



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0107156
(43) 공개일자 2017년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C02F 11/04 (2006.01) C02F 1/46 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01) C02F 1/66 (2006.01)
C02F 3/00 (2006.01) C02F 3/10 (2006.01)
C02F 3/12 (2006.01) C02F 3/28 (2006.01)
C02F 3/34 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C02F 11/04 (2013.01)
C02F 1/46 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0030712

(22) 출원일자 2016년03월15일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

박희등

경기도 성남시 분당구 정자일로 27 1406호(금곡동, 코오롱더프라우아파트)

이정열

서울특별시 서대문구 세무서길 97, 다동 103호(홍제동, 제일주택)

(74) 대리인

정은열

전체 청구항 수 : 총 15 항

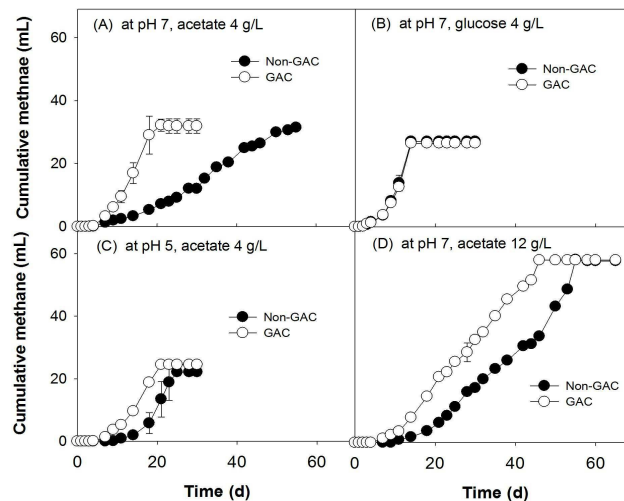
(54) 발명의 명칭 혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리방법 및 독성 하폐수 처리장치

(57) 요약

본 발명은 혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리방법 및 상기 방법을 수행하기 위한 독성 하폐수 처리장치에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리방법에 있어서, 상기 독성 하폐수가 유입된 혐기성 소화조에 전도성 담체를 첨가해주는 것을 특징으로 하는 혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리방법 및 상기 방법을 수행하기 위한 독성 하폐수 처리장치에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 낮은 pH 조건, 고농도 유기성 폐기물 및 암모니아성 질소 함유 등과 같은 열악한 환경 조건을 갖는 하폐수에 대해서도, 전기활성 미생물 사이의 공생관계 기작 발현을 통해서 시스템 내 독성 저해 완화효과를 달성할 수 있으며, 따라서, 기존 하폐수 처리장의 동절기 또는 독성물질의 유입 사고 발생시나 초기 가동 조건에서, 보다 효과적으로 하폐수 처리 및 바이오가스 생산 공정을 수행할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 1/586 (2013.01)
C02F 1/66 (2013.01)
C02F 3/006 (2013.01)
C02F 3/106 (2013.01)
C02F 3/1284 (2013.01)
C02F 3/2806 (2013.01)
C02F 3/2866 (2013.01)
C02F 3/2893 (2013.01)
C02F 3/341 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014068948

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공)일반연구자-신진(유형2)

연구과제명 혐기미생물 고정화 기술개발에 따른 바이오가스 생산 증대 및 독성 저해완화

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2014.12.01 ~ 2015.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리방법에 있어서,

상기 독성 하폐수가 유입된 혐기성 소화조에 전도성 담체를 첨가해주는 것을 특징으로 하는 혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전도성 담체는 활성탄인 것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 활성탄은 석탄계 활성탄 또는 야자계 활성탄인 것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 활성탄의 평균 입경은 0.8 mm 내지 2.2 mm인 것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전도성 담체의 첨가량은 독성 하폐수 중 건조 슬러지의 건조 중량 1 g 당 0.1 g 내지 0.4 g인 것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 독성 하폐수 중 독성 물질은 아세트산, 프로피온산, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 독성 하폐수 1 리터 당 상기 아세트산의 농도는 2 g 내지 12 g이고, 상기 프로피온산의 농도는 0.5 g 내지 2.0 g인 것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 독성 하폐수는 pH 5 내지 7을 갖고, 상기 독성 하폐수 1 리터 당 110 mg 내지 150 mg의 암모니아 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전도성 담체의 첨가에 의해서 상기 전도성 담체의 표면에, 상호 공생관계를 구축하는 미생물들이 부착되는

것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 상호 공생관계를 구축하는 미생물들은 지오박터 (*Geobacter*) 중 미생물 및 메타노사르시나 (*Methanosarcina*) 속 미생물인 것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

바이오가스로서 메탄 가스가 생성되며, 전류가 발생되는 것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리방법.

청구항 12

독성 하폐수 및 상기 독성 하폐수를 혐기성 소화시키는 전기활성 미생물을 내부에 수용하는 소화조;

상기 소화조 내부에 배치되고, 표면에 상기 전기활성 미생물이 부착되는 전도성 담체;

소정의 전위가 인가될 때에, 상기 전기활성 미생물 중 상기 독성 하폐수 내의 독성 물질을 산화시켜 전자를 발생시키는 전자발생 미생물이 부착되는 작업전극;

상기 작업전극에서 발생되는 상기 전자가 유입되고, 상기 전기활성 미생물 중 상기 전자를 전달받아 상기 독성 하폐수 내의 이산화탄소를 메탄으로 환원시키는 전자수용 미생물이 부착되는 상대전극;

소정의 기준전위를 유지하는 기준전극; 및

상기 작업전극의 전위 및 상기 기준전위를 일정하게 유지하고, 상기 전자의 흐름인 전류의 크기와 비례하는 상기 전기활성 미생물의 활성 정도를 평가하기 위해, 상기 전류의 크기를 측정하는 일정전위기;

를 포함하는 독성 하폐수 처리장치.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 소화조 내부를 퍼징 (purgig)하는 퍼징부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리장치.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 소화조 내부에 배치되고, 상기 독성 하폐수와 상기 전기활성 미생물을 혼합하는 교반기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리장치.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 전자발생 미생물은 지오박터 (*Geobacter*) 중 미생물이고, 상기 전자수용 미생물은 메타노사르시나 (*Methanosarcina*) 속 미생물인 것을 특징으로 하는 독성 하폐수 처리장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리방법 및 처리장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 음식물 쓰레기나 하수 슬러지 등 유기성 폐기물의 증가에 따라 유기성 폐기물을 적절하게 관리할 수 있는 방안에 대한 필요성이 대두되고 있다. 종래 유기성 폐기물 처리방법으로는, 해양투기, 소각, 매립, 토지 살포

등의 방법이 사용되었지만, 해양투기 또는 소각이 유발하는 환경오염 문제로 인해서, 유기성 폐기물을 다각적인 방법으로 처리하기 위한 시스템 구축이 필요해지고 있다.

[0003] 따라서, 유기성 폐기물을 처리함에 있어서 발생하는 슬러지의 양을 감소시키고, 또한 연료로도 사용 가능한 메탄가스를 함유하는 바이오 가스를 생산할 수 있는 혐기성 소화 처리방법이 주목받고 있다. 혐기성 소화방법은 혐기 조건 하에서 유기성 폐기물을 처리하는 것으로서, 유기물의 소화 효율이 우수하고, 더 나아가 바이오가스의 회수도 가능하다는 장점을 갖는다.

[0004] 종래 혐기성 소화 시스템들에 있어서, 유입되는 폐기물의 농도 또는 부하량이 높아지게 되면, 시스템 내 pH가 낮아지게 되고, 이는 소화조 가동 실패를 초래하게 되므로, 이러한 문제점을 해결하여 소화조의 안정성을 구축할 필요성이 있다. 관련해서, 종래에는 단백질 함유량이 높은 하수 슬러지 등의 폐기물이 유입될 때, 암모니아성 질소의 농도가 높아져서 소화조 운전의 어려움을 유발하는 문제점을 해결하기 위해서, 시스템으로 유입되는 폐기물의 부하량 자체를 조절하거나, 또는 인위적으로 질소의 농도를 낮추고자 하는 시도 등이 있어 왔다.

[0005] 구체적으로, 종래의 독성 조건에서 혐기성 소화 장치 운전의 안정성을 확보하기 위한 기술들은 크게 낮은 pH를 사전에 방지하기 위해 중탄산염의 알칼리도 물질을 투입하는 기술과, 시스템으로 유입되는 유입 폐기물 부하량을 저감 또는 희석시킴으로써 독성 물질의 농도를 낮추는 방법들이 존재한다. 그러나, 상기 첫 번째 방법은 인위적으로 약품을 투입하기 때문에 경제적 효율성이 떨어진다는 문제점이 있고, 상기 두 번째 방법은 발생하는 유입 폐기물을 전량 처리하기 위해서 소화조의 용량이 지나치게 커진다는 점에서 효율성이 낮다는 문제점이 있다.

[0006] 관련해서, 혐기성 소화조 내의 중탄산염 알칼리도를 적정 수준으로 조절함으로써 전체적인 소화 효율을 높이고, 운영 관리 비용을 절감하고자 한 혐기성 소화 방법이 개시된 바 있으며 (특허문헌 1), 혐기성 소화조 내의 암모니아성 질소 농도를 또한 적정 수준으로 조절함으로써 유사한 효과를 달성하고자 한 혐기성 소화 방법이 개시된 바 있다 (특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 대한민국 등록특허공보 제10-0994193호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 대한민국 등록특허공보 제10-1002386호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명에서는 상기 종래기술의 문제점을 해결하고자, 별도의 화학 약품 투입 또는 소화조 용량 증가 없이도, 낮은 pH, 고농도 암모니아성 질소 및 유기물 농도 조건의 하폐수가 갖는 독성 조건에도 불구하고, 안정적이고 효과적으로 수행될 수 있는 운영될 수 있는, 혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리방법 및 독성 하폐수 처리장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서,

[0010] 혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리방법에 있어서,

[0011] 상기 독성 하폐수가 유입된 혐기성 소화조에 전도성 담체를 첨가해주는 것을 특징으로 하는 혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리방법을 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전도성 담체는 활성탄일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 활성탄은 석탄계 활성탄 또는 야자계 활성탄일 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 활성탄의 평균 입경은 0.8 mm 내지 2.2 mm일 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 전도성 담체의 첨가량은 독성 하폐수 중 건조 슬러지의 건조 중량 1

g 당 0.1 g 내지 0.4 g일 수 있다.

- [0016] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 독성 하폐수 중 독성 물질은 아세트산, 프로피온산, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 독성 하폐수 1 리터 당 상기 아세트산의 농도는 2 g 내지 12 g이고, 상기 프로피온산의 농도는 0.5 g 내지 2.0 g일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 독성 하폐수는 pH 5 내지 7을 갖고, 상기 독성 하폐수 1 리터 당 110 mg 내지 150 mg의 암모니아 농도를 갖는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 전도성 담체의 첨가에 의해서 상기 전도성 담체의 표면에, 상호 공생 관계를 구축하는 미생물들이 부착될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 상호 공생관계를 구축하는 미생물들은 지오박터 (*Geobacter*) 중 미생물 및 메타노사르시나 (*Methanosarcina*) 속 미생물일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 하폐수 처리방법에 의해서, 바이오가스로서 메탄 가스가 생성되며, 진류가 발생될 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 다른 과제를 해결하기 위해서,
- [0023] 독성 하폐수 및 상기 독성 하폐수를 혐기성 소화시키는 전기활성 미생물을 내부에 수용하는 소화조;
- [0024] 상기 소화조 내부에 배치되고, 표면에 상기 전기활성 미생물이 부착되는 전도성 담체;
- [0025] 소정의 전위가 인가될 때에, 상기 전기활성 미생물 중 상기 독성 하폐수 내의 독성 물질을 산화시켜 전자를 발생시키는 전자발생 미생물이 부착되는 작업전극;
- [0026] 상기 작업전극에서 발생하는 상기 전자가 유입되고, 상기 전기활성 미생물 중 상기 전자를 전달받아 상기 독성 하폐수 내의 이산화탄소를 메탄으로 환원시키는 전자수용 미생물이 부착되는 상대전극;
- [0027] 소정의 기준전위를 유지하는 기준전극; 및
- [0028] 상기 작업전극의 전위 및 상기 기준전위를 일정하게 유지하고, 상기 전자의 흐름인 전류의 크기와 비례하는 상기 전기활성 미생물의 활성 정도를 평가하기 위해, 상기 전류의 크기를 측정하는 일정전위;
- [0029] 를 포함하는 독성 하폐수 처리장치를 제공한다.
- [0030] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 소화조 내부를 퍼징 (purgig)하는 퍼징부를 더 포함할 수도 있다.
- [0031] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 소화조 내부에 배치되고, 상기 독성 하폐수와 상기 전기활성 미생물을 혼합하는 교반기를 더 포함할 수도 있다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 전자발생 미생물은 지오박터 (*Geobacter*) 중 미생물이고, 상기 전자수용 미생물은 메타노사르시나 (*Methanosarcina*) 속 미생물일 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따르면, 낮은 pH 조건, 고농도 유기성 폐기물 및 암모니아성 질소함유 등과 같은 열악한 환경 조건을 갖는 하폐수에 대해서도, 전기활성 미생물 사이의 공생관계 기작 발현을 통해서 시스템 내 독성 저해 완화효과를 달성할 수 있고, 일정 전위기를 활용한 실시간 산화, 환원 전위의 측정을 통해서 시스템의 성능 평가 및 진단이 가능하며, 따라서, 기존 하폐수 처리장의 동절기 또는 독성물질의 유입 사고 발생시나 초기 가동 조건에서, 보다 효과적으로 하폐수 처리 및 바이오가스 생산 공정을 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 활성탄을 첨가해주지 않은 시료와, 각기 다른 평균 입경을 갖는 활성탄을 첨가해준 경우, pH 5 및 7, 아세트산 농도 4 g/L 및 12 g/L에서 시간에 따른 축적 메탄 생성량을 도시한 그래프이다.
- 도 2a 및 2b는 다양한 조건의 시료별 평균 메탄생성속도 (2a) 및 유입 기질의 메탄 전환율 (2b)을 도시한 그래프이다.

도 3은 실시예 1에 따른 샘플별 미생물 클로닝 분석 결과를 도시한 도면이다.

도 4는 실시예 1에 따른 샘플별 미생물 클론 개수를 도시한 도면이다.

도 5는 실시예 1에 따른 미생물들 중 *Proteobacteria*의 샘플별 분포 정도를 도시한 도면이다.

도 6은 실시예 1에 따른 샘플별로 *Delta-proteobacteria* 중 *Geobacter* 종의 클론 수를 도시한 그래프이다.

도 7은 *Geobacter* 종과 활성탄을 통해 전자를 직접 전달받는 기작을 통해서 메탄을 생성할 수 있는 메탄 후보 군에 대한 분류학적 계통도를 도시한 도면이다.

도 8은 회분식 혐기 소화장치 내에서 전기활성 미생물의 활성화에 대한 증거를 제시하기 위한, 3전극 셀을 이용한 산화, 환원반응 측정 장치를 도시한 도면이다.

도 9는 도 8에 도시된 장치를 사용하여 측정한 CV 및 LSV 측정 결과를 도시한 도면이다.

도 10은 본 발명에 따른 장치를 개략적으로 도시한 구성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.
- [0036] 본 발명은 종래 혐기성 소화 시스템의 문제점, 즉 시스템 내 pH 저하 및 암모니아성 질소 농도 증가 등으로 인해서 소화조 안정성이 열악해지는 문제점을 해결하고자 안출된 것으로서, 구체적으로는,
- [0037] 혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리방법에 있어서,
- [0038] 상기 독성 하폐수가 유입된 혐기성 소화조에 전도성 담체를 첨가해주는 것을 특징으로 하는 혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리방법에 관한 것이다.
- [0039] 후술하는 실시예를 통해서 상세히 서술된 바와 같이, 상기 전도성 담체의 첨가에 의해서 메탄 생성을 저해하는 독성 환경이 완화되며, 이는 메탄 생성 미생물의 낮은 pH에 대한 적응력이 전도성 담체 첨가에 의해서 증가되기 때문으로 판단된다. 더 나아가, 상기 전도성 담체의 첨가에 의해서 전류를 발생시키는 특정 미생물들 사이의 공생관계가 더욱 강화되고, 이를 통해서 보다 효과적인 하폐수 처리 및 혐기 소화시스템의 성능을 신속하게 파악할 수 있다.
- [0040] 상기 전도성 담체로는 활성탄을 사용할 수 있는 바, 활성탄으로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 석탄계 활성탄 또는 야자계 활성탄을 사용할 수 있다.
- [0041] 한편, 상기 첨가되는 활성탄의 평균 입경은 하폐수 처리에 의해서 발생하는 메탄가스의 생성 속도에 영향을 미치게 되는데, 바람직하게는, 상기 활성탄의 평균 입경은 0.8 mm 내지 2.2 mm인 경우, 원활한 메탄가스 생성 속도를 달성할 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 전도성 담체의 첨가량은 독성 하폐수 중 건조 슬러지의 건조 중량 1 g 당 0.1 내지 0.4 g일 수 있는데, 상기 첨가량이 0.1 g 미만인 경우에는 전도성 담체 투입에 따른 효과가 미미하다는 문제점이 있고, 0.4 g을 초과하는 경우에는 메탄 생성 효율 면에서 오히려 전도성 담체를 투입하지 않은 경우보다도 낮아지는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- [0043] 본 발명에 있어서, 상기 하폐수 중 메탄 생성을 저해하는 독성 환경을 야기하는 독성 물질들로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 아세트산, 프로피온산 및 그 혼합물을 예로 들 수 있다. 이때, 상기 독성 하폐수 1 리터 당 상기 아세트산의 농도는 2 g 내지 12 g일 수 있으며, 상기 프로피온산의 농도는 0.5 g 내지 2.0 g일 수 있다. 더 나아가, 본 발명에 따른 방법은 pH 5 내지 7 정도의 폐수 및 110 mg/L 내지 150 mg/L의 고농도 암모니아를 함유하는 폐수에 대해서도 원활한 적용이 가능하다.
- [0044] 후술하는 실시예를 통해서 상세히 서술된 바와 같이, 상기 전도성 담체의 첨가에 의해서 특정 미생물들의 공생관계가 구축될 수 있는데, 이러한 공생관계를 구축한 미생물들은 상기 전도성 담체의 표면에 부착될 수 있다. 특히, 상기 공생관계는 혐기성 소화에 의해서 전기를 발생하고 다른 미생물과의 공생관계 형성에 우호적인 지오박터 (*Geobacter*) 종 미생물과, 메타노사르시나 (*Methanosarcina*) 속 미생물 사이의 상호 공생관계일 수 있는 바, 지오박터종은 전도성을 나타내는 섬모를 통해서 전자를 직접 전달받아 타 미생물과의 공생관계를 구축하므로, 지오박터종의 생물학적 섬모보다 훨씬 높은 전도성을 나타내는 활성탄 첨가에 의해서 공생관계 구축이 유리해지기 때문이며, 메타노사르시나 (*Methanosarcina*) 속 미생물의 경우, 수소, 아세트산 등 이외에도 전자를 직

접 전달받아서 이산화탄소를 메탄으로 환원시킬 수 있다고 보고되고 있기 때문이다.

- [0045] 따라서, 본 발명에 따른 하폐수 처리방법에 따르면, 열악한 환경의 하폐수에 대해서도 전기활성 미생물 사이의 공생관계 기작 발현을 통해서 우수한 효율로 전류를 발생시킬 수 있으며, 이와 더불어 바이오가스로서 메탄 가스가 생성되는 것이 가능하다.
- [0046] 한편, 본 발명은 또한 혐기성 소화를 기반으로 하는 독성 하폐수 처리장치를 제공하며, 본 발명에 따른 장치는,
- [0047] 독성 하폐수 및 상기 독성 하폐수를 혐기성 소화시키는 전기활성 미생물을 내부에 수용하는 소화조;
- [0048] 상기 소화조 내부에 배치되고, 표면에 상기 전기활성 미생물이 부착되는 전도성 담체;
- [0049] 소정의 전위가 인가될 때에, 상기 전기활성 미생물 중 상기 독성 하폐수 내의 독성 물질을 산화시켜 전자를 발생시키는 전자발생 미생물이 부착되는 작업전극;
- [0050] 상기 작업전극에서 발생하는 상기 전자가 유입되고, 상기 전기활성 미생물 중 상기 전자를 전달받아 상기 독성 하폐수 내의 이산화탄소를 메탄으로 환원시키는 전자수용 미생물이 부착되는 상대전극;
- [0051] 소정의 기준전위를 유지하는 기준전극; 및
- [0052] 상기 작업전극의 전위 및 상기 기준전위를 일정하게 유지하고, 상기 전자의 흐름인 전류의 크기와 비례하는 상기 전기활성 미생물의 활성 정도를 평가하기 위해, 상기 전류의 크기를 측정하는 일정전위기;
- [0053] 를 포함한다.
- [0054] 도 10에는 본 발명에 따른 장치의 개략적인 구성도를 도시하였으며, 도 10을 참조하면, 독성 하폐수 (5) 및 상기 독성 하폐수를 혐기성 소화하기 위한 전기활성 미생물은 소화조 내부에 수용된다. 상기 소화조 내부에는 전도성 담체 (6)가 배치되는 바, 상기 전도성 담체의 표면에는 전기활성 미생물이 부착되어 있다. 전술한 바와 같이, 이러한 전기활성 미생물로는, 공생 관계의 구축이 용이한 지오박터 (*Geobacter*) 중 미생물과, 메타노사르시나 (*Methanosarcina*) 속 미생물을 예로 들 수 있다.
- [0055] 한편, 소화조에는 전위가 인가되는 전극들이 포함되는 바, 소정의 전위가 인가될 때에, 상기 전기활성 미생물 중 상기 독성 하폐수 내의 독성 물질을 산화시켜 전자를 발생시키는 전자발생 미생물이 부착되는 작업전극 (2), 상기 작업전극 (2)에서 발생하는 상기 전자가 유입되고, 상기 전기활성 미생물 중 상기 전자를 전달받아 상기 독성 하폐수 내의 이산화탄소를 메탄으로 환원시키는 전자수용 미생물이 부착되는 상대전극 (3), 및 소정의 기준전위를 유지하는 기준전극 (4)이 포함된다.
- [0056] 이때, 상기 작업전극 (2)에 부착되는 상기 전자발생 미생물로는 지오박터 (*Geobacter*) 중 미생물이, 상기 상대전극 (3)에 부착되는 전자수용 미생물로는 메타노사르시나 (*Methanosarcina*) 속 미생물이 사용될 수 있다.
- [0057] 더 나아가, 상기 작업전극 (2)의 전위 및 상기 기준전위를 일정하게 유지하고, 상기 전자의 흐름인 전류의 크기와 비례하는 상기 전기활성 미생물의 활성 정도를 평가하기 위해, 상기 전류의 크기를 측정하는 일정전위기 (포텐스탯, 1)가 포함된다. 특히, 이러한 일정전위기 (1)는 실시간으로 산화, 환원 전위를 측정함으로써, 시스템 성능이 원활히 유지되는지 여부 및 시스템 이상 여부의 실시간 진단을 가능하게 한다.
- [0058] 한편, 혐기 소화를 용이하게 하기 위해서 상기 소화조 내부를 혐기 조건으로 퍼징 (purging)하는 퍼징부가 포함될 수도 있으며, 또한 상기 소화조 내부에 배치되고, 상기 독성 하폐수와 상기 전기활성 미생물을 혼합하는 교반기 (7)가 더 포함될 수도 있다.
- [0059] 기타, 본 발명에 따른 장치에 있어서, 전도성 담체의 종류, 평균 입경 및 첨가량, 또한 독성 하폐수의 성상 등에 관련한 사항은 전술한 바와 같다.
- [0060] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0061] **실시예 1. 전도성 담체가 투입된 회분식 혐기성 소화장치에서 바이오가스 독성의 완화**
- [0062] 전도성 담체로서 활성탄 (삼천리, 밀도 0.43-0.48 g/mL, 비표면적 950 m²/d, 입자 직경 1.18-1.41 mm)을 사용하였다. 활성탄의 크기가 메탄 생성 속도에 미치는 영향, 또한 글루코스와 같은 아세트산 외 다른 기질이 메탄 생성 속도에 미치는 영향을 알아보기 위해서 실험을 진행하였다. 체를 이용하여 걸러줌으로써, 활성탄의 평균 입경이 0.8, 1.6 및 2.2 mm인 3가지 종류의 활성탄으로 구분하여 사용하였다. 더 나아가, 아세트산 외의 발효

성 기질로서, 글루코스 4 g/L를 탄소원으로 사용하였다.

- [0063] 혐기성 소화조 운전에는 유입 기질이 과량 주입되거나, 그로 인해 발효과정에서 수소가 소비되지 못하고, 유기산이 축적되는 사례가 종종 발생한다. 따라서, 시스템 pH가 떨어진 상황 (pH 5) 및 기질이 과량 주입된 경우 (12 g/L)를 가정하여 활성탄의 주입 여부에 따른 메탄 생성 특성을 파악하였다.
- [0064] 구체적으로, 100 mL 시험병에 우선, 본 실험실에서 배양 중인 집중 슬러지 20 mL를 접종하고 (중량하수처리장의 소화조에서 채수한 슬러지를 실험실 인큐베이터 35 °C에 정치 배양하면서 가스 발생이 중단될 까지 기다렸다가 본 실험의 집중 슬러지로 활용함), 30 mL의 아세트산 (4 g/L) 기반의 기질을 주입하였다 (유입수 1 리터 당 성상은 CH_3COOH 4 g, NaHCO_3 5 g, NH_4Cl 0.23g, KH_2PO_4 0.05 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.05 g). 이어서, 1.0 g의 활성탄을 활성탄 주입 여부에 따라 상기 시험병에 투입하였다. 초기 배양액의 pH는 7로 조정하고, 낮은 pH 조건이 필요한 셀은 1 N 염산을 이용하여 pH 5로 조정하였다. 시험병 상부 공간을 질소로 5분간 퍼징하고, 고무마개로 막은 다음, 시험병을 35 °C 인큐베이터에 정치 및 반응시키면서, 시간대별로 가스 발생량 및 가스 성상을 분석하였다.
- [0065] 도 1은 활성탄을 첨가해주지 않은 시료와, 각기 다른 평균 입경을 갖는 활성탄을 첨가해준 경우, pH 5 및 7, 아세트산 농도 4 g/L 및 12 g/L에서 시간에 따른 축적 메탄 생성량을 도시한 그래프이다.
- [0066] 도 1을 참조하면, 활성탄을 투입한 경우가 그렇지 않을 때보다 메탄 생성 속도가 빠르다는 점을 알 수 있으며, 특히, 누적 메탄 생성량이 최대가 되는 시점은 활성탄을 투입한 경우에는 25 일인 반면, 활성탄을 투입하지 않은 경우에는 55 일로서 거의 두 배 정도 느린 것으로 나타난다. 반면에, 비표면적의 상대적인 차이를 고려한 활성탄 크기에 따른 메탄 생성 특성은, 평균 입경 0.8 mm ~ 2.2 mm 범위에서 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.
- [0067] 한편, 발효성 기질인 글루코오스가 투입된 경우, 활성탄의 투입 여부와 상관없이 메탄 생성 속도가 비슷한 것으로 나타났다. 또한, 누적 메탄 생성량이 최대인 시점도 15일 정도로 아세트산을 이용한 것보다 빠른 것으로 나타났다.
- [0068] pH 5의 경우, 활성탄을 투입한 경우의 메탄 생성 속도가 조금 더 빠른 것으로 나타났다. 또한, 메탄이 생성되는 시점 (지체기)도 활성탄을 이용한 경우에 2-3일 더 단축되는 것으로 나타났다. 이는, 낮은 pH에 대한 메탄 미생물의 적응력이 활성탄을 통해 높아졌기 때문으로 판단된다.
- [0069] 기존 아세트산 농도 대비 아세트산의 농도를 3배 정도 높게 유지한 환경, 즉 과량 유입 기질 부하에서도 활성탄을 투입한 경우에 메탄 생성 속도가 증대한 것으로 나타났다. 누적 메탄 생성량이 최대로 달성되는 시점도 활성탄을 투입한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해서 약 5일 정도 빠른 것으로 나타났다.
- [0070] 결과적으로, 낮은 pH 및 높은 유입 기질 농도 조건에서도 활성탄이 메탄 생성 저해에 대해서 완화 효과를 나타낸다는 점을 알 수 있다.
- [0071] 도 2a 및 2b는 다양한 조건의 시료별 평균 메탄생성속도 (2a) 및 유입 기질의 메탄 전환율 (2b)을 도시한 그래프이다. 도 2a를 참조하면, 메탄생성속도는 활성탄을 넣은 경우 및 글루코스를 기질로 사용한 경우에 약 1.6-1.8 mL- CH_4 /d로 가장 높게 나타났다 (C: 활성탄 미첨가 조건; 16: 16 mm 평균 입경의 활성탄 첨가 조건; 5N: 활성탄 미첨가 및 pH 5 조건; 5G: 활성탄 첨가 및 pH 5 조건; 12N: 활성탄 미첨가 및 12 g/L 아세트산 조건; 12G: 활성탄 첨가 및 12 g/L 아세트산 조건; GN: 활성탄 미첨가 및 4 g/L 글루코오스 조건; GG: 활성탄 첨가 및 4 g/L 글루코오스 조건). 반면에, 활성탄을 넣지 않거나, pH, 높은 아세트산 농도의 기질하에서는 평균 메탄생성속도가 낮아지지만, 활성탄을 투입하게 되면, 150-200% 메탄생성 저해 현상이 완화된다는 점을 알 수 있다.
- [0072] 한편, 유입 기질 대비 메탄 전환율의 경우 (도 2b), 대조군 및 활성탄을 투입한 실험군 모두 약 70%인 반면, pH 5 및 12 g/L 고농도 아세트산 유입 기질의 경우 40-55%로 낮게 나타났다. 이는, 메탄 미생물에 대한 저해 현상 때문인 것으로 판단된다. 또한, 활성탄 투입 여부에 상관없이 전체 메탄 전환율은 비슷한 것으로 나타났으며 (활성탄을 투입하지 않은 경우, 상대적으로 메탄 반응시간이 길어짐), 글루코오스를 기질로 이용한 경우, 활성탄 투입과 상관없이 55-60%의 메탄 전환율을 나타내었다.
- [0073] **실시예 2. 전도성 담체가 투입된 회분식 혐기성 소화장치에서 전기활성 미생물 사이의 공생관계 구축**
- [0074] 상기 실시예 1에서 담체를 투입한 회분식 혐기성 소화장치 내에 고정된 미생물을 동정하기 위하여, 회분식 메탄 생성 반응이 종료된 후, 2 mL의 벌크용액 (0.5 mL GAC 포함)을 시험튜브에 넣고, 원심분리기를 이용하여 14000 rpm에서 3분간 농축시켰다. 이어서, 분석 키트를 이용하여 DNA를 추출하고, 문헌을 통한 U515f (5'-

CTGYCAGCMGCCGCGGTAA-3', *E. coli* 서열 중 515번 내지 533번 위치의 핵산 서열들) 및 U1492r (5'-GGYTACCTTGTTACGACTT-3', 1492번 내지 1510번의 핵산 서열들)의 프라이머를 이용하여 PCR 증폭을 수행하였다. 미생물 서열분석을 Mothur 프로그램 및 RDP's Bayesian Classifier를 이용하여 수행하였으며, 미생물 분류계통 모식도는 Mega 프로그램을 이용하여 수행하였다.

[0075] 도 3에는 실시예 1에 따른 샘플별 미생물 클로닝 분석 결과를 도시하였다. 도 3을 참조하면, 전체 클론수는 34-42개이며, 전반적으로 *Proteobacteria*, *Bacteroidetes*, *Firmicutes*, *Cloacimonetes*, *Thermotogae*, *Euryarchaeota* 및 기타 미생물 그룹으로 분류됨을 알 수 있다. 그 중에서, *Proteobacteria*는 *Betaproteobacteria* 및 *Deltaproteobacteria*로 분류되고, *Deltaproteobacteria*는 *Desulfuromonadales* 및 *Syntrophobacterales*로 분류된다. 실험결과 비교군으로서, 접종 슬러지에 대해서도 미생물 군집구조 분석을 실시하였다.

[0076] 도 4에는 실시예 1에 따른 샘플별 미생물 클론 개수를 도시하였다. 도 4를 참조하면, 대조군 샘플 대비, 활성탄을 주입한 샘플 (16)에서 *Proteobacteria* 및 *Thermotogae* 미생물군이 증가하고, 상대적으로 군집 구조가 단순, 집중화된다는 사실을 알 수 있다. 마찬가지로, 글루코스를 기질로 투입한 샘플에서도 활성탄을 투입한 샘플에서 *Proteobacteria* 및 *Thermotogae* 미생물군이 증가한다는 사실을 알 수 있다. 또한, pH가 낮고 활성탄을 투입한 샘플 (5G)에서 *Proteobacteria*가 특히, 많이 검출됨을 알 수 있다.

[0077] 도 5에는 미생물들 중 *Proteobacteria*의 샘플별 분포 정도를 도시하였다. *Proteobacteria*는 *Gamma*-, *Beta*-, *Delta*- 및 *Alpha*-*proteobacteria*로 나뉘는데, 그 중에서 *Beta*-와 *Delta*-*proteobacteria*가 많이 우점하는 것으로 나타났다. 활성탄이 투입된 샘플 (16, 5G, GG)은 대조군 (C, 5N, GN)에 비해서 *Delta*-*proteobacteria*가 많다 (12G, 12N 샘플 제외). 특히, 5G 샘플에는 *Delta*-*proteobacteria*가 가장 많이 검출되고, GN 샘플에서는 *Beta*-*proteobacteria*가 가장 많이 검출되었다.

[0078] 도 6은 *Delta*-*proteobacteria* 중 *Geobacter* 종의 클론 수를 샘플별로 도시한 그래프이다. 도 6을 참조하면, 활성탄을 투입한 모든 샘플들에서만 *Geobacter*가 검출되었다. 특히, pH를 5로 낮게 유지한 셀에서 가장 많은 종이 검출되었는 바, *Geobacter*는 대표적인 전기발생미생물로 알려져 있으며, 아세트산 산화를 통해 전극에 전자를 제공할 수 있다. 또한, *Geobacter*는 전도성을 띠는 섬모를 통해 전자를 직접 받는 타 미생물과의 협력 관계가 가능하다고 보고되고 있다. 관련해서, 활성탄은 생물학적 섬모보다 훨씬 높은 전도성을 나타내므로, 활성탄을 통한 미생물간 전자 전달 기작을 더욱 활성화할 수 있을 것으로 기대된다. 결국, 활성탄을 첨가해주는 경우, 기질 내 메탄 생성 저해물질의 존재에도 불구하고, 전자 직접 전달을 통해서 메탄생성 저해 현상이 완화된다고 판단할 수 있다.

[0079] 도 7은 *Geobacter* 종과 활성탄을 통해 전자를 직접 전달받는 기작을 통해서 메탄을 생성할 수 있는 메탄 후보균에 대한 분류학적 계통도를 도시하였다. 전반적으로, *Methanosarcina* 종과 *Methanosaeta* 종으로 나눌 수 있으며, 활성탄의 주입 여부에 따른 차이는 상대적으로 미미하다. *Methanosarcina*종의 경우, 수소, 아세트산 외에 전자를 직접 전달받아 이산화탄소를 메탄으로 환원시킬 수 있다고 보고되는 바, *Geobacter*와 활성탄을 통한 전자 직접 전달이 가능할 것으로 판단된다.

[0080] 실시예 3. 회분식 혐기성 소화장치에서 전기활성 바이오매스 증가

[0081] 전기활성을 나타내는 바이오매스가 활성탄 투입에 따라 우점화 및 활동하는지 여부를 판단하기 위해서, 포텐스탯을 이용한 산화, 환원 반응을 조사하였다. 특히, 활성탄이 투입된 회분식 메탄 생성 셀 내에서 바이오매스를 포함한 20 mL의 벌크용액을 별도의 30 mL 셀에 주입하였다. 이 때, 회분식 메탄 생성 셀 내에서 가스발생이 일어나는 여부를 확인한 후, 벌크 용액을 별도의 전기테스트 셀에 분취하였다. 셀은 3전극을 이용한 단일 챔버 형태로 구성하였다 (두 개의 그라파이트 전극을 각각 작업전극 및 상대전극으로 사용하고, 기준전극은 Ag/AaCl을 이용하였다). 일정전위 (포텐스탯)를 이용하여 전압을 0.8에서 -0.8 V (vs Ag/AgCl)으로 인가해주면서 발생하는 전류 폭을 기록하였다. 이때, 스캔속도는 50 mV로 하였으며, 전류를 측정하기 전 테스트 셀의 상부 공간을 질소로 5 분 동안 퍼징 (purging)하였다.

[0082] 도 8은 회분식 혐기 소화장치 내에서 전기활성 미생물의 활성에 대한 증거를 제시하기 위한, 3전극 셀을 이용한 산화, 환원반응 측정 장치를 도시한 것이다.

[0083] 도 8을 참조하면, 바이오매스가 작업전극 표면에 부착한 것을 확인한 후, Cyclic voltammograms (CV)을 측정하였다. 바이오매스 존재 하에서의 산화, 환원 반응을 관찰한 후, 전극을 분리하여 증류수를 이용하여 전극 표면의 바이오매스를 제거하였다. 또한, 반응액을 0.45 μ m의 필터를 이용하여 여과하여 잔존성 바이오매스도 제거하였다. 바이오매스가 제거된 환경 내에서 전극을 재설치하여 동일한 범위대의 전압을 인가하면서 산화, 환원

피크를 측정하였다.

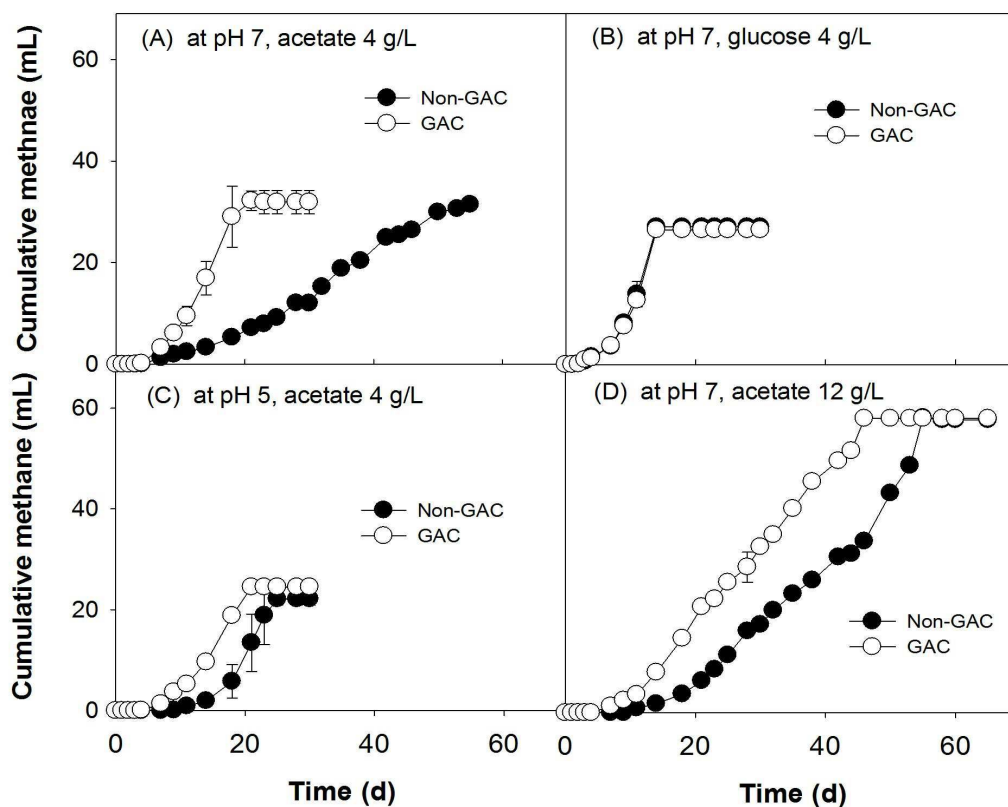
[0084] 한편, Linear square voltammetry (LSV)는 한쪽 방향으로 전압을 스캔하면서 환원반응에 대해 세부적으로 고찰하고자 측정하였다. 구체적으로, 500 mL 이중 유리 반응조 상부에 3전극을 설치하고, 바닥에 20% (V/V) 활성탄 층 및 바이오매스를 투입하였다. 나머지 부분을 300 mL의 아세트산 기반 기질로 채운 다음, 온도는 35 °C로 유지하고, 반응조 상부는 5분간 질소로 퍼징하여 혐기 조건을 조성하였다. 아세트산 산화와 관련하여 -0.6에서 0.2 V로 50 mV로 스캔하고, 이산화탄소 환원과 관련하여 -0.8에서 0.6 V로 스캔을 실시하였다.

[0085] 도 9는 도 8에 도시된 장치를 사용하여 측정한 CV 및 LSV 측정 결과를 도시한 도면이다. 도 9를 참조하면, -0.4 V (as Ag/AgCl) 부근에서 발생한 피크는 *Geobacter* 종이 아세트산을 산화시킨 결과물인 것으로 판단되는 반면, 0 V 부근에서 발생한 피크는 기존에 알려지지 않은 반응이다. 셀 내 및 전극표면에서 바이오매스를 제거한 경우, 발생 전류폭이 감소하고, 피크 또한 검출되지 않았는 바, 이는 전극표면에 부착한 바이오매스가 전기활성을 띠고 있음을 암시한다. 또한, -0.4 V 부근에서 음 전류를 발생시키는 환원피크가 관찰되었는 바, 이는 전기활성을 나타내는 메탄균의 활동 (이산화탄소가 메탄으로 환원되는 반응)을 나타내는 것으로 판단된다.

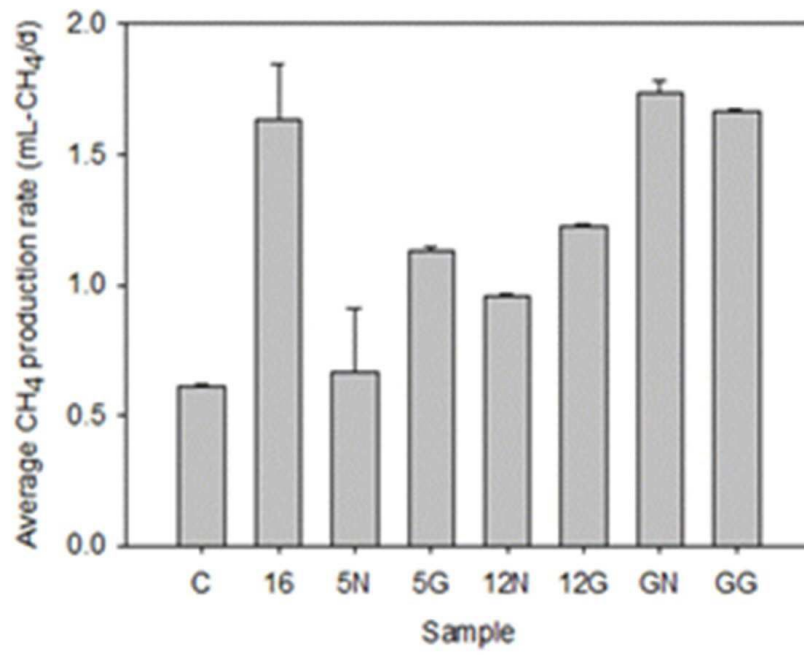
[0086] 또한, LSV 결과를 보면, 메탄생성 반응이 진행됨에 따라 양전류 및 음전류가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 반응시간이 경과함에 따라 전극표면의 전기활성생물막의 형성 및 활동에 의한 산화, 환원반응이 증대하였음을 나타낸다.

도면

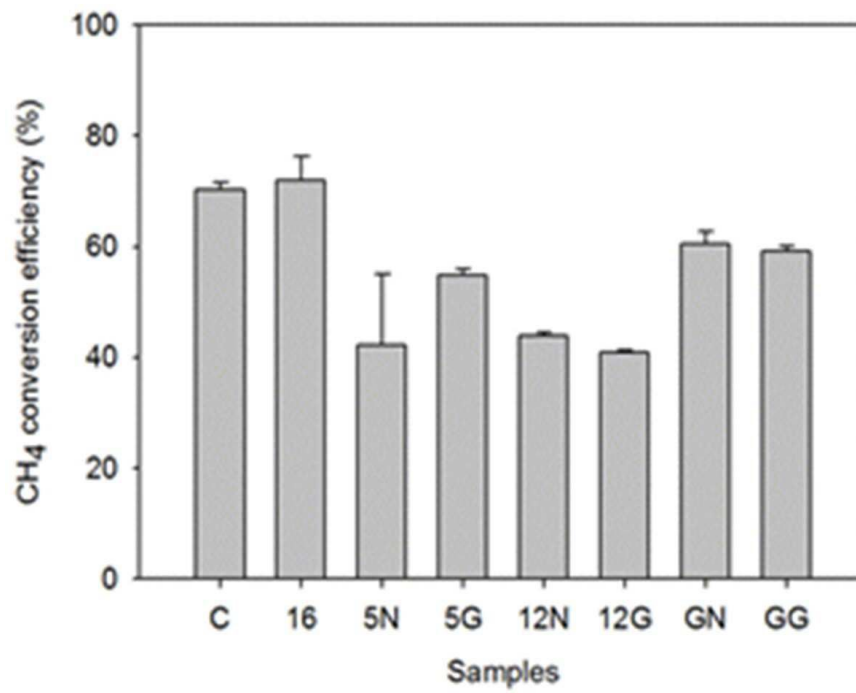
도면1



도면2a



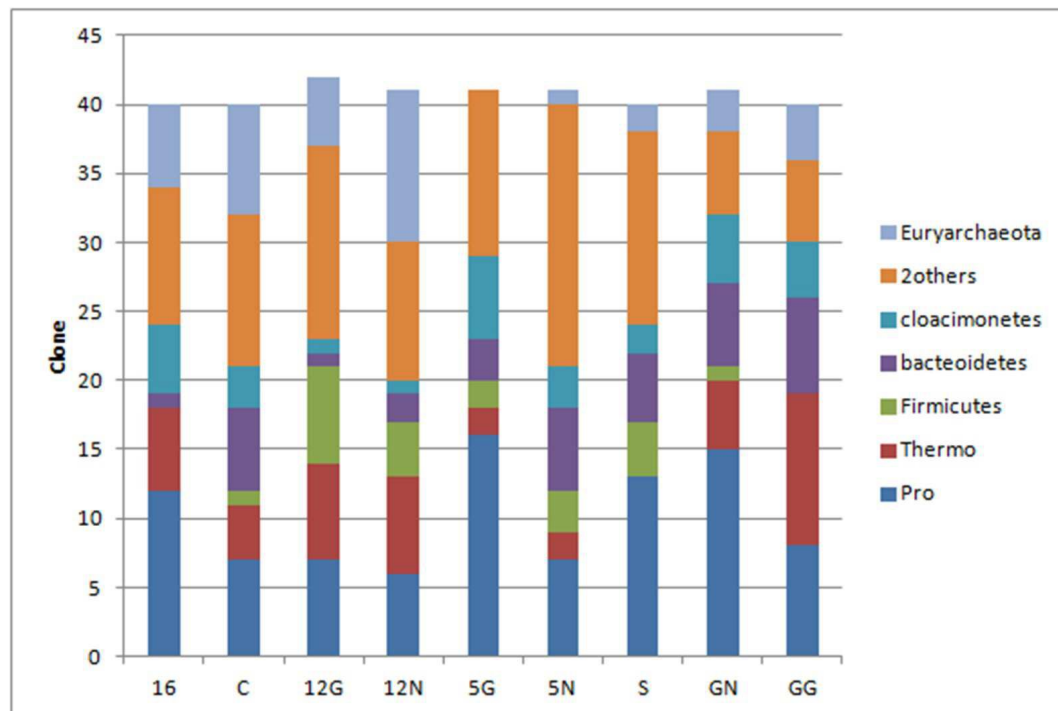
도면2b



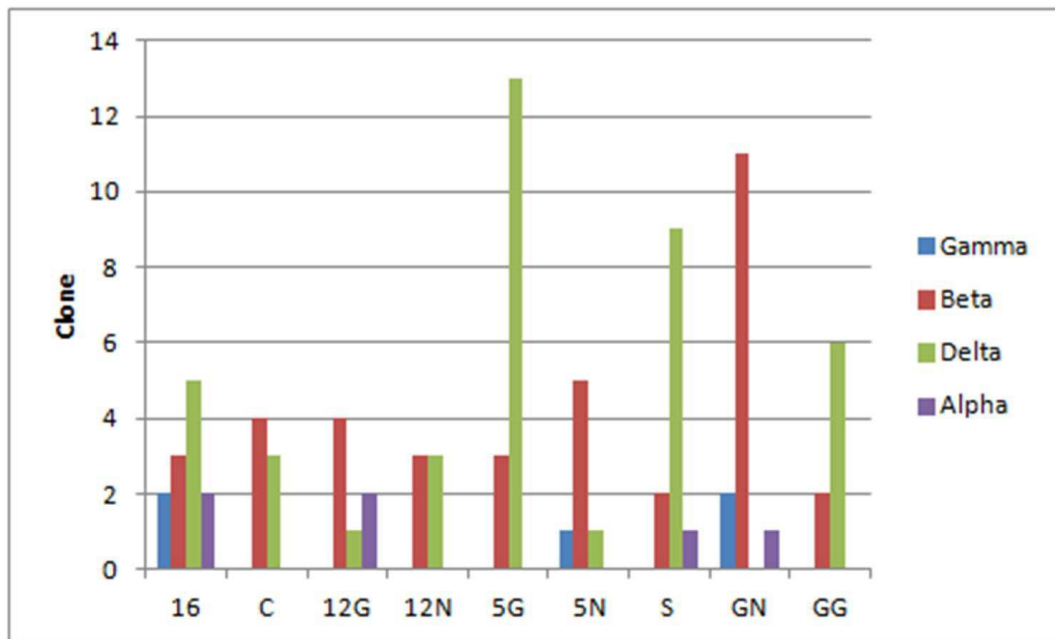
도면3

Major phylotype	No. of clone in each culture								
	Seed sludge ¹	Non-GAC ¹	16 mm GAC ¹	Non-GAC (pH 5) ²	GAC (pH 5) ²	Non-GAC (high acetate conc.) ³	GAC (high acetate conc.) ³	Non-GAC (glucose) ⁴	GAC (glucose) ⁴
	S	C	16	5N	5G	12N	12G	GN	GG
<i>Proteobacteria</i>	12	6	12	7	16	6	7	13	8
<i>Beta</i>	2	3	3	5	3	3	4	10	2
<i>Delta</i>	9	3	5	1	13	3	1	0	6
<i>Desulfuromonadales</i>	0	0	4	0	9	0	1	0	3
<i>Geobacter</i>	0	0	4	0	9	0	1	0	3
<i>Syntrophobacterales</i>	6	3	1	1	2	3	0	0	2
<i>Order others</i>	3	0	0	0	2	0	0	0	1
<i>Class others</i>	1	0	4	1	0	0	2	3	
<i>Bacteroidetes</i>	5	4	1	4	2	2	1	6	5
<i>Firmicutes</i>	4	1	0	3	1	2	7	0	0
<i>Cloacimonetes</i>	2	3	5	3	6	1	1	4	4
<i>Thermotogae</i>	0	4	5	2	2	7	7	4	11
<i>Euryarchaeota</i>	2	7	6	1	0	11	5	3	4
Other phyla/unknown clones	14	9	10	15	11	9	14	5	6
Total clone	39	34	39	35	38	38	42	35	38

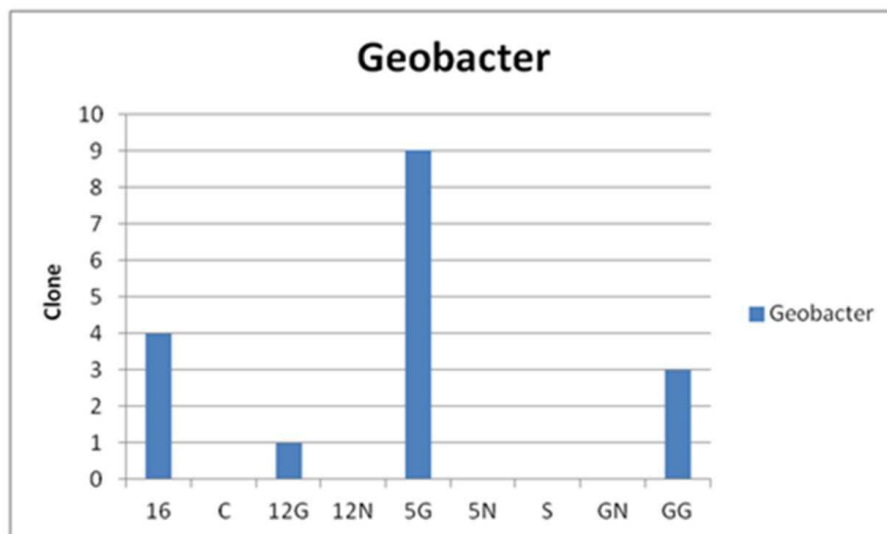
도면4



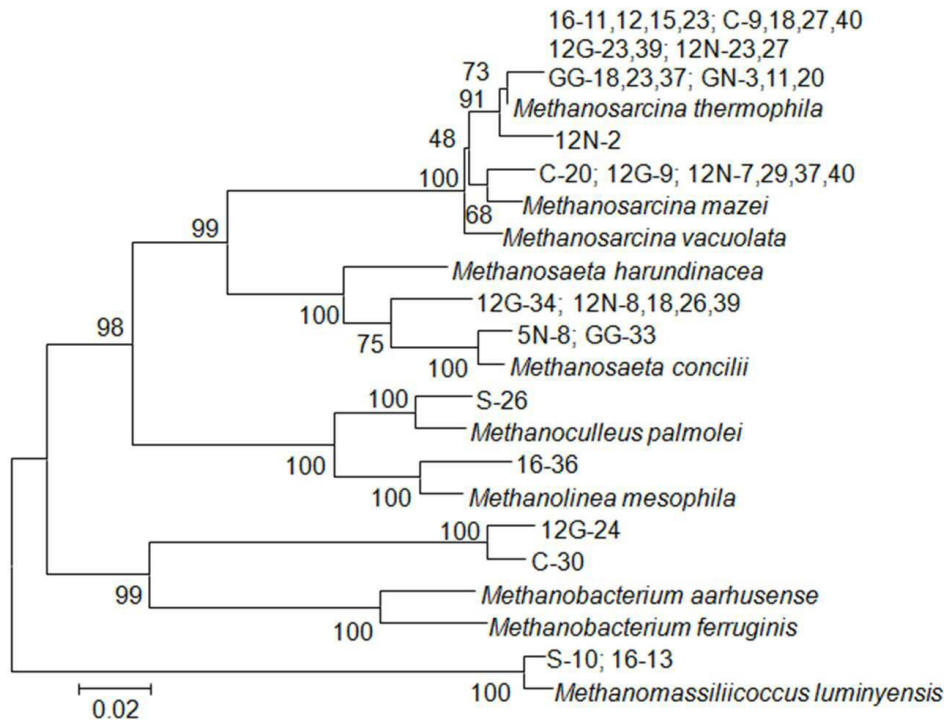
도면5



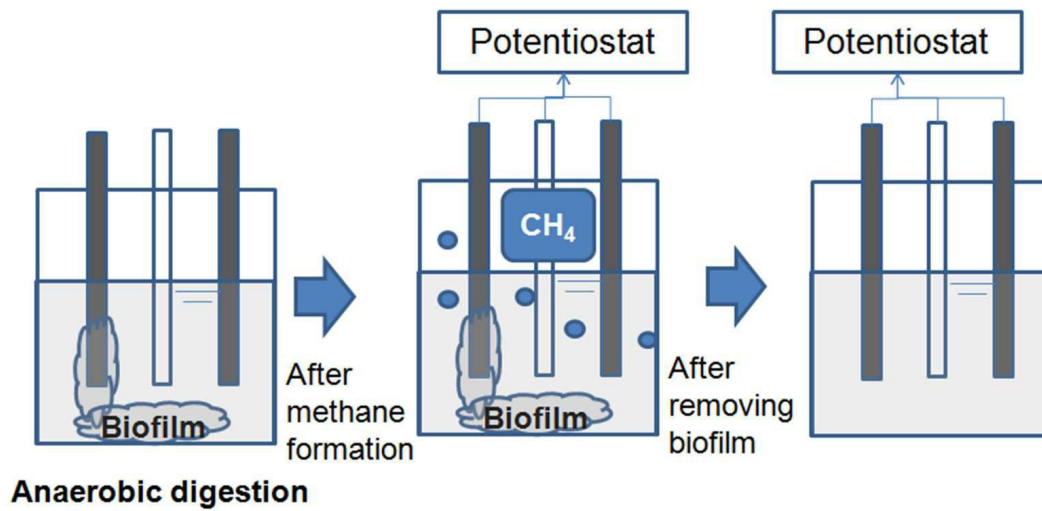
도면6



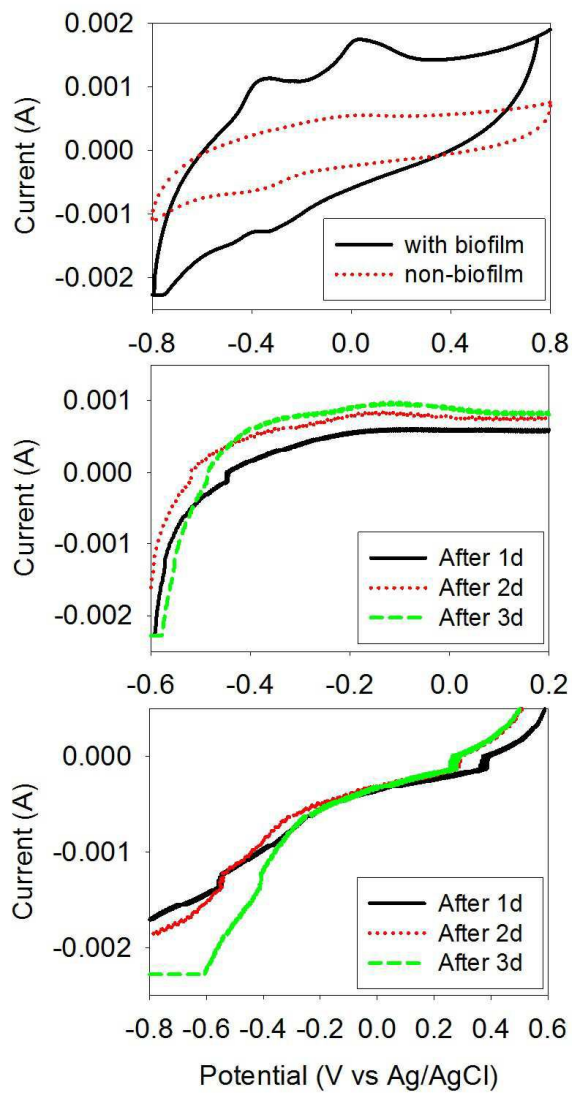
도면7



도면8



도면9



도면10

