



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0083223  
(43) 공개일자 2010년07월22일

(51) Int. Cl.

*B01D 61/00* (2006.01) *C02F 3/10* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0002500

(22) 출원일자 2009년01월13일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울 성북구 하월곡동 39-1

(72) 발명자

상병인

서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 KIST 아파트 A동 201호

이선미

서울특별시 강동구 길1동 472 희훈리치파크 101동 209호

(74) 대리인

김영철, 김 순 영

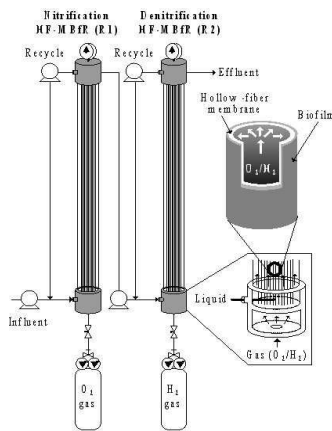
전체 청구항 수 : 총 6 항

**(54) 생물막이 부착된 기체투과성 막을 이용한 폐수 고도처리방법**

**(57) 요약**

기체투과성 막의 공극을 통하여 기체투과성 막의 외벽에 부착되어 있는 생물막에 전자수용체나 전자공여체를 공급하여 폐수내 유기성 성분이나 질소성분을 처리하는 생물학적 반응에 의한 오염물질 처리방법을 개시한다. 더욱 상세하게는 기체투과성 막 내부로 산소 등을 전자수용체로서 공급하는 호기성 생물학적 반응에 의한 공정, 및 수소 등을 전자공여체로서 공급하는 혐기성 생물학적 반응에 의한 공정을 이용하여 폐수중의 오염물질을 효과적으로 처리하는 방법을 개시한다.

**대표도 - 도1**



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

기체투과성 막 내부로 공기 또는 산소를 공급하여 호기적 조건을 유지하면서 기체투과성 막의 외벽에 부착된 생물막에 의해 유기물 또는 질소 화합물을 분해하여 제거하는 공정; 및

기체투과성 막 내부로 수소를 공급하여 혐기적 조건을 유지하면서 기체투과성 막 외벽에 부착된 생물막에 의해 유기물 또는 질소 산화물을 분해하여 제거하는 공정을 순차적으로 또는 역순으로 연계하여 운전하는 폐수 처리 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 각 공정에 사용되는 기체투과성 막이 관형 막 모듈 형태로 운전되거나 폭기조에 침지된 기체투과성 막의 형태로 운전되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 호기적 또는 혐기적 공정이 직렬 또는 병렬로 반복되어 연결된 형태로 운전되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 호기적 공정을 위해 기체투과성 막 내부로 공급되는 공기 또는 산소의 공급 압력을 조절하여 호기적인 수처리 반응과 혐기적인 수처리 반응이 동시에 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 혐기적 고정을 위해 기체투과성 막 내부로 공급되는 수소의 함량 및 공급압력을 조절하여 호기적인 수처리 반응과 혐기적인 수처리 반응이 동시에 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 호기적인 수처리와 혐기적인 수처리가 동시에 이루어지는 공정이 직렬 또는 병렬로 연계되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 생물막이 부착된 기체투과성 막을 이용한 폐수의 고도처리 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 폐수 내 질소 및 유기물을 제거하는 고도처리공정으로서, 최근 MABR(Membrane-Attached Biofilm Reactor)을 이용하는 시도가 있다. 그러나, 탈질 공정에서 가장 일반적인 종속영양 미생물을 이용하는 경우, 탈질에 필요한 적정농도의 유기물 함유가 중요한 제한인자로 작용한다. 유기물의 농도가 매우 낮은 지하수나 일부 공장폐수의 경우는 질소제거를 위하여 외부탄소원의 첨가가 필요하기 때문에, 이에 따라 처리비용의 증가와 잔류 유기물에 의한 2차 오염물질의 발생을 초래할 수 있다.

[0003] 또한, 종래 MABR을 이용한 질소 및 유기물 제거 방식은 질산화 또는 탈질, 및 유기성 오염물질 제거를 위한 독립적인 단일공정에 국한되며, 이들 독립공정을 조합하여 장시간동안 연속운전을 한 연구사례는 거의 없다. 또한, 황산화와 같은 독립영양 탈질에 대한 보고는 있으나, 수소를 이용한 질산성 질소의 제거와 MABR을 이용한 폐수 고도처리공정에 대한 연구는 미비한 상태이다.

#### 발명의 내용

**해결 하고자하는 과제**

[0004] 본 발명에서는 질산화 공정과 수소를 이용한 탈질공정이 조합된 MABR 공정을 이용하여 폐수내의 총질소 및 유기성 오염물질을 제거하기 위한 폐수 고도처리공정을 제공하고자 한다.

**과제 해결수단**

[0005] 본 발명은 기체투과성 막 내부로 공기 또는 산소를 공급하여 호기적 조건을 유지하면서 기체투과성 막의 외벽에 부착된 생물막에 의해 유기물 또는 질소 화합물을 분해하여 제거하는 공정; 및 기체투과성 막 내부로 수소를 공급하여 혐기적 조건을 유지하면서 기체투과성 막 외벽에 부착된 생물막에 의해 유기물 또는 질소 산화물을 분해하여 제거하는 공정을 순차적으로 또는 역순으로 연계하여 운전하는 폐수 처리 방법을 제공한다.

**효과**

[0006] 본 발명의 일실시예에 의하면, 폐수중에 존재하는 질소 화합물을 유기물의 존재 유무에 관계없이 안정적으로 분해하여 처리할 수 있고, 질산화 미생물과 탈질산화 미생물이 부착하여 성장할 수 있는 담체로서의 기능과, 필요한 산소와 전자공여체를 효과적으로 공급하기 위한 공급장치로서의 기능을 동시에 하는 기체투과성 막을 이용하여 폐수처리를 함으로써, 기체공급 비용 절감 및 폐수 처리공정의 효율을 향상시킬 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0007] 본 발명의 일실시예는 기체 투과성 막의 공극을 통하여 무기포방식으로 산소 또는 수소와 같은 가스 형태의 전자 수용체 및 전자 공여체를 막 표면에 형성된 생물막에 직접 공급하는 Membrane-Attached Biofilm Reactor (MABR)인 생물막 공법이다. 무기포식 생물막 공법은 유기물 분해 또는 질산화에서 필요한 산소를 생물막에 직접적으로 공급하기 때문에 이론적으로 100%에 가까운 산소이용효율을 얻을 수 있다. 특히 순산소를 이용한 고효율 처리시스템에서는 유기물의 농도에 관계없이 안정적인 질산화를 유지할 수 있어, MABR를 이용하여 암모니아성 질소를 제거할 수 있다.

[0008] MABR 방식에 의한 수소공급은 필요한 만큼의 수소를 생물막에 직접적으로 공급할 수 있다는 점과 대기로의 배출을 최소화 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 MABR 방식 중 기체투과성 막으로서 중공사막을 이용하는 경우는 다른 여재에 비하여 생물막이 부착되는 유효표면적을 상당히 크게 유지할 수 있기 때문에 고효율의 질소제거 시스템의 구성이 가능하게 된다.

[0009] 본 발명의 일실시예는 기체 투과성 막의 외벽에 질소 및 유기성 오염물질 제거를 위한 생물막을 부착하고 성장시키고, 산소를 전자 수용체로 사용하는 호기성 생물반응에 의하여 유기성 오염물질 및 질소의 산화가 발생하는 호기성 생물막이 부착된 기체 투과성막을 이용하는 공정, 및 수소와 메탄올과 같은 전자 공여체를 이용하는 혐기성 생물반응에 의하여 질산성 질소가 발생하는 혐기성 생물막이 부착된 기체 투과성막을 이용하는 공정을 이용할 수 있다.

[0010] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0011] 생물학적 공법에서의 질소제거 기작은 호기성 조건에서 질산화 미생물에 의하여  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 가  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  및  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 으로 산화된 후 무산소 조건에서 탈질소 미생물에 의하여  $\text{N}_2$  가스로 환원되는 순서로 이루어진다. 탈질소 미생물은 산소가 제한될 때에  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  와  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 를 전자수용체로 이용하는 임의성 미생물로서 유기물을 전자공여체로 이용하는 종속영양미생물과 무기물을 전자공여체로 이용하는 독립영양미생물이 존재한다. 여기서 종속영양미생물에 의한 탈질소 공정은 폐수내의 유기물과 질소간의 비율이 중요한 제한인자가 되며 유기물이 부족한 경우에는 외부탄소원을 첨가하여 주어야 한다. 외부탄소원은 주로 메탄올을 사용하는데, 비용적인 측면과 유기물 첨가에 의한 2차 오염의 발생 가능성에 대한 문제점을 안고 있다. 따라서 무기성 전자공여체의 사용이 대안이 되고 있으며, 전자공여체로서, 황, 철, 수소 등을 이용할 수 있다. 그 중, 수소( $\text{H}_2$ ) 전자당량당 비용이 유기물보다 저렴하다는 점, 종속영양미생물보다 미생물 생성량이 적다는 점, 그리고 2차 오염물을 발생시키지 않는다는 장점을 지니고 있다. 하지만  $\text{H}_2$ 의 용해도가 낮다는 점과 폭발의 위험성에 따른 문제로 인하여 미생물에게 효과적으로  $\text{H}_2$ 를 공급할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요하다.  $\text{H}_2$ 를 이용하는 독립영양 탈질(독립수소자화 탈질)은 고정상 및 유동상 시스템에서 사용되어 왔다. 일반적인 수소 공급 방법은 가스 산기에 의한 방법이었으나, 가스 살포는 수소를 필

요 농도 이상으로 유지하는 경향이 있으므로 전자공여체를 낭비하고, 대기 중으로 폭발성 가스를 방출하며 탈질  
의 중간생성물인 NO 및 N<sub>2</sub>O의 탈기를 촉진한다.

[0012] 이러한 문제점들을 극복하기 위한 기체투과성 담체를 이용한 무기포 막 전달방식은 위와 같은 단점을 사전에 방  
지한다. 일반적으로 수소 플럭스는 COD로 1kg/1,000m<sup>2</sup>·d 정도로 낮게 유지되며, 이때 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 농도도 낮게 유지  
된다. 완전한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 제거가 목적인 경우 플럭스를 높게 유지하면 된다.

[0013] Hollow fiber Membrane Biofilm Reactor(HfMBR)은 중공사형 분리막의 외부표면에 생물막을 형성시키고, 전자수  
용체(예: O<sub>2</sub>, Air) 또는 전자공여체(예: H<sub>2</sub>)로 이용될 수 있는 gas를 막 내부 관로를 통하여 공급하여 외표면에  
형성된 생물막에 공급하는 방식이다. 이러한 가스공급 특성에 의해 제거대상 물질에 따라 다양한 가스형태의 전  
자수용체 및 전자공여체의 효율적인 공급이 가능하며 고율처리시스템으로의 구성이 가능하다.

[0014] 본 발명의 일실시예에서는 중공사막(hollow fiber membrane)의 관로를 통하여 미생물의 호기/혐기 제거반응에  
필요한 공기와 수소를 공급하고 유용미생물은 중공사막 (hollow fiber membrane) 외벽에서 생물막(biofilm)을  
형성하는 공정을 이용하여 암모니아성 질소와 염소계 화합물의 효과적인 제거를 목적으로 하며, 특히 폐수내의  
질소제거를 통한 폐수 고도처리방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 일실시예에서는 도 1과 같이 질산화 및 유기성 오염물질 분해공정을 수행하게 되는 호기성 반응조와  
탈질소화 공정을 수행하게 되는 혐기성 공정으로 구성되어있다. 각 공정은 중공사막 (hollow fiber membrane)이  
나 평판형 막이 충전되어 있는 모듈을 입수하여 반응조로 사용하였다. 모듈내로 유입된 원수가 반응조내에서 생  
물막과의 충분한 접촉기회를 가지기가 어렵기 때문에, 각 반응조에 순환펌프를 설치하여 반응시간에 필요한 충  
분한 접촉시간을 유지하여 주었다. 질산화 반응조는 막 내부로 산소와 공기를 혼합시킨 기체를 공급하여 호기성  
상태를 유지하였으며, 탈질소화 반응조는 막 내부로 수소를 공급하였다. 질산화조에 공급되어지는 가스는 운전  
초기에는 산소를 이용하였으나 반응조내의 DO농도가 과잉으로 상승하여 공기와 혼합하여 DO농도를 조절하였다.  
각 반응조의 하부에는 압력계를 설치한 후 가스밸브를 이용하여 각 반응조의 막에 공급되는 가스의 양을 조정하  
였다. 여기서 압력계는 막 내부로 공급되어지는 가스의 양을 측정하기 위한 장치로 사용되었다. NaHCO<sub>3</sub>와 인산염  
완충액(K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + KH<sub>2</sub>PO)를 첨가하여 반응조내에서의 질산화, 탈질소화 반응에 의한 pH변화를 조정하였으며,  
NaHCO<sub>3</sub>는 동시에 독립영양미생물의 무기탄소원으로 이용하였다. 미생물의 성장에 필요한 미량원소로는 Mg, Ca,  
Mn, Co, K, Fe, EDTA 등을 유입수에 첨가하였다.

[0016] 이하에서는 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하는 것으로 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0017] <실시예1>

[0018] 도 2는 호기성 반응조(R1)에서의 NH<sub>4</sub>-N의 농도와 NO<sub>3</sub>-N의 농도변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이다. 운전기간  
동안에 유입수의 NH<sub>4</sub>-N 농도를 100 mgN/L에서 150 mgN/L로 증가시킨 기간동안 일시적으로 유출수의 NH<sub>4</sub>-N의 농  
도가 증가하였지만, 전체적으로 유입수의 NH<sub>4</sub>-N 농도가 50에서 150 mgN/L까지 증가하여도 유출수의 NH<sub>4</sub>-N 농도는  
3 mgN/L 이하를 유지하였으며 질산화율은 99% 이상을 나타내며 안정적인 질산화를 유지하였다. 이 기간동안에는  
유출수에서 NO<sub>2</sub>-N는 검출되지 않았으며 유입수에 함유된 모든 NH<sub>4</sub>-N는 NO<sub>3</sub>-N로 완전히 산화된 것으로 나타났다.  
이것은 호기성 반응조의 막 표면에 생물막이 효과적으로 형성되었음을 나타내며, 이와 같이 막은 생물막이 형성  
될 수 있는 매디아 역할을 함과 동시에 질산화를 위한 원활한 산소공급의 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

[0019] 또한, 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 유출수의 NO<sub>3</sub>-N 농도가 유입수의 NH<sub>4</sub>-N 농도에 비하여 낮게  
나타났다. 이것은 호기성 반응조에서의 DO농도가 0.5 - 2.5 mgO<sub>2</sub>/L의 범위에서 유지되었기 때문에 NH<sub>4</sub>-N의 산화  
에 의해 생성된 NO<sub>3</sub>-N가 탈질소화 반응에 의하여 제거되었음을 나타낸다. 이와 같이, 막과 접해있는 생물막의 안  
쪽부분은 산소가 직접 공급되기 때문에 bulk liquid의 DO 농도에 관계없이 산소가 풍부한 호기성 상태로 유지가  
가능하지만, 생물막의 외부표면은 DO 농도가 낮은 상태로 유지되는 경우에는 탈질소화 반응이 발생할 수 있다.

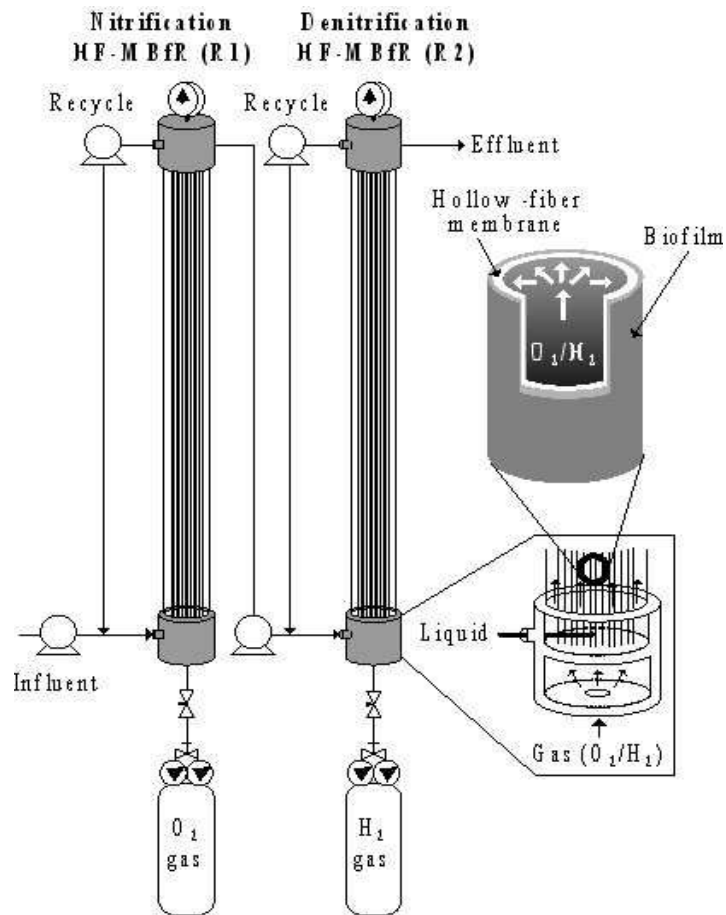
- [0020] <실시예2>
- [0021] 도 3은 혐기성 반응조에서의 독립영양미생물에 의한 탈질소화 반응에 의하여 질소가 제거된 결과를 나타낸 것이다. 유입수의 NO<sub>3</sub>-N 농도는 30 mgN/L에서 단계에 따라 150 mgN/L까지 증가시켰으며, 반응조의 수리학적 체류시간(HRT)는 6시간을 동일하게 유지하였다. 도 3에서 나타난 바와 같이, 운전초기 약 60일까지와 유입수의 NO<sub>3</sub>-N 농도를 150 mgN/L까지 증가시킨 운전초기 기간을 제외하고는 대부분의 운전기간동안 유입수의 NO<sub>3</sub>-N 농도증가에 관계없이 안정된 독립영양탈질이 수행되었다.
- [0022] 운전기간 117일부터 132일까지는 NO<sub>3</sub>-N의 유입부하율이 증가함에 따라 일시적으로 NO<sub>2</sub>-N이 축적된 것으로 판단되며, 운전초기 0일부터 60일까지는 유입수에 인산염 완충액을 포함시키지 않았기 때문에 탈질소 반응에서 생성된 OH<sup>-</sup>에 의한 pH 상승이 탈질소화 반응에 저해작용을 한 것으로 판단된다. 이때의 유출수의 pH는 8.3까지 상승하였으며 독립영양미생물에 의한 탈질율이 평균 66%로 나타났다. 그러나, 유입수내에 인산염 완충액을 첨가한 이후부터는 유출수의 NO<sub>3</sub>-N 농도가 점차 감소하였으며, 수소를 전자공여체로 이용한 독립영양탈질소화 반응이 안정적으로 유지되면서 99% 이상의 질소 제거율을 나타내었다.
- [0023] <실시예3>
- [0024] 도 4는 pH 변화에 따른 수소독립영양탈질의 효율변화를 알아보기 위한 것으로 유입수의 NO<sub>3</sub>-N 농도가 30 mgN/L, 50 mgN/L 일때 pH의 변화에 따른 유출수의 NO<sub>3</sub>-N 농도를 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 유출수의 pH가 7.6 이하인 경우에는 탈질반응이 안정적으로 유지되었지만, pH가 7.8 이상으로 유지된 경우에는 탈질반응이 억제되는 것으로 나타났다. 하지만 연속실험의 경우에는 유출수의 pH가 7.7-8.2 사이에서 유지되어도 탈질반응이 안정적으로 유지되는 것으로 나타났다. 수소를 이용한 독립영양탈질 반응에서는 2몰의 NO<sub>3</sub>-N이 제거됨에 따라 2몰의 OH<sup>-</sup>가 생성된다. 따라서 수소를 이용한 독립영양탈질 반응에서는 pH 증가와 탈질반응의 억제작용을 방지하기 위하여 pH 완충시스템이 필요함을 알 수 있었다.
- [0025] <실시예 4>
- [0026] 별도로 운전되던 호기성 반응조와 혐기성 반응조를 결합하여 하이브리드(hybrid) Hf-MBfR 시스템에서의 NH<sub>4</sub>-N의 부하율에 따른 질소 제거효율을 알아보았다. 도 5는 호기성 반응기에서의 유입수와 유출수의 NH<sub>4</sub>-N 농도변화와 NH<sub>4</sub>-N의 유입부하율을 나타낸 것이다. 운전기간동안 NH<sub>4</sub>-N의 제거율은 운전초기 기간을 제외하고 안정적으로 유지되었다. 전체 운전기간 중 NH<sub>4</sub>-N의 제거율은 98% 이상을 나타내었으며, 유출수의 NH<sub>4</sub>-N 농도는 0 - 6 mgN/L의 범위를 나타내었다. 호기성 반응기에서의 NH<sub>4</sub>-N의 평균 비제거율은 0.49, 0.68, 1.33 gN/m<sup>2</sup>·d로 나타났으며, 멤브레인 표면적당 최대 제거율은 1.43 gN/m<sup>2</sup>·d로 나타났다.
- [0027] 도 6은 혐기성 반응기에서 독립영양 미생물에 의하여 탈질소화반응이 수행된 결과이다. 운전시작일부터 6일까지 일시적으로 NO<sub>2</sub>-N이 축적되어 47 mgN/L까지 상승하였으나, 이후에는 안정적으로 효과적인 탈질소화 반응이 유지되었다. 도 6에서 나타난 것과 같이 전체 운전기간 중에 평균 탈질율은 98% 이상으로 나타났으며 NO<sub>2</sub>-N이 축적된 운전초기 기간을 제외하고 유출수에서의 NO<sub>2</sub>-N 농도는 0 - 2 mgN/L, NO<sub>3</sub>-N 농도는 0 - 7 mgN/L로 나타났다. 혐기성 반응기에서의 평균 비탈질율은 0.48, 0.66, 1.30 gN/m<sup>2</sup>·d였으며 멤브레인 표면적당 최대 탈질율은 1.43 gN/m<sup>2</sup>·d로 나타났다.
- [0028] 본 처리시스템에서 나타난 총질소 제거율은 각 운전단계에서 모두 98% 이상의 제거율을 나타내었으며, 반응기 부피당 최대 제거율은 1.20 kgN/m<sup>3</sup>·d로 나타났다.

**도면의 간단한 설명**

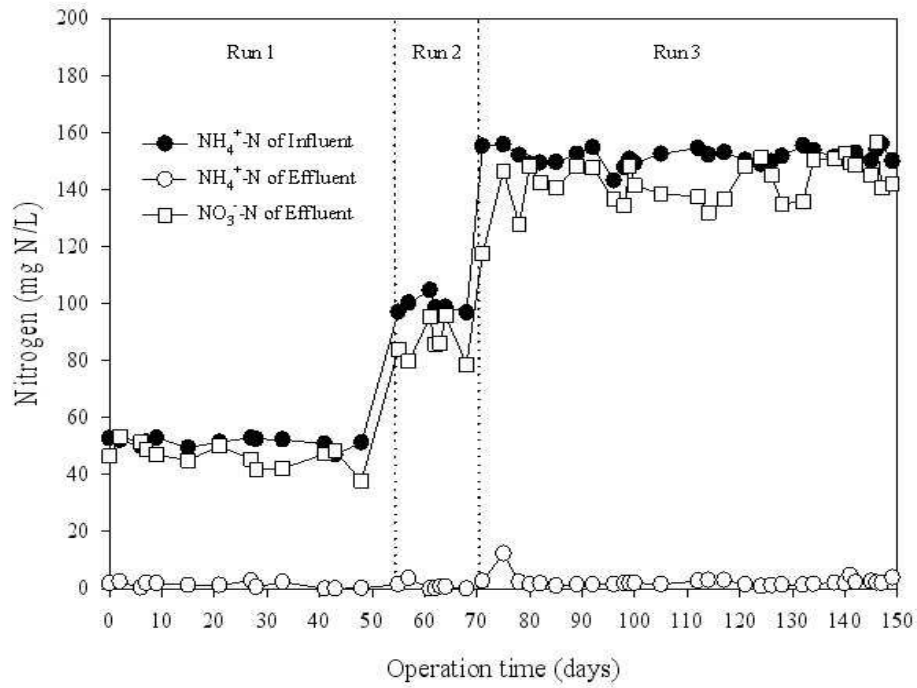
- [0029] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 생물막이 부착된 기체 투과성 막을 이용한 폐수 고도처리공정의 모식도이다.
- [0030] 도 2는 호기성 반응조에서  $\text{NH}_4\text{-N}$  및  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도 변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이다.
- [0031] 도 3은 혐기성 반응조에서  $\text{NO}_3\text{-N}$  및  $\text{NO}_2\text{-N}$  농도변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이다.
- [0032] 도 4는 혐기성 반응조에서 유출수의 pH 변화에 따른  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도 변화를 나타낸 것이다.
- [0033] 도 5는 하이브리드 공정에서 호기성 반응조에서의  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도 변화를 나타낸 것이다.
- [0034] 도 6은 하이브리드 공정에서 혐기성 반응조에서의  $\text{NO}_2\text{-N}$  및  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도 변화를 나타낸 것이다.

도면

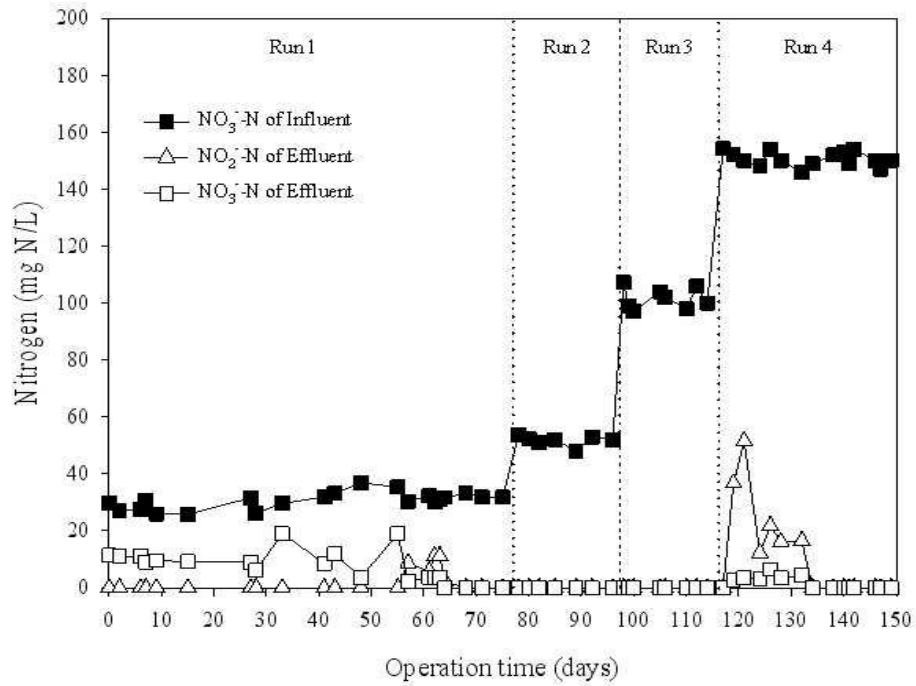
도면1



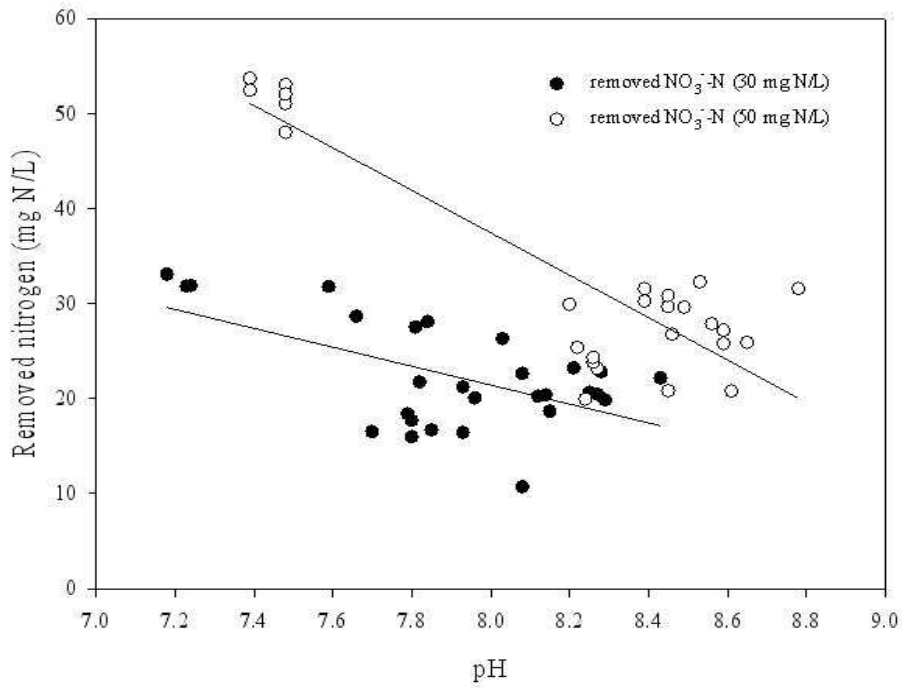
도면2



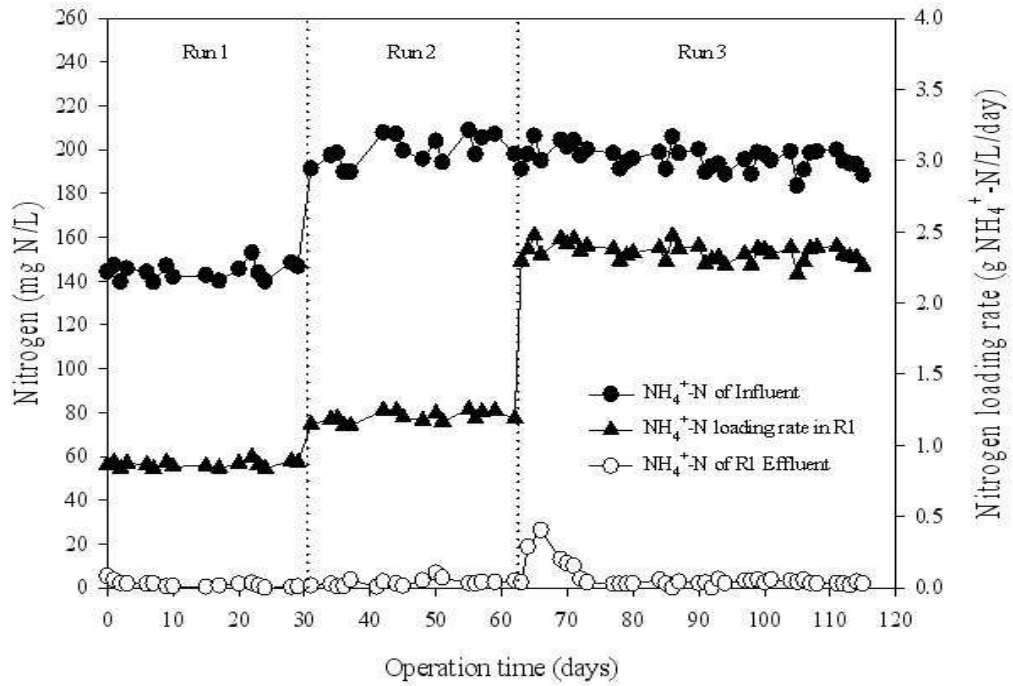
도면3



도면4



도면5





도면6

