



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년06월25일
(11) 등록번호 10-0964176
(24) 등록일자 2010년06월09일

(51) Int. Cl.

B09C 1/10 (2006.01) B09C 1/08 (2006.01)

B09C 1/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0011336

(22) 출원일자 2010년02월08일

심사청구일자 2010년02월08일

(56) 선행기술조사문헌

이근영 외, Environ. Sci. Technol., 2009, 43(24), 9354-9360쪽 (2009.11.05. 온라인 공개)*

Jiang S 외, Appl Environ Microbiol., 2009, 75(21), 6896-6899쪽 (2009.08.28. 온라인 공개)*

Pernille Erland Jensen, PhD-thesis, DTU(2005)

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한라건설주식회사

서울특별시 송파구 신천동 7-19

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자

김순오

경상남도 창원시 대방동 성원3차아파트 305동 305호

이우춘

경상남도 사천시 서포면 구평리 565-1번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

서원호

전체 청구항 수 : 총 2 항

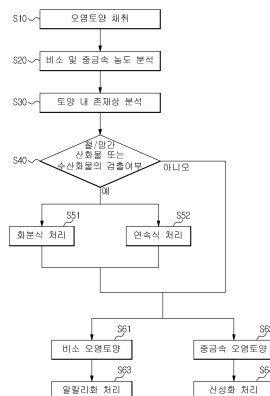
심사관 : 김성길

(54) 금속환원 미생물에 의해 향상된 전기동력학적 기술을 이용한 비소 및 중금속으로 오염된 토양의 정화방법

(57) 요약

본 발명은 금속환원 미생물에 의해 향상된 전기동력학적 토양 처리기술을 이용한 비소 및 중금속으로 오염된 토양의 정화방법에 관한 것으로, 혐기성 환경에서 금속환원 미생물에 의한 비소 및 중금속의 생물학적 용출을 유도하고, 전기동력학적 기술을 통해 용출된 비소 및 중금속이 최종 제거된다. 이에 따라 생물학적 용출기술과 전기동력학적 처리기술을 연속적으로 적용하여 비소 및 중금속의 제거효율의 향상과 공정시간의 단축을 가능하게 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김경웅

경기도 성남시 분당구 서현동 시범단지 현대아파트
408동 1502호

이근영

광주광역시 북구 오룡동 광주과학기술원 기혼자아
파트 F동 102호

김현아

전라남도 목포시 산정동 1345-17번지

김주용

광주광역시 광산구 신창동 호반아파트 5차 503동
201호

이병태

광주광역시 남구 봉선1동 1017-6

권영호

서울특별시 송파구 가락2동 프라자아파트 7동 103
호

김병규

경기도 용인시 수지구 죽전동 현인마을 이편한세상
아파트 303-402

기민주

서울특별시 송파구 문정동 문정시영 아파트 8동
1004호

김정래

경기도 남양주시 호평동 신명스카이뷰아파트
1406-1204

김정연

서울특별시 송파구 장지동 송파파인타운2단지아파
트 208-404

오희진

서울특별시 강동구 길동 323-3 201호

특허청구의 범위

청구항 1

토양 내 비소 및 중금속들의 농도 및 존재형태를 분석하고,

상기 분석과정을 통해 토양 내 비소 및 중금속들이 철과 망간 산화물 또는 수산화물과 결합되어 있는 형태로 검출되었는지를 판단하고,

상기 판단과정에서 철과 망간 산화물 또는 수산화물이 검출되면, 질소가스를 넣어주고 밀폐시킨 후 혐기성 환경에서 금속환원 미생물에 의한 비소 및 중금속의 생물학적 용출을 유도하는 혐기성 생물학적 용출기술로 향상된 전기동력학적 처리기술을 이용하여 비소 및 중금속으로 오염된 토양을 정화하고,

상기 판단과정에서 철과 망간 산화물 또는 수산화물이 검출되지 않으면, 상기 전기동력학적 처리기술을 통해 토양 내의 비소 및 중금속을 제거하는 것을 포함하며,

상기 혐기성 생물학적 용출기술은 생물첨가법 또는 생물자극법이 선택적으로 적용되고,

상기 생물첨가법에 사용되는 상기 금속환원 미생물은 *Shewanella putrefaciens*, *Shewanella algae*, *Shewanella oneidensis* 중 하나이며, 젖산염이 탄소원으로 공급되고,

상기 생물자극법은 상기 금속환원 미생물의 주입 없이 젖산염, 초산염, 포도당 중 적어도 하나의 탄소원만을 사용하고,

상기 전기동력학적 처리기술은 오염물질이 비소인지 중금속인지에 따라 알칼리화 처리법과 산성화 처리법으로 구분되고,

상기 비소 제거를 위한 알칼리 처리법은 오염토양의 pH를 증가시키기 위해서 전극반응에 의해 양극전극부의 pH가 10 미만으로 떨어지지 않도록 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 인산나트륨(Na_3PO_4)으로 제조된 알칼리용액을 상기 양극전극부의 전해질 용액으로 사용하고,

상기 중금속 제거를 위한 산성화 처리법은 오염토양의 pH를 감소시키기 위해서 전극반응에 의해 음극전극부의 pH가 2 이상으로 올라가지 않고 상기 양극전극부에 수소이온의 공급을 돕도록 질산(HNO_3)을 이용하여 제조된 산용액을 상기 양극전극부와 상기 음극전극부의 전해질 용액으로 사용하는 비소 및 중금속으로 오염된 토양의 정화방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 혐기성 생물학적 용출기술은 회분식 반응조 또는 연속식 반응조가 선택적으로 사용되고,

상기 회분식 반응조에는 오염토양과 금속환원 미생물 그리고 10mM 이상의 탄소원을 함유하고 있는 용출용액을 주입하되, 오염토양과 용출용액의 고액비는 부피비로 2:1로 하며, 이 후 질소가스를 불어 넣어주고 밀폐시켜 혐기성 환경을 조성하고, 상기 회분식 반응조의 내부 온도가 상온(25~30℃)을 유지하게 하면서 교반하거나 또는 정지시키되 각종 가스 발생에 따른 상기 회분식 반응조의 균열 및 파손 방지를 위해 일회 주기적으로 내부 압력을 조절하고,

상기 연속식 반응조에는 오염토양을 넣고 1~10mM의 탄소원을 함유하며 충분한 시간동안 질소를 불어 넣어 혐기성 상태인 용출용액과 금속환원 미생물을 함께 주입시키되 오염토양과 용출용액의 고액비는 부피비로 2:1로 하며, 상기 연속식 반응조 내부의 공극이 용출용액으로 충전되고 혐기성 환경이 조성될 때까지 1주일 동안 용출용액 주입과 추출을 지속적으로 수행한 후 철/망간 환원 및 용출이 본격화 되는 시점부터는 용출용액 주입과 정지를 1일씩 반복하면서 상기 연속식 반응조의 내부 온도를 상온(25~30℃)을 유지하는 비소 및 중금속으로 오염된 토양의 정화방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기존의 전기동력학적 기술에 미생물학적 처리기술을 연계하여 효율적으로 비소 및 중금속으로 오염된 토양을 정화시킬 수 있는 금속환원 미생물에 의해 향상된 전기동력학적 토양 처리기술을 이용한 비소 및 중금속으로 오염된 토양의 정화방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 국내에서 비소 및 중금속으로 오염된 토양은 산업단지, 폐광산 주변지역, 구 제련소 주변지역, 사격장 등 곳곳에서 보고되어 오고 있다. 이러한 비소 및 중금속에 의한 오염은 매우 다양한 기원으로 다양한 지질환경 내에서 발생하고 있다. 이에 따라 우선 정확한 지질학적, 지구화학적 지식과 원리를 이용하여 정확한 조사 및 평가가 이루어져야 하며, 이를 바탕으로 최적의 오염물질 처리 기술을 선정하고 적용해야 한다.

[0003] 현재까지 산업폐수 등을 처리하기위한 물리화학적 수처리 공정은 비교적 잘 정립되어있는 실정이나, 토양환경에서 비교적 저농도로 광범위하게 발생하는 비소 및 중금속 오염 처리기법 개발은 매우 부족한 실정이다.

[0004] 특히, 비소는 자연환경에서 산화음이온 형태로 존재함으로써 일반적으로 양이온 형태로 존재하는 다른 중금속 오염물질과 상이한 거동 특성을 보인다. 보통의 중금속 오염물질들은 지중에서 pH가 증가하면 산화물, 수산화물 등과 공침전되거나 또는 수화된 금속산화물, 유기물, 점토 등에 흡착되어 이동도가 감소하는 반면에 비소는 pH가 증가함에 따라서 이동도가 증가한다.

[0005] 또한, 비소는 자연환경에서 매우 다양한 산화가로 존재하고 이 역시 이동도와 존재형태에 큰 영향을 미친다. 이러한 특성 차이 때문에 일반 중금속 처리를 위해 개발된 기술을 비소 오염토양 처리에 적용 시 만족할만한 결과를 얻지 못하는 사례가 발생하고 있다. 즉, 비소 오염토양에 대한 획기적인 처리기술이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 효율적으로 비소 및 중금속으로 오염된 토양을 정화하는 금속환원 미생물에 의해 향상된 전기동력학적 토양 처리기술을 이용한 비소 및 중금속으로 오염된 토양의 정화방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 금속환원 미생물에 의해 향상된 전기동력학적 토양 처리기술을 이용한 비소 및 중금속으로 오염된 토양의 정화방법은 토양 내 비소 및 중금속들의 농도 및 존재형태를 분석하고, 상기 분석과정을 통해 토양 내 비소 및 중금속들이 철과 망간 산화물 또는 수산화물과 결합되어 있는 형태로 검출되었는지를 판단하고,

[0008] 상기 판단과정에서 철 산화물과 망간 산화물 또는 수산화물이 검출되면, 혐기성 환경에서 금속환원 미생물에 의한 비소 및 중금속의 생물학적 용출을 유도하는 혐기성 생물학적 용출기술과, 용출된 비소 및 중금속을 오염토양 내에 전기장을 형성하여 제거하는 전기동력학적 처리기술을 연속적으로 적용하고,

[0009] 상기 판단과정에서 철과 망간 산화물 또는 수산화물이 검출되지 않으면, 상기 전기동력학적 처리기술을 통해 토양 내의 비소 및 중금속을 제거하는 것을 포함하며,

상기 혐기성 생물학적 용출기술은 생물첨가법 또는 생물자극법이 선택적으로 적용되고,

상기 생물첨가법에 사용되는 상기 금속환원 미생물은 *Shewanella putrefaciens*, *Shewanella algae*, *Shewanella oneidensis* 중 하나이며, 젖산염이 탄소원으로 공급되고,

상기 생물자극법은 상기 금속환원 미생물의 주입 없이 젖산염, 초산염, 포도당 중 적어도 하나의 탄소원만을 사용하고,

상기 전기동력학적 처리기술은 오염물질이 비소인지 중금속인지에 따라 알칼리화 처리법과 산성화 처리법으로 구분되고,

상기 비소 제거를 위한 알칼리 처리법은 오염토양의 pH를 증가시키기 위해서 전극반응에 의해 상기 양극전극부의 pH가 10 미만으로 떨어지지 않도록 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 인산나트륨(Na_3PO_4)으로 제조된 알칼리용액을 상기 양극전극부의 전해질 용액으로 사용하고,

상기 중금속 제거를 위한 산성화 처리법은 오염토양의 pH를 감소시키기 위해서 전극반응에 의해 상기 음극전극부의 pH가 2 이상으로 올라가지 않고 상기 양극전극부에 수소이온의 공급을 돕도록 질산(HNO_3)을 이용하여 제조된 산용액을 상기 양극전극부와 상기 음극전극부의 전해질 용액으로 사용한다.

[0010] 상기 혐기성 생물학적 용출기술은 회분식 반응조 또는 연속식 반응조가 선택적으로 사용되고,

상기 회분식 반응조에는 오염토양과 금속환원 미생물 그리고 10mM 이상의 탄소원을 함유하고 있는 용출용액을 주입하되, 오염토양과 용출용액의 고액비는 부피비로 2:1로 하며, 이 후 질소가스를 불어 넣어주고 밀폐시켜 혐기성 환경을 조성하고, 상기 회분식 반응조의 내부 온도가 상온($25\sim 30^\circ\text{C}$)을 유지하게 하면서 교반하거나 또는 정지시키되 각종 가스 발생에 따른 상기 회분식 반응조의 균열 및 파손 방지를 위해 일회 주기적으로 내부 압력을 조절하고,

[0011] 상기 연속식 반응조에는 오염토양을 넣고 1~10mM의 탄소원을 함유하며 충분한 시간동안 질소를 불어 넣어 혐기성 상태인 용출용액과 금속환원 미생물을 함께 주입시키되 오염토양과 용출용액의 고액비는 부피비로 2:1로 하며, 상기 연속식 반응조 내부의 공극이 용출용액으로 충전되고 혐기성 환경이 조성될 때까지 1주일 동안 용출용액 주입과 추출을 지속적으로 수행한 후 철/망간 환원 및 용출이 본격화 되는 시점부터는 용출용액 주입과 정지를 1일씩 반복하면서 상기 연속식 반응조의 내부 온도를 상온($25\sim 30^\circ\text{C}$)을 유지한다.

[0012] 삭제

[0013] 삭제

[0014] 삭제

[0015] 삭제

[0016] 삭제

[0017] 삭제

[0018] 삭제

[0019] 삭제

[0020] 삭제

발명의 효과

[0021] 이상에서 설명한 본 발명에 따른 금속환원 미생물에 의해 향상된 전기동력학적 토양 처리기술을 이용한 비소 및 중금속으로 오염된 토양의 정화방법은 금속환원 미생물이 이동도가 낮은 형태의 비소 및 중금속들을 용해/용출 시킴으로써 제거하기 용이한 형태로 변환시켜주고, 전기동력학적 처리에서 이러한 오염물질들을 효과적으로 이동/제거시킴으로써 최종적으로 전기동력학적 처리만 수행하는 공정에 비해 향상된 제거효과를 얻는다.

[0022] 또, 본 발명을 통해 전기동력학적 기술의 효율 향상과 공정시간 단축, 처리비용의 절감을 유도하여, 궁극적으로 기술의 현장 적용성을 향상시키고자 한다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에서 제시하는 비소 및 중금속 오염토양 처리를 위한 공정 순서도를 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 연계공정을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 3은 실시예에 사용된 오염토양에 대한 SEM 사진과 세 지점에 대한 EDS 결과를 도시한 도면이다.

도 4는 오염토양의 초기 연속추출법 결과와 8일과 20일동안의 혐기성 생물학적 용출 처리 후의 연속추출법 결과를 도시한 도면이다.

도 5는 대상 오염토양에 전기동력학적 단일공정(44일)과 생물학적 용출과 전기동력학 통합공정(12일)을 수행한 후 토양 pH를 도시한 도면이다.

도 6은 대상 오염토양에 전기동력학적 단일공정(44일)과 생물학적 용출과 전기동력학 통합공정(12일)을 수행하는 동안 각 전극부로 제거된 비소의 양을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시 예를 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명은 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 토양의 오염특성을 분석하고, 분석된 토양의 오염특성에 따라 혐기성 환경에서 금속환원 미생물에 의한 비소 및 중금속의 생물학적 용출을 유도하고, 전기동력학적 기술을 통해 대상 오염물질들을 최종 제거하는 과정으로 이루어진다.

[0026] 구체적으로, 토양의 오염특성을 분석하는 과정은 가장 먼저 소량의 대상 오염토양을 채취하는 과정을 통해 이루어진다(S10).

[0027] 이 후 채취된 오염토양에 대해 왕수분해법(aqua regia digestion)을 이용하여 비소 및 중금속 총함량을 분석하고, 오염물질 종과 오염수준을 파악한다(S20).

[0028] 이어서, 대상 오염물질의 토양 내 존재상 분석을 수행한다(S30). 대상 오염물질의 토양 내 존재상 분석은 크게 지구화학적 방법과 광물학적 및 분광학적 접근방법을 이용한다.

[0029] 먼저 지구화학적 방법으로는 연속추출법(sequential extraction)을 통해 개략적인 화학적 존재별 농도 및 각 존재형태별 상대적인 결합강도를 파악한다.

[0030] 이와 더불어 다양한 광물학적 및 분광학적 분석을 수행한다. X선 회절분석(XRD) 등을 통하여 오염토양 내 주요한 결정질 광물 조성을 결정하고, 주사전자현미경(SEM)을 통하여 비결정질의 화합물을 포함하는 광물 종들의 형태상 특징을, 그리고 에너지분산분광기(EDS)와 전자탐침미세현미경(EPMA) 등을 이용하여 그들의 화학적 조성을 정성적 또는 정량적으로 분석하여 토양 내 비소 및 중금속 오염물질의 존재형태를 좌우할 수 있는 주요한 광물 종과 함량 등의 광물학적 특성을 확인한다.

[0031] 한편, 상기와 같은 대상 오염토양의 오염물질의 농도 분석(S20) 및 존재상 분석(S30)을 통해 대상 오염물질 즉, 비소 및 중금속들이 철/망간 산화물 또는 수산화물과 결합되어 있는 형태로 검출되었는지를 판단한다(S40).

- [0032] 이 후 상기의 판단과정(S40)에서 비소 및 중금속들이 철/망간 산화물 또는 수산화물과 결합되어 있는 형태로 검출되면, 오염토양을 생물학적 용출기술과 전기동력학적 기술을 모두 포함하는 통합공정에 적용시킨다(S51, S52).
- [0033] 반면에 상기의 판단과정(S40)에서 비소 및 중금속 오염물질들이 비검출되면 대상 오염토양에 전기동력학적 단일 공정만을 적용한다(S61, S62, S63, S64).
- [0034] 구체적으로, 토양의 오염특성을 분석하는 과정(S20, S30)을 통해 비소 및 중금속들이 철/망간 산화물 또는 수산화물과 결합되어 있는 형태로 검출되는 경우에는 혐기성 환경 조건하에서 금속환원 미생물에 의한 비소 및 중금속들의 생물학적 용출을 유도하는 과정을 수행한다(S51, S52).
- [0035] 생물학적 용출단계에 이용되는 금속환원 미생물은 *Shewanella putrefaciens*, *Shewanella algae*, *Shewanella oneidensis* 등을 포함한다. 이러한 금속환원 미생물 종들은 혐기성 환경에서 각종 유기물을 전자공여체로 이용하고, 동시에 산화된 형태의 철, 망간 등을 전자수용체로 이용하여 이화적인 철/망간 환원(dissimilatory iron/manganese reduction)에 의해 성장한다. 예를 들어, 금속환원 미생물 종들은 아래와 같은 반응에 의해 3가 철과 4가망간을 환원시킨다.
- [0036]
$$\text{lactate}^- + 4 \text{Fe(III)} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{acetate}^- + \text{HCO}_3^- + 4 \text{Fe(II)} + 5 \text{H}^+$$
- [0037]
$$\text{lactate}^- + 2 \text{Mn(IV)} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{acetate}^- + \text{HCO}_3^- + 2 \text{Mn(II)} + 5 \text{H}^+$$
- [0038] 상기의 반응에서 결합(흡착, 공침전 및 결정화)되어 있던 비소 및 중금속은 결합력을 잃고 수용액 상으로 용출된다. 특히, 비소의 경우는 좀 더 큰 용출효과를 기대할 수 있는데, 이는 철/망간환원 미생물의 대부분이 비소 역시 전자수용체로 이용하기 때문에, 토양 내 주로 존재하는 이동도가 낮은 5가비소(As^{5+})가 이동도가 높은 3가비소(As^{3+})로 환원되면서 용출효율이 증가하게 된다.
- [0039] *Shewanella putrefaciens*, *Shewanella algae*, *Shewanella oneidensis* 의 사전배양은 현장 적용성을 고려하여 미생물을 손쉽게 빠르게 배양할 수 있는 LB배지를 호기성 조건에서 이용한다. 배지 조성은 1L의 증류수에 Tryptone 10g, Yeast Extract 5g, NaCl 10g을 녹이고, 121℃에서 15분간 멸균하여 사용한다. *Shewanella* 속(genus)은 통성혐기성 미생물이기 때문에 혐기성에서 뿐만 아니라 호기성 조건에서 역시 빠른 속도로 성장할 수 있고, 다시 혐기성 조건으로 전환 시 철/망간을 환원시킬 수 있다.
- [0040] 또한, 상기와 같은 금속환원 미생물에 의한 비소 및 중금속들의 생물학적 용출을 유도하는 과정은 회분식처리(S51)와 연속식처리(S52)로 구분된다. 회분식과 연속식 처리로 구분되는 생물학적 용출단계는 상술한 미생물종들 중에서 한 종만 선택되어 적용된다.
- [0041] 회분식처리(S51)는 도 2에 도시된 바와 같이 혐기성 환경 조성을 위해 회분식 반응조(10) 내에 오염된 토양을 충전하고, 금속환원 미생물, 용출용액, 질소가스 등을 주입한 후 밀폐하여 유지시킨다.
- [0042] 회분식 반응조(10)에는 충분한 농도(10mM 이상)의 탄소원을 함유하고 있는 용출용액을 주입하는 것이 바람직하다. 토양과 용출용액의 고액비는 2:1 수준으로 하는 것이 좋다.
- [0043] 회분식 반응조(10)의 내부에는 상술한 바와 같이 충분한 시간동안 질소를 불어 넣어주고 회분식 반응조(10)를 밀폐시켜 혐기성환경을 조성한다. 회분식 반응조(10)의 내부 온도는 상온(25~30℃)을 유지하는 것이 바람직하고, 대형 회분식 반응조(10)를 지속적으로 교반시킬 경우 운전의 위해 많은 동력이 소모된다. 이에 따라 회분식 반응조(10)는 정지상태로 두어도 무방하다.
- [0044] 또한, 회분식 반응조(10)의 내부에는 시간이 지남에 따라 미생물 활동이 증가하면서, 각종 가스가 발생하여 내부 압력이 증가하게 된다. 이 때문에 밀폐된 회분식 반응조(10)에 균열 및 파손을 일으킬 수 있으므로, 회분식 반응조(10)에 미리 가스배출구(미도시)를 구성하여 이를 통해 주기적으로(일 1회) 내부 압력을 조절할 수 있다.
- [0045] 연속식 처리(S52)는 사용되는 용출용액에 지속적으로 질소가스를 불어 넣어주고(N_2 purging), 이 용출용액이 연속식 반응조(20) 내부로 주입되면서 점차적인 혐기성을 환경을 조성한다. 이러한 연속식 처리는 상대적으로 많은 양의 용출용액과 질소가스가 소모되는 것에 비해 생물학적 용출효율은 오히려 더 낮을 수 있으나, 오염토양의 현장 적용 시 지중처리(In-situ) 방식으로 적용될 수 있으므로 오염토양의 굴착/이송 등의 과정을 수반하지 않는다는 장점이 있다.

- [0046] 연속식 반응조(20)에는 1~10mM 수준의 탄소원을 함유하고 있는 용출용액을 준비하고 여기에 충분한 시간동안 질소를 불어 넣어 만들어진 혐기성용액을 주입한다. 이렇게 산소가 제거된(deoxygenated) 용출용액과 금속환원 미생물을 함께 주입구(21)를 통해 주입시키고, 연속식 반응조(20) 내부의 공극이 용출용액으로 충전되고 혐기성 환경이 조성될 때까지 충분한 기간 동안(약 1주일) 용출용액 주입과 추출을 지속적으로 수행한다. 미설명부호 22는 용출용액을 연속식 반응조로부터 추출시키기 위한 추출구이다.
- [0047] 이후 철/망간 환원 및 용출이 본격화 되는 시점부터는 용출용액 주입과 정지를 일정 시간 간격으로(1일) 반복시키는데, 이는 토양 내에서 미생물 반응이 일어날 수 있는 충분한 시간을 주기 위한 것이다. 온도는 상온(25~30℃)을 유지하는 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 혐기성 생물학적 용출단계에서는 앞에서 언급한 바와 같이 적용방식에 따라 회분식과 연속식으로 대분되지만, 미생물 주입 여부에 따라 생물첨가법(bioaugmentation)과 생물자극법(biostimulation)으로 세분될 수 있다.
- [0049] 생물첨가법에 사용되는 미생물은 통성혐기성 미생물인 *Shewanella putrefaciens*, *Shewanella algae*, *Shewanella oneidensis* 중에서 한 종으로 선택되고, 함께 첨가되는 용출용액은 탄소원으로 젖산염(lactate)을 포함하여 사용한다. 또, 생물첨가법은 매우 짧은 시간 내에 공정을 완료할 수 있다는 장점이 있으나, 사전에 미생물을 배양하는데 시간과 비용이 소요되는 단점이 있다. 만약 토양 내에서 철/망간 환원 미생물 군체수가 어느 정도 존재한다고 가정되면, 인위적으로 미생물을 주입시키지 않고 토착미생물을 활성화시키는 생물자극법 역시 적용될 수 있다.
- [0050] 생물자극법의 경우 미생물은 주입되지 않고 탄소원을 포함하는 용출용액만이 토양에 주입되어, 오염토양 내에 원래 존재하는 토착미생물(indigenous bacteria) 중 금속환원 미생물들의 활성을 촉진시킨다. 좀 더 다양한 미생물종이 관여할 수 있으므로 탄소원으로는 젖산염, 초산염(acetate), 그리고 포도당(glucose)을 적절히 혼합하여 사용한다.
- [0051] 생물자극법의 적용 가능성 여부는 사전에 소규모의 회분식 반응실험을 통해 확인이 가능하다. 소량의 오염토양을 젖산염, 초산염, 포도당을 포함한 증류수와 함께 혐기성 플라스크에서 넣고 (예를 들어, 10g 오염토양 + 10mM의 탄소원을 함유한 증류수 100ml), 일정 기간 후 (약 10일 후) 상등액을 분석하여 철, 망간 등이 검출되는지 확인한다. 철, 망간 등의 검출 시, 오염토양 내에는 주입해준 탄소원을 산화시키면서 동시에 철, 망간을 환원시키는 미생물 종이 존재하는 것으로 볼 수 있고, 이 경우 생물자극법이 적용 가능하다.
- [0052] 미생물 배양 후 주입하는 과정을 생략하고 세 종류의 탄소원을 혼합하여 사용하는 것을 제외하고, 모든 세부적인 방법은 상기의 생물첨가법과 동일하다. 단, 생물첨가법에 비해 전체적인 공정기간은 더 길어지게 된다.
- [0053] 혐기성 생물학적 용출기술 처리가 끝난 후 여전히 오염토양이 충전된 회분식 또는 연속식 반응조(10,20)는 음극/양극 전극부(30,40)와 직접 연결되어 연속적으로 전기동력학적 처리단계로 이어진다. 이때, 미설명부호 31,32는 각 전극부에 설치되는 전극을 나타낸 것이다.
- [0054] 또한, 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이 혐기성 생물학적 용출기술이 충분히 적용된 후 또는 오염토양의 분석 시 비소 및 중금속 오염물질들이 충분히 검출 되지 않을 때에는 전기동력학적 기술을 통해 대상 오염물질들을 최종 제거하는 과정을 수행한다.
- [0055] 이러한 전기동력학적 기술은 기존에 적정 수준인 것으로 알려진 전류 및 전압 조건을 따르고, 1~10A/m² 수준의 정전류 또는 1~100 V/m 수준의 정전압으로 수행한다.
- [0056] 또, 상기와 같은 전기동력학적 처리단계는 대상 오염물질이 비소인지 중금속인지에 따라 2가지 방식으로 운전조건이 상이하게 된다. 단, 비소와 중금속이 복합적으로 오염된 토양의 정화는 2가지 방식을 순차적으로 수행한다.
- [0057] 대상 오염물질이 중금속인 경우에는 토양을 산성화시켜 처리해야 한다. 토양을 산성화시켜 처리하기 위해서는 양극/음극 전해질용액으로 적당한 농도의 산용액(예를 들어, 질산용액)을 사용한다. 전극반응에 의해 음극전극부(30)의 pH가 2이상으로 올라가지 않도록 주기적으로 적정량의 산용액을 첨가한다.
- [0058] 구체적으로, 토양에 직류전류를 걸어주었을 때, 대부분의 양으로 하전된 중금속들은 전기이동(electromigration)에 의해 음극방향으로 이동하게 되고, 시간이 지남에 따라 토양 내 중금속의 농도는 줄어드는 대신 음극전해질 용액 내 중금속의 농도는 증가하게 된다. 이때, 각 전극부(30,40)에서는 물이 전기분해되어

양극전극부(40)에서 수소이온(H^+)이, 음극전극부(30)에서 수산화이온(OH^-)이 생성된다.

[0059] (양극) $2 H_2O - 4e^- \rightarrow 4 H^+ + O_2 (g)$

[0060] (음극) $2 H_2O + 2e^- \rightarrow 2 OH^- + H_2 (g)$

[0061] 이때, 수소이온은 토양 pH를 감소시켜 중금속이 원활하게 탈착/용해, 제거되도록 하는 역할을 한다. 수산화이온은 토양 및 음극전극부(30)에서 수산화물을 형성시켜 중금속이 침전되는 현상을 야기시킨다. 때문에, 전해질용액으로 적절한 농도의 질산(HNO_3)을 사용하여 양극전극부(40)에는 수소이온의 공급을 돕고, 음극전극부(30)에서는 물의 전기분해로 발생하는 수산화이온을 중화시켜 중금속 침전물의 발생을 억제시킨다. 각 전극부(30,40) 내의 전해질용액은 이와 같은 전극반응을 보완하기에 충분한 양이 아니므로, 음극전극부(30)의 pH가 2이상으로 올라가지 않도록 주기적으로 적당량의 질산을 첨가한다.

[0062] 반면, 오염 대상물질이 비소인 경우에는 비소가 pH가 높을 때 이동도가 증가되는 특성을 가지고 있으므로 토양을 알칼리화 시켜서 처리해야 한다.

[0063] 구체적으로, 토양 내 비소의 제거는 수산화이온에 의한 배위자교환(ligand exchange)이 주된 기작이다. 이를 위해서는 토양 pH를 올려주는 것이 바람직하므로, 전해질용액으로 적절한 농도의 수산화나트륨($NaOH$), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 인산나트륨(Na_3PO_4) 등을 사용하여 양극전극부(40)에서 수소이온을 중화시키고 음극전극부(30)에서 수산화이온의 공급을 향상시켜 토양 pH가 높게 유지되도록 만든다. 또, 양극전극부(30)의 pH가 10미만으로 떨어지지 않도록 주기적으로 위에서 나열한 중화제를 적당량 첨가한다.

[0064] 시간이 지남에 따라 각 전해질용액은 이온농도가 과도하게 증가되었을 시 주기적으로 새 전해질용액으로 교체하는 것이 바람직하며, 이는 토양 내 대상 오염물질의 이동을 돕는다.

[0065] 주기적으로 각 전해질용액의 비소 및 중금속 농도를 분석하는 것이 바람직하며, 이를 통해 오염물질의 제거 양상 및 속도를 파악할 수 있고, 궁극적으로 더 이상 농도의 증가가 없는 시점을 파악하여 전기동력학적 처리공정의 종료 시점을 결정할 수 있다.

[0066] 이와 같이, 본 발명은 금속환원 미생물에 의해 향상된 전기동력학적 토양 처리기술에 관한 것이며, 이하 실험실 규모로 수행된 실시 예를 통하여 좀 더 구체적으로 설명하고자 한다.

[0067] <실시 예 1>

[0068] 통합공정이 적용된 오염토양으로는 충청폐광산 (강원도 강릉) 광미토양을 채취하여 사용하였고, 왕수분해법을 이용하여 오염토양의 중금속 전함량을 분석한 결과, 표 1과 같이 고농도의 비소로 단일 오염되어 있음을 확인하였다. 또한, 높은 농도의 철이 검출되었다.

표 1

[0069] 오염토양 내 비소 및 중금속 전함량

	농도 (mg/kg)									
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	Fe	Mn
오염토양 (광미)	4023	1	2.7	4.7	23.3	104	12.3	486	21740	243

[0070] 도 3은 오염토양에 대한 SEM 사진과 세 지점에 대한 EDS (성분분석) 결과를 도시한 도면이다. 이를 통해 비소가 일부 유비철석($FeAsS$)과 같은 1차광물 형태로 존재하고, 일부 철산화물과 흡착 또는 공침전된 형태로 존재하는 것이 관찰되었다.

[0071] 또한, 토양 내 철과 망간의 존재형태를 분석하기 위해 5단계에 걸친 연속추출법을 수행하였고 (Tessier 외, Analytical Chemistry 51, 1979년, pp. 844-851), 이를 통해 흡착형태, 탄산화합물, 철/망간산화물, 유기/황화물결합, 잔류상으로 존재하는 각각의 함량을 분석하였다. 비소의 존재형태를 분석하기 위해 역시 연속추출법을 수행하였고 (Wenzel 외, Analytica Chimica Acta 436, 2001년, pp. 309-323), 이를 통해 약한 흡착, 강한 흡착, 비정질산화물, 결정질산화물, 잔류상으로 존재하는 각각의 함량을 분석하였다.

- [0072] 도 4에서 첫 번째 컬럼은 실험을 수행하기 전 초기치의 결과이고, 이를 통해 상당히 많은 양의 철/망간산화물 형태가 존재하는 것을 확인하였고, 비소 역시 이들과 주로 비정질 형태로 결합하고 있음을 확인하였다.
- [0073] 이와 같이 수행된 사전 오염특성 분석단계를 통해, 대상 오염토양은 통합공정의 적용이 매우 적합한 것으로 판단 할 수 있었다.
- [0074] <실시 예 2>
- [0075] 미생물 주입 유무를 결정하기 위하여 소규모의 회분식 반응실험을 수행하였다. 오염토양 10g과 10mM의 탄소원을 함유한 증류수 100ml를 함께 혐기성 플라스크에서 넣고, 일정 기간 후 상등액을 분석하여 철, 망간 등이 검출되는 지 확인한 결과, 많은 양의 철, 망간, 비소가 용출되었음이 확인되었다. 이로써 인위적인 미생물 주입 없이 탄소원만 주입하는 생물자극법을 적용하였다.
- [0076] 본 실시 예는 본 발명에서 제시하는 두 기술의 통합공정의 개념적 타당성을 검증하는 것을 목적으로 하였으므로, 1단계에서는 회분식 반응조 타입으로 실시하였다. 오염토양 300g과 100mM의 탄소원(포도당:젖산염=2:1)을 함유한 증류수 300ml를 반응조에 넣고, 내부를 질소로 완전히 충전시킨 후 밀폐하여 8일과 20일 동안 각각 수행하였다. 대조군으로는 탄소원을 포함하지 않은 증류수를 용출용액으로 넣고 같은 조건하에서 14일동안 수행하였다.
- [0077] 표 2에서와 같이 생물학적 용출공정에서 탄소원을 주입하지 않은 대조군과 비교하여 확연하게 높은 제거효율이 관찰되었다. 8일과 20일의 실험결과를 비교해 볼 때, 실험기간 연장에 따른 효율의 향상은 크지 않았고, 이로써 8일을 최적 공정기간으로 보고, 8일간 처리한 반응조를 이후 전기동력학적 처리단계로 연계적용 하였다.

표 2

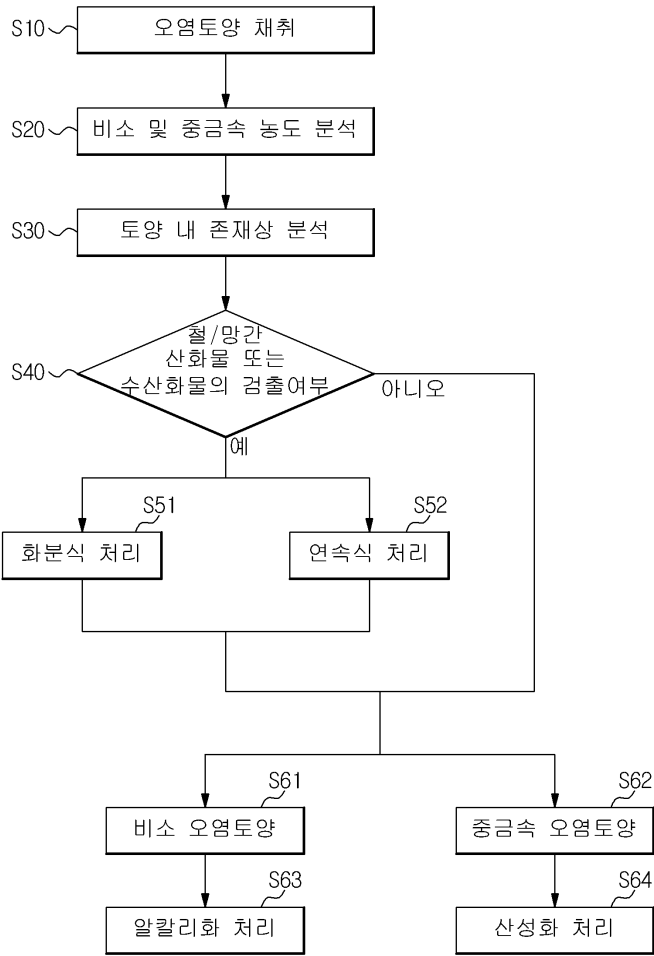
- [0078] 혐기성 생물학적 용출 적용 후 비소 제거 효율

구분	기간 (일)	비소 제거 효율 (%)
대조군	14	3.88
실험 1	8	31.1
실험 2	20	35.0

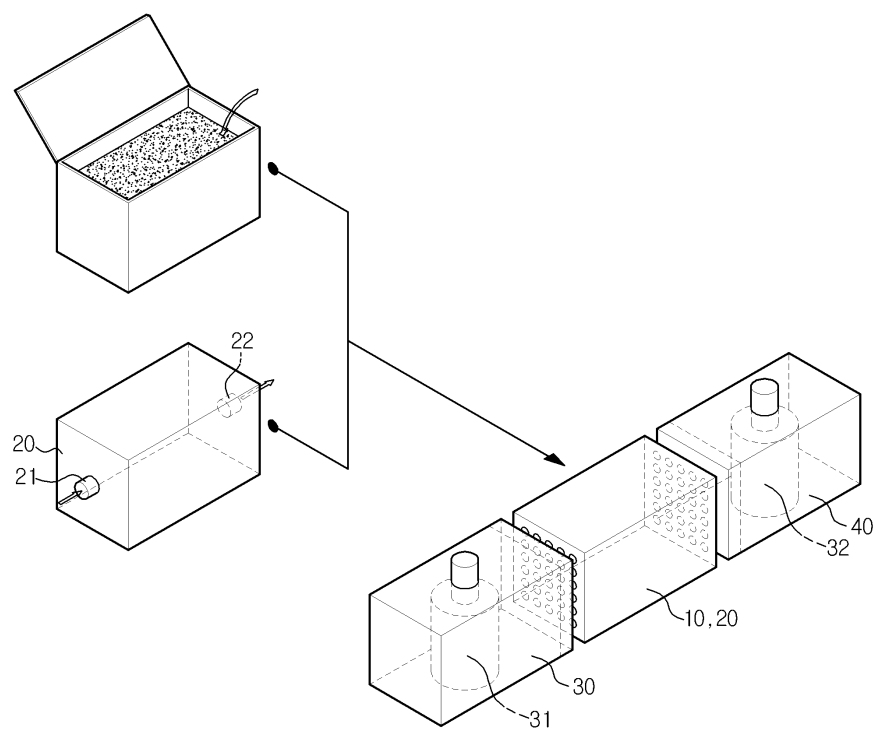
- [0079] 도 4는 8일과 20일동안의 혐기성 생물학적 용출 처리 후의 연속추출법 결과를 포함하고 있다. 초기치와 비교하여 철, 망간, 비소 모두의 총함량은 확연하게 줄어든 것을 볼 수 있고, 주목할 점은 다섯 단계의 존재형태 중에서 특히 철/망간산화물 형태의 함량이 확연하게 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 혐기성 생물학적 용출단계에서 주입해 준 탄소원에 의해 활성화 된 금속환원 미생물들이 대상 원소들을 용출시켰음을 증명하는 결과이다.
- [0080] <실시 예 3>
- [0081] 앞서 수행된 혐기성 생물학적 용출기술에 이어 전기동력학적 처리기술이 연계 적용되었다. 앞서 8일 동안의 공정을 마친 토양을 전기동력학적 처리조에 충전하여 통합공정(12일)을 수행하였고, 사전 처리되지 않은 초기 토양을 다른 처리조에 충전하여 이를 단일공정(44일)으로 간주하였다.
- [0082] 대상 오염토양은 비소로 단일 오염된 토양이므로, 전기동력학적 처리단계에서는 알칼리화 처리법이 선택되었다. 1 mA/cm^2 의 정전류 조건으로 전기가 공급되었고, 양극과 음극 전해질용액은 각각 0.1M Na_2CO_3 와 0.1M NaOH 가 사용되었다.
- [0083] 도 5는 대상 오염토양에 단일공정과 통합공정을 수행한 후 최종 토양 pH를 도시한 도면이다. 알칼리화 처리법이 원활하게 적용되어, 최종 토양 pH는 두 공정 모두에서 12 이상으로 상승하였음을 볼 수 있다.
- [0084] 도 6은 단일공정과 통합공정을 수행하는 동안 각 전극부로 제거된 비소의 양을 도식화한 결과이다. 두 공정 모두에서 대부분의 비소는 양극부로 제거되었고, 이는 산화음이온 형태로 존재하는 비소가 전기이동(electromigration)에 의해 양극부로 이동 제거되었기 때문이다. 소량의 비소가 음극부에서도 검출 된 것은 전기삼투(electroosmosis)에 의해 물이 양극부에서 음극부 방향으로 흐르는 것에 영향을 받아 발생한 것으로 볼

도면

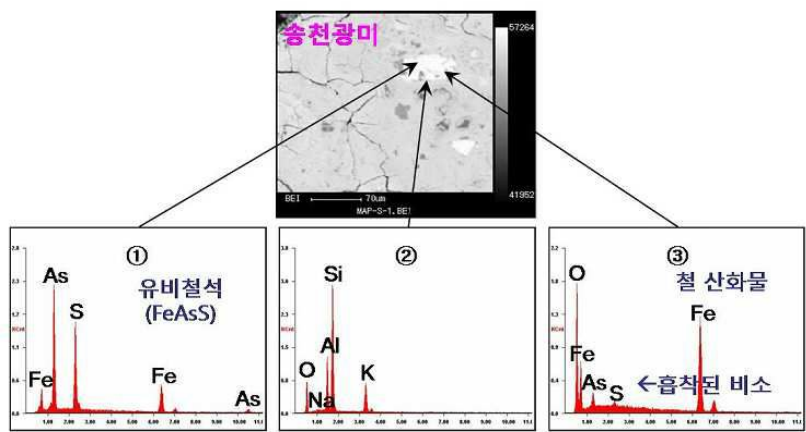
도면1



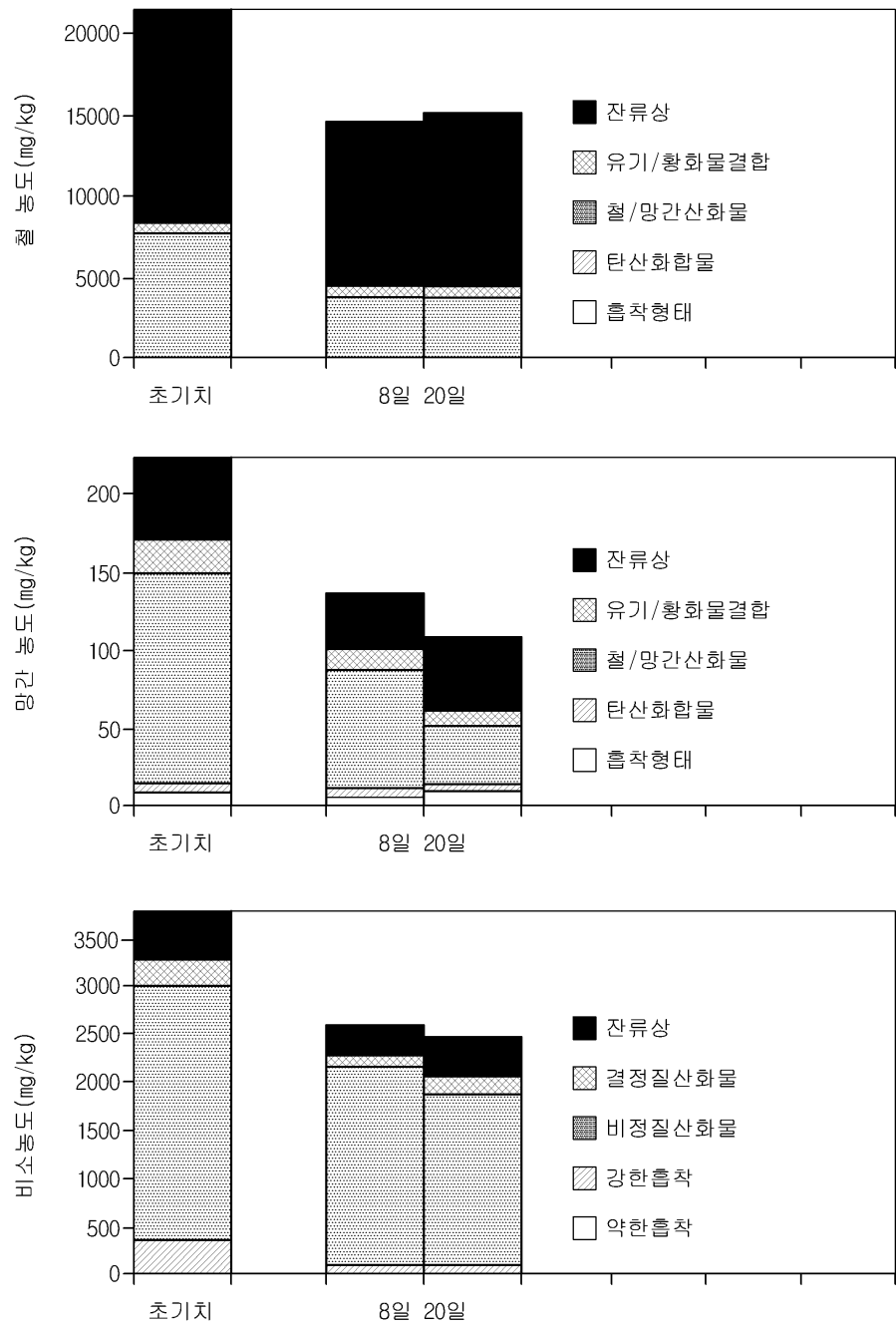
도면2



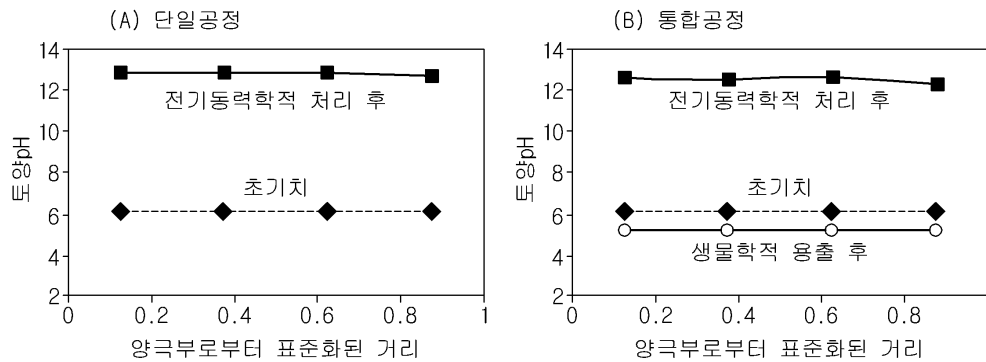
도면3



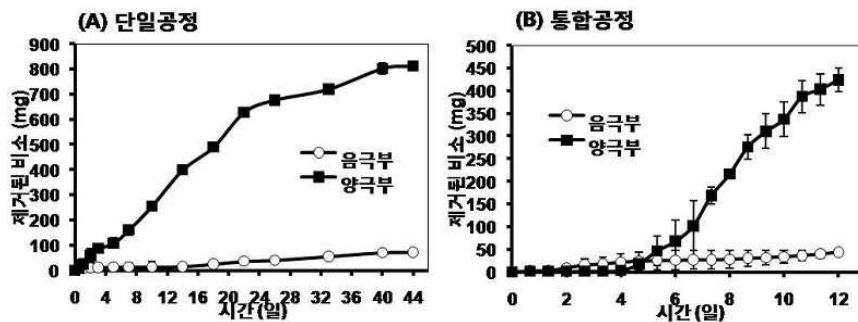
도면4



도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제1항 21행

【변경전】

전극반응에 의해 상기 양극전극부의 pH가 10미만으로 떨어지지 않도록

【변경후】

전극반응에 의해 양극전극부의 pH가 10미만으로 떨어지지 않도록

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제1항 25행

【변경전】

전극반응에 의해 상기 음극전극부의 pH가 2 이상으로 올라가지 않고

【변경후】

전극반응에 의해 음극전극부의 pH가 2 이상으로 올라가지 않고