



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월06일

(11) 등록번호 10-2199389

(24) 등록일자 2020년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01F 11/18 (2006.01) B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01) C01D 7/07 (2006.01)

C01F 5/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01F 11/18 (2013.01)

B01D 53/1493 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0034210

(22) 출원일자 2019년03월26일

심사청구일자 2019년03월26일

(65) 공개번호 10-2020-0113676

(43) 공개일자 2020년10월07일

(56) 선행기술조사문헌

Chemistry Select. 2018, Vol. 3, pp. 9284-9292
(2018.08.06.)*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박진원

서울특별시 용산구 이촌로 303, 23동 403호(이촌동, 현대아파트)

강동우

경기도 고양시 덕양구 성신로 77, 1815동 1001호(행신동, 햇빛마을18단지아파트)

유윤성

경기도 남양주시 진접읍 금강로 1530-14, 103동 801호(진접 하우스토리아파트)

(74) 대리인

특허법인추현

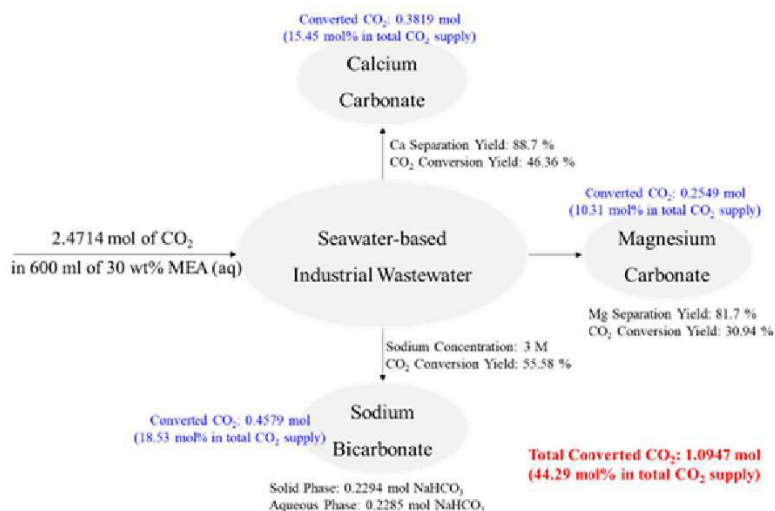
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법

(57) 요약

본 발명은 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법에 관한 것으로, 본 발명의 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법은 이산화탄소 포집 및 활용에 관한 것으로, 포집한 이산화탄소를 이용하여 금속 탄산염 생산에 활용함과 동시에 폐수 처리가 가능하다는 점에서 경제적이며 친환경적이다. 또한 다양한 금속 이온이 존재하는 산업폐수로부터 직접적으로 금속 탄산염을 분별하여 생산할 수 있기 때문에 추가적인 분별 공정이 요구되지 않아 효율적이다.

대표도 - 도12



(52) CPC특허분류

B01D 53/62 (2013.01)

C01D 7/07 (2013.01)

C01F 5/24 (2013.01)

B01D 2252/20484 (2013.01)

Y02C 20/40 (2020.08)

Y02W 10/40 (2020.08)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020190028936 A*

KR101447818 B1

KR101860331 B1

KR10181677 B1

JP2006249052 A

JP2017088424 A

JP2018504353 A

JP2018505841 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 산업폐수에 pH 조절제를 투입하여 수산화마그네슘을 침전시키고 회수하는 단계;
(B) 상기 수산화마그네슘을 회수한 산업폐수에 pH 조절제를 투입하여 수산화칼슘을 침전시키고 회수하는 단계;
및
(C) 상기 회수한 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 수용액과 반응시켜 탄산칼슘 및 탄산마그네슘을 제조하는 단계;를 포함하는 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (A) 단계 및 (B) 단계의 pH 조절제는 NaOH, KOH 및 LiOH 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 염기를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (A) 단계의 pH는 7.0 내지 10.0으로 조절되는 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (B) 단계의 pH는 11.0 내지 13.0으로 조절되는 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아민계 흡수제는 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 및 트리에탄올아민 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 아민계 흡수제는 모노에탄올아민이고,

상기 모노에탄올아민은 상기 아민계 흡수제 수용액에 20 내지 40 중량% 포함되는 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 용액은 이산화탄소로 포화된 것인 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의

분별 생산방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법은,

(D) 상기 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 회수한 산업폐수를 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 수용액과 반응시켜 중탄산나트륨을 제조하는 단계;를 포함하는 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (D) 단계의 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 용액은 Na 이온을 3 M 이상 포함하는 것인 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 (D) 단계의 아민계 흡수제는 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 및 트리에탄올아민 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 (D) 단계의 아민계 흡수제는 모노에탄올아민이고,

상기 모노에탄올 아민은 상기 아민계 흡수제 수용액에 20 내지 40 중량% 포함되는 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 (D) 단계의 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 용액은 이산화탄소로 포화된 것인 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산업혁명 이후 석유와 석탄 같은 화석 연료의 사용으로 많은 양의 이산화탄소가 대기 중으로 배출되었다. 일반적으로 지구의 평균 온도는 온실효과에 의해 일정하게 유지된다. 그러나 대기 중 이산화탄소 농도가 너무 높으면 태양 복사와 지구 복사 에너지 사이의 열평형이 깨져 지구 표면의 온도가 상승한다. 이러한 현상을 방지하기 위해 많은 선진국에서는 이산화탄소 배출을 방지할 수 있는 기술을 개발하고 있다. 온실효과와 기후 변화를 야기할 다른 종류의 온실가스들이 존재하나, 이산화탄소는 엄청난 배출량을 이유로 기후변화와 지구온난화의 주요

원인으로 생각되고 있다.

- [0004] 화석 연료를 사용하는 산업 시설에서 생산된 이산화탄소가 대기로 배출되는 것을 막기 위하여 다양한 CCS(Carbon Capture and Storage) 기술이 개발되고 있다. 잘 알려진 습식 흡수 공정에서, 이산화탄소는 알칸올 아민 또는 금속 수화물 같은 습식 흡수제를 통해 분리된다. 상기 습식 흡수제가 이산화탄소로 포화되면, 흡수된 이산화탄소가 뜨거운 증기의 열에 의해 분리되는 탈착 장치로 이송되고, 분리된 이산화탄소는 압축되어 저장 장소로 이송되어 분리된다.
- [0005] 그러나 상기 습식 흡수 공정은 몇 가지 단점을 가진다. 첫 번째로, 전체 공정을 작동시키기 위해서는 많은 양의 에너지를 필요로 한다. 특히, 흡수제 용액으로부터 이산화탄소를 분리하기 위한 탈착 공정에서 고온의 증기가 사용되는데, 이 과정에서 사용되는 에너지는 전체 CCS 공정 운전 에너지의 70 내지 80%를 차지한다고 알려져 있다.
- [0006] 둘째로, 많은 국가는 상기 공정을 위한 저장 공간이 부족하다. 유럽에서는 석유나 천연가스과 같은 거대한 지하 에너지원이 없기 때문에, 이산화탄소의 지하 저장이 불가능하다. 또한, 유럽 대륙 지각의 주성분은 석회이므로, 이산화탄소와 반응하여 물에 쉽게 용해되는 칼슘중탄산염을 형성하기 때문에, 지반을 약화시킬 수 있다. 또한, 환태평양 지역에 위치한 일부 국가들은 활발한 지각변동으로 이산화탄소의 지하 저장의 안정성을 보장하기 어렵다.
- [0007] 따라서, 이산화탄소를 유용한 물질로 전환함으로써 이산화탄소를 처리하는 새로운 방법이 요구되었으며, 이를 일반적으로 CCU(Carbon Capture and Utilization)이라고 한다.
- [0008] CCU는 유기물을 생산하는 공정 및 무기물을 생산하는 공정으로 크게 2가지로 나눌 수 있다.
- [0009] 유기물을 생산하는 공정은 이산화탄소를 디젤, 플라스틱 등 기타 유기 화학물질로 전환시킨다. 그러나, 이러한 공정은 이산화탄소가 매우 안정한 물질이기 때문에, 반응을 일으키는데 많은 양의 에너지가 필요하다. 촉매가 사용될 수 있지만, 비용이 너무 비싸 상업화에 어려움이 있는 실정이다.
- [0010] 무기물을 생산하는 공정은 금속 카보네이트와 같은 무기 물질을 생성한다. 습식 흡착 공정을 무기물 생산 공정에 적용하여 흡수제 및 이산화탄소 흡수 특성으로 대량의 이산화탄소 포집 및 전환이 이루어질 수 있다.
- [0011] 이산화탄소가 알칸올아민 용액 흡수제에 흡수되면 1차 및 2차 아민은 다음과 같은 반응을 일으킨다:
- [0012]
$$RR'NH + CO_2 \leftrightarrow RR'NH^+COO^- (\text{zwitterion})$$
- [0013]
$$RR'NH^+COO^- + RR'NH \rightarrow RR'NCOO^- + RR'NH_2^+$$
- [0014]
$$2RR'NH + CO_2 \leftrightarrow RR'NCOO^- (\text{carbonate}) + RR'NH_2^+$$
- [0015] 3차 아민의 경우:
- [0016]
$$CO_2 + R_3N + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- (\text{bicarbonate}) + R_3NH^+$$
- [0017] 위의 화학반응식에서 볼 수 있듯이, 이산화탄소는 금속 양이온과 반응하는 반응성 이산화탄소(ri-CO₂) 형태로 존재하여, 대규모 CO₂ 포집 및 금속 탄산염의 형성을 달성할 수 있다.
- [0018] 또한, 이 공정은 대부분의 CO₂가 금속 탄산염의 형태로 침전될 때 제거되기 때문에, 흡수된 용액으로부터 포획된 이산화탄소를 분리하기 위한 열을 필요로 하지 않는다. 생산된 금속 탄산염은 시멘트, 종이 및 기타 다양한 산업 분야에 사용될 수 있다.
- [0019] 기존의 무기물 생산 공정은 일반적으로 석회석과 같은 천연 자원의 금속 양이온을 사용하여 폐기물 콘크리트와 같은 일부 건축 자재를 생산할 수 있었다. 그러나 경제적 타당성으로 고려할 때, 천연 자원을 사용하여 폐가스를 처리하는 것은 부적절하다. 또한, 폐기물 콘크리트는 분리 후 재사용할 수 있는 많은 응집제를 포함하기 때문에 금속 양이온이 사용되기 전 복잡한 전처리 공정이 선행되어야 하는 문제점이 있다.
- [0020] 한편, 산업폐수는 많은 양의 금속 양이온을 함유하고 있으나, 별다른 정제 없이 해수로 배출되는 실정이다. 정제를 거치지 않은 폐수는 해안에 배출될 경우 해안 생태계에 부정적인 영향을 줄 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0022] (비특허문헌 0001) S. Shen, Y. -N. Yang, Y. Bian, Y. Zhao, Environ. Sci. Technol. 2016, 50, 2054
 (비특허문헌 0002) Anand B. Rao, Edward S. Rubin, Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 4467

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0023] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 외부 에너지 공급이 없이도 수소를 생산할 수 있는 독립형 고압 수소 생산 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0025] 본 발명의 일 측면은 (A) 산업폐수에 pH 조절제를 투입하여 수산화마그네슘을 침전시키고 회수하는 단계; (B) 상기 수산화마그네슘을 회수한 산업폐수에 pH 조절제를 투입하여 수산화칼슘을 침전시키고 회수하는 단계; 및 (C) 상기 회수한 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 수용액과 반응시켜 탄산칼슘 및 탄산마그네슘을 제조하는 단계;를 포함하는 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법을 제공한다.
- [0026] 상기 (A) 단계 및 (B) 단계의 pH 조절제는 NaOH, KOH 및 LiOH 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 염기일 수 있다.
- [0027] 상기 (A) 단계의 pH는 7.0 내지 10.0으로 조절될 수 있다.
- [0028] 상기 (B) 단계의 pH는 11.0 내지 13.0으로 조절될 수 있다.
- [0029] 상기 아민계 흡수제는 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 및 트리에탄올아민 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0030] 상기 아민계 흡수제는 모노에탄올아민이고, 상기 모노에탄올 아민은 상기 아민계 흡수제 수용액에 20 내지 40 중량% 포함될 수 있다.
- [0031] 상기 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 용액은 이산화탄소로 포화된 것일 수 있다.
- [0032] 상기 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법은, (D) 상기 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 회수한 산업폐수에 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 수용액과 반응시켜 중탄산나트륨을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 (D) 단계의 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 용액은 Na 이온을 3 M 이상 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 (D) 단계의 아민계 흡수제는 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 및 트리에탄올아민 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0035] 상기 (D) 단계의 아민계 흡수제는 모노에탄올아민이고, 상기 모노에탄올 아민은 상기 아민계 흡수제 수용액에 20 내지 40 중량% 포함될 수 있다.
- [0036] 상기 (D) 단계의 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 용액은 이산화탄소로 포화된 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명의 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법은 이산화탄소 포집 및 활용에 관한 것으로, 포집한 이산화탄소를 이용하여 금속 탄산염 생산에 활용함과 동시에 폐수 처리가 가능하다는 점에서 경제적이며 친환경적이다. 또한 다양한 금속 이온이 존재하는 산업폐수로부터 직접적으로 금속 탄산염을 분별하여 생산할 수 있기 때문에 추가적인 분별 공정이 요구되지 않아 효율적이다.

도면의 간단한 설명

[0040]

도 1은 정제된 염 생산 공정을 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 실험 장치의 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 수산화나트륨의 투입량과 분리된 수산화칼슘 및 수산화마그네슘의 양을 나타낸 그래프이다.

도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따라 분리된 수산화칼슘의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따라 분리된 수산화마그네슘의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 분리된 수산화칼슘 및 수산화마그네슘의 TGA 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 30 wt% MEA 흡수제용액의 이산화탄소 흡수-전환-탈착 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 7a는 본 발명의 일 실시예에 따라 침전된 칼슘카보네이트의 XRD 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7b는 본 발명의 일 실시예에 따라 침전된 마그네슘카보네이트의 XRD 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 8a는 본 발명의 일 실시예에 따라 침전된 칼슘카보네이트의 SEM 이미지이다.

도 8b는 본 발명의 일 실시예에 따라 침전된 마그네슘카보네이트의 SEM 이미지이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 CO₂ 포화된 30 중량% MEA 수용액 및 CO₂ 포화되고 3 M 염화나트륨을 포함하는 30 중량% MEA 수용액의 IR 분광 분석 결과이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 침전된 중탄산나트륨의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 침전된 중탄산나트륨의 SEM 분석 결과를 나타내는 이미지이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 수지를 나타낸 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041]

이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0043]

본 발명에서 산업폐수가 금속 양이온 공급원으로 사용되었다. 도 1은 정제된 염 생산 공정을 나타낸 개략도이며, 상기 도 1에서 염 생산 공정에서 농축된 폐수가 부산물로 생산됨을 확인할 수 있다. 상기 산업폐수에 풍부하게 존재하는 금속 양이온을 포획된 이산화탄소와 반응시켜 금속 탄산염을 제조함과 동시에 환경적으로 문제되는 폐수를 처리할 수 있다. 즉, 본 발명의 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 생산방법은 이산화탄소 포집 및 활용에 관한 것으로, 포집된 이산화탄소를 이용하여 산업폐수를 처리할 수 있음과 동시에, 산업에 유용하게 활용되는 금속 탄산염까지 생산할 수 있어서 친환경적이면서도 경제적이다.

[0045]

본 발명의 일 측면은 (A) 산업폐수에 pH 조절제를 투입하여 수산화마그네슘을 침전시키고 회수하는 단계; (B) 상기 수산화마그네슘을 회수한 산업폐수에 pH 조절제를 투입하여 수산화칼슘을 침전시키고 회수하는 단계; 및 (C) 상기 회수한 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 수용액과 반응시켜 탄산칼슘 및 탄산마그네슘을 제조하는 단계;를 포함하는 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법을 제공한다.

[0046]

상기 산업폐수는 농업, 임업, 어업, 광공업 등의 산업활동에 사용된 뒤 배출되는 물을 지칭한다. 특히 상기 산업폐수는 해수기반 산업폐수일 수 있는데, 해수기반 산업폐수는 해수담수화, 정제소금 생산공정 등에서 사용된 뒤 배출되는 물 또는 해수기반 액상 산업폐기물을 지칭한다.

[0047]

본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (A) 단계 및 (B) 단계의 pH 조절제는 NaOH, KOH 및 LiOH 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 염기일 수 있다. NaOH는 강염기성 물질로 물에서 이온 상태로 존재하며, 추후 추가될 수 있는 중탄산나트륨 제조 단계에서 Na 이온 공급원이 될 수 있다는 점에서 바람직하다. 또한 사용되는 NaOH는 해수, 해수담수화 폐수 및 정제소금 생산공정에서 발생하는 폐수 등 해수 기반 액상 산업폐기물의 전기분해를 통해 생산된 것일 수 있다.

- [0048] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 (A) 단계의 pH는 7.0 내지 10.0으로 조절될 수 있으며, 상기 (B) 단계의 pH는 11.0 내지 13.0으로 조절될 수 있다.
- [0049] 상기 산업폐수는 많은 양의 마그네슘 이온과 칼슘 이온을 포함하고 있으며, 산업폐수에 pH 조절제로 염기를 첨가할 경우 각각 수산화마그네슘 및 수산화칼슘이 생성된다. 상기 수산화마그네슘과 수산화칼슘은 pH 조절에 의해 분리될 수 있는데, 수산화마그네슘은 pH 7.0 내지 10.0에서 침전되며, 수산화칼슘은 pH 11.0 내지 13.0에서 침전된다. 이는 수산화마그네슘과 수산화칼슘의 pH에 따른 용해도 차이에서 기인한다. 따라서 먼저, 염기성인 pH 조절제를 투입하여 pH 7.0 내지 10.0 범위에서 침전되는 수산화마그네슘을 회수하고, pH 조절제를 추가적으로 투입하여 11.0 내지 13.0 범위에서 침전되는 수산화칼슘을 회수할 수 있다.
- [0050] 한편, 아민계 물질은 이산화탄소를 잘 흡수하는 성질을 가져, 산업에서 이산화탄소 흡수제로 사용되고 있다. 이산화탄소가 알칸올아민 용액 흡수제에 흡수되면 1차 및 2차 아민은 다음과 같은 반응을 일으킨다:
- [0051] $RR'NH + CO_2 \leftrightarrow RR'NH^+COO^-$ (zwitterion)
- [0052] $RR'NH^+COO^- + RR'NH \rightarrow RR'NCOO^- + RR'NH_2^+$
- [0053] $2RR'NH + CO_2 \leftrightarrow RR'NCOO^-$ (carbonate) + $RR'NH_2^+$
- [0054] 3차 아민의 경우:
- [0055] $CO_2 + R_3N + H_2O \leftrightarrow HCO_3^-$ (bicarbonate) + R_3NH^+
- [0056] 위의 화학반응식에서 볼 수 있듯이, 이산화탄소는 금속 양이온과 반응하는 반응성 이산화탄소(ri-CO₂) 형태로 존재한다. 이러한 반응성 이산화탄소(ri-CO₂)는 금속 양이온과 반응하여 금속 탄산염을 제조할 수 있으므로, 이산화탄소가 포화된 아민계 흡수제를 상기 분리해낸 수산화마그네슘 및 수산화칼슘과 반응시켜 탄산마그네슘 및 탄산칼슘을 제조할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 아민계 흡수제는 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 및 트리에탄올아민 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 이 중 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA)은 이산화탄소와의 반응성이 높고, 금속이온과의 반응으로 탄산염 침전물을 형성하는 과정에서 추가 에너지 투입 없이 흡수제가 재생될 수 있다는 점에서 바람직하다. 또한, 다른 알카놀아민계 흡수제에 대비 단가가 낮고 물에 대한 용해도가 높아 농도조절이 용이하다는 장점이 있다.
- [0058] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 아민계 흡수제는 모노에탄올아민이고, 상기 모노에탄올아민은 상기 아민계 흡수제 수용액에 20 내지 40 중량% 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 25 내지 35 중량% 포함되어 사용되는 것일 수 있다. 상기 모노에탄올이 20 내지 40 중량% 포함될 경우 높은 이산화탄소 흡수능을 보일 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0059] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 용액은 이산화탄소로 포화된 것일 수 있다. 이산화탄소로 포화된 아민계 흡수제용액을 사용할 경우, 금속 탄산염을 생산하는 반응성 이산화탄소(ri-CO₂)가 쉽게 탈착될 수 있으며, 많은 양의 금속 탄산염을 생산할 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0060] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법은, (D) 상기 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 회수한 산업폐수를 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 수용액과 반응시켜 중탄산나트륨을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0061] 상기 (A) 내지 (C) 단계에서 칼슘 및 마그네슘 성분이 분리된 이후, 소듐 이온과 염소 음이온이 나머지 용액에서 가장 풍부한 이온이다. 나머지 용액의 소듐 이온을 금속 이온 공급원으로, 아민계 흡수제에 의해 포획된 이산화탄소와 반응시켜 중탄산나트륨을 생산할 수 있다.
- [0062] 다만, 중탄산나트륨을 제조하기 위해서는, 상기 (D) 단계의 이산화탄소 포화된 아민계 흡수제는 Na 이온을 3 M 이상 포함하는 것이 바람직하다. 흡수제에 흡수된 이산화탄소가 탄산염이 아닌 중탄산염 이온의 형태를 형성하기 위해서는 고농도의 나트륨 이온이 포함되어야 함을 확인하였다. 즉, 이산화탄소 포화된 아민계 흡수제는 Na 이온을 3 M 이상 포함할 경우 중탄산염 이온을 형성할 수 있으며, 소듐 이온과 반응하여 중탄산나트륨을 생산할

수 있다.

- [0063] 상기 (D) 단계의 아민계 흡수제는 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 및 트리에탄올아민 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 이 중 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA)은 이산화탄소와의 반응성이 높고, 금속이온과의 반응으로 탄산염 침전물을 형성하는 과정에서 추가 에너지 투입 없이 흡수제가 재생될 수 있다는 점에서 바람직하다. 또한, 다른 알카놀아민계 흡수제에 대비 단가가 낮고 물에 대한 용해도가 높아 농도조절이 용이하다는 장점이 있다.
- [0064] 상기 (D) 단계의 아민계 흡수제는 모노에탄올아민이고, 상기 모노에탄올 아민은 상기 아민계 흡수제 수용액에 20 내지 40 중량% 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 25 내지 35 중량% 포함되어 사용되는 것일 수 있으며, 상기 모노에탄올이 20 내지 40 중량% 포함될 경우 높은 이산화탄소 흡수능을 보일 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0065] 상기 (D) 단계의 이산화탄소를 흡수한 아민계 흡수제 용액은 이산화탄소로 포화된 것일 수 있다. 이산화탄소로 포화된 아민계 흡수제용액을 사용할 경우, 금속 탄산염을 생산하는 반응성 이산화탄소(ri-CO₂)가 쉽게 탈착될 수 있으며, 많은 양의 금속 탄산염을 생산할 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0067] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0069] 실시예. 금속 탄산염의 분별 생산
- [0070] 사용 재료
- [0071] 해수기반 농축 폐수는 Hanju Salt Corp.(울산, 한국)에서 제공 받았으며, 칼슘과 마그네슘을 분리하는데 사용된 수산화나트륨은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 모노에탄올아민은 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 증류수로 희석하여 30 중량% 용액으로 사용하였으며, 이산화탄소와 질소가스(순도 99.9 vol%)를 사용하여 가스분석기(Gas Master, Sensoronic)를 사용하여 농도를 확인하였다.
- [0073] 칼슘 및 마그네슘 분리
- [0074] 칼슘과 마그네슘이온은 각각 수산화이온과 반응하여 칼슘 및 마그네슘 수산화물을 형성할 수 있다. 그러나 칼슘과 마그네슘 이온이 혼합되어 있을 경우, 각각의 이온을 수산화물의 형태로 분리하기 위해서는 pH 스윙 과정을 통해 pH가 조절되어야 한다.
- [0075] 수산화마그네슘은 7 내지 10의 pH 범위에서 침전이 이루어졌으며, 수산화칼슘은 11-13의 pH 범위에서 침전되고 분리될 수 있었다. 이러한 pH와 용해도 차이는 양이온을 분리하고 고체상으로 수득하는데 사용되었으며, 각각의 침전물과 나머지 용액은 유리 섬유 필터(Whatman, GF/F, pore size 0.7 micron)를 이용하여 진공 여과하여 분리했다. 여과 후 침전물을 99.9% 에탄올로 세척하여 염화나트륨 및 다른 극성 및 가용성 불순물을 제거하였다.
- [0076] 구체적으로, 칼슘과 마그네슘을 분리하기 위해 pH 스윙 방법을 적용하여 칼슘과 마그네슘 성분을 수산화칼슘과 수산화마그네슘 형태로 분리시켰다. 분리 공정은 해수 기반 산업 폐수 1000 mL를 추가 처리 없이 사용하였다. 성분의 초기 분포를 하기 표 1에 나타내었고, 자연 해수 중의 금속 양이온의 농도를 병기하였다.

표 1

[0077]

Natural seawater		Industrial wastewater	
Metal cation	Concentration (ppm)	Metal cation	Concentration (ppm)
Ca ²⁺	400	Ca ²⁺	21985.7
Mg ²⁺	1270	Mg ²⁺	50231.2
Na ⁺	10550	Na ⁺	22631.5
Ba ²⁺	0.05	Ba ²⁺	0.7

- [0079] 도 3은 첨가된 4 M NaOH의 양과 각 pH 범위에서 침전물의 무게를 나타낸 그래프이다. 도 3에서 확인할 수 있듯이, 수산화마그네슘의 침전은 주로 pH 8 ~ 10의 범위에서 일어났다. 반면에 수산화칼슘의 침전은 pH 11 ~ 13의 범위에서 주로 일어났다. 분리 후 침전물은 99.9% 에탄올로 세척하여 남아있는 염화나트륨 및 기타 극성 및 용

해성 불순물을 제거하였다. 이어서 72 시간 동안 건조시켜 에탄올 용매를 제거하였다. 세정 및 건조시킨 후, 117.7 g의 수산화 마그네슘 및 38.9 g의 수산화칼슘 침전물을 수득하였다. XRD 및 TGA 분석을 수행하여 침전된 고체가 실제로 탄산마그네슘 및 탄산칼슘임을 확인하였다.

[0080] 도 4에 도시된 XRD 분석 결과를 통해 8 내지 10의 pH 범위에서 분리된 침전물은 수산화마그네슘임을 확인하였으며, pH 범위 11 내지 13에서 분리된 침전물은 수산화칼슘임을 확인하였다. 다음으로, TGA 분석을 수행하여 수산화칼슘 및 수산화마그네슘 염의 순도를 측정하였다. 도 5에 도시된 TGA 및 DTG 곡선에 기초하여, 수산화칼슘 및 수산화마그네슘 염의 순도는 각각 92.9 중량% 및 83.7 중량%였다. 마그네슘 및 칼슘 이온의 분리 수율은 물 기준으로 각각 81.7% 및 88.7%로 계산되었다(표 2). 이 침전물은 각 침전물을 ri-CO₂와 결합시켜 탄산칼슘과 탄산마그네슘을 생산하는데 사용되었다.

표 2

Types of metal cation	Separated Form	Initial Cation Concentration (mg/L)	The amount of metal hydroxide separated (g)	Conversion Yield (%)
Magnesium (Mg ²⁺)	Magnesium Hydroxide (Mg(OH) ₂)	50231.2	117.7	81.7
Calcium (Ca ²⁺)	Calcium Hydroxide (Ca(OH) ₂)	21985.7	38.9	88.7

[0083] CO₂ 흡수 및 칼슘 카보네이트, 마그네슘 카보네이트 침전

[0084] 30 중량%의 MEA 수용액에서 분리된 침전물들은 화학적으로 칼슘 및 마그네슘 카보네이트로 전환시켰다.

[0085] 흡수 실험은 800 mL 수용액에서 수행되었다. 이 과정에서 15 vol% 이산화탄소와 85 vol% 질소 가스를 포함한 모의 플루가스를 이산화탄소 및 질소가스 각각에 대해 유속이 310 mL/min, 1820 mL/min이 되도록 사용하였다.

[0086] 도 2에 도시된 실험 장치를 사용하여, 흡수용액을 수산화칼슘 및 수산화마그네슘으로 각각 포화시키고 혼합한 다음, 24 시간 동안 교반하여 화학적 전환을 촉진시켰다. 칼슘과 마그네슘의 전환을 위해 흡수제 용액 200 mL가 사용되었다.

[0087] 반응기에서 나오는 가스의 농도를 분석하는 가스 분석기를 사용하여 흡수제 포화 정도를 결정하였다. 상기 전환 단계 후에, 침전물을 진공 여과를 사용하여 분리한 다음 대류 오븐에서 72 시간 동안 건조시켰다.

[0088] 구체적으로, 도 6에 도시된 바와 같이, 30 중량% MEA 수용액 400 mL가 CO₂ 흡수에 사용되었다. 흡수제 용액은 시간이 흐름에 따라 CO₂로 포화되었으며, 흡수제 용액이 흡수한 CO₂의 양은 하기 식을 통해 계산하였다.

$$ABSORPTION_{CO_2} = FLOWRATE_{CO_2} \times \frac{CONC_{CO_2, set} - CONC_{CO_2, vent}}{CONC_{CO_2, vent}} \times \Delta t$$

[0090] 여기서, $ABSORPTION_{CO_2}$ 는 흡수제 용액에 흡수된 이산화탄소의 양이고, $FLOWRATE_{CO_2}$ 는 이산화탄소의 유속이고, $CONC_{CO_2, set}$ 는 이산화탄소 농도, $CONC_{CO_2, vent}$ 는 배기 라인에서의 이산화탄소 농도이다. 가스 분석기는 고정된 시간 간격(Δt) 30 초 동안 이산화탄소 농도를 측정하였다. $CONC_{CO_2, set}$ 은 15 vol%로 고정하였으며, $ABSORPTION_{CO_2}$ 및 $FLOWRATE_{CO_2}$ 는 몰 단위를 나타낸다.

[0091] 흡수제 용액이 이산화탄소로 포화되었을 때, 흡수 실험을 종료하였다. 수산화마그네슘을 탄산마그네슘 염으로 전환시키기 위해 포화 흡수제 200 mL에 수산화마그네슘 침전물 30 g을 넣었다. 마찬가지로, 30 g의 수산화칼슘 침전물을 200 mL의 포화 흡수제에 첨가하였다. 각 양이온의 최대 전환을 달성하기 위해 두 반응물을 자기 교반기를 사용하여 24 시간 동안 교반하였다. 24 시간 후, 침전물 및 나머지 용액을 진공 펌프 및 유리 섬유 필터(Whatman, GF/F, 기공크기 0.7 micron)를 사용하여 분리하였다. 그 후 분리된 침전물을 99.9% 에탄올로 세척

하여 남아있는 잔여 아민을 제거한 다음 대류 오븐에서 72 시간 동안 건조시켜 에탄올 용매를 제거하였다. 하기 표 3에 나타낸 바와 같이, 세척 건조 후 마그네슘 및 칼슘계 침전물은 각각 21.487 g 및 38.191 g을 얻었다. 30 중량%의 MEA 수용액 400 mL는 1.6476 몰의 이산화탄소를 흡수하였다. 전환 단계에서, 0.8238 몰의 ri-CO₂를 함유하는 포화 용액 200 mL를 사용하였다. 마그네슘 카보네이트 형성을 위해 48.044 g의 수산화마그네슘이 첨가되었으며, 이는 ri-CO₂와 반응하는데 필요한 Mg²⁺ 이온 0.8238 몰과 동일하다. 침전 반응은 21.487 g의 탄산마그네슘을 생성하였으며, 이는 0.2549 몰이었다. 전환율은 탄산마그네슘의 경우 30.94%였으며, 탄산칼슘은 46.36%로 계산되었다.

표 3

[0093]

Types of metal cation addition	The amount of CO ₂ absorbed (mol)	The amount of metal hydroxide Added (g)	The amount of metal carbonate formation (g)	Conversion Yield (%)
Magnesium Hydroxide	0.8238	48.044	21.487	30.94
Calcium Carbonate		61.038	38.191	46.36

[0094]

상기 용해된 이산화탄소의 양은 200 mL의 30 중량%의 MEA 수용액을 기준으로 계산하였으며, 상기 전환율은 이론적인 최대 전환량을 기준으로 계산하였다.

[0095]

탄산마그네슘과 탄산칼슘을 생산하기 위한 마그네슘 / 칼슘 이온과 ri-CO₂의 반응은 에너지 소비 없이 진행된다. 그러나, 마그네슘의 전환율은 상기 [표 3]에 나타낸 바와 같이 칼슘의 전환율보다 낮다. 이는 탄산칼슘의 생성 반응이 탄산마그네슘에 비해 더 에너지적으로 유리하기 때문이다. 탄산마그네슘의 표준 형성 엔탈피와 깁스 자유 에너지는 각각 -1113 KJ/mol과 -1029.3 KJ/mol이다. 탄산칼슘의 경우 298.15 K에서 표준 생성 엔탈피와 깁스 자유 에너지는 각각 -1207 KJ/mol과 -1129.1 KJ/mol이다. 따라서, 에너지 안정성 측면에서, 용해된 이산화탄소와 칼슘 이온 간의 반응이보다 바람직하며, 탄산칼슘의 높은 전환율에 반영되었다.

[0096]

각각의 금속 수산화물이 탄산염으로 전환되는지 확인하기 위해 XRD와 SEM 분석이 수행되었다. 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 XRD 분석 결과를 나타내는 그래프이며, 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 칼슘카보네이트 및 마그네슘카보네이트의 SEM 이미지이다. 상기 도 7의 XRD 분석으로부터 수산화칼슘이 탄산칼슘 염으로 전환되고 그 지배적인 결정 구조는 방해석(calcite)임을 확인할 수 있다. 탄산칼슘에는 방해석(calcite), 바테이트(vaterite) 및 아라고나이트(aragonite)의 3 개의 결정구조가 있다. 열역학적 안정성 측면에서 방해석은 가장 안정한 구조이므로 대부분의 탄산칼슘은 물의 존재 하에 방해석 형태로 생성된다. 즉, 30 중량%의 MEA 수용액을 사용하여 실온(298.15 K) 및 대기압(101.325 kPa) 하에서 전환 조건을 일정하게 유지하였으므로, 방해석의 형성은 당연한 결과에 해당한다.

[0097]

마찬가지로, 수산화마그네슘 전환에 대한 분석은 마그네슘 수산화물이 주로 마그네사이트의 형태로 탄산마그네슘으로 전환되었음을 보여준다. 탄산마그네슘은 배링토나이트(barringtonite, dihydrate), 네스케호나이트(nesequehonite, trihydrate) 및 랜스포다이트(lansfordite, pentahydrate)와 같은 수화된 형태로 존재할 수 있다. 에너지적인 측면에서 네스케호나이트 형성은 마그네사이트 형성보다 선호된다.

[0098]

마지막으로, 상기 도 8에서, 좌측 및 우측 이미지는 각각 침전된 탄산칼슘 염(방해석) 및 침전된 탄산마그네슘 염(마그네사이트)이다. 상기 도 8로부터 방해석의 망면체(scalenohedral)와 능면체(rhombohedral) 구조를 확인할 수 있다.

[0099]

즉, 해수 기반 폐수의 칼슘과 마그네슘 양이온은 수산화나트륨을 첨가하여 수산화물로 분리되고, 이들 분리된 칼슘마그네슘과 수산화마그네슘은 탄산화되어 탄산칼슘(방해석)과 탄산마그네슘(마그네사이트) 염을 생성하는 것을 확인할 수 있었다.

[0101]

중탄산나트륨 침전

[0102]

칼슘과 마그네슘 성분이 해수기반 산업폐수에서 분리되면, 소듐 양이온과 염소 음이온이 나머지 용액에서 가장

풍부한 이온이므로, 칼슘 및 마그네슘 분리 후 나머지 용액을 사용하여 중탄산나트륨을 침전시켰다.

- [0103] 1차 아민과 반응할 때 이산화탄소과가 탄산염과 카보네이트와 카바메이트와 같은 반응성 이온 형태로 전환되는 것으로 알려져 있다. 이러한 이론적 배경에 근거하여, 칼슘 및 마그네슘을 분리한 용액을 200 mL MEA 수용액에 첨가하여 3 M의 염화나트륨을 포함하는 30 중량% MEA 용액을 제조하였고, 이로부터 염화나트륨을 회수하였다. MEA 용액을 포화시키기 위해 상기 CO₂ 흡수 및 칼슘과 마그네슘 카보네이트 침전 부분과 동일한 흡수 실험을 적용했다.
- [0104] 중탄산나트륨은 나트륨과 중탄산염 이온 사이의 반응에 의해 형성되었으며, 중탄산나트륨의 물에 대한 용해도는 298.15 K에서 96 g/L이므로 중탄산나트륨의 일부는 침전되고 일부는 이온 형태의 용액으로 남아있었다.
- [0105] 중탄산나트륨 형성을 확인하기 위해 침전물을 진공 여과하여 분리하고, 72 시간 동안 건조시켰다.
- [0106] 구체적으로, 용해된 이산화탄소가 탄산염이 아닌 중탄산염 이온의 형태가 되도록 3 M의 염화나트륨을 포함하는 30 중량%의 MEA 수용액을 제조하였다. 고농도의 나트륨 이온(> 3M)은 탄산염 이온의 입체 장애에 영향을 주어 물 분자와 반응을 일으켜 중탄산염을 만든다. IR 분광법을 사용하여 중탄산염 이온이 3 M 염화나트륨 첨가된 30 중량% MEA 수용액에서 형성되는지 여부를 확인하였다.
- [0107] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 CO₂ 포화된 30 중량% MEA 수용액 및 CO₂ 포화되고 3 M 염화나트륨을 포함하는 30 중량% MEA 수용액의 IR 분광 분석 결과이다. 도 9에서 확인할 수 있듯이 N-H 결합에 해당하는 신축(stretch) 밴드는 MEA 분자의 존재를 나타낸다. 염화나트륨을 포함 또는 포함하지 않는 용액의 차이는 약 1500 cm⁻¹의 파수에서 확인할 수 있다. 3 M의 염화나트륨 첨가로 30 중량%의 MEA 수용액의 투과율이 급격하게 떨어짐으로써 파수 1575 cm⁻¹에서의 국소적으로 가장 낮은 투과율을 보였다. 한편, 3 M 염화나트륨을 첨가하지 않은 30 wt% MEA 수용액의 투과율은 거의 변화가 없었고, 이 특성을 나타내는 파장은 상기 도 9에서 분홍색 막대로 표시되었다. 3 M 염화나트륨이 없는 MEA 30 중량% 수용액은 탄산염 이온의 존재로 인해 3 M 염화나트륨과 비교하여 그 영역에서의 투과율이 더 작다. 이 결과로부터 이산화탄소가 3 M 염화나트륨을 함유하는 30 중량%의 MEA 수용액에 공급될 때 중탄산나트륨 형성이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0108] 이산화탄소 흡수는 흰색의 침전물을 형성하였으며, 이는 XRD, EDS 및 SEM로 분석하였다.
- [0109] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 침전된 중탄산나트륨의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 10에서, XRD 분석은 중탄산나트륨이 염화나트륨과 혼합된 나코석(nahcolite)의 형태로 생성된다는 것을 확인할 수 있다. 용해된 이산화탄소가 중탄산 이온으로 전환되었기 때문에 나트륨 이온의 일부가 중탄산염과 반응하여 중탄산나트륨 염이 형성되었다. 중탄산나트륨의 용해도(96 g/L, 298.15 K)는 탄산나트륨 염(300 g/L, 298.15 K)보다 낮으므로 중탄산나트륨의 용해도가 용해도를 초과하면 염산이 배출됨을 확인할 수 있었다. 탄산나트륨은 XRD 분석에 의해 검출되지 않았으므로 염화나트륨을 1 차 아민에 첨가하여 중탄산나트륨을 만드는 공정을 확인하였다.
- [0110] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 침전된 중탄산나트륨의 SEM 분석 결과를 나타내는 이미지이다. 상기 도 11의 SEM 이미지로부터 단사정계(monoclinic)의 결정 구조를 확인할 수 있었다. EDS 분석은 도 11의 "EDS Point"으로 표시된 지점에서 수행하였고, 조성을 하기 표 4에 나타내었다. 중탄산나트륨과 탄산나트륨의 비율은 각각의 구성 원자의 몰 분율로부터 추론되었다. 하기 표 4로부터 염소 원자의 몰 분율이 9.94 몰%임을 확인할 수 있으며, 이는 염화나트륨을 형성하기 위해 9.94 몰%의 나트륨이 필요하다는 것을 나타낸다. 따라서 Na, C 및 O의 나머지 원자는 Na : C : O = 16.45 : 16.23 : 47.43의 비율로 존재한다. 이 비율은 중탄산나트륨의 화학량론, 즉 Na : H : C : O = 1 : 1 : 1 : 3과 매우 근접하게 일치함을 확인할 수 있었다.

표 4

Element	Weight Fraction (중량%)	Mole Fraction (mol%)
C	10.18	16.23
O	39.66	47.43
Na	31.72	26.39
Cl	18.44	9.94
Total	100	100

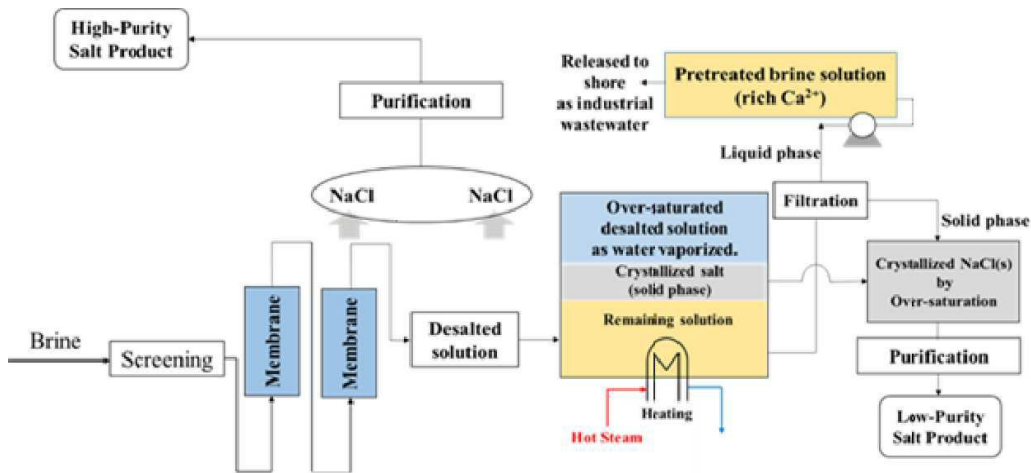
[0112] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 수지를 나타낸 개략도이다.

[0114] 따라서, 본 발명의 산업폐수를 이용한 금속 탄산염의 분별 생산방법은 포집한 이산화탄소를 이용하여 금속 탄산염 생산에 활용함과 동시에 폐수 처리가 가능하다는 점에서 경제적이며 친환경적이다. 또한 다양한 금속 이온이 존재하는 산업폐수로부터 직접적으로 금속 탄산염을 분별하여 생산할 수 있기 때문에 추가적인 분별 공정이 요구되지 않아 효율적이다.

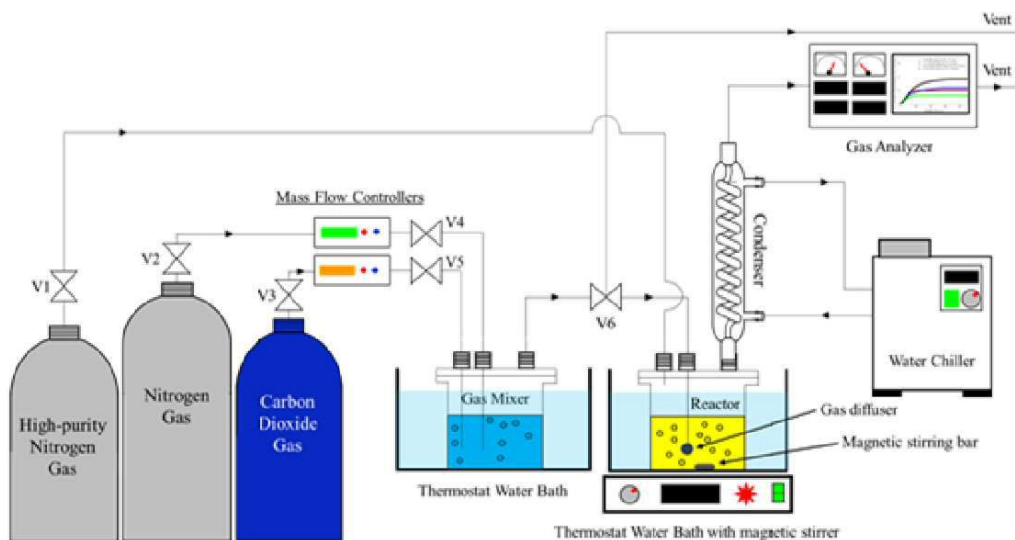
[0116] 전술한 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

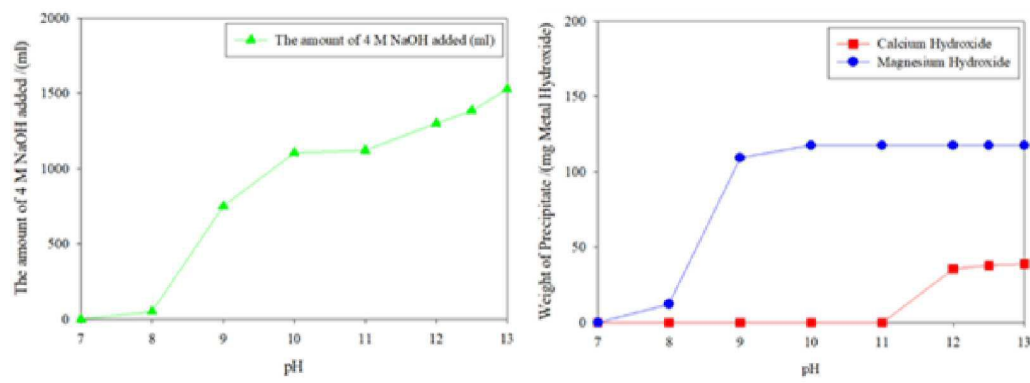
도면1



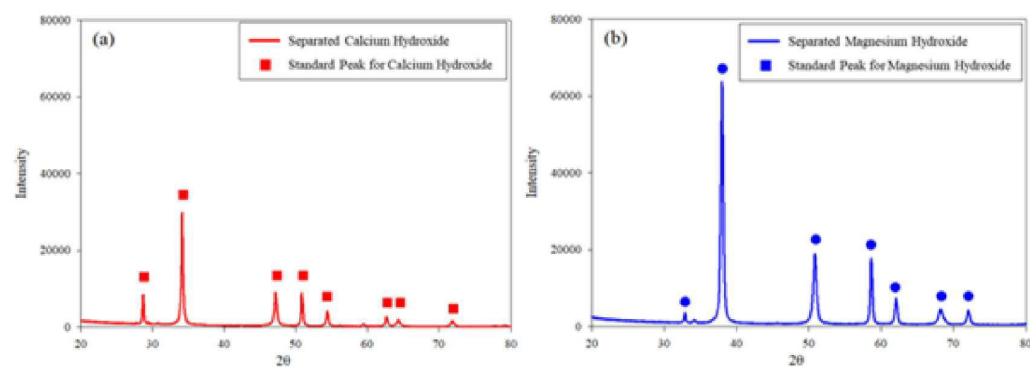
도면2



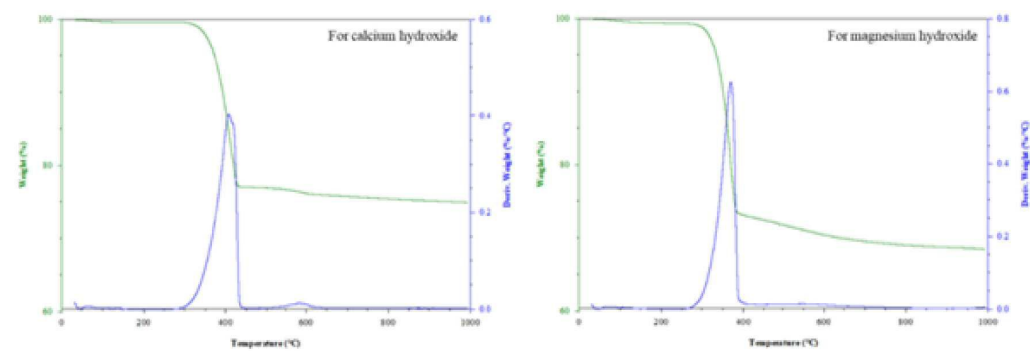
도면3



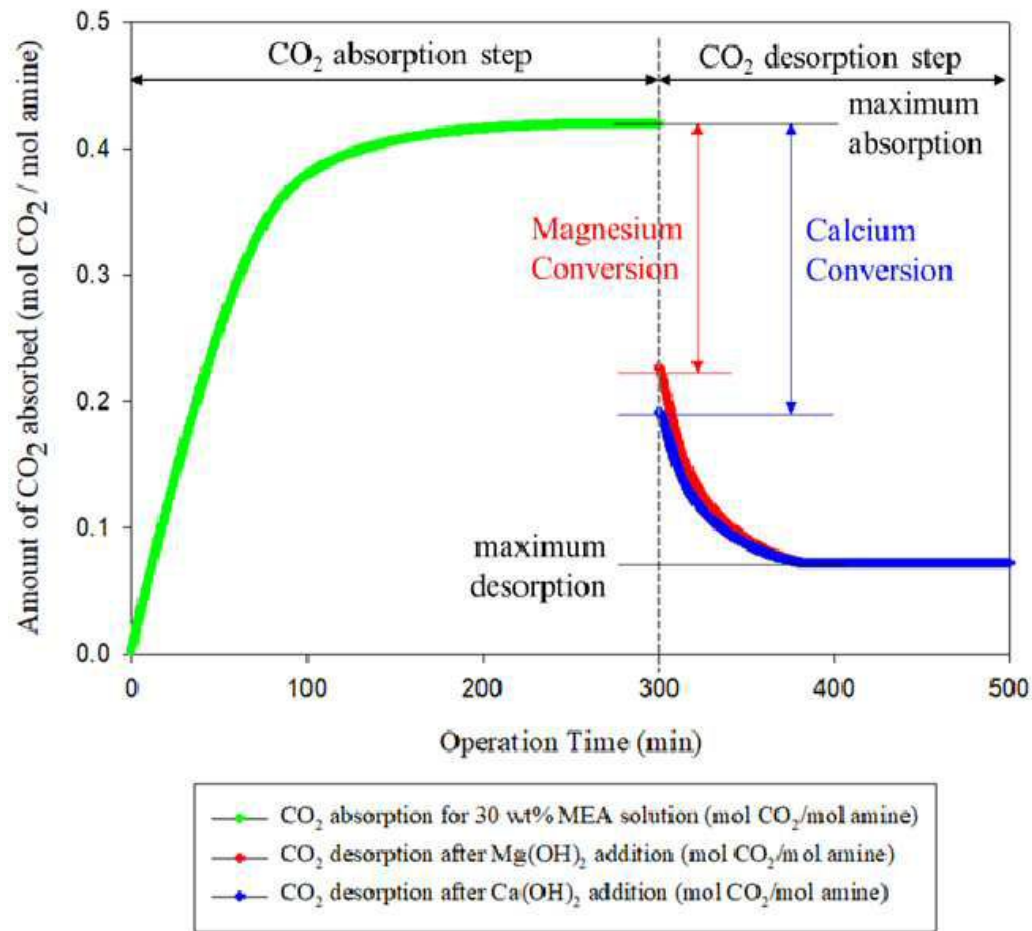
도면4



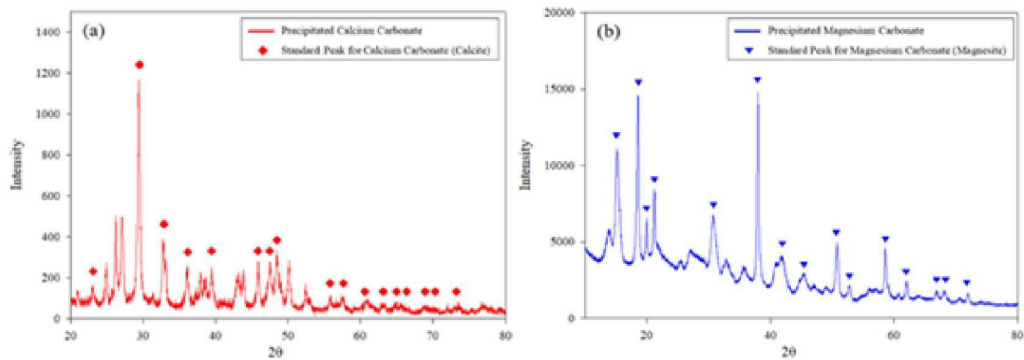
도면5



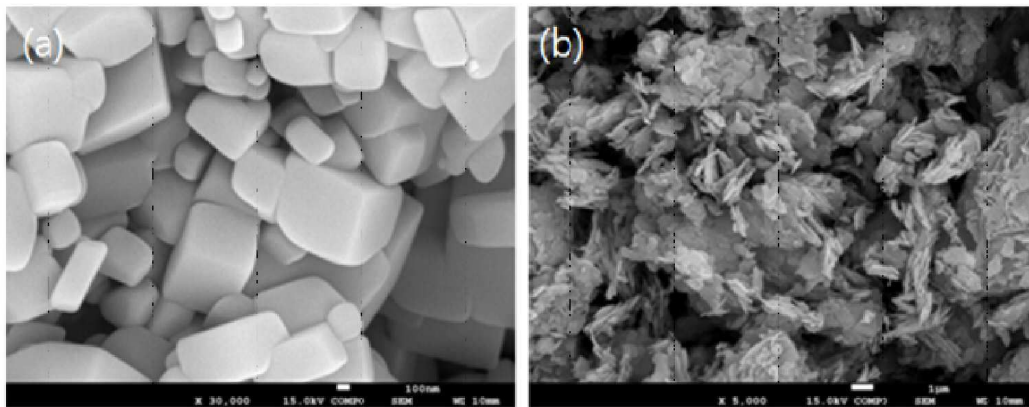
도면6



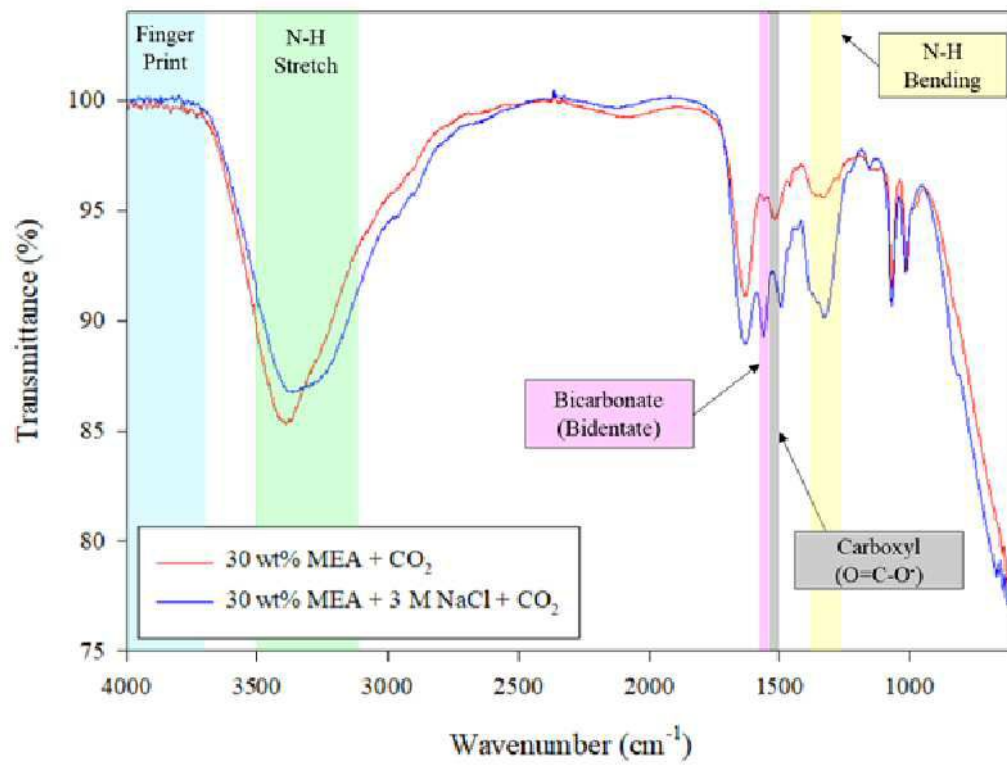
도면7



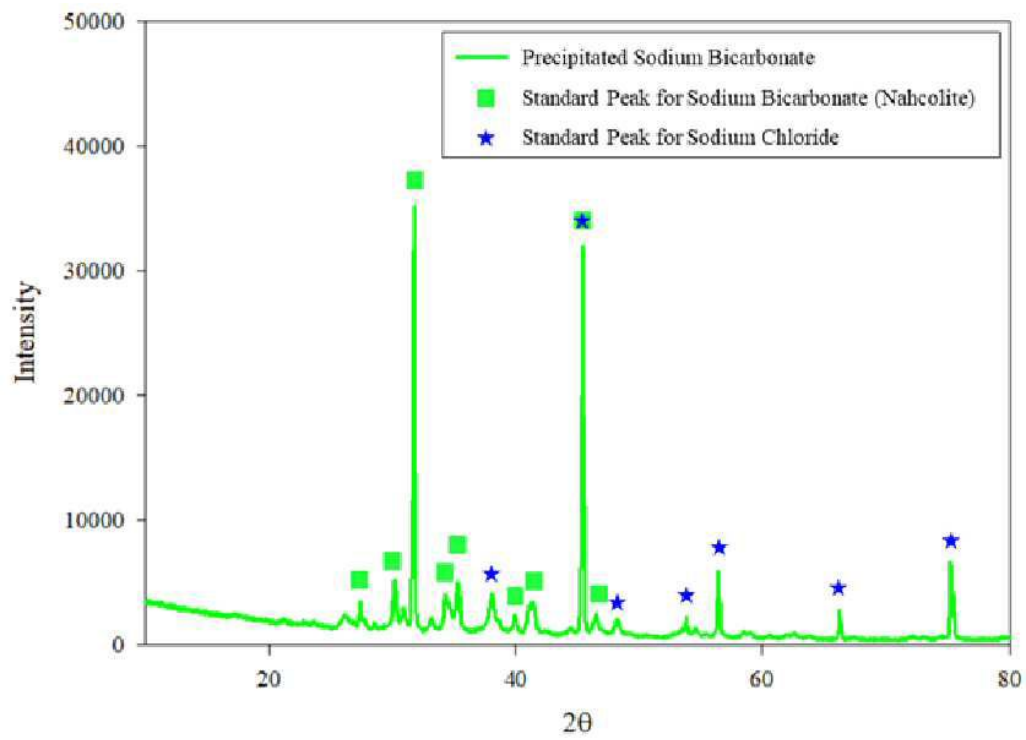
도면8



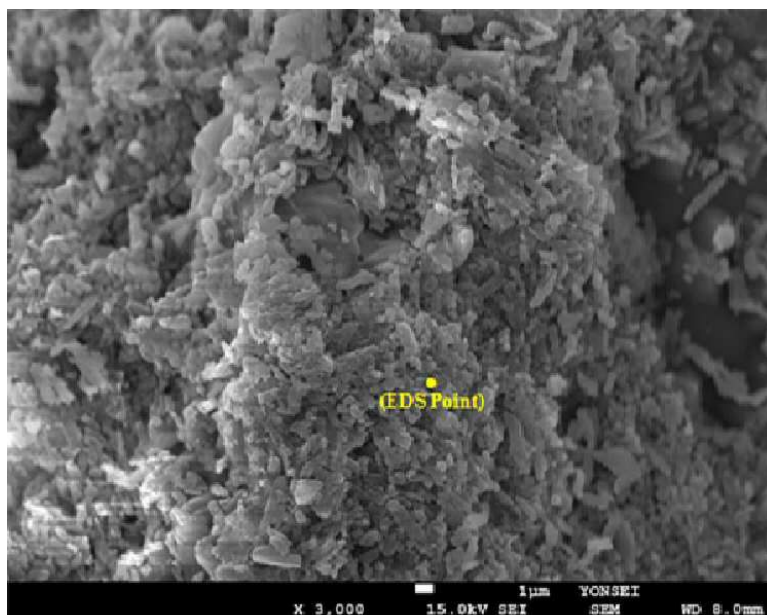
도면9



도면10



도면11



도면12

