

관형 세라믹 정밀여과와 광촉매 첨가 PES 구의 혼성 수처리 : 질소 역세척 주기와 시간의 영향

홍성택* · 박진용**.*.†

*한림대학교 환경생명공학과, **한림대학교 에너지·환경연구소
(2013년 2월 16일 접수, 2013년 2월 23일 수정, 2013년 2월 25일 채택)

Hybrid Water Treatment of Tubular Ceramic MF and Photocatalyst Loaded Polyethersulfone Beads : Effect of Nitrogen Back-flushing Period and Time

Sung Tack 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 16, 2013, Revised February 23, 2013, Accepted February 25, 2013)

요약: 고도정수처리를 위한 관형 세라믹 정밀여과와 이산화티타늄(TiO_2) 광촉매 첨가 PES (polyethersulfone) 구의 혼성공정에서 질소 역세척 주기(FT)와 시간(BT)의 최적운전조건을 막오염에 의한 저항(R_f) 및 투과선속(J), 총여과부피(V_T)의 관점에서 고찰하였다. FT가 짧고 BT가 길수록, R_f 는 감소하고 J가 증가하여 결국 FT 10분과 BT 30초에서 최대 V_T 를 얻었다. FT 영향 실험 결과 NBF (no back-flushing)에서 막오염이 급격히 진행되어 탁도 및 용존유기물의 처리효율이 가장 높게 나타났다. BT 영향 결과에서는, FT 실험과는 다르게 BT 30초에서 최대 처리효율을 보였다. 결과적으로 FT가 감소하고 BT가 증가할수록 광촉매 첨가 구의 세척이 효율적으로 일어나, 탁도 처리효율은 FT가 짧을수록 95.4%에서 97.5%로, BT가 길수록 95.9%에서 98.5%로 다소 증가하였다. 또한 유기물 처리효율은 FT가 짧을수록 70.8%에서 80.6%로, BT가 길수록 75.1%에서 85.8%로 증가하였다. 본 실험 범위에서 처리효율과 V_T 가 최대인 최적 질소 역세척 조건은 FT 10분과 BT 30초로 판단된다.

Abstract: The N_2 back-flushing period (FT) and time (BT) were investigated in hybrid process of ceramic micro-filtration and PES (polyethersulfone) beads loaded with titanium dioxide (TiO_2) photocatalyst for advanced drinking water treatment in viewpoints of membrane fouling resistance (R_f), permeate flux (J), and total permeate volume (V_T). As decreasing FT and increasing BT, R_f decreased and J increased, and finally the maximum V_T could be acquired at FT 10 min and BT 30 sec. In FT effect experiment, treatment efficiencies of turbidity and dissolved organic matters (DOM) were the highest at no back-flushing (NBF) because of dramatic membrane fouling. As result of BT effect, the treatment efficiencies were the maximum at BT 30 sec, which was different with the FT result. Because the photocatalyst beads could be cleaned effectively as decreasing FT and increasing BT, turbidity treatment efficiency increased a little from 95.4% to 97.5% as decreasing FT, and from 95.9% to 98.5% as increasing BT. Also DOM treatment efficiency increased from 70.8% to 80.6% as decreasing FT, and from 75.1% to 85.8% as increasing BT. The optimal condition, where the treatment efficiencies and V_T were the maximum, should be FT 10 min and BT 30 sec in our experimental range.

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

† 교신저자(e-mail: jypark@hallym.ac.kr)

1. 서 론

오염된 폐수 및 정수처리 과정에서 광촉매를 이용한 처리기술은 난분해성 유기물을 처리하는데 효과적인 방법으로 인식되고 있다[1,2]. 또한, 유기염소화합물이나 중금속, 미생물 및 NO_x와 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(TiO₂) 광촉매를 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 전도가 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.

광촉매 분리막을 이용한 수처리 연구가 활발하며 이에 대한 최근 외국의 연구 동향을 살펴보면, 1995년 이탈리아의 Bellobono 등은 polyester 고분자 분리막의 양면에 TiO₂ 광촉매를 광결합(photografting)시켜 제작한 광촉매 분리막을 사용하여 정수 및 폐수 중 유기물의 광분해에 대한 연구를 발표하였다[9]. 이탈리아의 Molinari 연구팀은 polysulfone 및 polyamide, PAN (polyacrylamide), PP (polypropylene) 등 여러 종류의 고분자 분리막에 TiO₂ 광촉매를 고정화시켜 제작한 광촉매 분리막을 정수처리에 사용하였으며, 다양한 형태의 회분식 및 연속식 광촉매 반응기로 수중 유기물의 제거 효율에 대한 연구를 수행하였다[10-12]. 독일 Warnecke 연구팀에서 PAN 정밀여과막에 TiO₂ 광촉매를 고정화한 광촉매 분리막을 사용하여 폐수 중 용존 오염물질을 분해하는 연구를 발표하였다[13]. 폴란드에서 한외여과 및 광촉매 혼성 공정으로 배 밑 부분에 고인 물(bilge water)의 기름 성분을 제거하는 연구가 진행되기도 하였다[14].

십자형 정밀여과로 광촉매로 처리된 폐수 중 TiO₂를 분리 회수하려는 시도가 독일에서 있었다[15]. K. Azrague 등[16]은 탁도가 있는 유출수의 유기 오염물질을 광화(mineralisation) 하기 위한 분리막 투석과 광화학 반응을 조합한 분리막 광반응기(MPR, membrane photoreactor)을 제안하였다. M. Pidou 등[17]이 산업폐수 처리용 분리막과 결합한 광촉매 반응에서 막오염 조절에 대하여 연구하였다. 수처리 연구에 대한 국내·외 연구 동향을 살펴보면, 대부분의 연구에서 분리막에 TiO₂ 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 탁질의 효율적인 제거를 목적으로 관형세라믹 정밀여과막과 용존유기물을 모사한 휴믹물질 제거를 위한 광촉매를 하나의 모듈형태로 구성하여, 고도정수처리를 목적으로 사용하였다. 휴믹산과 카올린의 농도가 일정한 조건에서 질소 역세척 주기(filtration period, FT)와 시간(back-flusing time, BT)을 변화시키면서 막오염과 처리효율에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한, 본 연구팀에서 한외여과막과 광촉매 코팅 PP 구를 사용하여 물역세척 조건의 영향을 고찰한 결과[18]과 비교하였다.

2. 이 론

잘 알려진 직렬 여과저항 모델(Resistance-in-series model)[19]을 사용하여, 실험 결과로부터 압력차를 추진력으로 하는 막분리 공정에서 발생하는 여과저항과 투과선속 (J)을 계산하였다.

$$J = \frac{\Delta P}{R_m + R_b + R_f} \quad (1)$$

여기서, ΔP는 막간압력차, R_m은 막 자체의 고유저항, R_b는 경계층에 의한 저항, R_f는 막오염에 의한 저항이다.

순수 (Pure water)를 대상으로 한 분리막의 경우에는,

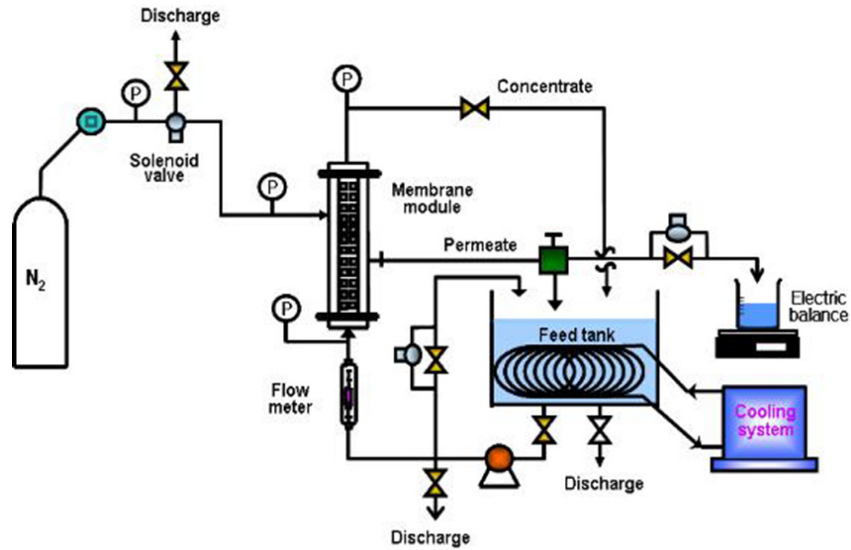


Fig. 1. Apparatus of advanced water treatment system using hybrid module of ceramic ultrafiltration and PES beads loaded with TiO₂ with periodic N₂ back-flushing[22].

R_b 와 R_f 는 존재하지 않으므로 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{\Delta P}{R_m} \quad (2)$$

순수의 투과유속 J 값을 식(2)에 대입하여 R_m 을 구하고 식(3)을 $R_b + R_f$ 에 대해 정리하면 다음과 같다.

$$R_b + R_f = \frac{\Delta P}{J} - R_m \quad (3)$$

식(3)을 이용하여 구한 $R_b + R_f$ 값을 시간에 대하여 도시한 후, 여과 초기의 시간에 대하여 그 값이 선형적으로 증가하는 구간에서 최적 직선식을 구하였다. 구한 직선식을 연장하여 $t = 0$ ($R_f = 0$)에서의 값이 R_b 가 된다. 이렇게 구한 R_b 를 $R_b + R_f$ 에서 빼주면 시간 변화에 따른 R_f 를 구할 수 있었다.

3. 재료 및 방법

3.1. 재료 및 장치

3.1.1. 실험재료

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 평균 기공크기는 0.1 μm 이고, 유효막면적은 63.1 cm^2 이다[20].

본 연구에서 사용한 광촉매는 이탈리아의 E. Drioli 연구팀[21]에서 이산화티타늄(TiO₂) 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)를 막 모듈 외부에 두 개 설치하였다.

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[22,23].

3.1.2. 실험장치

Fig. 1과 같은 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 닫힘 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[22].

3.2. 운전조건

관형 세라믹 정밀여과와 TiO₂ 광촉매 첨가 PES 구의 혼성공정에서 최적운전조건을 알아보기 위해 TiO₂ 광촉매 구의 농도를 40 g/L, 모사용액은 카올린 농도를 30 mg/L, 휴믹산의 농도를 10 mg/L로 일정하게 유지하고, 질소 역세척 주기(FT)를 변화시키면서 최적운전조건에 대하여 알아보았다. 또한, 질소 역세척 시간(BT)에 변화를 주어 최적운전조건을 고찰하였다. 각 조건에서 180분 여과하는 동안 막오염에 의한 저항(R_f) 및 투과선속(J), 무차원화한 투과선속(J/J₀), 총여과부피(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 ± 1.0°C, 질소 역세척 주기(FT, filtration time)는 10분, 질소 역세척 시간(back-flushing time, BT)은 10초로 일정하게 하였다. 단 FT의 영향 실험에서는 질소 역세척 주기를 6, 8, 10, 12, 14, 20분으로 변화시키면서 FT의 영향을 알아보았다.

3.3. 막세척 및 수질분석

각각의 조건에서 실험이 끝난 뒤에는 공급탱크의 원

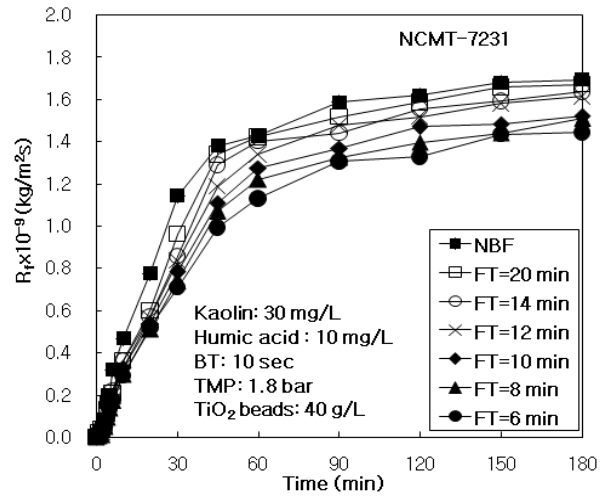


Fig. 2. Effect of N₂ back-flushing period on resistance of membrane fouling in the hybrid process of tubular ceramic MF and PES beads loaded with TiO₂ photocatalyst.

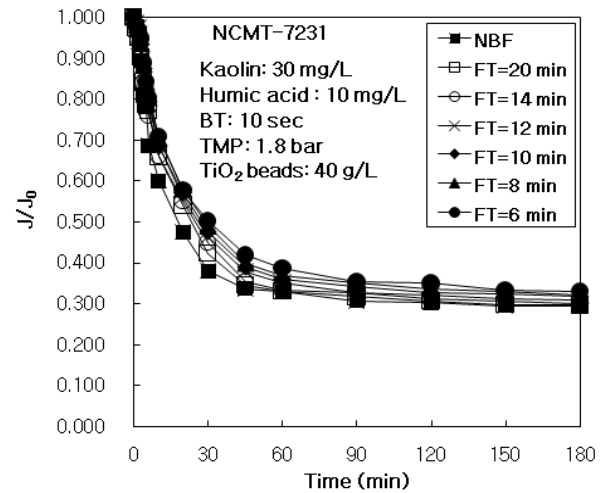


Fig. 3. Effect of N₂ back-flushing period on dimensionless permeate flux in the hybrid process of tubular ceramic MF and PES beads loaded with TiO₂ photocatalyst.

수를 배수한 다음, 5 L의 1차 증류수를 넣고 약 15분 동안 증류수를 순환시킴과 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 행궤 주었다. 새로운 운전 조건에서 실험하기 전에 막을 모듈에 설치하고, 1차 증류수로 운전하면서 투과량을 측정하여 초기 투과부피의 ± 5% 범위 이내로 회복되었는지 확인한 후 다음

Table 1. Effect of N₂ Back-flushing Period on Filtration Factors for Hybrid Process of Microfiltration (NCMT-7231) and PES Beads Loaded with TiO₂ Photocatalyst (BT 10 sec)

FT (min)	NBF*	20	14	12	10	8	6
R _m × 10 ⁻⁹ (kg/m ² s)	0.698	0.701	0.697	0.700	0.700	0.700	0.696
R _b × 10 ⁻⁹ (kg/m ² s)	0.003	0.002	0.003	0.010	0.010	0.010	0.016
R _{f,180} × 10 ⁻⁹ (kg/m ² s)	1.695	1.673	1.635	1.613	1.522	1.509	1.443
J ₀ (L/m ² hr)	907	904	907	894	893	894	892
J ₁₈₀ (L/m ² hr)	265	268	272	272	284	286	373
J ₁₈₀ /J ₀	0.292	0.296	0.300	0.308	0.318	0.320	0.330
V _T (L)	6.12	6.29	6.42	6.43	6.64	6.78	6.85

* No back-flushing

실험을 진행하였다[24].

혼성모듈을 통한 탁도 및 용존유기물의 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 UV₂₅₄ 흡광도는 UV spectrophotometer (GENESYS 10 UV, Thermo, U.S.A)를 이용하여 측정하였다[25].

4. 결과 및 토의

4.1. 질소 역세척 주기(FT)의 영향

최적운전조건을 알아보기 위하여, 모사용액은 카울린과 휴믹산의 농도를 각각 30 mg/L와 10 mg/L로 유지시키고, TiO₂ 광촉매 구의 농도를 40 g/L로, BT를 10초로 고정하였다. 역세척 주기(FT)는 NBF, 6, 8, 10, 12, 14, 20분으로 변화를 주어 본 연구를 진행하였다. Fig. 2와 Fig. 3에 FT 변화에 따른 막오염에 의한 저항(R_f)과 무차원화한 투과선속(J/J₀)을 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 180분 운전하는 동안 질소 역세척 주기가 감소함에 따라 R_f 값이 감소하였고, J는 증가하였다. 본 연구팀에서 보고한 논문[26]에서 언급한 바와 같이, 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.

FT가 가장 짧은 6분일 때 1.443 × 10⁹ kg/m²s로 가장 적은 R_f 값이 나타났으며, J는 가장 높게 유지되었다.

반대로 역세척이 진행되지 않은 NBF에서 막오염의 급격한 증가로 최대 R_f와 최소의 J를 나타내었다. 이러한 결과는 FT가 짧을수록, 즉 역세척이 자주 시행될수록, 분리막 표면에서 일어나는 카울린과 휴믹물질의 케이크(cake) 누적현상을 완화시키고 탈착시켜 막오염을 감소시킨 것으로 판단된다.

Table 1에서 보는 바와 같이, FT가 짧아질수록 R_{f,180} 값이 감소하였으며, 이와는 반대로 J₁₈₀과 총여과부피(V_T)는 증가하는 경향을 보였다. FT가 6분일 때 J₁₈₀ 값은 373 L/m²hr, V_T 값은 6.85 L로 가장 높은 투과량과 여과부피를 나타내었다. R_{f,180} 값과 J₁₈₀, V_T 측면에서 볼 때, 본 실험에서 최적의 운전조건은 FT 6분으로 역세척을 자주 수행하는 것이 적합하다고 판단된다.

Table 2와 Table 3에 질소 역세척 시 탁도 및 용존유기물의 수질분석을 통하여 FT 변화에 따라 정리하였다. Table 2를 보면, 공급수의 평균 탁도는 35.5~37.1 NTU 이었으며, 처리수의 평균 탁도는 0.904~1.473 NTU로 탁도의 처리효율은 역세척이 수행되지 않은 NBF 조건에서 98.1%로 가장 높은 처리효율이 나타났다. 이 결과는 급격한 막오염의 진행으로 탁도 물질의 제거효율이 높아졌기 때문인 것으로 판단된다. 그러나, NBF를 제외한 FT 6, 8, 10, 12, 14, 20분을 보면, FT가 짧아질수록 역세척이 자주 수행되어 광촉매 표면의 세척이 효과적으로 일어나, 광촉매에 의한 흡착이 증가하여 높은 처리효율을 나타냈다. 그러나 FT가 20분에서 6분으로 감소할 때 탁도 처리효율의 증가폭은 2.1%로 크지 않았다. 또한, UV₂₅₄ 흡광도를 분석한 결과, 공급수의 처리효율은 0.251~0.267 cm⁻¹로 나타났고, 처리수의 평균 처리효율은 0.051~0.075 cm⁻¹를 보였으며, 유기물

Table 2. Water Quality and Treatment Efficiency of Turbidity in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO₂ Photocatalyst for Effect of N₂ Back-flushing Period (BT 10 sec)

Experimental condition			Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	FT (min)	Feed water		Treated water		
			Range	Average	Range	Average	
30	10	NBF*	35.7~37.4	36.7	0.664~0.821	0.702	98.1
		20	35.3~36.7	36.0	1.601~1.716	1.646	95.4
		14	36.5~37.5	37.1	1.411~1.524	1.473	96.0
		12	36.5~37.4	36.9	1.324~1.507	1.447	96.1
		10	36.8~37.2	37.1	0.945~1.348	1.171	96.8
		8	36.8~37.4	37.2	0.901~1.125	1.029	97.2
		6	34.3~36.7	35.5	0.897~0.934	0.904	97.5

* No back-flushing

Table 3. Water Quality and Treatment Efficiency of UV₂₅₄ Absorbance in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO₂ Photocatalyst for Effect of N₂ Back-flushing Period (BT 10 sec)

Experimental condition			UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	FT (min)	Feed water		Treated water		
			Range	Average	Range	Average	
30	10	NBF*	0.252~0.267	0.260	0.041~0.059	0.049	81.0
		20	0.253~0.264	0.258	0.066~0.083	0.075	70.8
		14	0.259~0.274	0.267	0.067~0.081	0.074	72.2
		12	0.244~0.257	0.251	0.053~0.067	0.062	75.2
		10	0.254~0.266	0.260	0.051~0.061	0.056	78.5
		8	0.254~0.263	0.258	0.048~0.054	0.051	80.2
		6	0.251~0.271	0.262	0.049~0.057	0.051	80.6

* No back-flushing

의 처리효율 역시 NBF인 조건에서 81.0%로 가장 높은 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 급격한 막오염으로 정밀여과막의 기공을 더 작게 만들어 용존유기물의 처리효율이 높아진 것으로 판단된다. 한편, 탁도물질의 제거율과 동일하게 용존유기물의 제거에서도 FT가 20분에서 6분으로 감소할 때 유기물의 제거효율은 9.8% 증가하였다. 이것은 질소 역세척 주기가 짧아질수록 광촉매 표면의 세척이 효과적으로 일어나 유기물의 흡착 및 광산화가 증가하였기 때문으로 판단된다. 이러한 결과를 본 연구팀에서 한외여과막과 광촉매 코팅 PP 구를 사용하여 물역세척 조건의 영향을 고찰한 결과[19]와 비교하여 보면, 정확히 일치하는 결과이다. 한편, 본 연

구와 동일한 정밀여과막과 광촉매 코팅 PP 구를 사용하여 물역세척 조건의 영향을 고찰한 결과[27]과 용존 유기물의 처리율은 81.0~89.6%로, 광촉매를 탑재한 PES 구를 사용한 본 연구결과의 용존유기물의 처리율 78.5~81.0% (FT 6~10분, NBF)보다 높은 값을 보였다. 따라서 본 정밀여과와 광촉매 혼성공정에서 PP 구가 PES 구 보다 용존유기물 제거에 효과적이라고 볼 수 있다.

4.2. 질소 역세척 시간(BT)의 영향

BT 변화에 따른 최적운전조건을 알아보기 위해 카올린과 휴믹산의 농도를 30 mg/L, 10 mg/L로 유지시킨 모사용액을 사용하여, TiO₂ 광촉매 코팅 구의 농도는

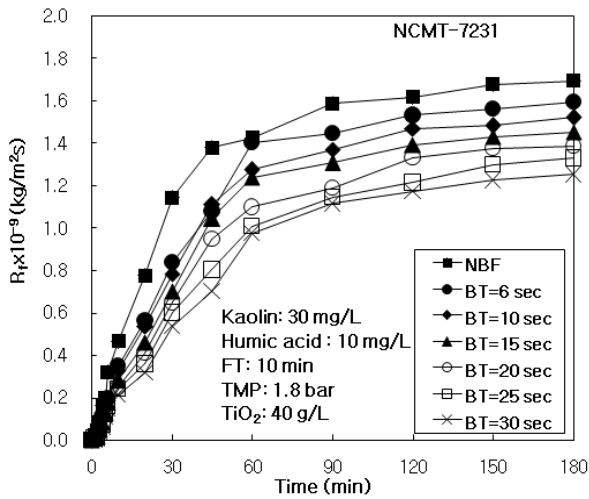


Fig. 4. Effect of N₂ back-flushing time on resistance of membrane fouling in the hybrid process of tubular ceramic MF and PES beads loaded with TiO₂ photocatalyst.

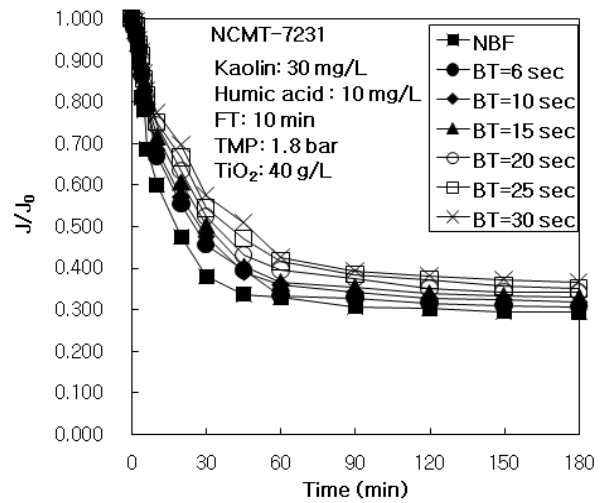


Fig. 5. Effect of N₂ back-flushing time on dimensionless permeate flux in the hybrid process of tubular ceramic MF and PES beads loaded with TiO₂ photocatalyst.

40 g/L, 질소역세척 주기(FT) 10분으로 고정시킨 조건에서 BT를 NBF, 6, 10, 15, 20, 25, 30초로 각각 변화시키면서 그 영향을 고찰하였다. Figs. 4와 5에 BT 변화에 따른 R_f와 J/J₀를 나타내었다. Figs. 4와 5에서 보는 바와 같이 질소 역세척이 진행되지 않은 NBF에서 가장 높은 R_f를 나타내었고, 질소 역세척을 수행한 나머지 조건에서는 BT가 가장 짧은 6초에서 최대의 R_f, 최소의 J 값을 보여 주었다. BT가 가장 긴 30초에서 R_f가 가장 낮게 유지 되었고 투과선속은 가장 높게 유지 되었다. 이러한 결과는 BT가 증가할수록 질소 역세척에 의해 막오염이 효과적으로 감소한 것으로 판단된다.

Table 4는 BT 변화에 따른 여과인자를 정리한 것으

로, BT가 길어질수록 R_{f,180}는 감소하고, J₁₈₀은 증가하여 결과적으로 BT 30초인 조건에서 7.61 L로 V_T가 가장 높게 유지되는 결과를 나타내었다.

Table 5와 Table 6은 BT 변화에 따른 탁도 및 유기물의 공급수와 처리수의 처리효율을 나타낸 수질분석 결과이다. Table 5를 보면 공급수의 평균 탁도는 35.8~37.1 NTU이었으며, 처리수의 평균 탁도는 0.541~1.546 NTU로 나타났다. NBF인 조건에서 급격한 막오염의 증가로 생긴 케이크층의 발생으로, 탁도의 처리효율이 BT 6, 10, 15, 20초 조건의 처리효율 보다 높게 나타났다. 하지만 BT를 가장 길게 수행한 BT 30초에서 최대 탁도 처리효율을 나타내었는데, BT가 6초에서 30초로 증가

Table 4. Effect of N₂ Back-flushing Period on Filtration Factors for Hybrid Process of Microfiltration (NCMT-7231) and PES Beads Loaded with TiO₂ Photocatalyst (FT 10 min)

BT (sec)	NBF*	6	10	15	20	25	30
R _m × 10 ⁻⁹ (kg/m ² s)	0.698	0.698	0.700	0.700	0.700	0.701	0.696
R _b × 10 ⁻⁹ (kg/m ² s)	0.003	0.004	0.010	0.010	0.014	0.013	0.027
R _{f,180} × 10 ⁻⁹ (kg/m ² s)	1.695	1.597	1.52	1.452	1.386	1.331	1.253
J ₀ (L/m ² hr)	907	905	893	895	889	889	878
J ₁₈₀ (L/m ² hr)	265	276	284	294	302	311	321
J ₁₈₀ /J ₀	0.292	0.305	0.318	0.328	0.340	0.349	0.366
V _T (L)	6.12	6.48	6.64	6.87	7.13	7.42	7.61

* No back-flushing

Table 5. Water Quality and Treatment Efficiency of Turbidity in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO₂ Photocatalyst for Effect of N₂ Back-flushing Time (FT 10 min)

Experimental condition			Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	BT (sec)	Feed water		Treated water		
			Range	Average	Range	Average	
30	10	NBF*	35.7~37.4	36.7	0.664~0.821	0.702	98.1
		6	35.7~36.5	36.1	1.492~1.663	1.546	95.9
		10	36.8~37.2	37.1	0.945~1.348	1.171	96.8
		15	35.3~36.6	35.8	0.953~1.103	1.018	97.2
		20	36.1~36.8	36.4	0.763~0.839	0.804	97.8
		25	36.3~36.7	36.5	0.615~0.702	0.668	98.2
		30	36.2~37.1	36.6	0.427~0.617	0.541	98.5

* No back-flushing

Table 6. Water Quality and Treatment Efficiency of UV₂₅₄ Absorbance in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO₂ Photocatalyst for Effect of N₂ Back-flushing Time (FT 10 min)

Experimental condition			UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	BT (sec)	Feed water		Treated water		
			Range	Average	Range	Average	
30	10	NBF*	0.252~0.267	0.260	0.041~0.059	0.049	81.0
		6	0.253~0.271	0.262	0.061~0.072	0.065	75.1
		10	0.254~0.266	0.260	0.051~0.061	0.056	78.5
		15	0.251~0.266	0.258	0.041~0.056	0.050	80.5
		20	0.258~0.271	0.264	0.038~0.053	0.045	83.0
		25	0.252~0.261	0.257	0.032~0.046	0.040	84.4
		30	0.257~0.269	0.263	0.034~0.041	0.037	85.8

* No back-flushing

함에 따라 탁도 처리효율의 증가폭은 2.6%로 FT 변화 실험의 2.1%보다 다소 큰 값이다. 이러한 결과는 BT를 길게 수행할수록 광촉매 표면의 세척이 효과적이어서, 광촉매의 흡착이 증가하여 탁도물질의 처리효율을 높인 것으로 판단된다. Table 6에서 보는 바와 같이, 공급수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.257~0.264 cm⁻¹, 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.037~0.065 cm⁻¹의 범위로 나타났다. 탁도의 처리효율과 비슷하게 NBF에서 처리효율이 높게 나타났지만, 결과적으로는 BT가 길어질수록 용존유기물의 처리효율이 증가하는 결과를 보였다. 또한 BT가 6초에서 30로 증가함에 따라 용존유기물의 처리효율은 10.7% 증가하여, FT 변화 실험의 9.8% 보다

다소 크게 증가하였다. 이러한 결과는 질소역세척이 오래 수행되어 광촉매 표면의 세척이 효과적으로 일어나 유기물의 흡착 및 광산화가 증가하였기 때문으로 판단된다. 이번 BT 변화 실험에 대한 결과 역시 본 연구팀에서 한외여과막과 광촉매 코팅 PP 구를 사용하여 물 역세척 조건의 영향을 고찰한 결과[19]와 비교하여 보면, NBF 조건에서 탁도 및 유기물의 제거효율이 최대 값을 보인 것을 제외하고 유사한 것이다.

FT 및 BT 변화 실험결과를 종합하여 보면, 본 연구의 실험 범위에서 탁도 및 용존유기물의 처리효율이 최대이고 막오염이 최소화되어 투과선속이 최대로 유지되어 총여과부피가 최대인 최적 질소 역세척 조건은

FT 10분에 BT 30초로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 고탁도 원수의 고도정수처리를 위하여 탁질 제거를 위한 관형 세라믹 정밀여과와 용존유기물 제거를 위한 이산화티타늄 광촉매를 탑재한 PES 구를 하나의 막 모듈로 구성하여, 카올린과 휴믹물질로 구성된 모사용액을 대상으로 질소 역세척 주기 및 시간에 따른 막여과 특성 및 처리효율을 알아본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 질소 역세척 주기가 짧아질수록 막오염은 감소하였으며, 이러한 영향으로 투과선속과 총여과부피는 증가하였다. 따라서 본 실험에서 최적의 질소 역세척 주기는 6분으로, 역세척을 자주 수행하는 것이 막오염을 감소시키고 투과선속을 높게 유지시키는데 효과적임을 알 수 있었다. 또한, 급격한 막오염으로 인해 탁도 및 휴믹산의 처리효율이 NBF에서 가장 높게 나타났다. 그러나 질소 역세척 주기가 짧을수록 탁도 및 유기물의 처리효율이 증가하였는데, 그 원인은 광촉매 표면의 세척이 효과적으로 일어나, 광촉매에 의한 탁도 물질의 흡착 및 용존유기물의 흡착 및 광산화가 증가하였기 때문이다.

2) 질소 역세척 시간이 길어질수록 막오염은 감소하였고 투과선속은 증가하여 결과적으로 총여과부피가 증가하였다. 본 실험에서의 최적 질소 역세척 시간은 BT 30초로, 역세척을 오래 수행할수록 막오염을 감소시키고 투과선속을 높이는 결과를 나타내었다. 또한, NBF에서 탁도 및 용존유기물의 처리효율이 두 번째로 높게 나타났지만, BT가 길어질수록 탁도 및 용존유기물의 처리효율이 증가하였다. 이러한 결과의 원인 역시 질소 역세척 시간이 길수록 광촉매 표면이 효과적으로 세척되었기 때문인 것으로 판단된다.

3) 본 연구의 실험 범위에서 탁도 및 용존유기물의 처리효율이 최대이고 막오염이 최소화되어 투과선속이 최대로 유지되어 총여과부피가 최대인 최적 질소 역세척 조건은 FT 10분에 BT 30초로 판단된다.

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. I. R. Bellobono, B. Barni, and 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).
10. 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).
11. 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).
 12. 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).
 13. J. Kleine, K. V. Peinemann, C. Schuster, and H. J. Warnecke, "Multifunctional system for treatment of wastewaters from adhesive-producing industries : separation of solids and oxidation of dissolved pollutants using doted microfiltration membranes", *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1661 (2002).
 14. K. Karakulski, W. A. Morawski, and J. Grzechulska, "Purification of bilge water by hybrid ultrafiltration and photocatalytic process", *Sep. Pur. Tech.*, **14**, 163 (1998).
 15. W. Xi and S.U. Geissen, "Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration", *Wat. Res.*, **35**, 1256 (2001).
 16. 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).
 17. 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).
 18. S. C. Gao 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).
 19. M. Cheryan, "Ultrafiltration handbook", pp. 89-93, Technomic Pub. Co., Pennsylvania (1984).
 20. 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).
 21. 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).
 22. 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).
 23. 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).
 24. 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).
 25. 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).
 26. J. Y. Park and J. S. Han, "Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic ultrafiltration and photocatalyst : 3. effect of organic matters at N₂ back-flushing", *Membrane Journal*, **22**, 171 (2012).
 27. 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).