

관형 세라믹 정밀여과와 광촉매 첨가 PES 구를 이용한 혼성 수처리 공정에서 pH 및 산소 역세척의 영향

박진용*** · 박성우* · 변홍식***,†

*한림대학교 환경생명공학과, **한림대학교 에너지·환경연구소, ***계명대학교 화학시스템공학과
(2014년 1월 27일 접수, 2014년 2월 21일 수정, 2014년 2월 21일 채택)

Effect of pH and Oxygen Back-flushing on Hybrid Water Treatment of Tubular Ceramic MF and Photocatalyst Loaded Polyethersulfone Beads

Jin Yong Park***, Sung Woo Park*, and Hongsik Byun***,†

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

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

***Dept. of Chemical System Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received January 27, 2014, Revised February 21, 2014, Accepted February 21, 2014)

요약: 고도정수처리를 위한 관형 세라믹 정밀여과와 이산화티타늄(TiO_2) 광촉매 첨가 PES (polyethersulfone) 구의 혼성 공정에서 pH 및 산소 역세척의 영향을 막오염에 의한 저항(R_f) 및 투과선속(J), 총여과부피(V_T)의 관점에서 고찰하였다. pH가 높아질수록 R_f 가 감소하고, J는 증가하는 경향을 보였다. 결과적으로 pH 9에서 최대의 V_T 를 나타내었다. 탁도의 처리효율은 pH와 무관하게 98.7~99.0%의 비슷한 처리효율을 보였다. 용존유기물질(DOM)의 처리효율은 pH가 높아질수록 감소하였다. 산소와 질소 역세척의 차이를 비교한 결과, $R_{f,180}$ 값이 산소 역세척 시 질소보다 낮게 나타났고, 초기투과선속(J_0)으로 무차원화한 최종투과선속(J_{180}/J_0)은 역세척 주기(FT) 10분과 12분을 제외하고 산소 역세척이 질소보다 높게 유지되었다. 산소 역세척 시 탁도물질의 처리효율은 질소보다 다소 높게 나타났지만, 그 차이는 미비하다. 질소 역세척 시 DOM의 처리효율은 산소보다 높게 나타났다. 또한, 포화산소 조건에서 탁도물질의 처리효율은 산소 또는 질소 역세척 경우와 비슷하게 나타났지만, 포화산소가 광촉매와 반응하여 OH 라디칼을 생성하였기 때문에 DOM의 처리효율은 큰 폭으로 증가하였다.

Abstract: The effects of pH and oxygen back-flushing were investigated in hybrid process of ceramic microfiltration 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 increasing pH, R_f decreased and J increased. Finally the maximum V_T could be acquired at pH 9. Treatment efficiencies of turbidity was almost same independent of pH. Treatment efficiency of dissolved organic matters (DOM) decreased as increasing pH. As results of comparing the oxygen and nitrogen back-flushing, $R_{f,180}$ at oxygen back-flushing was the lower than that at nitrogen back-flushing, and the dimensionless final permeate flux (J_{180}/J_0) by initial permeate flux (J_0) at oxygen back-flushing was maintained the higher than that at nitrogen back-flushing except 10 and 12 min of back-flushing period (FT). Treatment efficiency of turbidity at oxygen back-flushing was a little higher than that at nitrogen back-flushing. Treatment efficiency of the DOM at nitrogen back-flushing was the higher than that at oxygen back-flushing. Also, treatment efficiency of turbidity at saturated oxygen was similar with those of oxygen and nitrogen back-flushing, but the treatment efficiency of DOM was increased significantly because OH radical could be generated by reaction between saturated oxygen and photocatalyst.

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

† 교신저자(e-mail: hsbyun@kmu.ac.kr)

1. 서 론

수처리 공정에서 광촉매를 이용한 처리기술은 난분해성 유기물을 처리하는데 효과적인 방법으로 인식되고 있고[1,2], 유기염소화합물이나 중금속, 미생물 및 NO_x와 같은 다양한 오염물을 제거하는데 효능이 탁월한 것으로 알려져 있다[3]. 최근 수십 년 간 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 photo-reactor)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. 특히 광촉매와 분리막의 혼성 수처리 공정에서 pH와 산소 역세척이 처리효율과 막오염에 미치는 영향을 고찰한 연구는 본 논문이 첫 시도이다.

본 연구에서는 고도수처리를 목적으로 탁질의 효율적인 제거를 위한 관형 세라믹 정밀여과막과 용존유기물(DOM, dissolved organic matter)의 제거를 위한 광촉매 첨가 PES 구를 하나의 모듈형태로 구성하였다. 휴믹산과 카올린의 농도가 일정한 조건에서 pH와 산소 역세척 주기를 변화시키면서 막오염과 처리효율에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한, 공급수 내 산소를 포화시켰을 때 처리효율과 막오염에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 이 론

본 연구팀에서 지속적으로 활용해 왔던 직렬 여과저항 모델(Resistance-in-series model)[18]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, ΔP 는 막간압력차, R_m 은 막 자체의 고유저항, R_b 는 경계층에 의한 저항, R_f 는 막오염에 의한 저항이다.

순수(pure water)를 대상으로 한 분리막의 경우에는, R_b 와 R_f 는 존재하지 않으므로 식 (2)과 같이 나타낼 수

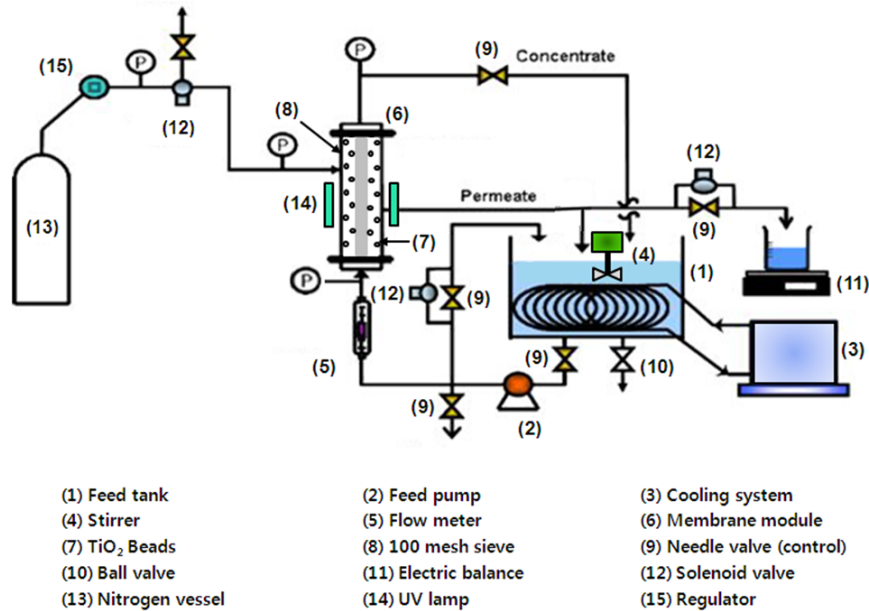


Fig. 1. Apparatus of advanced water treatment system using hybrid module of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO₂ with periodic gas back-flushing[21].

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 도식한 후, 여과초기에 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 시간변화에 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 평균기공크기는 0.1 μm 이고, 유효막면적은 63.1 cm^2 이다[19].

본 연구에서 사용한 광촉매는 이탈리아의 E. Drioli 연구팀[20]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(kaolin, Sigma Aldrich)과 휴믹산(humic acid sodium salt, Aldrich) 일정량을 증류수에 녹여 일정한 농도로 조제하여 사용하였다[21,22].

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 원수가 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 우회관을 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 막 투과가 일어나도록 하였다[21].

3.2. 운전조건

관형 세라믹 정밀여과막(NCMT-7231) 및 TiO₂ 첨가 PES 구의 혼성공정에서 PES 구의 농도를 40 g/L, 모사용액은 카올린 농도를 30 mg/L, 휴믹산의 농도 10 mg/L로 일정하게 유지하고, pH를 변화시키면서 그 영향에 대하여 알아보았다. 또한, 산소 역세척 주기(FT, filtration time)의 영향 실험에서는 산소 역세척 주기를 NBF (no back-flushing), 20, 14, 12, 10, 8, 6분으로 변화시키면서 FT의 영향을 알아보았다. 또한, 공급액을 산소로 포화시켜 포화된 산소가 처리효율과 막오염에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하였다. 각 조건에서 180분 여과하는 동안 막오염에 의한 저항(R_f) 및 투과 선속(J), 무차원화한 투과선속(J/J_0), 총여과부피(V_T)의 변화를 살펴보았다. 모든 실험에서 막간압력차(TMP)는 1.80 bar, 역세척 압력은 2.50 bar, 유입유량은 1.0 L/min, 공급수의 온도는 $20 \pm 1.0^\circ\text{C}$, 역세척 주기는 10분, 역세척 시간(back-flushing time, BT)은 10초로 일정하게 하였다.

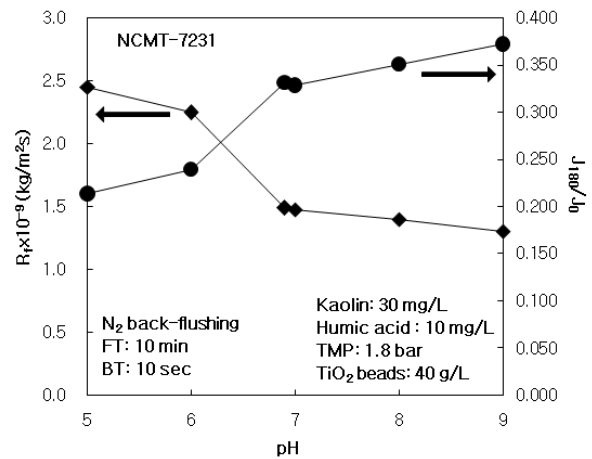


Fig. 2. Effect of pH on resistance of membrane fouling and dimensionless permeate flux in the hybrid process of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO₂ photocatalyst.

3.3. 막세척 및 수질분석

각각의 실험이 끝난 뒤에는 공급수로 사용한 모사용액을 배수한 다음, 15분 동안 증류수를 순환시키면서 실험장치 및 분리막을 세척하였다. 그 다음 막 모듈에서 TiO₂ 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[23].

혼성모듈을 통한 탁질 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[24].

4. 결과 및 토의

4.1. pH의 영향

광촉매와 세라믹 정밀여과의 혼성 수처리 공정에서

Table 1. Effect of pH on Filtration Factors for Hybrid Process of Tubular Ceramic MF (NCMT-7231) and PES Beads Loaded with TiO₂ Photocatalyst (N₂ Back-flushig, FT 10 min, BT 10 sec)

pH	5.08	6.19	6.92	7.06	8.11	9.10
$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.695	0.703	0.703	0.701	0.699	0.699
$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.025	0.002	0.032	0.019	0.054	0.072
$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	2.659	2.244	1.487	1.475	1.397	1.304
J_0 (L/m ² hr)	882	901	865	882	843	824
J_{180} (L/m ² hr)	188	215	286	289	295	306
J_{180}/J_0	0.213	0.239	0.331	0.328	0.350	0.371
V_T (L)	4.73	5.14	7.16	7.30	7.47	7.63

Table 2. Water Quality and Treatment Efficiency of Turbidity in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF (NCMT-7231) and PES Beads Loaded with TiO₂ Photocatalyst for Effect of pH (N₂ Back-flushig, FT 10 min, BT 10 sec)

Experimental condition			Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	pH	Feed water		Treated water		
			Range	Average	Range	Average	
30	10	5.08	35.1~37.7	36.7	0.296~0.433	0.367	99.0
		6.19	35.4~37.4	36.7	0.356~0.471	0.404	98.9
		6.92	35.4~38.6	37.2	0.316~0.449	0.365	99.0
		7.06	37.7~38.5	38.1	0.451~0.477	0.467	98.8
		8.11	36.8~38.1	37.7	0.339~0.431	0.370	99.0
		9.10	34.3~36.9	35.9	0.336~0.562	0.461	98.7

pH가 막오염 및 처리율에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 공급수로 사용할 모사용액은 카올린과 휴믹산 농도를 각각 30 mg/L와 10 mg/L로 유지시키고, TiO₂ 광촉매 첨가 PES 구의 농도를 40 g/L로, 질소 역세척 FT 10분, BT 10초로 고정한 다음, pH는 5.08, 6.19, 6.92, 7.06, 8.11, 9.10로 변화시켰다. pH에 따른 막오염에 의한 저항(R_f)과 초기 투과선속(J_0)으로 무차원화한 최종 투과선속(J_{180}/J_0)을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 180분 운전하는 동안 pH가 높아질수록 R_f 는 감소하고, J_{180}/J_0 는 증가하는 경향을 보였다. 특히 pH가 6.19에서 7.06으로 증가할 때 투과선속이 큰 폭으로 증가하였고, 막오염 또한 큰 폭으로 감소하였다. Zhao의 연구팀[25]이 pH에 따른 ZrO₂ 분리막 표면 전하의 변화를 보고한 바와 같이, 이러한 결과는 휴믹산이 pH 4.5 이상에서는 강한 음전하를 나타내고 pH 4.5 보다 낮은 산성 조건에서도 약한 음전하를 나타내는데,

산성 조건에서 분리막 표면이 양전하를 띠고 있어 분리막 내에 휴믹물질의 흡착이 일어나 막오염이 증가한 것으로 판단된다. 반면에 pH 7 보다 높은 알칼리 조건에서는 분리막 표면이 음전하를 띠게 되고, pH가 높은 알칼리 조건에서 음전하가 강해지는 휴믹물질과 정전기적 반발력이 증가하여 흡착률을 감소시킨 것으로 판단된다.

Table 1에서 pH 변화에 따른 여과인자를 정리하였다. pH가 높아질수록 최종 막오염의 저항($R_{f,180}$)이 감소하고, 최종 투과선속(J_{180})은 증가하여, 총여과부피(V_T)가 증가하는 결과를 나타내었다. pH가 가장 낮은 5.08의 $R_{f,180}$ 은 pH가 가장 높은 9.10의 $R_{f,180}$ 값 보다 2.04배 증가하였으며, J_{180} 값도 pH 5.08 보다 pH 9.10에서 1.63배 증가하였다. 결과적으로 pH 9.10에서 $R_{f,180}$ 이 1.304×10^9 kg/m²s로 최소값을, J_{180} 과 V_T 가 306 L/m²hr와 7.63 L로 최대값을 나타내었다.

Table 3. Water Quality and Treatment Efficiency of UV₂₅₄ Absorbance in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF (NCMT-7231) and PES Beads Loaded with TiO₂ Photocatalyst for Effect of pH (N₂ Back-flushig, FT 10 min, BT 10 sec)

Experimental condition			UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	pH	Feed water		Treated water		
			Range	Average (DOM, mg/L)	Range	Average (DOM, mg/L)	
30	10	5.08	0.251~0.265	0.260 (10.0)	0.034~0.076	0.053 (2.1)	84.5
		6.19	0.251~0.288	0.270 (10.4)	0.032~0.065	0.051 (2.0)	81.1
		6.92	0.254~0.278	0.264 (10.2)	0.031~0.054	0.044 (1.7)	83.4
		7.06	0.243~0.277	0.259 (10.0)	0.039~0.052	0.044 (1.7)	83.1
		8.11	0.254~0.273	0.267 (10.3)	0.038~0.061	0.049 (1.9)	81.8
		9.10	0.221~0.276	0.260 (10.0)	0.044~0.091	0.061 (2.3)	76.7

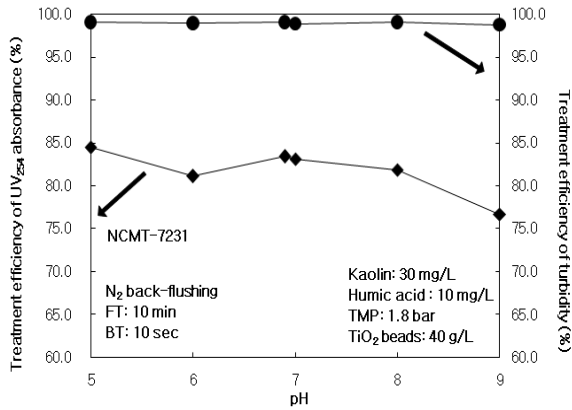
**Fig. 3.** Treatment efficiency of turbidity and UV₂₅₄ absorbance in the hybrid process of tubular ceramic MF and PES beads loaded with TiO₂ photocatalyst for effect of pH.

Table 2와 Table 3에 pH에 따른 탁도물질과 용존유기물(DOM)의 처리효율을 정리하였고, 그 값을 Fig. 3에 비교하였다. Table 2와 Fig. 3에서 보는 바와 같이 탁도물질의 처리효율은 pH와 무관하게 98.7~99.0%의 일정한 처리효율을 보였다. 하지만 DOM의 처리효율은 pH가 높아질수록 감소하였고, pH 5.08인 산성조건에서 84.5%로 가장 높은 처리효율을 보였다. 또한, WO₃/TiO₂ 광촉매를 이용한 휴믹산의 분해율을 연구한 Kim *et al.*[26]의 논문에서 보는바와 같이 TiO₂의 등전점은 pH 6.0~6.9 범위이다. Table 3과 Fig. 3에 제시한 바와 같이, 이 TiO₂의 등전점 보다 낮은 pH 조건에서 처리율이 높은 이유는 수소이온에 의해 생성된 수산화라디칼의 양이 증가하여 DOM의 처리율을 높인 것으로 판단

된다. 또한, 광촉매 표면을 불소화 시켜 메틸렌 블루와 휴믹산의 분해 특성을 Kim *et al.*[27]이 발표한 바와 같이, 이러한 결과는 등전점 이하의 산성에서 PES 구에 첨가된 광촉매와 휴믹산 분자 사이의 정전기적 인력이 증가하여 흡착이 잘 이루어지고 등전점 이상에서는 반발력의 증가로 인해 PES구와 휴믹산의 흡착률이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다.

4.2. 산소 역세척 주기 (FT)의 영향

동일한 광촉매 첨가 PES 구와 정밀여과의 혼성수처리에서 질소 역세척한 결과[28]와 본 연구의 산소 역세척 결과를 고찰하였다. 또한, 공급수 내 산소를 포화시켜 포화 산소가 처리효율과 막오염에 미치는 영향을 알아보았다. 모사용액은 카올린과 휴믹산 농도를 각각 30 mg/L와 10 mg/L로 유지시키고, PES 구의 농도를 40 g/L로, BT 10초로 고정하고, 역세척 기체를 질소 대신 산소로 교체하여 본 연구를 진행하였다. Table 4에 산소 역세척과 포화 산소 및 기존 연구결과인 질소 역세척[28]의 여과인자를 정리하였다. 질소 역세척[28]과 동일하게 산소 역세척 시 FT가 감소할수록 R_{f,180}이 감소하고, J₁₈₀이 증가하여, FT 6분에서 최대의 V_T 6.70 L를 얻을 수 있었다. 또한, NBF 조건에서 공급수를 산소로 포화시킨 경우 포화 산소(SO, saturated oxygen)가 존재하지 않는 NBF 보다 J₁₈₀과 V_T가 다소 증가하였다. 이러한 결과는 공급수 내 포화된 산소가 광촉매 TiO₂와 반응하여 OH 라디칼을 생성시켜 유기물을 분해 및 산화시킴으로써, 막오염이 다시 감소하였기 때문이다.

Table 4. Effect of O₂ Back-flushing Period on Filtration Factors for Hybrid Process of Tubular Ceramic MF (NCMT-7231) and PES Beads Loaded with TiO₂ Photocatalyst (BT 10 sec)

Back-flushing	FT (min)	NBF*	NBF* (SO**)	20	14	12	10	8	6
O ₂	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.698	0.693	0.699	0.695	0.699	0.695	0.696	0.695
	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m ² 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 ² s)	1.695	1.699	1.665	1.595	1.590	1.524	1.448	1.385
	J_0 (L/m ² hr)	907	901	876	903	905	909	894	905
	J_{180} (L/m ² 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 ₂ [28]	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.698	-	0.701	0.697	0.700	0.700	0.700	0.696
	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.003	-	0.002	0.003	0.010	0.010	0.010	0.016
	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (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
** Saturated oxygen

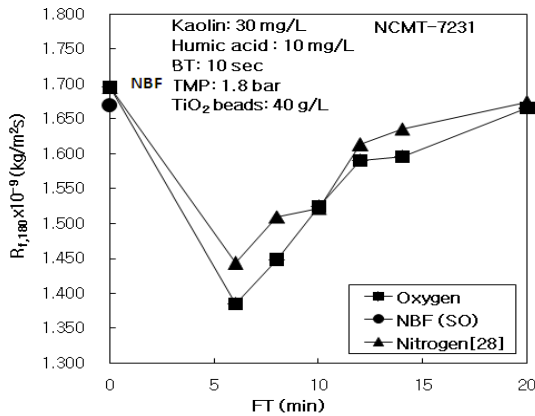


Fig. 4. Effect of gas back-flushing and saturated oxygen on resistance of membrane fouling in the hybrid process of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO₂ photocatalyst (NBF: no back-flushing, SO: saturated oxygen).

Fig. 4에 산소와 질소 역세척 및 포화산소에 대한 $R_{f,180}$ 값을 비교하였다. FT 10분을 제외하고 모든 범위에서 산소 역세척의 $R_{f,180}$ 값이 질소 역세척의 값보다

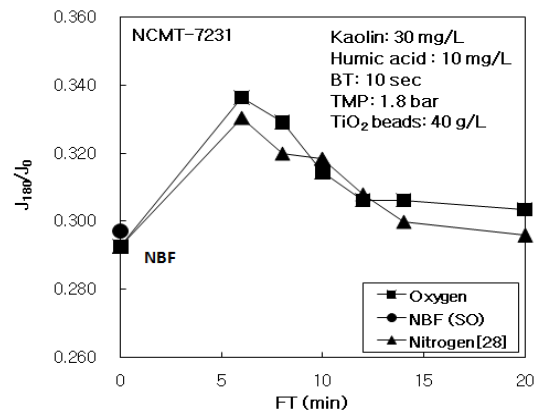


Fig. 5. Effect of gas back-flushing and saturated oxygen on dimensionless permeate flux in the hybrid process of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO₂ photocatalyst (NBF: no back-flushing, SO: saturated oxygen).

적게 나타났다. 이러한 결과로부터 산소 역세척이 질소보다 막오염을 감소시키는 효과가 있고, 역세척 주기가 짧을수록 산소 역세척의 효과가 크다는 것을 알 수 있

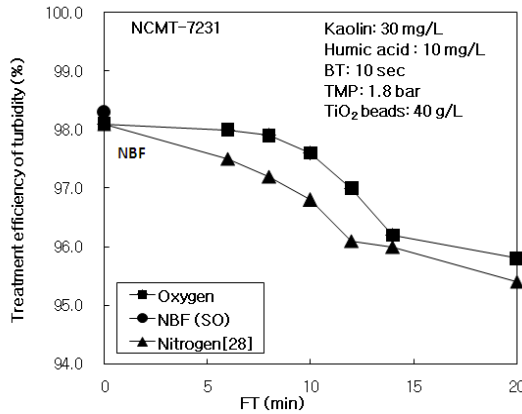


Fig. 6. Treatment efficiency of turbidity in the hybrid process of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO₂ photocatalyst for effect of gas back-flushing and saturated oxygen (NBF: no back-flushing, SO: saturated oxygen).

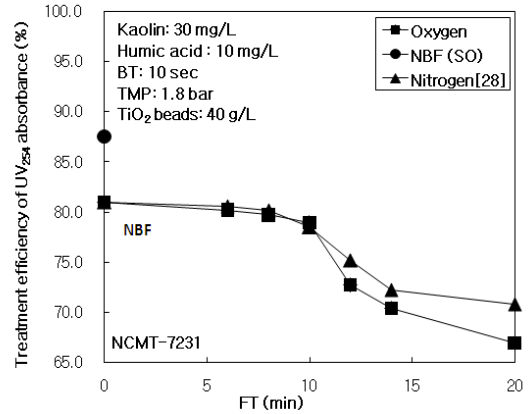


Fig. 7. Treatment efficiency of UV₂₅₄ absorbance in the hybrid process of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO₂ photocatalyst for effect of gas back-flushing and saturated oxygen (NBF: no back-flushing, SO: saturated oxygen).

Table 5. Water Quality and Treatment Efficiency of Turbidity in the Hybrid Process of Tubular Ceramic MF (NCMT-7231) and PES Beads Loaded with TiO₂ Photocatalyst for Effect of O₂ 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		Back-flushing	
			Range	Average	Range	Average	O ₂	N ₂ [28]
30	10	NBF*	35.7~37.4	36.7	0.664~0.821	0.702	98.1	98.1
		NBF* (SO**)	35.8~37.4	36.5	0.529~0.725	0.633	98.3	-
		20	34.2~37.1	36.1	1.334~1.721	1.529	95.8	95.4
		14	35.2~37.6	36.3	1.215~1.576	1.396	96.2	96.0
		12	34.8~37.1	36.0	1.028~1.152	1.070	97.0	96.1
		10	35.2~36.6	36.2	0.668~1.033	0.864	97.6	96.8
		8	35.8~38.1	36.9	0.602~0.953	0.781	97.9	97.2
		6	35.9~37.4	36.7	0.512~0.966	0.726	98.0	97.5

* No back-flushing
 ** Saturated oxygen

었다. 그 이유는 산소 역세척 시 투입된 산소가 광촉매와 반응하여 OH 라디칼을 생성시켜 유기물을 분해 및 산화시킴으로써, 막오염이 감소한 것으로 판단된다. 산소와 질소 역세척 및 포화 산소에 따른 J₁₈₀/J₀의 변화를 Fig. 5에 비교하여 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이, FT 10분과 12분의 경우를 제외하고 산소 역세척의 J₁₈₀/J₀ 값이 질소 역세척의 값 보다 크게 나타났다. 이러한 결과로부터 산소 역세척이 질소 보다 막오염을

효과적으로 억제하여, 높은 투과선속을 유지할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6과 Table 5에 산소와 질소 역세척 및 포화 산소 조건에서 탁도 처리효율 결과를 비교하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 산소 역세척이 질소 역세척보다 탁도 처리율이 다소 크게 나타났다. 그 차이는 Table 5에서 알 수 있듯이 0.2~0.9%로 극히 미비하여 역세척 기체의 종류가 탁도 처리율에 미치는 영향이 거의 없다

Table 6. Water quality and treatment efficiency of UV₂₅₄ absorbance in the hybrid process of tubular ceramic MF (NCMT-7231) and PES beads loaded with TiO₂ photocatalyst for effect of O₂ 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		Back-flushing	
			Range	Average (DOM, mg/L)	Range	Average (DOM, mg/L)	O ₂	N ₂ [28]
30	10	NBF*	0.252~0.267	0.260 (10.0)	0.041~0.059	0.049 (1.9)	81.0	81.0
		NBF* (SO**)	0.251~0.273	0.260 (10.0)	0.023~0.043	0.033 (1.3)	87.5	-
		20	0.256~0.273	0.265 (10.2)	0.065~0.106	0.088 (3.4)	66.9	70.8
		14	0.253~0.288	0.270 (10.4)	0.047~0.152	0.080 (3.1)	70.4	72.2
		12	0.242~0.273	0.260 (10.0)	0.037~0.105	0.071 (2.7)	72.7	75.2
		10	0.254~0.279	0.266 (10.2)	0.038~0.081	0.056 (2.2)	78.9	78.5
		8	0.255~0.271	0.264 (10.2)	0.034~0.074	0.054 (2.1)	79.7	80.2
		6	0.255~0.277	0.266 (10.2)	0.043~0.063	0.053 (2.0)	80.2	80.6

* No back-flushing
 ** Saturated oxygen

는 것을 알 수 있었다. Fig 7에 산소와 질소 역세척 및 포화 산소 조건에서 DOM의 처리효율을 나타내었다. FT 10분을 제외하고 DOM의 처리율이 질소 역세척이 산소 역세척 보다 높게 나타났고, 특히 FT 12분 이상에서는 큰 차이를 보였다. 산소와 질소 역세척 및 포화 산소 조건에서 DOM의 처리효율을 정리한 Table 6에서 보는 바와 같이, FT 12분 이상에서는 0.8~3.9%의 큰 차이가 나타났다. 이러한 결과는 질소 역세척의 경우 막오염이 산소 역세척 보다 상대적으로 높아서 DOM이 막 내부의 막오염 물질과 막 표면의 케이크 층에 의해 효과적으로 제거된 것으로 판단된다.

공급수 내 산소를 미리 포화시켜 실험을 진행한 결과, Fig. 6과 Table 5에 제시한 바와 같이 포화 산소의 탁도 처리율은 산소와 질소 역세척의 탁도 처리율과 비슷한 결과를 보였다. 이러한 결과로부터 포화 산소가 탁도 처리율에 영향을 미치는 않는다는 것을 알 수 있었다. 반면에 Fig. 7과 Table 6에서 보는 바와 같이, 산소와 질소 역세척 시의 DOM의 처리효율 보다 포화 산소의 값은 큰 폭으로 증가하였다. 이러한 결과는 공급수 내 포화된 산소가 광촉매 TiO₂와 반응하여 많은 양의 OH 라디칼을 생성시켜 유기물을 분해 및 산화 시켰기 때문인 것으로 판단된다.

5. 결론

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 pH 및 산소 역세척 주기, 포화 산소에 따른 막여과 특성 및 처리효율을 알아 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) pH가 높아질수록 막오염은 감소하고, 투과선속이 증가하였으며, 결과적으로 총여과부피가 증가하는 경향이 나타났다. 특히 pH 6.19과 7.06사이에서 투과선속이 큰 폭으로 증가하였고, 막오염 또한 큰 폭으로 감소하였다. 이러한 결과는 pH에 따라 분리막 표면의 전하가 변화되어 산성조건에서 휴믹물질의 흡착이 일어나 막오염이 증가한 것으로 판단된다. 탁도물질의 처리효율은 pH와 무관하게 일정한 처리효율을 보였지만 용존유기물질(DOM)의 처리효율은 산성조건에서 PES 구와 휴믹산 분자 사이의 정전기적 인력이 증가하여 처리율이 높게 나타났다.

2) FT 10분을 제외하고 모든 범위에서 산소 역세척의 R_{f,180} 값이 질소 역세척의 값보다 적게 나타났다.

J_{180}/J_0 값은 FT 10분과 12분의 경우를 제외하고 산소 역세척의 J_{180}/J_0 값이 질소 역세척의 값 보다 크게 나타났다. 이러한 결과로부터 산소 역세척이 질소 보다 막 오염을 효과적으로 억제하여, 높은 투과선속을 유지할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 그 이유는 산소 역세척 시 투입된 산소가 광촉매와 반응하여 OH 라디칼을 생성시켜 유기물을 분해 및 산화시킴으로써, 막오염이 감소한 것으로 판단된다.

3) 산소 역세척이 질소 역세척보다 탁도 처리율이 다소 크게 나타났지만 그 차이는 극히 미비하다. 산소와 질소 역세척 시 DOM 처리율은 FT 10분을 제외하고 질소가 산소 보다 높게 나타났다. 이러한 결과는 질소 역세척의 경우 막오염이 산소 역세척 보다 상대적으로 높아서 DOM이 막 내부의 막오염 물질과 막표면의 케이크 층에서 효과적으로 제거된 것으로 판단된다.

4) 공급수 내 산소를 포화시켰을 경우, 포화산소의 탁도물질 처리율은 산소와 질소 역세척의 탁도물질 처리율과 비슷한 결과를 보였다. 반면에 DOM의 처리효율을 크게 향상 시켰다. 이러한 결과는 포화되어 있는 산소가 광촉매와 반응하여 많은 양의 OH 라디칼을 생성하였기 때문에 유기물질을 산화 및 제거시켰기 때문인 것으로 판단된다.

감 사

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

참 고 문 헌

- 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).
- 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 self-cleaning performanc”, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **206**, 898 (2003).
- 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).
- J. U. Kim, “A study on drinking water treatment by using ceramic membrane filtration”, Master Dissertation, Yeungnam Univ., Daegu, Korea (2004).
- C. K. Choi, “Membrane technology”, *Chem. Ind. & Tech.*, **3**, 264 (1985).
- 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).
- 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).
- R. Molinari, C. Grande, and E. Drioli, “Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water”, *Cata. Today*, **67**, 273 (2001).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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, 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).
 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. M. Cheryan, “Ultrafiltration Handbook”, pp. 89-93, Technomic Pub. Co., Pennsylvania (1984).
 19. 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).
 20. A. Figoli, G. De Luca, E. Longavita, and E. Drioli, “PEEKWC capsules prepared by phase inversion technique: a morphological and dimensional study”, *Separation Science and Technology*, **42**, 2809 (2007).
 21. 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).
 22. 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).
 23. 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).
 24. 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).
 25. Y. Zhao, S. Zhou, and M. Li, “Humic acid removal and easy-cleanability using temperature responsive ZrO₂ tubular membranes grafted with poly(N-isopropylacrylamide) brush chains”, *Water Research*, **47**, 2375 (2013).
 26. C. Y. Kim, Y. Y. Park, and S. P. Ryu, “Characteristic of degradation of humic acid using jeju Scoria coated with WO₃/TiO₂ photocatalyst”, *Korean Society of Urban Environment*, **11**, 295 (2011).
 27. J. Kim, W. Choi, and H. Park, “Effects of TiO₂ surface fluorination on photocatalytic degradation of methylene blue and humic acid”, *Res. Chem. Intermed.*, **36**, 127 (2010).
 28. S. T. Hong and J. Y. Park and, “Hybird water treatment of tubular ceramic MF and photocatalyst loaded polyethersulfone beads: effect of nitrogen back-flushing period and time”, *Membrane Journal*, **23**, 70 (2013).