

산화철 나노입자 부착 반응성 세라믹 멤브레인의 막 오염 제어 Reactive Ceramic Membrane Incorporated with Iron Oxide Nanoparticle for Fouling Control

박호식 · 최희철[†]

Hosik Park · Heechul Choi[†]

광주과학기술원 환경공학부

School of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology

(2013년 1월 24일 접수, 2013년 2월 21일 채택)

Abstract : Hybrid ceramic membrane (HCM) processes that combined ozonation with a ceramic membrane (CM) or a reactive ceramic membrane (RM), an iron oxide nanoparticles (IONs) incorporated-CM were investigated for membrane fouling control. Alumina disc type microfiltration and ultrafiltration membranes doped with IONs by sintering method were tested under varying mass fraction of IONs. Scanning electron microscope (SEM) images showed that IONs were well-doped on the CM surface and doped IONs were approximately 50 nm in size. Change in the pure water permeability of RM was negligible compared to that of CM. These results indicate that IONs incorporation onto CM had little effect on CM performance in terms of the flux. Natural organic matter (NOM) fouling and fouling recovery patterns during HCM processes confirmed that the RM-ozonation process enhanced the destruction of NOM and reduced the extent of fouling more than the CM-ozonation process by hydroxyl radical formation in the presence of IONs on RM. In addition, analyses of NOM in the feed water and the permeate showed that the efficiency of membrane fouling control results from the NOM degradation during HCM processes; leading to removal and transformation of relatively high contents of aromatic, high molecular weight and hydrophobic NOM fractions.

Key Words : Ceramic Membrane, Iron Oxide Nanoparticles, Natural Organic Matter, Ozonation, Fouling Control

요약 : 본 연구에서는 고급산화공정에서 촉매제로 사용되는 산화철 나노입자를 세라믹 멤브레인 표면에 부착하여 오존 산화 공정과 연계 처리가 가능한 반응성 세라믹 멤브레인을 합성하고, 이를 이용한 하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템(일원화된 오존-멤브레인 시스템)을 통해 자연유기화합물에 의한 막 오염 제어 특성을 평가하였다. 디스크 형태의 알루미늄 정밀여과 및 한외여과 세라믹 멤브레인에 소결법을 사용하여 산화철 나노입자를 부착하였으며, 산화철 나노입자 양에 따른 반응성 세라믹 멤브레인의 특성을 분석하였다. 주사전자현미경(SEM) 분석을 통해 세라믹 멤브레인 표면 위에 산화철 나노입자 층이 형성되었음을 확인할 수 있었고, 부착된 산화철 나노입자의 크기는 대략 50 nm임을 확인할 수 있었다. 반응성 세라믹 멤브레인과 기존 세라믹 멤브레인의 막 투과 성능(Pure water permeability) 비교 실험 결과 큰 차이를 보이지 않았는데, 이는 반응성 세라믹 멤브레인 표면에 형성된 산화철 나노입자 층이 멤브레인의 투과 유량에 큰 영향을 끼치지 않음을 확인할 수 있었다. 하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템을 통한 자연유기화합물의 막 오염(Fouling) 및 막 오염 회복(Fouling recovery) 실험을 통해, 반응성 세라믹 멤브레인을 사용한 시스템이 산화철 나노입자와 오존과의 반응을 통해 생성된 수산화라디칼이 보다 효율적으로 자연유기화합물을 분해하여 막 오염을 저감하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 원수와 처리수 내의 자연유기화합물 분석을 통해, 반응성 세라믹 멤브레인 시스템이 보다 효과적으로 자연유기화합물의 방향성 성분 감소, 고분자량 비율 감소, 소수성 성분 감소 등을 통해 막 오염을 제어함을 확인할 수 있었다.

주제어 : 세라믹 멤브레인, 산화철 나노입자, 자연유기화합물, 오존공정, 막오염 저감

1. 서론

현재, 수처리 기술 분야에서는 제조의 용이성, 분리성능, 처리효율 및 공정의 단순성 등 경제적/기술적 이유로 멤브레인 공정이 핵심 수처리 기술로 주목받고 있다. 최근 정밀여과(Microfiltration, MF)와 한외여과(Ultrafiltration, UF) 멤브레인이 적은 에너지 소비 및 다양한 종류의 오염물질을 처리 할 수 있다는 장점으로 인해 널리 이용되고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 멤브레인 공정에서의 자연유기화합물의 존재는 멤브레인의 막 오염(Fouling)을 유발하고, 또한 MF와 UF 멤브레인은 자연유기화합물의 제거효율이 낮기 때문에 이들의 상수 및 폐수처리에의 적용은 한

계점을 가지고 있다.¹⁻³⁾

이러한 한계점을 극복하기 위해 막 오염 메커니즘 규명, 오염물의 제거효율을 향상시키기 위한 연구 등이 진행되고 있으며, 멤브레인 성능에 영향을 미치는 주요 인자는 원수 특성, 멤브레인 형태, 운전조건 등인 것으로 보고되고 있다.^{4,5)} 최근에는 유기 멤브레인 공정에 오존을 접목함으로써 막 오염을 저감시키고자 하는 연구가 보고되었으나, 오존의 강력한 산화력에 따른 유기 멤브레인의 손상 및 구조 변화 등의 문제점이 있는 것으로 나타났다.^{6,7)} 이러한 유기 멤브레인의 변형은 결국 운전비용 증가, 성능 감소 등을 초래하기 때문에 이의 대안으로 최근 세라믹 멤브레인과 고급산화 공정(예: 광촉매 공정, 촉매 오존 산화 공정)을 접목하여 막

[†] Corresponding author E-mail: hcchoi@gist.ac.kr Tel: 062-715-2441 Fax: 062-715-2441

오염을 저감시키고자 하는 연구가 보고되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 이는 멤브레인 시스템 내에서 고급산화공정을 통해 생성된 강력한 산화제인 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)을 통해 막 오염 유발 물질을 효과적으로 분해시켜 막 오염을 제어하는 원리인데, 세라믹 멤브레인은 화학적 내구성이 우수하여 멤브레인의 손상 및 구조변화에 안정적이기 때문에, 고급산화공정 접목에 따른 문제점을 해결할 수 있다. 또한 세라믹 멤브레인과 고급산화공정의 접목을 위해서는 촉매제 역할을 하는 소재가 복합 시스템 내에 존재해야 하며, 이들 촉매제에 의한 멤브레인의 막 오염을 최소화하기 위해서는 이들을 고정시킬 필요가 있다. 이를 위해서 산화철을 활용할 수 있는데, 산화철은 촉매 오존 산화 공정에서 효과적인 촉매제로 알려져 있으며, 특히 최근에는 큰 비표면적 등의 장점을 통해 산화철 나노입자가 촉매 오존 산화 공정에서 활용성이 큰 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾

따라서 본 연구에서는 오존 산화공정에서 촉매제로의 활용성이 큰 산화철 나노입자를 세라믹 멤브레인 표면에 부착(반응성 세라믹 멤브레인)하고, 오존 산화 공정의 접목을 통해 오존 산화에 의한 화학적 처리 및 세라믹 멤브레인에 의한 물리적 처리를 동시에 기대할 수 있는 일원화된 하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템을 통해 자연유기화합물에 의해 발생하는 막 오염을 제어하는 연구를 수행하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 자연유기화합물 및 세라믹 멤브레인

본 연구에서는 Suwannee River NOM (SRNOM, International Humic Substance Society (IHSS))를 대상 자연유기화합물로 사용하였으며, 분말 형태의 SRNOM을 증류수(18.2 M Ω cm, 25 $^{\circ}$ C)에 녹여 80 mg/L의 표준용액을 만들어 실험에 사용하였고, 모든 용액은 0.45 μm 필터로 여과하여 사용하였으며 pH 는 7로 조절하였다. 사용된 원수의 용존유기탄소(DOC, Dissolved Organic Carbon)는 3.4 mg/L로 고정하여 사용하였다. MF 세라믹 멤브레인(MCM)과 UF 세라믹 멤브레인(UCM)의 경우, 평균 기공크기가 각각 200 nm, 5 nm (7,500 Da)인 디스크 형태의 알루미나 세라믹 멤브레인(Inopor, Germany)을 사용하였다. 실험을 수행하기 전 모든 세라믹 멤브레인은 1%의 수산화나트륨 용액으로 55 $^{\circ}$ C에서 1시간, 이후 1%의 질산용액으로 55 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 세척한 후, 최종적으로 증류수로 세척하여 사용하였다.

2.2 반응성 세라믹 멤브레인 합성 및 특성 분석

반응성 세라믹 멤브레인을 합성하기 위해 전기화학적 방법¹²⁾으로 합성된 산화철 나노입자(IONs)를 사용하였다. 합성된 산화철 나노입자는 분산성 향상을 위해 증류수에 넣고 2시간 동안 초음파(Sonication) 처리하여 사용하였다. 이후 산화철 나노입자가 분산된 용액을 세라믹 멤브레인 표면에 균질하게 분산시키고 건조될 때까지 100 $^{\circ}$ C로 진공 건조 시

켰다. 이 과정은 원하는 양의 산화철 나노입자(0.28 mg-IONs/cm²-멤브레인, 0.56 mg-IONs/cm²-멤브레인)가 도포될 때까지 반복하였다. 이후 산화철 나노입자가 도포된 세라믹 멤브레인은 900 $^{\circ}$ C에서 5시간 동안 소결하여 반응성 세라믹 멤브레인을 합성하였다. 합성된 반응성 세라믹 멤브레인 표면에 산화철 나노입자 층이 형성되었는지를 확인하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 분석을 수행하였으며, 반응성 세라믹 멤브레인과 기존 세라믹 멤브레인의 특성을 비교 평가하기 위해 증류수(18.2 M Ω cm, 25 $^{\circ}$ C)를 이용하여 막 투과 성능(Pure Water Permeability)을 측정하였다.

2.3. 막 오염 및 막 오염 회복 특성

하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템 내에서의 자연유기화합물에 의한 막 투과 성능 변화를 살펴보기 위해 SRNOM으로 준비한 인공수(3.4 mg/L)를 원수로 사용하여 실험을 수행하였다. 각각의 반응성 세라믹 멤브레인과 기존의 세라믹 멤브레인을 평판형 멤브레인 반응기 셀(3 cm \times 6 cm)에 장착한 후, Cross flow 여과방식으로 실험을 수행하였으며, 시스템의 온도는 20 \pm 1 $^{\circ}$ C, 정압여과압력은 80 Kpa (0.8 bar), 유입 유량(Feed water flow rate)은 0.02 L/min으로 고정하여 실험을 수행하였다. 동시에 시스템내에 10 g/m³의 가스상 오존을 연속적으로 주입시키면서 시스템을 운전하였다. 모든 실험 전에는 증류수로 시스템을 안정화 시켰으며, 일정한 시간 간격으로 막 투과 성능을 측정하여 자연유기화합물로 인한 막 오염에 따른 막 투과 성능 변화를 측정하였고, 동시에 원수 및 처리수 내의 자연유기화합물의 특성 분석을 수행하였다. 하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템의 장치 구성은 Fig. 1과 같다.

또한 자연유기화합물에 의한 막 오염 이후, 가스상 오존 공급에 따른 막 투과 성능 회복 실험을 위해, 800분 동안 SRNOM 인공 원수(3.4 mg/L)로 반응성 세라믹 멤브레인과 기존 세라믹 멤브레인에 막 오염을 시키고, 이후 시스템 내에 10 g/m³의 가스상 오존과 증류수를 주입(온도: 20 \pm 1 $^{\circ}$ C,

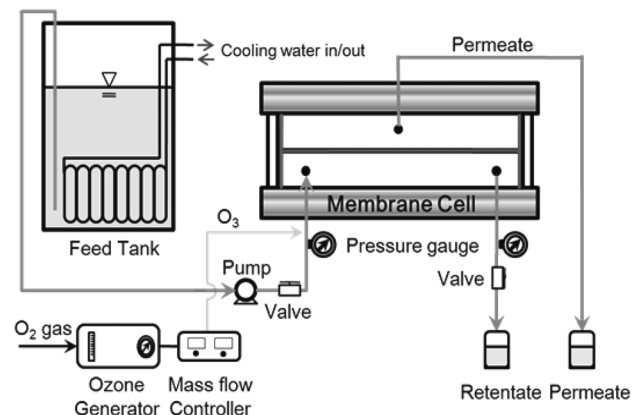


Fig. 1. Schematic of the hybrid ceramic membrane system unit (Cross-flow membrane filtration).

정압여과압력: 80 Kpa (0.8 bar), 유입유량: 0.02 L/min) 시키면서 하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템의 막 오염 회복 특성 실험을 수행하였다.

2.4. 처리 전 · 후의 자연유기화합물의 특성 분석

반응성 세라믹 멤브레인과 기존 세라믹 멤브레인을 이용한 하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템 처리 전 · 후의 자연유기화합물의 특성 분석은 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC), UV₂₅₄, SUVA (Specific Ultraviolet Absorbance), 자연유기화합물 분획(Fractionation), 자연유기화합물 분자량 분포(Size distribution) 분석 등을 통해 수행하였다. DOC 및 UV₂₅₄는 각각 총유기탄소측정기(Seivers-820, USA)와 자외선-가시광선 분광광도계(UV-160A UV/Visible Spectrometer, Japan)를 통해 분석하였다. SUVA 값은 특정 자외선 흡광도(254 nm)와 DOC 농도의 비율로 환산하여 하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템에 따른 자연유기화합물의 특성 변화를 비교 · 평가하였다. 자연유기화합물 분획 실험의 경우, XAD-8, XAD-4 수지를 이용하여 친수성, 소수성 및 반친수성 유기탄소 농도를 측정하였다. 또한 자연유기화합물 분자량 분포의 경우, HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography)를 통해 측정하였는데, 이동상 용액(Mobile Phase Solution)은 2.4 mM Na₂H₂PO₄ + 1.6 mM Na₂HPO₄로 구성된 완충용액과 96 mM NaCl 혼합용액을 사용하였으며, 칼럼은 WATERS 사의 Protein Pak 125를 사용하였다. 또한 pH는 6.8, 유속은 0.7 mL/min로 고정하여 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응성 세라믹 멤브레인의 특성분석

본 연구를 수행하기 위한 반응성 세라믹 멤브레인을 합성하기 위해 산화철 나노입자를 세라믹 멤브레인 표면에 부착시켰다. 산화철 나노입자가 세라믹 멤브레인 표면에 안정적으로 부착되었는지 여부를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM) 분석을 수행하였다. Fig. 2에서 보는바와 같이 기존 세라믹 멤브레인 표면에 크기가 약 50~100 nm의 산화철 나

노입자가 세라믹 멤브레인 표면에 균질하게 분포한 층이 형성되었음을 확인할 수 있었는데, 이는 소결과정 중 고체 확산 과정(Solid state diffusion process)¹³⁾에 의해 산화철 나노입자 층이 세라믹 멤브레인 표면에 형성된 것으로 판단된다. 또한 반응성 세라믹 멤브레인 합성과정에서 900°C의 고온과정을 거치게 됨에 따라 산화철 나노입자가 서로 뭉치는 현상을 확인할 수 있었다. 또한 산화철 나노입자를 세라믹 멤브레인 표면에 부착함에 따라 막 투과 성능의 변화 유무를 확인하는 실험을 증류수(18.2 MΩ cm, 25°C)를 사용하여 수행하였다. 산화철 나노입자가 부착되지 않은 세라믹 멤브레인, 0.28 mg-IONs/cm² (5 mg IONs)의 산화철 나노입자가 부착된 반응성 세라믹 멤브레인(MF 세라믹 멤브레인: 5-RMCM, UF 세라믹 멤브레인: 5-RUCM), 0.56 mg-IONs/cm² (10 mg IONs)의 산화철 나노입자가 부착된 반응성 세라믹 멤브레인(MF 세라믹 멤브레인: 10-RMCM, UF 세라믹 멤브레인: 10-RUCM)의 막 투과 성능을 측정된 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 보는바와 같이 기존 MF 세라믹 멤브레인(MCM)의 경우, 평균 180 L/m²·bar·hr의 막 투과 성능을 보였으며, 5-RMCM과 10-RMCM은 각각 179 L/m²·bar·hr, 178 L/m²·bar·hr의 막 투과 성능을 나타냈다. 또한 UF 세라믹 멤브레인(UCM)의 경우, 기존의 세라믹 멤브레인은 평균 55 L/m²·bar·hr의 막 투과 성능을 보였으며,

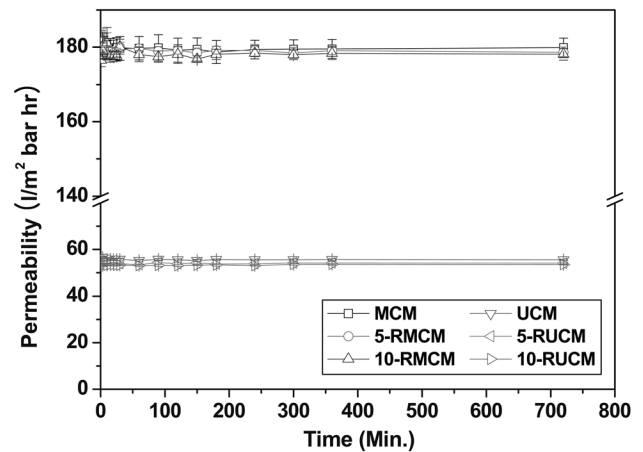


Fig. 3. Comparison of ceramic membrane and reactive ceramic membrane for pure water permeability.

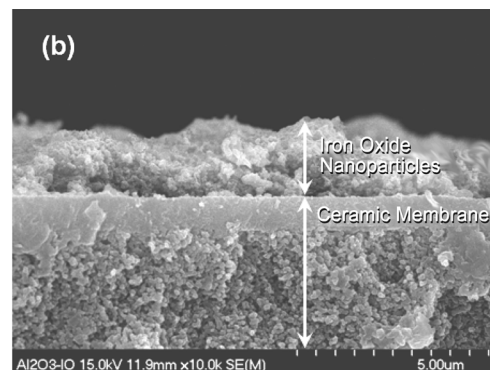
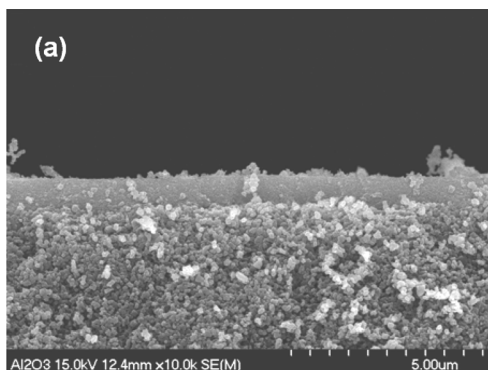


Fig. 2. SEM images of (a) UCM and (B) 10-RUCM.

5-RUCM과 10-RUCM은 각각 54 L/m²·bar·hr, 53 L/m²·bar·hr의 막 투과 성능을 나타냈다. 위의 결과에서 보듯이와 같이 산화철 나노입자의 부착에 따른 반응성 세라믹 멤브레인의 막 투과 성능에는 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 자연유기화합물에 의한 막 오염 특성

하이브리드 시스템의 막 투과 성능 변화를 비교·평가하기 위한 실험을 위해 대조군으로는 가스상 오존을 공급하지 않은 경우, 실험군으로는 가스상 오존을 공급한 경우로 나누어 연구를 수행하였다. MF 세라믹 멤브레인(MCM)의 경우, Fig. 4(a)에서 보듯이와 같이, MCM과 10-RMCM을 사용한 하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템 모두에서 자연유기화합물의 막 오염에 따른 막 투과 성능이 시스템 운전 시간 동안 크게 변화하지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 MCM 자체의 공극(200 nm)이 크기 때문에 주어진 시스템 운전조건에서 멤브레인 표면의 막 오염을 일으키지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 이는 처리수 내의 자연유기화합물 특성 분석을 통해서 확인할 수 있었는데 이는 원수와 처리수 내의 자연유기화합물 특성 분석 부분에서 구체적으로 설명하도록 한다. 또한 본 실험을 통해서 산화철 나노입자 층 형성에 따른 하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템 내에서의 촉매 오존 산화 반응에 따른 막 투과 성능 변화 특성에 대해 비교·평가할 수 없었다. 따라서 막 투과 성능 변화 특성 및 막 오염 회복 실험을 위해 10-RUCM을 이용하여 연구를 수행하였다.

UF 세라믹 멤브레인의 막 투과 성능 변화는 Fig. 4(b)에 나타내었다. Fig. 4(b)에서 보듯이와 같이, 가스상 오존을 공급하지 않은 UF 세라믹 멤브레인(UCM) 경우, 막 투과 성능이 자연유기화합물의 막 오염으로 인해 운전 시간 동안 초기 막 투과 성능 대비 30%가 감소한 것으로 나타났다. 그러나 가스상 오존을 지속적으로 공급한 하이브리드 시스템의 경우, 10-RUCM의 막 투과 성능이 15% 내외로 감소하여 자연유기화합물에 의한 막 오염이 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 10-RUCM을 사용하여 가스상 오존을 지속적으로 공급한 경우가, UCM을 이용하여 가스상 오존을 지속적으

로 공급한 시스템(막 투과 성능 감소: 25%)보다 막 투과 성능의 변화폭이 더 작았는데, 이는 가스상 오존이 공급된 하이브리드 시스템에서 세라믹 멤브레인의 표면에 부착된 산화철 나노입자 층과 오존과의 반응으로 인해 수산화라디칼(·OH)을 생성¹¹⁾하여 원수내의 자연유기화합물을 효과적으로 분해시켰기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 처리 전·후의 자연유기화합물의 특성 분석

3.3.1. DOC, UV₂₅₄ 및 SUVA

하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템 전·후의 자연유기화합물의 특성 변화를 통해, 이들 특성이 막 투과 성능에 미치는 영향을 고찰하였다. Table 1에는 원수 및 처리수의 DOC, UV₂₅₄, 및 SUVA 값을 나타내었다. MF 세라믹 멤브레인(MCM)을 이용한 하이브리드 시스템에서, DOC 값은 가스상 오존을 공급하지 않은 MCM, MCM-오존, 10-RMCM-오존의 경우, 각각 3.33 mg/L, 3.25 mg/L, 3.14 mg/L(원수: 3.44 mg/L)로 나타나 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 또한 UV₂₅₄의 경우, 가스상 오존을 공급하지 않은 경우는 큰 변화가 없었으나, MCM-오존, 10-RMCM-오존의 경우, 각각 0.133 cm⁻¹, 0.118 cm⁻¹(원수: 0.170 cm⁻¹)로 DOC 값 변화율보다 다소 큰 것으로 나타났다. DOC 값에서 보듯이와 같이, MF 세라믹 멤브레인은 큰 기공 크기 때문에, 자연유기화합물을 효과적으로 제거하지 못했으며, 이로 인해 멤

Table 1. DOC, UV₂₅₄, and SUVA values of SRNOM before and after hybrid ceramic membrane system using MF and UF ceramic membrane

	MF ceramic membrane			UF ceramic membrane		
	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	SUVA (L/mg·m)	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	SUVA (L/mg·m)
SRNOM	3.44	0.170	4.95	3.44	0.170	4.95
Ceramic membrane	3.33	0.158	4.74	2.51	0.121	4.80
Ceramic membrane+O ₃	3.25	0.133	4.09	3.05	0.075	2.47
Reactive ceramic membrane+O ₃	3.14	0.118	3.76	2.02	0.036	1.79

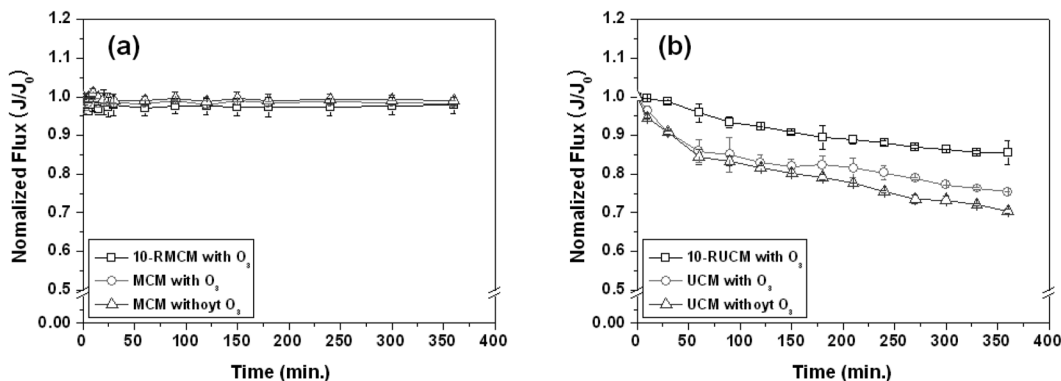


Fig. 4. Normalized flux decline during hybrid ceramic membrane system using (a) MF ceramic membrane and (b) UF ceramic membrane (DOC concentration of feed water: 3.44 mg/L).

브레인의 막 투과 성능 변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다. SUVA 값의 경우, 일반적으로 SUVA값이 4 L/mg·m 일 경우, 유기물의 특성이 비교적 소수성이며, 방향족 고분자 유기물로 구성되어 있음을 의미하고, 이 값이 2 L/mg·m 이하이면 유기물은 친수성이며, 저분자 유기물로 구성되어 있음을 의미¹⁴⁾하는데, 원수의 값은 4.95 L/mg·m의 값을 보이고 있어, 원수내의 자연유기화합물의 특성은 비교적 소수성이며, 방향족 고분자 유기 성분으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. MCM-오존 및 10-RMCM-오존 시스템의 경우, SUVA 값이 각각 4.09 L/mg·m, 3.76 L/mg·m으로 나타나, MF 세라믹 멤브레인을 사용한 하이브리드 시스템 내에서의 오존 공정 또는 촉매 오존 공정에 의해 자연유기화합물이 효과적으로 분해되지 않았음을 확인할 수 있었다.

UF 세라믹 멤브레인(UCM)을 사용한 하이브리드 시스템에서는 MF 세라믹 멤브레인의 경우와 달리, DOC, UV₂₅₄, SUVA 값(Table 1)이 크게 변화됨을 확인할 수 있었다. 가스상 오존을 공급하지 않고 UCM을 사용한 시스템에서의 DOC 값은 2.51 mg/L(원수: 3.44 mg/L)을 나타내고 있으며, UCM-오존 및 10-RUCM-오존을 사용한 하이브리드 시스템의 경우는 각각 3.05 mg/L와 2.02 mg/L의 값을 나타냈다. UCM-오존 시스템의 경우, 가스상 오존을 공급하지 않은 UCM의 경우보다 DOC 값이 크게 나타났는데, 이는 하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템 내에서 오존에 의해 소수성 특성을 가지며, 분자량이 큰 자연유기화합물이 분해되어, 멤브레인에 의해 분리되지 못하고 처리수로 이동하였기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 10-RUCM-오존 시스템의 경우는 DOC 값이 가장 작게 나타났는데, 이는 산화철 나노입자 층과 오존과의 반응을 통해 생성된 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)에 의한 자연유기화합물의 완전분해(Mineralization)가 일어났기 때문인 것으로 판단된다. 또한 SUVA 값을 통해 하이브리드 시스템의 막 오염 저감도 확인할 수 있었는데, 앞서 언급한 바와 같이, SUVA 값이 4 L/mg·m 이상일 경우 소수성 특성이 강한 자연유기화합물로 정의¹⁴⁾하는데, 이러한 소수성 특성이 강한 자연유기화합물은 그렇지 않은 자연유기화합물보다 더 큰 막 오염을 유발하게 되는데, Table 1에서 보는바와 같이 원수내의 자연유기화합물은 소수성 특성이 강하지만, 지속적으로 가스상 오존이 공급된 하이브리드 시스템으로 처리된 자연유기화합물은 SUVA 값이 2 L/mg·m 정도로 친수성 특성을 보이고 있다. 따라서 자연유기화합물 조성 중 소수성 부분이 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)에 의해 분해됨으로서 막 오염이 저감된 것으로 판단된다.

3.3.2. 자연유기화합물의 분획(Fractionation) 실험

MF 세라믹 멤브레인(MCM)을 이용한 하이브리드 시스템을 통해 생산된 처리수의 자연유기화합물의 분획(Fractionation) 실험 결과(Table 2), 오존(MCM-오존) 또는 촉매 오존 공정(10-RMCM-오존)에 의해 소수성 자연유기화합물이 일부 친수성 또는 반친수성 형태로 변화됨을 확인할 수 있었지만, 전체적인 자연유기화합물의 농도는 크게 변화하지 않아, MF 세라믹 멤브레인을 이용한 하이브리드 시스템을 통해서 자연유기화합물의 분해를 통한 막 오염 저감 효과를 명확히 확인할 수 없었다.

UF 세라믹 멤브레인(UCM)의 경우, Table 2에서 보는바와 같이 원수내 자연유기화합물은 소수성 비율(61%)이 높았지만, 하이브리드 시스템으로 처리된 자연유기화합물은 친수성 비율이 높게 나타났다. UCM-오존 시스템의 경우에는, 소수성 비율이 감소한 반면, 친수성 비율이 증가하였는데, 이는 자연유기화합물의 오존 산화에 따라 친수성 성분을 갖는 부산물(By-product)이 형성되고, 이 부산물이 멤브레인을 통과하여 처리수 내에 존재했기 때문으로 판단된다.^{2,15)} 이러한 결과는, 오존에 의한 자연유기화합물의 분해 특성으로 설명할 수 있는데, 일반적으로 오존은 소수성 자연유기화합물에 강한 반응성을 갖고 있으나, 친수성 자연유기화합물에는 매우 낮은 반응성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 따라서 UCM-오존 시스템의 경우, 오존에 의해 자연유기화합물 내의 소수성 성분이 친수성으로 성분으로 변환되었으나, 친수성 성분은 효과적으로 분해되지 못했기 때문에 처리수 내의 친수성 성분 비율이 증가한 것으로 판단된다. 그러나 10-RUCM-오존 시스템의 경우, 처리수 내의 자연유기화합물의 친수성 및 소수성 성분이 모두 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 하이브리드 시스템 내에서 생성된 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)이 자연유기화합물의 구성 성분과는 상관없이 비 선택적으로 모든 자연유기화합물 성분을 효과적으로 분해¹⁷⁾했기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 이러한 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)의 비 선택적 자연유기화합물의 분해가 산화철 나노입자가 부착된 세라믹 멤브레인의 막 오염을 효과적으로 저감시킨 것으로 판단된다.

3.3.3. 자연유기화합물의 분자량 분포

하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템을 통한 자연유기화합물의 분자량 분포 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 원수내의 자연유기화합물은 수백~수천 Da의 분자량 분포를 보이고 있

Table 2. Fractionation of SRNOM before and after hybrid ceramic membrane system using MF and UF ceramic membrane

	MF ceramic membrane			UF ceramic membrane		
	Hydrophilic (mg/L)	Hydrophobic (mg/L)	Transphilic (mg/L)	Hydrophilic (mg/L)	Hydrophobic (mg/L)	Transphilic (mg/L)
SRNOM	0.70	2.14	0.60	0.70	2.14	0.60
Ceramic membrane	0.69	2.04	0.60	0.70	1.21	0.60
Ceramic membrane + O ₃	0.95	1.44	0.86	1.34	0.81	0.90
Reactive ceramic membrane + O ₃	1.16	1.29	0.69	0.86	0.54	0.62

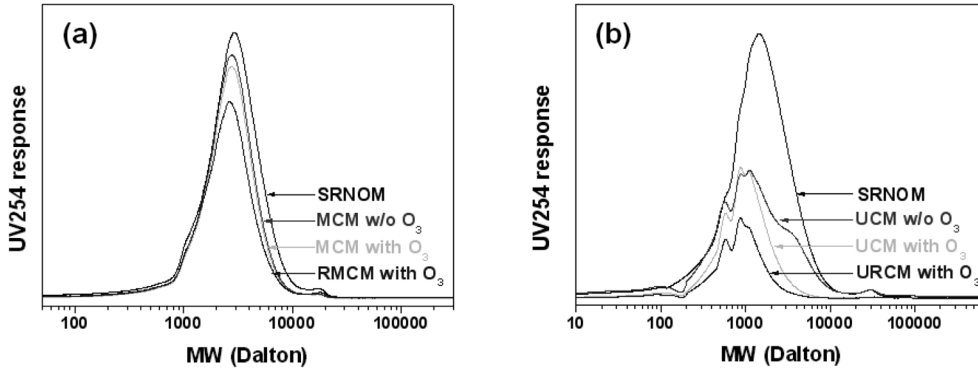


Fig. 5. Apparent Molecular Weight (AMW) distribution of SRNOM before and after hybrid ceramic membrane system using (a) MF ceramic membrane and (b) UF ceramic membrane.

었으며, 1,410 Da 부근에서 단일 피크를 형성함을 확인할 수 있었다(Fig. 5). MF 세라믹 멤브레인(MCM)의 경우, 고분자량 성분(High Molecular Weight Components)의 분율이 일부 감소한 것으로 나타났으나, 그 변화폭은 크지 않았다(Fig. 5(a)). 그러나 UF 세라믹 멤브레인(UCM)을 사용한 하이브리드 시스템에서는 원수내의 자연유기화합물의 분자량 분포와 처리수내의 분자량 분포가 큰 차이를 나타냈다(Fig. 5(b)). 특히 MCM-오존 시스템의 경우, 고분자량 성분에서는 다소 변화를 나타내었으나, 반면 1,000 Da 이하의 성분에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 오존이 큰 분자량의 자연유기화합물을 효과적으로 분해하는 반면 저분자량(1,000 Da 이하)의 자연유기화합물을 효과적으로 분해하지 못하기 때문인 것으로 판단된다.¹⁸⁾ 또한 오존에 의해 고분자량의 자연유기화합물이 저분자량의 자연유기화합물로 분해되고 이것이 자연유기화합물의 분자량 분포에 영향을 미쳤기 때문인 것으로 판단된다. 반면 10-RUCM-오존 시스템의 경우에는, 고분자량 성분 및 저분자량 성분 모두에서 큰 변화를 보였으며, 주 분자량도 1,000 Da 이하로 감소됨을 확인할 수 있었다. 이를 통해 10-RUCM을 사용한 하이브리드 시스템에서 생성된 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)이 고분자량 및 저분자량의 자연유기화합물을 효과적으로 분해시켜 반응성 세라믹 멤브레인의 막 오염이 저감됨을 확인할 수 있었다.¹⁹⁾

3.4. 간헐적 오존 주입에 따른 막 오염 회복 특성

하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템에서 막 오염 회복 특성을 고찰하기 위해 UF 세라믹 멤브레인(UCM)과 10-RUCM의 막 투과량(Permeate Flux) 변화를 비교·평가하였다. Fig. 6은 자연유기화합물에 의한 UCM과 10-RUCM의 막 투과량 변화 및 막 오염 이후 가스상 오존 공급에 따른 막 투과량 변화에 대해 보여주고 있다. UCM의 경우, 800분 운전 이후 막 투과량이 초기값보다 53%, 10-RUCM의 경우는 58%가 감소되었다. 10-RUCM의 경우가 UCM보다 막 투과량이 다소 크게 감소하였는데, 이는 10-RUCM 표면의 산화철 나노입자 층이 자연유기화합물을 흡착하게 되고, 이것이 10-RUCM의 막 투과량에 영향을 미쳤기 때문인 것으

로 판단된다. 산화철은 일반적으로 pH가 8보다 작을 경우 수중에서 양전하를 띄게 되고, 자연유기화합물은 수계에서 음전하를 띄고 있기 때문에 산화철은 자연유기화합물의 흡착능이 있는 것으로 알려져 있다.²⁰⁾ 막 오염 이후, 10 ppm의 가스상 오존과 증류수를 하이브리드 시스템에 지속적으로 공급한 결과, Fig. 6에서 보는바와 같이 10-RUCM의 경우 100분 이내에 초기 멤브레인 투과량의 98%까지 도달하였으며, UCM의 경우에는 초기 멤브레인 투과량의 70% 정도까지만 회복되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 10-RUCM을 사용한 하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템 내에서 촉매 오존 산화 반응에 의해 멤브레인 표면에 축적된 자연유기화합물을 효과적으로 분해하였기 때문인 것으로 판단된다. 일반적으로 오존에 의한 자연유기화합물 분해보다는 촉매 오존 산화 반응에 의해 생성된 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)과 같은 강력한 산화제가 자연유기화합물을 더 잘 분해하는 것으로 알려져 있어, 10-RUCM의 막 오염 회복률이 UCM 보다 우수했던 것으로 판단된다. 따라서 본 실험을 통해 지속적인 오존 공급을 통한 막 오염 저감은 물론, 간헐적인 오존 공급으로도 멤브레인 시스템의 막 오염을 저감 또는 회복시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

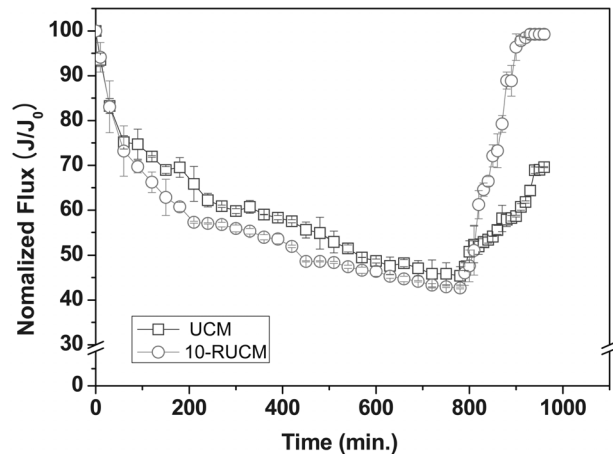


Fig. 6. Fouling and fouling recovery of hybrid ceramic membrane system using UF ceramic membrane and reactive UF ceramic membrane.

4. 결론

본 연구에서는, 소결법을 통해 산화철 나노입자를 세라믹 멤브레인 표면에 성공적으로 부착할 수 있었으며, 표면의 산화철 나노입자들은 기존 세라믹 멤브레인의 막 투과 성능에 큰 영향을 주지 않음을 확인하였다. MF 세라믹 멤브레인의 경우, 표면에 부착된 산화철 나노입자와 오존과의 반응을 통해 촉매 기능성은 확인할 수 있었으나, MF 세라믹 멤브레인의 공극크기로 인해 반응성 세라믹 멤브레인을 통한 자연유기화합물에 의한 막오염 저감 특성을 명확히 규명할 수 없었다. 반면 반응성 UF 세라믹 멤브레인의 경우, 연속 오존주입에 따라 시간에 따른 막 투과 성능을 개선할 수 있었으며, 간헐적인 오존 주입에 따른 막오염 회복 효율도 우수한 것으로 나타났는데, 이는 표면에 부착된 나노입자와 오존을 통한 촉매 오존 산화반응에 의해 생성된 수산화라디칼이 효과적으로 자연유기화합물을 분해했기 때문임을 확인하였다. 또한 본 연구에서 수행한 자연유기화합물의 특성 분석이 하이브리드 세라믹 멤브레인 시스템의 막오염 저감 및 막오염 회복을 설명할 수 있는 주요 인자임을 확인하였다.

사사

이 논문은 2013년도 광주과학기술원의 재원인 첨단산업기술포럼연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임.

KSEE

참고문헌

- Li, Q. and Elimelech, M. "Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration Membranes: Measurements and mechanisms," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(17), 4683~4693(2004).
- Cho, J., Amy, G. and Pellegrino, J. "Membrane filtration of natural organic matter: comparison of flux decline, NOM rejection, and foulants during filtration with three UF membranes," *Desalination*, **127**(3), 283~298(2000).
- Lee, S. and Lee, C.-H. "Microfiltration and Ultrafiltration As a pretreatment for nanofiltration of surface water," *Sep. Sci. Technol.*, **41**(1), 1~23(2006).
- Roorda, J. H., Wortel, N. C., van Dalen, R., "New process for treatment of organically fouled water: experiences with WWTP effluent," *Desalination*, **178**(1-3), 141~148(2005).
- Tchobanoglous, G., Darby, J., Bourgeois, K., McArdle, J., Genest, P. and Tylla, M., "Ultrafiltration as an advanced tertiary treatment process for municipal wastewater," *Desalination*, **119**(1-3), 315~321(1998).
- Oh, B. S., Jang, H. Y., Hwang, T. M. and Kang, J. W., "Role of ozone for reducing fouling due to pharmaceuticals in MF (microfiltration) process," *J. Membr. Sci.*, **289**(1-2), 178~186(2007).
- Shanbhag, P. V., Guha, A. K., Sirkar, K. K., "Membrane-based ozonation of organic compounds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(11), 4388-4398(1998).
- Huang, X., Leal, M. and Li, Q., "Degradation of natural organic matter by TiO₂ photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes," *Water Res.*, **42**(4-5), 1142~1150(2008).
- Karnik, B. S., Davies, S. H., Baumann, M. J. and Masten, S. J., "Fabrication of catalytic membranes for the treatment of drinking water using combined ozonation and ultrafiltration," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(19), 7656~7661(2005).
- Karnik, B. S., Davies, S. H. R., Chen, K. C., Jaglowski, D. R., Baumann, M. J. and Masten, S. J., "Effects of ozonation on the permeate flux of nanocrystalline ceramic membranes," *Water Res.*, **39**(4), 728~734(2005).
- Jung, H., Park, H., Kim, J., Lee, J. H., Hur, H. G., Myung, N. V. and Choi, H., "Preparation of biotic and abiotic iron oxide nanoparticles (IONPs) and their properties and applications in heterogeneous catalytic oxidation," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(13), 4741~4747(2007).
- Park, H., Ayala, P., Deshusses, M. A., Mulchandani, A., Choi, H. and Myung, N.V. "Electrodeposition of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles," *Chem. Eng. J.*, **139**(1), 208~212(2008).
- Ravi, K. R., Murugesan, A., Udhayabanu, V., Subramanian, R. and Murty, B. S., "Microstructure and mechanical property of Fe-Al₂O₃ nanocomposites synthesized by reactive milling followed by spark plasma sintering," *Mater. Sci. Forum.*, **710**, 291~296(2012).
- Tanju, K., Mark, A. S. and Ilke, E., "Survey of DOC and UV measurement practices : With implications for SUVA determination," *J. Am. Water Works Assoc.*, **94**(12), 68~80(2002).
- Her, N., Amy, G., Chung, J., Yoon, J. and Yoon, Y., "Characterizing dissolved organic matter and evaluating associated nanofiltration membrane fouling," *Chemosphere*, **70**(3), 495~502(2008).
- Park, J. S., Choi, H., Ahn, K. H. and Kang, J.-W., "Removal mechanism of natural organic matter and organic acid by ozone in the presence of goethite," *Ozone Sci. Eng.*, **26**(2), 141~151(2004).
- Haag, W. R. and Yao, C. C. D., "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(5), 1005~1013(1992).
- Kasprzyk-Hordern, B., Raczky-Stanislawiak, U., Swietlik, J. and Nawrocki, J., "Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina," *Appl. Catal. B*, **62**(3-4), 345~358(2006).
- Zhang, T., Lu, J., Ma, J. and Qiang, Z., "Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water," *Water Res.*, **42**(6-7), 1563~1570(2008).
- Gu, B., Schmitt J., Chen Z., Liang L. and McCarthy J. F. "Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 38-46(1994).