



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월10일

(11) 등록번호 10-2249813

(24) 등록일자 2021년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C02F 3/10 (2006.01) B01D 39/16 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/58 (2006.01)

C02F 1/62 (2006.01) C02F 3/34 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C02F 3/105 (2013.01)

B01D 39/16 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0048805

(22) 출원일자 2020년04월22일

심사청구일자 2020년04월22일

(56) 선행기술조사문헌

JP2011103898 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

경남과학기술대학교 산학협력단

경상남도 진주시 동진로 33 (칠암동)

(72) 발명자

전종록

경상남도 진주시 새평거로 75 평거휴먼시아4단지
408동 603호

윤호영

경상남도 함안군 칠원읍 삼호길 181 광려천메트로
사이 109동 1701호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

나강은, 강현모, 김경용

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이창주

(54) 발명의 명칭 휴믹산 표면처리를 통해 폐수 처리를 위한 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 휴믹산 표면처리를 통해 폐수 처리를 위한 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 균류 표면에 대해 비교적 간단한 방식인 휴믹산 코팅(coating)을 통해 우수한 수준의 상하수도 및 각종 산업폐수의 정화능력(중금속, 염료 등의 제거효율 등)과 처리 및 사용 효율성 등을 갖춘 균류-휴믹산 복합체에 기반한 고도 수처리 필터 여재에 관한 것이다.

또한, 본 발명의 목적은 균류(곰팡이) 펠릿의 흡착능을 극대화하여 단위 시간당 처리되는 오염 물질의 양을 증가시켜 중금속이나 염료폐수와 같은 난분해성 오염 물질의 처리에 효율적으로 적용 가능하도록 하는데 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 1/288 (2013.01)
C02F 1/58 (2013.01)
C02F 1/62 (2013.01)
C02F 3/109 (2013.01)
C02F 3/347 (2013.01)
B01D 2239/0471 (2013.01)

(72) 발명자

조은남

경상남도 진주시 가호로62번길 6-1, 가호빌 0-210호

오민승

경상남도 거창군 거창읍 거열로7길 29 대경넥스빌, 103동 703호

이윤기

경상남도 진주시 사들로 35 혁신도시엘에이치아파트8단지 807-902

레흐만 자털

경남 진주시 호탄길 34번길 7, 101호

신승구

경상남도 진주시 새평거로 25 더퀸즈웰가 106동 3001호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485016781
과제번호	ARQ201901172002
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	생태모방기반환경오염관리기술개발(R&D)
연구과제명	균류-할로이사이트 복합 계층 구조에 기반한 고도 수처리용 필터 시스템 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경남과학기술대학교 산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109624
과제번호	2019R1C1C1008313
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	휴믹 거주 미생물의 동정 및 작물 자극 능력 평가: 휴믹 작물 자극 능력의 새로운
관점 제시	
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

균류의 염료 물질에 대한 흡착능을 극대화할 수 있는 균류 펠릿 구조체의 제조방법에 있어서,

(a) 펠릿(pellet) 형태의 균류 구조체를 준비하는 단계;

(b) 휴믹산(humic acid) 수용액을 준비하는 단계; 및

(c) 증류수에 상기 균류 구조체를 침지시킨 후 상기 휴믹산 수용액을 가하고 교반시켜 상기 균류 구조체를 표면 처리하는 단계;

를 포함하며,

상기 (b) 단계의 휴믹산 수용액은 3.0~10.0 wt% 농도 범위이고,

상기 (c) 단계는 상기 증류수와 휴믹산 수용액이 5:1 ~ 20:1의 부피비율로, 상기 균류 구조체와 휴믹산 수용액은 1:0.5 ~ 1:2의 부피비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 휴믹산 표면처리를 통해 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

아스페르길루스(Aspergillus) 속의 곰팡이균을 배양액에 가하고 교반하면서 배양시켜 볼(ball) 형태의 펠릿 구조를 형성하는 단계인 것을 특징으로 하는 휴믹산 표면처리를 통해 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

아스페르길루스(Aspergillus) 속의 곰팡이균을 소정 크기의 영역을 구분시키는 격벽이 다수 형성되어 있는 용기에 담긴 배지에 접종하고 배양하여 펠릿 구조를 형성하는 단계인 것을 특징으로 하는 휴믹산 표면처리를 통해 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계는,

증류수에 상기 균류 구조체를 침지시키고 상기 휴믹산 수용액을 가한 후 소정 기간 동안 셰이킹(shaking) 하여 상기 휴믹산 수용액 내 분산되어 있는 휴믹산 성분을 상기 균류 구조체의 표면에 코팅하는 단계인 것을 특징으로 하는 휴믹산 표면처리를 통해 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 균류 펠릿 구조체가 다수의 여과재로 충전된 염료물질이 함유된 폐수 처리용 필터.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 생물학적 수처리제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 간단한 방식으로 천연 폐놀 물질 중 하나인 휴믹산을 균류 표면에 코팅하여 중금속, 염료물질 등 각종 오염물질에 대한 흡착능을 극대화시켜 폐수 처리 효율을 높이기 위한 휴믹산 표면처리를 통해 폐수 처리를 위한 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- [0002] 또한, 본 발명은 비특이적 산화 대사 능력을 통한 난분해성 오염물질 분해에 탁월한 곰팡이의 흡착능을 향상시킴으로써 오염 물질 처리 능력과 속도를 제고하여 염료폐수를 비롯한 각종 폐수처리 공정에 대한 활용도를 높일 수 있는 휴믹산 표면처리를 통해 폐수 처리를 위한 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 대한민국의 물 산업은 세계 8위 규모, 약 12.6조원 정도로 이 중 85% 정도를 상하수도 시장이 차지하고 있다. 국내 물 산업은 국내 수자원 공급 능력 부족, 정부 지원, 중국 물 산업 성장 수혜 등의 이유로 지속 성장할 것으로 예상된다. 수자원 인프라의 건설 및 시공, 상하수도, 해수담수화, 먹는 샘물 등은 선진국과 경쟁 가능한 수준이나, 멤브레인 등 핵심부품 소재분야에서 기술력 차이, 운영관리 경험 부족 투자자금 조달 및 운영능력 등은 미비한 실정이다.
- [0004] 하폐수 처리 시장은 유기 물질 제거 위주에서 독성 관리와 난분해성 물질의 최적 처리까지 포괄하는 고도 처리와 고도 재이용 시장으로 발전하고 있다. 국내 하수처리시설의 에너지 자립화를 위해 환경부는 2030년까지 에너지 이용/생산 사업 투자를 지속 확대할 계획이며, 하폐수 슬러지를 포함한 음식물폐기물, 가축분뇨 등 유기성폐기물 자원화분야에 2009 ~ 2020 년간 9,745억 원이 투자될 예정으로 연평균 830 억원의 시장이 형성될 것으로 예상되고 있다.
- [0005] 국내 하수시장의 경우 `13년 30억\$ 시장이 `18년 38억\$ 규모로 큰 폭 성장할 것으로 전망되고 있다. 국내 수처리 설비분야 시장규모는 환경문제에 대한 사회인식 확대에 연평균 12.5% 의 지속적인 성장세가 예견되고 있다.
- [0006] 하수처리율을 높이기 위한 하수처리 시설 및 관망 정비 부분에 연 5% 이상의 투자 증가가 예상되며, 하수처리 분야는 민간 기업의 참여가 높다는 점에서 상수처리 시장보다 성장 여력이 크다. 고농도 폐수처리분야의 경우 대기업들이 참여하지 않는 틈새 시장으로 소도시 및 농촌 등을 위한 소형하수처리장의 건설 요구에 따라 향후에도 안정적 성장이 전망된다.
- [0007] 하수처리장 운영 및 관리에 대한 시장은 `13년 42억\$에서 `18년 50억\$ 규모로 성장할 것으로 예상되고 있으며 특히 산업용 폐수시장이 높은 성장률이 전망된다. 산업용 폐수는 오염도가 높은 상대적으로 전문적인 기술이 요구되는 분야로, 수처리 비용은 고도의 기술이 요구되는 용/폐수 처리가 일반 폐수 대비 약 2~3배 비용이 소요된다(톤당 평균 수처리 비용: 용/폐수 산업 1,600~2,000원, 일반 폐수 산업 600원).
- [0008] 축산폐수는 대표적인 비점오염원 중 하나로 고농도 유기물(COD 기준 10,000 mg/L 내외)과 영양염류(N, P), 난분해성 물질을 포함하여 수처리의 고도화가 필요하며, 현재는 퇴비화, 액비화, 호기성처리, 혐기성처리 등의 기술이 적용되고 있다(톤당 평균 수처리 비용: 3,000~27,000원).
- [0009] 도시화와 산업화에 따른 수질 악화, 난분해성 폐수의 증가, 환경규제 강화 및 생활수준 향상 등으로 환경친화적

인 수처리기술의 필요성이 증가하고 있는 추세다. 경제성이 확보된 고도 정수를 위해 흡착법이 이용될 수 있으며, 최근 무기 소재가 가지고 있는 우수한 내열성, 내약품성, 내유기용매성으로 인해 여재로서의 세라믹 담체에 대한 중요성이 강조되고 있다.

- [0010] 대표적인 세라믹담체인 활성탄은 탄소로 이루어진 다공성의 물질로, 비표면적이 커서($>1,000 \text{ m}^2/\text{g}$) 흡착 용량이 우수하다. 특히 분자량이 작은 유기화합물에 대한 흡착 능력이 뛰어나, 전국 21개 정수장 기준 17개소에서 활성탄(세라믹 담체)을 이용한 고도 정수에 주로 적용되고 있다(미량 유기오염물질 (TOC/DOC)제거, 산화부산물질, 농약류, 암모니아 제거 등).
- [0011] 활성탄은 야자계, 석탄계가 주종을 이루고 있으며(활성탄 공급업체: 삼천리 유니온 카본, 한일 그린텍, 신광화학, 한국안트라사이트), 입상 또는 분말 타입으로 주로 사용된다. 특히 하폐수 고도처리를 위해서는 분말에 비해 흡착속도가 느리지만 물과 분리가 쉽고 재생을 고려하여 취급이 용이한 입상(Granule)이 주로 사용되고 있다.
- [0012] 다만, 국내 활성탄 산업은 열악한 원료수급 여건 등으로 인해 제조사업 기반이 취약하여 대부분의 물량을 수입에 의존(전체 물량의 70% 이상)하고 있어 무역적자 금액이 꾸준히 증가되고 있다('18년 기준 수입금액 117 million, 성장률 7.7%).
- [0013] 또한, 중국 환경규제와 동남아 원료부족 이슈에 따른 수급 차질과 지속적인 수입단가의 상승 등에 따른 리스크를 해소하고 안정적으로 수처리제를 확보하기 위해서는 활성탄 대체를 위한 연구가 필요한 실정이다.
- [0014] 국내에서는 이러한 연구의 일환으로 각종 세라믹 물질들에 대한 기술개발이 이루어지고 있으며, 선행기술로는 KR 제10-1470432호(투수성 유기점토 판넬 제조방법 및 이를 이용한 폐수정화시스템), KR 제10-1485861호(수처리용 세라믹볼), KR 제10-0614740호(수질정화용 활성탄 세라믹 및 그 제조방법), KR 제10-0926732호(중금속 제거용 제올라이트의 제조방법 및 그에 따라 제조된 제올라이트) 등이 있다.
- [0015] 한편, 균류(곰팡이)는 세균과 다르게 비특이적 산화 반응을 수행할 수 있기 때문에 기질 특이성이 다소 넓으며 이러한 특성으로 인해 다양한 오염 물질의 분해가 가능하다. 세균의 이화 작용은 에너지 생산 및 세포 성장과 밀접하게 연결되어 있기 때문에 저농도 또는 에너지 생산이 어려운 산화된 형태의 탄소원을 거의 활용하지 못하나 균류의 경우 이러한 단점을 손쉽게 극복할 수 있다.
- [0016] 균류의 경우 다양한 비특이적 산화 효소를 외부로 방출하여 세포 내외부에서 이화 작용을 동시에 유도할 수 있으며 특히 펜톤 유사 반응을 세포 외부에서 수행할 수 있어 생물학적 고도산화 반응을 유도할 수 있다.
- [0017] 상당수의 균류는 다세포 생명체로 균사 구조로 이루어져 있어 세포 내부로 유입된 오염 물질을 세포간 이동을 통해 장거리 이동을 수행할 수 있다. 균류의 오염 물질 대사 장점에도 불구하고 균사 구조 제어의 어려움으로 인해 세균에 비해 폐수 처리에서 제한적으로 활용되고 있다.
- [0018] 무분별한 곰팡이 균사 생장은 용액을 겔화시키고 각종 설비에 달라붙어 작동을 방해하기 때문에 제한된 균사 성장을 유도하는 것이 곰팡이 수처리 적용에 필수적으로 요구된다.
- [0019] 또한, 특정 곰팡이균의 경우 펠릿 구조 형성을 통해 소정 수준에서는 무분별한 균사 성장 제어가 가능하나 오염 물질 처리 속도가 매우 느리고 효율이 떨어지며, 주요 난분해성 유해물질인 중금속과 염료물질에 대한 흡착능이 충분하지 않아 곰팡이 단일 펠릿으로는 실제 폐수처리 공정을 구현하기에 많은 어려움이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0020] (특허문헌 0001) KR 제10-1485861호(수처리용 세라믹볼)
- (특허문헌 0002) KR 제10-0614740호(수질정화용 활성탄 세라믹 및 그 제조방법)
- (특허문헌 0003) KR 제10-0926732호(중금속 제거용 제올라이트의 제조방법 및 그에 따라 제조된 제올라이트)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 창안된 것으로, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 균류 표면에 대해 비교적 간단한 방식인 휴믹산 코팅(coating)을 통해 우수한 수준의 상하수도 및 각종 산업폐수의 정화능력(중금속, 염료 등의 제거효율 등)과 처리 및 사용 효율성 등을 갖춘 균류-휴믹산 복합체에 기반한 고도 수처리 필터 여재를 제공하는데 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 균류(곰팡이) 펠릿의 흡착능을 극대화하여 단위 시간당 처리되는 오염 물질의 양을 증가시켜 중금속과 염료폐수 등과 같은 난분해성 오염 물질의 처리에 효율적으로 적용 가능하도록 하는데 있다.
- [0023] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것으로 제한되지 않으며, 명세서 전반의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있으나 명시적으로 언급되지 않은 다른 기술적 과제들 역시 포함된다.

과제의 해결 수단

- [0024] 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따라 균류의 중금속, 염료 등 오염 물질에 대한 흡착능을 극대화할 수 있는 균류 펠릿 구조체의 제조방법에 있어서, (a) 펠릿(pellet) 형태의 균류 구조체를 준비하는 단계; (b) 휴믹산(humic acid) 수용액을 준비하는 단계; 및 (c) 증류수에 상기 균류 구조체를 침지시킨 후 상기 휴믹산 수용액을 가하고 교반시켜 상기 균류 구조체를 표면처리하는 단계;를 포함하는 휴믹산 표면처리를 통해 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 제조방법을 제공한다.
- [0025] 상기 (a) 단계는, 아스페르길루스(*Aspergillus*) 속의 곰팡이균을 배양액에 가하고 교반하면서 배양시켜 볼(ball) 형태의 펠릿 구조를 형성하는 단계일 수 있으며, 아스페르길루스(*Aspergillus*) 속의 곰팡이균을 소정 크기의 영역을 구분시키는 격벽이 다수 형성되어 있는 용기에 담긴 배지에 접종하고 배양하여 펠릿 구조를 형성하는 단계일 수 있다.
- [0026] 상기 (b) 단계의 휴믹산 수용액은 휴믹산 분말과 증류수가 혼합된 수용액으로서 3.0~10.0 wt% 농도 범위인 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 (c) 단계는, 증류수에 상기 균류 구조체를 침지시키고 상기 휴믹산 수용액을 가한 후 소정 기간 동안 셰이킹(shaking) 하여 상기 휴믹산 수용액 내 분산되어 있는 휴믹산 성분을 상기 균류 구조체의 표면에 코팅하는 단계일 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 (c) 단계는, 상기 증류수와 휴믹산 수용액은 5:1 ~ 20:1의 부피비율로 혼합되며, 상기 균류 구조체와 휴믹산 수용액은 1:0.5 ~ 1:2의 부피비율로 혼합될 수 있다.
- [0029] 한편, 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 다른 실시예에 따라 균류의 중금속, 염료 등 오염 물질에 대한 흡착능을 극대화할 수 있는 균류 펠릿 구조체에 있어서, 펠릿(pellet) 형태의 균류 구조체; 및 상기 균류 구조체 표면에 코팅된 휴믹산(humic acid);를 포함하며, 중금속 및 염료물질에 대한 특화된 흡착능을 가지는 것을 특징으로 하는 휴믹산 표면처리를 통해 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체를 제공한다.
- [0030] 이때, 상기 균류 구조체는 볼(ball) 형태로 배양된 아스페르길루스(*Aspergillus*) 속의 곰팡이균인 것이 바람직하다.
- [0031] 한편, 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 표면처리된 균류 펠릿 구조체가 다수의 여재재로 충전된 중금속 및/또는 염료물질이 함유된 폐수 처리용 필터를 제공한다.

발명의 효과

- [0032] 상술한 바와 같은 본 발명의 휴믹산 표면처리를 통해 폐수 처리를 위한 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 및 그 제조방법은 간단한 방식으로 친환경 물질로서 천연 폐물 중 하나인 휴믹산 성분을 곰팡이(균류) 표면에 코팅하여 균류의 비특이적 대사반응을 효과적으로 수처리에 적용할 수 있다는 효과가 있다.
- [0033] 또한, 휴믹산 표면처리를 통해 곰팡이(균류) 펠릿의 외형은 그대로 유지하면서도 중금속, 염료물질 등 난분해성 오염 물질의 흡착 능력을 크게 증진시켜 단위 시간당 처리량을 극대화하여 실제 폐수처리 공정에 대한 활용 가능성을 높인다는 효과가 있다.
- [0034] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 것으로 제한되지 않으며, 명세서 전반의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있으나 명시적으로 언급되지 않은 다른 효과들 역시 포함된다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 휴믹산이 코팅되지 않은 곰팡이 펠릿(좌)과 휴믹산이 코팅된 곰팡이 펠릿(우)의 외형을 대조하기 위한 사진이다.
- 도 2는 휴믹산 코팅 여부에 따른 염료물질(메틸렌블루, MB) 흡착능 대조를 위한 시간별 흡광도 변화 그래프이다.
- 도 3은 휴믹산 코팅 여부에 따른 중금속(크롬, Cr^{6+}) 흡착능 대조를 위해 유도결합플라즈마-분광분석법(Inductively coupled plasma-Optical emission spectroscopy(ICP-OES))을 활용하여 측정한 날짜별 Cr^{6+} 성분 잔량(ppm) 변화 그래프이다.
- 도 4는 4가지의 증류수 기반 용액에 대하여 휴믹산 코팅 안정성을 측정하기 위한 시간별 흡광도 변화 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정하여 해석되어서는 아니되며, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0037] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다.
- [0038] 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다. 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0039] 본 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0040] 각 단계들에 있어 식별부호는 설명의 편의를 위하여 사용되는 것으로 식별부호는 각 단계들의 순서를 설명하는 것이 아니며, 각 단계들은 문맥상 명백하게 특정 순서를 기재하지 않는 이상 명기된 순서와 다르게 실시될 수 있다. 즉, 각 단계들은 명기된 순서와 동일하게 실시될 수도 있고 실질적으로 동시에 실시될 수도 있으며 반대의 순서대로 실시될 수도 있다.
- [0042] 본 발명은 바람직한 일 실시예에 따라 균류의 중금속, 염료 등 오염 물질에 대한 흡착능을 극대화할 수 있는 균류 펠릿 구조체의 제조방법에 있어서, (a) 펠릿(pellet) 형태의 균류 구조체를 준비하는 단계; (b) 휴믹산(humic acid) 수용액을 준비하는 단계; 및 (c) 증류수에 상기 균류 구조체를 침지시킨 후 상기 휴믹산 수용액을 가하고 교반시켜 상기 균류 구조체를 표면처리하는 단계를 포함하는 휴믹산 표면처리를 통해 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 제조방법을 제공한다.
- [0043] 본 발명은 천연 폐놀 물질 중 하나인 휴믹산과 더불어, 염색소를 가지지 않고 다른 유기물에 기생하면서 포자로 번식하는 하등동물, 세균류, 점균류, 버섯류, 곰팡이류 등을 포괄하는 균류(fungi)를 주된 구성요소로 하며, 이들이 유기적으로 결합된 복합체를 제안한다.
- [0044] 휴믹산(humic acid)은 부식산이라고도 하며 토양에 포함되는 생물 이외의 유기물의 총체이자 부식질 중 용제에 제거되지 않고 남아 있는 갈색 또는 흑색의 산성 유기물질로서 pH2 이상의 산도에서만 녹는 휴믹물질을 의미하는 물질이다. 휴믹산은 자연계에 용존 유기물질의 50% 이상을 차지하며, 용해 정도에 따라 많은 토양 내 물질 분포에 영향을 미친다. 휴믹산의 카르복실기, 알코올성, 페놀기 및 에놀기 등의 다양한 작용기들은 소수성, 친수성 물질들과 흡착, 산화/환원 반응 등의 화학적 반응을 한다.
- [0045] 한편, 풀빅산(fulvic acid)는 휴믹산 중 산 가용부분 물질을 의미하며, 본 발명의 주요 구성성분인 휴믹산과 유사한 기능을 발휘할 가능성이 존재한다. 따라서, 본 발명의 휴믹산을 풀빅산으로 대체하는 실시예 역시 본 발명의 문언적 권리범위 혹은 균등 범위에 속한다고 볼 수 있음은 물론이다.
- [0046] 한편, 곰팡이와 버섯 등을 포함하는 균류는 박테리아와 완전히 다른 대사 시스템을 보유하고 있으며 비특이적 산화(세포내 대사(Monooxygenase), 외부 분비효소(Laccase, Peroxidase) 등) 또는 고도 산화를 수행하면서 박테

리아가 분해하지 못하는 난분해성 오염물질의 처리가 가능하다. 통상 균사(hyphae) 구조를 보이고 있어 넓은 표면적을 확보하여 세포 내 오염물질의 이동이나 매크로 구조 성형성에 유리한 강점을 보유하고 있다.

- [0048] 휴믹산-균류 복합구조의 형성 방식은 다양한 시도가 가능하며 본 발명은 펠릿 형태의 균류 구조체의 표면에 휴믹산 성분을 '코팅(coating)' 하는 비교적 단순하면서도 쉬운 방식을 채택하고 있다. 본 발명에서의 코팅은 휴믹산 수용액 내에 균류 구조체가 침지(dipping)된 상태에서 휴믹산 성분들이 균사구조의 표면을 비롯해 내부영역으로 도입되는 방식이기 때문에 균사 구조체의 표면부에 주로 위치하게 되나 구조 내부 공간에도 휴믹산 성분이 함유될 수 있다.
- [0049] 코팅이란 물리화화적인 공정을 거쳐 입자 성분을 피가공물의 표면과 내부 영역으로 도입시킨 것을 의미하며 구체적인 농도 분포, 도입 방식, 분포 형태 등은 특별히 제한하지 않는다.
- [0050] 본 발명에서는 펠릿(pellet) 형태의 균류 구조체를 준비한 후 휴믹산 수용액에 침지시켜 균류 구조체 표면과 내부에 휴믹산을 코팅시키는 과정을 제시하고 있다. 다만, 두 과정의 선후를 특별히 제한하지 않으며 하나의 공정에서 균류 구조체의 펠릿화와 휴믹산 코팅이 동시에 이루어지거나 엄밀하게는 코팅이 이루어진 이후에 펠릿화가 수행된다고 하더라도 본 발명이 목적하는 기술적 과제와 효과를 얻게 된다면 무방하다고 할 것이다.
- [0051] 펠릿(pellet) 형태라 함은 물리적인 경계가 있고 일정한 형상을 띠는 것으로 액체와 점성이 매우 낮은 겔(gel)과 같은 무정형의 물체가 아닌 것을 의미하며 구형이나 블록형태 등과 같은 특정한 형상을 지칭하는 것은 아니다.
- [0052] 펠릿화가 용이하게 수행되는 균류의 경우에는 배지에 접종하고 배양하면서 자연스럽게 펠릿 구조를 형성시킬 수 있으며 대표적으로 아스페르길루스 푸미가투스(*Aspergillus fumigatus*)와 같은 아스페르길루스(*Aspergillus*) 속 에 속하는 곰팡이균 이거나 토양에서 유래된 유기물인 휴믹산(humic acid)으로부터 추출된 진균일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 반면 배양과정에서 자연적으로 일정한 형상을 띠지 못하거나 충분한 펠릿 구조화가 이루어지지 않을 경우에는 소정 크기의 영역을 구분시키는 격벽이 다수 형성된 분할 용기에 담긴 배지에 접종하고 배양함으로써 펠릿화를 수행할 수 있다. 이러한 과정으로 균류의 펠릿화를 진행할 경우 사용할 균류 선택의 폭이 넓어질 수 있다.
- [0054] 본 발명의 코팅 과정은 매우 간단한 과정으로 이루어져 있어 상용화에 매우 유리한 특성을 가진다. 휴믹산이 포함된 증류수 수용액에 균류 구조체를 침지(dipping) 시킨 후 소정 기간 동안 용기를 셰이킹(shaking) 함으로써 휴믹산 수용액 내 포함된 휴믹산 성분이 균류 구조체 표면에 달라 붙고 내부로 도입되도록 유도하는 과정이 본 발명의 코팅 과정이다.
- [0055] 이러한 휴믹산 코팅은 균류 구조체의 펠릿 구조를 그대로 유지시키고 무분별한 균사 성장을 억제함으로써 펠릿 구조를 장시간 효과적으로 유지시킬 수 있다. 따라서 수처리에 활용할 경우 장시간 유속 및 처리 설비에 악영향을 주지 않고 균류의 대사 반응을 유도할 수 있을 것이다.
- [0056] 도평이 완료된 균류 구조체는 추가적인 배양을 통해 입자를 균사 표면과 내부에 견고히 고정할 수 있다.
- [0058] (b)단계에서 활용되는 휴믹산 수용액은 통상 휴믹산 파우더(분말)와 증류수의 혼합을 통해 제조될 수 있다. 준비되는 휴믹산 수용액의 농도는 중량을 기준으로 3.0 ~ 10.0 wt%의 범위를 갖도록 제어하는 것이 바람직하다.
- [0059] 다른 공정변수가 일정 수준으로 제어된 상태에서 코팅에 사용되는 휴믹산 수용액의 농도가 3.0 wt% 미만일 경우에는 코팅에 따른 효과(펠릿 구조체의 유지, 원활한 통수량 확보, 오염물질에 대한 흡착능 향상 등)가 현저히 감소되거나 충분하지 못하며, 특히 중금속폐수나 염료폐수와 같은 난분해성 오염 물질에 대해 충분한 흡착 효율을 얻기 어렵다. 휴믹산 수용액의 농도가 10.0 wt%를 초과할 경우 균류 대비 사용되는 혹은 코팅되는 휴믹산의 양이 과도해지면서 균류가 가진 비특이적인 산화능이나 폐수처리 능력을 충분히 발휘할 수 없고 휴믹산 사용에 대한 경제성을 확보하기에 어려움이 있다.
- [0060] 본 발명에 따를 때 준비되는 휴믹산 수용액의 농도 범위는 4.0 ~ 6.0 wt%로 제어되는 것이 더 바람직하다. 해당 범위의 농도로 수용액을 만들어 코팅 공정을 수행할 경우 효율적이고 적정한 양의 휴믹산이 코팅되어 중금속/염료 폐수 등 각종 난분해성 오염 물질 흡착능을 극대화할 수 있다. 상기 농도 범위의 상하한 값을 벗어날 경우 양적 수준에서 소정의 차이가 있을 뿐 앞서 언급한 바와 같은 문제들이 동일하게 발생됨은 물론이다.
- [0062] (c)단계는 증류수에 준비된 균류 구조체를 침지시킨 후 휴믹산 수용액을 가하여 교반시키는 코팅 과정이다. 코팅되는 휴믹산의 함량은 다양한 공정변수에 의해 제어될 수 있다. 대표적으로 코팅에 사용되는 휴믹산 수용액의

농도가 있으며 이에 대해서는 위에서 언급한 바와 같다. 그 외에도 용매 종류, 균종, 펠릿의 크기, 부피 또는 밀도, 수용액에의 펠릿 침지(dipping) 시간, 침지 후 교반(shaking) 세기(rpm)나 시간, 침지 후 꺼낸 펠릿에 대한 세척 수준 등이 될 수 있으며 이에 국한되는 것은 아니다.

[0063] 위에서 언급한 대로 코팅 수준/정도를 제어하기 위해 다양한 공정변수를 최적화하여 코팅 공정을 수행할 수 있으며, 본 발명에서는 가장 편리한 방법인 증류수, 균류 구조체 및 휴믹산 수용액의 혼합되는 부피비율을 통해 코팅 수준을 제어하는 것을 제안한다.

[0064] 준비된 증류수에 균류 구조체를 넣고 나서 가하는 휴믹산 수용액의 양은 증류수의 양(부피)을 기준으로 1/5 내지 1/20 수준의 양(부피)인 것이 바람직하다. 또한 이는 증류수에 넣는 균류 구조체의 양(부피)과도 관련이 있는데, 균류 구조체의 양(부피)을 기준으로 1/2 내지 2배 수준의 양(부피)인 것이 바람직하다. 결론적으로 증류수의 양 대비 가해지는 균류 구조체와 휴믹산 수용액의 양은 1/5 내지 1/20 수준에서 조절되는 것이 좋으며 균류 구조체와 휴믹산 수용액은 비슷한 양으로 가해지는 것이 바람직하다.

[0065] 가해지는 휴믹산 수용액의 양(부피)이 하한 값 미만일 경우에는 코팅에 따른 효과(펠릿 구조체의 유지, 원활한 통수량 확보, 오염물질에 대한 흡착능 등)가 현저히 감소되거나 충분하지 못하며, 상한 값을 초과할 경우 균류가 가진 비특이적인 산화능이나 폐수처리 능력을 충분히 발휘할 수 없으며, 휴믹산 사용에 대한 경제성을 확보하기에 어려움이 있다.

[0067] 본 발명은 바람직한 다른 실시예에 따라 균류의 중금속, 염료 등 오염 물질에 대한 흡착능을 극대화할 수 있는 균류 펠릿 구조체에 있어서, 펠릿(pellet) 형태의 균류 구조체; 및 상기 균류 구조체 표면에 코팅된 휴믹산(humic acid);를 포함하며, 중금속 및 염료물질에 대한 특화된 흡착능을 가지는 것을 특징으로 하는 휴믹산 표면처리를 통해 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체를 제공한다.

[0068] 앞서 언급한 제조방법과 대응되는 물질(균류 펠릿 구조체)이나 위에서의 제조방법에 따라 제조된 물질로 제한되지 않으며 이러한 성분과 형태를 지니도록 하는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 본 발명의 균류 펠릿 구조체는 펠릿 형태의 균류 구조체와 이의 표면에 코팅된 휴믹산 성분으로 구성될 수 있다.

[0069] 또한 본 발명은 위에서 언급한 휴믹산 표면처리를 통해 중금속, 염료 등 오염 물질에 대한 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 다수가 여과재(media)로 충전된 형태의 폐수 처리용 필터를 제공한다. 본 발명의 폐수처리용 필터는 생활하수, 염료/축산 폐수 등 산업폐수 등의 처리나 상하수도 고도정수처리 등에 활용될 수 있다. 구체적으로는 본 발명의 균류-휴믹산 복합 여과재를 통해 다양한 중금속(Cr, Cu, Zn 등)과 염료(Methylene Blue(MB), Remazol Brilliant Blue R (RBBR) 등) 등을 효과적으로 제거하고 방출수를 법정 기준의 처리 수질로 정화할 수 있는 필터로서 역할이 가능하다.

[0071] 이하 본 발명의 휴믹산 표면처리를 통해 폐수 처리를 위한 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 및 그 제조방법에 대한 실시예를 살펴본다. 그러나 이는 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 발명의 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

실시예 1

[0072] **휴믹산 전처리**

[0073] 분말(powder) 형태의 휴믹산(humic acid, >70 wt % humic matter, Mycsa AG (Texas, USA))에서 물에 가용화된 부분만을 확보하기 위해 전처리 과정을 진행하였다. 15ml 튜브에 10ml의 증류수를 채운 뒤 0.5g의 휴믹산 파우더를 넣었다. 교반시켜 만들어진 용액을 13,500 RPM으로 원심분리 한 뒤 침전물을 제외한 상등액을 15ml 튜브에 모아 코팅을 위한 휴믹산 수용액으로 활용하였다.

실시예 2

[0075] **곰팡이균 배양**

[0076] 삼각 플라스크에 감자-덱스트로스(Potato-dextrose) 배양액을 100ml 제조한 뒤 고압증기멸균(autoclave)시켰다. 멸균된 배양액이 완전히 식으면 무균시험대(clean bench)에서 아스페르길루스(Aspergillus) 속의 곰팡이균을 접종하였다. 30℃/170rpm의 진탕 배양기에서 7일간 배양시킨 후 형성된 볼(ball) 형태의 곰팡이균 펠릿을 얻었다.

실시예 3

[0078] 휴믹산 코팅

[0079] 배양된 곰팡이불을 건져낸 다음 증류수로 세척(washing)한 뒤 증류수 30ml가 담긴 팔콘 튜브에 넣어주었다. 이후 실시예 1에서 제조한 휴믹산 수용액을 3ml 가하고 1시간 동안 롤링(rolling) 시켰다. 휴믹산 코팅된 곰팡이불을 증류수 30ml에 넣어준 후 롤링하여 10분 동안 세척하고 이를 2회 더 반복하여 세척을 완료하였다.

[0080] 도 1을 참고하면 휴믹산 코팅이 완료된 곰팡이불은 그렇지 않은 곰팡이불 대비 형상 자체는 큰 변화가 없었으나, 크기가 균일해졌고 갈색 빛으로 발색되었다. 또한 코팅 후에도 안정적인 펠릿 구조는 그대로 유지하고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

[0081] 코팅과 세척이 완료된 곰팡이불을 염료물질(메틸렌블루)와 중금속(크롬, Cr^{6+}) 흡착 테스트와 흡착 안정성 테스트에 활용하였다.

실시예 4

[0083] 염료물질(메틸렌블루) 흡착테스트

[0084] 휴믹산 코팅 여부에 따른 염료물질 흡착력 테스트를 위해 50ml 팔콘 튜브에 25ppm의 메틸렌블루(MB)를 20ml 넣어주었다. 20개의 코팅된 곰팡이불을 MB가 들어있는 팔콘 튜브에 담아준 후 665nm 구간에서 흡광도 값을 12시간 간격으로 측정하였다. 대조를 위해 코팅 되지 않은 곰팡이불을 대조군으로 이용하여 위 과정을 반복하였다.

[0085] 도 2를 참고할 때, 흡광도 측정 결과 초기 0시간일 때 6.18 이었던 흡광도가 22시간이 경과된 후 코팅하지 않은 곰팡이불의 경우 4.69 로 줄어들었으나 코팅한 곰팡이불의 경우 0.29까지 줄어 들었다(제시된 흡광도는 곰팡이의 단위 건중 무게당 흡광도 변화값으로 보정함).

표 1

	흡광도(t=0시간)	흡광도(t=22시간)
대조군(미코팅)	6.18	4.69
실시예(휴믹산코팅)	6.18	0.29

실시예 5

[0088] 중금속(크롬, Cr^{6+}) 흡착테스트

[0089] 휴믹산 코팅 여부에 따른 중금속 물질 흡착력 테스트를 하기 위해 30ppm의 Cr^{6+} 를 팔콘 튜브에 30ml 넣어주었다. 20개의 코팅된 곰팡이불을 Cr^{6+} 가 들어있는 팔콘 튜브에 담아준 후 3일 간격으로 유도결합플라즈마-분광분석법(ICP-OES)을 활용하여 Cr^{6+} 성분 잔량(ppm)을 측정하였다. 대조를 위해 코팅 되지 않은 곰팡이불을 대조군으로 이용하여 위 과정을 반복하였다.

[0090] 도 3을 참고할 때, ICP-OES 측정 결과 초기 0시간일 때 30ppm이었던 Cr^{6+} 의 농도가 18일이 경과된 후 코팅하지 않은 곰팡이불의 경우 19.4ppm로 줄어들었으나 코팅한 곰팡이불의 경우에는 15.9ppm까지 줄어 들었다(잔량 ppm 값은 곰팡이의 단위 무게당 ppm 변화값으로 보정함).

표 2

	Cr^{6+} 잔량(t=0일)	Cr^{6+} 잔량(t=18일)
대조군(미코팅)	30 ppm	19.4 ppm
실시예(휴믹산코팅)	30 ppm	15.9 ppm

실시예 6

[0093] 코팅안정성 테스트

[0094] 휴믹산의 곰팡이 펠릿에 대한 코팅 안정성을 테스트하기 위해 4가지의 증류수 기반 용액(MeOH 50%, NaCl 0.5M, Acetone 50%, EtOH 50%)를 준비한 뒤 50ml 팔콘 튜브에 각각 30ml씩 넣어주었다. 용액이 들어있는 4개의 팔콘 튜브에 20개의 코팅된 곰팡이볼 넣어준 뒤 12시간 간격으로 600nm에서 흡광도 측정을 하였다.

[0095] 도 4를 참고할 때, 측정결과 0시간(Control)에서의 용액과 60시간이 흐른 뒤의 용액의 흡광도는 차이가 거의 없었으며 이는 코팅된 휴믹산이 용액에 녹아 나오지 않음을 의미한다. 이를 통해 곰팡이볼의 휴믹산에 대한 코팅 안정성을 확인할 수 있었다.

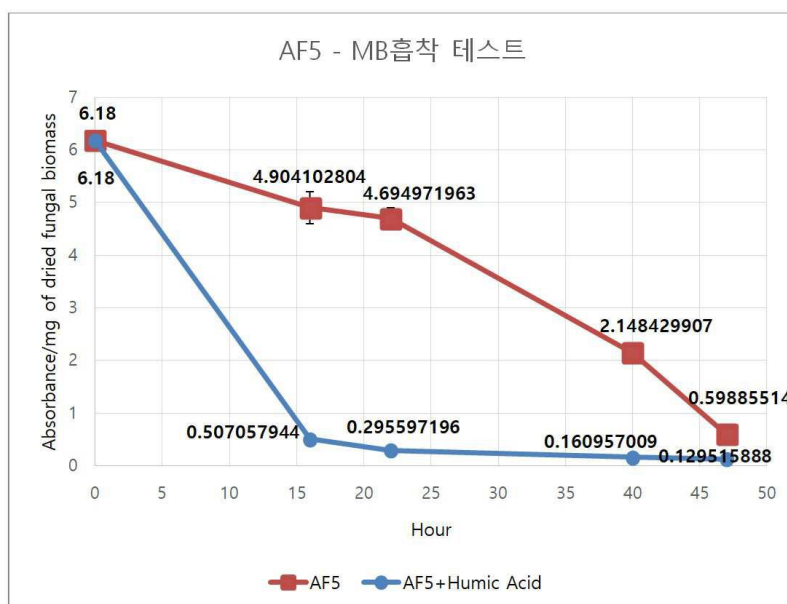
[0097] 본 발명은 상술한 특징의 실시예 및 설명에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능하며, 그와 같은 변형은 본 발명의 보호 범위 내에 있게 된다.

도면

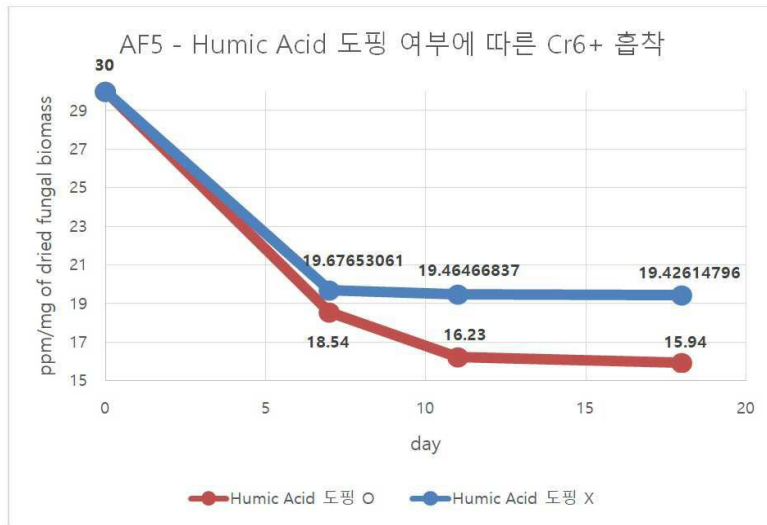
도면1



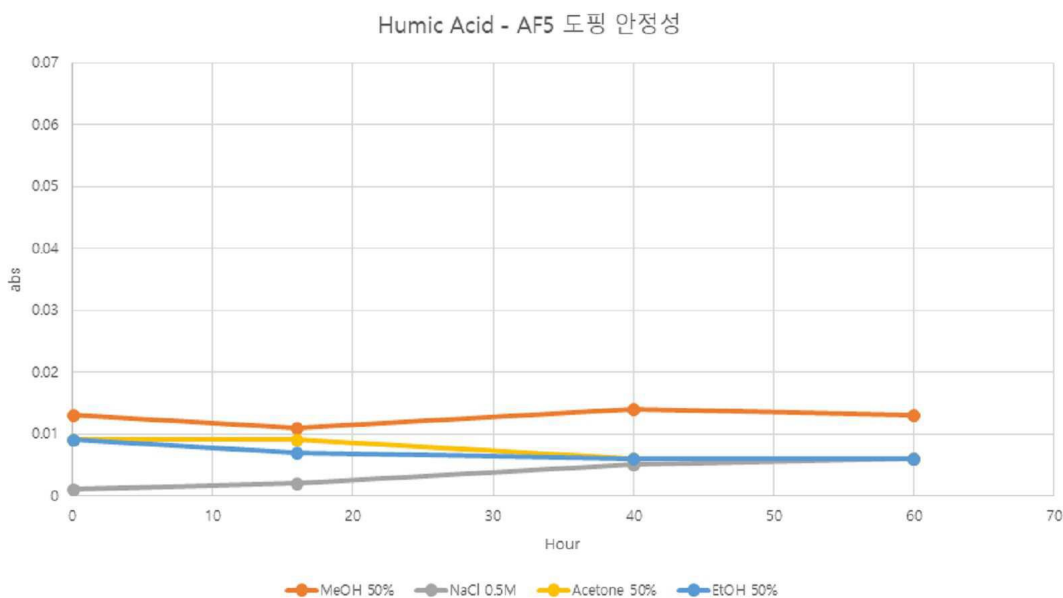
도면2



도면3



도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

균류의 유기염료 물질에 대한 흡착능을 극대화할 수 있는 균류 펠릿 구조체의 제조방법에 있어서,

(a) 펠릿(pellet) 형태의 균류 구조체를 준비하는 단계;

(b) 휴믹산(humic acid) 수용액을 준비하는 단계; 및

(c) 증류수에 상기 균류 구조체를 침지시킨 후 상기 휴믹산 수용액을 가하고 교반시켜 상기 균류 구조체를 표면 처리하는 단계;

를 포함하며,

상기 (b) 단계의 휴믹산 수용액은 3.0~10.0 wt% 농도 범위이고,

상기 (c) 단계는 상기 증류수와 휴믹산 수용액이 5:1 ~ 20:1의 부피비율로, 상기 균류 구조체와 휴믹산 수용액은 1:0.5 ~ 1:2의 부피비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 휴믹산 표면처리를 통해 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 제조방법.

【변경후】

균류의 염료 물질에 대한 흡착능을 극대화할 수 있는 균류 펠릿 구조체의 제조방법에 있어서,

(a) 펠릿(pellet) 형태의 균류 구조체를 준비하는 단계;

(b) 휴믹산(humic acid) 수용액을 준비하는 단계; 및

(c) 증류수에 상기 균류 구조체를 침지시킨 후 상기 휴믹산 수용액을 가하고 교반시켜 상기 균류 구조체를 표면 처리하는 단계;

를 포함하며,

상기 (b) 단계의 휴믹산 수용액은 3.0~10.0 wt% 농도 범위이고,

상기 (c) 단계는 상기 증류수와 휴믹산 수용액이 5:1 ~ 20:1의 부피비율로, 상기 균류 구조체와 휴믹산 수용액은 1:0.5 ~ 1:2의 부피비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 휴믹산 표면처리를 통해 흡착능이 향상된 균류 펠릿 구조체 제조방법.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 균류 펠릿 구조체가 다수의 여과재로 충전된 유기 염료물질이 함유된 폐수 처리용 필터.

【변경후】

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 균류 펠릿 구조체가 다수의 여과재로 충전된 염료물질이 함유된 폐수 처리용 필터.