

## 관형 세라믹 정밀여과와 광촉매 첨가 PES 구의 혼성 수처리: 물 역세척 시 유기물 및 흡착, 광산화의 영향

박 성 우\* · 박 진 용\*\*\*,†

\*한림대학교 환경생명공학과, \*\*한림대학교 에너지·환경연구소  
(2013년 4월 4일 접수, 2013년 4월 16일 수정, 2013년 4월 23일 채택)

### Hybrid Water Treatment of Tubular Ceramic MF and Photocatalyst Loaded Polyethersulfone Beads: Effect of Organic Matters, Adsorption and Photo-oxidation at Water Back-flushing

Sung Woo Park\* and Jin Yong Park\*\*\*,†

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

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

(Received April 4, 2013, Revised April 16, 2013, Accepted April 23, 2013)

**요 약:** 고도정수처리를 위한 관형 세라믹 정밀여과와 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 광촉매 첨가 PES (polyethersulfone) 구의 혼성공정에서 주기적 물 역세척 시 유기물질의 영향 및 정밀여과(MF), PES 구 흡착, 광산화의 역할을 막오염에 의한 저항( $R_f$ ) 및 투과선속(J), 총여과부피( $V_T$ ) 측면에서 기존의 질소 역세척 결과와 비교하였다. 휴믹산 농도가 증가함에 따라 급격한 막오염으로  $R_f$ 는 증가하고 J는 감소하여,  $V_T$ 는 휴믹산 농도 2 mg/L에서 가장 높았다. 탁도 처리효율은 물과 질소 역세척 모두 휴믹산 농도와 상관없이 비슷하였다. 유기물질 처리효율은 물 역세척 경우 최대 휴믹산 10 mg/L에서 최소 71.4%이었으나, 질소 역세척에서는 거의 일정하였다. 물과 질소 역세척 모두 MF 및 PES 구, 자외선의 혼성공정(MF +  $\text{TiO}_2$  + UV)에서  $R_f$ 가 최소이고, J와  $V_T$ 는 최대였다. 탁도 및 유기물질의 처리효율도 물과 질소 역세척에 상관없이 MF +  $\text{TiO}_2$  + UV에서 최대였고, 공정이 MF로 단순화 될수록 처리효율도 점차 감소하였다. 하지만 물 역세척에서는 광산화 보다 흡착이, 질소 역세척에서는 흡착 보다 광산화가 더 주요한 역할을 하였다.

**Abstract:** The effect of humic acid (HA), and the roles of microfiltration (MF), PES (polyethersulfone) beads adsorption, and photo-oxidation were investigated in hybrid process of ceramic MF and PES beads loaded with titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) photocatalyst for advanced drinking water treatment. The results of water and nitrogen back-flushing were compared in viewpoints of membrane fouling resistance ( $R_f$ ), permeate flux (J), and total permeate volume ( $V_T$ ). Because membrane fouling increased dramatically as increasing HA,  $R_f$  increased and J decreased, and finally  $V_T$  was the highest at 2 mg/L HA. Average turbidity treatment efficiencies were almost same independent of HA concentration. Average organic matter treatment efficiency was the minimum 71.4% at 10 mg/L HA in water back-flushing, but those were almost constant in nitrogen back-flushing. The hybrid process of MF, PES beads, and UV (MF +  $\text{TiO}_2$  + UV) have the lowest  $R_f$ , and the highest J and  $V_T$  in both water and nitrogen back-flushing. The turbidity and organic matter treatment efficiencies were the maximum at MF +  $\text{TiO}_2$  + UV independent of water and nitrogen back-flushing, and decreased sequentially as simplifying the process to MF. However, adsorption performed the more important role than photo-oxidation in water back-flushing, and photo-oxidation was the more than adsorption in nitrogen back-flushing.

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

#### 1. 서 론

광촉매를 이용한 광분해 기술은 공기, 정수 및 폐수

중의 난분해성 유기물의 제거를 위한 가장 효과적인 방법 중의 하나로 주목 받고 있다[1,2]. 이것은 광분해 반응에 의해 상온 및 상압의 조건하에서 유기오염물질을 쉽게 제거할 수 있기 때문이다[3]. 광촉매 반응은 유기

† 교신저자(e-mail: jypark@hallym.ac.kr)

염소화합물, 유기산, 중금속, 유해미생물 및 NOX 등과 같은 다양한 형태의 오염물 처리에도 효능이 있는 것으로 알려져 있다[3]. 수십 년 동안, 정밀여과 및 한외여과, 나노여과, 역삼투에 대한 연구[4,5]가 진행되어 왔고, 최근 광촉매와 분리막의 혼성공정에 대하여 활발한 연구가 이루어지고 있다[6,7].

TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응 메커니즘은 TiO<sub>2</sub>가 UV에너지를 흡수하면 전위대(conduction, CB)로 전자(e<sup>-</sup>)가 전도되고 균형대(valance band, VB)에 양공(hole, h<sup>+</sup>)이 생성되며, 후속적으로 매우 반응성이 큰 라디칼이 형성되어 오염물을 산화시키는 것으로 알려져 있다[8]. 따라서 대량의 OH<sup>-</sup> 라디칼이 생성되면 촉매제 및 산화제가 필요 없다[9]. 광촉매 반응효율은 조건에 따라 매우 다양한 형태로 보고되고 있으며, 광촉매의 특성, 오염물의 특성, 반응조건에 의해 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다[10].

광촉매 분리막을 이용한 수처리 연구가 활발하며 이에 대한 최근 외국의 연구 동향을 살펴보면, 1995년 이탈리아의 Bellobono 등은 polyester 고분자 분리막의 양면에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 광결합(photografting)시켜 제작한 광촉매 분리막을 사용하여 정수 및 폐수 중 유기물의 광분해에 대한 연구를 발표하였다[11]. 이탈리아의 Molinari 연구팀은 polysulfone 및 polyamide, PAN (polyacrylamide), PP (polypropylene) 등 여러 종류의 고분자 분리막에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 고정화시켜 제작한 광촉매 분리막을 정수처리에 사용하였으며, 다양한 형태의 회분식 및 연속식 광촉매 반응기로 수중 유기물의 제거 효율에 대한 연구를 수행하였다[12-14]. 독일 Warnecke 연구팀에서 PAN 정밀여과막에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 고정화한 광촉매 분리막을 사용하여 폐수 중 용존 오염물질을 분해하는 연구를 발표하였다[15]. 폴란드에서 한외여과 및 광촉매 혼성 공정으로 배 밑 부분에 고인 물(bilge water)의 기름 성분을 제거하는 연구가 진행되기도 하였다[16]. 십자형 정밀여과로 광촉매로 처리된 폐수 중 TiO<sub>2</sub>를 분리 회수하려는 시도가 독일에서 있었다[17]. K. Azrague 등[18]은 탁도가 있는 유출수의 유기 오염물질을 광화(mineralisation) 하기 위한 분리막 투석과 광화학 반응을 조합한 분리막 광반응기(MPR, membrane photo-reactor)를 제안하였다. M. Pidou 등[19]이 산업폐수 처리용 분리막과 결합한 광촉매 반응에서 막오염 조절에 대하여 연구하였다. 수처리 연구에 대한 국내·외 연구 동향을 살펴보면, 대부분의 연구에서 분리막에 TiO<sub>2</sub> 나노 입자를 고정화시켜 정수처리 및 폐수처리에 응용하고

있으나, 고분자 분리막은 기계적 강도와 내화학성이 약한 단점이 있어 다양한 산업폐수에 적용하는 데 한계를 보이고 있다. 최근 기계적 강도와 내화학성이 우수하여 각광 받고 있는 세라믹 분리막의 외부에 광촉매를 충전시킨 고기능 광촉매 구와 세라믹 분리막의 혼성공정에 대한 연구는 본 연구팀을 제외하고 국내외적으로 전혀 이루어지지 않고 있는 상태이다.

본 연구에서는 세라믹 정밀여과막과 광촉매 첨가 PES 구의 혼성공정에서 주기적으로 물 역세척을 실시하면서, 휴믹산과 카올린으로 구성된 모사용액을 사용하였다. 이 모사용액에서 카올린의 농도를 일정하게 고정된 후 휴믹산의 농도를 변화가 여과인자와 처리효율에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한, 휴믹산 농도 6 mg/L인 모사용액을 정밀여과 단독공정(MF)과 광촉매를 투입한 공정(MF + TiO<sub>2</sub>), UV를 조사한 공정(MF + TiO<sub>2</sub> + UV)으로 처리할 경우 여과인자와 처리효율의 변화를 살펴보고, 각 공정에서의 광촉매 첨가 PES 구에 의한 흡착 및 광산화, 정밀여과의 역할에 대하여 고찰하였다. 또한 동일한 재질이지만 직경이 큰 세라믹 정밀여과막과 광촉매 첨가 PES 구의 혼성공정에서 주기적으로 질소 역세척한 결과[20]와 비교하여 보았다.

## 2. 재료 및 방법

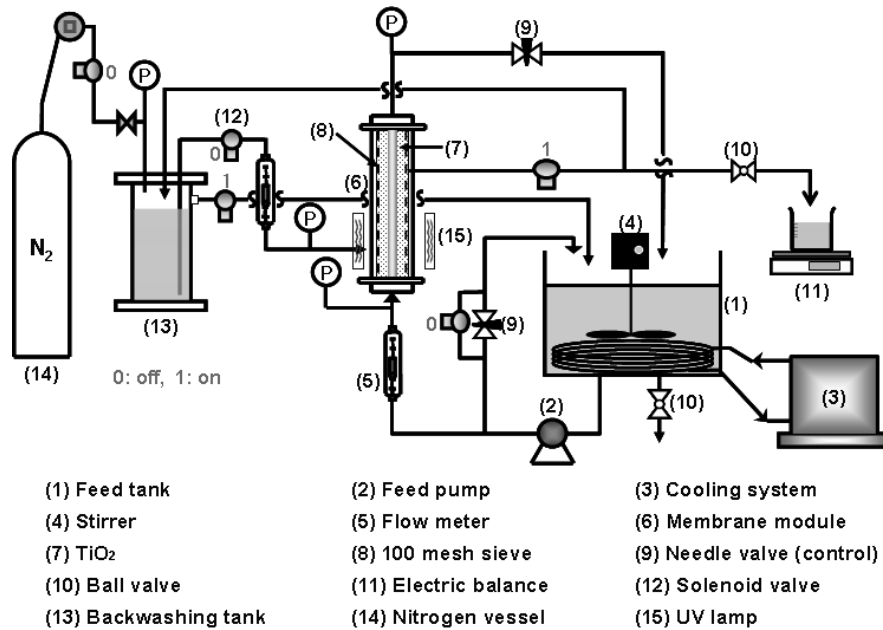
### 2.1. 재료 및 장치

#### 2.1.1. 세라믹 분리막

본 연구에서 사용한 세라믹 정밀여과막은 관형 분리막인 NCMT-7231이며, α-alumina 지지층에 같은 재질인 α-alumina로 코팅한 것으로 나노기공소재(주)에서 구입하였다[21]. 분리막의 평균기공크기는 0.1 μm이고, 외경 8 mm, 내경 6 mm, 길이 254 mm로, 유효막면적은 47.9 cm<sup>2</sup>이다.

#### 2.1.2. 광촉매 및 UV 램프

본 연구에서 사용한 광촉매는 이탈리아의 E. Drioli 연구팀[22]에서 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>) 분말과 PES (polyethersulfone) 혼합액을 상역전(phase inversion) 방법으로 형성시킨 PES 마이크로구(microsphere)이고, PES 구의 직경은 1.2~1.4 mm이다. 용존유기물을 흡착과 광산화로 제거하기 위해 이 PES 구를 사용하였다. 또한, 파장 352 nm의 UV 램프(8 W) 2개를 막 모듈 외부에 설치하였다[21].



**Fig. 1.** Apparatus of advanced water treatment system using hybrid module of ceramic microfiltration and PES beads loaded with TiO<sub>2</sub> photocatalyst with periodic water-back-flushing[10].

### 2.1.3. 모사용액

정수처리의 대상이 되는 자연산 유기물 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[23,24].

### 2.1.4. 실험장치

Fig. 1은 본 연구에 사용한 십자흐름(cross-flow) 여과 방식의 처리수로 역세척이 가능한 정밀여과 장치를 나타내었다. 탁질 및 용존유기물 제거를 위하여, 세라믹 분리막 외부와 모듈(module) 내부 사이에 TiO<sub>2</sub> 분말을 상역전(phase inversion) 방법으로 분산시킨 PES (polyethersulfone) 구(7)로 채워 하나의 막 모듈(6) 형태로 구성하였다. 또한 세라믹 분리막과 TiO<sub>2</sub> 첨가 PES 구를 통과한 처리수를, PES 구의 크기보다 훨씬 작은 공경을 갖는 100 mesh (0.150 mm) 크기의 망(8)을 설치한 모듈 출구를 통과시켜, 막 모듈 안의 PES 구가 처리수의 관로로 유실되는 것을 방지하였다. 2개의 UV램프(15)를 모듈의 외부 양측에 설치하여, 실험하는 동안 조사하였다. 공급탱크(1)는 스테인레스 재질로 20 L의 용량이며, 향운순환기(3) (Model 1146, VWR, U.S.A.)와 연

결된 동관 코일을 설치하여 공급수의 온도는 일정하게 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 TiO<sub>2</sub> 첨가 구에 의해 처리된 투과수의 부피는 전자저울(11) (Ohaus, U.S.A.)로 무게를 측정하여 투과선속을 산정하였다. 투과선속을 측정하지 않을 때에는, 처리수가 역세척조(13)로 이동되어지도록 하였으며, 역세척조에 일정량 이상의 처리수가 모이면 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, Japan)를 설치하였다.

또한, 원활한 역세척이 이루어 질 수 있도록 역세척 동안 막 내부의 압력을 낮추기 위하여 막모듈의 우회관에 솔레노이드 밸브를 장착하여, 역세척시 공급수는 막 모듈 내로 공급되지 않고 우회관을 통해 공급탱크로 순환되게 하였다. 이들 다섯 개의 솔레노이드 밸브는 모두 하나의 시간 제어계(twin timer : Omron, Japan)에 연결 부착되어 밸브의 개·폐가 동시에 일어나며, 역세척시 처리수는 질소탱크의 압력에 의해 막모듈의 하단부를 통하여 역세척이 수행된다.

## 2.2. 운전조건

관형 세라믹 정밀여과막(NCMT-7231) 및  $TiO_2$  광촉매 첨가 PES 구의 혼성공정에서 휴믹산 농도 및 광산화, 흡착의 영향을 알아보기 위해, 모사용액의 카울린 농도를 30 mg/L로 일정하게 유지하고, 휴믹산의 농도를 2, 4, 6, 8, 10 mg/L로 변화시키면서 유기물질의 영향을 알아보았다. 그리고, 휴믹산의 농도를 6 mg/L로 일정하게 유지시키고, 정밀여과 단독공정(MF) 및 광촉매를 투입한 공정(MF +  $TiO_2$ ), UV를 조사한 공정(MF +  $TiO_2$  + UV)에서 정밀여과 및 광촉매 첨가 PES 구의 흡착, 광산화의 역할을 고찰하였다. 그리고 각 조건에서 180분 여과하는 동안 막오염에 의한 저항( $R_f$ ) 및 투과 선속( $J$ ), 무차원화한 투과선속( $J/J_0$ ), 총 여과부피( $V_T$ )의 변화를 관찰하였다. 그리고 위의 모든 실험에서 다른 운전변수인 역세척 주기(FT, filtration time)는 10분, 역세척 시간(BT, back-flushing time)은 10초, 막간압력차(TMP)는 1.80 bar, 역세척 압력은 2.50 bar, 유입유량은 1.0 L/min, 공급수의 온도는  $20 \pm 1.0^\circ C$ 로 일정하게 하였다.

## 2.3. 막세척 및 수질분석

각각의 실험이 끝난 뒤에는 공급수로 사용한 모사용액을 배수한 다음, 15분 동안 증류수를 순환시키면서 실험장치 및 분리막을 세척하였다. 그 다음 막 모듈에서  $TiO_2$  광촉매 첨가 PES 구를 분리한 후, 세라믹 분리막을 탈착하였다. NCMT-7231 분리막의 경우 탈착 후  $550^\circ C$ 에서 30분간 강열한 후에, 15% 질산 수용액과 0.25 N 수산화나트륨 수용액에 각각 1일 및 3시간 동안 화학세정을 실시하고 증류수에 보관을 하였다. 새로운 조건에서 운전하기 전에 막을 모듈에 설치한 후, 1차 증류수로 정상 운전하면서 투과량을 측정하여 막의 성능 회복여부를 확인하였다[25].

혼성모듈을 통한 탁질 및 용존 유기물질의 처리효율을

알아보기 위하여 공급수 및 처리수의 수질을 분석 하였으며, 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 UV<sub>254</sub> 흡광도는 UV spectrophotometer (GENESYS 10 UV, Thermo, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다[26]. 또한, 총 용존고형물(TDS)은 conductivity meter (Model 162, ATI ORION, U.S.A.)로 측정하였다[10].

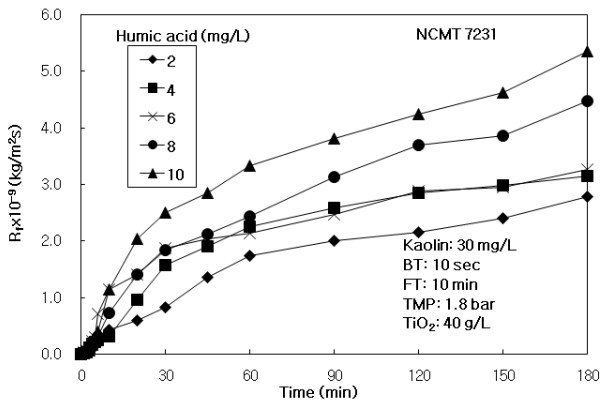
## 3. 결과 및 토의

### 3.1. 물 또는 질소 역세척 시 유기물 농도의 영향

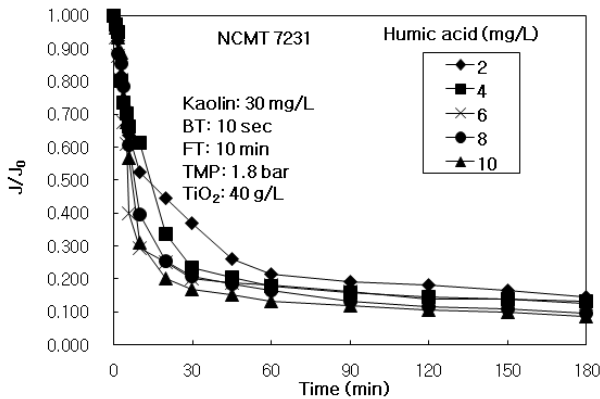
관형 세라믹 막과  $TiO_2$  광촉매 첨가 PES 구의 혼성수처리 공정에서 유기물 농도의 영향을 살펴보았다. 카울린의 농도를 30 mg/L, PES 구의 농도는 40 g/L, FT 10분, BT 10초로 고정한 후, HA 변화 실험은 HA 조건을 2, 4, 6, 8, 10 mg/L로 각각 변화 시키면서, 유기물질에 따른 영향을  $R_f$  및  $J/J_0$ ,  $V_T$  측면에서 관찰하였다.  $R_f$  및  $J/J_0$ ,  $V_T$ 는 기존의 투고한 논문[21]에서 언급한 바와 같이 직렬여과저항 모델[27]을 이용하여 계산하였다. 모사용액 중 휴믹산 농도에 따른 운전시간에 대한  $R_f$ 의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과, Fig. 2에서 보는 바와 같이 휴믹산의 농도가 10 mg/L에서 2 mg/L로 낮아질수록, 운전시간에 따른  $R_f$ 가 감소하였다. 휴믹산 농도가 2 mg/L 일 경우에는 다른 조건에서보다 운전 초기부터 모든 시간 동안  $R_f$ 는 가장 낮았다.

Fig. 3은 휴믹산 농도에 따른 운전시간에 대한 무차원화한 투과선속( $J/J_0$ )을 나타낸 것이다. 그 결과를 보면, 가장 낮은 농도인 2 mg/L에서 가장 높은  $J/J_0$  값을 나타내었고, 농도가 2 mg/L에서 10 mg/L로 높아질수록 운전시간에 따른  $J/J_0$ 는 감소하였다.

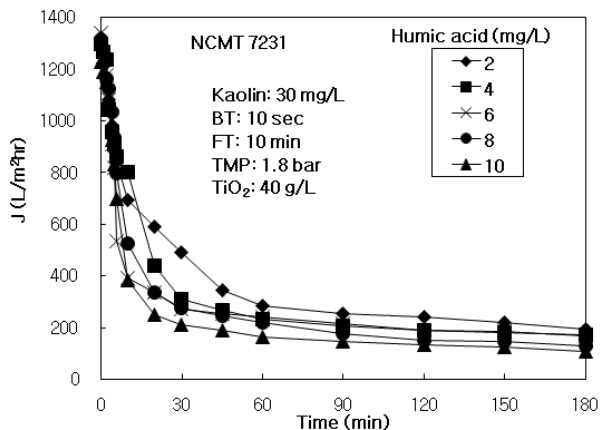
Table 1에 휴믹산 농도의 변화에 따른 여과인자 막 자체의 저항( $R_m$ ) 및 경계층의 저항( $R_b$ ), 180분 운전 후 막오염의 저항( $R_{f,180}$ ), 초기투과선속( $J_0$ ), 180분 운전 후 투과선속( $J_{180}$ ),  $J_{180}/J_0$ , 총여과부피( $V_T$ )를 동일한 혼성공정에서 질소 역세척한 결과[20]와 비교하여 정리하였다. 본 연구결과인 물 역세척에서는  $R_m$ ,  $R_b$ 는 휴믹산의 농도와 상관없이 거의 비슷한 값을 나타냈으나  $J_0$ 는 휴믹산 농도 6 mg/L 이상 증가하면서 감소하였고, 질소 역세척 결과[20]도 역시  $R_m$ ,  $R_b$ 는 거의 일정한 값을 보였으나  $J_0$ 는 휴믹산 농도 8 mg/L 보다 클 경우 다소 감소



**Fig. 2.** Effect of humic acid concentration on resistance of membrane fouling in the hybrid process of ceramic micro-filtration and PES beads loaded with TiO<sub>2</sub> photocatalyst.



**Fig. 3.** Effect of humic acid concentration on dimensionless permeate flux in the hybrid process of ceramic micro-filtration and PES beads loaded with TiO<sub>2</sub> photocatalyst.



**Fig. 4.** Effect of humic acid concentration on permeate flux in the hybrid process of ceramic microfiltration and PES beads loaded with TiO<sub>2</sub> photocatalyst.

하였다. 휴믹산의 가장 낮은 농도인 2 mg/L 용액을 사용하였을 때 물 역세척에서는  $R_{f,180}$ 이  $2.789 \times 10^9 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 로 가장 낮았으며  $J_{180}$ 은  $194 \text{ L/m}^2\text{hr}$ 로 가장 높았고  $V_T$ 은 최대 4.79 L를 얻을 수 있었다. 마찬가지로 질소 역세척에서도 휴믹산 2 mg/L의  $R_{f,180}$ 이  $1.187 \times 10^9 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 로 가장 낮았고  $J_{180}$ 은  $335 \text{ L/m}^2\text{hr}$ 로 가장 높았으며  $V_T$ 은 최대값 8.85 L를 나타내었다.

Fig. 4는 휴믹산 농도의 변화에 따른 투과선속 J의 변화를 운전 시간에 따라 나타낸 것이다. 휴믹산의 농도가 10 mg/L에서 2 mg/L로 감소함에 따라 투과선속이 증가하였고, 막오염에 의한 저항이 가장 낮은 휴믹산의 농도 2 mg/L일 때 가장 높은 투과선속을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Table 2와 Table 3은 탁도 및 유기물의 수질분석을 통하여 휴믹산 농도에 따른 공급수와 처리수의 수질 및 처리효율을 물 역세척과 질소 역세척[20]을 비교하여 정리한 것이다. Table 2에서 보는 바와 같이, 물 역세척의 평균 공급수의 탁도는 21.7~34.7 NTU이고, 처리수의 평균 탁도는 0.528~0.738 NTU이었다. 휴믹산의 농도와 상관없이 탁도의 평균 처리효율은 97.6% 이상을 나타냈고 질소 역세척[20]에서는 98.7% 이상으로 다소 높지만 거의 일정하게 우수한 처리효율을 보였다. 한편, 물 역세척 시 공급수의 UV<sub>254</sub> 흡광도는 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 0.085 cm<sup>-1</sup>에서 0.260 cm<sup>-1</sup>으로 증가하였고, 처리수의 UV<sub>254</sub> 흡광도 역시 0.017 cm<sup>-1</sup>에서 0.075 cm<sup>-1</sup>로 증가하였다. 휴믹산 농도가 증가함에 따라 공급수와 처리수의 UV<sub>254</sub> 흡광도가 모두 증가하는 결과는 동일한 혼성공정에서 질소 역세척[20] 결과와 정확히 일치한다. 휴믹산 농도가 증가함에 따라 상당한 양의 휴믹산이 분리막을 투과한 후 광촉매의 흡착과 산화에 의해서도 처리되지 못한 것으로 판단된다. 또한 물 역세척 시 휴믹산 농도 10 mg/L에서 공급수 대비 처리수의 수질이 가장 낮아서 휴믹산의 처리효율은 71.4%로 가장 낮았고, 6 mg/L의 농도에서 공급수 대비 처리수의 수질이 가장 높아서 81.7%의 최대 유기물 처리효율을 나타냈다. 하지만 질소 역세척[20]의 경우에는 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 공급수와 처리수의 수질이 거의 비례하여 증가하였기 때문에, 휴믹산의 농도와 무관하게 유기물 처리효율이 거의 일정한 값을 보였다.

**Table 1.** Effect of Humic Acid Concentration on Filtration Factors for Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with Water Back-flushing

Humic acid (mg/L)		2	4	6	8	10
Water back -flushing	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.479	0.476	0.473	0.476	0.480
	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.001	0.013	0.001	0.007	0.037
	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	2.789	3.152	3.258	4.473	5.345
	$J_0$ (L/m <sup>2</sup> hr)	1,322	1,299	1,399	1,315	1,230
	$J_{180}$ (L/m <sup>2</sup> hr)	194	174	170	128	108
	$J_{180}/J_0$	0.147	0.134	0.127	0.097	0.088
	$V_T$ (L)	4.79	4.02	3.62	3.39	2.79
N <sub>2</sub> back -flushing[20]	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.701	0.700	0.699	0.699	0.701
	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.011	0.001	0.008	0.001	0.019
	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	1.187	1.334	1.370	1.390	1.475
	$J_0$ (L/m <sup>2</sup> hr)	893	905	898	907	882
	$J_{180}$ (L/m <sup>2</sup> hr)	335	312	306	304	289
	$J_{180}/J_0$	0.375	0.345	0.340	0.335	0.328
	$V_T$ (L)	8.85	7.63	7.61	7.59	7.30

**Table 2.** Water Quality and Treatment Efficiency of Turbidity in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with Water Back-flushing for Effect of Humic Acid Concentration

Experimental condition		Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)	
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	Feed water		Treated water		Back-flushing	
		Range	Average	Range	Average	Water	N <sub>2</sub> [20]
30	2	26.7~27.6	27.2	0.429~0.627	0.594	97.8	98.7
	4	21.2~22.1	21.7	0.396~0.693	0.528	97.6	99.0
	6	30.4~31.6	31.0	0.489~0.669	0.580	98.1	99.1
	8	29.8~32.3	30.5	0.453~0.975	0.691	97.7	99.0
	10	33.9~35.6	34.7	0.649~0.820	0.738	97.9	98.8

### 3.2. 물 또는 질소 역세척 시 정밀여과 및 광촉매 흡착, 광산화의 영향

모사용액에 카올린 30 mg/L, 휴믹산 6 mg/L의 농도에서, 정밀여과 단독 공정(MF)과 UV를 조사하지 않고 광촉매 첨가 PES 구에 의한 흡착 및 정밀여과 공정(MF + TiO<sub>2</sub>), 그리고 3.1.절에서 제시된 UV를 조사한 광촉매 첨가 PES 구와 정밀여과 혼성공정(MF + TiO<sub>2</sub> + UV)에서 정밀여과 및 광촉매 첨가 PES 구의 흡착, 광산화의 영향을 알아보았다. Table 4는 여과인자 막 자

체의 저항( $R_m$ ) 및 경계층의 저항( $R_b$ ), 180분 운전 후 막 오염의 저항( $R_{f,180}$ ), 초기투과선속( $J_0$ ), 180분 운전 후 투과선속( $J_{180}$ ),  $J_{180}/J_0$ , 총여과부피( $V_T$ )를 물 역세척과 질소 역세척[20]을 비교 정리하였다. 물 역세척 시 MF 단독공정일 때  $R_{f,180}$  값은  $4.448 \times 10^9$  kg/m<sup>2</sup>s으로 최대값을 나타내었고,  $J_{180}$  및  $V_T$ 는 각각 129 L/m<sup>2</sup>hr와 3.12 L로 최소값을 보였다. 마찬가지로 질소 역세척[20]의 경우에서도  $R_{f,180}$  값은  $1.483 \times 10^9$  kg/m<sup>2</sup>s로 최대값을 나타내었고,  $J_{180}$  및  $V_T$ 는 각각 291 L/m<sup>2</sup>hr와 7.08 L로 최소

**Table 3.** Water Quality and Treatment Efficiency of UV<sub>254</sub> Absorbance in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Effect of Humic Acid Concentration

Experimental condition		UV <sub>254</sub> absorbance (cm <sup>-1</sup> )				Average treatment efficiency (%)	
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	Feed water		Treated water		Back-flushing	
		Range	Average	Range	Average	Water	N <sub>2</sub> [20]
30	2	0.080~0.091	0.085	0.012~0.020	0.017	80.2	84.1
	4	0.093~0.113	0.104	0.019~0.029	0.023	77.6	84.7
	6	0.157~0.166	0.161	0.024~0.034	0.030	81.7	82.4
	8	0.182~0.193	0.187	0.036~0.043	0.039	79.0	84.2
	10	0.257~0.265	0.260	0.070~0.081	0.075	71.4	83.1

**Table 4.** Roles of PES Beads Adsorption and Photo-oxidation on Filtration Factors in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Water Back-flushing at Humic Acid 6 mg/L

Process		MF + TiO <sub>2</sub> + UV	MF + TiO <sub>2</sub>	MF
Water back-flushing	R <sub>m</sub> × 10 <sup>-9</sup> (kg/m <sup>2</sup> s)	0.473	0.490	0.473
	R <sub>b</sub> × 10 <sup>-9</sup> (kg/m <sup>2</sup> s)	0.001	0.018	0.002
	R <sub>f,180</sub> × 10 <sup>-9</sup> (kg/m <sup>2</sup> s)	3.258	4.092	4.448
	J <sub>0</sub> (L/m <sup>2</sup> hr)	1,339	1,250	1,339
	J <sub>180</sub> (L/m <sup>2</sup> hr)	170	138	129
	J <sub>180</sub> /J <sub>0</sub>	0.127	0.110	0.096
	V <sub>T</sub> (L)	3.62	3.40	3.12
	N <sub>2</sub> back-flushing[20]	R <sub>m</sub> × 10 <sup>-9</sup> (kg/m <sup>2</sup> s)	0.699	0.700
R <sub>b</sub> × 10 <sup>-9</sup> (kg/m <sup>2</sup> s)		0.008	0.002	0.001
R <sub>f,180</sub> × 10 <sup>-9</sup> (kg/m <sup>2</sup> s)		1.370	1.440	1.483
J <sub>0</sub> (L/m <sup>2</sup> hr)		898	905	904
J <sub>180</sub> (L/m <sup>2</sup> hr)		306	297	291
J <sub>180</sub> /J <sub>0</sub>		0.341	0.328	0.322
V <sub>T</sub> (L)		7.61	7.32	7.08

값을 보였다. 질소 역세척[20]과 물 역세척 모두 MF에서 MF + TiO<sub>2</sub> + UV로 공정이 복합화 될수록 PES 구 흡착과 광산화의 영향에 의해 유기물질이 효과적으로 제거됨으로써 막오염이 제어되어 R<sub>f,180</sub> 값은 감소하였고 J<sub>180</sub>과 V<sub>T</sub>는 증가하였다.

Fig. 5는 각각 공정의 변화에 따른 R<sub>f</sub>의 변화를 운전 시간에 따라 나타낸 것이다. 공정이 단순화 될수록 PES 구 흡착과 광산화에 의해 유기물질의 제거 효과가 없으므로 R<sub>f</sub> 값이 뚜렷하게 증가하였다. Fig. 6은 각각 공정

의 변화에 따른 J/J<sub>0</sub>의 변화를 운전 시간에 따라 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 MF + TiO<sub>2</sub> + UV 공정에서 J/J<sub>0</sub> 값이 가장 높게 유지되었고, 공정이 단순화 될수록 막오염이 증가하여 J/J<sub>0</sub> 값은 감소하였다. Fig. 7은 각각 공정의 변화에 따른 J의 변화를 운전시간에 따라 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 공정이 단순화 될수록 막오염이 심화되어 J가 낮게 유지되었고, MF 공정에서 가장 낮은 값을 보였다.

휴믹산의 농도를 6 mg/L로 고정시킨 MF 및 MF +

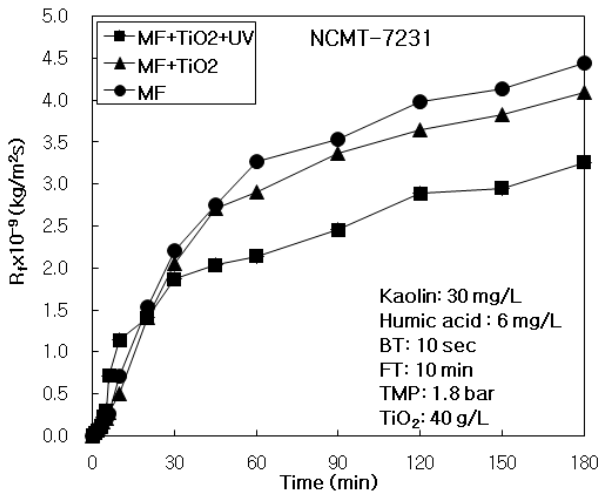


Fig. 5. Roles of adsorption and photo-oxidation on resistance of membrane fouling for NCMT-7231 at humic acid 6 mg/L.

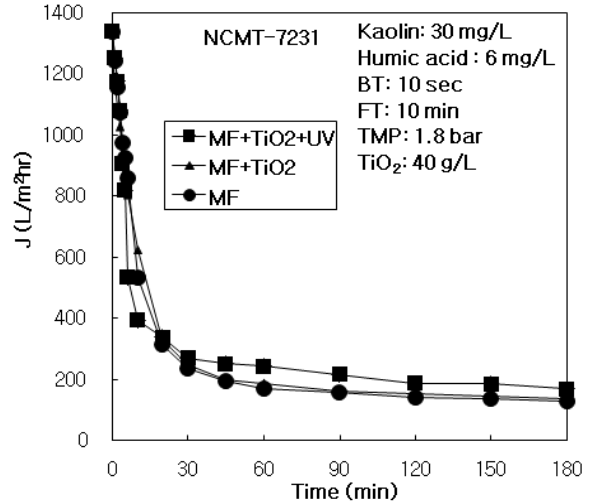


Fig. 7. Role of adsorption and photo-oxidation on permeate flux for NCMT-7231 at humic acid 6 mg/L.

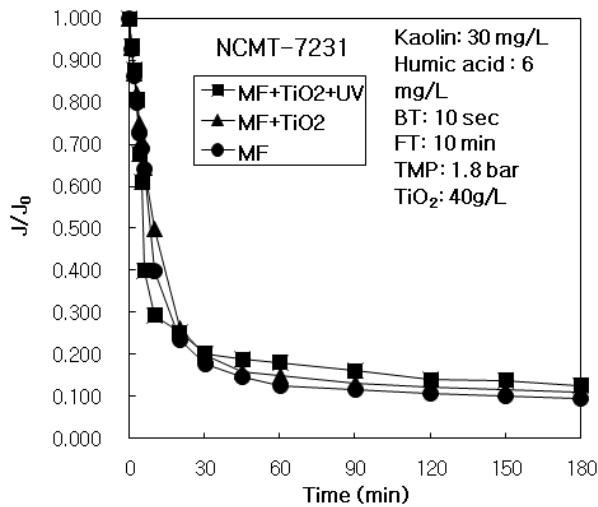


Fig. 6. Role of adsorption and photo-oxidation on dimensionless permeate flux for NCMT-7231 at humic acid 6 mg/L.

TiO<sub>2</sub>, MF + TiO<sub>2</sub> + UV 공정에서의 탁도와 유기물질의 처리효율을 각각 Table 5와 Table 6에 물 역세척과 질소 역세척[20]을 비교하여 정리하였다. Table 5를 보면 물 역세척의 공급수의 평균 탁도는 31.0~34.1 NTU로 거의 일정하지만, 처리수의 평균 탁도는 공정이 단순화 될수록 0.580 NTU에서 0.756 NTU로 증가하였다. 따라서 공정이 단순화 될수록 탁도의 처리효율은 98.1%에서 97.8%로 다소 감소하였다. 질소 역세척[20] 역시 공정이 단순화 될수록 99.1%에서 96.6%로 물 역세척

보다는 크지만 소폭 감소하였다. 이러한 결과로부터 탁도 유발물질도 물 또는 질소 역세척에 상관없이 PES 구 흡착과 광산화에 의해 일부 제거된다는 것을 알 수 있었다. UV<sub>254</sub> 흡광도는 Table 6에서 알 수 있듯이, 물 역세척 시 공급수의 평균 UV<sub>254</sub> 흡광도는 공정이 단순화 될수록 0.161 cm<sup>-1</sup>에서 0.142 cm<sup>-1</sup>로 감소하였고 처리수의 평균 UV<sub>254</sub> 흡광도는 공정이 단순화 될수록 0.030 cm<sup>-1</sup>에서 0.034 cm<sup>-1</sup>로 다소 증가하였다. 따라서 MF + TiO<sub>2</sub> + UV, MF + TiO<sub>2</sub>, MF 순으로 공정이 단순화 될수록 유기물질의 처리효율은 각각 81.7%, 79.7%, 76.0%로 감소하였다. 질소 역세척을 한 실험에서도 공정이 단순화 될수록 유기물질의 처리 효율이 82.4%, 72.5%, 70.6%의 순으로 물 역세척의 경우보다 다소 큰 폭으로 감소하였다. 이러한 결과로부터 물 또는 질소 역세척에 상관없이 유기물질이 PES 구 흡착과 광산화에 의해 효과적으로 제거된다는 것을 알 수 있었다.

휴믹산 6 mg/L에서 운전한 MF 공정 및 MF + TiO<sub>2</sub> 공정, MF + TiO<sub>2</sub> + UV 공정의 탁도 및 유기물 처리효율 결과를 각 공정의 처리효율을 순차적으로 차감하여 계산한 막여과 및 광촉매 PES 구 흡착, 광산화의 처리분율을 정리한 것이 Table 7이다. 주기적 물 역세척으로 진행한 실험에서는 탁도의 처리 분율은 광촉매 PES 구 흡착이 0.3%이고 광산화는 0.0%로 나타났고, 주기적 질소 역세척[20]을 한 결과에서는 탁도의 처리 분율은 광촉매 PES 구 흡착이 0.5%였고, 광산화는 2.0%이었다. 물 역세척을 한 경우보다 질소 역세척[20]에서 광촉매



**Table 5.** Water Quality and Treatment Efficiency of Turbidity in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Water Back-flushing for Roles of Microfiltration, Adsorption, and Photo-oxidation at Humic Acid 6 mg/L

Experimental condition		Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)	
Humic acid (mg/L)	Process	Feed water		Treated water		Back-flushing	
		Range	Average	Range	Average	Water	N <sub>2</sub> [20]
6	MF + TiO <sub>2</sub> + UV	30.4~31.6	31.0	0.489~0.669	0.580	98.1	99.1
	MF + TiO <sub>2</sub>	33.8~34.5	34.1	0.543~0.729	0.647	98.1	97.1
	MF	33.6~34.4	34.0	0.468~1.08	0.756	97.8	96.6

**Table 6.** Water Quality and Treatment Efficiency of UV<sub>254</sub> Absorbance in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Water Back-flushing for Roles of Microfiltration, Adsorption, and Photo-oxidation at Humic Acid 6 mg/L

Experimental condition		UV <sub>254</sub> absorbance (cm <sup>-1</sup> )				Average treatment efficiency (%)	
Humic acid (mg/L)	Process	Feed water		Treated water		Back-flushing	
		Range	Average	Range	Average	Water	N <sub>2</sub> [20]
6	MF + TiO <sub>2</sub> + UV	0.157~0.166	0.161	0.024~0.034	0.030	81.7	82.4
	MF + TiO <sub>2</sub>	0.154~0.160	0.157	0.027~0.034	0.032	79.7	72.5
	MF	0.136~0.150	0.142	0.031~0.039	0.034	76.0	70.6

**Table 7.** Portion of Treatment Efficiencies of Membrane Filtration, Adsorption, and Photo-oxidation in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with Water Back-flushing

Humic acid concentration (mg/L)		6			
Portion of treatment Efficiency		Turbidity		UV <sub>254</sub> absorbance	
Back-flushing		Water	N <sub>2</sub> [20]	Water	N <sub>2</sub> [20]
Membrane filtration (%)		97.8	96.6	76.0	70.6
Adsorption (%)		0.3	0.5	3.7	1.9
Photo-oxidation (%)		0.0	2.0	2.0	9.9
Total treatment efficiency (%)		98.1	99.1	81.7	82.4

PES 구 흡착과 광산화가 탁도 제거에 더 크게 작용하였다. 또한, 본 연구 결과인 물 역세척에서는 PES 구 흡착이 광산화보다 탁도 제거에 더 크게 작용했지만, 질소 역세척[20]에서는 광산화가 PES 구 흡착보다 탁도 제거에 더 큰 역할을 하였다. 그리고 유기물질 처리를 나타낸 UV<sub>254</sub> 흡광도의 처리효율은 물 역세척을 한 경우 광촉매 PES 구 흡착이 3.7%, 광산화가 2.0%이었고, 질소 역세척[20]의 경우에는 광촉매 PES 구 흡착이 1.9%, 광산화가 9.9%이었다. 유기물질 처리를 나타낸 UV<sub>254</sub> 흡광

도의 처리효율 역시 물 역세척에서는 PES 구 흡착이 광산화보다 더 큰 처리 분율을 보였으나, 질소 역세척 [20]에서 광산화가 흡착보다 큰 분율을 나타내었다. 이러한 결과로 유기물질 처리에 물 역세척에서는 광산화 보다는 광촉매 PES 구의 흡착이 더 주요한 역할을 하고, 질소 역세척[20]에서는 광촉매 PES 구의 흡착보다 광산화가 더 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고탁도 원수의 고도정수처리를 위하여 탁질 제거를 위한 관형 세라믹 정밀여과와 용존 유기물 제거를 위한 광촉매 첨가 PES 구를 하나의 모듈로 구성하여, 카올린과 휴믹물질로 구성된 모사용액을 대상으로 휴믹산 농도의 영향을 살펴보고, 휴믹산 농도를 6 mg/L로 고정된 후 정밀여과 단독공정 및 광촉매를 투입한 공정, 그리고 UV를 조사한 공정의 막여과 특성과 처리효율을 알아 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 모사용액의 휴믹산의 농도가 높아짐에 따라 물 역세척과 질소 역세척에 상관없이 막오염은 증가하였으며, 이로 인해서 투과선속과 총여과부피는 감소하였으며, 총여과부피는 휴믹산 농도 2 mg/L에서 가장 높았다. 탁도 물질의 처리효율은 물 역세척과 질소 역세척을 한 실험 모두 휴믹산의 농도와는 상관없이 비슷한 값을 나타내었다. 그러나 유기물질의 처리효율은 물 역세척을 한 경우 휴믹산 농도가 최대인 10 mg/L에서 최소 71.4%이었으나, 질소 역세척에서는 휴믹산의 농도와는 상관없이 비슷한 값을 나타내었다.

2) 정밀여과 단독공정(MF) 및 광촉매를 투입한 공정(MF + TiO<sub>2</sub>), UV를 조사한 공정(MF + TiO<sub>2</sub> + UV)을 비교하여 보면, 물 역세척과 질소 역세척으로 진행한 실험 모두 MF + TiO<sub>2</sub> + UV 공정에서 막오염이 가장 낮게 나타났고, 투과선속과 총여과부피는 가장 높게 나타났다. 또한, 탁도 및 유기물질의 처리효율도 물 역세척과 질소 역세척에 상관없이 MF + TiO<sub>2</sub> + UV 공정에서 가장 높았으며, 공정이 단순화 될수록 처리효율도 점차 감소하였다. 하지만 물 역세척에서는 광촉매 첨가 PES 구 흡착의 처리 분율이 광산화의 처리 분율 보다 크게 나타나 광산화 보다 흡착이 더 주요한 역할을 하고, 질소 역세척에서는 광산화의 처리분율이 광촉매 첨가 PES 구 흡착의 처리분율 보다 크게 나타나 흡착보다는 광산화의 역할이 더 크다는 것을 알 수 있었다.

#### 감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0090428).

#### 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 TiO<sub>2</sub> photo catalysts on super-hydrophobic porous teflon membrane by an ion assisted deposition method and their selfcleaning 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. J. U. Kim, "A study on drinking water treatment by using ceramic membrane filtration", Master Dissertation, Yeungnam Univ., Daegu, Korea (2004).
5. C. K. Choi, "Membrane technology", *Chem. Ind. & Tech.*, **3**, 264 (1985).
6. R. Molinari, F. Pirillo, M. Falco, V. Loddò, and L. Palmisano, "Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor", *Chem. Eng. Proc.*, **43**, 1103 (2004).
7. T. H. Bae and T. M. Tak, "Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration", *J. Membr. Sci.*, **49**, 1 (2005).
8. R. Molinari, C. Grande, and E. Drioli, "Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water", *Cata. Today*, **67**, 273 (2001).
9. K. Azrague, E. Puech-costes, P. Aimar, M. T. Mauraette, and F. Benoit-Marquie, "Membrane photo-reactor (MPR) for the mineralisation of organic pollutants from turbid effluents", *J. Membr. Sci.*, **258**, 71 (2005).
10. S. C. Gao 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).
11. I. R. Bellobono and B. Barni, F. Gianturco, "Pre-industrial experience in advanced oxidation and integral photodegradation of organics in potable waters and waste waters by PHOTHOPEM™ membranes immobilizing titanium dioxide and promoting photocatalysts", *J. Membr. Sci.*, **102**, 139 (1995).
  12. R. Molinari, M. Mungari, E. Drioli, A. D. Paola, V. Loddo, L. Palmisano, and M. Schiavello, "Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification", *Catal. Today*, **55**, 71 (2000).
  13. R. Molinari, C. Grande, E. Drioli, L. Palmisano, and M. Schiavello, "Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water", *Catal. Today*, **67**, 273 (2001).
  14. R. Molinari, L. Palmisano, E. Drioli, and M. Schiavello, "Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane process in water purification", *J. Membr. Sci.*, **206**, 399 (2002).
  15. J. Kleine, K.V. Peinemann, C. Schuster, H. J. and Warnecke, "Multifunctional system for treatment of waste-waters from adhesive-producing industries: separation of solids and oxidation of dissolved pollutants using doted microfiltration membranes", *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1661 (2002).
  16. K. Karakulski, W. A. Morawski, J. Grzechulska, K. Karakulski, W. A. Morawski, and J. Grzechulska, "Purification of bilge water by hybrid ultrafiltration and photocatalytic process", *Separ. & Purification Technol.*, **14**, 163 (1998).
  17. W. Xi and S. U. Geissen, "Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration", *Wat. Res.*, **35**, 1256 (2001).
  18. 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).
  19. 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).
  20. S. T. Hong and J. Y. Park, "Hybrid water treatment of tubular ceramic MF and photocatalyst loaded polyethersulfone beads: effect of organic matters, adsorption and photo-oxidation at nitrogen back-flushing", *Membrane Journal*, **23**, 61 (2013).
  21. S. C. Gao and J. Y. Park, "Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic ultrafiltration and photocatalyst: 1. Effect of photocatalyst and water-back-flushing condition", *Membrane Journal*, **21**, 127 (2011).
  22. A. Figoli, G. De Luca, E. Longavita, and E. Drioli, "PEEKWC capsules prepared by phase inversion technique: a morphological and dimensional study", *Sep. Sci. Tech.*, **42**, 2809 (2007).
  23. J. Y. Park, S. J. Choi, and B. R. Park, "Effect of N<sub>2</sub>-back-flushing in multichannels ceramic microfiltration system for paper wastewater treatment", *Desalination*, **202**, 207 (2007).
  24. J. Y. Park and S. H. Lee, "Effect of water-back-flushing in advanced water treatment system by tubular alumina ceramic ultrafiltration membrane", *Membrane Journal*, **19**, 194 (2009).
  25. H. C. Lee, "Hybrid process development of ceramic microfiltration and activated carbon adsorption for advanced water treatment of high turbidity source", Master Dissertation, Hallym Univ., Chuncheon, Korea (2008).
  26. J. Y. Yun, "Removal of natural organic matter in Han River water by GAC and O<sub>3</sub>/GAC", Master Dissertation, Univ. of Seoul, Seoul, Korea (2007).
  27. M. Cheryan, "Ultrafiltration Handbook", Technomic Pub. Co., Lancaster, PA (1984).