



- (51) 국제특허분류:
C02F 3/10 (2006.01) C02F 101/20 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01) C02F 103/08 (2006.01)
C02F 3/34 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004959
- (22) 국제출원일: 2016년 5월 12일 (12.05.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0085001 2015년 6월 16일 (16.06.2015) KR
- (71) 출원인: 서강대학교산학협력단 (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) [KR/KR]; 04107 서울시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 오병근 (OH, Byung-Keun); 03327 서울시 은평구 서오릉로 258 102 동 501 호 (갈현동, 우남아파트), Seoul (KR). 김인화 (KIM, Inhwa); 11172 경기도 포천시 소흘읍 태봉로 153 302 동 1904 호 (태봉마을주공 3단지아파트), Gyeonggi-do (KR). 이원진 (LEE, Won

Jin); 13966 경기도 안양시 만안구 만안로 385 번길 43 201 호 (안양동, 성화맨션), Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 이준혁 (LEE, Junhyek); 13493 경기도 성남시 분당구 판교역로 230 삼환하이팩스 B-419 (유니크특허법률사무소), Gyeonggi-do (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

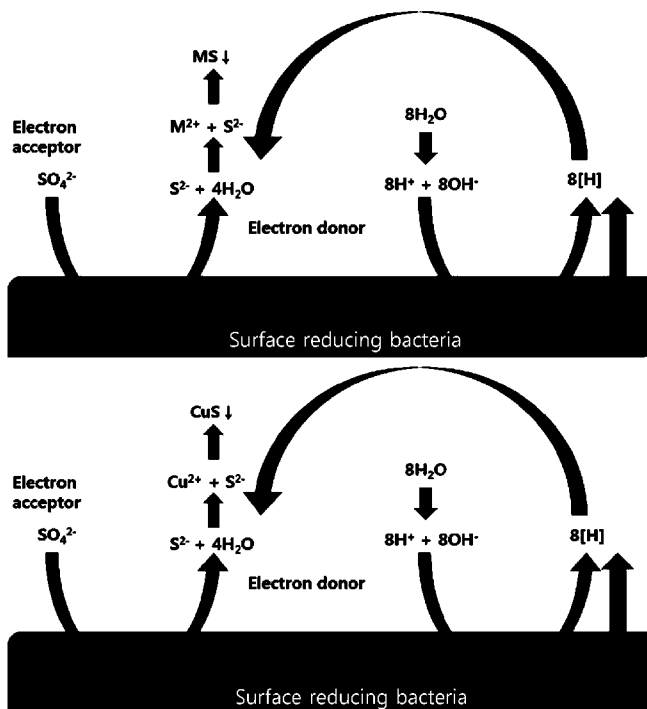
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: BIOLOGICAL COVERING PURIFICATION METHOD FOR PURIFYING HEAVY METAL CONTAMINATED SEDIMENT

(54) 발명의 명칭: 중금속 오염 퇴적물의 생물학적 피복 정화 방법

[3:1]



(57) Abstract: The present invention relates to a biological covering purification method for removing heavy metals from contaminants in marine sediments by using a microorganism medium for removing marine heavy metals. The present invention may provide an on-situ purification technology capable of purifying polluted sediments on site by using a microorganism medium for removing marine heavy metals. The method for processing marine polluted sediments of the present invention has no concerns with regard to secondary pollution and can prevent disturbance of the marine ecosystem because the method does not perform a process using a chemical method. The method for processing marine polluted sediments of the present invention is a low-cost, high-efficiency, environmentally friendly method and thus is expected to replace dredging methods.

(57) 요약서: 본 발명은 해양 중금속 제거용 미생물담체를 이용하여 해수 퇴적 오염물로부터 중금속을 제거하는 생물학적 피복 정화 방법에 관한 것이다. 본 발명은 해수 중금속 제거용 미생물담체를 이용하여 현장에서 바로 오염 퇴적물을 정화할 수 있는 현장 정화 기술(on-situ)을 제공할 수 있다. 본 발명의 해양 오염 퇴적물 처리 방법은 화학적 방법을 통한 공정을 거치지 않아 2차 오염의 우려가 없고 해양 생태계 교란을 방지할 수 있다. 본 발명의 해양 오염 퇴적물 처리 방법은 저비용 고효율의 환경 친화적 방법으로서 준설풀법을 대체할 수 있을 것으로 예상된다.



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,

KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 중금속 오염 퇴적물의 생물학적 피복 정화 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 중금속 오염 퇴적물의 생물학적 피복 정화 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 해양 중금속 제거용 미생물담체를 이용하여 해수 퇴적 오염물로부터 중금속을 제거하는 생물학적 피복 정화 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 생물에 대한 중금속의 독성은 널리 알려져 있다. 이의 특이적인 특성 및 다양한 상호작용 때문에, 중금속은 저농도만으로도 환경에 심각한 위험을 미치고, 이의 유독 충격은 긴 시간에 걸쳐 지속된다. 중금속을 산화시키거나 환원시켰을 때 독성이 증가하는 것과 관련하여 유의한 보고가 있다. 예컨대, Ni(II)는 Ni(IV)보다 독성이 약하고 As(V)은 As(III)의 독성보다 약하다. 또한, 중금속은 화학적 또는 생물학적으로 분해되지 않고 축적되어 먹이사슬 내 그 함량이 위험하게 증가하게 되고 소비자의 건강 및 삶에 심각한 영향을 미친다. 이러한 점을 고려하면, 중금속 오염 이슈가 환경오염 방지의 중요한 의미를 갖으며, 이것이 즉각적인 해결이 요구되는 문제 중 최우선 순위에 해당하는 것은 놀랍지 않다.
- [3] 광산배수 및 공업폐수에서 생물의 독성 임계값을 현저히 초과하는 고농도의 중금속이 검출되었다. 이러한 농축을 감소시키기 위해, 다양한 방법이 개발 및 적용되고 있다. 예컨대, 이온 교환법, 침전법, 고-응집법, 부유법, 막여과법 및 전기탈이온법과 같은 물리화학적 방법이 있다.
- [4] SRB(Sulfate Reducing Bacteria)는 최종 전자수용체인 황산염을 이용하여 단순 유기물을 산화시키는 혐기성 균이다. 황산염 환원은 중금속이온과 반응하여 황화물로 침전되는 수용성 음이온(중성 pH에서는 HS⁻ 및 염기성 pH에서는 S²⁻)의 형성을 발생시키는 황화물의 형성을 선호한다. 대부분의 황화물은 무산소 조건에서 안정하다. SRB는 황산염을 환원 및 유기 오염물질을 산화시켜 알칼리성을 발생시키고 pH를 낮추게 되어 SRB 활성의 상승시킬 수 있는 조건을 조성한다. SRB는 황화물 침전물로부터 유용금속(valuable metals)을 용이하게 재활용할 수 있는 장점을 갖는다.
- [5] 한양대학교 팀은 SRB 등과 같은 황화물 이온 생성 유도 박테리아들과 *Phanerochaete chrysosporium*, *Pseudomonas aeruginosa* 등과 같은 생물을 이용하여 중금속을 처리하였고(Drying temperature can change the specific surface area of *Phanerochaete chrysosporium* pellets for copper adsorption, Jong Yeon Lee. *Biotechnology Letters*. 1998. p.531533), 순천대학교 팀은 순천만을 모델로하여 환경정화 역할을 기대할 수 있는 미생물에 대한 기초자료를 수집하고 토양으로부터 다환 방향족 화합물인 PAH를 획득하여 PAH의 분해능을 갖는 4개의 균주(SCB1, SCB2, SCB6 및 SCB7)를 선별, 이를 이용하여 PAH 분해균주가

PAH로 오염된 토양환경의 정화작용에 중요한 역할을 할 수 있음을 제시하였으나(순천만 갈대근원 토양으로부터 얻은 PAH 분해세균의 특성분석, 김성현. The Korean Journal of Microbiology. 2005. p.208-215), 이는 담수용 미생물 군주로 상대적으로 해수 및 퇴적물의 중금속 및 PAH 분해용 미생물에 관한 연구는 없었다. 또한, 일본 Kochi 대학의 Nankoku 교수 연구팀은 해양 세균인 *Alcaligenes faecalis*, *Bacillus pumilus*, *Bacillus sp.*, *Pseudomonas aeruginosa* 및 *Brevibacterium iodinium*의 중금속 정화력을 이용하여 72-96시간에 70% 카드뮴 처리 및 98% 납 처리능을 보여주었다(Reduction of Cr, Mo, Se and U by *Desulfovibrio desulfuricans* immobilized in polyacrylamide gels, MD Tucker. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology. 1998. p1319).

- [6] 등록 특허 제 10-0453391호에는 수력사이클론과 자연 침강조를 이용한 물리적 처리를 통해서 유기물과 토사물을 분리한 후 토사물은 자원으로 재활용하고, 유기질은 다공성 소결체에 식재되어진 식물체의 영양물질로 사용토록 하는 "물밀퇴적물의 처리공법 및 시스템" 이 개시되어 있다.
- [7] 특허 등록 10-0729863호에는 하천이나 저수지 바닥에 퇴적된 오염퇴적물 등을 흡입하고, 오염물질을 분리 및 정화작업을 시행하는 준설토의 슬러지제거와 오타수 처리장치 및 그 방법이 개시되어 있다.
- [8] 하지만, 이러한 등록특허들이 제시하는 준설공법은 많은 시간과 비용소모, 2차 오염문제, 낮은 함니율, 펌프의 막힘 현상, 준설매립지의 부족 등 많은 단점을 가지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명자들은 해양 퇴적물의 중금속 오염을 정화하기 위한 친환경적인 방법을 제공하고자 한다.
- [10] 본 발명은 준설공법을 사용하지 않고 현장에서 오염토를 정화할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.
- [11] 본 발명은 해수 오염 퇴적물로부터 중금속을 제거하는 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [12] 본 발명의 일구현에는 골재(aggregate), 제올라이트(zeolite) 및 슬래그(slag)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 담체(carrier); 및
- [13] 상기 담체에 부착(adhesion)된 황산염 환원균을 포함하는 해수중금속 제거용 미생물담체에 관련된다.
- [14] 본 발명의 다른 구현에는,
- [15] 담체 표면이 양전하를 띠도록 표면개질하는 단계; 및
- [16] 황산염 환원균을 상기 담체에 넣어 혼합하여 소정시간 동안 배양하는 단계를 포함하고, 상기 담체는 골재(aggregate), 제올라이트(zeolite) 및 슬래그(slag)로

구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 해수중금속 제거용 미생물담체의 제조방법에 관련된다.

[17] 다른 구현예에서, 본 발명은 미생물 담체가 투수성 시트 내에 패킹된 해양 오염 퇴적물 피복매트를 포함한다.

[18] 또 다른 구현예에서, 본 발명은 해양 중금속 오염 퇴적물 상부에 상기 미생물 담체를 도포하여 생물학적 피복층을 형성하는 단계를 포함하는 해양 오염 퇴적물 처리 방법에 관련된다.

발명의 효과

[19] 본 발명은 해수 중금속 제거용 미생물담체를 이용하여 현장에서 바로 오염 퇴적물을 정화할 수 있는 현장 정화 기술(on-situ)을 제공할 수 있다.

[20] 본 발명의 해양 오염 퇴적물 처리 방법은 화학적 방법을 통한 공정을 거치지 않아 2차 오염의 우려가 없고 해양 생태계 교란을 방지할 수 있다.

[21] 본 발명의 해양 오염 퇴적물 처리 방법은 저비용 고효율의 환경 친화적 방법으로서 준설공법을 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

도면의 간단한 설명

[22] 도 1은 황산염 환원균의 중금속 안정화 기작을 나타낸다.

[23] 도 2는 본 발명의 일구현예인 해양 오염 퇴적물 피복매트를 나타낸다.

[24] 도 3은 본 발명의 해수 중금속 제거용 미생물담체를 이용한 피복정화 구조를 나타낸다.

[25] 도 4는 실시예 1에서 제조된 미생물 담체의 주사 전자 현미경(AURIGA, Carl Zeiss, Germany) 사진이다.

[26] 도 5는 실시예 1에서 퇴적층 상에 미생물 담체를 피복한 것을 보여준다.

[27] 도 6의 왼쪽 도면은 25°C 조건에서 초기 퇴적물의 Cu 농도와 30일 후 미생물담체와 퇴적물의 Cu 농도변화 그래프이고, 오른쪽 도면은 초기 퇴적물 Cu 농도와 30일 후 총 Cu 농도비교 그래프이다.

[28] 도 7의 왼쪽 도면은 25°C 조건에서 초기 퇴적물의 Ni 농도와 30일 후 미생물담체와 퇴적물의 Ni 농도변화 그래프이고, 오른쪽 도면은 초기 퇴적물 Ni 농도와 30일 후 총 Ni 농도비교 그래프이다.

[29] 도 8의 왼쪽 도면은 25°C 조건에서 초기 퇴적물의 Zn 농도와 30일 후 미생물담체와 퇴적물의 Zn 농도변화 그래프이고, 오른쪽 도면은 초기 퇴적물 Zn 농도와 30일 후 총 Zn 농도비교 그래프이다.

[30] 도 9의 왼쪽 도면은 25°C 조건에서 초기 퇴적물의 Cr 농도와 30일 후 미생물담체와 퇴적물의 Cr 농도변화 그래프이고, 오른쪽 도면은 초기 퇴적물 Cr 농도와 30일 후 총 Cr 농도비교 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31] 본 발명은 해수중금속 제거용 미생물담체에 관한 것이다. 본 발명의 미생물 담체는 골재(aggregate), 제올라이트(zeolite) 및 슬래그(slag)로 구성된

군으로부터 선택되는 하나 이상의 담체와 상기 담체에 부착(adhesion)된 황산염 환원균을 포함한다.

[32] 상기 골재는 순환골재, 모래, 자갈, 돌, 벽돌, 콘크리트, 암석 또는 석분(crushed stone)일 수 있다.

[33] 상기 순환골재(recycled aggregates)는 재활용 물질로 구성된 골재이다. 예컨대, 상기 재활용 물질은 재생 폐기물, 파편 또는 건축자재의 잔해로부터 수득될 수 있다. 이러한 재활용 물질은 결정형, 분말형 또는 깨진 형태의 넓은 범위를 포함한다. 예컨대, 콘크리트, 암석, 돌, 석골재, 모래, 벽돌 또는 석조 부분의 물질을 포함한다.

[34] 상기 제올라이트는 결정형 알루미늄산염으로, 점토광물과 합성적으로 유사하나 명확한 3-차원 나노 및 마이크로-다공성 구조의 차이가 있다. 0.1-2 nm 직경의 미세 구멍(터널, 채널과 동의어)의 프레임틀을 형성하는 $[\text{SiO}_4]$ 및 $[\text{AlO}_4]^{4-}$ 면체 유닛의 규칙적인 구조 내 알루미늄, 실리콘 및 산소가 배열된다. 제올라이트의 이온교환 및 구멍 크기의 특징은 부분적으로 연관되어 있음에 주의해야 한다. 제올라이트가 나트륨 형태인 경우에(예컨대, 양전하로 하전된 나트륨 이온은 음전하로 하전된 알루미늄 규산염 프레임틀과 균형을 이룸), 나트륨 이온은 한정된 사이즈이므로, 구멍 입구의 4면체 알루미늄 또는 실리콘 원소와 관련이 있어, 개시 구멍의 직경을 효과적으로 감소시킨다. 만일 나트륨 이온이 칼륨이온으로 대체되면, 나트륨 이온보다 크기 때문에, 개시 구멍을 그 이상 감소시킨다. 즉, 이러한 특징으로, 제올라이트를 이루는 물질의 사이즈에 따라 제올라이트 구멍의 크기를 조절 할 수 있다. 제올라이트는 대개 알루미늄 규산염 이나, 인, 갈륨, 게르마늄, 붕소 및 베릴륨과 같은 다른 4면체 원소를 프레임틀 내포함할 수 있다.

[35] 본 발명의 제올라이트를 이루는 구조는 Natrolite, Edingtonite 및 Thomsonite의 섬유형 제올라이트; Analcime, Laumontite, Yugawaralite, Goosecreekite 및 Montesommaite의 단일 결합 4-원자 링형 제올라이트; Phillipsite, Gismondine, Boggsite, Merlinoite, Mazzite-series, Paulingite 및 Perlialite의 이중 결합 4-원자 링형 제올라이트; Chabazite, Faujasite, Mordenite, Offretite-wenkite, Bellberite, Bikitaite, Erionite-series, Ferrierite, Gmelinite, Levyne-series, Dachiardite-series 및 Epistilbite의 6-원자 링형 제올라이트; Heulandite, Stilbite 및 Brewsterite의 4면체형 제올라이트; Cowlesite, Pentasil, Tschernichite 및 Linde type A로 구성된 군으로부터 선택되는 구조를 갖으며 이에 한정되지 않는다(International Zeolite Association, Database of Zeolite Structures 및 Tschernich, Rudy W. (1992). Zeolites of the World. Geoscience Press. p. 563).

[36] 상기 슬래그는 원광(raw ore)으로부터 분리된 목적 금속 외의 유리-유사(glass-like) 부산물이다. 슬래그는 대개 금속 산화물 및 이산화 규소의 혼합물이나 금속 황화물 및 기본 금속을 포함할 수 있다. 슬래그는 일반적으로 금속 용융의 폐기물을 제거하는데 사용되나, 용융 금속최종 액상 금속 산물의

- 제-산화를 최소화는 용광로로부터 제거하여 고상 금속을 제조하거나 제련의 온도를 조절하는데 보조적으로 사용될 수 있다. 상기 슬래그는 고로슬래그 또는 제강슬래그일 수 있다.
- [37] 상기 담체는 균일한 크기를 갖는 것이 바람직하다. 상기 담체는 100-1000 μm , 바람직하게는 150-750 μm , 더욱 바람직하게는 180-500 μm 의 크기를 가질 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [38] 도 1은 황산염 환원균의 기작을 보여준다. 상기 황산염 환원균은 산소가 없는 혐기성 환경에 존재한다. 황산염의 경우 어느 정도의 농도로 자연에 널리 존재하며 폐수에는 다량 존재하는 것으로 알려져 있다. 이러한 황산염은 황산염환원균에 의하여 전자 수용체(electron acceptor)로 작용하고 황화물(sulfide)로 환원되며 이 황화물은 다시 주변 환경의 조건에 따라 수소이온과 결합하여 황화수소의 형태로 되거나 금속이온들이 존재할 경우에 이들과 결합하여 용해도가 낮은 금속 황화물을 형성하며 침전되는 특징을 보인다.
- [39] 본 발명에 사용가능한 황산염 환원균은 상기 도 1의 기작을 가진 환원균을 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 황산염 환원균은 genera Archaeoglobus, Desulfoarculus, Desulfobacter, Desulfobacterales, Desulfobacterium, Desulfobotulus, Desulfobulbus, Desulfococcus, Desulfomicrobium, Desulfomonile, Desulfonema, Desulfosarcina, Desulfotomaculum, Desulfovibrio, Desulfovibrionales, Syntrophobacterales, Thermodesulfobacterium 또는 Thermodesulfovibriod에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 디설포비브리오 디설피리칸스일 수 있다.
- [40] 상기 디설포비브리오 디설피리칸스는 황산염환원균(Sulfate Reducing Bacteria; SRB)의 한 종류로 해수환경에 대한 내성을 갖는다.
- [41] 상기 디설포비브리오 디설피리칸스는 양이온 중금속인 카드뮴, 구리, 아연, 납, 니켈 뿐 아니라, 비양이온 중금속인 크롬 및 비소에 있어서도 효과적인 안정성을 나타낸다(Detoxification of toxic heavy metals by marine bacteria highly resistant to mercury, De Jaysankar. Marine Biotechnology. 2008. p.471-477).
- [42] 본 발명의 미생물담체는 화학적 방법을 통한 공정을 거치지 않아 2차 오염의 우려가 없다.
- [43] 본 발명은 상기 미생물 담체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [44] 본 발명의 미생물 담체 제조방법은 표면개질단계 및 혼합하여 배양하는 단계를 포함한다.
- [45] 상기 표면 개질 단계는 담체 표면이 양전하를 띠도록 표면 개질한다. 상기 표면개질은 상기 담체를 CaCl_2 , NaCl , AlCl_3 , 또는 MgCl_2 용액에 넣어 소정시간 동안 혼합하여 건조될 수 있다. 좀 더 구체적으로 상기 담체를 1M CaCl_2 , NaCl , AlCl_3 , 또는 MgCl_2 1 L 용액에 넣어 혼합할 수 있다.
- [46] 상기 혼합 및 배양단계는 상기 황산염 환원균을 배지에서 배양하는 단계 및

- 상기 배지를 상기 담체에 넣어 혼합하여 소정시간 동안 추가로 더 배양하는 단계를 포함한다. 황산균 환원염 배양은 공지된 배양 방법을 사용할 수 있다. 황산균 환원염이 배양된 배지와 상기 표면 개질된 담체는 1 L: 10 - 500 g, 바람직하게는 1 L: 50 - 200 g을 혼합할 수 있다. 상기 혼합은 7일 동안 수행될 수 있다. 상기 배양은 30 - 40°C 온도에서 160 - 250 rpm 정도에서 수행될 수 있다.
- [47] 상기 혼합 및 배양은 혐기성 조건에서 수행될 수 있다.
- [48] 상기 황산염 환원균은 음이온을 띄므로 양이온으로 표면개질된 담체 표면에 쉽게 부착될 수 있다.
- [49] 다른 구현예로서, 본 발명은, 도 2와 같이, 해양오염 퇴적물 피복 매트(100)를 제공한다. 상기 피복 매트는 투수성 시트(10)에 패킹된 미생물 담체(20)를 포함한다.
- [50] 상기 미생물 담체는 앞에서 상술한 내용을 참고할 수 있다.
- [51] 상기 투수성 시트(10)는 미생물 담체를 내부에 패킹할 수 있고, 동시에 해수가 투수될 수 있는 크기의 기공을 가질 수 있다. 즉, 상기 투수성 시트는 상기 미생물 담체의 크기(직경)보다 작은 크기의 기공을 가져 담체의 유실을 막고 해수의 유출입은 가능하도록 하는 것이 바람직하다.
- [52] 상기 투수성 시트는 지오텍스타일, 직포, 부직포 또는 섬유포를 사용할 수 있다.
- [53] 상기 피복매트(100)는 해양오염 퇴적물의 상부에 설치되어 중금속의 용출을 차단할 수 있다.
- [54] 상기 중금속은 카드뮴, 크롬, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 비소, 셀렌, 은, 안티몬, 수은, 탈륨 또는 납일 수 있다.
- [55]
- [56] 도 3은 본 발명의 해수 중금속 제거용 미생물담체를 이용한 피복정화 구조를 나타낸다. 도 3을 참고하면, 본 발명은 해양 오염 퇴적물 처리 방법을 제공한다. 본 발명의 해양 오염 퇴적물 처리 방법은 해양 중금속 오염 퇴적물(210) 상부에 미생물 담체(221)를 도포하여 생물학적 피복층(220)을 형성하는 단계를 포함한다.
- [57] 상기 미생물 담체(221)는 해수 중금속 제거를 위해 생물학적 피복층(220)을 형성한다.
- [58] 상기 생물학적 피복층의 두께는 오염 퇴적물층에 존재하는 중금속의 결합 형태에 따라 조절될 수 있다. 상기 생물학적 피복층(220)의 두께는 퇴적물 침전층 두께의 0.1 - 1 배일 수 있다.
- [59] 상기 중금속의 퇴적물 내에서의 존재 형태를 이온 교환 가능 단계(Exchangeable, 1단계), 2단계 카보네이트 단계(Carbonates 결합, 2단계), 철 및 망간 산화물 단계(3단계), 유기물 결합단계(Bound to Organic matter, 4단계) 및 잔류물 단계(5단계)의 나눌 수 있으며, 5단계로 갈수록 자연계에서 안정한 형태의 중금속으로 존재하여 생물에 미치는 영향이 적어진다.
- [60] 담체 고정화된 황산염 환원균은 오염된 중금속의 존재형태와 관계없이 이들을

안정화시킬 수 있다. 예를 들면, 퇴적층 내의 구리의 경우, 생물학적 피복층(220)의 황산염 환원균은 대사작용으로 전자를 발생시키고 SO_4^{2-} 는 전자 받개의 역할을 하여 S^{2-} 의 형태로 환원한다. 환원한 S^{2-} 는 금속 양이온인 Cu^{2+} 와 결합한다. 결과적으로 구리는 CuS 의 형태로 침전되어 용출하지 않는다.

[61] 본 발명의 방법은 상기 미생물 담체를 모래와 혼합하여 해양 중금속 오염 퇴적물(210) 상부에 도포할 수 있다.

[62] 또한, 상기 방법은 상기 생물학적 피복층 상부에 보호층을 형성할 수 있다. 상기 보호층은 자갈, 모래 또는 투수성 시트를 사용할 수 있다.

[63]

[64] 하기 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[65]

[66] 실시예 1

[67] 황산염 환원균 배양

[68] 본 실시예에서는 황산염 환원균으로 *D. desulfuricans*(KCTC 5768)를 사용하였으며 동결 건조된 상태의 균을 액체배지에 접종 및 활성화시켜 사용하였다. 균배양 배지(Desulfovibrio 배지)는 K_2HPO_4 0.5 g/L, NH_4Cl 1 g/L, 레자주린(Resazurin) 1 mg/L, 효모 추출물(Yeast extract) 1 g/L, 'DL'-젯산나트륨 2g/L, Na_2SO_4 1 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2 g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g/L, 티오글리콜산나트륨(Sodium thioglycolate) 0.1 g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L 조성으로 제조하였다. 제조된 배지는 N_2 가스로 치환하여 용존 산소를 최대한 제거하였고, 121°C에서 15분 동안 멸균하여 사용하였으며 37°C에서 배양하였다. 균의 성장곡선을 참고하여 실험 시작 전 이틀 동안 배양하여 최대의 성장치에 도달하도록 활성화시킨 후 사용하였다.

[69]

[70] 미생물 담체 제작 방법

[71] 담체[순환골재(경기 안성, 동부이엔티), 제올라이트 및 제강슬래그는 증류수로 5회 이상 세척하고 드라이오븐에서 건조한 후 사용했으며, 막자사발에 담체를 넣어 분쇄하여 시험용 망체로 걸러서 180 - 500 μm 로 사이즈를 균일화하였다. 이것을 병에 0.5 g씩 담아서 121°C에서 15분 동안 멸균하여 사용하였다.

[72] 0.1M CaCl_2 용액 1 L에 담체 100 g을 넣어 24시간 동안 180 rpm으로 교반하였다. 이어서 담체를 물로 세척하고 건조시켰다.

[73] 이어서, 앞에서 48시간 동안 SRB균이 배양된 배지 1 L를 담체 100 g과 일주일 동안 37°C 180 rpm조건에서 배양하여 미생물 담체를 수득하였다.

[74]

[75] 도 4는 실시예 1에서 제조된 미생물 담체의 주사 전자 현미경(AURIGA, Carl Zeiss, Germany) 사진이다. 도 4를 참고하면, 담체내에서 고정된 SRB균을 확인할

수 있다.

[76]

[77] 피복층 설치

[78] 도 5와 같이, 시험병에 퇴적층과 그 위에 미생물 담체를 하기와 같이 적층시켰다.

[79] 먼저, 오염된 퇴적물을 oven에서 완전 건조시킨 후 믹서기를 이용하여 분체로 만들었다. 이를 1000 mL media bottle 바닥에 깔아주고 앞서 제작한 미생물 담체를 깔고 퇴적물과 담체의 두께비가 5:1로 설정했다. 인공바닷물 600 mL를 넣어 pilot scale의 실험을 제작하였다.

[80] 병 내의 액체는 인공 바닷물을 하기와 같이 제조하여 주입하였다.

[81] 또한, 해수환경에서 *D. desulfuricans*의 적용가능성을 알아보기 위해서 인공적으로 해수를 NaCl 24 g/L, MgSO₄·7H₂O 12 g/L, CaCl₂·2H₂O 1 g/L, KCL 0.75 g/L, NaNO₃ 0.04 g/L, K₂HPO₄ 0.001 g/L, 트리스-[히드록시메틸]-아미노메탄(tris-[hydroxymethyl]-aminomethane) 1 g/L, Na₂ EDTA 12 mg/L, ZnSO₄·7H₂O 2 mg, NaMoO₄·2H₂O 1 mg/L, FeCl₃·6H₂O 0.5 mg/L, MnCl₂·4H₂O 0.2 mg/L, CoCl₂·6H₂O 2 μg/L, CuSO₄·5H₂O 2 μg/L, 티아민 염산염(Thiamine Hydrochloride) 300 μg/L, p-아미노 벤조산염(p-amino benzoate) 20 μg/L, 판토텐산칼슘(Calcium pantothenate) 10 μg/L, 시아노코바라민(Cyanocobalamin) 4 μg/L, 효모 추출물(Yeast extract) 10 g/L 의 조성으로 제조하였다. 1 M HCl과 1 M NaOH를 이용하여 최종 pH를 7로 맞추었고 N₂가스로 치환하여 용존 산소를 최대한 제거하였으며 121°C에서 15분 동안 멸균하여 사용하였다.

[82]

[83] 시험

[84] 실시예 1의 병(퇴적층+피복층)을 25°C에서 30일 동안 방치하면서 중금속 제거율을 비교하였다.

[85]

[86] 추출 실험

[87] 연속추출은 총 5단계로 나누워지며 아래와 같은 실험과정을 따랐다. 건조된 샘플 1 g을 50 mL centrifugal tube에 담아 추출실험을 진행한다.

[88] 첫 번째 연속추출 exchangeable fraction(이하 fraction1)은 0.5M MgCl₂ 8 mL [pH 7]를 tube에 넣고 10분간 교반한다. 이 후 2000 rpm으로 15분간 원심분리하고 상층액 4 mL를 20 mL 유리바이알에 보관하고 나머지는 버린다. 잔류샘플이 담겨있는 tube에 증류수 8 mL를 넣고 2분간 교반 후 2000 rpm으로 10분간 원심분리하고 상층액을 모두 버린 후 세척한다. 이 때 추출용액의 회석비는 20 mL/g이다.

[89] 두 번째 연속추출 Bound to Carbonate Fraction(이하 fraction2)은 1M NaOAc [pH 5]를 잔류샘플이 담겨있는 tube에 8 mL를 넣고 자동 진동기에서 5시간 동안

교반시킨다. 이 후 2000 rpm으로 15분간 원심분리하고 상층액 1 mL를 20 mL 유리 바이알에 보관하고 나머지는 버린다. 잔류샘플이 담겨있는 tube에 증류수를 8 mL를 넣고 2분간 교반 후 2000 rpm으로 10분간 원심분리하고 상층액을 모두 버려 세척한다.

- [90] fraction 1, 2를 추출한 상층액이 담긴 20 mL 바이알에 HNO_3 1 mL를 넣고 120°C 에서 4시간 동안 가열한 후 150°C 에서 완전히 건조될 때까지 가열한다. 이후 5M HCl 2 mL를 넣고 뚜껑을 닫고 70°C 에서 1시간 동안 가열하고 냉각시킨 다음 증류수 8mL를 넣어 희석시킨다. 이 때 추출용액의 희석비는 80 mL/g이다.
- [91] 세 번째 연속추출 Fe-Mn Oxide fraction(이하 fraction3)은 0.04M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in 25% HOAc용액 20 mL를 잔류퇴적물에 가하고 96°C 에서 매시간 test tube를 흔들어주며 6시간 동안 가열한다. 상온에서 방냉 시킨 후 총 부피가 25 mL가 되도록 증류수를 가하고 5분간 교반시킨 다음 2000 rpm으로 15분간 원심분리하여 상층액 15 mL를 유리바이알에 옮기고 잔류용액은 버린다. 잔류샘플이 담겨있는 tube에 증류수 8 mL를 넣고 2분간 교반 후 2000 rpm으로 10분간 원심분리하고 상층액을 모두 버려 세척한다. 이 때 추출용액의 희석비는 13.333 mL/g이다.
- [92] 네 번째 연속추출 Bound to Organic and sulphides fraction(이하 fraction 4)은 0.02M 3 mL와 30% H_2O_2 [pH 2] 용액 5 mL를 잔류퇴적물에 가하고 85°C 에서 20분마다 test tube를 흔들어주며 2시간 동안 가열한다. 상온에서 방냉 후 30% H_2O_2 [pH 2]용액 3 mL를 가하고 다시 85°C 에서 매시간 test tube를 흔들어주며 3시간 동안 가열한다. 이를 다시 상온에서 냉각하고 3.2M NH_4OAc in 20% HNO_3 용액 5 mL를 가하고 총 부피가 25 mL가 되도록 증류수를 가한 후 30분간 교반한다. 이 후 2000 rpm으로 15분간 원심분리하고 상층액 15 mL를 20 mL 유리 바이알에 보관하고 나머지는 버린다. 잔류샘플이 담겨있는 tube에 증류수 8 mL를 넣고 2분간 교반 후 2000 rpm으로 30분간 원심분리하고 상층액을 모두 버려 세척한다. 이 때 추출용액의 희석비는 13.333 mL/g이다.
- [93] fraction 3, 4를 추출한 상층액이 담긴 20 mL 바이알에 HNO_3 1 mL를 넣고 50°C 에서 2시간 75°C 에서 6시간 100°C 에서 10시간 동안 차례로 가열한 후 150°C 에서 완전히 건조될 때까지 가열한다. 이후 5M HCl 2 mL를 넣고 70°C 에서 뚜껑을 닫고 1시간 동안 가열하고 냉각시킨 다음 증류수 8 mL를 넣어 희석시킨다. 이 때 추출용액의 희석비는 80 mL/g이다.
- [94] 마지막 연속추출 Residual fraction(이하 fraction 5)은 잔류퇴적물을 Teflon vial로 옮긴 후 4 mL HNO_3 , 2 mL HClO_4 , 15 mL HF를 잔류퇴적물에 가하고 90°C 에서 9시간 140°C 에서 3시간 190°C 에서 10시간 이상 완전 건조될 때까지 가열한다. test tube를 상온에서 방냉한 후 4M HCl 4 mL를 가하고 뚜껑을 닫고 70°C 에서 한 시간 동안 가열한다. test tube를 다시 상온에서 방냉한 후 0.3M HCl 8 mL로 test tube를 세척하며 50 mL falcon tube에 옮기고 최종부피가 25 mL가 되게 0.3M HCl을 가한다.

[95]

[96] 균의 이미지는 Scanning Electron Microscope(AURIGA, Carl zeiss, Germany)를 이용하여 촬영하였다. 중금속 농도 측정은 ICP-OES(Optima 8300, perkin elmer)를 사용하였다.

[97]

[98] 도 6의 왼쪽 도면은 25°C 조건에서 초기 퇴적물의 Cu 농도와 30일 후 미생물담체와 퇴적물의 Cu 농도변화 그래프이고, 오른쪽 도면은 초기 퇴적물 Cu 농도와 30일 후 총 Cu 농도비교 그래프이다. 도 6을 참고하면, 퇴적물에 존재하는 Cu가 미생물 담체로 다량 흡착되었음을 알 수 있고, 또한, 이는 30일 후 총 Cu의 농도 중 자연계에서 안정된 fraction 5(잔류물 단계, 5단계)의 농도가 증가하였음을 의미한다. 이는 SRB의 중금속 안정화 메커니즘에 의하여 Cu가 자연계로 쉽게 용출 되지 않는 잔류물 단계(fraction 5)의 형태로 전환되었음을 의미한다.

[99]

도 7의 왼쪽 도면은 25°C 조건에서 초기 퇴적물의 Ni 농도와 30일 후 미생물담체와 퇴적물의 Ni 농도변화 그래프이고, 오른쪽 도면은 초기 퇴적물 Ni 농도와 30일 후 총 Ni 농도비교 그래프이다. 도 7을 참고하면, 퇴적물에 존재하는 Ni이 미생물 담체로 다량 흡착되었음을 알 수 있고, 또한, 이는 30일 후 총 Ni의 농도 중 자연계에서 안정된 fraction 5(잔류물 단계, 5단계)의 농도가 증가하였음을 의미한다. 이는 SRB의 중금속 안정화 메커니즘에 의하여 Ni이 자연계로 쉽게 용출 되지 않는 잔류물 단계(fraction 5)의 형태로 전환되었음을 의미한다.

[100]

도 8의 왼쪽 도면은 25°C 조건에서 초기 퇴적물의 Zn 농도와 30일 후 미생물담체와 퇴적물의 Zn 농도변화 그래프이고, 오른쪽 도면은 초기 퇴적물 Zn 농도와 30일 후 총 Zn 농도비교 그래프이다. 도 7을 참고하면, 퇴적물에 존재하는 Zn이 미생물 담체로 다량 흡착되었음을 알 수 있고, 또한, fraction 1(이온교환단계, 1단계)의 농도가 감소하고 fraction 2(탄산염단계, 2단계)의 농도가 증가하였다. 이는 30일 후 총 Zn의 농도 중 자연계에서 가장 용출이 쉬운 이온교환단계(fraction1)이 비교적 안정적인 탄산염단계(fraction 2)의 형태로 안정화되었음을 의미한다.

[101]

도 9의 왼쪽 도면은 25°C 조건에서 초기 퇴적물의 Cr 농도와 30일 후 미생물담체와 퇴적물의 Cr 농도변화 그래프이고, 오른쪽 도면은 초기 퇴적물 Cr 농도와 30일 후 총 Cr 농도비교 그래프이다. 도 7을 참고하면, 퇴적물에 존재하는 Cr이 미생물 담체로 다량 흡착되었음을 알 수 있고, 또한, 이는 30일 후 총 Cr의 농도 중 자연계에서 안정된 fraction 5(잔류물 단계, 5단계)의 농도가 증가하였음을 의미한다. 이는 SRB의 중금속 안정화 메커니즘에 의하여 Cr이 자연계로 쉽게 용출 되지 않는 잔류물 단계(fraction 5)의 형태로 전환되었음을 의미한다.

[102]

도 6 내지 도 9를 참고하면, 미생물 담체로 흡착된 양이 가장 많은 중금속은

니켈이었으나 중금속이 가장 안정화된 형태인 잔류물 단계로 전환되는 양은 크롬이 가장 많았다.

[103]

[104] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

청구범위

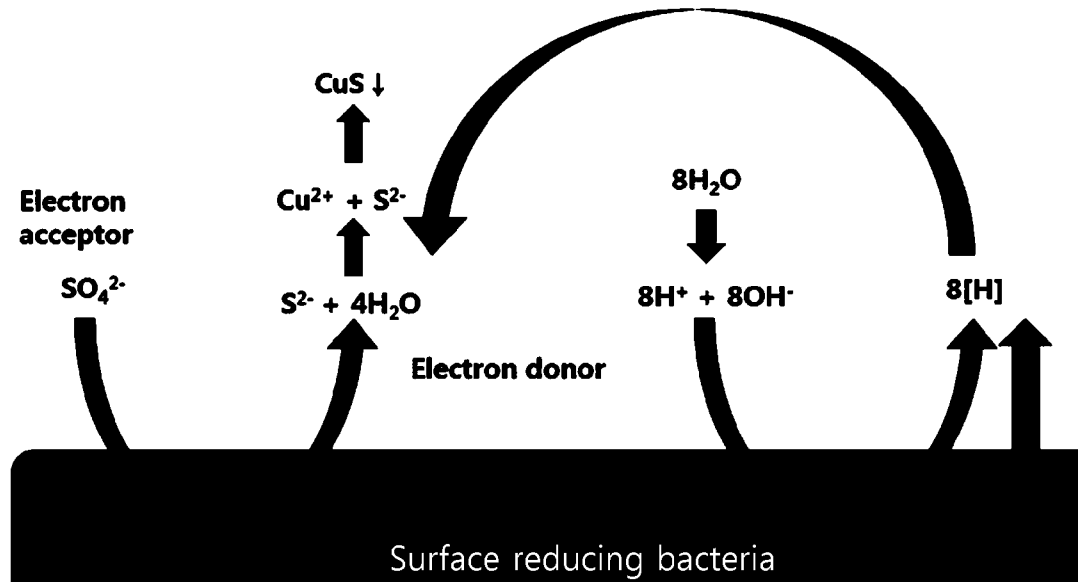
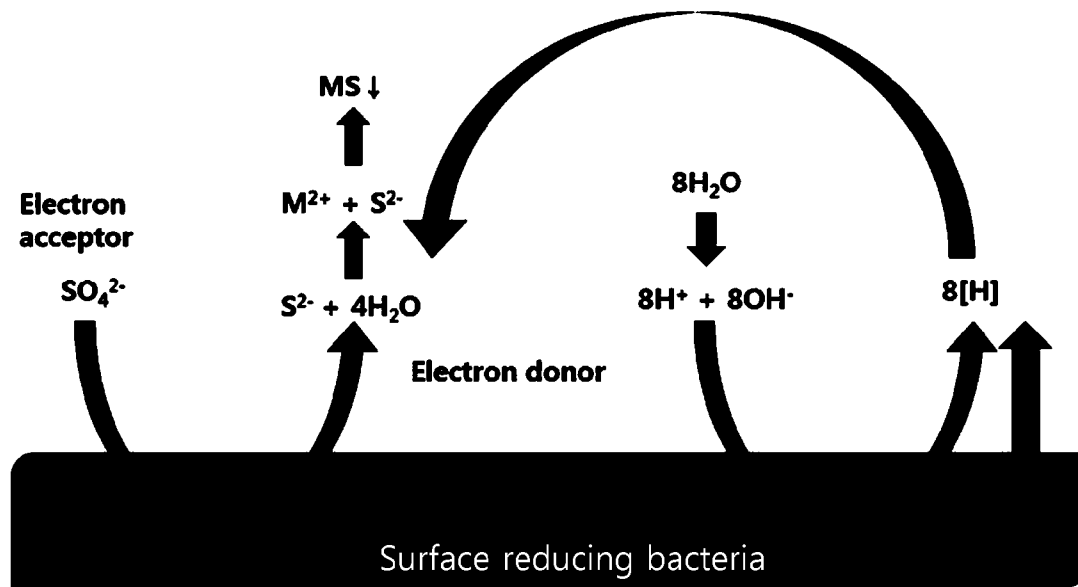
- [청구항 1] 콜제(aggregate), 제올라이트(zeolite) 및 슬래그(slag)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 담체(carrier); 및 상기 담체에 부착(adhesion)된 황산염 환원균을 포함하는 해수중금속 제거용 미생물담체.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 황산염 환원균은 genera Archaeoglobus, Desulfoarculus, Desulfobacter, Desulfobacterales, Desulfobacterium, Desulfobotulus, Desulfobulbus, Desulfococcus, Desulfomicrobium, Desulfomonile, Desulfonema, Desulfosarcina, Desulfotomaculum, Desulfovibrio, Desulfovibrionales, Syntrophobacterales, Thermodesulfobacterium 및 Thermodesulfovibrio로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 해수중금속 제거용 미생물담체.
- [청구항 3] 담체 표면이 양전하를 띠도록 표면개질하는 단계; 및 황산염 환원균을 상기 담체에 넣어 혼합하여 소정시간 동안 배양하는 단계를 포함하고, 상기 담체는 콜제(aggregate), 제올라이트(zeolite) 및 슬래그(slag)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 해수중금속 제거용 미생물담체의 제조방법.
- [청구항 4] 제 3항에 있어서, 상기 표면개질 단계는 상기 담체를 CaCl_2 , NaCl , AlCl_3 , 또는 MgCl_2 용액에 넣어 소정시간 동안 혼합한 후 건조시키는 단계인 것을 특징으로 하는 해수중금속 제거용 미생물담체의 제조방법.
- [청구항 5] 제 3항에 있어서, 상기 배양단계는 상기 황산염 환원균을 배지에서 배양하는 단계 및 상기 배지를 상기 담체에 넣어 혼합하여 소정시간 동안 추가로 더 배양하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 해수중금속 제거용 미생물담체의 제조방법.
- [청구항 6] 상기 제 1항 또는 제 2항의 미생물 담체가 투수성 시트 내에 패킹된 해양 오염 퇴적물 피복매트.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서, 상기 투수성 시트는 지오텍스타일, 직포, 부직포 또는 섬유포인 것을 특징으로 하는 해양 오염 퇴적물 피복매트.
- [청구항 8] 해양 중금속 오염 퇴적물 상부에 상기 제 1항 또는 제 2항의 미생물 담체를 도포하여 생물학적 피복층을 형성하는 단계를 포함하는 해양 오염 퇴적물 처리 방법.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서, 상기 미생물 담체는 100 - 1000 μm 의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 해양 오염 퇴적물 처리 방법.
- [청구항 10] 제 8항에 있어서, 상기 중금속은 카드뮴, 구리, 아연, 니켈, 크롬, 코발트, 비소, 셀렌, 은, 안티몬, 수은, 탈륨 및 납으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 중금속인 것을 특징으로 하는 해양 오염 퇴적물 처리 방법.
- [청구항 11] 제 8항에 있어서, 상기 생물학적 피복층의 두께가 침전층 두께의 0.1 - 1

배인 것을 특징으로 하는 해양 오염 퇴적물 처리 방법.

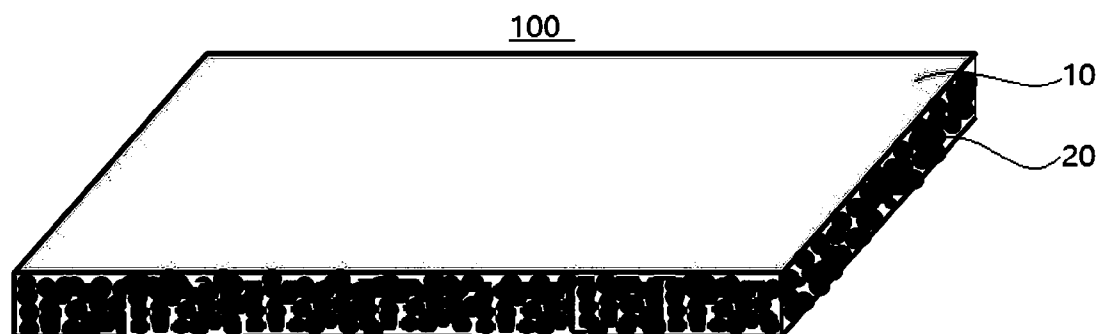
[청구항 12] 제 8항에 있어서, 상기 방법은 상기 생물학적 피복층 상부에 보호층을 형성하는 것을 특징으로 하는 해양 오염 퇴적물 처리 방법.

[청구항 13] 제 12항에 있어서, 상기 보호층은 흙, 자갈, 모래 또는 투수성 시트인 것을 특징으로 하는 해양 오염 퇴적물 처리 방법.

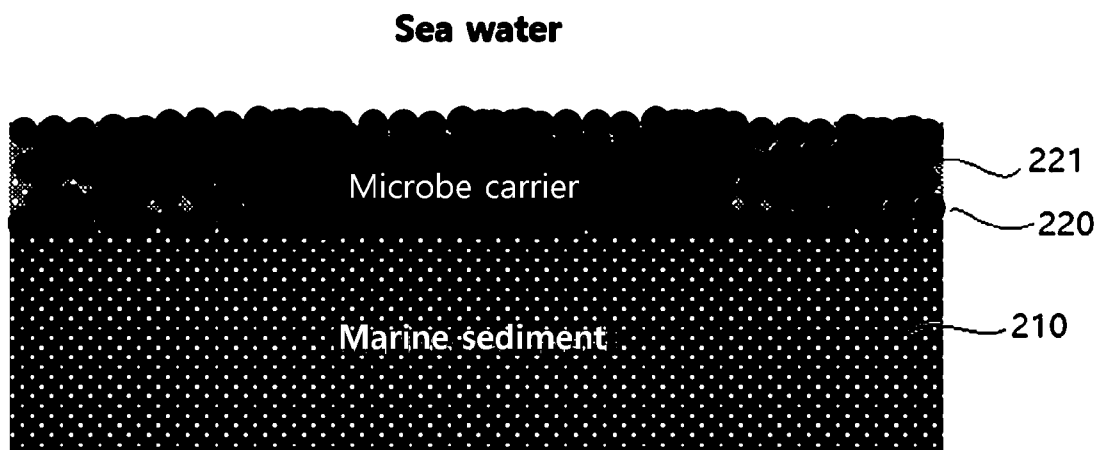
[도1]



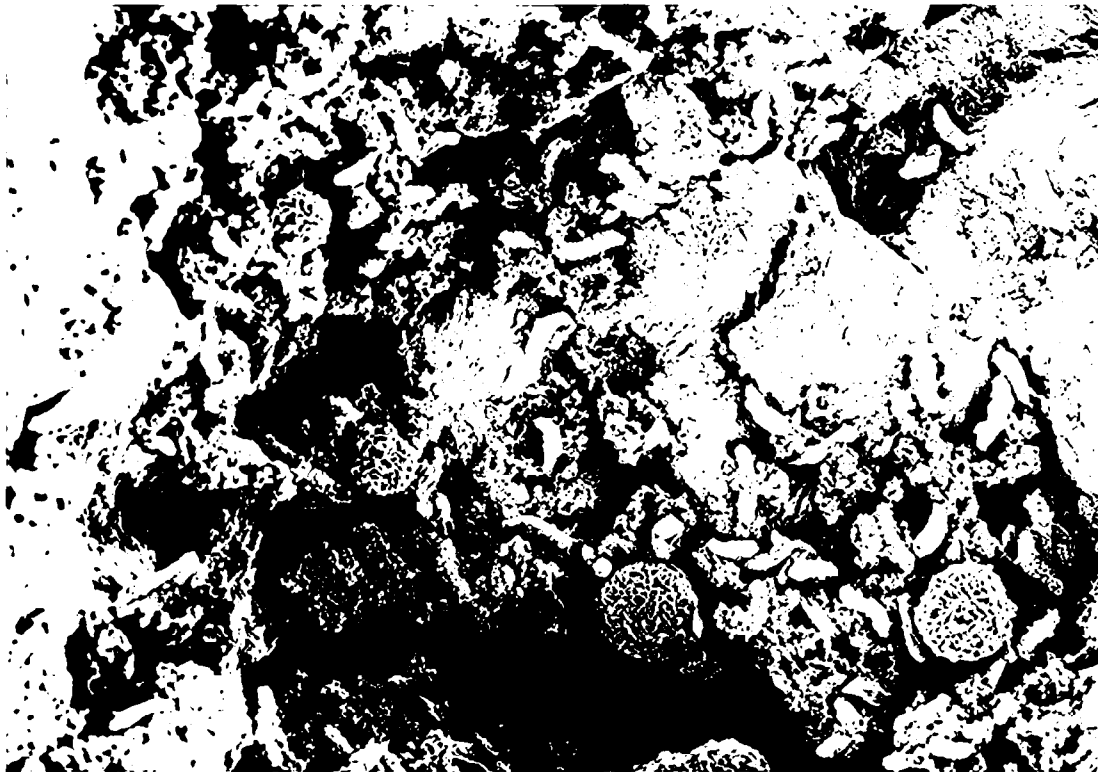
[도2]



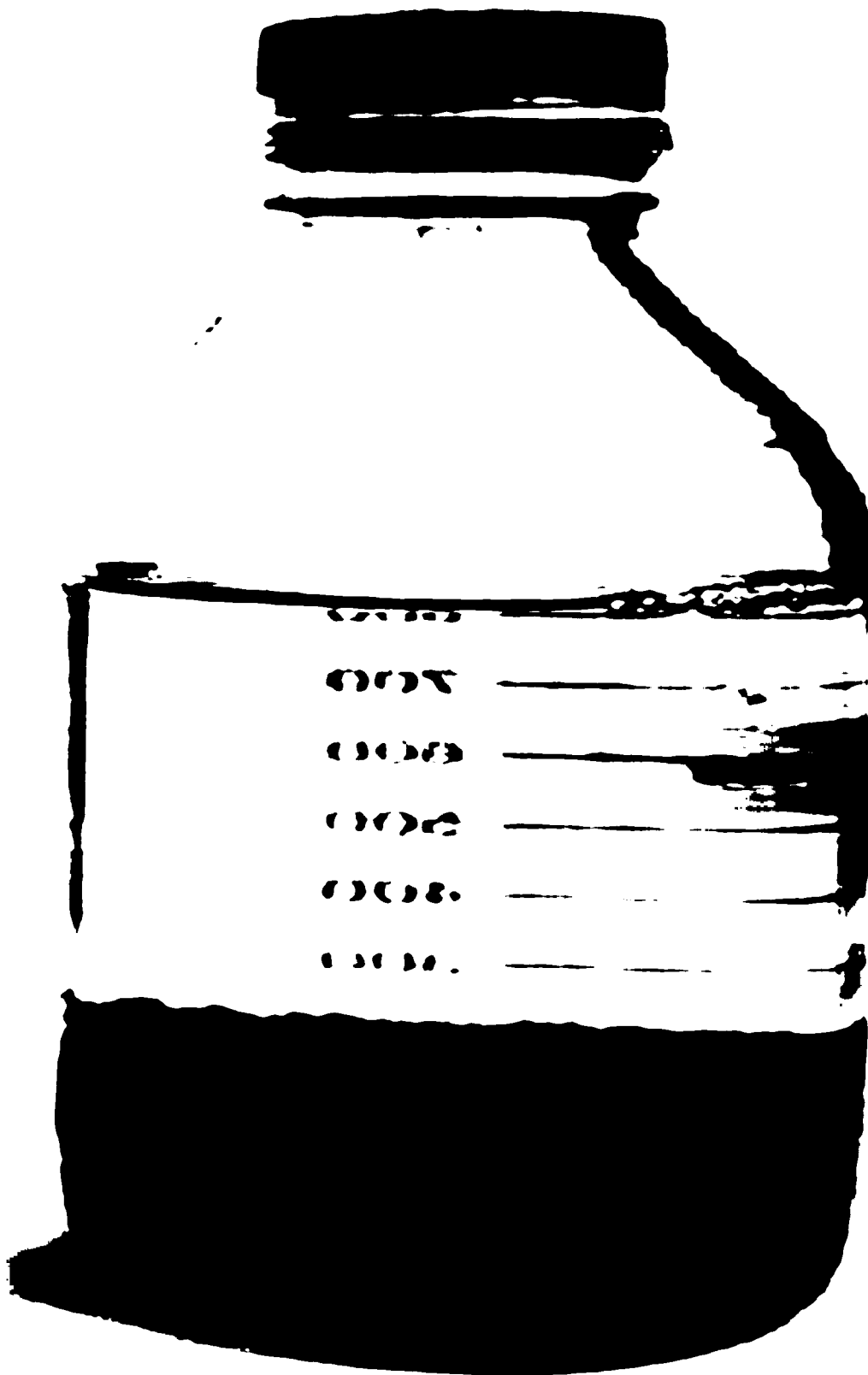
[도3]



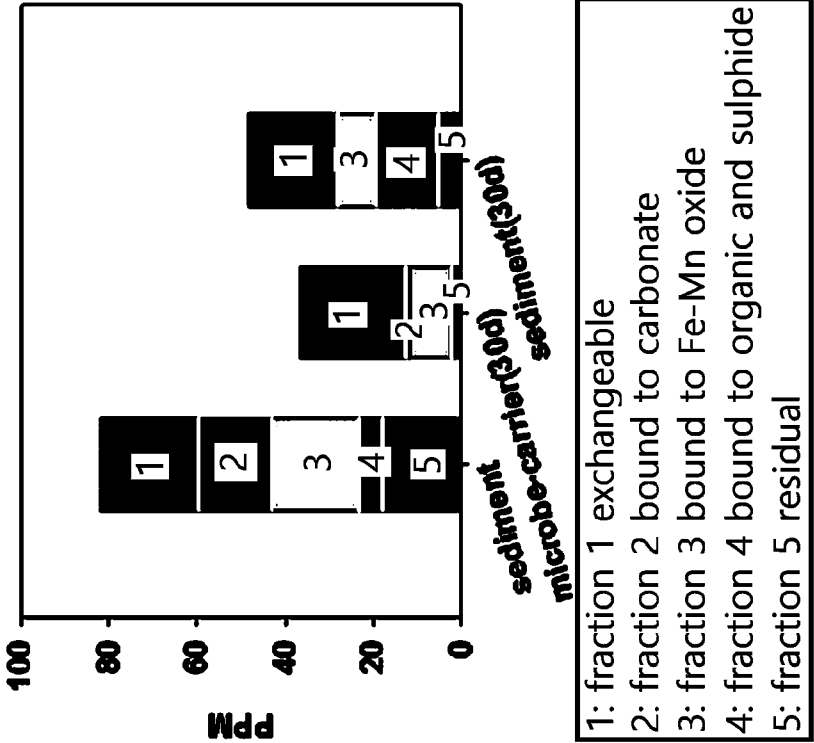
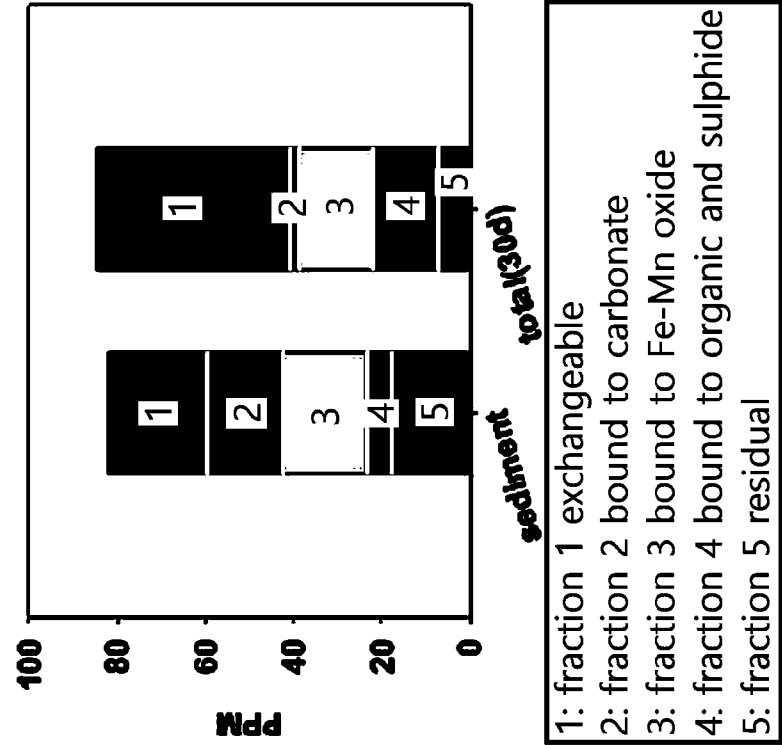
[도4]



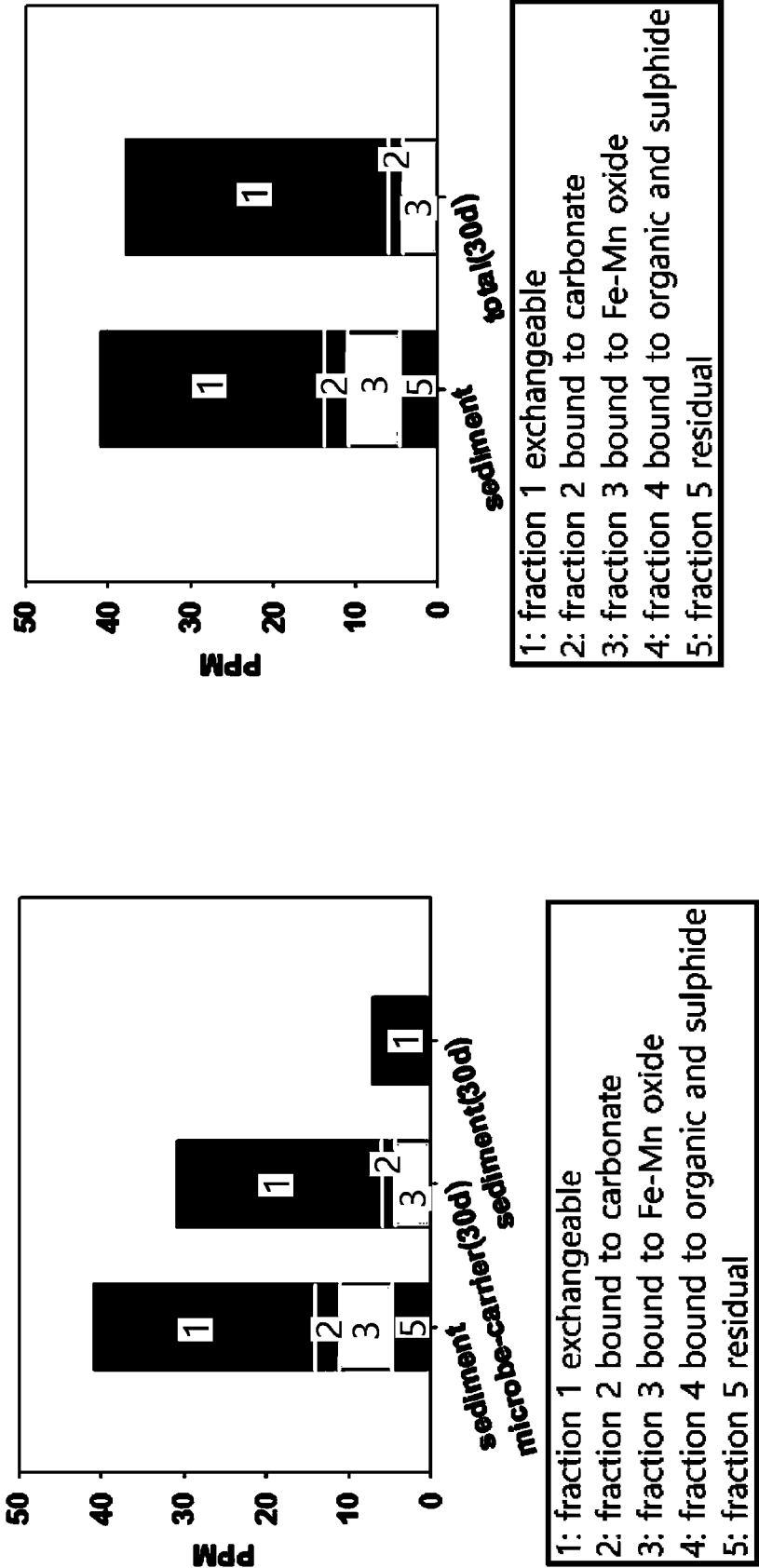
[도5]



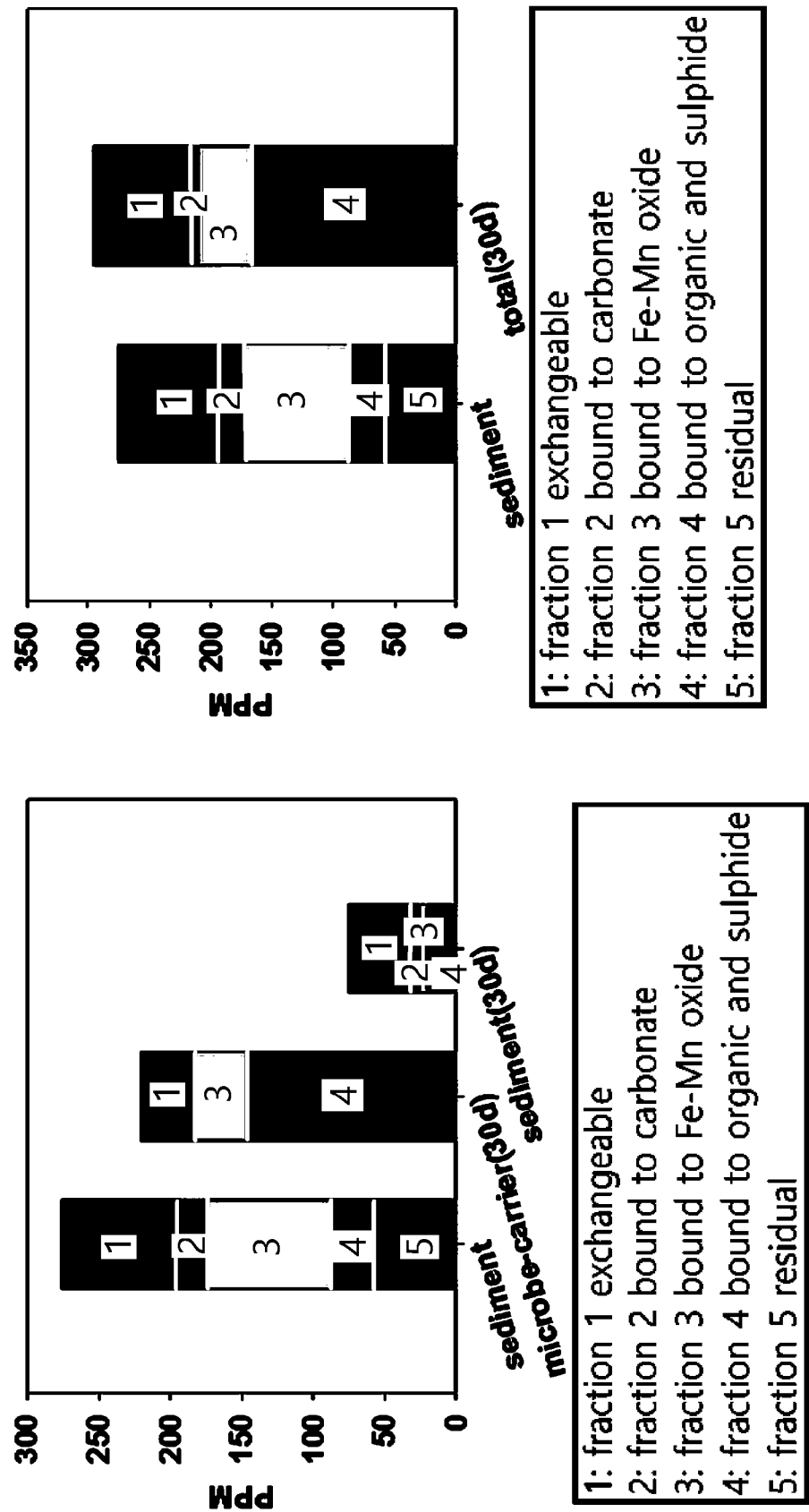
[도6]



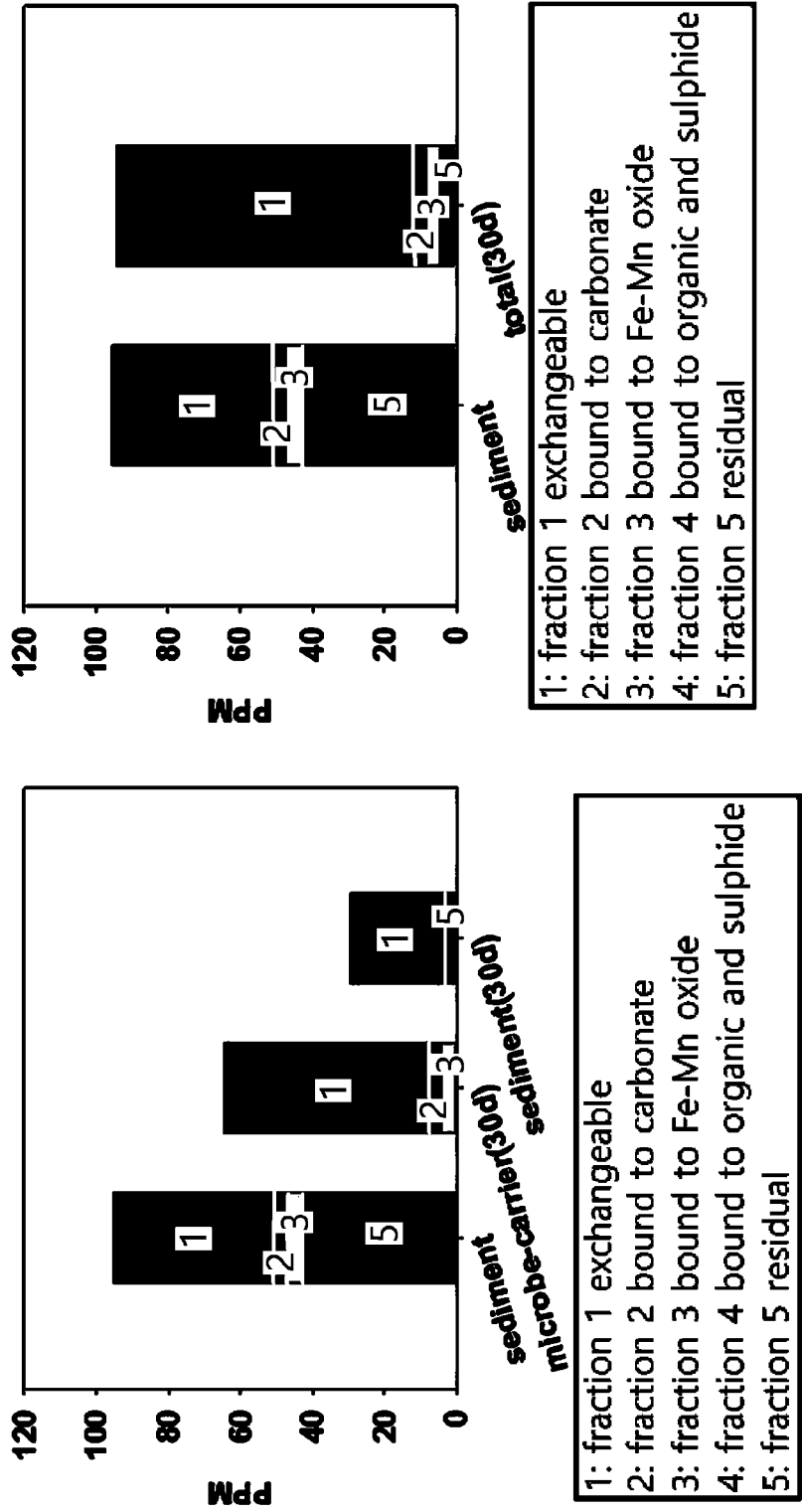
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 3/10(2006.01)i, C02F 1/62(2006.01)i, C02F 3/34(2006.01)i, C02F 101/20(2006.01)n, C02F 103/08(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F 3/10; C04B 18/04; B01J 29/00; C02F 3/34; C04B 28/04; C04B 38/00; B01J 20/16; C02F 1/62; C02F 101/20; C02F 103/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: aggregate, slag, carrier, sulfate, reducing bacteria, sheet, heavy metal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0912050 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 12 August 2009 See abstract; paragraph [0022]; claims 1-9; and figure 2.	1-5,8-13
Y		6,7
Y	KR 10-2009-0051547 A (KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES(KIGAM)) 22 May 2009 See abstract; paragraph [0046]; claim 1; and figures 1-4.	6,7
A	KR 10-0740672 B1 (KNU-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION et al.) 18 July 2007 See abstract; claims 1-7; and figure 1.	1-13
A	KR 10-0490919 B1 (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY (IAC)) 19 May 2005 See abstract; and claim 1.	1-13
A	KR 10-2001-0048631 A (CHOI, Sik Young) 15 June 2001 See abstract; and claims 1-6.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 SEPTEMBER 2016 (27.09.2016)

Date of mailing of the international search report

28 SEPTEMBER 2016 (28.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/004959

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0912050 B1	12/08/2009	NONE	
KR 10-2009-0051547 A	22/05/2009	NONE	
KR 10-0740672 B1	18/07/2007	NONE	
KR 10-0490919 B1	19/05/2005	KR 10-0942592 B1	16/02/2010
KR 10-2001-0048631 A	15/06/2001	KR 10-0358888 B1	01/11/2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C02F 3/10(2006.01)I, C02F 1/62(2006.01)I, C02F 3/34(2006.01)I, C02F 101/20(2006.01)N, C02F 103/08(2006.01)N																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C02F 3/10; C04B 18/04; B01J 29/00; C02F 3/34; C04B 28/04; C04B 38/00; B01J 20/16; C02F 1/62; C02F 101/20; C02F 103/08 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 골재, 슬래그, 담체, 황산염, 환원균, 시트, 중금속																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-0912050 B1 (한양대학교 산학협력단) 2009.08.12 요약; 단락 [0022]; 청구항 1-9; 및 도면 2 참조.</td> <td>1-5, 8-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>6, 7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2009-0051547 A (한국지질자원연구원) 2009.05.22 요약; 단락 [0046]; 청구항 1; 및 도면 1-4 참조.</td> <td>6, 7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-0740672 B1 (강원대학교산학협력단 등) 2007.07.18 요약; 청구항 1-7; 및 도면 1 참조.</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-0490919 B1 (충남대학교산학협력단) 2005.05.19 요약; 및 청구항 1 참조.</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2001-0048631 A (최석영) 2001.06.15 요약; 및 청구항 1-6 참조.</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-0912050 B1 (한양대학교 산학협력단) 2009.08.12 요약; 단락 [0022]; 청구항 1-9; 및 도면 2 참조.	1-5, 8-13	Y		6, 7	Y	KR 10-2009-0051547 A (한국지질자원연구원) 2009.05.22 요약; 단락 [0046]; 청구항 1; 및 도면 1-4 참조.	6, 7	A	KR 10-0740672 B1 (강원대학교산학협력단 등) 2007.07.18 요약; 청구항 1-7; 및 도면 1 참조.	1-13	A	KR 10-0490919 B1 (충남대학교산학협력단) 2005.05.19 요약; 및 청구항 1 참조.	1-13	A	KR 10-2001-0048631 A (최석영) 2001.06.15 요약; 및 청구항 1-6 참조.	1-13
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
X	KR 10-0912050 B1 (한양대학교 산학협력단) 2009.08.12 요약; 단락 [0022]; 청구항 1-9; 및 도면 2 참조.	1-5, 8-13																					
Y		6, 7																					
Y	KR 10-2009-0051547 A (한국지질자원연구원) 2009.05.22 요약; 단락 [0046]; 청구항 1; 및 도면 1-4 참조.	6, 7																					
A	KR 10-0740672 B1 (강원대학교산학협력단 등) 2007.07.18 요약; 청구항 1-7; 및 도면 1 참조.	1-13																					
A	KR 10-0490919 B1 (충남대학교산학협력단) 2005.05.19 요약; 및 청구항 1 참조.	1-13																					
A	KR 10-2001-0048631 A (최석영) 2001.06.15 요약; 및 청구항 1-6 참조.	1-13																					
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																							
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																							
국제조사의 실제 완료일 2016년 09월 27일 (27.09.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 09월 28일 (28.09.2016)																					
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326 																					

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2016/004959

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0912050 B1	2009/08/12	없음	
KR 10-2009-0051547 A	2009/05/22	없음	
KR 10-0740672 B1	2007/07/18	없음	
KR 10-0490919 B1	2005/05/19	KR 10-0942592 B1	2010/02/16
KR 10-2001-0048631 A	2001/06/15	KR 10-0358888 B1	2002/11/01