

## 관형 세라믹 정밀여과와 광촉매 첨가 PES 구의 혼성수처리에서 pH 및 포화산소, 역세척 매체의 영향

홍성택\* · 박진용\*\*\*,†

\*한림대학교 환경생명공학과, \*\*한림대학교 에너지·환경연구소  
(2014년 3월 26일 접수, 2014년 4월 19일 수정, 2014년 4월 19일 채택)

### Effect of pH, Saturated Oxygen, and Back-flushing Media in Hybrid Water Treatment of Tubular Ceramic MF and Photocatalyst-loaded PES Beads

Sung Taek Hong\* and Jin Yong Park\*\*\*,†

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

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

(Received March 26, 2014, Revised April 19, 2014, Accepted April 19, 2014)

**요약:** 고도정수처리를 위한 관형 세라믹 정밀여과와 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>) 광촉매 첨가 PES (polyethersulfone) 구의 혼성 공정에서 pH 및 포화산소, 역세척 매체의 영향을 막오염에 의한 저항( $R_f$ ) 및 투과선속(J), 총처리수량( $V_T$ ) 측면에서 물 또는 질소, 산소 역세척 결과를 비교하였다. pH가 증가할수록  $R_f$ 는 감소하였고 J과  $V_T$ 는 증가하였다. 탁도 처리효율은 pH에 상관없이 물 또는 질소 역세척 모두 유사한 값을 보였고, 용존유기물(DOM) 처리효율은 물 역세척 시 일정한 경향을 보이지 않았다.  $R_f$ 는 공급수를 산소로 포화시킨 무역세척(NBF)에서 포화산소(SO)가 없는 NBF보다 낮게 나타났다. DOM 처리효율도 SO가 있는 NBF에서 SO가 없는 NBF보다 낮게 나타났다. 이러한 결과는 SO가 광촉매 TiO<sub>2</sub>와 반응하여 발생된 OH 라디칼이 모듈 내에 채워진 물에 의해 희석되었기 때문이다. 역세척 주기 10분에서 물 역세척보다 기체 역세척 시 DOM 처리효율은 큰 값을 보였다. 이러한 결과는 기체 역세척이 물 역세척보다 PES 구를 효과적으로 세척함으로써, PES 구에 의한 흡착과 광분해가 활발하게 진행되기 때문이다.

**Abstract:** The effects of pH, saturated oxygen, and back-flushing media were investigated in hybrid process of tubular ceramic microfiltration and TiO<sub>2</sub> photocatalyst-loaded PES (polyethersulfone) beads for advanced drinking water treatment, and compared results of water, nitrogen, or oxygen back-flushing in the viewpoints of membrane fouling resistance ( $R_f$ ), permeate flux (J) and total treated water ( $V_T$ ).  $R_f$  decreased, and J and  $V_T$  increased as decreasing pH. Turbidity treatment efficiencies were similar at water or nitrogen back-flushing independent of pH, but DOM (dissolved organic matter) treatment efficiency did not have a trend at water back-flushing.  $R_f$  at NBF (no back-flushing) with SO (saturated oxygen) was the lower than that at NBF without SO. Also, the DOM treatment efficiency at NBF with SO was the lower than that at NBF without SO. It happened because OH radicals produced by reaction of SO and photocatalyst could dilute with water inside the module. The DOM treatment efficiency of gas back-flushing showed the larger than that of water back-flushing at back-flushig period 10 min. It proved that the adsorption or photo-oxidation of PES beads could be activated by the more effective bead-cleaning of gas back-flushing than water back-flushing.

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

#### 1. 서론

오늘날 수질오염의 심화로 인하여 수자원에 대한 관심이 날로 높아지고 있는 가운데 양질의 음용수를 생산하기 위해 고도 정수처리가 요구되고 있는 실정이다.

†교신저자(e-mail: [jypark@hallym.ac.kr](mailto:jypark@hallym.ac.kr))

특히 수중의 자연산 유기물 및 합성 유기물과 같은 용존성 미량 오염물질과 미세 입자 및 바이러스 등의 병원균과 같은 콜로이드성 물질에 대한 효과적인 제거가 요구된다[1].

광촉매를 이용한 광분해 기술은 공기, 정수 및 폐수 중의 난분해성 유기물의 제거를 위한 가장 효과적인 방법 중의 하나로 주목받고 있다[2,3]. 이것은 광분해 반응에 의해 상온 및 상압의 조건하에서 유기오염물질을 쉽게 제거할 수 있기 때문이다[4]. 광촉매 반응은 유기염소화합물, 유기산, 중금속, 유해미생물 및 NO<sub>x</sub> 등과 같은 다양한 형태의 오염물 처리에도 효능이 있는 것으로 알려져 있다[5]. 수십 년 동안, 정밀여과 및 한외여과, 나노여과, 역삼투에 대한 연구[5,6]가 진행되어 왔고, 최근 광촉매와 분리막의 혼성공정에 대하여 활발한 연구가 이루어지고 있다[7,8].

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[9]. 따라서 대량의 OH<sup>-</sup> 라디칼이 생성되면 촉매제 및 산화제가 필요 없다[10]. 광촉매 반응효율은 조건에 따라 매우 다양한 형태로 보고되고 있으며, 광촉매의 특성, 오염물의 특성, 반응조건에 의해 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다[11].

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[12]. 이탈리아의 Molinari 연구팀은 polysulfone 및 polyamide, PAN (polyacrylamide), PP (polypropylene) 등 여러 종류의 고분자 분리막에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 고정화시켜 제작한 광촉매 분리막을 정수 처리에 사용하였으며, 다양한 형태의 회분식 및 연속식 광촉매 반응기로 수중 유기물의 제거 효율에 대한 연구를 수행하였다[13-15]. 독일 Warnecke 연구팀에서 PAN 정밀여과막에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 고정화한 광촉매 분리막을 사용하여 폐수 중 용존 오염물질을 분해하는 연구를 발표하였다[16]. 폴란드에서 한외여과 및 광촉매 혼성 공정으로 배 밑 부분에 고인 물(bilge water)의 기름 성분을 제거하는 연구가 진행되기도 하였다[17]. 십자형 정

밀여과로 광촉매로 처리된 폐수 중 TiO<sub>2</sub>를 분리 회수하려는 시도가 독일에서 있었다[18]. K. Azrague 등[19]은 탁도가 있는 유출수의 유기 오염물질을 광화(mineralisation)하기 위한 분리막 투석과 광화학 반응을 결합한 분리막 광반응기(MPR, membrane photoreactor)를 제안하였다. M. Pidou 등[20]이 산업폐수 처리용 분리막과 결합한 광촉매 반응에서 막오염 조절에 대하여 연구하였다. 수처리 연구에 대한 국내·외 연구동향을 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 각광받고 있는 세라믹 분리막의 외부에 광촉매를 충전시킨 고품능 광촉매 구와 세라믹 분리막의 혼성공정에 대한 연구는 본 연구팀을 제외하고 국내외적으로 전혀 이루어지지 않고 있는 상태이다.

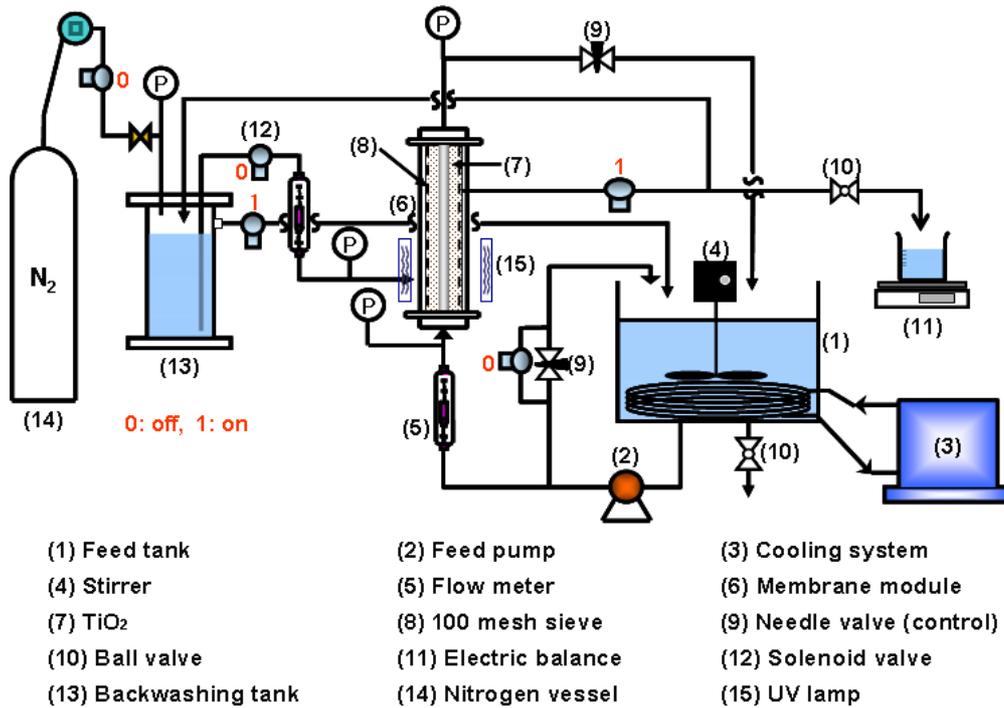
본 연구에서는 세라믹 정밀여과막과 광촉매 첨가 PES 구의 혼성공정에서 주기적으로 물 역세척을 실시하면서, 휴믹산과 카올린으로 구성된 모사용액을 사용하였다. 광촉매 분말을 사용할 경우 모듈 밖으로 유실될 수 있으나, 광촉매 첨가 PES 구는 유실 방지 망을 설치하여 모듈 내에 가둘 수 있는 장점이 있었다. 이 모사용액의 농도와 물 역세척의 주기와 시간을 일정하게 고정된 후 pH의 변화와 포화 산소가 여과인자와 처리효율에 미치는 영향을 살펴보고, 동일한 혼성 수처리 공정에서 질소 또는 산소 역세척을 한 기존의 연구 결과[21,22]와 비교하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 재료 및 장치

#### 2.1.1. 세라믹 분리막

본 연구에서 사용한 세라믹 정밀여과막은 관형 분리막인 NCMT-7231이며,  $\alpha$ -alumina 지지층에 같은 재질인  $\alpha$ -alumina로 코팅한 것으로 나노기공소재(주)에서 구입하였다[23]. 분리막의 평균기공크기는 0.1  $\mu\text{m}$ 이고, 외경 8 mm, 내경 6 mm, 길이 254 mm로, 유효막면적은 47.9  $\text{cm}^2$ 이다.



**Fig. 1.** Apparatus of advanced water treatment system using hybrid module of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO<sub>2</sub> photocatalyst with periodic water back-flushing[11].

2.1.2. 광촉매 및 UV 램프

본 연구에서 사용한 광촉매는 이탈리아의 E. Drioli 연구팀[24]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. PES 구에 TiO<sub>2</sub>가 성공적으로 함침되었는지 여부를 SEM과 EDX로 확인하였다[24]. 용존유기물(DOM, dissolved organic matter)을 흡착과 광산화로 제거하기 위해 이 PES 구를 사용하였다. 또한, 파장 352 nm의 UV 램프(8 W) 2개를 막 모듈 외부에 설치하였다[23].

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(kaoline, Sigma Aldrich)과 휴믹산(humic acid sodium salt, Aldrich) 일 정량을 증류수에 녹여 일정한 농도로 조제하여 사용하였다[25,26].

2.1.4. 실험장치

Fig. 1은 본 연구에 사용한 십자흐름(cross-flow) 여과 방식의 처리수로 역세척이 가능한 정밀여과 장치를 나타내었다. 탁질 및 DOM 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. 물로 역세척을 하기 때문에 PES 구는 항상 물에 유동층 형태로 존재하고 있다. 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, 항온순환기(3) (Model 1146, VWR, U.S.A.)와 연결된 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

터 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> 코팅 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 모아지면 다시 공급탱크로 순환되어 실험하는 동안 공급수의 수질을 일정하게 유지하도록 하였다. 한편, 위쪽 막모듈 고정용 집계의 높이 조정이 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 이루어질 수 있도록 역세척 동안 막 내부의 압력을 낮추기 위하여 막모듈의 우회관에 솔레노이드 밸브를 장착하여, 역세척 시 공급수는 막 모듈 내로 공급되지 않고 우회관을 통해 공급탱크로 순환되게 하였다. 이들 다섯 개의 솔레노이드 밸브는 모두 하나의 시간 제어제(twin timer : Omron, Japan)에 연결 부착되어 밸브의 개·폐가 동시에 일어나며, 역세척 시 처리수는 질소탱크의 압력에 의해 막모듈의 하단부를 통하여 역세척이 수행된다.

## 2.2. 운전조건

관형 세라믹 정밀여과막(NCMT-7231) 및 TiO<sub>2</sub> 광촉매 첨가 PES 구의 혼성공정에서 pH의 영향을 알아보기 위해서, pH를 5~9로 변화 시키면서 pH의 영향을 알아보았다. 그리고 포화산소 조건의 실험에서는 카올린 30 mg/L, 휴믹산 10 mg/L으로 제조된 모사용액을 24 시간 동안 산소로 포화를 시킨 후에 실험을 진행 하였다. 두 실험 모두 역세척 주기(FT, filtration time) 10분, 역세척 시간(BT, back-flushing time)을 10초로 일정하게 유지하였고, 모사용액은 카올린의 농도를 30 mg/L, 휴믹산의 농도를 10 mg/L로 유지하면서 각 조건에서의 180분 여과하는 동안 막오염에 의한 저항(R<sub>f</sub>) 및 투과선속(J), 초기 투과선속(J<sub>0</sub>)로 무차원화한 투과선속(J/J<sub>0</sub>), 총처리수량(V<sub>T</sub>)의 변화를 관찰하였다. 그리고 TiO<sub>2</sub> 첨

가 PES 구는 40 g/L로 세라믹 분리막 외부와 모듈(module) 내부 공간에 투입하였고, 막간압력차(TMP)는 1.80 bar, 역세척 압력은 2.50 bar, 유입유량은 1.0 L/min, 공급수의 온도를 20 ± 1.0°C로 일정하게 유지하였다.

## 2.3. 막세척 및 수질분석

각각의 실험이 끝난 뒤에는 공급수로 사용한 모사용액을 배수한 다음, 15분 동안 증류수를 순환시키면서 실험장치 및 분리막을 세척을 하였고, 그 다음 막 모듈에서 TiO<sub>2</sub> 광촉매 첨가 PES 구를 분리한 후, 세라믹 분리막을 탈착하였다. NCMT-7231 분리막의 경우 탈착 후 550°C에서 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[27].

혼성모듈을 통한 탁질 및 용존 유기물질의 처리효율을 알아보기 위하여 공급수 및 처리수의 수질을 분석하였으며, 실험장치의 운전 후 30분 간격으로 공급탱크와 처리수 라인에서 시료를 채취하였다. 탁도(turbidity)는 turbidity meter (2100N, Hach, U.S.A.)를 사용하여 직접 측정하였다. 휴믹산과 같은 용존 유기물의 지표로 사용되는 UV<sub>254</sub> 흡광도는 UV spectrophotometer (GENESYS 10 UV, Thermo, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다[28].

## 3. 결과 및 토의

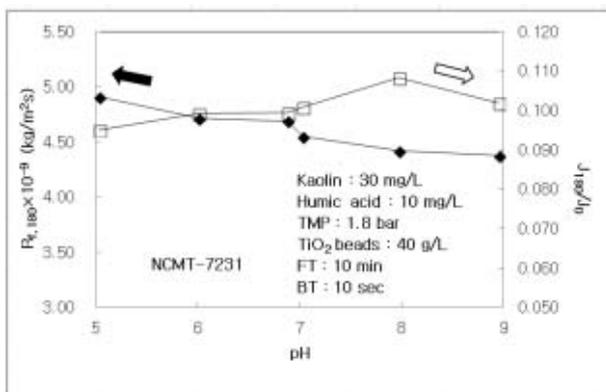
세라믹 정밀여과막과 광촉매 첨가 PES 구의 혼성공정에서 주기적으로 물 역세척을 실시하면서, 휴믹산과 카올린으로 구성된 모사용액의 농도와 물 역세척의 주기와 시간을 일정하게 고정한 후 pH의 변화와 포화 산소가 여과인자와 처리효율에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 본 연구와 동일한 혼성 수처리 공정에서 질소 또는 산소 역세척을 한 기존의 연구결과[21,22]와 본 연구결과를 비교하여 검토하였다.

### 3.1. pH의 영향

관형 세라믹 정밀여과막과 TiO<sub>2</sub> 광촉매 첨가 PES 구의 혼성 수처리 공정에서 pH의 영향을 살펴보았다. 카

**Table 1.** Effect of pH On Filtration Factors for Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with Water Back-Flushing

Back-flushing	pH	5.03	6.01	6.88	7.03	7.97	8.95
Water	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.512	0.494	0.490	0.498	0.486	0.480
	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.002	0.025	0.027	0.011	0.050	0.015
	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	4.908	4.711	4.686	4.546	4.415	4.373
	$R_{if} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.139	0.479	0.211	0.308	0.281	0.386
	$R_{rf} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	4.769	4.232	4.475	4.238	4.133	3.988
	$J_0$ (L/m <sup>2</sup> hr)	1233	1224	1228	1246	1185	1282
	$J_{180}$ (L/m <sup>2</sup> hr)	117	121	122	126	128	130
	$J_{180}/J_0$	0.095	0.099	0.099	0.101	0.108	0.102
$V_T$ (L)	2.93	2.98	3.00	3.13	3.26	3.31	
N <sub>2</sub> [21]	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.695	0.695	0.703	0.701	0.699	0.699
	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.025	0.005	0.032	0.019	0.054	0.072
	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	2.659	2.323	1.487	1.475	1.397	1.304
	$J_0$ (L/m <sup>2</sup> hr)	882	908	865	882	843	824
	$J_{180}$ (L/m <sup>2</sup> hr)	188	210	286	289	295	306
	$J_{180}/J_0$	0.213	0.231	0.331	0.328	0.350	0.371
	$V_T$ (L)	4.73	5.08	7.16	7.30	7.47	7.63



**Fig. 2.** Effect of pH on resistance of membrane fouling and dimensionless permeate flux in the hybrid process of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO<sub>2</sub> photocatalyst.

올린의 농도를 30 mg/L, 휴믹산의 농도를 10 mg/L, PES 구의 농도는 40 g/L, BT를 10초, FT를 10분으로 고정한 후, pH를 5~9로 변화시키면서 pH에 따른 영향을  $R_f$  및  $J/J_0$ ,  $V_T$  측면에서 관찰하였다. 본 연구팀에서 게재한 논문[23]에서 언급한 바와 같이, 초기 1-2분에서 측정된 여과선속의 값으로부터 경계층에 의한 저항( $R_b$ )

을 결정한 후 직렬여과저항 모델[29]을 이용하여  $R_f$ 를 계산하였다. 공급수의 온도가 20°C로 일정하기 때문에 본 연구에서 사용한 직렬여과저항 모델식에는 점도가 포함되어 있지 않다. 물 역세척 시 pH에 따른 180분 운전 후 막오염의 저항( $R_{f,180}$ )과 초기 투과선속( $J_0$ )로 무차원화한 최종 투과선속( $J_{180}/J_0$ )의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과, Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH가 5.03에서 8.95로 높아질수록  $R_{f,180}$ 값은 감소하였고,  $J_{180}/J_0$ 은 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 Zhao의 연구팀 [30]이 pH에 따른 ZrO<sub>2</sub> 분리막 표면 전하의 변화를 보고한 바와 같이, 휴믹산이 pH 4.5 이상에서는 강한 음전하를 나타내고 pH 4.5보다 낮은 산성 조건에서도 약한 음전하를 나타내는 반면에, 산성조건에서 분리막 표면이 양전하를 띠고 있어 분리막 내에 휴믹물질의 흡착이 일어나 막오염이 증가한 것으로 판단이 된다. 반면에 pH 7.03보다 높은 알칼리 조건에서는 분리막 표면이 음전하를 띠게 되고, pH가 높은 알칼리 조건에서 음전하가 강해지는 휴믹물질과 정전기적 반발력이 증가하여 흡착이 감소함으로써 막오염이 감소하고 투과선속은 증가한 것으로 판단된다.

Table 1에서는 pH에 따른 여과인자인 막 자체의 저

**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 pH

Experimental condition			Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)	
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	pH	Feed water		Treated water		Back-flushing	
			Range	Average	Range	Average	Water	N <sub>2</sub> [21]
30	10	5.03	34.7~35.3	34.9	0.664~0.729	0.689	98.0	99.0
		6.01	32.2~34.1	33.1	0.471~0.614	0.538	98.4	99.0
		6.88	32.8~34.2	33.5	0.433~0.542	0.491	98.5	99.0
		7.03	35.7~37.1	36.5	0.455~0.501	0.478	98.7	98.8
		7.97	33.8~35.1	34.3	0.547~0.684	0.619	98.2	99.0
		8.95	31.8~33.5	32.6	0.676~0.752	0.708	97.8	98.7

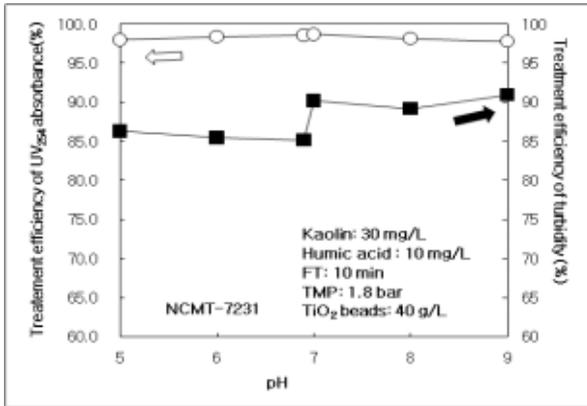
**Table 3.** Water Quality and Treatment Efficiency of UV<sub>254</sub> Absorbance in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF and PES Beads Loaded with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Effect of pH

Experimental condition			UV <sub>254</sub> absorbance (cm <sup>-1</sup> )				Average treatment efficiency (%)	
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	pH	Feed water		Treated water		Back-flushing	
			Range	Average	Range	Average	Water	N <sub>2</sub> [21]
30	10	5.03	0.251~0.262	0.255	0.032~0.038	0.035	86.3	84.5
		6.01	0.247~0.261	0.252	0.031~0.042	0.037	85.5	81.8
		6.88	0.256~0.263	0.259	0.034~0.040	0.037	85.9	83.4
		7.03	0.246~0.256	0.251	0.021~0.029	0.025	90.2	83.1
		7.97	0.249~0.262	0.256	0.024~0.032	0.028	89.2	81.8
		8.95	0.235~0.250	0.243	0.019~0.025	0.022	91.0	76.7

항( $R_m$ ) 및  $R_b$ ,  $R_{f,180}$ ,  $J_0$ ,  $J_{180}$ ,  $J_{180}/J_0$ , 총처리수량( $V_T$ )을 동일한 광촉매와 정밀여과 막의 혼성 수처리 공정에서 질소 역세척한 결과[21]와 비교하여 정리하였다. 강열 및 염기/산 세정으로 순수 투과량을 평균값의  $\pm 5\%$ 로 조정하여  $R_m$ 을 일정하게 유지하였다. 물 역세척에서  $R_b$ 는 특별한 경향을 나타내지 않았다. pH가 가장 높은 8.95에서  $R_{f,180}$ 이  $4.373 \times 10^9 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 으로 가장 낮은 값을 나타내었고  $J_{180}$ 은  $130 \text{ L/m}^2\text{hr}$ 로 가장 높았기 때문에,  $V_T$ 는 3.31 L로 최대값을 얻을 수 있었다. 질소 역세척 시 물 역세척의 결과와 동일하게 pH 8.95인 조건

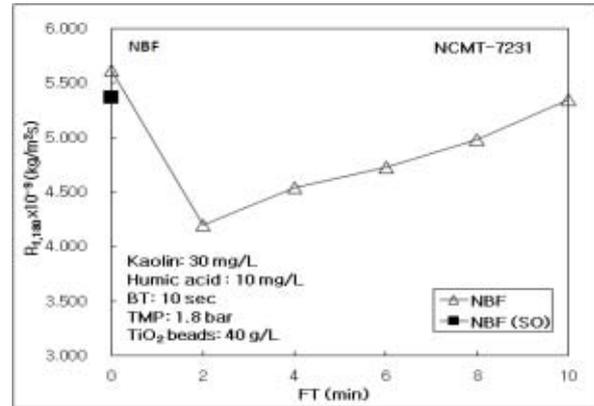
에서  $R_{f,180}$ 은 최소값  $1.304 \times 10^9 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 을 보였고,  $J_{180}$ 은 최대값  $306 \text{ L/m}^2\text{hr}$ 를 나타내었고,  $V_T$  역시 가장 높은 7.63 L를 얻었다. 물 역세척 시 비가역적 막오염의 저항( $R_{if}$ )는 일정하였고, 가역적 막오염의 저항( $R_{rf}$ )는 pH 5.03인 조건에서 가장 높은  $4.769 \times 10^9 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 를 나타내었고 pH가 증가할수록 가역적 막오염의 저항은 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 막오염 저항이 가역적 저항의 영향을 받은 것으로 판단이 된다.

pH에 따른 탁도와 DOM의 처리효율의 변화를 Fig. 3에 도시하였고, Table 2와 Table 3은 공급수와 처리수의



**Fig. 3.** Water quality and treatment efficiency of turbidity and UV<sub>254</sub> absorbance 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 pH.

수질 및 처리효율을 질소 역세척과 비교 정리한 것이다. Table 2를 보면 물 역세척의 경우 공급수의 탁도는 32.6~36.5 NTU이고, 처리수의 평균 탁도는 0.469~0.708 NTU를 나타내었다. Table 2와 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 탁도의 평균 처리효율은 pH 7.03인 조건에서 최대값 98.7%를 나타냈지만, pH 8.95의 최소값 97.8%보다 0.9% 증가하여 그 차이는 무시할만하다. 또한, 질소 역세척의 경우[21]에서도 pH 변화에 따른 처리효율이 거의 유사한 결과를 나타내었다. Table 3에는 대표적인 용존유기물(DOM)인 휴믹산의 처리효율을 질소 역세척 결과[21]과 비교하여 정리하였다. Table 3과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 물 역세척 시 pH 8.95인 조건에서 가장 높은 91.0%의 DOM 처리효율을 나타내었으나 일정한 경향을 보이지 않았다. 그러나 질소 역세척의 경우[21]에서는 pH 5.03인 조건에서 최대 84.5%의 DOM 처리효율을 보였고, pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 휴믹산의 분해율을 연구한 Kim 등의 논문[31]에서 보는 바와 같이 TiO<sub>2</sub>의 등전점은 pH 6.0~6.9 범위이다. TiO<sub>2</sub>의 등전점보다 낮은 pH 조건인 산성조건에서 DOM 처리율이 높은 이유는 수소이온에 의해 생성된 수산화라디칼의 양이 증가하여 질소 역세척 시 DOM의 처리효율을 높인 것으로 본 연구팀이 최근에 보고한 바 있다[21]. 또한 광촉매 표면을 불소화 시켜 메틸렌 블루와 휴믹산의 분해 특성을 Kim 연구팀[32]에서 발표한 바와 같이, 이러한 결과는 등전점 이하의 산성에서 PES 구에 첨가된 광촉매와 휴믹산 분자 사이의 정전기적 인력이 증가하



**Fig. 4.** Effect of filtration period and saturated oxygen on resistance of membrane fouling in the hybrid process of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO<sub>2</sub> photocatalyst (NBF: no back-flushing, SO: saturated oxygen).

여 흡착이 잘 이루어지고 등전점 이상에서는 반발력의 증가로 인해 PES구와 휴믹산의 흡착률이 감소하였기 때문인 것으로 질소 역세척 결과에서 보고하였다[21]. 그러나 주기적 물 역세척을 한 경우에는 모듈 내에 채워져 있는 물에 의해 이러한 수산화라디칼의 증가는 희석되고, 광촉매와 휴믹산 분자 사이의 인력은 약화되어 pH 변화에 따른 DOM의 처리율이 일정한 경향을 보이지 않는 것으로 판단된다.

### 3.2. 포화 산소의 영향

동일한 광촉매 첨가 PES 구와 정밀여과의 혼성수처리에서 질소 역세척 결과[21] 및 산소 역세척 결과[22], 물 역세척 결과[33]을 본 연구인 포화산소의 결과와 비교하였다. 모사용액은 카올린 30 mg/L, 휴믹산 10 mg/L로 준비하였고, PES 구의 농도를 40 g/L로, 역세척 시간 (BT)을 10초로 고정하였다.

Table 4에 물 역세척[33]과 질소 역세척[21], 산소 역세척[22]의 여과인자를 정리하였다. R<sub>f,180</sub>은 물, 산소, 질소 역세척을 한 경우 모두 동일하게 역세척 주기(FT, filtration time)가 감소할수록 감소하였고 J<sub>180</sub>은 증가하여 가장 낮은 조건인 FT 2분에서 최대의 처리수량(V<sub>T</sub>) 값을 얻을 수 있었다. 또한, 물 역세척[33]과 산소 역세척[22]의 경우 모두 공급수 내에 산소를 포화시킨 NBF (no back-flushing) 조건(NBF(SO))에서 포화산소(SO, saturated oxygen)가 존재 않는 NBF보다 J<sub>180</sub>과 V<sub>T</sub>은 증가하였다. Fig. 4는 물 역세척 시 FT의 변화에 따른

**Table 4.** Effect of Water Back-Flushing Period (FT) on Filtration Factors for Hybrid Process of Tubular Ceramic MF (NCMT-7231) and PES Beads Loaded with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with Water or Oxygen, Nitrogen Back-Flushing (Back-Flushing Time, BT 10 sec)

Back-flushing	FT (min)	NBF*	NBF(SO)**	20	14	12	10	8	6	4	2
Water	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.485	0.495	-	-	-	0.480	0.503	0.500	0.514	0.492
	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.007	0.021	-	-	-	0.037	0.029	0.009	0.021	0.003
	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	5.617	5.366	-	-	-	5.345	4.981	4.723	4.541	4.196
	$J_0$ (L/m <sup>2</sup> hr)	1291	1232	-	-	-	1230	1195	1247	1187	1282
	$J_{180}$ (L/m <sup>2</sup> hr)	104	108	-	-	-	108	115	121	125	135
	$J_{180}/J_0$	0.081	0.088	-	-	-	0.088	0.096	0.097	0.105	0.106
	$V_T$ (L)	2.27	2.66	-	-	-	2.79	3.00	3.19	3.19	3.22
O <sub>2</sub> [22]	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.698	0.693	0.699	0.695	0.699	0.695	0.696	0.695	-	-
	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.003	0.011	0.026	0.009	0.002	0.003	0.014	0.007	-	-
	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	1.695	1.699	1.665	1.595	1.590	1.524	1.448	1.385	-	-
	$J_0$ (L/m <sup>2</sup> hr)	907	901	876	903	905	909	894	905	-	-
	$J_{180}$ (L/m <sup>2</sup> hr)	265	268	266	276	277	286	294	304	-	-
	$J_{180}/J_0$	0.292	0.297	0.303	0.306	0.306	0.314	0.329	0.336	-	-
	$V_T$ (L)	6.12	6.19	6.20	6.41	6.28	6.43	6.54	6.70	-	-
N <sub>2</sub> [21]	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.698	-	0.701	0.697	0.700	0.700	0.700	0.696	-	-
	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	0.003	-	0.002	0.003	0.010	0.010	0.010	0.016	-	-
	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	1.695	-	1.673	1.635	1.613	1.522	1.509	1.443	-	-
	$J_0$ (L/m <sup>2</sup> hr)	907	-	904	907	894	893	894	892	-	-
	$J_{180}$ (L/m <sup>2</sup> 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	-	-

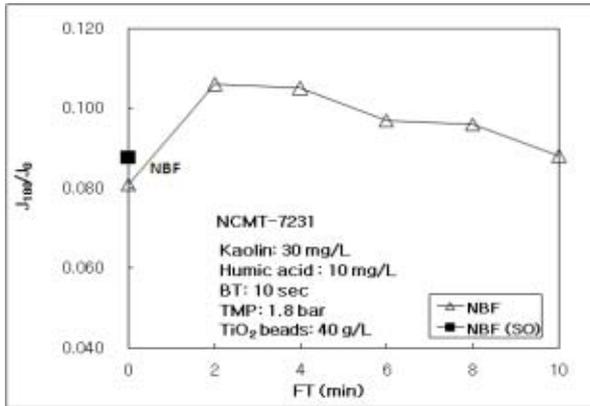
\*NBF: No back-flushing

\*\*SO: Saturated Oxygen

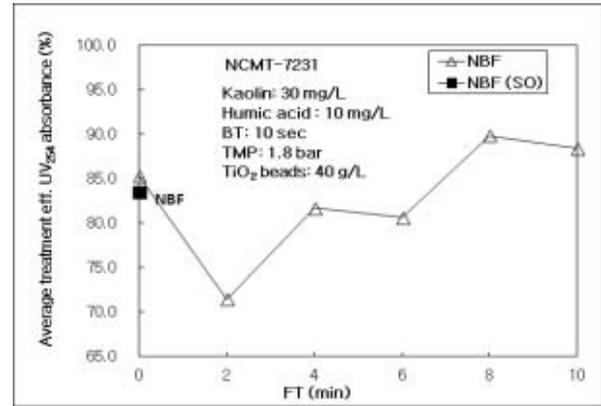
$R_f$ 의 변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이다. 그 결과, FT가 가장 짧은 조건인 FT가 2분일 때 가장 낮은  $R_f$ 값을 보였으며, FT가 증가할수록  $R_f$ 값은 증가하였다.  $R_f$ 값은 NBF 조건에서 가장 높은 값을 보였고, NBF(SO) 조건에서 포화 산소(SO, saturated oxygen)가 존재 않는 NBF보다 낮게 나타났다. Fig. 5는 FT의 변화에 따른 180분 운전 후의 최종 무차원화한 투과선속 ( $J_{180}/J_0$ )의 변화를 나타낸 것이다. 그 결과를 보면, 역세척 주기가 가장 짧은 FT 2분일 때 가장 높은  $J_{180}/J_0$ 값을 보였고, FT가 짧아질수록  $J_{180}/J_0$ 값이 증가하였다.  $J_{180}/J_0$ 은 NBF 조건에서 최소값을 보였고, NBF(SO) 조건에서 NBF보다 높은 값을 나타냈다. 그 이유는 포화산소가 광촉매

와 반응하여 OH 라디칼을 생성시켜 유기물을 분해 및 산화시킴으로써, 막오염이 감소하고 투과량은 증가한 것으로 판단된다.

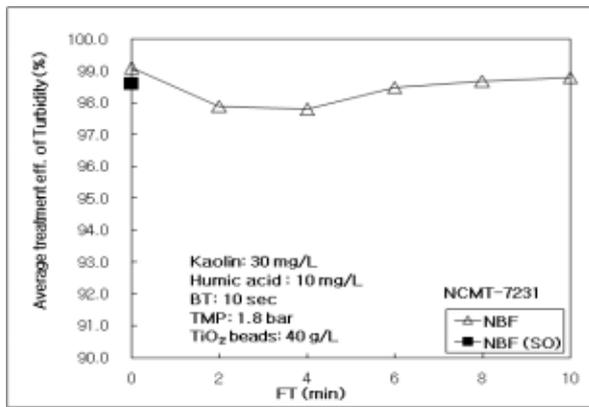
Fig. 6과 Fig. 7은 물 역세척 시 역세척 주기와 포화 산소 조건에 따른 탁도와 DOM의 평균 처리효율을 나타낸 것이다. FT 변화에도 불구하고 탁도의 처리효율은 거의 일정하였고, NBF(SO) 조건에서 탁도의 처리효율은 포화산소가 존재하지 않는 NBF 조건보다 오히려 0.5% 감소하였으나 그 차이는 크지 않았다. 이러한 결과로부터 포화 산소가 탁도 처리율에 영향을 미치는 않는다는 것을 알 수 있었다. FT가 2분에서 10분으로 증가할수록 DOM의 처리효율은 증가하는 경향을 보였다.



**Fig. 5.** Effect of filtration period and saturated oxygen on dimensionless permeate flux in the hybrid process of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO<sub>2</sub> photocatalyst (NBF: no back-flushing, SO: saturated oxygen).



**Fig. 7.** Treatment efficiency of UV<sub>254</sub> absorbance in the hybrid process of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO<sub>2</sub> photocatalyst for effect of water back-flushing period and saturated oxygen (NBF: no back-flushing, SO: saturated oxygen).



**Fig. 6.** Treatment efficiency of turbidity in the hybrid process of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO<sub>2</sub> photocatalyst for effect of water back-flushing period and saturated oxygen (NBF: no back-flushing, SO: saturated oxygen).

그러나 공급수 내에 NBF(SO) 조건에서 DOM의 처리 효율은 포화산소가 존재 않는 NBF보다 1.8% 낮게 나타났다. 이러한 결과는 기체 역세척의 경우[21,22]와 달리 모듈 내에 처리수가 채워져 있는 상태이므로, 공급수 내 포화된 산소와 PES 구의 광촉매 TiO<sub>2</sub>가 반응하여 발생된 OH 라디칼이 물에 의해 희석되었기 때문인 것으로 판단된다.

Table 5와 Table 6은 물 또는 질소[21], 산소[22] 역세척 시 탁도의 평균제거율과 DOM의 처리효율을 비교한 것이다. 역세척 매체에 따라 탁도의 평균 처리효율

의 차이가 극히 작게 나타나서, 역세척 매체가 탁도의 처리효율에 미치는 영향이 거의 없는 것을 알 수 있었다. DOM의 처리효율은 FT 6분과 8분에서 역세척 매체에 따른 차이가 거의 없었으나, FT 10분에서 물 역세척보다 기체 역세척 시 7.1% 이상의 큰 DOM 처리효율을 보였다. 이러한 결과는 본 광촉매 첨가 PES 구와 관형 세라믹 정밀여과막의 혼성수처리 공정에서 기체 역세척이 물 역세척보다 PES 구를 효과적으로 세척함으로써, PES 구에 의한 흡착과 광분해가 활발하게 진행되어 DOM의 처리효율이 증가하였고, 물 역세척 시 공급수 내 포화된 산소와 PES 구의 광촉매 TiO<sub>2</sub>가 반응하여 발생된 OH 라디칼이 물에 의해 희석되었기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고탁도 원수의 고도정수처리를 위하여 탁질 제거를 위한 관형 세라믹 정밀여과와 DOM 제거를 위한 광촉매 첨가 PES 구를 하나의 모듈로 구성하여, pH 및 역세척 매체의 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) pH의 영향을 살펴 본 결과, pH가 증가함에 따라 막오염은 감소하였고, 이로 인해서 투과선속과 총처리수량은 증가하였다. 이러한 결과는 휴믹산이 pH 4.5 이상에서는 강한 음전하를 나타내고 pH 4.5보다 낮은 산성 조건에서도 약한 음전하를 나타내는 반면에, 산성조

**Table 5.** Water Quality and Treatment Efficiency of Turbidity in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF (NCMT-7231) and PES Beads Loaded with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Effect of Filtration Period (FT) with Water or Oxygen, Nitrogen Back-Flushing (BT 10 sec)

Experimental condition			Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)		
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	FT (min)	Feed water		Treated water		Back-flushing		
			Range	Average	Range	Average	Water	N <sub>2</sub> [21]	O <sub>2</sub> [22]
30	10	NBF*	35.0~36.0	35.3	0.201~0.486	0.319	99.1	98.1	98.1
		NBF(SO)**	26.6~31.8	29.7	0.361~0.541	0.431	98.6	-	98.3
		20	-	-	-	-	-	95.4	95.8
		14	-	-	-	-	-	96.0	96.2
		12	-	-	-	-	-	96.1	97.0
		10	33.9~35.6	34.7	0.649~0.820	0.738	97.9	96.8	97.6
		8	28.4~33.3	30.7	0.662~0.721	0.687	97.8	97.2	97.9
		6	34.6~38.9	36.7	0.492~0.650	0.567	98.5	97.5	98.0
		4	33.6~34.7	34.3	0.421~0.486	0.458	98.7	-	-
		2	31.4~33.4	32.5	0.328~0.441	0.382	98.8	-	-

\*NBF: No back-flushing

\*\*SO: Saturated Oxygen

**Table 6.** Water Quality and Treatment Efficiency of UV<sub>254</sub> Absorbance in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF (NCMT-7231) and PES Beads Loaded with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Effect of Filtration Period (FT) with Water or Oxygen, Nitrogen Back-Flushing

Experimental condition			UV <sub>254</sub> absorbance (cm <sup>-1</sup> )				Average treatment efficiency (%)		
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	FT (min)	Feed water		Treated water		Back-flushing		
			Range	Average	Range	Average	Water	N <sub>2</sub> [21]	O <sub>2</sub> [22]
30	10	NBF*	0.234~0.242	0.239	0.029~0.042	0.035	85.3	81.0	81.0
		NBF(SO)**	0.218~0.242	0.231	0.033~0.044	0.039	83.5	-	87.5
		20	-	-	-	-	-	70.8	66.9
		14	-	-	-	-	-	72.2	70.4
		12	-	-	-	-	-	75.2	72.7
		10	0.257~0.265	0.260	0.070~0.081	0.075	71.4	78.5	78.9
		8	0.256~0.264	0.259	0.044~0.051	0.048	81.7	80.2	79.7
		6	0.236~0.247	0.242	0.041~0.051	0.047	80.6	80.6	80.2
		4	0.226~0.242	0.232	0.022~0.027	0.024	89.8	-	-
		2	0.236~0.249	0.242	0.024~0.032	0.028	88.4	-	-

\*NBF: No back-flushing

\*\*SO: Saturated Oxygen

건에서 분리막 표면이 양전하를 띠고 있어 분리막 내에 휴믹물질의 흡착이 일어나 막오염이 증가한 것으로 판단이 된다. 반면에 pH 7.03보다 높은 알칼리 조건에서는 분리막 표면이 음전하를 띠게 되고, pH가 높은 알칼리 조건에서 음전하가 강해지는 휴믹물질과 정전기적 반발력이 증가하여 흡착이 감소함으로써 막오염이 감소하고 투과선속은 증가한 것으로 판단된다.

2) 탁도의 평균 처리효율은 pH 변화에 따른 차이는 무시할만하였고, 질소 역세척의 경우[21]에서도 거의 유사한 결과를 나타내었다. DOM 처리효율은 물 역세척 시 pH 8.95인 조건에서 가장 높은 91.0%를 나타내었으나 일정한 경향을 보이지 않았다. 그러나 질소 역세척의 경우에서는 pH 5.03인 조건에서 최대 84.5%의 DOM 처리효율을 보였고, pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 주기적 물 역세척 시 모듈 내에 채워져 있는 물에 의해 수산화라디칼의 증가는 희석되고, 광촉매와 휴믹산 분자 사이의 인력은 약화되어 pH 변화에 따른 DOM의 처리율이 일정한 경향을 보이지 않는 것으로 판단된다.

3) 물 역세척 주기(FT)가 증가할수록 막오염 저항( $R_f$ ) 값은 증가하였다.  $R_f$  값은 NBF 조건에서 가장 높은 값을 보였고, 공급수 내에 산소를 포화시킨 NBF(SO) 조건에서 포화산소가 존재 않는 NBF보다 낮게 나타났다. 180분 운전 후의 최종 무차원화한 투과선속 ( $J_{180}/J_0$ )은 FT가 짧아질수록 증가하였다.  $J_{180}/J_0$ 은 NBF 조건에서 최소값을 보였고, NBF(SO) 조건에서 NBF보다 높은 값을 나타냈다. 그 이유는 포화된 산소가 광촉매와 반응하여 OH 라디칼을 생성시켜 유기물을 분해 및 산화시킴으로써, 막오염이 감소하고 투과량은 증가한 것으로 판단된다.

4) FT 변화에도 불구하고 탁도의 처리효율은 거의 일정하였고, NBF(SO) 조건에서 탁도의 처리효율은 NBF와 유사하였다. 이러한 결과로부터 포화 산소가 탁도 처리율에 영향을 미치는 않는다는 것을 알 수 있었다. FT가 증가할수록 DOM의 처리효율은 증가하였으나, NBF(SO)에서 NBF보다 1.8% 낮게 나타났다. 이러한 결과는 기체 역세척과 달리 산소와 PES 구의 광촉매  $TiO_2$ 가 반응하여 발생된 OH 라디칼이 모듈 내에 채워진 물에 의해 희석되었기 때문이다.

5) 역세척 매체에 따라 탁도의 평균 처리효율의 차이가 극히 작게 나타나서, 역세척 매체가 탁도의 처리효율에 미치는 영향이 거의 없는 것을 알 수 있었다. DOM

의 처리효율은 FT 10분에서 물 역세척보다 기체 역세척 시 7.1% 이상의 큰 값을 보였다. 이러한 결과는 본 광촉매 첨가 PES 구와 관형 세라믹 정밀여과막의 혼성수처리 공정에서 기체 역세척이 물 역세척보다 PES 구를 효과적으로 세척함으로써, PES 구에 의한 흡착과 광분해가 활발하게 진행되어 DOM의 처리효율이 증가하였고, 물 역세척 시 공급수 내 포화된 산소와 PES 구의 광촉매  $TiO_2$ 가 반응하여 발생된 OH 라디칼이 물에 의해 희석되었기 때문인 것으로 판단된다.

## 감 사

본 연구는 환경부 “차세대 에코이노베이션사업(글로벌 환경기술개발사업)”의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다(GT-SWS-11-01-004-0).

## 참 고 문 헌

1. A. W. Zularisam, A. F. Ismaila, and R. Salim, “Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review”, *Desalination*, **194**, 211 (2006).
2. 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).
3. H. Yamashita, H. Nakao, M. Takeuchi, Y. Nakatani, and M. Anpo, “Coating of  $TiO_2$  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).
4. 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).
5. J. U. Kim, “A study on drinking water treatment by using ceramic membrane filtration”, Master Dissertation, Yeungnam Univ., Daegu, Korea (2004).
6. C. K. Choi, “Membrane technology”, *Chem. Ind. & Tech.*, **3**, 264 (1985).

7. 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).
8. 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).
9. R. Molinari, C. Grande, and E. Drioli, "Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water", *Catal. Today*, **67**, 273 (2001).
10. K. Azrague, E. Puech-costes, P. Aimar, M. T. Maurette, and F. Benoit-Marquie, "Membrane photoreactor (MPR) for the mineralisation of organic pollutants from turbid effluents", *J. Membr. Sci.*, **258**, 71 (2005).
11. 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).
12. 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 PHOTHOPERM<sup>TM</sup> membranes immobilizing titanium dioxide and promoting photocatalysts", *J. Membr. Sci.*, **102**, 139 (1995).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. 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).
17. 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).
18. W. Xi and S. U. Geissen, "Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration", *Wat. Res.*, **35**, 1256 (2001).
19. 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).
20. 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).
21. S. T. Hong and J. Y. Park. "Hybrid water treatment of tubular ceramic MF and photocatalyst loaded polyethersulfone beads: effect of nitrogen back-flushing period and time", *Membrane Journal*, **23**, 70 (2013).
22. J. Y. Park, S. W. Park, and H. Byun, "Effect of pH and oxygen back-flushing on hybrid water treatment of tubular ceramic MF and photocatalyst loaded polyethersulfone beads", *Membrane Journal*, **24**, 39 (2014).
23. 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).
24. M. G. Bounomenna, A. Figoli, I. Spezzano, M. Davoli, and E. Drioli, "New PVDF microcapsules for application in catalysis", *Appl. Catal. B: Environ.*, **80**, 185 (2008).

25. J. Y. Park, S. J. Choi, and B. R. Park, "Effect of N<sub>2</sub>-back-flushing in multichannels ceramic micro-filtration system for paper wastewater treatment", *Desalination*, **202**, 207 (2007).
26. 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).
27. 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).
28. 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).
29. M. Cheryan, "Ultrafiltration Handbook", Technomic Pub. Co., Lancaster, PA (1984).
30. Y. Zhao, S. Zhou, and M. Li, "Humic acid removal and easy-cleanability using temperature responsive ZrO<sub>2</sub> tubular membranes grafted with poly(N-isopropylacrylamide) brush chains", *Water Research*, **47**, 2375 (2013).
31. C. Y. Kim, Y. Y. Park, and S. P. Ryu, "Characteristic of degradation of humic acid using jeju Scoria coated with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst", *Korean Society of Urban Environment*, **11**, 295 (2011).
32. J. Kim, W. Choi, and H. Park, "Effects of TiO<sub>2</sub> surface fluorination on photocatalytic degradation of methylene blue and humic acid", *Res. Chem. Intermed.*, **36**, 127 (2010).
33. J. Y. Park., S. W. Park, and H. Byun, "Hybrid water treatment of tubular ceramic MF and photocatalyst loaded polyethersulfone beads: effect of water back-flushing period and time", *Membrane Journal*, **23**, 267 (2013).