

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0077449
(43) 공개일자 2024년05월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C12N 11/14 (2020.01) C01G 49/08 (2024.01)
C12N 1/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C12N 11/14 (2013.01)
C01G 49/08 (2024.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0164815
(22) 출원일자 2023년11월23일
심사청구일자 2023년11월23일
- (30) 우선권주장
1020220159568 2022년11월24일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
- (72) 발명자
최영균
세종특별자치시 보람로 96, 2004동 1301호 (도담동, 도람마을20단지)
- (74) 대리인
한상수

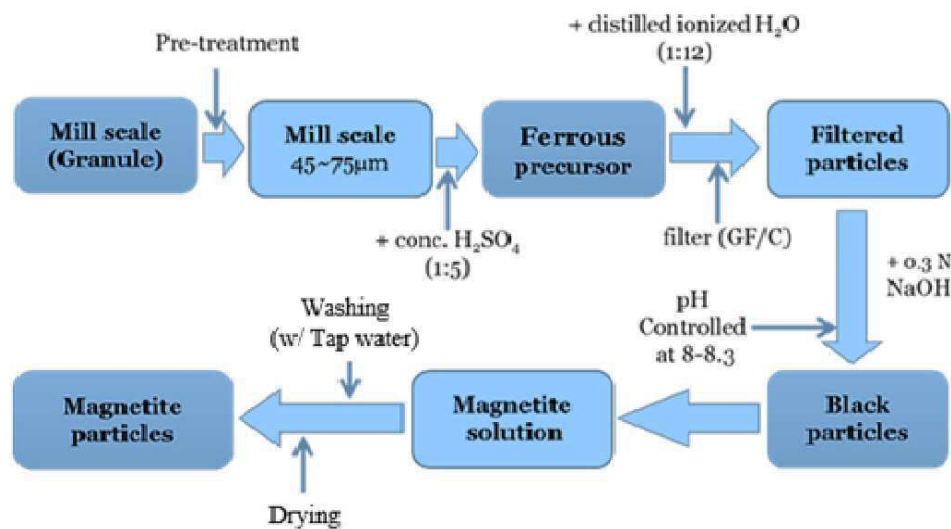
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 산화철 입자가 부착된 아나목스 미생물 그래놀 제조방법 및 이로부터 제조된 아나목스 미생물 그래놀

(57) 요약

본 발명은 역공침법으로 제조된 산화철 입자를 내부캐리어로 하여 제조되는 미생물 그래놀의 생성 시간을 단축하고, 미생물 활성을 유지하여 안정적이고 높은 오염물질 제거 성능을 얻을 수 있는 산화철 입자가 부착된 아나목스 미생물 그래놀 제조방법 및 이로부터 제조된 아나목스 미생물 그래놀을 제공함에 있다. 이를 위한 본 발명은 산화철 입자를 제조하는 산화철 입자 제조단계; 및 제조된 산화철 입자를 미생물 그래놀이 체류하는 반응조에 첨가하여, 산화철 입자를 내부캐리어로 하는 미생물 그래놀의 과립을 유도하는 미생물 그래놀 과립단계를 포함한다. 이때 산화철 입자 제조단계는 밀 스케일을 용해시켜 획득된 철 전구체에 수산화나트륨 벌크용액을 역으로 첨가하는 역공침법을 통하여 산화철 입자를 제조한다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류
C12N 1/20 (2021.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711194512
과제번호	00208398
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	마그네타이트-아나목스 미생물 복합체의 재과립 과정을 통한 그래놀 생성 수율 향상
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2026.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

산화철 입자를 제조하는 산화철 입자 제조단계; 및

제조된 상기 산화철 입자를 미생물 그레놀(Granule)이 체류하는 반응조에 첨가하여, 상기 산화철 입자를 내부캐리어로 하는 미생물 그레놀의 과립(Granulation)을 유도하는 미생물 그레놀 과립단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화철 입자가 부착된 아나목스 미생물 그레놀 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화철 입자 제조단계는,

밀 스케일(Mill Scale)을 용해시켜 획득된 철 전구체(Ferrous Precursor)에 수산화나트륨 벌크용액(NaOH Bulk Solution)을 역으로 첨가하는 역공침법(Reverse Co-precipitation Process)을 통하여 상기 산화철 입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 산화철 입자가 부착된 아나목스 미생물 그레놀 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 밀 스케일은, Fe 및 O를 포함하고,

상기 Fe 및 상기 O의 합한 총중량은 상기 밀 스케일의 총중량 대비 90중량%를 초과하는 것을 특징으로 산화철 입자가 부착된 아나목스 미생물 그레놀 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 밀 스케일은, 60중량%의 FeO와, 25중량%의 Fe₂O₃와, 8중량%의 Fe₃O₄, 7중량%의 Si를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화철 입자가 부착된 아나목스 미생물 그레놀 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 산화철 입자가 부착된 아나목스 미생물 그레놀 제조방법에 의해 제조된 아나목스 미생물 그레놀.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 아나목스 미생물 그레놀 제조방법 및 이로부터 제조된 아나목스 미생물에 관한 것으로, 상세하게는 산화철 입자를 내부캐리어로 하여 제조되는 미생물 그레놀의 생성 시간을 단축하고, 미생물 활성을 유지하여 안정적이고 높은 오염물질 제거 성능을 얻을 수 있는 산화철 입자가 부착된 아나목스 미생물 그레놀 제조방법 및 이로부터 제조된 아나목스 미생물 그레놀에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

비소는 다양한 화합물 및 메탈로이드의 형태로 환경에 널리 분포되어 있는 중금속이다. 특히, 지하수에 포함된 비소 화합물의 제어는 세계적으로 중요한 이슈가 되고 있는데, 이는 비소가 피부암 유발과 같이 인체에 치명적인 독성을 갖고 있기 때문이다. 아시아와 아프리카 지역의 지하수에서 비소의 농도가 특히 높게 나타나고 있으며, 일부 지역에서는 1000ppb를 초과하여 검출되는 경우도 있다.

- [0003] 비소를 제거하기 위한 방법으로는 응집, 여과-침전, 흡착, 이온교환, 막분리 등의 방법이 알려져 있으나, 경제성, 현장 적용성, 유지관리의 용이성 등의 측면에서 판단해볼 때, 흡착이 가장 효율적인 방법이라는 데에는 아직까지 특별한 이견이 없다.
- [0004] 그러나, 현재까지 비소 오염 지역에 적용된 대부분의 흡착제들은 고가의 제조 비용 등으로 인해 시범 적용에 머물러 있는 경우가 대부분이고, 상용화나 대규모 확대 적용에는 뚜렷한 한계를 나타내고 있는 실정이다.
- [0005] 이러한 한계를 극복하기 위하여 비소 제거 공정 설계나 운전의 경험적인 변형에 의존해 왔으나, 최근 들어서는 미생물 군집(Microbial Community) 수준에 대한 이해 필요성이 대두되고 있다. 생물학적 공정이 관련 미생물들의 조화된 활성에 의존함을 고려하면 미생물 군집 조성이 비소 제거 공정 성능에 중요한 영향을 미칠 것이라고 예견된다.
- [0006] 한편, 미생물 그레놀(Granule)은 높은 바이오매스 밀도, 작은 설치 공간, 화학 물질 및 산소 노출에 대한 높은 내성, 새로운 반응기에 대한 빠른 적응 등의 특성을 가지기 때문에 플랑크톤(Planktonic)이나 미생물막(Biofilm) 형태에 비해 많은 이점을 가진다.
- [0007] 일반적인 미생물 그레놀의 형성은 미생물의 성장 속도 및 환경 조건 변화에 따라 긴 시간을 소비하게 되어 제조 공정의 시작 기간을 지연시키게 된다. 즉, 미생물 그레놀의 생성 시간이 길어지고, 미생물 활성을 안정적으로 유지할 수 없어 비소 제거와 같은 오염 물질의 높은 제거 성능이 보장될 수 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제1890721호 (2018.08.22. 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 과제는 산화철 입자를 내부캐리어로 하여 제조되는 미생물 그레놀(Granule)의 생성 시간을 단축하고, 미생물 활성을 유지하여 안정적이고 높은 오염물질 제거 성능을 얻을 수 있는 산화철 입자가 부착된 아나목스 미생물 그레놀 제조방법 및 이로부터 제조된 아나목스 미생물 그레놀을 제공함에 있다.
- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상술한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 산화철 입자가 부착된 아나목스 미생물 그레놀 제조방법은 산화철 입자를 제조하는 산화철 입자 제조단계; 및 제조된 상기 산화철 입자를 미생물 그레놀이 체류하는 반응조에 첨가하여, 상기 산화철 입자를 내부캐리어로 하는 미생물 그레놀의 과립(Granulation)을 유도하는 미생물 그레놀 과립단계를 포함한다.
- [0012] 이때, 상기 산화철 입자 제조단계는 밀 스케일(Mill Scale)을 용해시켜 획득된 철 전구체(Ferrous Precursor)에 수산화나트륨 벌크용액(NaOH Bulk Solution)을 역으로 첨가하는 역공침법(Reverse Co-precipitation)을 통하여 상기 산화철 입자를 제조한다.
- [0013] 또한, 상기 밀 스케일은, Fe 및 O를 포함할 수 있고, 이 경우 상기 Fe 및 상기 O의 합한 총중량은 상기 밀 스케일의 총중량 대비 90중량%를 초과할 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 밀 스케일은, 60중량%의 FeO와, 25중량%의 Fe₂O₃와, 8중량%의 Fe₃O₄, 7중량%의 Si를 포함할 수 있다.
- [0015] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 아나목스 미생물 그레놀은 전술한 산화철 입자가 부착된 아나목스 미생물 그레

를 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따르면, 마그네타이트와 같은 산화철 입자를 제조하는 원료로 제철 부산물인 밀 스케일(Mill Scale)을 이용하므로, 이는 원료 물질 자체가 제철 산업에서 풍부하게 발생할 뿐만 아니라 주요 구성 성분이 산화철이라 마그네타이트를 제작하기 위한 유리한 조건을 가진다. 그에 따라 제조 공정의 비용을 크게 절감할 수 있는 이점이 있다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 역공침법(Reverse Co-precipitation Process)을 통해 산화철 입자를 제조하므로, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 또는 FeOOH 등의 물질이 함께 생성되어 비소 흡착 모듈의 운전시 시간이 경과함에 따라 적수 발생 등의 문제를 예방할 수 있고, 장기적으로 안정적인 흡착 성능이 보장될 수 있는 이점이 있다.
- [0018] 본 발명에 따르면, 밀 스케일의 간단한 산처리 및 염기를 이용한 역공침법을 이용하여 마그네타이트를 제조하면, Fe 및 O의 함량이 90% 이상인 마그네타이트 입자 생산이 가능한 것이 확인되었다.
- [0019] 본 발명에 따르면, 컬럼 및 플러그 흐름 반응기 모듈을 이용한 실험 결과, 본 발명에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트는 9mgAs/g 이상의 As(V) 흡착 용량을 가지는 것이 확인되었고, 적절한 컬럼 반응기 설계를 통해 1년 이상(16000BV)의 운전에서도 처리수의 As(V) 농도를 $10\mu\text{g/L}$ 이하로 유지할 수 있을 정도로 안정적인 운전이 가능한 것이 확인되었다.
- [0020] 본 발명에 따르면, 역공침법으로 제조된 흡착소재(마그네타이트)가 안정적으로 적용될 경우, 소재 1kg당 약 10 m³의 As(V) 오염 지하수를 안정적으로 처리할 수 있는 것이 확인되었다.
- [0021] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 정공침법을 이용하여 산화철 입자인 마그네타이트를 제조하는 과정을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2는 정공침법으로 제조된 마그네타이트의 물리 화학적 특성을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 정공침법으로 제조된 마그네타이트의 입도 분포를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 정공침 시 수산화나트륨 투여량(NaOH Dosage Rate)이 페라이트(Ferrite) 입자의 입도 분포에 미치는 영향을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 정공침법으로 제조된 마그네타이트의 비소 흡착 특성을 나타낸 도면이다.
- 도 6은 정공침법을 이용한 마그네타이트 제조 원리와 본 발명의 실시예에 따른 역공침법을 이용한 마그네타이트 제조 원리를 비교하여 나타낸 도면이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 역공침법을 이용하여 마그네타이트를 제조하는 과정을 나타낸 블록 흐름도이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 역공침법을 이용하여 마그네타이트를 제조하는 과정을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 역공침법으로부터 제조된 마그네타이트와 정공침법으로부터 제조된 마그네타이트의 FTIR Spectra를 비교하여 나타낸 도면이다.
- 도 10은 수중 비소 제거 실험을 위하여 본 발명의 실시예에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트를 이용한 컬럼(Column) 및 플러그 흐름(Plug-Flow) 반응기(Reactor) 모듈을 나타낸 예시도이다.
- 도 11은 수중 비소 제거 실험 시 본 발명의 실시예에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트의 PZC 및 pH가 비소 흡착에 미치는 영향을 나타낸 도면이다.
- 도 12는 수중 비소 제거 실험 시 본 발명의 실시예에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트의 흡 탈착 용량(Adsorption Desorption Capacity)과 흡착 주기 및 재생(Cycle of Adsorption & Regeneration) 간의 관계를 나타낸 도면이다.

도 13은 수중 비소 제거 실험 시 본 발명의 실시예에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트의 양성 속성(Amphoteric Property)을 설명하기 위한 도면이다.

도 14는 수중 비소 제거 성능 평가를 위하여 본 발명의 실시예에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트를 이용한 컬럼(Column) 및 플러그 흐름(Plug-Flow) 반응기(Reactor) 모듈의 성능 평가 결과를 나타낸 도면이다.

도 15는 일반적으로 생성되는 미생물 그레놀의 시간별 입도 변화와, 본 발명의 실시예에 따른 마그네타이트를 내부캐리어로 사용한 경우 미생물 그레놀의 시간별 입도 변화를 비교하여 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하 상술한 해결하고자 하는 과제가 구체적으로 실현될 수 있는 본 발명의 바람직한 실시예들이 첨부된 도면을 참조하여 설명된다. 본 실시예들을 설명함에 있어서, 동일 구성에 대해서는 동일 명칭 및 동일 부호가 사용될 수 있으며 이에 따른 부가적인 설명은 생략될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 실시예에 따른 산화철 입자가 부착된 아나목스 미생물 그레놀 제조방법은 산화철 입자 제조단계 및 미생물 그레놀 과립단계를 포함한다.
- [0025] 산화철 입자 제조단계는 마그네타이트(Magnetite, 자철석, Fe_3O_4)와 같은 산화철 입자를 제조하는 단계일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 실시예에 따른 산화철 입자 제조단계는 제철 산업 분야에서 발생하는 밀 스케일(Mill Scale)을 활용하고, 상기 밀 스케일을 용해시켜 철 전구체(Ferrous Precursor)를 획득하고, 획득된 철 전구체에 수산화나트륨 벌크용액(NaOH Bulk Solution)을 역으로 첨가하는 역공침법(Reverse Co-precipitation Process)을 통하여 산화철 입자를 제조할 수 있다.
- [0027] 이때, 사용되는 밀 스케일은 Fe 및 O를 포함할 수 있는데, Fe 및 O의 합한 총중량은 밀 스케일의 총중량 대비 90중량%를 초과할 수 있다. 밀 스케일은 60중량%의 FeO 와, 25중량%의 Fe_2O_3 와, 8중량%의 Fe_3O_4 , 7중량%의 Si를 포함할 수 있다.
- [0028] 미생물 그레놀 과립단계는 산화철 입자 제조단계에서 제조된 산화철 입자를 미생물 그레놀이 체류하는 반응조에 첨가하여 산화철 입자를 내부캐리어로 하는 미생물 그레놀의 과립(Granulation)을 유도하는 단계일 수 있다.
- [0029] 내부캐리어로 마그네타이트와 같은 산화철 입자를 사용하면 미생물 그레놀의 형성 시간을 크게 단축시킬 수 있고, 사상균이 적고 밀도 높은 과립을 형성할 수 있다. 그리고, 내부캐리어로 사용된 산화철 입자는 미생물 그레놀을 해체시키거나 응집을 방해하지 않을 수 있다. 또한, 비중이 높은 산화철 입자를 내부캐리어로 사용하면 미생물 그레놀의 침강성을 향상시켜 유실을 방지할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 실시예에서는 제철 폐기물인 밀 스케일의 전처리 조건 및 철 전구체의 생성 조건과, 밀 스케일의 가용화(Solubilization) 및 역침공법 조건, 및 미생물 그레놀 내부캐리어로서 마그네타이트인 산화철 입자의 물리, 화학적 특성을 제안한다.
- [0031] 또한, 본 발명의 실시예에서는 산화철 입자로서 마그네타이트가 아나목스 미생물 그레놀의 특성 및 미생물 활성화도에 미치는 영향을 파악하고, 마그네타이트를 포함한 아나목스 미생물 그레놀의 크기 분포 및 용액 중에서의 거동을 파악한다. 그리고, 아나목스 미생물 그레놀의 SAA를 평가하고, 마그네타이트와 아나목스 미생물 그레놀의 AHLs(Acylhomoserine Lactones) 상관성을 규명한다.
- [0032] 또한, 본 발명의 실시예에서는 마그네타이트를 포함한 아나목스 미생물 그레놀을 적용한 실험용 반응기 모듈의 질소 제거 특성을 규명하고, MagG-AMX를 적용한 2L 용량의 UASB 저에너지 질소 제거 반응기를 운영하여 MagG-AMX 반응기 모듈의 마그네타이트 첨가량이 SAA 및 질소 제거율에 미치는 영향을 파악하고, Control(대조군)과 MagG-AMX 반응기 모듈의 미생물 군집 특성을 모니터링하여, 마그네타이트와 같은 산화철 입자를 내부캐리어로 하는 아나목스 미생물 그레놀의 성능을 규명한다.
- [0033] <산화철 입자(마그네타이트)가 아나목스 미생물 그레놀의 특성 및 미생물 활성화도에 미치는 영향 파악>
- [0034] 무기성 첨가제 없이 자연 발생되는 아나목스 미생물 그레놀은 은 미생물의 EPS(Extra-cellular Polymeric Substances)와 사상균(Filamentous Bacteria)가 중요한 지지체 역할을 한다. 일반적으로 아나목스 미생물 그레놀 내부에서는 질소 제거에 따라 N_2 gas가 생성되고, 이는 그레놀 외부의 슬라임(Slime) 층에 막혀 쉽게 배출되지 못하고 축적된다. 따라서, 그레놀은 시간이 경과함에 따라 높아진 내부 압력에 의해 파괴되기가 매우 쉽고,

내부에 축적된 가스로 인하여 그레놀의 비중이 전반적으로 감소하여 반응조에서 쉽게 부상하는 현상이 발생한다. 그리고, 부상된 그레놀의 상부에서 빈영양(Oligotrophic) 상태가 되기 쉽기 때문에 활동(activity)을 꾸준히 유지하는 것이 거의 불가능하다.

[0035] 반면, 산화철 입자(마그네타이트)를 첨가하여 생성된 MagG 그레놀의 경우에는 마그네타이트가 가지는 다공성 특성 및 높은 비중(5~5.5)으로 인해 기존의 아나목스 그레놀이 가지는 단점을 모두 극복할 수 있고, 마그네타이트가 가지는 화학적 특성에 따라 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 를 지속적으로 공급하여 Anammoxosome의 활성화에 매우 유리하게 작용할 수 있다. 따라서, 마그네타이트를 첨가한 아나목스 미생물 그레놀의 특정 활동(Specific Activity)과, 크기(Size) 변화와, 미생물의 군집 변화 등을 규명하여 마그네타이트가 싱글 스테이지 아나목스(Single-stage Anammox) 운영에 매우 효과적인 내부캐리어이자 코어 시드(Core Seed)일 수 있다.

[0036] <산화철 입자(마그네타이트)를 포함한 아나목스 미생물 그레놀을 적용한 반응기 모듈의 질소 제거 특성 규명>

[0037] MagG-AMX를 적용한 1L 용량의 UASB 타입 저에너지 질소 제거 반응기 모듈 운영을 통해 MagG-AMX의 마그네타이트 첨가량 변화가 SAA 및 질소 제거율에 미치는 영향을 평가하고, SSLE(Specific Sludge Load Equivalent, mg-magnetite/gTSS)의 변화(0~50.0)가 SAA 및 질소 제거율에 미치는 영향을 파악한다. 또한, 대조군과 더불어 마그네타이트가 코어 시드(Core Seed)로 첨가된 MagG-AMX 반응기 모듈의 미생물 군집 변화를 high throughput sequencing 기법을 통해 파악하여 마그네타이트가 적용된 아나목스 미생물 그레놀의 질소 제거 성능을 규명한다.

[0038] <기대 효과>

[0039] 본 발명에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트를 내부캐리어로 활용한 아나목스 미생물 그레놀 제조 방법은 다음과 같은 효과가 기대된다.

[0040] 우선 본 발명은 싱글 스테이지 아나목스(Single-stage Anammox) 운영의 새로운 가이드라인을 마련할 수 있다. 즉, 마그네타이트는 뛰어난 광촉매 효과를 나타내는 물질로서 유기오염물질 분해나 독성물질 감소에 활용되어 왔고, 생체적합성, 화학적 안정성 등으로 인해 바이오 의학(Biomedical Science)이나 바이오매스 고정화(Biomass Immobilization)에 널리 활용되고 있다. 그러나, 마그네타이트의 가격 부담으로 인해 아직까지 미생물을 이용한 수처리에 접목된 사례는 없다. 그리고, 밀 스케일로부터 제조된 마그네타이트를 아나목스 미생물 그레놀 보조제로 활용하여 성공적인 성과를 거둘 수 있다면, 현재 두 스테이지 아나목스(Two-stage Anammox) 시스템이 성공적으로 보급되고 싱글 스테이지 아나목스(Single-stage Anammox)에 대한 개발 수요가 급증하고 있기 때문에, 많은 연구자들로 하여금 충분한 관심을 주목시킬 수 있을 것이며, 관련 엔지니어링 분야에 대한 파급력도 매우 높을 것으로 전망된다.

[0041] 또한, 본 발명은 원료 재생(Resource Recovery) 측면에서 밀 스케일의 활용 효과가 크다. 즉, 밀 스케일은 현재 폐기물로 처리되거나 제철 산업에서 재활용되는 실정인데, 후술하여 상세히 설명하겠지만 밀 스케일의 역공침법에 의해 마그네타이트를 생산하는 것은 연구 개발적인 측면에서도 매우 중요하지만 엔지니어링 측면에서도 폐기물을 고부가가치 제품으로 재활용한다는 측면에서 중요한 의미를 가진다.

[0042] 또한, 본 발명은 안정적인 오염 물질 제거 성능이 필요한 공정에 적용 시, 미생물 그레놀로 운전하면 외부 저해 요소에 상대적으로 저항할 수 있기 때문에, 빠른 그레놀 생성으로 빠르게 안정적인 제거 성능에 도달할 수 있고, 성장이 느린 미생물의 빠른 그레놀 생성이 가능하기 때문에 미생물 성장속도가 느려서 바이오매스 유실 문제가 발생할 수 있는 반응기에 그레놀 생성을 통한 미생물 고정 방법으로 응용이 가능하다.

[0043] 또한, 본 발명은 미생물 그레놀을 형성시켜 저장해 둘 경우, 운전 중인 반응기에 충격 부하가 심할 때 추가적으로 그레놀을 빠르게 투입할 수 있고, 성장 속도가 느린 미생물 종들은 필수 미량 원소인 철을 포함한 마그네타이트를 내부캐리어로 빠른 그레놀 형성을 기대할 수 있다. 그리고, 마그네타이트의 높은 비중으로 인해 내부캐리어로 사용할 경우 미생물 그레놀의 비중이 높아져 유실을 효과적으로 방지할 수 있다.

[0044] 또한, 기존에 그레놀 생성을 위해 사용되는 PVA-SA gel 고정 방법은 별도의 미생물 고정을 필요로 하는 불편함이 있는데 반해, 본 발명은 반응기에 마그네타이트를 투입한 후 미생물 그레놀 과정은 자연적으로 발생하게 함으로서 그레놀 생성을 위한 추가적인 공정이 소요되지 않는 효과가 있다. 그리고, PVC 담체는 미생물이 부착하는 역할만 하고, 본 발명은 내부캐리어로 사용되는 마그네타이트가 미생물에서 필수적인 미량 원소인 철 성분을 천천히 용해시키므로 안정적인 철 저장소로 사용될 수도 있다.

[0045] 또한, 기존의 자연적인 그레놀 생성은 미생물 중에 따라 그 기간이 상이하고, 그레놀 생성 과정에서 미생물 유

실을 막기 어려운데, 오염 물질 제거는 반응기 내 미생물 보유량이 적절하게 유지될 때 좋은 성능을 나타내기 때문에, 본 발명은 빠른 미생물 그레놀 형성을 통해 원하는 제거 성능에 쉽게 도달할 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명은 미생물 그레놀이 부착할 수 있는 표면을 제공하여 빠른 응집을 돕고, 미생물 그레놀이 우세한 반응기를 만들어 오염 물질 부하에도 안정적으로 대응할 수 있는 효과가 있다.

[0047] 또한, 본 발명은 비중이 높은 마그네타이트를 내부캐리어로 이용하기 때문에 그레놀 형성과정 및 형성 이후에도 미생물 그레놀의 비중을 높여 침강성을 좋게 할 수 있다.

[0048] 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 산화철 입자(마그네타이트) 제조단계에 대해 보충 설명한다.

[0049] 본 실시예에 따른 산화철 입자 제조단계는 제철 산업 분야에서 발생하는 밀 스케일(Mill Scale)을 활용하고, 상기 밀 스케일을 용해시켜 철 전구체(Ferrous Precursor)를 획득하고, 획득된 철 전구체에 수산화나트륨 벌크용액(NaOH Bulk Solution)을 역으로 첨가하는 역공침법(Reverse Co-precipitation Process)을 통하여 산화철 입자를 제조하는 데에 특징이 있다.

[0050] 여기서, 기존의 정공침법(Forward Co-precipitation Process)과 본 실시예에 따른 역공침법(Reverse Co-precipitation Process)을 대비하면 다음과 같다.

[0051] <정공침법(Forward Co-precipitation Process)에 의한 산화철 입자 제조>

[0052] 도 1은 정공침법을 이용하여 밀 스케일로부터 산화철 입자인 마그네타이트를 제조하는 과정을 개략적으로 나타낸 도면이고, 도 2는 정공침법으로 제조된 마그네타이트의 물리 화학적 특성을 나타낸 도면이며, 도 3은 정공침법으로 제조된 마그네타이트의 입도 분포를 나타낸 도면이고, 도 4는 정공침 시 수산화나트륨 투여량(NaOH Dosage Rate)이 페라이트(Ferrite) 입자의 입도 분포에 미치는 영향을 나타낸 도면이며, 도 5는 정공침법으로 제조된 마그네타이트의 비소 흡착 특성을 나타낸 도면이다.

[0053] 정공침법은 공침전을 유도하는 방법으로, 제철 산업 분야에서 발생한 밀 스케일에 대해 전처리 및 입도 선별 공정을 거치고, 용해된 철 전구체를 생성하며, 생성된 철 전구체를 pH>12인 수산화나트륨 벌크용액에 투입하여 산화철 입자인 마그네타이트를 제조한다. 이러한 정공침 시 수산화나트륨(NaOH)의 첨가 속도(10~1,000ml/min)의 변화에 따라 입도(3~300 μ m)가 조절될 수 있다.

[0054] 그러나, 정공침법을 사용하면 마그네타이트 결정질 내부에 다량의 OH⁻가 침투하게 되면서 화학적으로 불안정한 갈색의 Fe₂O₃나 FeOOH가 상당히 많이 생성된다. Fe₂O₃나 FeOOH들은 상대적으로 빠른 산화 속도로 인해 아나톡스 미생물의 과립 활성(Granulation)에 단기적으로는 효과적일지 모르나 장기적인 효과는 저하되는 문제가 있다. 예컨대, 비소 흡착 모듈의 운전 시 시간이 경과함에 따라 적수 발생 등의 문제가 발생된다.

[0055] 반면, 이하에서 설명되는 역공침법은 철 전구체에 수산화나트륨(NaOH)을 역으로 첨가하는 방법으로, OH⁻가 마그네타이트와 같은 산화철 입자 결정질 내부에 침투하는 것을 최소화 할 수 있다.

[0056] <역공침법(Reverse Co-precipitation Process)에 의한 산화철 입자 제조>

[0057] 도 6은 정공침법을 이용한 마그네타이트 제조 원리와 본 발명의 실시예에 따른 역공침법을 이용한 마그네타이트 제조 원리를 비교하여 나타낸 도면이고, 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 역공침법을 이용하여 마그네타이트를 제조하는 과정을 나타낸 블록 예시도이며, 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 역공침법을 이용하여 마그네타이트를 제조하는 과정을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0058] 여기서, 밀 스케일은 45~75 μ m이고, 70~80도에서 24시간 숙성하였고, 블랙 페라이트(Black Ferrite) 입자 생성 및 건조 과정을 거쳤다.

[0059] 앞서 설명한 바와 같이, 흡착소재(마그네타이트) 제조 초기에는 정공침법을 이용하여 마그네타이트를 제조하였으나, 이 경우 Fe(OH)₃ 또는 FeOOH 등과 같은 물질이 함께 생성되어 이는 비소 흡착 반응 모듈의 운전 시 시간이 경과함에 따라 적수 발생 등의 문제가 발생되었고, 반면에 역공침법을 통해 마그네타이트를 제조하면 정공침법에서 발생하였던 문제를 해결할 수 있다.

[0060] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 역공침법으로부터 제조된 마그네타이트와 기존 정공침법으로부터 제조된 마그네타이트의 FTIR Spectra를 비교하여 나타낸 도면이다.

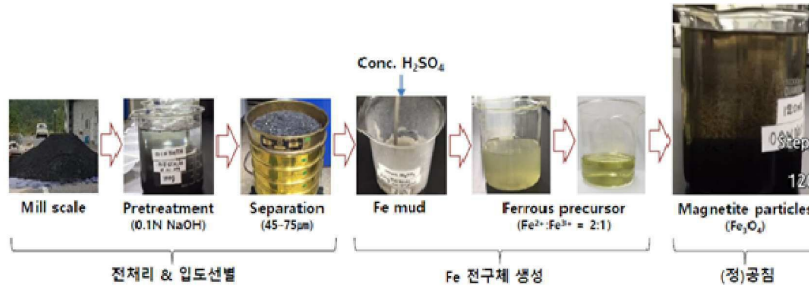
[0061] 도 10은 수중 비소 제거 실험을 위하여 본 발명의 실시예에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트를 이용한 컬럼(Column) 및 플러그 흐름(Plug-Flow) 반응기(Reactor) 모듈을 나타낸 예시도이다.

- [0062] 여기서, 모듈의 기본 사양(Lab-Scale)은 Column Height이 40.00cm이고, Mag. Packing height는 20.00cm이며, Glass bead height는 10.00cm이고, Inner diameter는 2.00cm이며, Cross-sectional area 3.14cm²이다. 또한, Mag. Particle size는 150~300μm이며, Mag. Bulk density는 2.30g/cm³이고, Mag. packing weight는 80g이며, Input As conc은 0.10mg/L이다. 또한, EBCT는 0.50hr이고, Influent flowrate (calculated)는 125.66ml/hr이며, Influent flowrate (calculated)는 2.09ml/min이고, EBV는 40.00cm/hr이다. 또한, Daily treatment capacity는 3.02L/d이고, Daily As adsorbed amount는 0.27mgAs/d이다.
- [0063] 그리고, Area of each Floor는 5600mm²이고, Total area(8 floors)는 0.0448m²이며, Mag. Weight는 80g이다. 또한, Input As conc은 0.10mg/L이고, pH는 6.5~7.5이다.
- [0064] 그리고, Influent flowrate (calculated)는 125.66ml/hr이고, Influent flowrate (calculated)는 2.09ml/min이다. 또한, Daily treatment capacity는 3.02L/d이고, Daily As adsorbed amount는 0.27mgAs/d이다.
- [0065] 이처럼 역공침법으로 제조된 흡착소재(마그네타이트)를 실험실 규모의 컬럼(Column) 및 플러그 흐름(Plug-Flow) 반응기(Reactor) 모듈에 적용하여 처리수의 비소 제거 성능을 평가하였다.
- [0066] 각 반응기 모듈은 접촉시간 30분 기준으로 1년 넘게 안정적으로 운영하였고, 각 반응기 모듈의 유입 비소 농도는 As(V) 기준 100ppb로 설정하였으며, 처리수의 비소 농도는 운영 방법에 따라 UN 권고 기준인 10ppb를 안정적으로 만족할 수 있는 것이 확인되었다.
- [0067] 도 11은 수중 비소 제거 실험 시 본 발명의 실시예에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트의 PZC 및 pH가 비소 흡착에 미치는 영향을 나타낸 도면이다.
- [0068] 도 12는 수중 비소 제거 실험 시 본 발명의 실시예에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트의 흡 탈착 용량(Adsorption Desorption Capacity)과 흡착 주기 및 재생(Cycle of Adsorption & Regeneration) 간의 관계를 나타낸 도면이다.
- [0069] 여기서, 재생 용액은 0.1N NaOH(100g magnetite/1L regenerant)이고, 재생 시간은 2시간 3회 반복 세정 후 건조(70도) 하였다.
- [0070] 도 13은 수중 비소 제거 실험 시 본 발명의 실시예에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트의 양성 속성(Amphoteric Property)을 설명하기 위한 도면이다.
- [0071] 도 14는 수중 비소 제거 성능 평가를 위하여 본 발명의 실시예에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트를 이용한 컬럼(Column) 및 플러그 흐름(Plug-Flow) 반응기(Reactor) 모듈의 성능 평가 결과를 나타낸 도면이다.
- [0072] 도 15는 일반적으로 생성되는 미생물 그래놀의 시간별 입도 변화와, 본 발명의 실시예에 따른 마그네타이트를 내부캐리어로 사용한 경우 미생물 그래놀의 시간별 입도 변화를 비교하여 나타낸 도면이다.
- [0073] 도 15의 우측 (B) 도면에서와 같이, 본 실시예에 따른 마그네타이트를 내부캐리어로 사용한 경우 미생물 그래놀의 크기가 직경 1mm 이상의 큰 그래놀로 더 빨리 형성되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0074] 이상에서와 같이, 본 발명에 따른 아나폭스 미생물 그래놀 제조방법은 마그네타이트와 같은 산화철 입자를 제조하는 원료로 제철 부산물인 밀 스케일을 이용하므로, 이는 원료 물질 자체가 제철 산업에서 풍부하게 발생할 뿐만 아니라 주요 구성성분이 산화철이라 마그네타이트를 제작하기 위한 유리한 조건을 가진다. 그에 따라 제조 공정의 비용을 크게 절감할 수 있는 이점이 있다.
- [0075] 또한, 본 발명에 따른 밀 스케일의 간단한 산처리 및 염기를 이용한 역공침법을 이용하여 마그네타이트와 같은 산화철 입자를 제조하면, Fe304 함량이 95% 이상인 마그네타이트 입자 생산이 가능한 것이 확인되었다.
- [0076] 또한, 컬럼 및 플러그 흐름 반응기 모듈을 이용한 실험 결과, 본 발명에 따른 역공침법으로 제조된 마그네타이트는 9mgAs/g이상의 As(V) 흡착 용량을 가지는 것이 확인되었고, 적절한 칼럼 반응기 설계를 통해 1년 이상(16000BV)의 운전에서도 처리수의 As(V) 농도를 10μg/L 이하로 유지할 수 있을 정도로 안정적인 운전이 가능한 것이 확인되었다.
- [0077] 또한, 본 발명에 따른 역공침법으로 제조된 흡착소재(마그네타이트)가 안정적으로 적용될 경우, 소재 1kg당 약 10m³의 As(V) 오염 지하수를 안정적으로 처리(100ppb에서 10ppb 이하로)할 수 있는 것이 확인되었다.
- [0078] 상술한 바와 같이 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면, 하기의 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양

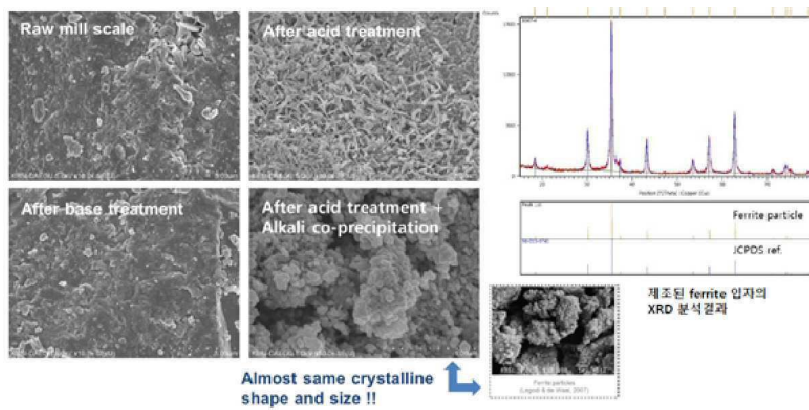
하게 수정 또는 변경시킬 수 있다.

도면

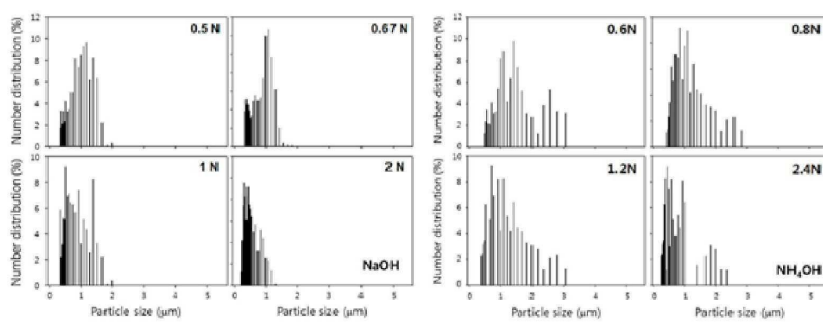
도면1



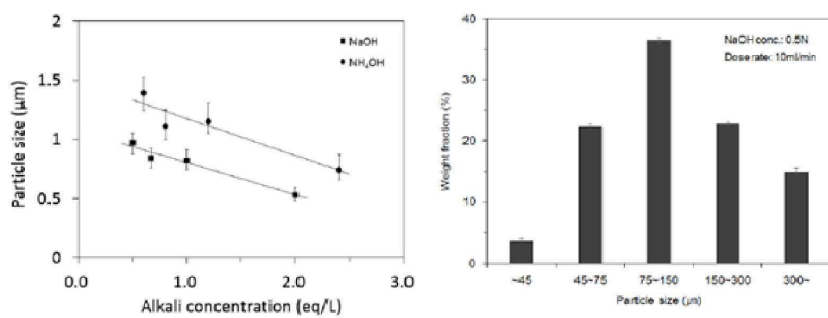
도면2



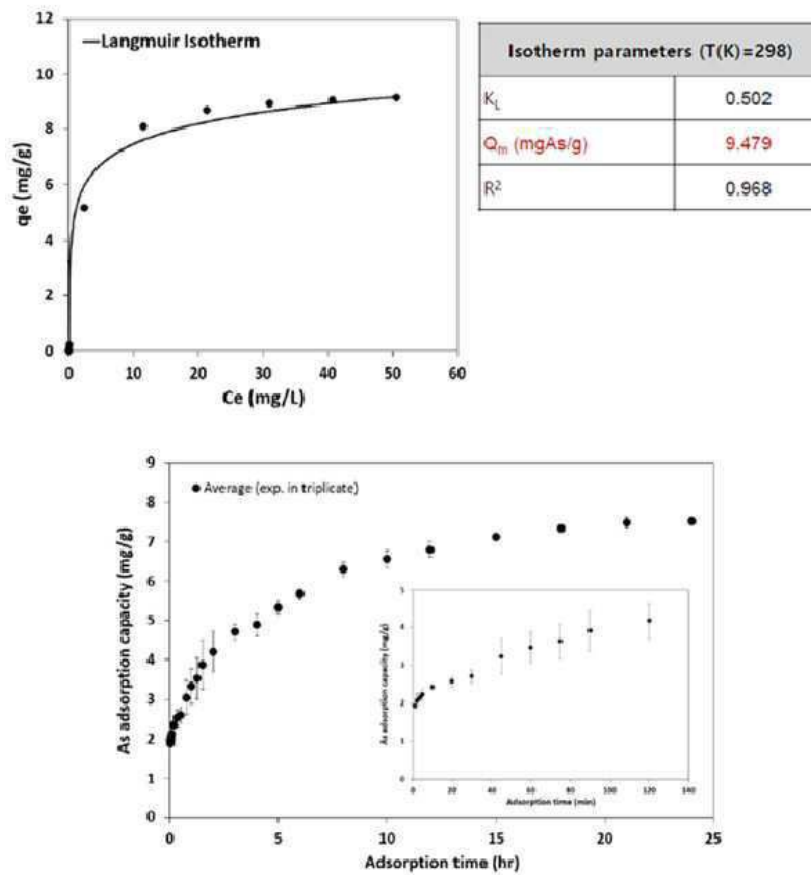
도면3



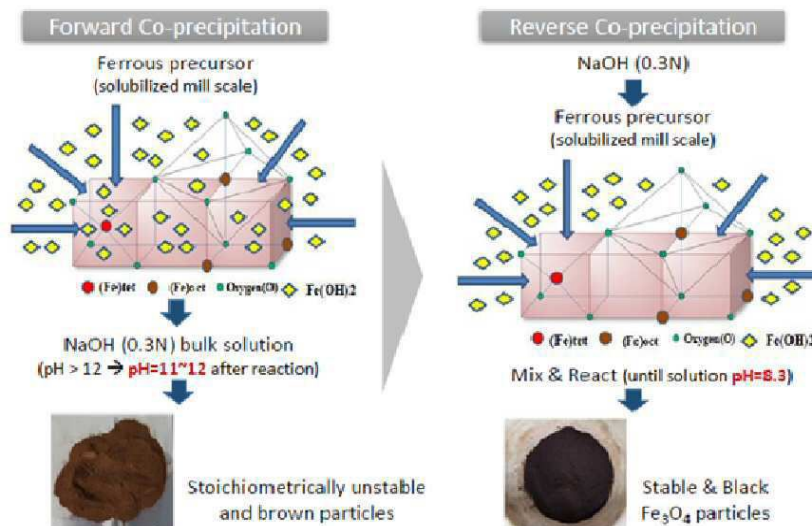
도면4



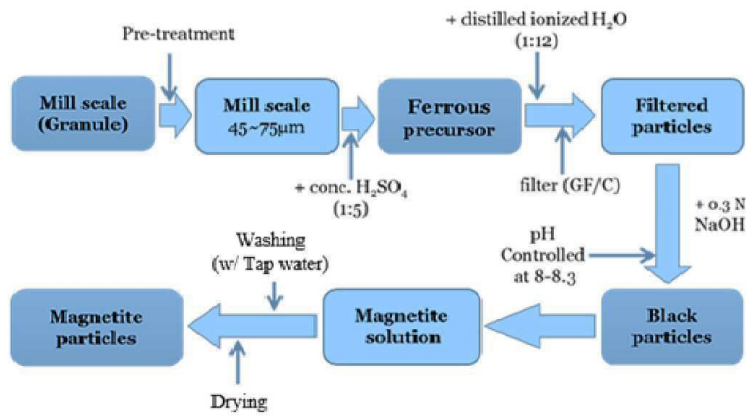
도면5



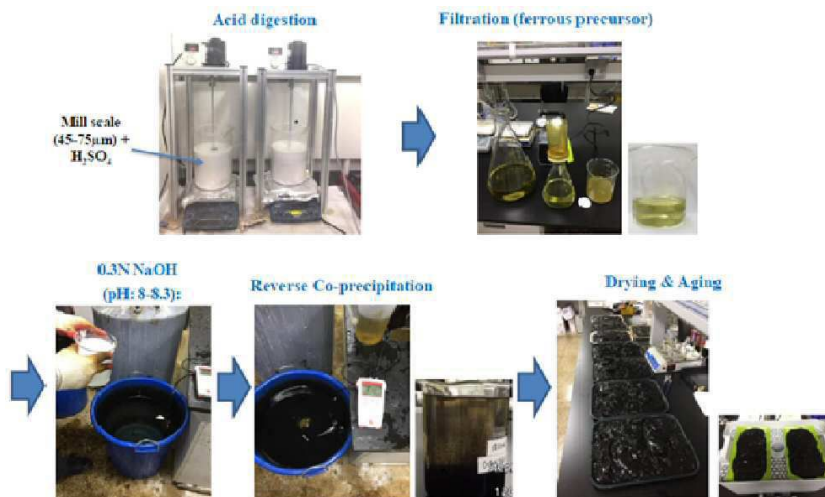
도면6



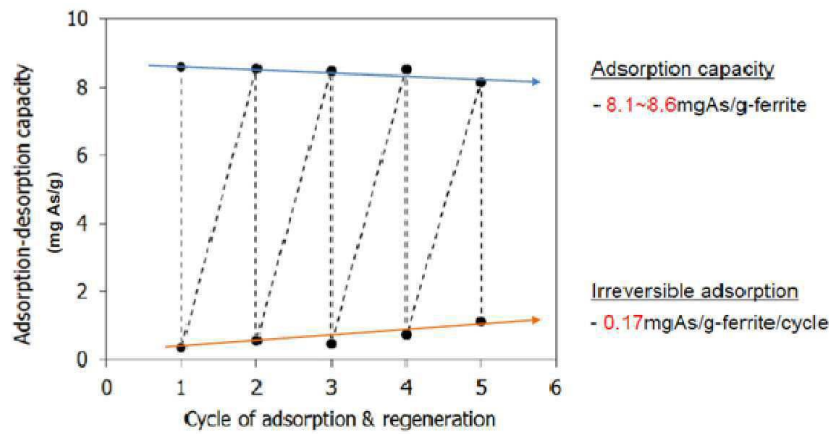
도면7



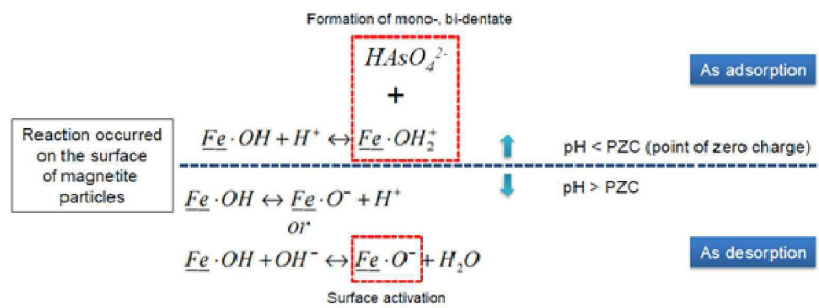
도면8



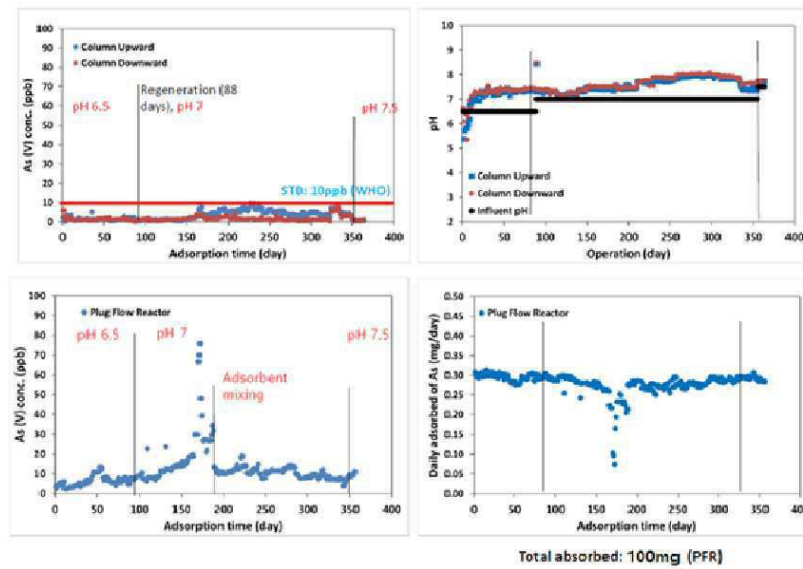
도면12



도면13



도면14



도면15

