



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0085718
(43) 공개일자 2012년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/64 (2006.01) *B01D 53/70* (2006.01)
B01J 20/12 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7003413
(22) 출원일자(국제) 2010년07월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년02월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/060075
(87) 국제공개번호 WO 2011/006898
국제공개일자 2011년01월20일
(30) 우선권주장
2009/0427 2009년07월13일 벨기에(BE)
61/332,254 2010년05월07일 미국(US)

(71) 출원인
유니버시떼 드 리에즈
벨기에 베-4031 앙글뢰 아브뉘 프레-아일리 4 리
에즈 시엥스 빠르
에스.에이. 로이스트 레셰르세 옛 디벨로프먼트,
엔 아브레제 엘.알.디., 소시에테 아노님
벨기에, 오타그니스 루뱅 라 뇌브 1342, 28, 르
샤를 드브와
(72) 발명자
브라슈어 알라인
벨기에 베-4460 그라세-홀로뉴 뤼 헨리 두낭트 28
뻬라드 장-풀
벨기에 베-4032 리에즈 (쉐네) 뤼 드 가일라몽트
68
라우데뜨 알라인
벨기에 베-5000 나무르 보이떼 4 뤼 페오도르 바
롱 28

(74) 대리인
김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 연도 가스에서 다이옥신 및 중금속을 감소시키기 위한 고체 무기 조성물, 이의 제조방법 및
이의 용도

(57) 요 약

본 발명은 연도 가스에 존재하는 다이옥신과 퓨란, 및 중금속, 특히 수은을 감소시키기 위한 고체 무기 조성물, 이러한 조성물의 제조방법 및 이러한 고체 무기 조성물을 연도 가스와 접촉시켜, 연도 가스에 존재하는 다이옥신과 퓨란, 및 중금속, 특히 수은을 감소시키기 위한 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

다나 분류(Dana classification)에 따른 "팔리고스카이트-세피올라이트(palygorskite-sepiolite)" 족의 층상 실리케이트(phyllosilicates)로부터 선택된 무기 화합물, 바람직하게는 비작용화된 무기 화합물인 고체 흡착(sorption) 물질을 포함하는, 연도 가스(flue gas)에서 중금속 및 다이옥신을 감소시키기 위한 조성물로서, 상기 무기 화합물은 할로겐화염으로 도핑되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 무기 화합물은 다나 분류에 따른 세피올라이트의 아족의 층상 실리케이트의 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 할로겐화염은 바람직하게는 NaCl , NaBr , NaI , KCl , KBr , KI , CaCl_2 , CaBr_2 , CaI_2 , MgCl_2 , MgBr_2 , MgI_2 , NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 알칼리 할로겐화물, 알칼리 토류 할로겐화물 등인 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 할로겐화염은 조성물의 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 특히 1.5 내지 10 중량% 범위의 건중량으로 존재하는 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 할로겐화염으로 도핑된 무기 화합물은 70 내지 170 m^2/g , 바람직하게는 80 내지 140 m^2/g , 좀더 바람직하게는 90 내지 130 m^2/g 의 BET 비표면적을 가지는 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 할로겐화염으로 도핑된 무기 화합물은, BJH 법에 의해 측정되고 질소 탈착 등온선(nitrogen desorption isotherm)에 적용된, 0.15 내지 0.32 cm^3/g , 바람직하게는 0.20 내지 0.30 cm^3/g , 좀더 바람직하게는 0.22 내지 0.28 cm^3/g 의 공극 용적을 가지는 조성물.

청구항 7

- 다나 분류에 따른 "팔리고스카이트-세피올라이트" 족의 층상 실리케이트로부터 선택된 무기 화합물, 바람직하게는 비작용화된 무기 화합물인 고체 흡착 물질을 공급하는 단계,
 - 할로겐화염을 공급하는 단계, 및
 - 상기 무기 화합물과 상기 할로겐화염을 접촉시키면서 상기 할로겐화염으로 도핑된 무기 화합물을 형성하는 단계
- 를 포함하는, 중금속 및 다이옥신을 감소시키기 위한 조성물을 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 무기 화합물과 할로겐화염의 접촉은 교반하면서 이루어지는 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 공급된 무기 화합물은 0.1 내지 100 g/kg , 유리하게는 2 내지 90 g/kg 의 습도를 가지는 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접촉은 실온에서 수행되는 방법.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 할로겐화염은 수상(aqueous phase)에서 액체 형태인 방법.

청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 화합물과 할로겐화염의 접촉 단계는 임의적으로 교반하면서, 상기 무기 화합물상에 상기 할로겐화염을 분무하는 것인 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 무기 화합물과 할로겐화염의 접촉 단계는 임의적으로 교반하면서, 액상의 상기 할로겐화염에 상기 무기 화합물을 침지시키는(soaking) 것인 방법.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 액상의 상기 할로겐화염은 수용액이거나 비수용액이고, 상기 용액은 용액의 총 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%, 특히 5 내지 27 중량%, 바람직하게는 10 내지 27 중량%의 할로겐화염 함량을 가지는 방법.

청구항 15

제7항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 할로겐화염으로 도핑된 무기 화합물을, 바람직하게는 60 내지 200°C, 특히 75 내지 170°C의 온도에서, 건조하고/건조하거나 탈옹집(deagglomeration)하기 위한 하나 이상의 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 할로겐화염은 바람직하게는 NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, MgCl₂, MgBr₂, MgI₂, NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 알칼리 할로겐화물, 알칼리 토류 할로겐화물 등인 방법.

청구항 17

연도 가스에서, 바람직하게는 가스 상태의, 다이옥신 및 중금속, 구체적으로는 수은, 가장 구체적으로는 수은 Hg⁰을 감소시키기 위한 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 용도.

청구항 18

제17항에 있어서, 석회와 같은 염기성 시약과의 혼합물로서의 용도.

명세서**기술분야**

[0001]

본 발명은 다나 분류(Dana classification)에 따른 "팔리고스카이트-세피올라이트(palygorskite-sepiolite)" 족의 층상 실리케이트(phyllosilicates)로부터 선택된 무기 화합물, 바람직하게는 비작용화된 무기 화합물인 고체 흡수 물질을 포함하는, 연도 가스(flu gas)에서 중금속 및 다이옥신을 감소시키기 위한 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

중금속, 특히 수은뿐만 아니라 다이옥신과 퓨란은 연도 가스에서, 특히 가스 상태로 존재하는 독성 화합물이며, 이들의 배출은 일반적으로 엄격하게 규제되고 있다. 본 발명의 관점에서, 용어 "다이옥신(dioxin)"은 다이옥신뿐만 아니라 퓨란 및 가능하게는 기타 유사 화합물, 특히 다환식 방향족 탄화수소(PAH)와 같은 다이옥신 및 퓨란의 전구체를 포함하는 일반적인 의미로 사용될 것이다. 실제로, 표준 규범은 이러한 관점에서 일반적으로 다이옥신(75종) 전체 및 퓨란(135종) 전체를 가장 독성인 다이옥신 분자에 대해 상대적으로 단일 "독성 등가" 농도(TEQ)로 그룹핑하고 있다.

- [0003] 용어 "중금속"은 주로 5,000 kg/m³를 초과하는 밀도를 가진 금속, 특히 일반적으로 규제되는 가장 일반적인 중금속, 즉, 납, 크롬, 구리, 망간, 안티몬, 비소, 코발트, 니켈, 바나듐, 카드뮴, 탈륨 및 수은, 바람직하게는 납, 탈륨, 카드뮴 및 수은, 특히 수은을 의미한다. 이러한 금속은 원소 상태 또는 이온 형태로 존재할 수 있다.
- [0004] 연도 가스에 존재하는 다이옥신과 중금속의 감소는 일반적으로 해당 업계에서 탄소질 화합물, 예를 들면 활성탄, 갈탄 코크스 등에 의해 수행된다. 탄소질 화합물의 종류(들)의 선택은, 감소될 오염물에서 한편으로는 다이옥신의 비율 또는 다른 한편으로는 중금속의 비율과 이러한 종류의 오염물 각각에 대해 요구되는 규제에 따라 달라진다.
- [0005] 예를 들어, 국제특허공개 제2006/099291호는 촉매 흡착제를 할로겐화 화합물로 도핑된 탄소질 화합물의 형태로 사용함으로써 연도 가스의 수은을 감소시키는 방법에 관해 개시하고 있다. 좀더 구체적으로, 할로겐화염이 활성탄상에 분산되고, 활성탄의 촉매적 산화 활성이 할로겐화수은의 형성을 촉진한다. 산화제는 수은을 산화시키고 상기 도핑 화합물의 음이온은 산화제에 의해 산화된 수은 이온에 대한 카운터 이온을 제공한다. 살펴보면, 산화제의 존재는 이러한 종류의 화합물에서 필수적이다.
- [0006] 많은 상황에서, 특히 폐기물 소각 장치의 경우에, 다이옥신과 특정 중금속의 초기 배출 수준은 때때로 유효 규제 수준을 넘으며, 이로 인해 이러한 종류의 오염물을 때로는 상당한 수준으로 절대적으로 감소시킬 필요가 있다. 잘 선정된 동일 탄소질 화합물은 중금속 배출에 대한 규제와 다이옥신 배출과 관련한 규제를 동시에 충족하기에 적합할 수 있다. 이러한 화합물은 그 자체로 또는 염기성 시약과의 혼합물 형태로, 고정층에서 입자 형태, 또는 분말 형태로 가스에 주입시켜 적용될 수 있으며; 고체 입자는 작용이 지연되는 하류에서, 예를 들어 직물 필터에서 포획되어진다.
- [0007] 중금속과 다이옥신을 감소시키기 위한 탄소질 화합물의 효율에 대해 이의를 제기하는 사람은 없다. 그럼에도 불구하고, 연도 가스에서 이러한 탄소질 화합물의 사용은 두 가지 주된 단점을 가진다:
- 탄소 함량이 엄격하게 규제되는 발연(fumes)의 배출시에 존재하는 분진에서 총 유기 탄소 함량의 증가;
 - 정제될 가스의 온도가 높기 때문에 보다 높은 가연성 위험.
- [0008] 탄소질 화합물의 점화 문제를 해결하기 위해 업계의 숙련인에 의해 제공되는 일 개선방법은 탄소질 화합물을 석회와 같은 비가연성 물질과의 혼합물 형태로 사용하는 것이었다. 이러한 방법은 탄소질 화합물의 점화 위험을 실제로 감소시켰지만 불행히도 완전하게 억제하지는 못했다. 실제로, 탄소질 화합물이 축적되는 장소에서 특히 공기의 침입이 있는 경우 심지어 저온(예 150°C)에서 조차 핫 스팟이 추가로 나타날 수 있다.
- [0009] 탄소질 화합물은 일반적으로 값비싼 화합물이며 이러한 탄소질 화합물의 적용단계는 연도 가스 처리를 위한 전체 공정에 통합되기는 어렵고, 종종 질소-함유 오염물을 제거할 필요가 있다. 촉매적인 방법에 의한 질소 산화물의 제거는 일반적으로 200°C를 초과하는 가스 온도에서 실시되며, 이는 탄소질 화합물의 사용과는 상용화될 수 없다. 탄소질 화합물을 이용하는 방법의 단계와의 우수한 상용성을 위해, 연도 가스의 냉각과 연도 가스의 가열이 번갈아 수행될 필요가 있다. 이는 상당한 에너지 손실과 비용상승을 의미한다. 따라서 탄소질 화합물에 의해 야기되는 점화 문제가 있는 한, 발연 처리 방법에 탄소질 화합물을 통합하기는 어렵다.
- [0010] 문헌[참조: ES 8704428, ES 2136496, 및 "GIL, ISABEL GUIJARRO; ECHEVERRIA, SAGRARIO MENDIOROZ; MARTIN-LAZARO, PEDRO JUAN BERMEJO; ANDRES, VICENTA MUÑOZ, Mercury removal from gaseous streams. Effects of adsorbent geometry, Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales (Spain) (1996), 90 (3), pp. 197-204"]은 탄소없이, 시약으로서 황을 이용하여 중금속, 특히 수은을 감소시킬 수 있음을 기재하고 있다. 황은 무기 지지체, 예를 들어 천연 실리케이트상에 침착된다. 이러한 제형은 앞서 언급한 탄소질 화합물의 단점을 극복한다. 이 경우, 실리케이트는 감소될 오염물에 대해 상대적으로 불활성인 지지체로 간주되며; 실리케이트는 황-함유 화합물과의 반응에 의해 포획되어 일반적으로 황화물을 형성한다.
- [0011] 불행히도, 황-함유 화합물에 의해 작용화된 실리케이트는 위험하고, 취급이 부담스러운, 값비싼 제조공정이 수반되므로 사용에 있어 불이익이다. 예를 들어, 문헌 ES 8704428은 실리케이트상에 원소 황을 흡착시키기 위해 익히 정해진 물비로 황화수소를 산화반응시켜 실리케이트를 황화(sulfurization)시키는 공정을 기재하고 있다. 매우 독성이면서 극도로 가연성인 황화수소의 취급은 위험하고 임의의 후속 산화 반응을 피하기 위해 필요한 엄격한 물비는 매우 제한적이다. 문헌 ES 2136496은 유사한 교시를 제공하는데, 금속 증기를 보유하기 위해 천연 실리케이트를 황화시키는 방법을 기재하고 있다.

- [0014] 상술한 탄소질 화합물에 대한 대체제는 중금속의 감소에 한정됨을 주목할 필요가 있다.
- [0015] 도입부에 기재한 탄소질 화합물에 대한 다른 대안적인 조성물은 다이옥신의 감소를 위해, 특히 비작용화된 세피올라이트 형(type) 등의 미네랄의 사용이다 (특히 JP 2000140627, JP 2001276606 및 JP 2003024744 참조). 그러나, 모든 층상 실리케이트가 다이옥신에 대해 우수한 흡착(sorption) 고체는 아닌 것으로 여겨진다. 예를 들어, 몬모릴로나이트(montmorillonite) 'Japanese Acid Clay' (JAC), 몬모릴로나이트 K10 및 'China Clay' 카올린은 다이옥신과의 유사성으로 인해 사용된 클로로벤젠 또는 기타 모델 분자를 전혀 또는 거의 포획하지 못한다 (Chemosphere, 56 8, 745-756 (2004)).
- [0016] 규산을 함유한 흡착제 조성물이 또한 문헌 FR 1481646에 공지되어 있으며, 이는 가스 또는 액체의 흡착을 위해 고온에서 특히 염산과의 반응에 의해 얻어진다. 이러한 조성물에서, 초기 화합물은 반응하여 무정형 화합물로 전환되고 이에따라 초기 결정성 구조를 보유하지 못한다. 이 문헌은 복합재로서 얻어진 화합물을 추가로 개시하고 있다. 또한, 실시예에서만 언급된 감소 결과는 오직 물과 같은 액체 또는 산소 또는 가능하게는 부탄 등과 같은 가스와 관련된다.
- [0017] 문헌 DE 198 24 237은 수은을 포획하기 위해 부가되는 첨가제인 무기 화합물을 기재하고 있다. 기재된 첨가제는 일반적으로 황-함유 화합물이며, 앞서 언급한 스페인 참고문헌과 유사한 교시를 제공한다. 염화물 군으로부터 무기 층상 실리케이트인 염화물의 사용이 또한 언급되고 있다.
- [0018] 보는 바와 같이, 선행 문헌은 연도 가스를 정제하기 위한 탄소질 화합물에 대한 대체제를 제공하지만, 제안된 방법은 다이옥신의 감소 또는 중금속의 감소와 관련된다.
- [0019] 특히 EP 1732668 B1은 중금속, 특히 수은의 감소를 위해 다나 분류에 따른 "팔리고스카이트-세피올라이트" 족의 비작용화된 무기 화합물의 사용을 제공한다. 그러나, 수은 감소를 위한 세피올라이트의 효율은 활성탄에 비해 제한적인 것으로 보이며, 선험적으로 과도한 사용량을 요구한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명의 목적은 도입부에서 언급한 바와 같이 무기 화합물이 할로겐화염으로 도핑된 조성물을 제공함으로써, 선행 기술의 단점을 극복하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0021] 실제로, 매우 예상치 못하게 뜻밖에도, 염 형태의 할로겐화물로 도핑된 무기 화합물만을 사용함으로써 연도 가스에서 특히 가스 상태로 존재하는 다이옥신과 중금속을 공통적으로 효과적으로 감소시킬 수 있고, 이러한 화합물의 제조 및 적용 또한 단순하고 위험하지 않다는 사실을 발견하였다.
- [0022] 다이옥신과 중금속의 감소율에 대한 본 발명에 따른 조성물의 효과는 특히 하기의 이유로 인해 예상하지 못했다. 도핑된 무기 화합물에서 직접적으로 수행된 BET 비표면적과 BJH 공극 용적의 측정에 따르면, 강한 도판트 염 함량에서 때때로 이러한 두 가지 특성의 상당한 감소를 보여준다. 또한, 다공성 지지체상에서 염의 결정화는 다이옥신과 같이 사이즈가 큰 분자에 대해서는 공극에 대한 접근성을 개질해야 한다고 생각할 수 있다. 결국, 다공성 고체의 표면을 다양한 성질의 화합물로 부분적으로 덮음으로써, 다이옥신과 같은 분자에 대한 흡착 용량(capacity)을 개질할 수 있다. 이러한 요소는 도핑되지 않은 무기 화합물에 비해 도핑된 화합물에 대한 감소 성능의 감소 위험을 의미하는데 그 이유는 다이옥신과 중금속을 감소시키는 용량은 앞서 언급한 요소들에 의해 직접적으로 영향을 받는 것으로 알려져 있기 때문이다.
- [0023] 특정 일 실시양태에서, 상기 무기 화합물은 다나 분류에 따른 세피올라이트의 아족의 층상 실리케이트의 군으로부터 선택된다.
- [0024] 본 발명에 따른 층상 실리케이트는 높은 다공성을 가지며, 일반적으로 액체 질소의 온도(77K)에서 BJH 법에 의해 측정되고 질소 탈착 등온선(nitrogen desorption isotherm)에 적용된, 0.20 내지 0.60 cm³/g, 특히 0.25 내지 0.40 cm³/g의 공극 용적을 가진다. 이러한 공극 용적 범위는 2 내지 100 나노미터의 크기를 가진 공극에 유효하다. 또한, 이러한 층상 실리케이트는 일반적으로 100 내지 200 m²/g, 특히 110 내지 160 m²/g의 비표면적을 가진다.
- [0025] "할로겐화염으로 도핑된 무기 화합물"은 연도 가스에 접근가능한 표면이 할로겐화염으로 부분적으로 또는 완전

히 덮힌, 상술한 무기 화합물을 의미한다.

[0026] 가스에 접근가능한 표면은 무기 화합물을 구성하는 입자의 외부 표면뿐만 아니라 부분적으로 다공성인 입자의 내부 표면 일부 또는 전체를 포함한다.

[0027] 할로겐화염으로 도핑된 무기 화합물은 본 발명에 따른 조성물의 중량을 기준으로 건중량으로 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 특히 1.5 내지 10 중량%의 할로겐화염을 포함한다. 할로겐화염은 알칼리 할로겐화물 또는 알칼리 토류 할로겐화물, 특히 NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, MgCl₂, MgBr₂, MgI₂, 또는 추가로 NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I 또는 이의 혼합물을 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 특정 실시양태에서, 할로겐화염으로 도핑된 무기 화합물은 70 내지 170 m²/g, 종종 80 내지 140 m²/g, 특히 90 내지 130 m²/g의 BET 비표면적을 가진다.

[0029] 바람직하게는, 할로겐화염으로 도핑된 무기 화합물은 2 내지 100 nm 크기의 공극에 대해 약 77 K의 액체 질소의 온도에서 BJH 법에 의해 측정되고 질소 탈착 등온선에 적용된, 0.15 내지 0.32 cm³/g, 바람직하게는 0.20 내지 0.30 cm³/g, 좀더 바람직하게는 0.22 내지 0.28 cm³/g의 공극 용적을 가진다.

[0030] 유리하게는, 본 발명에 따른 무기 화합물은 분말 형태인데, 즉 입자 크기가 대부분(90% 초과) 1 mm 보다 작고 본질적으로 1 μm를 초과하며, 즉 바람직하게는 1 mm 미만의 d₉₀을 가진다.

[0031] d₉₀은 입자의 90%가 상기 값보다 작은 크기를 가진 입자 크기 분포 곡선의 외삽된 값을 의미한다.

[0032] 뜻밖에도, 할로겐화염으로 도핑된 무기 화합물은, 도핑 부재시에 가지는 다이옥신 감소 성질을 보유하면서, 특히 초기 결정 구조를 보유하면서, 연도 가스에서 특히 가스 상태의 중금속, 구체적으로는 수은, 가장 구체적으로는 수은 금속 Hg⁰을 상당한 효율로 감소시키는 가능성을 제공함을 확인할 수 있었다.

[0033] 본 발명에 따른 산물의 기타 실시양태는 첨부된 청구범위에 기재되어 있다.

[0034] 본 발명의 목적은 또한 본 발명에 따른 무기 고체 조성물의 제조방법이다. 이러한 방법은:

[0035] - 다나 분류에 따른 "팔리고스카이트-세페올라이트" 족의 층상 실리케이트로부터 선택된 무기 화합물, 바람직하게는 비작용화된 무기 화합물인 고체 흡착 물질을 공급하는 단계,

[0036] - 할로겐화염을 공급하는 단계, 및

[0037] - 상기 무기 화합물과 상기 할로겐화염을 접촉시키면서 상기 할로겐화염으로 도핑된 무기 화합물을 형성하는 단계

[0038] 를 포함한다

[0039] 유리하게는, 상기 무기 화합물과 할로겐화염의 접촉은 교반하면서 이루어진다.

[0040] 바람직하게는, 상기 공급된 무기 화합물은 0.1 내지 100 g/kg, 유리하게는 2 내지 90 g/kg의 습도를 가진다.

[0041] 유리하게는, 상기 접촉은 실온에서 수행된다.

[0042] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 일 실시양태에서, 상기 할로겐화염은 수상(aqueous phase)에서 액체 형태이다.

[0043] 추가로, 상기 무기 화합물과 할로겐화염의 접촉 단계는 상기 무기 화합물상에 상기 할로겐화염을, 임의적으로 교반하면서, 분무하는 것이다.

[0044] 본 발명에 따른 방법의 대안적인 바람직한 실시양태에서, 상기 무기 화합물과 할로겐화염의 접촉 단계는 일 또는 다수 단계의 침지(soaking) 공정으로서, 임의적으로는 교반하면서 임의적으로는 액상의 할로겐화염에 무기 화합물을 건조하고/건조하거나 탈옹집(deagglomeration)하기 위한 중간 단계와 함께 수행된다.

[0045] 바람직하게는, 액상의 상기 할로겐화염은 수용액으로서, 상기 수용액은 수용액의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 내지 용액의 염 포화, 특히 1 내지 30 중량%, 특히 5 내지 27 중량%, 바람직하게는 10 내지 27 중량%의 할로겐화염 함량을 가진다. 주목할 점은, 상기 용액에서의 낮은 염 농도는 혼합물의 적용을 보다 어렵게 하고 또한 후속 건조에 보다 많은 비용이 들도록 한다. 또한, 용액의 농도는 염의 용해도에 의해 제한된다. 상기 할로겐화염과 무기 화합물의 접촉은 무기 화합물의 외부 표면뿐만 아니라 내부의 접근가능한 표면상에 할로겐화염의 가능한 균일한 분포를 촉진하도록 수행된다.

- [0046] 유리하게는, 본 발명에 따른 방법은, 바람직하게는 100 g/kg 미만, 유리하게는 50 g/kg 미만의 잔류 수분을 얻기 위한 관점에서, 바람직하게는 도핑된 무기 화합물이 60 내지 200°C, 특히 75 내지 170°C의 온도에 이르도록 하는 공정 조건(주위 온도, 체류 시간...)에 따라, 할로겐화염으로 도핑된 무기 화합물을 건조하고/건조하거나 탈옹집하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0047] 앞서 언급한 바와 같이, 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서, 할로겐화염은 알칼리 할로겐화물, 알칼리 토류 할로겐화물 등이며, 바람직하게는 NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, MgCl₂, MgBr₂, MgI₂, NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0048] 본 발명에 따른 방법의 다른 실시양태는 첨부된 청구범위에 기재되어 있다.
- [0049] 본 발명은 추가로 연도 가스를 상술한 무기 고체 조성물과 접촉시킴으로써 연도 가스에 존재하는 다이옥신과 중금속, 특히 가스 상태의 다이옥신과 중금속, 구체적으로는 수은, 가장 구체적으로는 수은 금속 Hg⁰을 감소시키기 위한 상술한 무기 고체 조성물의 용도 및 연도 가스를 처리하기 위한 염기성 시약과 상기 무기 고체 조성물의 혼합물의 용도에 관한 것이다.
- [0050] 본 발명에 따른 도핑된 무기 화합물은 처리될 연도 가스와 그 자체로 또는 석회 등과 같은 신 발연 가스를 감소시키기 위해 일반적으로 사용되는 염기성 시약과 함께 접촉된다.
- [0051] 결국, 본 발명에 따른 무기 고체 조성물의 적용은 바람직하게는 사용이 단순한 건조 산물을 얻는 것만을 요구한다.
- [0052] 다이옥신과 중금속을 감소시키기 위한 본 발명에 따른 도핑된 무기 화합물의 사용은 바람직하게는 건조 조건에서 70 내지 350°C, 바람직하게는 110 내지 300°C, 좀더 바람직하게는 120 내지 250°C의 온도에서 상기 도핑된 무기 화합물의 접촉을 포함한다. 200°C에 가깝거나 이보다 높은 온도에서의 작업 전망은, 연도 가스를 처리하고 다이옥신과 중금속을 제거한 다음 촉매에 의해 질소-함유 화합물을 제거하는 연속적인 냉각 및 가열 단계를 없애거나 이를 제한하는 방법 전체에 걸쳐 상대적으로 일정한 온도를 유지할 수 있다는 점이다.
- [0053] 유리하게는, 본 발명에 따른 무기 화합물은 분말 형태로 사용되며, 즉 입자 크기가 대부분(90% 초과) 1 mm 미만이고 본질적으로 1 μ m를 초과한다. 무기 화합물은 공기압 루트를 통해 가스 관으로 주입된다.
- [0054] 연도 가스에서 다이옥신과 중금속을 감소시키기 위한 본 발명에 따른 도핑된 무기 화합물의 사용은 종종 연도 가스의 완전한 처리에 통합될 수 있다. 이러한 처리는 연도 가스를 염기성 시약과 접촉시킴으로써 주된 산성 오염물을 제거하는 단계를 포함한다. 일반적으로, 연도 가스에서 주된 산성 오염물은 염산, 불산, 황 산화물 또는 추가의 질소 산화물을 포함하고, 처리 이전에 연도 가스 배출물에서 이들의 함량은 수십 내지 수백 mg/Nm³ 수준이다.
- [0055] 연도 가스에 존재하는 다이옥신과 중금속을 감소시키기 위한 본 발명에 따른 도핑된 무기 화합물의 사용이 연도 가스의 완전한 처리에 통합되면, 상기 염기성 시약, 예를 들어 석회, 및 상기 도핑된 무기 화합물은 개별적으로 또는 혼합물의 형태로 적용된다. 후자의 경우 두 단계가 동시에 동일 장소에서 수행될 수 있기 때문에 투자 및 설비 면에서 이익이다.
- [0056] 본 발명에 따른 기타 용도는 첨부된 청구범위에서 언급되고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 본 발명의 다른 특성, 상세한 설명 및 이점은 하기의 비제한적인 실시예로서 언급되는 상세한 설명으로부터 보다 분명해 질 것이다.
- [0058] 이하 비-제한적인 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세히 설명하도록 한다.
- [0059] 실시예 1-7 및 비교예는 하기의 실험 과정에 따른 실험실 규모의 시험이다. 할로겐화염으로 도핑된 무기 화합물(실시예 1-5, 본 발명) 또는 도핑되지 않은 무기 화합물(비교예)을 110 mm의 길이와 10 mm의 내경을 가진 원통형 반응기의 중심부에 넣어 암면(rock wool)상에서 균일층을 형성하는데, 이는 약 0.1 g의 무기 화합물에 상응한다. 600 μ g/Nm³의 수은 금속(Hg⁰)을 함유하는 질소 스트림을 2.8×10^{-6} Nm³/s의 총 유동 속도로 상기 층에 흘려보낸다. Mercury Instruments 사의 검출기 VM-3000를 이용하여 반응기의 출구에서 수은 금속 수준을 측정 할 수 있다. 검출기에 도달하기 이전에, 가스는 SnCl₂ 용액을 통과하여 이온 형태로 존재하는 수은의 가능한

분획인 수은 금속으로 전환된다. 이러한 방식으로, 수은의 총량을 측정한다. 이러한 장치를 이용하여 파파 (breakthrough) 곡선의 원리를 적용하여 고체에 의한 수은 감소 용량을 평가할 수 있다. 감소 용량은 ($\mu\text{g Hg}/(\text{g 고체})$)로 표현된다. 표 1은 실시예 1-5 및 비교예에 대한 제조방법 및 수은 감소 성능을 요약하고 있다.

[0060] 비교예

[0061] 시판되는 산업용 세피올라이트를 상술한 반응기에 넣는다. 130°C의 설정 온도에서 파파곡선을 얻는다. 상술한 장치에서 도핑되지 않은 세피올라이트의 수은 감소 용량은 9 ($\mu\text{g Hg}/(\text{g 세피올라이트})$)이다.

[0062] 실시예 1

[0063] 본 발명에 따라 비교예와 유사한 세피올라이트의 침지를 수행한다. 이러한 침지는 세피올라이트를 수용액에 함침시켜 수행되며, 상기 수용액은 수용액의 중량을 기준으로 10 중량%의 KBr 함량을 가진다. 이렇게 도핑된 습한 세피올라이트를 75°C의 오븐에서 건조하고 탈용집하여 50 g/kg 미만의 잔류 수분에 이르도록 한다. 건조 후 세피올라이트상에 침착된 KBr의 양은 본 발명에 따른 조성물의 중량을 기준으로 10 중량%이다. 상술한 장치에서 비교예와 동일한 작업 조건하에 작업하여 얻은 본 발명에 따른 KBr-도핑된 세피올라이트의 수은 감소 용량은 255 ($\mu\text{g Hg}/(\text{g 도핑된 세피올라이트})$)이다.

[0064] 실시예 2

[0065] 본 발명에 따라 비교예와 유사한 세피올라이트의 분무를 수행한다. 상기 분무는 수용액을 이용하여 수행되며, 상기 수용액은 수용액의 중량을 기준으로 27 중량%의 NaCl 함량을 가진다. 20% 습도가 얻어질 때까지 기계적으로 교반하면서 상기 용액을 세피올라이트상에 분무한다. 이렇게 도핑된 습한 세피올라이트를 150°C 오븐에서 건조하고 탈용집하여 50g/kg 미만의 잔류 수분에 이르도록 했다. 건조 후 세피올라이트상에 침착된 NaCl의 양은 조성물의 중량을 기준으로 6 중량%이다. 이러한 NaCl-도핑된 세피올라이트의 수은 감소 용량은 48 ($\mu\text{g Hg}/(\text{g 도핑된 세피올라이트})$)이다.

[0066] 실시예 3

[0067] 수용액의 중량을 기준으로 27 중량%의 MgCl_2 를 가진 용액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2의 과정을 반복한다. 건조 후 세피올라이트상에 침착된 MgCl_2 의 양은 조성물의 중량을 기준으로 5 중량%이다. 측정된 수은 감소 용량은 190 ($\mu\text{g Hg}/(\text{g 도핑된 세피올라이트})$)이다.

[0068] 실시예 4

[0069] 수용액의 중량을 기준으로 27 중량%의 CaBr_2 를 가진 용액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2의 과정을 반복한다. 건조 후 세피올라이트상에 침착된 CaBr_2 의 양은 조성물의 중량을 기준으로 6 중량%이다. 측정된 수은 감소 용량은 343 ($\mu\text{g Hg}/(\text{g 도핑된 세피올라이트})$)이다.

[0070] 실시예 5

[0071] 수용액의 중량을 기준으로 27 중량%의 MgBr_2 를 가진 용액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2의 과정을 반복한다. 건조 후 세피올라이트상에 침착된 MgBr_2 의 양은 조성물의 중량을 기준으로 7 중량%이다. 측정된 수은 감소 용량은 1770 ($\mu\text{g Hg}/(\text{g 도핑된 세피올라이트})$)이다.

표 1

표 1 - 실험실 시험의 요약

실시예	비교예	1	2	3	4	5
첨가제	없음	KBr	NaCl	MgCl_2	CaBr_2	MgBr_2
초기 용액	-	10%	27%	27%	27%	27%
도핑법	-	침지	분무	분무	분무	분무
함침후 습도	-	50%	20%	20%	20%	20%
건조 온도	-	75°C	150°C	150°C	150°C	150°C
함침된 첨가제 수준	-	10%	6%	5%	6%	7%
수은 수준 ($\mu\text{g Hg/g}$)	9	255	48	190	343	1770

[0073] 실시예 6 : 반응기 온도의 영향

실시예 4를 반복하되 건조 후 세피올라이트상에 침착된 CaBr_2 의 양은 조성물의 중량을 기준으로 2 중량%이다. 130°C , 180°C , 200°C , 250°C 및 300°C 의 설정 온도에서 과과곡선을 얻는다. 상기 시험 조건하에 측정된 수은 감소 용량은 각각 208, 426, 582, 750 및 672 ($\mu\text{g Hg}/(\text{g 도핑된 세피올라이트})$)이다. 이러한 결과는 특히 180°C 에서 본 발명에 따른 도핑된 조성물의 유리한 사용을 보여준다.

[0075] 실시예 7 - 도핑 용액의 농도의 효과

실시예 2를 반복하되, 1.2%, 2.3% 및 4.6%의 침착된 첨가제의 함량을 얻기 위해 5%, 10%, 15%, 30%의 KBr 농도를 가진 KBr 용액을 분무함으로써 비교예와 유사한 4가지 세피올라이트 샘플을 함침시킨다. 본 발명에 따라 이렇게 얻어진 도핑된 세피올라이트를 130°C 의 설정 온도로 유지된 반응기에 넣는다. 상기 시험 조건하에 수은 감소 용량은 각각 33, 44 및 75 ($\mu\text{g Hg}/(\text{g 도핑된 세피올라이트})$)이다.

놀랍게도, 본 발명에 따른 도핑은 관련 농도 범위 및 도판트에서 도핑되지 않은 무기 화합물의 초기 비표면적과 공극 용적을 크게 변화시키지 않는다. 이는 다이옥신 감소 성능이 보존됨을 보여준다. 다른 한편으로, 도핑된 세피올라이트에서 할로겐화염의 농도를 증가시키면 수은 감소량에 있어 상당한 증가가 관찰되었다. 이러한 결과는 하기 표 2에 요약되어 있다.

표 2

표 2 - 도핑 첨가제 함량에 따른 비표면적, 공극 용적 및 수은 감소량에 있어 시간에 따른 변화

첨가제 함량	비표면적 (m^2/g)	공극 용적 (cm^3/g)	수은 감소량 ($\mu\text{g Hg/g}$)
0	136	0.26	9
1.2	133	0.25	33
2.3	132	0.24	44
4.6	130	0.23	75

[0079] 실시예 8 - 산업적 규모

본 발명에 따라, 비교예와 유사한 세피올라이트를 산업용 믹서에서 분무시켜 도핑한다. 이를 위해, 수용액의 중량을 기준으로 20 중량%의 KBr 함량을 가진 수용액을 분무한다. 17% 습도를 가진 도핑된 세피올라이트의 유동 속도는 200 kg/h 이다. 후자를 케이지 분쇄기/건조기에서 약 $400\text{--}450^\circ\text{C}$ 의 고온 가스에 의해 가스가 약 150°C 에서 상기 분쇄기/건조기를 떠날 때까지의 체류 시간 동안 탈응집 및 건조시킨다. 조성물의 중량을 기준으로 5 중량%의 KBr을 가진 본 발명에 따른 건조된 세피올라이트를 얻는다.

이렇게 얻어진 도핑된 세피올라이트를, 가정용 폐기물 소각기에서 7t/h 의 폐기물을 처리하는 라인에 사용하여 처리할 약 $43,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 의 발연을 생산한다. 도핑된 세피올라이트를 스크루에 의해 계량공급하고 공기압에 의해 150°C 에서 3kg/h 의 양으로 가스 흐름에 주입한 다음 슬리브 필터(sleeve filter), 특히 연소 분진이 있는 슬리브 필터에서 수집한다.

도핑된 세피올라이트의 주입 지점의 상류와 슬리브 필터의 하류에서 원자 흡수법(Sick-Maihak 사의 MERCEM)에 의해 수은 농도를 측정한다. 건조 가스로 공청화되고 11% 산소로 언급된 농도는 하기와 같다:

- $85 \mu\text{g/Nm}^3$ 상류 및

- $14 \mu\text{g/Nm}^3$ 슬리브 필터의 하류. 이러한 결과는 유효규제 한도인 $50 \mu\text{g/Nm}^3$ 미만으로써, 84%의 수은 감소율을 분명히 보여준다.

수은 함량의 측정과 동시에, EN 1948 (1997) 및 ISO 9096 (2003) 표준에 따라 승인된 기관에 의해 쿨뚝에서 다이옥신의 함량을 측정하였다. 얻어진 값은 건조 가스에서 0.04 ng TEQ/Nm^3 이며 이를 11% O_2 의 농도로 환산하였다. 이러한 결과는 건조 조건하에 11% O_2 로 환산된 0.1 ng TEQ/Nm^3 의 배출 규제 조건을 완벽하게 충족한다.

[0086] 실시예 9 - 산업적 규모

[0087] 실시예 10에서와 동일한 도핑된 세피올라이트를, 가정용 폐기물 소각기로부터 7 t/h의 폐기물을 처리하는 라인에 사용하여 처리할 약 43,000 Nm³/h의 발연을 생산한다. 도핑된 세피올라이트를 스크루에 의해 계량공급하고 공기압에 의해 180°C에서 8 kg/h의 양으로 가스 스트림에 주입한 다음 슬리브 필터, 특히 연소 분진이 있는 슬리브 필터에서 수집한다.

[0088] 수은 농도를 슬리브 필터의 하류에서 원자 흡수법(Sick-Maihak 사의 MERCEM)에 의해 측정하였다. 건조 가스로 공청화되고 11% 산소로 언급된 측정된 수은 농도는 0.1 내지 0.8 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 이다. 이러한 결과는 분명히 배출규제 한도인 50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 미만이다.

[0089] EN 1948 (1997) 및 ISO 9096 (2003) 표준에 따라 승인된 기관에 의해 굴뚝에서 다이옥신 함량을 측정하였다. 이는 건조 가스에서 11% O₂ 농도로 환산하면 0.003 ng TEQ /Nm³인데, 건조 조건하에 11% O₂로 환산된 0.1 ng TEQ/Nm³의 배출 규제 한도를 완벽하게 충족한다.

[0090] 본 발명은 상술된 실시양태에 한정되지 않고 첨부된 청구범위에서 벗어남이 없이 다양한 변형을 수행할 수 있는 것으로 해석한다.