

광촉매 코팅 폴리프로필렌(PP) 비드와 알루미나 정밀여과막의 혼성 수처리 공정에서 물역세척 시간 및 PP 비드의 영향

박진용^{*,**,+} · 김성아^{*} · 방태일^{*}

*한림대학교 환경생명공학과, **한림대학교 에너지·환경연구소
(2016년 8월 22일 접수, 2016년 8월 26일 수정, 2016년 8월 27일 채택)

Effect of Water Back-flushing Time and Polypropylene Beads in Hybrid Water Treatment Process of Photocatalyst-coated PP Beads and Alumina Microfiltration Membrane

Jin Yong Park^{*,**,+}, Sunga Kim^{*}, and Taeil Bang^{*}

*Dept. of Environmental Sciences & Biotechnology, Hallym University, Gangwon 24252, Korea
**Institute of Energy & Environment, Hallym University, Gangwon 24252, Korea
(Received August 22, 2016, Revised August 26, 2016, Accepted August 27, 2016)

요약: 본 연구에서는 알루미나 정밀여과 및 광촉매 코팅 폴리프로필렌의 혼성 수처리 공정에서 물역세척 시간(back-flushing time, BT) 및 PP 구 변화의 영향을 알아보고, 알루미나 한외여과막과 동일한 PP 비드를 사용한 선행 결과와 비교하였다. 물역세척 주기(FT)는 10분으로 고정한 채, BT를 6~30초로 변화시키면서, 그 영향을 180분 운전 후 막 오염에 의한 저항(R_f), 투과선속(J)과 총여과부피(V_T) 측면에서 고찰하였다. BT가 길어질수록 R_f 는 급격히 감소하고 J는 증가하였으나, V_T 는 BT 10초일 때 최대였다. 탁도의 처리효율은 99.0% 이상으로 BT의 영향이 보이지 않았다. 한편, 유기물 처리효율은 역세척 없는 조건(NBF)에서 89.0%로 가장 높았으며, BT가 길어질수록 증가하였다. 막오염 측면에서 최적 PP 비드의 투입 농도는 20 g/L이었으나, 알루미나 한외여과막과 동일한 PP 비드를 사용한 선행 결과 최적 PP 비드의 농도는 40 g/L이었다. 탁도와 유기물 처리효율은 PP 농도 30 g/L에서 최대였으나, 선행 결과 탁도와 유기물 처리효율은 모두 PP 농도 40 g/L에서 가장 높았다.

Abstract: The effects of water back-flushing time (BT) and photocatalyst-coated polypropylene (PP) beads were investigated in hybrid water treatment process of alumina microfiltration and the PP beads in this study, and compared with the previous study with alumina ultrafiltration membrane and the same PP beads. The BT was changed in the range of 6~30 s with fixed 10 min of back-flushing period (FT). Then, the BT effects on resistance of membrane fouling (R_f), permeate flux (J) and total permeate volume (V_T) were observed during total filtration time of 180 min. As longer BT, R_f decreased and J increased dramatically; however, V_T was the maximum at BT 10 s. The treatment efficiency of turbidity was high beyond 99.0%, and the BT effect was not shown. The treatment efficiency of organic matters was the highest value of 89.0% at no back-flushing (NBF), and increased as longer BT. The optimum input concentration of the PP beads was 20 g/L in the viewpoint of membrane fouling; however, the optimum PP beads of the previous study was 40 g/L. The treatment efficiency of turbidity and organic matters were the maximum at 30 g/L of the PP beads; however, those of the previous study with alumina ultrafiltration membrane and the same PP beads were the highest at 40 g/L.

Keywords: Alumina membrane, Photocatalyst, Hybrid process, Microfiltration, Water back-flushing

1. 서론

TiO₂ 광촉매를 이용한 광분해 기술은 공기, 정수 및 폐수 중의 난분해성 유기물의 제거를 위한 가장 효과적

인 방법 중의 하나로 최근 주목받고 있다[1,2]. 이것은 광분해 반응에 의해 상온 및 상압의 조건하에서 유기오염물질을 쉽게 제거할 수 있기 때문이다[3]. 광촉매 반응은 또한 유기염소화합물, 유기산, 중금속, 유해미생물

[†]Corresponding author(e-mail: jypark@hallym.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-7104-9659>)

및 NO_x 등과 같은 다양한 형태의 오염물 처리에도 효능이 있는 것으로 알려져 있다. 특히, 최근에는 TiO₂ 광촉매의 특성을 제어하여 가시광(visible light)에서 광촉매 활성을 가질 수 있도록 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[4]. 지난 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].

TiO₂ 광촉매 반응 메커니즘은 TiO₂가 UV 에너지를 흡수하면 전위대(conduction band, CB)로 전자(e⁻)가 전도되고 균형대(valance band, VB)에 양공(h⁺)이 생성되며, 후속적으로 매우 반응성이 큰 라디칼(특히 수산화기, OH⁻)이 형성되어 오염물을 산화시키는 것으로 알려져 있다[9]. 따라서 대량의 OH⁻ 라디칼이 생성되면 촉매제 및 산화제가 필요 없다[10]. 광촉매 반응효율은 조건에 따라 매우 다양한 형태로 보고되고 있으며, 광촉매의 특성(입자크기, 결정형태, 비표면적), 오염물의 특성(용해도, 종류), 반응조건(농도, 전구, 반응조 형태 및 규격, pH, 보조제 등)에 의해 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 고도정수처리를 목적으로 주기적 물 역세척을 실시하면서, 탁질의 안정적인 제거를 위한 관형 알루미늄 정밀여과막과 휴믹물질과, 같은 용존성 유기물 제거를 위한 광촉매 코팅 PP 비드를 하나의 모듈 형태로 구성하였다. 물 역세척 주기를 일정하게 유지하고, 물 역세척 시간을 변화 시키면서 그 영향을 알아보았다. 또한, PP 비드의 투입 농도가 탁도와 휴믹산 처리율 및 막오염에 미치는 영향을 고찰하였다. 한편, 본 연구결과를 동일한 광촉매 코팅 비드와 알루미늄 한외여과막의 혼성공정에서 물 역세척 시간의 영향에 대한 결과[11]와 비교하여 고찰하였다. 본 연구와 동일한 광촉매 비드와 알루미늄 정밀여과막의 혼성공정에서 광산화 및 흡착의 역할과 용존유기물의 영향에 대하여 보고한 바 있다[12].

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 장치

2.1.1. 알루미늄 정밀여과막

본 연구에서 사용한 관형 세라믹 정밀여과막(NCMT-7231)은 관형(tubular type)으로 α -alumina 지지층에 같은 재질인 α -alumina로 코팅한 것이며, 나노기공소재

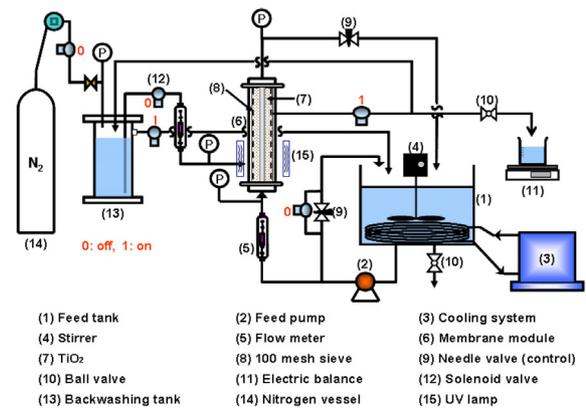


Fig. 1. Apparatus of advanced water treatment system using hybrid module of alumina microfiltration and TiO₂ photocatalyst-coated PP beads with periodic water back-flushing[11].

(주)에서 구입하였다. 분리막의 평균기공크기는 0.1 μm 이고, 외경은 8 mm, 내경은 6 mm, 유효막면적은 47.3 cm^2 이다.

2.1.2. 광촉매 및 UV lamp

본 연구에서 사용한 광촉매는 4~6 mm 직경의 PP (polypropylene) 비드(bead)에 TiO₂ 분말을 플라즈마 화학증착(Plasma Chemical Vapor Deposition) 공정으로 코팅시킨 것이다. 파장 352 nm의 UV 램프(8 W)를 막 모듈 외부에 두 개 설치하였다[11].

2.1.3. 모사용액

정수처리의 대상이 되는 자연산유기물 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) 일 정량을 증류수에 녹여 일정한 농도로 조제하여 사용하였다[11].

2.1.4. 실험장치

Fig. 1은 본 연구에 사용한 십자흐름(cross-flow) 여과 방식의 처리수로 역세척이 가능한 정밀여과 장치를 나타내었다. 탁질 및 용존 유기물 제거를 위하여, 세라믹 분리막 외부와 모듈(module) 내부 사이에 TiO₂ 분말을 코팅시킨 PP (polypropylene) 비드(7)로 채워 하나의 막 모듈(6) 형태로 구성하였다. 또한 세라믹 분리막과 TiO₂ 코팅 PP 비드를 통과한 처리수를, PP 비드의 크

기보다 훨씬 작은 공경을 갖는 100 mesh (0.150 mm) 크기의 망(8)을 설치한 모듈 출구를 통과시켜, 막모듈 안의 PP 비드가 처리수의 관로로 유실되는 것을 방지하였다. 2개의 UV 램프(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 온도를 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 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 TiO₂에 의해 처리된 투과수의 부피는 전자저울(11)(Ohaus, U.S.A.)로 무게를 측정하여 투과선속을 산정하였다. 투과선속을 측정하지 않을 때에는, 처리수가 역세척조(13)로 이동하도록 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, JPN)를 설치하였다. 또한, 원활한 역세척이 이루어질 수 있도록 역세척 동안 막 내부의 압력을 낮추기 위하여 막 모듈의 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 제어계(twin timer : OMRON, JPN)에 연결 부착되어 밸브의 개·폐가 동시에 일어나며, 역세척시 처리수는 질소탱크의 압력에 의해 막모듈의 하단부를 통하여 역세척이 수행하였다.

2.2. 실험운전방법

관형 알루미늄 정밀여과막(NCMT-7231) 및 TiO₂ 광촉매 코팅 PP 비드의 혼성공정에서 물역세척 시간(BT)의 영향을 살펴보기 위해, 모사용액의 카올린 농도를 30

mg/L, 휴믹산 농도를 10 mg/L에서 물역세척 주기(FT)를 10분으로 고정하고, BT를 NBF (no back-flushing), 6, 10, 15, 20, 25초로 변화시키면서 그 영향을 알아보았다. 광촉매 코팅 PP 비드의 영향 살펴보는 실험에서는, FT를 10분, BT를 10초로 고정하고, PP 비드의 모듈 투입량을 20, 30, 40, 50 g/L으로 변화시켰다. 그리고 각 조건에서 180분 여과하는 동안 막오염에 대한 저항(R_f) 및 투과선속(J), 무차원화한 투과선속(J/J₀), 총여과부피(V_T)의 변화를 관찰하였다. 그리고 위의 모든 실험에서 다른 운전변수인 막간압력차(TMP)는 1.80 bar, 역세척 압력은 2.50 bar, 유입유량은 1.0 L/min, 공급수의 온도는 20 ± 1.0°C로 일정하게 하였다.

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 TiO₂를 분리한 후, 분리막을 탈착하였다. NCMT-5231 분리막의 경우 탈착 후 550°C에서 30분간 강열한 다음, 15% 질산 수용액과 0.25 N 수산화나트륨 수용액에 각각 1일 및 3시간 동안 화학세정을 실시하였다. 새로운 조건에서 운전하기 전에 막을 모듈에 설치한 후, 1차 증류수로 정상 운전하면서 투과량을 측정하여 막의 성능 회복여부를 확인하였다[13].

혼성 수처리 공정을 통한 탁질 및 용존 유기물질의 처리효율을 알아보기 위하여 공급수 및 처리수의 수질을 분석 하였으며, 실험장치의 운전 후 30분 간격으로 공급탱크와 처리수 관에서 시료를 채취하였다. 탁도(turbidity)는 turbidity meter (2100N, Hach, U.S.A.)를 사용하여 직접 측정하였다. 휴믹산과 같은 용존 유기물의 지표로 사용되는 UV₂₅₄ 흡광도는 UV spectrophotometer (GENESYS 10 UV, Thermo, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다. 또한, 총용존고형물(TDS)은 conductivity meter (Model 162, ATI ORION, U.S.A.)로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

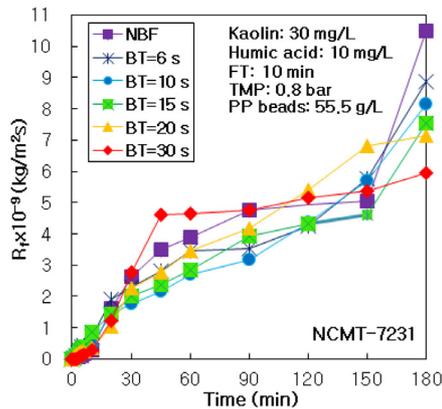
3.1. 물역세척 시간(BT)의 영향

본 연구에서는 관형 알루미늄 정밀여과막과 이산화티타늄(TiO₂) 광촉매 코팅 PP 비드의 혼성 수처리 공정에서 주기적 물역세척을 실시한 경우, 물역세척 시간이 막오염과, 탁도 및 유기물의 처리효율에 미치는 영향을

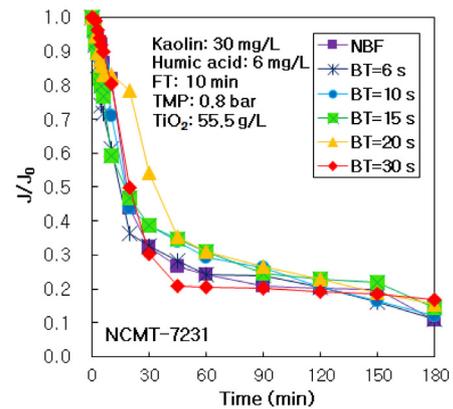
Table 1. Effect of Water Back-flushing Time on Filtration Factors for Hybrid Process of Alumina Microfiltration and TiO₂ Photocatalyst-coated PP Beads (FT 10 min)

BT (s)	NBF*	6	10	15	20	30
$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	1.129	1.089	1.111	1.132	1.141	1.138
$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.128	0.017	0.011	0.146	0.104	0.070
$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	10.495	8.867	8.166	7.520	7.155	5.933
J_0 (L/m ² h)	505	574	566	497	510	525
J_{180} (L/m ² h)	54.0	63.7	68.4	72.2	75.6	88.9
J_{180}/J_0	0.107	0.112	0.120	0.145	0.149	0.170
V_T (L)	2.03	2.14	2.36	2.14	2.07	2.02

* NBF : No back-flushing

**Fig. 2.** Effect of water back-flushing time on resistance of membrane fouling in the hybrid process of alumina microfiltration and TiO₂ photocatalyst-coated PP beads.

살펴보았다. BT 변화 실험은 카올린과 휴믹산의 농도가 각각 30 mg/L와 10 mg/L인 모사용액을 대상으로, TiO₂ 광촉매 코팅 비드의 모듈 내 투입농도는 55.5 g/L, 역세척 주기(FT) 10분으로 고정한 후, BT 조건을 NBF, 6, 10, 15, 20, 25초로 각각 변화시켰다. Fig. 2는 BT의 변화에 따른 R_f 의 변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이다. 그 결과, BT가 가장 긴 조건인 BT가 30초일 때 가장 낮은 R_f 값 5.933 kg/m²s를 보였으며, BT가 증가할수록 R_f 값이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 평균기공이 0.05 μ m인 알루미늄 한외여과막과 동일한 광촉매 혼성공정의 결과[11]와 일치하는 경향이다. 반면에, 알루미늄 한외여과막을 사용한 기존의 결과 [11]에서는 물역세척이 없는 조건(NBF)과 BT 6초에서는 막오염이 급격히 증가하여, 각각 60분과 150분 경과 후 투과량이 너무 적어서 실험 더 이상 진행할 수 없었다. 그러나 알루미늄 정밀여과막을 사용한 본 실험에서

**Fig. 3.** Effect of water back-flushing time on dimensionless permeate flux in the hybrid process of alumina microfiltration and TiO₂ photocatalyst-coated PP beads.

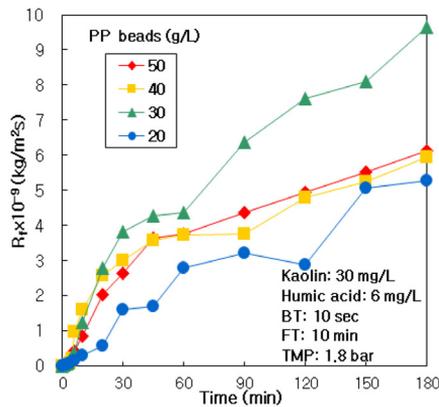
는 막오염이 증가하였지만 무리 없이 180분 동안 운전이 가능하였다. 이러한 결과는 BT가 길수록 역세척이 충분히 수행되어, 분리막 표면에 카올린 입자 및 휴믹 물질의 케이크 층 형성을 지연시키거나, 케이크 층이 압밀화 되기 전에 탈착시켜 막오염이 둔화되는 것으로 판단된다.

BT의 변화에 따른 무차원화된 투과선속 J/J_0 의 변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이 Fig. 3이다. 그 결과를 살펴보면, 역세척 시간이 가장 긴 BT 30초일 때 가장 높은 J/J_0 값을 유지하였고, NBF에서부터 BT가 길어질수록 J/J_0 값이 증가하는 경향을 보이고 있으나, 그 증가폭이 크지 않다. 알루미늄 정밀여과 및 광촉매 코팅 PP 비드의 혼성 수처리 공정에서 BT의 변화에 따른 분리막 자체의 저항(R_m) 및 막오염에 대한 저항($R_{f,180}$), 초기 투과선속(J_0), 180분 운전 후 최종 투과선속(J_{180}), J_{180}/J_0 , 총여과부피(V_T)를 Table 1에 정리하였다. Table 1의 결

Table 2. Water Quality and Treatment Efficiency of Turbidity in the Hybrid Process of Alumina Microfiltration and TiO₂ Photocatalyst-coated PP Beads for Effect of Water Back-flushing Time (FT 10 min)

Experimental condition			Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	BT (s)	Feed water		Treated water		
			Range	Average	Range	Average	
30	10	NBF*	56.0~57.8	56.7	0.289~0.294	0.291	99.4
		6	36.1~37.6	36.6	0.270~0.280	0.273	99.3
		10	75.4~76.2	75.9	0.320~0.387	0.350	99.5
		15	40.0~42.9	41.7	0.302~0.401	0.335	99.2
		20	28.6~29.9	29.3	0.234~0.307	0.280	99.0
		30	40.6~51.2	50.4	0.282~0.301	0.290	99.4

* NBF : No back-flushing

**Fig. 4.** Effect of PP beads packing concentration on resistance of membrane fouling in the hybrid process of alumina microfiltration and TiO₂ photocatalyst-coated PP beads.

과를 살펴보면, 180분 운전 후 NBF의 J_{180}/J_0 값은 BT가 길어질수록 J_{180}/J_0 은 증가하여, BT 30초일 때 J_{180}/J_0 값이 NBF 조건의 J_{180}/J_0 값에 비하여 1.59배로 비슷한 폭으로 증가하였다. 그러나 알루미나 한외여과막의 사용한 기존의 결과[11]에서는, BT 30초일 때 J_{180}/J_0 값이 0.114이고, BT 10초일 때 J_{180}/J_0 값은 0.112로 단지 1.8% 증가하였다. 따라서 J_{180}/J_0 값 측면에서 본 연구에서 사용한 알루미나 정밀여과막의 혼성 수처리 공정의 최적 역세척 시간은 30초이지만, 알루미나 한외여과막을 사용한 기존 결과[11]에서는 10초 간의 물역세척으로 충분하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 동일한 재질의 세라믹 분리막이더라도 기공의 크기에 따라 최적 물역세척 시간이 다르다는 것을 도출할 수 있다.

BT 변화에 따른 투과선속 J 의 변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이 Fig. 4이다. Fig. 4에서 나타난 바와 같

이, BT가 가장 긴 조건인 30초에서는 운전시간 45분경에 가장 낮은 J 값을 보였으나, 가장 높은 최종 J 를 나타내었다. 이러한 결과는 역세척이 빈번할수록 막오염의 억제에 유리하기 때문이며, 이로 인해 가장 높은 최종 J 를 얻을 수 있었던 것이다. 이러한 결과 역시 알루미나 세라믹 한외여과막과 동일한 광촉매 코팅 PP 비드의 혼성 수처리 공정에 대한 기존의 결과[11]와 유사하다고 볼 수 있으나, 물역세척 효과가 NBF에서 10초까지는 탁월하게 증가하지만 그 이후 30초까지는 증가 효과가 크지 않았다.

Table 2에 정리한 바와 같이, BT가 길어질수록 $R_{f,180}$ 은 급격히 감소하였으며, 막오염에 의한 저항이 감소함에 따라 V_T 가 증가하였다. 또한 $R_{f,180}$ 은 가장 긴 BT 조건인 30초일 때 $5.933 \times 10^{-9} \text{ kg/m}^2\text{s}$ 로 가장 낮게 나타났으나, V_T 는 BT 10초일 때 2.36 L로 가장 높게 나타났다. 이러한 결과는 BT 10초 조건에서 높은 초기 투과선속과 운전 중반부의 높은 투과선속에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 알루미나 정밀여과막과 광촉매 코팅 PP 비드의 혼성 수처리 공정에서 최적의 물역세척 시간은 생산수량 측면에서는 BT 10초인 것을 알 수 있었다. 알루미나 한외여과막을 사용한 기존의 결과[11]와 비교해 보면, 기존 결과의 $R_{f,180}$ 은 $3.241 \times 10^{-9} \text{ kg/m}^2\text{s}$ 로 본 연구결과의 $R_{f,180}$ 값이 더 적지만, 본 연구의 V_T 값 2.36 L는 기존 결과의 V_T 값 4.64 L 보다 더 적었다. 이러한 결과는 분리막과 광촉매 혼성 수처리 공정에서 알루미나 한외여과막을 사용하는 것보다 알루미나 정밀여과막을 사용하는 것이 막오염과 처리수량 측면에서 더 불리하다는 것을 알 수 있었다. 그러나 본 연구에서도 가장 낮은 $R_{f,180}$ 과 가장 높은 J_{180} , J_{180}/J_0

Table 3. Water Quality and Treatment Efficiency of UV₂₅₄ Absorbance in the Hybrid Process of Alumina Microfiltration and TiO₂ Photocatalyst-coated PP Beads for Effect of Water Back-flushing Time (FT 10 min)

Experimental condition			UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	BT (s)	Feed water		Treated water		
			Range	Average	Range	Average	
30	10	NBF*	0.360~0.376	0.368	0.031~0.051	0.040	89.0
		6	0.390~0.430	0.409	0.100~0.114	0.110	73.2
		10	0.420~0.435	0.427	0.072~0.083	0.078	81.7
		15	0.337~0.348	0.343	0.098~0.109	0.102	70.2
		20	0.394~0.413	0.405	0.100~0.195	0.127	68.6
		30	0.341~0.349	0.344	0.061~0.133	0.085	75.2

* NBF : No back-flushing

및 V_T 측면에서 볼 때, 본 실험 범위에서 최적 BT 조건은 10초로 충분한 물역세척 효과를 볼 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과 역시 기존의 결과[11]와 일치하는 것이다.

3.2. 탁도 및 유기물 처리효율에 대한 BT 변화의 영향

탁도 및 유기물의 수질분석을 통하여 BT 변화에 따른 공급수와 처리수의 수질 및 처리효율을 정리한 것이 Table 2과 Table 3이다. Table 2에서 보는 바와 같이, 공급수의 평균 탁도는 29.3~56.7 NTU이고 처리수의 탁도는 0.273~0.350 NTU로, 탁도의 처리효율은 99.0% 이상으로 높게 나타났으며, FT 변화의 영향이 뚜렷하게 보이지 않았다. 한편, 알루미나 한외여과막을 사용한 기존의 결과[11]에서는 NBF에서 98.2%로 가장 높게 나타났고, BT가 길어질수록 탁도의 처리효율은 증가하여 BT 30초에서 94.3%이었다. 이러한 결과들로부터 정밀여과막을 사용하는 광촉매 혼성 수처리 공정에서는 탁도의 제거율이 FT 변화의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있었다. 알루미나 정밀여과막을 사용한 본 연구의 탁도 처리효율은 알루미나 한외여과막을 사용한 기존 결과[11] 88.9~98.2%보다는 상대적으로 더 높았다. 이러한 결과는 동일한 알루미나 재질의 분리막이지만 정밀여과의 경우 180분 운전하는 동안 상대적으로 막오염이 급격히 심화되어, 오히려 한외여과 보다 탁도의 처리효율이 높게 나타난 것으로 판단된다.

Table 3에서 보는 바와 같이 UV₂₅₄ 흡광도를 분석한 결과, 공급수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.343~0.427 cm⁻¹의 범위이고, 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.040~0.127 cm⁻¹로 나타났다. 유기물의 처리효율은 NBF에서

89.0%로 가장 높았으며, BT 6~30초에서는 일정한 경향을 보이지 않았으나 BT 10초에서 81.7%로 물역세척을 수행하는 경우 최대이었다. 반면에 알루미나 한외여과막을 사용한 기존의 결과[11]에서는 유기물의 처리효율이 NBF에서 95.6%로 가장 높았고, BT가 6초에서 30초로 길어질수록 73.7%부터 84.9%로 증가하였다. 이렇게 본 연구결과와 차이를 보인 것은 동일한 알루미나 재질의 세라믹 분리막이더라도, 기공의 차이로 인한 막오염 현상이 다른 기작을 보이기 때문인 것으로 판단된다.

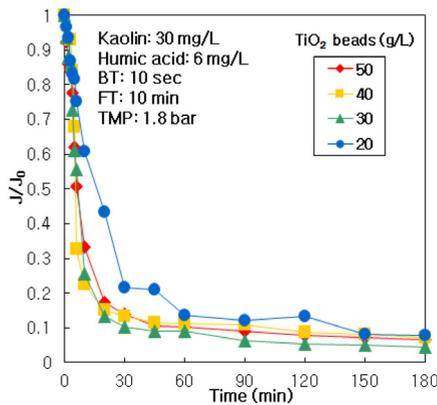
유기물의 처리효율을 선행 연구결과[11]와 비교하여 보면, 알루미나 정밀여과막을 사용한 본 연구결과에서는 68.6~89.0%이었으나, 알루미나 한외여과막을 사용한 기존 결과[11]의 NBF 조건에서 95.6%이지만, 물역세척을 실시하는 경우 73.7~95.6%로 기존의 알루미나 한외여과막의 유기물 제거율이 더 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 기공이 작은 알루미나 한외여과막을 사용한 경우, 180분 운전하는 동안 막오염이 보다 급격히 심화되어, 분리막 표면의 형성된 겔 층과 분리막 내부의 오염물질에 의해 더 효과적으로 유기물이 제거된 것으로 판단된다.

3.3. TiO₂ 광촉매 코팅 PP 비드 투입농도의 영향

모사용액의 카올린 농도는 30 mg/L, 휴믹산의 농도는 6 mg/L로 고정하고, FT는 10분, BT는 10초로 일정한 조건에서, TiO₂ 광촉매 코팅 PP 비드의 모듈 내 투입 농도를 20, 30, 40, 50 g/L로 증가시키면서 광촉매를 코팅한 비드 농도의 영향을 고찰하였다. 광촉매 코팅 비드의 농도에 따라 3시간 운전하는 동안 R_f의 변화를 비교한 것이 Fig. 4이다. Fig. 4를 살펴보면, R_f가 PP 비

Table 4. Effect of TiO₂ Photocatalyst-coated PP Beads Packing Concentration on Filtration Factors for in the Hybrid Process of Alumina Microfiltration and the PP Beads

PP beads (g/L)	50	40	30	20
$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.416	0.427	0.416	0.418
$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.009	0.037	0.015	0.028
$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	6.142	5.959	9.637	5.292
J_0 (L/m ² h)	1495	1367	1473	1423
J_{180} (L/m ² h)	96.7	98.9	63.1	110.7
J_{180}/J_0	0.0647	0.0723	0.0428	0.0778
V_T (L)	2.72	2.56	2.20	3.92

**Fig. 5.** Effect of PP beads packing concentration on dimensionless permeate flux in the hybrid process of alumina microfiltration and TiO₂ photocatalyst-coated PP beads.

드 20 g/L일 때 가장 낮게 유지되었고, PP 비드 30 g/L일 때 가장 높게 유지되었다. 반면에, 알루미늄 한외여과막과 본 연구의 동일한 광촉매 코팅 PP 비드의 혼성수처리 공정 결과[11]에서는, PP 비드의 농도가 감소할수록 R_f 는 증가하는 경향을 보였으며, PP 비드 40 g/L에서 R_f 값이 적게 유지 되는 것을 볼 수 있었다.

Table 4는 광촉매 코팅 PP 비드의 농도가 다양한 여과인자에 미치는 영향을 정리한 것이다. Table 4에서 보는 바와 같이, 180분 운전 후의 막오염 저항($R_{f,180}$)은 PP 비드 20 g/L에서 5.292×10^{-9} kg/m²s로 가장 낮게 나타내었고, PP 비드 30 g/L에서 9.637×10^{-9} kg/m²s로 가장 높은 값을 보였다. 하지만, 알루미늄 한외여과막을 사용한 선행 연구결과[11]에서는 $R_{f,180}$ 이 PP 비드 40 g/L일 때 1.802×10^{-9} kg/m²s로 가장 낮게 나타내었고, PP 비드의 농도가 감소할수록 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

광촉매 코팅 PP 비드의 투입 농도에 따라 운전시간

동안 무차원화된 투과선속(J/J_0)의 변화를 비교한 것이 Fig. 5이다. Fig. 5에서 비교한 바와 같이, J/J_0 값이 PP 비드 20 g/L일 때 180분 동안 가장 높게 유지되었고, PP 비드 30 g/L일 때 가장 낮게 유지되었다. 따라서 J/J_0 측면에서 보면, 본 연구 범위에서 최적 광촉매 코팅 PP 비드의 투입 농도는 20 g/L임을 알 수 있었다.

Table 4를 살펴보면, PP 비드 20 g/L에서 $R_{f,180}$ 이 최소이고 J_{180}/J_0 이 최대이므로, 최대의 V_T 값 3.92 L을 얻을 수 있었다. 따라서 본 연구 범위에서 최적 광촉매 코팅 PP 비드의 투입 농도는 20 g/L임을 재확인하였다. 한편, 알루미늄 한외여과막을 사용한 선행 연구결과[11]에서는, J/J_0 값이 PP 비드 40 g/L일 때 120분까지 J/J_0 은 가장 높게 유지되었으나, 180분 운전 후 J_{180}/J_0 값은 광촉매 코팅 비드의 농도에 따라 큰 차이가 나타나지 않았다. PP 비드의 농도 10~30 g/L에서 $R_{f,180}$, J_{180} , J_{180}/J_0 값이 거의 유사한 값을 보였으나, PP 비드의 농도가 감소할수록, 180분 운전 후 V_T 의 값은 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 선행 연구결과[11] 실험 범위에서 최적 PP 비드의 농도는 40 g/L이었다.

TiO₂ 광촉매 코팅 PP 비드의 모듈 내 투입 농도 변화에 따른 공급수와 처리수의 평균 수질 및 평균 처리 효율을 정리한 것이 Table 5와 Table 6이다. 공급수의 평균 탁도는 31.3~31.0 NTU이었으며, 처리수의 탁도는 0.274~0.438 NTU로 탁도의 처리효율은 PP 농도 30 g/L에서 99.5%로 가장 높게 나타났다. 반면에 알루미늄 한외여과막을 사용한 선행 연구결과[11]에서는, 탁도의 처리효율은 PP 농도 40 g/L에서 99.1%로 가장 높게 나타났다. 그러나 광촉매 코팅 비드의 농도가 감소하여도 탁도의 처리효율은 크게 감소하지 않았다. 한편, UV₂₅₄ 흡광도의 경우, 공급수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.340~0.521 cm⁻¹의 범위이고, 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는

Table 5. Water Quality and Treatment Efficiency of Turbidity in the Hybrid Process of in the Hybrid Process of Alumina Microfiltration and TiO₂ Photocatalyst-coated PP Beads for Effect of the PP Beads Packing Concentration

Experimental condition			Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	PP beads (g/L)	Feed water		Treated water		
			Range	Average	Range	Average	
30	6	50	25.4~34.5	31.3	0.560~0.380	0.438	98.6
		20	43.9~34.9	40.0	0.372~0.329	0.335	98.6
		30	45.4~57.2	52.9	0.162~0.546	0.274	98.7
		40	23.3~33.1	31.0	0.257~0.521	0.351	99.1

Table 6. Water Quality and Treatment Efficiency of UV₂₅₄ Absorbance in the Hybrid Process of Alumina Microfiltration and TiO₂ Photocatalyst-coated PP Beads for Effect of the PP Beads Packing Concentration

Experimental condition			UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	PP beads (g/L)	Feed water		Treated water		
			Range	Average	Range	Average	
30	6	50	0.391~0.326	0.356	0.036~0.058	0.043	88.0
		40	0.376~0.314	0.340	0.061~0.016	0.047	86.3
		30	0.390~0.586	0.521	0.007~0.036	0.027	94.9
		20	0.186~0.420	0.383	0.017~0.039	0.027	93.0

0.027~0.047 cm⁻¹로, 유기물의 처리효율은 PP 농도 30 g/L에서 94.9%로 가장 높게 나타났다. 반면에 알루미늄아산화물과 과망간산칼륨을 사용한 선행 연구결과[11]에서는, 휴믹산의 처리효율은 PP 농도 40 g/L에서 96.1%로 가장 높게 나타났다. 또한 광촉매 코팅 비드의 농도가 감소할수록, 휴믹산의 처리효율은 다소 감소하였다. 이러한 결과로부터, 탁도와 유기물의 처리효율 측면에서 본 연구의 최적 광촉매 코팅 PP 비드의 투입 농도는 30 g/L이었으나, 알루미늄아산화물과 과망간산칼륨을 사용한 선행 연구결과[11]의 최적 PP 비드 농도는 40 g/L임을 규명하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 고탁도 원수의 고도정수처리를 위하여, 관형 알루미늄아산화물과 이산화티타늄 광촉매 코팅 PP 비드를 하나의 모듈로 구성하여, 휴믹산과 카올린의 모사용액을 대상으로 물역세척 시간 및 PP 비드 투입 농도에 따른 막여과 특성 및 처리효율을 알루미늄아산화물과 과망간산칼륨을 사용한 기존의 결과[11]와 비교하여, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 물역세척 시간(BT)의 영향

BT가 길어질수록 막오염의 저항(R_f)은 급격히 감소하였으며, R_f이 감소함에 따라 V_T가 증가하였으나, V_T는 BT 10초일 때 가장 높게 나타났다. 이러한 결과는 BT 10초 조건에서 높은 초기 투과선속과 운전 중반부의 높은 투과선속에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 알루미늄아산화물과 과망간산칼륨 코팅 PP 비드의 혼성수처리 공정에서 최적의 물역세척 시간은 생산수량 측면에서는 BT 10초인 것을 알 수 있었다. 알루미늄아산화물과 과망간산칼륨을 사용한 기존의 결과[11]와 비교해 보면, 기존 결과의 R_{f,180}은 본 연구결과 R_{f,180}이 더 적지만, 본 연구의 V_T는 기존 결과의 V_T보다 더 적었다.

2) 탁도 및 유기물 처리효율에 대한 FT 변화의 영향

탁도 처리효율은 99.0% 이상 높게 나타났으며, FT 변화의 영향이 뚜렷하게 보이지 않았으나, 알루미늄아산화물과 과망간산칼륨을 사용한 선행 연구결과[11]는 NBF에서 98.2%로 최대였고, BT가 길어질수록 증가하였다. 유기물 처리효율은 NBF에서 89.0%로 최대였고, BT 6~30초에서 일정한 경향을 보이지 않았으나 BT 10초에서 81.7%로 물역세척을 수행하는 경우 최대이었다. 반면에 알루미늄아산화물과 과망간산칼륨을 사용한 선행 연구결과[11]는 NBF에서 94.9%로 최대였고, BT가 길어질수록 증가하였다.

나 한외여과막을 사용한 결과[11]는 유기물 처리효율이 NBF에서 95.6%로 최대이고, BT가 길어질수록 증가하였다. 이러한 결과는 동일한 알루미늄 재질의 세라믹 분리막이더라도, 기공의 차이로 인한 막오염 현상이 다른 기작을 보이기 때문인 것으로 판단된다.

3) TiO₂ 광촉매 코팅 PP 비드 투입농도의 영향

PP 비드 20 g/L에서 R_{f,180}이 최소이고 J₁₈₀/J₀이 최대이므로, 최대의 V_T 값 3.92 L를 얻었다. 따라서 본 연구 범위에서 최적 광촉매 코팅 PP 비드의 투입 농도는 20 g/L임을 알 수 있었다. 한편, 알루미늄 한외여과막을 사용한 선행 결과[11]에서는, J/J₀은 PP 비드 40 g/L일 때 120분까지 J/J₀은 가장 높게 유지되었으나, 180분 운전 후 J₁₈₀/J₀는 광촉매 코팅 비드의 농도에 따라 큰 차이가 없어서, 실험 범위에서 최적 PP 비드의 농도는 40 g/L이었다. 탁도와 유기물 처리효율은 PP 농도 30 g/L에서 각각 99.5%와 94.9%로 최대였다. 반면에 알루미늄 한외여과막을 사용한 선행 연구결과[11]에서는, 탁도와 유기물 처리효율은 PP 농도 40 g/L에서 각각 99.1%와 96.1%로 가장 높았다.

Reference

1. 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).
2. H. Yamashita, H. Nakao, M. Takeuchi, Y. Nakatani, and M. Anpo, "Coating of TiO₂ photocatalysts on super-hydrophobic porous teflon membrane by an ion assisted deposition method and their self-cleaning performance", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **206**, 898 (2003).
3. K. W. Park, K. H. Choo, and M. H. Kim, "Use of a combined photocatalysis/microfiltration system for natural organic matter removal", *Membr. J.*, **14**, 149 (2004).
4. H. C. Oh, "Photocatalytic degradation characteristics of organic matter by highly pure TiO₂ nano-crystals", Master Dissertation, Kangwon National Univ., Chuncheon, Korea (2006).
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. Loddò, 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 TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration", *J. Membr. Sci.*, **249**, 1 (2005).
9. R. Molinari, C. Grande, and E. Drioli, "Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water", *Cata. 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. G. S. Cong 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", *Membr. J.*, **21**, 127 (2011).
12. J. Y. Park and K. 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", *Membr. J.*, **21**, 72 (2011).
13. 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).