(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0074225
(43) 공개일자 2011년06월30일

(51) Int. Cl.
B01J 20/04 (2006.01) *B01J 20/06* (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0131133
(22) 출원일자 2009년12월24일
심사청구일자 2009년12월24일

(71) 출원인
크린시스템스코리아(주)
경기 성남시 분당구 야탑동 151 분당테크노파크 E동 709-1호
세종대학교산학협력단
서울 광진구 군자동 98 세종대학교
(72) 발명자
김형극
경기도 용인시 처인구 포곡읍 금어리 415번지
이상준
경기도 용인시 처인구 포곡읍 금어리 415번지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
서만규, 서경민

전체 청구항 수 : 총 15 항

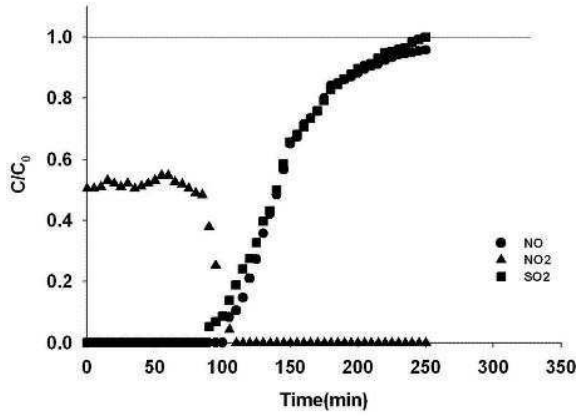
(54) 유해가스 처리용 흡수제, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 유해가스 처리 방법

(57) 요 약

본 발명은 유해가스 처리용 흡수제, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 유해가스 처리 방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명의 유해가스 처리용 흡수제는 $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물; 2가 금속 양이온과 3가 금속 양이온을 포함하는 양이온층 및 상기 양이온층 사이에 삽입되는 음이온층을 포함하는 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide); 및 산화제를 포함한다.

본 발명의 유해가스 처리용 흡수제는 화학공업, 반도체 또는 LCD 제조 공업 및 여러 산업 분야에서 발생하는 각종 폐가스 성분을 효율적으로 흡수, 제거하고 배출가스의 악취를 저감시킨다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

송지현

서울특별시 송파구 방이동 코오롱아파트 104-1102

신승규

서울특별시 강남구 개포동 주공1단지 70동 111호

특허청구의 범위

청구항 1

$Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물;

2가 금속 양이온과 3가 금속 양이온을 포함하는 양이온층 및 상기 양이온층 사이에 삽입되는 음이온층을 포함하는 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide); 및

산화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제.

청구항 2

청구항 1 에 있어서,

상기 $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물이 상기 흡수제에 대하여 40 내지 70 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제.

청구항 3

청구항 1 에 있어서,

상기 층상 이중 수산화물이 상기 흡수제에 대하여 1 내지 30 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제.

청구항 4

청구항 1 에 있어서,

상기 산화제가 상기 흡수제에 대하여 10 내지 40 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제.

청구항 5

청구항 1 에 있어서,

$Ca(OH)_2$;

2가 금속 양이온과 3가 금속 양이온을 포함하는 양이온층 및 상기 양이온층 사이에 삽입되는 음이온층을 포함하는 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide); 및

산화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제.

청구항 6

청구항 1 에 있어서,

상기 층상 이중 수산화물에서 2가 금속 양이온이 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} 및 Zn^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제.

청구항 7

청구항 1 에 있어서,

상기 층상 이중 수산화물에서 3가 금속 양이온이 Al^{3+} 또는 Fe^{3+} 인 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제.

청구항 8

청구항 1 에 있어서,

상기 음이온층이 CO_3^{2-}, NO_3^-, Cl^- 및 SO_4^{2-} 로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온으로 형성되는 것을 특징으로 하

는 유해가스 처리용 흡수제.

청구항 9

청구항 1 에 있어서,

상기 산화제가 $NaClO_2$ 인 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제.

청구항 10

청구항 1 에 있어서,

상기 $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물; 층상 이중 수산화물; 및 산화제의 중량비가 7:1:2 인 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제.

청구항 11

청구항 1 에 있어서,

상기 흡수제가 입경이 0.1 내지 10.0 mm 인 입자인 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제.

청구항 12

청구항 1 에 있어서,

상기 유해가스가 이산화황(SO_2) 또는 일산화질소(NO)인 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제.

청구항 13

$Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물; 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide); 및 산화제를 물과 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합 단계;

압력을 가하여 상기 혼합물을 압축하는 압축 단계; 및

압축 후, 상기 혼합물을 파쇄하고 체(seive)에 통과시켜 입자 형태로 제조하는 입자 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제의 제조 방법.

청구항 14

청구항 13 에 있어서,

상기 압축 단계에서 10 내지 50 N/s 로 100 내지 500 회 압력을 가하는 것을 특징으로 하는 유해가스 처리용 흡수제의 제조 방법.

청구항 15

유해가스를 청구항 1 내지 12 중 어느 한 항의 유해가스 처리용 흡수제와 접촉시켜 유해가스를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유해가스 처리 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유해가스 처리용 흡수제, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 유해가스 처리 방법에 관한 것으로, 구체적으로, 화학공업, 반도체 또는 LCD 제조 공업 및 여러 산업 분야에서 발생하는 각종 폐가스 성분을 효율적으로 흡수, 제거하고 배출가스의 악취를 저감시킬 뿐만 아니라 상온에서 운전가능한 유해가스 처리용 흡수제, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 유해가스 처리 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 화학공업, 반도체 또는 LCD 제조 공업 및 기타 여러 산업분야에서 발생하는 염화수소, 불화수소, 황산화물, 질소산화물, 황화수소, 아황산가스 등의 산성가스 성분은 대부분의 경우에 폐가스 중에 ppm 정도로 극미량 밖에 포함되지 않는 경우가 많으나 극미량이라고 하더라도 인체에 대하여 독성이 있을 뿐만 아니라 환경에 악영향을 주고 가스처리설비에 대한 부식성이나 여러 가지 촉매에 대하여 독성을 가지기 때문에 반드시 제거할 필요가 있다.

[0003] 종래의 황산화물, 질소산화물, 황화수소, 아황산가스 등의 산성기체를 제거하기 위한 방법으로 습식 방법과 건식 방법이 있다. 먼저, 습식 방법으로는 가성소다 용액을 이용한 스크러버(Scrubber) 방식이 있으며, 아민류 및 수산화물 같은 염기용액에 산성기체 성분을 함유한 물질을 통과시켜 중화제거하는 방법이 있다(국내특허출원 제2001-0053250, 미국특허 제4,234,388호). 그러나, 상기 습식 방법은 다량의 폐수를 방출하게 되므로, 이 폐수의 후처리가 어렵고 이에 필요한 장치가 복잡하며 대규모화될 뿐만 아니라 이들 장치 및 이들의 관리에 소요되는 비용이 크다는 문제점이 있다. 또한, 상기 폐수를 배출하는 배관에 누수의 위험성이 상존하는 등의 관리상의 문제점이 있어 왔다. 최근에는 폐가스 중의 NO_X, SO_X 및 산성 가스 등을 제거하기 위하여 기액 접촉 반응을 수반하는 흡수조작을 행하는 장치로 각종 패킹을 충진시킨 충진탑, 분무탑, 스크러버(scrubber), 사이클론 스크러버, 습식탑, 플레이트컬럼, 기포탑, 기포교반탑 등을 한 개 또는 여러개를 복합적으로 사용하고 있다.

[0004] 현재 개발되어지고 있는 스크러버는 2차로 발생되는 추가적인 오염물질 배출을 저감하기위해 여러 가지 기술들이 복합적으로 조합된 Hybrid 형식을 사용하고 있다. 대부분의 대기상 오염물질은 burn-wet 스크러버에서 제거가 되지만, 스크러버 후단에서 발생하는 배출가스가 문제가 되고 있다. 스크러버 후단 배출가스의 성상은 크게 NOx, SOx, 산성가스로 나누어지며, 이 물질들이 복합적으로 작용하여, 악취를 발생시키게 되며, 반도체 생산공정 인근 지역의 오염의 주범이 된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 상기의 문제점을 해결하고자 본 발명의 목적은 화학공업, 반도체 또는 LCD 제조 공업 및 여러 산업 분야에서 발생하는 각종 폐가스 성분을 효율적으로 흡수, 제거하고 배출가스의 악취를 저감시킬 뿐만 아니라 상온에서 운전 가능한 유해가스 처리용 흡수제, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 유해가스 처리 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0006] 상기의 목적을 달성하고자 본 발명은,

[0007] $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물;

[0008] 2가 금속 양이온과 3가 금속 양이온을 포함하는 양이온층 및 상기 양이온층 사이에 삽입되는 음이온층을 포함하는 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide); 및

[0009] 산화제를 포함하는 유해가스 처리용 흡수제를 제공한다.

[0010] 상기 $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물은 상기 흡수제에 대하여 40 내지 70 중량부로 포함될 수 있다.

[0011] 상기 층상 이중 수산화물은 상기 흡수제에 대하여 1 내지 30 중량부로 포함될 수 있다.

[0012] 상기 산화제는 상기 흡수제에 대하여 10 내지 40 중량부로 포함될 수 있다.

[0013] 상기 층상 이중 수산화물에서 2가 금속 양이온은 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} 및 Zn^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0014] 상기 층상 이중 수산화물에서 3가 금속 양이온은 Al^{3+} 또는 Fe^{3+} 로부터 선택될 수 있다.

[0015] 상기 음이온층은 CO_3^{2-}, NO_3^-, Cl^- 및 SO_4^{2-} 로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온으로 형성될 수 있다.

[0016] 상기 산화제는 $NaClO_2$ 일 수 있다.

[0017] 상기 흡수제는 $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물, 층상 이중 수산화물 및 산화제의 질량비가 7:1:2 일 수 있다.

[0018] 상기 흡수제는 입경이 0.1 내지 10 mm 인 입자일 수 있다.

[0019] 상기 유해가스는 이산화황(SO_2) 또는 일산화질소(NO)일 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

[0021] $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물, 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide) 및 산화제를 물과 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합 단계; 압력을 가하여 상기 혼합물을 압축하는 압축 단계; 및 압축 후, 상기 혼합물을 파쇄하고 체(seive)에 통과시켜 입자 형태로 제조하는 입자 단계를 포함하는 유해가스 처리용 흡수제의 제조 방법을 제공한다.

[0022] 상기 압축 단계에서 10 내지 50 N/s 로 100 내지 500 회 압력을 가할 수 있다.

[0023] 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

[0024] 유해가스를 본 발명의 유해가스 처리용 흡수제와 접촉시켜 유해가스를 제거하는 단계를 포함하는 유해 가스의 처리 방법을 제공한다.

효 과

[0025] 본 발명의 흡수제는 황산화물 및 질소산화물을 효과적으로 제거할 수 있다. 따라서, 이들로부터 유발되는 악취를 제거할 수 있다.

[0026] 본 발명의 흡수제는 석유화학 공정 및 반도체 공정 등에서 발생하는 폐가스 내의 유해가스 제거에 효과적으로 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 흡수제는 입자상으로 제조 가능하므로, 건조한 운전 조건으로 액상이 사용이 용이하지 않은 경우유용하게 사용될 수 있다.

[0027] 본 발명의 흡수제는 반드시 고온에서 운전할 필요가 없으며 상온에서 운전이 가능하여 운전 조건이 가혹하지 않으며 운전비용도 절감되는 효과를 가진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 당업자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명을 상세히 설명한다.

[0029] 먼저 본 발명의 유해가스 처리용 흡수제에 대해 설명한다.

[0030] 본 발명의 유해가스 처리용 흡수제는 수산화칼슘($Ca(OH)_2$), CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물, 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide, LDH), 및 산화제를 포함한다. 상기 물질들이 혼합되어 층상 구조를 이루는 입자형태를 이룰 수 있으며, 폐가스 내의 질소산화물, 황산화물들을 제거하고 이에 따라 폐가스에서 발생되는 악취도 저감시킬 수 있다.

[0031] 상기 $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물은 주로 황산화물을 제거하는 기능을 한다.

[0032] 바람직하게는 수산화칼슘을 사용할 수 있다. 상기 수산화칼슘은 소석회라도고 불리며, 산업공정에서 배출되는 폐가스중 황산화물(SOx) 및 이산화탄소를 분리, 제거할 수 있다.

[0033] 구체적으로, 상기 수산화칼슘은 황산화물 중 아황산가스와 하기 반응식 1 과 같이 반응하여 이산화황을 흡수하며, 이산화탄소와는 하기 반응식 2 와 같이 반응할 수 있다:

[0034] <반응식 1>

[0035] $SO_2 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$

[0036] <반응식 2>

[0037] $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

[0038] $CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$

[0039] 상기 석회석(limestone)은 탄산칼슘을 주 성분으로 하는 퇴적암으로, 괴상 또는 층상 구조를 이룬다. 상기 석회석은 당업자가 임의로 입자크기를 선택하여 사용할 수 있다.

[0040] 상기 $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물은 흡수제에 대하여 40 내지 70 중량부로 포함될 수 있다. 40 중량부 미만으로 포함되는 경우 황산화물을 제거하는 능력이 미미할 수 있으며, 70 중량부를 초과하여 포함되는 경우 상대적으로 다른 성분의 함량이 감소하여 여러 종류의 유해 가스를 제거하는 능력이 감소할 수 있다.

[0041] 상기 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide, LDH)은 자연계에 미량 존재하는 점토 광물의 일종으로, 교환가능한 음이온을 지니고 있어 이온교환을 통한 오염물질의 제거가 가능하며, 본 발명의 흡수제에 포함되는 성분들을 연결시키고 성분들간의 결합력을 증가시키는 바인더의 역할을 수행한다.

[0042] 상기 층상 이중 수산화물은 음이온성 점토의 일종으로 2 가 금속 양이온과 3 가 금속 양이온을 포함하는 양이온층 및 층간 음이온을 포함하며, 육방정계의 결정 구조를 갖는 층상 구조 물질로, 하기 화학식 1 로 표현될 수 있다:

[0043] <화학식 1>

[0044] $[M(\text{Ⅱ})_{1-x}M(\text{Ⅲ})_x(OH)_2]\ [A \cdot nH_2O]$

[0045] 상기 화학식 1에서, M(Ⅱ)는 2가 금속 양이온으로 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} 및 Zn^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, M(Ⅲ)는 3가 금속 양이온으로 Al^{3+} 또는 Fe^{3+} 일 수 있다. A는 CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^-, NO_3^- 및 OH^- 로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온일 수 있으며, $0.1 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq n \leq 4$ 일 수 있다.

[0046] 바람직하게는, 상기 층상 이중 수산화물에서 2 가 금속 양이온으로 마그네슘이 3가 금속 양이온으로 알루미늄을 선택할 수 있다. 또한, 상기 마그네슘과 알루미늄은 3:1 의 몰비로 포함될 수 있다. 상기 몰비로 마그네슘과 알루미늄이 포함된 층상 이중 수산화물이 본 발명의 바인더로의 기능이 우수하다.

[0047] 도 1 은 본 발명의 상기 층상 이중 수산화물의 구조를 나타낸 것이다.도 1 에 의하면, 2가 금속 양이온은 Mg^{2+}, 3가 금속 양이온은 Al^{3+} 이고 양이온층에 삽입되는 음이온은 Cl^- 임을 알 수 있다.

[0048] 상기 층상 이중 수산화물은 상기 흡수제에 대하여 1 내지 30 중량부로 포함될 수 있다. 상기 층상 이중 수산화물이 1 중량부 미만으로 포함되는 경우 바인더 역할이 충분치 않아 흡수제에 포함되는 성분들 간의 결합력이 약하여 입자 형성이 용이하지 않을 수 있으며, 30 중량부를 초과하여 포함되는 경우 상대적으로 흡수제에 포함되는 타성분의 함량이 줄어 유해가스 제거효율이 감소할 수 있다.

[0049] 상기 산화제는 질소산화물 또는 황산화물을 산화시켜 제거하는 역할을 하는 것으로 상기 황산화물은 상기 수산화칼슘에 의해 제거 가능하므로, 바람직하게는 질소 산화물을 산화시키는 산화제로 당업계에 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0050] 구체적으로 상기 산화제는 $NaClO_2$ 일 수 있다. 상기 $NaClO_2$ 는 물에 용해하여 질소산화물과 반응시키거나, 건식 혹은 반건식으로 고체상 $NaClO_2$를 질소산화물과 반응시킬 수 있다. 이 때, 상기 $NaClO_2$ 와 질소산화물과의 반응은 하기 반응식 3 과 같을 수 있다:

[0051] <반응식 3>

[0052] $4NO + 2NaClO_2 \rightarrow 4NO_2 + 2NaCl$

[0053] $4NO + NaClO_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow 2Ca(NO_2)_2 + NaCl + 2H_2O$

[0054] 상기 산화제는 흡수제에 대하여 10 내지 40 중량부로 포함될 수 있다. 상기 산화제가 10 중량부 미만으로 포함되는 경우 질소산화물을 제거하는 능력이 감소할 수 있으며, 40 중량부를 초과하는 경우 첨가량에 비하여 효과의 상승이 적어 비효율적일 수 있다.

[0055] 상기 흡수제는 바람직하게는 $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물; 층상 이중 수산화물; 및 산화제가 7:1:2 의 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 상기 중량비로 혼합되는 경우 폐가스 내의 유해가스 제거 능력 및 악취 감소 능력이 우수할 뿐만 아니라, 흡수제의 구조가 안정하게 유지된다.

[0056] 상기 본 발명의 흡수제는 펠렛, 정제(tablet) 또는 분말(granule)등 그 형태를 다양하게 조절할 수 있으나, 바람직하게는 분말형태로 제조할 수 있다. 분말형태인 경우 표면적이 커서 폐가스와의 접촉 면적이 커지기 때문이다.

[0057] 또한, 상기 흡수제는 입경이 0.1 내지 10 ㎜ 인 입자형태로 제조될 수 있다. 입경이 0.1 ㎜ 미만인 경우 제조공정이 어려울 수 있으며, 유입가스에 의해 흡수제가 외부로 날아가 버려 유해가스의 제거 효율이 감소할 가능성이 있으며 입경이 10 ㎜를 초과하는 경우 폐가스와의 접촉 면적이 작아져 유해가스의 제거효율이 저하될 수 있다.

[0058] 상기 본 발명의 일정 입경을 가진 분말 형태의 흡수제를 폐가스와 접촉시켜 폐가스내의 유해가스를 제거할 수

있으며, 이 때의 온도는 10 내지 60 ℃일 수 있다. 상기 범위에서 유해가스의 처리 효율이 높다. 종래의 흡수제는 설비의 부식방지를 위해 고온에서 운전하나 본 발명의 흡수제는 상온에서 운전이 가능하다. 또한, 본 발명의 흡수제는 처리해야하는 폐가스의 양에 따라 당업자가 임의로 그 유속을 조절하여 폐가스와 접촉시킬 수 있다.

[0059] 이하, 본 발명의 유해가스 처리용 흡수제의 제조 방법에 대해 설명한다. 도 2 는 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 유해가스 처리용 흡수제를 제조하는 과정을 나타낸 모습이다. 도 2 를 참조하면, 본 발명의 유해가스 처리용 흡수제의 제조 방법은 혼합 단계; 압축 단계; 및 입자 단계를 포함한다.

[0060] 상기 혼합 단계는 $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물; 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide); 및 산화제를 물과 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계이다.

[0061] 상기 혼합은 당업계에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있으며, 혼합시 상기 $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, 석회석(Limestone) 및 NaOH 로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물, 층상 이중 수산화물 및 산화제는 분말형태를 사용하는 것이 물과의 혼합에 유리하다. 상기 물은 분말 100 g 당 20 ㎖ 정도를 사용하는 것이 적당하다.

[0062] 상기 압축 단계는 상기 혼합 단계에서 형성된 혼합물을 압축하는 단계이다.

[0063] 상기 압축은 당업계에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있으며, 바람직하게는 일정량의 물이 제거되고 상기 혼합물내의 성분들이 결합될 때까지 일정 압력을 수회 가하는 방법에 의해 압축될 수 있다. 구체적으로, 10 내지 50 N/s 의 압력을 100 내지 500 회 가하여 상기 혼합물을 압축할 수 있다. 이 때, 상기 층상 이중 수산화물의 함량이 낮을수록 더 큰 압력 및 회수의 증가가 요구되며, 당업자의 필요에 따라 소량의 수분을 더 가할 수 있다.

[0064] 상기 입자 단계는 압축 후, 상기 혼합물을 파쇄하고 체(seive)로 걸러 입자 형태로 제조하는 단계이다.

[0065] 상기 입자 단계에서 압축 후 한덩어리로 뭉쳐져 있는 흡수제를 파쇄하고 이를 일정 mesh의 체에 통과시켜 0.1 내지 10 mm 의 입경을 갖는 입자 형태로 제조할 수 있다.

[0066] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이는 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐, 이로 인해 본 발명의 범위가 제한되지 않는다.

[0067] <실시예 1> 흡수제의 제조

[0068] 분말 형태의 수산화칼슘 70 g, 마그네슘 및 알루미늄 베이스의 층상이중수산화물 10 g 및 $NaClO_2$ 20 g을 혼합하고 이를 증류수 20 ㎖와 혼합하였다. 상기 혼합물에 15 N/s (5kg무게추를 0.5m에서 낙하시킬때의 충격량)의 압력을 약 300회 정도 가하여 한 덩어리로 만들었다. 이어서, 한 덩어리가 된 혼합물을 분쇄기로 파쇄한 후, 20번 체(mesh size=0.9 mm)와 40번 체(mesh size=0.45 mm)에 통과시켜 일정 범위의 직경을 갖는 흡수재를 제조하였다.

[0069] <비교예 1> 흡수제의 제조

[0070] 분말 형태의 수산화칼슘 90 g, 마그네슘 및 알루미늄 베이스의 층상이중수산화물 0.5 g 및 $NaClO_2$ 0.5 g을 혼합하는 점을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 흡수제를 제조하였다.

[0071] <비교예 2> 흡수제의 제조

[0072] 분말 형태의 수산화칼슘 90 g, 마그네슘 및 알루미늄 베이스의 층상이중수산화물 0 g 및 $NaClO_2$ 1 g을 혼합하는 점을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 흡수제를 제조하였다. 그러나, 이 경우 수산화칼슘이 점도가 없고 층상 이중 수산화물이 포함되지 않아 입자 형태로 제조가 불가능하였다.

[0073] <실험예 1> 유해가스의 처리능력 평가

[0074] 0.35ℓ의 Stainless steel 원통형 반응조에 일산화질소(NO) 250 ppm, 아황산가스(SO_2) 500 ppm을 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 일정하게 유입하였고, 이때 질소(N_2)를 희석가스로 사용하였다. 여기에 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 흡수제를 컬럼에 충진하여 50 ℓ/min 의 유량으로 상기 반응조로 유입하였고, 배출되는 기체의 성분, 농도 및 압력과 온도의 변화를 분석하였다.

[0075] 실시예 1 의 흡수제를 반응조로 유입한 결과 NO, NO_2, SO_2 의 농도 변화는 도 3 에 나타내었으며, 온도 및 압력의 변화는 도 4 및 도 5 에 나타내었다.

[0076] 도 3 에 의하면, 실험 진행 180분까지 NO 는 산화되어 NO_2 형태로 검출되었고, 일부는 흡수제에 물리적으로 흡착되어 제거되었다. SO_2는 운전 초기 검출되지 않다가 약 60분 무렵에 미세하게 검출되고 있으며, 180분 이후 농도가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히 농도 곡선의 형태가 전형적인 흡착 곡선 형태로 나타나는 것으로 보아, 소석회와 직접적인 흡착반응이 일어나는 것으로 판단된다. 또한 60분 이후부터 미량 검출되는 이유는 짧은 체류시간과 매우 빠른 선속도에 기인한 물질전달구역(Mass Transfer Zone)의 확장으로 인한 현상으로 판단된다. 180 분 이후, NO 및 SO_2의 농도 증가는 유입된 흡수제의 양의 감소로 흡수제의 성능이 다한 것으로 판단된다.

[0077] 도 4 에 의하면, 반응조 내부의 온도는 초기 NO가 NO_2로 산화되는 80분 무렵까지 산화반응에 의한 발열로 27 ℃ 부근에서 32 ℃ 부근까지 상승했다가 반응이 진행됨에 따라 온도가 일정하게 유지됨을 알 수 있다.

[0078] 도 5 에 의하면, 반응조 전단과 후단의 압력차를 측정한 결과 압력은 700mmaq부근에서 900mmaq로 상승하고 있으며, 이는 유입되는 가스에 포함된 수증기에 의해 내부 흡수재가 굳어지면서 내부 공극이 작아짐에 따라 압력이 상승하는 것으로 판단된다. 그러나, 내부 흡수제의 물리적 변화에 기한 급격한 압력 상승이 없는 바 흡수제의 구조가 안정하게 유지되는 것으로 판단된다.

[0079] 비교예 1 의 흡수제를 반응조로 유입한 결과 NO, NO_2, SO_2 의 농도 변화, 온도 및 압력의 변화는 도 6 내지 도 8 에 나타내었다.

[0080] 도 6 에 의하면, NO를 처리하는 $NaClO_2$의 함량이 작으므로 일산화질소의 처리가 충분하지 못하여, 반응조 운전 직후 일산화질소의 유출이 시작되고, 60분 무렵 일산화질소의 농도가 급격히 상승하는 것을 확인 할 수 있다.

[0081] 또한, 도 7 에 의하면, 산화반응이 반응 초기에 종료됨에 따라 반응조 내부의 온도상승폭이 미미하여, 25도에서 29도 부근까지 상승했다가 안정화 되는 것을 알 수 있다.

[0082] 도 8 에 의하면, 압력은 최초 1000mmaq에 육박하며, 시간이 지날수록 600mmaq에서 안정화 된다. 이는 최초 binder역활을 하는 LDH의 함량이 낮아 흡수제의 구조가 붕괴되어 초기에는 높은 압력손실을 나타내지만, 반응이 진행될수록 유입되는 많은 양의 수분에 의해 내부 흡수제가 내부에서 한쪽으로 편중되어 오히려 압력손실이 감소하는 것으로 보인다. 급격한 압력변화는 내부 흡수재층의 물리적 변화를 의미하므로 LDH의 부재 또는 적은 함량은 전체 제거 반응에 매우 불리하게 작용할 것으로 판단된다.

[0083] 비교예 2 의 경우, 층상 이중 수산화물이 포함되지 않아 입자(granule)형태로 제조되지 못하였는 바, 유해가스 처리에 사용되지 못하였다.

[0084] <실험예 2> 흡수제의 표면 관찰

[0085] 상기 실시예 1 에서 제조한 흡수제에 대하여 사용 전과 유해가스 제거를 위해 사용한 후의 모습을 주사전자현미경(scanning electronic microscopy)으로 관찰하여 그 결과를 도 9 및 도 10 에 나타내었다.

[0086] 도 9 에 의하면, 제작된 흡수제 표면은 $Ca(OH)_2$, LDH, $NaClO_2$의 혼합 성분에 따라 다양한 광물 결정들이 혼합되어 있는 형태를 나타내고 있으며, 작은 크기의 세공(micro-pore)과 큰 크기의 공극(crevice and macro-pore)이 잘 발달한 형태를 나타내었다. 따라서 제조된 흡수제가 가스상 오염물질의 흡수 및 반응 단계에서 물질전달이

제한되는 현상은 나타나지 않을 것으로 판단된다.

[0087] 도 10 에 의하면, 사용된 흡수제는 결정 구조가 크게 형성되었음을 알 수 있다. 이는 흡수제가 습기를 함유한 유해가스와 반응하면서 반응 결정이 형성되어 성장하였기 때문이라고 판단되며, 반응 결정이 증가할수록 유해가스 제거 능력이 떨어진다.

[0088]

[0089] 상기에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 흡수제는 폐가스중의 유해가스를 효과적으로 처리할 수 있으며, 특히, 일산화질소 및 이산화황의 제거에 유용하다. 또한, 분말 입자로 제조 가능하여 건식 운전 조건에서도 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0090] 도 1 은 본 발명의 일 실시예에 의한 층상 이중 수산화물의 구조를 나타낸 것이다.

[0091] 도 2 는 본 발명의 일 실시예에 의한 유해가스 처리용 흡수제의 제조 방법을 나타낸 것이다.

[0092] 도 3 은 실시예 1 의 흡수제로 처리한 경우 시간에 따른 NO, NO_2 및 SO_2 의 농도 변화를 나타낸 것이다.

[0093] 도 4 는 실시예 1 의 흡수제로 처리한 경우 시간에 따른 반응조 내부의 온도 변화를 나타낸 것이다.

[0094] 도 5 는 실시예 1 의 흡수제로 처리한 경우 시간에 따른 반응조 내부의 압력 변화를 나타낸 것이다.

[0095] 도 6 은 비교예 1 의 흡수제로 처리한 경우 시간에 따른 NO, NO_2 및 SO_2 의 농도 변화를 나타낸 것이다.

[0096] 도 7 는 비교예 1 의 흡수제로 처리한 경우 시간에 따른 반응조 내부의 온도 변화를 나타낸 것이다.

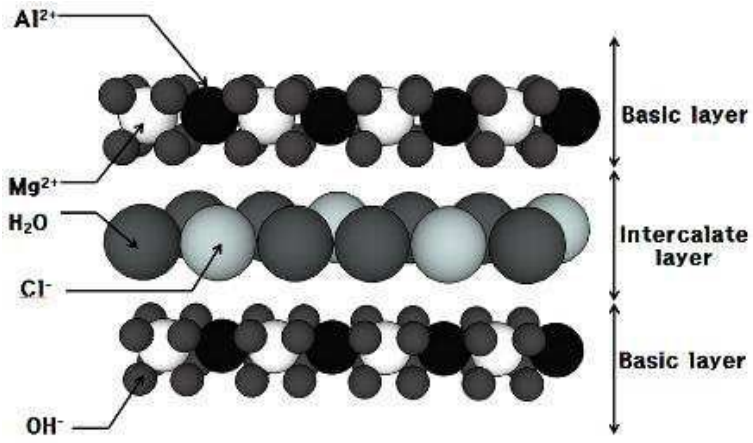
[0097] 도 8 는 비교예 1 의 흡수제로 처리한 경우 시간에 따른 반응조 내부의 압력 변화를 나타낸 것이다.

[0098] 도 9 는 실시예 1 에서 제조한 흡수제의 SEM 관찰 결과를 나타낸다.

[0099] 도 10 은 실시예 1 에서 제조한 흡수제로 유해가스를 처리 후 흡수제를 관찰한 결과이다.

도면

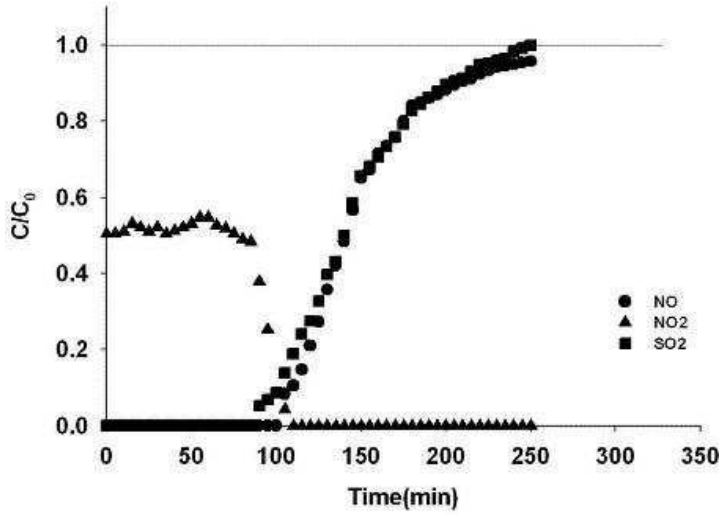
도면1



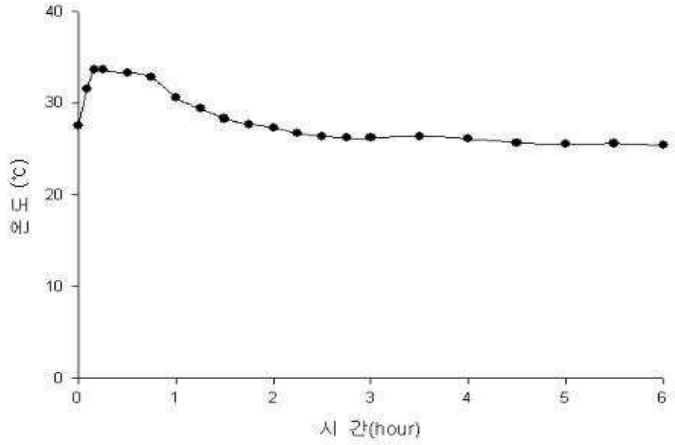
도면2


혼합
압축
pressing
파쇄
체에 통과
완성

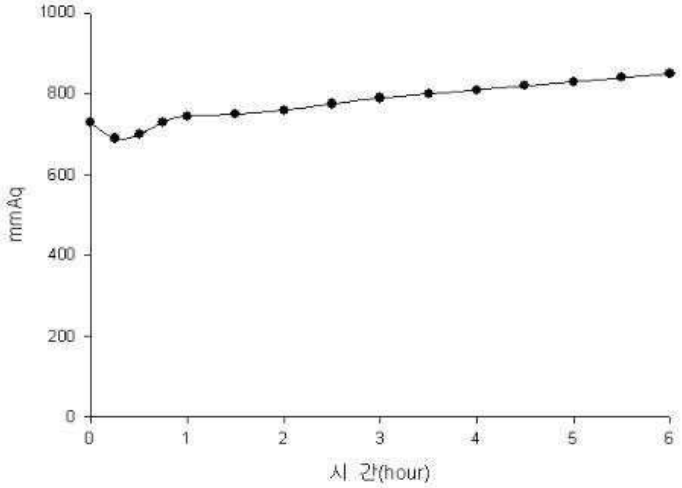
도면3


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
C/C0
0
50
100
150
200
250
300
350
Time(min)
NO
NO2
SO2

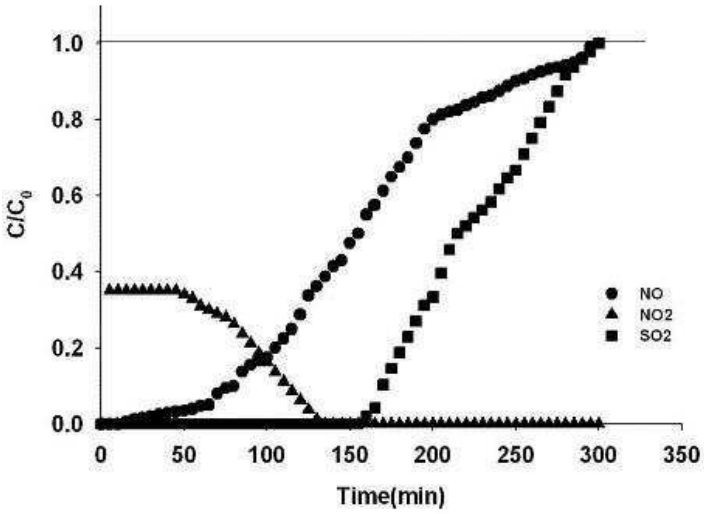
도면4


40
30
20
10
0
온도 (℃)
0
1
2
3
4
5
6
시 간(hour)

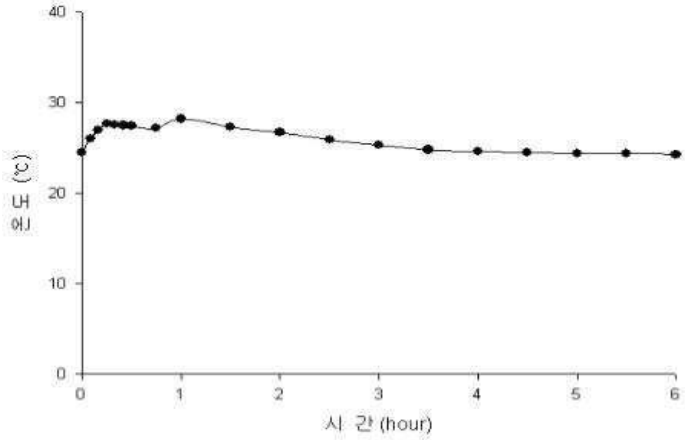
도면5


1000
800
600
400
200
0
mmAq
0
1
2
3
4
5
6
시 간(hour)

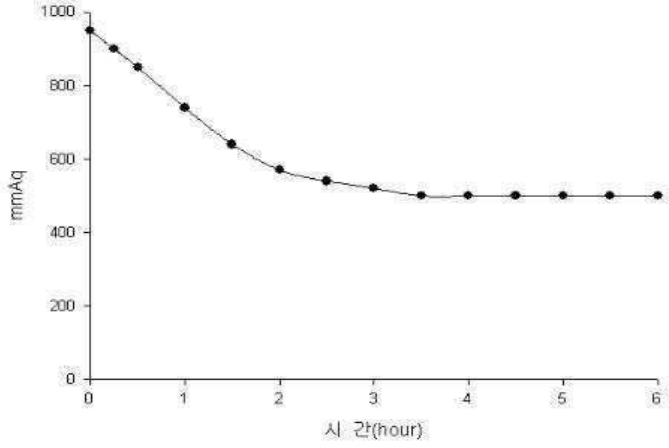
도면6


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
C/C0
0
50
100
150
200
250
300
350
Time(min)
NO
NO2
SO2

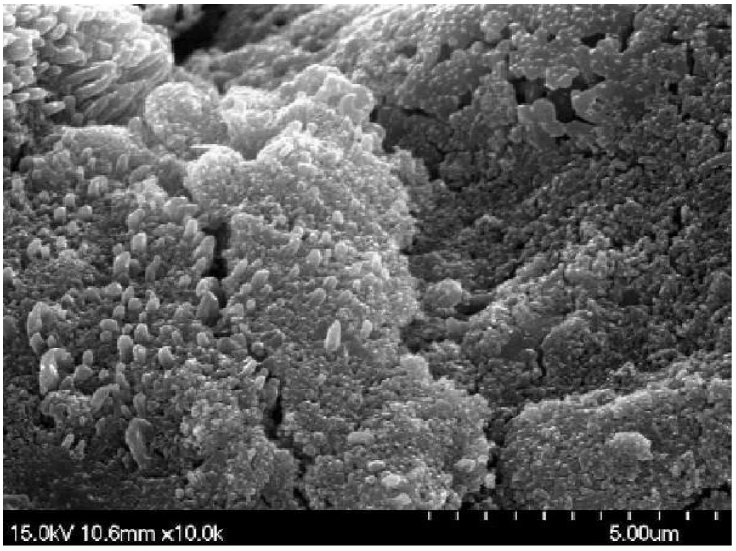
도면7


40
30
20
10
0
온도 (℃)
0
1
2
3
4
5
6
시 간 (hour)

도면8


1000
800
600
400
200
0
mmAq
0
1
2
3
4
5
6
시 간(hour)

도면9



도면10

