

|                                                                                                                         |                                                                                                                                                                       |                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|                                        | (19) 대한민국특허청(KR)<br>(12) 공개특허공보(A)                                                                                                                                    | (11) 공개번호 10-2009-0119402<br>(43) 공개일자 2009년11월19일 |
| (51) Int. Cl.<br><i>C02F 3/34</i> (2006.01)<br>(21) 출원번호 10-2008-0045425<br>(22) 출원일자 2008년05월16일<br>심사청구일자 2008년05월16일 | (71) 출원인<br>인하대학교 산학협력단<br>인천 남구 용현동 253 인하대학교<br>(72) 발명자<br>김창균<br>서울특별시 양천구 목6동 목동1차아파트 116동 907호<br>한지선<br>경기도 용인시 수지구 동천동 현대홈타운 208동 1804호<br>(74) 대리인<br>장한특허법인 |                                                    |

전체 청구항 수 : 총 8 항

#### (54) 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법 및 이의 제거장치

#### (57) 요약

본 발명은 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법 및 이의 생물학적 제거장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로 본 발명의 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법은 생물여과반응기에서 메틸리튬 페트role이필럼 *PM1(Methylibium petroleiphilum PMI)* 또는 아조아르쿠스 종 *EbN1(Azoarcus sp. EbN1)* 중 어느 하나의 미생물을 발현시켜 폐수 중에 함유된 1,4-다이옥산을 생물학적으로 처리한다.

본 발명에 의하면, 생물학적 처리에 의해 폐수에 함유된 1,4-다이옥산을 효과적으로 제거할 수 있다는 장점이 있다.

#### 대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

생물여과반응기에서 메틸리븀 페트로레이필럼 PM1(*Methylibium petroleiphilum PM1*) 또는 아조아르쿠스 중 EbN1(*Azoarcus sp. EbN1*) 중 어느 하나의 미생물을 발현시켜 폐수 중에 함유된 1,4-다이옥산을 생물학적으로 처리하는 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

이산화규소( $\text{SiO}_2$ ) 100중량부에 대하여, 삼산화이철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 20~50중량부, 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 20~50중량부 및 탄소(C) 20~50중량부가 함유된 미세분말을 상기 생물여과반응기에 폐수  $1\text{m}^3$  당  $10\sim 15\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도로 주입하여 상기 미생물을 발현하고 부착 성장시키는 것을 특징으로 하는 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법.

### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

생물학적으로 처리된 상기 1,4-다이옥산의 농도는  $0.5\text{mg}/\text{L}$ 이하인 것을 특징으로 하는 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법.

### 청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 생물여과반응기의 내부 온도는  $30\sim 35^\circ\text{C}$ 로 유지되는 것을 특징으로 하는 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법.

### 청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 생물여과반응기 내의 pH는  $7.0\sim 7.2$ 이고, 용존산소(DO) 농도는  $0.8\sim 1.0\text{mg}/\text{L}$ 인 것을 특징으로 하는 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법.

### 청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

HRT(Hydraulic Retention Time)는 11~12시간이고, SRT(Solids Retention Time)는 19~20시간인 것을 특징으로 하는 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법.

### 청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

F/M비는  $0.23\sim 0.148$ 이고, MLSS(Mixed Liquor Suspended Solids)농도는  $2400\sim 3200\text{mg}/\text{L}$ 이고, 용적부하는  $0.44\sim 0.7\text{kg}/\text{m}^3$ 인 것을 특징으로 하는 미세분말 투입에 의한 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법.

### 청구항 8

본체와;

1,4-다이옥산이 함유된 폐수가 상향류로 주입되도록 상기 본체의 하단에 마련된 유입구와;

메틸리븀 페트로레이필럼 PM1(*Methylibium petroleiphilum PM1*) 또는 아조아르쿠스 중 EbN1(*Azoarcus sp. EbN1*) 중 어느 하나의 미생물이 부착 성장하도록 상기 본체 내부에 유동성으로 충전된 펠타이어칩과;

상기 본체 내의 pH를 조절할 수 있도록 산 또는 알칼리를 공급하는 pH 조절장치와;

상기 본체 내의 온도가 일정하게 유지되도록 제어하는 외부온도설비와;

상기 본체 내의 용존산소 농도를 조절할 수 있도록 공기를 공급하는 산기관과;

상기 본체 내로 이산화규소( $\text{SiO}_2$ ), 삼산화이철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 및 탄소(C)가 함유된 미세분말을 공급하는 미세분말 저류조와;

상기 본체의 내부 온도, 용존산소 및 pH를 측정하여 출력하는 계측기를 구비하는 1,4-다이옥산의 생물학적 제거 장치.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

<1> 본 발명은 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법 및 이의 제거장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 1,4-다이옥산이 함유된 폐수를 생물여과반응기에 주입하여 특정 미생물의 발현에 의하여 1,4-다이옥산을 생물학적으로 처리하는 생물학적 제거방법 및 이의 제거장치에 관한 것이다.

#### 배경 기술

<2> 일반적으로 폐수와 함께 유입되는 1,4-다이옥산은 폐수 중에 함유되어 있는 아세트알데히드(Acetaldehyde), 에탄올(Ethanol), 1,3-다이옥솔란(1,3-Dioxolane), 2-메틸-1,3-다이옥솔란(2-Methyl-1,3-Dioxolane), 2,3-디히드로-1,4-다이옥신(2,3-Dihydro-1,4-Dioxin), 2-에테닐-2-부텐알(2-Ethenyl-2-Butenal) 등의 각종 오염 물질과 혼합되어 존재하므로 COD가 13000-23000mg/l에 이르며, 이에 따라 1,4-다이옥산을 효율적으로 제거하여 처리하는데 어려움이 있었다.

<3> 이러한 고농도 난분해성 COD 유발물질을 함유하는 폐수의 경우 생물여과반응기에 주입하여 미세분말을 일정 농도 범위로 가하는 동시에 기존의 운전 조건 중 pH, 온도, DO 및 HRT 그리고 SRT 등을 일정 범위로 유지시켜 1,4-다이옥산을 효과적으로 처리할 수 있는 특정 미생물을 발현, 성장시켜 1,4-다이옥산을 생물학적으로 제거하는 방법을 이용하였다. 또한, 이 경우 반응기의 용적 부하, F/M비, MLSS 농도 등은 일정 범위로 유지되도록 조절하였다.

<4> 그러나 1,4-다이옥산은 활성탄 흡착이나 공기탈기(air stripping)로 제거되지 않으며, 일반적인 생물학적 처리에 의한 제거방법으로는 처리하기 어려운 오염물질이므로 이에 대한 효과적인 생물학적 처리 제거방법에 대한 개발이 요구되고 있는 실정이다.

<5> 스테판(Stefan)과 볼튼(Bolton) 등은 그들의 선행 연구에서 수용액 상의 1,4-다이옥산은 활성탄에 의한 흡착과 공기탈기에 의하여 효율적으로 제거되지 못하는데, 이러한 원인은 1,4-다이옥산의 높은 용해도(Henry's constant:  $2.8 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ )와 낮은 증기압(30 mmHg at 20°C)에 의한 것으로 보고하고 있다.

<6> 활성탄 입자를 유기 용질이 존재하는 용액에 주입한 후 그 슬러리를 교반 또는 혼합시켜 적당한 접촉이 이루어졌을 때 용질의 흡착이 일어나게 되는데, 그 접촉 시간이 충분할 정도로 유지시켜 주면 용질의 농도는 초기농도  $C_0$ 에서 평형농도인  $C_e$ 로 감소하게 된다. 이러한 평형상태는 1~4시간 내에 발생하게 되는데, 최근에는 AOPs (Advanced Oxidation Processes)를 이용한 호기성 조건에서의 처리에 대한 연구가 계속되고 있다.

<7> 고도 산화의 한 분야인 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  공법은 자외선을 이용한 산화공정으로써 수계에서 발견되는 난분해성 유기 오염물의 제거에 효과적인 것으로 알려져 있다.

<8> 또한, 파랄레스(Parales) 등은 그들의 선행 연구에서 1,4-다이옥산을 제거하기 위한 방법으로 CB 1190이라는 미생물을 이용하였고, 스테판과 볼튼 등은 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 이용하여 1,4-다이옥산을 분해하였다. 또한, 켈리(Kelley) 등은 그들의 선행 연구에서 식물을 이용하여 1,4-다이옥산을 분해하였다.

<9> 그러나 AOP 공정의 경우 처리 효율은 높지만 약품비 및 에너지 비용이 과다 하게 많이 소요되고, 슬러지 발생량도 많아 비경제적이라는 문제점이 있었고, 미생물을 이용한 1,4-다이옥산 제거 실험의 경우 실험실에서 시험관을 이용한 단순한 분해능 실험에 지나지 않아 실용화 또는 실제 폐수처리에 적용하기에는 한계가 있었다.

- <10> 한편, 종래 공개된 특허를 보면 일본특허공개공보 제2001-029966호, 일본특허공개공보 제2001-121163호 및 일본 특허공개공보 제2000-202466호에서는 10ug/L 이하의 저농도 1,4-다이옥산을 분해할 수 있는 처리방법에 대해서 개시하고 있으나, 수백 mg/L에 달하는 폴리에스테르 폐수처리에 적용하기에는 불가능한 기술이라는 문제가 있었다.
- <11> 또한, 일본특허공개공보 제2005-58854호의 경우 1,4-다이옥산이 함유되어 있는 폐수 중 유기물 농도를 생물학적 전처리과정을 통하여 생분해시켜 그 농도를 1,4-다이옥산 농도 대비 1.5 이하로 감소시킨 후 막 분리장치, 2가 철, 오존, 과산화수소수, UV 등을 복합적으로 사용하여 1,4-다이옥산 농도를 절감하는 장치 및 이를 이용한 절감방법을 개시하고 있다.
- <12> 그러나 막 분리장치의 경우 운전 중 막 파울링 및 산화에 의하여 그 교체 주기가 잦고, 막 세정시 세정약품이 과다 소요될 뿐 아니라 빈번한 막 세정에 따른 막 수명의 조기단축이라는 문제점이 있었다. 또한, 이와 같이 다 단계의 복잡한 처리과정을 거치더라도 최종 방류수의 1,4-다이옥산의 농도는 0.1mg/L까지만 처리할 수 있어 효율성이 떨어진다는 문제점도 있었다.
- <13> 또한, 일본특허공개공보 제2005-103401호의 경우 50mg/L 이상의 1,4-다이옥산 함유 폐수를 처리하는 방법 및 이에 의한 폐수 처리장치에 관한 것으로서, 오존 및 UV를 조사하여 1,4-다이옥산의 농도를 0.1mg/L까지 제거할 수 있는 공정이 개시되어 있다. 즉, 2단으로 구성된 1,4-다이옥산 분해장치를 이용하는 것으로서, 1단은 연속식으로 구성하고, 2단은 회분식으로 구성하여 1,4-다이옥산을 처리하도록 설계되어 있으며, 처리 후 농도는 0.1mg/L 까지 제거되는 것으로 개시하고 있다.
- <14> 그러나 UV를 조사하더라도 처리시간이 총 140분이나 소요되기 때문에 140분 이상의 장시간에 걸쳐 2단 처리과정이 수행되는 동안 긴밀한 유지 관리를 하여야 한다는 문제점이 있었다.
- <15> 한편, 한국의 경우 국내등록특허공보 제10-0638424호에 폴리에스테르 폐수 중 함유되어 있는 1,4-다이옥산을 처리하기 위해 매우 다양한 공정의 구성을 통하여 그 제거 방법 및 장치가 개시되어 있다. 즉, 1,4-다이옥산이 50~1000mg/L 농도 범위로 포함된 고농도의 유기성 폐수(COD<sub>Cr</sub> 8000~12000)를 무산소조, 폭기조, 한외여과막, 생물반응조, 역삼투막 등에 의해 일련의 처리를 하고, 펜톤 산화에 의한 최종 처리과정을 거쳐 1,4-다이옥산을 1~60mg/L까지 처리하는 장치 및 방법을 개시하고 있다.
- <16> 그러나 일반적으로 난분해성 유기물질의 분해에는 고도 산화처리가 단독으로 수행되거나 1~2개의 시스템이 복합적으로 구성되어 이용되지만 상기 종래 국내등록특허공보 제10-0638424호의 경우 5개 이상의 처리 공정이 복합적으로 구성되어 있어 초기 투자비 및 운영비가 과다하게 소요되는 단점이 있으며, 처리 효율에 있어서도 최종 방류수 중 1,4-다이옥산의 농도가 1-60mg/L로 매우 높아 환경부에서 추진 중인 법적 허용 기준치인 5mg/L를 훨씬 초과한다는 문제점이 있었다.
- <17> 상술한 바와 같이, 종래의 기술들은 경제성이나 기술적인 측면에서 많은 문제점을 내포하고 있어 기술이 활용되는데 일정한 한계가 있었다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

- <18> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 창출된 것으로서, 1,4-다이옥산을 효과적으로 제거하는 특정 미생물을 발현 및 배양시킴으로써 상기 미생물의 활성을 촉진시켜 1,4-다이옥산을 생물학적으로 처리하는 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법 및 이의 제거장치를 제공하는데 그 목적이 있다.

### 과제 해결수단

- <19> 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법은, 생물여과반응기에서 메틸리봄 페트롤레이필럼 PM1(*Methylibium petroleiphilum* PM1) 또는 아조아르쿠스 중 EbN1(*Azoarcus* sp. *EbN1*) 중 어느 하나의 미생물을 발현시켜 폐수 중에 함유된 1,4-다이옥산을 생물학적으로 처리한다.
- <20> 이산화규소(SiO<sub>2</sub>) 100중량부에 대하여, 삼산화이철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 20~50중량부, 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 20~50중량부 및 탄소(C) 20~50중량부가 함유된 미세분말을 상기 생물여과반응기에 폐수 1m<sup>3</sup> 당 10~15g/m<sup>3</sup>의 농도로 주입하여 상기 미생물을 발현하고 부착 성장시키는 것이 바람직하다.

- <21> 또한, 상기 미세분말은 상기 이산화규소 100중량부에 대하여, 산화마그네슘(MgO) 2~20중량부, 삼산화황(SO<sub>3</sub>) 2~20중량부, 산화칼륨(K<sub>2</sub>O) 2~20중량부, 산화칼슘(CaO) 2~20중량부 및 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>) 2~20중량부를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- <22> 여기서, 생물학적으로 처리된 상기 1,4-다이옥산의 농도는 0.5mg/L이하인 것이 바람직하다.
- <23> 또한, 상기 생물여과반응기의 내부 온도는 30~35℃로 유지되는 것이 바람직하다.
- <24> 또한, 상기 생물여과반응기 내의 pH는 7.0~7.2이고, 용존산소(DO) 농도는 0.8~1.0mg/L인 것이 바람직하다.
- <25> 또한, HRT(Hydraulic Retention Time)는 11~12시간이고, SRT(Solids Retention Time)는 19~20시간인 것이 바람직하다.
- <26> 또한, F/M비는 0.23~0.148이고, MLSS(Mixed Liquor Suspended Solids)농도는 2400~3200mg/L이고, 용적부하는 0.44~0.7kg/m<sup>3</sup>인 것이 바람직하다.
- <27> 뿐만 아니라, 본 발명의 1,4-다이옥산의 생물학적 제거장치는, 본체와; 1,4-다이옥산이 함유된 폐수가 상향류로 주입되도록 상기 본체의 하단에 마련된 유입구와; 메틸리튬 페트role레이필럼 PM1(*Methylibium petroleiphilum* PM1) 또는 아조아르쿠스 중 EbN1(*Azoarcus* sp. *EbN1*) 중 어느 하나의 미생물이 부착 성장하도록 상기 본체 내부에 유동성으로 충전된 페타이어칩과; 상기 본체 내의 pH를 조절할 수 있도록 산 또는 알칼리를 공급하는 pH 조절장치와; 상기 본체 내의 온도가 일정하게 유지되도록 제어하는 외부항온설비와; 상기 본체 내의 용존산소 농도를 조절할 수 있도록 공기를 공급하는 산기관과; 상기 본체 내로 이산화규소(SiO<sub>2</sub>), 삼산화이철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 및 탄소(C)가 함유된 미세분말을 공급하는 미세분말 저류조와; 상기 본체의 내부 온도, 용존산소 및 pH를 측정하여 출력하는 계측기를 구비한다.

## 효 과

- <28> 상술한 바와 같은 본 발명의 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법 및 이의 제거장치에 의하면,
- <29> 종래 생물학적인 처리방법으로 처리하기 어려운 것으로 알려진 1,4-다이옥산을 특정 미생물을 이용한 생물학적 처리에 의해 효과적으로 제거함으로써 합성폐수 내에서 1,4-다이옥산의 농도를 0.5mg/L이하까지 낮출 수 있다.
- <30> 또한, 생물여과반응기에 특정 미세분말을 주입하고, 최적의 조건하에서 상기 특정 미생물을 발현하고 부착 성장 시킴으로써 상기 특정 미생물을 발현시키므로 1,4-다이옥산을 보다 효과적으로 제거할 수 있다.

## 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <31> 이하 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- <32> 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- <33> 이하, 도 1 및 도 2를 참고하여 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 미세분말 투입에 의한 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법 및 이의 제거장치를 설명하도록 한다.
- <34> 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법은 a)폐수 주입단계(S110), b)미세분말 주입단계(S120) 및 c)생물학적 처리단계(S130)를 포함한다.
- <35> 우선, 생물여과반응기에 1,4-다이옥산이 함유된 폐수를 주입한다(S110).
- <36> 여기서, 상기 폐수에는 1,4-다이옥산이 100~200mg/L로 함유되고, 기타 COD<sub>Cr</sub> 오염물질이 10,000 내지 20,000mg/L로 함유될 수 있으며, 상기 기타 COD<sub>Cr</sub> 오염물질은 아세트알데히드(Acetaldehyde), 에탄올(Ethanol), 1,3-다이옥솔란(1,3-Dioxolane), 2-메틸-1,3-다이옥솔란(2-Methyl-1,3-Dioxolane), 2,3-디히드로-1,4-다이옥신

(2,3-Dihydro-1,4-Dioxin), 2-에테닐-2-부텐알(2-Ethenyl-2-Butenal) 등의 COD<sub>Cr</sub> 오염물질을 포함할 수 있다.

- <37> 상기 생물여과반응기로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 1,4-다이옥산의 생물학적 제거장치(100)를 사용할 수 있는데, 도 2를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 1,4-다이옥산의 생물학적 제거장치(100)는 본체(110)와, 유입구(120)와, 페타이어칩(130)과, pH 조절장치(140)와, 외부항온설비(150)와, 산기관(160)과, 미세분말 저류조(170)와, 계측기(180)를 구비한다.
- <38> 즉, 상기 본체(110)의 하단에 마련된 상기 유입구(120)를 통하여 상기 본체(110) 내부에 1,4-다이옥산이 함유된 폐수를 상향류로 주입한다.
- <39> 상기 폐수가 상기 본체(110)의 하단에 마련된 유입구(120)를 통하여 상향류로 공급되기 때문에 페타이어칩(130)에 부착된 미생물에 1,4-다이옥산이 보다 효율적으로 접촉될 수 있다.
- <40> 페타이어칩과 같은 미생물 부착 매체를 사용하는 경우 미생물 농도를 높게 유지할 수 있어 1,4-다이옥산과 미생물의 효율적인 접촉이 이루어진다.
- <41> 상기 페타이어칩(130)은 입경이 2~3mm이고, 밀도가 1.07~1.25g/cm<sup>3</sup>이며, 표면적이 1.79m<sup>2</sup>/g로 이루어진 입자상일 수 있으며, 1,4-다이옥산을 분해하는 특정 미생물이 부착 성장하도록 유도하는 역할을 한다.
- <42> 여기서, 반응기(110)의 내부 온도는 30~35℃로 유지되는 것이 바람직하고, HRT(Hydraulic Retention Time)는 11~12시간이고, SRT(Solids Retention Time)는 19~20시간인 것이 바람직하다.
- <43> 상기 본체(110)의 내부 온도는 상기 외부항온설비(150)에 의해 온도가 일정하게 유지되는데, 상기 본체(110)의 내부 온도가 30~35℃인 경우에 1,4-다이옥산 분해균이 최적으로 성장할 수 있다.
- <44> 또한, 상기 HRT 및 SRT가 상기 수치범위 미만으로 유지되는 경우 성장이 느린 1,4-다이옥산 분해균에 워시-아웃(wash-out)과 같은 문제가 야기될 수 있고, 상기 수치를 초과하여 운전되는 경우 질산화균과 같은 긴 HRT와 SRT를 필요로 하는 미생물이 우점하여 성장하므로 1,4-다이옥산 분해균의 성장에 방해가 될 수 있다는 문제점이 있다.
- <45> 상기 산기관(160)은 일정한 유량으로 공기를 상기 본체(110)의 내부로 유입하여 유동상을 형성하는데, 상기 산기관(160)에 의해 상기 본체(110) 내부가 유동상을 형성하기 때문에 상기 페타이어칩(130)이 상기 본체(110) 내부 곳곳에 충전되어 미생물이 부착 성장할 수 있도록 한다.
- <46> 이어서, 상기 미세분말 저류조(170)를 통하여 이산화규소(SiO<sub>2</sub>), 삼산화이철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 및 탄소(C)가 함유된 미세분말을 상기 1,4-다이옥산이 함유된 폐수 1m<sup>3</sup> 당 10~15g/m<sup>3</sup>의 농도로 상기 본체(110) 내에 주입한다(S120).
- <47> 상기 미세분말은 상술한 바와 같이, 폐수 1m<sup>3</sup> 당 10~15g/m<sup>3</sup>의 농도로 유지되어야 하는데, 상기 농도범위 미만으로 유지되는 경우 미생물의 침전성 및 부착성이 감소하여 처리효율이 낮아지며 상기 농도 범위를 초과하여 운전되는 경우 미세분말이 유출되어 유출수에 탁도를 유발하게 되는 것과 같은 문제점이 있다.
- <48> 상기 미세분말은 상기 본체(110) 내에 충전된 페타이어칩(130) 위에 상기 1,4-다이옥산을 분해하는 특정 미생물이 발현하여 부착 성장할 수 있도록 해주는 역할을 한다.
- <49> 여기서, 상기 특정 미생물은 메틸리븀 페트로레이필럼 PM1(*Methylibium petroleiphilum* PM1) 또는 아조아르쿠스 종 EbN1(*Azoarcus* sp. *EbN1*) 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- <50> 상기 메틸리븀 페트로레이필럼 PM1(*Methylibium petroleiphilum* PM1) 또는 아조아르쿠스 종 EbN1(*Azoarcus* sp. *EbN1*) 중 어느 하나의 미생물은 본체(110) 운전 조건에서 우점종으로 존재하여 미세분말에 부착 성장하면서 1,4-다이옥산을 생물학적으로 제거한다(S130).
- <51> 보다 바람직하게는 상기 메틸리븀 페트로레이필럼 PM1(*Methylibium petroleiphilum* PM1) 미생물을 이용하여 1,4-다이옥산을 제거하는데, 상기 메틸리븀 페트로레이필럼 PM1(*Methylibium petroleiphilum* PM1)은 메디아나막 등에 부착 성장하며, 1,4-다이옥산 등 에테르 계열의 유기물질 제거에 매우 효과적인 미생물이다.
- <52> 따라서 상기 1,4-다이옥산 외에도 유해한 에테르 계열의 유기물질을 함께 분해 제거할 수 있다는 장점이 있다.
- <53> 또한, 상기 본체(110) 내의 운전 시에 pH는 7.0~7.2이고, 용존산소(DO) 농도는 0.8~1.0mg/L을 유지하는 것이 바



람직하다.

- <54> 상기 본체(110)의 일측에 마련된 pH 조절장치(140)에 의해 상기 본체(110) 내로 산 또는 알칼리를 공급함으로써 상기 본체(110) 내의 pH를 조절할 수 있다.
- <55> 여기서, 상기 pH가 7.0~7.2를 벗어나는 경우 1,4-다이옥산 분해균의 최적 성장 pH를 벗어나 1,4-다이옥산 제거율이 낮아지는 것과 같은 문제점이 있다.
- <56> 또한, 상기 산기관(160)에서 상기 본체(110) 내부로 공급되는 공기에 의해 용존산소(DO) 농도가 조절되는데, 상기 용존산소 농도가 0.8~1.0mg/L를 초과하는 경우 호기성 종속영양세균이 우점하여 생장하므로 1,4-다이옥산 균에 저해를 일으킨다는 문제가 야기될 수 있으며, 상기 용존산소 농도 미만으로 조절되는 경우 1,4-다이옥산의 생물학적 산화에 필요한 산소의 부족과 같은 문제점이 야기될 수 있다.
- <57> 아울러, 상기 계측부(180)는 본체(110) 내부의 pH, 용존산소 농도 및 온도가 상기 운전 조건에 맞게 유지되는지를 실시간으로 모니터링할 수 있도록 구비되어 상기 미생물의 활성이 잘 이루어지도록 조절할 수 있도록 해준다.
- <58> 하기 실시예 1 및 표 1에는 본 발명의 일 실시예에 따른 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법 및 이의 제거장치에 의해 1,4-다이옥산을 제거하는 과정 및 이에 따른 결과를 나타내었다.

## 표 1

<59>

| 유입수 (mg/L) | 처리수(mg/L) |
|------------|-----------|
| 135        | 0.48      |
| 141        | 0.45      |
| 148        | 0.48      |
| 146        | 0.47      |
| 150        | 0.49      |

<60>

## 실시예 1

<61>

1,4-다이옥산이 함유된 중합폐수를 1차적으로 혐기성 처리 후 본 발명의 일 실시예에 따른 1,4-다이옥산의 생물학적 제거장치(100)에 유입하여 본 발명의 일 실시예에 따른 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법에 따라 pH 7.0~7.2, 용존산소 농도 0.8~1.0mg/L 및 내부 온도 30℃를 일정하게 유지하면서 이산화규소(SiO<sub>2</sub>), 삼산화이철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 및 탄소(C)가 3:1:1:1로 함유된 미세분말이 본체(110) 내에서 10~15g/m<sup>3</sup>의 농도로 유지되도록 주입하였다.

<62>

본 발명의 일 실시예에 따른 1,4-다이옥산의 생물학적 제거장치(100)로 사용된 생물여과반응기의 용적은 500m<sup>3</sup>이며, 상기 1,4-다이옥산의 생물학적 제거장치(100)에 유입되는 1,4-다이옥산의 농도는 100~150mg/L이며, HRT는 11~12시간, SRT는 19~20시간으로 체류한 후 방류되는 처리수의 1,4-다이옥산 농도를 측정하였다.

<63>

상기 방류되는 처리수의 1,4-다이옥산 농도는 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 모두 0.5ppm이하로 나타나 99% 이상의 높은 처리효율을 보였다. 이때, F/M비는 0.23~0.148, MLSS농도는 2400~3200mg/L, 용적부하는 0.7~0.44kg/m<sup>3</sup>로 유지되었다.

<64>

이하, 상기 실시예 1의 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법의 우수한 효과를 비교 설명하기 위하여 종래 일반적인 생물여과반응기에서 1,4-다이옥산을 제거한 공정 및 그 결과를 하기 비교예 1 및 표 2에 나타내었다.

## 표 2

<65>

| 유입수(mg/l) | 1차 처리수 (mg/L) | 2차 처리수 (mg/L) |
|-----------|---------------|---------------|
| 150       | 57            | 32            |
| 149       | 58            | 30            |
| 146       | 55            | 28            |
| 148       | 56            | 31            |
| 150       | 56            | 30            |

<66>                      비 교 예 1

**<67>** 본 생물여과반응기의 경우 전형적인 생물여과반응기 공정으로서 140~150 mg/L 농도의 1,4-다이옥산이 함유된 폐수를 2단의 생물여과반응기에 의해 단계적으로 생물학적 처리한 것이다.

**<68>**      상기 반응기의 용적은  $600\text{ m}^3$  이며, SRT의 경우 1단은 14일이고, 2단의 경우 6일이었고, HRT의 경우 1단은 2일이고, 2단 0.8일로 운전하고, MLSS 농도의 경우 1단은  $4000\text{mg/L}$ , 2단은  $3500\text{mg/L}$ 로 운전하였다.

<69> 이와 같은 운전조건에서 1단의 생물여과반응기 처리 후 1,4-다이옥산의 방류수 농도는 58 mg/l, 연속적으로 2단의 생물여과반응기 처리 후 방류수 중 1,4-다이옥산의 농도는 30 mg/l로 배출되었고, 실시예 1과 같은 미생물의 발현은 확인되지 않았다.

<70> 즉, 실시예 1에 의한 1,4-다이옥산의 생물학적 제거방법이 비교예 1과 같은 일반적인 생물여과반응기에 의한 생물학적 제거방법 및 이의 제거장치에 의하여 1,4-다이옥산을 제거하는 경우에 비하여 현저하게 우수한 효과를 나타낸다는 사실을 확인할 수 있다.

<71> 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

## 도면의 간단한 설명

<72> 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 1,4-다이옥산의 생물학적 제거장치에 의한 제거방법을 나타낸 블록흐름도이고,

<73> 도 2는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 1,4-다이옥산의 생물학적 제거장치를 나타낸 개략도이다.

<74> <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

<75> 100 : 생물학적 제거장치

<76>      110 : 본체                          120 : 유입구

<77>            130 : 페타이어칩                                 140 : pH 조절장치

<78>      150 : 외부향온설비                      160 : 산기관

<79>      170 : 미세분말 저류조                      180 : 계측기

도면

도면1





도면2

