(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0025929
(43) 공개일자 2017년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/78 (2006.01) *B01F 3/04* (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01) *C02F 101/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/78 (2013.01)
B01F 3/04248 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0123061
(22) 출원일자 2015년08월31일
심사청구일자 2016년04월08일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김지형
경기도 남양주시 와부읍 덕소로 180, 두산위브아파트 111동 1804호
최명찬
경기도 수원시 영통구 매영로 310번길 27, 신원미주아파트 652동 1807호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

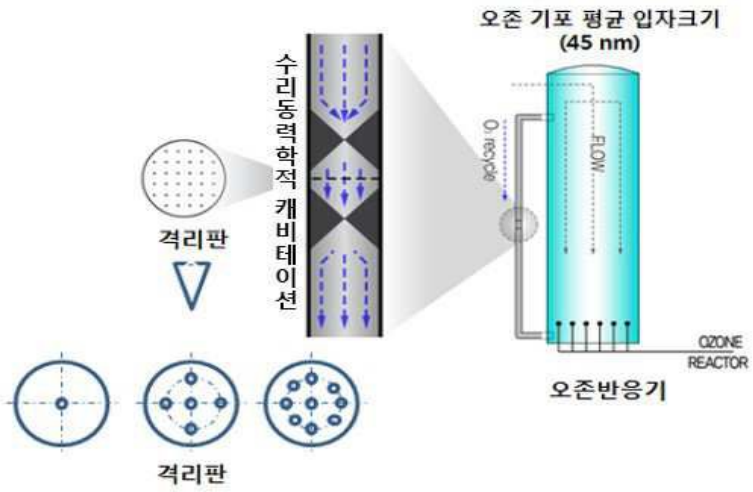
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템 및 이를 이용한 희토류 폐수 중 유기물 처리 방법**

(57) 요 약

본 발명은 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템 및 이를 이용한 희토류 폐수 중 유기물 처리 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 희토류 추출 폐수 중 유기물의 산화 효율을 증가시켜 처리 효율이 증가될 뿐만 아니라 잔류 오존으로 인한 이차 오염을 해결하여 오존산화처리 공정의 현장 적용성이 더욱 높아지는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C02F 1/58 (2013.01)
B01F 2003/04886 (2013.01)
B01F 2215/0052 (2013.01)
C02F 2101/30 (2013.01)
C02F 2201/784 (2013.01)
C02F 2305/023 (2013.01)
(72) 발명자
최종복
서울특별시 동대문구 무학로47길 10, 효명빌딩 303호

이용현
서울특별시 성북구 안암로 145, 공학관 332호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 R1512121
부처명 산업통상부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 자원개발
연구과제명 희토류 분리정제의 친환경공정 개발 및 비용절감을 위한 관리기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 (주) 산하이앤씨
연구기간 2015.07.01 ~ 2018.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

희토류 추출 폐수와 오존이 반응하여 희토류 추출 폐수 내 유기물을 처리하는 오존 반응부;

상기 오존 반응부의 상부에 접속하고, 상기 오존 반응부에 희토류 추출 폐수를 공급하는 공급부;

상기 오존 반응부의 하부에 접속하고, 상기 오존 반응부에서 유기물이 처리된 희토류 추출 폐수를 배출하는 배출부;

상기 오존 반응부에서 반응하는 오존을 발생시키는 오존 발생부;

상기 오존 발생부에서 발생되는 오존을 도입하는 도입부;

상기 오존을 도입하여, 오존 미세 기포 및 OH 라디칼을 발생시키는 벤츄리관 및 격리판; 및

상기 발생된 오존 미세 기포 및 OH 라디칼을 상기 오존 반응부에 공급하는 도출부를 포함하는 미세 기포 발생부;

를 포함하는 것을 특징으로 하는, 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 오존 미세 기포는 평균입자크기 50 ㎚ 이하인 것을 특징으로 하는, 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 격리판의 구멍 크기는 0.5 ㎜ 내지 2 ㎜인 것을 특징으로 하는, 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 격리판의 구멍 개수는 1개 내지 10개인 것을 특징으로 하는, 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 벤츄리관의 유입부의 확장 각도는 20 ° 내지 25 ° 이고, 유출부의 확장 각도는 4 ° 내지 8 ° 인 것을 특징으로 하는, 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 오존 반응부에서는 오존에 의한 직접 산화 및 간접 산화에 의해 희토류 추출 폐수 중 유기물이 처리되는 것을 특징으로 하는, 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 직접 산화는 오존이 물에 용해되어 유기물을 산화시키는 것을 특징으로 하는, 희토류 추출 폐수 중 유기물

처리 시스템.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 간접 산화는 오존이 자가 분해하여 OH 라디칼을 생성하여 유기물을 산화시키는 것을 특징으로 하는, 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 희토류 추출 폐수 중 유기물은 $(C_8H_{17})_2HPO_3$, $C_2H_2O_4$, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 희토류 추출 폐수는 오존 반응부로 직접 도입되는 것을 특징으로 하는, 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템.

청구항 11

청구항 1의 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템을 사용하여, 희토류 추출 폐수 중 유기물을 처리하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템 및 이를 이용한 희토류 폐수 중 유기물 처리 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 희토류(Rare Earth Elements)는 원소기호 57번부터 71번까지의 란타넘(란탄)계 원소 15개와, 21번인 스칸듐(Sc), 그리고 39번인 이트륨(Y) 등 총 17개 원소를 총칭한다.

[0003] 이러한 희토류를 추출하는 공정에서는 유기물 등을 포함하는 폐수가 발생하고 이러한 폐수 내에 포함된 유기물의 처리를 위하여 많은 연구가 진행되어 왔으며, 에너지 이용 처리 방법, 화학적 처리 방법으로 오존, 펜톤, 오존/H_2O_2, 오존/UV, 오존촉매 등 다양한 종류의 고도산화처리 기술들이 개발되어 왔다.

[0004] 고도 산화 처리공정 중 현장에서 적용이 가장 많은 공정은 오존처리공정이다. 이러한 오존처리공정은 산화처리 효율은 높으나, 잔류오존 문제 때문에 현장 관리 및 이차 오염문제가 있었다.

[0005] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 오존 농도를 줄이고, 기타 공정과 조합하여 처리현장에 적용하는 연구가 많이 진행되었으나, 여전히 그 처리비용이 너무 비싸고, 현장제어에 어려움이 있는 등 여전히 문제점이 많은 실정이다.

[0006] 한편, 대한민국 특허공개공보 제2001-0044325호에서 자외선과 오존을 이용한 고도산화처리에 의한 수처리 장치를 개시하고 있으나, 여전히 상기와 같은 문제점은 해결하지 못하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 제2001-0044325호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여,

[0009] 본 발명은 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템에 수리동력학적 캐비테이션(hydrodynamic cavitation) 공정을 도입하여 오존의 주입 농도를 줄일 뿐만 아니라, 산화력이 강한 OH 라디칼의 발생량을 증가시키고, 또한 오존의 기포 크기를 미세화하여 오존가스의 용해도를 증가시킴으로써 산화력을 증가시켜 결괏거으로 유기물 산화 효율을 증가시킬 뿐만 아니라 잔류 오존 문제 및 오존으로 인한 이차 오염 문제를 해결할 수 있는 신규한 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또 본 발명은 상기 유기물 처리 시스템을 이용한 신규한 희토류 폐수 중 유기물 처리 방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0012] 본 발명은 희토류 추출 폐수와 오존이 반응하여 희토류 추출 폐수 내 유기물을 처리하는 오존 반응부;

[0013] 상기 오존 반응부의 상부에 접속하고, 상기 오존 반응부에 희토류 추출 폐수를 공급하는 공급부;

[0014] 상기 오존 반응부의 하부에 접속하고, 상기 오존 반응부에서 유기물이 처리된 희토류 추출 폐수를 배출하는 배출부;

[0015] 상기 오존 반응부에서 반응하는 오존을 발생시키는 오존 발생부;

[0016] 상기 오존 발생부에서 발생되는 오존을 도입하는 도입부;

[0017] 상기 오존을 도입하여, 오존 미세 기포 및 OH 라디칼을 발생시키는 벤츄리관 및 격리판; 및

[0018] 상기 발생된 오존 미세 기포 및 OH 라디칼을 상기 오존 반응부에 공급하는 도출부를 포함하는 미세 기포 발생부;

[0019] 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템을 제공한다.

[0021] 또 본 발명은 상기 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템을 사용하여, 희토류 추출 폐수 중 유기물을 처리하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면 희토류 추출 폐수 중 유기물의 산화 효율을 증가시켜 처리 효율이 증가될 뿐만 아니라 잔류 오존으로 인한 이차 오염을 해결하여 오존산화처리 공정의 현장 적용성이 더욱 높아지는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템의 미세 기포 발생부를 확대하여 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템의 유기물 처리 효율에 영향을 미칠 수 있는 변수를 나타낸 그림이다.

도 3은 본 발명의 유기물 처리 시스템 중 미세 기포 발생부를 확대하여 나타낸 그림이다.

도 4는 미세 기포 발생부 내부의 pH 변화에 따른 오존의 소비량을 나타낸 그래프이다.

도 5는 미세 기포 발생부 내부의 pH 변화에 따른 유기물의 감소량을 나타낸 그래프이다.

도 6은 미세 기포 발생부 내부의 온도 변화에 따른 오존의 소비량을 나타낸 그래프이다.

도 7은 미세 기포 발생부 내부의 온도 변화에 따른 유기물의 감소량을 나타낸 그래프이다.

도 8은 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템을 이용한 희토류 추출 폐수 중 유기물 연속 처리 시, 시간에 따른 희토류 추출 폐수 중의 유기물 농도를 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은,

[0025] 희토류 추출 폐수와 오존이 반응하여 희토류 추출 폐수 내 유기물을 처리하는 오존 반응부;

[0026] 상기 오존 반응부의 상부에 접속하고, 상기 오존 반응부에 희토류 추출 폐수를 공급하는 공급부;

[0027] 상기 오존 반응부의 하부에 접속하고, 상기 오존 반응부에서 유기물이 처리된 희토류 추출 폐수를 배출하는 배출부;

[0028] 상기 오존 반응부에서 반응하는 오존을 발생시키는 오존 발생부;

[0029] 상기 오존 발생부에서 발생되는 오존을 도입하는 도입부;

[0030] 상기 오존을 도입하여, 오존 미세 기포 및 OH 라디칼을 발생시키는 벤츄리관 및 격리판; 및

[0031] 상기 발생된 오존 미세 기포 및 OH 라디칼을 상기 오존 반응부에 공급하는 도출부를 포함하는 미세 기포 발생부;

[0032] 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템에 대한 것이다.

[0034] 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0036] 본 명세서 전반에서,

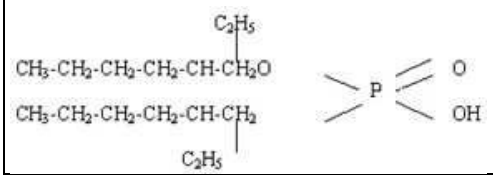
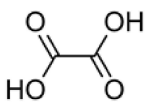
[0037] “희토류 추출 폐수”는 희토류 정광을 강한 염산 또는 강한 황산을 이용하여 고온에서 희토류 원소를 추출하는 과정에서 발생하는 폐수로, 상기 희토류 추출 폐수는 pH 1 이하의 강한 산성을 나타내며, 추출 과정 중에 사용된 화학 약품으로 유발된 유기물($(C_8H_{17})_2HPO_3$, 옥살산 등)을 함유한 폐수를 의미한다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0040] 상기 희토류 추출 폐수 중 유기물은 하기 표 1에 기재한 바와 같이, 하기 화학식 1로 표시되는 $(C_8H_{17})_2HPO_3$, 하기 화학식 2로 표시되는 옥살산($C_2H_2O_4$), 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

표 1

[0041]

$(C_8H_{17})_2HPO_3$ (Phosphonic acid(2-ethylhexyl)-mono(2-ethylhexyl) ester)	$C_2H_2O_4$ (옥살산, Oxalic acid)
[화학식 1] 	[화학식 2] 

[0043] 상기 희토류 추출 폐수 내 유기물을 처리하기 위하여 본원 발명의 유기물 처리 시스템을 사용한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템을 도 9에 나타내었다.

[0045] 먼저, 공급부(20)를 통하여 상기 희토류 추출 폐수를 오존 반응부(10)에 공급한다.

[0047] 오존 반응부(10)에서는 상기 희토류 추출 폐수 중 유기물을 오존에 의한 산화 반응에 의하여 처리하며, 상기 오존은 상기 오존 반응부(10)에 연결되는 오존 발생부(40)에서 발생되는 것이다.

[0048] 상기 오존 발생부(40)는 오존을 발생시킬 수 있는 장치를 포함하는 것이라면 그 종류에 제한이 없다.

[0049] 상기 오존 발생부(40)에서 발생되는 오존은 미세 기포 발생부(50)로 공급된다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0052] 상기 미세 기포 발생부(50)에서는 오존의 미세 기포가 발생하는데, 상기 오존 미세 기포는 평균 입자 크게 50 ㎚ 이하의 미세 기포 내에 오존을 함유하는 것이며, 평균 입자 크기 50 ㎚ 이하인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다.

[0053] 오존의 미세 기포의 평균 입자 크기가 상기 범위일 경우, OH 라디칼 발생량 및 오존의 용해도가 증가하여 오존의 산화력이 증가되고 결과적으로 본원 발명의 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 장치의 처리 효율이 증가되기 때문이다.

[0055] 상기 미세 기포 발생부(50)는 상기 오존 발생부(40)에서 발생되는 오존을 도입하는 도입부(51), 오존 미세 기포 및 OH 라디칼을 발생시키는 벤츄리관 및 격리판(52), 발생되는 오존 미세 기포 및 OH 라디칼을 상기 오존 반응부(10)에 공급하는 도출부(53)를 포함할 수 있다.

[0057] 상기 미세 기포 발생부(50)에서 발생된 오존의 미세 기포는 상기 미세 기포 발생부(50) 내부를 순환할 수 있다.

[0058] 상기 오존의 미세 기포의 순환에 의해 OH 라디칼이 발생할 수 있다. 이후 오존의 미세 기포 및 OH 라디칼은 오존 반응부(10)로 이동하여 희토류 추출 폐수 중 유기물을 처리하게 된다.

[0060] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0061] 상기 오존 반응부(10)에서는 오존에 의한 직접 산화 및 간접 산화에 의해 희토류 추출 폐수 중 유기물이 처리될 수 있다.

[0062] 상기 직접 산화는 오존이 물에 용해되어 유기물을 산화시키는 것을 특징으로 하며, 상기 간접 산화는 오존이 자가 분해하여 산화력이 강한 OH 라디칼(·OH)을 생성하여 유기물을 산화시키는 것을 특징으로 한다.

[0063] 오존에 의한 직접 산화 및 간접 산화의 메커니즘을 하기 반응식 1 및 반응식 2에 각각 나타내었다.

[0064] [반응식 1]

[0065] O_3 + 희토류 추출 폐수 중 유기물 → CO_2 + H_2O

[0066] [반응식 2]

[0067] $O_3 + H_2O \rightarrow 2 \cdot HOO$

$O_3 + \cdot HOO \rightarrow \cdot OH + 2O_2$

$\cdot OH +$ 희토류 추출 폐수 중 유기물 $\rightarrow CO_2 + H_2O$

[0069] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0070] 상기 벤츄리관의 유입부의 확장 각도는 20 ° 내지 25 ° 이고, 유출부의 확장 각도는 4 ° 내지 8 ° 인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다.

[0071] 그 이유는 벤츄리관의 유입부 및 유출부의 확장 각도가 상기 범위에 있는 경우 벤츄리관 내부에 적절한 압력 차이를 부여하여, OH 라디칼 발생량 및 오존의 용해도가 증가하여 오존의 산화력이 증가되고 결과적으로 본원 발명의 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 장치의 처리 효율이 극대화되기 때문이다. 또한, 오존의 주입량을 감소하여 오존으로 인한 2차 오염을 방지하여, 현장 유지 관리가 편리해지는 장점도 있기 때문이다.

[0073] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서,

[0074] 상기 격리판의 구멍 크기는 0.5 ㎜ 내지 2 ㎜인 것이 바람직하고, 상기 격리판의 구멍 개수는 1개 내지 10개인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다.

[0075] 격리판의 구멍 크기와 구멍 개수가 상기 범위에 있을 경우 OH 라디칼 발생량 및 오존의 용해도가 증가하여 오존의 산화력이 증가되고 결과적으로 본원 발명의 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 장치의 처리 효율이 극대화되기 때문이다.

[0077] 상기 오존 반응부(10)에서 유기물이 처리된 희토류 추출 폐수는 상기 오존 반응부(10)의 하부에 접속하는 배출부(30)에 의해 배출된다.

[0079] 또한 본 발명은 상기 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템을 사용하여, 희토류 추출 폐수 중 유기물을 처리하는 방법에 대한 것이다.

[0081] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위 기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

[0083] **실시예**

[0084] 실시예 1. 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템

[0085] 도 9는 본 발명에 따른 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 시스템의 구성을 도시한 도면이다. 도 9에 나타낸 바와 같이 본 발명의 유기물 처리 시스템을 구성하였다. 또한 본원 발명의 유기물 처리 시스템 중 미세 기포 발생부(50)를 도 3에 도시한 바와 같이 구성하였다.

[0087] 시험예 1. 희토류 추출 폐수 중 유기물 처리 반응의 반응속도상수 측정

[0088] 수리동력학적 캐비테이션 오존 공정에 사용된 격리판의 구멍 크기를 Φ 1 ㎜로 하고 구멍의 개수를 5개로 셋팅하여, 미세 기포 발생부의 pH 및 온도에 따른 유기물 처리 반응의 반응속도상수를 측정하였다.

[0089] 상기 반응속도상수는 pH 또는 온도 변화에 따른 오존 소비량 및 유기물 감소량을 측정하고, 이를 단위 시간에

대해 계산하여 측정하였다.

[0090] 그 결과를 도 4 내지 도 7 및 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0091]

pH	2	3	5	7	9
반응속도상수(10^{-3} min^{-1})	2.4	3.1	3.6	16.3	19.9
온도(℃)	15	25	40	55	-
반응속도상수(10^{-3} min^{-1})	1.9	3.6	4.3	5.4	-

[0092] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이 벤츄리관 내부의 pH 및 온도에 따른 영향을 관찰한 결과 pH 및 온도 증가에 따라 용존 오존 소비량과 유기물산화 반응속도상수 값 모두 증가하였다.

[0094] 시험예 2. 희토류 추출 폐수 중 유기물의 처리율 측정

[0095] 도 8과 같이 유기물을 100일간 연속 처리한 결과, 본 발명의 유기물 처리 시스템으로 유입된 유기물 농도는 83 mg/L, 유출된 유기물 농도는 18 mg/L로, 유기물의 처리율은 78.3 %로 그 처리율이 높게 나타났다.

부호의 설명

[0096] 10: 오존 반응부

20: 공급부

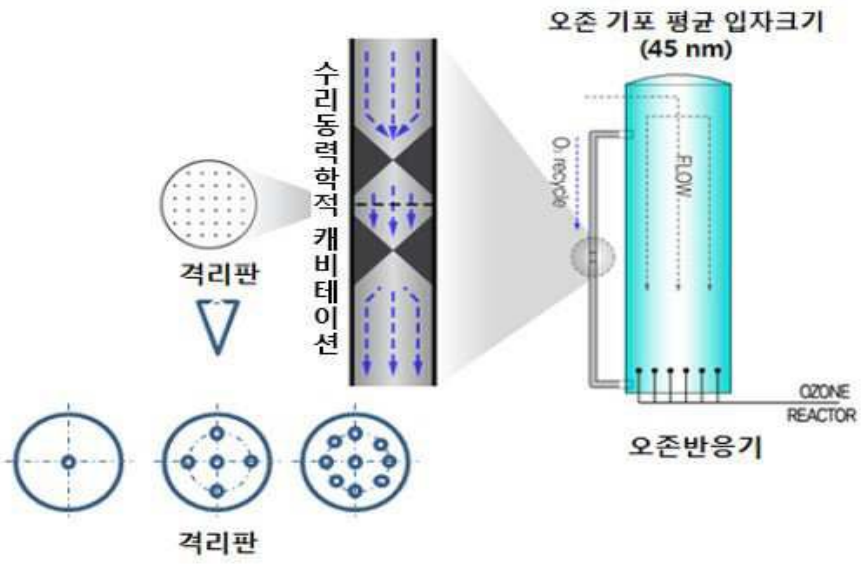
30: 배출부

40: 오존 발생부

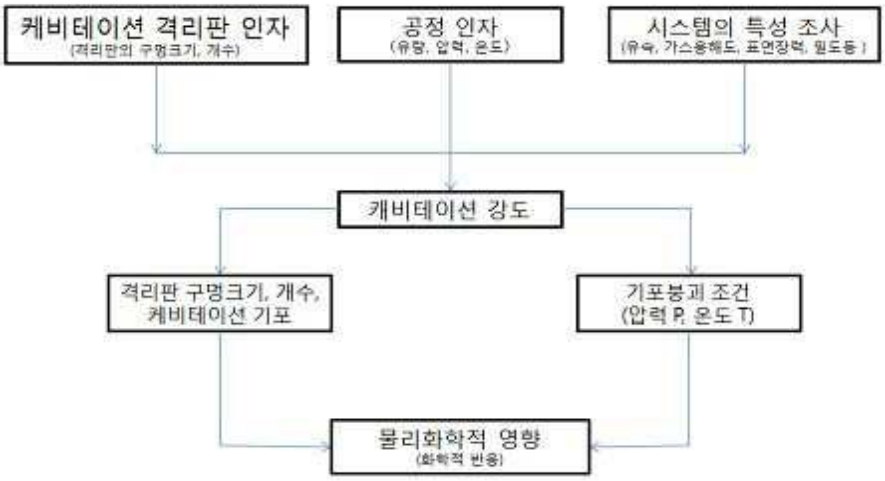
50: 미세 기포 발생부 51: 도입부 52: 벤츄리관 및 격리판 53: 도출부

도면

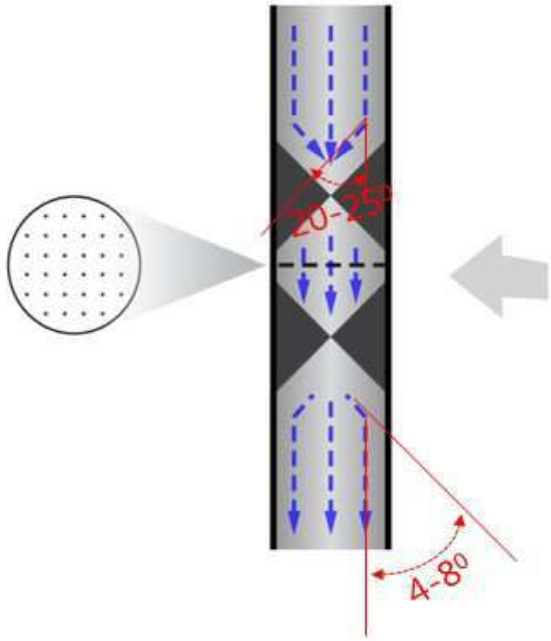
도면1



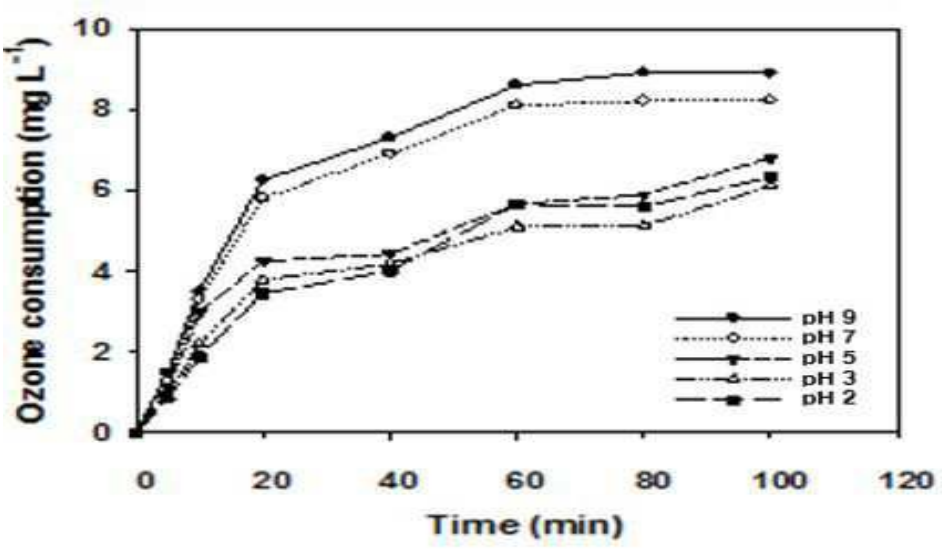
도면2


케비테이션 격리판 인자
(격리판의 구멍크기, 개수)
공정 인자
(유량, 압력, 온도)
시스템의 특성 조사
(유속, 가스용해도, 표면장력, 밀도등)
캐비테이션 강도
격리판 구멍크기, 개수,
케비테이션 기포
기포붕괴 조건
(압력 P, 온도 T)
물리화학적 영향
(화학적 반응)

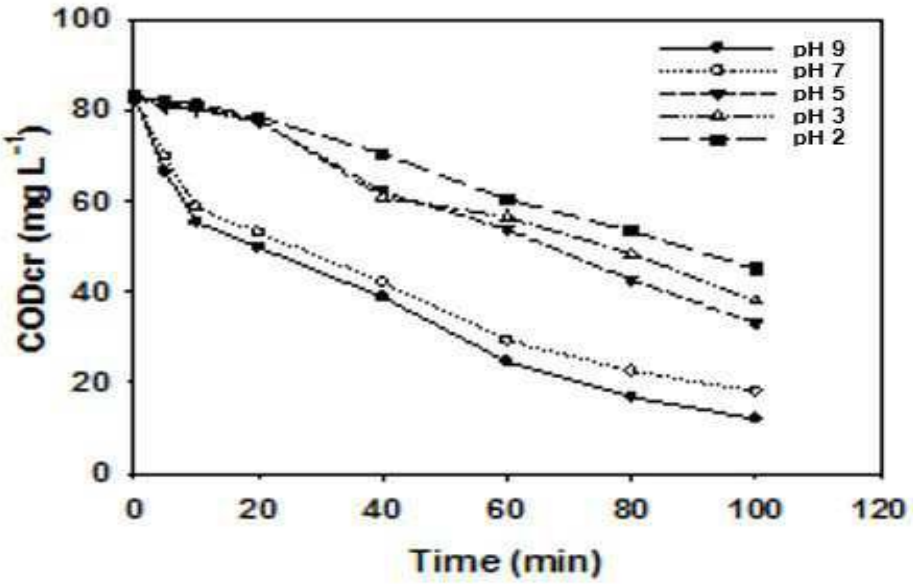
도면3


20-25°
4-8°

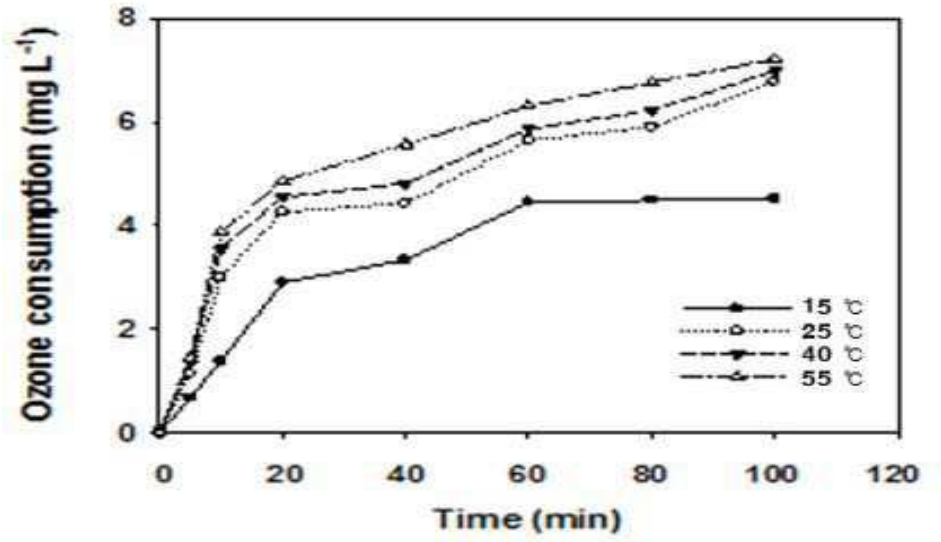
도면4


Ozone consumption (mg L-1)
Time (min)
pH 9
pH 7
pH 5
pH 3
pH 2

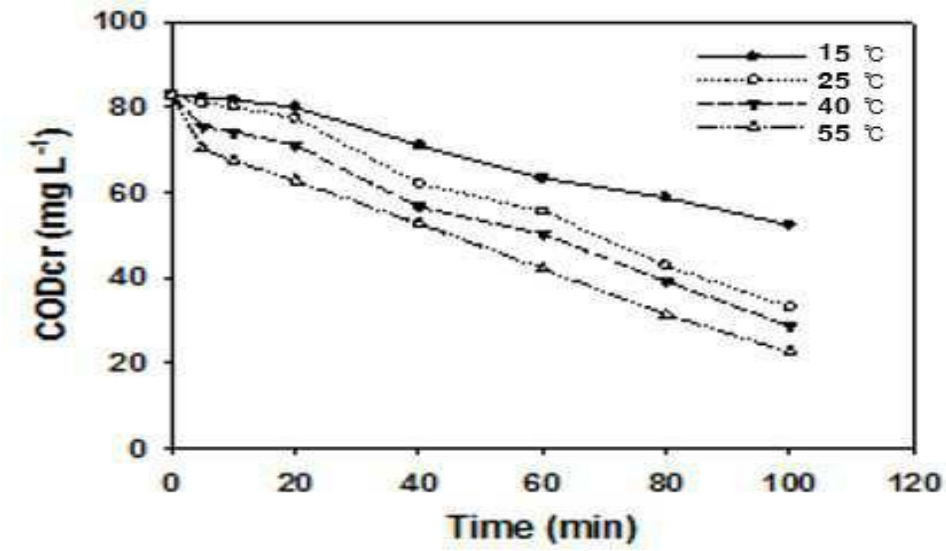
도면5


CODcr (mg L-1)
Time (min)
pH 9
pH 7
pH 5
pH 3
pH 2

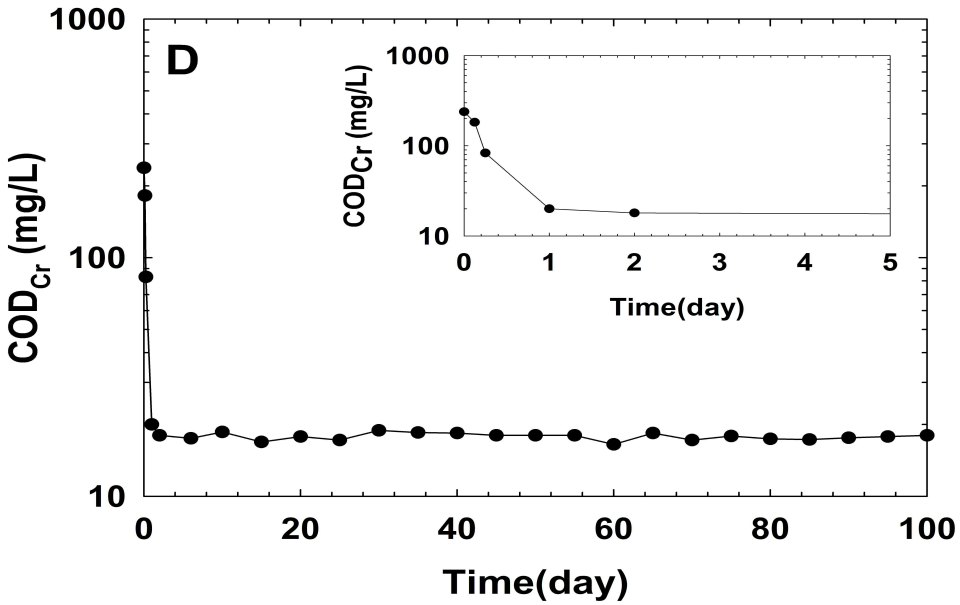
도면6


Ozone consumption (mg L-1)
8
6
4
2
0
0
20
40
60
80
100
120
Time (min)
15 ℃
25 ℃
40 ℃
55 ℃

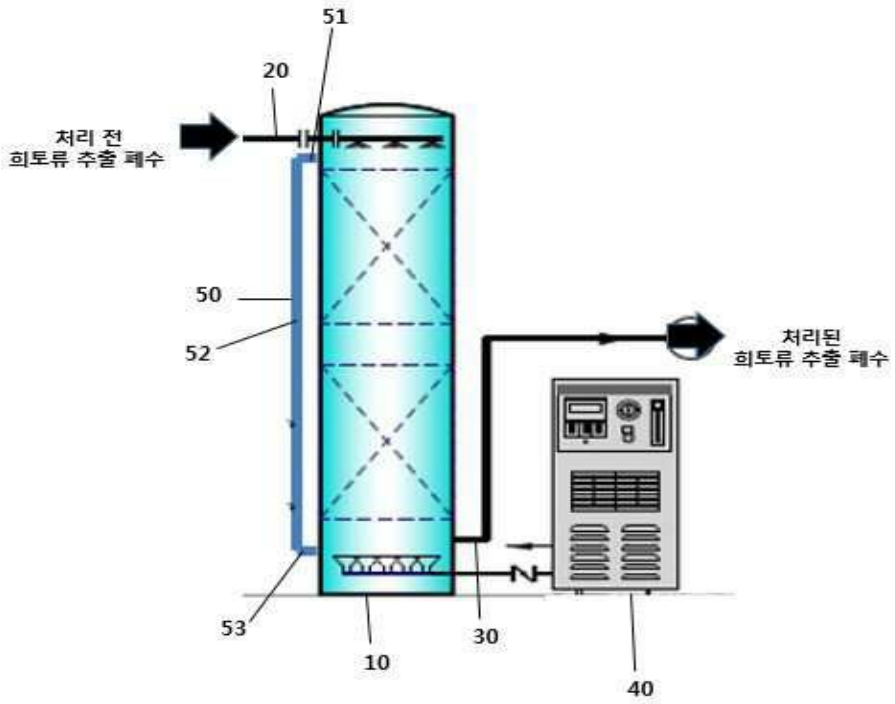
도면7


CODcr (mg L-1)
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
Time (min)
15 ℃
25 ℃
40 ℃
55 ℃

도면8


D
1000
100
10
0
20
40
60
80
100
Time(day)
CODCr (mg/L)
1000
100
10
0
1
2
3
4
5
Time(day)
CODCr (mg/L)

도면9


51
20
처리 전
희토류 추출 폐수
50
52
53
10
30
40
N
처리된
희토류 추출 폐수