해 처리된 투과수의 부피는 전자저울(11) (Ohaus, U.S.A.)로 무게를 측정하여 투과선속을 산정하였다. 투과선속을 측정하지 않을 때에는, 처리수가 역세척조(13)로 이동하도록 하였으며, 역세척조에 일정량 이상의 처리수가 모아지면 다시 공급탱크로 순환되어 실험하는 동안 공급수의 수질을 일정하게 유지하도록 하였다. 한편, 위쪽 막모듈 고정용 집계의 높이 조절이 가능하게 설계되어, 모듈의 크기가 바뀌어도 장착이 가능하다. 여과 시간 및 역세척 시간 조절을 위하여 투과액 배출구와 역세척조의 처리수 배출구, 그리고 질소 투입구 및 역세척수의 모듈 내 투입구에 각각 솔레노이드 밸브(12) (solenoid valve : CKD, JPN)를 설치하였다. 또한, 원활한 역세척이 이루어질 수 있도록 역세척 동안 막 내부의 압력을 낮추기 위하여 막 모듈의 우회

관에 솔레노이드 밸브를 장착하여, 역세척 시 공급수는 막 모듈 내로 공급되지 않고 우회관을 통해 공급탱크로 순환되게 하였다. 이들 다섯 개의 솔레노이드 밸브는 모두 하나의 시간 제어계(twin timer : OMRON, JPN)에 연결 부착되어 밸브의 개·폐가 동시에 일어나며, 역세척 시 처리수는 질소탱크의 압력에 의해 막모듈의 하단부를 통하여 역세척이 수행된다[12].

2.2. 실험운전방법

관형 탄소 한외여과막(M8)과 TiO₂ 코팅 PP 구의 혼성공정에서 물 역세척 조건의 영향을 살펴보기 위해, 모사용액의 카올린 농도를 30 mg/L, 휴믹산 농도를 10 mg/L에서 물 역세척 시간(BT, back-flushing time)을 10초로 고정한 채 물 역세척 주기(FT, filtration time)는 NBF (no back-flushing), 2, 4, 6, 8, 10분으로 변화시키면서 그 영향을 알아보았다. 그리고 각 조건에서 180분 여과하는 동안 막오염에 대한 저항(R_f) 및 투과 선속(J), 무차원화한 투과선속(J/J_0), 총여과부피(V_T)의 변화를 관찰하였다. 그리고 위의 모든 실험에서 다른 운전 변수인 막간압력차(TMP)는 1.80 bar, 역세척 압력은 2.50 bar, 유입유량은 1.0 L/min, 공급수의 온도는 $20 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 로 일정하게 하였다.

2.3. 막세척 및 수질분석

각각의 실험이 종료된 후 공급수로 사용한 모사용액을 배수한 다음, 15분 동안 수돗물을 순환시키면서 실험장치 및 분리막을 세척하였다. 그 다음 혼성모듈에서 TiO₂ 코팅 PP 구를 제거한 후, 분리막을 탈착하였다. 탄소 한외여과막(M8)을 탈착 후 550°C에서 30분간 강열한 다음, 15% 질산 수용액과 0.25 N 수산화나트륨 수용액에 각각 1일 및 3시간 동안 화학세정을 실시하였다. 새로운 조건에서 운전하기 전에 막을 모듈에 설치한 후, 1차 증류수로 정상 운전하면서 투과량을 측정하여 막의 성능 회복여부를 확인하였다[14].

혼성모듈을 통한 탁도 및 용존 유기물질의 처리효율을 알아보기 위하여 공급수 및 처리수의 수질을 분석하였으며, 실험장치의 운전 후 30분 간격으로 공급탱크와 처리수 라인에서 시료를 채취하였다. 탁도(turbidity)는 turbidity meter (2100N, Hach, U.S.A.)를 사용하여 직접 측정하였다. 휴믹산과 같은 용존 유기물의 지표로 사용되는 UV₂₅₄ 흡광도는 UV spectrophotometer (Genesys 10 UV, Thermo, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다. 또한, 총용존고형물(TDS)은 conductivity meter (model 162, ATI Orion, U.S.A.)로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 여과인자에 대한 물 역세척 주기(FT)와 분리막의 영향

관형 탄소 한외여과막(M8)과 이산화티타늄 코팅 PP 구의 혼성 수처리 공정에서 주기적 물 역세척을 실시하면서, FT가 막오염과 탁도 및 유기물의 제거율에 미치는 영향을 살펴보았다. 카올린과 휴믹산의 농도가 각각 30 mg/L와 10 mg/L인 모사용액을 대상으로, TiO₂ 광촉매 코팅 구의 농도는 35.1 g/L, 역세척 시간(BT) 10 초로 고정한 후, FT 조건을 NBF, 2, 4, 6, 8, 10분으로 각각 변화시켰다. 그리고 FT가 여과인자 즉, 막오염에 의한 저항(R_f), 투과선속(J) 및 무차원화한 투과선속(J/J_0)에 미치는 영향을 알아보았다. 이러한 여과인자들은 직렬 여과저항 모델식(Resistance-in-series model)을 이용하여 선행 연구 결과[18]의 방법으로 계산하였다. 여기서 J_0 는 초기 1분과 2분의 투과선속을 외삽하여 운전 시작 시점의 투과선속을 구한 값이다.

FT의 변화에 따른 R_f 의 변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이 Fig. 2이다. FT가 막오염에 미치는 영향을

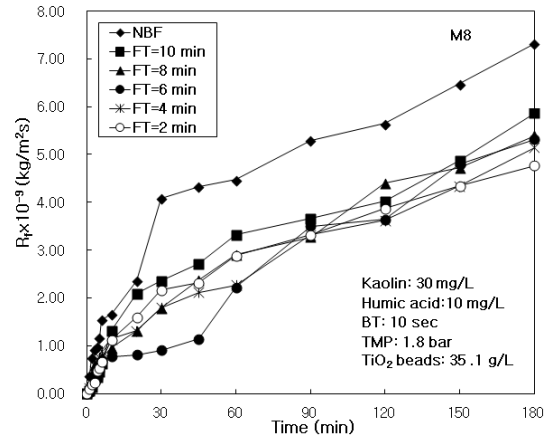


Fig. 2. Effect of water back-flushing period on resistance of membrane fouling in the hybrid process of carbon ultrafiltration (M8) and PP beads coated with photocatalyst.

보면, 역세척이 없는 조건(NBF)에서 R_f 가 가장 높게 유지되다가, 10분 간격으로 역세척을 한 FT 10분에서 급격하게 감소하였다. FT 6분일 때 초기 60분까지 가장 낮은 R_f 값을 보이다가, 후반 90분부터 급격하게 증가하였다. 이러한 결과는 6분 간격의 역세척이 초기 막오염의 억제에는 가장 효과적이라는 것을 입증하는 것이다. FT가 가장 짧은 조건인 FT가 2분일 때 초기 90분까지 중간 정도의 R_f 값을 보였으나, 운전 후반에는 가장 서서히 증가하여 180분 후 최소값을 나타내었다. 이러한 결과는 알루미늄 한외여과막[12] 또는 알루미늄 정밀여과막[16], 탄소 정밀여과막[15]과 동일한 광촉매 코팅 PP구의 혼성수처리 공정에서 FT가 감소할수록 R_f 가 감소하는 결과와 차이가 있다. 반면에, 알루미늄 한외여과막을 사용한 기존의 결과[12]에서는 NBF에서 막오염이 급격히 증가하여, 60분 경과 후 투과량이 너무 적어서 실험 더 이상 진행할 수 없었다. 그러나 탄소 한외여과막을 사용한 본 연구 결과에서는 알루미늄 정밀여과막을 사용한 결과[16] 및 탄소 정밀여과막을 사용한 기존 결과[15]와 동일하게 막오염이 증가하였지만 무리 없이 180분 동안 운전이 가능하였다. 이러한 결과는 FT가 짧을수록 역세척이 자주 수행되어, 분리막 표면에 카올린 입자 및 휴믹 물질의 케이크 층 형성을 지연시키거나, 케이크 층이 압밀화되기 전에 탈착시켜 막오염이 둔화되는 것으로 판단된다.

FT의 변화에 따른 무차원화한 투과선속 J/J_0 의 변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이 Fig. 3이다. 그 결과를 보면, NBF에서 가장 낮은 J/J_0 값을 나타내었고 FT가 짧

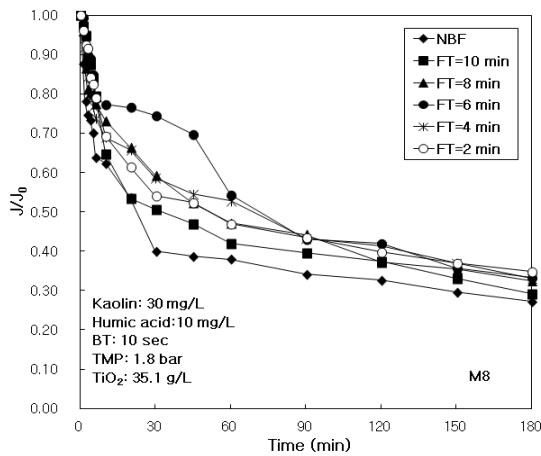


Fig. 3. Effect of water back-flushing period on dimensionless permeate flux in the hybrid process of carbon ultrafiltration (M8) and PP beads coated with photocatalyst.

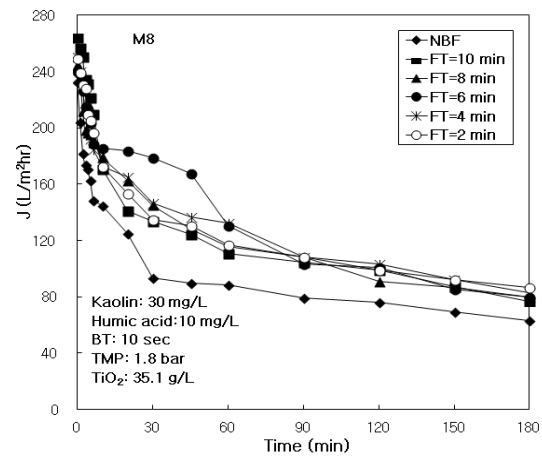


Fig. 4. Effect of water back-flushing period on permeate flux in the hybrid process of carbon ultrafiltration (M8) and PP beads coated with photocatalyst.

Table 1. Effect of Water Back-flushing Period on Filtration Factors for Hybrid Process of Carbon Ultrafiltration (M8) and PP Beads Coated with Photocatalyst (BT 10 sec, kaolin 30 mg/L, humic acid 10 mg/L)

FT (min)	Filtration factors					
	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	J_0 (L/m ² hr)	J_{180} (L/m ² hr)	J_{180}/J_0
NBF*	2.59	0.14	7.32	232	63.2	0.272
10	2.39	0.02	5.86	264	76.8	0.291
8	2.51	0.09	5.39	244	79.5	0.325
6	2.62	0.03	5.31	240	79.8	0.333
4	2.52	0.02	5.14	250	82.7	0.330
2	2.47	0.09	4.77	249	86.8	0.349

* No back-flushing

아질수록 J/J_0 값이 증가하였다. FT 6분일 때 초기 60분 까지 가장 높은 J/J_0 값을 보이다가 후반부에는 급격하게 감소하였다. 반면에 역세척 주기가 가장 짧은 FT 2분일 때 중간 정도의 J/J_0 값을 유지하다가, 후반부에는 완만하게 감소하여 가장 높은 최종 J/J_0 값을 보였다.

FT의 변화에 따른 본 정밀여과 및 광촉매 혼성수처리 공정의 여과인자인 막 자체의 저항(R_m) 및 경계층에 의한 저항(R_b), $R_{f,180}$, J_0 , J_{180} , J_{180}/J_0 를 Table 1에 정리하였다. Table 1의 결과를 살펴보면, 순수에 대한 투과선속을 오차 범위 5% 내로 일정하게 회복된 후 각 실험을 수행하였으므로 R_m 은 거의 일정하게 유지되었으며, NBF에서 R_b 값이 가장 높게 나타나서 경계층이 가장 강하게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이런 강한

경계층에 의하여 막오염이 가장 빠르게 진행되어 $R_{f,180}$ 이 가장 높게 나타났으며, 물 역세척을 시작하여 주기 FT가 짧아질수록 막오염이 효과적으로 억제되어 $R_{f,180}$ 이 감소하였다. 또한, 180분 운전 후 J_{180}/J_0 값이 NBF에서부터 FT가 감소할수록 J_{180}/J_0 은 증가하였다. 그러나 알루미나 정밀여과막[16]과 탄소 정밀여과막[15]에서는 180분 운전 후 NBF의 J_{180}/J_0 값이 FT 10분의 값보다 다소 감소하였으나, FT가 감소할수록 J_{180}/J_0 은 역시 증가하였다.

FT 변화에 따른 투과선속 J의 변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이 Fig. 4이다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 NBF에서 180분 운전하는 동안 뚜렷하게 가장 낮은 J 값을 유지하였으며, 물 역세척을 10분 간격으로 시작하

Table 2. Comparison of Total Permeate Volume in Hybrid Process of PP Beads Coated with Photocatalyst and Carbon Ultrafiltration (M8) or Other Membranes (BT 10 sec, kaolin 30 mg/L, humic acid 10 mg/L)

FT (min)	V _T (L)			
	M8	NCMT-5231 (0.05 μm) [12]	NCMT-7231 (0.1 μm) [16]	C010 (0.1 μm) [15]
NBF*	1.24	1.78	2.45	3.22
10	1.57	4.12	2.50	3.69
8	1.58	4.80	2.70	4.27
6	1.71	4.93	3.07	4.92
4	1.64	5.69	3.09	5.77
2	1.52	5.75	3.17	6.10

* No back-flushing

자 J값이 크게 증가하였다. FT가 감소할수록 J값이 전반적으로 증가하였으며, FT가 가장 짧은 2분일 때 초기에는 중간 정도의 J값을 보이다가 후반부에는 가장 높은 J를 나타내었다. 이러한 결과는 역세척이 빈번할수록 막오염의 억제에 유리하기 때문이며, 이로 인해 가장 높은 J를 유지할 수 있었던 것이다. 이 결과 역시 알루미늄나 한외여과막[12] 또는 알루미늄나 정밀여과막[16], 탄소 정밀여과막[15]을 사용한 기존의 결과와 일치한다.

Table 2에는 J값을 수치적분법(numerical integration method)으로 계산한 180분 동안 총투과유량(V_T)를 알루미늄나 한외여과막[12] 또는 알루미늄나 정밀여과막[16], 탄소 정밀여과막[15]을 사용한 기존의 결과와 비교하여 정리하였다. Table 2에서 보는 바와 같이, 분획분자량 150,000 Dalton으로 기공이 크기가 가장 작은 탄소 한외여과막(M8)을 사용한 본 연구 결과에서는 FT 6분에서 가장 많은 V_T 1.71 L를 얻었다. 그러나 다른 모든 분리막에서 FT가 짧아질수록 막오염에 의한 저항이 감소하여 투과속도가 높게 유지됨에 따라 V_T가 증가하였다. 이러한 결과는 분리막의 기공이 작은 경우에는 FT 6분에서 가장 효과적으로 막오염이 제어되므로 최적 역세척 주기라는 것을 의미한다. 또한, 동일한 재질의 알루미늄나 한외여과막[12]와 정밀여과막[16]의 결과를 비교하여 보면, NBF에서는 기공이 큰 정밀여과막[16]의 V_T값이 더 크지만 FT가 감소할수록 한외여과막[12]의 V_T값이 더 급격하게 증가하였다. 이러한 결과로부터 동일한 재질의 분리막이라도 물 역세척이 한외여과막에 더 효과적으로 막오염을 억제한다는 것을 알 수 있었다. 탄소 정밀여과막[15]의 결과를 보면, NBF 및 짧은

물 역세척 주기 FT 2분과 4분에서 다른 분리막 대비 가장 높은 V_T값을 나타내었다. 이러한 결과는 NBF 조건에서 알루미늄나 분리막보다 탄소 재질의 분리막에서 막오염이 완만하게 진행되며, 주기적 물 역세척에 의해 막오염이 효과적으로 억제된다는 것을 의미한다.

3.2. 탁도 및 유기물 처리효율에 대한 FT와 분리막의 영향

FT 변화에 따른 공급수와 처리수의 탁도 및 처리효율을 알루미늄나 한외여과막[12] 또는 알루미늄나 정밀여과막[16], 탄소 정밀여과막[15]과 동일한 광촉매 코팅 PP 구의 혼성공정의 결과와 비교하여 정리한 것이 Table 3이다. Table 3에서 보는 같이, 탄소 한외여과막(M8)을 사용한 본 연구 결과에서는 공급수의 평균 탁도가 38.9 ~ 47.3 NTU이고 처리수의 탁도는 0.379 ~ 0.667 NTU로 탁도의 처리효율은 98.6% 이상으로 높게 나타났으며, FT 변화의 영향이 보이지 않았다. 이러한 결과는 탄소 정밀여과막[15]과 알루미늄나 정밀여과막[16]을 사용한 기존 연구에서 탁도의 처리효율은 각각 99.2% 및 97.9% 이상으로 높게 나타났고 FT 변화의 영향이 보이지 않았던 것과 일치하는 것이다. 한편, 알루미늄나 한외여과막을 사용한 기존의 결과[12]에서는 NBF에서 98.2%로 가장 높게 나타났고, FT가 감소할수록 탁도의 처리효율은 증가하였다. 탄소 한외여과막을 사용한 본 연구의 탁도 처리효율은 최소값 98.5%로 알루미늄나 정밀여과막[16]의 최소값 97.9%보다 다소 높지만, 탄소 정밀여과막을 사용한 기존 결과[15]의 최소값 99.2%보다 다소 낮고, 알루미늄나 한외여과막을 사용한 기존 결과[12]의

Table 3. Water Quality and Treatment Efficiency of Turbidity in the Hybrid Process of PP Beads Coated with Photocatalyst and Carbon Ultrafiltration (M8) or other Membranes for Effect of Water Back-flushing Period (BT 10 sec, kaolin 30 mg/L, humic acid 10 mg/L)

FT (min)	Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)			
	Feed water		Treated water		M8	NCMT-5231 (0.05 μm) [12]	NCMT-7231 (0.1 μm) [16]	C010 (0.1 μm) [15]
	Range	Average	Range	Average				
NBF*	36.7 ~ 43.3	40.3	0.22 ~ 0.47	0.379	99.1	98.2	98.1	99.2
10	36.9 ~ 50.1	47.3	0.38 ~ 1.01	0.667	98.6	89.2	97.9	99.2
8	32.9 ~ 45.8	42.8	0.21 ~ 0.60	0.383	99.1	89.9	98.7	99.4
6	36.9 ~ 41.0	38.9	0.37 ~ 0.90	0.576	98.5	91.1	98.0	99.3
4	33.4 ~ 47.3	43.0	0.21 ~ 0.66	0.470	98.9	91.7	98.7	99.4
2	35.2 ~ 47.8	44.8	0.36 ~ 0.66	0.479	98.9	92.1	98.6	99.4

* No back-flushing

Table 4. Water Quality and Treatment Efficiency of UV₂₅₄ Absorbance in the Hybrid Process of PP Beads Coated with Photocatalyst and Carbon Ultrafiltration (M8) or other Membranes for Effect of Water Back-flushing Period (BT 10 sec, kaolin 30 mg/L, humic acid 10 mg/L)

FT (min)	UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)				Average treatment efficiency (%)			
	Feed water		Treated water		M8	NCMT-5231 (0.05 μm) [12]	NCMT-7231 (0.1 μm) [16]	C010 (0.1 μm) [15]
	Range	Average	Range	Average				
NBF*	0.252 ~ 0.262	0.254	0.006 ~ 0.009	0.007	97.1	95.6	82.9	65.6
10	0.261 ~ 0.300	0.286	0.008 ~ 0.046	0.021	92.7	75.1	87.8	67.3
8	0.268 ~ 0.292	0.283	0.006 ~ 0.031	0.015	94.9	76.4	89.6	68.0
6	0.277 ~ 0.298	0.288	0.004 ~ 0.008	0.005	98.2	79.7	81.0	70.1
4	0.264 ~ 0.301	0.289	0.004 ~ 0.015	0.010	96.4	80.2	81.1	71.1
2	0.233 ~ 0.273	0.253	0.004 ~ 0.034	0.013	95.1	81.1	81.1	71.4

* No back-flushing

최소값 89.2%보다 더 높았다.

Table 4에 FT 변화에 따른 공급수와 처리수의 용존 유기물 농도를 의미하는 UV₂₅₄ 흡광도 및 처리효율을 알루미늄 한외여과막[12] 또는 알루미늄 정밀여과막[16], 탄소 정밀여과막[15]와 동일한 광촉매 코팅 PP구의 혼성공정의 결과와 비교하여 정리하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 UV₂₅₄ 흡광도를 분석한 결과, 공급수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.253 ~ 0.289 cm⁻¹의 범위이고, 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.005 ~ 0.021 cm⁻¹로 나타났다. 유기물의 처리효율은 FT 6분에서 98.2%로 최대값을 보였고, FT 10분에서 92.7%로 최소값을

나타내었다. 이러한 결과는 알루미늄 정밀여과막[12]을 사용한 결과에서는 유기물의 처리효율이 FT 8분에서 89.6%로 최대값을 보인 것과 유사한 경향이다. 반면에 탄소 정밀여과막[15]에서는 유기물의 처리효율이 NBF 조건에서 65.6%로 가장 낮았으며 FT가 감소할수록 증가하였고, 알루미늄 한외여과막[12]에서는 유기물의 처리효율이 NBF에서 95.6%로 가장 높았으며 FT가 감소할수록 역시 증가하였다. 재질과 기공의 크기 다른 분리막임에도 불구하고 본 연구의 탄소 한외여과막과 알루미늄 정밀여과막[12]에서 FT에 따른 유기물 처리 효율 변화 경향이 유사하고, 탄소 정밀여과막[15]와 알루

미나 한외여과막[12]의 경향도 거의 일치하였다. 이러한 결과로부터 물 역세척 주기가 유기물 처리효율에 미치는 영향은 동일한 재질의 분리막이라도 기공 크기에 따라 다른 기작을 보인다는 것을 알 수 있었다.

탄소 정밀여과막을 사용한 기존 결과[15]의 유기물의 처리효율 65.6 ~ 71.4% 및 알루미늄 한외여과막의 결과[12] 75.1 ~ 95.6%, 알루미늄 정밀여과막의 결과[16] 81.0 ~ 89.6%와 비교하여 보면, 탄소 한외여과막을 사용한 본 연구결과에서는 92.7 ~ 98.2%로 가장 높은 유기물 처리효율을 나타내었다. 이러한 결과는 180분 운전하는 동안 탄소 한외여과막에서 막오염이 급격히 심화되어 분리막 표면의 형성된 겔 층과 분리막 내부의 오염물질에 의해 더 효과적으로 유기물이 제거된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고탁도 원수의 고도정수처리를 위하여 관형 탄소 한외여과와 광촉매 코팅 PP 구를 하나의 모듈로 구성하여, 모사용액을 대상으로 물 역세척 주기에 따른 막여과 특성 및 처리효율을 알루미늄 한외여과막[12] 또는 알루미늄 정밀여과막[16], 탄소 정밀여과막[15]을 사용한 기존의 결과와 비교하여, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 물 역세척 주기(FT)가 막오염에 미치는 영향을 보면, 역세척이 없는 조건(NBF)에서 막오염에 의한 저항(R_f)가 가장 높게 유지되다가, FT 10분에서 급격하게 감소하였다. FT 6분일 때 초기 60분까지 가장 낮은 R_f 값을 보여서, FT 6분이 초기 막오염의 억제에 가장 효과적이었다. FT 최소 조건인 FT가 2분일 때 초기 90분까지 중간 정도의 R_f 값을 보였으나, 운전 후반에는 가장 서서히 증가하여 180분 후 최소값을 나타내었다. 이러한 결과는 알루미늄 한외여과막[12] 또는 알루미늄 정밀여과막[16], 탄소 정밀여과막[15]과 동일한 광촉매 코팅 PP 구의 혼성수처리 공정에서 FT가 감소할수록 R_f 가 감소하는 결과와 차이가 있다. NBF에서 경계층의 저항(R_b)값이 가장 높게 나타나서 경계층이 가장 강하게 형성된 것을 확인하였다. 이런 강한 경계층에 의하여 막오염이 가장 빠르게 진행되어 $R_{f,180}$ 이 가장 높게 나타났으며, FT가 짧아질수록 막오염이 효과적으로 억제되었다.

2) 탄소 한외여과막(M8)을 사용한 본 연구 결과에서는 FT 6분에서 최대 총여과부피(V_T)를 얻었으나, 다른 모든 분리막에서는 FT가 짧아질수록 V_T 가 증가하였다. 이러한 결과는 분리막의 기공이 작은 경우에는 FT 6분이 최적 역세척 주기라는 것을 의미한다. 또한, 동일한 재질의 분리막이라도 한외여과막에서, 그리고 알루미늄 분리막보다 탄소 재질의 분리막에서 물 역세척에 의해 막오염이 효과적으로 억제된다는 것을 알 수 있었다.

3) 탁도의 처리효율은 98.5% 이상이며, FT 변화의 의한 영향이 보이지 않았는데, 탄소 정밀여과막[15]과 알루미늄 정밀여과막[16]을 사용한 기존 연구와 일치하는 것이다. 한편, 알루미늄 한외여과막을 사용한 기존의 결과[12]에서는 NBF에서 98.2%로 가장 높게 나타났고, FT가 감소할수록 탁도의 처리효율은 증가하였다.

4) 유기물의 처리효율은 FT 6분에서 98.2%로 최대값을 보였는데, 알루미늄 정밀여과막[12]의 결과에서 FT 8분에서 89.6%로 최대값을 보인 것과 유사한 경향이다. 반면에 탄소 정밀여과막[15]에서는 유기물의 처리효율이 NBF에서 65.6%로 가장 낮았으며 FT가 감소할수록 증가하였고, 알루미늄 한외여과막[12]에서는 NBF에서 95.6%로 최대이고 FT가 감소할수록 역시 증가하였다. 이러한 결과로부터 유기물 처리효율에 대한 물 역세척 주기의 영향은 동일한 재질의 분리막이라도 기공 크기에 따라 다른 기작을 보인다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H. Zhang, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, and Y. Zhao, "Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water", *Sep. Pur. Tech.*, **50**, 147 (2006).
2. H. Yamashita, H. Nakao, M. Takeuchi, Y. Nakatani, and M. Anpo, "Coating of TiO₂ photocatalysts on super-hydrophobic porous teflon membrane by an ion assisted deposition method and their self-cleaning performanc", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **206**, 898 (2003).
3. K. W. Park, K. H. Choo, and M. H. Kim, "Use of a combined photocatalysis/microfiltration system for natural organic matter removal", *Membrane Journal*, **14**, 149 (2004).

4. H. C. Oh, "Photocatalytic degradation characteristics of organic matter by highly pure TiO₂ nanocrystals", Master Dissertation, Kangwon National Univ., Chuncheon, Korea (2006).
5. J. U. Kim, "A study on drinking water treatment by using ceramic membrane filtration", Master Dissertation, Yeungnam Univ., Daegu, Korea (2004).
6. C. K. Choi, "Membrane technology", *Chem. Ind. & Tech.*, **3**, 264 (1985).
7. I. R. Bellobono, B. Barni and F. Gianturco, "Pre-industrial experience in advanced oxidation and integral photodegradation of organics in potable waters and wastewaters by PHOTOPERM™ membranes immobilizing titanium dioxide and promoting photocatalysts", *J. Membr. Sci.*, **102**, 139 (1995).
8. R. Molinari, C. Grande, E. Driloli, L. Palmisano, and M. Schiavello, "Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water", *Cata. Today*, **37**, 273 (2001).
9. R. Molinari, F. Pirillo, M. Falco, V. Loddo, and L. Palmisano, "Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor", *Chem. Eng. Proc.*, **43**, 1103 (2004).
10. K. Azrague, E. Puech-Costes, P. Aimar, M. T. Maurette, and F. Benoit-Marquie, "Membrane photoreactor (MPR) for the mineralisation of organic pollutants from turbid effluents", *J. Membr. Sci.*, **258**, 71 (2005).
11. M. Pidou, S. A. Parsons, G. Raymond, P. Jeffery, T. Stephenson, and B. Jefferson, "Fouling control of a membrane coupled photocatalytic process treating greywater", *Wat. Res.*, **43**, 3932 (2009).
12. G. S. Cong and J. Y. Park, "Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic ultrafiltration and photocatalyst: 1. effects of photocatalyst and water-back-flushing condition", *Membrane Journal*, **21**, 127 (2011).
13. G. S. Cong and J. Y. Park, "Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic ultrafiltration and photocatalyst: 2. effect of photo-oxidation and adsorption", *Membrane Journal*, **21**, 201 (2011).
14. J. Y. Park and G. S. Lee, "Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic microfiltration: effect of organic materials in water-back-flushing", *Membrane Journal*, **21**, 72 (2011).
15. J. Y. Park and G. H. Cho, "Effect of water back-flushing condition in hybrid water treatment process of carbon fiber microfiltration membrane and photocatalyst", *Membrane Journal*, **22**, 216 (2012).
16. J. Y. Park and S. W. Park, "Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of photocatalyst and ceramic microfiltration: effect of water back-flushing period", *Membrane Journal*, **22**, 243 (2012).
17. D.-J. Kim, J.-Y. Kang, and K.-S. Kim, "Preparation of TiO₂ thin films on glass beads by a rotating plasma reactor", *J. Ind. & Eng. Chem.*, **16**, 997 (2010).
18. H. C. Lee and J. Y. Park, "Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic microfiltration and activated carbon adsorption: effect of GAC packing fraction", *Membrane Journal*, **18**, 191 (2008).