(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0022554
(43) 공개일자 2025년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/08 (2006.01) *B33Y 50/02* (2015.01)
B33Y 70/00 (2020.01) *B33Y 80/00* (2015.01)
C02F 3/10 (2006.01) *C09D 11/03* (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/08 (2013.01)
B33Y 50/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0103779
(22) 출원일자 2023년08월08일
심사청구일자 2023년08월08일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
맹승규
서울특별시 광진구 능동로 209, 세종대학교 충무관 720호(군자동)
윤선원
서울특별시 광진구 능동로 209, 세종대학교 우정당 211호(군자동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 7 항

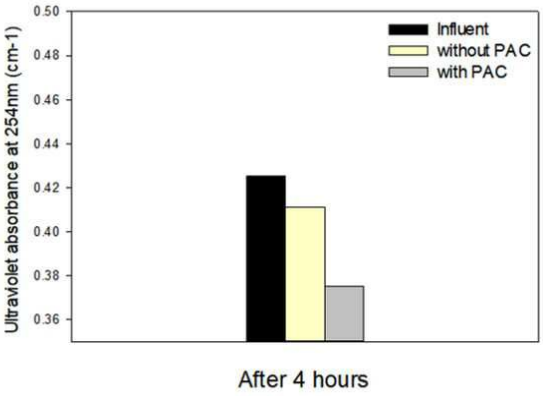
(54) 발명의 명칭 **흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 3D 프린터의 니들에서 출력되어 수처리 담체를 이루는 알지네이트 하이드로겔; 및 상기 알지네이트 하이드로겔에 혼합되어, 수처리 과정에서 폐수에서 오염물질인 유기물을 흡착 제거하는 흡착제가 포함되어 이루어져, 상대적으로 낮은 점성과 칼슘과의 약한 결합 특성을 갖는 알지네이트(alginate)에 증점 역할과 열화(deterioration)속도를 늦추고, 바이오잉크를 이용하여 3D 프린팅으로 수처리 담체를 제조할 시, 수처리 담체의 모양 충실도(shape fidelity)와 적재성(stackability)이 우수하여, 기존의 미생물 고정화 기술의 문제점을 극복할 수 있는 기능적이고 구조 안정적이며, 수처리 과정에서 폐수에 포함된 유기물을 제거하는 능력을 갖는 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물을 제공한다.

대 표 도 - 도9





(52) CPC특허분류
B33Y 70/00 (2023.05)
B33Y 80/00 (2013.01)
C02F 1/283 (2013.01)
C02F 1/285 (2013.01)
C02F 3/104 (2013.01)
C02F 3/108 (2013.01)
C09D 11/03 (2013.01)

(72) 발명자
전준성
서울특별시 광진구 능동로 209, 세종대학교 우정당 211호(군자동)
오승대
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 공학관 211호 (서천동)
정상엽
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 제1공학관 N511호(신촌동)
김지수
서울특별시 동대문구 서울시립대로 163, 서울시립대 건설공학관324호 (전농동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711181093
과제번호	2021R1A4A3030924
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	다기능 바이오잉크를 활용한 3D 박테리아 프린팅 플랫폼
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

수처리 담체를 3D 프린팅하기 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물에 있어서,

3D 프린터의 니들에서 출력되어 수처리 담체를 이루는 알지네이트 하이드로겔; 및

상기 알지네이트 하이드로겔에 혼합되어, 수처리 과정에서 폐수에서 오염물질인 유기물을 흡착 제거하는 흡착제;가 포함되어 이루어진 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 알지네이트 하이드로겔은

0.75 g/L의 농도를 갖는 염화칼슘용액과, 알지네이트(alginate)와, 메틸셀룰로스(methyl cellulose)가 혼합되어 이루어진 것을 특징으로 하는 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 알지네이트(alginate)는 상기 염화칼슘 용액에 3%의 농도로 혼합되고,

상기 메틸셀룰로스(methyl cellulose)는 상기 염화칼슘 용액에 5 ~ 8%의 농도로 혼합되는 것을 특징으로 하는 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 흡착제는

분말활성탄(powdered activated carbon: PAC) 또는 금속-유기 골격체인 MIL-101(Fe)-NH_2 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 분말활성탄(PAC)은

4 ~ 8 g/L 농도로 혼합되는 것을 특징으로 하는 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 금속-유기 골격체인 MIL-101(Fe)-NH_2 는

4 ~ 8 g/L 농도로 혼합되는 것을 특징으로 하는 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

내경이 0.79㎜(18 gauge)인 3D 프린터의 니들에 105~115 kPa의 압력을 출력되는 것을 특징으로 하는 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 출력물(수처리 담체)의 해상도가 우수한 인쇄적성을 가지는 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 일상생활에서 배출되는 생활 오·폐수 및 산업현장에서 발생하는 각종 오·폐수로 인해 수질오염이 야기되고 이것이 환경문제로 대두됨에 따라, 효율적이고 경제적인 폐수처리 방법의 개발이 요구되고 있다.

[0004] 오·폐수의 처리에는 일반적으로 물리적, 화학적, 생물학적 처리 방법이 있는데, 그 중에서 미생물을 배양시켜 각종 오염물질을 제거하는 생물학적인 방법이 가장 효율적인 것으로 알려져 있으며, 상기 배양된 미생물은 오폐수의 유기물을 섭취·제거하는 형태로서 오염물질을 제거하게 된다.

[0005] 상기의 생물학적 처리 방법은 다시 활성오니 공법과 생물막 공법으로 분류할 수 있으며, 상기 활성오니공법은 산소가 공급되는 환경에서 처리할 폐수를 호기성 미생물의 먹이로 하여 폐수를 처리하는 방식으로서, 이러한 활성오니법은 대량의 오·폐수를 값싸게 처리할 수 있는 장점이 있지만, 처리속도가 늦어서 대용량의 처리조가 필요하므로 설비비가 높고 다량의 슬러지의 발생으로 인한 처리비용의 상승 및 유입 폐수의 부하변동에 대한 대처 능력이 미흡한 것 등과 같은 문제점이 있다.

[0006] 반면에 상기 생물막 공법은 미생물이 담체의 표면에 부착, 생장하면서 오·폐수를 처리하는 방식으로서, 유입 폐수의 수량 및 수질변동에 능동적으로 대처할 수 있고 미생물의 유출이 적어서 미생물을 계속 사용할 수 있으므로 처리효율이 높다.

[0007] 상기의 미생물이 부착하는 담체의 재질로는 유기물계와 무기물계가 있으며 유기물로는 각종 고분자 재질이 있으며 무기물로는 각종 화인세라믹과 광물, 유리, 모래, 자갈 그리고 활성탄소 등이 이용되고 있다.

[0008] 상기 유기물 재질의 담체는 가격이 비교적 저렴한 장점이 있으나, 미생물의 영양원을 제공할 수는 없고 다만 미생물의 부착 및 생장공간만을 제공하게 되므로 무기물 재질보다 성능이 떨어지며 재료 자체가 시간의 경과에 따라서 팽윤되거나 열화되어 담체의 특성이 변질되고, 부착된 미생물의 이탈이 빈번하게 발생될 뿐만 아니라 폐기 슬러지 발생량이 많고, 폐기 시 공해물질이므로 그 처리가 곤란한 단점이 있다.

[0009] 또한, 폐수 처리에 이용되는 미세조류는 자연적으로 침강시켜 물과 분리하기 어렵기 때문에 고체 표면에 부착시키거나 폴리머에 고정시켜 바이오매스를 분리하는 기술이 이용되곤 한다.

[0010] 미생물 고정화(cell immobilization)란, 자연적 또는 인공적인 방법으로 부유성 미생물을 독립적으로 이동하지 못하도록 고정시킨 기술을 말한다.

[0011] 하수처리에서의 미생물 고정화 기술은 침전시간을 단축시키고 미생물의 유출을 방지할 수 있다.

[0012] 하지만, 종래의 미생물 고정화 기술은 다양한 환경적인 조건에 의해 미생물의 성장 저하, 고정된 미생물의 탈락과 해체 등의 문제가 발생하기도 한다.

[0013] 3D 프린팅 기술은 단순한 구조체 출력을 넘어 맞춤형 생산으로 확장되는 등 4차 산업혁명의 핵심 기술 중 하나로 대두되고 있다.

[0014] 수처리 공정에서 기존의 3D 프린팅 기술의 적용은 박테리아의 부착/성장을 위한 다양한 형태의 합성수지 저장체 개발 연구가 주로 이루어지고 있다.

[0015] 의료공학에서는 하이드로겔에 세포를 섞은 바이오 잉크(bioink)를 이용해 조직이나 장기를 제작하는 3D 바이오프린팅 연구가 활발히 진행되고 있는데, 환경분야에서 이를 이용하여 미생물 특성을 고려한 수중에서의 오염물질 제어 연구 및 3D 프린팅 과정에서 미생물의 고정 및 활성도 확보 등의 연구가 부족한 현실이다.

[0016] 종래의 기술로는 등록특허 제10-0907534호(2009.07.06) 천연 다공질 수 처리용 담체 제조방법을 참고할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명은 상대적으로 낮은 점성과 칼슘과의 약한 결합 특성을 갖는 알지네이트(alginate)에 메틸셀룰로스(methyl cellulose)를 첨가하여 증점 역할과 열화(deterioration)속도를 늦추고, 바이오잉크를 이용하여 3D 프린팅으로 수처리 담체를 제조할 시, 수처리 담체의 모양 충실도(shape fidelity)와 적재성(stackability)이 우수하여, 기존의 미생물 고정화 기술의 문제점을 극복할 수 있는 기능적이고 구조 안정적이며, 수처리 과정에서 폐수에 포함된 유기물을 흡착 제거하는 능력을 갖는 흡착 기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명에 따른 흡착 기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물은 수처리 담체를 3D 프린팅하기 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물에 관한 것으로, 3D 프린터의 니들에서 출력되어 수처리 담체를 이루는 알지네이트 하이드로겔; 및 상기 알지네이트 하이드로겔에 혼합되어, 수처리 과정에서 폐수에서 오염물질인 유기물을 흡착 제거하는 흡착제가 포함되어 이루어지는 것이 바람직하다.

[0021] 이때 본 발명에 따른 상기 알지네이트 하이드로겔은 0.75 g/L의 농도를 갖는 염화칼슘용액과, 알지네이트(alginate)와, 메틸셀룰로스(methyl cellulose)가 혼합되어 이루어지는 것이 바람직하다.

[0022] 여기서 본 발명에 따른 상기 알지네이트(alginate)는 상기 염화칼슘 용액에 3%의 농도로 혼합되고, 상기 메틸셀룰로스(methyl cellulose)는 상기 염화칼슘 용액에 5 ~ 8%의 농도로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0023] 그리고 본 발명에 따른 상기 흡착제는 분말활성탄(powdered activated carbon: PAC) 또는 금속-유기 골격체인 MIL-101(Fe)-NH_2 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0024] 여기서 본 발명에 따른 상기 분말활성탄(PAC)은 4 ~ 8 g/L 농도로 혼합될 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따른 상기 금속-유기 골격체인 MIL-101(Fe)-NH_2 는 4 ~ 8 g/L 농도로 혼합될 수 있다.

[0026] 더불어 본 발명에 따른 내경이 0.79mm(18 gauge)인 3D 프린터의 니들에 105~115 kPa의 압력을 출력되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물에 의해 나타나는 효과는 다음과 같다.

[0029] 상대적으로 낮은 점성과 칼슘과의 약한 결합 특성을 갖는 알지네이트(alginate)에 메틸셀룰로스(methyl cellulose)를 첨가하여 증점 역할과 열화(deterioration)속도를 늦추고, 바이오잉크를 이용하여 3D 프린팅으로 수처리 담체를 제조할 시, 수처리 담체의 모양 충실도(shape fidelity)와 적재성(stackability)이 우수하여, 기

존의 미생물 고정화 기술의 문제점을 극복할 수 있는 기능적이고 구조 안정적이며, 수처리 과정에서 폐수에 포함된 유기물을 흡착 제거하는 능력을 갖다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물을 이루는 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC1, Alg3/MC2, Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각의 압출압(kPa)에 따른 3D 프린팅 출력물을 보인 사진이다.

도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각의 모형 충실도와 적재성을 보인 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC2, Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각의 수처리 과정에서 시간(분) 경과에 따른 팽윤도를 보인 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC2, Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각의 수처리 과정에서 시간(일) 경과에 따른 분해도를 보인 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC2, Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각이 프린팅(니들 내경 0.41mm) 될 시, 니들에서 출력되는 필라멘트의 두께를 보인 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC2, Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각이 3D 프린팅 출력될 시, 출력물의 출력 정확도(출력될 형상 기준)를 보인 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC2, Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각이 3D 프린팅으로 수처리 담체로 출력될 시, 출력물의 적재성을 보인 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC8에 각각 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L의 흡착제가 혼합된 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물을 이용하여 흡착기반 수처리 담체 제조한 사진이다.

도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 흡착제 중 분말활성탄(PAC)의 해당 시간동안 수처리 후 흡광도를 실험의 결과를 보인 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시 예에 따른 흡착제 중 금속-유기 프레임 워크 화합물인 MIL-101(Fe)-NH2를 포함하여 제작한 수처리 담체와 해당 담체를 이용하여 수처리 과정 중 시간 경과에 따른 총인(TP) 제거 실험의 결과를 보인 그래프이다.

도 11 및 도 12는 본 발명의 실시 예에 따른 흡착제 중 금속-유기 프레임 워크 화합물인 MIL-101(Fe)-NH2를 포함하여 제작한 수처리 담체의 총인(TP) 제거 실험의 결과를 각각 Langmuir, Freundlich 등온흡착식에 적용하여 해당 흡착제의 흡착 메커니즘을 확인한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시 예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0033] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 실시 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 균등한 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0034] 본 발명은 출력된 수처리 담체의 모양 충실도(shape fidelity)와 적재성(stackability)이 우수하고, 수처리 과정에서 유기물의 흡착 능력을 갖는 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물에 관한 것으로, 도면을 참조하여 살펴보면 다음과 같다.

[0035] 도 1 내지 도 10을 참조한 본 발명의 실시 예에 따른 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물은 내경이 0.79mm(18 gauge)의 프린팅 니들에서 압출(출력)되어, 흡착기반 수처리 담체를 제조하는 3D

프린팅용 바이오잉크 조성물을 제공한다.

[0036] 이때 상기 바이오잉크 조성물은 알지네이트 하이드로겔과, 유기물(오염물질)을 흡착하는 흡착제가 혼합되어 이루어지는 것이 바람직하다.

[0037] 여기서 상기 알지네이트 하이드로겔은 겔 상태(상온)에서 일정시간 동안 40 g/L의 칼슘용액에 가교시켜, 흡착기반 수처리 담체를 이루는 것으로, 상기 알지네이트 하이드로겔은 알지네이트(alginate) + 메틸셀룰로스(methylcellulose)가 혼합되어 이루어진다.

[0038] 따라서 상기 알지네이트 하이드로겔은 염화칼슘용액과, 상대적으로 낮은 점성과 칼슘과의 약한 결합 특성을 갖는 알지네이트(점성 개선)의 열화(deterioration) 속도를 늦추는 역할을 하도록 메틸셀룰로스(methylcellulose)가 혼합되어 이루어지는 것이 바람직하다.

[0039] 여기서 상기 알지네이트(alginate)는 알긴산나트륨(Sodium alginate)으로, 염화칼슘용액과, 알긴산나트륨(Sodium alginate)와, 메틸셀룰로스(methylcellulose)의 혼합으로 알지네이트 하이드로겔을 이룰 수 있다.

[0040] 그리고 상기 염화칼슘용액은 0.75 g/L의 농도를 갖는 용액인 것이 바람직하고, 상기 염화칼슘용액 1ℓ에 알지네이트(alginate)를 3%의 농도로 혼합되며, 상기 메틸셀룰로스(methylcellulose)는 5 ~ 8% 농도로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0041] 더욱 바람직하게는 상기 염화칼슘용액 1ℓ에 알지네이트(alginate)를 3%의 농도로 혼합하고, 상기 메틸셀룰로스(methylcellulose)는 8% 농도로 혼합하는 것이 바람직하다.

[0042] 그리고 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트(alginate) + 메틸셀룰로스(methylcellulose)이 혼합된 알지네이트 하이드로겔(Alg3/MC8)은 유기물(오염물질)을 흡착하는 흡착제를 포함하는데, 상기 흡착제는 분말활성탄(powdered activated carbon: PAC) 또는 금속-유기 프레임 워크 화합물인 MIL-101(Fe)-NH_2 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0043] 여기서 상기 분말활성탄(PAC)의 농도를 선정하기 위해 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L 3가지 유형의 농도에서 출력물을 해상도를 살펴보았는데, 분말활성탄(PAC) 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L 각각의 농도로 3D 프린팅된 출력물을 보인 것으로, 상기 분말활성탄(PAC)은 4 g/L의 농도에서 가장 우수한 해상도로 출력되었다.

[0044] 이때 상기 분말활성탄(PAC)은 4 g/L 농도로 혼합되는 것이 바람직하고, 상기 MIL-101(Fe)-NH_2 은 4 g/L 농도로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0045] 여기서 본 발명과 같이 상기 메틸셀룰로스(methylcellulose)의 농도에 대한 최적의 조건을 선정하기 위해 상기 메틸셀룰로스(methylcellulose)의 농도를 총 5가지 유형(0%, 1%, 2%, 5%, 8% 농도로 혼합 함.)으로 혼합한 알지네이트 하이드로겔들을 제조하여, 상기 니들(내경이 0.79mm(18 gauge))로 3D 프린팅 되었을 시, 각각의 모양 충실도(shape fidelity), 및 적재성(stackability) 등을 비교하여 보았다.

[0046] 이하, 0.75 g/L의 염화칼슘용액 1ℓ + 알지네이트(alginate) 3% + 메틸셀룰로스(methyl cellulose) 0% 가 혼합된 유형의 알지네이트 하이드로겔을 Alg3/MC0로 축약하여 기술하고, 0.75 g/L의 염화칼슘용액 1ℓ + 알지네이트(alginate) 3% + 메틸셀룰로스(methyl cellulose) 1% 가 혼합된 유형의 알지네이트 하이드로겔을 Alg3/MC1로 축약하여 기술하며, 0.75 g/L의 염화칼슘용액 1ℓ + 알지네이트(alginate) 3% + 메틸셀룰로스(methyl cellulose) 2% 가 혼합된 유형의 알지네이트 하이드로겔을 Alg3/MC2로 축약하여 기술하고, 0.75 g/L의 염화칼슘용액 1ℓ + 알지네이트(alginate) 3% + 메틸셀룰로스(methyl cellulose) 5% 가 혼합된 유형의 알지네이트 하이드로겔을 Alg3/MC5로 축약하여 기술하며, 0.75 g/L의 염화칼슘용액 1ℓ + 알지네이트(alginate) 3% + 메틸셀룰로스(methyl cellulose) 8% 가 혼합된 유형의 알지네이트 하이드로겔을 Alg3/MC8 로 축약하여 기술한다.

[0047] 본 발명의 일 실시 예에 따른 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물에 의해 3D 프린팅되는 상기 수처리 담체는 내부가 중공으로, 그 중공에는 수평방향 단면이 '+' 형태의 이루는 벽체가 형성되고, 지름 7.5mm, 4.5mm, 두께 1.0mm의 원주형을 이루는 것이 바람직하다.

[0048] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 흡착기반 수처리 담체 제조를 위한 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물을 이루는 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC1, Alg3/MC2, Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각의 압출압(kPa)에 따른 3D 프린팅 출력물을 보인 사진으로, 도 1을 참조하면, Alg3/MC0, Alg3/MC1 하이드로겔은 최소 압출압(<5kpa)을 주어도 압출량이 과도하여 출력물이 제대로 출력되지 않아 바이오잉크용 하이드로겔로서 적합하지 않았고, Alg3/MC2는 압출압 60kpa, Alg3/MC5는 압출압 100kpa, Alg3/MC8은 압출압 225kpa에서 각각 출력물의 모양 충실도(shape fidelit

y)와 적재성(stackability)을 보였다.

[0049] 여기서 모양 충실도 테스트(shape fidelity test)는 하이드로 겔이 3D 모델링한 구조체를 얼마나 잘 구현해 낼 수 있는가에 대한 테스트이고, 적재성 테스트(stackability test)는 하이드로 겔이 얼마나 잘 적층될 수 있는가에 대한 테스트이다.

[0050] 이때 상기 알지네이트 하이드로겔들이 출력되는 니들은 내경이 0.79mm(18 gauge)인 것에 한정한다.

[0051] 따라서 Alg3/MC2는 최적의 압출압이 60kpa이고, Alg3/MC5는 최적의 압출압이 100kpa, Alg3/MC8은 최적의 압출압이 225kpa이나, 아래의 [표 1]과 같은 범위의 알지네이트 하이드로겔의 압출압이 선정될 수 있다.

표 1

[0052]

흡착기반 수처리 담체 프린팅을 위한 바이오잉크의 최적 압출압 범위(Alg3/MC8 with PAC)		
	Alg3/MC8 w/ PAC using 22 gauge needle (ID=0.41 mm)	Alg3/MC8 w/ PAC using 18 gauge needle (ID=0.79 mm)
압출압	>550(막힘)	105 ~ 115

[0053] 그리고 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 Alg3/MC5, Alg3/MC8 2가지 유형의 알지네이트 하이드로겔들로 출력한 출력물의 모양 충실도(shape fidelity)와 적재성(stackability)을 보인 사진으로, Alg3/MC8이 가장 높은 해상도를 보여, Alg/MC 하이드로겔의 최적 농도는 Alg3/MC8인 것을 확인되었다.

[0054] 따라서 Alg3/MC8이 가장 높은 해상도를 보여 3D 미세조류 프린팅에 가장 적합하였으며, Alg/MC 하이드로 겔의 최적 농도는 Alg3/MC8로 결정되는 것이 바람직하다.

[0055] 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC2, Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각의 수처리 과정에서 시간(분) 경과에 따른 팽윤도를 보인 그래프이고, 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC2, Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각의 수처리 과정에서 시간(일) 경과에 따른 분해도를 보인 그래프로, 이를 살펴보면 Alg3/MC8이 수처리 과정에서 가장 작은 팽윤/분해도를 가지므로, Alg3/MC8의 알지네이트 하이드로겔이 Alg3/MC2 및 Alg3/MC5 알지네이트 하이드로겔 보다 상대적으로 열화(deterioration)도가 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0056] 도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC2, Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각이 프린팅(니들 내경 0.41mm) 될 시, 니들에서 출력되는 필라멘트의 두께를 보인 그래프이고, 도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC2, Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각이 3D 프린팅 출력될 시, 출력물의 출력 정확도(출력될 형상 기준)를 보인 그래프로, 이를 살펴보면 Alg3/MC8의 알지네이트 하이드로겔이 Alg3/MC2 및 Alg3/MC5 알지네이트 하이드로겔 보다 상대적으로 모양 충실도(shape fidelity)가 우수한 것으로 확인할 수 있다.

[0057] 도 7은 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC2, Alg3/MC5, Alg3/MC8 각각이 3D 프린팅으로 수처리 담체로 출력될 시, 출력물의 적재성을 보인 그래프로, 이를 살펴보면 Alg3/MC8의 알지네이트 하이드로겔이 Alg3/MC2 및 Alg3/MC5 알지네이트 하이드로겔 보다 상대적으로 적재성(stackability)이 우수한 것으로 확인할 수 있다.

[0058] 도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC8에 각각 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L의 흡착제(분말활성탄(PAC))가 혼합된 3D 프린팅용 바이오잉크 조성물을 이용하여 흡착기반 수처리 담체 제조한 사진으로, 흡착제인 분말활성탄(PAC)을 4 g/L의 농도로 혼합할 시, 수처리 담체의 형상이 최적을 이루는 것을 확인 하였다.

[0059] 도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 흡착제 중 분말활성탄(PAC)의 해당 시간동안 수처리 후 흡광도를 실험의 결과를 보인 그래프로, UV254 분석을 통해 분말활성탄(PAC)가 혼합된 수처리 담체와, 분말활성탄(PAC)가혼합되지 않은 수처리 담체 각각의 흡광도를 측정한 그래프를 보인 것으로, 4시간 반응 후 UV254 흡광도가 0.43 cm-1에서 0.38 cm-1로 유입수 대비 약 12% 감소하여 구조체 내의 흡착 가능성을 확인하였다.

[0060] 도 10은 본 발명의 실시 예에 따른 흡착제 중 금속-유기 프레임 워크 화합물인 MIL-101(Fe)-NH2를 포함하여 제작한 수처리 담체와 해당 담체를 이용하여 수처리 과정 중 시간 경과에 따른 총인(TP) 제거 실험의 결과를 보인 그래프로 흡착제에 의해 실험수에 포함된 인(P)이 대폭 감소하는 것을 확인 하였다.

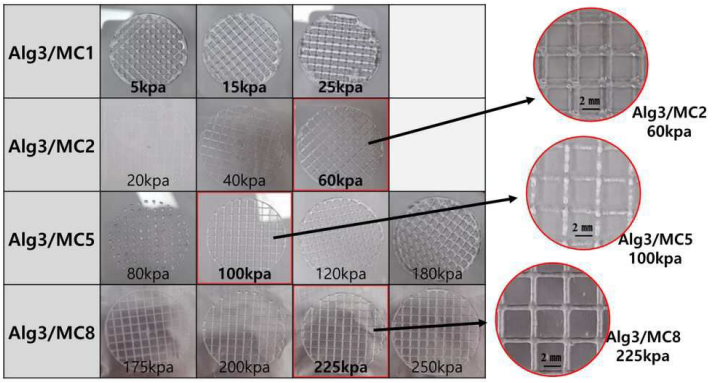
[0061] 도 11과 12는 본 발명의 실시 예에 따른 흡착제 중 금속-유기 프레임 워크 화합물인 MIL-101(Fe)-NH2를 포함하

여 제작한 수처리 담체의 총인(TP) 제거 실험의 결과를 각각 Langmuir, Freundlich 등온흡착식에 적용하여 해당 흡착제의 흡착 메커니즘을 확인한 그래프로 금속-유기 프레임 워크 화합물인 MIL-101(Fe)-NH2 의 알지네이트 하이드로겔 Alg3/MC8 내에서의 흡착성능 및 필요 흡착제량을 확인 할 수 있다.

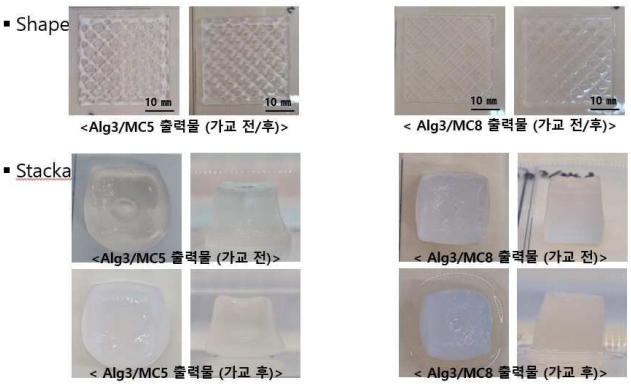
[0062] 본 발명은 도면에 도시된 실시 예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시 예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

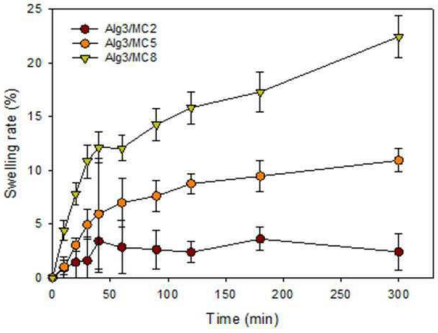
도면1



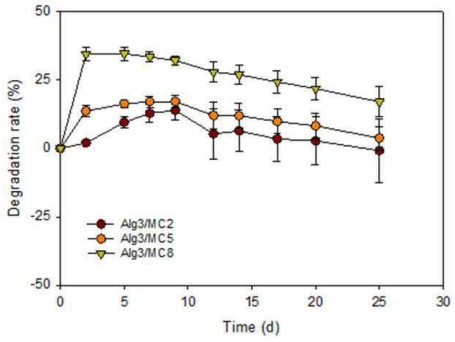
도면2



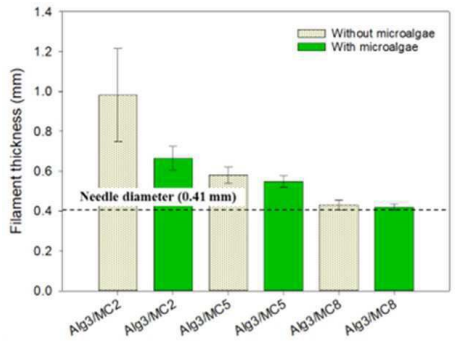
도면3



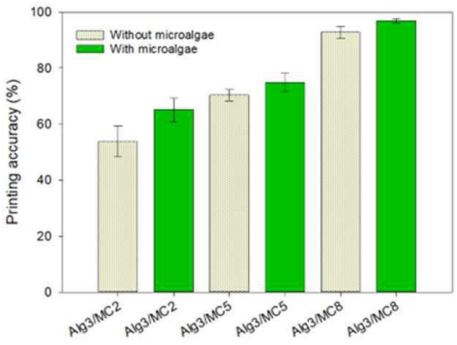
도면4



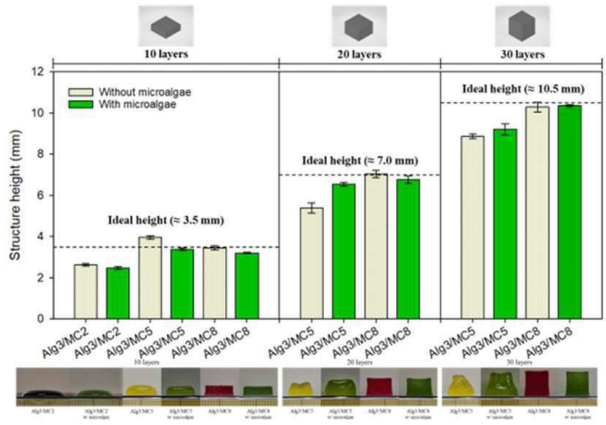
도면5



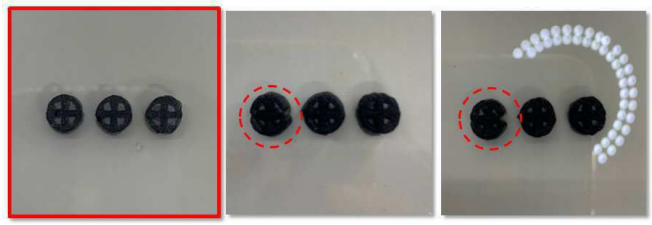
도면6



도면7



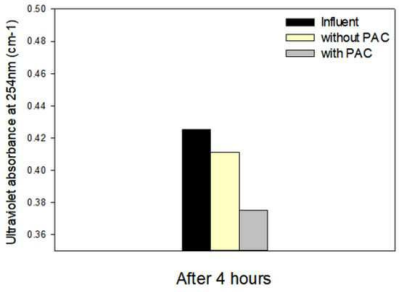
도면8



4g/L (70kPa)	6g/L (80kPa)	8g/L (85kPa)
최적	형태 일그러짐	출력 시 끊김

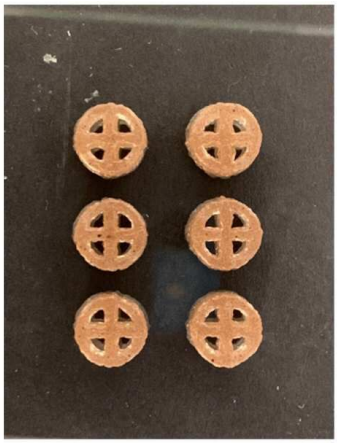
도면9

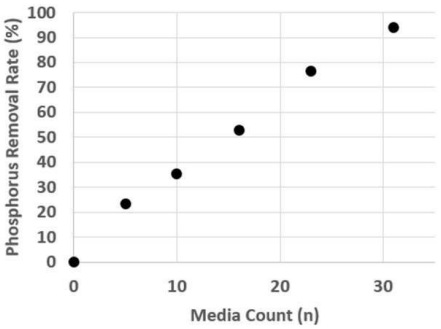




After 4 hours

도면10





담체 개수	0	5	10	16	23	31
제거율(%)	0	23.3	35.3	52.9	76.5	94.1

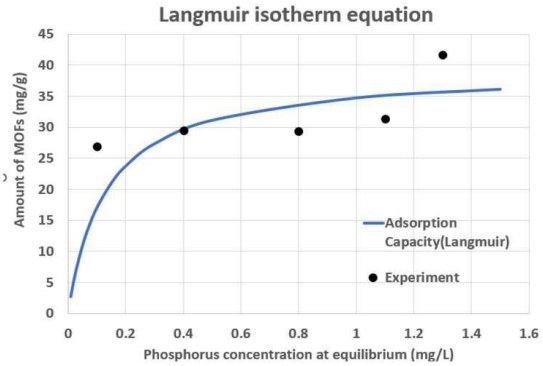
도면11

Linearization

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$$

Y = AX + B

K_L = 7.64, q_m= 39.2



도면12

Linearization

$$\ln q = \frac{1}{n}\ln C_e + \ln K_f$$

$$Y = \frac{1}{n}X + A$$

$$K_f = 33.62, \frac{1}{n} = 0.11$$

Non-linear regression

Random K_f, $\frac{1}{n}$ value ⇒ Solver

$$K_f = 34.13, \frac{1}{n} = 0.13$$

