(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월20일
(11) 등록번호 10-2457127
(24) 등록일자 2022년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/72 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/725 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0029710
(22) 출원일자 2018년03월14일
심사청구일자 2020년12월24일
(65) 공개번호 10-2018-0105588
(43) 공개일자 2018년09월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-050354 2017년03월15일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003236567 A
JP2015223534 A*
KR1019980018985 A*
KR1020000016578 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸바이
일본국 오오사카후 오오사카시 추오구 고라이바시 4쵸메 1방 1고
(72) 발명자
구마 료지
일본국 효고켄 히메지시 아보시쿠 오키노하마 아자니시오키 992반치노 1 가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸바이 나이
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 이동재

(54) 발명의 명칭 **배수의 처리 장치 및 배수의 처리 방법**

(57) 요 약

촉매 표면에 스케일 성분이 석출되는 것을 막을 수 있고, 따라서 촉매의 처리 성능을 높게 유지할 수 있는 배수의 처리 장치를 제공한다.

배수의 공급측으로부터 분산판 2, 분산판 1, 충전물층 및 촉매층을 이 순서로 갖는 배수의 처리 장치로서, 상기 분산판 2와 상기 분산판 1의 거리를 H1, 상기 분산판 1과 상기 충전물층의 배수의 공급측의 경계면의 거리를 H2, 상기 충전물층의 층길이를 H3 및 상기 H2와 상기 H3의 합계를 H6으로 하였을 때, 상기 H6이 100㎜ 초과이고 상기 H1에 대한 상기 H6의 비(H6/H1)가 0.1 이상 100 이하인 처리 장치.

명 세 서

청구범위

청구항 1

배수의 공급측으로부터 분산판 2, 분산판 1, 충전물층 및 촉매층을 이 순서로 갖는 배수의 처리 장치로서,

상기 분산판 2와 상기 분산판 1의 거리를 H1, 상기 분산판 1과 상기 충전물층의 배수의 공급측의 경계면의 거리를 H2, 상기 충전물층의 층길이를 H3 및 상기 H2와 상기 H3의 합계를 H6으로 하였을 때,

상기 H6이 250㎜ 초과이고 상기 H1에 대한 상기 H6의 비(H6/H1)가 0.1 이상 100 이하인 처리 장치.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 H1이 10㎜ 이상 1000㎜ 이하인 처리 장치.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 분산판 1 및 상기 분산판 2 중 적어도 한쪽이 다공판이고, 상기 다공판의 구멍수가 1㎡당 5개 이상 200개 이하인 처리 장치.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 충전물층이 2층 구조인 처리 장치.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 2층 구조의 충전물층에 있어서 배수의 공급측의 충전물층을 충전물층 1 및 촉매층측의 충전물층을 충전물층 2로 하였을 때, 상기 충전물층 2의 층길이가 30㎜ 이상 500㎜ 이하인 처리 장치.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 2층 구조의 충전물층에 있어서 배수의 공급측의 충전물층을 충전물층 1 및 촉매층측의 충전물층을 충전물층 2로 하였을 때, 상기 충전물층 1에 포함되는 충전물 1의 평균 입경(d1), 상기 충전물층 2에 포함되는 충전물 2의 평균 입경(d2) 및 상기 촉매층에 포함되는 촉매의 평균 입경(d0)이 d1>d2>d0의 관계를 만족하는 처리 장치.

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 촉매층에 포함되는 촉매가 습식 산화 촉매인 처리 장치.

청구항 8

배수의 공급측으로부터 적어도 기체-액체 확산부 1, 기체-액체 확산부 2, 기체-액체 확산부 3 및 촉매층을 이 순서로 갖는 장치를 이용하는 배수의 처리 방법으로서,

상기 배수 중에는 기체가 분산되어 있고,

이하의 (1)~(3):

(1) 상기 기체-액체 확산부 1~3에서의 상기 배수의 체류 시간이 모두 0.5초 이상임;

(2) 상기 기체-액체 확산부 3과 상기 기체-액체 확산부 2에서의 배수의 체류 시간의 합계가 5초 이상임; 및

(3) 상기 (2)의 배수의 체류 시간의 합계가 상기 기체-액체 확산부 1에서의 배수의 체류 시간에 대해 0.1~100배임을 만족하는 처리 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 기체-액체 확산부 3은 공극률 20~90부피%의 충전물층인 처리 방법.

청구항 10

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

상기 기체-액체 확산부 1은 배수의 공급측의 경계면에 분산판 1을 가지고, 상기 기체-액체 확산부 2는 상기 기체-액체 확산부 1과의 경계면에 분산판 2를 가지며,

이 때, 상기 분산판 1 및 상기 분산판 2는 각각 하나 이상의 구멍을 가지고, 상기 분산판 1 및 상기 분산판 2 중 적어도 한쪽은 개공률 0.005%~30%의 다공판 구조를 갖는 처리 방법.

청구항 11

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

이하의 (i)~(iv):

(i) 상기 촉매층에서의 LHSV가 $0.1hr^{-1}$~$10hr^{-1}$임;

(ii) 상기 촉매층에서의 배수 온도가 80℃~370℃임;

(iii) 상기 촉매층에서의 압력은 배수의 적어도 일부가 액상을 유지하는 압력임; 및

(iv) 상기 기체에 포함되는 산소량이 배수 중의 피산화물의 이론 산소 요구량의 0.5배~5.0배임을 더 만족하는 처리 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 배수의 처리 장치 및 배수의 처리 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화학 플랜트, 식품 가공 설비, 금속 가공 설비, 금속 도금 설비, 인쇄 제판 설비, 사진 처리 설비 등의 각종 산업 플랜트로부터 배출되는 배수는 습식 산화법, 습식 분해법, 오존 산화법, 과산화수소 산화법 등의 각종 방법에 따라 정화 처리되고 있다.

[0003] 예를 들어 고체 촉매를 반응탑에 충전한 습식 산화법의 경우, 주로 고체 촉매 충전층(촉매층)의 하부로부터 배수 및 산소 함유 가스를 도입하여 배수를 정화 처리하는 것이 일반적이다. 그 때문에, 도입된 배수 및 산소 함유 가스의 작용에 의해 촉매층 내에서 고체 촉매의 이동, 진동 등의 운동이 일어나기 쉬워져 고체 촉매가 마모되거나 배수에 포함되는 스케일 성분(Cu, Fe 등의 중금속류 및 Ca, Al 등)이 촉매 표면에 석출됨으로써 촉매의 처리 성능 저하 등의 문제가 일어나는 것을 피할 수 없었다.

[0004] 특허문헌 1에서는 반응탑의 하부로부터 도입되는 배수 등에 의한 고체 촉매의 마모에 관해 촉매층 아래에 금속 등의 충전물의 층(하부 충전물층)을 마련함으로써 고체 촉매의 마모를 방지함과 아울러 배수 등을 균일하게 촉매층에 공급할 수 있기 때문에 촉매의 처리 효율 저하를 억제할 수 있는 배수의 처리 장치가 나타나 있다.

[0005] 특허문헌 2에서는 무촉매 습식 산화 반응층을 고체 촉매층 앞에 설치함으로써 고체 촉매층에서의 처리 효율이 향상되는 것이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 3에서는 고체 촉매층의 상부에 기액 분산 부재를 설치함으로써 처리 효율이 개선되는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본특허 제5330751호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본공개특허 2001-276855호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본공개특허 2004-098023호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 확실히 특허문헌 1에서는 하부 충전물층을 마련함으로써 촉매의 마모를 방지할 수 있고 촉매의 처리 효율 저하를 억제할 수 있는 것이 나타나 있다.

[0008] 그러나, 특허문헌 1에 개시되는 배수의 처리 장치에서는 배수에 스케일 성분(Cu, Fe 등의 중금속류 및 Ca, Al 등)이 포함되어 있는 경우 스케일 성분이 이온 상태로 촉매층에 도달하고 촉매 표면에 석출되어 촉매의 활성을 저해하는 경우가 있다는 문제가 있었다.

[0009] 한편, 특허문헌 2에서는 무촉매 습식 산화 반응층을 마련함으로써 고체 촉매층의 내구성은 향상되었지만 배수의 처리 능력으로서는 불충분했고, 제1 처리 공정 및 제2 처리 공정의 반응탑이 필요하고 나아가 각각을 제어할 필요가 있어 비용적으로도 불리하였다.

[0010] 또한, 특허문헌 3에서는 기액 분산 부재의 설치에 의해 고체 촉매층의 처리 효율은 개선되지만, 특허문헌 1에 기재된 발명과 같이 스케일 성분에 의한 내구성에는 불충분하였다.

[0011] 그래서, 본 발명은 스케일 성분이 이온 상태로 촉매층에 도달하는 것을 방지할 수 있고, 즉 촉매 표면에 스케일 성분이 석출되는 것을 막을 수 있고, 이에 따라 촉매의 처리 성능을 높게 유지할 수 있으며, 그리고 간편한 구조로 비용이 낮은 배수의 처리 장치 및 배수의 처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 면밀히 검토를 하였다. 우선, 특허문헌 1에 개시된 기술과 특허문헌 2에 개시된 기술을 합한 형태-구체적으로 특허문헌 1의 반응탑의 하부에 특허문헌 2의 무촉매 습식 산화 반응층을 결합한 형태-에 대해 검토를 하였지만 충분한 효과를 얻을 수 없었다. 그래서, 기액의 분산성이 나쁜 것이 아닐까 생각하고 특허문헌 3을 참조하여 무촉매 습식 산화 반응층에 분산판을 설치하였지만 역시 충분한 효과를 얻을 수 없었다. 나아가 분산판의 배치에 대해 여러 가지 검토를 거듭한 결과, 적어도 2장의 분산판을 가지며 그 배치를 특정의 범위로 함으로써 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하여 본 발명의 완성에 이를 수 있었다.

[0013] 즉, 본 발명의 제1 형태는 배수의 공급측으로부터 분산판 2, 분산판 1, 충전물층 및 촉매층을 이 순서로 갖는 배수의 처리 장치로서, 상기 분산판 2와 상기 분산판 1의 거리를 H1, 상기 분산판 1과 상기 충전물층의 배수의 공급측의 경계면의 거리를 H2, 상기 충전물층의 층(層)길이를 H3 및 상기 H2와 상기 H3의 합계를 H6으로 하였을 때, 상기 H6이 100㎜ 초과이고 상기 H1에 대한 상기 H6의 비(H6/H1)가 0.1 이상 100 이하인 처리 장치에 관한 것이다.

[0014] 본 발명의 제2 형태는 배수의 공급측으로부터 적어도 기체-액체 확산부 1, 기체-액체 확산부 2, 기체-액체 확산부 3 및 촉매층을 이 순서로 갖는 장치를 이용하는 배수의 처리 방법으로서,

[0015] 상기 배수 중에는 기체가 분산되어 있고,

[0016] 이하의 (1)~(3):

[0017] (1) 상기 기체-액체 확산부 1~3에서의 상기 배수의 체류 시간이 모두 0.5초 이상임;

[0018] (2) 상기 기체-액체 확산부 3과 상기 기체-액체 확산부 2에서의 배수의 체류 시간의 합계가 5초 이상임; 및

[0019] (3) 상기 (2)의 배수의 체류 시간의 합계가 상기 기체-액체 확산부 1에서의 배수의 체류 시간에 대해 0.1~100배

임을 만족하는 처리 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 스케일 성분이 촉매 표면에 석출되는 것을 막을 수 있고, 이에 따라 촉매의 처리 성능을 높게 유지할 수 있으며, 그리고 간편한 구조로 비용이 낮은 배수의 처리 장치 및 배수의 처리 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에서의 배수의 처리 방법을 나타내는 개략도이다.

도 2는 실시예 및 비교예에서 이용한 배수의 처리 장치를 나타내는 개략도이다.

도 3은 실시예에서 이용한 배수의 처리 장치를 나타내는 개략도이다.

도 4는 실시예에서 이용한 배수의 처리 장치를 나타내는 개략도이다.

도 5는 실시예에서 이용한 배수의 처리 장치를 나타내는 개략도이다.

도 6은 실시예에서 이용한 배수의 처리 장치를 나타내는 개략도이다.

도 7은 비교예에서 이용한 배수의 처리 장치를 나타내는 개략도이다.

도 8은 실시예에서 이용한 배수의 처리 장치를 나타내는 개략도이다.

도 9는 본 발명에 관한 분산판의 일례를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 구체적인 형태에 대해 상세하게 설명하지만, 본 발명의 기술적 범위는 청구범위의 기재에 기초하여 정해져야 하며, 하기의 형태에만 한정되지는 않는다.

[0023] <제1 형태: 배수의 처리 장치>

[0024] 본 발명의 일 형태에 의하면, 배수의 공급측으로부터 분산판 2, 분산판 1, 충전물층 및 촉매층을 이 순서로 갖는 배수의 처리 장치로서, 상기 분산판 2와 상기 분산판 1의 거리를 H1, 상기 분산판 1과 상기 충전물층의 배수의 공급측의 경계면의 거리를 H2, 상기 충전물층의 층길이를 H3 및 상기 H2와 상기 H3의 합계를 H6으로 하였을 때, 상기 H6이 100㎜ 초과이고 상기 H1에 대한 상기 H6의 비(H6/H1)가 0.1 이상 100 이하인 처리 장치가 제공된다.

[0025] 본 발명의 배수의 처리 장치에 있어서, 분산판 2와 분산판 1의 거리를 H1, 분산판 1과 충전물층의 배수의 공급측의 경계면의 거리를 H2, 충전물층의 층길이를 H3 및 촉매층의 층길이를 H4로 한다(단위: ㎜). 촉매층의 배수 배출측에도 충전물층을 배치한 경우, 그 충전물층의 층길이를 H5로 한다. 또한, H2와 H3의 합을 H6으로 한다.

[0026] 분산판 2와 분산판 1의 거리(H1)란 분산판 2의 배수 배출측의 면으로부터 분산판 1의 배수의 공급측의 면까지의 거리이다.

[0027] 분산판에 있어서, 배수의 공급측 및 배출측의 면이란 이하와 같이 정의된다. 배수의 처리 장치가 지면(地面)과 수직으로 설치되고, 배수의 처리 장치의 하부로부터 배수가 공급되고 배수의 처리 장치의 상부로부터 배수가 배출되는 경우, 분산판의 배수 배출측의 면(상면) 및 배수의 공급측의 면(하면)이란, 각 면에서 가장 높은 부위와 가장 낮은 부위의 중간 위치를 기준으로 한 면이다. 이는 분산판의 표면이 평탄하지 않은 경우나 경사져 있는 경우도 마찬가지이다. 단, 도 2에서의 분산판(15-2)과 같이 충돌판을 갖는 경우 충돌판을 제외하고 가장 높은 부위와 가장 낮은 부위의 중간 위치를 기준으로 한다. 또한, 일반적으로 배수 배출측의 면 및 배수의 공급측의 면은 배수의 공급 방향에 대해 수직인 면(지면)과 평행이다. 이 때, 배수의 공급측 및 배출측의 면은 평행이다.

[0028] 분산판 1과 충전물층의 배수의 공급측의 경계면의 거리(H2)란, 분산판 1의 배수 배출측의 면으로부터 충전물층의 공급측의 경계면까지의 거리이다.

[0029] 충전물층의 배수의 공급측 및 배출측의 경계면이란 이하와 같이 정의된다. 충전물층에는 충전물이 충전되어 있기 때문에 배수의 공급측 및 배출측에 노출되어 있는 면은 완전한 평면은 되지 않는 경우가 있다. 배수의 처리 장치가 지면과 수직으로 설치되고, 배수의 처리 장치의 하부로부터 배수가 공급되고 배수의 처리 장치의 상부로

부터 배수가 배출되는 경우, 배수의 공급측의 경계면(상면) 및 배출측의 경계면(하면)이란, 충전물층의 상면 또는 하면에서 노출되어 있는 충전물 중에서 가장 낮은 부위와 가장 높은 부위의 중간 위치를 기준으로 한 면이다. 이는 충전물층의 노출되어 있는 면이 경사져 있는 경우도 마찬가지이다. 또한, 일반적으로 배수 배출측의 경계면 및 배수의 공급측의 경계면은 배수의 공급 방향에 대해 수직인 면(지면)과 평행이다. 이 때, 배수 배출측의 경계면 및 배수의 공급측의 경계면은 평행이다.

[0030] 충전물층의 층길이(H3)란 충전물층의 배수의 공급측의 경계면으로부터 배수 배출측의 경계면까지의 거리이다. 촉매층의 배수 배출측에 충전물층을 배치한 경우, 그 충전물층의 층길이(H5)에 대해서도 H3과 마찬가지이다.

[0031] 촉매층의 층길이(H4)란 촉매층의 배수의 공급측의 경계면으로부터 배수 배출측의 경계면까지의 거리이다.

[0032] 촉매층에는 촉매(예를 들어 고체 촉매)가 충전물로서 충전되어 있고, 촉매층의 배수의 공급측의 경계면 및 배수 배출측의 경계면에 관한 정의는 충전물층과 마찬가지이다.

[0033] 본 발명의 배수의 처리 장치는 상기와 같은 구성을 가짐으로써 스케일 성분이 촉매 표면에 석출되는 것을 막을 수 있고, 이에 따라 촉매의 처리 성능을 높게 유지할 수 있다.

[0034] 종래 복수의 분산판을 배치하는 것이 기액의 혼합 효율 향상에 유효한 것은 알려져 있다. 그러나, 스케일 성분(Cu, Fe 등의 중금속류 및 Ca, Al 등)을 함유하는 배수의 경우는 더욱 고도의 분산 기술이 요구되고 있다. 스케일 성분의 특징으로서, 습식 산화 처리에 의해 배수를 처리하는 경우 가열 전에는 이온으로서 용존하였던 스케일 성분이, 산소 존재 하에서의 가온 가압에 의해, 산화물이나 수산화물 등의 고체로서 일부 석출되는 점을 들 수 있다. 그 때문에, 조건에 따라 배수 중에 용존하는 스케일 성분이 이온 상태로 촉매층에 도달하여 촉매 표면에 석출되어 촉매의 활성을 저해할 우려가 있다. 그래서, 본 발명에서는 H1에 대한 H6의 비(H6/H1)를 적정한 범위로 하고 H6을 100㎜ 이상으로 함으로써 촉매층에 도달하기 전에 스케일 성분을 고체로서 석출시키는 것이 가능해지고, 스케일 성분이 촉매 표면에 석출되는 것을 미연에 막는 것이 가능해진다.

[0035] 또한, 충전물층도 스케일 성분이 촉매층에 직접 축적되는 것을 막기 위한 분산 완화층으로서 필요하다. 하측 충전물층이 존재함으로써 충전물층 내에서 스케일 성분의 석출이 촉진되어 촉매 표면에 석출되는 것을 미연에 막는 것이 가능해진다. 동시에 종래보다 분산 효과를 높일 수 있고, 스케일 성분이 국소적으로 석출·퇴적하는 것을 막을 수 있어 장기에 걸쳐 촉매가 높은 처리 성능을 발휘할 수 있다.

[0036] 본 발명의 배수의 처리 장치에 있어서, H6은 100㎜ 초과이다. H6이 100㎜ 이하이면 스케일 성분이 균일하게 분산되지 않고 스케일 성분이 이온 상태인 채로 촉매층에 도달하기 때문에 촉매 표면이 스케일 성분으로 피독될 우려가 있다. H6은 촉매에 스케일 성분 석출을 보다 억제할 수 있다는 관점에서 바람직하게는 150㎜ 초과이고, 보다 바람직하게는 250㎜ 초과이다. H6의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 2000㎜ 미만이다. H6이 2000㎜ 미만이면 분산판에 의해 혼합되어 미세화된 기포가 다시 응집하여 기액의 접촉 효율이 저하되는 것을 억제할 수 있다.

[0037] 본 발명의 배수의 처리 장치에 있어서, H1에 대한 H6의 비(H6/H1)는 0.1 이상 100 이하이다. H6/H1이 0.1 미만이거나 100 초과이면 분산판 2 및 분산판 1과의 사이에서 기액의 혼합 효과가 불충분해지고 스케일 성분의 편류가 발생하기 때문에 국소적으로 스케일 성분이 퇴적하여 처리 효율이 저하된다. H6/H1은 바람직하게는 0.2 이상이고, 보다 바람직하게는 0.3 이상이다. H6/H1은 바람직하게는 80 이하이고, 보다 바람직하게는 50 이하이다. 이러한 범위이면 상기 효과를 보다 발휘할 수 있다.

[0038] H1은 상기 비(H6/H1)를 만족하는 한 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 10㎜ 이상이고, 바람직하게는 20㎜ 이상이며, 보다 바람직하게는 30㎜ 이상이다. 또한, H1은 1000㎜ 이하이고, 바람직하게는 900㎜ 이하이며, 보다 바람직하게는 750㎜ 이하이다. H1이 10㎜ 이상 1000㎜ 이하임으로써 기액의 분산 혼합이 충분히 이루어지기 때문에 촉매의 처리 효율 저하를 억제할 수 있고, 스케일 성분이 이온 상태인 채로 촉매층에 도달하는 것을 억제할 수 있다.

[0039] 본 발명의 배수의 처리 장치의 크기는 상기 H6 및 H6/H1을 만족하는 것이면 특별히 제한되지 않고, 배수 처리에 통상 이용되는 반응탑 또는 반응 용기의 크기로 된다. 본 발명의 배수의 처리 장치의 형상도 특별히 제한되지 않고, 배수 처리에 통상 이용되는 반응탑 또는 반응 용기의 형상으로 된다. 반응탑 또는 반응 용기로서는 직경 200~3000㎜ 및 길이 1000~20000㎜의 원통형의 것을 사용할 수 있다.

[0040] 본 발명의 배수의 처리 장치는 배수를 처리하는 여러 가지 방법에 적용할 수 있다. 배수의 처리 방법으로서는 습식 산화법, 습식 분해법, 오존 산화법, 과산화수소 산화법 등을 들 수 있다. 배수의 처리 방법으로서는 높은

레벨의 처리 수질을 얻을 수 있고 우수한 경제성을 가진다는 관점에서 습식 산화법인 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 일 실시형태에서는 습식 산화법에 따른 배수의 처리에 이용되는 배수의 처리 장치가 제공된다.

[0041] [배수]

[0042] 본 발명의 배수의 처리 장치에 의해 처리되는 배수의 종류에 대해서는 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 배수의 처리 장치이면 유기 화합물, 질소 화합물 및 유황 화합물 중 어느 1종 이상을 함유하는 배수를 효과적으로 처리할 수 있다.

[0043] 상기 유기 화합물로서는 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드 등의 에폭시 화합물, 메탄올이나 에탄올, 에틸렌글리콜 등의 알코올 화합물, 아크릴산이나 메타크릴산, 테레프탈산 등 및 이들의 에스테르 등의 카르본산 및/또는 그 유도체 등이 예시된다. 상기 질소 화합물로서는 아민이나 이민 등의 유기 질소 화합물, 암모니아나 히드라진 등의 질소-수소 결합을 갖는 무기 질소 화합물 등이 예시된다. 상기 유황 화합물로서는 황화수소, 황화 소다, 황화칼륨, 수황화 소다, 티오황산염, 아황산염 등의 무기 유황 화합물이나 메르캅탄류, 설폰산류 등의 유기 유황 화합물이 예시된다. 또한, 상기 화합물만을 함유하는 배수에 한정하지 않고, 디옥산, 다이옥신류나 플루오로카본류, 프탈산 디에틸헥실, 노닐페놀 등의 유기 할로겐 화합물이나 환경 호르몬 화합물 등의 유해 물질을 함유하고 있어도 된다.

[0044] 이러한 화합물을 함유하는 배수로서는 화학 플랜트, 전자 부품 제조 설비, 식품 가공 설비, 금속 가공 설비, 금속 도금 설비, 인쇄 제판 설비, 사진 설비 등의 각종 산업 플랜트로부터 배출되는 배수나 화력 발전이나 원자력 발전 등의 발전 설비 등으로부터 배출되는 배수 등이 예시된다.

[0045] 공업용 배수의 구체예로서는 EOG 제조 설비, 알코올 제조 설비, 지방족 카르본산이나 그 에스테르 제조 설비, 방향족 카르본산 혹은 방향족 카르본산 에스테르 제조 설비 외에 종이·펄프, 섬유, 철강, 에틸렌·BTX, 석탄 가스화, 식육 처리, 약품 처리 등의 다방면에 걸친 산업 분야의 공장에서 배출되는 배수가 예시된다.

[0046] 또한, 공업용 배수에만 한정되지 않고, 하수나 배설물 등의 생활 배수도 예시된다.

[0047] 즉, 본 발명에서의 「배수」는 상기한 바와 같은 산업 플랜트로부터 배출되는 이른바 공업 배수에 한정되는 것은 아니고, 요컨대 유기 화합물, 질소 화합물 및 유황 화합물 중 어느 1종 이상이 포함되어 있는 액체이면 모두 포함되고, 이러한 액체의 공급원(발생원)은 특별히 한정되지 않는다.

[0048] [스케일 성분]

[0049] 또한, 본 발명의 배수의 처리 장치는 스케일 성분을 함유하는 배수의 처리에 적합하다. 상술한 바와 같이, 특허문헌 1에 개시되는 배수의 처리 장치에서는 배수에 스케일 성분(Cu, Fe 등의 중금속류 및 Ca, Al 등)이 포함되어 있는 경우 스케일 성분이 이온 상태로 촉매층에 도달하고 촉매 표면에 석출되어 촉매의 활성을 저해하는 경우가 있다. 한편, 본 발명의 배수 처리 장치에서는 스케일 성분이 촉매 표면에 석출되는 것을 억제할 수 있기 때문에 촉매의 처리 효율을 높게 유지할 수 있다.

[0050] 스케일 성분이란 중금속류, 알루미늄, 인, 규소, 칼슘 및 마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다. 중금속류란 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 카드뮴(Cd), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 구리(Cu), 아연(Zn), 은(Ag), 철(Fe), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 납(Pb), 탈륨(Tl), 수은(Hg), 비소(As), 크롬(Cr), 비스무스(Bi) 등을 들 수 있다.

[0051] 배수에 포함되는 스케일 성분의 농도에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 본 발명의 배수의 처리 장치는 종래와는 달리 0.1mg/L 이상의 스케일 성분을 포함하는 배수의 처리에 있어서 효과를 발휘할 수 있다. 스케일 성분의 농도는 0.5mg/L 이상이어도 된다. 또한, 스케일 성분의 농도가 1g/L 이하이면 본 발명의 효과를 충분히 발휘할 수 있다.

[0052] [분산판]

[0053] 본 발명의 배수의 처리 장치는 배수의 공급측으로부터 분산판 2, 분산판 1, 충전물층 및 촉매층을 이 순서로 가진다. 즉, 본 발명의 배수의 처리 장치는 적어도 2장의 분산판을 가진다. 분산판으로서는 도 9에 예시되는 바와 같은 단공판, 충돌판붙이 단공판, 다공판 또는 충돌판붙이 다공판을 이용할 수 있다. 분산판으로서는 같은 종류의 분산판을 배치해도 되고 다른 분산판을 배치해도 된다. 본 발명의 배수의 처리 장치에서는 분산판 2 및 분산판 1이 소정의 거리(H1)로 배치되어 있음으로써 본 발명의 효과를 발현할 수 있다. 또한, 필요에 따라 추가의 분산판을 분산판 2보다 배수의 공급측(상류측)에 배치해도 된다. 또, 분산판은 1장의 판으로 구성되어 있어도

되지만, 설치나 분리 작업성의 관점에서 2장 이상으로 분할 가능한 형상으로 구성되어 있는 것이 바람직하다.

[0054] 단공판 및 다공판의 개공율(충돌판붙이의 것을 포함함)은 통상 0.005% 이상 30% 이하이다. 상기 개공율은 바람직하게는 0.05% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.1% 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.5% 이상이고, 특히 바람직하게는 1% 이상이다. 또한, 상기 개공율은 바람직하게는 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하이다. 이러한 범위임으로써 교반 효과에 의해 편류를 방지하고, 배수에 포함되는 기체의 분포를 균일하게 할 수 있다. 따라서, 기액 접촉이 향상되어 촉매의 처리 성능을 높일 수 있다.

[0055] 분산판의 개공율은 이하의 식으로 산출된다.

[0056] [수학식 1]

[0057]
$$\text{개공율}[\%] = \frac{\text{구멍 전체의 단면적}}{\text{분산판 전체의 단면적}} \times 100$$

[0058] 다공판(충돌판붙이의 것을 포함함)의 구멍수에 대해서는 통상 1㎡당 5개 이상 200개 이하이다. 구멍수는 충분한 분산 효과를 얻을 수 있다는 관점에서 바람직하게는 1㎡당 10개 이상이고, 보다 바람직하게는 1㎡당 25개 이상이다. 또한, 구멍수는 다공판의 강도를 유지할 수 있다는 관점에서 바람직하게는 1㎡당 150개 이하이고, 보다 바람직하게는 1㎡당 120개 이하이다.

[0059] 구멍의 형상에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 원기둥 형상 혹은 원뿔대 형상인 것이 제작상 용이하기 때문에 바람직하다. 또한, 구멍의 배치에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 단공판의 경우는 중심에 배치하는 것이 바람직하고, 다공판의 경우는 전체적으로 가능한 한 균등하게 배치하는 것이 바람직하다.

[0060] 본 발명의 바람직한 실시형태에서는 분산판 1 및 분산판 2 중 적어도 한쪽이 다공판이고, 상기 다공판의 구멍수가 1㎡당 5개 이상 200개 이하이다. 이러한 구성임으로써 촉매에 스케일 성분의 석출을 보다 억제할 수 있고, 이에 따라 촉매의 처리 성능을 보다 높게 유지할 수 있다.

[0061] 분산판 1과 충전물층의 배수의 공급측의 경계면의 거리(H2)는 H2와 하기 충전물층의 층길이(H3)의 합(H6)이 100㎜ 초과가 되면 특별히 제한되지 않지만, 배수의 분산 효과의 관점에서 바람직하게는 10㎜ 이상이다.

[0062] 충돌판붙이 단공판 및 충돌판붙이 다공판에 설치되는 충돌판의 직경은 구멍 지름에 대해 바람직하게는 0.5~10.0배, 보다 바람직하게는 1.0~5.0배, 더욱 바람직하게는 1.5~3.0배이다. 또한, 충돌판과 단공판 또는 다공판의 간격은 구멍 지름에 대해 바람직하게는 0.05~5.0배, 보다 바람직하게는 0.1~3.0배, 더욱 바람직하게는 0.2~1.0배이다. 이러한 범위로 함으로써 배수 및 기체가 충돌판에 효율적으로 충돌할 수 있고, 충돌판의 둘레 방향으로 균등하게 분산될 수 있다.

[0063] [충전물층]

[0064] 본 발명의 배수의 처리 장치는 분산판 1의 배수의 배출측에 충전물층을 가진다. 이러한 구성에 의해 촉매의 마모를 방지할 수 있고, 배수가 편류하지 않고 가능한 한 균일하게 촉매층에 흐르도록 할 수 있다. 나아가 스케일 성분이 촉매 표면에 석출되는 것을 방지할 수 있다.

[0065] 충전물층에는 금속제 또는 세라믹제 충전물이 충전되어 있다. 충전물은 철, 구리, 스테인리스(SUS), 하스텔로이, 인코넬, 티타늄, 지르코늄, 티타니아, 지르코니아, 질화 규소 또는 질화 탄소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어진다. 충전물은 1종 단독으로도 되고 2종 이상 또는 합금이어도 된다. 습식 산화법에 의해 배수를 처리하는 경우, 충전물로서는 내마모성, 내부식성 및 강도의 관점에서 바람직하게는 스테인리스(SUS), 지르코늄, 하스텔로이, 인코넬 또는 티타늄이고, 보다 바람직하게는 스테인리스(SUS) 또는 지르코니아이다.

[0066] 충전물의 형상으로서는 특별히 제한되지 않고, 펠릿 형상, 구형, 덩어리 형상, 링 형상, 안장 형상, 다면체 형상 등의 입상(粒狀); 섬유상, 솜상, 염주상 등의 연속체의 형상 등을 들 수 있다. 충전물의 형상은 반응탑에의 충전을 용이하게 할 수 있다는 관점에서 바람직하게는 입상이며, 보다 바람직하게는 펠릿 형상, 구형 또는 링 형상이다.

[0067] 충전물의 크기는 상술한 효과를 얻을 수 있다면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 입상의 충전물의 경우, 평균 입경(粒徑)은 3㎜ 이상이고, 바람직하게는 4㎜ 이상이며, 보다 바람직하게는 5㎜ 이상이다. 또한, 평균 입경

은 30㎜ 이하이고, 바람직하게는 20㎜ 이하이며, 보다 바람직하게는 15㎜ 이하이다.

[0068] 또, 본 명세서에서 입상의 충전물 및 후술하는 고체 촉매의 평균 입경이란 입경의 산술 평균값이다. 또한, 입경이란 충전물 또는 고체 촉매의 최대직경을 의미한다. 예를 들어 구형의 충전물 또는 고체 촉매의 입경은 직경이며, 펠릿 형상의 충전물 또는 고체 촉매의 입경은 그 대각선의 길이를 의미한다.

[0069] 충전물의 평균 입경(d1)과 하기 촉매층에 포함되는 촉매의 평균 입경(d0)은 배수의 분산 효과의 관점에서 d1>d0인 것이 바람직하다.

[0070] 충전물의 비중(진비중을 의미하고, 일반적으로 이용되는 부피 비중, 충전 비중, 겉보기 비중과는 다름)은 특별히 제한되지 않고 적절히 선택할 수 있다. 비중으로서는 통상 2.5 이상이고, 바람직하게는 4~12이다.

[0071] 충전물층의 공극률은 특별히 제한되지 않고, 통상 20~90부피%(충전물층의 전체 부피 기준)이며, 바람직하게는 30~70부피%이고, 보다 바람직하게는 35~60부피%이며, 특히 바람직하게는 35~55부피%이다.

[0072] 충전물층에 충전되는 충전물은 재질, 형상, 크기, 비중 등이 동일할 필요는 없고, 본 발명의 효과가 발현된다면 2종 이상의 충전물을 이용할 수 있다. 또한, 사용 형태나 사용 상황에 따라 적절한 충전물을 적절히 선택할 수 있다.

[0073] 충전물은 통상 반응탑에 금속망, 그리드 등을 단독 또는 병용하여 이루어지는 지지 받침을 설치하고 그 위에 충전하는 방법이 채용된다.

[0074] 충전물층의 층길이(H3)는 상기 H2와의 합(H6)이 100㎜ 초과이면 특별히 제한되지 않지만, 통상 10㎜ 이상이고, 스케일 성분이 촉매층에 직접 축적되는 것을 방지한다는 관점에서 바람직하게는 50㎜ 이상이며, 보다 바람직하게는 80㎜ 이상이고, 더욱 바람직하게는 100㎜ 이상이다. H3의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 300㎜ 이하이고, 비용의 관점에서 바람직하게는 250㎜ 이하이다.

[0075] 본 발명의 바람직한 실시형태에서는 충전물층은 배수의 분산 효과를 보다 높인다는 관점에서 2층 구조이다. 즉, 본 발명의 배수의 처리 장치는 충전물층과 촉매층의 사이에 충전물층을 더 갖는 것이 바람직하다. 충전물층이 2층 구조임으로써 촉매의 처리 성능을 보다 높게 유지할 수 있다.

[0076] 배수의 공급측의 충전물층을 충전물층 1, 촉매층 측의 충전물층을 충전물층 2로 한 경우, 충전물층 1에 포함되는 충전물의 평균 입경(d1)과 충전물층 2에 포함되는 충전물의 평균 입경(d2)의 관계는 d1>d2로도 되고 d1<d2로도 된다. d1 및 d2는 배수의 분산 효과의 관점에서 d1>d2인 것이 바람직하다. d1>d2인 경우, d1에 대한 d2의 비(d2/d1)는 바람직하게는 0.2 이상이고, 보다 바람직하게는 0.3 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.4 이상이다. 또한, d2/d1은 바람직하게는 1.00 미만이고, 보다 바람직하게는 0.95 미만이다.

[0077] 본 발명의 바람직한 실시형태에서는 충전물층 1에 포함되는 충전물 1의 평균 입경(d1), 충전물층 2에 포함되는 충전물 2의 평균 입경(d2) 및 하기 촉매층에 포함되는 촉매의 평균 입경(d0)이 d1>d2>d0의 관계를 만족한다. 배수의 공급측으로부터 충전물층 1, 충전물층 2 및 촉매층으로 서서히 충전물 또는 촉매의 평균 입경을 작게 함으로써 배수의 분산 효과를 보다 높일 수 있다. d1에 대한 d2의 비(d2/d1)는 상술한 바와 같다. 또한, d2에 대한 d0의 비(d0/d2)는 바람직하게는 0.2 이상이고, 보다 바람직하게는 0.3 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.4 이상이다. 또한, d0/d2는 바람직하게는 1.00 미만이고, 보다 바람직하게는 0.95 미만이다.

[0078] 충전물층 1 및 충전물층 2에 포함되는 충전물의 재질, 형상 및 비중은 동일해도 되고 달라도 된다.

[0079] 충전물층의 층길이는 충전물층 1의 층길이를 H3, 충전물층 2의 층길이를 H7로 한다. 층길이의 정의는 상술한 바와 같다. 또한, H6은 H2, H3 및 H7의 합으로 한다. 충전물층이 2층 구조이어도 상기 H6의 바람직한 범위는 동일하다.

[0080] 충전물층 2의 층길이(H7)는 배수의 분산 효과의 관점에서 바람직하게는 30㎜ 이상이고, 보다 바람직하게는 50㎜ 이상이며, 더욱 바람직하게는 100㎜ 이상이다. 또한, H7은 바람직하게는 500㎜ 이하, 바람직하게는 400㎜ 이하, 보다 바람직하게는 300㎜ 이하이다. 단, H7은 H6 및 H6/H1이 상기의 범위에서 벗어나지 않도록 설정된다.

[0081] 이에 따라, 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서 상기 충전물층 2의 층길이는 30㎜ 이상 500㎜ 이하이다.

[0082] 본 발명의 배수의 처리 장치는 촉매층의 배수 배출측에 충전물층을 더 가질 수 있다.

[0083] 예를 들어 도 2에 도시된 바와 같이 배수의 처리 장치가 상향류의 원통형 장치인 경우, 위에서 하중을 걸어 촉매를 누르기 위해 촉매층의 배수 배출측에 충전물층(상부 충전물층)을 더 설치한다. 상부 충전물층을 설정함으

로써 촉매의 마모를 억제할 수 있다. 상부 충전물층의 층길이(H5)는 특별히 제한되지 않고, 30~1000㎜의 범위에서 적절히 선택할 수 있다. 또한, 상부 충전물층에 포함되는 충전물로서는 상술한 충전물을 이용할 수 있다. 단, 상부 충전물층에 포함되는 충전물의 크기는 촉매층에 충전물이 들어가는 것을 방지하기 위해 촉매의 크기보다 큰 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0084] [촉매층]

[0085] 본 발명의 배수의 처리 장치는 배수의 배출측으로부터 분산판 2, 분산판 1, 충전물층 및 촉매층을 이 순서로 가진다. 촉매층에 포함되는 촉매는 통상 고체 촉매이다. 고체 촉매는 일반적으로 배수 처리에 이용되는 것이면 특별히 제한되지 않고 이용할 수 있다. 고체 촉매로서는 티타늄, 철, 알루미늄, 규소, 지르코늄 및 세륨에서 선택되는 적어도 1종의 금속, 산화물 또는 이들의 복합 산화물 혹은 활성탄 등을 함유하는 촉매를 들 수 있다. 이들 중에서도 산화 티타늄, 산화 지르코늄, 산화철, 티타늄-지르코늄 복합 산화물, 티타늄-철 복합 산화물 등의 산화물이 적합하게 이용된다.

[0086] 고체 촉매는 상기 성분(제1 성분)에 더하여 다른 성분(제2 성분)을 함유해도 된다. 2가지 성분을 함유하는 고체 촉매로서는 철, 티타늄, 규소, 알루미늄, 지르코늄 및 세륨에서 선택되는 적어도 1종의 금속, 산화물 또는 이들의 복합 산화물 혹은 활성탄(제1 성분)과, 망간, 코발트, 니켈, 텅스텐, 구리, 은, 백금, 팔라듐, 로듐, 금, 인듐, 루테늄에서 선택되는 적어도 1종의 금속 또는 이들의 금속 화합물(제2 성분)을 함유하는 촉매를 들 수 있다. 고체 촉매는 바람직하게는 제1 성분이 산화 티타늄, 산화 지르코늄, 산화철, 티타늄-지르코늄 복합 산화물 또는 티타늄-철 복합 산화물이고 제2 성분이 백금이다. 2가지 성분을 함유하는 고체 촉매에 있어서, 75~99.95중량%의 제1 성분과 0.05~25중량%의 제2 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 또, 제1 성분 및 제2 성분의 합계는 100중량%가 바람직하다. 단, 촉매 활성을 가지지 않는, 담체나 무기 섬유, 바인더 성분 등의 제3 성분을 적절히 포함하고 있어도 되고, 이 경우 제1 성분 및 제2 성분의 중량비는 제3 성분을 고려하지 않고 제1 성분의 중량과 제2 성분의 중량으로부터 구한다.

[0087] 상술한 고체 촉매는 습식 산화법을 이용한 산화 처리에서 적합하게 이용된다. 본 발명의 배수의 처리 장치는 높은 레벨의 처리 수질 및 경제성의 관점에서 습식 산화법을 이용한 배수의 처리에서 적합하다. 이에 따라, 본 발명의 바람직한 실시형태에서는 촉매층에 포함되는 촉매는 습식 산화 촉매이다.

[0088] 고체 촉매의 형상은 배수 처리에 통상 이용되는 형상이면 특별히 제한되지 않는다. 고체 촉매의 형상으로서는 펠릿 형상, 구형, 링 형상 등의 입상; 허니컴 형상 등을 들 수 있다.

[0089] 고체 촉매의 크기는 상술한 효과를 얻을 수 있다면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 입상의 고체 촉매의 경우, 평균 입경은 예를 들어 1~30㎜이고, 바람직하게는 1.5~20㎜이며, 보다 바람직하게는 2~15㎜이다. 또한, 고체 촉매의 평균 입경은 배수의 분산 효과의 관점에서 촉매층보다 배수의 공급측의 충전물층에 포함되는 충전물의 평균 입경보다 작은 것이 바람직하다.

[0090] 고체 촉매는 1종 단독으로도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0091] 촉매층의 층길이(H4)는 촉매의 충전량에 따라 결정된다. 촉매의 충전량은 특별히 한정되지 않고, 목적에 따라 적절히 결정할 수 있다. 통상은 촉매층당 공간 속도로 $0.1hr^{-1}$~$10hr^{-1}$, 보다 바람직하게는 $0.2hr^{-1}$~$5hr^{-1}$, 더욱 바람직하게는 $0.3hr^{-1}$~$3hr^{-1}$이 되도록 촉매의 충전량을 조정하는 것이 추천된다. 공간 속도가 $0.1hr^{-1}$ 이상이면 촉매의 충전량을 확보할 수 있어 설비의 대형화를 회피할 수 있다. 또한, 공간 속도가 $10hr^{-1}$ 이하이면 반응탑 내에서 배수의 산화·분해 처리를 충분히 행할 수 있다.

[0092] <제2 형태: 배수의 처리 방법>

[0093] 본 발명의 다른 형태에 의하면, 배수의 공급측으로부터 적어도 기체-액체 확산부 1, 기체-액체 확산부 2, 기체-액체 확산부 3 및 촉매층을 이 순서로 갖는 장치를 이용하는 배수의 처리 방법으로서,

[0094] 상기 배수 중에는 기체가 분산되어 있고,

[0095] 이하의 (1)~(3):

[0096] (1) 상기 기체-액체 확산부 1~3에서의 상기 배수의 체류 시간이 모두 0.5초 이상임;

[0097] (2) 상기 기체-액체 확산부 3과 상기 기체-액체 확산부 2에서의 배수의 체류 시간의 합계가 5초 이상임; 및

[0098] (3) 상기 (2)의 배수의 체류 시간의 합계가 상기 기체-액체 확산부 1에서의 배수의 체류 시간에 대해 0.1~100배임을 만족하는 처리 방법이 제공된다.

[0099] 본 형태에 관한 장치에 있어서, 촉매층은 상술한 배수의 처리 장치(제1 형태)에 관한 촉매층과 동일하기 때문에 설명을 생략한다.

[0100] 본 형태에 관한 장치는 스케일 성분과 기체(특히 산소)를 균일하게 분산하는 수단으로서의 기체-액체 확산부 1~3을 가진다.

[0101] 기체-액체 확산부 1(본 명세서 중, 「확산부 1」이라고도 부름)은 배수의 공급측으로부터 기체-액체 분산부와 기체-액체 분산부 사이의 공간 혹은 분산판과 충전물층의 배수의 공급측의 면 사이의 공간; 또는 충전물층이다. 확산부 1은 예를 들어 도 2에서의 H1에 나타나는 범위에 상당한다.

[0102] 기체-액체 확산부 2(본 명세서 중, 「확산부 2」라고도 부름)는 배수의 공급측으로부터 기체-액체 분산부와 기체-액체 분산부 사이의 공간, 분산판과 충전물층의 배수의 공급측의 면 사이의 공간 혹은 충전물층의 배수 배출측의 면과 충전물층의 배수의 공급측의 면 사이의 공간; 또는 충전물층이다. 확산부 2는 예를 들어 도 2에서의 H2에 나타나는 범위에 상당한다.

[0103] 기체-액체 확산부 3(본 명세서 중, 「확산부 3」이라고도 부름)은 배수의 공급측으로부터 기체-액체 분산부와 촉매층의 배수의 공급측의 면 사이의 공간 혹은 충전물층의 배수 배출측의 면과 촉매층의 배수의 공급측의 면 사이의 공간; 또는 충전물층이다. 확산부 3은 예를 들어 도 2에서의 H3에 나타나는 범위에 상당한다. 충전물층이 2층 구조인 경우는 2층의 합계가 확산부 3에 해당하고, 예를 들어 도 8에서의 H3+H7에 나타나는 범위에 상당한다.

[0104] 본 형태의 처리 방법에 있어서, 기체-액체 분산부 1~3 중 적어도 하나는 충전물층이다. 충전물층은 1층으로도 되고 2층 이상이어도 된다. 또, 본 형태에 관한 장치의 충전물층은 상술한 배수의 처리 장치(제1 형태)가 갖는 충전물층과 동일하기 때문에 설명을 생략한다.

[0105] 기체-액체 분산부란 교반 효과에 의해 편류를 방지하여 배수에 포함되는 기체의 분포를 균일하게 할 수 있는 부재로서, 예로서는 분산판을 들 수 있다. 본 형태에 관한 장치의 분산판은 상술한 배수의 처리 장치(제1 형태)에 관한 분산판과 동일하기 때문에 설명을 생략한다.

[0106] 본 형태의 처리 방법에 있어서, 배수 중에는 기체가 분산되어 있다. 본 형태에 관한 장치는 적어도 3개의 기체-액체 확산부를 가짐으로써 기액 접촉이 향상되어 촉매의 처리 성능을 높일 수 있다.

[0107] 본 형태의 처리 방법에서는 기체-액체 확산부에서의 배수의 체류 시간이 상기 (1)~(3)의 조건을 만족한다.

[0108] 이하, (1)~(3)에 대해 설명한다.

[0109] (1) 기체-액체 확산부 1~3에서의 배수의 체류 시간은 모두 0.5초 이상이다. 이러한 배수의 체류 시간이 0.5초 미만이면 기액의 혼합 효과가 불충분해지고 본 발명의 효과를 발현할 수 없다. 배수의 체류 시간은 바람직하게는 2~300초이다.

[0110] (2) 기체-액체 확산부 3과 기체-액체 확산부 2에서의 배수의 체류 시간의 합계는 5초 이상이다. 이러한 배수의 체류 시간의 합계가 5초 미만이면 스케일 성분이 균일하게 분산되지 않고 스케일 성분이 이온 상태인 채로 촉매층에 도달하기 때문에 촉매 표면이 스케일 성분으로 피독될 우려가 있다. 상기 배수의 체류 시간의 합계 하한은 바람직하게는 10초 이상이고, 보다 바람직하게는 35초 이상이며, 더욱 바람직하게는 60초 이상이다. 상기 배수의 체류 시간의 합계 상한은 특별히 제한되지 않지만, 확산부 2와 확산부 3에서의 배수의 체류 시간의 합계는 바람직하게는 2500초 이하이고, 보다 바람직하게는 1500초 이하이며, 더욱 바람직하게는 750초 이하이고, 특히 바람직하게는 300초 이하이다.

[0111] (3) 상기 (2)의 배수의 체류 시간의 합계는 상기 기체-액체 확산부 1에서의 배수의 체류 시간에 대해 0.1~100배이다. 상기 (2)의 배수의 체류 시간의 합계는 상기 기체-액체 확산부 1에서의 배수의 체류 시간에 대해 0.1배 미만 또는 100배 초과이면 기액의 혼합 효과가 불충분해지고 스케일 성분의 편류가 발생하기 때문에 국소적으로 스케일 성분이 퇴적되어 처리 효율이 저하된다. 상기 (2)의 배수의 체류 시간의 합계는 상기 기체-액체 확산부 1에서의 배수의 체류 시간에 대해 바람직하게는 0.2배 이상이고, 보다 바람직하게는 0.3배 이상이며, 또한 바람직하게는 80배 이하이고, 보다 바람직하게는 50배 이하이다.

[0112] 기체-액체 확산부가 충전물층인 경우, 배수의 체류 시간이 0.5초 이상이면 충전물층의 공극률을 고려할 필요는

없다. 충전물층의 공극률은 통상 20~90부피%(충전물층의 전체 부피 기준)이고, 바람직하게는 30~70부피%이며, 보다 바람직하게는 35~60부피%이다. 공극률이 낮아지면 충전물층에서의 난류 정도가 높아지기 때문에 배수의 체류 시간을 길게 한 것과 마찬가지의 효과를 얻을 수 있다. 또, 기체-액체 확산부가 2층 이상의 충전물층으로 구성되어 있어도 기체-액체 확산부에서의 배수의 체류 시간은 상기 (1)~(3)의 조건을 만족한다.

[0113] 기체-액체 확산부에서의 배수의 체류 시간은 공급되는 배수의 유속 및 장치의 크기에 따라 적절히 제어할 수 있다. 또한, 배수의 체류 시간은 실시예에 기재된 방법에 의해 산출할 수 있다.

[0114] 바람직한 실시형태에서는 상기 확산부 3은 공극률 20~90부피%(충전물층의 전체 부피 기준)의 충전물층이다. 상기 공극률은 바람직하게는 30~70부피%이고, 보다 바람직하게는 35~60부피%, 특히 바람직하게는 35~55부피%이다. 또한, 상기 확산부 3이 충전물층인 경우, 상기 확산부 2 및 상기 확산부 1은 보다 바람직하게는 충전물층이 아닌 형태이다.

[0115] 바람직한 실시형태에서는 상기 확산부 3은 2층 구조의 충전물층이다. 충전물층이 2층 구조임으로써 촉매의 처리 성능을 보다 높게 유지할 수 있다.

[0116] 상기 확산부 3에서의 배수의 체류 시간은 0.5초 이상이고, 바람직하게는 5초 이상이며, 보다 바람직하게는 8초 이상이고, 특히 바람직하게는 10초 이상이다. 0.5초 미만에서는 본 발명의 효과를 충분히 얻을 수는 없다. 배수의 체류 시간의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 체류 시간이 너무 길면 촉매층에 도달한 배수의 기체와 액체의 분산성이 저하되기 때문에, 또한 확산부 3이 충전물층인 경우에는 압력 손실이 높아져 에너지 손실이 발생하는 것에 대해 효과가 높아지지 않는다. 따라서, 확산부 3에서의 배수의 체류 시간은 바람직하게는 1800초 이하이고, 보다 바람직하게는 500초 이하이며, 더욱 바람직하게는 100초 이하이고, 특히 바람직하게는 50초 이하이다.

[0117] 상기 확산부 2에서의 배수의 체류 시간은 0.5초 이상이고, 확산부 2와 확산부 3에서의 배수의 체류 시간의 합계는 5초 이상이다. 확산부 2에서의 배수의 체류 시간의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 배수의 체류 시간이 너무 길면 확산부 3에 공급되는 배수 중의 기체와 액체의 분산성이 저하되는 경우가 있고, 또한 처리할 배수량에 대해 장치가 너무 대형이 되어 경제적으로도 불리하다. 따라서, 확산부 2에서의 배수의 체류 시간은 바람직하게는 700초 이하이다.

[0118] 상기 확산부 1에서의 배수의 체류 시간은 0.5초 이상이고, 바람직하게는 1초 이상이며, 보다 바람직하게는 2초 이상이다. 배수의 체류 시간의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 체류 시간이 너무 길면 상기 확산부 2에 공급되는 배수 중의 기체와 액체의 분산성이 저하되는 경우가 있고, 또한 처리할 배수량에 대해 장치가 너무 대형이 되어 경제적으로도 불리하다. 따라서, 확산부 1에서의 배수의 체류 시간의 상한은 바람직하게는 2500초 이하이고, 보다 바람직하게는 1000초 이하이며, 더욱 바람직하게는 600초 이하이고, 특히 바람직하게는 300초 이하이다.

[0119] 일 실시형태에 있어서, 본 형태의 처리 방법은 상기 기체-액체 확산부 1이 배수의 공급측의 경계면에 분산판 1을 가지고, 상기 기체-액체 확산부 2가 상기 기체-액체 확산부 1과의 경계면에 분산판 2를 가지며, 이 때 상기 분산판 1 및 상기 분산판 2가 각각 하나 이상의 구멍을 가지고, 상기 분산판 1 및 상기 분산판 2 중 적어도 한쪽이 개공율 0.005%~30%의 다공판 구조를 가진다.

[0120] 상기 다공판 구조의 개공율은 바람직하게는 0.05% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.1% 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.5% 이상이고, 특히 바람직하게는 1% 이상이다. 또한, 상기 개공율은 바람직하게는 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하이다. 이러한 범위임으로써 교반 효과에 의해 편류를 방지하고 배수에 포함되는 기체의 분포를 균일하게 할 수 있다. 이에 따라, 기액 접촉이 향상되어 촉매의 처리 성능을 높일 수 있다.

[0121] 분산판의 개공율 산출 방법, 다공판의 구멍수 및 구멍의 형상은 상술한 배수의 처리 장치(제1 형태)에 관한 분산판과 동일하기 때문에 설명을 생략한다.

[0122] 본 발명에서의 그 밖의 반응 조건으로서 이하의 (i)~(iv)를 들 수 있다.

[0123] 본 형태의 처리 방법은 바람직하게는 이하의 (i)~(iv)를 더 만족한다:

[0124] (i) 상기 촉매층에서의 LHSV가 $0.1hr^{-1}$~$10hr^{-1}$임;

[0125] (ii) 상기 촉매층에서의 배수의 온도가 80℃~370℃임;

[0126] (iii) 상기 촉매층에서의 압력은 배수의 적어도 일부가 액상을 유지하는 압력임; 및

[0127] (iv) 상기 기체에 포함되는 산소량이 배수 중의 피산화물의 이론 산소 요구량의 0.5배~5.0배이다.

[0128] 이하, (i)~(iv)에 대해 설명한다.

[0129] (i) 촉매층에서의 LHSV(액 공간 속도: Liquid Hourly Space Velocity)

[0130] LHSV는 $0.1hr^{-1}$~$10hr^{-1}$이고, 바람직하게는 $0.2hr^{-1}$~$5hr^{-1}$이며, 더욱 바람직하게는 $0.3hr^{-1}$~$3hr^{-1}$이다. LHSV가 $0.1hr^{-1}$ 이상이면 경제적으로 효율적인 크기의 설비로 실시할 수 있다. 또한, LHSV가 $10hr^{-1}$ 이하이면 반응탑 내에서 배수의 산화·분해 처리를 충분히 행할 수 있다.

[0131] (ii) 촉매층에서의 배수의 온도

[0132] 촉매층에서의 배수의 온도는 80℃~370℃이고, 바람직하게는 100℃~270℃이며, 보다 바람직하게는 110℃~270℃이고, 특히 바람직하게는 200℃~270℃이다. 배수의 온도가 370℃를 초과한 경우 배수의 액상 상태를 유지하기 위해 높은 압력을 가해야 하고, 이러한 경우 설비가 대형화되는 경우가 있고 운용 비용이 상승하는 경우가 있다. 배수의 온도가 80℃ 미만에서는 배수 중의 피산화물의 산화·분해 처리를 효율적으로 행하기가 어려워지는 경우가 있다.

[0133] (iii) 촉매층에서의 압력

[0134] 본 형태에 관한 장치에 있어서, 촉매층에서의 압력은 배수의 적어도 일부가 액상을 유지하는 압력이다. 배수의 적어도 일부가 액상을 유지하기 위해 배수의 처리 온도에 따라 압력을 적절히 조정하는 것이 바람직하다.

[0135] 구체적으로는 이하와 같이 예시된다.

[0136] ·처리 온도가 80℃ 이상 95℃ 미만인 경우

[0137] 대기압 이상이면 되고, 경제성의 관점에서 대기압 하에서도 되지만, 처리 효율을 향상시키기 위해서는 가압하는 것이 바람직하다.

[0138] ·처리 온도가 95℃ 이상 170℃ 미만인 경우

[0139] 0.2~1MPa(Gauge) 정도의 압력

[0140] ·처리 온도가 170℃ 이상 230℃ 미만인 경우

[0141] 1~5MPa(Gauge) 정도의 압력

[0142] ·처리 온도가 230℃ 이상인 경우

[0143] 5MPa(Gauge) 초과의 압력.

[0144] 또, 상기 처리 온도의 범위에서의 압력 상한은 짐작이며, 처리 효율과 장치의 내압성의 균형으로 결정하면 된다. 구체적인 상한값으로서는 21Mpa 이하이고, 바람직하게는 10MPa 이하이며, 특히 바람직하게는 8MPa 이하이다. 또는 압력의 상한은 촉매층에서의 배수의 온도에서의 포화 증기압의 2배 이하이고, 바람직하게는 1.5배 이하이다.

[0145] (iv) 기체에 포함되는 산소량

[0146] 기체에 포함되는 산소량은 후술하는 「이론 산소 요구량」의 정의에 기초하여 배수 중의 피산화물의 이론 산소 요구량의 0.5배~5.0배이다. 이 산소량은 바람직하게는 배수 중의 피산화물의 이론 산소 요구량의 0.7배 이상이고, 또한 바람직하게는 5.0배 이하, 보다 바람직하게는 3.0배 이하이다.

[0147] 본 형태의 처리 방법에서는 배수의 처리 장치로서 상기 제1 형태의 처리 장치를 이용하는 것이 바람직하다.

[0148] <본 발명의 구체적인 태양의 설명>

[0149] 이하, 본 발명의 제1 형태인 배수의 처리 장치(본 명세서 중, 「본 발명의 배수의 처리 장치」라고도 부름)를 이용하여 배수를 처리하는 방법에 대해 구체적으로 설명한다. 도 1은 산화 처리 공정의 하나로서 습식 산화 처리를 채용한 경우 배수의 처리 방법의 일 실시태양을 나타내는 개략도이지만, 본 발명의 일 형태인 배수의 처리 장치에서 이용되는 처리 방법을 이에 한정하는 취지는 아니다.

[0150] 배수 공급원으로부터 공급되는 배수는 배수 공급 라인(10)을 통과하여 배수 공급 펌프(3)에 공급되고, 나아가 열교환기(2)로 보내진다. 이 때의 공간 속도는 특별히 한정되지 않고, 촉매의 처리 능력에 따라 적절히 결정하면 된다.

[0151] 본 발명의 배수의 처리 장치에 있어서, 습식 산화 처리는 산소 함유 가스의 존재 하 또는 부존재 하의 어떤 조건에서도 행할 수 있지만, 배수 중의 산소 농도를 높이면 배수 중에 포함되는 피산화물의 산화·분해 효율을 향상시킬 수 있으므로 배수에 산소 함유 가스를 혼입시키는 것이 바람직하다.

[0152] 산소 함유 가스의 존재 하에 습식 산화 처리를 행하는 경우에는 예를 들어 산소 함유 가스를 산소 함유 가스 공급 라인(11)으로부터 도입하여 컴프레셔(4)로 승압한 후 배수가 열교환기(2)에 공급되기 전에 배수에 혼입하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서 「산소 함유 가스」란 분자상 산소 및/또는 오존을 함유하는 가스로서, 이러한 가스이면 순산소, 산소 부화 가스, 공기, 과산화수소수, 다른 플랜트에서 발생한 산소 함유 가스 등으로도 되고, 산소 함유 가스의 종류는 특별히 한정되지 않지만 경제적 관점에서 이들 중에서도 공기를 이용하는 것이 추천된다.

[0153] 산소 함유 가스를 배수에 공급하는 경우의 공급량은 특별히 한정되지 않고, 배수 중의 피산화물을 산화·분해 처리하는 능력을 높이는 데에 유효한 양을 공급하면 된다. 산소 함유 가스의 공급량은 예를 들어 산소 함유 가스 유량 조절 밸브(도시생략)를 산소 함유 가스 공급 라인(11) 상에 마련함으로써 배수에의 공급량을 적절히 조절할 수 있다. 바람직한 산소 함유 가스의 공급량은 배수 중의 피산화물의 이론 산소 요구량의 0.5배 이상, 보다 바람직하게는 0.7배 이상이고, 바람직하게는 5.0배 이하, 보다 바람직하게는 3.0배 이하로 하는 것이 추천된다.

[0154] 또, 본 발명에 있어서 「이론 산소 요구량」이란 배수 중의 유기 화합물이나 질소 화합물 등의 피산화물을 질소, 이산화탄소, 물, 회분으로까지 산화 및/또는 분해하는 데에 필요한 산소량으로, 본 발명에서는 화학적 산소 요구량(COD(Cr))에 의해 이론 산소 요구량을 나타낸다.

[0155] 열교환기(2)로 보내진 배수는 예비 가열된다. 단, 열교환기(2)의 내부에서 배수의 1/2 이상이 기화되는 조건에서는 배수 중의 유기물이나 스케일 성분이 열교환기(2) 내에 퇴적되어 열교환 효율의 저하나 배관의 폐색, 급속한 부피 팽창에 따른 출구측 배관부에의 부하, 반응탑에서의 액화에 의해 일어나는 스팀 해머 현상 등에 의한 결함이 발생하는 경우가 있다. 그 때문에, 가열 온도에 따른 압력에 견딜 수 있는 구조인 것이 바람직하다.

[0156] 상기 열교환기(2)에서 예비 가열된 배수는 가열 수단(8)(히터 또는 열매체)을 구비한 반응탑(1)(본 발명의 배수의 처리 장치)에 공급된다. 가열 수단(8)은 반응탑 내의 배수 온도를 상기 「(ii) 촉매층에서의 배수의 온도」에 기재된 범위로 가열할 수 있는 능력을 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0157] 또한, 열교환기(2) 및 반응탑(1)은 상기 「(iii) 촉매층에서의 압력」에 기재된 압력에 견딜 수 있는 구조인 것이 바람직하다.

[0158] 또, 배수를 가열하는 순서는 특별히 한정되지 않고, 상술한 바와 같이 반응탑의 외부에서 예비 가열하고 나서 반응탑 내에서 더욱 가열해도 되고 혹은 반응탑 내에서만 가열해도 된다. 또한, 배수의 가열 방법에 대해서도 특별히 한정되지 않고, 가열기, 열교환기를 이용해도 되고, 반응탑 내에 히터를 설치하여 배수를 가열해도 된다. 나아가 증기 등의 열원을 배수에 공급해도 된다.

[0159] 가압 하에서 처리를 행하는 경우에는 반응탑의 하류에 압력 조정 기구를 마련하면 된다. 예를 들어, 도 1과 같이 기액 분리기의 배기가스 출구측에 압력 제어 밸브(7)를 마련하는 등 공지의 수단에 의해 제어하면 된다. 압력의 제어 범위는 반응탑 내에서 상기 「(iii) 촉매층에서의 압력」에 기재된 조건을 유지할 수 있도록 제어하면 된다.

[0160] 또, 본 발명에서 이용되는 습식 산화 처리에 있어서 반응탑의 수, 종류, 형상 등은 특별히 한정되지 않고, 반응탑을 단수로 또는 복수 조합하여 이용할 수 있다. 반응탑은 단관식이어도 되고 다관식이어도 된다. 복수의 반응탑을 설치하는 경우, 목적에 따라 반응탑을 직렬 또는 병렬로 하는 등 임의의 배치로 할 수 있다.

[0161] 배수의 반응탑에의 공급 방법으로서는 기액 상향 병류, 기액 하향 병류, 기액 향류 등 여러 가지 형태를 이용할 수 있고, 또한 복수의 반응탑을 설치하는 경우는 이들 공급 방법을 2가지 이상 조합해도 된다.

[0162] 반응탑에 있어서 상술한 습식 산화 촉매를 이용하면 배수 중에 포함되는 유기 화합물, 질소 화합물 및 유황 화합물 중 어느 1종 이상 등의 피산화물의 산화·분해 처리 효율이 향상됨과 아울러 장기간 우수한 촉매 활성, 촉

매 내구성을 유지하고, 게다가 배수는 높은 레벨로 정화된 처리수로서 얻을 수 있다.

[0163] 복수의 반응탑을 이용하는 경우, 각각 다른 촉매를 이용해도 된다. 또한, 촉매를 충전한 반응탑(본 발명의 배수의 처리 장치)과 촉매를 이용하지 않는 반응탑을 조합할 수도 있다.

[0164] 배수 중의 피산화물은 반응탑 내에서 산화·분해 처리되는데, 본 발명에 있어서 「산화·분해 처리」란 아세트산을 이산화탄소와 물로 하는 산화 분해 처리, 아세트산을 이산화탄소와 메탄으로 하는 탈탄산 분해 처리, 황화물이나 물 황화물, 아황산염, 티오황산염을 황산염으로 하는 산화 처리, 디메틸술폭시드를 이산화탄소, 물, 황산 이온 등의 회분으로 하는 산화 및 산화 분해 처리, 요소를 암모니아와 이산화탄소로 하는 가수분해 처리, 암모니아나 히드라진을 질소 가스와 물로 하는 산화 분해 처리, 디메틸술폭시드를 디메틸술폰이나 메탄술폰산으로 하는 산화 처리 등이 예시되고, 즉 용이 분해성의 피산화물을 질소 가스, 이산화탄소, 물, 회분 등으로까지 분해하는 처리나 난분해성의 유기 화합물이나 질소 화합물을 저분자량화하는 분해 처리 혹은 산화하는 산화 처리 등 여러 가지 산화 및/또는 분해를 포함하는 의미이다.

[0165] 또, 촉매를 이용하지 않는 습식 산화 처리를 거쳐 얻어진 처리액 중에는 피산화물 중에서 난분해성의 유기 화합물이 저분자화되어 잔존하는 경우가 많고, 저분자화된 유기 화합물로서는 저분자량의 유기산, 특히 아세트산이 잔류하는 경우가 많다. 그러나, 본 발명과 같은 촉매를 이용하는 방법에서는 반응 온도를 높이고 촉매량을 늘리는 등에 의해 이들의 잔류량을 저감할 수 있다.

[0166] 도 1에 구체적으로 그 처리예를 나타내는데, 배수는 반응탑(1)에서 산화·분해 처리된 후 처리액 라인(12)으로부터 처리액으로서 취출되고, 필요에 따라 냉각기(9)에서 적당히 냉각된 후 기액 분리기(5)에 의해 기체와 액체로 분리된다. 그 때, 액면 컨트롤러(LC)를 이용하여 액면 상태를 검출하고, 액면 제어 밸브(6)에 의해 기액 분리기 내의 액면이 일정하게 되도록 제어하는 것이 바람직하다. 또한, 압력 컨트롤러(PC)를 이용하여 압력 상태를 검출하고, 압력 제어 밸브(7)에 의해 기액 분리기 내의 압력이 일정하게 되도록 제어하는 것이 바람직하다.

[0167] 압력 제어 밸브의 위치는 기액 분리기 전에 설치하는 등 반응탑 내의 처리 조건을 유지·제어할 수 있는 범위에서 적절히 변경할 수 있다.

[0168] 여기서, 기액 분리기 내의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 반응탑에서 배수를 산화·분해 처리하여 얻어진 처리액 중에는 이산화탄소가 함유되어 있기 때문에, 예를 들어 기액 분리기 내의 온도를 높여 배수 중의 이산화탄소를 방출시키거나 혹은 기액 분리기에서 분리한 후의 액체를 공기 등의 가스로 버블링 처리함으로써 액체 중의 이산화탄소를 방출하는 것이 바람직하다.

[0169] 처리액의 온도 제어에는 처리액을 기액 분리기(5)에 공급하기 전에 열교환기(2), 냉각기(9) 등의 냉각 수단에 의해 냉각해도 되고, 혹은 기액 분리 후에 열교환기(도시생략)나 냉각기(도시생략) 등의 냉각 수단을 마련하여 처리액을 냉각해도 된다.

[0170] 기액 분리기(5)에서 분리하여 얻어진 액체(처리액)는 처리액 배출 라인(14)으로부터 배출된다. 배출된 액체는 생물 처리나 막분리 처리 등 여러 가지 공지의 공정에 부여하여 정화 처리를 더욱 실시해도 된다. 나아가 습식 산화 처리를 거쳐 얻어진 처리액의 일부를 습식 산화 처리에 부여하기 전의 배수로 직접 되돌리거나 혹은 배수 공급 라인의 임의의 위치로부터 배수에 공급하여 습식 산화 처리에 부여해도 된다. 예를 들어 습식 산화 처리를 거쳐 얻어진 처리액을 배수의 희석수로서 이용하여 배수의 TOD 농도나 COD 농도를 저하시켜도 된다. 또한, 기액 분리기(5)에서 분리하여 얻어진 기체는 가스 배출 라인(13)으로부터 외계로 배출된다. 또, 배출된 배기가스를 또 다른 공정에 부여할 수도 있다. 또한, 본 발명에서 이용되는 습식 산화 처리를 행함에 있어서 가열기 및 냉각기로는 열교환기를 이용할 수도 있고, 이들을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0171] 실시예

[0172] 이하에 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0173] [실시예 1]

[0174] 실시예 1의 반응탑의 상세를 도 2에 나타낸다. 직경 600㎜, 길이 9000㎜의 원통형인 반응탑(1)에 설치된, 그리드 및 금속망으로 이루어지는 지지 받침 상에 직경 6㎜, 길이 5~8㎜(평균 길이 6.5㎜)의 원기둥형의 SUS제품 펠릿(평균 입경 8.5㎜)을 높이 방향으로 100㎜(H3) 충전하였다(하부 충전물층(16); 확산부 3). 이 펠릿의 비중은 약 7.9이고 공극률은 43%이었다.

[0175] 다음으로 하부 충전물층(16) 상에 고체 촉매를 2000리터 높이 방향으로 7074㎜(H4) 충전하였다(촉매층(17)). 사용한 고체 촉매는 주성분으로서 티타니아와 백금으로 이루어지는 촉매로, 각각의 중량비가 TiO_2:Pt 환산으로 99.0:1.0이었다. 또한, 이 고체 촉매의 형상은 직경 4㎜φ×길이 6㎜의 펠릿 형상이었다(평균 입경 7.2㎜). 그리고, 이 촉매층(17) 상에 상기와 같은 SUS제품 펠릿을 높이 방향으로 300㎜(H5) 충전하였다(상부 충전물층(18)).

[0176] 하부 충전물층(16)의 하측(상류측)에는 다공판(15-1)(기체-액체 분산부) 및 충돌판붙이 단공판(15-2)(기체-액체 분산부)이 배치되어 있고, 이들 분산판 사이의 공간(확산부 1)의 거리는 950㎜(H1)이며, 충돌판붙이 단공판(15-2)과 하부 충전물층(16)의 배수의 공급측의 면 사이의 공간(확산부 2)의 거리는 10㎜(H2)이고, 다공판(15-1)으로부터 촉매층(17) 입구(경계면)까지의 거리는 110㎜(H6)이었다. 다공판의 개공율은 2.2%이고, 다공판에는 1㎡당 53개의 구멍을 균등하게 배치하였다.

[0177] (배수 처리 시험)

[0178] 도 1에 도시된 배수의 처리 방법에 있어서, 반응탑(1)으로서 실시예 1의 반응탑을 사용하고 하기의 조건 하에서 합계 1000시간 배수 처리를 실시하였다. 배수 공급 라인(10)으로부터 보내져 오는 배수를 배수 공급 펌프(3)로 4㎥/hr의 유량으로 승압하고 피드한 후, 열교환기(2) 및 전기 히터(가열 수단(8))로 반응탑의 최고 온도가 250℃가 되도록 조절하여 반응탑(1)의 바닥으로부터 공급하였다. 또한, 산소 함유 가스 공급 라인(11)으로부터 공기를 공급하고 컴프레셔(4)로 승압한 후, O_2/COD(Cr)(공기 중의 산소량/화학적 산소 요구량)=1.5의 비율이 되도록 열교환기(2)의 바로 앞으로부터 공급하여 상기 배수에 혼입하였다. 촉매층에서의 LHSV는 2.0hr^{-1}이었다. 습식 산화 처리 후의 처리액을 처리액 라인(12)을 거쳐 냉각기(9)에서 냉각한 후, 기액 분리기(5)에 의해 기액 분리 처리를 행하였다. 기액 분리기(5)에서는 액면 컨트롤러(LC)에 의해 액면을 검출하여 액면 제어 밸브(6)를 작동시켜 일정한 액면을 유지함과 아울러 압력 컨트롤러(PC)에 의해 압력을 검출하여 압력 제어 밸브(7)를 작동시켜 7MPaG의 압력을 유지하도록 조작하였다. 그리고, 이와 같이 하여 처리한 처리액을 처리액 배출 라인(14)으로부터 배출하였다. 처리 개시시의 반응탑 입구 압력(PI)은 7.2MPaG이었다.

[0179] 처리에 제공한 배수는 COD(Cr)=43g/L, pH 11이고, 스케일 성분으로서 Ca을 25mg/L, Fe을 1mg/L 함유하였다.

[0180] (COD(Cr) 처리율)

[0181] 1000시간 반응 후의 COD(Cr) 처리율은 85%이었다. COD(Cr) 처리율은 하기의 식을 이용하여 산출하였다.

[0182] [수학식 2]

[0183]
$$\text{COD(Cr) 처리율 [\%]} = \frac{\text{배수의 COD(Cr)} - \text{처리액의 COD(Cr)}}{\text{배수의 COD(Cr)}} \times 100$$

[0184] (스케일 성분의 부착)

[0185] 촉매를 뽑아내어 스케일 성분 부착 상황에 대해 육안으로 확인하고 이하의 기준에 따라 평가한 바 B이었다.

[0186] A: 거의 부착이 보이지 않음

[0187] B: 약간 부착이 보임

[0188] C: 명백하게 부착(갈색)이 보임

[0189] (배수의 체류 시간)

[0190] 확산부 1~3에서의 배수의 체류 시간은 이하의 식을 이용하여 산출하였다. 확산부 1~3에서의 배수의 체류 시간을 표 2에 나타낸다.

[0191] [수학식 3]

[0192] 배수의 체류 시간(초)=확산부의 층길이(㎜)÷배수의 유속(㎜/초)

[0193] [실시예 2~7]

[0194] 실시예 2~7에서는 실시예 1의 반응탑에 있어서 다공판(15-1)과 충돌판붙이 단공판(15-2) 사이의 거리(H1) 및 다공판(15-1)으로부터 하부 충전물층(16) 입구까지의 거리(H2)의 값을 표 1에 나타내는 값으로 변경한 반응탑을

이용하여 상기 배수 처리 시험을 행하였다. 1000시간 후의 처리율 및 촉매에의 스케일 성분 부착 상황을 표 1, 배수의 체류 시간을 표 2에 나타낸다.

[0195] [실시예 8~9]

[0196] 실시예 8~9에서는 실시예 4의 반응탑에 있어서 H1의 값을 표 3에 나타내는 바와 같이 변경한 반응탑을 이용하여 상기 배수 처리 시험을 행하였다. 1000시간 후의 처리율 및 촉매에의 스케일 성분 부착 상황을 표 3, 배수의 체류 시간을 표 4에 나타낸다.

[0197] [비교예 1]

[0198] 비교예 1에서는 실시예 1의 반응탑에 있어서 H1의 값을 1200㎜로 변경한 반응탑을 이용하여 상기 배수 처리 시험을 행하였다. 1000시간 후의 처리율 및 촉매에의 스케일 성분 부착 상황을 표 5, 배수의 체류 시간을 표 6에 나타낸다.

[0199] [비교예 2]

[0200] 비교예 2에서는 실시예 1의 반응탑에 있어서 H1 및 H2의 값을 표 5에 나타내는 값으로 변경한 반응탑을 이용하여 상기 배수 처리 시험을 행하였다. 1000시간 후의 처리율 및 촉매에의 스케일 성분 부착 상황을 표 5, 배수의 체류 시간을 표 6에 나타낸다.

[0201] [비교예 3]

[0202] 비교예 3에서는 실시예 1의 반응탑에 있어서 H1 및 H2의 값을 표 5에 나타내는 값으로 변경하고 하부 충전물층(16)을 충전하지 않은 반응탑을 이용하여 상기 배수 처리 시험을 행하였다. 1000시간 후의 처리율 및 촉매에의 스케일 성분 부착 상황을 표 5, 배수의 체류 시간을 표 6에 나타낸다.

표 1

[0203]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
H1 [㎜]	950	700	750	150	10	10	10
H2 [㎜]	10	60	160	240	390	690	840
H3 [㎜]	100	←	←	←	←	←	←
H4 [㎜]	7074	←	←	←	←	←	←
H5 [㎜]	300	←	←	←	←	←	←
H6 [㎜]	110	160	260	340	490	790	940
H6/H1	0.12	0.23	0.35	2.3	49	79	94
처리율[%]※	85	87	89	92	89	86	85
촉매에의 스케일 성분 석출	B	B	A	A	A	B	B

[0204] ※1000시간 후의 COD(Cr) 처리율

표 2

[0205]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
(a)확산부 1에서의 배수의 체류시간[초]	242	178	191	38.2	2.5	2.5	2.5
(b)확산부 2에서의 배수의 체류시간[초]	2.5	15.3	40.7	61.1	99.2	175.6	213.8
(c)확산부 3에서의 배수의 체류시간[초]	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
(b)+(c)[초]	27.9	40.7	66.1	86.5	124.6	201.0	239.2
{(b)+(c)}/(a)	0.12	0.23	0.35	2.3	49.8	80.4	95.7

표 3

[0206]

	실시예 4	실시예 8	실시예 9
H1 [㎜]	150	900	25

H2 [㎜]	240	←	←
H3 [㎜]	100	←	←
H4 [㎜]	7074	←	←
H5 [㎜]	300	←	←
H6 [㎜]	340	340	340
H6/H1	2.3	0.38	14
처리율[%]※	92	89	91
촉매에의 스케일 성분 석출	A	B	A

[0207] ※1000시간 후의 COD(Cr) 처리율

[0208] 표 4

	실시예 4	실시예 8	실시예 9
(a)확산부 1에서의 배수의 체류시간[초]	38.2	229	6.4
(b)확산부 2에서의 배수의 체류시간[초]	61.1	←	←
(c)확산부 3에서의 배수의 체류시간[초]	25.4	←	←
(b)+(c)[초]	86.5	86.5	86.5
{(b)+(c)}/(a)	2.3	0.38	14

[0209] 표 5

	비교예 1	비교예 2	비교예 3
H1 [㎜]	1200	5	100
H2 [㎜]	10	500	100
H3 [㎜]	100	←	
H4 [㎜]	7074	←	←
H5 [㎜]	300	←	←
H6 [㎜]	110	600	100
H6/H1	0.09	120	1.00
처리율[%]※	56	65	45
촉매에의 스케일 성분 석출	C	C	C

[0210] ※1000시간 후의 COD(Cr) 처리율

[0211] 표 6

	비교예 1	비교예 2	비교예 3
(a)확산부 1에서의 배수의 체류시간[초]	305	1.3	25.4
(b)확산부 2에서의 배수의 체류시간[초]	2.5	127.2	25.4
(c)확산부 3에서의 배수의 체류시간[초]	25.4	25.4	0.0
(b)+(c)[초]	27.9	152.6	25.4
{(b)+(c)}/(a)	0.09	117.4	1.00

[0212] 표 1 및 표 3에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~9에서는 H6 및 H6/H1을 소정의 범위로 함으로써 촉매에의 스케일 성분 석출을 억제할 수 있고, 이에 따라 촉매의 처리 성능을 높게 유지할 수 있는 것을 알 수 있다. 한편, 표 5에 나타내는 바와 같이, 비교예 1~3에서는 H6/H1 또는 H6의 값 중 어느 하나가 본 발명의 범위에 포함되지 않기

때문에 촉매에 스케일 성분이 명백하게 부착되고 촉매 성능이 저하된 것을 알 수 있다.

[0213] 또한, 표 2 및 표 4에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~9에서는 (1) 확산부 1~3에서의 배수의 체류 시간, (2) 확산부 3과 확산부 2에서의 배수의 체류 시간의 합계 및 (3) 확산부 1에서의 배수의 체류 시간에 대한 상기 (2)의 배수의 체류 시간의 합계를 소정의 범위로 함으로써 촉매에의 스케일 성분 석출을 억제할 수 있고, 이에 따라 촉매의 처리 성능을 높게 유지할 수 있는 것을 알 수 있다. 한편, 표 6에 나타내는 바와 같이, 비교예 1~3에서는 상기 (1)~(3) 중 어느 하나를 만족하지 않기 때문에 촉매에 스케일 성분이 명백하게 부착되고 촉매 성능이 저하된 것을 알 수 있다.

[0214] [실시예 10~14]

[0215] 실시예 10~14에서는 실시예 4의 반응탑에 있어서 분산판(15-1)으로서 설치한 다공판의 개공율 및 1㎡당 다공판의 구멍수를 표 7에 나타내는 값으로 변경한 반응탑을 이용하여 상기 배수 처리 시험을 행하였다.

[0216] 다공판의 개공율은 이하의 식에 의해 산출된 값이다.

[0217] [수학식 4]

[0218] $$\text{개공율}\,[\%] = \frac{\text{구멍 전체의 단면적}}{\text{분산판 전체의 단면적}} \times 100$$

[0219] 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

[0220]

	실시예 4	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14
개공율[%]	2.2	0.30	0.35	10.4	2.2	2.2
1㎡당 구멍수 [개/㎡]	53	53	53	53	21	106
처리율[%]※	92	85	88	87	88	90
촉매에의 스케일 성분 석출	A	B	B	B	A	A

[0221] ※1000시간 후의 COD(Cr) 처리율

[0222] 표 7에 나타내는 바와 같이, 촉매의 처리 성능 및 촉매에의 스케일 성분 석출은 다공판의 개공율 및 1㎡당 구멍수에 의해 제어할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0223] [실시예 15-1~15-4]

[0224] 실시예 15-1~15-4의 반응탑의 상세를 도 3~6에 나타낸다. H1~H6의 값은 표 8에 나타내는 바와 같이 실시예 4의 반응탑과 같은 값이다. 분산판(15-1 및 15-2)에 대해 이하와 같이 변경한 반응탑을 이용하여 상기 배수 처리 시험을 행하였다. 결과를 표 8 및 표 9에 나타낸다.

[0225] 도 3(실시예 15-1): 분산판(15-1)을 충돌판붙이 단공판, 분산판(15-2)을 다공판이 되도록 배치한 장치

[0226] 도 4(실시예 15-2): 분산판(15-1 및 15-2)을 다공판으로 한 장치

[0227] 도 5(실시예 15-3): 분산판(15-1 및 15-2)을 충돌판붙이 단공판으로 한 장치

[0228] 도 6(실시예 15-4): 충돌판붙이 단공판(15-4)과 다공판(15-3)을 1장씩 더 배치한 장치. 분산판(15-3)과 분산판(15-4)의 간격을 150㎜, 분산판(15-2)과 분산판(15-3)의 간격을 300㎜로 하였다.

[0229] [비교예 4]

[0230] 비교예 4의 반응탑은 도 7에 도시된 바와 같이 분산판으로서 다공판을 1장만 배치한 장치이다. H2~H6의 값은 표 8에 나타내는 바와 같이 실시예 4의 반응탑과 같은 값이다. 이 반응탑을 이용하여 상기 배수 처리 시험을 행하였다. 결과를 표 8 및 표 9에 나타낸다.

표 8

[0231]

	실시예 4	실시예 15-1	실시예 15-2	실시예 15-3	실시예 15-4	비교예 4
H1 [mm]	150	←	←	←	←	
H2 [mm]	240	←	←	←	←	←
H3 [mm]	100	←	←	←	←	←
H4 [mm]	7074	←	←	←	←	←
H5 [mm]	300	←	←	←	←	←
H6 [mm]	340	←	←	←	←	←
H6/H1	2.3	←	←	←	←	
처리율[%]※	92	90	88	87	93	50
촉매에의 스케일 성분 석출	A	B	B	B	A	C

[0232] ※1000시간 후의 COD(Cr) 처리율

표 9

[0233]

	실시예 4	실시예 15-1	실시예 15-2	실시예 15-3	실시예 15-4	비교예 4
(a)확산부 1에서의 배수의 체류시간[초]	38.2	←	←	←	←	
(b)확산부 2에서의 배수의 체류시간[초]	61.1	←	←	←	←	←
(c)확산부 3에서의 배수의 체류시간[초]	25.4	←	←	←	←	←
(b)+(c)[초]	86.5	←	←	←	←	←
{(b)+(c)}/(a)	2.3	←	←	←	←	

[0234] 표 8 및 표 9에 나타내는 바와 같이, 하부 충전물층의 배수의 흐름에 대해 상류측(배수의 공급측)에 2장의 분산판을 설치함으로써 촉매에의 스케일 성분 석출을 억제할 수 있고, 이에 따라 촉매의 처리 성능을 높게 유지할 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 4에서는 분산판 2로서 다공판(분산판(15-2)), 분산판 1로서 충돌판붙이 단공판(분산판(15-1))을 설치함으로써 실시예 15-1~15-3에 비해 촉매에의 스케일 성분 석출을 보다 억제할 수 있고, 이에 따라 촉매의 처리 성능을 보다 높게 유지할 수 있는 것을 알 수 있다. 나아가 실시예 4와 실시예 15-4를 대비하면, 분산판을 증설하면 본 발명의 효과를 높일 수 있는 것을 알 수 있다.

[0235] [실시예 16]

[0236] 실시예 16에서는 실시예 4의 반응탑에 있어서 H3의 값을 200mm로 변경한 반응탑을 이용하여 상기 배수 처리 시험을 행하였다. 결과를 표 10 및 표 11에 나타낸다.

[0237] [실시예 17]

[0238] 실시예 17의 반응탑의 상세를 도 8에 나타낸다. 하부 충전물층(16)(H3: 170mm; 충전물층 1) 상에 제2 충전물층(19)(충전물층 2)으로서 직경 8.0mm의 구형의 SUS 볼을 높이 방향으로 30mm(H7) 충전하였다. 이 SUS 볼의 비중은 약 8.2이고, 제2 충전물층(19)의 공극률은 41%이었다. 이 반응탑을 이용하여 상기 배수 처리 시험을 행하였다. 결과를 표 10 및 표 11에 나타낸다.

[0239] [실시예 18~20]

[0240] 실시예 18~20에서는 실시예 17의 반응탑에 있어서 H7의 값을 표 10에 나타내는 값으로 변경한 반응탑을 이용하여 상기 배수 처리 시험을 행하였다. 결과를 표 10 및 표 11에 나타낸다.

[0241] [실시예 21]

[0242] 실시예 21에서는 실시예 18의 반응탑의 제2 충전물층(19)(충전물층 2)에 있어서 SUS 볼 대신에 직경 7.5mm의 구형의 지르코니아 볼을 높이 방향으로 100mm(H7) 충전한 반응탑을 이용하여 상기 배수 처리 시험을 행하였다. 지르코니아 볼의 비중은 약 5.3이고, 제2 충전물층(19)(충전물층 2)의 공극률은 41%이었다. 결과를 표 10 및 표

11에 나타낸다.

표 10

[0243]

	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21
H1 [mm]	150	←	←	←	←	←
H2 [mm]	240	←	←	←	←	←
H3 [mm]	200	170	100	100	100	100
H4 [mm]	7074	←	←	←	←	←
H5 [mm]	300	←	←	←	←	←
H6 [mm]	440	440	440	640	840	440
H7 [mm]	0	30	100	300	500	100
볼 재질	SUS	SUS	SUS	SUS	SUS	지르코니아
H6/H1	2.9	2.9	2.9	4.3	5.6	2.9
처리율[%]※	92	93	95	94	92	96
촉매에의 스케일 성분 석출	A	A	A	A	A	A

[0244] ※1000시간 후의 COD(Cr) 처리율

표 11

[0245]

	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21
(a)확산부 1에서의 배수의 체류시간[초]	38.2	←	←	←	←	←
(b)확산부 2에서의 배수의 체류시간[초]	61.1	←	←	←	←	←
(c)확산부 3에서의 배수의 체류시간[초]	50.9	50.9	50.9	101.8	152.7	50.9
(b)+(c)[초]	112.0	112.0	112.0	162.9	213.8	112.0
{(b)+(c)}/(a)	2.9	2.9	2.9	4.3	5.6	2.9

[0246] 표 10 및 표 11에 나타내는 바와 같이, 하부 충전물층(확산부 3)을 2층 구조로 함으로써 촉매의 처리 성능을 보다 높게 유지할 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 21에서는 실시예 18과 비교하여 제2 충전물층(19)에 세라믹제 충전물을 사용함으로써 촉매의 처리 성능을 보다 높게 유지할 수 있기 때문에 촉매에의 스케일 성분의 석출을 더욱 억제할 수 있다고 생각된다.

부호의 설명

[0247] 1 반응탑

2 열교환기

3 배수 공급 펌프

4 컴프레셔

5 기액 분리기

6 액면 제어 밸브

7 압력 제어 밸브

8 가열 수단(히터 또는 열매체)

9 냉각기

10 배수 공급 라인

11 산소 함유 가스 공급 라인

12 처리액 라인

13 가스 배출 라인

14 처리액 배출 라인

15 분산판

16 하부 충전물층

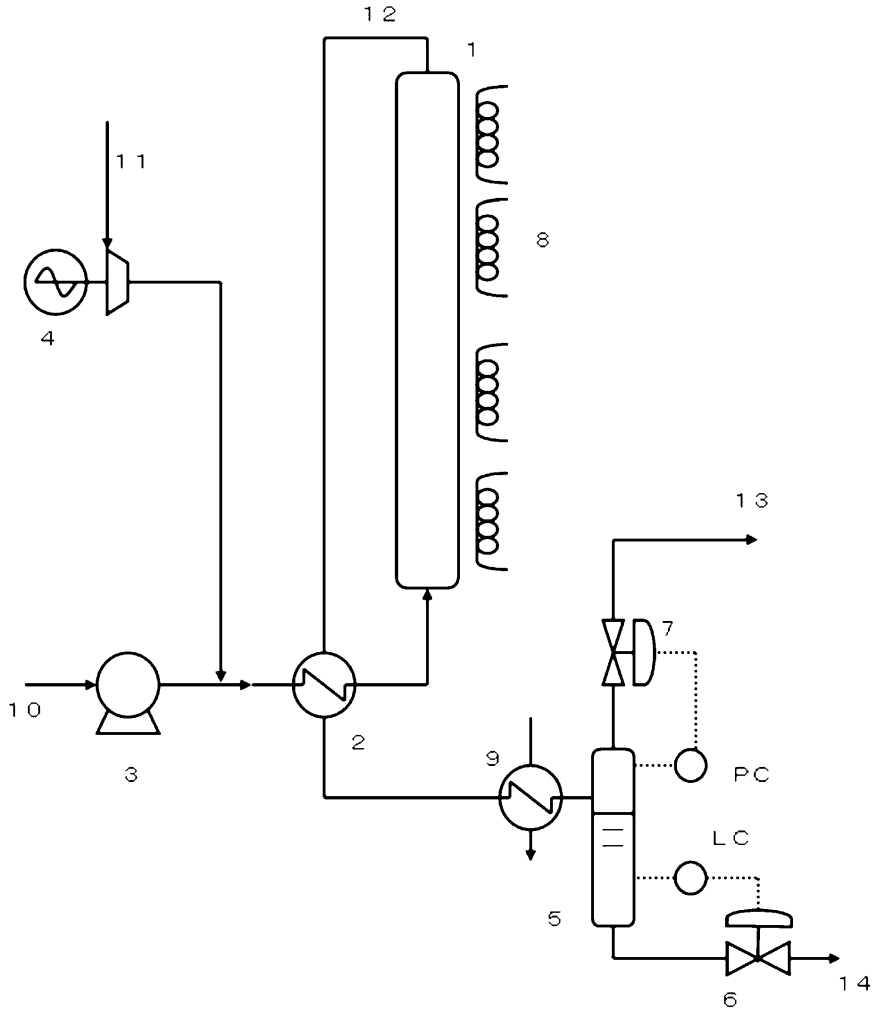
17 촉매층

18 상부 충전물층

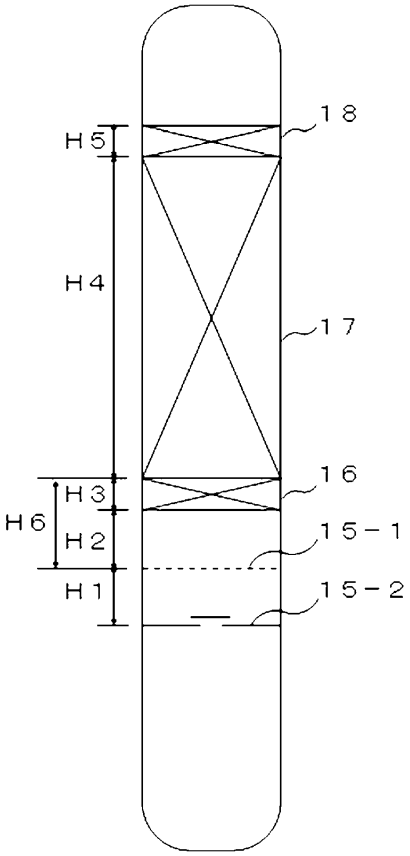
19 제2 충전물층

도면

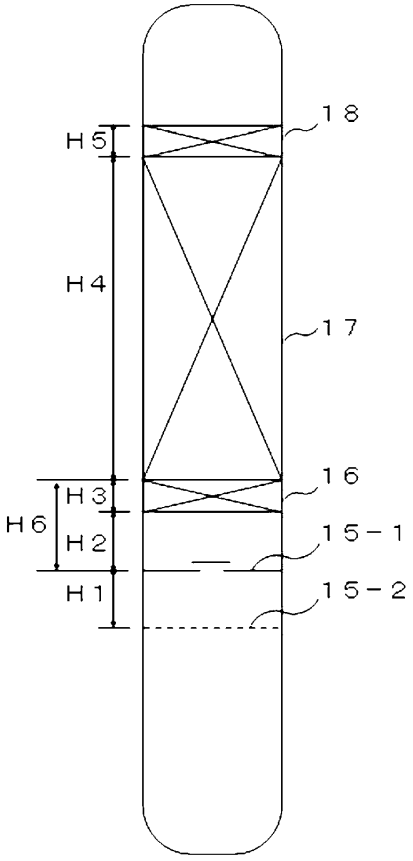
도면1



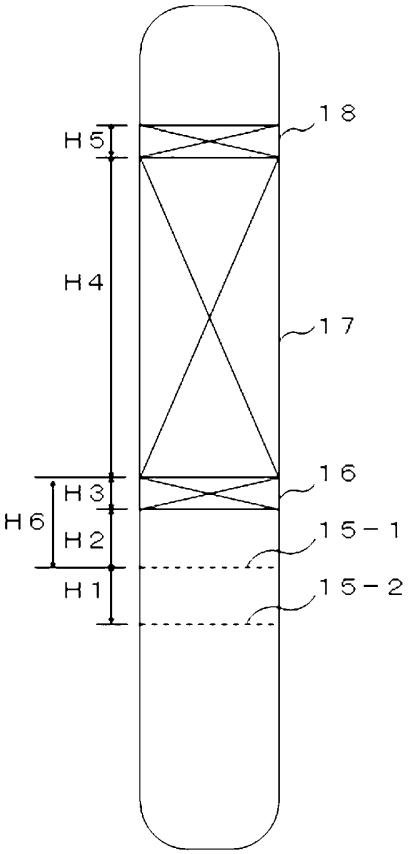
도면2



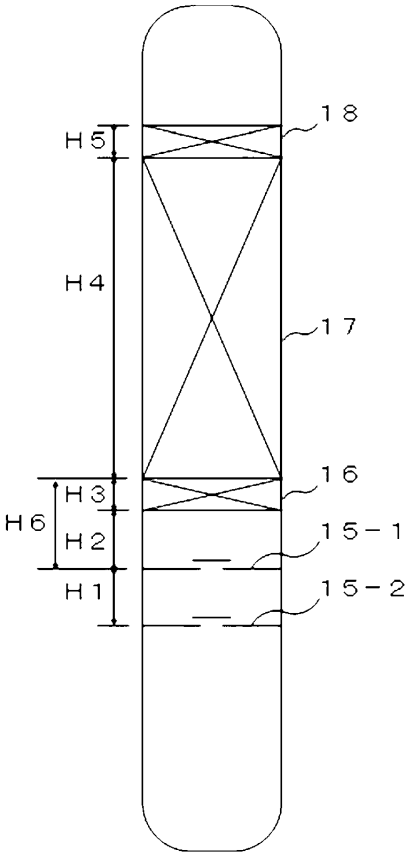
도면3



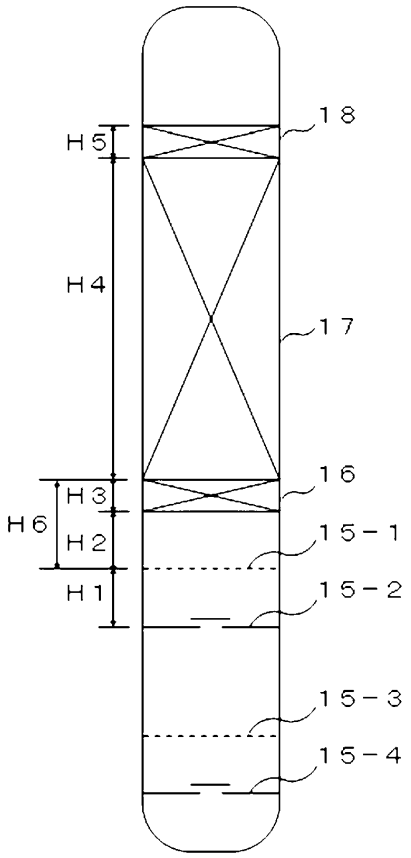
도면4



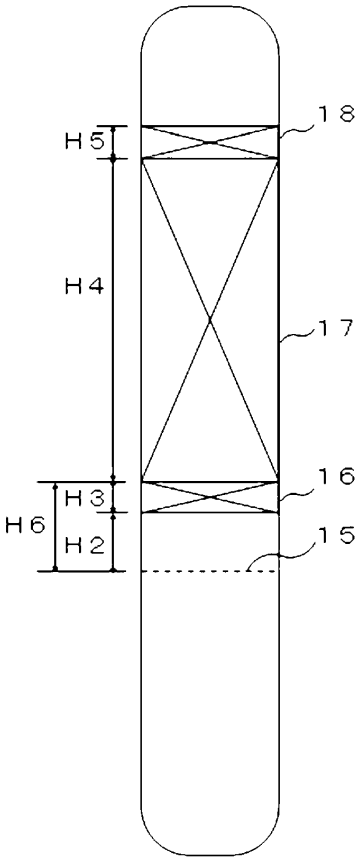
도면5



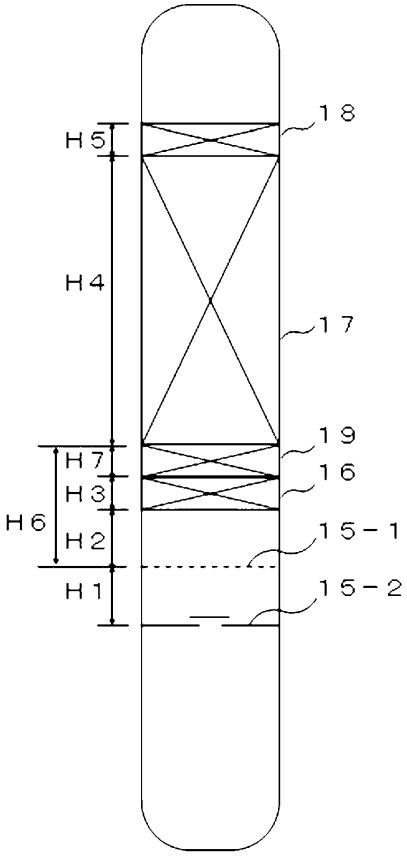
도면6



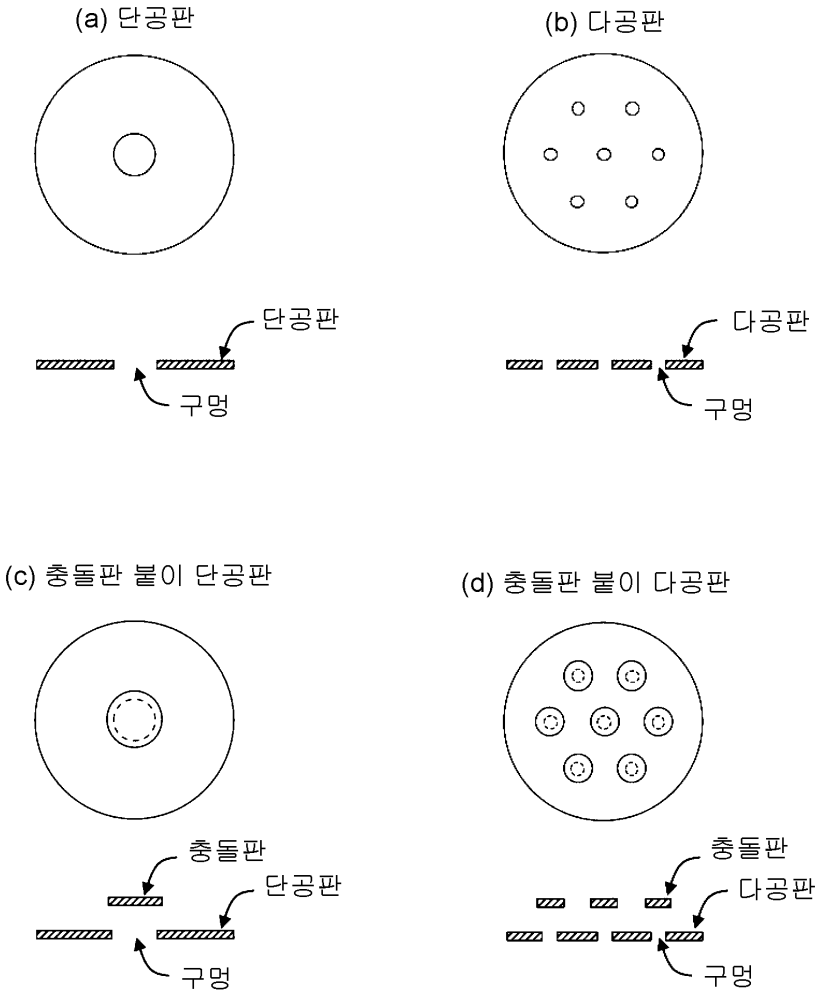
도면7



도면8



도면9


(a) 단공판
단공판
구멍
(b) 다공판
다공판
구멍
(c) 충돌판 붙이 단공판
충돌판
단공판
구멍
(d) 충돌판 붙이 다공판
충돌판
다공판
구멍