



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

B01D 39/04 (2006.01)

C02F 3/10 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2007-0089415

(43) 공개일자

2007년08월31일

(21) 출원번호 10-2006-0019421

(22) 출원일자 2006년02월28일

심사청구일자 2006년02월28일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울 광진구 군자동 98 세종대학교

주식회사 에코셋

서울 구로구 구로3동 197-17 에이스테크노타워 1차 909호

(72) 발명자

송지현

서울 송파구 방이동 코오롱아파트 105-1310

함은이

서울 강남구 개포동 주공아파트 503-906

(74) 대리인

김영철

김 순 영

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) V O C 및 악취 제거용 미생물 고정화 복합 고분자 담체 및그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 천연 고분자물질인 알지네이트(alginate)와 인공 고분자물질인 폴리비닐알코올(PVA)의 혼합액에 분말활성탄과 고농도 미생물 배양액을 배합함으로써, 종래기술의 불안정한 또는 낮은 휘발성유기화합물(VOC) 처리 효율 문제를 개선한, VOC 및 악취 제거용 미생물 고정화 복합 고분자 담체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의한 VOC 및 악취 제거용 미생물 고정화 복합 고분자 담체는, 알지네이트 및 폴리비닐알코올을 포함하여 구성되는 복합 고분자물질이고, 담체 내부에 미생물이 상기 복합 고분자물질에 의하여 포괄 고정된 것이며, 추가적으로 활성탄을 더 포함할 수 있다. 본 발명의 VOC 및 악취 제거용 미생물 고정화 복합 고분자 담체는, 활성탄과 미생물을 고분자물질로 고정화하여, 장기간 사용 시 재생이 필요한 활성탄의 단점과 변동부하에 취약한 미생물반응의 단점을 동시에 최소화시켜, 생물학적 VOCs 저감효과를 극대화시킬 수 있다.

대표도

도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

VOC 및 악취 제거를 위한 미생물 고정화 담체로서,

상기 담체는 알지네이트 및 폴리비닐알코올을 포함하여 구성되는 복합 고분자물질이고, 담체 내부에 미생물이 상기 복합 고분자물질에 의하여 포괄 고정된 것을 특징으로 하는 미생물 고정화 복합 고분자 담체.

청구항 2.

VOC 및 악취 제거를 위한 미생물 고정화 담체로서,

상기 담체는 알지네이트, 폴리비닐알코올 및 활성탄을 포함하여 구성되는 복합 고분자물질이고, 담체 내부에 미생물이 상기 복합 고분자물질에 의하여 포괄 고정된 것을 특징으로 하는 미생물 고정화 복합 고분자 담체.

청구항 3.

VOC 및 악취 제거를 위한 미생물 고정화 담체의 제조 방법으로서,

알지네이트와 폴리비닐알코올을 배합하는 단계(a);

미생물을 배양하고 농축하는 단계(b);

상기 단계(a)의 고분자 용액과 단계(b)의 미생물 농축액을 혼합한 후 이를 포화붕산용액과 칼슘클로라이드를 함유하는 응결용액에 적하시켜 응결시키는 단계(c); 및

상기 단계(c)에서 얻어지는 응결체를 세정하고 회수하는 단계(d)를 포함하는 것을 특징으로 하는 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 방법.

청구항 4.

VOC 및 악취 제거를 위한 미생물 고정화 담체의 제조 방법으로서,

알지네이트, 폴리비닐알코올 및 활성탄을 배합하는 단계(a);

미생물을 배양하고 농축하는 단계(b);

상기 단계(a)의 고분자 용액과 단계(b)의 미생물 농축액을 혼합한 후 이를 포화붕산용액과 칼슘클로라이드를 함유하는 응결용액에 적하시켜 응결시키는 단계(c); 및

상기 단계(c)에서 얻어지는 응결체를 세정하고 회수하는 단계(d)를 포함하는 것을 특징으로 하는 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 방법.

청구항 5.

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 단계(c)에서 pH 조정제를 이용하여 응결용액의 pH를 5~7의 범위로 조정하는 것을 특징으로 하는 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서,

상기 단계(c)에서 pH 조정제를 이용하여 응결용액의 pH를 5.5~6.5의 범위로 조정하는 것을 특징으로 하는 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 방법.

청구항 7.

제5항에 있어서,

상기 pH 조정제는 수산화칼슘인 것을 특징으로 하는 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항의 미생물 고정화 복합 고분자 담체를 충전한 VOC 및 악취 제거용 바이오 필터.

명세서

발명의 상세한 설명**발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 천연 고분자물질인 알지네이트(alginate)와 인공 고분자물질인 폴리비닐알코올(PVA)의 혼합액에 분말활성탄과 고농도 미생물 배양액을 배합함으로써, 종래기술의 불안정한 또는 낮은 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC) 처리 효율 문제를 개선한, VOC 및 악취 제거용 미생물 고정화 복합 고분자 담체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

또한 본 발명은 미생물을 복합 고분자물질에 고정화시킨 새로운 담체를 흡착제로 채용함으로써, 활성탄의 흡착능력이나 미생물의 생분해속도의 감소 없이 VOC 및 악취를 효과적으로 제거하고 장기간 운전이 가능한 바이오 필터에 관한 것이다.

대기 중으로 배출되는 VOCs는 오존 생성의 전구물질로 작용하여 대기질을 악화시키며, 일부 VOCs는 인체에 미치는 독성 때문에 특정 대기오염물질로 분류되어 배출규제를 받고 있다. 또한 2005년에 제정 공포된 악취방지법에서는 몇 종류의 VOCs를 악취유발물질로 분류 규제대상으로 삼고 있으며, 규제 대상물질 종류가 지속적으로 확대될 예정이다. 따라서 산업시설에서 배출되는 VOCs를 안정적으로 제거하며, 강화되고 있는 VOCs 규제에 효과적으로 대처하기 위한 새로운 기술의 개발 및 보급이 매우 절실해지고 있다.

일반적으로 적용되고 있는 다양한 VOCs 처리방법들 중에서, 생물학적 처리법은 친환경적이며, 경제적 측면에서도 유리하기 때문에 실제 배출저감 기술로 활발히 적용되고 있다<Van Groenestijin, J. W., and Hesselink, P. G. M., "Biotechniques for air pollution control", *Biodegradation*, 4(4), 283-301(1993)>. 가장 간단한 형태의 생물학적 처리법인 바이오 필터는 충전 담체(packing materials) 표면에 오염물질 분해능력이 있는 미생물을 부착시켜 VOCs를 처리하는 방식으로, 대표적 유해오염물질인 방향족화합물(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌; BTEX) 처리에 효과적이라고 알려져 있다<Van Groenestijin, J. W., and Hesselink, P. G. M., "Biotechniques for air pollution control", *Biodegradation*, 4(4), 283-301(1993); 이민규, 전평조, 이동환, 감상규, "활성탄/폴리우레탄 복합담체를 충전한 Biofilter에서 기상 Toluene의 제거", *공업화학*, 14(7), 864-868(2003)>.

그러나 다른 생물학적 오염물질 제거법과 마찬가지로, 바이오 필터에 유입되는 VOCs 농도가 급변하는 경우, 또는 바이오 필터 운전 조건이 일정하지 않은 경우에는 처리효율이 안정적이지 못한 단점이 있다. 특히 기존 바이오 필터에 주로 쓰이고 있는 담체(퇴비, 폐각류, 플라스틱 구조체 등)는 운전조건이 변동하는 상황에 효과적으로 대처하지 못하며, 오염물질 분해미생물의 활성이 조건에 따라 급격히 저감되는 현상이 빈번히 발생한다.

따라서 기존 바이오 필터의 처리효율을 극대화시키며 고농도로 유입되는 VOCs 또는 변동부하 조건에도 적용할 수 있는 새로운 담체의 개발이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 기존 바이오 필터 담체의 문제점들을 보완하고 미생물에 의한 VOCs 제거효율을 극대화시킬 수 있도록, 고농도 활성미생물을 복합 고분자물질로 고정화시킨 고분자젤(polymer hydrogel) 담체를 제작, 적용하는 것을 주요 목적으로 한다.

본 발명자는 물리적 내구성, 화학적 안정성, 경제성, 미생물 활성도 등의 조건들을 고려하여, 복합 고분자 담체를 구성하는 주요 성분으로서 천연 고분자물질인 알지네이트 나트륨(sodium alginate)과 인공 고분자물질인 PVA를 선정하였고, 나아가 고부하 조건뿐만 아니라 유입 VOCs 농도가 급변하는 조건에도 적용하기 위하여, 선택적으로 복합 고분자 담체 제조 시 분말 활성탄(powdered activated carbon)을 첨가하고, 이들 친수성 고분자물질에 미생물을 포괄 고착시킨 결과, 미생물 손실이 적고 반응기내 미생물 농도를 높게 유지할 수 있으며, VOC 및 악취 제거효율을 극대화할 수 있는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 구성

본 발명에 의한 VOC 및 악취 제거용 미생물 고정화 복합 고분자 담체는, 알지네이트 및 폴리비닐알코올(PVA)을 포함하여 구성되는 복합 고분자물질이고, 담체 내부에 미생물이 상기 복합 고분자물질에 의하여 포괄 고정된 것을 특징으로 한다.

또한 본 발명에 의한 또 다른 미생물 고정화 복합 고분자 담체는, VOC 및 악취 제거를 위한 미생물 고정화 담체로서, 상기 담체는 알지네이트, 폴리비닐알코올(PVA) 및 활성탄을 포함하여 구성되는 복합 고분자물질이고, 담체 내부에 미생물이 상기 복합 고분자물질에 의하여 포괄 고정된 것을 특징으로 한다.

본 발명에 있어서, 각 조성성분의 배합 함량은, VOC 처리 시스템의 규모, 응용범위, 처리목적 및 경제성 등 여러 가지 요인을 고려하여 당업자가 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 각 조성성분의 바람직한 배합 함량을 설명하면, PVA의 경우 물 100 중량부당 10~30중량부로 사용하는 것이 좋다. PVA의 함량이 10중량부 미만이면 최종 형성된 담체의 강도가 약화되며, 30중량부를 초과하면 담체 형성이 불가능하거나 경제적이지 못하기 때문이다. 또한, 알지네이트는 물 100 중량부당 0.5~2중량부로 사용하는 것이 바람직하며, 이 보다 낮거나 높은 함량에서는 PVA와 동일한 문제가 발생할 수 있다. 활성탄의 경우 물 100 중량부당 0.5~2중량부로 사용하는 것이 바람직하다. 활성탄의 함량이 0.5중량부 미만이면 충분한 흡착 능력을 발휘할 수 없으며, 2중량부를 초과하면 최종 형성된 담체의 강도를 떨어뜨리는 단점이 나타나기 때문이다. 그러나, 본 발명에 있어서 각 조성성분의 배합 함량이 상기의 범위로 한정 또는 제한되는 것은 아니다.

본 발명의 VOC 및 악취 제거를 위한 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 방법은, 알지네이트와 폴리비닐알코올을 배합하는 단계(a); 미생물을 배양하고 농축하는 단계(b); 상기 단계(a)의 고분자 용액과 단계(b)의 미생물 농축액을 혼합한 후 이를 포화붕산용액과 칼슘클로라이드(CaCl_2)를 함유하는 응결용액에 적하시켜 응결시키는 단계(c); 및 상기 단계(c)에서 얻어지는 응결체를 세정하고 회수하는 단계(d)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의한 또 다른 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 방법은, 알지네이트, 폴리비닐알코올 및 활성탄을 배합하는 단계(a); 미생물을 배양하고 농축하는 단계(b); 상기 단계(a)의 고분자 용액과 단계(b)의 미생물 농축액을 혼합한 후 이를 포화붕산용액과 칼슘클로라이드를 함유하는 응결용액에 적하시켜 응결시키는 단계(c); 및 상기 단계(c)에서 얻어지는 응결체를 세정하고 회수하는 단계(d)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의한 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 방법에 있어서, 상기 단계(c)에서 pH 조정제를 이용하여 응결용액의 pH를 5~7의 범위, 바람직하게는 pH를 5.5~6.5의 범위로 조정하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의한 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 방법에 있어서, 상기 pH 조정제는 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)인 것을 특징으로 한다. 본 발명에서는 pH 조정제로서, 수산화칼슘 외에도 칼슘이온을 제공하면서 pH를 적절히 조절할 수 있다면 다른 화합물도 사용이 가능하다.

본 발명에 의한 VOC 및 악취 제거용 바이오 필터는 상기 미생물 고정화 복합 고분자 담체를 충전한 것을 특징으로 한다.

이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.

아래의 실시예 1 및 2에서는 고농도 미생물 배양액과 알지네이트+PVA 복합체의 배합조건 및 활성탄을 추가한 배합조건을 비롯한 적절한 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 방법을 제시한다.

<실시예 1A 내지 1D: 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조>

본 실시예에서는 아래 표 1의 배합에 따라 알지네이트+PVA 복합 고분자 물질을 준비하고, 여기에 미생물을 고정화시켜, 화학적으로 안정하고 내구성을 가지고 있으며 미생물이 높은 활성을 낼 수 있도록 하는, 미생물 고정화 복합 고분자 담체를 제조하였다.

본 실시예에서는, 특히, 고분자 물질을 응결시키는 과정에서 미생물 활성이 저해될 것을 고려하여, 최대한 미생물 활성을 저해시키지 않도록 응결용액의 농도 또한 산출해 내었다. 기존에는 PVA와 알지네이트를 응결시킬 때 각각 붕산용액과 CaCl_2 용액을 사용하였다. 그러나 이 경우 응결용액의 pH가 너무 낮아 미생물의 활성을 저해시키기 때문에, 이에 본 발명자는 칼슘이온이 알지네이트를 응결시키는 것에 착안, 응결용액에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 pH를 높여주었다. 즉, 본 실시예에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 이용해 미생물 활성이 저해 되지 않을 수준까지 pH를 조절하고, 아울러 칼슘이온을 첨가함으로써, 알지네이트가 좀 더 강하게 응결되는 효과까지 노리고자 하였다.

도 1에서는 본 실시예에서 미생물 고정화 복합 고분자 담체를 만드는 과정을 간략하게 나타낸 도면이다.

좀 더 구체적으로 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 공정을 설명하면, 아래 표 1에서와 같이 고분자물질을 여러 배합비율로 하여 제조한 복합 고분자 용액들을 영양분 용액 50 mL 이 든 250 mL 짜리 보틀에 넣고 셰이킹 인큐베이터에 넣어 주었다. 이 후 혼합 고분자 용액에 같은 용적으로 농축한 미생물과 영양염류가 혼합된 것을 넣고 섞어 주었다. 완전히 섞이면 포화붕산용액과 1% CaCl_2 이 포함된 용액에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 이용 pH를 각각 4~7로 맞추어 응결용액을 제조하였고, 여기에 복합 고분자 용액과 농축 미생물 혼합한 것을 떨어뜨려 넣었다. 이때 연동식 펌프(peristaltic pump)와 실리콘 튜브를 이용하며, 직경 3 mm 가량 구슬(bead) 모양의 담체가 완성된다. 이것을 응결용액에서 1시간 가량 섞어 준 후 수돗물로 세척 해 담체로 사용하였다.

본 실시예에서 스타이렌 분해 미생물 배양 조건은 다음과 같다.

스타이렌 분해 미생물 배양

스타이렌 분해미생물은, 톨루엔($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 분해 혼합미생물군(mixed-culture)에, 톨루엔 대신 스타이렌을 유일한 에너지/탄소원으로 공급하여 선별 배양하였다. 스타이렌 분해미생물은, 5 L 크기의 플라스크에 혼합미생물군 1 L와 영양분 매체 2 L를 첨가하고 스타이렌으로 오염된 공기(약 700 ppm)를 산기관을 통해 플라스크 하부로 연속 공급하여 배양하였다. 약 2개월의 스타이렌 분해미생물 선택배양 기간 동안, 3일 간격으로 2 L의 미생물 배양액을 제거하고 새로운 영양분 매체 2 L를 첨가하는 방식으로 운영하였다. 실험에 사용한 영양분 매체의 조성은 Na_2HPO_4 1.42 g/L, KH_2PO_4 1.36 g/L, KNO_3 3.03 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.5 g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 15 mg/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 33 mg/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.5 mg/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.8 mg/L, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mg/L, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.4 mg/L, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4 mg/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mg/L, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mg/L, H_3BO_3 0.5 mg/L 이었다.

본 실시예에서는 혼합 고분자 용액을 각기 다른 pH로 조절된 응결용액(실시예 1A 내지 1D)에 적하하면서 복합 고분자 담체가 풀어지거나 부서지지 않은지 관찰하였고, 그 관측결과를 아래의 표 1에 정리하였다. 또한 오염물질(스타이렌)을 넣고 미생물이 고정화된 담체에 의해 잘 처리가 되는지 확인하기 위해 헤드 스페이스의 스타이렌 농도를 측정하였다.

[표 1]

	PVA (W/V)*	알지네이트 (W/V)	Ca(OH) ₂ (W/V)	결과
실시예 1A	20%	1%	pH 4로 맞춤	알지네이트 풀어짐.
실시예 1B	20%	1%	pH 5로 맞춤	풀어지진 않으나 강도 떨어짐.
실시예 1C	20%	1%	pH 6으로 맞춤	가장 적절
실시예 1D	20%	1%	pH 7로 맞춤	담체 부서짐

- PVA, 알지네이트, CaCl₂, Ca(OH)₂: 삼전순약 사 제품

- *: 물 100ml(즉, 물 100g)에 첨가된 물질의 함량(g)으로서 %로 표시

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 응결용액의 pH는 5-7의 범위로 조절하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 pH를 6 정도로 맞추어 주는 것이 좋다.

<실시예 2A 내지 2C: 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조>

본 실시예에서는 활성탄이 VOCs 특성상 흡착율이 높은 점을 고려해, 미생물 고정화 복합 고분자 담체 제조 시에 활성탄을 아래 표 2에서와 같이 여러 비율로 첨가하였다.

활성탄을 여러 비율로 첨가해 제조한 미생물 고정화 복합 고분자 담체(실시예 2A~2C)와 활성탄을 첨가하지 않은 미생물 고정화 복합 고분자 담체(실시예 1C)를 영양분 용액 50 mL 이 든 250 mL 짜리 보틀에 넣고 웨이킹 인큐베이터에 넣어 주었다. 이때 활성탄 첨가로 인해 복합 고분자 담체가 풀어지는 현상은 나타나지 않았다. 그 후 병속에 스타이렌을 주입시켜 주고 스타이렌 분해가 잘 일어나는지를 알아보기 위해 일정시간 간격으로 헤드 스페이스의 농도를 측정하였으며, 그 결과는 아래의 표 2에 정리하였다.

[표 2]

	PVA (W/V)*	알지네이트 (W/V)	활성탄 (W/V)	결과
실시예 1C	20%	1%	0%	50% 처리효율
실시예 2A	20%	1%	0.5%	75% 처리효율
실시예 2B	20%	1%	1%	85% 처리효율
실시예 2C	20%	1%	2%	86% 처리효율

- PVA, 알지네이트, CaCl₂, Ca(OH)₂: 삼전순약 사. -활성탄: 칼곤(Calgon) 사

- *: 물 100ml(즉, 물 100g)에 첨가된 물질의 함량(g)으로서 %로 표시

위의 표 2에서 보는 바와 같이, 활성탄을 물 100ml(즉, 물 100g)에 0.5g 첨가하여 제조한 미생물 고정화 복합 고분자 담체(실시예 2A)의 스타이렌 처리효율은 75% 가량을 나타내 활성탄을 첨가하지 않은 미생물 고정화 복합 고분자 담체(실시예

1C)의 처리효율 50%보다 훨씬 좋았다. 또한 활성탄을 첨가한 담체들은 물 100ml(즉, 물 100g)에 0.5g(실시예 2A)일 때 보다 1g(실시예 2B)일 때 스타이렌 처리효율이 좋았고, 물 100ml(즉, 물 100g)에 활성탄을 각각 1g(실시예 2B) 및 2g(실시예 2C)을 첨가한 경우를 비교 했을 때에는 큰 차이를 보이지 않았다.

도 2는 본 실시예에서 복합 고분자 물질과 미생물 농축액 혼합한 것에 활성탄을 첨가하여 제조한 미생물 고정화 복합 고분자 담체를 만드는 과정을 나타낸 것이며, 완성된 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 모습을 도 3에 나타내었다.

<비교예 1 및 2>

본 발명의 미생물 고정화 복합 고분자 담체 제조시 알지네이트와 PVA활성탄으로 구성된 고분자물질 및 미생물의 고정화에 의한 시너지 효과, 그리고 활성탄의 첨가에 의한 효과를 알아보기 위하여 실시예 1 및 2의 대조군으로서, 미생물을 고정화시키지 않은, 알지네이트와 PVA로 구성된 고분자 담체(비교예 1) 및 여기에 활성탄이 첨가(1중량%)된 고분자 담체(비교예 2)를 제조하였다. 비교예 1 및 2에 있어서, 알지네이트, PVA 및 활성탄의 배합비율은 실시예 1C와 동일하게 적용하였다.

아래의 실험예 1 내지 4를 통하여 본 발명에 의한 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 효과차이를 확인하였다. 구체적으로, 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 스타이렌 분해반응은 유입농도와 체류시간 변화에 따른 처리효율 측정 회분실험(실험예 1), 분해능(elimination capacity) 측정실험(실험예 3), 유입부하량을 갑자기 증가시키거나 감소시켰을 때의 유출농도를 측정한 동적부하량(dynamic loading) 실험(실험예 4)으로 확인하였다. 또한 바이오 필터 실험(실험예 2)을 통하여 장기간 다양한 유입 VOCs 부하조건에서 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 오염물질 분해성능을 조사하였으며, 변동 부하조건에서의 특성을 파악하였다. 본 발명에 의해 새로 개발된 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 성능을 확인하기 위해, 대상 VOC로 국내에서 대기오염물질이면서 악취유발물질로 동시에 분류되어 있는 스타이렌($C_6H_5C_2H_3$)을 선정 실험하였다.

<실험예 1: 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 스타이렌 흡착/분해 특성>

고분자물질인 알지네이트와 PVA, 분말활성탄, 미생물 배양액을 혼합하여 미생물 고정화 복합 고분자 담체(실시예 1C 및 2B)를 제조한 후, 스타이렌 흡착/분해 특성을 회분 실험으로 조사하였다.

모든 회분실험은 격막(septum)이 달린 250 mL 크기의 배양병에 50 mL의 영양분 매체를 담고 스타이렌을 기체상으로 100 ppm이 되게 주입한 후 60분간의 농도변화를 측정하여 기상 제거율을 확인하였다.

기체상 스타이렌 농도는 유입구와 유출구에 설치된 샘플링 포트에서 0.5 mL 가스 타이트 시린지(해밀턴 1700 시리즈)를 이용 기체시료를 채취하여 불꽃이온화검출기(flame ionization detector; FID)가 장착된 GC(에질런트(Agilent) 6890N)에 주입하여 분석하였다. GC/FID의 운반 가스로는 헬륨을 사용하였으며, GC 컬럼으로 HP-5 캐필러리 컬럼을 사용하였다. 이산화탄소 농도는 유입구와 유출구에 실리카겔이 채워진 집진장치(impinger)와 이산화탄소 분석기기(BAISALA M010139-C)를 연결하여 측정하였다.

본 실험에서 스타이렌 흡착/분해 특성을 측정한 결과는 도 4에 나타내었다.

도 4에서 곡선(A)는 미생물을 첨가하지 않고 고분자 물질만으로 제조한 담체(비교예 1)에 의한 기체상 스타이렌 감소곡선으로, 영양분 매체와 고분자물질에 흡수되어 기상에서 제거된 스타이렌량을 나타낸다. 도 4에서 곡선(B)는 미생물을 첨가하지 않고 복합 고분자물질에 분말활성탄 1%(w/v)를 첨가하여 제조한 담체(비교예 2)의 스타이렌 제거 곡선으로, 활성탄에 의한 흡착량만을 나타낸다. 도 4에서 곡선(C)은 반대로 분말활성탄 없이 미생물 배양액만을 첨가하여 제조한 담체(실시예 1C)의 스타이렌 제거 양상이다. 도 4에서 곡선(D)는 분말활성탄 1%와 미생물배양액을 첨가한 담체(실시예 2B)의 기체상 스타이렌 제거 곡선이다.

도 4를 보면, 알지네이트+PVA의 복합 고분자 물질에 미생물을 고정화시킨 담체(실시예 1C)가 미생물을 고정화시키지 않은 복합 고분자물질들(비교예 1 및 2)에 비하여 우수한 처리효율을 나타내었다.

또한, 특히 활성탄과 미생물 배양액이 함께 혼합되어 제조된 복합 고분자 담체의 스타이렌 흡착/분해량(곡선 D; 실시예 2B)이, 활성탄 또는 미생물 배양액만을 별도로 첨가하여 제조한 담체의 흡착량(곡선 B; 비교예 2)과 분해량(곡선 C; 실시예 1C)의 합과 일치하였다. 결과적으로 분말활성탄과 미생물 배양액을 고분자물질로 고정화시킨 복합 고분자 담체는, 활성탄의 흡착능력이나 미생물 분해능력의 저감 없이 최대의 스타이렌 제거 능력을 나타내었다.

<실험예 2: 미생물 고정화 복합 고분자 담체를 충전한 바이오 필터 운전>

실험실 규모의 바이오 필터에 미생물 고정화 복합 고분자 담체(실험예 2B)를 충전하고 공기체류시간 1분과 0.5분에서 스타이렌 유입농도를 조절하며 총 40일간 운전하였다. 체류시간에 따른 유입농도의 변화는 5단계(구간 1~5)로 분류하였고, 각 단계에서의 유입농도는 아래 표와 같다.

[표 3]

	구간 1	구간 2	구간 3	구간 4	구간 5
유입농도 (ppm)	280	560	145	283	432
공기 체류시간 (분)	1		0.5		

본 실험에 따른 바이오 필터의 구성 및 구체적인 운전 조건은 다음과 같다.

바이오 필터 구성 및 운전

미생물 고정화 복합 고분자 담체를 충전시킨 실험실 규모 바이오 필터 장치는 에어 컴프레서, 시린지 펌프, 믹싱 চে임버, 원통형 반응조, 침출수 저장소 등으로 구성되었다. 원통형 바이오 필터 반응조는 80 mm ϕ ×210 mm 크기로, 미생물 고정화 복합 고분자 담체 1 L를 충전하였다. 시린지 펌프로 주입된 스타이렌 원액 (>98%)은 에어 컴프레서에서 가압된 공기와 만나 기화된 후, 반응조 하부에 설치된 오염기체 유입구를 통해 상향류 방식으로 공급되었다.

바이오 필터 운전기간 동안 미생물 고정화 복합 고분자 담체가 건조되는 것을 방지하고 미생물에 영양염류를 공급하기 위하여 1일 1회 침출수 150 mL과 새로운 영양분 매체 50 mL을 반응조 상단으로 공급해 주었으며, 영양분 매체의 조성은 NaH_2PO_4 0.78 g/L, Na_2HPO_4 0.89 g/L, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.20 g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.98 mg/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01 g/L, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.08 mg/L, NaHCO_3 1.00 g/L이었다. 40일의 운전기간동안 기체체류시간은 1분 (유량 1 L/min)과 0.5분 (유량 2 L/min)에서, 스타이렌 유입농도를 145~560 ppm까지 단계적으로 증가시키며 처리효율을 측정하였다.

본 실험에 따라 스타이렌 유입농도와 체류시간을 변화 시켜가며 실험을 수행한 결과를 도 5에 나타내었다.

도 5에서 보는 바와 같이, 바이오 필터 운전을 시작한 후(구간 1) 높은 초기유입부하량(75 g/m³/hr) 조건에서도 99% 이상의 스타이렌 제거효율이 나타났으며, 유입농도를 증가시키거나(구간 2) 체류시간을 감소시켰을 때에도(구간 3, 4, 5) 스타이렌을 효과적으로 저감하였다. 모든 유입농도 구간에서 95% 이상의 처리 효율을 얻을 수 있었으며, 특히 가장 높은 유입부하량(구간 5, 245 g/m³/hr)에서도 95% 이상의 스타이렌 분해능을 나타내었고, 이는 문헌에 제시된 스타이렌 최대분해능(30~140 g/m³/hr)을 초과한 것이다<Djerbi, R., Dezenclous, T., Pauss, A., and Lebeault, J. M., "Removal of 스타이렌 from waste gas using a biological trickling filter", *Engi. Life Sci.*, **5**(5), 450-457(2005); Jang, J. H., Hirai, M., and Shoda, M., "스타이렌 degradation by *Pseudomonas* sp. SR-5 in biofilters with organic and inorganic packing material", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **65**(3), 349-355(2004); Jung, I.-G., and Park, C.-H., "Characteristics of 스타이렌 degradation by *Rhodococcus pyridinovorans* isolated from a biofilter", *Chemosphere*, **61**(4), 451-456 (2005)>. 이러한 실험결과는 본 발명에 의한 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 우수한 VOC 흡착/분해 능력을 확인해주는 것이다.

도 5에 나타난 바이오 필터 연속운전 실험결과를 살펴보면, 유입조건이 변화한 직후에는 스타이렌 제거효율이 급격히 감소하였다가 완만하게 증가하는 모습을 보여준다. 그러나 실험이 진행될수록 유입부하량이 증가하였음에도 불구하고 보다 빠른 속도로 제거효율이 회복되고 있다. 예를 들어, 구간 1(평균 유입부하량 75 g/m³/hr)에서 구간 2(156 g/m³/hr)로 변화한 직후에는 스타이렌 제거효율이 99%에서 20%로 급격히 감소하였으며 6일이 지난 후에 95%수준으로 상승하였다. 반면, 구간 3(78 g/m³/hr)에서 구간 4(158 g/m³/hr)로 변화했을 때에는 스타이렌 제거효율이 82%에서 70%로 약 12% 감소

하는데 그쳤다. 구간 4, 5와 같이 스타이렌 유입부하량이 높은 조건에서는 고분자 담체 내부와 표면에 미생물이 빠르게 성장하여 오염물질 제거효율이 증가하였기 때문에 처리율 회복속도가 짧아졌으며, 총 40일의 운전기간동안 심각한 폐색(clogging)이나 압력손실 증가 현상은 나타나지 않았다.

<실험예 3: 분해능(elimination capacity) 실험>

본 실험에서는 미생물 고정화 복합 고분자 담체(실시예 2B)로 충전한 바이오 필터의 연속운전실험이 종료된 시점에서, 유입부하량을 일정시간(약 3시간) 동안 단계적으로 증가시켜 주었을 때의 스타이렌 처리효율을 측정하였다. 따라서 본 실험은 단기간 고농도로 유입되는 오염물질에 대한 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 분해능 또는 처리한계를 확인하기 위해 수행되었다.

구체적으로 분해능 실험은 각 체류시간에서 정상상태(pseudo steady state)로 운전되고 있는 바이오 필터에 유입되는 스타이렌 농도를 3시간 동안 증가시킨 후 바이오 필터의 제거율을 측정하여 분해능 변화를 측정하였다.

본 실험에 따라 유입공기 체류시간 0.5분과 1분에서 측정한 분해능 측정결과는 도 6에 나타내었다.

도 6에서 보는 바와 같이, 체류시간 0.5분과 1분 모두에서, 단기간 유입된 대부분의 스타이렌이 흡착/분해되어 100% 제거라인에 근접한 양상을 나타내었으며, 최대 410 g/m³/hr의 단기 유입부하량 조건에서도 388 g/m³/hr의 최대분해능을 나타내었다. 이처럼 미생물 고정화 복합 고분자 담체가 매우 높은 스타이렌 분해능을 나타낸 이유는, 고정화된 활성미생물에 의한 생분해반응과 함께 담체에 첨가된 분말활성탄의 흡착반응에 의한 오염물질 제거량이 컸기 때문이라 판단된다.

본 실험과 같이 유입부하량이 단기간 변동하는 조건에서 관측한 결과로부터, 미생물 고정화 복합 고분자 담체에 첨가된 활성탄의 오염물질 흡착에 의한 오염물질 제거가 전체 반응효율에 미치는 긍정적인 효과를 확인할 수 있었다.

본 발명에서는 활성탄과 미생물을 고분자물질로 고정화시킴으로써, 급격한 파과(breakthrough) 및 재생(regeneration) 같은 활성탄의 단점과 변동부하에 대한 낮은 처리효율 같은 생물학적 처리의 단점을 동시에 최소화시킬 수 있었다.

<실험예 4: 동적부하변동 (dynamic loading) 실험>

단기간 유입부하량을 증가시킨 분해능 실험 이후에, 유입부하량이 빠르게 증가 또는 감소하는 조건에서 스타이렌 유출농도의 변화와 CO₂ 발생량을 측정하여 미생물 고정화 복합 고분자 담체(실시예 2B)의 특성을 파악하고자 동적부하변동 실험을 수행하였다.

공기체류시간 0.5분, 유입 스타이렌 농도 140 ppm에서 안정적(pseudo-steady-state)으로 운전되던 복합 고분자 담체 바이오 필터에 유입농도를 440 → 15 → 140 ppm으로 급격하게 변화시켰다. 구체적으로 동적부하량 실험은 스타이렌 유입농도 140 ppm에서 정상상태로 운전되던 바이오 필터에 유입농도를 440 ppm으로 갑자기 증가시켜 220분가량 운전하였고, 다시 15 ppm까지 유입농도를 감소시켜 220분, 최종적으로 140 ppm으로 증가시켜 100분간 운전하여, 갑작스런 유입농도 변화에 따른 바이오 필터의 반응을 측정하였다.

본 실험에 따른 동적부하변동 실험의 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8에서 보는 바와 같이, 유입 스타이렌 농도가 140에서 440 ppm으로 증가하면서 유출부 스타이렌 농도가 잠시 상승하였으나 바로 감소하여 100분 이후에는 안정적인 스타이렌 제거효율(약 95%)을 나타내어, 미생물의 생분해반응과 활성탄의 흡착반응이 동시에 작용하였음을 알 수 있다.

유입농도를 15 ppm으로 떨어뜨렸을 때, 유출농도가 약간은 감소하였으나, 7 ppm 수준을 유지하여 약 55%의 스타이렌 제거효율을 나타내었다. 이처럼 유입농도의 감소에도 불구하고 스타이렌 제거율이 오히려 떨어진 것은, 전 단계에서 활성탄에 흡착된 스타이렌이 낮은 유입 농도에서 반대로 탈착되어 나왔기 때문이라 예측된다. 마지막으로 유입농도를 초기 140 ppm 수준으로 회복시켰을 때에도 유출부 스타이렌 농도가 약간은 증가하였으나 곧바로 정상상태를 회복하였다.

결과적으로 본 발명의 미생물 고정화 복합 고분자 담체는 유입농도를 큰 폭으로 빠르게 변동시켜 주어도 90% 이상의 처리효율을 유지하여, 오염물질 유입량 및 농도의 변동이 큰 실제 공정에도 효과적으로 적용될 수 있음을 알 수 있다.

본 동적부하 변동실험에서 스타이렌의 흡·탈착 반응과 미생물의 생분해반응을 CO₂ 측정으로도 간접 확인하였다. 실험 시작 전의 초기조건에서 발생한 CO₂ 농도는 약 200 ppm 수준이었으나 스타이렌 제거량이 약 3배 증가한 후에는 약 410

ppm의 CO₂가 발생하여, 기체상에서 제거된 스타이렌이 실제로 미생물에 의해 전부 분해된 것이 아니라 일부는 활성탄에 흡착되었다고 예측된다. 또한 유입 스타이렌 농도를 15 ppm으로 낮춘 후에도 발생 CO₂ 농도가 220분 동안 약간 감소하는데 그쳐, 전 단계 높은 농도의 스타이렌 처리 시 활성탄에 흡착되어 있던 스타이렌이 미생물에 의해 계속해서 분해되고 있기 때문일 것으로 추정된다.

요컨대 본 발명에 의한 미생물 고정화 복합 고분자 담체는 변동부하 상태에서 제한적일 수밖에 없는 미생물 분해속도를 활성탄 흡착(또는 완충효과)에 의해 보완하여 생물학적 처리효과를 극대화시킬 수 있었다. 또한 활성탄에 흡착된 오염물질은 다음 단계에서 미생물에 의해 분해되어, 활성탄 재생이 불필요한 유기적인 생물활성탄 작용이 가능하였다.

위 실험에 1 내지 4의 실험결과로부터, 본 발명의 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 우수한 VOC 흡착/분해 능력을 확인할 수 있었으며, 오염물질 유입량 및 농도의 변동이 큰 실제공정에도 극대화된 처리 효율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

비록 상기에서 본 발명은 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 본 발명자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 VOC 및 악취 제거용 미생물 고정화 복합 고분자 담체는, 물리화학적, 미생물학적, 공학적으로 우수한 천연 고분자물질인 알지네이트와 인공 고분자물질인 PVA를 고분자물질로서 선정하고, 여기에 고농도 미생물 배양액을 고분자물질과 배합하여 적절한 복합 고분자 담체가 형성되도록 하고, 추가적으로 흡착/완충작용을 할 수 있는 분말활성탄을 첨가함으로써, 기존 바이오 필터에서 나타나는 불안정한 또는 낮은 VOCs 처리효율 문제를 최소화 할 수 있다.

본 발명의 VOC 및 악취 제거용 미생물 고정화 복합 고분자 담체 제조 방법은, 고분자물질 응결과정에 일반적으로 쓰이는 CaCl₂와 포화붕산용액 대신, Ca(OH)₂와 같은 pH 조정제를 혼합하여 pH를 적정 범위로 조절함으로써 담체 형성과정에서 낮은 pH로 인한 미생물 활성도 저하가 최소화되도록 하였다.

본 발명의 VOC 및 악취 제거용 미생물 고정화 복합 고분자 담체는, 활성탄의 흡착능력이나 미생물의 생분해속도의 감소 없이 VOC인 스타이렌을 빠른 속도로 저감할 수 있었으며, 바이오 필터 장기운전 실험에서도 95% 이상의 높은 효율로 스타이렌 분해능을 나타내어, 문헌에 제시된 스타이렌 최대분해능(30~140 g/m³/hr)을 초과하였다.

또한, 본 발명의 VOC 및 악취 제거용 미생물 고정화 복합 고분자 담체는, 단기간 고농도로 유입되는 오염물질에 대한 복합 고분자 담체의 처리한계를 분해능 실험으로 확인한 결과에서 최대분해능을 나타내었으며, 동적부하변동 실험에서 유입농도를 큰 폭으로 빠르게 변동시켜 주었어도 90% 이상의 처리효율을 유지하였다. 특히 본 발명에 의한 경우, 오염물질 유입농도가 낮아진 후에 활성탄에 흡착된 스타이렌이 미생물에 의해 분해됨을 확인하였다.

본 발명의 VOC 및 악취 제거용 미생물 고정화 복합 고분자 담체를 사용하면, 고농도 오염물질이 단기간 유입된 경우에도 고정화된 활성미생물에 의한 생분해반응과 함께 담체에 첨가된 분말활성탄의 흡착반응에 의해 오염물질이 효과적으로 제거될 수 있다.

또한 본 발명의 VOC 및 악취 제거용 미생물 고정화 복합 고분자 담체는, 활성탄과 미생물을 고분자물질로 고정화하여, 장기간 사용 시 재생이 필요한 활성탄의 단점과 변동부하에 취약한 미생물반응의 단점을 동시에 최소화시켜, 생물학적 VOCs 저감효과를 극대화시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1에 의한 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 공정을 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에 의한 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 제조 공정을 나타낸 개략도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 2로부터 제조된 미생물 고정화 복합 고분자 담체의 사진이다.

도 4는 본 발명의 실험예 1에 따라 실시예들과 비교예들의 스타이렌 흡착, 분해 특성을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

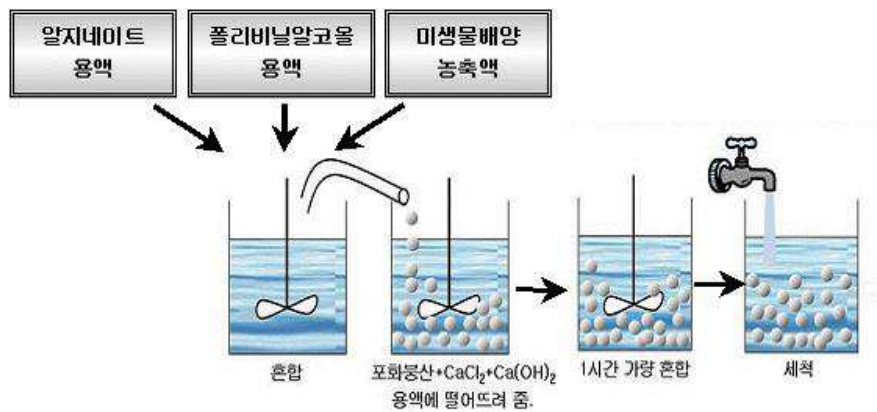
도 5는 본 발명의 실험예 2에 따라 스타이렌 유입농도와 체류시간을 변화 시켜가며 미생물 고정화 복합 고분자 담체를 채용한 바이오 필터를 운전한 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실험예 3에 따라 미생물 고정화 복합 고분자 담체에 대하여 분해능을 측정한 결과이다.

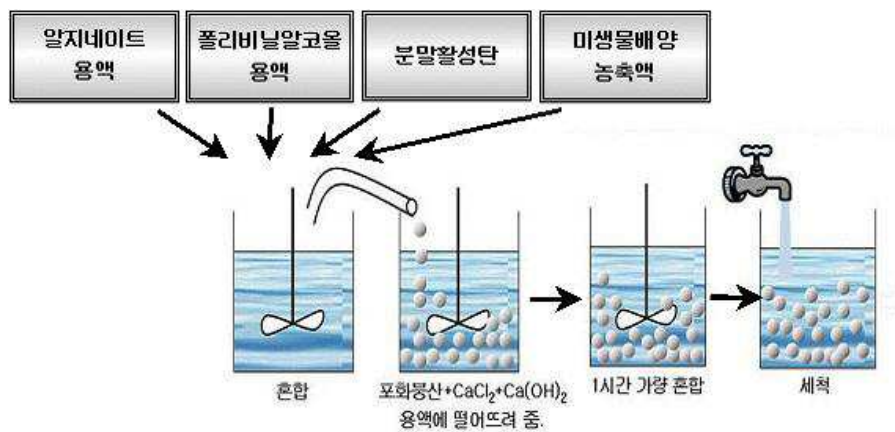
도 7은 본 발명의 실험예 4에 따라 미생물 고정화 복합 고분자 담체에 대하여 동적부하변동에 따른 처리 효율을 측정한 결과이다.

도면

도면1



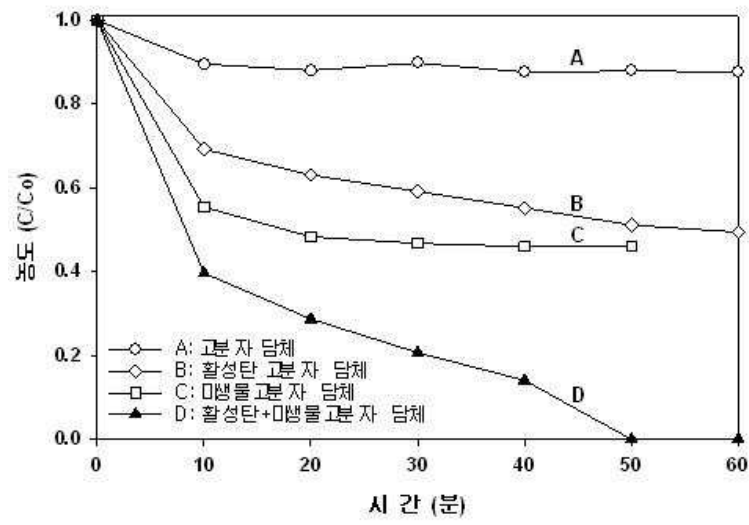
도면2



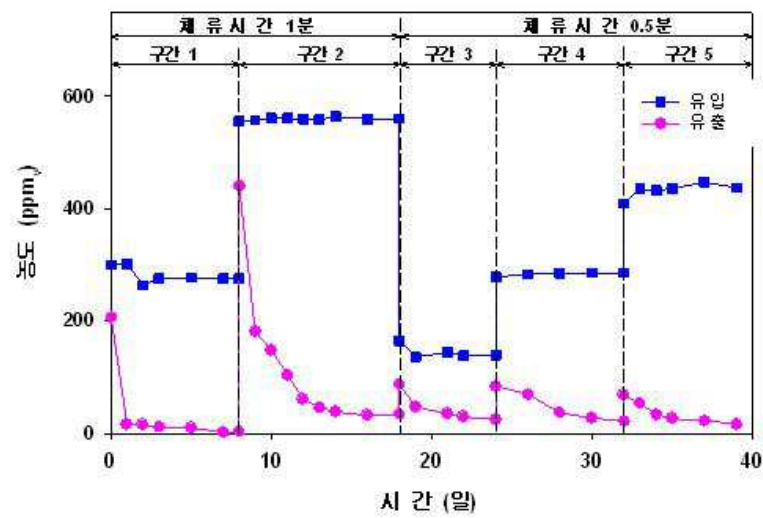
도면3



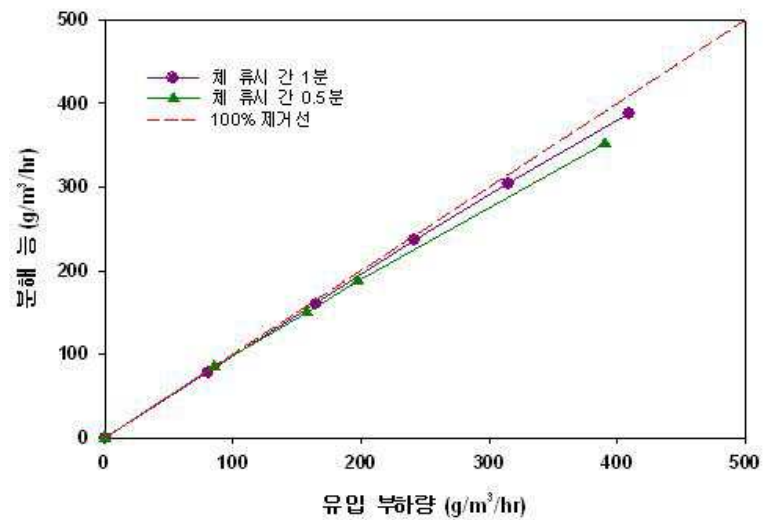
도면4



도면5



도면6



도면7

