



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월29일
(11) 등록번호 10-1045294
(24) 등록일자 2011년06월23일

(51) Int. Cl.
C02F 3/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0090496
(22) 출원일자 2008년09월12일
심사청구일자 2008년09월12일
(65) 공개번호 10-2009-0028478
(43) 공개일자 2009년03월18일
(30) 우선권주장
1020070093854 2007년09월14일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP06190386 A
JP2002052394 A
JP2007050312 A
전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자
삼성엔지니어링 주식회사
서울 강남구 도곡동 467-14 삼성SEI타워
(72) 발명자
정진욱
경기 용인시 수지구 풍덕천2동 태영데시앙아파트
110-1702
황상필
경기 화성시 능동 자연앤아파트 877-902
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리엔목록특허법인

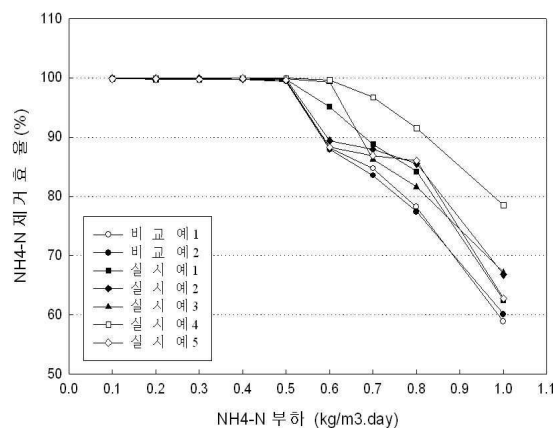
심사관 : 이정구

(54) 비중이 조절된 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법

(57) 요약

비중이 조절된 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법이 개시된다. 개시된 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법은, (a-1) 수성용매가 존재하는 반응기내에서, 폴리알킬렌글리콜계 전구체, 비중이 2 내지 5인 무기충진제 및 가교제를 혼합하고 중화제를 첨가하여 상기 반응기 내용물을 중화시키는 단계, (b-1) 상기 반응기에 중합개시제를 첨가한 후 교반하여 중합반응을 진행시킴으로써 중합체 분자 백본 사이에 가교결합이 형성된 3차원 망목구조의 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 형성하는 단계, (c-1) 상기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 숙성시켜 졸상 상태에서 겔상태로 전환시키는 단계 및 (d-1) 상기 겔상태의 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 압출하여, 서로 연장되어 망상 구조의 네트워크 유로(reticulated network of flow channels)를 형성하는 복수의 기공을 형성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이종광

경기 용인시 수지구 상현동 풍산아파트 103-1605

이주영

경기 용인시 수지구 상현동 만현마을현대3차아파트
1002-1201

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

(a-1) 수성용매가 존재하는 반응기내에서, 폴리알킬렌글리콜계 전구체, 비중이 2 내지 5인 무기충진제 및 가교제를 혼합하고 중화제를 첨가하여 상기 반응기 내용물을 중화시키는 단계;

(b-1) 상기 반응기에 중합개시제를 첨가한 후 교반하여 중합반응을 진행시킴으로써 중합체 분자 백본 사이에 가교결합이 형성된 3차원 망목구조의 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 형성하는 단계;

(c-1) 상기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 숙성시켜 졸상태에서 겔상태로 전환시키는 단계; 및

(d-1) 상기 겔상태의 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 압출하여, 서로 연장되어 망상 구조의 네트워크 유로(reticulated network of flow channels)를 형성하는 복수의 기공을 형성하는 단계를 포함하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 (a-1) 단계에서 탄성 보강제 및 중합촉진제 중 적어도 하나를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 탄성 보강제는 소듐 테트라보레이트 데카하이드레이트를 포함하고, 상기 중합촉진제는 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 및 β -메틸아미드프로피오니트릴 중 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 중합개시제는 포타슘 퍼설페이트, 암모늄 퍼설페이트, 소듐 퍼설페이트, 포타슘 퍼설페이트, 암모늄 퍼설페이트, 소듐 퍼설페이트, 암모늄 바이설페이트, 소듐 바이설페이트, 1,1'-아조비스(1-메틸부티로니트릴-3-소듐술포네이트) 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 15

(a-2) 수성용매가 존재하는 반응기내에서, 폴리알킬렌글리콜계 전구체, 비중이 2 내지 5인 무기충진제 및 가교제를 혼합하고 중화제를 첨가하여 상기 반응기 내용물을 중화시키는 단계;

(b-2) 상기 반응기 내용물을 사출금형에 붓는 단계; 및

(c-2) 상기 반응기 내용물에 광개시제를 첨가한 후 UV를 조사하여 중합반응을 진행시킴으로써 중합체 분자 백본 사이에 가교결합이 형성된 3차원 망목구조의 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 (a-2) 단계에서 탄성 보강제를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 탄성 보강제는 소듐 테트라보레이트 데카하이드레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 18

제11항 또는 제15항에 있어서,

상기 (b-1) 단계 또는 (b-2) 단계에서 적어도 1종의 미생물 및 활성 슬러지를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 미생물 및 활성 슬러지의 총 고정화 농도가 50 내지 30,000 MLSS(mg/L) 인 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 미생물 대 활성 슬러지의 고정화 농도 비율이 1%:99% 내지 99%:1%인 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 21

제15항에 있어서,

상기 광개시제는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-옥소글루타르산, 1-하이드록시 사이클로 헥실 페닐 메탄온 및 2-하이드록시-2-메틸-프로피오페논으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 22

제11항 또는 제15항에 있어서,

상기 무기충진제가 적어도 1종의 금속산화광물을 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 금속산화광물이 카올린(Kaolin), 그라나이트(Granite), 황산바륨(Barium Sulfate) 및 고령토로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 24

제11항 또는 제15항에 있어서,

상기 무기충진제는 입자의 크기가 0.1 내지 1000 μ m인 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 25

제11항 또는 제15항에 있어서,

상기 무기충진제 및 상기 가교제의 첨가량이 상기 폴리알킬렌글리콜계 전구체 100 중량부에 대하여 각각 0.5 내지 1,000 중량부 및 0.5 내지 80 중량부인 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 26

제11항 또는 제15항에 있어서,

담체의 비중이 1.01 내지 3.0인 것을 특징으로 하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법이 개시된다. 보다 상세하게는, 비중이 조절되어 반응기 충전물이 향상되고, 내구성이 개선되며, 미생물에 대한 독성이 없는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법이 개시된다.

배경 기술

- [0002] 하·폐수(이하, 간단히 "폐수"라고 함)에 포함되어 있는 오염물질중의 하나인 유기물은 생물처리의 관점에서 크게 생분해성 유기물(Readily Biodegradable Organics), 난분해성 유기물(Slowly or Hardly Biodegradable Organics) 및 미생물 불분해성 유기물(Non Biodegradable Organics)로 구분된다. 생분해성 유기물은 일반 미생물이 쉽게 분해할 수 있는 유기물이며, 난분해성 유기물은 미생물에 의해 분해는 가능하나 분해속도가 느려 분해되는데 장시간이 소요되는 유기물이며, 미생물 불분해성 유기물은 미생물에 의해 분해되지 않는 유기물을 의미한다.
- [0003] 난분해성 유기물은 일반적으로 물리·화학적 방법에 의하여 처리되는데, 이를 특정 미생물을 이용하여 처리할 수 있다면 물리·화학적 처리에 소요되는 많은 비용을 절감할 수 있어서 바람직하다. 특히, 염색폐수 및 제지공장폐수 등은 많은 난분해성 유기물을 포함하고 있어서 이들을 물리화학적 방법이 아닌 생물학적 방법으로 처리하고자 하는 시도가 있어 왔다.
- [0004] 그러나, 생물학적 처리방법 중 현재에도 많이 사용되고 있는 활성 슬러지법과 같은 미생물 부유현탁법은 반응조로부터 미생물의 유출문제가 심각하여 유기물을 분해하는 미생물을 반응조 내에서 고농도로 축적시키기 어려운 문제점이 있다.
- [0005] 따라서, 생물막 담체를 이용하는 생물학적 처리방법이 유기물을 효과적으로 분해할 수 있는 기술로서 주목받고 있다. 생물막 담체를 이용하는 생물학적 처리방법으로서는 생물막법, 포괄고정화법, 자기조립법 등이 있다. 특히, 포괄고정화법은 특정 미생물 또는 효소 등을 담체 내에 고농도로 고정화시킬 수 있어서 처리효율이 높으므로 염색폐수 또는 제지폐수 등의 난분해성 유기물을 생물학적으로 처리할 수도 있고, 또한 활성 슬러지 발생량을 저하시킬 수 있어서 주목 받고 있다. 또한, 상기 포괄고정화법은 수질, 수량, 온도, 농도 등의 외부 환경의 변동에 강한 잇점이 있다.
- [0006] 한편, 종래의 유동상(fluidized bed) 담체 공정은 부착미생물의 농도 증가로 인해 분해속도가 빠른 유기물 및 질소의 분해 공정으로서, 담체 충전률이 10 내지 30부피% 정도였다. 이에 반해, 미생물 고정화 담체는 난분해성 물질 분해가 목적이어서 일반 유기물질보다는 분해속도가 상대적으로 느리다. 또한, 이러한 미생물 고정화 담체를 이용하는 생물학적 3차 처리공정은 운전비 면에서 물리화학적 처리공정 보다는 경제적이나, 난분해성 물질을 분해하기 위한 체류시간이 물리화학적 처리공정(약 2~3시간) 보다 오래 걸릴 경우, 처리 시스템 규모가 커져야 하는 상황이 발생하며, 이는 막대한 초기 시설투자비를 유발하는 문제점이 있다.
- [0007] 상기와 같은 유동상 공정의 문제점을 해결하기 위해 고정상(Packed Bed) 공정을 고려하게 되었으며, 이는 미생물 고정화 담체의 충전률을 증가시켜 난분해성 물질의 분해속도를 가속화하여 처리공정 시간을 단축시킬 수 있다. 그러나, 유동상 공정을 고정상 공정으로 전환하기 위해서는 미생물 고정화 담체의 몇 가지 물리적 특성이 개선되어야 하는데, 그 중 가장 문제가 되는 것은 담체의 낮은 비중이다. 상기 미생물 고정화 담체는 대부분 물과 프리폴리머(예를 들어, PEG prepolymer)로 구성되는데, 상기 담체의 비중을 측정하여 보면 1.004 정도로서 물의 비중과 별 차이가 없다.
- [0008] 고정상 공정에 있어서, 먼저 고정상에 미생물 고정화 담체를 충전한 후, 폐수를 상향 또는 하향류로 통과시키게 된다. 이러한 폐수처리 과정에서 자연적으로 활성 슬러지(sludge)가 발생하게 되고, 미생물 고정화 담체의 표면에 생물막(biofilm)이 형성되는데, 이를 계속 방치하면 손실수두(loss head)가 커지고, 미생물 고정화 담체끼리 서로 접촉되어 에어순환을 방해하므로 처리효율이 저하될 수 있다. 따라서, 고정상을 주기적으로 역세(back washing)하여 주어야 하는데, 역세기 비중이 낮은 미생물 고정화 담체가 가라앉지 않고 부유하여 유실되거나(특히, 하향류의 경우), 활성 슬러지와 분리하기 어려워져 원활한 공정 수행에 어려움이 있다.
- [0009] 또한, 지속적인 운전으로 인해 담체의 외부가 마모되고 압축강도가 저하되어 내구성이 떨어지는 문제점이 있어서, 상기 물성들을 개선할 필요성이 대두되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0010] 본 발명의 일 구현예는 질산화 미생물, 탈질미생물 등의 각종 미생물을 효율적으로 포괄고정화 할 수 있는 것으로 담체 비중을 높여 반응기 충전률을 높이고 처리 효율을 증진시킬 수 있는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 삭제

과제 해결수단

[0012] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

[0013] 폐수를 정화하는 미생물이 고정화되고 폐수가 확산되어 출입할 수 있는 복수의 기공들 및 상기 기공들이 서로 연장되어 형성된 망상 구조의 네트워크 유로(reticulated network of flow channels)가 형성되어 있으며,

[0014] 비중이 1.01 내지 3.0인 다공성의 친수성 미생물 고정화 담체를 제공한다.

[0015] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 친수성 미생물 고정화 담체는, 폴리알킬렌글리콜계 전구체가 중합되어 형성된 폴리알킬렌글리콜계 중합체 분자 백본(backbone) 사이에 가교결합이 형성되어 있는 3차원 망목구조의 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 포함한다.

[0016] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 가교결합을 위해 첨가되는 가교제의 양은 상기 폴리알킬렌글리콜계 전구체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 80 중량부이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 친수성 미생물 고정화 담체는, 비중이 2 내지 5인 무기충진제를 구비한다.

[0018] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 무기충진제는 적어도 1종의 금속산화광물을 포함한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 친수성 미생물 고정화 담체는 이에 고정된 적어도 1종의 미생물 및 활성 슬러지를 추가로 포함하며, 상기 미생물 및 활성 슬러지의 총 고정화 농도가 50 내지 30,000 MLSS(mg/L)이다.

[0020] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 친수성 미생물 고정화 담체는 이에 고정된 적어도 1종의 미생물 및 활성 슬러지를 추가로 포함하며, 상기 미생물 대 활성 슬러지의 고정화 농도 비율이 1%:99% 내지 99%:1%이다.

[0021] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 금속산화광물은 카올린(Kaolin), 그라나이트(Granite), 황산바륨(Barium Sulfate), 또는 고령토이다.

[0022] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 무기충진제는 입자의 크기는 0.1 내지 1000 μ m이다.

[0023] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 무기충진제의 첨가량은 상기 폴리알킬렌글리콜계 전구체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 1,000 중량부이다.

[0024] 또한, 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

[0025] (a-1) 수성용매가 존재하는 반응기내에서, 폴리알킬렌글리콜계 전구체, 비중이 2 내지 5인 무기충진제 및 가교제를 혼합하고 중화제를 첨가하여 상기 반응기 내용물을 중화시키는 단계;

[0026] (b-1) 상기 반응기에 중합개시제를 첨가한 후 교반하여 중합반응을 진행시킴으로써 중합체 분자 백본 사이에 가교결합이 형성된 3차원 망목구조의 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 형성하는 단계;

[0027] (c-1) 상기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 숙성시켜 졸상 상태에서 겔상태로 전환시키는 단계; 및

[0028] (d-1) 상기 겔상태의 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 압출하여, 서로 연장되어 망상 구조의 네트워크 유로(reticulated network of flow channels)를 형성하는 복수의 기공을 형성하는 단계를 포함하는 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법을 제공한다.

[0029] 또한, 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

[0030] (a-2) 수성용매가 존재하는 반응기내에서, 폴리알킬렌글리콜계 전구체, 비중이 2 내지 5인 무기충진제 및 가교제를 혼합하고 중화제를 첨가하여 상기 반응기 내용물을 중화시키는 단계;

[0031] (b-2) 상기 반응기 내용물을 사출금형에 붓는 단계; 및

[0032] (c-2) 상기 반응기 내용물에 광개시제를 첨가한 후 UV(자외선)를 조사하여 중합반응을 진행시킴으로써 중합체 분자 백본 사이에 가교결합이 형성된 3차원 망목구조의 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 형성하는 단계를 포함하는

친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법을 제공한다.

[0033]

또한 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

[0034]

상기 구현예들 중 어느 한 구현예에 따른 친수성 미생물 고정화 담체를 포함하는 생물 반응장치를 제공한다.

[0035]

본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 생물 반응장치는, 상기 친수성 미생물 고정화 담체의 충전률이 10 내지 90 부피%이다.

[0036]

본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 생물 반응장치는, 상기 친수성 미생물 고정화 담체를 포함하는 유동상(fluidized bed), 이동상(moving bed), 및 고정상(packed bed) 반응기 중 적어도 하나를 구비한다.

효 과

[0037]

상기한 바와 같이 본 발명의 친수성 미생물 고정화 담체는 다음과 같은 기술적 효과를 발휘할 수 있다.

[0038]

(1) 본 발명에 따른 비중이 조절된 친수성 미생물 고정화 담체는 반응기 충전률이 향상되어 처리효율을 높일 수 있다.

[0039]

(2) 본 발명에 따른 비중이 조절된 친수성 미생물 고정화 담체는 압축강도 및 탄성이 충분하여 폐수처리에 장기간 사용될 수 있을 정도의 내구성을 갖는다.

[0040]

(3) 본 발명에 따른 비중조절이 용이한 친수성 미생물 고정화 담체는 폐수 처리용 미생물에 대한 독성이 없고, 미생물을 효율적으로 다량 포괄 고정화할 수 있으며, 내부에 형성된 망상 구조의 네트워크 유로(reticulated network of flow channels)를 구비하고 있어서 물질확산이 잘 이루어진다. 따라서 생물학적 방법으로 하폐수를 효율적으로 처리할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0041]

이하, 본 발명의 친수성 미생물 고정화 담체 및 그 제조방법에 관하여 상세히 설명한다.

[0042]

먼저, 본 발명의 친수성 미생물 고정화 담체에 관하여 설명한다.

[0043]

본 발명의 일 구현예에 따른 폐수처리를 위한 친수성 미생물 고정화 담체는, 폴리알킬렌글리콜계 전구체가 중합되어 형성된 중합체 분자 백본(backbone) 사이에 가교결합이 형성되어 있는 3차원 망목구조의 폴리알킬렌글리콜계 중합체로서, 담체 비중이 1.01 내지 3.0이다. 상기 비중이 1.01 미만이면 상기 담체가 충전된 반응기를 이용한 폐수처리시 유입수 및 에어의 유속에 의한 반응기내 담체의 부피 팽창률이 증가하여 담체 충전률이 제한될 수 있어서 바람직하지 않고, 3.0을 초과하게 되면 역세기 에어나 물의 양이 상당량 증가하여 비경제적인 운전을 야기하기 때문에 바람직하지 않다.

[0044]

상기 폴리알킬렌글리콜계 전구체로는 비닐기, 아크릴레이트기 등과 같은 중합능이 있는 하나 이상의 에틸렌성 불포화기에 폴리알킬렌글리콜 단위가 결합되어 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 그 구체적인 예로는 폴리(에틸렌글리콜) 모노아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 디비닐 에테르, 폴리(에틸렌글리콜) 에틸 에테르 메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 메틸 에테르 메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 페닐 에테르 아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 우레탄 모노아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 우레탄 디아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 우레탄 메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 우레탄 디메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 우레탄 트리아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜) 우레탄 트리메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌-코-프로필렌 글리콜) 모노메타크릴레이트, 폴리(에틸렌-코-프로필렌 글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트, 폴리(에틸렌-코-프로필렌 글리콜) 에틸 에테르 메타크릴레이트, 폴리(에틸렌-코-프로필렌 글리콜) 부틸 에테르 메타크릴레이트, 폴리(에틸렌-코-프로필렌 글리콜) 모노아크릴레이트, 폴리(에틸렌-코-프로필렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트, 폴리(에틸렌-코-프로필렌 글리콜) 에틸 에테르 아크릴레이트 및 폴리(에틸렌-코-프로필렌 글리콜) 부틸 에테르 아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0045]

상기 아크릴레이트기 등과 같은 중합능이 있는 에틸렌성 불포화기는 중합개시체에 의해 중합되어 담체를 형성하기에 충분한 분자량을 갖는 중합체를 형성하며, 폴리알킬렌글리콜 단위는 담체에 충분한 친수성을 부여하여 미생물이 상기 담체에 용이하게 포괄 고정화되도록 하는 역할을 한다.

[0046]

상기 폴리알킬렌글리콜계 전구체의 중합체 형성은 폴리알킬렌글리콜계 전구체, 수성용매, 및 중합개시제 외에

비중이 2 내지 5인 무기충진제를 혼합하고 교반함으로써 이루어진다. 상기 비중이 2 미만이면 과량의 무기충진제가 첨가되어 비경제적이고 상기 혼합액에 대한 무기충진제의 비율이 높아 혼합이 어려워져 바람직하지 않고, 5를 초과하게 되면 상기 혼합액내에 충분리가 이루어져서 균일한 물성을 얻기 힘들기 때문에 바람직하지 않다. 이에 따라, 상기 폴리알킬렌글리콜계 전구체의 중합체에는 무기충진제가 균일하게 분산되게 되고, 이로 인해 최종제품인 담체의 비중 및 압축강도와 탄성이 증가하여 담체의 반응기 충전물이 향상되고 담체의 내구성이 개선되게 된다.

[0047] 상기 무기충진제로는 카올린(Kaolin), 그라나이트(Granite), 황산바륨(Barium Sulfate), 및 고령토 등의 금속산화광물이 1종 이상 사용될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 또한, 상기 무기충진제는 입자의 크기가 0.1 내지 1,000 μ m인 것이 바람직하다. 상기 무기충진제의 입자 크기가 0.1 μ m 미만이면 제조가 어렵고 운반 등의 관리 용이성이 떨어져서 바람직하지 않고, 1,000 μ m를 초과하게 되면 담체가 비균일(non-homogeneous)하게 합성되어서 바람직하지 않다.

[0049] 또한, 상기 무기충진제의 첨가량은 상기 폴리알킬렌글리콜계 전구체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 1,000 중량부인 것이 바람직하다. 상기 첨가량이 0.5 중량부 미만이면 담체의 강도가 저하되어서 바람직하지 않고, 1,000 중량부를 초과하게 되면 담체내의 기질투과율이 낮아지고 담체가 비균일하게 합성되어서 바람직하지 않다. 여기서, 기질투과율이란 담체의 내부로 전달되는 미생물 영양원, 질소원/미량무기원소 등의 무기물질, 및 산소 등의 투과율을 의미한다.

[0050] 한편, 1종의 폴리알킬렌글리콜계 전구체를 중합하거나 또는 분자량이 다른 2종 이상의 폴리알킬렌글리콜계 전구체를 혼합하여 중합한 중합체도 담체로서 가능할 수 있지만, 중합체 분자 백본(backbone) 사이에 친수성 가교결합이 형성되어 있는 3차원 망목구조를 이루는 것이 미생물 포괄고정, 내구성, 탄성 증가 등의 측면에서 바람직하다.

[0051] 상기 친수성 가교결합은 1 내지 6개의 관능기를 포함하는 가교제가 폴리알킬렌글리콜계 중합체 분자 사이에서 분자간 또는 분자내 가교결합됨으로써 형성된다. 이러한 목적으로 본 발명에서 사용될 수 있는 가교제로는 소비톨, N,N'-디알릴타르타르디아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 디알릴 푸마레이트, 1,5-헥사디엔-3-올, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 트리알릴 1,2,4-벤젠트리카르복실레이트, 디알릴아민, 트리알릴아민, 폴리알릴아민, 테트라알릴옥시에탄, 디비닐벤젠, 디알릴 프탈레이트 또는 이들 중 2 이상의 혼합물이 바람직하다.

[0052] 상기 가교제의 첨가량은 상기 폴리알킬렌글리콜계 전구체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 80 중량부인 것이 바람직하다. 상기 첨가량이 0.5 중량부 미만이면 담체 강도가 약해져서 바람직하지 않고, 80 중량부를 초과하게 되면 겔이 지나치게 빨리 형성되어서 바람직하지 않다.

[0053] 또한, 본 구현예에 따른 담체에는 서로 연장되어 망상 구조의 네트워크 유로(reticulated network of flow channels)를 형성하는 다수의 기공들이 형성되어 있다. 이러한 기공내에 폐수를 처리하는 미생물이 포괄 고정화되며, 아울러 상기 기공내의 유로를 통하여 폐수가 확산되어 출입할 수 있다.

[0054] 본 구현예에 따른 담체내에 고정화될 수 있는 미생물로는 통상적인 질산화균, 탈질균, 유기물 제거 미생물뿐만 아니라, 염색폐수, 제지폐수 등의 난분해성 유기물을 다량 함유하는 폐수도 처리할 수 있는, 슈도모나스 푸티다, 슈도모나스 에어로지노사, 슈도모나스 sp, 슈도모나스 알칼리칸스, 바실러스 등과 같은 미생물 등이 사용될 수 있다. 상기 미생물은 활성 슬러지와 함께 상기 친수성 담체에 고정되고, 상기 미생물 및 활성 슬러지의 총 고정화 농도는 50 내지 30,000 MLSS(mg/L) 인 것이 바람직하다. 상기 총 고정화 농도가 50 MLSS 미만이면 담체내에 포괄 고정된 미생물 농도가 부족해 처리효율이 낮아서 바람직하지 않고, 30,000 MLSS를 초과하게 되면 담체 합성 물질내 미생물 비율이 너무 높아 합성이 어려워져서 바람직하지 않다. 또한, 상기 미생물 대 활성 슬러지의 고정화 농도 비율은 1%:99% 내지 99%:1%인 것이 바람직하고, 15%:85% 내지 85%:15%인 것이 더욱 바람직하며, 35%:65% 내지 65%:35%인 것이 가장 바람직하다. 상기 미생물 및 활성 슬러지의 총 고정화 농도 중 상기 미생물의 농도 비율이 1% 미만이면 특정 분해 물질의 처리효율이 낮아서 바람직하지 않고, 99%를 초과하게 되면 미생물에 의해 1차적으로 분해된 물질이 활성 슬러지에 의해 최종적으로 광물화(mineralization)되어야 하는데, 활성 슬러지의 비율이 지나치게 낮기 때문에 상기 광물화 효율이 좋지 않아 바람직하지 않다. 또한, 본 구현예에 따른 담체로서 소듐 테트라보레이트 데카하이드레이트와 같은 탄성 보강제와 반응하여 붕소-산소 결합을 더 구비한 담체가 탄성증가 등의 측면에서 바람직하다.

[0055] 이어서, 본 발명의 일 구현예에 따른 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

- [0056] 친수성 미생물 고정화 담체의 제조방법으로는 화학적 중합법과 자외선 경화법이 있는데, 아래에서 각각의 방법에 관하여 상세히 설명한다.
- [0057] <화학적 중합법>
- [0058] 먼저, 수성용매가 존재하는 반응기내에, 폴리알킬렌글리콜계 전구체, 무기충진제, 가교제 및 선택적으로 중합촉진제와 탄성 보강제를 혼합하고 중화제를 첨가하여 상기 반응기 내용물을 중화시킨다. 이어서, 상기 반응기에 선택적으로 소정의 미생물 및 활성 슬러지를 소정 비율로 투입한 다음 균일하게 교반한다. 이어서, 상기 반응기에 중합개시제를 첨가한 후 교반시켜 중합반응을 진행시킨다. 결과로서, 중합체 분자 백본 사이에 가교결합이 형성된 3차원 망목구조의 폴리알킬렌글리콜계 중합체가 형성된다. 이때, 교반시간은 약 3분 정도이며 교반속도는 특별히 한정되지 않지만 통상 약 600 rpm 내지 약 1,200 rpm 정도이면 충분하다. 상기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 밀폐된 용기내에 채운후 실온의 인큐베이터(예를 들어, PVC 튜브)내에서 소정시간 숙성시키면 상기 폴리알킬렌글리콜계 중합체는 졸상태에서 겔상태로 상태변화를 일으켜 압출하기에 적합한 상태로 된다. 상기 겔상태의 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 적당한 직경의 구멍(orifice)를 통해 압출하면, 무기충진제가 균일하게 분산되어 있으며, 서로 연장되어 망상 구조의 네트워크 유로(reticulated network of flow channels)를 형성하는 복수의 기공이 형성되어 있고, 선택적으로 소정의 미생물이 고정되어 있는 담체를 얻을 수 있다. 압출은 겔상태의 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 에어중 또는 황산나트륨, 황산아연, 염화나트륨 등의 무기염을 포함하는 수용액중으로 밀어내는 방식으로 이루어진다. 압출된 담체는 필라멘트상 또는 봉상의 형태를 하고 있으며, 이를 일정한 길이로 절단하여 펠렛화함으로써 원하는 담체를 얻을 수 있다. 상기한 바와 같이 미생물의 포괄 고정화는 압출 공정 이전에 이루어지는 것이 공정의 연속성, 용이성 등의 측면에서 바람직하지만, 압출공정에 의하여 담체 형상을 완성한 후 미생물을 포함하는 활성 슬러지내에 상기 담체를 일정기간 방치함으로써 담체의 기공내에 미생물을 포괄고정화할 수도 있다.
- [0059] 상기 수성용매로는 물, 메탄올 또는 에탄올과 물의 혼합용매 등이 사용될 수 있지만 경제성 및 용매회수의 측면에서 물이 바람직하다.
- [0060] 상기 중합촉진제로는 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, β -메틸아미드프로피오니트릴 등이 사용될 수 있으나, 경제성 등의 측면에서 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민이 바람직하다. 이러한 중합반응은 중합촉진제 없이 50℃ 또는 60℃ 이상의 비교적 고온에서도 진행될 수 있지만 중합촉진제를 더 첨가함으로써 폴리알킬렌글리콜계 전구체의 중합이 실온에서 진행될 수 있도록 하는 것이 바람직하다.
- [0061] 용매중의 폴리알킬렌글리콜계 전구체, 가교제 및 무기충진제의 총농도는 4 내지 21 중량%의 범위로 조절되는 것이 바람직하다. 상기 총농도가 4중량% 미만이면 담체의 강도가 불충분해져서 바람직하지 않고, 21중량%를 초과하는 경우에는 담체의 강도는 증가하나 반응생성물의 점도가 너무 증가하여 담체내의 기질투과율이 낮아지며 미생물의 활성이 저하되어서 바람직하지 않다.
- [0062] 이와 같이 폴리알킬렌글리콜계 전구체와 가교제를 혼합하고 교반시켜 중합반응을 진행하게 되면, 폴리알킬렌글리콜계 중합체가 형성되고 상기 중합체와 가교제 사이의 분자간 및 분자내 가교결합이 일어나 결과적으로 3차원 망목구조의 가교 중합체가 형성되며, 상기 가교 중합체내에는 무기충진제가 균일하게 분산되게 된다.
- [0063] 상기 탄성 보강제는 상기 형성된 중합체 담체의 탄성을 증가시키기 위해 상기 반응기에 선택적으로 첨가되는 것으로, 그 예로는 소듐 테트라보레이트 데카하이드레이트 등이 있다. 소듐 테트라보레이트 데카하이드레이트를 첨가함에 따라, 중합체의 가교제 부분과 소듐 테트라보레이트 데카하이드레이트가 반응하여 담체의 탄성을 증가시키는 붕소-산소 결합을 형성하게 된다.
- [0064] 상기 중화제로는 아세트산 수용액 등이 사용될 수 있으며, 상기 중화제를 사용하여 상기 반응기 내용물을 6 내지 8의 pH 범위로 조절함으로써 중화후 투입되는 미생물이 생존하기에 적합한 환경을 마련한다.
- [0065] 상기 중합개시제로는 탈이온수 등의 물에 희석된 포타슘 퍼셀레이트, 암모늄 퍼셀레이트, 소듐 퍼셀레이트, 포타슘 퍼셀파이트, 암모늄 퍼셀파이트, 소듐 퍼셀파이트, 암모늄 바이셀레이트, 소듐 바이셀레이트, 1,1'-아조비스(1-메틸부티로니트릴-3-소듐 술포네이트), 또는 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등이 사용될 수 있다.
- [0066] <자외선 경화법>
- [0067] 자외선 경화법이 전술한 화학적 중합법과 다른 점은 중합촉진제를 첨가하지 않으며, 중합개시제로서 광개시제를 사용하고, 소정 형태의 사출금형에 반응기 내용물을 붓고 UV(자외선)를 조사함으로써 상기 사출금형과 같은 형태의 고화된 담체를 얻는다는 것이다. 또한, 자외선 경화법은 실온에서 수행되며, UV 경화에 의한 중합체 형성

과 담체의 성형이 동시에 이루어져 제조시간이 단축되는 잇점이 있다.

- [0068] 상기 광개시제로는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-옥소글루타르산, 1-하이드록시 사이클로 헥실 페닐 메탄온, 2-하이드록시-2-메틸-프로피오페논 등이 사용될 수 있다.
- [0069] 또한 본 발명은, 상기 친수성 미생물 고정화 담체를 채용한 생물 반응장치를 제공할 수도 있다.
- [0070] 이 경우, 상기 친수성 미생물 고정화 담체의 충진률은 10 내지 90부피%인 것이 바람직하다. 상기 담체의 충진률이 10부피% 미만인 경우에는 반응기 용적당 처리효율이 저하되어 비경제적이기 때문에 바람직하지 않고, 90부피%를 초과하는 경우에는 유지관리가 어렵고 운전 용이성이 저하되어서 바람직하지 않다.
- [0071] 또한 이 경우, 상기 생물 반응장치는 상기 친수성 미생물 고정화 담체를 포함하는 유동상(fluidized bed), 이동상(moving bed), 및 고정상(packed bed) 반응기 중 적어도 하나를 구비할 수 있다.
- [0072] 이하에서는 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 이는 본 발명의 실시태양을 예시하기 위한 것이며, 본 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 실시예
- [0074] 실시예 1: 친수성 미생물 고정화 담체(1)의 제조(화학적 중합법)
- [0075] 먼저, 물 740ml에 수평균분자량 700의 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 수용액 (미원상사, 18w/v%, 상품명: MIRAMER M286) 180g(161ml) 및 하기 표 1에 제시된 입자의 크기가 100 μ m 미만인 카울린(1)을 반응기에 투입한 후, 상기 반응기에 가교제인 소비톨 수용액(동양화학공업, 1.0w/v% 수용액) 10g을 첨가하고 1분간 교반시킨 후, 담체의 탄성을 증진시키기 위한 탄성 보강제인 소듐 테트라보레이트 테카하이드레이트(동양제철화학, STB, 0.16 w/v%) 수용액 1.6g, 및 라디칼중합을 실온에서 가능케하는 중합촉진제인 N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(일본 신요사, 0.25w/v% 수용액) 2.5g을 더 첨가하였다. 계속해서, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트의 중합체가 추후 담체로서 담지할 미생물의 생존환경에 적합하도록, 상기 반응기에 아세트산 농도 10%의 수용액을 적정량 혼합하여 상기 반응기 내용물을 6~8의 pH 범위로 중화시켰다. 이어서, 상기 반응기에 질산화균 등의 여러 가지 미생물을 포함하는 활성 슬러지를 투입한 다음 약 30초 동안 균일하게 교반하였다. 이때, 미생물:활성 슬러지의 비율은 중량 기준으로 80%:20%이었다. 이어서, 중합개시제인 포타슘 퍼설페이트 수용액(동양제철화학, 0.25w/v%) 2.5g을 마지막으로 혼합한 후 상기 혼합액을 600rpm의 속도로 3분 정도 교반시켜 중합시켰다. 결과로서, 카울린(1)이 분산되어 있는 폴리알킬렌글리콜계 전구체의 중합체를 얻었다.
- [0076] 이렇게 하여 얻은 졸 상태의 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 주사기(syringe)를 이용하여 PVC 튜브에 채운 후 25℃의 항온조에서 약 10분 동안 숙성하였다. 숙성과정에서 졸상태의 폴리알킬렌글리콜계 중합체가 겔 상태로 고화되는데, 이를 주사기를 이용하여 압출하여 직경 약 4mm의 원통형의 고화된 고분자 담체를 얻고, 이를 4mm 간격으로 절단하여 미생물이 고정된 친수성 담체(1)를 얻었다.
- [0077] 고정화시킨 미생물의 농도는 0.5%(w/v)로서 미생물 및 활성 슬러지의 MLSS 농도가 5,000mg/l인 경우 원심분리기로 10배 농축시켜 100ml로 만들어서 중성의 pH 조건상에서 상기 반응기에 혼합하였다.
- [0078] 실시예 2: 친수성 미생물 고정화 담체(2)의 제조(화학적 중합법)
- [0079] 무기충진제로서 카울린(1) 대신에 하기 표 1에 제시된 카울린(2)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 의해 친수성의 미생물 고정화 담체(2)를 얻었다.
- [0080] 실시예 3: 친수성 미생물 고정화 담체(3)의 제조(화학적 중합법)
- [0081] 무기충진제로서 카울린(1) 대신에 하기 표 1에 제시된 그라나이트(Granite)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 의해 친수성의 미생물 고정화 담체(3)를 얻었다.
- [0082] 실시예 4: 친수성 미생물 고정화 담체(4)의 제조(화학적 중합법)
- [0083] 무기충진제로서 카울린(1) 대신에 하기 표 1에 제시된 황산바륨(Barium sulfate)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 의해 친수성의 미생물 고정화 담체(4)를 얻었다.
- [0084] 실시예 5: 친수성 미생물 고정화 담체(5)의 제조(자외선 경화법)
- [0085] 무기충진제로서 카울린(1) 대신에 하기 표 1에 제시된 카울린(2)를 사용하였다는 점과, 중합촉진제인 N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민을 전혀 사용하지 않았다는 점과, 중합개시제인 포타슘 퍼설페이트 수용액(동

양제철화학, 0.25w/v%) 2.5g 대신에 광개시제인 2-하이드록시-2-메틸-프로피오페논 0.2g을 사용하였다는 점과, 고화된 고분자 담체 형성시 주사기를 이용한 압출 대신에 사출성형을 이용하였다는 점만을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 친수성 미생물 고정화 담체를 얻었다. 구체적으로, 상기 담체의 형성(즉, 중합체 형성) 및 성형은 4cm(가로) x 4cm(세로) x 4mm(높이) 크기의 상하면이 개방된 사각 튜브 형태의 사출금형을 이의 개방된 일면이 밀폐되도록 석영판 위에 위치시킨 다음, 이의 개방된 타면을 통해 상기 금형에 반응 혼합물을 붓고, 이어서 상기 금형의 개방된 양면을 통하여 상기 반응 혼합물에 자외선 경화기(주은유브이텍(주), JHCI-202-W)를 사용하여 UV를 조사(상기 양면 중 일면은 석영판을 통하여 UV를 조사)함으로써 이루어지고 이를 4mm 간격으로 절단하여 친수성의 미생물 고정화 담체를 얻었다. 이 반응에 있어서 자외선 조사에 의한 미생물의 사멸을 방지하기 위해 상기 자외선 경화기에 자외선 필터(300~400 nm 파장만 투과)를 장착하였다.

비교예 1: 친수성 미생물 고정화 담체(6)의 제조(화학적 합성법)

무기충진제를 전혀 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 의해 친수성의 미생물 고정화 담체(6)를 얻었다.

비교예 2: 친수성 미생물 고정화 담체(7)의 제조(자외선 경화법)

무기충진제를 전혀 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 5에서와 동일한 방법에 의해 친수성의 미생물 고정화 담체(7)을 얻었다.

표 1

무기재료 종류 및 투입량

	무기충진제	목표 담체 비중	무기충진제 비중(d)	무기충진제 함량(v/v%)	무기충진제 투입량(g)	비고
실시예 1	카울린(1)	1.3	3.25	14.36	466.7	시약급
실시예 2	카울린(2)	1.3	4.45	8.89	395.6	공업용
실시예 3	그라나이트	1.3	3.5	12.73	445.5	공업용
실시예 4	황산바륨	1.3	4.5	8.75	393.8	시약급
실시예 5	카울린(2)	1.3	4.45	8.89	395.6	공업용
비교예 1	-	-	-	-	-	무기충진제 비첨가
비교예 2	-	-	-	-	-	무기충진제 비첨가

註) 미생물 고정화 담체 1,000mL 제조 기준.

(물성 평가 시험)

압축강도 측정

압축강도는 담체의 내구성의 척도로서 사용수명을 결정하는 중요한 인자중의 하나이다. 따라서 비중이 개선된 각 담체의 압축강도 변화를 측정하였다.

압축강도는 SMS(Stable Micro Systems)사의 Texture Analyser(TA-XT2)기기를 사용하여 측정하였다. 즉, 내경이 4mm인 원통형의 담체를 4mm 간격으로 절단한 다음, 수분이 포함된 상태에서 상기 절단된 담체들 중 무작위로 10 개씩을 선택하여 압축강도를 측정한 다음 그 평균값을 산출하였다. 압축강도는 다음 식으로부터 구하였다.

$$F = P/S$$

상기 식에서 F는 압축강도, P는 담체가 파열되기 시작할 때의 하중(N)이고, S는 하중을 받는 담체의 단면적(0.1257cm²)을 나타낸다.

하기 표 2는 실시예 1~5 및 비교예 1~2에서 얻은 담체에 대한 압축강도 측정 결과를 종합한 것이다.

표 2

[0099] 무기충진제 종류에 따른 압축강도의 변화

	압축강도(kg/cm ²)
실시예 1	6.40
실시예 2	6.91
실시예 3	6.53
실시예 4	7.08
실시예 5	6.95
비교예 1	4.08
비교예 2	4.10

[0100] 표 2를 참조하면, 무기충진제를 첨가하지 않은 미생물 고정화 담체인 비교예1~2의 압축강도(4.08, 4.10)와 비교해 보면 무기충진제를 첨가한 실시예 1~5의 경우에는 모두 압축강도가 크게 증가한 것으로 나타났는데, 그 중에서도 무기충진제로서 카올린(2)를 첨가한 실시예 2, 5와 황산바륨을 첨가한 실시예 4의 경우가 가장 두드러진 압축강도의 증가를 나타내었다.

[0101] 상기 결과로부터 무기충진제를 첨가할 경우 미생물 고정화 담체의 낮은 비중이 개선될 뿐만 아니라 낮은 압축강도 및 마모도 증가의 문제도 해결되어, 미생물 고정화 담체의 내구성이 향상 될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0102] 물질확산 측정

[0103] 담체 내부로의 물질확산은 담체가 갖추어야 할 중요한 특성중의 하나이다. 담체 내부의 기공을 통하여 물질확산이 잘 이루어져야만 미생물을 포함하고 있는 담체 내부로 산소확산이 많아지고, 또한 처리되어야 할 폐기물의 투과성도 좋아져 생물학적 처리 효율이 향상되기 때문이다.

[0104] 실시예 1~5 및 비교예 1~2에서 합성한 미생물 고정화 담체 내부로의 물질확산 정도를 비교실험하였다.

[0105] 물질확산측정은, 형광반응제(fluorescence reagent)로서는 최대 흡수 파장 영역인 493.5nm와 460nm에서 그린 칼라를 발생시키는 플루오레신(Fluorescein, FW: 332.3)을 사용하였다. 형광용액(fluorescence solution)은 pH 7.4의 PBS(phosphate buffered saline) 완충액에 플루오레신을 용해시켜 50 μmol로 제조하여 사용하였다. 상기 PBS 완충액은 3차 증류수에 NaCl, KCl, Na₂HPO₄, KH₂PO₄를 일정량 용해시킨 후 1N의 HCl을 이용하여 pH를 7.4로 조절하여 제조하였다.

[0106] 실시예 1~5 및 비교예 1~2의 7종의 담체 각각에 대하여 물질확산 측정실험을 다음과 같이 실시하였다. 즉, 11개의 바이얼(vial) 각각에 상기 플루오레신 용액 2ml와 동종의 담체(직경 4 mm × 길이 4mm) 5개씩을 넣은 후 바이얼당 각각 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 분 동안 담가 놓음으로써 담체 내부로 형광 물질인 플루오레신을 확산시킴으로써 그 내부를 착색시켰다.

[0107] 각 바이얼마다 원통형 담체 시료를 3개씩 꺼내서 면도날을 이용하여 시료중앙부를 1mm 두께의 원판형으로 절단하여 확산정도를 측정하였다. 확산 관찰은 Fluorescence Microscope(OLYMPUS사, 모델명: IX71)를 이용하였으며, 플루오레신의 최대 흡수 파장 영역을 고려하여 460~490nm의 검출범위를 갖는 필터를 사용하였다. 광원으로는 100W의 수은 버너(mercury burner)를 사용하였으며, CCD 디텍터를 이용하여 확산정도를 시간에 따라 모니터링하였다. 각 담체의 확산계수 측정 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0108] 무기충진제를 첨가한 미생물 고정화 담체의 확산계수 측정

	확산계수(m ² /s)
실시예 1	1.423x10 ⁻⁹
실시예 2	1.317x10 ⁻⁹
실시예 3	3.139x10 ⁻⁹
실시예 4	1.299x10 ⁻⁹

실시예 5	1.390×10^{-9}
비교예 1	2.324×10^{-9}
비교예 2	2.245×10^{-9}

[0109] 표 3을 참조하면, 무기충진제를 첨가한 실시예 1~5의 미생물 고정화 담체(1)~(5)와 무기충진제를 첨가하지 않은 비교예 1~2의 미생물 고정화 담체(6)~(7)은 확산계수의 크기에 있어서 거의 차이가 나지 않았고, 차이가 나더라도 굉장히 미세한 차이를 나타내고 있으므로 무시할 수 있는 수준임을 알 수 있었다. 상기 결과로부터 미생물 고정화 담체내에 무기충진제를 첨가하더라도 산소나 유기물질의 이동이 자유롭게 이루어질 수 있어, 미생물의 성장에는 문제가 없다는 것을 알 수 있다.

[0110] 독성 테스트

[0111] 생물학적 폐수처리시 독성화합물은 효소의 촉매반응을 억제시키는 요인이 되고 있다. 독성물질이 미생물의 호흡률을 낮춘 결과로 기질 전환율이 감소하여 독성화합물에 장기간 노출시 미생물의 성장률이 낮아지는 것이 관찰되기도 한다.

[0112] 미생물 고정화 담체의 물성을 향상시키기 위해 첨가한 무기충진제가, 이와 같은 독성화합물로 작용하여 미생물의 성장에 악영향을 미칠 우려가 있으므로, 실제로 무기충진제를 첨가한 미생물 고정화 담체를 합성하고, 이를 이용하여 장기간에 걸쳐 반응기를 운전한 후 그 처리효율을 측정함으로써 무기충진제의 독성여부를 확인하였다.

[0113] 고정화되는 미생물은 독성화합물에 크게 민감한 것으로 알려진 질산화균이며, 독성화합물은 질산화균에 악영향을 미쳐 질산화균의 성장 및 암모니아성 질소의 산화율을 감소시키게 된다. 또한, 독성도가 높은 경우는 미생물을 사멸시키며 질산화 반응을 정지시킨다.

[0114] 독성물질이 미생물에 미치는 영향은 온도, pH, 용존산소 등의 여러 인자들에 의존하기 때문에, 본 실험에서는 각 반응기마다 첨가한 무기충진제의 종류만을 달리하고, 모든 운전 인자들을 동일하게 유지하면서, 암모니아 질소 제거효율을 살펴보았다.

[0115] 시험조건은 다음과 같았다.

[0116] 즉, 부피 1L인 반응조 7개 각각에 질산화균이 각각 0.5%(w/v)로 고정화된 실시예 1~5 및 비교예 1~2의 담체를 75부피%씩 충전시키고, 180일간 폭기를 실행하였다. 이 경우, 0.4L/min의 에어 공급량으로 폭기를 시작하고, 용존산소(DO: dissolved oxygen)를 4~5ppm으로 유지시키면서 에어 공급량을 점차 증가시켰다.

[0117] $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 부하는 초기의 $0.1\text{kg NH}_4\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 에서부터, $0.1\text{kg NH}_4\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 단위로 $1.0\text{kg NH}_4\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 까지 증가시켰으며, 이는 유입수의 유량을 증가시킴으로써 조절하였다. 이에 따라, 수리학적 체류시간(HRT)이 단축되었다. 다만, $0.1\text{kg NH}_4\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 부하에서는, 반응기 용적이 작은 관계로 유량조절이 쉽지 않아, 상기 부하와 동일한 부하를 얻기 위하여 표 4에 제시된 것과는 달리 유입수 중의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도를 약 50ppm으로 낮추고, 유량을 2L/d로 늘여 12hr의 수리학적 체류시간으로 운전하였다.

[0118] 내부 반응조 온도를 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 조절하여 독성 시험을 수행하였다.

[0119] $\text{NH}_4\text{-N}$ 부하에 따른 수리학적 체류시간의 변화는 하기 표 4에, 유입수(암모니아 합성폐수)의 조성은 하기 표 5에 나타내었다. 표 5의 유입수는 상기 표 5의 첫번째 열에 기재된 화합물들을 두번째 열에 기재된 함량만큼 증류수에 혼합하여 합성한 것이다.

[0120] 시간이 경과함에 따라 암모니아 합성폐수의 유량을 증가시켜 암모니아성 질소부하 $\text{NH}_4\text{-N}$ 을 증가시켰다. 실험 진행은, 각 부하 단계별로 정상상태(steady state)의 수질 데이터를 확보한 후, 다음 단계의 부하로 증가시켰다.

표 4

[0121] $\text{NH}_4\text{-N}$ 부하에 따른 HRT의 변화

$\text{NH}_4\text{-N}$ 부하 [kg $\text{NH}_4\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{day})$]	Q(L/d)	HRT(hr)
0.1	1	24
0.2	2	12
0.3	3	8
0.4	4	6
0.5	5	4.8
0.6	6	4
0.7	7	3.4
0.8	8	3
0.9	9	2.67
1.0	10	2.4

[0122] 註) 유입수 중의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도=100ppm(mg/L)

표 5

[0123] 유입수(암모니아합성폐수)의 조성

화합물	함량(g/L)	원소	비고
NH_4HCO_3	0.5640	-	질소원
NaHCO_3	1.1470	Na	알칼리도 공급원
K_2HPO_4	0.0667	T-P	미량원소 공급원
CaCl_2	0.0039	Ca	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0340	Mg	
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.0050	Mn	
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0023	Fe	
KCl	0.0071	K	

[0124] 註) 유입수 중의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도=100ppm(mg/L), 알칼리도=1,000mg/L(CaCO_3 를 이용하여 알칼리도 조절), pH=8.3

[0125] 표 5의 유입수를 분석하여 얻은 기초 수질 데이터와 N balance를 하기 표 6에 나타내었다. 또한, 실시예 1~5 및 비교예 1~2의 각 미생물 고정화 담체(1)~ (7)을 이용한 처리수를 분석하여 얻은 기초수질 데이터와 N balance를 하기 표 7~13에 각각 나타내었다.

표 6

[0126] 유입수의 수질

	$\text{NH}_4\text{-N}$ 부하 [kg $\text{NH}_4\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{day})$]								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
pH	8.4	8.6	8.5	8.7	8.5	8.6	8.4	8.5	8.5
알칼리도	581	1109	1111	1108	1111	1107	1126	1113	1116

NH ₄ -N	44.5	91.7	98.0	95.9	99.5	96.4	99.0	97.0	97.6
NO ₂ -N	1.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NO ₃ -N	3.4	2.1	2.2	2.0	2.4	2.1	2.8	2.0	1.9

[0127] 註) NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N의 농도 단위: ppm

[0128] 상기 표 6에서 NH₄-N 부하가 0.2~1.0 kg NH₄-N/(m³ · day)인 경우, pH, 알칼리도, 및 N-balance의 값이 NH₄-N 부하에 따라 약간씩 차이가 나는 것은 분석기기의 측정 오차 때문이다. 또한, 전술한 바와 같이 NH₄-N 부하가 0.1kg NH₄-N/(m³ · day)인 경우는 나머지 NH₄-N 부하에 적용된 유입수와는 다른 별도로 합성한 유입수를 사용하였다.

표 7

[0129] 실시예 1의 미생물 고정화 담체(1)를 이용한 처리수의 수질

	NH ₄ -N 부하 [kg NH ₄ -N/(m ³ · day)]								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
pH	8.5	8.7	8.6	8.4	8.3	8.2	8.2	8.1	8.1
알칼리도	255	437	436	418	435	456	511	553	701
NH ₄ -N	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	4.7	11.1	15.3	36.6
NO ₂ -N	0.3	0.5	0.5	0.5	1.2	13.2	67.0	70.9	50.7
NO ₃ -N	46.7	92.2	86.4	90.5	94.5	73.0	17.0	11.4	6.1
NH ₄ -N	99.9	99.9	99.9	99.9	99.7	95.1	88.8	84.2	62.5
제거효율									

[0130] 註) NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N의 농도 단위: ppm

표 8

[0131] 실시예 2의 미생물 고정화 담체(2)를 이용한 처리수의 수질

	NH ₄ -N 부하 [kg NH ₄ -N/(m ³ · day)]								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
pH	8.5	8.7	8.6	8.4	8.3	8.1	8.2	8.1	8.1
알칼리도	247	442	436	409	432	503	445	539	669
NH ₄ -N	0.0	0.2	0.1	0.3	0.2	10.2	12.1	14.0	32.4
NO ₂ -N	0.1	0.6	0.4	0.5	0.8	51.1	52.9	57.1	45.9
NO ₃ -N	49.3	93.2	87.8	96.6	103	30.9	35.0	25.8	15.7
NH ₄ -N	99.9	99.8	99.9	99.7	99.8	89.4	87.9	85.5	66.8
제거효율									

[0132] 註) NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N의 농도 단위: ppm

표 9

[0133] 실시예 3의 미생물 고정화 담체(3)을 이용한 처리수의 수질

	NH ₄ -N 부하 [kg NH ₄ -N/(m ³ · day)]								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
pH	8.5	8.7	8.5	8.4	8.2	8.2	8.1	8.2	8.1
알칼리도	247	441	433	408	427	405	521	567	663
NH ₄ -N	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.6	13.7	17.9	32.0
NO ₂ -N	0.3	0.5	0.6	0.6	0.8	1.3	27.0	46.5	51.3
NO ₃ -N	47.3	97.4	87.9	98.9	99.5	91.6	58.9	35.8	11.3
NH ₄ -N 제거효율	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8	99.3	86.2	81.6	67.2

[0134] 註) NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N의 농도 단위: ppm

표 10

[0135] 실시예 4의 미생물 고정화 담체(4)를 이용한 처리수의 수질

	NH ₄ -N 부하 [kg NH ₄ -N/(m ³ · day)]								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
pH	8.5	8.7	8.6	8.5	8.4	8.3	8.1	8.1	8.1
알칼리도	246	438	439	416	432	414	441	493	573
NH ₄ -N	0.1	0.0	0.2	0.1	0.1	0.4	3.3	8.3	21.0
NO ₂ -N	0.6	0.3	0.5	0.1	0.3	0.8	6.0	6.1	7.9
NO ₃ -N	47.8	99.8	90.3	97.0	98.0	91.3	91.4	85.7	67.8
NH ₄ -N 제거효율	99.8	99.9	99.8	99.9	99.9	99.6	96.7	91.5	78.5

[0136] 註) NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N의 농도 단위: ppm

표 11

[0137] 실시예 5의 미생물 고정화 담체(5)를 이용한 처리수의 수질

	NH ₄ -N 부하 [kg NH ₄ -N/(m ³ · day)]								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
pH	8.6	8.5	8.4	8.3	8.2	8.1	8.2	8.1	8.0
알칼리도	252	447	440	427	435	480	475	520	690
NH ₄ -N	0.0	0.1	0.3	0.3	0.2	9.8	11.7	13.5	35.6
NO ₂ -N	0.1	0.5	0.3	0.6	0.9	48.6	50.8	49.5	47.2
NO ₃ -N	46.2	83.4	89.4	92.5	100.2	34.7	36.8	21.8	14.0
NH ₄ -N 제거효율	99.8	99.8	99.7	99.9	99.6	88.3	86.9	86.0	62.8

[0138] 註) $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도 단위: ppm

표 12

[0139] 비교예 1의 미생물 고정화 담체(6)을 이용한 처리수의 수질

	$\text{NH}_4\text{-N}$ 부하 [kg $\text{NH}_4\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{day})$]								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
pH	8.5	8.6	8.4	8.3	8.2	8.1	8.1	8.1	8.0
알칼리도	258	446	440	408	439	500	473	533	610
$\text{NH}_4\text{-N}$	0.0	0.2	0.3	0.3	0.5	11.3	12.3	13.2	23.4
$\text{NO}_2\text{-N}$	0.6	0.8	0.9	0.8	2.8	27.7	53.1	64.0	57.9
$\text{NO}_3\text{-N}$	46.8	93.9	83.7	91.0	93.5	54.2	34.6	22.2	12.9
$\text{NH}_4\text{-N}$ 제거효율	99.9	99.8	99.7	99.7	99.5	88.2	84.7	78.2	58.9

[0140] 註) $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도 단위: ppm

표 13

[0141] 비교예 2의 미생물 고정화 담체(7)을 이용한 처리수의 수질

	$\text{NH}_4\text{-N}$ 부하 [kg $\text{NH}_4\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{day})$]								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
pH	8.7	8.5	8.4	8.4	8.2	8.1	8.0	8.1	8.1
알칼리도	262	453	438	435	452	486	489	528	621
$\text{NH}_4\text{-N}$	0.0	0.3	0.4	0.3	0.4	10.4	11.8	14.2	22.9
$\text{NO}_2\text{-N}$	0.5	0.7	0.8	0.9	2.6	25.8	49.8	63.5	60.8
$\text{NO}_3\text{-N}$	44.8	90.5	82.4	92.6	95.8	59.4	38.1	20.6	11.9
$\text{NH}_4\text{-N}$ 제거효율	99.8	99.8	99.8	99.7	99.4	87.9	83.5	77.4	60.1

[0142] 註) $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도 단위: ppm

[0143] 상기 표 7~13에 나타난 $\text{NH}_4\text{-N}$ 부하에 따른 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거효율 결과를 발췌하여 도 1에 나타내었다.

[0144] 도 1을 참조하면, 모든 종류의 미생물 고정화 담체가 $\text{NH}_4\text{-N}$ 부하 증가에 따라 대체적으로 비슷한 양상의 암모니아성 질소($\text{NH}_4\text{-N}$) 제거효율을 나타내었다.

[0145] 또한, 실시예 1~5의 미생물 고정화 담체를 사용한 경우에는, 비교예 1~2의 미생물 고정화 담체를 사용한 경우에 비해 유독성의 암모니아성 질소 제거효율이 훨씬 높거나 적어도 비슷한 것으로 나타났다. 상기 결과로부터, 비중 향상을 위해 미생물 고정화 담체에 첨가된 무기충진제는 질산화균에 독성을 부여하지 않는다는 사실을 알 수 있다. 일반적으로 질산화균은 다른 미생물에 비해 독성에 민감하므로, 이러한 결과를 통해 본 실시예들에 사용된 무기충진제들이 미생물의 성장에는 무해한 것으로 판단된다.

[0146] 이상에서 본 발명이 도면 및 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0147] 도 1은 실시예들 및 비교예에서 합성한 미생물 고정화 담체의 질소 제거효율 시험 결과를, 일당 암모니아성 질소(NH4-N)의 부하 변화량에 따라 비교 형식으로 나타낸 그래프이다.

도면

도면1

