(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0087278
(43) 공개일자 2014년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 7/00 (2006.01) *C01F 11/18* (2006.01)
C01F 11/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0156900
(22) 출원일자 2012년12월28일
심사청구일자 2012년12월28일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93
(72) 발명자
박홍석
울산광역시 남구 문수로314번길 11, 103동 1405호 (옥동, 옥동서광아파트)
박준모
울산광역시 중구 약사동
김경호
울산 남구 신복로79번길 8, 1203호 (무거동, 남운그린힐)
(74) 대리인
김수진, 윤의섭

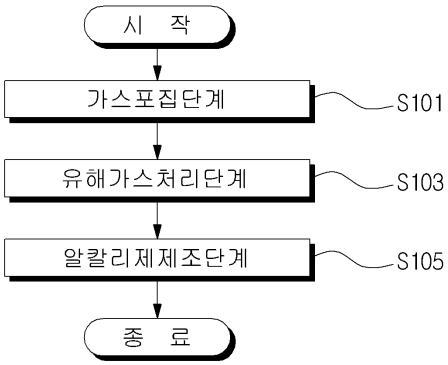
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 제조 및 그 활용방법**

(57) 요 약

본 발명은 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 배출가스를 포집하는 가스포집단계, 상기 가스포집단계를 통해 포집된 배출가스를 화학세정기 및 활성탄 장치에 통과시켜 휘발성 유기화합물 및 악취물질을 제거하는 유해가스처리단계 및 상기 유해가스처리단계를 통해 유해가스가 제거된 배출가스를 염기성 수용액에 흡수시켜 알칼리제를 제조하는 알칼리제제조단계로 이루어진다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0518
부처명	중소기업청
연구사업명	산학연 공동기술개발사업
연구과제명	온실가스를 고려한 오염토양 복합정화 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	울산대학교 산학협력단
연구기간	2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 배출가스를 포집하는 가스포집단계;

상기 가스포집단계를 통해 포집된 배출가스에 함유된 휘발성 유기화합물 및 악취물질을 제거하는 유해가스처리단계; 및

상기 유해가스처리단계를 통해 유해가스가 제거된 배출가스를 염기성 수용액에 흡수시켜 알칼리제를 제조하는 알칼리제제조단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 하수처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 및 그 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유해가스처리단계는 포집된 배출가스를 화학세정기 및 활성탄 장치에 통과시켜 휘발성 유기화합물 및 악취물질을 제거하는 것을 특징으로 하는 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 및 그 제조방법.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 화학세정기는 염소가스, 오존, 차아염소산나트륨 및 과망간산칼륨으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 화학약품으로 처리되는 것을 특징으로 하는 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 및 그 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 알칼리제제조단계는 유해가스가 제거된 배출가스에 염기성 수용액을 흡수시켜 탄산수소염 및 탄산염으로 전환하여 알칼리제를 제조하는 것을 특징으로 하는 하수처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 및 그 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 염기성 용액에 흡수시켜 알칼리제를 제조하여 하수 하수 및 폐수 처리 과정의 산도 조절제로 재이용하는 것이다.

배 경 기 술

[0002] 본 발명은 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 염기성 용액에 흡수시켜 알칼리제를 제조하여 하수 및 폐수 처리 과정의 산도 조절제로 재이용하는 것이다.

[0003] 인간의 생활과정 및 산업시설에서 발생하는 하수 및 폐수는 하수 및 폐수 처리장에서 생물학적으로 처리되며,

일반적으로 사용되는 생물학적 처리공정은 호기성 공정으로 유입 하수를 유기물, 질소 및 인 등을 방류수 수질 기준에 적합한 기준으로 처리하여 하천이나 해양으로 방류한다. 유기물의 의한 처리공정은 대부분 폭기조에서 이루어지며 미생물에 의한 화학 양론식은 다음과 같이 표현된다.

[0004] <화학식>

[0005] 유기물 + O_2 + nutrients → CO_2 + NH_3 + $C_5H_7NO_2$ + 기타 최종생성물 (3)

[0006] $C_5H_7NO_2$ + $5O_2$ → $5CO_2$ + $2H_2O$ + NH_3 + 에너지 (4)

[0007] 유기물을 제거하는 산화와 합성단계에서 발생하는 최종생성물은 황화수소, 메틸 아민 및 염소 등의 물질로 암모니아와 같이 악취를 유발하고 있으며, 현재 하수처리장은 대부분 밀폐식으로 과거 개방식에서 변화하고 있다. 하수 및 폐수 처리과정에서 발생 되는 악취 물질은 처리시설을 통해 제거되어 배출되고 있다.

[0008] 식(3)과 식(4)를 보면 유기물의 분해와 미생물의 호흡과정에서 악취 물질 외 이산화탄소를 발생하고 있으며, 발생 된 이산화탄소는 악취물질과 같이 처리시설로 이송된다. 흔히 사용되는 악취처리시설은 세정기(Scrubber)를 이용한 화학적 산화법이나 활성탄 흡착 등의 방법을 이용하나, 이는 악취물질을 대상으로 한 방법으로 이산화탄소는 처리된 가스와 같이 대기 중으로 배출되고 있다. 이산화탄소는 생물학적 처리과정에서 필수적으로 발생하는 물질이며, 오염물질로 분류되지 않고 대기로 배출되고 있으며, 지구온난화의 주요 원인으로 작용하고 있다.

[0009] 일반적으로 하폐수 처리장에 사용하는 알칼리제는 수산화나트륨 및 소석회가 가장 많이 사용되고 있으며, 수산화나트륨의 경우는 소석회에 비하여 취급이 쉽고 슬러지 발생량이 적으며 황산과 함께 사용시에 스케일의 발생을 방지하기도 한다. 하지만 단가가 높고 수산화나트륨으로 인해 생성된 플럭이 가벼워 침전시간이 길어지며, 슬러지 탈수 시 여과포에 미세한 피막을 만들어 함수율을 높임으로 인하여 비용이 많이 소요되는 단점을 가진다. 또한 이산화탄소는 기후변화의 주요원인이 되는 물질로 알려지면서 기업별 및 지역별로 이산화탄소 배출량을 규제함으로써 이에 대한 대응방안의 마련이 시급한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 염기성 수용액에 흡수시켜 알칼리제를 제조함으로써, 온실가스인 이산화탄소를 제거함과 동시에 제조된 알칼리제를 수처리 과정에서 재사용하여 알칼리제 사용량을 저감하는데 효과적인 하수처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 목적은 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 배출가스를 포집하는 가스포집단계, 상기 가스포집단계를 통해 포집된 배출가스에 함유된 휘발성 유기화합물 및 악취물질을 제거하는 유해가스처리단계 및 상기 유해가스처리단계를 통해 유해가스가 제거된 배출가스를 염기성 수용액에 흡수시켜 알칼리제를 제조하는 알칼리제제조단계로 이루어진 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제의 제조방법을 제공함에 의해서 달성된다.

[0012] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 유해가스처리단계는 포집된 배출가스를 화학세정기 및 활성탄 장치에 통과시켜 휘발성 유기화합물 및 악취물질을 제거하는 것을 특징으로 이루어진다.

[0013] 본 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 화학세정기는 염소가스, 오존, 차아염소산나트륨 및 과망간산칼륨으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 화학약품으로 처리되는 것을 특징으로 이루어진다.

[0014] 본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 알칼리제제조단계는 유해가스가 제거된 배출가스를 염기성 수용액에 흡수시켜 탄산수소염 및 탄산염으로 전환하여 알칼리제를 제조하는 것을 특징으로 이루어진다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 및 그 제조방법은 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 염기성 수용액에 흡수시켜 알칼리제를 제조함으로써, 온실가스인 이산화탄소를 제거함과 동시에 제조된 알칼리제를 하수처리 과정에서 재사용하여 알칼리제 사용량을 저감하는데 있어서 탁월한 효과를 나타낸다.

[0016] 또한, 제조된 알칼리제는 중성영역에서 이루어져 탈질 공정에서의 질산화율을 증가시켜 질소를 제거하는데도 탁월한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 실시예 1에 따른 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소의 처리 및 이를 이용한 탄산 알칼리제의 제조방법의 각 단계에서 발생 및 처리된 이산화탄소의 양을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 1에 따른 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소의 처리 및 이를 이용한 탄산 알칼리제의 제조방법 중에서 알칼리제제조단계에서의 알칼리도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시 예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.

[0019] 본 발명에 따른 하수처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제의 제조방법은 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 배출가스를 포집하는 가스포집단계(S101), 전술한 가스포집단계(S101)를 통해 포집된 배출가스에 함유된 휘발성 유기화합물 및 악취물질을 제거하는 유해가스처리단계(S103) 및 전술한 유해가스처리단계(S103)를 통해 유해가스가 제거된 배출가스를 염기성 수용액에 흡수시켜 알칼리제를 제조하는 알칼리제제조단계(S105)로 이루어진다.

[0020] 전술한 가스포집단계(S101)는 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소, 휘발성 유기화합물 및 악취물질로 이루어진 배출가스를 포집하는 단계로, 전술한 배출가스가 발생하는 공정은 호기성과 혐기성 생물학적 처리공정으로 구성된 공정으로, 더욱 상세하게는 폭기조, 무산소조, 혐기조, 1차 침전조 및 2차 침전조가 서로 혼합되거나 단독으로 구성된 하수 및 폐수의 처리 공정에서 발생한다.

[0021] 전술한 유해가스처리단계(S103)는 전술한 가스포집단계(S101)를 통해 포집된 배출가스를 화학세정기 및 활성탄 장치에 통과시켜 유해가스를 제거하는 단계로, 전술한 화학세정기(Chemical scrubbers)는 염소가스(Cl_2), 오존(O_3), 차아염소산나트륨(NaOCl) 및 과망간산칼륨($KMnO_4$)으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 화학약품으로 처리되는 것을 특징으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0022] 전술한 알칼리제제조단계(S105)는 전술한 유해가스처리단계(S103)를 통해 유해가스가 제거된 배출가스에 염기성 수용액을 흡수시켜 알칼리제를 제조하는 단계로, 전술한 염기성 수용액은 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 수산화바륨 수용액 및 수산화칼슘 수용액 등으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함하여 이루어지는 것이 바람직하며, 전술한 유해가스처리단계(S103)를 통해 유해가스가 제거되고 이산화탄소를 함유한 배출가스에 염기성 수용액을 흡수시키면 다음과 같은 반응이 일어난다.

[0023] <화학식>

[0024] $OH^- + CO_2 \rightarrow HCO_3^-$ (탄산수소염)

[0025] $HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ (탄산염)

[0026] $H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3$ (탄산과 용존 CO_2)

[0027] 전술한 화학식에서 보는 바와 같이, 염기성 수용액의 수산화 이온(OH^-)과 이산화탄소(CO_2)가 반응하여 탄산수소염(HCO_3), 탄산염(CO_3), 탄산(H_2CO_3) 및 용존 CO_2이 발생하며, 이는 수산화 이온(OH^-) 보다 중성영역에서 pH완충능력이 큰 알칼리도를 가진다.

[0028] 따라서, 전술한 알칼리제조단계를 통해 제조된 알칼리제는 하수 및 폐수 와 반송 슬러지의 처음 접촉이 무산소조인 전탈질조 및 무산소조가 폭기조 다음에 오는 후탈질조 및 질산화와 탈질이 동일한 반응조에서 동시에 일어나는 탈 질산화 공정에서 재이용되어, 중성영역의 산도(pH)를 유지하여 질산화 효율을 향상시키는 역할을 한다. 더욱 상세하게는, 하수 및 폐수 처리에서 질소를 제거하는 공정은 질산화 공정(Nitrification)과 탈질공정(Denitrification)로 구분되며, 생물학적 질산화 공정은 암모니아성 질소(NH_4-N)가 아질산성질소(NO_2-N)로 산화되고 아질산성질소는 다시 질산성질소(NO_3-N)로 산화되는 공정이다. 생물학적 탈질공정은 질산화공정에서 발생된 질산염을 NO, N_2O 및 N_2 가스로 생물학적 환원시키는 공정으로 생물학적 질산화의 전체 산화반응식은 다음과 같다.

[0029] $NH_4+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$

[0030] 전술한 반응식에서 보는 바와 같이, 암모니아가 산화되면서 발생하는 수소이온에 의해 pH가 떨어지며 이는 질산화효율을 저하시킨다. 따라서 적정 pH를 유지하기 위하여 알칼리제가 첨부되는데, 전술한 알칼리제조단계를 통해 제조된 알칼리제인 탄산수소염 및 탄산 알칼리제는 pH완충능력이 큰 알칼리도로 pH조절 및 질산화 효율 향상에 탁월한 효과를 나타낸다.

[0031] 이하에서는 본 발명에 따른 하수처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 및 그 제조방법을 실시예를 들어 설명하기로 한다.

[0032] <실시예1>

[0033] 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소, 휘발성 유기화합물 및 악취물질로 이루어진 배출가스를 포집하기 위하여, 전술한 배출가스가 발생하는 공정에 해당하는 호기성 및 혐기성 생물학적 공정인 유류생물학적처리조를 제작하였으며, 전술한 유류생물학적처리조의 공기주입량에 따른 이산화탄소 발생량을 측정하여 그 결과를 아래 표1에 나타내었다.

[0034] 단, 유류생물학적처리조는 지름 40cm, 높이 80cm(유효용량 100ℓ)의 원통형 아크릴로 구성되며, 미생물은 media 20ℓ에 디젤 5ℓ 및 미생물 20ℓ를 충진하였다.

[0035] <표1>

구분	주입공기량 (ℓ)	CO_2 발생량 (ℓ)	구분	주입공기량 (ℓ)	CO_2 발생량 (ℓ)
1	1,794	7.18	14	7,605	31.11
2	2,415	9.66	15	8,115	33.15
3	3,315	14.16	16	9,375	34.41
4	3,795	16.56	17	10,515	35.55
5	4,155	18.36	18	11,355	38.07
6	4,815	21.66	19	13,455	48.57
7	5,055	22.86	20	14,235	51.69
8	5,355	24.36	21	16,275	61.89
9	5,475	24.96	22	17,115	66.09
10	5,715	26.16	23	19,155	76.29
11	6,135	28.26	24	19,995	80.49
12	6,435	29.46	25	20,535	83.19
13	6,915	30.42	26	21,855	89.79

[0036]

[0037] 전술한 유류생물학적처리조에서 발생하는 배출가스를 포집한 후, 포집된 배출가스를 활성탄 및 치아염소산 나트륨이 함유된 화학세정기에 통과시켜 유해가스를 제거하고, 1몰(1M) 농도의 수산화나트륨 수용액을 투입하여 알칼리제를 제조하였다.

[0038] <실시예2>

[0039] 전술한 실시예 1에 따른 하수처리 과정에서 발생하는 이산화탄소의 처리 및 이를 이용한 탄산 알칼리제의 제조 방법의 각 단계에서 발생 및 처리된 이산화탄소의 양을 측정하여, 그 결과를 아래 표2 내지 도2에 나타내었다. (단, 이산화탄소의 측정은 GFM410(GAS Data, CH_4, CO_2, O_2)와 가스크로마토그래피(DS 6200, Donam instruments, Daejon, South Korea)를 이용하여 측정하였다.)

[0040] <표2>

구분	공기주입량 (ℓ)	가스포집단계 (ℓ)	유해가스처리단계 (ℓ)	알칼리제제조단계 (ℓ)
1	1,794	7.18	3.59	-
2	2,415	9.66	4.83	-
3	3,315	14.16	7.53	-
4	3,795	16.56	8.97	-
5	4,155	18.36	10.41	-
6	4,815	21.66	13.05	-
7	5,055	22.86	14.25	-
8	5,355	24.36	15.75	-
9	5,475	24.96	16.35	-
10	5,715	26.16	17.55	-
11	6,135	28.26	19.65	-
12	6,435	29.46	20.55	-
13	6,915	30.42	21.51	-
14	7,605	31.11	22.89	-
15	8,115	33.15	24.93	-
16	9,375	34.41	27.45	-
17	10,515	35.55	28.59	-
18	11,355	38.07	31.11	-
19	13,455	48.57	41.61	-
20	14,235	51.69	44.73	-
21	16,275	61.89	52.89	-
22	17,115	66.09	57.09	-
23	19,155	76.29	67.29	-
24	19,995	80.49	71.49	0.01
25	20,535	83.19	74.19	0.02
26	21,855	89.79	80.79	0.03

[0041]

[0042] 전술한 표 2 및 도 2를 살펴보면, 알칼리제제조단계에서 수산화나트륨수용액을 흡수시킴에 따라 이산화탄소가 현저히 줄어들어 알칼리제제조단계를 거치고 난 후에는 이산화탄소가 거의 검출되지 않는 것을 알 수 있다.

[0043] 또한, 전술한 실시예 1에 따른 하수처리 과정에서 발생하는 이산화탄소의 처리 및 이를 이용한 탄산 알칼리제의 제조방법의 알칼리제제조단계에서 수산화나트륨 수용액(농도:1M)을 투입하여 이산화탄소를 흡수시킴에 따른 중탄산이온 및 탄산이온으로의 전환도를 살펴보기 위하여 수산화나트륨이 이산화탄소를 흡착하는 시점을 시작으로 하여 35분 동안 이산화탄소를 흡착시킨 후, 알칼리도를 측정하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.(단, 알칼리도는 p-알칼리도 및 m-알칼리도로 구분하여 pH미터, 페놀프탈레인 지시약 및 메틸오렌지 지시약에 따른 색상변화를 통해 측정하였으며, 적정에는 2N 농도의 H_2SO_4를 사용하였다.)

[0044] 전술한 도 3을 살펴보면, 이산화탄소를 흡착하지 않은 수산화나트륨 수용액의 경우, 초기 pH는 13.74이며 알칼리도는 p-알칼리도가 47,500 mg/ℓ CaCO3로 나타났으며, m-알칼리도의 경우 없는 것으로 분석되었다. 즉 p-알칼리도가 총 알칼리도를 의미하여 이는 모든 알칼리도는 OH^-상태로 존재하는 것을 의미한다. 또한, 흡착이 완료된 시점의 pH는 12.74로 기존의 13.74보다 1정도 낮아졌음을 확인하였으며, 알칼리도의 측정결과 p-알칼리도는 25,400mg/ℓ CaCO3, m-알칼리도는 21,700mg/ℓ CaCO3로 총 알칼리도는 47,100mg/ℓ CaCO3으로 나타났다. 이는 기존의 OH^- 상태로 존재하는 알칼리도가 이산화탄소와의 화학적 결합을 통해 중탄산이온과 탄산이온으로 모두 전환되었다는 것을 의미하는 것을 알 수 있다.

[0045] 따라서, 본 발명에 따른 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 탄산 알칼리제 및 그 제조 방법은 하수 및 폐수 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 염기성 수용액에 흡수시켜 알칼리제를 제조함으로써, 온실가스인 이산화탄소를 제거함과 동시에 제조된 알칼리제를 하수처리 과정에서 재사용하여 알칼리제 사용량을 저감하는데 있어서 탁월한 효과를 나타낸다.

[0046] 또한, 제조된 알칼리제는 중성영역에서 이루어져 탈질 공정에서의 질산화율을 증가시켜 질소를 제거하는데도 탁월한 효과를 나타낸다.

부호의 설명

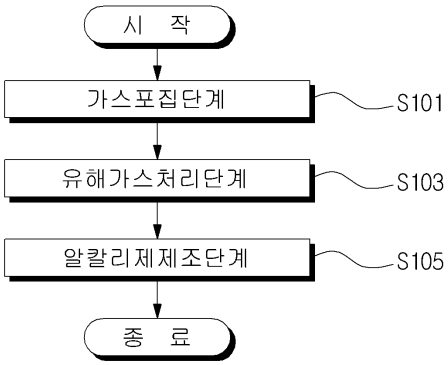
[0047] S101 ; 가스포집단계

S103 ; 유해가스처리단계

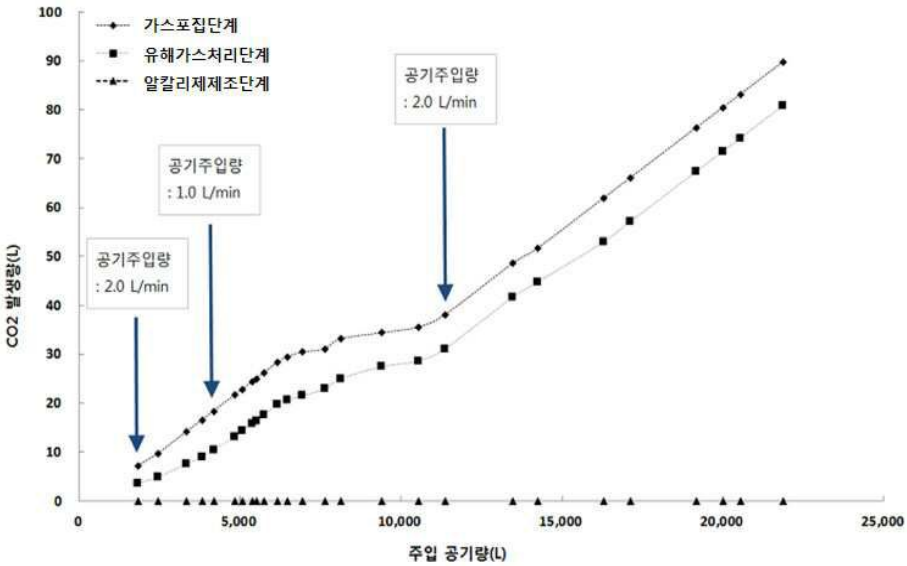
S105 ; 알칼리제제조단계

도면

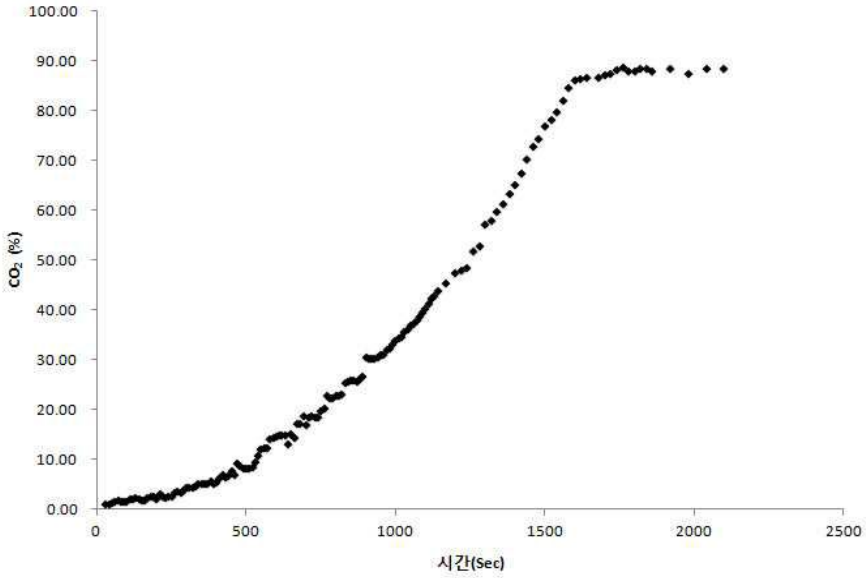
도면1



도면2



도면3


100.00
90.00
80.00
70.00
60.00
50.00
40.00
30.00
20.00
10.00
0.00
CO2 (%)
0
500
1000
1500
2000
2500
시간(Sec)