

명세서

발명의 명칭: 산세척된 준설토 중화방법

기술분야

- [1] 본 발명은 산세척된 준설토를 중화시키는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 중금속에 의해 고농도로 오염된 해안 준설토를 산세척을 통하여 정화시킨 후, 산성을 나타내는 준설토를 재활용할 수 있도록 중화시키며, 산세척 폐액은 중화와 동시에 토양에서 추출된 중금속을 침전제거하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 하천이나 항만 등에는 육지로부터 흘러드는 토사나 이물질이 퇴적될 경우, 강물의 원활한 흐름을 방해할 뿐만 아니라 물의 정체로 인한 악취를 발생시키거나 홍수시 침수피해를 가중시킬 수 있고, 항만에 드나드는 선박이 좌초될 우려가 있기 때문에, 환경개선 및 항로유지 등을 목적으로 퇴적물을 주기적으로 준설하는 작업이 실시되고 있다.
- [3] 그런데, 전 세계적으로 도시화, 산업발전 등으로 인해 각종 폐수가 하천과 바다로 흘러들고 있으며, 공장에서 배출되는 연기 등의 대기오염물질의 낙하, 폐기물 투기, 농약이나 비료의 살포 등에 의해서 토양이 오염된 후, 지하수나 하천수의 오염으로 이어지고 있다.
- [4] 그에 따라, 준설토에는 지역에 따라 생활하수 및 공장폐수뿐만 아니라, 중금속 농도가 높은 오염물질이 다량으로 함유되어 있는 경우도 발생된다. 특히 주변에 산업단지가 조성되어 있는 경우, 준설토는 고농도의 중금속으로 오염되어 있을 가능성이 크다.
- [5] 하천 및 해안 지역의 준설토의 오염에 대한 문제가 심화되고 있으나, 기존의 토양정화 기술을 준설토에 그대로 적용하기에는 준설토의 작은 입자크기로 인해 정화효율이 낮아 중금속에 의해 고농도로 오염된 준설토에 대한 정화기술에 대한 연구개발이 필요한 상태이다.
- [6] 대한민국 공개특허 제10-2011-0130052호(2011년 12월 5일 공개)에는 준설토를 처리하는 종래의 정화방법이 개시되어 있다. 이 종래의 정화방법에 의하면, 오염물질 분리에 효과적인 초음파와 화학적 산화를 세척수(염산과 EDTA)와 동시에 2단계로 나누어 적용하는, 2단계의 고도산화 세척방법이 제공된다. 그에 따라 알칼리도가 높고, 유기물 함량이 많고, 미세토가 많은, 중금속으로 오염된 다량의 해양 준설토를 처리할 수는 있으나, 강산에 의해 세척된 토양을 중화시키기 위해 과산화수소 등의 중화제를 사용함에 따라 비용이 증가하는 등의 문제가 있었다.
- [7] 또한, 오염토양의 세척 및 중화에 약품을 사용할 경우에는 환경문제가 야기될 수 있다. 예를 들어 중화제로서 수산화나트륨(NaOH)을 사용하면, OH⁻ 이온이

중화에 소모되고 Na^+ 이온이 토양에 남게 되어 건조시 흰색 결정이 다량 발생된다. 이러한 토양을 사용하게 되면 과량의 염으로 인한 환경오염 문제가 발생할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 이러한 종래기술의 문제점들을 해결하기 위해 안출된 것으로, 여러 가지의 중금속에 의해 고농도로 오염되어 있는 준설토를, 산세척을 통하여 정화시키는 오염 준설토 정화과정을 거친 후, 산성을 나타내는 준설토를 중화시킴으로써 정화된 준설토를 유효자원으로 재활용할 수 있도록 하는, 산세척된 준설토 중화방법의 제공을 목적으로 한다.
- [9] 또한, 본 발명은 산세척된 준설토의 저비용, 친환경 중화를 위해, 화력발전소 등에서 산업부산물로서 얻어지는 비산재 등을 중화제로서 활용할 수 있는 중화방법의 제공을 목적으로 한다.
- [10] 또한, 본 발명은 산세척된 준설토의 고효율 중화를 위해, 비산재를 공정수와 혼합한 후 액상 및 고상으로 분리하여, 토양 및 공정수의 중화에 적절하게 사용할 수 있는 중화방법의 제공을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 측면에 따르면, 오염물질을 제거하기 위해 산세척 처리된 정화 준설토를 중화시키는 중화방법으로서, 고체상태의 상기 정화 준설토를 중화시키기 위해서는, 상기 정화 준설토에 고상 중화제를 첨가하여 혼합하고, 산세척 처리를 위하여 사용된 액체상태의 사용후 공정수를 중화시키기 위해서는, 상기 사용후 공정수에 액상 중화제를 첨가하여 혼합하는, 산세척된 준설토 중화방법이 제공될 수 있다.
- [12] 상기 고상 중화제는 석탄을 연소시켜 생성되는 부산물로서의 비산재(CFA)일 수 있다.
- [13] 상기 정화 준설토와 상기 고상 중화제를 혼합하여 실시하는 중화 단계에서의 반응시간은 0.5 내지 1시간일 수 있다. 상기 고상 중화제의 주입량은 상기 정화 준설토의 중량대비 2 내지 6%일 수 있고, 바람직하게는 2 내지 3%일 수 있다.
- [14] 상기 액상 중화제는, 상기 고상 중화제를 청정 공정수와 혼합한 후, 고체성분을 분리하여 제조될 수 있다. 상기 액상 중화제를 제조하기 위해 혼합되는 상기 고상 중화제와 상기 청정 공정수의 비는 중량비로 1 : 100 일 수 있다.
- [15] 상기 액상 중화제를 제조하기 위해 분리된 상기 고체성분은 고상 중화제로서 재활용될 수 있다. 분리된 상기 고체성분과 상기 액상 중화제의 비는 중량비로 1 : 100 일 수 있다.
- [16] 상기 사용후 공정수와 상기 액상 중화제를 혼합하여 실시하는 중화 및 침전 단계에서의 반응시간은 5 내지 10분일 수 있다. 상기 액상 중화제의 주입량은 상기 사용후 공정수의 체적대비 90 내지 150%일 수 있고, 바람직하게는 90 내지

120%일 수 있다.

- [17] 산세척된 준설토 중화방법은, 상기 정화 준설토와 상기 고상 중화제를 혼합하여 실시하는 중화 단계 이후에, 준설토의 토양강도를 증대시키기 위한 강도 향상 단계를 더 포함할 수 있다.
- [18] 상기 강도 향상 단계에서는, 상기 중화 단계에서 중화된 준설토에, 석탄을 연소시켜 생성되는 부산물로서의 바닥재(CBA)를 혼합할 수 있다.
- [19] 상기 사용후 공정수와 상기 액상 중화제를 혼합하여 실시하는 중화 단계는, 폐기할 오염물질을 침전시키는 침전 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [20] 이상과 같이 본 발명에 의하면, 산세척에 의한 정화 과정을 거치면서 산성을 나타내는 정화 준설토를 중화시킴으로써, 정화 처리된 준설토를 유효자원으로 재활용할 수 있도록 하는 중화방법이 제공될 수 있다.
- [21] 또한, 본 발명의 중화방법에 의하면, 화력발전소 등에서 산업부산물로서 얻어지는 비산재 등을 중화제로서 활용함에 따라, 기존의 중화약품을 산업부산물로 대체함으로써 산세척된 준설토의 중화 과정에 소요되는 비용을 절감할 수 있게 된다.
- [22] 또한, 본 발명의 중화방법에 의하면, 비산재를 청정공정수와 혼합한 후 액체와 고체를 분리하여 액상 중화제와 고상 중화제를 제조할 수 있으며, 그에 따라 중화시키고자 하는 대상물, 즉, 토양 및 공정수에 맞춰 액상 중화제와 고상 중화제를 적절하게 사용함에 따라, 산세척된 준설토의 친환경 중화를 효율적으로 실시할 수 있을 뿐만 아니라 산세척 폐액 내 중금속의 침전제거도 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 산세척된 준설토 중화방법을 설명하기 위한 개략 구성도이다.
- [24] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 준설토 중화에 사용되는 고상 중화제 및 액상 중화제를 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 본 발명의 일 실시예에 따른 산세척된 준설토 중화방법은, 다양한 중금속에 의해 고농도로 오염된 토양을 정화시키는 준설토 정화과정 중에서, 예를 들어 황산 등의 강산을 이용하여 세척된 토양을 중화시키기 위해 이용될 수 있다.
- [26] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 산세척된 준설토 중화방법을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [27] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 산세척된 준설토 중화방법은, 다양한 중금속에 의해 고농도로 오염된 오염 준설토(1)를, 예를 들어 황산 등의 강산으로 제조된 산세척액(2)으로 세척하는 정화 단계(S10)를 거쳐 산세척된 결과물, 즉, 정화 준설토(3) 및 사용후 공정수(4)를 중화시키기 위해

이용될 수 있다.

- [28] 고농도로 오염된 오염 준설토(1)는 산세척(산용출) 등을 통해 정화 기준을 만족하도록 세척된다. 그러나 정화 준설토(3)를 재활용하기 위해서는 강한 산성을 나타내는 정화 준설토를 중화시킬 필요가 있다. 중화 과정을 거친 준설토는 필요에 따라 강도를 향상시키는 과정을 거칠 수 있다. 한편, 오염 준설토(1)의 정화 단계(S10)에서 사용된 사용후 공정수(4)도 강한 산성을 나타내므로, 이를 재활용하기 위해서 사용후 공정수를 중화 처리할 필요가 있다.
- [29] 본 실시예에 따르면, 오염 준설토(1)를 정화시키는 과정에서 산세척된 정화 준설토(함수율 약 75%)(3)를 중화시키기 위해서, 화력 발전소 등에서 석탄을 연소시킨 후 생성되는 부산물인 비산재(Coal Fly Ash; CFA)를 중화제로서 사용한다. 그에 따라 중화제에 소요되는 비용을 절감할 수 있게 된다. 더욱 상세하게는 정화 준설토(3)의 중화에는 고체 상태의 중화제, 예컨대 고상 CFA(11)가 사용될 수 있다.
- [30] 또한, 본 실시예에 따르면, 전술한 정화 준설토(3)뿐만 아니라, 산세척 과정에서 사용된 사용후 공정수(4)를 중화시킬 수 있다. 사용후 공정수(4)의 중화에는 액체 상태의 중화제, 예컨대 액상 CFA(12)가 사용될 수 있다.
- [31] 중화 대상물과 중화제의 상을 일치시키면, 중화에 소요되는 반응시간을 단축시킬 수 있고, 전체 처리시간을 단축시킬 수 있게 된다. 즉, 중화 대상물과 중화제 중 어느 하나라도 고상 물질인 경우에는, 모두 액상 물질인 경우에 비해 반응시간이 길게 소요되기 때문에, 가능한 한 반응하는 물질들의 상을 일치시키는 것이 중화에 소요되는 반응시간을 단축시킬 수 있다. 또한, 고상 물질과 액상 물질을 혼합하여 반응시킬 경우에는, 반응공정이 완료된 후 상 분리를 위한 고액분리 공정이 추가되어야 하므로, 반응하는 물질들의 상을 일치시키는 것이 전체 처리시간의 절감에 유리하다.
- [32] 발전소 등에서 생성된 부산물인 비산재는 고체 상태이므로, 이 비산재는 고체 상태의 중화제, 즉 고상 CFA(11)로서 사용될 수 있다.
- [33] 또한, 도 2에 도시된 바와 같이, 고상 CFA(11)를 청정 공정수(예컨대, 증류수)(14)와 혼합한 후, 다시 고체와 액체를 분리함으로써 액상 CFA(12)를 제조할 수 있다. 이때, 혼합되는 고상 CFA와 청정 공정수의 비율은 중화대상 준설토의 pH에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 중화대상 토양의 pH가 약 2.8 일 경우, 혼합되는 고상 CFA(11)와 청정 공정수(14)의 비는 중량비로 대략 1 : 90 내지 1 : 120 일 수 있다. 또는, 고상 CFA(11)와 청정 공정수(14)의 비는 중량비로 대략 1 : 100 정도로 정해질 수 있다.
- [34] 고상 CFA(11)와 청정 공정수(14)를 혼합하여 만들어진 용액을 고액분리하면, 고상 CFA와 액상 CFA(즉, CFA 수용액)(12)가 얻어지며, 분리된 고상 CFA는 재사용될 수 있다. 고액분리된 고상 CFA와 액상 CFA는 각각 알칼리도를 절반씩 나눠가질 수 있다. 예를 들어, 고상 CFA의 알칼리도는 약 50% (2,417 mg/L CaCO_3)이고, 액상 CFA의 알칼리도는 약 50% (2,774 mg/L CaCO_3)이다. 고액분리된

고상 CFA와 액상 CFA의 비는 중량비로 대략 1 : 90 내지 1 : 120 일 수 있다. 또는, 대략 1 : 100 정도일 수 있다.

- [35] 다시 도 1을 참조하면, 정화 준설토(3)와 고상 CFA(11)를 혼합하여 실시하는 중화 단계(S20)에서의 반응시간은 대략 0.5 내지 1 시간 정도일 수 있으며, 예를 들어, 중화대상 토양의 pH가 약 2.8 일 경우, 중화제 즉 고상 CFA의 주입량은 준설토의 중량대비 대략 2 내지 6%, 바람직하게는 2 내지 3%일 수 있다. 반응시간이 0.5 시간보다 짧으면 중화반응이 완료되지 않아 지속적인 pH 상승이 나타날 수 있다는 점에서 바람직하지 않고, 반응시간이 1 시간보다 길면 중화반응은 완료되나 처리시간이 길어져 공정의 경제성이 낮아질 수 있다는 점에서 바람직하지 않다. 고상 CFA의 주입량이 준설토의 중량대비 2%보다 적으면 준설토의 중화가 충분히 이루어지지 않을 우려가 있어 바람직하지 않고, 6%보다 많으면 중화제가 지나치게 소모되고 중화된 준설토가 알칼리성이 될 수 있어 바람직하지 않다. 위 수치는 중화대상 준설토의 pH가 약 2.8 일 경우를 가정한 것이고, 중화대상 준설토의 pH가 변동함에 따라 위 수치도 변동될 수 있다.
- [36] 중화 단계(S20)를 거쳐 중화된 준설토는 그대로 재활용될 수도 있고, 강도 향상 단계(S30)를 거쳐 강도를 증대시킨 후 재활용될 수도 있다. 강도 향상 단계(S30)에서는, 준설토의 강도 향상을 위해서, 화력 발전소 등에서 석탄을 연소시킨 후 생성되는 부산물인 바닥재(Coal Bottom Ash; CBA)(13)를 준설토에 혼합할 수 있다. CBA(13)가 혼합된 준설토는 토양 강도가 증가되어, 예를 들어 항만 혹은 해안지역의 매립토양 등과 같은 더욱 다양한 용도로 재활용될 수 있다.
- [37] 또한, 사용후 공정수(4)는 액상 CFA(12)와 혼합되어 중화 및 침전 단계(S40)를 거쳐 처리될 수 있다. 사용후 공정수(4)와 액상 CFA(12)를 혼합하여 실시하는 중화 및 침전 단계(S40)에서의 반응시간은 대략 5 내지 10분 정도일 수 있으며, 중화제 즉 액상 CFA의 주입량은 사용후 공정수의 체적대비 90 내지 150%일 수 있다. 반응시간이 5 분 보다 짧으면 중화반응이 완료되지 않아 지속적인 pH 저하가 나타날 수 있다는 점에서 바람직하지 않고, 반응시간이 10 분 보다 길면 중화반응은 완료되나 처리시간이 길어져 공정의 경제성이 낮아질 수 있다는 점에서 바람직하지 않다. 액상 CFA의 주입량이 사용후 공정수의 체적대비 90%보다 적으면 중화가 충분히 이루어지지 않을 우려가 있어 바람직하지 않고, 150%보다 많으면 중화제가 지나치게 소모되고 중화된 공정수가 알칼리성이 될 수 있어 바람직하지 않다.
- [38] 중화 및 침전 단계(S40)를 거쳐 중화된 공정수는 재활용될 수 있으며, 침전되어 분리된 침전물은 재처리되거나 폐기될 수 있다. 폐기되는 양은, 준설토가 아닌 토양에서 제거된 중금속이 침전물 형태로 변형된 것이기 때문에, 전체 처리토양 대비 극미량(약 0.01% 이하)이다.
- [39] 표 1에는, 산세척 처리되기 전의 오염 준설토(1), 산세척 후의 정화 준설토(3),

그리고 중화 단계에서 사용되는 고상 중화제로서의 산업부산물, 즉 고상 CFA(11) 및 CBA의 특성을 나타내었다.

[40] [표1]

시료		pH	Cu	Zn	Cr	Ni	Cd	Pb	As
			(mg/kg)						
오염기준			190	2,000	380	210	14.0	580	85
정화기준			190	720	180	100	4.3	530	76
오염 준설토	시료1	8.50	1,978	2,636	192	110	9.0	244	91
	시료2	8.53	1,583	2,070	208	112	6.0	187	45
	시료3	8.19	1,637	2,108	185	115	7.0	258	52
	시료4	8.29	1,659	2,167	218	130	7.0	318	52
	평균		1,714	2,245	201	117	7.3	252	60
정화 준설토	시료1_1	2.87	139	170	50	19	2	76	40
	시료1_2		176	259	47	25	2	41	35
	시료2_1	2.76	69	89	31	15	1	28	20
	시료2_2		83	124	34	17	1	13	22
	시료3_1	2.81	96	131	36	16	1	23	25
	시료3_2		87	103	31	15	1	30	30
	시료4_1	2.86	147	242	52	24	1	24	31
	시료4_2		109	121	38	19	2	96	31
	평균	2.83	113	155	40	19	1	41	29
	산업 부산물	CFA #1	12.36	116	128	35.2	66.5	5.5	17.2
CFA #2		12.37	112	120	36.1	69.7	5.9	15.7	21.4
CBA #1		11.08	35	68	7.7	15.4	0.5	<0.75	<1.2

[41] 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 오염 준설토에 산세척 공법을 적용하였을 경우, 세척된 정화 준설토는 정화기준을 모두 만족시켰다. 본 실시예에 따르면, 정화기준을 만족시킨 정화 준설토를 중화시키기 위해, 알칼리성을 띠는 산업부산물(고상 중화제)을 이용하였다. 산업부산물의 경우에는 각 물질별 농도가 정화기준 이하이기 때문에 정화 준설토를 오염시킬 우려는 없다. 정화기준으로는 국제적으로 널리 통용되는 네덜란드 기준(Dutch Standard)을 사용하였다.

[42] 표 2에는, 표 1에 기재된 산업부산물을 이용하여 정화 준설토를 중화시킨 결과를 나타내었다.

[43]

[표2]

산세척 준설토(슬러지) 대비 CFA추가투입량(%)	pH	
	CFA	CBA
0	2.83	
0.5	3.39	3.13
1	4.5	3.45
2	5.95	3.74
3	6.59	3.91
5	7.38	4.15
6	7.56	4.24
10	8.65	4.65
15	9.38	5.14
20	10.18	5.57
30	10.98	6.01

[44] 표 2를 참조하면, 산업부산물의 종류에 따라 중화능이 상이하며, 고상 CFA의 중화능이 고상 CBA의 중화능보다 우수함을 알 수 있었다. 또한, 산세척된 정화 준설토(슬러지)의 중량대비 약 2 내지 3%의 고상 CFA를 투입하였을 때, 중화된 준설토는 중성의 pH를 나타내었다.

[45] 표 3에는, 산세척에 사용된 사용후 공정수(4), 그리고 중화 및 침전 단계에서 사용되는 액상 중화제로서의 산업부산물, 즉 액상 CFA(12) 및 CBA의 특성을 나타내었다.

[표3]

시료	pH	Cu	Zn	Cr	Ni	Cd	Pb	As
		(mg/kg)						
사용후 공정수	2.83	74.05	84.75	4.93	4.935	0.255	4.36	0.86
CFA 용액	12.36	0.002	0.013	0.05	-	0.001	-	0.032
CBA 용액	11.08	0.002	0.006	0.008	-	-	-	0.012

[47] 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 산세척된 준설토로부터 분리된 사용후 공정수의 pH는 대략 2.83이며, 본 실시예에 따르면, 사용후 공정수를 중화시키기 위해, 중화능이 더욱 뛰어난 액상 CFA(즉, CFA 용액)를 이용하였다. 고상 중화제의 경우와 마찬가지로, 액상 중화제의 경우에도 각 물질별 농도가 정화기준 이하이기 때문에 사용후 공정수를 오염시킬 우려는 없다.

[48] 표 4에는, 표 3에 기재된 산업부산물(CFA 용액)을 이용하여 사용후 공정수를 중화시킨 결과를 나타내었다.

[49] [표4]

CFA 용액 추가 투입량 (mL)	공정수 (mL)	pH	Cu	Zn	Cr	Ni	Cd	Pb	As
0	50	2.83	74.05	84.75	4.935	4.93	0.255	4.36	0.86
11		3	12.28	13.62	0.62	0.8	0.03	0.63	0.04
28		4	9.38	11.07	0.08	0.64	0.02	0.28	0.02
45		5.5	3.97	9.52	0.041	0.55	0.02	-	0.01
60		6.2	0.07	0.58	0.02	0.25	0	-	0.01
68		7.6	0.06	0.03	0.03	0.02	-	-	0.01
75		8.5	0.06	0.01	0.04	0.01	-	-	0.01
85		10	0.06	0.01	0.04	0	-	-	0.01

[50] 표 4를 참조하면, CFA 용액(액상 CFA)을 이용하여 사용후 공정수를 중화시키는 동시에, 사용후 공정수 내의 중금속 오염물질을 침전시켜 오염물질의 농도를 감소시킴을 알 수 있었다.

[51] 본 발명은 상기에서 기재된 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형할 수 있음은 이 기술의 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다. 따라서, 그러한 수정예 또는 변형예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다고 하여야 할 것이다.