(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 5 월 25 일 (25.05.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/090563 A1

(51) 국제특허분류:
C02F 1/04 (2006.01) ***C08F 2/22*** (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01) *C02F 103/38* (2006.01)
B01D 3/32 (2006.01) *C02F 101/16* (2006.01)
C08F 236/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/009529

(22) 국제출원일: 2022 년 7 월 1 일 (01.07.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0158785 2021 년 11 월 17 일 (17.11.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Yeongdeungpo-Gu Seoul (KR).

(72) 발명자: **오석영 (OH, Suk Yung)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **조용헌 (CHO, Yong Heon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **한정수 (HAN, Jung Su)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **고준석 (KO, Jun Seok)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **윤남영 (YOON, Nam Young)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김성환 (KIM, Sung Hwan)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

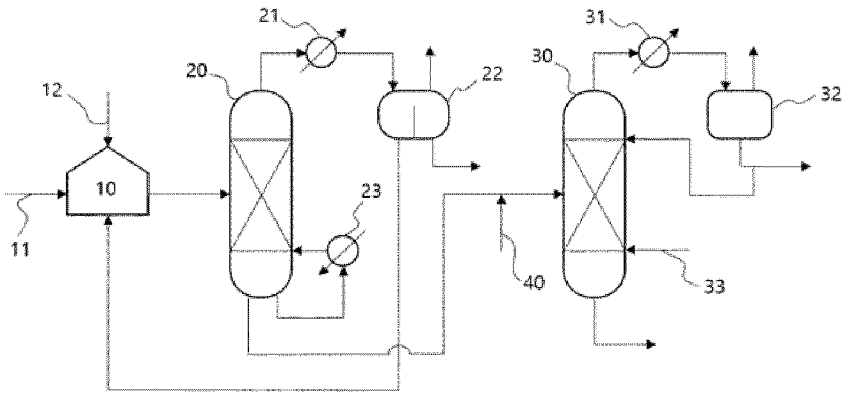
(74) 대리인: 피앤피특허법인 (**P&P PATENT LAW FIRM**); 13487 경기도 성남시 분당구 판교로 228번길 15, 2동 7층 701호, Gyeonggi-do (KR).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** METHOD FOR PURIFYING WASTE WATER

(54) **발명의 명칭:** 폐수 정제방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for purifying waste water, and provides a method for purifying waste water comprising the following steps: supplying, to a first column, a first mixed stream in which are mixed an acid component and waste water comprising water, nitrile monomers, and ammonia; collecting nitrile monomers from the upper discharge stream of the first column; supplying, to a second column, a second mixed stream in which the lower discharge stream of the first column and an alkali component are mixed; and collecting ammonia and separating purified water from the upper discharge stream of the second column.

(57) **요약서:** 본 발명은 폐수 정제방법에 관한 것으로서, 물, 니트릴계 단량체 및 암모니아를 포함하는 폐수와 산 성분을 혼합한 제1 혼합 스트림을 제1 컬럼으로 공급하는 단계; 상기 제1 컬럼의 상부 배출 스트림으로부터 니트릴계 단량체를 회수하는 단계; 상기 제1 컬럼의 하부 배출 스트림과 염기 성분을 혼합한 제2 혼합 스트림을 제2 컬럼으로 공급하는 단계; 및 상기 제2 컬럼의 상부 배출 스트림으로부터 암모니아를 회수하고, 정제 폐수를 분리하는 단계를 포함하는 폐수 정제방법을 제공한다.

WO 2023/090563 A1

[다음 쪽 계속]

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 폐수 정제방법

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2021년 11월 17일자 한국특허출원 제10-2021-0158785 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 폐수 정제방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 니트릴계 단량체를 이용한 중합 반응 후단의 정제 단계에서 폐수로부터 재사용 가능 성분을 회수하고, 폐수 처리장으로 이송되는 폐수 내 총 질소 함량을 낮출 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[5] 일반적으로 니트릴계 고무는 니트릴계 단량체를 이용하여 니트릴계 단량체 유래 단위를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 라텍스를 제조함으로써 얻을 수 있다. 상기 니트릴계 고무의 일 예로서, 아크릴로니트릴과 1,3-부타디엔을 공중합시켜 제조한 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 라텍스를 들 수 있다.

[6] 상기 니트릴계 고무는 유화 중합을 통해 제조할 수 있고, 상기 유화 중합은 매질을 이용하여 단량체를 용액 상태에서 중합하는 방법일 수 있다. 상기 니트릴계 고무의 유화 중합은 예를 들어, 물을 매질로서 사용하고, 니트릴계 단량체 단독 또는 니트릴계 단량체와 공중합시키기 위한 추가 단량체를 투입하여 중합시키고, 이를 통해 상기 니트릴계 단량체 유래 단위를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 라텍스가 제조된다.

[7] 상기 중합이 완료된 상기 니트릴계 단량체 유래 단위를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 라텍스는 블로우다운(blowdown) 탱크로 이송하고, 상기 블로우다운 탱크에서 미반응물 및 물을 상부로 기화시켜 폐수조로 이송할 수 있다.

[8] 한편, 상기 블로우다운 탱크에서는 라텍스의 pH 조절을 위해 암모니아가 투입되고, 그 중 일부는 물과 함께 상부로 기화되어 폐수조로 유입될 수 있다. 이 경우, 상기 폐수조에서 미반응된 니트릴계 단량체 2몰과 암모니아 1몰이 반응하여 삼량체가 생성되며, 이로 인해 니트릴계 단량체의 손실이 발생하는 문제가 있었다.

[9] 또한, 상기 폐수로부터 니트릴계 단량체를 회수한 나머지 폐수는 폐수 처리장으로 이송하게 된다. 이 때, 상기 폐수 처리장으로 이송되는 폐수 내 총 질소 함량(total nitrogen, TN)이 매우 높아, 이를 처리하기 위한 폐수 처리장에 큰 비용을 투자해야 하며, 환경 규제가 심해지는 가운데 라텍스 제품의 가격

경쟁력에서 큰 손실이 발생하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는, 상기 발명의 배경이 되는 기술에서 언급한 문제들을 해결하기 위하여, 니트릴계 단량체 유래 단위를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 라텍스 제조 공정에서 미반응된 니트릴계 단량체의 회수 시 손실을 방지하고, 폐수 처리장으로 이송되는 폐수 내 총 질소 함량을 최소화하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[11] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 물, 니트릴계 단량체 및 암모니아를 포함하는 폐수와 산 성분을 혼합한 제1 혼합 스트림을 제1 컬럼으로 공급하는 단계; 상기 제1 컬럼의 상부 배출 스트림으로부터 니트릴계 단량체를 회수하는 단계; 상기 제1 컬럼의 하부 배출 스트림과 염기 성분을 혼합한 제2 혼합 스트림을 제2 컬럼으로 공급하는 단계; 및 상기 제2 컬럼의 상부 배출 스트림으로부터 암모니아를 회수하고, 정제 폐수를 분리하는 단계를 포함하는 폐수 정제방법을 제공한다.

발명의 효과

[12] 본 발명의 폐수 정제방법에 따르면, 니트릴계 단량체 유래 단위를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 라텍스 제조 공정에서 미반응된 니트릴계 단량체의 손실을 최소화하여 회수 및 재사용함으로써 원가 경쟁력을 높일 수 있다.

[13] 또한, 상기 폐수로부터 미반응된 니트릴계 단량체를 회수한 폐수로부터 암모니아를 회수하여 재사용할 수 있고, 폐수 처리장으로 이송되는 정제 폐수 내 총 질소 함량을 효과적으로 낮춰, 폐수 처리를 위한 폐수 처리장에 투자해야 하는 비용을 절감할 수 있으며, 환경 규제가 심해지는 가운데 라텍스 제품의 가격 경쟁력을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[14] 도 1 및 도 2는 각각 본 발명의 일 실시예에서 폐수 정제방법에 따른 공정 흐름도이다.

[15] 도 3은 비교예에서의 폐수 정제방법에 따른 공정 흐름도이다.

발명의 실시를 위한 형태

[16] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는, 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[17] 본 발명에서 용어 "스트림(stream)"은 공정 내 유체(fluid)의 흐름을 의미하는 것일 수 있고, 또한, 배관 내에서 흐르는 유체 자체를 의미하는 것일 수 있다.

구체적으로, 상기 스트림은 각 장치를 연결하는 배관 내에서 흐르는 유체 자체 및 유체의 흐름을 동시에 의미하는 것일 수 있다. 또한, 상기 유체는 기체(gas), 액체(liquid) 및 고체(solid) 중 어느 하나 이상의 성분을 포함할 수 있다.

[18]

[19] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 도 1 및 도 2를 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[20] 본 발명에 따르면, 폐수 정제방법이 제공된다. 보다 구체적으로, 물, 니트릴계 단량체 및 암모니아를 포함하는 폐수와 산 성분을 혼합한 제1 혼합 스트림을 제1 컬럼(20)으로 공급하는 단계; 상기 제1 컬럼(20)의 상부 배출 스트림으로부터 니트릴계 단량체를 회수하는 단계; 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림과 염기 성분을 혼합한 제2 혼합 스트림을 제2 컬럼(30)으로 공급하는 단계; 및 상기 제2 컬럼(30)의 상부 배출 스트림으로부터 암모니아를 회수하고, 정제 폐수를 분리하는 단계를 포함할 수 있다.

[21] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폐수는 니트릴계 단량체 유래 단위를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 라텍스 제조 공정에서 발생하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 니트릴계 단량체 유래 단위를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 라텍스 제조 공정은 중합 단계와 정제 단계를 포함할 수 있다.

[22] 상기 중합 단계는 유화 중합을 통해 제조할 수 있다. 상기 유화 중합은 매질로서 물을 사용할 수 있고, 니트릴계 단량체 단독 또는 니트릴계 단량체와 공중합시키기 위한 추가 단량체를 투입하여 중합함으로써 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상기 추가 단량체는 공액디엔계 단량체를 포함할 수 있다.

[23] 상기 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴 및 α-시아노 에틸 아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적인 예로, 상기 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴일 수 있다.

[24] 상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적인 예로, 상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔일 수 있다.

[25] 상기 정제 단계는 상기 중합이 완료된 니트릴계 단량체 유래 단위를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 라텍스로부터 미반응물과 물을 분리하는 단계일 수 있다. 구체적으로, 상기 중합이 완료된 니트릴계 단량체 유래 단위를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 라텍스를 블로우다운(blowdown) 탱크로 이송하고, 상기 블로우다운 탱크에서 미반응물 및 물을 상부로 기화시켜 폐수조(10)로 이송할 수 있다.

[26] 상기 블로우다운 탱크에서는 라텍스의 pH 조절을 위해 암모니아를 투입해야 한다. 그러나, 상기 블로우다운 탱크에서 미반응물 및 물을 기화시켜 폐수조(10)로 이송시키는 과정에서 상기 암모니아의 일부가 물과 함께 기화되어

폐수조(10)에 유입되고, 이로 인해 상기 폐수조(10)에서 미반응된 니트릴계 단량체 2몰과 암모니아 1몰이 반응하여 3,3-이미노디프로피오니트릴(3,3-iminodipropionitrile)이라고 하는 삼량체(trimer)가 생성되며, 이로 인해 니트릴계 단량체의 손실이 발생하는 문제가 있었다.

[27] 또한, 상기 폐수로부터 니트릴계 단량체를 회수한 나머지 폐수는 폐수 처리장으로 이송하게 되는데, 상기 폐수 처리장으로 이송되는 폐수 내 총 질소 함량이 매우 높아, 이를 처리하기 위한 폐수 처리장에 큰 비용을 투자해야 하며, 환경 규제가 심해지는 가운데 라텍스 제품의 가격 경쟁력이 떨어지는 문제가 있었다.

[28] 이에 대해, 본 발명에서는 미반응된 니트릴계 단량체의 손실과 폐수 내 총 질소 함량을 최소화하여 폐수 처리를 위한 비용을 절감하고, 라텍스 제품의 가격 경쟁력을 향상시키기 위한 방법을 제공하고자 한다.

[29] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폐수조(10)는 물, 니트릴계 단량체 및 암모니아를 포함하는 폐수가 폐수 이송라인(11)을 통해 공급될 수 있다. 또한, 상기 폐수조(10)에는 산 성분 이송라인(12)을 통해 산 성분이 투입될 수 있다. 상기 산 성분은 특별히 한정하지 않으며, 예를 들어, 초산, 질산, 황산, 인산, 포름산 및 시안산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 산 성분은 초산일 수 있다.

[30] 상기 폐수조(10)에서는 상기 물, 니트릴계 단량체 및 암모니아를 포함하는 폐수와 산 성분을 혼합한 제1 혼합 스트림이 배출될 수 있고, 상기 제1 혼합 스트림은 제1 컬럼(20)으로 공급될 수 있다.

[31] 상기 제1 혼합 스트림은 폐수에 산 성분이 혼합되어 폐수의 pH가 낮아진 상태일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 혼합 스트림의 pH는 1.5 이상, 2.5 이상 또는 3.5 이상 및 4.5 이하, 5 이하 또는 5.5 이하일 수 있다. 상기 제1 혼합 스트림의 pH를 상기 범위 내로 조절함으로써, 상기 제1 혼합 스트림 내 암모니아(NH_3)는 암모늄염(NH_4^+)으로 전환시켜 니트릴계 단량체와 암모니아가 부반응으로 인해 삼량체를 형성하는 것을 방지할 수 있고, 이를 통해 니트릴계 단량체의 손실을 감소시킬 수 있다.

[32] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 혼합 스트림은 제1 컬럼(20)으로 공급되고, 상기 제1 컬럼(20)에서 상기 제1 혼합 스트림 내 포함된 니트릴계 단량체를 회수할 수 있고, 나머지 성분은 제2 컬럼(30)으로 공급할 수 있다.

[33] 상기 제1 컬럼(20)은 증류를 통해 제1 혼합 스트림의 성분을 분리하는 것으로, 상기 제1 컬럼(20)의 상부 배출 스트림으로부터 니트릴계 단량체를 회수할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 컬럼(20)에서 상부 배출 스트림은 응축기(21)에서 응축된 후 디캔터(22)로 공급될 수 있다. 상기 디캔터(22)는 플레어 가스를 배출하고, 응축된 제1 컬럼(20)의 상부 배출 스트림을 물층과 유기층으로 분리할 수 있다. 상기 디캔터(22)에서 분리된 물층 성분은 상기 폐수조(10)로 이송시킬

수 있고, 니트릴계 단량체를 포함하는 상기 유기층 성분은 회수하여 니트릴계 단량체 유래 단위를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 라텍스 제조 공정의 중합 단계에서 재사용할 수 있다.

[34] 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림의 일부는 통상의 재비기(23)에서 가열된 후 상기 제1 컬럼(20)으로 환류될 수 있다.

[35] 상기 제1 컬럼(20)에서 폐수 내 니트릴계 단량체가 회수됨에 따라 상기 폐수내 총 질소 함량이 감소될 수 있다. 예를 들어, 상기 폐수 내 총 질소 함량 대비 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림 내 총 질소 함량비는 0.25 이상, 0.3 이상 또는 0.35 이상 및 0.5 이하 또는 0.55 이하일 수 있다.

[36] 상기 제1 컬럼(20)의 운전 온도는 80 ℃ 이상, 90 ℃ 이상 또는 95 ℃ 이상 및 100 ℃ 이하, 110 ℃ 이하 또는 130 ℃ 이하일 수 있다. 상기 제1 컬럼의 운전 온도가 130℃를 초과하는 경우에는 컬럼 내 아크릴로니트릴의 자기 중합 반응에 의한 폴리머 생성이 가속화되고, 이로 인한 장치 내 파울링이 유발되어 공정 운전이 불가능할 수 있다.

[37] 또한, 상기 제1 컬럼(20)의 운전 압력은 0.5 bar 이상, 0.7 bar 이상 또는 0.9 bar 이상 및 1.5 bar 이하, 2 bar 이하 또는 3 bar 이하일 수 있다. 상기 범위 내로 제1 컬럼(20)의 운전 조건을 제어함으로써 상부로 니트릴계 단량체를 효과적으로 분리할 수 있다.

[38] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 컬럼(20)에서 하부 배출 스트림은 제2 컬럼(30)으로 공급될 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림은 폐수로부터 니트릴계 단량체가 회수된 나머지 성분, 예를 들어, 물 및 암모늄염을 포함할 수 있다.

[39] 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림은 제2 컬럼(30)으로 공급되기 전에 염기 성분과 혼합되어 제2 혼합 스트림을 형성하고, 상기 제2 혼합 스트림은 제2 컬럼(30)으로 공급될 수 있다.

[40] 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림과 염기 성분을 혼합하여 제2 혼합 스트림을 형성하는 영역에는 라인 믹서(50)를 구비할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림은 상기 제1 컬럼(20)으로부터 제2 컬럼(30)으로 연결되는 라인을 통해 이송되고, 염기 성분을 이송하는 염기 성분 이송라인(40)은 상기 제1 컬럼(20)으로부터 제2 컬럼(30)으로 연결되는 라인의 임의의 지점으로 합류될 수 있다. 이 때, 상기 제1 컬럼(20)으로부터 제2 컬럼(30)으로 연결되는 라인과 염기 성분 이송라인(40)이 합류하여 제2 혼합 스트림을 형성하는 영역에 라인 믹서(50)를 구비하여 와류 형성을 통해 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림과 염기 성분을 단시간에 효과적으로 혼합할 수 있고, 별도의 작업 공간을 차지하는 혼합 장치가 요구되지 않는다. 또한, 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림과 염기 성분을 상기 라인 믹서(50)를 통해 효과적으로 혼합함으로써 상기 제2 혼합 스트림이 제2 컬럼(30)으로 공급되기 전에 암모늄염의 대부분을 암모니아로 전환시킬 수 있다.

[41] 상기 염기 성분은 특별히 한정하지 않으며, 예를 들어, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 칼슘 및 수산화 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 염기 성분은 수산화 나트륨일 수 있다.

[42] 상기 제2 혼합 스트림은 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림에 염기 성분이 혼합되어 pH가 높아진 상태일 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 혼합 스트림의 pH는 8 이상, 8.5 이상 또는 9 이상 및 12 이하, 12.5 이하, 13 이하 또는 13.5 이하일 수 있다. 상기 제2 혼합 스트림의 pH를 상기 범위 내로 조절함으로써, 상기 제2 혼합 스트림 내 암모늄염(NH_4^+)을 암모니아(NH_3)로 전환시켜 제2 컬럼(30)에서 암모니아를 회수하여 재사용이 가능하도록 할 수 있다.

[43] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 혼합 스트림은 제2 컬럼(30)의 상부에 설치된 분배기로 공급될 수 있다. 상기 제2 컬럼(30)은 증류를 통해 상기 제2 혼합 스트림 내 암모니아와 물을 분리할 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 컬럼(30)의 상부 배출 스트림으로부터 암모니아를 회수하고, 하부 배출 스트림으로 정제 폐수를 분리할 수 있다.

[44] 상기 제2 컬럼(30)의 하부에는 스팀 공급부(33)가 구비될 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 컬럼(30)에 열을 공급하기 위한 수단으로서 통상의 재비기를 설치하지 않고, 제2 컬럼(30)의 하부에 구비된 스팀 공급부(33)를 통해 스팀을 공급할 수 있다. 이를 통해 상기 제2 컬럼(30)의 하부에는 재비기를 설치할 필요가 없고, 상기 재비기 설치 시 상기 재비기 관 내 혹은 관 외에서 염이 부분 석출되어 발생하는 파울링을 방지할 수 있다.

[45] 상기 스팀 공급부(33)는 상기 제2 컬럼(30)으로 스팀을 이송하는 스팀 이송배관 및 상기 스팀 이송배관에 구비되어 스팀을 제2 컬럼(30)의 내부로 분사하는 하나 이상의 분사 노즐을 포함할 수 있다.

[46] 상기 분사 노즐은 하방으로 스팀을 분사하도록 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 분사 노즐은 상기 스팀 이송배관의 하부에 설치되어 하방으로 스팀을 분사할 수 있다. 상기 제2 컬럼(30) 내부에서 스팀을 하방으로 직접 분사함으로써 스팀이 상기 제2 컬럼(30) 내부의 폐수에 고르게 분산 및 혼합되어 상기 제2 컬럼(30)에서 암모니아의 분리 효율이 향상되어 정제 폐수 내 총 질소 함량을 낮출 수 있다.

[47] 상기 제2 컬럼(30)으로 공급되는 제2 혼합 스트림의 유량 대비 상기 스팀 공급부(33)로 투입되는 스팀의 유량비는 예를 들어, 0.01 이상, 0.05 이상 또는 0.1 이상 및 0.3 이하, 1 이하, 2 이하, 5 이하 또는 10 이하일 수 있다. 상기 범위 내에서 암모니아의 휘발 정도를 조절하여 분리 효율을 증가시킴으로써 정제 폐수 내 총 질소 함량을 낮출 수 있다.

[48] 상기 제2 컬럼(30)의 운전 온도는 80 ℃ 이상, 90 ℃ 이상, 95 ℃ 이상 또는 99 ℃ 이상 및 100 ℃ 이하, 105 ℃ 이하, 110 ℃ 이하 또는 130 ℃ 이하일 수 있다. 상기 제2 컬럼(30)의 운전 온도가 130℃를 초과하는 경우에 제2 컬럼(30)의 하부 배출 스트림을 폐수 처리장으로 이송하기 위하여 필요한 열교환기의 용량이

증가하여 설비 투자비 또는 운전비의 측면에서 불리한 면이 있다.

[49] 또한, 상기 제2 컬럼(30)의 운전 압력은 0.5 bar 이상, 0.7 bar 이상 또는 0.9 bar 이상 및 1.5 bar 이하, 2 bar 이하 또는 3 bar 이하일 수 있다. 상기 범위 내로 제2 컬럼(30)의 운전 조건을 제어함으로써 암모니아의 분리 효율을 증가시켜 정제 폐수 내 총 질소 함량을 낮출 수 있다.

[50] 상기 제2 컬럼의 패킹 높이(Packing Height)는 상기 제2 컬럼(30) 내에서 기액 접촉이 발생하는 패킹 재료 군집체의 높이를 의미할 수 있고, 상기 패킹 높이는 예를 들어, 2 m 이상, 4 m 이상 6 m 또는 10 m 이상 및 15 m 이하, 20 m 이하 또는 25 m 이하일 수 있다.

[51] 상기 패킹 높이가 적어도 2m 이상인 경우 폐수 내 총 질소 함량 저감의 효과를 얻을 수 있다. 상기 패킹 높이가 25m를 초과하는 경우에는 상기 패킹 높이가 25m 이하인 경우 대비 총 질소 함량 저감량의 차이가 크지 않은 반면 이를 위한 컬럼 및 컬럼 구조물을 위한 설비비가 증가하는 문제가 있다.

[52] 상기 스팀 공급부(33)를 통한 스팀 분사로 상기 컬럼 내부에서는 암모니아가 상부로 휘발될 수 있다. 휘발된 암모니아는 상기 제2 컬럼(30)의 상부 배출 스트림으로서 배출되고, 상기 제2 컬럼(30)의 상부 배출 스트림은 응축기(31)에서 응축된 후 환류 탱크(32)로 공급될 수 있다.

[53] 상기 환류 탱크(32)에서 상부로 플레어 가스를 배출하고, 암모니아를 포함하는 하부 배출 스트림의 일부는 상기 제2 컬럼(30)으로 환류시키고, 나머지는 회수하여 라텍스의 pH 조절을 위하여 재사용할 수 있다. 이 때, 상기 환류 탱크(32)의 하부 배출 스트림의 일부를 환류시킴으로써 회수되는 암모니아 내 암모니아의 농도를 높일 수 있으며, 이를 통해 재사용 시 공정 조건(recipe) 관리가 용이할 수 있다.

[54] 상기 제2 컬럼(30)의 하부 배출 스트림으로는 니트릴계 단량체 및 암모니아가 분리된 나머지 정제 폐수가 배출될 수 있으며, 이는 폐수 처리장으로 이송할 수 있다. 이 때, 상기 폐수 내 총 질소 함량 대비 상기 제2 컬럼(30)의 하부 배출 스트림 내 총 질소 함량비는 0.01 이상, 0.05 이상 또는 0.08 이상 및 0.11 이하, 0.13 이하 또는 0.15 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 니트릴계 단량체 유래 단위를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 라텍스 제조 공정에서 발생하는 폐수를 본 발명에 따른 폐수 정제방법으로 정제 시, 폐수 내 니트릴계 단량체의 손실을 줄이면서 회수하여 재사용할 수 있고, 암모니아의 회수 및 재사용이 가능하며, 폐수 처리장으로 이송되는 시점에서 폐수 내 총 질소 함량을 효과적으로 감소시킬 수 있다.

[55] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폐수 정제방법에서, 필요한 경우, 증류탑, 응축기, 재비기, 밸브, 펌프, 분리기 및 혼합기 등의 장치를 추가적으로 더 설치할 수 있다.

[56] 이상, 본 발명에 따른 폐수 정제방법을 기재 및 도면에 도시하였으나, 상기의 기재 및 도면의 도시는 본 발명을 이해하기 위한 핵심적인 구성만을 기재 및

도시한 것으로, 상기 기재 및 도면에 도시한 공정 및 장치 이외에, 별도로 기재 및 도시하지 않은 공정 및 장치는 본 발명에 따른 폐수 정제방법을 실시하기 위해 적절히 응용되어 이용될 수 있다.

[57]

[58] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 통상의 기술자에게 있어서 명백한 것이며, 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[59]

[60] **실시예**

[61] **실시예 1**

[62] 도 1에 도시된 공정 흐름도에 따라, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 라텍스 제조 공정에서 배출되는 폐수를 정제하였다.

[63] 구체적으로, 물, 아크릴로니트릴 단량체 및 암모니아를 포함하며 pH가 8인 폐수가 폐수 이송라인(11)을 통해 폐수조(10)로 공급하고, 초산이 산 성분 이송라인(12)을 통해 폐수조(10)에 투입하며, 상기 폐수조(10)에서 배출되는 제1 혼합 스트림을 제1 컬럼(20)으로 공급하였다. 이 때, 상기 폐수의 총 질소 함량은 6,000 ppm이고, 제1 혼합 스트림의 pH는 5.5로 확인하였으며, 총 질소 함량은 상용화된 TN(total nitrogen) 측정기를 이용하여 측정하였다.

[64] 상기 제1 컬럼(20)에서 상부 배출 스트림은 응축기(21)에서 응축한 후 디캔터(22)로 공급하고, 상기 디캔터(22)에서 플레어 가스를 배출하고, 물층과 유기층으로 분리한 후 상기 유기층 성분으로부터 아크릴로니트릴 단량체를 회수하여 재사용하였고, 물층 성분은 폐수조(10)로 이송하였다. 또한, 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림의 일부는 재비기(23)를 이용하여 가열 후 환류시켰고, 나머지는 염기 성분 이송라인(40)을 통해 이송되는 수산화 나트륨과 혼합하여 제2 혼합 스트림을 형성한 후 제2 컬럼(30)으로 공급하였다. 이 때, 상기 제1 컬럼(20)의 운전 온도는 95 ℃이고, 운전 압력은 1 bar로 조절하였다. 또한, 상기 제1 컬럼(20) 하부 배출 스트림의 총 질소 함량은 3,000 ppm이고, 제2 혼합 스트림의 pH는 10으로 확인하였다.

[65] 상기 제2 컬럼(30)에서는 상방으로 스팀을 분사하도록 형성된 스팀 공급부(33)를 통해 상기 제2 컬럼(30)으로 공급되는 제2 혼합 스트림의 유량 대비 공급되는 스팀의 유량비를 0.1로 조절하면서 제2 혼합 스트림의 성분을 분리하였다. 상기 제2 컬럼(30)에서 상부 배출 스트림은 응축기(31)에서 응축한 후 환류 탱크(32)로 공급하고, 상기 환류 탱크(32)에서 플레어 가스를 배출하고, 하부 배출 스트림의 일부는 환류시키며, 나머지로부터 암모니아를 회수하여 재사용하였다. 또한, 상기 제2 컬럼(30)의 하부 배출 스트림은 정제 폐수로서 폐수 처리장으로 이송하였다. 이 때, 상기 제2 컬럼(30)의 운전 온도는 99 ℃이고, 운전 압력은 1 bar로 조절하였으며, 패킹 높이는 10 m로 조절하였다. 또한, 상기

폐수 처리장으로 이송되는 정제 폐수 내 총 질소 함량은 500 ppm으로 확인하였다. 또한, 상기 폐수조(10)로 공급되는 폐수에 포함된 아크릴로니트릴 단량체의 함량 대비 제1 컬럼(20)에서 회수되는 아크릴로니트릴 단량체의 함량비를 통해 계산되는 아크릴로니트릴 회수율은 99.9%로 확인하였다.

[66]

[67] **실시예 2**

[68] 도 2에 도시된 공정 흐름도에 따라, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 라텍스 제조 공정에서 배출되는 폐수를 정제하였다.

[69] 구체적으로, 상기 실시예 1에서, 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림과 수산화 나트륨의 혼합 시 라인 믹서(50)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 폐수 처리장으로 이송되는 정제 폐수 내 총 질소 함량은 300 ppm으로 확인하였다. 또한, 상기 아크릴로니트릴 회수율은 99.9%로 확인하였다.

[70] 이를 통해, 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림과 가성 소다 혼합 시 라인 믹서(50)를 설치함으로써 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림 내 암모늄염을 암모니아로의 전환 효율이 높아져 제2 컬럼(30)에서 회수되는 암모니아의 양이 증가하고, 이에 따라서 폐수 처리장으로 이송되는 정제 폐수 내 총 질소 함량이 실시예 1 대비 감소한 것을 확인할 수 있다.

[71]

[72] **실시예 3**

[73] 상기 실시예 1에서, 상기 제2 컬럼(30)에서 하방으로 스팀을 분사하도록 스팀 공급부(33)를 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 폐수 처리장으로 이송되는 정제 폐수 내 총 질소 함량은 300 ppm으로 확인하였다. 또한, 상기 아크릴로니트릴 회수율은 99.9%로 확인하였다.

[74] 이를 통해, 상기 제2 컬럼(30) 내에서 스팀 공급부(33)를 통해 스팀이 하방으로 분사되는 경우 상기 제2 컬럼(30) 내 폐수의 분산 및 혼합 효율이 증가하여 실시예 1 대비 정제 폐수 내 총 질소 함량이 감소하는 효과를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[75]

[76] **실시예 4**

[77] 도 2에 도시된 공정 흐름도에 따라, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 라텍스 제조 공정에서 배출되는 폐수를 정제하였다.

[78] 구체적으로, 상기 실시예 1에서, 상기 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림과 수산화 나트륨의 혼합 시 라인 믹서(50)를 사용하고, 상기 제2 컬럼(30)에서 하방으로 스팀을 분사하도록 스팀 공급부(33)를 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 폐수 처리장으로 이송되는 정제 폐수 내 총 질소 함량은 100 ppm으로 확인하였다. 또한, 상기

아크릴로니트릴 회수율은 99.9%로 확인하였다.

[79] 이를 통해, 상기 라인 믹서(50)를 설치를 통한 정제 폐수 내 총 질소 함량 감소와 더불어 스팀 공급부(33)를 통해 스팀이 하방으로 분사함으로써 상기 제2 컬럼(30) 내 폐수의 분리 분산 및 혼합 효율이 증가시키고, 라인 믹서(50)를 통해 제2 혼합 스트림의 pH를 균일하게 하여 암모늄염의 암모니아로의 전환 효율을 높여 정제 폐수 내 잔존하는 질소 함량을 보다 효과적으로 감소시킬 수 있다.

[80]

[81] **실시예 5**

[82] 상기 실시예 4에서, 제1 혼합 스트림의 pH를 5.5로 제어한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 아크릴로니트릴 회수율은 99.9%로 확인하였다.

[83]

[84] **실시예 6**

[85] 상기 실시예 4에서, 제1 혼합 스트림의 pH를 6으로 제어한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 아크릴로니트릴 회수율은 90%로 확인하였다.

[86]

[87] **실시예 7**

[88] 상기 실시예 4에서, 제1 혼합 스트림의 pH를 6.5로 제어한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 아크릴로니트릴 회수율은 60%로 확인하였다.

[89]

[90] **실시예 8**

[91] 상기 실시예 4에서, 제1 혼합 스트림의 pH를 7로 제어한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 아크릴로니트릴 회수율은 30%로 확인하였다.

[92] 상기 실시예 4 내지 8을 참조하면, 상기 제1 컬럼(20)으로 공급되는 제1 혼합 스트림의 pH가 5.5 초과인 경우 대비 상기 제1 혼합 스트림의 pH를 5.5 이하로 제어하는 경우 아크릴로니트릴 회수율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

[93]

[94] **실시예 9**

[95] 상기 실시예 4에서, 상기 라인 믹서 후단의 제2 혼합 스트림의 pH를 8로 제어한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 200 ppm으로 확인하였다.

[96]

[97] **실시예 10**

[98] 상기 실시예 4에서, 상기 라인 믹서 후단의 제2 혼합 스트림의 pH를 9로 제어한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기

정제 폐수 내 총 질소 함량은 150 ppm으로 확인하였다.

[99]

[100] **실시예 11**

[101] 상기 실시예 4에서, 상기 라인 믹서 후단의 제2 혼합 스트림의 pH를 11로 제어한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 100 ppm으로 확인하였다.

[102]

[103] **실시예 12**

[104] 상기 실시예 4에서, 상기 라인 믹서 후단의 제2 혼합 스트림의 pH를 12로 제어한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 100 ppm으로 확인하였다.

[105] 상기 실시예 4 및 실시예 9 내지 실시예 12를 참조하면, 상기 라인 믹서 후단의 제2 혼합 스트림의 pH가 10 이상인 경우 폐수 내 질소 제거 효율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

[106]

[107] **실시예 13**

[108] 상기 실시예 4에서, 상기 제2 컬럼(30)의 패킹 높이를 3 m로 제어한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 500 ppm으로 확인하였다.

[109]

[110] **실시예 14**

[111] 상기 실시예 4에서, 상기 제2 컬럼(30)의 패킹 높이를 5 m로 제어한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 200 ppm으로 확인하였다.

[112]

[113] **실시예 15**

[114] 상기 실시예 4에서, 상기 제2 컬럼(30)의 패킹 높이를 15 m로 제어한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 100 ppm으로 확인하였다.

[115]

[116] **실시예 16**

[117] 상기 실시예 4에서, 상기 제2 컬럼(30)의 패킹 높이를 20 m로 제어한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 100 ppm으로 확인하였다.

[118] 상기 실시예 4 및 실시예 13 내지 실시예 16을 참조하면, 상기 제2 컬럼(30)의 패킹 높이를 10 m 내지 20 m로 제어한 경우 폐수 내 질소 제거 효율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

[119]

[120] **실시예 17**

[121] 상기 실시예 4에서, 상기 제2 컬럼(30)으로 공급되는 제2 혼합 스트림의 유량 대비 공급되는 스팀의 유량비를 0.03으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 1000 ppm으로 확인하였다.

[122]

[123] **실시예 18**

[124] 상기 실시예 4에서, 상기 제2 컬럼(30)으로 공급되는 제2 혼합 스트림의 유량 대비 공급되는 스팀의 유량비를 0.05으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 300 ppm으로 확인하였다.

[125]

[126] **실시예 19**

[127] 상기 실시예 4에서, 상기 제2 컬럼(30)으로 공급되는 제2 혼합 스트림의 유량 대비 공급되는 스팀의 유량비를 0.2로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 100 ppm으로 확인하였다.

[128]

[129] **실시예 20**

[130] 상기 실시예 4에서, 상기 제2 컬럼(30)으로 공급되는 제2 혼합 스트림의 유량 대비 공급되는 스팀의 유량비를 0.3으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 100 ppm으로 확인하였다.

[131] 상기 실시예 4 및 실시예 17 내지 실시예 20을 참조하면, 상기 제2 컬럼(30)으로 공급되는 제2 혼합 스트림의 유량 대비 공급되는 스팀의 유량비를 0.1 내지 0.3으로 제어한 경우 폐수 내 질소 제거 효율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

[132]

[133] **실시예 21**

[134] 상기 실시예 4에서, 상기 제1 컬럼(20)의 운전 온도를 80 ℃로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 아크릴로니트릴 회수율은 70%로 확인하였다.

[135]

[136] **실시예 22**

[137] 상기 실시예 4에서, 상기 제1 컬럼(20)의 운전 온도를 85 ℃로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 아크릴로니트릴 회수율은 90%로 확인하였다.

[138]

[139] **실시예 23**

[140] 상기 실시예 4에서, 상기 제1 컬럼(20)의 운전 온도를 90 ℃로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 아크릴로니트릴 회수율은 98%로 확인하였다.

[141]

[142] **실시예 24**

[143] 상기 실시예 4에서, 상기 제1 컬럼(20)의 운전 온도를 100 ℃로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 아크릴로니트릴 회수율은 99.9%로 확인하였다.

[144] 상기 실시예 4 및 실시예 21 내지 실시예 24를 참조하면, 상기 제1 컬럼(20)의 운전 온도가 90 ℃ 이상인 경우 아크릴로니트릴 회수율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

[145]

[146] **실시예 25**

[147] 상기 실시예 4에서, 상기 제2 컬럼(30)의 운전 온도를 80 ℃로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 1000 ppm으로 확인하였다.

[148]

[149] **실시예 26**

[150] 상기 실시예 4에서, 상기 제2 컬럼(30)의 운전 온도를 85 ℃로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 500 ppm으로 확인하였다.

[151]

[152] **실시예 27**

[153] 상기 실시예 4에서, 상기 제2 컬럼(30)의 운전 온도를 90 ℃로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 300 ppm으로 확인하였다.

[154]

[155] **실시예 28**

[156] 상기 실시예 4에서, 상기 제2 컬럼(30)의 운전 온도를 105 ℃로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 이 경우, 상기 정제 폐수 내 총 질소 함량은 100 ppm으로 확인하였다.

[157] 상기 실시예 4 및 실시예 25 내지 실시예 28을 참조하면, 상기 제2 컬럼(30)의 운전 온도를 95 ℃ 이상으로 제어한 경우 폐수 내 질소 제거 효율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

[158]

[159] **비교예**

[160] **비교예 1**

[161] 도 3에 도시된 공정 흐름도에 따라, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 라텍스

제조 공정에서 배출되는 폐수를 정제하였다.

[162] 구체적으로, 물, 아크릴로니트릴 단량체 및 암모니아를 포함하며 pH가 8인 폐수가 폐수 이송라인(11)을 통해 폐수조(10)로 공급되고, 상기 폐수조(10)에서 폐수를 배출하여 제1 컬럼(20)으로 공급하였다. 이 때, 상기 폐수의 총 질소 함량은 6,000 ppm인 것으로 확인하였다.

[163] 상기 제1 컬럼(20)에서 상부 배출 스트림은 응축기(21)에서 응축한 후 디캔터(22)로 공급하고, 상기 디캔터(22)에서 플레어 가스를 배출하고, 물층과 유기층으로 분리한 후 상기 유기층 성분으로부터 아크릴로니트릴 단량체를 회수하여 재사용하였고, 물층 성분은 폐수조(10)로 이송하였다. 또한, 제1 컬럼(20)의 하부 배출 스트림의 일부는 재비기(23)를 이용하여 가열 후 환류시켰고, 나머지는 정제 폐수로서 폐수 처리장으로 이송하였다. 이 때, 상기 제1 컬럼(20)의 운전 온도는 95 ℃이고, 운전 압력은 1 bar로 조절하였다. 또한, 상기 폐수 처리장으로 이송되는 정제 폐수 내 총 질소 함량은 3000 ppm로 확인하였다. 또한, 상기 아크릴로니트릴 회수율은 30%로 확인하였다.

청구범위

[청구항 1] 물, 니트릴계 단량체 및 암모니아를 포함하는 폐수와 산 성분을 혼합한 제1 혼합 스트림을 제1 컬럼으로 공급하는 단계;
상기 제1 컬럼의 상부 배출 스트림으로부터 니트릴계 단량체를 회수하는 단계;
상기 제1 컬럼의 하부 배출 스트림과 염기 성분을 혼합한 제2 혼합 스트림을 제2 컬럼으로 공급하는 단계; 및
상기 제2 컬럼의 상부 배출 스트림으로부터 암모니아를 회수하고, 정제 폐수를 분리하는 단계를 포함하는 폐수 정제방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 혼합 스트림의 pH는 1.5 내지 5.5인 폐수 정제방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 산 성분은 초산, 질산, 황산, 인산, 포름산 및 시안산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 폐수 정제방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제2 혼합 스트림의 pH는 8 내지 13.5인 폐수 정제방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 염기 성분은 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 칼슘 및 수산화 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 폐수 정제방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1 컬럼의 하부 배출 스트림과 염기 성분을 혼합하여 제2 혼합 스트림을 형성하는 영역에 구비된 라인 믹서를 포함하는 폐수 정제방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제2 컬럼은 하부에 구비된 스팀 공급부를 포함하는 폐수 정제방법.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 스팀 공급부는 상기 제2 컬럼으로 스팀을 이송하는 스팀 이송배관 및 상기 스팀 이송배관에 구비되어 스팀을 제2 컬럼의 내부로 분사하는 하나 이상의 분사 노즐을 포함하며,
상기 분사 노즐은 하방으로 스팀을 분사하도록 형성된 폐수 정제방법.

[청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 제2 컬럼으로 공급되는 제2 혼합 스트림의 유량 대비 상기 스팀 공급부로 투입되는 스팀의 유량비는 0.01 내지 10인 폐수 정제방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 제1 컬럼의 운전 온도는 80 ℃ 내지 130 ℃이고, 운전 압력은 0.5 bar 내지 3 bar인 폐수 정제방법.

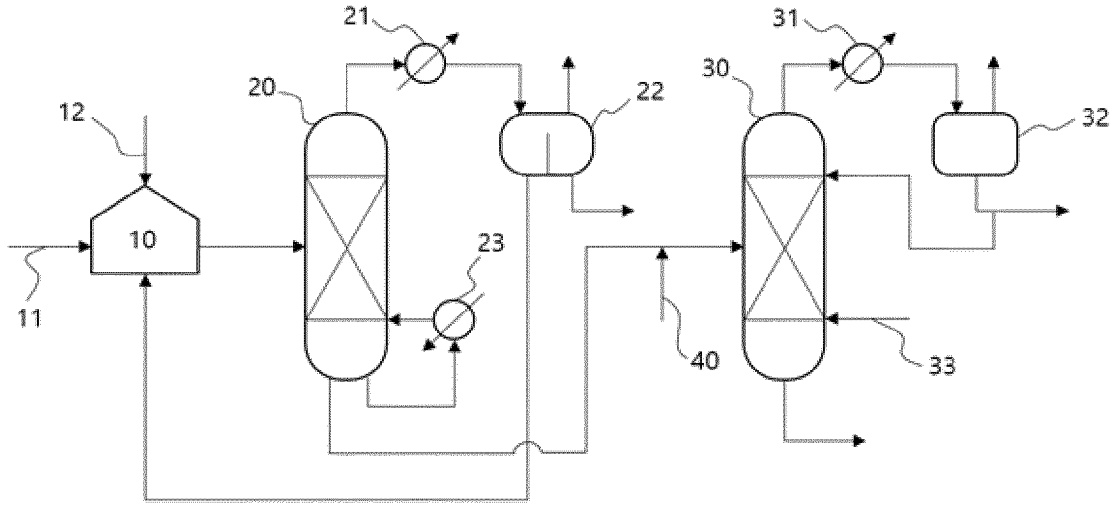
[청구항 11] 제1항에 있어서,

상기 제2 컬럼의 운전 온도는 80 ℃ 내지 130 ℃이고, 운전 압력은 0.5 bar 내지 3 bar인 폐수 정제방법.

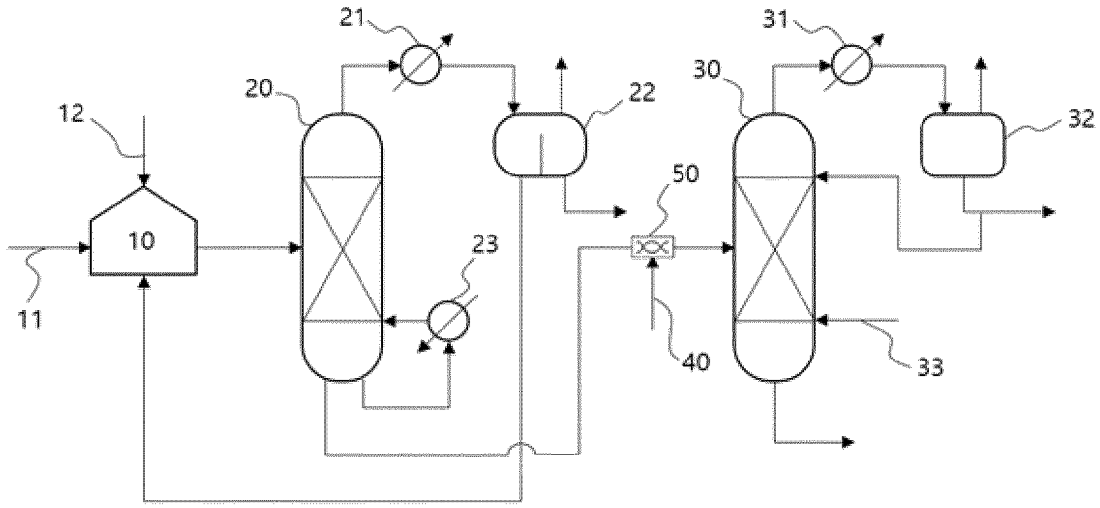
[청구항 12] 제1항에 있어서,

상기 제2 컬럼의 패킹 높이는 2 m 내지 25 m인 폐수 정제방법.

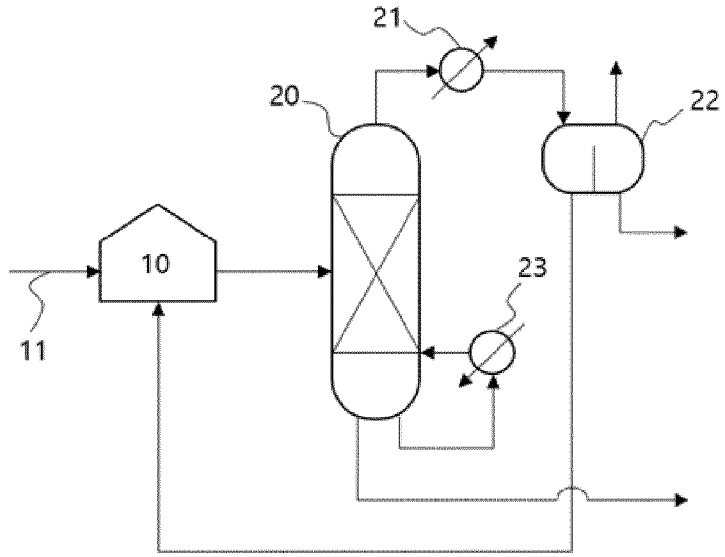
[도1]


21
31
20
30
22
32
12
10
23
11
40
33

[도2]


21
31
20
30
22
32
12
50
10
23
11
40
33

[도3]


21
20
22
10
23
11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/009529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/04(2006.01)i; **C02F 1/66**(2006.01)i; **B01D 3/32**(2006.01)i; **C08F 236/12**(2006.01)i; **C08F 2/22**(2006.01)i; C02F 103/38(2006.01)n; C02F 101/16(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 1/04(2006.01); B01D 53/00(2006.01); C01C 1/02(2006.01); C02F 9/00(2006.01); C07C 201/08(2006.01); C08F 6/10(2006.01); C08J 11/02(2006.01)

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: 폐수 (wastewater), 컬럼 (column), 단량체 (monomer), 암모니아 (ammonia), 스팀 (steam)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0141872 A (LG CHEM, LTD.) 27 December 2017 (2017-12-27) See claims 1-6; and figures 1-3.	1-12
Y	KR 10-2018-0096861 A (HANMO CORPORATION) 30 August 2018 (2018-08-30) See paragraphs [0039] and [0061]; claim 1; and figures 1-2.	1-12
A	KR 10-2020-0013512 A (ECOPRO GEM CO., LTD.) 07 February 2020 (2020-02-07) See entire document.	1-12
A	KR 10-2003-0052920 A (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY et al.) 27 June 2003 (2003-06-27) See entire document.	1-12
A	US 2016-0075582 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 17 March 2016 (2016-03-17) See entire document.	1-12

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
11 October 2022	**12 October 2022**
Name and mailing address of the ISA/KR **Korean Intellectual Property Office** **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208** Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/009529

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2017-0141872 A	27 December 2017	CN 108368288 A	03 August 2018
		CN 108368288 B	26 March 2021
		EP 3473668 A1	24 April 2019
		EP 3473668 A4	24 April 2019
		EP 3473668 B1	18 March 2020
		JP 2018-533477 A	15 November 2018
		JP 6615995 B2	04 December 2019
		KR 10-2089414 B1	16 March 2020
		US 10703875 B2	07 July 2020
		US 2018-0319949 A1	08 November 2018
		WO 2017-217708 A1	21 December 2017
KR 10-2018-0096861 A	30 August 2018	KR 10-1907609 B1	11 December 2018
KR 10-2020-0013512 A	07 February 2020	None	
KR 10-2003-0052920 A	27 June 2003	KR 10-0812701 B1	12 March 2008
US 2016-0075582 A1	17 March 2016	CN 105246833 A	13 January 2016
		CN 105246833 B	06 February 2018
		EP 2986563 A1	24 February 2016
		EP 2986563 B1	01 March 2017
		JP 2016-516574 A	09 June 2016
		JP 6518650 B2	22 May 2019
		KR 10-2015-0143743 A	23 December 2015
		KR 10-2176381 B1	10 November 2020
		US 9771290 B2	26 September 2017
		WO 2014-170309 A1	23 October 2014

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/009529

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C02F 1/04(2006.01)i; **C02F 1/66**(2006.01)i; **B01D 3/32**(2006.01)i; **C08F 236/12**(2006.01)i; **C08F 2/22**(2006.01)i; C02F 103/38(2006.01)n; C02F 101/16(2006.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C02F 1/04(2006.01); B01D 53/00(2006.01); C01C 1/02(2006.01); C02F 9/00(2006.01); C07C 201/08(2006.01); C08F 6/10(2006.01); C08J 11/02(2006.01)

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: 폐수 (wastewater), 컬럼 (column), 단량체 (monomer), 암모니아 (ammonia), 스팀 (steam)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0141872 A (주식회사 엘지화학) 2017.12.27 청구항 1-6; 도면 1-3	1-12
Y	KR 10-2018-0096861 A (한모기술주식회사) 2018.08.30 단락 [0039], [0061]; 청구항 1; 도면 1-2	1-12
A	KR 10-2020-0013512 A ((주)에코프로지이엠) 2020.02.07 전체 문헌	1-12
A	KR 10-2003-0052920 A (재단법인 포항산업과학연구원 등) 2003.06.27 전체 문헌	1-12
A	US 2016-0075582 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 2016.03.17 전체 문헌	1-12

☐ 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
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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	국제조사보고서 발송일
2022년10월11일(11.10.2022)	**2022년10월12일(12.10.2022)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**민인규**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-3326**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/009529

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0141872 A	2017/12/27	CN 108368288 A	2018/08/03
		CN 108368288 B	2021/03/26
		EP 3473668 A1	2019/04/24
		EP 3473668 A4	2019/04/24
		EP 3473668 B1	2020/03/18
		JP 2018-533477 A	2018/11/15
		JP 6615995 B2	2019/12/04
		KR 10-2089414 B1	2020/03/16
		US 10703875 B2	2020/07/07
		US 2018-0319949 A1	2018/11/08
		WO 2017-217708 A1	2017/12/21
KR 10-2018-0096861 A	2018/08/30	KR 10-1907609 B1	2018/12/11
KR 10-2020-0013512 A	2020/02/07	없음	
KR 10-2003-0052920 A	2003/06/27	KR 10-0812701 B1	2008/03/12
US 2016-0075582 A1	2016/03/17	CN 105246833 A	2016/01/13
		CN 105246833 B	2018/02/06
		EP 2986563 A1	2016/02/24
		EP 2986563 B1	2017/03/01
		JP 2016-516574 A	2016/06/09
		JP 6518650 B2	2019/05/22
		KR 10-2015-0143743 A	2015/12/23
		KR 10-2176381 B1	2020/11/10
		US 9771290 B2	2017/09/26
		WO 2014-170309 A1	2014/10/23