

## 광촉매 및 세라믹 정밀여과 혼성공정에 의한 고탁도 원수의 고도정수처리: 물 역세척시 유기물의 영향

박진용<sup>\*,\*\*,\dagger</sup> · 이권섭<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>한림대학교 환경생명공학과, <sup>\*\*</sup>한림대학교 에너지·환경연구소  
(2011년 2월 7일 접수, 2011년 3월 19일 수정, 2011년 3월 19일 채택)

## Advanced Water Treatment of High Turbidity Source by Hybrid Process of Photocatalyst and Ceramic Microfiltration: Effect of Organic Materials in Water-back-flushing

Jin Yong Park<sup>\*,\*\*,\dagger</sup> and Gwon Seop Lee<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Environmental Sciences & Biotechnology, Hallym University, Kangwon 200-702, Korea

<sup>\*\*</sup>Institute of Energy & Environment, Hallym University, Kangwon 200-702, Korea

(Received February 7, 2011, Revised March 19, 2011, Accepted March 19, 2011)

**요약:** 고탁도 원수의 고도정수처리를 위해 관형 세라믹 정밀여과막 외부와 원통형 막 모듈 내부 사이의 공간에 광촉매를 충전한 혼성 모듈을 사용하였다. 광촉매는 PP (polypropylene) 구(bead)에 TiO<sub>2</sub> 분말을 플라즈마 화학증착(chemical vapor deposition) 공정으로 코팅한 것이다. 정수 원수 중 자연산 유기물(NOM)과 미세 무기 입자를 대체하기 위해, 휴믹산(humic acid)과 카올린(kaolin) 모사용액을 대상으로 하였다. 혼성공정에서 막오염을 최소화하기 위해 10분 주기로 10초 동안 물 역세척을 시행하였다. 휴믹산을 10 mg/L부터 2 mg/L로 변화시킴에 따라, 막오염에 의한 저항(R<sub>f</sub>)이 감소하고 J가 증가하여 2 mg/L에서 가장 높은 총여과부피(V<sub>T</sub>)를 얻었다. 탁도 및 UV<sub>254</sub> 흡광도의 처리효율은 각각 98.5% 및 85.7% 이상이었다. MF 공정 및 MF + TiO<sub>2</sub> 공정, MF + TiO<sub>2</sub> + UV 공정의 막여과 및 광촉매 흡착, 광산화의 처리 분율을 알아본 결과, 광촉매 흡착과 광산화에 의해 탁도는 거의 처리되지 않았으나, 광촉매 흡착 및 광산화에 의한 휴믹산 처리 분율은 각각 10.7, 8.6% 이상이었다.

**Abstract:** For advanced drinking water treatment of high turbidity water, we used the hybrid module that was composed of photocatalyst packing between outside of tubular ceramic microfiltration membrane and membrane module inside. Photocatalyst was PP (polypropylene) bead coated TiO<sub>2</sub> powder by CVD (chemical vapor deposition) process. Instead of natural organic matters (NOM) and fine inorganic particles in natural water source, modified solution was prepared with humic acid and kaolin. Water-back-flushing of 10 sec was performed per every period of 10 min to minimize membrane fouling. Resistance of membrane fouling (R<sub>f</sub>) decreased and J increased as concentration of humic acid changed from 10 mg/L to 2 mg/L, and finally the highest total permeate volume (V<sub>T</sub>) could be obtained at 2 mg/L. Then, treatment efficiencies of turbidity and UV<sub>254</sub> absorbance were above 98.5% and 85.7%, respectively. As results of treatment portions by membrane filtration, photocatalyst adsorption, and photo-oxidation in MF, MF + TiO<sub>2</sub>, and MF + TiO<sub>2</sub> + UV processes, turbidity was treated little by photocatalyst adsorption, and photo-oxidation. However, treatment portions of humic acid by adsorption and photo-oxidation were above 10.7 and 8.6%, respectively.

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

<sup>\dagger</sup>주저자(e-mail: jypark@hallym.ac.kr)

## 1. 서 론

최근 들어 여름철 홍수기에 집중 유입되는 탁수의 농도가 갈수록 높아지고 있으며, 그 기간도 점점 더 길어지고 있다. 우리나라는 댐 저수지에 따라 정도의 차이는 있으나 대부분 고탁수가 발생되고 있다. 또한 댐 저수지의 경우에는 고탁수가 장기간 체류하면서 전도현상(turnover)이 겹쳐 쉽게 탁도가 사라지지 않고 오랜 기간 그 영향을 미치게 된다[1]. 특히 댐 저수지 및 하류에 정수장의 취수원이 있는 경우 정수처리장에서 고탁도의 유입수에 의한 처리 장애가 발생하며, 용수 이용에 대한 수처리 비용 증대 등의 경제적 손실도 가중시키게 된다[2,3]. 따라서 이러한 고탁수기에 대비하여 보다 적은 비용으로 안정적으로 탁수를 처리 할 수 있는 기술로서 탁도 처리가 우수한 막분리 기술 적용의 필요성은 증대되고 있다.

정수처리공정에 막여과를 이용할 경우, 응집-침전-모래여과-소독 공정으로 구성된 종래의 정수처리 공정보다 많은 장점을 지닌다. 우선 기존의 모래여과를 대신하는 막 여과 공정은 현탁 물질 및 입자상 물질, 그리고 미생물에 대하여 안정적이면서도 완벽한 분리성능을 나타낸다. 또한 막 여과 공정은 간결한 공정 구성이 가능하며, 침전 공정을 생략함으로써 설비를 간소화 할 수 있고, 물리적인 처리 방법이므로 대상 원수의 성질 상태의 변동 등에 따라서 처리수의 수질이 크게 좌우되지 않고 비교적 안정적이며 양호하다[4].

한편, 정수처리 공정에서 소독제와 반응하여 THMs(trihalomethanes)과 같은 소독부산물(DBPs, disinfection by-products)을 생성하는 전구물질로 알려져 있는 자연산유기물(NOM, natural organic matters)을 효과적으로 처리하는 것이 주요한 현안으로 대두되고 있다[5]. 자연산유기물은 매우 복잡한 유기화합물질로 모든 물에서 발견이 되며, 일반적으로 수변지역과 수환경 중에서의 생물학적 활동을 통해 만들어진 단백질, 다당류, 휴믹물질을 말한다. NOM 중 상당부분을 차지하는 휴믹물질(humic substance)은 서로 다른 유기화합물로 이루어진 복잡한 혼합물의 일종으로 주로 휴믹산과 펠빅산으로 구성되며, 이들은 동물과 식물의 생물분해에 의해서 생성되는 것으로 알려져 있다. 그리고 NOM은 고도정수처리공정으로 새로이 부각되고 있는 막분리 공정에서 막오염을 유발하는 주요 원인이며, NOM과 같은 용존성 유기물은 정밀여과만으로는 처리하기 힘든 것으로

알려져 있다[6]. 나노여과(NF, nanofiltration)나 역삼투(RO, reverse osmosis)를 이용하여 NOM의 처리가 가능하지만[7,8], NF 및 RO 공정은 높은 압력에서 운전되기 때문에 에너지 소모가 많고 운전비용이 높아 경제성이 떨어진다[9]. 그러므로 정밀여과(MF, microfiltration) 및 한외여과(UF, ultrafiltration)를 이용한 효과적인 NOM의 처리를 위하여 활성탄 처리, 오존 처리, 광촉매 등의 고도정수처리 공정과 조합한 공정구성이 필요하며, 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[10-13].

분리막을 이용한 수처리에서는 원수의 성상에 따른 막 재질 및 모듈의 선정이 중요하며, 운전 방법에 따라 분리막의 효율성과 경제성에 커다란 차이가 난다. 본 연구대상이 고탁수의 처리인 점을 감안 할 때 고분자 분리막에 비해 수명이 길고, 기계적 강도가 우수하며, 내마모성 및 내화확성이 우수한 세라믹 분리막을 이용하는 것이 적합하다고 판단된다.

또한, 고탁수의 처리에 세라믹 분리막을 적용할 경우 해결해야 할 과제는 막오염이다. 막오염은 시간에 대한 투과선속(permeate flux)을 감소시키고 막의 수명을 저하시키는 등의 문제를 발생시킨다. 막 오염은 원수의 성상에 따라 차이는 있으나, 일반적으로 지표수를 이용한 정수처리의 경우 막오염은 칼슘( $Ca^{2+}$ ) 및 마그네슘 이온( $Mg^{2+}$ ), 철, 실리카, 부유물질(suspended solids)와 같은 무기물이나, 휴믹물질(humic substances), 폴리사카라이드(polysaccharides), 단백질, 미생물과 같은 유기물에 의해 일어난다고 알려져 있다[14-16]. 그리고 이것은 농도분극[17]이나 막 표면의 겔(gel)층[18] 및 케이크(cake)층의 형성[19], 막 기공 내에 흡착이나 기공 막힘[20]을 야기하여 투과선속을 감소시키게 된다. 따라서 막오염을 효과적으로 제어하기 위하여 물이나 질소를 이용한 역세척[21,22], 초음파[23,24], 역진동[25], 광산화[26]와 같은 기술들이 다양하게 연구되어져 왔다. 이중에 역세척을 이용한 방법은 막오염을 줄이고 투과선속을 증대시키는 기술 중 하나로 오늘날 많이 사용되며, 역세척은 침전물이 막벽에 완전히 형성되거나 압밀화 되기 전에 처리하여 줄 수 있다[4].

탁도의 안정적인 처리를 위한 관형 세라믹 정밀여과막과, 휴믹물질과 같은 용존성 유기물 처리를 목적으로 한 입상활성탄(GAC, granular activated carbon) 흡착공정을 하나의 모듈 형태로 혼성공정을 구성한 후, 주기적 물역세척을 수행하면서 입상 활성탄 충전율에 의한

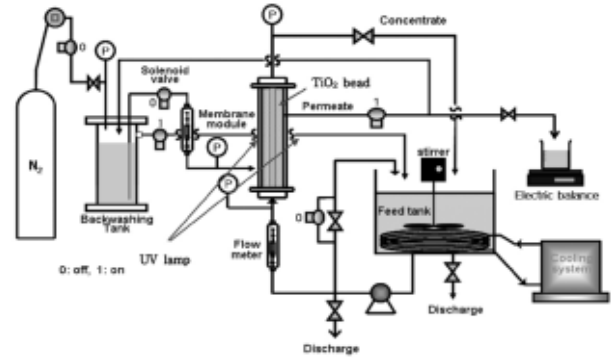
**Table 1.** Specification of Ceramic Membrane Used in This Study

Membrane	HCMT-7231
Pore size ( $\mu\text{m}$ )	0.1
No. of channels	1
Outer diameter (mm)	10
Inner diameter (mm)	8
Length (mm)	251
Surface area ( $\text{cm}^2$ )	63.1
Material	$\alpha$ -alumina coating on $\alpha$ -alumina support
Company	Nano Pore Materials (Korea)

영향, 물 역세척 시간과 주기의 영향, 유기물과 무기물의 영향에 대한 결과[27-29]를 발표한 바 있다.

광촉매와 고분자 분리막의 혼성 공정에 대한 연구는 전 세계적으로 꾸준히 연구되어 왔으나, 내구성이 강한 세라믹 분리막과 광촉매의 혼성공정에 대한 연구는 높은 가격 때문에 관심이 없었다. I. R. Bellobono 등[30]은 이산화티타늄(titanium dioxide)을 고정화한 분리막과 개선된 광촉매를 사용한 정수 및 폐수 처리 공정에서 유기물의 고도산화 및 광분해에 대해 연구하였다. R. Molinari 등[31]은 수중 유기 오염물질의 분해를 위해 광촉매 분리막 반응기의 여러 흐름 형태에 대하여 보고하였다. 또한, R. Molinari 등[32]은 막반응기를 사용하여 섬유 및 식품, 제약 산업에서 사용되고 있는 유기물질인 염료의 광분해에 대해 논문을 발표하였다. K. Azrague 등[33]은 탁도가 있는 유출수의 유기 오염물질을 광화(mineralisation)하기 위한 분리막 투석과 광화학 반응기를 조합한 분리막 광반응기(MPR, membrane photoreactor)를 제안하였다. 최근에는 M. Pidou 등[34]이 산업폐수 처리용 분리막과 결합한 광촉매 반응에서 막오염 조절에 대하여 연구하였다.

본 연구에서는 기존에 사용한 세라믹 정밀여과막 및 광촉매의 혼성공정에서 주기적 물 역세척을 실시하면서, 정수처리의 대상이 되는 자연산유기물 중 상당부분을 차지할 것이라 생각되는 휴믹산(humic acid)과 점토계 탁도 유발물질인 카올린(kaolin)으로 구성된 모사용액을 대상으로 고도정수처리를 수행하였다. 이러한 모사용액에서 카올린의 농도를 일정하게 고정된 후, 휴믹산의 농도를 변화시켜 가면서 고도정수 처리시 여과인자와 처리효율에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한, 자외

**Fig. 1.** Apparatus of advanced water treatment system using hybrid module of photocatalyst and ceramic micro-filtration with periodic water-back-flushing.

선 조사 없이 광촉매만 투입한 공정과 정밀여과 단독으로 고도정수처리할 경우 여과인자와 처리효율의 변화도 고찰하여, 본 혼성 공정에서 광촉매에 의한 흡착 및 광산화, 정밀여과의 역할에 대하여 규명하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료 및 장치

#### 2.1.1. 세라믹 분리막 및 광촉매

본 연구에서 사용한 관형 세라믹 정밀여과막(HCMT-7231)은 관형(tubular type)으로  $\alpha$ -alumina 지지층에 같은 재질인  $\alpha$ -alumina로 코팅 한 것이며, 나노기공소재(주)에서 구입하였다. 분리막의 평균기공크기는  $0.1 \mu\text{m}$  이고, 유효막면적은  $63.1 \text{ cm}^2$ 이다. Table 1에는 본 연구에서 사용한 관형 세라믹 정밀여과막의 제원을 정리하였다.

광촉매는 강원대 연구팀[35]이 회전 플라즈마 반응기(rotating plasma reactor)에서 4~6 mm 직경의 PP(polypropylene) 구(bead)에  $\text{TiO}_2$  분말을 플라즈마 화학 증착(chemical vapor deposition, CVD) 공정으로 코팅한 것을 사용하였고, 파장 254 nm의 UV lamp (G8T5/S, Sankyo, Japan) 8 W 두 개를 분리막 모듈 외부에 설치하였다.

#### 2.1.2. 모사용액

정수처리의 대상이 되는 자연산유기물 중 상당부분을 차지하는 휴믹물질과 탁도를 유발하는 점토성 무기물과 같은 미세 무기 입자를 모사하기 위하여 카올린과 휴믹산을 사용하였다[27]. 모사용액은 카올린(kaolin,

**Table 2.** Effect of Humic Acid Concentration on Filtration Factors for HCMT-7231

Experimental condition		Filtration factors					
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	$J_0 \times 10^5$ (L/m <sup>2</sup> hr)	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	$J_{180} \times 10^5$ (L/m <sup>2</sup> hr)	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	$V_T$ (L)
30	2	1431	0.432	0.498	674	0.012	14.19
	4	1344	0.439	1.664	297	0.034	8.84
	6	1424	0.431	3.996	143	0.015	4.61
	8	1479	0.400	4.706	124	0.029	3.74
	10	1269	0.428	4.866	118	0.073	3.31

**Table 3.** Water Quality and Rejection Rate of Turbidity in the Experiments Using Hybrid Module of HCMT-7231 and TiO<sub>2</sub> for Effect of Humic Acid Concentration

Experimental condition		Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
30	2	34.8~37.6	36.2	0.243~0.356	0.283	99.2
	4	32.8~35.9	34.1	0.301~0.563	0.379	98.9
	6	26.7~33.6	29.6	0.340~0.950	0.588	98.0
	8	34.1~37.3	35.8	0.320~0.630	0.476	98.7
	10	35.0~36.4	35.7	0.320~0.670	0.553	98.5

Sigma-Aldrich)과 휴믹산(humic acid sodium salt, Aldrich) 일정량을 증류수에 녹여, 카올린의 농도를 30 mg/L로 고정하고 휴믹산의 농도를 2, 4, 6, 8, 10 mg/L로 각각 제조하여 사용하였다.

2.1.3. 실험장치

Fig. 1에 본 실험에 사용한 십자흐름(cross-flow) 여과방식의 처리수로 역세척이 가능한 정밀여과 장치를 나타내었다. 탁도 및 용존 유기물 처리를 위하여, 세라믹 분리막과 모듈(module) 사이에 TiO<sub>2</sub> 분말을 플라즈마 화학증착 공정으로 코팅시킨 4~6 mm 직경의 PP (polypropylene)구로 채워 하나의 막모듈 형태로 구성하였다. 또한 세라믹 분리막과 TiO<sub>2</sub> 코팅 PP구를 통과한 처리수를, PP구의 크기보다 훨씬 작은 공경을 갖는 100 mesh 크기의 망을 설치한 모듈 출구를 통과시켜, 막모듈 안의 PP구가 처리수의 관로로 유실되는 것을 방지하였다. UV 램프를 모듈 양측에 설치하여, 실험하는 동안 자외선을 조사하였다.

막 모듈 내부와 관형 분리막 외부 사이에 40 g/L의 농도로 TiO<sub>2</sub> 코팅구를 충전한 후, 막 모듈을 유입관 및 농축관, 투과관, 역세척관과 연결하였다. 공급탱크에 10

L의 모사용액을 채우고, 항온순환기(Model 1146, VWR, U.S.A.)를 이용하여 공급수의 온도를 일정하게 유지하였다. 또한 공급탱크에는 교반기를 설치하여 연속적으로 교반시켜, 공급수가 균질한 상태를 유지할 수 있도록 하였다. 공급수는 펌프(procon, Standex Co., U.S.A.)에 의해 공급탱크로부터 막 모듈 안으로 유입되며, 유입유량은 유량계(NP-127, Tokyo Keiso, Japan)를 이용하여 측정하였다. 막 모듈에서의 유량과 압력은 펌프 우회관과 농축수 라인의 밸브를 조절하여 일정하게 하였다. 또한, 세라믹 막과 광촉매에 의해 처리된 투과수의 부피는 전자저울(Ohaus, U.S.A.)로 무게를 측정하여 투과선속을 계산하였다.

한편, 여과 시간 및 역세척 시간 조절을 위하여 투과액 배출구와 역세척조의 처리수 배출구와 역세척수의 모듈 내 투입구에 각각 솔레노이드 밸브(solenoid valve: CKD, Japan)를 설치하였다. 또한, 원활한 역세척이 이루어질 수 있도록 역세척 동안 막 내부의 압력을 낮추기 위하여 막 모듈의 우회관에 솔레노이드 밸브를 장착하여, 역세척시 공급수는 막 모듈 내로 공급되지 않고 우회관을 통해 공급탱크로 순환되게 하였다. 이들 다섯 개의 솔레노이드 밸브는 모두 하나의 시간 제어계(twin

**Table 4.** Water Quality and Rejection Rate of UV<sub>254</sub> Absorbance in the Experiments Using Hybrid Module of HCMT-7231 and TiO<sub>2</sub> for Effect of Humic Acid Concentration

Experimental condition		UV <sub>254</sub> absorbance (cm <sup>-1</sup> )				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
30	2	0.019~0.040	0.026	0.003~0.026	0.003	85.7
	4	0.061~0.090	0.076	0.002~0.007	0.004	95.5
	6	0.107~0.141	0.123	0.001~0.012	0.004	96.7
	8	0.145~0.177	0.158	0.003~0.006	0.005	97.0
	10	0.188~0.224	0.204	0.005~0.010	0.007	96.9

timer: OMRON, Japan)에 연결 부착되어 밸브의 개폐가 동시에 일어나며, 역세척시 처리수는 질소탱크의 압력에 의해 막 모듈의 하단부를 통하여 역세척이 수행된다[27].

## 2.2. 운전 조건

본 연구에서는 관형 세라믹 정밀여과막(HCMT-7231) 및 광촉매 혼성공정에서 유기물질이 막오염에 끼치는 영향을 살펴보기 위해, 카올린 농도를 30 mg/L로 일정하게 하고 휴믹산의 농도를 2, 4, 6, 8, 10 mg/L로 변화시켰다. 그리고 TiO<sub>2</sub> 코팅 PP구는 40 g/L로 충전하였다. 위 조건에서 180분 여과하는 동안 전체 운전시간에 따른 막오염에 대한 저항(R<sub>f</sub>) 및 투과선속(J), 무차원화한 투과선속(J/J<sub>0</sub>), 총여과부피(V<sub>T</sub>)의 변화를 관찰하였다. 한편, 광촉매 흡착 및 광산화, 정밀여과의 처리 분율을 알아보기 위하여, UV 조사 없이 광촉매만 충전시킨 경우와 정밀여과만으로 실험을 수행하여 그 결과 비교하였다. 모든 실험에서 다른 운전 변수인 막간압력차(TMP)는 1.80 bar, 물 역세척 압력은 2.00 bar, 유입유량은 1.0 L/min, 공급수의 온도는 20 ± 1.0°C로 일정하게 하였으며, 이것은 선행 연구결과[27-29]와 동일한 조건이다. 또한, 막오염을 최소화하기 위하여, 물 역세척을 10분 주기 마다 10초 동안 실시하였다.

## 2.3. 막세척 및 수질분석

각각의 실험이 종료된 후 공급수로 사용한 모사용액을 배수한 다음, 15분 동안 수돗물을 순환시키면서 실험장치 및 분리막을 세척하였다. 그 다음 혼성모듈에서 광촉매 코팅 PP구를 분리한 후, 세라믹 분리막을 탈착하였다. 탈착 후 관형 세라믹 정밀여과막을 550°C에서 30분간 강열한 다음, 15% 질산 수용액과 0.25 N 수산

화나트륨 수용액에 각각 1일 및 3시간 동안 화학세정을 실시하였다. 새로운 조건에서 운전하기 전에 세정을 실시한 막을 모듈에 설치한 후, 1차 증류수로 정상 운전하면서 투과량을 측정하여 막의 성능 회복여부를 확인하였다.

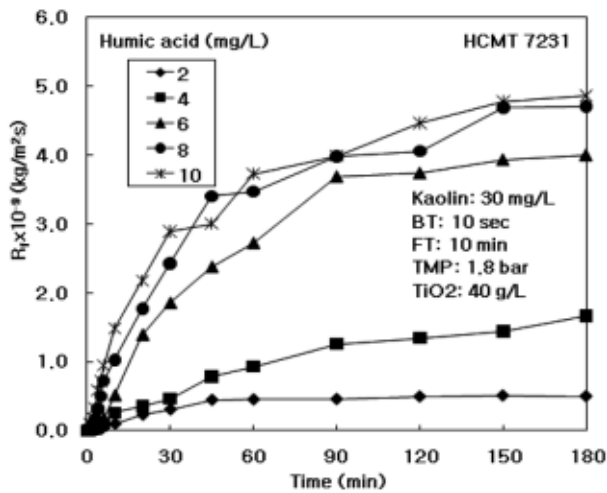
한편, 혼성모듈을 통한 탁도 및 용존 유기물질의 처리효율을 알아보기 위하여 공급수 및 처리수의 수질을 분석 하였다. 탁도(turbidity)는 turbidity meter (2100 N, Hach, U.S.A.)를 사용하여 직접 측정하였다. 휴믹산과 같은 용존 유기물의 지표로 사용되는 UV<sub>254</sub> 흡광도는 UV spectrophotometer (Genesys 10 UV, Thermo, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다. 일반적으로 상수원수에 존재하는 용존 유기물의 양을 표시하는 방법 중의 하나로 많이 사용되는 방법은 UV<sub>254</sub> 흡광물질의 양으로 표시하는 방법이다. UV<sub>254</sub> 흡광도는 자외선(ultraviolet) 파장 200~400 nm 사이에서 검출되는 물질로 방향족 물질(aromatic substance), 불포화지방족 물질(unsaturated aliphatic compound), 포화지방족 물질(saturated aliphatic compound)과 천연유기물인 휴믹 물질(humic substance) 등이 주를 이룬다. 이것들은 모두 탄소의 이중결합 구조가 있는 물질들로 잔류염소와 반응하여 THM 등의 발암성 물질이 되거나 미생물의 영양원이 되는 문제를 발생시키는 물질들이다. 따라서 여러 가지 형태로 존재하는 용존 유기물은 환경에 영향을 주기 때문에, UV<sub>254</sub> 흡광도의 양으로 표시하는 방법이 고분자 유기물질의 변화 상태를 측정하는 데 이용되고 있다. 특히 UV<sub>254</sub> 흡광도는 휴믹 물질을 함유한 물의 용존유기탄소(DOC, Dissolved Organic Carbon) 측정 대용으로 사용하기에 효과적이고 간단한 측정법이다[36,37].

**Table 5.** Water Quality and Rejection Rate of Turbidity in the Experiments Using Hybrid Module of HCMT-7231 and TiO<sub>2</sub> for Effect of Microfiltration, Adsorption, and Photo-oxidation at Humic Acid 4 mg/L

Experimental condition		Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Humic acid (mg/L)	Process	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
4	MF + TiO <sub>2</sub> + UV	32.8~35.9	34.1	0.301~0.563	0.379	98.9
	MF + TiO <sub>2</sub>	33.6~34.6	34.1	0.400~0.859	0.562	98.4
	MF	28.8~31.9	30.7	0.293~0.391	0.330	98.9

**Table 6.** Water Quality and Rejection Rate of UV<sub>254</sub> Absorbance in the Experiments Using Hybrid Module of HCMT-7231 and TiO<sub>2</sub> for Effect of Microfiltration, Adsorption, and Photo-oxidation at Humic acid 4 mg/L

Experimental condition		UV <sub>254</sub> absorbance (cm <sup>-1</sup> )				Average treatment efficiency (%)
Humic acid (mg/L)	Process	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
4	MF + TiO <sub>2</sub> + UV	0.061~0.090	0.076	0.002~0.007	0.004	95.5
	MF + TiO <sub>2</sub>	0.056~0.093	0.072	0.005~0.033	0.014	82.7
	MF	0.049~0.101	0.073	0.008~0.042	0.027	72.0



**Fig. 2.** Effect of humic acid concentration on resistance of membrane fouling in hybrid process of photocatalyst and ceramic microfiltration with periodic water-back-flushing.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 유기물 농도의 영향

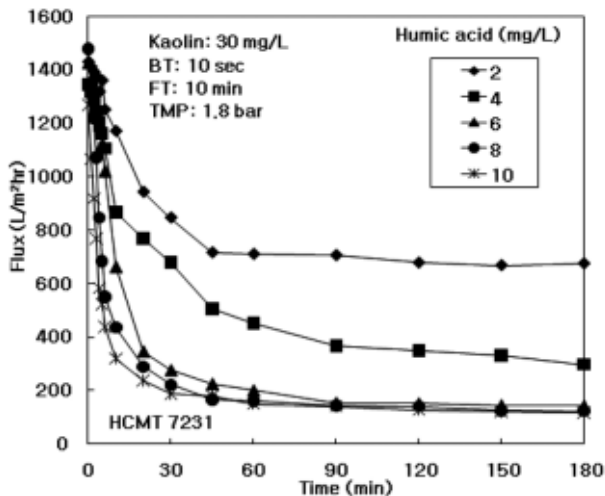
광촉매와 관형 세라믹 정밀여과의 혼성공정에서 유기물질의 농도가 미치는 영향을 살펴보기 위하여, 모사용액의 카올린 농도를 30 mg/L로 일정하게 유지하고 휴믹산의 농도를 2~10 mg/L로 변화시켰다. 또한, 혼성공정에서 발생하는 막오염을 최소화하고 투과선속을

향상시키기 위하여, 물 역세척을 주기 10분마다 역세척 시간 10초 동안 주기적으로 실시하였다. 한편, 광촉매에 의한 광산화를 위해, 막 모듈 외부에 UV 램프 2개를 설치하여 UV를 조사하였다. 그리고 휴믹산의 농도가 여과인자 즉, 막오염에 의한 저항(R<sub>f</sub>), 투과선속(J) 및 무차원화한 투과선속(J/J<sub>0</sub>)에 미치는 영향을 알아보았다. 이러한 여과인자들은 직렬 여과저항 모델식(Resistance-in-series model)[38]을 이용하여 선행 연구 결과[27]의 방법으로 계산하였다.

모사용액 중 휴믹산 농도에 따른 운전시간에 대한 R<sub>f</sub>의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과, Fig. 2에서 보는 바와 같이 휴믹산의 농도가 10 mg/L에서 2 mg/L로 낮아질수록, 운전시간에 따른 R<sub>f</sub>가 감소하였다. 특히, 휴믹산 농도가 6 mg/L에서 4 mg/L로 낮추었을 때, 가장 큰 폭으로 R<sub>f</sub>가 감소하였다. 또한, 휴믹산 농도가 낮아질수록 180분 운전 후 최종 R<sub>f</sub>값이 감소하였다. 휴믹산 농도가 2 mg/L일 경우에는 다른 조건에서보다 운전 초기부터 모든 시간 동안 R<sub>f</sub>는 가장 낮았다. 이러한 결과로부터 휴믹산의 농도가 높아질수록, 농도분극 현상 및 막오염이 상당히 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 주기적 물 역세척을 실시하면서 세라믹 정밀여과와 활성탄 혼성공정으로 수행한 선행 연구결과[29]와 일치하는 것이다. 한편, 모든 조건에서 운전 초기의 막오염은 급격하게 진행되었으며, 운전시간이 경과함에

**Table 7.** Water Quality and Rejection Rate of Turbidity in the Experiments Using Hybrid Module of HCMT-7231 and TiO<sub>2</sub> for Effect of Microfiltration, Adsorption, and Photo-oxidation at Humic acid 6 mg/L

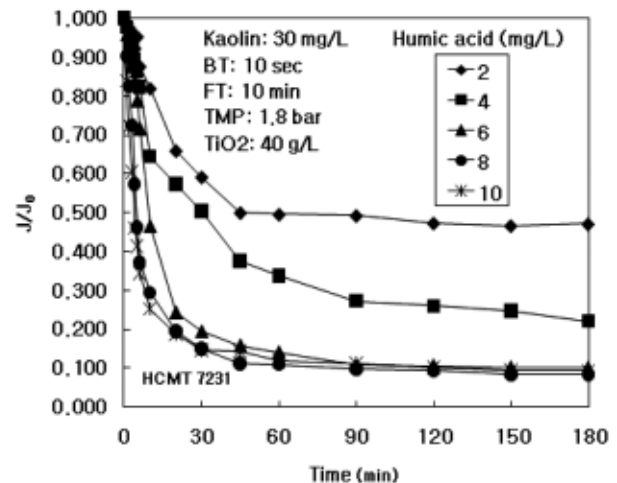
Experimental condition		Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Humic acid (mg/L)	Process	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
6	MF + TiO <sub>2</sub> + UV	26.7~33.6	29.6	0.340~0.948	0.588	98.1
	MF + TiO <sub>2</sub>	31.5~33.6	32.7	0.662~0.987	0.813	97.6
	MF	31.4~37.6	34.3	1.231~1.632	1.472	95.9

**Fig. 3.** Effect of humic acid concentration on permeate flux in hybrid process of photocatalyst and ceramic microfiltration with periodic water-back-flushing.

따라  $R_f$ 는 휴믹산 농도 2~6 mg/L인 경우 90분 이후부터 거의 일정하게 유지되는 경향을 나타냈다. 그러나, 휴믹산 농도가 8 mg/L 이상인 경우에는 180분 동안 꾸준히  $R_f$ 가 증가하였다.

Fig. 3에는 휴믹산 농도 변화에 따른 투과선속의 변화를 나타내었다. 휴믹산의 농도가 10 mg/L에서 2 mg/L로 감소함에 따라, 막오염이 서서히 진행되어 투과선속이 완만하게 감소하고  $J_{180}$ 이 증가하였다. 결국, 막오염에 의한 저항이 가장 낮은 휴믹산의 농도 2 mg/L일 때 가장 높은 투과선속을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한, 휴믹산 농도 6~10 mg/L인 경우 최종 투과선속이 거의 유사한 값을 보였다.

모사용액의 휴믹산 농도변화가 무차원화한 투과선속  $J/J_0$ 에 미치는 영향을 Fig. 4에 운전시간에 따라 나타냈다. 그 결과, 투과선속을 나타낸 Fig. 3과 거의 일치하는 형태로, 휴믹산 농도가 낮아짐에 따라 운전시간에 따른  $J/J_0$ 의 감소는 상당히 둔화되어, 더 높은  $J/J_0$ 를 유

**Fig. 4.** Effect of humic acid concentration on dimensionless permeate flux in hybrid process of photocatalyst and ceramic microfiltration with periodic water-back-flushing.

지하였다. 또한, 휴믹산 농도가 4 mg/L에서 2 mg/L로 변화시켰을 때  $J/J_0$ 는 가장 큰 증가폭을 보였고, 2 mg/L일 때 180분 운전 후 최종  $J/J_0$ 는 가장 높았다. 역시 휴믹산 농도 6~10 mg/L인 경우 최종  $J/J_0$ 는 거의 유사한 값을 보였다.

Table 2는 휴믹산의 농도 변화에 따른 초기투과선속 ( $J_0$ ), 막 자체의 저항( $R_m$ ), 180분 운전 후 막오염의 저항 ( $R_{f,180}$ ), 180분 운전 후 투과선속( $J_{180}$ ), 경계층에 의한 저항( $R_b$ ), 그리고 총여과부피( $V_T$ )에 대한 결과를 정리한 것이다. Table 2에서 보는 바와 같이,  $J_0$  및  $R_m$ ,  $R_b$ 는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 한편, 휴믹산의 농도가 가장 낮은 2 mg/L 용액을 사용하였을 경우에  $R_{f,180}$ 은  $0.498 \times 10^9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ 로 가장 낮았으며,  $J_{180}$ 은  $674 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 가장 높게 나타나, 가장 많은  $V_T$ 인  $141.90 \text{ L}$ 를 얻을 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때, 휴믹산과 같은 자연산 유기물이 세라믹 정밀여과와 광촉매 혼성공정을 이용한 정수처리시 막오염을 일으키는 중요한 요

**Table 8.** Water Quality and Rejection Rate of UV<sub>254</sub> Absorbance in the Experiments Using Hybrid Module of HCMT-7231 and TiO<sub>2</sub> for Effect of Microfiltration, Adsorption, and Photo-oxidation at Humic acid 6 mg/L

Experimental condition		UV <sub>254</sub> absorbance (cm <sup>-1</sup> )				Average treatment efficiency (%)
Humic acid (mg/L)	Process	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
6	MF + TiO <sub>2</sub> + UV	0.107~0.141	0.123	0.001~0.012	0.004	96.9
	MF + TiO <sub>2</sub>	0.099~0.129	0.112	0.014~0.018	0.015	88.3
	MF	0.106~0.137	0.125	0.026~0.056	0.043	74.7

**Table 9.** Portion of Treatment Efficiency in the Experiments Using Hybrid Module of HCMT-7231 and TiO<sub>2</sub> for Effect of Microfiltration, Adsorption, and Photo-oxidation

Humic acid concentration (mg/L)	4		6	
Portion of treatment efficiency	Turbidity	UV <sub>254</sub> absorbance	Turbidity	UV <sub>254</sub> absorbance
Membrane filtration (%)	98.9	72.0	95.9	74.7
Adsorption (%)	0	10.7	1.7	13.6
Photo-oxidation (%)	0	12.8	0.5	8.6
Total treatment efficiency (%)	98.9	95.5	98.1	96.9

인이라는 것을 알 수 있었다.

Table 3과 Table 4에는 휴믹산의 농도 변화 실험에서 공급수와 처리수의 수질 및 처리효율을 정리하였다. 공급수의 탁도는 29.6~36.2 NTU이었으며, 처리수의 탁도는 0.283~0.588 NTU로 휴믹산의 농도와 상관없이 탁도의 평균 처리효율은 98.0% 이상으로 거의 일정하게 우수한 처리효율을 나타냈다. 한편, 공급수의 UV<sub>254</sub> 흡광도는 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 이에 비례하여 0.026 cm<sup>-1</sup>부터 0.204 cm<sup>-1</sup>로 증가하였고, 처리수의 UV<sub>254</sub> 흡광도도 역시 공급수의 휴믹산 농도의 영향을 받아 0.003 cm<sup>-1</sup>부터 0.007 cm<sup>-1</sup>로 증가하였다. 또한 휴믹산의 처리효율은 휴믹산 농도 2 mg/L에서 가장 낮은 85.7%를 보였고, 휴믹산의 농도가 증가할수록 처리효율이 다소 증가하는 경향을 나타냈다.

### 3.2. 정밀여과 및 광촉매 흡착, 광산화의 역할

카울린 30 mg/L, 휴믹산 4 mg/L 농도에서, 정밀여과 단독 공정(MF)과 UV를 조사하지 않고 광촉매에 의한 흡착 및 정밀여과 공정(MF + TiO<sub>2</sub>), 3.1절에서 제시한 UV를 조사한 광촉매와 정밀여과 혼성공정(MF + TiO<sub>2</sub> + UV)의 유입수 및 처리수의 탁도와 UV<sub>254</sub> 흡광도, 처리효율을 Table 5와 Table 6에 정리하였다. 각 공정에 상관없이 탁도의 처리효율은 98.4~98.9%로 일정한 값을 보여 주었다. 그러나, 휴믹산의 처리효율을 나타내는

UV<sub>254</sub> 흡광도의 처리효율은 정밀여과 단독공정인 경우는 72.0%이지만, 광촉매가 투입되면 82.7%로 증가하였고, UV를 조사하여 광산화가 발생시키면 95.5%로 급격히 높아졌다. 이러한 결과는 광촉매에 의한 흡착 및 광산화가 탁도 처리에는 영향을 끼치지 못하지만, 휴믹산과 같은 유기물 처리에는 효과적이라는 것을 보여주는 결과이다.

카울린의 농도는 30 mg/L로 동일하게 하고, 휴믹산의 농도를 6 mg/L로 증가시킨 후, MF 공정 및 MF + TiO<sub>2</sub> 공정, MF + TiO<sub>2</sub> + UV 공정에서 탁도 및 휴믹산의 처리효율을 정리한 것이 Tables 7, 8이다. 휴믹산 4 mg/L의 경우와는 다르게, 공정이 단순화 될 수록 탁도의 처리효율이 98.1%에서 95.9%로 다소 감소하였다. 또한, MF + TiO<sub>2</sub> + UV 공정에서 휴믹산의 처리효율은 휴믹산의 농도 6 mg/L일 때 96.9%로, 휴믹산 농도 4 mg/L일 때 95.5% 보다 다소 증가하였다. 이러한 결과로부터 유기물의 농도가 높을 경우 광촉매에 의한 흡착 및 광산화가 유기물의 처리에 더 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

휴믹산 4 mg/L와 6 mg/L에서 운전한 MF 공정 및 MF + TiO<sub>2</sub> 공정, MF + TiO<sub>2</sub> + UV 공정의 탁도 및 휴믹산 처리효율 결과인 Table 5~Table 8로부터 각 공정의 처리효율을 순차적으로 차감하여 계산한 막여과 및 광촉매 흡착, 광산화의 처리 분율을 정리한 것이 Table



**Table 10.** Effect of Microfiltration, Adsorption, and Photo-oxidation on Filtration Factors for HCMT-7231

Experimental condition		Filtration factors					
Humic acid (mg/L)	Process	$J_0 \times 10^5$ (L/m <sup>2</sup> hr)	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	$J_{180} \times 10^5$ (L/m <sup>2</sup> hr)	$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m <sup>2</sup> s)	$V_T$ (L)
4	MF + TiO <sub>2</sub> + UV	1344	0.439	1.664	297	0.034	8.84
	MF + TiO <sub>2</sub>	1341	0.436	1.744	286	0.038	8.18
	MF	1303	0.443	1.817	276	0.044	7.88
6	MF + TiO <sub>2</sub> + UV	1424	0.431	3.996	143	0.015	4.60
	MF + TiO <sub>2</sub>	1406	0.440	4.072	140	0.012	4.47
	MF	1419	0.437	4.166	138	0.011	4.43

9이다. 휴믹산 4 mg/L인 경우에는 광촉매 흡착과 광산화에 의한 탁도 처리가 전혀 없었으나, 휴믹산 6 mg/L인 경우에 광촉매 흡착이 1.7%이고 광산화가 0.5%로 미비하지만 탁도 처리에 작용하였다. 반면에 휴믹산의 처리를 나타낸 UV<sub>254</sub> 흡광도의 처리 분율은 휴믹산 4 mg/L에서 광촉매 흡착 10.7%이고 광산화 12.8%로 나타났다. 휴믹산 6mg/L에서 광촉매 흡착에 의한 휴믹산 처리 분율은 13.6%로 휴믹산 4 mg/L에서 보다 다소 증가하였으나, 광산화에 의한 휴믹산 처리 분율은 8.6%로 조금 감소하였다. 하지만 전체적인 휴믹산 처리효율은 휴믹산 4 mg/L 보다 6 mg/L에서 1.4% 증가하였다.

Table 10은 휴믹산 4 mg/L와 6 mg/L에서 운전한 MF 공정 및 MF + TiO<sub>2</sub> 공정, MF + TiO<sub>2</sub> + UV 공정의 여과인자를 정리한 것이다. Table 10에서 보는 바와 같이,  $J_0$  및  $R_m$ ,  $R_b$ 는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 최종 막오염의 저항  $R_{f,180}$ 은 공정이 단순화 될수록 증가하였고, 최종 투과선속  $J_{180}$ 은 감소하여 MF + TiO<sub>2</sub> + UV 공정에서 가장 큰 총여과부피  $V_T$ 를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 공정이 단순화 될수록 처리되지 않은 유기물에 의한 막오염이 급격하게 증가하여 투과선속이 감소하기 때문이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고탁도 원수의 고도정수처리를 위하여, 탁도 처리를 위한 관형 세라믹 정밀여과와 용존 유기물 처리를 위한 광촉매 공정을 하나의 모듈로 구성하였다. 이러한 혼성공정에서 발생하는 막오염을 최소화하기 위하여, 카울린과 휴믹산으로 구성된 모사용액을 대상으로 10분 주기로 물 역세척을 10초씩 실시하였으며, 용존 유기물을 대체한 휴믹산 농도의 변화 실험으

로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 휴믹산의 농도가 높아질수록 농도분극 현상 및 막오염이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, 휴믹산의 농도가 낮아질수록, 막오염이 서서히 진행되어 투과선속  $J$ 가 완만하게 감소하고 최종투과선속인 180분 운전 후  $J$ 가 증가하였다. 한편, 무차원화한 투과선속  $J/J_0$ 도 역시 휴믹산 농도가 2 mg/L일 때 가장 높았다. 휴믹산의 농도가 가장 낮은 2 mg/L 용액에서  $R_{f,180}$ 은 가장 낮고  $J_{180}$ 은 가장 높게 나타나, 가장 많은  $V_T$ 를 얻을 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때, 휴믹산과 같은 유기물이 광촉매와 세라믹 정밀여과 혼성공정을 이용한 정수처리시 막오염을 일으키는 중요한 요인이라는 것을 알 수 있었다.

2) 휴믹산의 농도와 상관없이 탁도의 평균 처리효율은 98.0% 이상으로 거의 일정하게 우수한 처리효율을 나타냈다. 한편, 공급수의 UV<sub>254</sub> 흡광도는 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 이에 비례하여 증가하였고, 처리수의 UV<sub>254</sub> 흡광도도 역시 공급수의 휴믹산 농도의 영향을 받아 증가하였다. 또한 휴믹산의 처리효율은 휴믹산 농도 2 mg/L에서 가장 낮은 85.9%를 보였고, 휴믹산의 농도가 증가할수록 처리효율이 다소 증가하는 경향을 나타냈다.

3) MF 공정 및 MF + TiO<sub>2</sub> 공정, MF + TiO<sub>2</sub> + UV 공정의 탁도 및 휴믹산 처리효율 결과로부터 막여과 및 광촉매 흡착, 광산화의 처리 분율을 계산하였다. 휴믹산 4 mg/L인 경우에는 광촉매 흡착과 광산화에 의한 탁도 처리가 전혀 없었으나, 휴믹산 6 mg/L인 경우에 광촉매 흡착과 광산화가 미비하지만 탁도 처리에 작용하였다. 휴믹산 6 mg/L에서 광촉매 흡착에 의한 휴믹산 처리 분율은 휴믹산 4 mg/L에서 보다 다소 증가하였으나, 광산화에 의한 휴믹산 처리 분율은 조금 감소하였다. 휴믹산의 처리효율은 공정이 단순화 될수록 휴믹산 농

도가 4 mg/L인 경우보다 더 급격하게 감소하였다. 이러한 결과로부터 유기물의 농도가 높을 경우 광촉매에 의한 흡착 및 광산화가 유기물의 처리에 더 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

### 감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0090428).

### 참 고 문 헌

1. J. C. Park, J. W. Park, J. K. Shin, and H. M. Lee, "Dynamics of high turbid water caused by heavy rain of monsoon and typhoon in a large Korean reservoir (Andong reservoir)", *Korean J. Limnol*, **38(1)**, 105 (2005).
2. S. J. G., K. C. Geun, and H. S. Jin, "Daily variations of water turbidity and particle distribution of high turbid-water in Paldang reservoir, Korea", *Korean J. Limnol*, **36(3)**, 257 (2003).
3. J. K. Shin, J. Hur, H. S. Lee, J. C. Park, and S. J. Hwang, "Spatial interpretation of Monsoon turbid-water environment in a reservoir (Yongdam) discharging surface water, Korea", *J. Korean Society of Water Quality*, **22(5)**, 933 (2006).
4. J. Y. Park, "Effect of water-back-flushing time on recovery efficiency in ceramic filtration system for paper wastewater treatment", *Membrane Journal*, **14(4)**, 329 (2004).
5. J. H. Park, S. Y. Lee, and H. S. Park, "Removal of NOM in a coagulation process enhanced by modified clay", *J. Korean Society of Water & Wastewater*, **21(1)**, 37 (2007).
6. M. H. Cho, C. H. Lee, and S. H. Lee, "Effect of flocculation conditions on membrane permeability in coagulation-microfiltration", *Desalination*, **191**, 386 (2006).
7. Y. Yoon and R. M. Lueptow, "Removal of organic contaminants by RO and NF membranes", *J. Membr. Sci.*, **261**, 76 (2005).
8. M. R. Teixeira and M. J. Rosa, "The impact of the water background inorganic matrix on the natural organic matter removal by nanofiltration", *J. Membr. Sci.*, **279**, 513 (2006).
9. J. H. Chung, K. H. Choo, and H. S. Park, "Low pressure hybrid membrane processes for drinking water treatment", *Membrane Journal*, **17(3)**, 161 (2007).
10. H. S. Kim, S. Takizawa, and S. Ohgaki, "Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river treatment", *Desalination*, **202**, 271 (2007).
11. S. Mozia and M. Tomaszewska, "Treatment of surface water using hybrid processes-adsorption on PAC and ultrafiltration", *Desalination*, **162**, 23 (2004).
12. R. H. S. Jansen, J. W. de Rijk, A. Zwijnenburg, M. H. V. Mulder, and M. Wessling, "Hollow fiber membrane contactors—A means to study the reaction kinetics of humic substance ozonation", *J. Membr. Sci.*, **257**, 48 (2005).
13. 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(2)**, 149 (2004).
14. Y. T. Lee and J. K. Oh, "Membrane fouling effect with organic-inorganic materials using the membrane separation in drinking water treatment process", *Membrane Journal*, **13(4)**, 219 (2003).
15. W. Yuan, A. Kocic, and A. L. Zydney, "Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model", *J. Membr. Sci.*, **198**, 51 (2002).
16. D. B. Mosqueda-Jimenez and P. M. Huck, "Characterization of membrane foulants in drinking water treatment", *Desalination*, **198**, 173 (2006).
17. M. Heran and S. Elmaleh, "Microfiltration through an inorganic tubular membrane with high frequency retrofiltration", *J. Membr. Sci.*, **188**, 181 (2001).
18. S. K. Karode, "Unsteady state flux response: a method to determine the nature of the solute and

- gel layer in membrane filtration”, *J. Membr. Sci.*, **188**, 9 (2001).
19. H. K. Vyas, A. J. Mawson, R. J. Bennett, and A. D. Marshall, “A new method for estimating cake height and porosity during filtration of particulate suspensions”, *J. Membrane Sci.*, **176**, 113 (2000).
  20. P. Rai, C. Rai, G. C. Majumdera, S. D. Gupta, and S. De, “Resistance in series model for ultrafiltration of mosambi (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) juice in a stirred continuous mode”, *J. Membr. Sci.*, **283**, 116 (2006).
  21. K. Katsoufidou, S. G. Yiantsios, and A. J. Karabelas, “A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling”, *J. Membr. Sci.*, **266**, 40 (2005).
  22. J. Y. Park, S. J. Choi, and B. R. Park, “Effect of N<sub>2</sub>-back-flushing in multichannels ceramic microfiltration system for paper wastewater treatment”, *Desalination*, **202**, 207 (2007).
  23. D. Chen, L. K. Weavers, and H. W. Walker, “Ultrasonic control of ceramic membrane fouling: Effect of particle characteristics”, *Water Research*, **40**, 840 (2006).
  24. Y. J. Yuk and K. H. Youm, “Enhancement of ultrafiltration performance using ultrasound”, *Membrane Journal*, **13(4)**, 283 (2003).
  25. W. F. Jones, R. L. Valentine, and V. G. J. Rodgers, “Removal of suspended clay from water using transmembrane pressure pulsed microfiltration”, *J. Membr. Sci.*, **157**, 199 (1999).
  26. F. Malek, J. L. Harris, and F. A. Roddick, “Interrelationship of photooxidation and microfiltration in drinking water treatment”, *J. Membr. Sci.*, **281**, 541 (2006).
  27. 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 GAC packing fraction”, *Membrane Journal*, **18(3)**, 191 (2008).
  28. 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(1)**, 7 (2009).
  29. H. C. Lee, J. Y. Park, and D. Y. Yoon, “Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid module of ceramic microfiltration and activated carbon adsorption: Effect of organic/inorganic materials”, *Korean J. Chem. Eng.*, **26(3)**, 697 (2009).
  30. 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 PHOTOPERM<sup>TM</sup> membranes immobilizing titanium dioxide and promoting photocatalysts”, *J. Membr. Sci.*, **102**, 139 (1995).
  31. R. Molinari, C. Grande, E. Driloli, L. Palmisano, and M. Schiavello, “Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water”, *Cata. Today*, **37**, 273 (2001).
  32. 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).
  33. 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).
  34. 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).
  35. D.-J. Kim, J.-Y. Kang, and K.-S. Kim, “Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films on glass beads by a rotating plasma reactor”, *J. Ind. & Eng. Chem.*, **16**, 997 (2010).
  36. Y. K. Yoon, “Removal characteristics of NOM by particle activated carbon and ozon/PAC in Han-river”, Master Dissertation, U. of Seoul, Seoul, Korea (2007).
  37. J. Y. Jung, K. Y. Kang, D. H. Youn, Y. S. Kim, K. H. Suh, and J. H. Lim, “A study on the adsorption of natural organic matter by activated car-

bon from drinking water”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14(8)**, 1127 (2003).

38. M. Cheryan, “Ultrafiltration Handbook”, pp. 89~93, Technomic Pub. Co., Lancaster, PA (1984).