



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월15일
(11) 등록번호 10-1352078
(24) 등록일자 2014년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B09C 1/10 (2006.01) C02F 3/00 (2006.01)
B01D 35/00 (2006.01) C01D 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0090863
(22) 출원일자 2012년08월20일
심사청구일자 2012년08월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060015663 A
KR1020040063515 A
KR1020020000444 A

(73) 특허권자
(주)에스지알테크
울산광역시 울주군 웅촌면 광청로 84
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93
(72) 발명자
박홍석
울산광역시 남구 문수로314번길 11(옥동) 서광아
파트 103동 1405호
김경호
울산광역시 남구 신북로79번길 8(무거동, 남운그린
힐) 1203호
김수홍
울산광역시 남구 대공원입구로21번길 58 (옥동,
보배빌라트) 501호
(74) 대리인
김수진, 윤의섭

전체 청구항 수 : 총 5 항

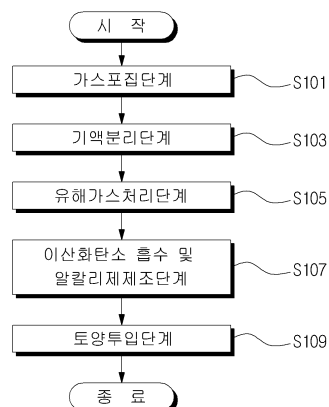
심사관 : 정혜진

(54) 발명의 명칭 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법

(57) 요약

본 발명에 따른 생물학적 토양정화과정에서 발생하는 이산화탄소 및 휘발성 유기화합물로 이루어진 배출가스를 포집하는 가스포집단계, 상기 가스포집단계를 통해 포집된 배출가스에 포함된 수분과 가스를 분리하는 기액분리 단계, 상기 기액분리단계를 통해 수분이 제거된 배출가스를 활성탄 여과장치에 통과시켜 휘발성 유기화합물을 제거하는 유해가스처리단계, 상기 유해가스처리단계를 통해 휘발성 유기화합물이 제거된 배출가스를 염기성 용액에 흡수시켜 이산화탄소를 탄산 및 중탄산 알칼리로 전환하여 제거하고 알칼리제를 제조하는 이산화탄소 흡수 및 알칼리제조단계 및 상기 이산화탄소 흡수 및 알칼리제조단계를 통해 생성된 알칼리제인 탄산 및 중탄산 알칼리제와 영양염류 및 유류분해 미생물을 오염부지에 주입하는 토양투입단계로 이루어진다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0518
부처명	중소기업청
연구사업명	산학협력기술개발
연구과제명	온실가스를 고려한 오염토양 복합정화 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	울산대학교 산학협력단
연구기간	2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

생물학적 토양정화과정에서 발생하는 이산화탄소 및 휘발성 유기화합물로 이루어진 배출가스를 포집하는 가스포집단계;

상기 가스포집단계를 통해 포집된 배출가스에 포함된 수분과 가스를 분리하는 기액분리단계;

상기 기액분리단계를 통해 수분이 제거된 배출가스를 활성탄 여과장치에 통과시켜 휘발성 유기화합물을 제거하는 유해가스처리단계;

상기 유해가스처리단계를 통해 휘발성 유기화합물이 제거된 배출가스를 염기성 용액에 흡수시켜 이산화탄소를 탄산 및 중탄산 알칼리로 전환하여 제거하고 알칼리제를 제조하는 이산화탄소 흡수 및 알칼리제조단계; 및

상기 이산화탄소 흡수 및 알칼리제 제조단계를 통해 생성된 알칼리제인 탄산 및 중탄산 알칼리제와 영양염류 및 유류분해 미생물을 오염부지에 주입하는 토양투입단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 휘발성 유기화합물은 벤젠, 포름알데히드, 톨루엔, 자일렌, 아세틸렌, 및 아세트알데히드로 이루어진 탄화수소화합물 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 기액분리단계는 10 내지 100℃의 온도에서 50 내지 760mmHg의 압력하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 영양염류는 인 및 질소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 유류분해 미생물은 버크홀데리아종, 슈도모나스종 및 아스로박터 종으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 가스포집단계, 기액분리단계, 유해가스 처리단계, 이산화탄소 흡수 및 알칼리제 제조단계 및 토양투입단계로 이루어진다.

배경 기술

[0002] 본 발명은 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 가스포집단계, 기액분리단계, 유해가스 처리단계, 이산화탄소 흡수 및 알칼리제 제조단계 및 토양투입단계로 이루어진다.

[0003] 토양정화 기술은 크게 물리적, 생물학적, 화학적 방법으로 나눌 수 있는데, 생물학적 방법은 토양오염물을 먹이로 하는 미생물을 이용하여, 오염물질을 분해시키는 것이다. 생물학적 분해작용은 크게 호기성과 혐기성으로 이루어지는데, 호기성의 경우는 오염된 유기물을 호기 조건에서 성장하는 미생물을 이용하여 분해시키는 것으로 유기물질이 미생물에 의해 분해되어 이산화탄소와 물 등으로 전환되어 처리된다. 혐기성 처리는 공기가 없는 상태에서 이루어지는 것으로 유기물질이 혐기성 미생물의 대사작용에 의하여 메탄가스와 이산화탄소 등으로 전환되어 처리되게 된다. 현재 널리 사용되고 있는 생물학적 처리법으로는 생물학적통풍법, 토양경작법 및 바이오파일법 등이 있다. 또한 처리장소에 따라 현장에서 처리하는 방법과 처리장에서 처리하는 방법으로 나눌 수 있다. 이 중에서 현장(on-site) 정화법인 생물학적통풍법(Bioventing)은 주입정 또는 추출정을 이용하여 불포화대로 공기를 주입하거나 영양염류를 공급하여 토양미생물에 의한 오염물질의 분해를 유도하는 기술로, 오염물질의 증발을 최소화하고 생분해를 촉진시키는 특징을 가지고 있으나, 고가의 배출가스 처리 비용을 필요로 하는 단점을 가진다. 처리장(off-site)에서 처리하는 토양경작법(Landfarming)은 오염토양을 굴착하여 지표면에 갈아 넣고 정기적으로 뒤집으면서 미생물과 산소를 공급하여 유기성 오염물질을 제거하는 기술로, 배기가스 처리장치와 같은 후처리 시설을 필요로 하는 단점을 가진다. 바이오파일(Biopile)공법은 생물학적 반응을 통해 굴착된 토양의 유기성 오염물질을 처리 하는 공정으로 파일을 통해 폭기, 영양물질 주입 및 수분 조절 등을 통해 미생물의 활성을 극대 시키는 기술로, 처리 중에 휘발성 유기물은 생물학적으로 분해되기 전에 휘발 될 우려가 있으며, 침출수가 발생할 경우 바닥재의 설치가 필요한 단점을 가진다.

[0004] 위 예에서와 같은 미생물을 이용한 토양정화 기술은 오염물질을 먹이로 하는 미생물에 의해 호기 또는 혐기 분 위기에서 분해되기 때문에 오염된 토양을 생물학적으로 정화하는 과정에서는 반드시 이산화탄소가 발생하는데, 이렇게 발생한 이산화탄소는 오염물질로 취급되지 않고 있어, 대기 중으로 방출되어 기후온난화에 기여하고 있다. 따라서 온실가스에 의해 지구온난화를 방지하기 위한 다양한 노력을 고려할 때, 생물학적 토양정화공정에서 발생하는 이산화탄소를 최소화하기 위한 경제적 포집기술개발과 포집된 이산화탄소의 효율적 재활용기술이 매우 필요하다고 할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 오염된 토양을 생물학적으로 정화하는 과정에서 불가피하게 발생하는 이산화탄소를 수산화나트륨이나 수산화칼슘과 같은 수산기를 가진 염기성 용액에 흡수시켜, 중성영역에서 산도(pH) 완충능력이 있는 알칼리제를 제조할 수 있으며, 완충제로 사용되는 탄산(CO_3^{2-}) 및 중탄산(HCO_3^{2-}) 알칼리로 전환된 알칼리제를 제조함으로써, 온실가스 물질인 이산화탄소를 제거함과 동시에 알칼리제인 탄산 및 중탄산 알칼리를 대체하는 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 목적은 생물학적 토양정화과정에서 발생하는 이산화탄소 및 휘발성 유기화합물로 이루어진 배출가스를 포집하는 가스포집단계, 상기 가스포집단계를 통해 포집된 배출가스에 포함된 수분과 가스를 분리하는 기액 분리단계, 상기 기액분리단계를 통해 수분이 제거된 배출가스를 활성탄 여과장치에 통과시켜 휘발성 유기화합물을 제거하는 유해가스처리단계, 상기 유해가스처리단계를 통해 휘발성 유기화합물이 제거된 배출가스를 염기성

용액에 흡수시켜 이산화탄소를 탄산 및 중탄산 알칼리로 전환하여 제거하고 알칼리제를 제조하는 이산화탄소 흡수 및 알칼리제제조단계 및 상기 이산화탄소 흡수 및 알칼리제제조단계를 통해 생성된 알칼리제인 탄산 및 중탄산 알칼리제와 영양염류 및 유류분해 미생물을 오염부지에 주입하는 토양투입단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법을 제공함에 의해 달성된다.

- [0007] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 휘발성 유기화합물은 벤젠, 포름알데히드, 톨루엔, 자일렌, 아세틸렌, 및 아세트알데히드로 이루어진 탄화수소화합물 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것으로 한다.
- [0008] 본 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 기액분리단계는 10 내지 100℃의 온도에서 50 내지 760mmHg의 압력 하에서 이루어지는 것으로 한다.
- [0009] 본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 영양염류는 인 및 질소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것으로 한다.
- [0010] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 유류분해 미생물은 버크홀데리아종, 슈도모나스종 및 아스로박터 종으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것으로 한다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명에 따른 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법은 오염된 토양을 정화하는 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용하여 정화촉진제용 알칼리제를 제조함으로써, 온실가스의 대표물질인 이산화탄소를 제거하는데 탁월한 효과를 나타낸다.
- [0012] 또한, 제거된 이산화탄소를 이용하여 제조되는 알칼리제를 토양에 투입하여 재정화 시킬 경우 토양의 산도(pH) 완충능력을 증가시키며, 표토의 부식질의 산성물질을 중화하여 지중 토양의 생물학적 분해를 증가시켜 토양정화기간을 단축하는데 탁월한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명에 따른 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법을 나타낸 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시 예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.
- [0015] 본 발명에 따른 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법은 생물학적 토양정화과정에서 발생하는 이산화탄소 및 휘발성 유기화합물로 이루어진 배출가스를 포집하는 가스포집단계(S101), 전술한 가스포집단계(S101)를 통해 포집된 배출가스에 포함된 수분과 가스를 분리하는 기액분리단계(S103), 전술한 기액분리단계(S103)를 통해 수분이 제거된 배출가스를 활성탄 여과장치에 통과시켜 휘발성 유기화합물을 제거하는 유해가스처리단계(S105), 전술한 유해가스처리단계(S105)를 통해 휘발성 유기화합물이 제거된 배출가스를 염기성 용액에 흡수시켜 이산화탄소를 탄산 및 중탄산 알칼리로 전환하여 제거하는 이산화탄소 흡수 및 알칼리제 제조단계(S107) 및 전술한 이산화탄소 흡수 및 알칼리제 제조단계(S107)를 통해 생성된 알칼리제인 탄산 및 중탄산 알칼리제와 영양염류 및 유류분해 미생물을 오염부지에 주입하는 토양투입단계(S109)로 이루어진다.
- [0016] 전술한 가스포집단계(S101)는 오염된 토양에서 이산화탄소 및 휘발성 유기화합물로 이루어진 배출가스를 포집하는 단계로, 전술한 휘발성 유기화합물(VOC:Volatile organic compounds)은 벤젠(Benzene), 포름알데히드(Formaldehyde), 톨루엔(Toluene), 자일렌(xylene), 에틸렌(ethylene), 아세틸렌(acetylene) 및 아세트알데히드(acetaldehyde)로 이루어진 탄화수소화합물 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것이 바람직하다.

- [0017] 전술한 기액분리단계(S103)는 전술한 가스포집단계(S101)에서 포집된 배출가스를 10 내지 100℃의 온도에서 50 내지 760mmHg의 압력하에서 통과시켜 수분과 가스를 분리하여 수분은 토양으로 다시 배출하는 것이 바람직하다.
- [0018] 전술한 유해가스처리단계(S105)는 전술한 기액분리단계(S103)를 통해 수분이 제거된 배출가스를 활성탄 여과장치에 통과시켜 휘발성 유기화합물을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0019] 전술한 이산화탄소 흡수 및 알칼리제 제조단계(S107)는 전술한 유해가스처리단계(S105)를 통해 휘발성 유기화합물이 제거된 배출가스를 포화농도 이하의 수산기를 가진 염기성용액을 투입하고 이산화탄소와 반응하여 알칼리제인 중탄산염(HCO_3^-)를 얻는 단계로, 전술한 중탄산염은 액상으로 약알칼리성을 나타내며 토양의 탄산염시스템에 의해서 토양의 산도(pH) 완충능력을 증가시켜 표토의 부식질의 산성물질을 중화하여 지중 토양의 생물학적 분해를 증가시키는 역할을 한다. 토양의 탄산염시스템에 의해 토양에 투입된 탄산수소나트륨은 분해되어 수소가스를 방출하는데, 이는 토양 및 지하수 중의 오염물질인 염소계탄화수소류(CnHnCl)인 트리클렌(TCE:Trichloroethylene) 및 퍼클로로에틸렌(PCE:Perchloroethylene)을 정화하는 역할을 한다.
- [0020] 전술한 토양투입단계(S109)는 전술한 이산화탄소 흡수 및 알칼리제 제조단계(S107)를 통해 생성된 탄산 및 중탄산 알칼리제와 영양염류 및 유류분해 미생물을 토양에 투입하는 단계로, 전술한 영양염류는 인 및 질소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지며 토양에 영양분을 공급하는 역할을 한다. 전술한 유류분해 미생물은 버크홀데리아종, 슈도모나스종 및 아스로박터 종으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지며, 토양의 오염물질을 분해하는 역할을 한다.
- [0021] 이하는 염기성 용액인 수산화나트륨 용액을 이용한 이산화탄소 흡수 실험을 실시하여 그 결과를 아래 표 1에 나타낸 것이다.
- 이산화탄소의 농도 조정은 고순도 이산화탄소 봄베(순도99.99%)와 일반 공기 봄베에 각각 유량계를 달아 혼합된 가스를 하나의 용기에 모은 다음 혼합된 가스의 농도를 가스크로마토그래피(GC:Gas Chromatography)로 2 내지 3 회를 분석하여 일정한 농도가 될 때 실험을 실시하였다.
- [0022] 또한, 이산화탄소 농도 분석에 사용된 가스크로마토그래피(Model: DS 6200, Donam instruments, Daejeon South Korea)는 열전도도 검출기(Thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 분석기를 이용하였으며, 가스크로마토그래피의 온도는 오븐(Oven) 120℃, 검출기(Detector) 100℃, 인젝터(Injector) 100℃로 설정하여 실험을 실시하였다.
- [0023] (단, 반응구간의 길이는 수산화나트륨 용액과 혼합가스가 접촉하여 반응하는 시간을 의미하며, 수산화나트륨 용액과 혼합가스가 혼합되는 시점부터 반응이 종료되는 구간의 높이를 측정하여 9.5, 24.5 및 39.0cm로 나타내었다)

[0024] <표1>

수산화나트륨의 몰수 (Mol)	혼합가스의 유량 (Mol/min)	반응구간의 길이 (cm)	이산화탄소의 흡수량 (L)	이산화탄소의 흡수율 (%)
0.5	840	9.5cm	2.69	12.1
		24.5cm	7.51	33.7
		39.0cm	10.39	46.6
	1680	9.5cm	1.45	6.5
		24.5cm	4.84	21.7
		39.0cm	8.99	40.3
1.0	840	9.5cm	3.97	17.8
		24.5cm	11.78	52.3
		39.0cm	21.18	95.0
	1680	9.5cm	1.67	7.5
		24.5cm	8.62	38.7
		39.0cm	17.09	76.7

[0025]

[0026]

전술한 표 1에서 보는 바와 같이, 수산화나트륨의 농도는 높고, 유량이 느리며 접촉시간이 길수록 이산화탄소의 흡수율은 증가하고 있다. 실험조에서는 1몰 농도의 수산화나트륨 용액에서의 혼합가스의 유량 840ml/min, 반응구간 길이가 39.0cm일 때, 이산화탄소의 흡수량이 21.18L로 가장 높은 것을 알 수 있으며, 이는 이산화탄소의 흡수율이 95%에 달하여 이산화탄소제거에 있어서 탁월한 효과를 나타냄을 알 수 있다.

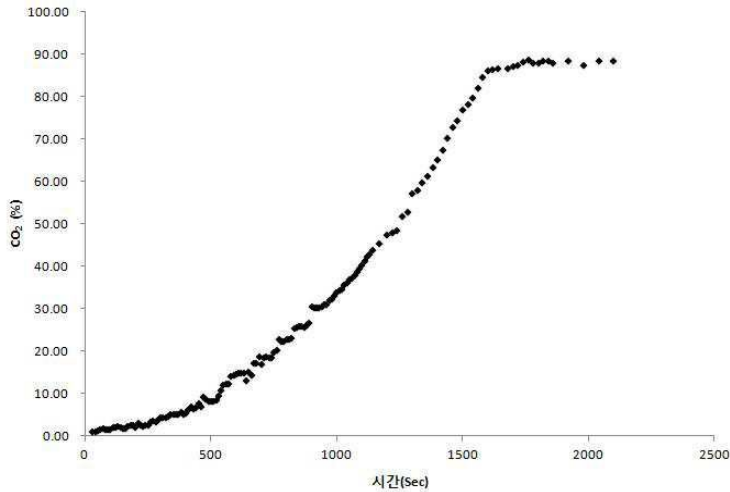
[0027]

이하에서는 수산화나트륨 용액에 이산화탄소를 흡수함으로써 알칼리도 변화에 대한 실험을 실시하여, 그 결과를 아래 그림1에 나타내었다. 이산화탄소를 흡수하지 않은 1몰(mol) 농도의 수산화나트륨 용액은 이론적으로 알칼리도가 50,000mg/ℓ 이나, 본 실험에서의 초기 산도(pH)는 13.74로 알칼리도가 47,500 mg/ℓ 으로 나타났다. 1몰 농도의 수산화나트륨 용액은 p-알칼리도와 m-알칼리도가 같았으며, 이는 모든 알칼리도는 수산기(OH⁻)상태로 존재하는 것을 의미한다.

[0028]

(이산화탄소 흡수 실험은 35분 동안 진행되었으며, 25분 경과 시 유입되는 이산화탄소의 90% 이상이 흡수되지 못하고 외부로 배출되었다. 본 실험에서는 이산화탄소를 최대한 흡수시키기 위하여 추가 적으로 10분간 이산화탄소를 더 주입하였으며, 35분 경과 시 유입량의 99%가 외부로 배출되었다. 총 유입된 이산화탄소의 양은 29.7ml이며, 이때 흡수된 이산화탄소는 15.2ml로 유입량 대비 50%가 흡수되었고, 나머지는 외부로 배출되었다.)

[0029] <그림1>



[0030]

[0031] 전술한 그림 1에서 보는 바와 같이 이산화탄소를 흡수한 수산화나트륨 용액의 알칼리도에 따른 물질의 변화 특성 관찰 실험을 진행한 결과, 이산화탄소 흡수가 완료된 수산화나트륨 용액의 산도(pH)는 12.74로 기존의 13.74 보다 1정도 낮아져, p-알칼리도는 24,500 mg/ℓ, m-알칼리도는 47,100 mg/ℓ 으로 나타났다. 이는 1몰 농도의 수산화나트륨 용액이 이산화탄소(CO_2)를 흡수하면 수산화기(OH^-) 알칼리도가 47,500 mg/ℓ 에서 2,590mg/ℓ 로 감소하고 탄산(CO_3^{2-}) 및 중탄산(HCO_3^-)의 알칼리도는 각각 43,820 mg/ℓ 및 690mg/ℓ 로 증가 되고 있음을 알 수 있다. 전술한 이산화탄소를 흡수한 수산화나트륨 용액의 알칼리도에 다른 물질의 변화 특성 관찰 실험을 통하여, 수산화나트륨 용액은 이산화탄소를 제거함과 동시에 산도(pH) 완충제로 재활용할 수 있으며, 폐수처리 및 혐기성 소화조 등의 생물학적 처리 분야로 확대 적용 가능함을 알 수 있다.

[0032] 따라서, 본 발명에 따른 생물학적 토양정화과정에서 발생한 이산화탄소를 이용한 알칼리제 제조 및 이의 적용방법은 오염된 토양을 정화하는 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용하여 정화촉진제용 알칼리제를 제조함으로써, 온실가스의 대표물질인 이산화탄소를 제거하는데 탁월한 효과를 나타낸다.

[0033] 또한, 제거된 이산화탄소를 이용하여 제조되는 알칼리제를 토양에 투입하여 제정화 시킬 경우 토양의 산도(pH) 완충능력을 증가시키며, 표토의 부식질의 산성물질을 중화하여 지중 토양의 생물학적 분해를 증가시켜 토양정화 기간을 단축하는데 탁월한 효과를 나타낸다.

부호의 설명

[0034]

- S101; 가스포집단계
- S103; 기액분리단계
- S105; 유해가스처리단계
- S107; 이산화탄소 흡수 및 알칼리제 제조단계
- S109; 토양투입단계

도면

도면1

