

은나노 모래를 이용한 모래여과에서 유기물질 제거 및 소독 효과에 관한 연구

선용호*

A Study on the Removal of Organics and Disinfection Effect in Sand Filter Using Nano Silver Sand

Yong-Ho Seon*

접수: 2012년 1월 20일 / 게재승인: 2012년 2월 6일
© 2012 The Korean Society for Biotechnology and Bioengineering

Abstract: In this study, novel nano silver sand filtration method was compared with UV treatment and normal sand filtration method through filtering treated water from sewage treatment plant. As a result, BOD₅ removal rate of nano silver sand filtration showed higher approximately 31% and 23%, comparing with UV treatment and sand filtration. Moreover, KMnO₄ removal rate of nano silver sand was about 6.6 and 2.8 times higher than other two methods. In addition, it showed better for removing SS and total coliform, comparing with others. Also, there is no bacteria on nano silver sand after experiments. Therefore, nano silver sand filtration will be effective for advanced water treatment.

Keywords: Nano Silver Sand Filtration, Water Treatment, BOD₅, SS, Total Coliform

1. 서론

현재 지구의 온난화, 이상기후 등으로 물부족을 겪게 될 국가가 증가하고 있으며 우리나라도 물부족에 따른 대비책을 마련하여야 한다. 우리나라는 연평균 강우량 (1,274 mm)이 세계 평균 강우량 (933 mm)보다 많음에도 불구하고 우리가

물부족 국가에 속하는 것은 강수량이 여름철 호우기에 집중되어 있고 홍수에 취약한 여건으로 수자원 이용 효율성이 낮기 때문이다. 또한 급속한 도시화와 산업화에 의해 1960년대 이후 물수요량은 급격한 증가 추세에 있으며 불투수층의 증가로 강우, 빗물의 지하침투, 증발 등의 자연적인 물순환이 이루어지지 않아 지하수의 고갈, 하천의 건천화, 하천 수질 오염 증가 등으로 인해 수자원 확보에 어려움이 있다. 수자원 확보를 위해 새로운 수자원을 개발하거나 현재 이용 가능한 수자원의 이용 촉진을 위해 오염으로부터 수자원을 보호하고 한정된 수원을 보다 효율적으로 이용하는 방안이 다각적으로 연구되고 있다. 그 중 댐과 같은 새로운 수자원 확보는 여러 가지 요인으로 거의 불가능하므로 수자원의 효율적인 확보를 위해 한번 이용한 물을 재처리하여 다시 이용하는 것은 가용수 자원의 확보뿐만 아니라 배출되는 오염 물질을 역시 줄일 수 있어 그 이용이 급증할 것으로 예상되고 있으며 미국 등 선진국에서는 이러한 처리수를 조경용수, 수세식 화장실용수 등으로 이용하고 있다 [1-3].

이러한 하수 처리수의 재이용을 위해서는 하수처리 성능이 중요하다. 현재 하천은 하수에 의해 계속적으로 오염이 가중되고 있으며 특히 균에 의한 오염이 심각하여 하수처리 시 최종 단계로 UV처리, 염소처리 등 소독 처리 공정을 설치하도록 법으로 규정하고 있으므로 유기물, 부유물질 등 오염물질 제거뿐만 아니라 소독을 동시에 할 수 있는 새로운 처리 기술이 시급한 실정이다 [4]. 또한 강화되고 있는 방류수 수질 기준에 의해 기존의 처리시설에 여과 처리시설을 보완하는 경우가 증가하고 있어 여과와 소독이 가능한 처리기술 개발이 요구되고 있다.

현재 하수처리에 사용되고 있는 소독처리 방법으로는 가

상지대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Sangji University,
Wonju, Kangwon-do 220-702, Korea
Tel: +82-730-0445, Fax: +82-730-0403
e-mail: yhseon@sangji.ac.kr

장 경제적인 UV 소독 방법이 주로 사용되고 있으나 소독 능력이 타 방법보다 떨어지는 단점이 있다. 이를 위해 소독 능력이 탁월한 염소를 사용한 소독 방법이 사용되고 있으나 잔류하는 소독능에 의해 하천 생태계가 파괴되는 문제점을 내포하고 있다. 따라서 UV 소독 방법을 보완할 수 있는 새로운 소독에 대한 기술도 필요한 실정이다 [5].

은나노는 나노기술의 새로운 첨단과학을 급속인 은에 적용한 것으로 나노는 $10^{-9}m$ 의 매우 작은 입자를 나타낸다. 은나노 입자는 나노 상태로 은이 담체에 붙은 상태거나 용액으로 은 순도 99.9% 이상의 순수한 은이온이 나노입자로 몇 개씩 뭉쳐 정제수에 콜로이드 상태로 되어 있는 용액으로 존재하며, 여러 가지 효과가 있어 실생활에 널리 이용되고 있다. 은나노는 확실하고 탁월한 살균효과를 가지고 있어 살균력 면에서는 기존 어떤 항균제품보다 우수하며, 5분 이상 접촉하여 살 수 있는 세균은 거의 없다고 한다. 또한 은나노는 인체에 무독성, 무자극성이므로 면역성이 약한 유아, 어린이, 노약자도 안심하고 사용할 수 있으며, 은단에 함유된 은보다도 적은 양을 사용하므로, 인체에 문제가 없다. 또 확실한 항균 메커니즘을 가지고 있어서 유해균에 직접 작용하여, 유해균의 세포막을 직접 녹이고, 유해균의 전자전달계를 방해해서 균을 제거하고 광범위한 항균 효과로 화농성 질환, 땀냄새의 원인균인 황색 포도상구균, 유아 어린이의 진무름의 원인균 요소부패균, 식중독의 원인균인 대장균, 기관지, 점막, 눈, 코 등에 염증의 원인균인 녹농균, 폐렴의 원인균인 폐렴균, 레지오넬라균 등 약 650가지의 유해균 및 바이러스, 곰팡이균을 제거하는 것으로 보고되어 있다 [6-8]. 이러한 항균력을 이용하여 하수 중의 균을 제거하는 기술의 적용이 가능하고 이러한 연구가 성공하였을 경우 이의 파급효과는 매우 클 것으로 생각된다. 이러한 처리수가 중수의 수질기준에 적합하여 중수로 이용될 경우에 하나의 수자원으로 각광을 받을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에는 기존의 여과사와 병원균 제거에도 탁월한 은나노가 코팅된 모래가 각각 충전된 새로운 여과장치와 UV 처리장치를 설계 제작한 후 최종침전지를 통과한 하수 처리수를 대상으로 성능실험을 수행하여 시간에 따른 BOD, SS 농도 등 오염물질의 제거 특성 및 균의 소독 효과를 살펴본 후 기존의 모래와 은나노 모래 상의 균의 부착 상태와 은나노의 용출 특성을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 장치

본 연구에서 사용한 여과장치의 개략도는 하향류식 여과방식으로 Fig. 1과 같다. 유량조정조 (a)는 길이 102 cm, 내경 11 cm의 원통형으로 아크릴 재질로 제작하였고, watson marlow 정량 펌프를 설치하여 여과장치 내부로 유입이 가능하도록 하였다. 모래여과기 (b)와 (c)는 높이 64 cm, 내경 11 cm의 아크릴 재질로 제작하였으며, 모래여과기 (b) 내부의 하층 10 cm는 자갈로, 중간층 20 cm는 약 1 mm의 미세한 모래로, 상층 15 cm는 약 0.6 mm인 여과사로 채웠다.

모래여과기 (c)는 하층 10 cm는 자갈로, 중간층 20 cm는 약 1 mm의 미세한 모래로, 상층 15 cm는 약 0.6 mm의 은나노 모래로 채웠다. 실험시료는 W시 하수종말처리장 자외선 소독장치 전에 위치한 최종침전지에서 채취하였다.

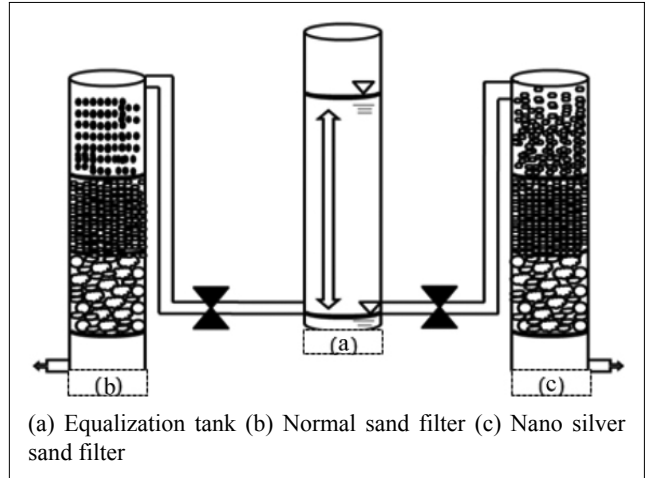


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.2. 실험방법

하수종말처리장의 하수 처리수를 유량조정조에 운반한 후 이 하수 처리수를 기존의 여과사가 충전된 여과기와 은나노 모래가 충전된 여과기로 정량펌프를 사용하여 여과속도는 72 m/day가 되도록 일정 유량으로 연속적으로 공급하였으며 성능실험을 수행하였다. 먼저 하수 처리수로 20여 일 간 정상 상태를 유지하기 위한 반연속식 기본 실험을 실시하였으며 이후 충분히 정상상태로 추정하여 연속식 운전을 통한 성능 실험을 실시하였다.

본 실험에서 수질 분석은 수질오염공정시험방법 [9]과 Standard Method (EPA) [10]를 이용하여 수행되었으며, 각 측정결과는 Microsoft Excel PC용 Press Sheet를 이용하여 자료를 수집하고 분석하여 해석하였다.

BOD (Biochemical Oxygen Demand)로 수질오염공정 시험방법에 의하여 5일간 배양한 시료의 DO 차이로부터 측정하였으며, BOD₅ 측정에 사용된 기기는 YSI 58 이다. 과망간산칼륨 소비량 시험방법의 측정원리는 산성으로 한 시료수에 일정량의 KMnO₄를 가하여 피산화성 물질을 산화시키고, 반응하지 않은 KMnO₄을 일정량을 Na₂C₂O₄를 가하여 분해하고, 잔존하는 C₂O₄²⁻를 KMnO₄로 역적정하는 것이다 [9].

SS (Suspended Solid)의 농도는 유리섬유여지 (GF/C)법으로 측정하였으며 유리섬유여지에 일정량의 시료를 여과시킨 다음 항량으로 건조하여 무게를 달아 여과 전·후의 유리섬유여지의 무게 차를 산출하여 부유물질의 농도를 구하였다 [9].

마지막으로 대장균균수는 수질오염공정시험방법의 최적 확률계산법 (MPN법)으로 실험을 실시하여 분석하였으며 UV 처리, 여과사와 은나노모래 여과를 통한 시료의 대장균수를 비교하였다. 이 외에 Ag 이온은 은나노 모래에 코팅된 은의 양과 모래여과기에서의 용출 여부를 알아보기 위하여

실시한 것인데, EPA Method 3051 [10]에 준하여 시료의 전 처리를 실시하였으며 EPA SW 200.8방법 (ICP/MS) [10]을 이용하여 은의 양을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물질 제거

하수 처리수를 재이용하기 위한 수도를 중수도라고 하며 중수도는 수도물로서 공급되고 있는 많은 용도 중에서 음용수와 같은 정도의 청정도를 필요로 하지 않는 용도에 대하여 그 각각의 용도에 알맞은 물을 공급하는 시설을 말한다. 즉, 중수도는 수도물을 공급하는 상수도와 쓰고 버린 하수를 정화하는 하수도의 가운데에 위치하며, 중수는 주로 수세식 화장실용수, 에어컨 냉각용수, 청소용수, 세차용수, 살수용수, 조경용수 (연못, 분수 등), 소방용수 등 잡용도로 쓰인다. 보통 전제 조건으로 위생상으로 안전하고, 이용자가 쉽게 수용하고, 이용자가 감각적으로 불쾌감을 받지 않고, 정화시스템에서 쉽게 안정적으로 얻을 수 있는 수질을 갖추고 있으면 중수로 이용 가능할 것으로 생각된다. 중수로 판단하기 위해 중요한 인자로 BOD 등 유기물질 농도, 부유물질, 대장균군수 등이 중요하다. 특히 대장균군수는 위생적 관점에서 물의 안전성을 평가하는데 널리 쓰이고 있는 지표이다. 이전에서는 수세식화장실용수의 기준은 10개/mL 이하로 정하였으나 현재는 대장균이 검출되지 않는 것으로 정하고 있다.

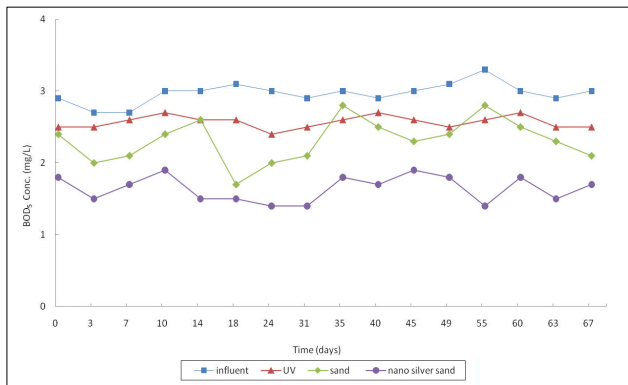


Fig. 2. Variation of BOD₅ concentration after UV treatment, sand filtration, and nano silver sand filtration.

오염된 물의 수질을 표시하는 한 지표로, 즉 유기물 농도의 간접지표로 사용되고 있는 대표적인 것이 BOD₅ 농도로 생물학적 관점에서 해석한 것이며, Fig. 2는 UV 처리 및 여과사, 은나노 모래 여과 후의 BOD₅의 농도 변화를 나타낸 것이다. 원수에서 BOD₅ 농도를 측정 하였을 때 2.7~3.3 mg/L (평균 2.9 mg/L)로 측정되었으며, UV 처리 후 BOD₅ 농도는 2.4~2.7 mg/L (평균 2.5 mg/L), 여과사로 여과 후 BOD₅ 농도는 1.7~2.8 mg/L (평균 2.3 mg/L), 은나노 모래로 여과 후 BOD₅ 농도는 1.4~1.9 mg/L (평균 1.6 mg/L)로 나타났다.

UV, 여과사, 은나노 모래의 BOD₅ 처리효율은 각각 평균

14%, 22%, 45%로 나타나 은나노 모래 여과 처리수가 UV 대비 약 31%, 여과사 대비 약 23 % 더 높은 처리효율을 보임을 알 수 있었다. 이는 일부 유기성 SS 물질의 흡착 및 살균율이 UV 및 여과사에 비해 은나노 모래에서 더 강하게 작용함에 따른 결과로 판단된다.

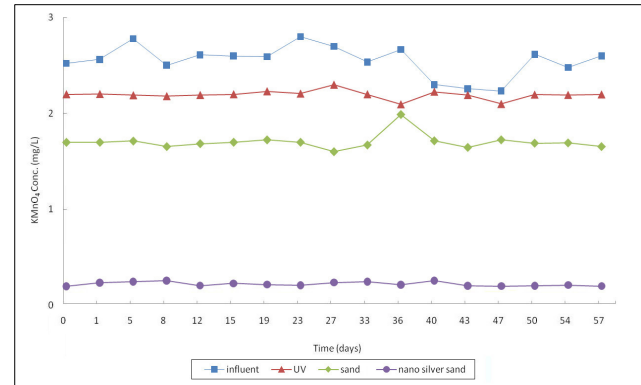


Fig. 3. Changes of KMnO₄ concentration after UV treatment, sand filtration, and nano silver sand filtration.

Fig. 3은 UV 처리 및 여과사, 은나노 모래여과 후 KMnO₄의 농도 변화를 나타낸 것이다. 과망간산 칼륨소비량은 수중의 산화되기 쉬운 무기물이나 유기물을 화학적으로 산화시키는데 소모된 양을 말하는 것으로 오염물질을 총체적으로 짐작할 수 있으며, 수질관정의 중요한 지표가 되기도 한다. 원수에서 KMnO₄ 농도를 측정 하였을 때 약 2.3~2.8 mg/L (평균 2.54 mg/L), UV 처리 후 2.1~2.2 mg/L (평균 2.19 mg/L), 여과사로 여과 후 1.6~1.9 mg/L (평균 1.70 mg/L), 은나노 모래로 여과 후 0.19~0.23 mg/L (평균 0.22 mg/L)로 나타났다.

실험 결과 UV 처리의 경우는 14%의 처리효율을 여과사는 33%, 은나노 모래는 92%의 처리효율을 보였으며, 이는 은나노 모래여과 방식으로 처리하였을 경우가 UV 처리 방식 보다는 약 6.6배 높았으며, 일반 여과사 처리 방식 보다는 약 2.8배 더 높게 나타나 은나노 모래가 UV 처리나 여과사 여과 보다 월등히 뛰어난 처리효율을 보여 주고 있음을 알 수 있었다. 은나노 여과의 경우 나노 크기의 넓은 금속 표면에 의해 다양한 오염물질의 촉매 산화 효과로 이러한 현상이 발생된 것으로 추정된다.

3.2. 부유물질 제거

부유물질 (SS)는 수중에서 현탁되어 탁도를 유발하는 불용성 물질로서 0.1 μm의 여과지에 여과되지 않고 걸리는 물질을 나타낸 것으로, Fig. 4는 UV 처리 및 여과사, 은나노 모래 여과 후 SS의 농도 변화를 나타낸 것이다. 원수에서 SS 농도는 2.9~3.3 mg/L (평균 3.07 mg/L), UV 처리 후 SS 농도는 2.7~3.1 mg/L (평균 2.85 mg/L), 여과사로 여과 후 SS 농도는 2.5~3.2 mg/L (평균 2.66 mg/L), 은나노 모래로 여과 후 SS 농도는 2.1~2.5 mg/L (평균 2.27 mg/L)를 나타내었다.

실험 결과 UV 처리의 경우는 7%, 여과사는 14%, 은나노 모래는 26%의 처리효율을 보였다. 이는 앞서 설명했던 BOD₅와 마찬가지로 은나노 모래에서 더 강한 흡착력과 살균력에

의해 유기성 물질의 흡착 및 산화에 의한 결과로 사료된다.

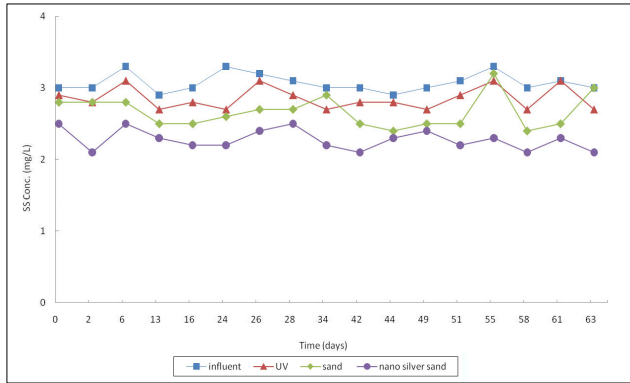


Fig. 4. Variation of SS concentration after UV treatment, sand filtration, and nano silver sand filtration.

3.3. 소독 효과

소독 효과를 나타내는 지표중 대표적인 것이 대장균군수의 변화로, Fig. 5는 UV 처리 및 여과사, 은나노 모래여과 후 대장균군수 변화이다. 원수 (2차 침전지 처리수)에서 대장균군수를 측정하였을 때 260~300개/mL (평균 284개/mL), UV 처리 후 대장균군수는 30~50개/mL (평균 41개/mL), 여과사로 여과 후 대장균군수는 30~50개/mL (평균 38개/mL), 은나노 모래로 여과 후 대장균군수는 0~10개/mL (평균 5.8개/mL) 검출되었다. 타 논문에서 UV 처리 후 잔류 대장균군수가 100개/mL 이하로 보고된 것과 비교하면 본 연구에서도 UV 처리의 경우 비슷한 수치를 나타내었다 [4]. 은나노 모래의 경우 잔류 대장균군수가 타 방식에 비해 가장 적었다.

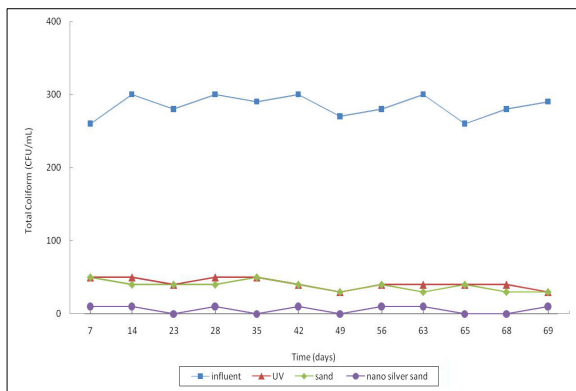


Fig. 5. Changes of total coliform after UV treatment, sand filtration, and nano silver sand filtration.

실험 결과 UV 처리 후는 86%, 여과사는 87%, 은나노 모래는 98%의 처리효율을 보여 은나노 모래를 이용한 여과 방식이 UV 처리 및 일반 모래여과에 비해 처리효율은 약 12% 더 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 은이 가진 특성 중 항균력에 의한 것으로 판단된다. 본 논문에서 사용된 모래에 부착된 은나노가 아닌 가장 기초적인 용액 상태에서 은이온과 은나노의 항균력 비교 실험에서 은이온보다 은나노가 더 항균력이 높다는 결과가 보고되어 있고 [11],

은이온의 경우 은이온을 발생시켜야 한다는 제한점 때문에 은나노의 사용이 증가할 것으로 사료된다.

Fig. 6은 기존의 여과사와 여과사를 실험 후 사용한 모래 여과에서 꺼낸 여과사 표면의 SEM 사진이다. 실험 후 여과사 표면에 박테리아가 많이 번식하고 있음을 알 수 있다. Fig. 7는 은나노 모래와 은나노 모래를 사용한 모래여과에서 꺼낸 은나노 모래 표면의 SEM 사진이다. 은나노 모래 표면에 은나노가 코팅되어 있음을 알 수 있으며 실험 후 은나노 모래 표면에는 박테리아가 존재하지 않음을 알 수 있었다.

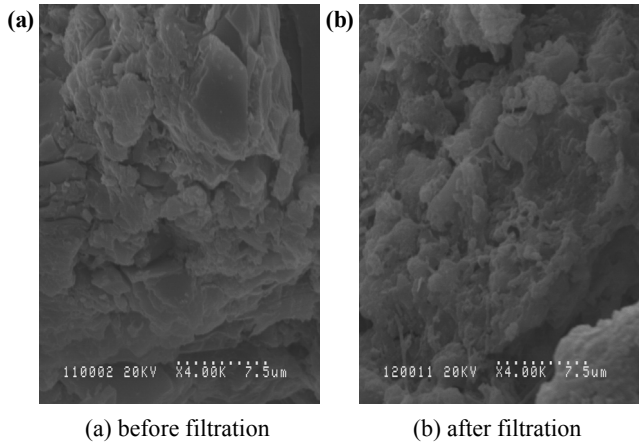


Fig. 6. SEM image of sand surface.

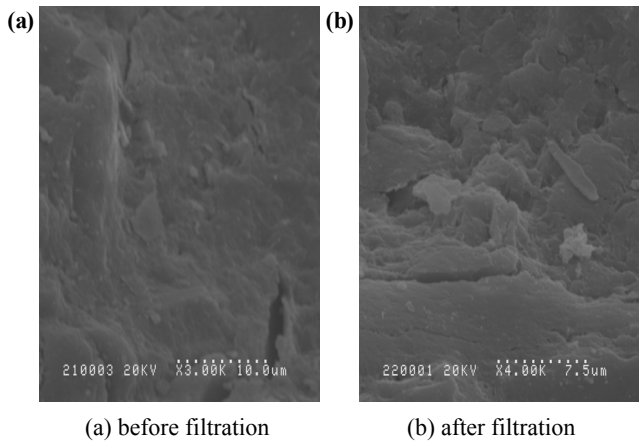


Fig. 7. SEM image of nano silver sand surface.

3.4. 은나노 모래의 은나노 함량과 용출량

은나노 모래에서 은의 함량을 분석한 결과 67.1 mg/kg이었으며 이는 매우 적은 양으로 본 반응기에 사용된 모래의 질량인 2 kg을 기준으로 계산하면 134.2 mg의 은나노가 코팅된 것을 알 수 있다. 또한 모래 43 g을 물 70 mL에 주입한 후 15일 동안 교반기에서 교반한 다음 물중에 용출된 은의 농도를 분석한 결과 0.036 mg/L이었으며 물 70 mL 중에는 0.00252 mg으로 극미량의 은이 용출됨을 알 수 있다. 따라서 운전 중에 용출되는 양은 이보다 더 적을 것으로 예상되고 0.036 mg/L의 용출량은 미국의 EPA 음용수 기준치 [12]인 0.1 mg/L 이하로 확인되어, 용출되는 은나노 양을 무시해도 될 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 기존 하수처리장에서 활용하고 있는 UV 소독처리시설의 효과와 하수처리수 재활용시 사용되는 여과사 여과방식과 새로운 은나노 모래여과 방식과 비교 검토하였다. 이 때 사용된 인자들은 BOD₅, KMnO₄, SS, 그리고 대장균군수 등이며, 실험재료는 하수처리장의 하수처리수를 원수로 이용하였다. 여기서 얻은 결론은 BOD₅의 경우 은나노 모래여과 방식이 UV 처리 방식 보다는 약 31%, 일반 여과사 처리보다 약 23% 더 높은 제거율을 보여 주었다. KMnO₄는 은나노 모래여과 방식으로 처리하였을 때가 약 92%의 제거율을 보여, 14%의 제거율을 보인 UV 처리 방식보다는 약 6.6배 높았으며, 33%의 제거율을 보인 일반 여과사 처리 방식 보다는 약 2.8배 더 높게 나타나 은나노 처리방식이 타 방식보다 월등히 높은 제거율을 보임을 알 수 있었다. 또한 SS의 제거율은 UV 처리 방식이 약 7%, 일반 여과사 처리 방식이 약 14%, 은나노 모래 여과 방식이 약 26%의 제거율을 나타내, 타 항목과 마찬가지로 은나노 모래 여과 방식이 더 효과적인 것으로 나타났다. UV 처리 및 일반 여과사 여과, 은나노 모래 여과를 했을 때 대장균군수는 각각 86%, 87%, 98%의 제거율을 보여 은나노 모래 담체를 이용한 방식으로 처리했을 때가 대장균의 처리 성능이 약 12% 이상 뛰어나다는 것을 알 수 있었다. 또한 SEM 사진으로부터 은나노 모래 표면에서는 박테리아가 존재하지 않음을 알 수 있었다. 은나노 모래에서 은의 함량이 67.1 mg/kg로, 사용된 은나노 모래 2 kg 중에 134.2 mg의 매우 적은 양의 은이 코팅되어 있으며 극미량의 은이 용출되었다. 모든 항목에서 은나노 모래 여과 방식이 타 처리 방식에 비하여 더 높은 처리효율을 보였으며, 향후 고도처리 분야에 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사

이 논문은 2010년도 상지대학교 교내 연구비 지원에 의한

것으로 이에 감사를 드립니다.

References

1. Kim, I. S. and B. S. Oh (2008) Technologies of seawater desalination and wastewater reuse for solving water shortage. *J. KSEE* 23: 1197-1202.
2. Colt, J. (2006) Water quality requirements for reuse systems. *Aquacultural Eng.* 34: 143-156.
3. Seo, I. S., B. G. Kim, S. K. Park, and S. W. Kwon (2000) A study on the field application of intermittently aerated activated sludge process for water reuse system. *J. KSWQ* 16: 513-521.
4. Kim, D. S., S. K. Song, and Y. S. Park (2010) A comparison of single disinfection process for inactivation of *E. coli*. *KSBB Journal* 25: 25-32.
5. Li, F. Y. and K. Wichmann (2009) Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses. *Science of the Total Environ.* 407: 3439-3449.
6. R & DBIZ (2005) Silver Nano Products Market Analysis and Forecast, pp. 13-27.
7. Kim, J. Y., S. Kim, J. Kim, J. Lee, and J. Yoon (2005) The biocidal activity of nano-sized silver particles comparing with silver ion. *J. KSEE* 27: 771-776.
8. Hwang, E. T., J. I. Lee, B. I. Sang, and M. B. Gu (2007) Toxicity monitoring and assessment of nanoparticles using bacteria. *J. Biotechnol. Bioeng.* 22: 414-420.
9. Ministry of Environment (2002) Korean Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. pp. 1-691. Dong Hwa Technology Publishing Co., Seoul, Korea.
10. APHA (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed., pp. 5-17, American Public Health Association, Washington DC, USA.
11. Weinkauff, H. and B. F. Brehm-Stecher (2009) Enhanced dark field microscopy for rapid artifact-free detection of nanoparticle binding to *Candida albicans* cells and hyphae. *Biotechnol. J.* 4: 871-879.
12. Lee, Y., Y. Han, Y. Jeong, and J. Park (2008) Antibacterial Properties of Nano-silver Ceramic Beads for Drinking Water Treatment. *Conference Proceedings of Korean Society in Water Environment*. April 25. Seoul, Korea.