

TiO₂ 나노입자/UV 결합 침지형 중공사막 시스템에서 자연유기물의 파울링거동

박 승 수 · 서 형 준 · 김 정 환[†]

인하대학교 환경공학과

(2010년 12월 17일 접수, 2011년 3월 10일 수정, 2011년 3월 11일 채택)

Behavior of NOM Fouling in Submerged Photocatalytic Membrane Reactor Combined with TiO₂ Nanoparticles

Seungsoo Park, Hyungjun Seo, and Jeonghwan Kim[†]

Department of Environmental Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received December 17, 2010, Revised March 10, 2011, Accepted March 11, 2011)

요 약: 자연유기물을 처리하는 침지형 중공사막 정밀여과 시스템에서 TiO₂ 나노입자와 UV를 이용한 광촉매 반응을 적용 시 공기폭기, TiO₂ 농도, 용액의 pH 그리고 Ca⁺²의 존재가 자연유기물에 의한 파울링에 미치는 혼합영향을 관찰하였다. 실험결과, TiO₂ 나노입자 없이 단순 UV의 조사만으로 자연유기물에 의한 파울링은 약 40% 정도 감소시킬 수 있었다. 또한 UV의 조사 없이 TiO₂ 나노입자의 교반만으로 약 25%의 파울링 감소효과를 나타내었다. 공기폭기가 광촉매 반응에 미치는 영향을 확인해 본 결과 공기폭기를 적용해 주지 않은 경우와 비교했을시 공기폭기로 인한 자연유기물의 제거효율은 약 12% 정도 향상되었다. 이는 공기폭기로 인한 분리막 표면으로부터 자연유기물의 물리적인 역수송 보다는 산소공급으로 인해 광촉매 반응이 더욱 향상된 것으로 판단된다. 공기폭기 유량, TiO₂ 농도, 용액의 pH 영향정도를 관찰한 결과 공기폭기가 자연유기물 파울링 감소에 미치는 영향이 가장 낮은 것으로 나타났다. 반면, 용액의 pH 경우 낮은 pH (= 4.5)에서 파울링 감소에 미치는 영향이 가장 높은 것으로 관찰되었다. 또한 TiO₂ 나노입자 농도가 증가할 수록 파울링 감소효과도 증가하였으며 용액의 pH를 낮출수록 파울링 감소는 증가하였다. 이는 낮은 pH에서 서로 반대전하를 지닌 자연유기물과 TiO₂ 나노입자간의 정전기적인 인력이 증가하여 TiO₂ 나노입자 표면에서 자연유기물의 광촉매분해능이 향상된 것으로 사료된다. 또한 자연유기물 중 Ca⁺²의 첨가는 상대적으로 높은 pH (= 10)에서 자연유기물과 TiO₂ 나노입자 사이 가교현상을 촉진시켜 Ca⁺²이 첨가되지 않은 경우와 비교시 높은 파울링 감소효과와 자연유기물의 분해효과를 달성시킬 수 있었다.

Abstract: In this study, combined effect of airflow rate, TiO₂ concentration, solution pH and Ca⁺² addition on HA (humic acid) fouling in submerged, photocatalytic hollow-fiber microfiltration was investigated systematically. Results showed that UV irradiation alone without TiO₂ nanoparticles could reduce HA fouling by 40% higher than the fouling obtained without UV irradiation. Compared to the HA fouling without UV irradiation and TiO₂ nanoparticles, the HA fouling reduction was about 25% higher only after the addition of TiO₂ nanoparticles. Both adsorptive and hydrophilic properties of TiO₂ nanoparticles for the HA can be involved in mitigating membrane fouling. It was also found that the aeration itself had lowest effect on fouling mitigation while the HA fouling was affected significantly by solution pH. Transient behavior of zeta potential at different solution pHs suggested that electrostatic interactions between HA and TiO₂ nanoparticles should improve photocatalytic efficiency on HA fouling. TiO₂ concentration was observed to be more important factor than airflow rate to reduce HA fouling, implying that surface reactivity on TiO₂ nanoparticles should be important fouling mitigation mechanisms in submerged, photocatalytic microfiltration. This was further supported by investigating the effect of Ca⁺² addition on fouling mitigation. At higher pH (= 10), addition of Ca⁺² can play an important role in bridging between HA and TiO₂ nanoparticles and increasing surface reactivity on nanoparticles, thereby reducing membrane fouling.

Keywords: humic acid fouling, TiO₂ nanoparticles, photocatalysis, submerged hollow-fiber microfiltration

[†]주저자(e-mail: jeonghwankim@inha.ac.kr)

1. 서 론

분리 막 기술은 분리 막의 공극을 이용하여 물리적인 방법으로 다양한 수중 오염물질을 효과적으로 제거하여 안정적인 유출수(투과수)를 얻을 수 있고 재래식 정수처리 공법에 비해 유지관리가 용이하다는 장점이 있다[1,2]. 정밀여과(Microfiltration: MF) 혹은 한외여과(Ultrafiltration: UF)를 포함한 저압 분리막의 경우 가압식 혹은 감압식으로 운전이 되며 이 중 감압식의 경우 일반적으로 분리막을 반응기에 직접 침지시켜 흡입압을 가해 여과조작을 수행한다. 또한 반응기 하단부에서 주입되는 공기폭기는 오염물질로 인한 막의 오염(파울링)현상을 물리적 역수송으로 감소시켜 분리막의 수명을 연장시킬 수 있다[3,4].

분리막 수처리 기술의 다양한 장점에도 불구하고 정수처리 시 자연수 중에 존재하는 대표적인 유기오염물질인 자연유기물(natural organic matter: NOM)에 의한 분리막의 파울링 현상은 여전히 해결해야 할 과제이다. 자연유기물은 염소소독 시 소독부산물(disinfection by-products: DBPs)을 생성할 수 있으므로 수처리 시 자연유기물의 제거는 매우 중요하다[3-6]. 수 처리 공정에서 널리 적용되는 MF 분리막의 경우 공극크기가 약 0.1 μm 으로 자연유기물의 크기를 고려하였을 시 제거율은 약 20% 정도로 그다지 높지 않다. 따라서 후단 공정에서 적용될 수 있는 나노여과(Nanofiltration: NF) 혹은 역삼투압막 여과(Reverse Osmosis: RO)와 같은 고압분리막 기술에서 자연유기물로 인한 막힘 현상 혹은 후단 염소처리 공정에서 염소요구량의 감소를 위해 전처리 정밀여과공정으로부터 자연유기물의 제거효율 향상을 필요하다.

자연유기물의 정밀여과 시 분리막 공극으로의 흡착으로 인한 공극의 막힘 현상과 궁극적으로 막 표면 자연유기물의 축적현상은 파울링에 상당부분 기여할 수 있음이 보고되고 있다[7,8]. 자연유기물로 인해 발생하는 정밀여과 분리막의 파울링 현상은 역세척을 포함한 물리적인 방법으로 제거시키기에 한계가 있다. 이는 자연유기물의 경우 대부분 분리막의 공극내부로 비가역 파울링을 유발시킬 수 있기 때문이다[9,10]. 이의 대안으로서 최근 분리막 기술과 고급산화 공정 혹은 활성탄흡착 공정 등을 결합한 하이브리드 분리막 시스템이 제안되어 개발되어오고 있다[11-15]. 고급산화 공정의 경우 분리막 기술과 오존 혹은 자외선(UV)조사 등을

함께 결합하여 분리막 표면에서 직접 유기물의 제거효율을 향상시켜 파울링을 효과적으로 감소시킬 수 있다. 이와 관련해서 반응의 촉매제로 널리 사용되는 TiO₂ 나노입자는 다른 금속산화물에 비해 물리화학적으로 매우 안정하고 저비용으로 높은 광촉매 효과를 얻을 수 있을 뿐 아니라 TiO₂ 나노입자가 지닌 친수성으로 소수성 분리막의 적용 시 소수성유기물에 의한 파울링을 추가적으로 감소시킬 수 있다는 장점이 있다[16-18].

광촉매 결합 분리막 기술의 개념은 1990년대에 제안되어 지금까지도 국내외에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 광촉매 결합 분리막 기술의 목적은 촉매를 분리막 표면에 직접 침지하거나 혹은 분리막과 함께 반응기에 순환시켜 이중광촉매반응을 통해 오염물질의 제거를 향상시켜 파울링을 감소시키고 동시에 투과수질을 향상시키는 데 있다. 기존의 연구에 따르면 침지형 정밀여과 분리막 시스템과 TiO₂-UV를 결합한 하이브리드 분리막 시스템은 자연유기물 제거에 매우 효과적임이 보고되고 있다[4,17,18]. 그러나, 광촉매 하이브리드 분리막 시스템에서 자연유기물과 광촉매 간 흡착 등과 같은 상호작용은 막오염 감소기작에 매우 중요한 역할을 하며 다양한 용액의 구성에 의해 영향을 받을 수 있다 [3].

광촉매 침지형 분리막 시스템에 관한 많은 관심에도 불구하고 자연유기물의 제거와 파울링 감소에 미치는 인자들에 대해서는 아직도 많은 연구를 필요로 하고 있다. 특히, 침지형 정밀여과의 자연유기물 파울링에 직접적인 영향을 줄 수 있는 물리화학적 인자들에 관한 연구는 현재까지도 매우 제한적이다. 본 연구의 목적은 자연유기물을 처리하는 TiO₂ 나노입자를 결합한 침지형 광촉매 중공사막 정밀여과 반응기에서 자연유기물 파울링에 미치는 인자를 관찰하는데 있다. 세부적으로 공기폭기 세기, TiO₂ 농도, 용액의 pH, 그리고 수중 대표적인 2가 양이온인 Ca⁺²의 유무가 자연유기물 파울링에 미치는 영향을 관찰하고 침지형 광촉매 중공사막 정밀여과 반응기에서 자연유기물 파울링 감소기작을 이해하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 침지형 UV 결합 중공사막 정밀여과장치

본 연구에 사용된 침지형 중공사막 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에서는 내경 1.7 mm, 외

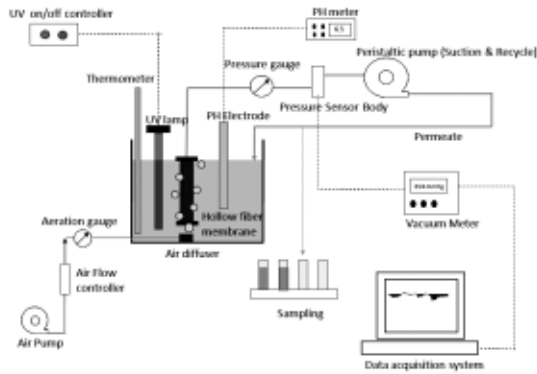


Fig. 1. Schematic diagram of a lab-scale submerged, photocatalytic membrane reactor treating humic acid under constant flux mode of operation.

경 1.9 mm, 길이 10 cm를 가진 중공사 정밀여과막(공극크기 0.1 micron, KOLON Industry) 20개를 사용해 0.012 m²의 여과 단면적을 갖는 침지형 정밀여과 모듈을 직접 제작하여 사용하였다. 투명한 아크릴로 제작된 2 L 부피의 반응기에 중공사막을 침지시켜 정량펌프(Peristaltic Pump, Cole-Parmer instrument company, NO. 77521-47 (6-600 RPM, 0.1 HP))를 이용하여 100 L/m²/hr의 정속 여과에서 여과조작을 수행하였다.

정속여과에서 파울링으로 인한 중공사막 진공압력 증가를 관찰하기 위해 진공압력 측정센서(Cole-parmer instrument company, Vacuum Sensor VC-01)를 투과수 라인에 설치하여 운전도중 진공압력을 Vacuum Meter (Cole-parmer instrument company, Vacuum Meter 840064)를 이용하여 연속적으로 모니터링하고 SPER Data Acquisition software (SAMSUNG ELECTRONICS Co., LTD., Version V0011TW)을 이용하여 데이터를 컴퓨터에 연속적으로 수집하였다. 수집된 시간에 따른 진공압력의 변화는 아래와 같이 표준화 하여 specific flux (비플럭스)의 변화로 나타내었다.

$$\text{Normalized Specific Flux} = \frac{J_0/P_t}{J_0/P_0} \quad (1)$$

여기서 J_0 는 적용 플럭스를 P_0 와 P_t 는 각각 초기 진공압과 시간 t 에서의 압력을 의미한다. 반응기 하단에 설치된 공기폭기 라인을 통해 공기 컴프레서(GAST, MOA-P101-CD)를 이용해 공기를 1, 2 그리고 3 L/min의 유량으로 각각 주입하였다. UV는 UV lamp (SANKYO

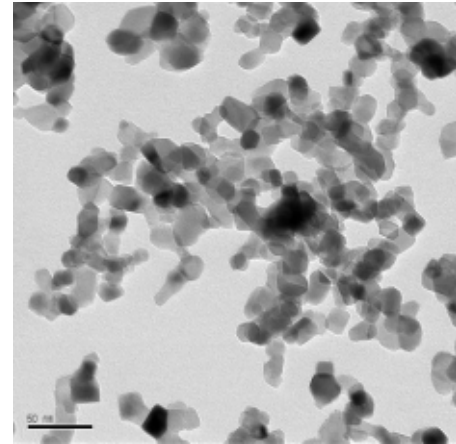


Fig. 2. TEM image of TiO₂ nanoparticles tested.

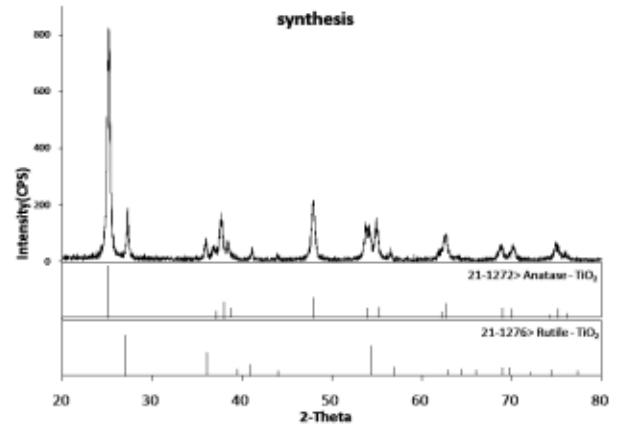


Fig. 3. SEM-XRD analysis of TiO₂ nanoparticles tested.

DENKI, G4T5E)를 이용해 4 watt로 일정하게 조사해 주었으며 TiO₂ 나노입자와 HA의 제타전위는 제타전위 분석기(Zeta Potential Analyzer, ELS-Z)를 이용하여 측정하였다.

2.2. 자연유기물 용액의 제조

본 실험에서는 Aldrich사에서 제조된 휴믹산(Humic Acid, Aldrich, USA)을 이용하여 자연유기물 용액을 제조하였다. 본 연구에서 사용된 HA의 경우 산성에 가까울수록 용해도가 감소하는 특성을 가지고 있다. HA 1000 mg을 1 L 초순수에 첨가하고 녹인 뒤 전처리로서 1 N NaOH 용액을 사용하여 pH를 11.5까지 높여 2시간 교반시키고 다시 1 N HCl로 pH 3으로 낮춘 후 GF/C 여지(공극크기 1.2 micron)로 여과하여 이물질 제거시킨 후 사용하였다[19]. 제조된 표준용액은 실험

Table 1. Summary of Experimental Conditions

HA (mg/L)	50
TiO ₂ (mg/L)	150, 75
CaCl ₂ (mmol/L)	1
Air flow rate (L/min)	1, 2, 3
Flux (L/m ² /hr)	100
UV intensity (watt)	4
pH	4, 6.5, 10

때 마다 원하는 농도에 맞게 희석시킨 후 사용하였다.

2.3. TiO₂ 나노입자

본 연구에서는 상업용 TiO₂ (Degussa, Germany) 나노입자를 이용하여 실험을 수행하였다. 상업용 TiO₂ 나노입자의 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscope, Philips CM200)과 X-선 회절기(XRD, X-Ray Diffractometer system, Rigaku, DMAX-2500)를 이용한 분석자료를 Figs. 2와 3에 각각 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 TiO₂ 입자의 경우 약 15 nm의 지름을 갖는 것으로 나타났다. 또한 Fig. 3의 XRD의 분석결과 TiO₂ 나노입자는 80%의 anatase 결정상과 20%의 rutile 결정상으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 사용된 TiO₂ 입자의 경우 단순 교반만으로 입자들이 뭉치게 되고 이는 광촉매 반응의 활성화에 안 좋은 영향을 미치게 될 것으로 판단되어 반응기에 주입직전 TiO₂ 입자를 초음파 세척기(powersonic 405, HWASHIN)에 30분 동안 노출 시킨 뒤 실험을 실시하였다[4,19]. 본 연구에서는 75와 150 mg/L 두 가지 TiO₂ 농도에 대해 관찰하였다.

2.4. 기타 실험 조건

본 연구에서는 Humic acid (HA) 농도(50 mg/L), 투과 flux (100 L/m²/hr), UV세기(4 watt)를 고정조건으로 하고 파울링을 감소시키는데 지배적인 인자를 확인하기 위해 TiO₂ 농도(150, 75 mg/L), Air flow rate (1, 2, 3 L/min), pH (4, 6.5, 10) 등의 조건을 변경하며 파울링의 정도를 압력증가를 통해 관찰하였다. 또한 pH에 따른 정전기적 성질을 변경했을 시 파울링에 미치는 영향을 관찰하기 위해 대표적인 2가 양이온인 Ca²⁺ (1 mM)을 첨가한 뒤 파울링을 관찰하였다. Table 1에 본 연구의 실험조건을 요약하여 나타내었다.

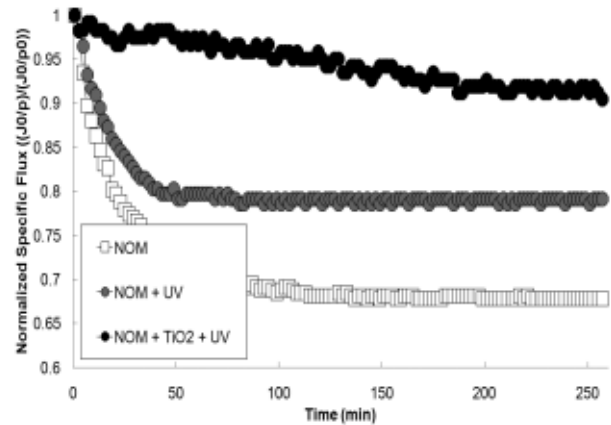


Fig. 4. Normalized specific permeate flux declines due to photocatalysis under UV irradiation in submerged, hollow-fiber microfiltration without aeration (HA = 50 mg/L, TiO₂ = 150 mg/L, UV intensity = 4 watt, pH 6.5, set-point flux = 100 LMH).

3. 결과 및 고찰

3.1. UV 조사와 TiO₂ 나노입자의 영향

Humic acid (HA)을 처리하는 TiO₂-UV 혼합 침지형 중공사막 반응기에서 유기물 제거를 야기시킬 수 있는 두 가지 영향인자(TiO₂ 광촉매와 UV 조사)에 관한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 실험결과 TiO₂와 UV 조사가 모두 없는 경우 HA에 의해 파울링이 상당히 진행될 수 있음을 관찰할 수 있었다. 파울링의 경향은 여과 초기에 HA에 의한 파울링이 급격히 발생하다가 여과시간 100 min 이후에는 비플럭스 감소가 약 65% 정도로 거의 일정하게 유지되었다. TiO₂ 나노입자 없이 UV 조사만으로 여과를 실시한 결과 여과 초기기간 급격한 파울링 발생 후 정상상태로 도달되는 경향이 UV 조사를 실시하지 않은 경우와 유사하게 나타났으나 UV 조사가 없는 파울링과 비교 시 UV 조사 하에서 약 24%의 파울링 감소효과가 관찰되었다. 이는 UV를 이용한 광산화 단독공정으로 고분자량의 유기물질들이 산화될 수 있음을 의미한다. 그러나 UV 조사 하에 TiO₂ 나노입자를 첨가하였을 경우 여과기간 동안 초기 압력의 약 95%를 유지할 수 있음을 관찰할 수 있었다. 또한 UV 조사만의 결과와 비교해 본 결과 전체 TiO₂-UV 광촉매 반응에 의한 막오염 감소 중 약 50%가 UV 조사만으로 일어날 수 있음을 확인할 수 있었다.

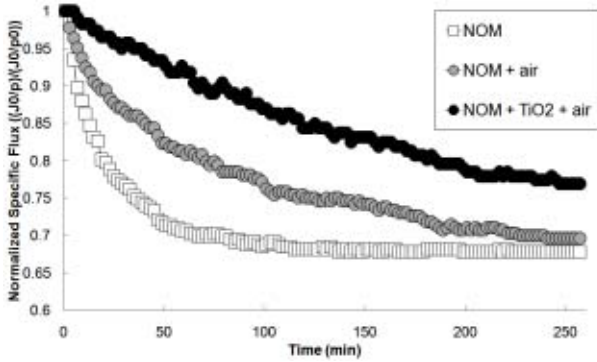


Fig. 5. Effect of TiO₂ nanoparticles on normalized specific permeate without UV irradiation (HA = 50 mg/L, TiO₂ = 150 mg/L, pH 6.5, set-point flux = 100 LMH, airflow rate = 3 L/min).

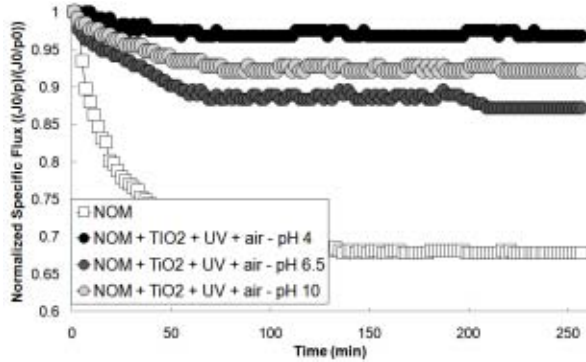


Fig. 6. Effect of solution pH on membrane fouling in photocatalytic, submerged, hollow-fiber microfiltration (HA = 50 mg/L, TiO₂ = 150 mg/L, UV intensity = 4 watt, airflow rate = 3 L/min, Set-point flux = 100 LMH, without Ca⁺²)

3.2. UV 조사가 없는 TiO₂ 나노입자의 영향

UV 조사 없이 공기폭기 교반과 함께 TiO₂ 나노입자에 의한 파울링 감소효과를 Fig. 5에 나타내었다. 실험 결과, 단순 공기폭기는 침지형 중공사막 시스템에서 HA의 파울링을 감소시키는 데는 한계가 있었다. 그러나 UV 조사 없이 단순 TiO₂ 나노입자만으로도 TiO₂ 나노입자가 없는 경우와 비교시 약 25%의 파울링 감소효과를 관찰할 수 있었다. TiO₂ 나노입자에 의한 HA 파울링 감소효과는 두 가지 기작이 관여한 것으로 판단된다. 먼저 TiO₂ 나노입자가 지닌 친수성으로 TiO₂ 표면은 얇은 수화막으로 덮히게 되고 이러한 특징을 가진 TiO₂ 입자가 여과과정을 통해 본 실험에서 사용한 소수성 PVDF 분리막 표면에 접근하게 되면 원래 소수성을

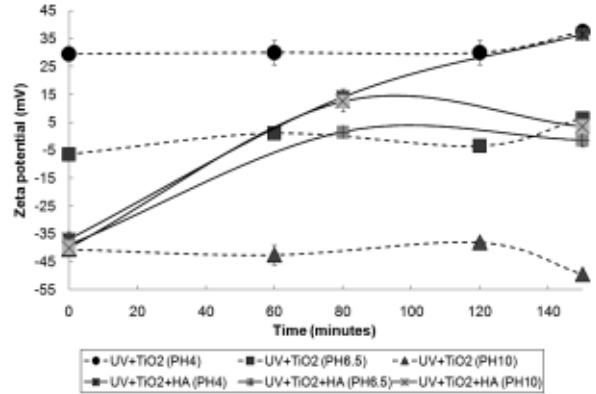


Fig. 7. Behavior of zeta potentials of TiO₂ nanoparticles and humic acid solution as a function of pH and filtration time.

떠던 분리막 표면이 TiO₂에 의해 친수성으로 변할 수 있게 된다. 이렇게 친수성의 성질을 가진 분리막은 표면에 자연유기물이 접촉하더라도 분리막과 유기물 사이로 물분자가 흡수되어 분리막 표면에 쌓인 유기물이 떨어지게 되고, 이로 인해 파울링 감소를 일으킬 수 있다[20-22]. 또한 TiO₂ 나노입자와 NOM의 상호작용으로 NOM이 TiO₂ 나노입자에 흡착함으로써 이로 인해 파울링 감소가 일어날 수 있다. TiO₂ 나노입자의 NOM 파울링 감소에 대한 지배적인 기작에 대한 더 나은 이해는 향후 연구가 더욱 필요할 것으로 판단된다.

3.3. 용액 pH가 파울링에 미치는 영향관찰

HA 용액의 pH 변화가 파울링에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 세 가지 pH (4, 6.5, 10)에서 TiO₂-UV 조사 하에 HA에 의한 파울링의 변화를 관찰하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이때 TiO₂ 입자농도는 150 mg/L, 공기폭기 유량은 3 L/min이었으며 투과플럭스는 100 L/m²/hr였다. 실험결과, 가장 낮은 pH인 4에서 파울링 감소효과가 가장 높게 나타남을 관찰할 수 있었으며 pH가 6.5인 경우 파울링의 감소효과가 가장 낮게 나타났다.

pH 변화에 따른 파울링의 좀 더 나은 이해를 위해서 다른 pH에서 TiO₂ 나노입자와 HA의 제타전위를 측정하고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 여과초기 pH 4인 경우 TiO₂ 입자는 약 30 mV의 양전하를 나타낸 반면 TiO₂ 입자와 HA 혼합용액의 경우 약 -40 mV의 음전하를 띠는 것으로 나타났다. pH 4인 경우 초기 음전하를 띠었던 TiO₂/HA 혼합용액의 제타전위는 여과시

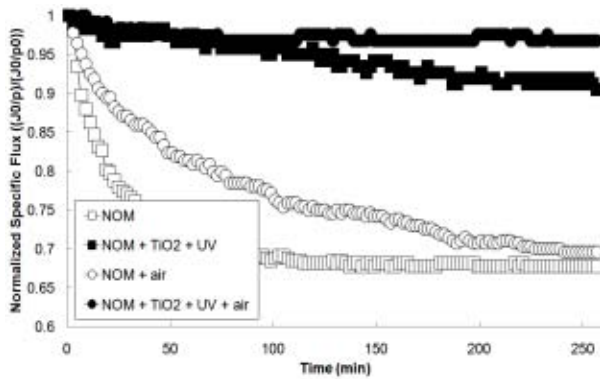


Fig. 8. Effect of aeration on HA fouling at pH 4 (HA = 50 mg/L, TiO₂ = 150 mg/L, UV intensity = 4 watt, aeration = 3 L/min, Set-point flux = 100 LMH).

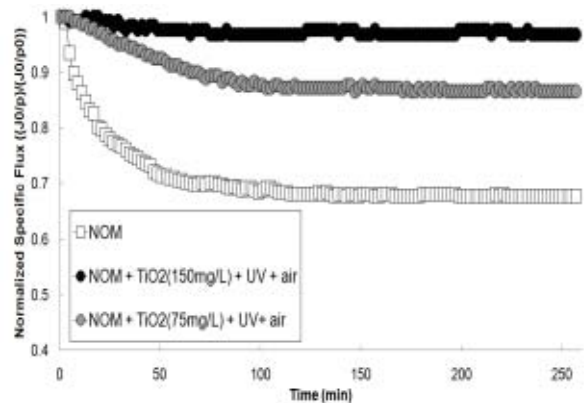


Fig. 10. Effect of TiO₂ concentration on membrane fouling in photocatalytic, submerged, hollow-fiber microfiltration (HA = 50 mg/L, TiO₂ = 75, 150 mg/L, UV intensity = 4 watt, airflow rate = 3 L/min, Set-point flux = 100 LMH, pH = 4.0, without Ca²⁺).

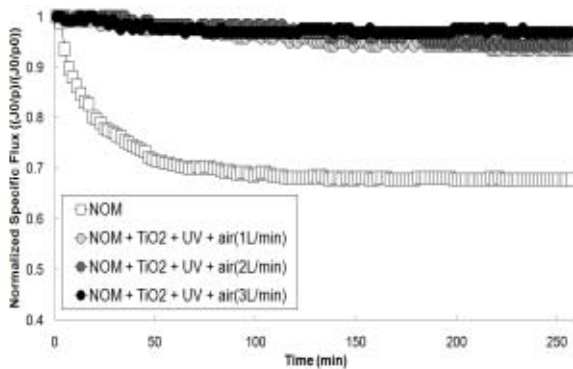


Fig. 9. Effect of airflow rate on membrane fouling in photocatalytic, submerged, hollow-fiber microfiltration (HA = 50 mg/L, TiO₂ = 150 mg/L, UV intensity = 4 watt, aeration = 1, 2, 3 L/min, Set-point flux = 100 LMH, pH = 4.0).

간에 따라 점차 양전하로 변함을 확인 할 수 있었고 궁극적으로는 TiO₂ 입자의 제타전위와 비슷한 값으로 증가함을 알 수 있었다. 이는 pH가 4일 때 서로 반대전하를 지닌 TiO₂와 HA사이 정전기적 인력으로 인한 흡착 현상이 발생하여 TiO₂ 표면에 HA가 광촉매반응으로 인해 분해되었기 때문이다. 반면 pH가 10인 경우 TiO₂와 HA 사이 정전기적인 인력보다는 수산화 이온으로 광촉매반응이 촉진되고 유기물 제거로 인해 pH가 감소(7~8)하게 되며 이로 인해 점차 양전하를 띠게 된 것으로 판단된다. 그러나 TiO₂ 나노입자의 제타전위가 거의 제로에 가까운 pH 6.5인 경우 HA와 정전기적인 인력이 다소 감소하는 대신 van der Waals force와 같은 상호인력이 작용한 것으로 사료된다.

3.4. 공기폭기가 파울링에 미치는 영향

앞서 관찰한 침지형 광촉매 침지형 정밀여과에서 HA 파울링 감소가 최대가 되는 pH 4에서 공기폭기 유량이 파울링에 어떤 영향을 미치는지를 조사하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 공기폭기 없이 150 mg/L TiO₂ 나노입자를 침지형 중공사막 반응기에 첨가시키고 UV 조사 하에 단순히 자석교반을 시킨 상태에서 자연유기물의 여과조작 또한 비교를 위해 수행하였다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 공기폭기의 존재 하에 광촉매반응의 효과를 관찰한 결과 공기폭기 없이 자석교반해 준 경우보다 더 나은 파울링 감소효과를 보였다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 TiO₂/UV 없이 공기폭기 자체가 자연유기물의 파울링 감소에 그다지 효과적이지 않다는 점을 감안한다면 공기폭기로 인하여 광촉매 반응이 다소 향상되었음을 알 수 있다. 이는 공기폭기로 인해 생성된 산소분자로 부터 라디칼(OH·)의 생성이 증가하게 광촉매 반응을 촉진시켜 파울링을 감소시킬 수 있었던 것으로 판단된다[23,24].

3.5. TiO₂ 농도와 공기폭기 세기가 파울링에 미치는 영향

공기폭기 세기와 TiO₂ 나노입자의 농도 중 지배적인 영향인자를 파악하기 위해 서로 다른 TiO₂ 농도와 공기폭기 유량에 따른 실험을 실시하고 그 결과를 Figs. 9와 10에 각각 나타내었다. 먼저 Fig. 9는 본 실험에서 적용해 준 최대 TiO₂의 농도(150 mg/L) 하에 공기폭기 세기의 변화가 파울링에 어떤 영향을 미치는지를 나타내

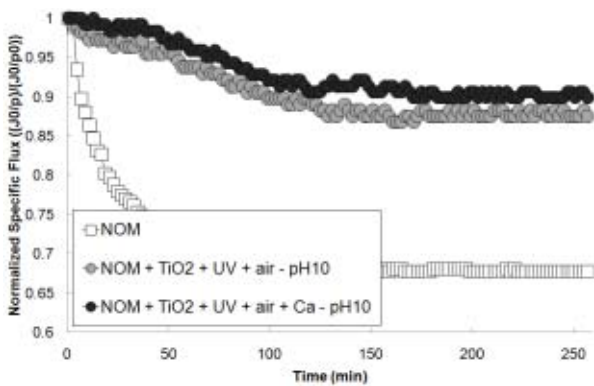


Fig. 11. Effect of addition of Ca^{+2} on fouling at pH 10 (HA = 50 mg/L, TiO_2 = 150 mg/L, UV intensity = 4 watt, aeration = 3 L/min, Set-point flux = 100 LMH, Ca^{+2} = 1 mM).

고 있다. 실험결과에서 보는바와 같이 TiO_2/UV 광촉매 반응에서 일정한 TiO_2 농도 하에 본 실험에서 적용해 준 공기폭기 세기의 증가는 파울링 감소에 큰 영향인자가 되지 않는 것을 관찰 할 수 있었다.

반면 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 일정한 공기폭기 세기 하에 TiO_2 농도에 따른 파울링 감소정도를 관찰한 결과, TiO_2 의 농도가 높을수록 파울링 감소도 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 앞서 확인한 공기폭기의 세기에 따른 결과와 비교했을 때 TiO_2 농도의 차이는 파울링에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 높은 농도의 TiO_2 입자에 의한 HA와의 표면 반응성 증가가 파울링 감소에 더 큰 영향을 미친다고 볼 수 있으며 [24], 따라서 흡착을 포함한 HA와 TiO_2 나노입자와 표면간의 접촉이 침지형 광촉매 증공사 정밀여과에서 파울링 감소에 상당부분 기여할 수 있음을 판단할 수 있었다.

3.6. Ca^{+2} 첨가가 파울링에 미치는 영향

앞서 실험에서 파울링 감소효과가 낮았던 pH 10에 대해서 Ca^{+2} 의 첨가가 파울링에 미치는 영향을 관찰하고 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Ca^{+2} 을 첨가하였을 경우 파울링 감소에 다소 효과는 있었으나 그다지 큰 영향은 보이지 않았다. 파울링 감소에 다소 효과가 있었던 이유는 Ca^{+2} 의 가교작용으로 서로 음의 전하를 띠는 HA의 TiO_2 나노입자 표면흡착을 향상시킨 것으로부터 기인된 것이라 생각한다. 특히 투과수의 총유기탄소의 분석결과 Ca^{+2} 이 첨가된 경우가 첨가되지 않은 경

우보다 약 20% 높은 유기물 제거효율을 나타내었다(95 vs. 75%). 이는 pH 10 조건 하에서 Ca^{+2} 에 의해 HA과 TiO_2 간 정전기적 반발력이 감소하게 되고 Ca^{+2} 의 가교작용으로 인해 TiO_2 표면에 더 많은 자연유기물이 흡착되어 광산화에 의해 분해된 것으로 판단된다.

4. 결 론

HA를 처리하는 TiO_2/UV 결합 침지형 증공사막 반응기에서 TiO_2 나노입자 없이 UV 조사만으로 자연유기물 파울링을 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다. 공기폭기 단독만으로는 자연유기물의 파울링 감소에는 효과적이지 않았으나 TiO_2/UV 조사 하에 공기폭기는 파울링 감소에 추가적인 영향을 줄 수 있었다. 일정한 TiO_2 농도에서 공기폭기 세기의 증가는 HA 파울링에 그다지 효과적이지 않았던 반면 일정한 공기폭기 세기에서 TiO_2 농도의 증가는 HA 파울링을 더욱 감소시킬 수 있었다. 광촉매 침지형 증공사막 반응기에서 HA 파울링 감소에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 용액의 pH라는 사실을 확인할 수 있었다. TiO_2 입자와 HA가 서로 반대전하를 띠는 pH 조건인 경우 상호간의 정전기적 인력으로 인해 HA의 TiO_2 입자 표면으로 흡착을 향상시키고 이로 인해 파울링을 감소시킬 수 있었다. 한편 TiO_2 나노입자와 HA 사이 정전기적 반발력이 작용할 수 있는 높은 pH 에서는 반대전하를 띠는 Ca^{+2} 을 첨가함으로써 파울링 감소를 증가시킬 수 있었다. 비록 HA와 TiO_2 나노입자와의 상호작용 이해를 위한 연구가 향후 더욱 필요하나 자연유기물을 처리하는 광촉매 침지형 증공사 정밀여과시스템에서 HA와 광촉매인 TiO_2 나노입자 표면 간 상호작용과 TiO_2 나노입자 표면에서 HA의 산화반응이 중요한 파울링 감소기작인 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 인하대학교 교내연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. C. Viadero Jr and J. A. Noblet, "Membrane

- filtration for removal of fine solids from aquaculture process water”, *Aqr. Eng.*, **26(3)**, 151 (2002).
2. O. J. Olsen and U. H. Haagenen, “Membrane filtration for the reuse of city waste water”, *Desalination*, **47(1-3)**, 257 (1983).
 3. K. H. Choo, R. Tao, and M. J. Kim, “Use of a photocatalytic membrane reactor for the removal of natural organic matter in water : Effect of photo-induced desorption and ferrihydrite adsorption”, *J. Membr. Sci.*, **322(2)**, 368 (2008).
 4. J. F. Fu, M. Ji, and D. N. An, “Fulvic acid degradation using nanoparticle TiO₂ in a submerged membrane photocatalysis reactor”, *J. Environ. Sci.*, **17(6)**, 942 (2005).
 5. J. H. Kim, “Physicochemical effect on permeate flux in a hybrid ozone-ceramic ultrafiltration membrane treating natural organic matter”, *Membrane Journal*, **18(4)**, 354 (2008).
 6. J. S. Kim, Z. Cai, and M. M. Benjamin, “NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system”, *J. Membr. Sci.*, **349(1-2)**, 35 (2010).
 7. N. H. Lee, G. Amy, J. P. Croue, and H. Buisson, “Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM)”, *Water. Res.*, **38(20)**, 4511 (2004).
 8. N. H. Lee, G. Amy, J. P. Croue, and H. Buisson, “Morphological analyses of natural organic matter (NOM) fouling of low-pressure membranes (MF/UF)”, *J. Membr. Sci.*, **261(1-2)**, 7 (2005).
 9. K. Kimura, Y. Hane, Y. Watanabe, G. Amy, and N. Ohkuma, “Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water”, *Water. Res.*, **38(14-15)**, 3431 (2004).
 10. Y. Bessiere, B. Jefferson, E. Goslan, and P. Bacchin, “Effect of hydrophilic, hydrophobic fractions of natural organic matter on irreversible fouling of membranes”, *Desalination*, **249(1)**, 182 (2009).
 11. M. Saquib, C. Vinckier, and B. Van der Bruggen, “The effect of UF on the efficiency of O₃/H₂O₂ for the removal of organics from surface water”, *Desalination*, **260(1-3)**, 39 (2010).
 12. J. S. Yang, D. X. Yuan, and T. P. Weng, “Pilot study of drinking water treatment with GAC, O₃/BAC and membrane processes in Kinmen Island, Taiwan”, *Desalination*, **263(1-3)**, 271 (2010).
 13. W. H. Song, V. Ravindran, B. E. Koel, and M. Pirbazari, “Nanofiltration of natural organic matter with H₂O₂/UV pretreatment: fouling mitigation and membrane surface characterization”, *J. Membr. Sci.*, **241(1)**, 143 (2004).
 14. J. Y. Park and G. Y. Park, “Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic microfiltration and activated carbon adsorption: Effect of organic materials in N₂-back-flushing”, *Membrane Journal*, **19**, 203 (2009).
 15. H. C. Lee and J. Y. Park, “Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic microfiltration and activated carbon adsorption: Effect of water-back-flushing time and period”, *Membrane Journal*, **19**, 7 (2009).
 16. J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, and G. Wang, “Preparation and characterization of super-hydrophilic porous TiO₂ coating films”, *Mater. Chem. and Phys.*, **68(1-3)**, 253 (2001).
 17. X. Huang, M. Leal, and Q. Li, “Degradation of natural organic matter by TiO₂ photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membrane”, *Water. Res.*, **42(4-5)**, 1142 (2008).
 18. M. L. Luo, J. Q. Zhao, W. Tang, and C. S. Pu, “Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles”, *Appl. Surf. Sci.*, **249(1-4)**, 76 (2005).
 19. A. D. Syafei, C. F. Lin, and C. H. Wu, “Removal of natural organic matter by ultrafiltration with TiO₂-coated membrane under UV irradiation”, *J. Colloid and Interf. Sci.*, **323(1)**, 112 (2008).
 20. H. K. Shon, S. Phuntsho, and S. Vigneswaran, “Effect of photocatalysis on the membrane hybrid system for wastewater treatment”, *Desalination*,

- 225(1-3)**, 235 (2008).
21. G. Liu, X. Zhang, J. W. Talley, C. R. Neal, and H. Wang, "Effect of NOM on arsenic adsorption by TiO₂ in simulated As(III)-contaminated raw waters", *Water Res.*, **42(8-9)**, 2309 (2008).
 22. J. B. Han, X. Wang, N. Wang, Z. H. Wei, G. P. Yu, Z. G. Zhou, and Q. Wang, "Effect of plasma treatment on hydrophilic properties of TiO₂ thin films", *Surf. Coat. Tech.*, **200(16-17)**, 4876 (2006).
 23. S. Liu, M. Lim, R. Fabris, C. Chow, K. Chiang, M. Drikas, and R. Amal, "Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process-Fractionation and molecular weight characterisation studies", *Chemosphere*, **72(2)**, 263 (2008).
 24. P. Le-Clech, E. K. Lee, and V. Chen, "Hybrid photocatalysis/membrane treatment for surface waters containing low concentrations of natural organic matters", *Water Res.*, **40(2)**, 323 (2006).