

## 태양광/광촉매를 이용한 오폐수 살균특성

조 일 형\* · 이 내 현\* · 안 상 우\*\* · 김 영 규\*\*\* · 이 승 목  
'(주)전략엔지니어링 환경사업부, \*\*한국건설기술연구소 국토환경부,  
\*\*\*용인대학교 환경보건학과, 관동대학교 환경공학과  
(2005년 12월 26일 접수; 2006년 7월 12일 채택)

## Disinfection Characteristic of Sewage Wastewater Treatment Using Solar Light/TiO<sub>2</sub> Film System

Il-Hyoung Cho\*, Nae-Hyun Lee\*, Sang-Woo An\*\*, Young-Kyu Kim\*\*\* and Seung-Mok Lee

\*Division of Environment, Strategy Engineering Co., Ltd., Gyeonggi 431-817, Korea

\*\*Environment Research Department, Korea Institute of Construction Technology, Gyeonggi 411-711, Korea

\*\*\*Department of Environmental Public Health, Yong In University, Gyeonggi 449-714, Korea

Division of Civil & Environmental Engineering, Kwandong University, Gangwon 210-701, Korea

(Manuscript received 26 December, 2005; accepted 12 July, 2006)

Currently, the application of TiO<sub>2</sub> photocatalyst has been focused on purification and treatment of wastewater. However, the use of conventional TiO<sub>2</sub> slurry photocatalyst results in disadvantage of stirring during the reaction and of separation after the reaction. And the usage of artificial UV lamp has made the cost of photocatalyst treatment system high. Consequently, we studied that solar light/TiO<sub>2</sub> film system was designed and developed in order to examine disinfection characteristics of sewage wastewater treatment. The optimum conditions for disinfection such as solar light intensity, characteristic of sewage wastewater, amounts of TiO<sub>2</sub> and comparison of solar light/TiO<sub>2</sub> systems with UV light/TiO<sub>2</sub> system was examined. The results are as follows: (1) photocatalytic disinfection process with solar light in the presence of TiO<sub>2</sub> film more effectively killed total coliform (TC) than solar light or TiO<sub>2</sub> film absorption only. (2) The survival ratio of TC and residual ratio of organic material (BOD, COD<sub>Cr</sub>) decreased with remain resistant material. (3) The survival ratio of TC and residual ratio of organic material (BOD, COD<sub>Cr</sub>) decreased with the increase of amounts of TiO<sub>2</sub>. (4) TC survival ratio decreased linearly with increasing UV light intensity. (5) The disinfection effect of solar light/TiO<sub>2</sub> slurry system decreased more than UV light/TiO<sub>2</sub> film systems. (6) The disinfection reaction followed first-order kinetics. We suggest that solar light instead of using artificial UV light was conducted to investigate the applicability of alternative energy source in the disinfection of TC and the degradation of organic material.

Key Words : Light/TiO<sub>2</sub> film systems, Disinfection, Sunlight, UV lamp

### 1. 서 론

전 세계에 걸쳐 많은 지역들에서 이미 사용 가능한 수자원이 고갈된 상태에 이르렀다. 이와 관련하여 용수재이용은 수자원 보전의 양적인 측면뿐만 아니라 수계에 방류되었을 때 발생할 수 있는 수질

오염문제를 저감시킬 수 있고 수자원 보전 및 수질 개선 효율증대 측면에서 크게 관심을 끄는 대안이다. 하지만 하수의 경우 인체가 질병을 일으킬 수 있는 각종 박테리아, 바이러스 및 대장균을 함유하고 있으므로, 하수를 재이용하려면 질병을 유발시키지 못할 정도로 대장균 등 세균의 밀도를 감소시켜서 처리수역의 안전성을 확보하는 것이 무엇보다도 중요하다.

현재 우리나라에서 하수 및 정수과정은 가장 널리 사용되고 있는 방법은 염소 소독법으로 대상 미생물

Corresponding Author : Seung-Mok Lee, Division of Civil & Environmental Engineering, Kwandong University, Gangwon 210-701, Korea  
Phone: +82-33-670-3355  
E-mail: leesm@kwandong.ac.kr

을 완전히 불활성화시키는 멸균과는 달리 대부분의 미생물 즉, 병원성 미생물의 불활성화에 목적을 두고 있기 때문에 정수 처리 시 세균의 완전한 제거는 불가능하다. 특히 바이러스, *Cysts*, *Chyptosporidium* 등을 완전히 불활성화 시키지 못하며, 발암물질인 THMs 등의 발암물질과 DBPs(Disinfection By-products)를 발생시킨다<sup>1-3)</sup>. 또한 이 방법은 암모니아성 질소 제거를 위해 과다한 염소를 투여하고 있으며, 정수처리장의 운전자들의 처리기술 미숙과 시설상의 문제로 인하여 높은 농도의 잔류염소가 소비자들에게 공급되어 맛·냄새를 야기해서 문제가 되고 있다. 이런 문제점을 해결하기 위해서 여러 가지 방법들이 시도되고 있으며 특히 고급산화법(AOP)을 이용해 2차 오염을 처리하는 방법이 주목받고 있다<sup>4,5)</sup>.

고급산화법 중 광화학적 공정은 광촉매를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다. 그 중 환경친화적이고 경제적인 태양광을 이용한 광촉매 연구는 태양광 내 UV를 이용한 광촉매 연구는 지표면에 방사되는 태양광 중 293~400nm 파장영역의 자외선을 이용한 광촉매 공정으로써 미국, 유럽 및 일본 등에서는 이미 태양광을 이용한 지하수 정화, 상수도 정수처리 및 지표수의 독성유기물질 제거에 적용되고 있다<sup>6,7)</sup>. 태양광을 이용한 광촉매 반응은 태양광 내 UV조사 하에서  $TiO_2$ 로서 강력한 산화력을 가진 hydroxyl radical( $OH \cdot$ )을 생성시키는 방법으로 미생물의 살균이외에도 난분해성 물질을 처리할 수 있고, THMs 등 염소 소독의 부산물들을 효과적으로 처리할 수 있는 장점이 있다<sup>8,9)</sup>.

광촉매반응은 복잡한 라디칼 반응을 수반하므로 아직 정확한 반응기구는 규명되지 않았지만, 반도체 금속산화물에 고유한 band-gap energy 이상의 자외선을 조사시키면 가전자대(valance band)로부터 전도대(conduction band)로 전자가 전이될 때 생성된 정공(hole)과 전자가 반도체 표면에 흡착된 수용물질과 반응을 일으키며, 이 때  $OH$  radical 및 superoxide radical이 강력한 산화반응을 일으킨다고 알려져 있고, 이 반응이 강력한 미생물 살균효과가 있음이 관찰되었다<sup>10-12)</sup>. 살균효과에 대한 초기연구에서는 *Saccharomyces cerevisiae*, *Eschericia coli*, *Lactobacillus acidophilus*, *Chlorella vulgaris* 등이 광화학 반응을 통하여 살균효과를 가지고 있음이 보고되었다<sup>13)</sup>. 그러나 지금까지 개발되어 사용되고 있는 살균처리 공법은 화학적 공정으로써 고비용 및 공정을 운전하는데 어려움을 수반하고 있다. 태양광을 이용하는 광촉매법은 이러한 어려움을 해결할 수 있는 방법으로, 자원이 무한정이며, 오염물질을 유발하지 않는 친환경적인 고급산화법이다. 최근

광촉매 코팅을 이용한 살균에 대한 연구가 또한 활발하게 연구가 진행되고 있으며 세라믹 비드에 코팅하여 *E. coli*와 phenol를 동시 제거특성을 연구한 김 등(2003)<sup>14)</sup>과 Kayano(2003)<sup>15)</sup> 등은 glass에 코팅하여 *E. coli*에 제거특성을 연구하였으며 또한 김(2003)<sup>16)</sup> 등은 광촉매  $TiO_2$ 박막의 표면조직과 살균력에 관한 연구하였다. 하지만 실제 폐수를 적용하여 광촉매 코팅된 표면에 태양광을 조사시킨 연구는 아직까지 보고되지 않았다.

따라서 본 연구는 태양광을 이용한 오페수 내 미생물의 살균효과를 평가하기 위하여 태양광 세기, 오페수의 특성 및  $TiO_2$  코팅 두께에 따른 광촉매반응의 최적의 조건을 구하였다. 광촉매 반응에서 가장 문제가 되는 UV공급에 따른 미생물 살균에 요구되는 파장과 가장 비슷한 태양광을 이용한 연구를 통하여 대체에너지 이용가능성을 조사하고, 실제 적용가능여부를 평가하고자 본 연구를 수행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 광촉매졸의 조제 실험 및 특성

본 연구에서 제조한  $TiO_2$  Sol은 기존 연구내용<sup>17~20)</sup>의 sol-gel method를 토대로 하였으며 sol-gel 과정에서 얻어진 gel의 소성단계에서  $TiO_2$ 의 결정이 완성되었던 반면 본 과제에서 행한 방법은 Sol 상태에서 이미  $TiO_2$ 의 anatase 결정상이 이루어지게 한 방법이다. 상온에서 초순수에  $Ti(OC_3H_7)_4$ 를 R비( $H_2O/Ti(OC_3H_7)_4$ )로 10~30이 되도록 주입하고 약 30min동안 교반하여 흰색 분말 상태의  $Ti(OH)_4$ 가 혼합된 혼합물을 제조하였다. 제조한 혼합물에  $Ti(OC_3H_7)_4$ 에 대하여 몰비로 0.1~0.5이 되도록 질산 용액을 주입한 후 24hr동안 30~80°C로 교반하여  $TiO_2$  Sol을 제조하였다. 또한 광촉매를 고정화하기 위해 알루미늄 판을 대상으로 제조한  $TiO_2$  Sol을 10~20%의  $TiO_2$ 가 되도록 한 후 dip-coating하여 이를 상온에서 건조한 후 약 300~400°C에서 소성하였다. 이렇게 제조한  $TiO_2$  졸에 알루미늄 판에 코팅된 졸 특성을 파악하기 위해 SEM로 분석하였다.

### 2.2. 실험장치

본 연구에서 우선 실외 실험으로 태양광에 의한 오페수 내 미생물의 살균효과를 조사하기 위하여 오후 11시부터 오후 3시까지 K대학교 옥상에서 반응기가 태양열을 잘 받을 수 있도록 지면으로부터 38°각도로 설치하고 지면으로부터 30cm 이격시켜서 설치하였다. 실외 실험조건 및 장치는 Table 1과 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 용액저장조, 순환펌프, 태양반응기 등으로 이루어졌다. 이 때 용액저장소에서 순환시킨 유입수는 Fig. 1처럼 광촉매반응기에서

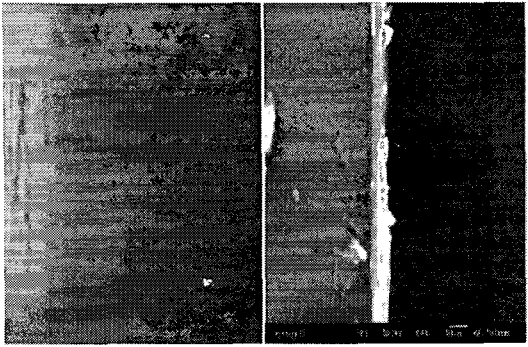


Fig. 1. Immobilized TiO<sub>2</sub> sol and SEM image of TiO<sub>2</sub> film on the aluminium plate.

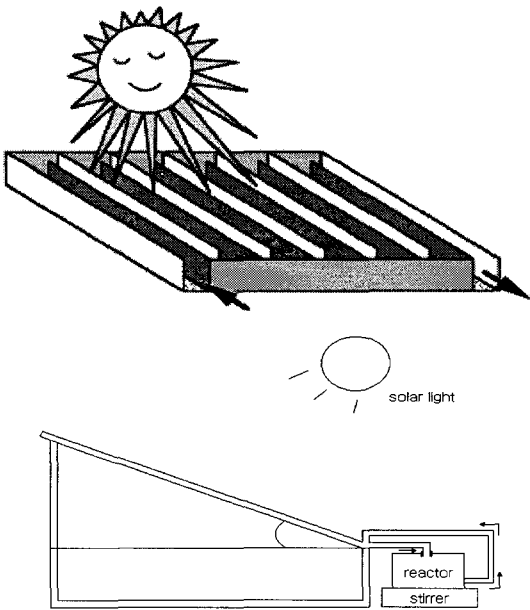


Fig. 2. Schematic diagram of wastewater treatment system by TiO<sub>2</sub> film/sunlight.

상하로 이동하고 왼쪽에서 오른쪽으로 유입수가 자연 유하되도록 구성하였으며 이 때 광촉매반응기 내부에 고정된 광촉매 코팅 알루미늄 판에 흐르도록 구성하였다.

또한 태양광 실험에서 자외선의 조사효율에 가장 큰 영향을 미치는 조건이 광반응기와 지면의 각이라는 연구에 의해서 본 실험에서의 태양반응기는 실험지역의 위도를 고려하여 약 38°의 경사각을 주어 고정하였다<sup>21-22)</sup>. 태양광 세기는 주어진 시간에 따라 복사계(VLX-3W radiometer, Cole Parmer Instrument, Co)를 사용하여 365nm에서 일정한 시간대에 따라 측정하였다. 두 번째로 실내 실험에 이용한 장치는 실외실험과 동일하게 구성하였으며 이

Table 1. Experimental conditions

Parameter	Value
Recirculation rate(L/min)	1
Total volume (L)	1
Volume of water exposed to irradiation (mL)	300
The mean solar light intensity (mW/cm <sup>2</sup> )	1.4~1.6
UV lamps, λmax at 254nm (W)	20
Residence time of water exposed to sunlight and UV (min)	240
Mean Temperature (°C)	18 ~25°C
TiO <sub>2</sub> Sol size (anatase)	5nm
Initial concentration of bacteria (CFU/mL)	<8000
Aluminium film thickness (mm)	2

때 연속흐름 광촉매반응기, 광촉매반응을 위한 알루미늄 판, 자외선 램프 고정관, 자외선 램프, 교반기, 회분식반응조 및 펌프로 구성되도록 하였다. 반응기와 자외선 램프사이의 거리는 약 50mm이었다. UV lamp (Sankyo Electrics Co., G20T10, 20 W, 580-mm length, 32.5-mm-diameter) 자외선이 외부로 반사되는 것을 차단하고 반응기 컬럼 전 영역에 자외선이 균일하게 조사될 수 있도록 폭 600mm, 길이 900mm, 또한 두께 10mm인 아크릴 UV lamp을 고정관의 내벽에 고정하였다. 이 때 자외선 광량은 2mW/cm<sup>2</sup>로 측정되었다. 또한 정량펌프(Master Flex 7592-50, Cole-Parmer Instrument Co.)를 통하여 오폐수가 연속적으로 광촉매 반응기에 흐르도록 하였고, 회분식 반응기의 용액은 완전 혼합이 되도록 교반을 하였다.

### 2.3. 분석방법

수질측정항목은 오폐수 내 유기물 특성을 파악하기 위하여 온도, pH, TSS, BOD, TC(total coliform)을 측정하였다. TSS, BOD, CODcr, TC는 Standard Methods(APHA, 1998)에 의하여 분석하였으며, 미생물 분석은 최적확수시험법(MPN-Multiple Tube Fermentation Method)을 사용하였는데, TC의 경우 9221 B. Standard Total Coliform Fermentation Technique에 따라 분석하였다. 온도와 pH의 경우 Orion 250A+을 사용하여 측정하였으며, 태양광 광도를 측정하기 위해서 사용된 Radiometer는 VLX-3W Radiometer 9811-50로써 UV-A(365nm) region chip을 이용하여 일정한 시간대에 따라 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 태양광을 이용한 광촉매 반응실험

태양광을 이용한 광촉매 반응실험을 위하여 오페수 내 미생물의 살균효과를 살펴보기 위하여  $TiO_2$  만의 흡착제거, 태양광을 이용한 광분해, 태양광/ $TiO_2$ 를 활용한 광촉매 반응에 의한 제거율 실험을 통해 태양광 활용에 대한 가능성을 알아보았다. 평택 Y하수처리장 내 2차 처리수를 시료로 하여 원수 용량 1L로, pH 7.3 그리고 유속은 1L/min으로 조정하였다. 오페수 내 미생물의 살균이 광화학 반응 중 태양광만을 이용할 경우 원수에 비하여 약 8%의 살균효과를 나타냈으며, 광촉매 흡착에 의한 제거율은 약 3%, 태양광/ $TiO_2$ 의 경우 30%의 제거율을 나타냈다. 이는 Fig. 3에서와 같이 오페수 내 미생물의 제거가  $TiO_2$  만을 이용한 흡착의 경우와 태양을 이용한 광분해보다 태양광/ $TiO_2$ 를 이용한 광촉매 반응에 의한 오페수 내 살균효과가 더 효과적임을 알 수 있다. 이런 광촉매에 결과는 기존 연구<sup>23-24)</sup>과 유사한 패턴을 보였으며 이는 광촉매에 자외선이 조사될 때 광촉매에서 발생하는 전자전이 현상에 의해서 생성된 hydroxyl radical, superoxide radical 등의 강력한 산화력에 의하여 오페수 내 미생물의 살균효과가 증가된 것으로 사료된다.

#### 3.2. 오페수 특성에 따른 제거특성

오페수 특성에 따른 제거특성을 살펴보기 위하여 Y하수 처리장의 2차 처리수를 2005년 8월(A)과 9월(B)에 시료를 채취하여 오페수의 특성과 태양광 강도에 따른 미생물의 살균효과를 알아보았다. 평택 Y하수처리장 내 2차 처리수(A)를 시료로 하여 원수 용량 1L로, pH 7.3 그리고 유속은 1L/min로 고정하였으며, 태양광에 따른 살균효과를 살펴보기 위하여 8월 10, 12, 19일 10시부터 14시까지 실험을 실시하

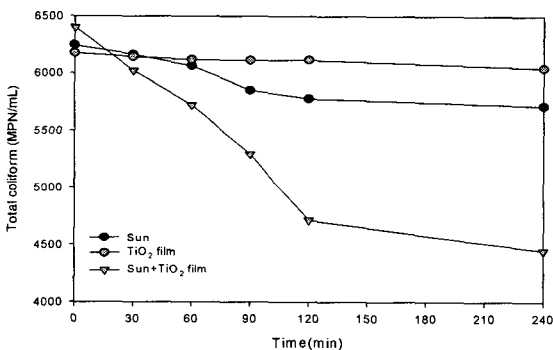


Fig. 3. The variation of total coliform (MPN/mL) on the control test. (Experimental conditions: Total volum=2L, Flow rate=1L/min, Mean solar light intensity=1.8mW/cm<sup>2</sup>)

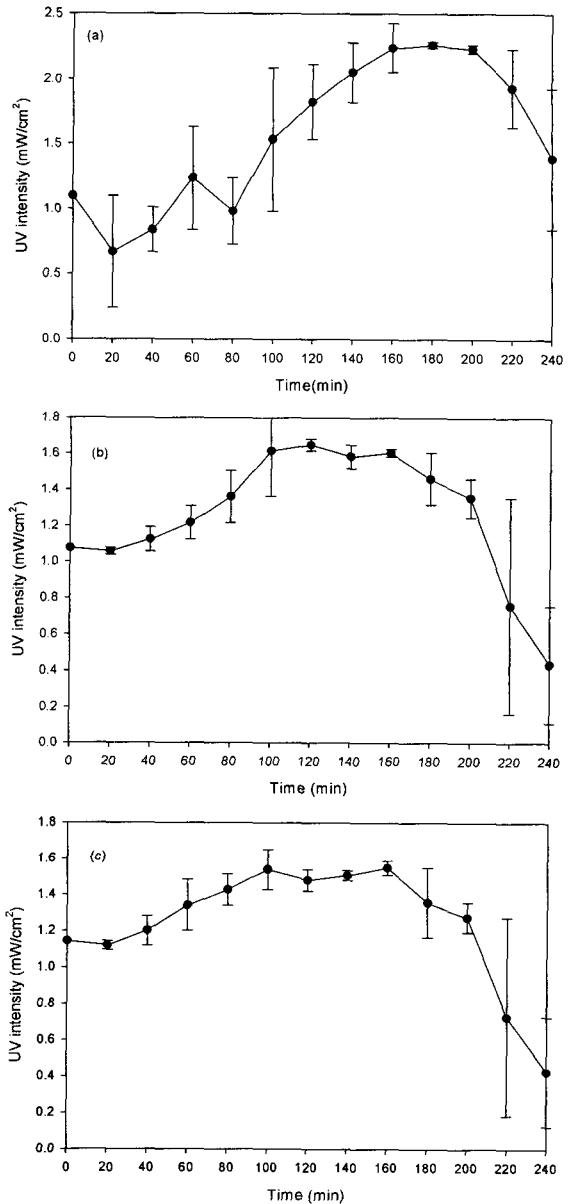


Fig. 4. The UV intensity of solar light from 10:00 a.m to 14:00 p.m.. (Test 1~3)((a)Test=1 Mean solar light intensity=1.56mW/cm<sup>2</sup>, (b)Test=2 Mean solar light intensity=1.5mW/cm<sup>2</sup>, (c) Test=3 Mean solar light intensity=1.4mW/cm<sup>2</sup>)

였으며, 이때 태양광 강도는 평균 1.56, 1.5, 1.4mW/cm<sup>2</sup>로 관찰되었다(Fig. 4). 이는 태양광을 이용한 광촉매 반응 연구에서 조(2001) 등<sup>21)</sup>, Block(1997)등<sup>24)</sup> 그리고 Peter(2003) 등<sup>26)</sup> 과 제시된 연구처럼 최대치가 오후 2시이고 자외선 강도가 2시 이후로 차츰 감소하는 결과와 부합하였으며, 타원형의 곡선의 형태가 아닌 시간이 경과함에 따라 감소하는 현상을

나타내었다.

측정 자료의 통계처리에서 상관계수(r)는 두 인자들이 오직 선형의 관계일 경우에만 판단지표로 사용이 가능함에도 불구하고 두 인자의 상관관계를 예측하고, 선형 관계식을 도출하는 데에는 매우 유용하다. 또한 시료특성에 따른 처리효율을 살펴보기 위하여 온도, pH, SS, BOD, COD<sub>Cr</sub>, Coliform을 측정하였다. 원수 및 처리수를 각 실험 조건에 따라서 3회 분석을 실시하였으며, 이때의 처리효율은 (Table 2)과 같다.

따라서 각 항목별 살균효과 영향을 살펴보기 위하여 원수와 처리수를 대상으로 SPSS를 이용하여 상관분석을 실시하였다(Table 3).

광촉매반응에 의한 실험에서 원수로 사용된 2차 처리수(A) 실험에서 Coliform의 경우 SS의 상관계수가 0.976로 밀접한 관계를 갖는 것을 확인 할 수 있었다. BOD의 경우 상관관계가 0.739로 SS에 비하여 떨어지는 것을 확인 할 수 있었으며, COD<sub>Cr</sub>의 경우 역상관관계를 갖는 것으로 확인 할 수 있는데 COD<sub>Cr</sub>의 경우 생물학적 처리 후 잔존하는 난분해성 물질이 존재 하에 BOD와 같은 유기물의 지표물질이라도 역상관관계로 나타난 것으로 사료된다.

또한 2차 처리수(A)를 태양광 광촉매 반응 후에 특성과약을 실시한 결과 COD<sub>Cr</sub>의 역상관관계가 크

Table 3. The correction matrix before and after treatment

Component	Influent water quality				
	Temp	pH	SS	BOD	COD <sub>Cr</sub>
pH	-0.427				
SS	0.288	-0.989			
BOD	0.726	-0.932	0.868		
COD <sub>Cr</sub>	0.265	0.759	-0.847	-0.471	
Coliform	0.074	-0.933	0.976	0.739	-0.942
Component	Effluent water quality				
	Temp	pH	SS	BOD	COD <sub>Cr</sub>
pH	-0.982				
SS	-0.043	0.231			
BOD	0.449	-0.272	0.873		
COD <sub>Cr</sub>	0.530	-0.681	-0.870	-0.520	
Coliform	0.556	-0.389	0.806	0.992	-0.410

게 떨어지는 것을 확인 할 수 있었으며, 그에 반해 BOD의 상관관계는 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 광촉매반응에 따른 난분해성 유기물질이 분해됨에 따라 생물학적으로 처리할 수 있는 유기물의 증가를 가져온 것으로 사료된다. 2차 처리수(A)에 따른 태양광 광촉매 반응으로 인한 원수의 처리효율은 (Fig. 5)과 같다. 평균에 대한 95% 신뢰구간(CI: confidence interval)을 적용하여 각 그룹간 평균 및 신뢰구간을 비교한 결과는 다음 Fig. 5(a)에 제시되었다. 또한 Fig. 5(b)~(c)에 제시된 결과를 통하여 4개의 항목 중 총 대장균(TC)에 대한 제거율 35%(TC), 32%(SS), 27%(BOD), 16%(COD<sub>Cr</sub>) 등의 결과를 보였고 이중 총 대장균(TC)의 경우 신뢰구간 폭이 가장 높게 나타났다. Fig. 5(a)에서 각 그룹간 변동성의 경우 BOD와 COD<sub>Cr</sub>는 유사한 변동성을 보인 반면 TC와 SS는 두 그룹 BOD와 COD<sub>Cr</sub>보다 변동성이 낮게 나타났다. 이는 유입 SS 변화에 따라 제거된 총 대장균 변동이 불규칙적으로 변화하는 것으로 해석할 수 있다. 태양광을 이용하여 오폐수를 살균처리 할 경우 인공자외선의 대체 가능성과 인공자외선과 함께 태양광을 이용하여 오폐수 살균처리를 할 경우 인공자외선만을 이용할 경우 보다 경제적으로 이득이 있을 것으로 판단된다.

Y하수처리장 내 2차 처리수(B)를 시료로 하여 원수용량 1L로, pH 7.3 그리고 유속은 1L/min로 고정하였으며, 태양광에 따른 살균효과를 살펴보기 위하여 9월 5, 17, 18일 10시에서 14시까지 실험을 실시하였으며, 이때 태양광의 광도는 평균 1.42, 1.41,

Table 2. The basic statistical analysis before and after treatment

Component	Influent water quality				
	N	Mean	Std. D	Min.	Max.
Temp	9	13.20	0.351	12.8	13.5
pH	9	7.300	0.100	7.2	7.4
SS	9	12.13	5.060	6.7	16.7
BOD <sub>5</sub>	9	12.17	2.310	10.5	14.8
COD <sub>Cr</sub>	9	11.25	1.900	9.82	13.4
Coliform	9	7500	964.0	6400	8200
Component	Effluent water quality				
	N	Mean	Std. D	Min.	Max.
Temp	9	13.50	0.529	12.9	13.9
pH	9	7.20	0.173	7.10	7.40
SS	9	8.77	3.84	4.52	12.0
BOD <sub>5</sub>	9	9.31	1.63	8.00	11.13
COD <sub>Cr</sub>	9	9.55	1.84	8.11	11.62
Coliform	9	4873	608	4450	5570

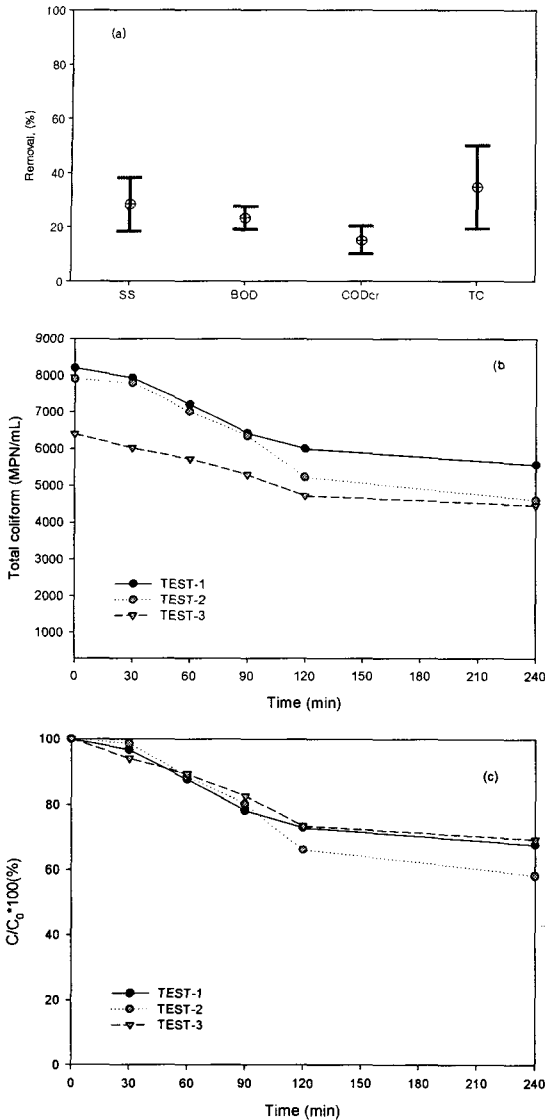


Fig. 5. The interval graph of the removal of water quality items on the 95% CI(confidence interval) of the mean (a) and the variation of Total coliform (MPN/mL) from test 1 to test 3 (b) and (c).

1.45mW/cm<sup>2</sup>로 관찰되었다. 원수 및 처리수를 각 실험 조건에 따라서 3회 분석을 실시하였으며, 이때의 처리효율은 (Table 4)과 같다. 또한 각 항목별 살균 효과의 영향을 살펴보기 위하여 원수와 처리수를 대상으로 SPSS를 이용하여 상관분석을 실시하였다 (Table 5). 2차 처리수(B)인 경우 2차 처리수(A)에 비하여 Coliform에 대하여 SS, BOD, COD<sub>cr</sub>의 상관관계가 높은 것으로 나타났다. 이는 2차 처리수(A)인 경우 난분해성 물질이 높게 함유되어 있는 반면

에 2차 처리수(B)인 경우 난분해성 물질이 적게 함유되어 있는 것을 의미하며, 그에 따라 요일별 광량에 따른 오페수 살균효과 및 오페수 내 유기물질의 제거율은 2차 처리수(A)에 비하여 안정적인 처리효율이 관찰되었다. 하지만 COD<sub>cr</sub>의 경우 광촉매 반응 후 SS와 Coliform과 역상관관계를 갖는 것으로 나타났다. 유기물인 경우 SS, BOD, COD<sub>cr</sub> 상호간

Table 4. The basic statistical analysis before and after treatment

Before		Influent water quality			
Component	N	Mean	Std. D	Min.	Max.
Temp	9	12.2	0.306	11.9	12.5
pH	9	7.10	0.100	7.00	7.20
SS	9	8.00	1.375	6.50	9.20
BOD <sub>5</sub>	9	10.7	0.681	9.90	11.2
COD <sub>cr</sub>	9	13.2	0.950	12.3	14.2
Coliform	9	7735	1074	6520	8560

After		Effluent water quality			
Component	N	Mean	Std. D	Minimum	Maximum
Temp	9	13.5	0.529	12.9	13.9
pH	9	7.10	0.153	6.90	7.20
SS	9	4.57	0.808	3.70	5.30
BOD <sub>5</sub>	9	6.93	0.252	6.70	7.20
COD <sub>cr</sub>	9	9.03	0.473	8.50	9.40
Coliform	9	4220	567	3570	4610

Table 5. The correction matrix before and after treatment

Before		Influent water quality				
Component	Temp	pH	SS	BOD	COD <sub>cr</sub>	
pH	-0.327					
SS	-0.143	0.982				
BOD	0.401	0.735	0.850			
COD <sub>cr</sub>	0.677	0.473	0.631	0.945		
Coliform	-0.014	0.949	0.992	0.911	0.726	

After		Effluent water quality				
Component	Temp	pH	SS	BOD	COD <sub>cr</sub>	
pH	0.866					
SS	-0.888	-0.540				
BOD	-0.075	0.434	0.524			
COD <sub>cr</sub>	0.920	0.993	-0.637	0.322		
Coliform	-0.564	-0.075	0.880	0.866	-0.194	

상관관계를 가지지만 미생물의 경우 유기물 중 SS와 BOD만 상관관계가 높은 것으로 나타났으며, COD의 경우 역상관관계를 갖고 있는 것으로 나타났으나 비선형관계인 것으로 관찰되었다.

2차 처리수(B)에 따른 태양광 광촉매 반응으로 인한 원수의 처리효율은 (Fig. 5)과 같다. 평균에 대한 95% 신뢰구간을 적용하여 각 그룹간 평균 및 신뢰

구간을 비교한 결과는 다음 Fig. 6(a)에 제시되었다.

또한 Fig. 5(b)~(c)에 제시된 결과를 통하여 4개의 항목 중 SS, BOD, CODcr, TC의 경우 반응시간 240분간 평균 약 43, 33, 27, 45%의 안정적인 제거율을 나타냈다. 이 때 CODcr이 신뢰구간 폭이 가장 높게 나타났으며 Fig. 5(a)처럼 Fig. 6(a)에서 BOD와 CODcr, SS와 TC가 각각 유사한 변동을 나타냈다.

태양광의 광도 및 일정한 조사량이 필요함에 따라 각 실험일시에 따른 처리효율은 크게 TC의 경우 약 15%의 차이를 보이는 것으로 관찰되었다. 2차 처리수(A)에 비하여 TC의 살균효율은 보다 안정적인 것으로 확인되었다. 이는 시료 특성 상 유기물질의 비율이 2차 처리수(A)에 비하여 오염부하율이 적음으로 광촉매 반응 시 생성되는 superoxide radical이 다른 유기물질을 분해하는데 사용되는 빈도보다 미생물을 살균하는데 더 많이 사용되는 것으로 판단된다. 따라서 태양광을 이용한 오폐수 내 미생물 살균 시 난분해성 물질 및 유기물질의 비율이 낮을수록 태양광의 광도의 영향이 적으며, 보다 안정적인 살균효율을 보일 것으로 판단된다. 또한 염소소독으로 처리가 불가능한 세균 및 발암성 물질 등에 대한 태양광을 이용한 광촉매 공정의 잠재성을 확인 할 수 있었다.

### 3.3. 광촉매 코팅 두께에 따른 살균특성

광촉매 반응에서 광촉매 코팅 두께에 따른 살균특성을 살펴보기 위하여 반응면적 500cm<sup>2</sup>에 광촉매 졸을 각각 3, 6, 9회 코팅하였다. 이 때 반응면적 500cm<sup>2</sup>에 대한 3회 코팅시 투입된 광촉매량은 약 100g/m<sup>2</sup>이다. 광촉매 코팅 두께가 증가하면 할수록 제거율 또한 약 28(3회), 56(6회), 57(9회)%로 함께 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 광촉매 반응은

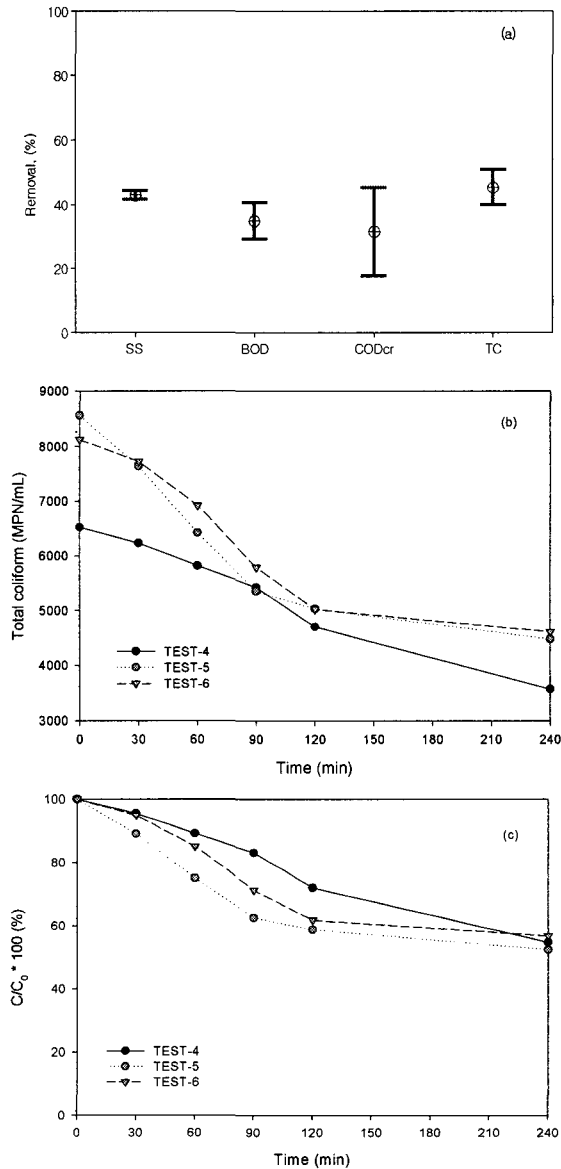


Fig. 6. The interval graph of the removal of water quality items on the 95% CI(confidence interval) of the mean (a) and the variation of Total Coliform (MPN/mL) from test 4 to test 6 (b) and (c).

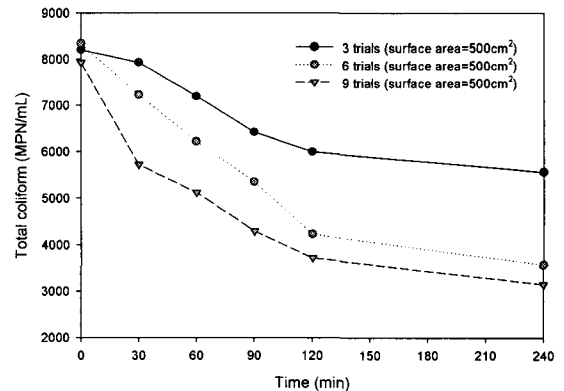


Fig. 7. The variation of total coliform (MPN/mL) on the initial film thickness of TiO<sub>2</sub>. (The trial of dip coating= 3 trials, 6 trials and 9 trials)

표면반응으로써 TiO<sub>2</sub>가 적정량 존재할 경우 태양광 내 UV를 완전히 흡수하여 생성되는 superoxide radical의 생성에 따른 반응속도가 증가하는 것과 동일한 결과가 관찰되었다. 하지만 9회 코팅하였을 경우 6회 코팅하였을 경우 보다 처리효율은 다소 증가하는 경향을 보였으나, 일정 두께 이상의 코팅은 처리효율에 영향을 주지 않는 것으로 보아 코팅의 두께가 일정 두께 이상으로 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub> 표면에 접촉하는 UV의 간섭효과에 따른 유기물 및 살균효율이 저감될 것으로 사료된다.

이는 Sabate(1992) 등에<sup>26)</sup> 의하면 TiO<sub>2</sub>의 코팅량이 증가할수록 유기물의 광분해속도가 증가하나 어느 수준 이상이면 광의 투과율이 저하되어 TiO<sub>2</sub>층의 내부로까지 광조사가 되지 못하므로 유기물의 광분해 효과가 큰 변화가 없다고 보고한 바 있으며 적정 코팅횟수는 6회 정도로 보고한 결과와 유사하였다. 또한 태양광을 이용하여 오펜수 내 미생물을 살균할 경우 일정량 이상의 광촉매 코팅 두께에 광촉매 접촉면적을 증가시킴으로써 그 효율은 증가할 것으로 사료된다.

3.4. 원수농도 변화에 따른 살균특성

원수농도 변화에 따른 사멸율과 시간의 관계는 원수 내 TC는 약 8000(MPN/mL)으로 태양광을 이용한 광촉매 반응 240분 동안 약 45%, 원수를 증류수로 2배 희석한 경우 광촉매 반응 240분간 약 99%, 원수를 5배 희석한 경우 광촉매 반응 120분에 100% 미생물이 사멸되는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 초기 대장균 농도의 영향과 Table 3과 Table 5의 결과로부터 TC & CODcr(SS) 등이 역상관계를 나타나 초기 광촉매에 의한 산화물질에 의한 영향에 의해 TC 사멸율이 증가된 것으로 판단된다. 특히 초기 반응시간 30분을 기점으로 미생물의 생존률이 급격한 감소를 보이고 있어서, 이 시점으로부터 TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에 의한 *E. coli*의 불활성화가 본격적으로 이루어는 것으로 확인 할 수 있었다.

또한 광촉매 반응에서 원수 농도에 따른 미생물

$$N_t = k_{obs}(N_0)^n \tag{1}$$

$$-\frac{dN_{obs}}{dt} = k_{obs}[N_{obs}] \tag{2}$$

$$\ln(N) = \ln(N_0) - k_{obs}t \tag{3}$$

$$\text{Log}(N) = \text{Log}(N_0) - k_{obs}t \tag{4}$$

촉매표면에서 생긴 free radical에 의한 세포막 (e.g., lipid peroxidation)의 DNA 복제와 변경으로

손상이 일어나며, 세포막 기질 과산화 기작이 발생하고, 세포내 보조효소 A가 직접적으로 산화되어서 호흡기능이 떨어져 불활성화 된다<sup>13)</sup>는 미생물 살균 기작이 이 시점을 기준으로 발생한다고 판단된다. 살균효과에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 9와 같다.

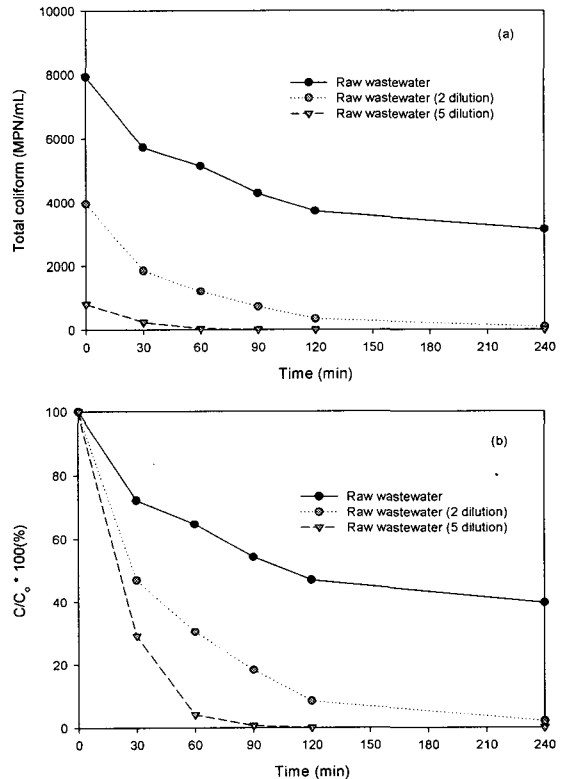


Fig. 8. The variation of total coliform (MPN/mL) vs. time (min) (a) and C/Co\*100 (%) vs time (min) (b) on the initial concentration of total coliform.

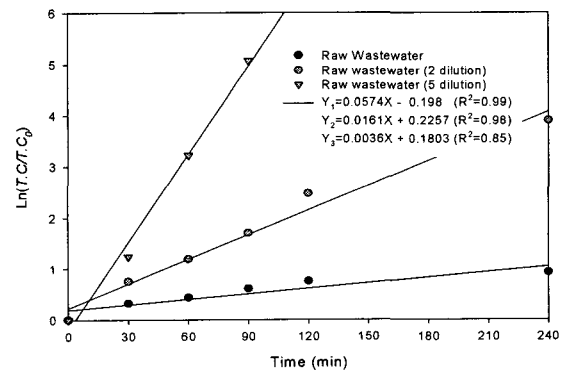


Fig. 9. The -ln(C/Co) vs time (min) on the initial concentration of total coliform.



Chick's 식에 의한 Kinetics연구에서 식 (1)~(3)에 따라서 반응속도 상수를 구하여 살균양상을 나타냈는데 원수일 때 1차 반응속도상수  $k$ 는  $0.0038\text{min}^{-1}$ , 원수의 2배 희석일 때는  $0.0161\text{min}^{-1}$ , 원수의 5배 희석일 때  $0.0574\text{min}^{-1}$ 로서 살균 속도상수(Disinfection rate constant)는 원수 농도가 감소함에 따라서 1차 반응속도상수가 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 기존의 Chang<sup>27)</sup> 등의 연구에서 미생물의 제거시간에 따른 초기농도의 변화가 1차반응속도식(first order kinetics)을 따른다는 내용과 부합되는 결론을 얻었다(Fig. 9).

3.5. 인공자외선을 이용한 광촉매 반응실험

현재 상수의 소독을 위해서는 염소소독법이 널리 사용되는데, 이는 다른 소독공정보다 경제적이며, 일정한 잔류농도가 유지되므로 미생물의 재성장이나 재활성화에 의한 오염을 억제하는데 효과적이나, 발암물질인 THMs등의 발암물질이 발생하는 문제점이 있으며, 요즘 새롭게 대두되고 있는 오존에 의한 처리공정은 고가이며, 잔류성이 없는 단점을 가지고 있다. 이런 문제점 등을 보완한 AOP공정 중 광촉매반응은 UV를 조사하여  $\text{TiO}_2$ 로 강력한 산화력을 가지면서, 염소소독 부산물을 효과적으로 처리할 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 실험은 광촉매 반응을 이용한 원수 특성에 따른 오폐수 내 미생물의 살균효과를 살펴봄으로써, 태양광 내 UV 파장과 가장 비슷한 UV를 조사함으로써 대체에너지 이용

가능성을 평가하고, 실제 적용가능여부를 평가하고자 본 연구를 수행하였다.

2005년 11월 6, 12, 16일 평택시 Y하수처리장 2차 처리수를 채취하였으며, 태양광의 영향을 배제하기 위하여 실내에서 인공자외선만을 조사하였다. 원수 용량 1L로, pH 7.3 그리고 유속은 1L/min, UV light intensity는  $2.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 고정하였으며, 반응기 내  $\text{TiO}_2$ 층은 3회 코팅하였다.

또한 시료특성에 따른 처리효율을 살펴보기 위하

Table 6. The basic statistical analysis before and after treatment of water quality

Before		Influent water quality			
Component	N	Mean	Std. D	Min.	Max.
Temp	9	12.8	0.379	12.5	13.2
pH	9	7.30	0.100	7.20	7.40
SS	9	14.4	0.971	13.3	15.2
BOD <sub>5</sub>	9	12.2	2.310	10.5	14.8
COD <sub>Cr</sub>	9	11.3	1.900	9.82	13.4
Coliform	9	7500	964	6400	8200
After		Effluent water quality			
Component	N	Mean	Std. D	Minimum	Maximum
Temp	9	14.6	0.757	14.1	15.5
pH	9	7.20	0.153	7.00	7.30
SS	9	8.00	0.755	7.30	8.80
BOD <sub>5</sub>	9	4.73	0.757	4.20	5.60
COD <sub>Cr</sub>	9	7.63	1.240	6.20	8.35
Coliform	9	486	337	455	522

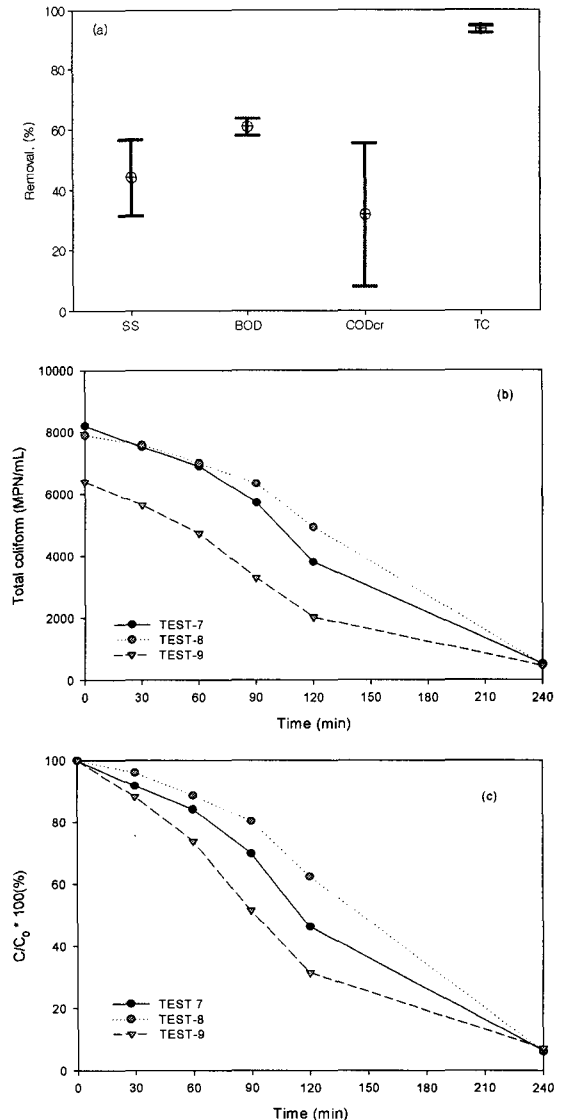


Fig. 10. The interval graph of the removal of water quality items on the 95% CI(confidence interval) of the mean (a) and the variation of Total coliform (MPN/mL) from test 7 to test 9 (b) and (c).

여 온도, pH, SS, BOD, COD<sub>CR</sub>, Coliform을 측정하였다. 원수 및 처리수를 각 실험 조건에 따라서 3회 분석을 실시하였으며, 이때의 결과는 (Table 6, Fig. 10)과 같다. 또한 인공자외선을 이용한 오페수 내 살균효율에 관한 실험에서 초기 미생물의 농도가 높은 경우 초기 반응시간 내 살균능이 저하되지만 살균시간이 경과됨에 따라 살균능이 급격히 증가하는 것을 확인 할 수 있었다(Fig. 10).

인공자외선을 조사한 경우 오페수 내 미생물은 약 90%의 우수한 살균효율을 나타내었으며, 오페수 내 미생물의 개체수가 증가할수록 초기 반응시간은 저감되었으며, 일정 반응시간 후 미생물의 불활성화로 인하여 반응시간이 빨라지는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 태양광의 경우 기후의 영향으로 인하여 동일 반응시간 내 동일 강도의 UV의 조사량을 유지하기 어렵기 때문에 인공자외선을 오페수 내에 간헐적으로 조사하여 보다 안정적인 살균효율을 유지할 것으로 사료된다.

### 3.6. 실험공정 비교

태양광을 이용한 광촉매공정과 인공자외선을 이용한 광촉매공정을 Chick's 식을 이용하여 오페수 내 미생물의 살균효율을 살펴보았다. 이는 각 공정들 간의 살균효율을 반응속도 상수를 통하여 태양광의 대체에너지 이용가능성 및 실제 적용가능여부를 판단하기 위하여 실시하였다. (Table 7)에서 나타나듯이 태양광과 인공자외선을 이용하였을 경우 미생물의 농도가 증가함에 따라 반응속도 상수는 저감되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 미생물의 초기농도가 8200 CFU/mL의 경우 태양광과 인공자외선간의 반응속도는 인공자외선과 비슷한 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 태양광의 경우 동일한 강도의 자외선을 조사할 수 없는 환경적 요인에 따라서 인공자외선에 비하여 상관계수가 낮은 것으로 나타났다. 따라서 태양광을 이용한 오페수 내 살균

및 유기물 제거 가능성을 확인 할 수 있었으며, 실제 공법 적용 시 자외선 강도가 낮은 봄과 겨울에는 인공자외선을 같이 조사함으로써 안정적인 살균효율 및 유기물을 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구는 태양광을 이용한 오페수 내 미생물의 살균효과를 평가하기 위하여 태양광 세기, 오페수의 특성 및 TiO<sub>2</sub> 코팅 두께에 따른 광촉매반응의 최적의 조건을 제시하였다. 광촉매 반응에서 가장 문제가 되는 UV공급에 따른 미생물 살균에 요구되는 파장과 가장 비슷한 태양광을 이용한 연구를 통하여 대체에너지 이용가능성을 조사하고, 실제 적용가능여부를 평가하고자 본 연구를 수행하였다.

- 1) TiO<sub>2</sub> sol법에 의해 초기 3회 코팅시킨 TiO<sub>2</sub> sol은 알루미늄 판에 안정적으로 고정화되었으며 하수처리장 2차 처리수에 포함된 total coliform을 대상으로 태양광을 조사시킨 시간이 경과함에 따라 감소되는 양상을 파악할 수 있었다.
- 2) 태양광을 이용한 광촉매 반응실험을 통하여 오페수 내 미생물의 제거가 TiO<sub>2</sub>만을 이용한 흡착의 경우와 태양을 이용한 광분해보다 태양광/TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매 반응에 의한 오페수 내 살균효과가 더 효과적임을 알 수 있다.
- 3) 오페수 특성에 따른 살균효율의 특성을 살펴본 결과 오페수 내 난분해성 유기물질이 존재 할 경우 태양광을 이용한 광촉매 반응에서 발생된 superoxide radical은 난분해성 유기물질을 분해하는 빈도가 높아짐에 따라 살균효율이 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 안정적인 처리효율을 위해서는 오페수 특성에 따라서 인공자외선을 간헐적으로 주입하여야 할 것으로 사료된다.
- 4) 광촉매 반응에서 광촉매 코팅 두께에 따른 살균 특성을 살펴보기 위하여 반응면적 500cm<sup>2</sup>에 광촉매줄을 각각 3, 6, 9회 코팅하한 결과 광촉매 코팅 두께가 증가하면 할수록 제거율 또한 함께 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.
- 5) 원수농도 변화에 따른 사멸율과 시간의 관계는 원수 내 TC는 약 8000(MPN/mL)으로 태양광을 이용한 광촉매 반응 240분 동안 약 45%, 원수를 2배 희석한 경우 광촉매 반응 240분간 약 99%, 원수를 5배 희석한 경우 광촉매 반응 120분에 100% 미생물이 사멸되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 미생물의 제거시간에 따른 초기농도의 변화가 1차반응속도식(first order kinetics)을 따르는 것을 확인 할 수 있었다.
- 6) 인공자외선의 경우 태양광과는 다르게 동일 강도

Table 7. The comparison of each experiment according to Initial cell concentration and system type

System	Initial conc. (CFU/mL)	Log(N/No), k(min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Inactivation (%)
Sunlight	800	-2.204, 0.0574	0.99	100
Sunlight	3965	-1.70, 0.0161	0.98	98
Sunlight	6400	-0.158, 0.0015	0.95	31
Sunlight	8200	-0.168, 0.0017	0.89	32
UV lamp	8200	-1.196, 0.0118	0.94	92
UV lamp	7900	-1.215, 0.0118	0.98	93
UV lamp	6400	-1.256, 0.0202	0.95	94

의 자외선을 조사함으로써 오페수 내 미생물은 약 90%의 우수한 살균효율을 나타내었으며, 오페수 내 미생물의 개체수가 증가할수록 초기 반응시간은 저감되었으며, 일정 반응시간 후 미생물의 불활성화로 인하여 반응시간이 빨라지는 것을 확인 할 수 있었다.

- 7) 태양광을 이용한 광촉매공정과 인공자외선을 이용한 광촉매공정을 Chick's 식을 이용하여 오페수 내 미생물의 살균효율을 살펴본 결과 태양광의 경우 동일한 강도의 자외선을 조사할 수 없는 환경적 요인에 따라서 인공자외선에 비하여 상관계수가 낮은 것으로 나타났다. 따라서 태양광을 이용한 오페수 내 살균 및 유기물 제거 가능성을 확인 할 수 있었으며, 실제 공법 적용 시 자외선 강도가 낮은 봄과 겨울에는 인공자외선을 같이 조사함으로써 안정적인 살균효율 및 유기물을 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

## 사 사

본 연구는 산업자원부 지정 관동대학교 첨단해양공간개발연구센터(RRC)의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

- Berg, J. D. A. M. and P. V. Roberts, 1982, Effect of antecedent growth conditions on sensitivity of *Escherichia coli* to chlorine dioxide, *appl. Environ. Microbiol.*, 44, 814-819.
- LeChevallier, M. W., N. J. Welch and Smith D. B., 1990, Coliform regrowth in drinking water, *Jour. AWWA.*, 82, 74-86.
- Susan, D. R., D. T. Alfred, W. C. Timothy, S. P. Kathleen, W. L. Benjamin and C. I. John, 1996, Identification of  $TiO_2$ /UV Disinfection Byproducts in Drinking Water, *Environmental Science & Technology*, 30, 3327- 3334.
- Ireland, J. C., P. Klostermann, E. W. Rice and R. M. Clark, 1993, Microbiological issues to drinking water disinfection chemistry : opportunities for further  $TiO_2$  research, *Photocatalytic purification and treatment of water and air*, Elsevier science publishers B.V., 557-571.
- Matsunaga, T., R. Tomoda, T. Nakajima, N. Nakamura and T. Komine, 1988, Continuous sterilization system that uses photoconductor powder, *Applied and Environmental Microbiology*, 54, 1330-1333.
- Boonstra, A. H. and C. A. H. A. Mutsaers, 1975, Adsorption of hydrogen peroxide, *Jour. Phys. Chem.*, 79, 1940-1943.
- Matsunaga, T. and M. Okochi, 1995,  $TiO_2$ -mediated photochemical disinfection of *Escherichia coli* using optical fibers, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 501-505.
- Legrini, E. O. and A. M. Braun, 1993, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
- Mattews, R. W., 1987, Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide, *Jour. Phys. Chem.*, 91, 3328-3333.
- Ha, H. and M. A. Anderson, 1996, Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania, *Jour. Env. Eng.*, 122, 217-222.
- Ralf, D., S. Ulrich and B. Detlef, 1988, Photocatalytic disinfection of municipal wastewater, *Chem. Eng. Techno.*, 21, 356-358.
- Wel, C., 1994, Bactericidal activity of  $TiO_2$  photocatalyst in aqueous media: toward a solar-Assisted water disinfection system, *Environ. Sci. Techno.*, 28, 934-938.
- Matsunaga, T, R. Tomoda, T. Nakajima and H. Wake, 1985, Photoelectron chemical sterilization of microbial cells by semiconductor powder, *FEMS Microbiol. lett.*, 29, 211-214.
- 김현용, 양원호, 2003, 태양광/자외선/이산화티타늄을 이용한 에너지 절약형 광촉매 반응 처리 시스템 개발, *한국환경위생학회지*, 29(1), 51-61.
- Kayano, S., W. Toshiya and H. Kazuhito, 2003, Studies on photokilling of bacteria on  $TiO_2$  thin film, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156, 227-233.
- 김영민, 김선화, 2002, 광촉매  $TiO_2$  박막의 표면 조직과 살균력에 관한 연구, *대한금속재료학회지*, 40(9), 989-994.
- Lee, D. K. and I. C. Cho, 2001, Characterization of  $TiO_2$  thin film immobilized on glass tube and its application to PCE photocatalytic destruction, *Microchem. J.*, 68(2-3), 215-223.
- Fernandez, A., G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. G. Elipe and J. M. Herrmann, 1995, Preparation and characterization of  $TiO_2$  photocatalysts supported on various rigid supports(glass, quartz and stainless steel), *Com-*

- parative studies of photocatalytic activity in water purification, *App. Catal. B: Environmental*, 7(1-2), 49-63.
- 19) 석상일, 안복엽, 서태수, 이동석, 2000, TiO<sub>2</sub> 졸-겔 코팅막에 의한 Humic acid의 광분해(II), *대한환경공학회지*, 22(4), 765-773.
  - 20) Qin, J., Q. Zhang and K. T. Chuang, 2001, Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts, *Appl. Catal. B*, 29, 115-123.
  - 21) 조일형, 문일영, 이홍근, 조경덕, 2001, TiO<sub>2</sub>/UV 및 TiO<sub>2</sub>/태양광 시스템에서 E. coli의 광촉매살균, *대한환경공학회지*, 23(7), 1219-1229.
  - 22) 신인수, 최봉중, 이승목, 양재규, 2005, 광산화공정을 이용한 Cu-EDTA처리: 인공자외선 램프와 태양광의 처리 경향비교, *한국물환경학회*, 21(1), 66-72.
  - 23) Kim, D. H., I. Tomokazu, H. Kazuhito and F. Akira, 1996, Photocatalytic Disinfection of Escherichia coli in Reservoir Water using a supported TiO<sub>2</sub> Thin Film under Weak UV light, *Jour. KSWO.*, 12.
  - 24) Block, S. S., V. P. Seng and D. W. Goswami, 1997, Chemically Enhanced Sunlight for Killing Bacteria, *Jour. Solar Energy Engineering.*, 199, 85~90.
  - 25) Peter M., 2003, Solar disinfection: simulation of solar radiation for global assessment and application for point-of-use water treatment in Haiti, *Water research*, 37, 47-54.
  - 26) Sabate, J., 1992, Comparison of TiO<sub>2</sub> powder suspension and TiO<sub>2</sub> ceramic membranes supported on glass as photocatalytic systems in the reduction of chromium, *J. Molecular Catalysis*, 71, 57-68.
  - 27) Chang, W. and W. Y. Lin, 1994, Bactericidal activity of TiO<sub>2</sub> photocatalyst in aqueous media: Toward a solar-assisted water disinfection system, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 934-938.