



폐수 및 배기가스용 정화제 조성물 및 그의 제조방법

공고일자 : 1997. 7. 9 / 공고번호 : 97-11321 / 출원일자 : 1994. 6. 2 / 출원번호 : 94-12455

자료제공 : 영인합동특허법률사무소(구) 김영길특허 | 토탈특허정보(주) 대표변리사 · 이화의
TEL : 02)553-1986/7, FAX : 02)556-2620, E-Mail : 천리안, 하이텔, 유니텔, 나우누리 - younglaw
상담 및 출원 : GO TPI(하이텔, 나우누리, 농수산정보)

상세한 설명

본 발명은 중금속, 각종 유기물 등이 다량 함유된 폐수 또는 질소 산화물, 탄화수소물 등 유독 기체가 다량 함유된 배기가스를 정화할 수 있는 정화제 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

산업이 발달함에 따라 산업폐수, 공기오염이 심각해지고 있으며, 이에 따라 각종 방법을 통하여 오염물질을 제거하는 방법이 동원되고 있다. 예를 들어 일본공개 특허 평2-284700호의 경우에는 2가 또는 3가의 철염, 3가의 금속염 및 알카리토금속류염을 주성분으로하여 이 무기염을 용매수에 용해하여 얻는 오니물질 정화분리처리제, 이것에 오산화이온을 가하여 얻는 오니 물질의 정화분리처리제, 또한 상기 오니물질의 정화분리처리제를 오니 물질에 가하고 다음에 고분자응집제를 첨가하여 오니물질을 소수화 분리하는 오니물질 정화처리방법을 제공하고 있다. 그러나 각종 금속염과 응집제의 제조가 어렵고 고가이기에 다량 발생하는 공해물질을 적절히 처리할 수 없는 단점이 있다. 그 외에 생석회, 시멘트, 염화나트륨 등의 중금속이온 제거제가 개시되어 있으나(일본특허공개 평2-227196호) 역시 중금속흡착에 그칠 뿐 배기가스와 같은 기상공해물질을 동시에 처리하는 데는 한계가 있다.

다른 예로서 다공질 활성탄의 미소공이 흡착능을 계속 유지하여 폐수 처리기능을 향상시킨 방법(일본특허공개 평2-90998호)도 개시되어 있으나, 활성탄의 생산성과 경제성이 문제가 있고, 특히 배기가스 처리에는 거의 사용할 수 없다는 단점을

가지고 있다.

본 발명자들은 이같은 단점들을 극복하기 위하여 많은 연구와 노력을 한 결과, 폐수와 배기가스의 특성에 맞도록 조성한 폐수 및 배기가스용 정화제 조성물 및 그 제조방법을 개발하게 되었다.

본 발명은 목적은 폐수 및 배기가스용 정화제 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 폐수 및 배기가스용 정화제 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 폐수 및 배기가스용 정화제 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 폐수 및 배기가스용 정화제 조성물은 CaO 10~23중량부, $\alpha\text{CaO} \cdot \beta\text{SiO}_2 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 17~21중량부(α, β, γ 는 임의의 정수), $\alpha\text{CaO} \cdot \beta\text{SiO}_2$ 19~23중량부, Al_2O_3 2~6중량부, Fe_2O_3 중량부, MgO 4~5중량부, K_2O 2.5~16중량부, Na_2O 0.14~3중량부, MnO 2~3중량부, SO_3 5~16중량부를 함유한다.

입자의 평균크기는 74~300가 바람직하며, 또한 개별입자의 크기는 0.2~500 μm 가 바람직하는데, 0.2 μm 미만일 경우는 일상조건에 방치될 때 입자들이 수분을 흡수하여 뭉침현상이 발생되기 쉬우며, 500 μm 초과일 경우는 반응성이 떨어지고 폐수와와의 반응이 끝난 후에 그대로 침전물로 남아 침전물이 증가되는 한편 방류수와 완전히 분리되지 않을 때에는 방류수를 알카리화 시키는 요인이 될 수 있다.

본 발명의 정화제 조성물은 석회석 85~91중량



부, 고령토 1.5~12중량부, 규석 1.56~4.5중량부, 철광석 0.37~3중량부를 혼합하고, 다단식 소성로에서 1,000~1,500°C로 10~15분간 소성하고, 소성된 중간원료를 분쇄하여 제조된다.

또한 상기 소성된 중간원료의 대체품으로 시멘트 제조용 클링커나 연소된 갈탄의 재가 사용될 수 있다.

상기 소성된 중간원료는 분쇄공정을 거치기 전에 2.5~15중량부의 MnO₂, 1~5중량부의 Al₂(SO₄)₃ 및 1~5중량부의 Ca(OCl)₂에서 선택된 약품을 더 포함할 수 있다.

이와 같이 본 발명의 정화제 조성물의 제조방법은 제1공정인 원료배합공정, 제2공정인 소성공정, 제3공정인 약품처리공정, 제4공정인 분쇄공정으로 크게 나눌 수 있으며, 각 공정을 자세히 설명하면 다음과 같다.

제1공정(원료배합공정)

본 발명의 원료인 석회석 85~91중량부, 고령토 1.5~12중량부, 규석 1.56~4.5중량부, 철광석 0.37~3중량부를 혼합하는 공정으로서, 원료 혼합 비율은 본 정화제의 적용 영역 및 목적에 따라 달라진다. 즉 폐수 중 양이온 금속을 수산화물로 반응시켜 침전시키거나 알칼리 시약으로 사용할 목적을 위해서는 독립 및 결합상태의 CaO의 함량을 높일 필요가 있다.

또한 Si/Al의 비가 작을 때는 극성분자의 흡착이 작아지고, 클때는 비극성 탄화수소의 흡착이 강해진다. 그러므로 Si의 함량이 많아지면 입자 표면이 진수성에서 소수성으로 변하게 되기 때문에 제조 공정중에 용도에 맞게 Si/Al의 비를 조절하는 것이 바람직하다.

그리고 황산화물, 질소산화물, 먼지, 악취 등을 포함한 폐수 및 배기가스를 정화시키기 위해서는 mg, K, Fe, Na 등의 함유비를 높일 필요가 있다.

혼합된 원료는 원료분쇄기에서 10~20 매쉬로 조분쇄한 후 다음의 소성공정으로 보내진다.

제2공정(소성공정)

원료 혼합물을 탈수 소성시키면 철광석 중 FeO

는 산화되며, 칼슘 탄산화물은 칼슘산화물 형태로 분해되고, CaO는 부분적으로 활성이 강한 수경 클링커 광물로 결합되고 유리상 물질의 부분이 되기도 하며, 일부는 비결합 상태로 남을 수 있도록 1,000°C~1,500°C까지 소성시킨다.

이때 가열되어 합성된 인조 광물군의 구성분자는 이온조정 메카니즘에 따라 인조광물입자의 표면 산소결합 상태의 변화에 의해서 인조 광물입자의 표면에 활성중심(Active center)으로 작용하는 루이스산 중심(Lewis acid center)의 수가 증가하게 된다.

이러한 산소부족상태에서는 인조 광물 입자의 활성이 증가되며, 양전하가 미세입자의 표면에 농축된다. 불안정 구조를 가진 분자들을 포함하는 이들 미세입자의 표면은 특정한 물리 화학적 조건에서 다른 금속원자(이온)들과의 반응 결합을 촉진하는 촉매 역할을 한다. 이들 활성중심은 미세입자들로 하여금 오염된 폐수와 혼합될 물에 용해된 이온들과 높은 선택반응을 하도록 하며 유기물을 흡착하는 능력을 갖게 한다.

한편 시멘트 제조용 클링커나 연소된 갈탄의 재가 원료 배합공정 및 소성공정을 거친 중간 원료의 대체품으로 사용될 수 있다. 다만 이때는 클링커가 1,400~1,450°C까지 소성됨으로써 독립 CaO의 함량이 최소화되고 2CaO · SiO₂, 3CaO · Al₂O₃, 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ 등의 결합 CaO가 결정화 되고, 저온에서 연소된 갈탄의 재는 탈탄산, FeO의 산화과정이 종료되지 않을 수 있다는 점을 감안 해야 한다.

제3공정(약품처리공정)

MnO₂는 폐수를 산화시킬 필요가 있을 때 정화제에 대하여 2.5~15중량부의 비율로 추가하며, 중금속 제거에 목적이 있을 때에는 추가할 필요가 없다. Al₂(SO₄)₃는 정화제에 대하여 1~5중량부의 비율로 추가하고, Ca(OCl)₂는 염색폐수의 색도제거를 위해 정화제에 대하여 1~5중량부의 비율로 추가한다. 또한 소포제, 환원제, 촉매제 등 기타의 약품을 폐수의 특성에 맞게 선택적으로 추가할 수



있다.

제4공정(분쇄공정)

약품의 혼합공정을 거친 원료의 혼합 소성물을 적용 분야에 따라 평균입자의 크기가 달라야 하는데 입자의 평균크기는 74~300 μm 로 한다. 유기물 흡착이 주목적일 때는 평균입자 크기는 150~300 μm 로 크게 하여 흡착성을 강하게 한다. 또한 중금속 제거에 주목적이 있을 때에는 흡착능력보다는 알카리 금속산화물들의 용해반응에 의존하게 되므로 평균입자 크기는 50~150 μm 로 작게 하는 것이 좋다.

또한 개별입자의 크기는 0.2~500 μm 가 바람직 한데, 0.2 μm 미만일 경우는 일상조건에 방치될 때 입자들이 수분을 흡수하여 뭉침현상이 발생되기 쉬우며, 500 μm 초과일 경우는 반응성이 떨어지고 폐수와의 반응이 끝난 후에 그대로 침전물로 남아 침전물이 증가되는 한편 방류수와 완전히 분리되지 않을 때에는 방류수를 알카리화시키는 요인이 될 수 있다. 그리고 Micro-Macro 입자는 전체 제품에 고르게 분포 되어야 한다. 즉 평균직경 0.1~10 μm 의 입자가 6.43중량부, 평균직경 11~40 μm 의 입자가 8.31 중량부, 평균 직경 40~100 μm 의 입자가 50.5 중량부, 평균직경 101~300 μm 의 입자가 29.35, 평균직경 301~500 μm 의 입자가 5.56 중량부인 것이 바람직하다.

분쇄가 끝난 입자는 함수율 및 알카리성 정도를 조절하게 되는데, 전체로서 습도는 0.01~2%, pH는 11.5~12.5로 조절하는 것이 바람직하다.

상기와 같이 분말로 제조된 본 정화제는 폐수정화에 사용될 때 용해 과정을 용이하게 하고 분말 상태로 투입시 발생하는 분진을 예방할 수 있도록 물과 중량비 1:1의 비율로 강하게 완전 혼합하여 현탁액(Suspension)상태로 만들어서 사용한다.

상기 공정을 통하여 제조된 본 발명의 정화제는 $\text{CaO} + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + (\alpha\text{CaO} \cdot \beta\text{SiO}_2 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{PO}_4 + \text{SO}_3$ 의 일반식을 갖게 된다.

이상과 같이 제조된 본 발명의 정화제는 폐수

및 배기가스의 정화에 이용될 수 있으며, 정화방법은 다음과 같다.

먼저 본 발명의 정화제를 사용한 폐수 정화방법은 pH조절, 정화제의 투입, 혼합, 침전과정을 거치게 된다. 본 발명의 정화제는 폐수의 pH가 산성 영역에서 활성이 좋으므로 정화제를 투입하기 전에 폐수를 산성화시키는 것이 바람직하다. 다만 인분, 축산, 염색폐수 등의 정화에서와 같이 유기물 흡착 및 부유물 제거를 주목적으로 사용할 경우에는 pH 조절 과정은 생략될 수 있다.

본 정화제를 분말상태로 투입시 저장하는 호퍼로부터 단위 시간당 일정량을 이동시키는 솔리드스크류 피딩(Solid Screw Feeding)장치에 의해 폐수가 유입되는 통로에 계산된 투입량을 투입하고, 정화제와 폐수가 최소 15~30분간 공지 주입과 기계적 교반이 동시에 이루어지도록 혼합하여 pH가 9~10에 도달하도록 한다.

투입량은 폐수의 오염도에 따라 다르지만 본 정화제와 대부분의 폐수에 대하여 0.5~4g/l 이다. 현탁액 상태로 투입시에는 본 정화제와 폐수사이의 반응시간은 7~10분으로 하며, 투입량은 일반적으로 1~8ml/l 로 한다. 적정 투입량 산출은 혼합된 폐수의 pH를 기준으로 역산방식으로 산출한다. 혼합반응이 끝난 폐수가 침전조로 흘러가는 통로에 정량의 응결제를 투입하고 3~5분간 완속 교반을 병행한다. 침전조에서는 최소 30분~1시간동안 비중차분리법에 의해 물과 침전물의 분리가 이루어지도록 안정화 시킨다.

다음으로 본 발명의 정화제를 사용한 배기가스 정화방법은 물과 본 정화제를 50:1의 중량비로 강하게 혼합하여 현탁액 상태로 만들어 사용한다. 최초 pH는 12.5를 유지하며 30내지 40시간이 지나면 pH는 약 9가 되는데 이때 현탁액을 교체한다.

만들어진 현탁액이 이젝터(Ejector)로부터 가스 세정기내로 살포되고, 가스 파이프로부터 유입되는 정화대상 가스와 접촉 반응하며 질소산화물 정화인 경우는 KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등, 황산화물 정화인 경우는 Na_2SO_3 , NaHSO_4 , NaSO_3 , Na_2SO_4 , CaSO_3 , CaSO_4 등, CO_2 정화인

경우는 CaCO_3 , Na_2CO_3 , MgCO_3 등과 같은 물질들이 형성된다.

위에 제시한 물질들이 세정기 내에서 순환되는 과정에서 침전물을 형성한다. 또한 동시에 본 발명품의 흡착작용에 의해 먼지와 악취도 함께 제거된다.

본 정화제의 의한 현탁액과 접촉반응한 정화 대상 가스는 습기로 포화상태가 되고, 세정기 내에 설치되어 있는 그물망과 충돌하게 된다. 현탁액은 원위치되고, 침전이 되지 않는 1차 생성물은 다시 순환되면서 최종의 침전물을 형성한다. 이때 독가스, 먼지, 악취 등이 정화된 가스는 출구를 통하여 밖으로 배출된다.

본 정화제에 의한 폐수나 배기가스의 정화과정이 끝난 후에 발생된 침전물에는 금속 수산화물이 포함되며, Ca혼합물[$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , CaSO_3 등], 황화합물[FeS , MnS , NiS 등], 탄산화물[CaCO_3 , Na_2CO_3 , MgCO_3 등], 질산화물[금속질산화물, 금속아질산화물 등]등과 부유물, 난분해성 지방, 오일 성분 등을 포함, 흡착한 본 정화제의 구성분자[CaCO_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3]등으로 구성된다. 이 침전물들은 높은 분산도와 가소성(유동성), 침전성 등을 타나내는데, 그 이유는 CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 등의 물질들이 콜로이드 화합물 들을 흡착한 후에 분자 표면에 발생하는 수산기 커버링(Covering)이 침전물 사이에 서로 점착하는 것을 방지하기 때문이다.

본 발명의 정화제 조성물은 폐수뿐만 아니라 배기가스의 정화에도 이용될 수 있으며, 각종 공해물질에 있어서 매우 높은 정화율을 갖고 있다. 또한 제조방법에 있어서 종래와 달리 경제성이 높아서 다량의 공해물질을 처리할 수 있다.

이하 본 발명은 실시예의 의해 좀 더 상세히 설명하나, 본 발명이 이에 한정되는 것이 아니라.

실시예 1

pH가 10.5이고 부유물이 2,780mg/l 인 1l의 육가공 산업폐수에 본 정화제를 1.0~2.0g 투입한 후 35분간 공기를 혼입하면서 교반 혼합한 후 응결제로서 10% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 수용액 4mg/l를 투입하고

3~5분간 완속 교반을 행하여 침전조에서 30분간 비중차분리법에 의해 침전시켰을 때, pH는 7.2였고 부유물은 180mg/l, 정화율은 93.5%였다.

실시예 2

시험예 1에서와 동일한 육가공 산업폐수를 동일한 방법으로 정화시킨 후 침전조에서 60분간 비중차분리법에 의해 분리시켰을 때, pH는 7.3이었고, 부유물은 160mg/l, 정화율은 94.3%였다.

실시예 3

1차 처리(CN-의 정화)

pH가 12이고 CN-이 1,000mg/l, Curk 8mg/l, Zn이 1,000mg/l, Ca이 0.44mg/l 인 1l의 도금폐수에 CaOCl_2 3g을 투입, 10분간 혼합 교반후 황산으로 pH 3~4까지 산화시키고 본 정화제를 1g투입, 15분간 혼합 교반시킨 후 10% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 수용액 4ml를 투입하고 3~5분간 완속교반을 행하여 침전조에서 30분간 비중차 분리법에 의해 침전시켰을 때, pH가 6.7이고 Cu가 728mg/l, Zn이 250mg/l, Ca이 1.15mg/l, CN-이 완전히 제거된 1차 폐수가 되었다. 이때 CN-의 정화율은 100%였다.

2차 처리(본 정화제에 의한 최종처리)

pH가 1이고 Cu가 40mg/l, Zn이 288mg/l, Ca이 2mg/l 인 폐수를 시험예 3에서 1차 처리된 폐수 500ml와 혼합한 pH 3인 1,800ml의 폐수에 본 정화제를 2.0~4.0g을 투입하고 pH 9.5에 도달할 때까지 30분간 공기 혼입하면서 혼합교반한 후, 응결제로서 10% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 5ml투입하고 pH가 7.0에 도달할 때까지 10초간 완속 교반을 하여, 침전조에서 20분간 비중차 분리법에 의해 침전시켰을 때, pH가 8이고 Cu가 0.093mg/l, Zn이 0.04mg/l 인 2차 처리수가 되었다. 이때 CN- 및 Ca의 정화율은 100%, Cu의 정화율은 99.93%, Zn의 정화율은 99.8%였다.

실시예 4

pH가 1~2이고 COD가 1,200mg/l, Cr^{+6} 이 1mg/l, N-H(fats)가 30mg/l, 색도가 짙은 회색, 투명도가 0.5cm, 부유물이 350mg/l로 강렬한 냄새가 나는 1



1의 모피산업폐수에 Na_2SO_3 1g을 투입하고 5분간 공기주입한 후 본 정화제를 1.0~3.0g 투입하고 pH가 10에 도달할 때까지 15분간 공기주입한 후 응결제로서 10% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 4ml를 투입하고 3~4분간 완속 교반을 행한 후, 침전조에서 30분간 비중차분리법에 의해 침전시켰을 때 pH가 7.5이고 COD가 150mg/l, Cr+6이 완전히 제거되었으며, N-H(fast)가 0.5mg/l, 색도는 옅은 그린, 투명도가 25cm, 부유물이 10mg/l로 냄새 식별이 불가능한 정화수가 되었다. 이때 정화율은 COD가 87.5%, Cr+6이 100%, N-H(fats)가 98.4%였다.

실시에 5

pH가 6.5~8.5dirh BODrk 5,200mg/l, 색도가 짙은 갈색, 투명도가 0.5cm, 부유물이 5,500mg/l로 강렬한 냄새가 나는 1l의 위생처리장의 인분 폐수 본 정화제를 1.0~3.0g 투입하고 pH가 10에 도달할 때까지 15분간 공기주입한 후 응결제로서 10% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 4ml를 투입하고 3~4분간 완속 교반을 행한후, 침전조에서 30분간 비중차분리법에 의해 침전시켰을 때 pH가 7.5이고 BOD가 450mg/l, 색도는 옅은 shifkcd, 투명도가 70cm, 부유물이 400mg/l인 정화수가 되었다. 이때 정화율은 BOD가 91.3%, 부유물은 92.7%였다.

실시에 6

유황온천의 배기가스중 H_2S 의 농도가 평균 15~50mg/m³인 가스를 대상으로 하였을 때, 본 정화제를 물과의 중량비 50:1의 비율로 강하게 혼합한 후, 현탁액 상태로 가스세정기(작업 능력은 이젝터에서 분출되는 압력이 7기압일 때 466m³/hr이고 8기압일 때 344m³/hr)을 5시간씩 8기압으로 가동시키면서 출구의 H_2S 농도를 5회에 걸쳐 측정하였을 때, 세정기 입구에서 H_2S 의 농도가 17~44mg/m³이었고, 출구에서는 0.01~0.122mg/m³이었다.

실시에 7

석회석 87g, 고령토 5g, 규석 2g, 철광석 2g을 혼합하고, 다단식 소성로에서 1,400°C로 12분간 소성하고, 소성된 중간 원료를 분쇄하여 제조하였다.

특허청구의 범위

1. CaO 18~23중량부, $\alpha\text{CaO} \cdot \beta\text{SiO}_2 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 17~21중량부(α, β, γ 는 임의의 정수), $\alpha\text{CaO} \cdot \beta\text{SiO}_2$ 19~23중량부, Al_2O_3 2~6중량부, Fe_2O_3 2~5중량부, MgO 4~5중량부, K_2O 2.5~16중량부, Na_2O 0.14~3중량부, MnO 2~3중량부, SO_3 5~16중량부를 함유하는 것을 특징으로 하는 폐수 및 배기가스용 정화제 조성물.
2. 제1항에 있어서, 평균입자의 크기가 74~300 μm , 개별입자의 크기가 0.2~500 μm , 전체입자의 고르기가 0.1~10 μm 임을 특징으로 하는 폐수 및 배기가스용 정화제 조성물.
3. 석회석 85~91중량부, 고령토 1.5~12중량부, 규석 1.56~4.5중량부, 철광석 0.37~3중량부를 혼합하고, 다단식 소성로에서 1,000~1,500°C로 10~15분간 소성하고, 소성된 중간 원료를 분쇄하는 공정을 포함하는 제1항의 폐수 및 배기가스용 정화제의 제조방법.
4. 제3항에 있어서, 소성된 중간원료에 2.5~15중량부의 MnO_2 , 1~5중량부의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 및 1~5중량부의 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 에서 선택된 약품을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 폐수 및 배기가스용 정화제의 제조방법.
5. 시멘트 제조용 클링커나 연소된 갈탄의 재를 분쇄하는 것을 특징으로 하는 제1항의 폐수 및 배기가스용 정화제의 제조방법.
6. 제5항에 있어서, 시멘트 제조용 클링커나 연소된 갈탄의 재 100중량부에 대해 2.5~15중량부의 MnO_2 , 1~5중량부의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 및 1~5중량부의 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 에서 선택된 약품을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 폐수 및 배기가스용 정화제의 제조방법.