

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

홍성택* · 박진용**.*.†

*한림대학교 환경생명공학과, **한림대학교 에너지·환경연구소
(2013년 2월 14일 접수, 2013년 2월 23일 수정, 2013년 2월 25일 채택)

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

Sung Taek Hong* 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 February 14, 2013, Revised February 23, 2013, Accepted February 25, 2013)

요약: 고도정수처리를 위한 관형 세라믹 정밀여과와 이산화티타늄(TiO_2) 광촉매 첨가 PES (polyethersulfone) 구의 혼성 공정에서 유기물질의 영향 및 정밀여과(MF), PES 구 흡착, 광산화의 역할을 막오염에 의한 저항(R_f) 및 투과선속(J), 총여과부피(V_T)를 통해서 비교 및 고찰하였다. 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 급격한 막오염으로 인해 R_f 는 증가하고 J는 감소하였으며, V_T 는 휴믹산의 농도가 2 mg/L인 조건에서 가장 높았다. 광산화와 흡착의 영향을 알아보기 위해 휴믹산의 농도 4 mg/L와 6 mg/L에서의 결과를 비교하였다. 두 가지 조건에서 공통적으로 정밀여과(MF)만의 단독공정에서 막오염이 급격하게 진행되어 R_f 값이 가장 높게 나타났고, 총여과부피(V_T)는 광촉매와 자외선의 혼성공정(MF + TiO_2 + UV)에서 가장 높은 값을 나타내었다. 탁도와 유기물질의 평균처리효율은 MF + TiO_2 + UV 공정에서 가장 높은 값을 나타내었다.

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 (TiO_2) photocatalyst for advanced drinking water treatment. Those were compared and studied in viewpoints of membrane fouling resistance (R_f), permeate flux (J), and total permeate volume (V_T). Because membrane fouling increased dramatically as decreasing HA, R_f increased and J decreased, and finally V_T was the highest at 2 mg/L HA. In the experiment to investigate the roles of photo-oxidation and adsorption at humic acid 4 mg/L and 6 mg/L. In both conditions, R_f was the lowest and V_T was the highest in MF + TiO_2 + UV process. The average treatment efficiencies of turbidity and dissolved organic matters were the highest in MF + TiO_2 + UV process, too.

Keywords: ceramic membrane, photocatalyst, hybrid process, microfiltration, water treatment

1. 서론

최근 상수원은 유기물과 무기물로 인해 오염이 심각해지고 있다. 오염된 폐수 및 정수처리 과정에서 광촉매를 이용한 처리기술은 난분해성 유기물을 처리하는데 효과적인 방법으로 인식되고 있다[1,2]. 또한, 유기

염소화합물이나 중금속, 미생물 및 NO_x 와 같은 다양한 오염물을 제거하는데 큰 효능을 지닌 것으로 알려져 있다[3]. 수십 년 전부터 지금에 이르기까지, 고도정수처리를 위한 정밀여과(MF) 및 한외여과(UF), 나노여과(NF), 역삼투(RO)에 대한 연구[4,5]가 주목을 받고 있고, 광촉매와 분리막이 하나의 공정으로 이루어진 혼성공정에 대한 지속적인 연구가 진행 중이다[6,7].

고도정수처리 방법 중 하나인 이산화티타늄(TiO_2) 광

† 교신저자(e-mail: jypark@hallym.ac.kr)

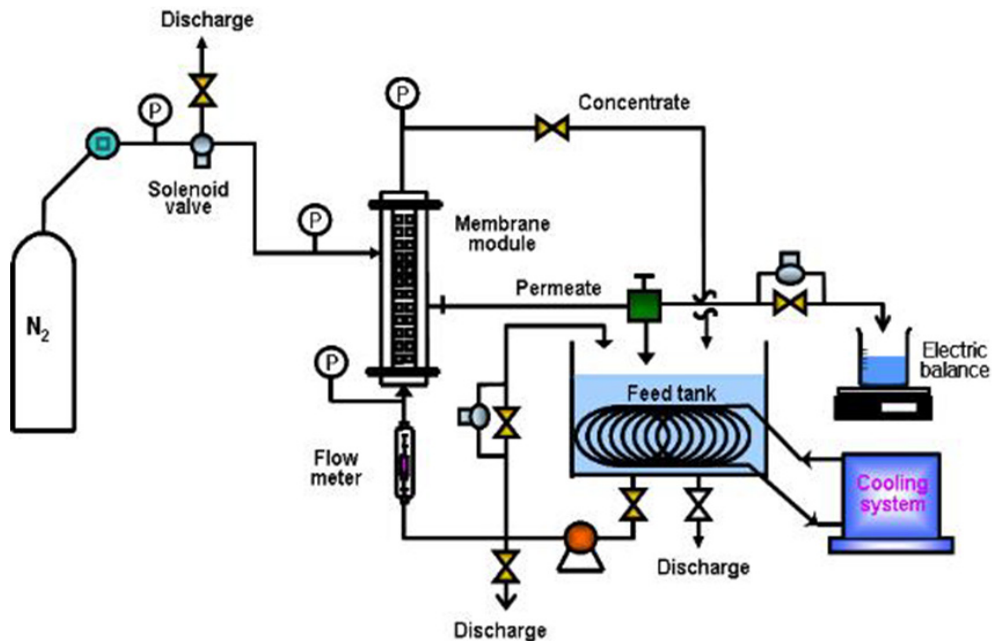


Fig. 1. Apparatus of advanced water treatment system using hybrid module of ceramic ultrafiltration and PES beads loaded with TiO_2 with periodic N_2 back-flushing[11].

촉매를 이용한 기술의 주된 반응 메커니즘은 광촉매에 빛에너지로 사용되는 UV를 조사하게 되면, 광촉매가 빛 에너지를 흡수하게 되고, 조사한 빛의 파장에 의해 전자(e^-)가 전위대(conduction band, CB)로 전도 되어진다. 이로 인해 생성된 양공(hole, h^+)은 물속의 수산화이온과 반응하여 OH 라디칼을 생성하고, 전도된 전자는 수중산소와 반응하여 몇 가지의 반응을 거쳐 OH 라디칼을 생성하게 된다. 생성된 OH 라디칼이 결과적으로 다양한 형태의 오염물을 산화시키는 것으로 알려져 있다[8]. 광촉매 반응을 통한 처리효율은 광촉매의 입자 크기나 비표면적, 오염물질의 특성, 농도나 반응조의 구성 등에 따라 결과가 다양하게 나타난다.

본 연구에서는 탁질의 효율적인 제거를 목적으로 관형세라믹 정밀여과막과 용존성 유기물을 모사한 휴믹물질 제거를 위해 광촉매를 하나의 모듈형태로 구성하여, 고도정수처리를 목적으로 사용하였다. 휴믹산의 농도를 변화시키면서 유기물질의 영향을 알아보았다. 또한, 휴믹산의 농도가 6 mg/L인 모사용액으로, 정밀여과(MF) 단독공정 및 광촉매를 투입한 공정(MF + TiO_2), UV를 조사한 공정(MF + TiO_2 + UV)에서 광촉매의 흡착 및 광산화의 영향을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 장치

2.1.1. 세라믹 분리막

본 연구에서 사용한 관형 세라믹 정밀여과막(NCMT-7231)은 관형(tubular type)으로 α -alumina 지지층에 같은 재질인 α -alumina로 코팅한 것이며, 나노기공소재(주)에서 구입하였다. 분리막의 평균기공크기는 $0.1 \mu\text{m}$ 이고, 유효막면적은 63.1 cm^2 이다[9].

2.1.2. 광촉매 및 UV 램프

본 연구에서 사용한 광촉매는 이탈리아의 E. Drioli 팀[10]에서 제작한 것으로 직경 1.2~1.4 mm의 이산화티타늄(TiO_2) 분말을 상역전(phase inversion) 방법으로 분산시킨 PES (polyethersulfone) 구를 사용하였고, 파장 352 nm의 UV 램프(8 W)를 막 모듈 외부에 두 개 설치하였다.

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(Koline, Sigma Aldrich)과 휴믹산(Humic acid sodium salt, Aldrich)을 증류수에 녹여 일정한 농도로 조제하여 사용하였다[11,12].

2.1.4. 실험장치

질소 역세척이 가능한 성능 실험장치는 공급탱크가 스테인레스강 316으로 25 L의 용량을 가지며, 항온 순환기(CDRC8, Daihan Co.)와 연결하여 온도를 20°C로 일정하게 유지하였다. 펌프(Procon, Standex Co.)에 의해 공급탱크 내부의 원수가 막 모듈 안으로 유입되고, 펌프 우회관을 설치하여 분리막에서 유량과 압력을 조절할 수 있도록 하였다. 분리막의 유량은 유량계(RMB-85D, Dwyer)로 측정하고, 입구와 출구부에 각각 6 bar까지 측정할 수 있는 압력계를 설치하여 막 내에서 압력차를 측정하였다. 본 여과장치는 위쪽 지지체를 조정이 가능하게 설치하여, 막 모듈의 크기가 다른 경우에도 쉽게 장착하여 실험할 수 있도록 하였다. 역세척 효과에 대한 실험을 위하여 투과액 배출구와 질소 투입구에 각각 솔레노이드 밸브(solenoid valve : CKD, Japan)를 설치하였고, 막 투과압력에 관계없이 역세척 동안 막의 내부 압력을 일정하게 유지시키기 위하여 막의 우회관에 솔레노이드 밸브를 장착하였다. 이들 세 개의 솔레노이드 밸브는 모두 하나의 시간 제어계(twin timer : Omron, Japan)에 연결 부착되어 밸브의 개·폐가 동시에 일어난다. 솔레노이드 밸브는 전원이 차단된 경우는 닫힌 상태이므로 투과액 배출구에 부착한 밸브에는 우회관을 설치하여 역세척을 하지 않을 때에는 투과액이 배출될 수 있도록 하였다. 역세척 시 투입되는 질소는 막 모듈의 상단부에 연결되어 있고 투과액 배출구는 막 모듈의 하단부에 설치하여 막투과가 일어나도록 하였다[11].

2.2. 운전조건

관형 세라믹 정밀여과(NCMT-7231) 및 TiO_2 혼성공정에서 휴믹산 농도 및 광산화, 흡착의 영향을 알아보기 위한 연구에서는 TiO_2 광촉매 구의 농도를 48 g/L, 최적운전조건을 알아보기 위한 질소 역세척 주기의 변화 연구에서는 40 g/L, 모사용액은 카올린 농도를 30 mg/L로 일정하게 유지하고, 휴믹산 농도를 2, 4, 6, 8, 10 mg/L로 변화시키면서 유기물질의 영향을 알아보았다. 또한, 휴믹산의 농도를 6 mg/L 일정하게 유지시키고, 정밀여과 단독공정(MF) 및 광촉매를 투입한 공정

(MF + TiO_2), UV를 조사한 공정(MF + TiO_2 + UV)에서 광촉매의 흡착 및 광산화의 영향을 살펴보았다. 그리고 각 조건에서 180분 여과하는 동안 막오염에 의한 저항(R_f) 및 투과선속(J), 무차원화한 투과선속(J/J_0), 총 여과부피(V_T)의 변화를 살펴보았다. 모든 실험에서 막간압력차(TMP)는 1.80 bar, 질소 역세척 압력은 2.50 bar, 유입유량은 1.0 L/min, 공급수의 온도는 $20 \pm 1.0^\circ C$, 질소 역세척 주기(FT, filtration time)는 10분, 질소 역세척 시간(back-flushing time, BT)은 10초로 일정하게 하였다.

2.3. 막세척 및 수질분석

각각의 조건에서 실험이 끝난 뒤에는 공급탱크의 원수를 배수한 다음, 5 L의 1차 증류수를 넣고 약 15분 동안 증류수를 순화시킴과 동시에 역세척을 수행하여 분리막과 실험 장치를 세척하였다. 그 다음 막 모듈에서 세라믹 분리막을 탈착하여 11% 질산 수용액에 하루 동안 담가두어 막 기공 내의 오염물질이 용해되어 나오도록 하고, 다시 증류수로 여러 번 세척하였다. 새로운 운전 조건에서 실험하기 전에 막을 모듈에 설치하고, 1차 증류수로 운전하면서 투과량을 측정하여 초기 투과부피의 $\pm 5\%$ 범위 이내로 회복되었는지 확인한 후 다음 실험을 진행하였다[13].

혼성모듈을 통한 탁질 및 용존유기물질의 처리효율을 알아보기 위하여 공급수 및 처리수의 수질을 분석하였으며, 실험장치의 운전 후 30분 간격으로 공급탱크와 처리수 라인에서 시료를 채취하였다. 탁도(turbidity)는 turbidity meter (2100N, Hash, U.S.A)를 사용하여 직접 측정하였다. 휴믹산과 같은 용존유기물의 지표로 사용되는 UV_{254} 흡광도는 UV spectrophotometer (GENESYS 10 UV, Thermo, U.S.A)를 이용하여 측정하였다[14].

3. 결과 및 토의

3.1. 유기물 농도의 영향

모사용액의 카올린 농도는 30 mg/L, TiO_2 광촉매 구의 농도는 48 g/L, FT 10분, BT 10초로 주기적 물 역세척 시 운전 조건[9]과 동일하게 유지하고, 휴믹산 농도를 2, 4, 6, 8, 10 mg/L로 변화시키면서, 유기물질에 따른 영향을 R_f 및 J/J_0 , V_T 측면에서 고찰하였다. R_f 및 J/J_0 , V_T 는 본 연구팀의 논문[9]에서 언급한 바와 같이 직렬여과저항 모델을 이용하여 계산하였다. 여기서 J_0

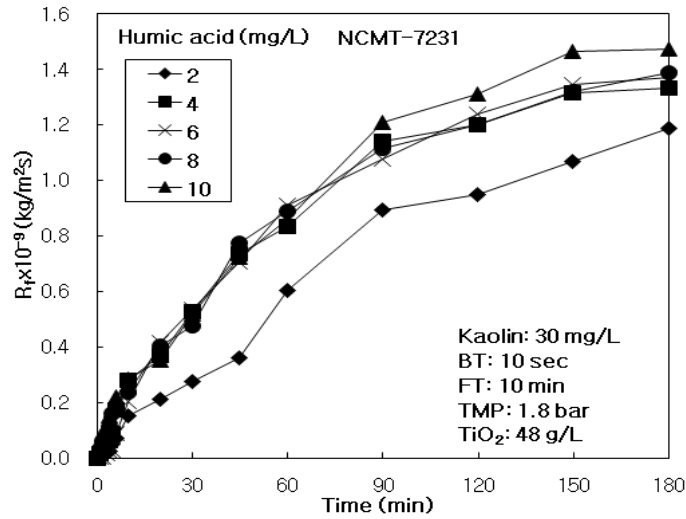


Fig. 2. Effect of humic acid concentration on resistance of membrane fouling for NCMT-7231 with periodic N₂ back-flushing.

Table 1. Effect of Humic Acid Concentration on Resistance of Membrane Fouling for NCMT-7231 with Periodic N₂ Back-flushing

Humic acid (mg/L)	2	4	6	8	10
$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.701	0.700	0.699	0.699	0.701
$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.011	0.001	0.008	0.001	0.019
$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	1.187	1.334	1.370	1.390	1.475
J_0 (L/m ² hr)	893	905	898	907	882
J_{180} (L/m ² 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

는 초기 1분과 2분의 투과선속을 외삽하여 운전 시작 시점의 투과선속을 구한 값이다. 공기를 이용한 역세척이 일반적인 방법임에도 불구하고, 본 연구에서 공기가 아닌 질소로 역세척을 한 이유는 공기에 포함된 산소에 의해 수질분석에 영향을 줄 가능성을 최소화하기 위한 것이다.

Fig. 2는 주기적인 질소 역세척 시 휴믹산 농도의 변화에 따른 R_f 의 변화를 운전 시간에 따라 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 휴믹산 농도를 2 mg/L에서 10 mg/L로 증가시킬수록, 막오염의 저항 R_f 가 증가하는 경향을 보였다. 특히, 휴믹산 농도를 2 mg/L에서 4 mg/L로 증가시켰을 때 R_f 값의 차이가 크게 나타났다. 반면, 4, 6, 8 mg/L에서는 그다지 크지 않은 R_f 값의 차이를 보였고, 8 mg/L에서 10 mg/L로 증가시켰을

때 R_f 가 다시 비교적 큰 폭으로 한번 더 증가하였다.

Table 1에 휴믹산 농도 변화에 따른 여과인자 R_m 및 $R_{f,180}$, J_0 , J_{180} , J_{180}/J_0 , V_T 를 정리하였다. 180분 운전 후의 막오염 저항($R_{f,180}$)은 휴믹산의 농도가 2 mg/L인 조건에서 1.187×10^9 kg/m²s인 것에 비해, 10 mg/L에서 $R_{f,180}$ 값이 1.475×10^9 kg/m²s로 증가한 것을 확인할 수 있었다. 휴믹산 농도 2 mg/L에서 J_{180} 은 335 L/m²hr로 가장 높은 값을 보여주어, 결국 총여과부피(V_T)도 8.85 L로 가장 많은 양의 처리수를 얻을 수 있었다. Table 2와 Table 3은 주기적인 질소 역세척 시 휴믹산 농도에 따른 탁도 및 유기물의 수질분석을 공급수와 처리수로 처리효율을 정리한 것이다. Table 2에서 보는 바와 같이, 평균 공급수의 탁도는 27.7~38.1 NTU이고, 처리수의 평균 탁도는 0.282~0.467 NTU로 휴믹산의 농도에

Table 2. Water Quality and Treatment Efficiency of Turbidity in the Experiments Using Hybrid Module of NCMT-7231 and TiO₂ for Effect of Humic Acid Concentration

Experimental condition		Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
30	2	27.2~28.3	27.7	0.325~0.411	0.371	98.7
	4	30.8~32.3	31.5	0.301~0.342	0.319	99.0
	6	31.8~34.1	32.7	0.224~0.342	0.282	99.1
	8	34.8~36.2	35.3	0.303~0.382	0.359	99.0
	10	37.1~38.5	38.1	0.451~0.477	0.467	98.8

Table 3. Water Quality and Treatment Efficiency of UV₂₅₄ Absorbance in the Experiments Using Hybrid Module of NCMT-7231 and TiO₂ for Effect of Humic Acid Concentration

Experimental condition		UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
30	2	0.048~0.054	0.051	0.006~0.013	0.008	84.1
	4	0.102~0.109	0.105	0.011~0.023	0.016	84.7
	6	0.122~0.134	0.127	0.018~0.027	0.022	82.4
	8	0.203~0.218	0.214	0.026~0.048	0.034	84.2
	10	0.243~0.277	0.259	0.039~0.052	0.044	83.1

영향 없이 거의 일정하였다. 휴믹산의 농도가 2 mg/L에서 6 mg/L로 증가할 때 처리수의 탁도가 0.371, 0.319, 0.282 NTU로 감소하다가, 휴믹산 농도가 8 mg/L에서 10 mg/L로 증가할 때는 0.359, 0.467 NTU로 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 처리수의 탁도는 0.28~0.47 NTU로 매우 낮은 값으로 큰 차이가 나지 않는다고 볼 수 있다. 따라서 탁질의 평균 처리효율은 98.7~99.1%로 거의 일정한 처리효율을 보여주었다. 반면에 본 연구팀에서 진행한 물 역세척의 결과[15]에서는 휴믹산의 농도가 증가할수록 처리수의 평균 탁도가 0.304 NTU에서 3.10 NTU로 증가하여, 탁도의 평균처리효율이 감소하였다.

Table 3의 UV₂₅₄ 흡광도를 통한 공급수와 처리수의 효율을 보면, 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 비례적으로 공급수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.008 cm⁻¹에서 0.044 cm⁻¹로 증가하였다. 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도도 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 0.371 cm⁻¹에서 0.467 cm⁻¹로 증가하였지만, 휴믹산의 평균 처리효율은 휴믹산 농도와 무관하게 거의 일정한 값을 나타내었다. 본

연구팀에서 UF 세라믹 막과 TiO₂ 광촉매 코팅 PP (polypropylene) 구를 사용한 혼성 수처리 공정에서 물 역세척 시 탁도와 유기물질의 처리효율은 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향이 나타났다[15]. 본 실험 결과와 다른 이유는 기존의 결과[15]에서는 한외여과막과 TiO₂ 광촉매 코팅 PP 구를 사용하여, 본 연구와는 다른 기작에 의하여 오염물질들이 처리된 것으로 추정되어, 추후 이에 대한 좀더 체계적이고 엄밀한 실험과 고찰이 필요하다.

3.2. 휴믹산 농도 4 mg/L와 6 mg/L에서 정밀여과 및 광촉매 흡착, 광산화의 영향

모사용액의 카올린 농도는 30 mg/L, 휴믹산 농도는 4 mg/L와 6 mg/L, TiO₂ 분말을 상역전시킨 광촉매 구의 농도는 48 g/L, FT 10분, BT 10초로 일정한 조건에서 정밀여과 단독공정(MF) 및 광촉매를 투입한 공정(MF + TiO₂), UV를 조사한 공정(MF + TiO₂ + UV)에서 정밀여과 및 광촉매의 흡착, 광산화의 영향을 고찰하였다. Figs. 3과 4는 각각의 공정 조건의 변화에 따른

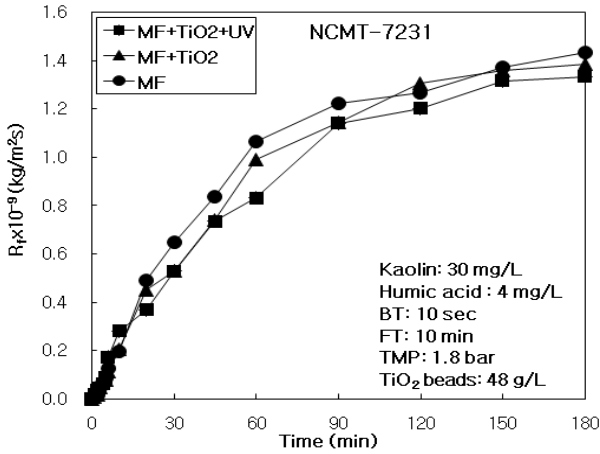


Fig. 3. Roles of adsorption and photo-oxidation on resistance of membrane fouling for NCMT-7231 at humic acid 4 mg/L.

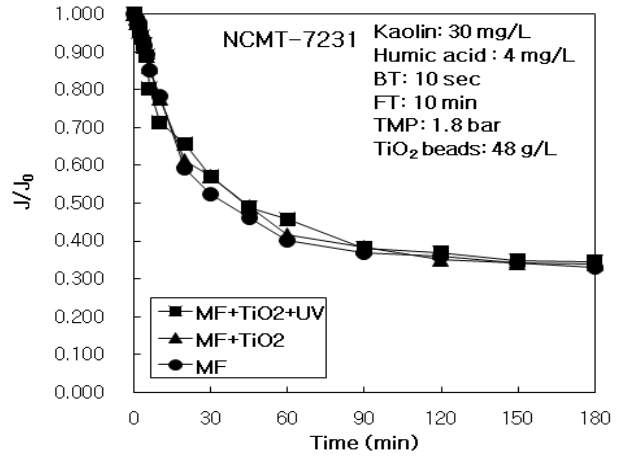


Fig. 5. Roles of adsorption and photo-oxidation on dimensionless permeate flux for NCMT-7231 at humic acid 4 mg/L.

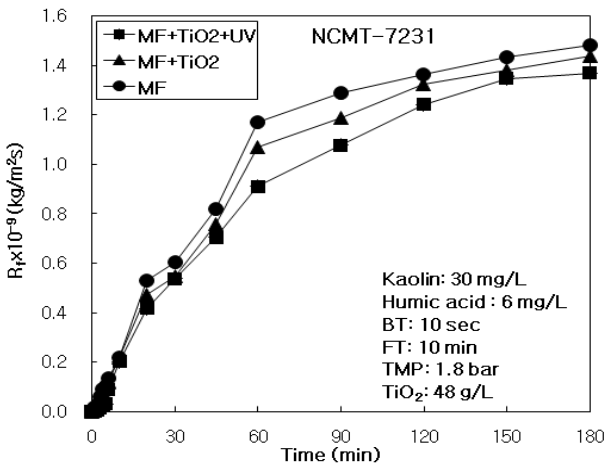


Fig. 4. Roles of adsorption and photo-oxidation on resistance of membrane fouling for NCMT-7231 at humic acid 6 mg/L.

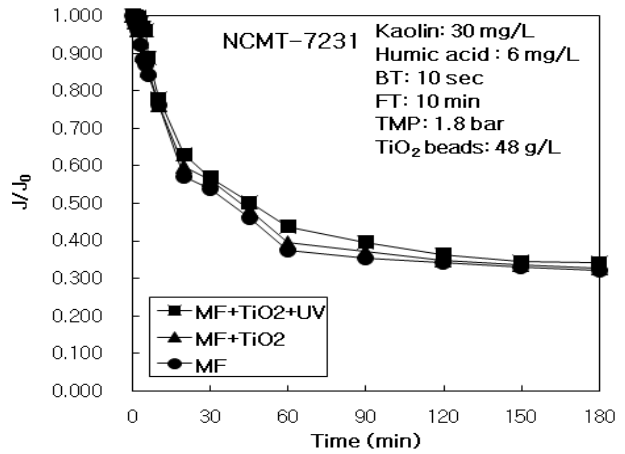


Fig. 6. Roles of adsorption and photo-oxidation on dimensionless permeate flux for NCMT-7231 at humic acid 6 mg/L.

R_f 값의 변화량을 운전 시간에 따라 나타낸 것이다. 두 조건 모두 혼성공정이 단순화될수록 R_f 값이 비교적 큰 폭으로 증가하는 경향을 볼 수 있다. Figs. 5와 6의 공정 조건 변화에 따라 J/J_0 차이를 나타내었다. 두 조건에서 동일하게 혼성공정이 단순화될수록 J/J_0 값이 증가하는 경향을 보였다. Table 4에 두 조건에서 정밀여과 및 광촉매 흡착, 광산화의 영향을 알아보기 위해 여과인자를 정리하였다. MF만의 단독공정일 때 180분 운전 후 막오염에 의한 저항($R_{f,180}$) 값은 휴믹산 농도 4 mg/L와 6 mg/L에서 1.435×10^9 kg/m²s, 1.483×10^9 kg/m²s로 가장 높은 값을 보였고, 광촉매의 투입과 UV를 조사한

공정(MF + TiO₂ + UV)에서 1.334×10^9 kg/m²s와 1.370×10^9 kg/m²s로 가장 낮은 R_f 값을 나타내었다. 또한, 공정이 단순화될수록 180분 운전 후 투과선속(J_{180}) 및 총여과부피(V_T)가 감소하는 것을 알 수 있다. PES 구 흡착과 광산화의 영향에 의해 유기물질이 효과적으로 제거됨으로써, 막오염이 감소하고 투과선속이 높게 유지되어 최대의 총여과부피를 얻을 수 있었다.

MF 및 MF + TiO₂, MF + TiO₂ + UV 공정에서 휴믹산의 농도 6 mg/L일 경우 탁도와 유기물질의 처리효율을 Table 5, Table 6에 정리하였다. Table 5를 보면, 휴믹산 농도가 4 mg/L인 조건에서 각 공정에서 원수의

Table 4. Roles of Microfiltration, Adsorption, and Photo-oxidation on Filtration Factors for NCMT-7231

Experimental condition		Turbidity (NTU)					
Humic acid (mg/L)	Process	J_0 (L/m ² hr)	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	J_{180} (L/m ² hr)	V_T (L)
4	MF + TiO ₂ + UV	905	0.700	0.001	1.334	312	7.63
	MF + TiO ₂	897	0.701	0.007	1.385	303	7.43
	MF	896	0.700	0.009	1.435	296	7.22
6	MF + TiO ₂ + UV	898	0.699	0.008	1.370	306	7.61
	MF + TiO ₂	905	0.700	0.002	1.440	297	7.32
	MF	904	0.702	0.001	1.483	291	7.08

Table 5. Water Quality and Treatment Efficiency of Turbidity in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and TiO₂ Photocatalyst for Roles of Microfiltration, Adsorption, and Photo-oxidation at HA 4 mg/L, HA 6 mg/L

Experimental condition		Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Humic acid (mg/L)	Process	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
4	MF + TiO ₂ + UV	30.8~32.3	31.5	0.301~0.342	0.319	99.0
	MF + TiO ₂	28.7~31.2	30.0	0.716~0.835	0.762	97.5
	MF	30.5~32.8	31.5	0.897~0.937	0.910	97.1
6	MF + TiO ₂ + UV	31.8~34.1	32.7	0.224~0.342	0.282	99.1
	MF + TiO ₂	30.5~31.2	30.8	0.774~0.976	0.880	97.1
	MF	31.2~32.1	31.6	0.987~1.216	1.087	96.6

평균 탁도는 30.0~31.5 NTU이고, 처리수의 평균 탁도는 0.319~0.910 NTU 값을 나타내었다. 결과적으로 각 공정의 탁도 처리효율은 공정이 추가될수록 각각 97.1%, 97.5%, 99.0%로 증가하는 경향을 보였다. 휴믹산 농도가 6 mg/L인 조건에서 각 공정에서 원수의 평균 탁도는 30.8~32.7 NTU이고, 처리수의 평균 탁도는 0.282~1.087 NTU 값을 나타내었다. 휴믹산 농도 6 mg/L에서도 각 공정의 탁도 처리효율은 공정이 추가될수록 각각 96.6%, 97.1%, 99.1%로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 공정 추가로 PES 구에 의한 흡착과 광산화에 의해 탁도 유발물질이 더 효과적으로 제거되기 때문이다. Table 6에서 각 조건에서의 공급수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.105~0.115 cm⁻¹, 0.127~0.152 cm⁻¹ 이고, 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.016~0.030 cm⁻¹, 0.022~0.044 cm⁻¹로 점차적으로 증가하였다. 이에 따라 정밀여과막과 광촉매의 투입, UV를 조사한 공정(MF + TiO₂ + UV)에서 82.4%의 높은 유기물질 처리효율을

나타내었고, 공정이 단순화될수록 처리효율이 감소하였다. Table 7에는 각 공정의 탁도 및 유기물의 처리효율로부터 막분리 및 광촉매의 흡착, 광산화가 처리효율에 차지하는 분율을 계산하여 나타내었다. 흡착 분율은 MF + TiO₂ 공정의 처리율과 MF 공정의 처리율의 차이이고, 광산화 분율은 MF + TiO₂ + UV 공정의 처리율과 MF + TiO₂ 공정의 처리율의 차이이다. Table 7에서 보는 바와 같이, 탁도의 제거에서는 막분리의 역할이 휴믹산 농도 4 mg/L, 6 mg/L에서 97.0%와 96.6%로 월등히 크다는 것을 알 수 있었고, 휴믹산의 농도가 4 mg/L의 정밀여과 단독공정에서 탁도 및 유기물의 처리효율이 6 mg/L의 경우보다 높게 나타났지만, 탁도 물질의 흡착과 광산화의 비율은 휴믹산의 농도가 4 mg/L인 조건에서 비교적 높게 나타났다. 유기물의 제거에서는 흡착률이 6 mg/L인 조건에서 비교적 높게 나타났지만 광산화의 영향은 휴믹산 농도 4 mg/L에서 더 크게 나타났다. 광산화가 휴믹산 농도 4 mg/L에서 10.3%, 6 mg/L에서는 9.9%로

Table 6. Water Quality and Treatment Efficiency of UV₂₅₄ Absorbance in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and TiO₂ Photocatalyst for Roles of Microfiltration, Adsorption, and Photo-oxidation at HA 4 mg/L and HA 6 mg/L

Humic acid (mg/L)	Experimental condition	UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)				Average treatment efficiency (%)
		Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
4	MF + TiO ₂ + UV	0.102~0.109	0.105	0.011~0.023	0.016	84.7
	MF + TiO ₂	0.103~0.125	0.111	0.018~0.041	0.028	74.4
	MF	0.105~0.132	0.115	0.026~0.036	0.030	73.5
6	MF + TiO ₂ + UV	0.122~0.132	0.127	0.019~0.027	0.022	82.4
	MF + TiO ₂	0.146~0.161	0.152	0.037~0.046	0.042	72.5
	MF	0.143~0.156	0.149	0.034~0.052	0.044	70.6

Table 7. Portion of Treatment Efficiencies of Tubular Ceramic MF, Adsorption, and Photo-oxidation in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and photocatalyst

Humic acid concentration (mg/L)	4		6	
	Turbidity	UV ₂₅₄ absorbance	Turbidity	UV ₂₅₄ absorbance
Membrane filtration (%)	97.0	73.5	96.6	70.6
Adsorption (%)	0.4	0.9	0.5	1.9
Photo-oxidation (%)	1.5	10.3	2.0	9.9
Total treatment efficiency (%)	99.0	84.7	99.1	82.4

두 조건에서 동일하게 막분리 다음으로 상당한 역할을 하였다. 두 휴믹산 농도 조건에서 모두 유기물질의 처리는 광촉매에 의한 흡착보다 광산화의 영향이 더 크다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고탁도 원수의 고도정수처리를 위하여 탁질 제거를 위한 관형 세라믹 정밀여과와 용존유기물 제거를 위한 광촉매를 하나의 막 모듈로 구성하여, 카울린과 휴믹물질로 구성된 모사용액을 대상으로 휴믹산의 농도, 광촉매의 흡착과 광산화의 역할, 질소 역세척 주기에 따른 막여과 특성 및 처리효율을 알아본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 모사용액 내의 휴믹산 농도가 낮아짐에 따라 R_f가 감소하였으며, 이로 인해 J₁₈₀과 V_T값은 감소하여 휴믹산의 농도가 2 mg/L에서 가장 높게 나타났다. 탁도물질과 유기물질의 제거효율은 휴믹물질의 농도와는 무관하게 비슷한 처리효율을 나타내었다. 본 연구팀에서

UF 세라믹 막과 TiO₂ 광촉매 코팅 PP (polypropylene) 구를 사용한 혼성 수처리 공정에서 물 역세척 시 탁도와 유기물질의 처리효율은 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향이 나타났다[15]. 그 이유는 환외여과막과 TiO₂ 광촉매 코팅 PP 구를 사용하여, 본 연구와는 다른 기작에 의하여 오염물질들이 처리된 것으로 추정된다.

2) 휴믹산 농도 4 mg/L와 6 mg/L인 조건에서 정밀여과 단독공정(MF) 및 광촉매를 투입한 공정(MF+TiO₂), UV를 조사한 공정(MF + TiO₂ + UV)을 비교하여 보면, MF + TiO₂ + UV 공정에서 막오염에 의한 저항(R_f) 값이 가장 낮게 유지되었으며, J₁₈₀과 V_T는 가장 높게 유지되었다. 또한, 탁도 및 UV₂₅₄의 처리효율도 두 조건 모두 MF + TiO₂ + UV 공정에서 가장 높은 처리효율을 나타내었다. 또한 탁도 제거에서 막분리의 역할이 97.1%와 96.6%로 월등히 크고, 유기물 제거에서는 광산화가 휴믹산 농도 4 mg/L에서 10.3%, 6 mg/L에서는 9.9%로 두 조건에서 동일하게 막분리 다음으로 상당한 역할을 하였다. 두 휴믹산 농도 조건에서 모두 유

기물질의 처리는 광촉매에 의한 흡착보다 광산화의 영향이 더 크게 나타났다.

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 TiO₂ 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. Loddo, 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 TiO₂ 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. J. Y. Park and G. S. Lee, "Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of photocatalyst and ceramic microfiltration : effect of organic materials in water-back-flushing", *Membrane Journal*, **21**, 72 (2011).
10. 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).
11. J. Y. Park, S. J. Choi, and B. R. Park, "Effect of N₂-back-flushing in multichannels ceramic microfiltration system for paper wastewater treatment", *Desalination*, **202**, 207 (2007).
12. 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).
13. H. C. Lee, J. H. Cho, and J. Y. Park, "Effect of water-back-flushing time and period in advanced water treatment system by ceramic microfiltration", *Membrane Journal*, **18**, 26 (2008).
14. J. Y. Yun, "Removal of natural organic matter in Han River water by GAC and O₃/GAC", Master Dissertation, Univ. of Seoul, Seoul, Korea (2007).
15. 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).