



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월22일
(11) 등록번호 10-2217405
(24) 등록일자 2021년02월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 9/00 (2006.01) B01D 61/36 (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01) B01D 71/34 (2006.01)
B01D 71/36 (2006.01) C02F 1/461 (2006.01)
C02F 1/467 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C02F 9/00 (2013.01)
B01D 61/364 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0010715
- (22) 출원일자 2019년01월28일
심사청구일자 2019년01월28일
- (65) 공개번호 10-2020-0093740
- (43) 공개일자 2020년08월06일
- (56) 선행기술조사문헌
JP05192543 A*
JP4539837 B2*
KR1020180075367 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
- (72) 발명자
이재상
서울특별시 성북구 길음로 16 길음동 삼성래미안 3차 아파트 610동 404호
김동완
서울특별시 서초구 서초중앙로24길 43 (서초동, 유원서초아파트)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 다해

전체 청구항 수 : 총 10 항

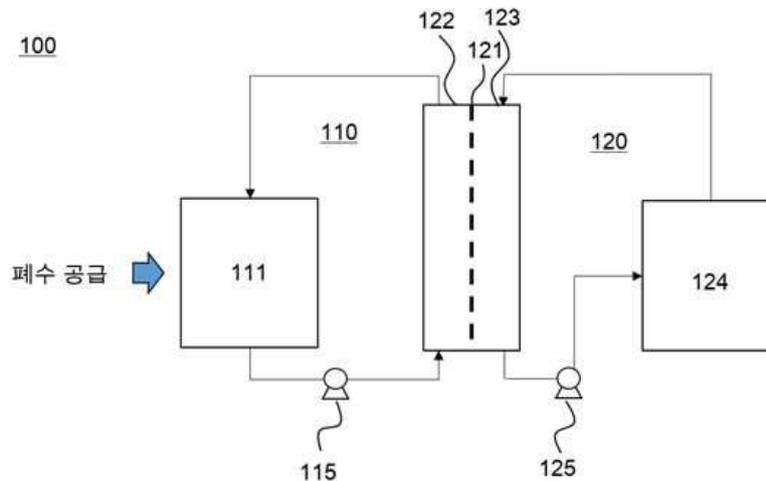
심사관 : 박재우

(54) 발명의 명칭 전기화학적 산화반응과 막증류 공정을 이용한 폐수 처리시스템 및 이를 이용한 폐수 처리방법

(57) 요약

본 발명은 폐수를 전기화학적으로 산화처리함과 동시에 물의 전기저항으로부터 기인하는 열을 막증류 공정을 운용할 수 있는 전기화학적 산화반응과 막증류 공정을 이용한 폐수 처리시스템에 관한 것으로, 전기화학적 산화에서 생성되는 과산화염과 동시에 생성된 잉여산화열을 막증류 공정에 적용함으로써 모듈 내 증기압을 이용하여 높은 수질의 담수 생산이 가능한 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- B01D 71/26 (2013.01)
- B01D 71/34 (2013.01)
- B01D 71/36 (2013.01)
- C02F 1/447 (2013.01)
- C02F 1/46109 (2013.01)
- C02F 1/4672 (2013.01)
- C02F 2001/46133 (2013.01)
- C02F 2201/4618 (2013.01)

윤은태

경기도 의정부시 회룡로 245 한국아파트 613동 203호

(72) 발명자

신용욱

서울특별시 성북구 동소문로34길 24 101동 1818호
(돈암동, 삼성아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016M3A7B4909318
부처명	한국연구재단
과제관리(전문)기관명	미래창조과학부
연구사업명	나노소재 원천기술 개발사업
연구과제명	수처리 및 동시 수소 발생용 귀금속 대체 저가격 전기촉매 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2016.08.01 ~ 2021.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

황산용액이 함유된 전해액이 수용되며, 상기 전해액에 유기물이 함유된 폐수가 투입되어 전기화학 반응을 수행하는 전기화학 반응장치; 및

전기화학 반응을 수행한 전해액을 공급받아 막증류 공정을 통해 전해액을 여과하는 막증류 장치; 를 포함하며, 상기 전기화학 반응장치는, 전기화학 반응에 의해 전해액으로부터 과황산염을 생성시키며, 동시에 상기 전해액 내에서 잉여산화열을 발생시키는 것이고,

상기 전기화학 반응장치는 전해액을 수용하는 반응조를 포함하며, 상기 반응조 내에는 붕소도핑다이아몬드 (Boron doped diamond; BDD) 산화전극과 금속 산화물이 충전된 환원전극을 포함하는 것이며,

상기 금속 산화물은 TiO_2 , UO_2 , Ta_2O_5 및 U_3O_8 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 폐수 처리시스템.

청구항 2

제1항에 있어서,

과황산염은 전기화학 반응의 산화제로 사용되는 것을 특징으로 하는 폐수 처리시스템.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

막증류 장치는,

분리막;

분리막의 일면에 구비되어 잉여산화열에 의해서 가열된 전해액이 공급되는 전해액 영역; 및

분리막의 타면에 구비되어 냉각수가 공급되는 냉각수 영역을 포함하며,

상기 잉여산화열에 의해서 가열된 전해액과 냉각수 사이에서 발생하는 증기압 차이에 의해서 전해액 내의 수분은 증발되어 소수성 분리막을 통과하여 냉각수 영역으로 유체이동 되며, 수분이 증발된 전해액은 전기화학 반응 장치로 유체이동 되는 것을 특징으로 하는 폐수 처리시스템.

청구항 6

제5항에 있어서,

막증류 장치는, 냉각수를 저장하는 냉각수 저장조를 더 포함하며,

상기 냉각수 저장조에 저장되는 냉각수는 냉각수 영역으로 유체이동 되고, 냉각수 영역에서 분리막을 통과한 전

해액은 냉각수 저장조로 유체이동 되는 것을 특징으로 하는 폐수 처리시스템.

청구항 7

제5항에 있어서,

전해액 공급부로 공급되는 전해액은 40 내지 70 °C 범위인 것을 특징으로 하는 폐수 처리시스템.

청구항 8

제5항에 있어서,

분리막은, 폴리플루오린화비닐리덴(PVDF:Poly Vinylidene Flouride), 폴리에틸렌(PE:Poly Ethylene), 폴리프로필렌(PP:Poly Propylene) 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 (PTFE:Polytetrafluoroethylene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 폐수 처리시스템.

청구항 9

황산용액이 함유된 전해액에 유기물이 함유된 폐수를 투입하여 전기화학 반응을 수행하는 단계; 및

전기화학 반응을 수행한 전해액을 막증류 장치로 공급하여, 막증류 공정에 의해 전해액을 여과하는 단계; 를 포함하며,

상기 전기화학 반응을 수행하는 단계는, 상기 전기화학 반응에 의해 전해액으로부터 과황산염을 생성시키며, 동시에 상기 전해액 내에서 잉여산화열을 발생시키는 것이고,

상기 전기화학 반응을 수행하는 단계는, 황산용액이 함유된 전해액을 전기화학 반응하여, 과황산염과 잉여산화열을 생성하는 단계; 및

과황산염과 잉여산화열이 생성된 전해액에 유기물이 함유된 폐수를 투입하여 폐수 내의 유기물을 제거하는 단계; 를 포함하는 것이며,

상기 전기화학 반응은 전해액을 수용하는 반응조를 포함하며, 상기 반응조 내에는 붕소도핑다이아몬드(Boron doped diamond; BDD) 산화전극과 금속 산화물이 충전된 환원전극을 포함하는 전기화학 반응 장치에서 수행되는 것이고, 상기 금속 산화물은 TiO_2 , UO_2 , Ta_2O_5 및 U_3O_8 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 폐수 처리방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 과황산염은 전기화학 반응의 산화제로 작용하는 것을 특징으로 하는 폐수 처리방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

막증류 장치에 공급되는 전해액은 40 내지 70 °C 범위인 것을 특징으로 하는 폐수 처리방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

막증류 공정에 의해 전해액을 여과하는 단계는,

막증류 장치의 전해액 영역으로 잉여산화열이 발생된 전기화학 반응기 내의 전해액을 순환시키는 단계;

냉각수 영역으로 냉각수를 순환시키는 단계; 및

상기 전해액 영역의 전해액과 냉각수 영역의 냉각수의 온도차에 의해서 전해액 내의 수분이 증발되어 분리막을 통과하여 냉각수 영역으로 유체이동하는 단계; 를 포함하는 폐수 처리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학적 산화반응과 막증류 공정을 이용한 폐수 처리시스템 및 이를 이용한 폐수 처리방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 종래에는 각종 산업폐수를 처리하기 위하여 화학적 처리법을 사용하여 폐수를 처리해왔다. 그러나, 화학적 처리법을 사용하는 경우, 과도하게 사용되는 화학 약품으로 인하여 환경오염의 문제가 발생하게 되어, 이러한 환경 오염 문제의 대안으로 최근 전기화학적 처리법이 대두되고 있다.

[0004] 전기화학적 처리법은 음극과 양극의 전극판이 설치된 전해조에서 전극의 산화-환원 반응을 이용하여 폐수를 처리하는 것으로 유분, 무기성오염물질, 유기성오염물질 및 콜로이드성 오염물질 제거에 효과적이며, 장치의 크기에 비하여 고농도의 오염폐수를 처리할 수 있는 장점이 있다.

[0005] 그러나, 이러한 전기화학적 처리법은 매질로서의 물의 저항열을 최소화하기 위해 과량의 전해질 사용이 불가피하므로 산화처리 후 전해질의 분리의 문제가 있다. 따라서, 폐수를 전기화학적 처리하고, 이를 용이하게 분리할 수 있는 분리공정의 도입이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개번호 제10-2010-0076815호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 폐수를 전기화학적으로 산화처리함과 동시에 물의 전기저항으로부터 기인하는 열을 막증류 공정을 운용할 수 있는 전기화학적 산화반응과 막증류 공정을 이용한 폐수 처리시스템을 제공하고자 한다.

[0009] 아울러, 상술한 폐수 처리장치를 이용한 폐수 처리방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0012] 본 발명은 하나의 실시예에서, 황산용액이 함유된 전해액이 수용되며, 상기 전해액에 유기물이 함유된 폐수가 투입되어 전기화학 반응을 수행하는 전기화학 반응장치; 및

[0013] 전기화학 반응을 수행한 전해액을 공급받아 막증류 공정을 통해 전해액을 여과하는 막증류 장치; 를 포함하며,

[0014] 상기 전기화학 반응장치는, 전기화학 반응에 의해 전해액으로부터 과황산염을 생성시키며, 동시에 상기 반응조 내에서 잉여산화열을 발생시키는 것을 특징으로 하는 폐수 처리시스템을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 다른 하나의 실시예에서,

- [0017] 황산용액이 함유된 전해액에 유기물이 함유된 폐수를 투입하여 전기화학 반응을 수행하는 단계; 및
- [0018] 전기화학 반응을 수행한 전해액을 막증류 장치로 공급하여, 막증류 공정에 의해 상기 전해액을 여과하는 단계; 를 포함하며,
- [0019] 상기 전기화학 반응을 수행하는 단계는, 상기 전기화학 반응에 의해 전해액으로부터 과황산염을 생성시키며, 동시에 상기 전해액 내에서 잉여산화열을 발생시키는 것을 특징으로 하는 폐수 처리방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 전기화학적 산화반응과 막증류 공정을 이용한 폐수 처리시스템 및 이를 이용한 폐수 처리방법에 따르면, 전기화학적 산화반응과 막증류 공정을 이용할 수 있으며, 특히, 전기화학적 산화반응은 황산용액을 포함하는 전해액을 사용함으로써 과황산염의 생성과 활성화가 유도되어 외부에서 산화제를 투입하지 않아도, 상기 과황산염이 오염물질을 전기화학적 직간접 산화로 처리함으로써 용이하게 제거할 수 있다.
- [0022] 뿐만 아니라, 전기화학적 산화에서 생성되는 과산화염과 동시에 생성된 잉여산화열을 막증류 공정에 적용함으로써 모듈 내 증기압을 이용하여 높은 수질의 담수 생산이 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1과 도 2는 본 발명의 전기화학적 산화반응과 막증류 공정을 이용한 폐수 처리시스템을 개략적으로 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 폐수 처리시스템에서 막증류 장치의 막증류 공정을 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 폐수 처리시스템을 이용한 폐수 처리방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 5는 Na₂SO₄의 농도별 전기화학 산화시 잉여생산열의 온도를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 막증류법 온도별 수투과율을 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 실시예에서 폐수처리 시스템을 이용하여 전기화학적으로 오염물질을 처리하고, 막증류 공정을 통해서 담수를 생산한 결과를 나타내는 그래프이다((a), (b) 반응시간에 따른 오염물질 처리 농도, (c) 반응시간에 따른 수투과율과 염제거율을 나타내는 그래프).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0026] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0027] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0028] 본 발명에서, “포함한다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0030] 본 발명은 전기화학적 산화반응과 막증류 공정을 이용한 폐수 처리시스템 및 이를 이용한 폐수 처리방법에 관한 것이다.
- [0032] 하나의 실시예에서, 본 발명에 따른 폐수 처리시스템은,
- [0033] 본 발명은 하나의 실시예에서, 황산용액이 함유된 전해액이 수용되며, 상기 전해액에 유기물이 함유된 폐수가 투입되어 전기화학 반응을 수행하는 전기화학 반응장치; 및

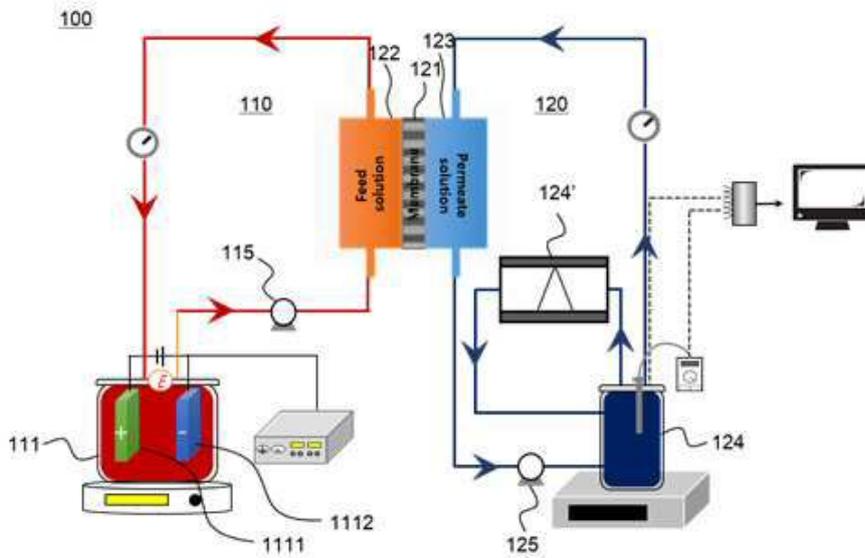
- [0034] 전기화학 반응을 수행한 전해액을 공급받아 막증류 공정을 통해 전해액을 여과하는 막증류 장치; 를 포함하며,
- [0035] 상기 전기화학 반응장치는, 전기화학 반응에 의해 전해액으로부터 과황산염을 생성시키며, 동시에 상기 반응조 내에서 잉여산화열을 발생시키는 것을 특징으로 한다.
- [0036] 설명에 앞서, 본 발명에서 사용하는 용어들 중 "전기화학 반응" 이란, 전기/화학적으로 폐수 중의 오염물을 처리하는 방법에 관한 것으로, 양극에서 오염물질을 제거하는 직접산화공정과, 전기분해시 전해질로부터 전기/화학적으로 생성된 하이포아염소산, 수산화 라디칼, 그리고 황산 라디칼과 같은 강한 산화물에 의해서 오염물을 파괴시키는 간접산화 공정을 의미할 수 있다.
- [0037] 아울러, "막증류(Membrane distillation, MD) 공정"이란, 증기압차를 구동력으로 하여 소수성의 세공을 가진 분리막을 통한 증기의 이동에 기초한 분리 공정을 의미한다. 보다 상세하게는, 원수가 유입되어 흐르는 유입수측, 원수 중 증기(vapor) 만 선택적으로 투과하도록 소수성 표면을 가진 분리막 및 처리수가 흐르는 처리수측으로 이루어진 막증류 모듈을 포함하는 막증류 장치를 이용하여 상기 공정을 수행할 수 있다. 본 발명에서는 유입수측에 유입되는 유입원수는 전기화학 반응을 수행한 전해액일 수 있다. 한편, 상기 전기화학 반응을 수행한 전해액은 전기화학 반응에 의하여 잉여산화열이 발생되어, 막증류 공정에 공급시 상기 전해액을 별도로 가열할 필요가 없다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 막증류 공정은 직접 접촉 막증류 공정(DCMD)을 이용할 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 "잉여산화열" 이란, 상기 전기화학 반응시 산화하면서 발생하는 열을 의미할 수 있다. 보다 상세하게는 본 발명에서 전기화학 반응시 전기에너지가 열에너지로 전화되어 전해액 내부에서 전기저항 열이 발생하는데, 이때 발생하는 열을 의미할 수 있다.
- [0040] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 전기화학적 산화반응과 막증류 공정을 이용한 폐수 처리시스템 및 이를 이용한 폐수 처리방법을 상세히 설명한다.
- [0041] 도 1과 도 2는 본 발명의 전기화학적 산화반응과 막증류 공정을 이용한 폐수 처리시스템을 개략적으로 나타낸 개략도이다.
- [0042] 도 1과 도 2를 참조하면, 본 발명의 전기화학적 산화반응과 막증류 공정을 이용한 폐수 처리시스템(100)은 전기화학 반응장치(110)와 막증류 장치(120)를 포함한다. 보다 구체적으로, 전기화학 반응장치(110)는 황산용액이 함유된 전해액이 수용되며, 상기 전해액에 유기물이 함유된 폐수가 투입되어 전기화학 반응을 수행하며, 상기 막증류 장치(120)는 전기화학 반응을 수행한 전해액을 공급받아 막증류 공정을 통해 전해액을 여과하여 담수를 생산할 수 있다.
- [0043] 특히, 상기 전기화학 반응장치(110)는, 전기화학 반응에 의해 전해액으로부터 과황산염을 생성시키며, 동시에 반응조(111)의 전해액 내에서 잉여산화열을 발생시킬 수 있다. 상기 전해액은 황산용액을 포함할 수 있으며, 예를 들면, 황산나트륨(Na_2SO_4), 염화나트륨 (NaCl) 및 황산 (H_2SO_4)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 과황산염은 전기화학 반응의 산화제로 사용될 수 있다. 여기서, 과황산염이라 함은, 황산용액의 전기화학 반응에 의해서 생성되는 과산화이황산염(Peroxydisulfate, PDS) 및 과산화일황산(Peroxymonosulfate, PMS) 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 예를 들면, 전기화학적 산화반응은 황산용액을 포함하는 전해액을 사용함으로써 과황산염의 생성과 활성화가 유도되어 외부에서 산화제를 투입하지 않아도, 상기 과황산염이 오염물질을 전기화학적 직간접 산화로 처리함으로써 용이하게 제거할 수 있다.
- [0045] 아울러, 전기화학 반응에 의해서 과황산염과 동시에 잉여산화열이 발생하는데, 이는 막증류 공정에 적용되어 막증류 모듈 내 증기압을 이용하여 높은 수질의 담수 생산을 할 수 있다. 예를 들면, 상기 전기화학 반응을 수행한 전해액은 전기화학 반응에 의하여 잉여산화열이 발생되며, 상기 잉여산화열이 발생된 전해액을 막증류 장치(120)에 공급될 수 있어, 상기 전해액을 별도로 가열할 필요가 없다.
- [0046] 본 발명에서, 막증류 장치(120)는 어떠한 방식의 막증류 수처리 장치라도 무방하다. 예를 들면, 직접 접촉식 막증류(Direct Contact Membrane Distillation; DCMD) 방식, 공극 격막증류(Air Gap Membrane Distillation; AGMD) 방식, 진공 격막증류(Vacuum Membrane Distillation; VMD) 방식, 기체 흐름식 막증류(Sweep Gas Membrane Distillation; SGMD)방식일 수 있다. 다만, 본 발명의 일 실시예에서, 상기 막증류 장치(120)는 직접 접촉 막증류(Direct Contact Membrane Distillation; DCMD) 방식일 수 있다.

- [0047] 한편, 종래 직접접촉식 막증류 공정에서는 소수성막의 단점으로서 오염물질 처리시 막 오염으로 인하여 수투과 유속이 감소하는 문제가 발생하였으나, 본 발명에 따른 폐수 처리시스템(100)에서는 전기화학적 산화에서 생성되는 과황산염이 동시에 생성된 잉여산화열을 매개체로 하여 강력한 산화력을 갖는 황산라디칼의 발생을 유도함으로써 막 표면에서 발생하는 오염원을 제거하고 막의 지속성을 유지할 수 있다.
- [0049] 다음으로, 폐수 처리시스템(100)의 전기화학 반응장치(110)는 전해액을 수용하는 반응조(111)를 포함하며, 상기 반응조(111) 내에는 붕소도핑다이아몬드(Boron doped diamond; BDD) 산화전극(1111)과 금속 산화물이 충전된 환원전극(1112)을 포함할 수 있다.
- [0050] 특히, 상기 붕소도핑다이아몬드 산화전극(1111)은 통상적으로 사용되는 Pt 전극과 비교하여 산소 및 수소 과전압이 높아 질소 화합물과 같은 난분해성 물질을 효과적으로 분해할 수 있기 때문에 본 발명에 따른 폐수 처리시스템(100)에 사용될 수 있다.
- [0051] 아울러, 환원전극(1112)의 금속 산화물은, TiO_2 , UO_2 , Ta_2O_5 및 U_3O_8 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 일 예로, TiO_2 일 수 있다.
- [0052] 한편, 전기화학 반응장치(110)의 반응조(111)는 전해액의 혼합을 위하여 자기 교반기(magnetic stirrer)와 같은 교반수단을 추가로 포함할 수 있다.
- [0054] 전기화학 반응을 수행한 전해액은 막증류 장치(120)로 공급되어 담수 생산에 이용될 수 있다. 도 3은 막증류 장치(120)의 막증류 공정을 상세하게 나타낸 도면이다.
- [0055] 도 3을 참조하면, 막증류 장치(120)는 분리막(121), 분리막(121)의 일면에 구비되어 잉여산화열에 의해서 가열된 전해액이 공급되는 전해액 영역(122); 및 분리막(121)의 타면에 구비되어 냉각수가 공급되는 냉각수 영역(123)을 포함하여 구성된다. 특히, 상기 전해액 영역(122)에 공급되는 전해액과 냉각수 영역(123)에 공급되는 냉각수의 온도차에 의해 전해액 내의 수분은 증발되어 분리막(121)을 투과하여 냉각수 영역(123)으로 유체이동되는 것을 특징으로 한다. 보다 상세하게는, 상기 잉여산화열에 의해서 가열된 전해액과 냉각수 사이에서 발생하는 증기압 차이에 의해서 전해액 내의 수분은 증발되어 소수성 분리막(121)을 투과하여 냉각수 영역(123)으로 유체이동 된다. 아울러, 수분이 증발된 전해액은 전기화학 반응장치(110)의 반응조(111)로 순환된다.
- [0056] 아울러, 막증류 장치(120)는 냉각수를 저장하는 냉각수 저장조(124)를 더 포함하며, 상기 냉각수 저장조(124)에 저장되는 냉각수는 냉각수 영역(123)으로 유체이동 되고, 냉각수 영역(123)에서 분리막(121)을 투과한 전해액은 냉각수 저장조(124)로 유체이동 되는 것을 특징으로 한다.
- [0057] 한편, 전해액 공급부(122)로 공급되는 전해액은 40 내지 70 °C 일 수 있으며, 40 내지 60 °C, 또는 50 °C 일 수 있다. 만일, 막증류 장치(120)의 전해액 영역(122)으로 공급되는 전해액의 온도가 40 °C 미만인 경우, 전해액 영역(122)과 냉각수 영역(123)의 온도차가 너무 작아 증기압이 발생하지 않을 수 있어, 상기 분리막(121)을 통한 증기이동이 되지 않아 담수생산이 어려울 수 있다. 아울러, 막증류 장치(120)의 전해액 공급부(122)로 공급되는 전해액의 온도가 70 °C 를 초과하면, 에너지 소모가 많아서 에너지 효율이 좋지 않을 수 있다.
- [0058] 아울러, 냉각수 영역(123)에 공급되는 냉각수의 온도는 15 내지 25 °C, 또는 20 °C 일 수 있으며, 상기 냉각수 영역(123)에는 추가의 냉각 수단(124')이 연결되어, 상기 냉각수를 소정 온도로 유지시킬 수 있다.
- [0059] 예를 들면, 반응조 내의 전해액은 잉여산화열에 의해서 전해액은 70 °C까지 승온하게 되어, 상기 막증류 장치의 전해액 영역(122)으로 공급되는 초기 전해액의 온도는 70 °C 일 수 있으나, 막증류 장치의 전해액 영역(122)과 냉각수 영역(123)의 열교환에 의해서, 상기 전해액 영역(122)을 순환하는 전해액의 온도는 평균 50 내지 60 °C 의 온도를 유지할 수 있다.
- [0060] 냉각수 영역(123)과 냉각수 저장조(124)는 순환관으로 연결되어, 냉각수 영역(123)과 냉각수 저장조(124) 내의 유체가 순환되도록 유체 이동될 수 있다. 특히, 상기 순환관에 냉각수 펌프(125)가 설치되어, 냉각수 영역(123)으로 유입되는 냉각수의 유량 또는 유속 등을 제어할 수 있다.
- [0061] 나아가, 전기화학 반응장치(110)의 반응조(111)와 전해액 영역(122)도 순환되도록 순환관에 의해서 연결되며, 상기 순환관에도 전해액 펌프(115)가 설치되어, 유체가 순환되도록 유체 이동될 수 있다.
- [0062] 아울러, 전기화학 반응장치(110) 및 막증류 장치(120)에 연결된 각각의 순환관에는 온도측정 수단을 포함하여, 전해액과 냉각수의 온도를 실시간으로 측정할 수 있다.

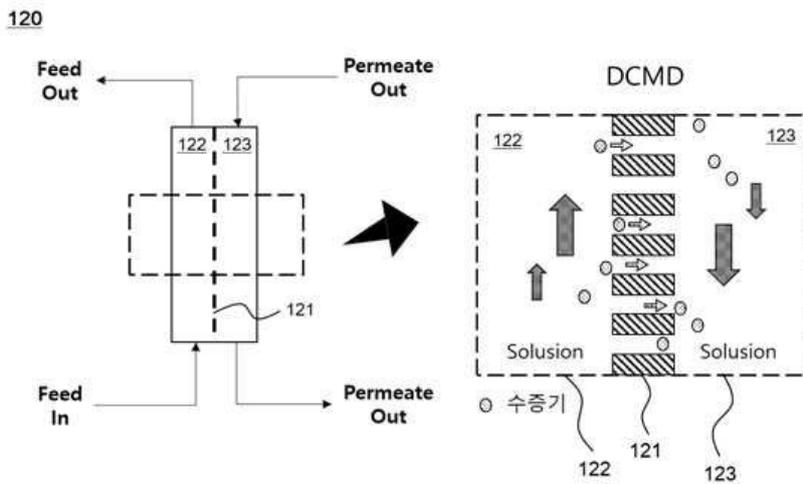
- [0063] 한편, 상기 분리막(121)은 소수성 막으로 폴리플루오린화비닐리덴(PVDF:Poly Vinylidene Flouride), 폴리에틸렌(PE:Poly Ethylene), 폴리프로필렌(PP:Poly Propylene), 및 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE:Polytetrafluoroethylene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 일 예로, 상기 분리막(121)은 폴리플루오린화비닐리덴(PVDF:Poly Vinylidene Flouride) 일 수 있다.
- [0065] 이하, 막증류 장치의 공정을 상세히 설명하도록 한다.
- [0066] 막증류 장치(120)의 냉각수 영역(123)에는 냉각수 저장조(124)로부터 공급되는 냉각수가 공급된다. 이때, 막증류 장치(120)의 전해액 영역(122)에 공급되는 전해액은 40 내지 70 °C, 냉각수 영역(123)에 공급되는 냉각수는 20 °C 의 상온으로 조절된다.
- [0067] 분리막(121)을 사이에 두고 높은 온도의 전해액과 낮은 온도의 냉각수가 접촉하게 되면, 전해액과 냉각수의 온도차에 의해 전해액 내의 수분은 증발되어 분리막(121)을 투과하여, 냉각수 영역(123)으로 이동되며, 최종적으로 냉각수 저장조(124)로 이동되어, 담수 생산에 사용될 수 있다. 또한, 수분이 증발된 전해액은 다시 전기화학 반응장치(110)의 반응조로 순환된다. 상기 막증류 공정을 진행함에 있어서, 원수의 온도를 40~70 °C로 조절하는 이유는 담수 생산속도를 증가시키기 위함이다.
- [0069] 도 4는 본 발명의 폐수 처리시스템(100)을 이용한 폐수 처리방법을 나타낸 순서도이다. 도 4를 참조하여, 본 발명에 따른 폐수 처리방법을 상세히 설명하도록 한다.
- [0070] 다른 하나의 실시예에서, 본 발명은 황산용액이 함유된 전해액에 유기물이 함유된 폐수를 투입하여 전기화학 반응을 수행하는 단계(S110); 및
- [0071] 전기화학 반응을 수행한 전해액을 막증류 장치(120)로 공급하여, 막증류 공정에 의해 상기 전해액을 여과하는 단계(S120); 를 포함하는 폐수 처리방법을 제공한다.
- [0072] 상기 전기화학 반응을 수행하는 단계(S110)는, 상기 전기화학 반응에 의해 전해액으로부터 과황산염을 생성시키며, 동시에 상기 전해액 내에서 잉여산화열을 발생시키는 것을 특징으로 한다. 특히, 상기 막증류 장치(120)는 전기화학 반응을 수행한 전해액을 공급받아 막증류 공정을 통해 전해액을 여과하여 담수를 생산할 수 있다.
- [0073] 보다 구체적으로, 전기화학 반응을 수행하는 단계(S110)는, 황산용액이 함유된 전해액을 전기화학 반응하여, 과황산염과 잉여산화열을 생성하는 단계 및 과황산염과 잉여산화열이 생성된 전해액에 유기물이 함유된 폐수를 투입하여 폐수 내의 유기물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 특히, 상기 과황산염은 전기화학 반응의 산화제로 작용할 수 있다.
- [0074] 즉, 전기화학적 산화반응은 황산용액을 포함하는 전해액을 사용함으로써 과황산염의 생성과 활성화가 유도되어 외부에서 산화제를 투입하지 않아도, 상기 과황산염이 오염물질을 전기화학적 직간접 산화로 처리함으로써 용이하게 제거할 수 있다.
- [0075] 아울러, 전기화학 반응에 의해서 과황산염과 동시에 잉여산화열이 발생하는데, 이는 막증류 공정에 적용되어 막증류 모듈 내 증기압을 이용하여 높은 수질의 담수 생산을 할 수 있다. 예를 들면, 상기 전기화학 반응을 수행한 전해액은 전기화학 반응에 의하여 잉여산화열이 발생되며, 상기 잉여산화열이 발생된 전해액을 막증류 장치(120)에 공급될 수 있어, 상기 전해액을 별도로 가열할 필요가 없다.
- [0076] 이때, 막증류 장치(120)에 공급되는 전해액은 40 내지 70 °C 범위일 수 있다.
- [0078] 다음으로, 막증류 공정에 의해 전해액을 여과하는 단계는, 막증류 장치(120)의 전해액 영역(122)으로 잉여산화열이 발생된 전기화학 반응장치(110) 내의 전해액을 순환시키는 단계, 냉각수 영역(123)으로 냉각수를 순환시키는 단계 및 상기 전해액 영역(122)의 전해액과 냉각수 영역(123)의 냉각수의 온도차에 의해서 전해액 내의 수분이 증발되어 분리막(121)을 투과하여 냉각수 영역(123)으로 유체이동하는 단계를 포함한다.
- [0079] 냉각수 영역(123)으로 투과된 수분은 다시 응축되어 냉각수 저장조(124)로 유체이동되어 담수 생산에 이용될 수 있다. 구체적인 막증류 공정의 구동방법은 상술한 바와 같으므로, 상세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0081] 이하, 하기 실험예를 통하여 본 발명에 대해 설명하고자 한다. 다만, 실험예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위를 하기 실험예로 한정하는 것은 아니다.
- [0083] <실험예>
- [0084] 실험예 1. 전기화학 반응의 잉여생산열 측정

- [0085] 본 실험에서 산화전극으로는 2cm×6cm 크기의 붕소도핑다이아몬드(Boron doped diamond; BDD) 전극을 사용하였으며, 환원전극으로는 2cm×6cm 크기의 TiO₂ 전극을 사용하였다.
- [0086] 전기화학 반응은 황산나트륨(Na₂SO₄) 용액에서 수행되었으며, 특히, 산성조건에서 전기분해 효율이 가장 우수하기 때문에 때문에 화학적 반응성이 없는 과염소산염(perchlorate, ClO₄⁻)을 사용하여 산성조건(pH5)를 유지하였다. 전해액의 부피는 500ml 였으며, Na₂SO₄의 농도는 0.125M, 0.25M, 0.5M, 1M 였다.
- [0087] 다음으로, 전극에 100 mA/cm²의 전류 밀도를 인가하였으며, 전해액의 잉여생산열 측정 실험은 4시간 동안 수행하였다. 그리고, 반응 시간에 따른 전해액의 온도를 측정하여, 도 5에 나타내었다.
- [0088] 도 5는 Na₂SO₄의 농도별 전기화학 산화시 잉여생산열의 온도를 나타내는 그래프이다. 도 5를 참조하면, 반응시간이 증가할수록 온도가 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0089] 이는 전해액 내에서 Na₂SO₄의 전기분해시 발생하는 잉여열에 의해서 전해액의 온도가 상승한 것으로 보인다.
- [0091] 실험예 2. 막증류 공정의 수 투과도(water flux) 측정
- [0092] 자체 제작한 막증류 모듈을 이용하여 막증류 공정의 수 투과도를 측정하였다(도 6참조). 이때, 분리막은 PVDF로 이루어진 소수성 분리막을 사용하였으며, 수 투과도 측정전에 30분 동안 DI-water를 전해액 영역에 주입하여 장치를 안정화 하였다.
- [0093] 다음으로, 막증류 모듈의 냉각수 영역에 20 ℃의 냉각수를 유입하였으며, 전해액 영역에는 50℃, 60℃, 70℃의 전해액을 유입하여 각각 1시간 동안의 수 투과도를 측정하였다. 이때, 각 영역에 유입되는 액체의 유량은 500 ml/min 이었다.
- [0094] 그리고, 도 6은 막증류 공정의 온도에 따른 수 투과도(water flux)를 나타내는 그래프를 도 6에 나타내었다.
- [0095] 도 6을 참조하면, 전해액 영역과 냉각수 영역의 온도차가 클수록 수 투과도가 높은 것을 알 수 있다.
- [0097] 실험예 3. 오염물질 처리 및 담수생산량 측정
- [0098] 본 실험에서 산화전극으로는 2cm×6cm 크기의 붕소도핑다이아몬드(Boron doped diamond; BDD) 전극을 사용하였으며, 환원전극으로는 2cm×6cm 크기의 TiO₂ 전극을 사용하였다.
- [0099] 전기화학 반응은 황산나트륨(Na₂SO₄) 용액에서 수행되었으며, 특히, 산성조건에서 전기분해 효율이 가장 우수하기 때문에 화학적 반응성이 없는 과염소산염(perchlorate, ClO₄⁻)을 사용하여 산성조건(pH 5,)를 유지하였다. 아울러, 전해액으로는 0.25M 농도의 Na₂SO₄ 용액을 사용하였으며, 부피는 500ml 였다.
- [0100] 다음으로, 전극에 100 mA/cm²의 전류 밀도를 인가하여 전기화학 반응을 수행하였다.
- [0101] 전해액의 온도가 50 ℃에 도달하였을 때, 난분해성 오염물질로 크리스탈 바이올렛(100ppm)을 전해액 내에 첨가하였으며, 전기화학 반응을 3시간 동안 수행하였다. 그리고, 반응 시간에 따른 오염물질의 처리 농도를 도 7(a), (b)에 나타내었다.
- [0102] 도 7(a), (b)를 참조하면, 반응시간이 약 60분 이내에, 크리스탈 바이올렛이 효과적으로 제거된 것을 확인할 수 있었다. 이는 전기화학적 산화로서 과황산염의 생성과 활성화가 유도되어 외부에서 산화제를 투입하지 않아도, 생성된 과황산염이 오염물질을 전기화학적 직간접 산화로 처리함으로써 용이하게 제거되는 것으로 판단된다.
- [0103] 그리고, 전기화학 반응에서 잉여열이 생성되었을 때, 잉여산화열이 생성된 전해액을 자체 제작한 막증류 모듈을 이용하여 막증류 공정을 수행하였다. 이때, 막증류 모듈로 제공되는 전해액의 온도 및 유량은 각각 50 ℃, 350 ml/min 였으며, 냉각수 영역에 주입되는 냉각수의 온도 및 유량은 각각 20 ℃, 450 ml/min 이었다. 이때, 막증류 모듈 내부의 증기압 차이가 발생하여 전해액 영역 내의 수분이 증발하여 분리막을 투과하였다. 분리막을 투과한 수분은 냉각수 영역을 거쳐 담수로 생산되었다.
- [0104] 도 7(c)는 반응시간에 따른 수투과율과 염제거율을 나타내는 그래프이다. 도 7(c)를 참고하면, 시간이 지나도 수투과도가 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 한편, 종래 직접접촉식의 막증류 공정에 사용되는 소수성막의

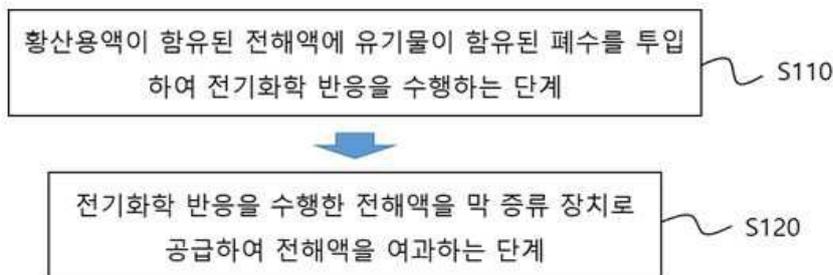
도면2



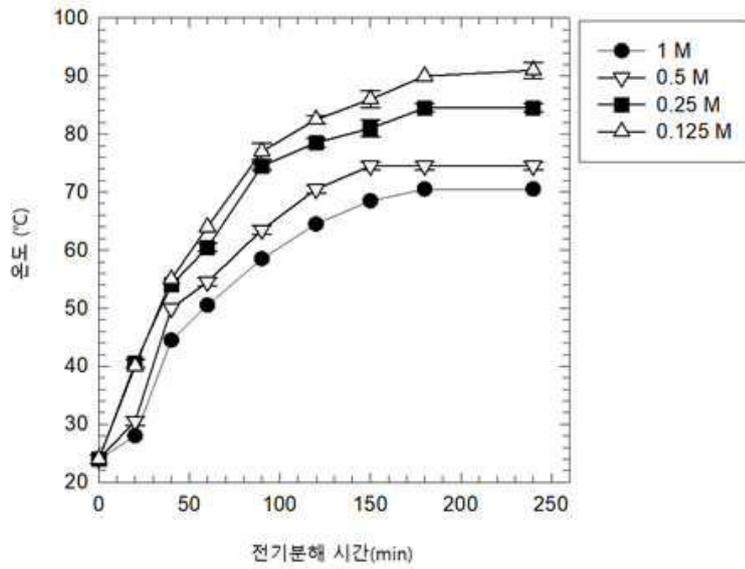
도면3



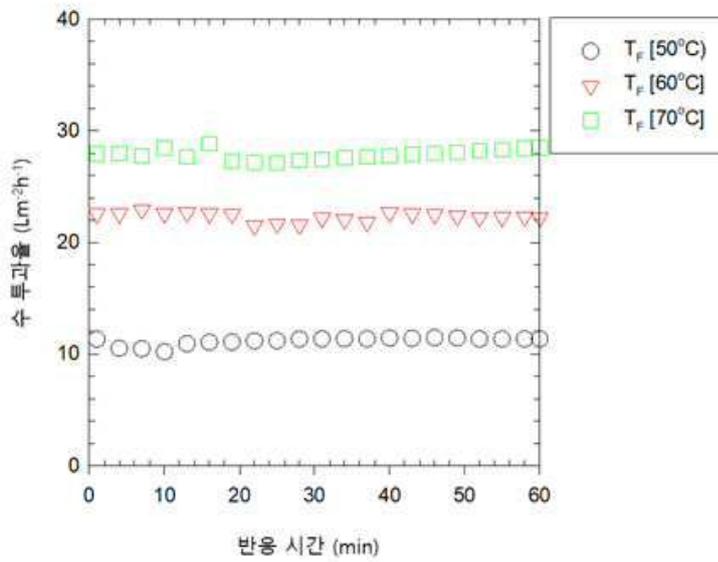
도면4



도면5



도면6



도면7

