



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0000427
(43) 공개일자 2018년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C12P 1/00 (2017.01) B01D 53/62 (2006.01)
B01D 53/84 (2006.01) C12M 1/00 (2006.01)
C12N 1/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C12P 1/00 (2013.01)
B01D 53/62 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0078378

(22) 출원일자 2016년06월23일

심사청구일자 2016년06월23일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

심상준

서울특별시 강남구 선릉로 221, 301동 803호 (도곡동, 도곡렉슬아파트)

곽호석

서울특별시 중랑구 검재로29길 27, 102동 1004호 (면목동, 아남리치카운티아파트)

(74) 대리인

이처영, 장제환

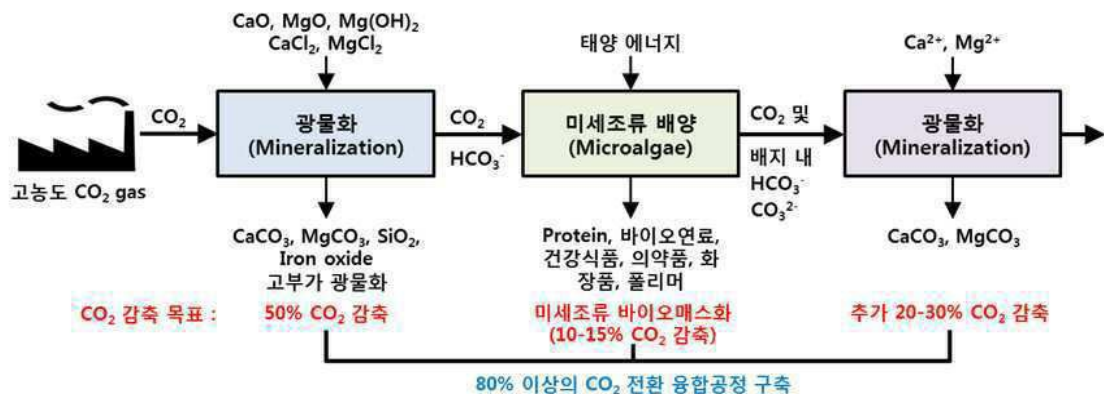
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 대량 저감 및 고부가 유용물질 생산을 위한 광물화-미세조류 광배양 연속식 융합 공정 시스템

(57) 요약

본 발명은 광물화 및 광배양 공정을 통한 이산화탄소의 전환방법에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, 발전소에서 발생하는 고농도 이산화탄소 혹은 연소 배기가스 내 이산화탄소를 광물화를 통해 대량으로 탄산염 형태로 고속 전환하고, 용액 내 남아있는 이산화탄소 및 무기탄소원과 광물화 반응을 통해 생성되는 이산화탄소를 미세조류 광배양 공정에 연속적으로 활용함으로써 광합성을 통한 추가적인 이산화탄소 감축으로, 80-90%이상의 이산화탄소 감축 효과를 나타내며, 이산화탄소의 생물학적 전환으로 인한 바이오연료, 바이오폴리머, 의약품 등의 고부가 물질을 생산할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/84 (2013.01)
C12M 21/02 (2013.01)
C12N 1/12 (2013.01)
Y02C 10/02 (2013.01)
Y02C 10/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014M1A8A1049278
 부처명 교육과학기술부
 연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터
 연구사업명 거대과학연구개발사업(Korea CCS 2020사업)
 연구과제명 생물학적 이산화탄소 고속전환 유기 자원화 기술
 기 여 율 1/3
 주관기관 고려대학교 산학협력단
 연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20152010201900
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
 연구사업명 에너지기술개발사업
 연구과제명 미세조류를 이용한 이산화탄소의 고부가가치 상품 전환 공정의 실증
 기 여 율 1/3
 주관기관 한국지역난방공사
 연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A2A1A05005465
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 중견연구자지원사업
 연구과제명 생물공정의 실시간 모니터링을 위한 나노플라즈몬 검지 플랫폼의 기술 개발
 기 여 율 1/3
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 광물화 및 광배양 공정을 통한 이산화탄소의 전환방법:

- (a) 이산화탄소를 액화시켜 탄산이온으로 전환하는 단계;
- (b) 상기 (a) 단계에서 전환된 탄산이온을 함유하는 용액에 칼슘 이온 또는 마그네슘 이온을 첨가하여 탄산이온을 탄산염으로 전환하여 광물화시키는 단계; 및
- (c) 상기 (b) 단계에서 광물화 이후 잔여 탄산이온과 이산화탄소를 배양배지에 첨가한 다음, 미세조류를 광배양하여 바이오매스를 수득하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 이산화탄소의 액화는 0.1~0.3M의 NaOH 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 (a) 단계의 액화 용액은 pH를 7~9로 유지하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 수득된 탄산염을 분리하는 단계를 추가로 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 광배양은 광생물반응기에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, (d) 상기 바이오매스가 제거된 용액 내에 잔여 탄산이온을 탄산염으로 전환하여 2차 광물화하는 단계를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 광물화 및 광배양 공정을 통한 이산화탄소의 전환방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 (a) 이산화탄소를 액화시켜 탄산이온으로 전환하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 전환된 탄산이온을 함유하는 용액에 칼슘 이온 또는 마그네슘 이온을 첨가하여 탄산이온을 탄산염으로 전환하여 광물화시키는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 광물화 이후 잔여 탄산이온과 이산화탄소를 배양배지에 첨가한 다음, 미세조류를 광배양하여 바이오매스를 수득하는 단계를 포함하는 광물화 및 광배양 공정을 통한 이산화탄소의 전환방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 이산화탄소 증가에 따른 지구 온난화 현상이 가속화됨에 따라 이산화탄소 감축을 위해 이산화탄소 포집 및 저장 기술(CCS, Carbon Capture & Sequestration) 개발이 전 세계적으로 활발히 진행 중에 있다. CCS 기술은 화력 발전소를 비롯한 다양한 탄소 배출원에서 방출되는 다량의 이산화탄소를 고농도로 포집한 후 지중이나 해저에 주입하여 대기로부터 격리시키는 방법이다. 이러한 CCS 기술은 단기간에 다량의 이산화탄소를 저감시키는 효과가 있으나, 안정적인 저장 문제, 위치 선정 및 높은 설치비용 등은 국내에서 실질적인 CCS의 현실화를 막는 장애요인이다. 따라서 CCS 기술과 달리 이산화탄소를 저장이 아닌 산업적 용도로 직접 활용하거나 부가가치가 높은 물질로 전환하는 CCU(Carbon Capture & Utilization)가 각광을 받고 있고, 국내에서도 이산화탄소를 다양한 고부가 물질로 전환하는 공정 개발이 시도되고 있다. 그 중에서도 특히, 이산화탄소를 광물의 형태로 저장하는 광물화(Mineralization)과 미세조류를 활용한 생물학적 전환 공정은 각각의 공정의 장·단점을 상호 보완함으로써 이산화탄소 감축 효과를 증대시키고, 동시에 바이오연료, 바이오플라스틱, 의약품 등의 고부가 물질 생산이 가능하여 고수익 창출이 가능한 경제적인 공정 개발이 가능하다.
- [0003] 광물화는 화학반응을 통해 이산화탄소를 고체 무기물 탄산염으로 전환하는 방법이다. 자연에 존재하는 규산염암 등에 포함된 칼슘 산화물(CaO), 마그네슘 산화물(MgO) 등을 활용하여 탄산마그네슘(MgCO_3) 또는 탄산칼슘(CaCO_3)의 탄산염을 생성하여 전환하는 하는 방법이다. 이러한 광물화 반응은 발열반응으로 자연에서도 자연적으로 발생하는데서 착안한 방법으로 광물화된 이산화탄소는 장기간 안정된 상태로 유지될 수 있으며, 잠재적인 이산화탄소 누출에 대한 우려 없이 시멘트, 건축자재, 탄광매립 등에 활용할 수 있다. 광물화는 크게 직접적인 방식과 간접적인 방식으로 나눌 수 있고, 직접적인 방식은 칼슘 또는 마그네슘 성분이 높은 사문석 등 단일 공정에 의하여 탄산화 시키는 방법이다.
- [0004] 이러한 방법은 공정은 간단하지만 생성물의 순도가 낮고, 고체에 직접적으로 반응시켜야하기 때문에 고온/고압의 조건에서 반응시켜야 하며 고순도의 이산화탄소가 요구되어 경제적인 공정 구축이 어려워 대규모로 상용화시키기 어렵다. 이와 달리 간접적인 방식은 이산화탄소를 액화시켜 용액 내에서 칼슘 이온(Ca^{2+}) 또는 마그네슘 이온(Mg^{2+})을 넣어 탄산염을 생성하는 방식으로 직접적인 방식에 비해 추가적인 공정이 필요하지만, 반응속도가 빠르고, 생성물의 순도가 높다. 따라서 가장 널리 사용되는 방식이고, 공정의 경제성을 높이기 위하여 반응의 pH를 pH7~pH9 사이로 유지하는 것이 중요하고, 이를 위해 가성소다(NaOH)를 사용하며 염수의 전기분해를 통해 공급된다. 이산화탄소의 광물화는 다량의 이산화탄소를 빠르고 쉽게 처리할 수 있으며, 열역학적으로 안정화된 탄산염의 형태로 장기간 보존할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 광물화를 통한 고부가 물질 생산이 어려워 전기분해 등에 사용되는 공정의 경제성을 맞추기 어렵다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 미세조류를 활용한 생물학적 전환 공정과의 융합이 요구된다.
- [0005] 조류(algae)는 육상식물을 제외하고, 이산화탄소와 태양광을 활용하여 광합성을 통한 성장이 가능한 광합성 생물의 통칭으로, 5 μm 크기의 클라미도모나스(*Chlamydomonas*), 클로렐라(*Chlorella*)와 같은 미세조류(microalgae)에서부터 미역, 우뚝가사리와 같은 거대조류(macroalgae)로 나눌 수 있다. 특히 미세조류는 이산화탄소를 광합성을 통해 바이오연료, 바이오플라스틱, 의약품 등 고부가가치 물질로 전환이 가능하고, 수송용 식유를 대체 할 수 있는 차세대 생물자원으로 각광을 받고 있다. 또한 미세조류 기반의 바이오디젤은 경유와 비교하여 세탄가, 열량, 점도 및 상변화 특성이 유사하여 경유와 혼합하여 사용하면 특정 개조 없이 쉽게 보급이 가능하다. 또한, 1톤의 바이오디젤을 미세조류를 통해 생산하면 2.2~2.8톤의 이산화탄소 감축 효과가 있어 세계 및 국내 신·재생 에너지혼합의무화(RFS, Renewable Fuel Standard) 제도와도 부합하여 청정 에너지를 생산 가능하다. 미세조류는 식물에 비해 성장속도가 빠르고, 1세대 바이오연료인 콩, 옥수수, 유채씨 등에 비하여 단위면적당 바이오매스 생산성이 20~100배 이상 높은 특징을 가지고, 해상이나 황무지를 통해 대량 배양이 가능하며, 하수, 해수 폐수 등 다양한 수자원을 활용할 수 있다. 특히, 화력발전소와 같은 탄소 배출원에서 나오는 연소 배기가스를 직접적으로 세포 배양에 활용할 수 있다는 장점이 있어 이산화탄소 저감을 위한 공정 개발이 전 세계적으로 수행 중에 있다.
- [0006] 미세조류의 배양 방법은 크게 개방형 연못(Open pond)과 광생물반응기(Photobioreactor)로 나눌 수 있다. 개방형 연못 배양시스템은 초기 투자비와 운영비용이 낮아 가장 널리 활용되고 있는 방식으로 효율적인 빛 전달을 위해 반응기 깊이는 0.3m 정도로 콘크리트, 플라스틱 등의 재질로 제작되고, 수차를 활용하여 배양액의 순환 및 미세조류의 침강을 방지한다. 그러나 외부로 노출되어 있어 오염, 온도제어, 낮은 생산성 등이 문제가 되며, 공급해주는 이산화탄소의 대부분이 대기 중으로 손실되는 단점이 있다. 광생물 반응기는 폐쇄된 형태의 반응기로

미세조류 바이오매스 생산성이 높고, 안정적인 관리가 가능하며 개방형 연못 시스템에 비해 초기투자 및 운영비용이 높은 특징이 있다. 광생물반응기는 경제적인 공정 개발을 위해 반응기는 플라스틱, 비닐 등의 다양한 재질로 제작된다.

[0007] 미세조류 생물공정의 경우, 이산화탄소를 바이오디젤, 바이오폴리머, 의약품, 건강식품, 천연색소 등 다양한 고부가가치 물질로 전환이 가능하고, 태양광을 활용하여 추가적인 에너지 투입이 없어 저비용의 경제성을 갖춘 공정 개발이 가능하다는 장점을 가진다. 하지만, 광합성 생물이 가진 광합성 효율 및 이산화탄소 전환 효율이 낮은 한계성으로 인하여 일반적으로 5% 이내의 CO₂를 배양에 활용할 수 있고, 공급되는 양의 최대 10-20%만 바이오매스화 시킬 수 있어서 CO₂ 감축효과가 낮은 단점이 있다. 따라서 앞서 언급된 이산화탄소 광물화 공정과의 연결을 통하여 이산화탄소 전환 효율을 극대화 시키고, 더불어 고부가 물질 생산을 통한 경제성을 확보함으로써 현실적 상용화가 가능한 융합 공정의 개발이 필요한 실정이다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 이산화탄소를 보다 효율적으로 전환하는 방법을 개발하고자 예의 노력한 결과, 고농도로 포집된 이산화탄소를 NaOH를 이용하여 탄산이온으로 액화시킨 후, 탄산염으로 전환하여, 광물화를 수행하고, 잔여 탄산이온을 미세조류를 이용한 광배양을 통해 바이오매스로 전환하는 경우, 보다 효율적으로 이산화탄소를 전환할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 이산화탄소 전환 효율을 증대시키고, 동시에 이산화탄소로부터 고부가 물질 생산이 가능한 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 이산화탄소를 액화시켜 탄산이온으로 전환하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 전환된 탄산이온을 함유하는 용액에 칼슘 이온 또는 마그네슘 이온을 첨가하여 탄산이온을 탄산염으로 전환하여 광물화시키는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 광물화 이후 잔여 탄산이온과 이산화탄소를 배양 배지에 첨가한 다음, 미세조류를 광배양하여 바이오매스를 수득하는 단계를 포함하는 광물화 및 광배양 공정을 통한 이산화탄소의 전환방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면, 발전소에서 발생하는 고농도 이산화탄소 혹은 연소 배기가스 내 이산화탄소를 광물화를 통해 대량으로 탄산염 형태로 고속 전환하고, 용액 내 남아있는 이산화탄소 및 무기탄소원과 광물화 반응을 통해 생성되는 이산화탄소를 미세조류 광배양 공정에 연속적으로 활용함으로써 광합성을 통한 추가적인 이산화탄소 감축으로, 80-90%이상의 이산화탄소 감축 효과를 나타내며, 이산화탄소의 생물학적 전환으로 인한 바이오연료, 바이오폴리머, 의약품 등의 고부가 물질을 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 이산화탄소 대량 전환 및 고부가 물질 생산을 위한 광물화 및 미세조류 광배양 융합 공정의 모식도이다. 도 2는 고농도 이산화탄소를 물에 액화시킬 때 시간에 따른 용액 내 pH 변화와 탄소원의 형태를 보여주는 그래프이다.

도 3A는 1M 탄산수소나트륨 (NaHCO₃) 용액에 염화칼슘(CaCl₂)을 농도별로 첨가하여 유도된 광물화 반응을 통하여 수득된 탄산칼슘(CaCO₃)의 사진이다. 도 3B는 1M 탄산수소나트륨 용액에 농도별 염화칼슘을 첨가하여 전환된 이산화탄소의 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 4A는 미세조류 네오클로리스 올레오아번단스 (*Neochloris oleoabundans*)의 현미경 이미지와 용액 내 중탄산 이온의 농도에 따른 미세조류의 성장을 보여주는 사진이다. 도 4B는 용액 내 중탄산 이온의 농도에 따른 미세조류의 성장성을 나타내는 그래프이다.

도 5는 배양액 내의 중탄산 이온 농도에 따른 미세조류의 바이오매스 생산성과 미세조류 광배양을 통한 CO₂ 전환

율을 나타내는 그래프이다.

도 6은 미세조류 광배양을 통한 바이오매스 분리 후 남은 용액에 염화칼슘 추가적 첨가에 따른 이산화탄소 전환율을 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명자들은 이산화탄소의 대량 저감을 위해 탄산염을 생성하는 광물화 공정과 광합성 미세조류의 고밀도 배양 공정을 순차적으로 연결하여 융합함으로써 이산화탄소 감축 효과를 증대시키고, 광물화로 인한 탄산염과 미세조류 배양을 통해 생산되는 고부가 물질 (바이오폴리머, 바이오연료, 의약품 등) 생산을 통한 경제적 융합 공정 시스템을 개발하고자 하였다.
- [0014] 따라서, 본 발명은 (a) 이산화탄소를 액화시켜 탄산이온으로 전환하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 전환된 탄산이온을 함유하는 용액에 칼슘 이온 또는 마그네슘 이온을 첨가하여 탄산이온을 탄산염으로 전환하여 광물화시키는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 광물화 이후 잔여 탄산이온과 이산화탄소를 배양배지에 첨가한 다음, 미세조류를 광배양하여 바이오매스를 수득하는 단계를 포함하는 광물화 및 광배양 공정을 통한 이산화탄소의 전환 방법에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계의 이산화탄소의 액화는 0.1~0.3M의 NaOH 또는 Ca(OH)_2 를 첨가하여 수행하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 액화 용액은 pH를 7~9로 유지하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0016] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계로 수득된 탄산염을 분리하는 단계를 추가로 수행할 수 있으며, 상기 광배양은 광생물반응기에서 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0017] 본 발명에 있어서, (d) 상기 바이오매스가 제거된 용액 내에 잔여 탄산이온을 탄산염으로 전환하여 2차 광물화하는 단계를 추가로 함유하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 광배양에 사용가능한 미세조류로는 네클로리스(*Neochloris* sp.), 클로렐라(*Chlorella* sp.), 클로로코쿰(*Chlorococcum* sp.), 스피루리나(*Spirulina* sp.), 헤마토코쿠스(*Haematococcus* sp.), 네오스폰지오코쿰(*Neosporangiococcum* sp.), 세네데스무스(*Scenedesmus* sp.), 두날리엘라(*Dunaliella* sp.), *Thaustochytrids* 등을 예로 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 일반적으로 이산화탄소를 바이오매스로 전환하는 능력을 가지는 미세조류라면 제한 없이 사용가능하다.
- [0019] 본 발명의 일양태에서는 고농도로 포집된 이산화탄소 또는 연소 배기가스 내 이산화탄소를 중탄산이온 (HCO_3^-) 또는 탄산이온 (CO_3^{2-}) 형태로 액화시키고, 가성소다 (NaOH)를 포함 염기성 용액을 첨가하여 용액 내 pH를 pH 7~9 범위 내로 유지하면서, 칼슘 이온 (Ca^{2+}) 또는 마그네슘 이온 (Mg^{2+})을 첨가하여 탄산이온을 탄산염 ($(\text{Ca/Mg})\text{CO}_3$)으로 전환하여, 이산화탄소를 광물화시켰으며, 상기 광물화를 통하여 생성된 탄산염을 분리하고, 분리된 용액 및 광물화 반응 시 생성되는 이산화탄소를 확보하여, 분리된 용액 및 기상의 이산화탄소를 미세조류 배양용 광생물반응기로 주입하여, 광물화 및 미세조류 광배양 공정을 연속식으로 연결하는 방법을 구축하였다.
- [0020] 또한, 본 발명의 다른 양태에서는 광물화 공정 이후 발생 또는 남아있는 이산화탄소 및 용액 내 무기탄소원 (중탄산이온, 탄산이온)을 이용하여, 미세조류를 배양하여 바이오매스를 생성시키고, 고부가 2차 대사산물 (항산화물질, 지질 등)의 생성을 유도하고, 이를 추출하여, 미세조류를 이용하여 이산화탄소를 고부가 자원으로 전환할 수 있다.
- [0021] 본 발명이 또다른 양태에서는 미세조류 배양 공정 이후, 추가적으로 이산화탄소 감축 효과를 증대시키기 위하여, 배양용액에 대하여 2차 광물화 공정 연계하는 방법; 미세조류 수확 이후 배양액 내 pH 조절 단계; 용액에 칼슘 이온 또는 마그네슘 이온 첨가 단계; 탄산염 생성 단계; 탄산염 분리 단계를 수행할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 양태에서는 미세조류 광배양 공정 이후에 용액 내 남아있는 이산화탄소의 전환율을 극대화시키고자 2차 광물화 공정을 진행함으로써, 80%이상의 이산화탄소 전환이 가능한 것을 확인하였다.
- [0023] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0024] 실시예 1: 고농도로 포집된 이산화탄소의 액화 과정

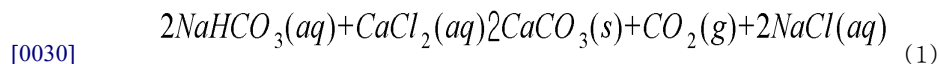
[0025] 고농도 포집된 대량의 이산화탄소를 고속으로 처리하기 위하여 이산화탄소를 용액 내 액화시키는 공정을 진행하였다. 우선, 기상의 이산화탄소가 물에 액화되면, 용액 내에서 탄산 (H_2CO_3)의 형태로 존재하면서 용액 내 pH가 낮아지게 된다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 이산화탄소의 액화를 위하여 우선 염기성을 나타내는 가성소다 (NaOH) 0.1M을 첨가하여 pH13이상의 고알칼리로 만들었다.

[0026] 이후, 고순도 이산화탄소를 100ml/분의 속도로 주입하여 용액 내 pH변화를 측정하였다. 또한, 용액 분석을 통해 무기탄소원의 형태 및 분율을 분석하였다. 이산화탄소의 액화와 동시에 pH는 낮아지고, pH 10-pH 14에서는 주로 탄산이온 (CO_3^{2-})의 형태로, pH 8-pH 10에서는 주로 중탄산 이온 (HCO_3^-)의 형태로 존재하며, 그 이하의 pH에서는 주로 이산화탄소의 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0027] 광물화를 위해서는 용액 내에서 이산화탄소가 탄산이온 혹은 중탄산 이온의 형태로 녹아 있어야 칼슘이온 혹은 마그네슘 이온과의 반응을 통해 탄산염으로 광물화가 가능하므로 용액 내 pH를 pH 7-9 사이로 유지시켜야 하며, 이를 위하여 0.1M~0.3M의 NaOH를 주기적으로 첨가하여, 용액 내의 pH를 유지시켰다.

[0028] 실시예 2: 용액 내 고농도 이산화탄소의 1차 광물화 반응

[0029] 실시예 1의 방법으로 고농도 이산화탄소를 물에 액화시킨 후, 칼슘이온 혹은 마그네슘이 포함된 용액을 첨가하여 1차 광물화를 진행하였다. 우선, 광물화를 통한 이산화탄소 전환율을 계산하기 위하여, 이산화탄소가 액화된 형태인 중탄산 이온을 이용하여 실시하였다. 1M의 탄산수소나트륨 용액을 제작한 뒤, 광물화를 위하여 각각 100mM, 250mM, 500mM 및 1000 mM의 염화칼슘 용액을 준비하여 혼합하였다. 이때 광물화의 반응은 다음 (1)과 같고, 광물화 반응을 이 한 가지 반응으로 제한하는 것은 아니다.



[0031] 상기 반응식(1)에 나타나 바와 같이, 상기 반응을 통하여 탄산염의 생성과 동시에 이산화탄소가 발생하게 된다. 아울러, 도 3a에 나타난 바와 같이, 첨가하는 염화칼슘의 농도에 따라 생성되는 탄산염의 생성이 증가할 수 있으므로, 염화칼슘 농도 조절을 통해 광물화 반응 정도를 조절할 수 있다. 도 3b에는 이러한 1차 광물화를 통해 전환되는 이산화탄소의 전환율을 나타내었으며, 상기 반응식(1)에서 나타난 바와 같이, 1M의 탄산수소나트륨은 0.5M의 염화칼슘과 완전히 반응하므로, 1M 이상의 염화칼슘 농도에서 생성되는 탄산칼슘의 양은 0.5M의 염화칼슘 용액을 이용한 광물화 반응의 결과 생성되는 탄산칼슘의 양과 거의 차이가 없음을 확인할 수 있다. 또한 광물화를 통해 최대 50%의 이산화탄소가 전환됨을 확인할 수 있다.

[0032] 실시예 3: 미세조류의 중탄산 이온 농도에 따른 성장 분석

[0033] 실시예 2의 1차 광물화 반응 이후, 용액을 활용한 미세조류 광배양 공정을 실시하기 위하여, 미세조류의 중탄산 이온 농도에 따른 성장성과 내성 분석을 실시하였다.

[0034] 광배양에 사용한 균주는 *Neochloris oleoabundans* (UTEX1185)로 지질 생산성이 높아 산업적으로 널리 활용되는 대표적 균주이다(도 4a). 배양액 내 중탄산 이온의 농도에 따른 미세조류의 성장을 확인하였으며, 미세조류의 성장은 800nm 파장에서의 흡광도를 통해 측정하여 확인하였다(도 4b). 배양에 사용한 배지는 TAP-C 배지이고, 그 성분은 표 1에 나타내었다.

[0035] 표 1

[0036] TAP-C 배지 구성성분

TAP-C Medium	
성분	함량 (in 1L water)
TAP salts (in 1L water)	25 ml
NH ₄ Cl 15.0 g	
MgSO ₄ · 7H ₂ O 4.0 g	
CaCl ₂ · 2H ₂ O 2.0 g	0.375 ml
Phosphate solution (in 100 ml water)	

K ₂ HPO ₄ 28.8 g	
KH ₂ PO ₄ 14.4 g	
Hutner's trace elements	1.0 ml
EDTA disodium salt 50 g (250 ml water)	
ZnSO ₄ · 7H ₂ O 22 g (100 ml water)	
H ₃ BO ₃ 11.4 g (200 ml water)	
MnCl ₂ · 4H ₂ O 5.06 g (50 ml water))	
CoCl ₂ · 6H ₂ O 1.61 g (50 ml water)	
CuSO ₄ · 5H ₂ O 1.57 g (50 ml water)	
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O 1.10 g (50 ml water)	
FeSO ₄ · 7H ₂ O 4.99 g (50 ml water)	
Tris base	2.42 g
HCl	1.0 ml

[0037] 상기 TAP-C 배지 내 중탄산 이온이 0mM, 2mM, 5mM, 10mM, 15mM, 20mM, 50mM 및 100mM 포함된 배지를 각각 제작한 후, 미세조류를 접종하여 3일간 광도 100 $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$, 온도 23℃에서 배양하였다. 그 결과, *Neochloris oleoabundans*는 100mM의 중탄산 이온의 배지에서 가장 높게 성장하였으며 0.1~0.2M의 중탄산 이온에 대한 내성이 있는 것을 확인하였다. 미세조류 광배양을 통한 이산화탄소 전환율을 분석하기 위하여 7일간의 배양 후, 원심분리(3000rpm, 10분)를 통해 세포와 배양액을 분리하여, 세포의 건조중량을 측정하고, 분리된 세포배양액 내 CO₂를 CO₂분석기를 통해 추가로 측정하였다.

[0038] 그 결과, 도 5에 나타난 바와 같이, 미세조류 성장을 통해 바이오매스로 고정되는 이산화탄소의 효율은 약 10% 내외로 확인된다. 이러한 결과는 공정의 최적화 또는 스케일 업을 통해 향상될 수 있으며, 광생물반응기 규모 또는 디자인에 따라 더욱 향상될 수 있다.

[0039] 실시예 4: 미세조류 광배양 후 2차 광물화 공정

[0040] 1차 광물화 공정을 통해 약 50%의 이산화탄소를 전환하고, 이어지는 미세조류 광배양을 통해 추가적인 10%의 이산화탄소 전환을 실시하였으나, 여전히 세포배양액 내 중탄산 이온 혹은 탄산 이온의 형태로 다량 함유되어 있어 2차 광물화 공정의 연계를 통하여 추가적인 이산화탄소 저감 공정을 진행할 수 있다.

[0041] 이를 위하여 7일간 배양된 미세조류 배양액을 원심분리를 통하여 분리한 뒤, 각각 100mM, 200mM, 300mM 및 400mM의 염화칼슘 수용액을 각각의 반응에 첨가하여 광물화 반응을 진행하였다. 이때, 광물화를 위해 첨가하는 용액은 염화칼슘 수용액으로 한정하는 것은 아니다.

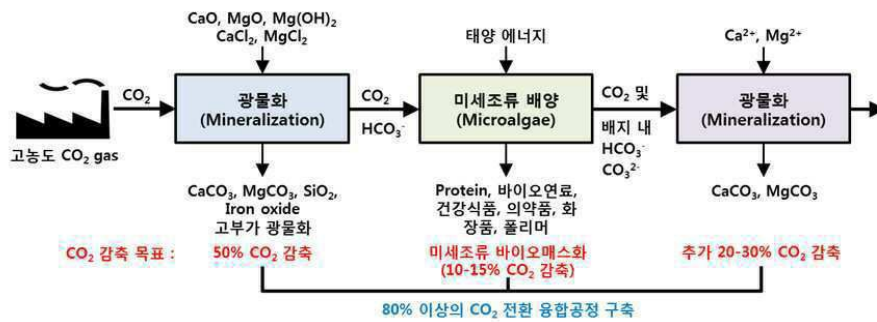
[0042] 그 결과, 도 6에 나타난 바와 같이, 2차 광물화 반응을 통하여 남아 있는 CO₂에 대하여 최대 약 25%를 추가로 탄산염의 형태로 전환할 수 있었으며, 이로 인해 1차 광물화-미세조류 광배양-2차 광물화의 연속적 융합 공정을 통해 약 85%이상의 이산화탄소를 전환이 가능한 것을 입증할 수 있다.

[0043] 본 실시예를 통하여, 실험실 규모에서 고농도 이산화탄소를 활용하여 광물화-미세조류 광배양 공정 결과를 통해 실제 대규모의 이산화탄소 전환 및 고부가 유용물질 생산 융합 공정 가능성을 입증하였다.

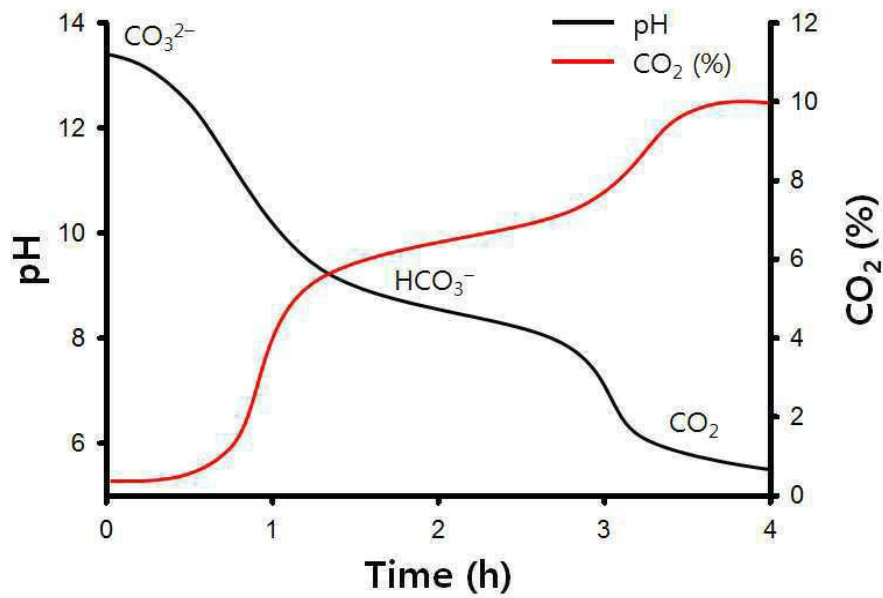
[0044] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

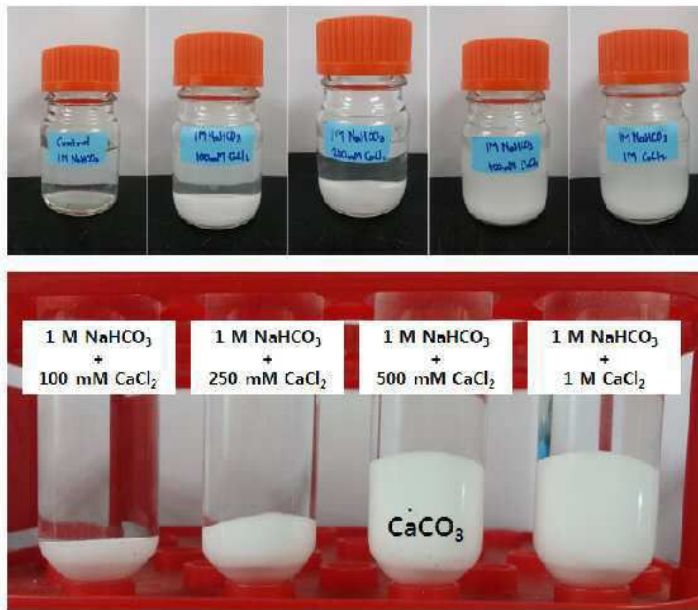


도면2

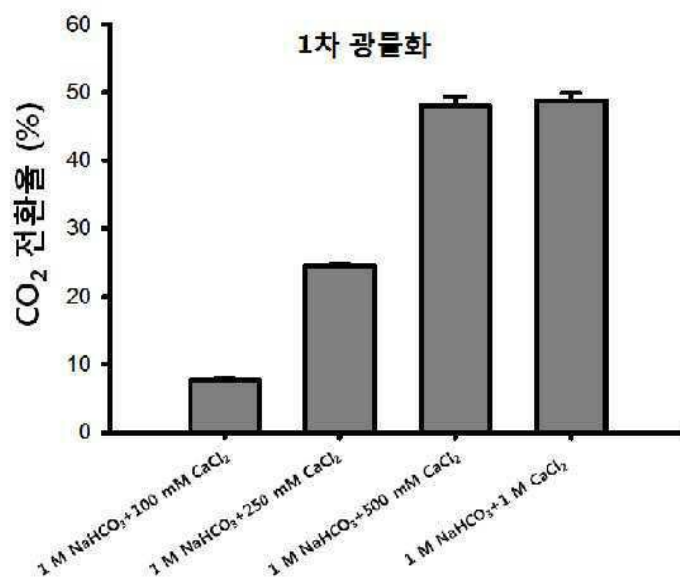


도면3

A

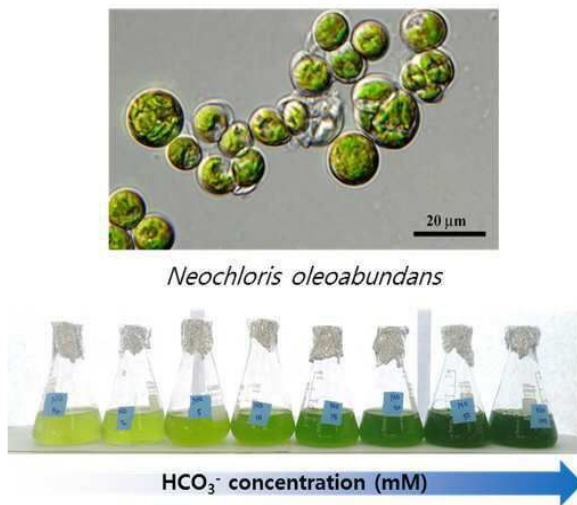


B

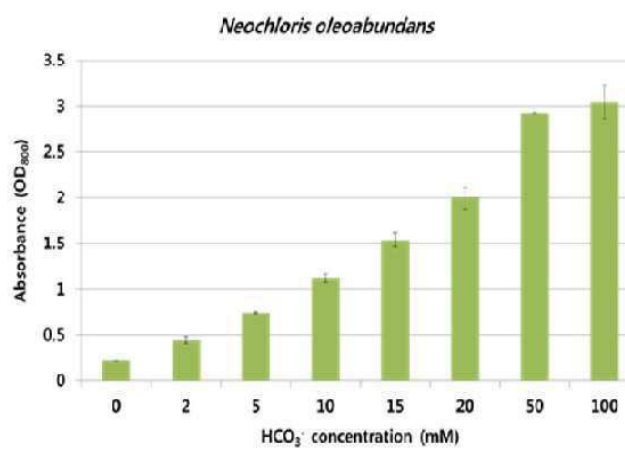


도면4

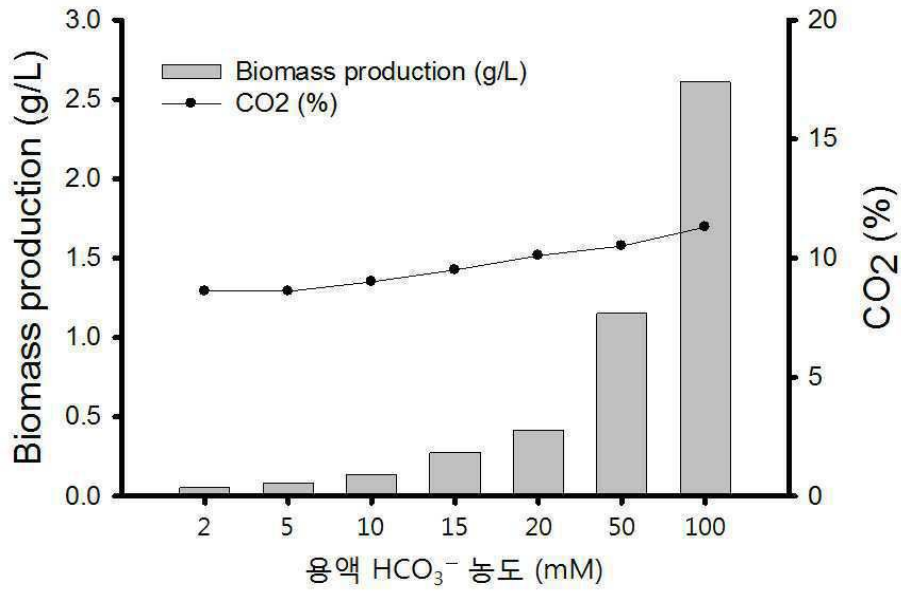
A



B



도면5



도면6

