



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0028892
(43) 공개일자 2020년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/461 (2006.01) B01D 35/06 (2006.01)
C25B 15/02 (2006.01) C25B 9/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/46109 (2013.01)
B01D 35/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7036491
(22) 출원일자(국제) 2018년07월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년12월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/041856
(87) 국제공개번호 WO 2019/014467
국제공개일자 2019년01월17일
(30) 우선권주장
62/531,539 2017년07월12일 미국(US)

(71) 출원인
악신 워터 테크놀로지스 아이엔씨.
캐나다, 브리티시컬럼비아 브이6티 1제트3, 밴쿠버, 슈트 108-2386 이스트 몰
(72) 발명자
크라소빅, 줄리아, 린
캐나다, 브리티시 컬럼비아 브이6비 0퍼4, 밴쿠버, 809 - 68 스미스 스트리트
(74) 대리인
허용록

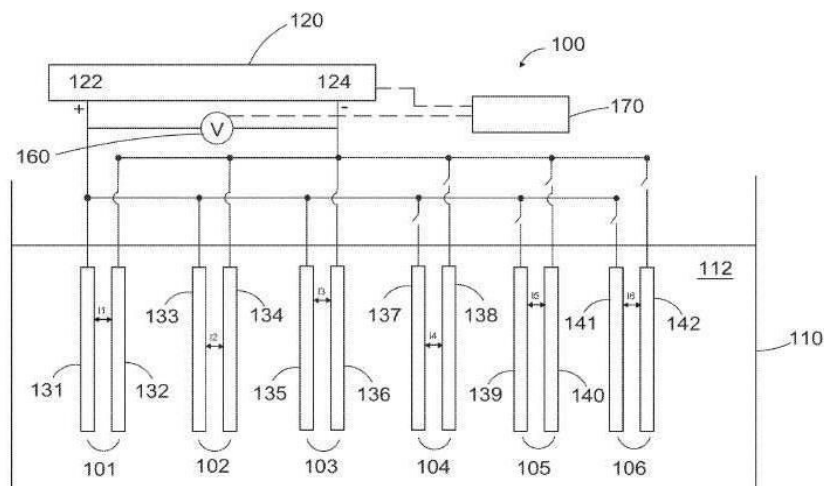
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 폐수 처리 시스템을 동작시키는 방법

(57) 요약

폐수 처리 시스템을 동작시키기 위한 방법이 개시되며 여기서, 폐수 처리 시스템은 동일한 촉매 조성을 갖는 치수적으로 안정된 전극들 - 전극들은 폐수에 침지되고 전원에 연결됨 - 을 포함하는 적어도 하나의 전기화학적 전지를 포함하고 여기서, 전원에서의 전압은 모니터링되고 전기화학적 전지(들)의 극성은 기록된 전압이 미리 결정된 전압 차이만큼 증가할 때 반전된다. 폐수 처리 시스템은 활성 전기화학적 전지들이 동작하고 있는 동안 비활성으로 유지되는 적어도 하나의 전기화학적 전지를 포함할 수 있다. 비활성 전지(들)은 활성 전지들의 극성들이 일단 반전된 후 전원에서의 전압이 다른 증가에 의해 표시되는 바와 같이 소비될 때 활성화될 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C25B 15/02 (2013.01)

C25B 9/18 (2013.01)

C02F 2001/46142 (2013.01)

C02F 2201/4613 (2013.01)

C02F 2201/46135 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폐수를 처리하기 위한 방법에 있어서, 상기 방법은:

- a. 동일한 촉매 조성을 갖는 치수적으로 안정된 전극들 - 상기 전극들은 폐수에 침지됨 - 을 포함하는 적어도 하나의 전기화학적 전지를 포함하는 폐수 처리 시스템을 제공하는 단계,
- b. 전원으로부터 전력을 상기 전기화학적 전지에 제공하는 단계,
- c. 상기 전기화학적 전지를 미리 결정된 전류 밀도 및 미리 결정된 전압에서 동작시켜 그것에 의해 상기 폐수에서 상기 오염물질을 분해하는 단계,
- d. 상기 전원에서 상기 전압을 모니터링하는 단계,
- e. 상기 전원에서의 상기 전압이 미리 결정된 전압 차이만큼 상기 미리 결정된 전압보다 더 높게 될 때 상기 전기화학적 전지의 극성을 반전시키는 단계, 및
- f. 비활성화될 때까지 반전된 극성으로 상기 전기화학적 전지를 계속 동작시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 미리 결정된 전압 차이는 2 볼트 내지 3 볼트 사이인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폐수로부터 금속 화합물들을 분리하기 위해 상기 처리될 폐수를 여과하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 4

폐수를 처리하기 위한 방법에 있어서, 상기 방법:

- a. 적어도 하나의 활성 전기화학적 전지 및 적어도 하나의 비활성 전기화학적 전지를 포함하는 폐수 처리 시스템을 제공하는 단계 - 각각의 활성 및 비활성 전기화학적 전지는 동일한 촉매 조성을 갖는 치수적으로 안정된 전극들을 포함하며, 상기 전극들은 폐수에 침지됨 -,
- b. 전원으로부터 전력을 상기 활성 전기화학적 전지로 제공하는 단계,
- c. 상기 활성 전기화학적 전지를 미리 결정된 전류 밀도 및 미리 결정된 전압에서 동작시켜 그것에 의해 상기 폐수에서 타겟화된 오염물질을 분해하는 단계,
- d. 상기 전원에서 상기 전압을 모니터링하는 단계,
- e. 상기 전원에서의 상기 전압이 미리 결정된 전압 차이만큼 상기 미리 결정된 전압보다 더 크게 될 때 상기 전기화학적 전지의 극성을 반전시키는 단계,
- f. 상기 전지 극성을 반전시킨 후 상기 전원에서의 상기 전압을 계속 모니터링하는 단계, 및
- g. 상기 전원에서의 상기 전압이 상기 미리 결정된 전압 차이만큼 상기 미리 결정된 전압보다 더 크게 될 때 적어도 하나의 비활성 전지를 활성화시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 미리 결정된 전압 차이는 2 볼트 내지 3 볼트 사이인, 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 폐수로부터 금속 화합물들을 분리하기 위해 상기 처리될 폐수를 여과하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 7

폐수의 처리를 위한 시스템에 있어서, 상기 시스템은 겹에 의해 분리되고, 처리될 폐수에 침지되는 치수적으로 안정된 양극 및 치수적으로 안정된 음극을 포함하는 적어도 하나의 활성 전기화학적 전지, 상기 전기화학적 전지가 미리 결정된 전류 및 미리 결정된 전압에서 동작하여 그것에 의해 상기 폐수에서 타겟화된 오염물질을 분해하도록 전력을 상기 전기화학적 전지에 제공하기 위한 전원, 상기 전원에서의 상기 전압을 모니터링하기 위한 전압계, 및 상기 전원에서의 상기 모니터링 전압이 제1 미리 결정된 전압 차이만큼 상기 미리 결정된 전압보다 더 높게 될 때 상기 활성 전기화학적 전압의 극성의 반전을 명령하기 위한 시스템 컨트롤러를 포함하는, 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 미리 결정된 전압 차이는 2 볼트 내지 3 볼트 사이인, 시스템.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 치수적으로 안정된 양극은 양극 지지체 및 그 상에 증착되는 양극 촉매 층을 포함하고 상기 치수적으로 안정된 음극은 음극 지지체 및 그 상에 증착되는 음극 촉매 층을 포함하며, 상기 양극 촉매 층 및 상기 음극 촉매 층은 동일한 조성을 갖는, 시스템.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 양극 지지체 및/또는 상기 음극 지지체는 플레이트(plate)의 형상을 갖는, 시스템.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 양극 지지체 및/또는 상기 음극 지지체는 메쉬(mesh)의 형상을 갖는, 시스템.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 양극 촉매 및 상기 음극 촉매는 루테튬 산화물, 이리듐 산화물, 루테튬 이리듐 산화물, 이리듐 탄탈륨 산화물, 루테튬 탄탈륨 산화물, 이리듐 루테튬 티타늄 탄탈륨 산화물, 백금, 백금 블랙, 다이아몬드 및 붕소-도핑된 다이아몬드를 포함하는 군으로부터 선택되는, 시스템.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 양극 지지체 및 상기 음극 지지체의 물질은 티타늄, 니켈, 세륨 및 스틸을 포함하는 군으로부터 선택되는, 시스템.

청구항 14

제7항에 있어서,

고체 폴리머 멤브레인 전해질은 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되어, 그들 사이의 상기 겹을 점유하는, 시

스텝.

청구항 15

제7항에 있어서,

갭에 의해 분리되며, 처리될 폐수에 침지되는, 치수적으로 안정된 양극 및 치수적으로 안정된 음극을 포함하는 적어도 하나의 비활성 전기화학적 전지를 더 포함하며, 상기 비활성 전기화학적 전지는 상기 전원에서의 상기 모니터링된 전압이 상기 미리 결정된 전압 차이만큼 상기 미리 결정된 전압보다 더 높게 될 경우 그리고 상기 활성 전기화학적 전지의 상기 극성이 일단 반전된 후에 상기 시스템 컨트롤러에 의해 활성화되는, 시스템.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 미리 결정된 전압 차이는 2 볼트 내지 3 볼트 사이인, 시스템.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 비활성 전기화학적 전지는 상기 활성 전기화학적 전지와 동일한 구성 및 물질들을 갖는, 시스템.

청구항 18

제15항에 있어서,

고체 폴리머 멤브레인 전해질은 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되어, 그들 사이의 사이 갭을 점유하는, 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극들을 교체할 필요없이 시스템의 동작 시간을 증가시키기 위한 폐수(wastewater) 처리 시스템을 동작시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 인구 증가 및 생산되는 폐수의 증가된 볼륨들, 더 엄격한 폐수 품질 규정들, 정수(clean water)의 증가하는 비용 및 물 부족, 정수원들의 보호를 위한 인식 및 오래된 폐수 처리 인프라의 대체로 인하여 새로운 폐수 처리 시스템들에 대한 실질적인 요구가 존재한다. 산업계는 배출 전에 그들의 난분해성(recalcitrant) 폐수 오염물질들을 제거하고, 상승하는 물 공급 및 폐수(effluent) 배출 비용들을 회피하기 위한 현장(on-site) 물 재사용 및 재활용 시스템들을 채택하기 위해 더 강력한 배출 표준들 및 비용 압력들 둘 다에 의해 특히 강제되고 있다. 요건은 화학물질들의 첨가를 요구하지 않고 2차 오염을 생성하지 않고, 엄한(stringent) 수질 표준들을 준수하고, 최소 동작 및 유지 요건들을 갖는 비용-효율적인, 지속가능한 수처리(water treatment) 시스템들에 관한 것이다.

[0003] 산업 폐수는 유기 화합물들을 함유할 수 있으며, 이 중 다수는 독성이 있고, 지속적이고 종래의 생물학적 및 화학적 폐수 처리에 저항성이 있다. 난분해성 폐수를 처리하기 위한 바람직한 접근법은 전기화학적 산화와 같은, 오염물질들을 광물화하고 폐기물의 유기 오염물(organic load) 및 독성을 감소시킬 수 있는 비-화학적 산화 기술들이다. 전기화학적 산화는 지속가능하고, 안전하고 매우 다양한 오염물질들 예컨대 지속성 유기 오염물질들, 다이옥신들, 질소 중들(예를 들어 암모니아), 약제들, 병원균들, 미생물들, 다수의 우선 오염물질들 및 농약들을 제거하는 높은 처리 효율을 갖는다. 폐수의 전기화학적 처리의 영역 내에서, 폐수 내의 오염물질들의 산화를 위한 2개의 주요 접근법들이 존재한다. 제1 방법은 양극(anode) 표면 상에 직접적으로 유기 및/또는 무기 오염물질들의 직접적인 전기화학적 산화인 것이다. 제2 방법은 화학적 산화 종들(oxidizing species)(예컨대 하이드록실, 염소, 산소 또는 과염소산 라디칼들 또는 화합물들 예컨대 차아염소산염, 오존, 또는 과산화수소)의 인-시츄(in-situ) 생성을 통한 유기 및/또는 무기 오염물질들의 간접적인 전기화학적 산화이다. 이들 화학적 산화 종들은 양극 표면 상에 직접적으로 생성되고 그 후에 폐수 용액 내의 오염물질들을 산화시킨다.

- [0004] 겹에 의해 또는 멤브레인(membrane), 적층형 디스크들, 동심 실린더들, 이동 베드 전극들 및 필터-프레스(filter-press)에 의해 분리되는 플로우-스루(flow-through) 플레이트들을 포함하는 다양한 전지(cell) 구성들은 폐수의 직접적인 및 간접적인 전기화학적 산화를 위해 개발되었다. 멤브레인에 의해 분리되는 양극 및 음극(cathode) 그리고 폐수를 양극에 공급하는 1개의 유동장 플레이트(flow field plate)를 구비하는 2개의 유동장 플레이트들을 갖는 전기화학적 전지들이 또한 폐수를 처리하기 위해 이용되었다. 그러나, 모든 이들 전기화학적 전지 구성에 공통적인 것은 전극들의 상대적으로 짧은 수명 및 소비된 전극들을 대체하기 위한 필요에 의해 야기되는 시스템의 증가된 비용이다.
- [0005] 폐수를 처리하기 위한 전기화학적 산화를 이용하는 시스템들에서, 양극 촉매는 백금, 루테튬 산화물(RuOx), 이리듐 산화물(IrOx), 다이아몬드, 붕소-도핑된 다이아몬드 등일 수 있고 음극 촉매는 양극 및 음극 둘 다가 그들이 처리될 폐수에 노출되는 탱크에 침지되는 경우 양극 촉매와 동일할 수 있다. 다른 시스템들에서, 예를 들어, 양극 및 음극이 멤브레인에 의해 분리되고 유동장 플레이트들이 폐수를 양극에 공급하고 있는 전기화학적 전지들을 갖는 시스템들에서, 음극 촉매는 상술된 양극 촉매와 상이할 수 있으며, 예를 들어 음극은 Ni, 스테인리스 스틸, Ti, NiCoLaOx 등일 수 있다.
- [0006] 폐수를 처리하기 위한 전기화학적 산화를 이용하는 시스템들에서, 양극은 물리적으로 소비되지 않고 따라서 그것은 치수적으로 안정된 양극(dimensionally stable anode, DSA)이다. 이것은 양극 물질의 이온들이 양극으로부터 방출되고 따라서 전극들이 전지 동작 동안 물리적으로 소비되는 다른 수처리 방법들(예를 들어 전기-응고, 응집)과 상이하다. 그러한 경우들에서, 새로운 전극은 소비된 전극에 의해 남겨지는 빈 공간에 일정 기간 후에 설치되어야 한다. 그러한 전극들은 "희생(sacrificial)" 전극들로서 지칭된다. 그러한 시스템들에서, 전극들의 극성은 예를 들어 미국 특허 번호 제9,540,258호에서 또는 미국 특허 출원 번호 제2009/0008269호에서 설명되는 바와 같이, 전극들 상에 원하는 양극/음극 면적비(surface ratio) 및 균일한 소모(even wear)를 제공하기 위해 주기적으로 반전될 수 있다. 이것은 예를 들어, 미국 특허 번호 제9,540,258호에서 설명되는 바와 같이, 일단 양극/음극 면적비가 재-설정되면, 음극이 결정된 시간량 동안 양극의 역할을 하도록 하고 그 다음, 그것을 다시 음극이 되도록 다시 전환함으로써 달성된다. 이것은 양극 및 음극이 실질적으로 동일한 페이스에서 물리적으로 소비되는 것을 야기한다.
- [0007] 치수적으로 안정된 전극들을 이용하는 수처리 시스템들에서, 전극들은 물리적으로 임의의 물질을 잃어버리지 않지만, 전극 파울링(electrode fouling)이 발생할 수 있고 그러한 경우들에서 전극들의 가끔의 세정(cleanup)은 일시적인/주기적인 전지 반전들에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 출원 번호 제2002/0139689호는 물 또는 하수 처리를 위해 사용되는, 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite)을 생성하기 위한 전해 전지(electrolytic 전지)를 설명하며, 전해 전지는 이리듐 산화물 및 백금족 금속 그리고 바인더, 바람직하게는 산화티타늄의 혼합물로 구성되는 코팅을 갖는 전극을 포함하며, 그것에 의해, 경수(hard water) 내의 용존 다가 금속 이온들은 전극 표면 상에 증착될 수 있고 전기화학적 반응을 방해할 수 있다. 이러한 종래 기술 문서에 설명되는 바와 같이, 인가된 전압의 극성을 반전시키는 기술은 전극들의 동작 수명을 연장시키기 위해 사용되며, 그것에 의해, 더 낮은 전류 밀도에서의 전해 전지(electrolytic cell)의 반전 극성 동작은 전극들 상에 침전되는 임의의 스케일(scale)을 세정 또는 제거하기 위해 사용된다.
- [0008] 다른 예에서, 미국 특허 출원 제2014/0174942호는 전도성 다이아몬드 양극 및 음극을 포함하는 차아염소산염(hypochlorite)과 같은 산화제들의 현장(on-site) 생성을 위한 시스템을 예시하고, 전극들의 극성이 전극들을 재활성화시키기 위한 미네랄 빌드업(buildup)/스케일(scale)을 제거하는 것을 돕기 위해 짧은 기간 동안 반전될 수 있다는 것을 기술한다. 이러한 종래 기술 문헌은 전도성 산화물들 예컨대 루테튬 또는 이리듐의 산화물을 포함하는 치수적으로 안정된 전극들을 사용하는 시스템들이 전극 수명 및 신뢰성을 단축시키는 전극이 조기에 분해되게 하는 반전 극성 하에서 고장나는 경향이 있다는 것을 진술한다. 그것은 스테인리스 스틸 음극들이 반대 극성에서 동작되는 경우 산화(러스팅)에 영향을 받기 쉽다는 것을 더 진술한다. 이를 방지하기 위해, 시스템은 전도성 다이아몬드, 텅스텐, 흑연, 스테인리스 스틸, 지르코늄 또는 티타늄 중 하나를 포함하는, 전도성 다이아몬드 양극들 및 음극들을 사용한다.
- [0009] 출원인의 미국 특허 번호 제9,440,866호에 더 언급되는 바와 같이, 모델 폐수는 부반응(side reaction)으로서의 물 전해로 인한 양극 측면 상의 산소 방출(evolution)이 임의의 유기 빌드업으로부터 전극을 자유롭게 유지하는 것을 도울 수 있기 때문에 전지 전극들을 파울링시키는 것 없이 처리될 수 있다. 그러나, 일시적인 전지 반전들에 의해 전극의 가끔의 세정을 수행하는 것이 기술 분야에 일반적으로 공지되어 있다.
- [0010] 폐수 처리 시스템들에서 사용되는 치수적으로 안정된 전극들의 경우, 예를 들어 IrOx, RuOx, Pt, Pt 블랙, 다이

아몬드(예를 들어 붕소-도핑된 다이아몬드) 등으로 코팅되는 전극들의 경우, 촉매는 점진적으로 그것의 활성 속성들, 예를 들어, 그것의 전기촉매 속성들을 잃을 수 있고(그것이 수동적이 될 수 있고) 전극이 완전히 패시베이션될(passivated) 때 그것은 교체될 필요가 있으며 이는 복잡하고 비싼 프로세스일 수 있다.

[0011] 따라서, 패시베이션된 전극들을 교체할 필요없이 치수적으로 안정된 전극들을 사용하여 폐수 처리 시스템들의 연속 동작 시간을 증가시키기 위한 필요성이 폐수 처리 산업에 존재한다.

발명의 내용

[0012] 본 발명은 폐수를 처리하기 위한 방법을 설명하며, 방법은 하기 단계들을 포함한다:

[0013] a. 동일한 촉매 조성을 갖는 치수적으로 안정된 전극들 - 전극들은 폐수에 침지됨 - 을 포함하는 적어도 하나의 전기화학적 전지를 포함하는 폐수 처리 시스템을 제공하는 단계,

[0014] b. 전원으로부터 전력을 전기화학적 전지에 제공하는 단계,

[0015] c. 미리 결정된 전류 밀도 및 미리 결정된 전압에서 전기화학적 전지를 동작시켜 그것에 의해 폐수에서 오염물질을 분해하는 단계,

[0016] d. 전원에서의 전압을 모니터링하는 단계,

[0017] e. 전원에서의 전압이 미리 결정된 전압 차이만큼 미리 결정된 전압보다 더 높게 되는 경우 전기화학적 전지의 극성을 반전시키는 단계, 및

[0018] f. 비활성화될 때까지 반전된 극성으로 전기화학적 전지를 계속 동작시키는 단계.

[0019] 본 설명된 방법에서, 미리 결정된 전압 차이는 바람직하게는 2 볼트 내지 3 볼트 사이이다.

[0020] 바람직한 실시예들에서, 방법은 폐수로부터 금속 화합물들을 분리하기 위해, 폐수가 처리될 전기화학적 전지로 전달되기 전에 처리될 폐수를 여과하는 단계를 더 포함한다. 이것은 전기화학적 전지 동작 동안 전극들 상에 그러한 금속 화합물들의 증착을 방지한다.

[0021] 본 발명의 다른 실시예는 하기 단계들을 포함한다:

[0022] a. 적어도 하나의 활성 전기화학적 전지 및 적어도 하나의 비활성 전기화학적 전지를 포함하는 폐수 처리 시스템을 제공하는 단계 - 각각의 활성 및 비활성 전기화학적 전지는 동일한 촉매 조성을 갖는 치수적으로 안정된 전극들을 포함하며, 전극들은 폐수에 침지됨 -,

[0023] b. 전원으로부터 전력을 활성 전기화학적 전지로 제공하는 단계,

[0024] c. 미리 결정된 전류 밀도 및 미리 결정된 전압에서 활성 전기화학적 전지를 동작시켜 그것에 의해 폐수에서 타겟화된 오염물질을 분해하는 단계,

[0025] d. 전원에서의 전압을 모니터링하는 단계,

[0026] e. 전원에서의 전압이 미리 결정된 전압 차이만큼 미리 결정된 전압보다 더 높게 되는 경우 전기화학적 전지의 극성을 반전시키는 단계,

[0027] f. 극성 반전 후 전원에서의 전압을 계속 모니터링하는 단계, 및

[0028] g. 전원에서의 전압이 미리 결정된 전압 차이만큼 미리 결정된 전압보다 더 높게 되는 경우 적어도 하나의 비활성 전지를 활성화시키는 단계.

[0029] 이러한 방법에서, 미리 결정된 전압 차이는 바람직하게는 2 볼트 내지 3 볼트 사이이다. 그러한 방법은 또한 폐수로부터 금속 화합물들을 분리하기 위해 처리될 폐수를 여과하는 단계를 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명은 또한 폐수의 처리를 위한 시스템을 언급하며, 시스템은 겹에 의해 분리되고, 처리될 폐수에 침지되는, 치수적으로 안정된 양극 및 치수적으로 안정된 음극을 포함하는 적어도 하나의 활성 전기화학적 전지, 전기화학적 전지가 미리 결정된 전류 및 미리 결정된 전압에서 동작하여 그것에 의해 폐수에서 타겟화된 오염물질을 분해하도록 전력을 전기화학적 전지에 제공하기 위한 전원, 전원에서의 전압을 모니터링하기 위한 전압계(voltmeter), 및 전원에서의 모니터링된 전압이 제1 미리 결정된 전압 차이만큼 미리 결정된 전압보다 더 높게 되는 경우 활성 전기화학적 전지의 극성의 반전을 명령하기 위한 시스템 컨트롤러를 포함한다. 미리 결정

된 전압 차이는 바람직하게는 2 볼트 내지 3 볼트 사이이다.

[0031] 치수적으로 안정된 양극은 양극 지지체 및 그 상에 증착되는 양극 촉매 층을 포함하고 치수적으로 안정된 음극은 음극 지지체 및 그 상에 증착되는 음극 촉매층을 포함하며, 양극 촉매 층 및 음극 촉매 층은 동일한 조성을 갖는다. 양극 지지체 및/또는 음극 지지체는 플레이트 또는 메쉬(mesh)의 형상을 가질 수 있다. 양극 촉매 및 음극 촉매는 루테튬 산화물(RuOx), 이리듐 산화물(IrOx), 루테튬 이리듐 산화물(RuIrOx), 이리듐 탄탈륨 산화물(IrTaOx), 루테튬 탄탈륨 산화물(RuTaOx), 이리듐 루테튬 티타늄 탄탈륨 산화물(IrRuTiTaOx), 백금, 백금 블랙, 다이아몬드 및 붕소-도핑된 다이아몬드를 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0032] 양극 지지체 및 음극 지지체의 물질은 티타늄, 니켈, 세륨 및 스틸을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0033] 일부 실시예들에서, 고체 폴리머 전해질은 양극과 음극 사이에 개재된다.

[0034] 바람직한 실시예들에서, 시스템은 겐에 의해 분리되며, 처리될 폐수에 침지되는 치수적으로 안정된 양극 및 치수적으로 안정된 음극을 포함하는 적어도 하나의 비활성 전기화학적 전지를 더 포함하며, 비활성 전기화학적 전지는 전원에서의 모니터링된 전압이 바람직하게는 2 볼트 내지 3 볼트 사이의 미리 결정된 전압 차이만큼 미리 결정된 전압보다 더 높게 되는 경우 시스템 컨트롤러에 의해 활성화된다.

[0035] 이러한 실시예에서의 비활성 전기화학적 전지는 활성 전기화학적 전지와 동일한 구성 및 물질을 가질 수 있다.

[0036] 일부 실시예들에서, 비활성 전기화학적 전지는 양극과 음극 사이에 개재되며, 그들 사이의 겐들을 점유하는 고체 폴리머 전해질을 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도면들은 본 발명의 특징의 바람직한 실시예들을 도시하지만, 임의의 방식으로 본 발명의 사상 또는 범위를 제한하는 것으로 고려되지 않아야 한다.

도 1은 본 발명에 따른 폐수 처리 시스템의 개략도이다.

도 2는 도 1에 예시되는 시스템의 전기화학적 전지의 실시예의 개략도이다.

도 3a 및 도 3b는 도 1에 예시되는 시스템의 전기화학적 전지의 다른 실시예의 개략도 및 분해도를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 특정 전문용어(terminology)는 본 설명에서 사용되고 이하에 제공되는 정의에 따라 해석되도록 의도된다. 게다가, 용어들 예컨대 "하나의(a)" 및 "포함하다(comprises)"는 개방형(open-ended)으로서 취해질 수 있다. 또한, 본원에 인용되는 모든 미국 특허 공보 및 다른 참조문헌들은 전체적으로 참조로 통합되도록 의도된다.

[0039] 본원에서, SPE는 고체 폴리머 전해질을 나타내고 임의의 적합한 이온 전도성 이오노머(ionomer)(음이온 또는 양이온 중 어느 하나, 유기 또는 무기 형태 중 어느 하나), 예컨대 Naf이온®일 수 있다. 따라서, SPE 전기화학적 전지는 전기 에너지가 (양의 전압이 전지의 양극에 인가되는) 원하는 전기화학적 반응을 달성하기 위해 공급되는 전해질(electrolyte)로서 SPE를 포함하는 전지이다.

[0040] 본 발명에 따른 폐수 처리용 일 예시적 시스템이 도 1에 개략적으로 예시된다. 시스템(100) 처리될 폐수(112)를 함유하는 반응기 탱크(110)에 침지되는 복수의 전기화학적 전지들(101, 102, 103, 104, 105 및 106)을 포함한다. 각각의 전기화학적 전지는 양극 및 음극을 포함한다. 시스템 내의 전기화학적 전지들 중 일부, 예를 들어 전지들(101, 102 및 103)은 활성이고 그들의 양극들(131, 133 및 135)은 DC 전원(120)의 양의(positive) 출력(122)에 연결되고 그들의 음극들(132, 134 및 136)은 DC 전원(120)의 음의(negative) 출력(124)에 연결된다. 전기화학적 전지들(104, 105 및 106)은 이러한 스테이지(stage)에서 비활성으로 유지되고, 그들의 양극들(137, 139 및 141) 및 음극들(138, 140 및 142)은 DC 전원(120)으로부터 분리된다.

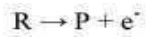
[0041] 처리될 폐수(112)는 전기화학적 전지들이 양극들 및 음극들을 둘러싸고 양극들과 음극들 사이의 겐들(11, 12, 13, 14, 15 및 16)을 점유하는 폐수에 침지되도록 반응기 탱크(110)에 공급된다. 그러한 겐들은 일반적으로 작으며, 예를 들어 2 mm 내지 4 mm 사이이다. 일부 실시예들에서, 고체 폴리머 전해질은 도 3a 및 도 3b에서 더 설명되는 바와 같이 각각의 전지의 양극과 음극 사이에 배치된다.

[0042] 전기화학적 전지들(101, 102 및 103)이 DC 전원에 연결되는 것으로 인해, 전기화학적 반응들은 각각의 전기화학적 전지의 양극 및 음극에서 발생하며, 폐수의 처리를 조래하여 세정 처리된 물을 획득한다. 그러한 전기화학적

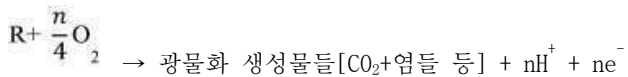
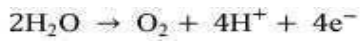
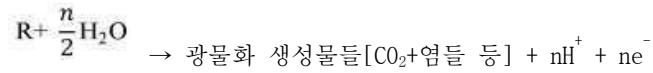
반응들은 당업자에게 공지되어 있다.

[0043] 예를 들어, 양극에서 수반되는 화학 반응들은 하기를 포함한다:

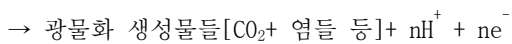
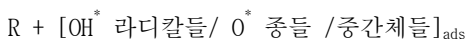
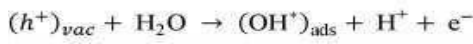
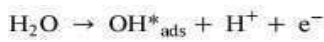
[0044] 전자 이동에 의한 유기 화합물 R의 직접 전기분해:



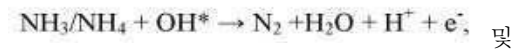
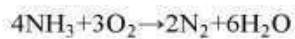
[0046] 물 및 방출된(evolved) 산소로부터의 산소를 통한, 유기 화합물들, R의 광물화의 경우:



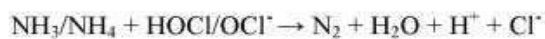
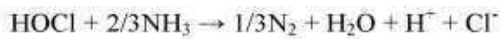
[0050] 하이드록실 및 산소 라디칼들, 그리고 촉매 표면 상에서의 O₂ 방출(evolution)의 중간체들(intermediates)의 경우:



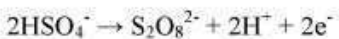
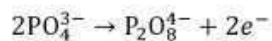
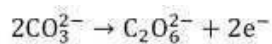
[0055] 암모니아의 산화의 경우



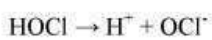
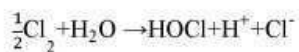
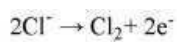
[0057] 폐수가 알칼리성이면, 자유 염소를 통한 제거



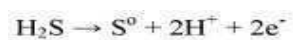
[0059] 무기 산화제들의 형성의 경우, 예를 들어:



[0061] 인-시츄(in-situ) 산화제들, 예를 들어 폐수 내의 NaCl의 경우:



[0063] H₂S의 경우:



[0065] 그리고, 폐수가 알칼리성이면, 전기화학적 증착을 통해, pH 제어 장치는 알칼리성 분해를 촉진시키기 위해 이용

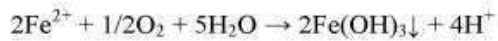
될 수 있다.

[0066] 금속 이온들[예를 들어 전이 금속 이온들 예컨대 철, 망간]의 경우:

[0067] 하이드록실 라디칼들 및 산소를 통한 산화

[0068] 하이드록실 라디칼들을 통한 산화, 예를 들어 $Mn + OH^{\bullet} \rightarrow Mn^{\cdot+} + OH^-$

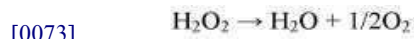
[0069] 또는 산소에 의한 산화, 예를 들어



[0070] $Mn^{2+} + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + 2H^+$

[0071] 그러한 목적들을 위해, 산소 발생 전기촉매들(electrocatalysts)은 바람직하게는 유체 확산 층 상에 증착되는 촉매 층으로 통합될 수 있다. 또한, 촉매 층과 접촉하는 폐수의 체류 시간(residence time)은 산화를 완료시키기 위해 증가될 수 있다. 바람직하게는, 필터는 폐수로부터 그것이 처리되기 전에 금속 화합물을 제거하기 위해 시스템에서 이용될 수 있다.

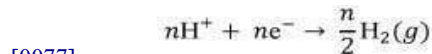
[0072] 촉매 분해의 경우:



[0074] 오염물질 특정 분해 및 산화 촉매들은 바람직하게는 양극 유체 확산 층 및 양극 촉매 층에 통합될 수 있다. 이들은 더 낮은 전압, 더 높은 유속들(flow rates) 및 더 낮은 에너지 소비에서 오염물질들의 분해 및/또는 산화를 제공할 수 있다.

[0075] 가스들로 산화 및/또는 분해되는 오염물질들의 경우, 하나 이상의 디가스 유닛들(degas units) 또는 방법들은 결과 생성물 가스들을 제거하기 위해 시스템에서 이용될 수 있다.

[0076] 반면, 음극에서, 수소 방출이 하기와 같이 발생한다:



[0078] 도 1에 예시되는 시스템의 하나의 전기화학적 전지(101)가 도 2에 개략적으로 예시된다. 전기화학적 전지(101)는 양극 지지체(142) 및 양극 지지체 상에 증착되는 양극 촉매 층(144)으로 구성되는 양극(131) 및 음극 지지체(146) 및 음극 지지체 상에 증착되는 음극 촉매 층(148)으로 구성되는 음극(132)을 포함한다.

[0079] 본 발명에서의 양극 촉매 층은 음극 촉매 층과 동일한 조성을 가지며, 촉매 조성물이 촉매가 양극 및 음극 둘다로서 작동할 수 있도록 선택되는 것을 의미한다. 백금(Pt), 백금 블랙, 루테튬 산화물(RuOx), 이리듐 산화물(IrOx), 루테튬-이리듐 산화물(RuIrOx), 이리듐-탄탈륨 산화물(IrTaOx), 루테튬-탄탈륨 산화물(RuTaOx), 이리듐-루테튬-티타늄-탄탈륨 산화물(IrRuTiTaOx)은 본 발명에서 양극 및 음극 촉매로서 사용될 수 있다. 일부 실시예들에서, 양극 및 음극은 다이아몬드 전극들, 예를 들어 붕소-도핑된 다이아몬드 전극들이다.

[0080] 양극 촉매 및 각각의 음극 촉매는 치수적으로 안정되고 반응기 탱크에서 발생하는 전기-산화 프로세스 동안 물리적으로 소비되지 않는다.

[0081] 본 발명에서 사용될 수 있는 전기화학적 전지의 다른 실시예가 도 3에 예시된다. 전기화학적 전지(201)는 양극 지지체(242) 및 양극 지지체 상에 증착되는 양극 촉매 층(244)으로 구성되는 양극(231) 및 음극 지지체(246) 및 음극 지지체 상에 증착되는 음극 촉매 층(248)으로 구성되는 음극(232)을 포함한다. 전기화학적 전지는 양극 촉매 층(244)과 멤브레인(250) 사이 및 음극 촉매 층(248)과 멤브레인(250) 사이 각각에 갭이 없도록 양극과 음극 사이에 개재되는 멤브레인(250)의 형상으로, 고체 폴리머 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)을 더 포함한다.

[0082] 도 1 내지 도 3에 예시되는 본 시스템의 실시예들에서, 전극들은 폐수에 의해 둘러싸이는 개방형 반응기 탱크에 침지된다. 대안적인 실시예들에서, 전극들은 처리될 폐수가 인클로저의 유입구를 통해 공급되고 정수(clean water)가 인클로저의 유출구에 수집되는 폐쇄형 인클로저에 배치될 수 있다. 대안적인 실시예들에서, 폐수는 인클로저에 배치되는 전극들이 폐수에 침지되고 부분적으로 세정된 폐수가 인클로저를 나가고 플로우-스루(flow-through) 반응기 설계로서 공지된 것에서의 추가 처리를 위하여 인클로저에 다시 공급되도록 인클로저에 공급될

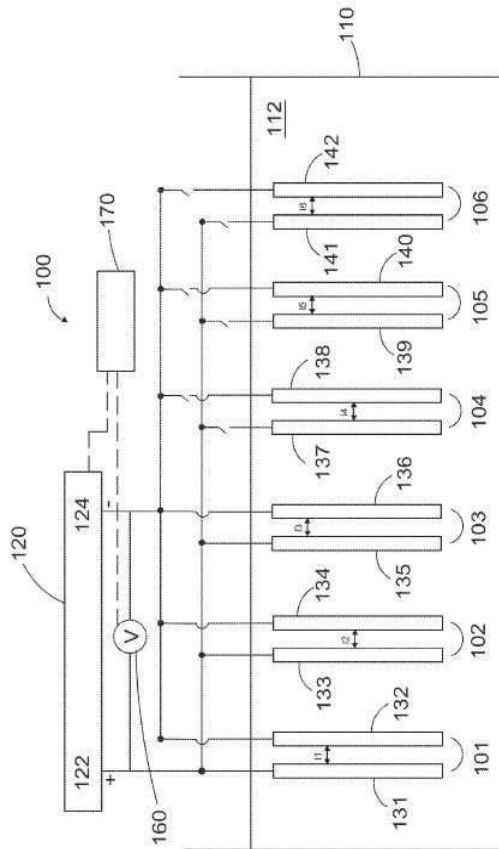
수 있다. 본 발명에 개시되는 모든 실시예들에서, 전극들은 처리될 폐수에 침지된다. 이것은 폐수가 양극 옆에 배치되는 유동장 플레이트(flow field plate)에서 채널들을 통해 양극 측매에 공급되는 종래 기술로부터의 일부 전기화학적 전지들과 상이하다.

- [0083] 이제, 본 발명에 따라 도 1에 예시되는 수처리 시스템의 동작을 설명할 것이다. 동작 동안, 양극 측매는 탱크에서 폐수를 처리하기 위한 전기-산화 반응들을 가능하게 하고 시간에 따라 측매적으로 소비될 수 있는 반면에, 음극 측매는 음극에서 발생하는 반응들의 특성(nature)으로 인해, 측매적으로 보호되고 소비되지 않는다. 양극 측매 층이 완전히 소비될 때, 전압계(160)에 의해 모니터링되는, 전원에서의 전압은 정상 동작 전압에 비해 2 V 내지 3 V 증가를 기록한다. 이것은 적어도 하나의 활성 전기화학적 전지의 양극 고장을 신호로 알리고 활성 전기화학적 전지들의 극성을 반전시키도록 명령하는 시스템 컨트롤러(170)에 전달됨으로써 음극들이 이제 양의 전하에 연결되어 양극으로서 동작하는 반면에, 양극들이 전원의 음의 전하에 연결되어 음극들로서 동작한다. 이러한 전환은 각각의 전기화학적 전지의 양극 및 음극이 동일한 측매를 갖고 각각의 전기화학적 전지의 양극 지지체(예를 들어, 142)가 측매 소비 후에 온전하게(intact) 남아 있고 전기화학적 전지 극성이 반전될 때 음극으로서 동작할 수 있기 때문에 가능하다.
- [0084] DC 전원(220)에 연결되는 도 3에 예시되는 전기화학적 전지는 동일한 방식으로 동작하며, 시스템 컨트롤러(270)는 전압계(260)가 정상 동작 전압에 비해 2 V 내지 3 V 증가를 나타낼 때 전지 극성을 반전시킨다.
- [0085] 이러한 동작 방법은 소비된 전극들을 대체할 필요없이 전기화학적 전지의 동작 시간을 증가시키는 데 실질적인 이점들을 제공한다. 동작 조건들, 처리되는 폐수의 유형 및 사용되는 전극들의 유형에 따라, 이러한 방법은 시스템에서 전기화학적 전지의 수명을 거의 두 배로 만들 수 있다.
- [0086] 예를 들어, 2 mm 내지 4 mm 사이의 양극과 전극 사이의 갭을 갖거나, Nafion 115 멤브레인과 같은 SPE에 의해 분리되는 전기화학적 전지들을 갖는, 0 내지 14 사이의 pH, 50 mA/cm² 내지 400 mA/cm² 사이의 전류 밀도 및 20 °C 내지 80°C의 온도에서 동작하는 시스템의 경우, 여기서, 종래의 동작 방법에 따라 동작하는 전기화학적 전지의 수명은 2 개월 내지 24 개월 사이이며, 본 방법에 따라 동작하는 시스템에서, 각각의 전기화학적 전지는 임의의 전극들이 대체되도록 할 필요없이 4개월 내지 48 개월 사이에서 동작할 것이다.
- [0087] 본 시스템은 또한 시스템의 동작의 초기에 비활성으로 유지되는 일부 전기화학적 전지들(104, 105 및 106)을 포함한다. 시스템을 동작시키는 방법은 활성 전지 팩으로부터의 적어도 하나의 전기화학적 전지의 두 전극들의 측매들이 이제 측매적으로 소비(패시베이션)되는 것을 나타내는, 활성 전지들의 극성이 이미 일단 반전된 후에 전압계가 2 V 내지 3 V 사이의 전압 증가를 기록할 때 비활성 전지들 중 적어도 하나를 활성화시키는 단계를 포함한다.
- [0088] 시스템에서 일부 이전의 비활성 전지들을 활성화시킴으로써, 시스템의 연속 동작 시간은 정상 동작의 시간을 두 배를 넘어서 더 증가될 수 있다.
- [0089] 바람직한 실시예들에서, 처리될 폐수는 일반적으로 전극들을 막을 수 있는, 특정 오염물질들, 예를 들어, 철, 마그네슘 또는 칼슘을 함유하지 않는다. 종래 기술에서, 전극 표면에 부착되는 그러한 오염물질들은 전기화학적 전지의 극성의 주기적 반전에 의해 제거되지만, 종래 기술에서 인식된 바와 같이, 특정 측매들에 대해 주기적 전지 반전은 측매들을 손상시켜 그들을 작동불능으로 만들 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시예들에서, 그러한 오염물질들은 폐수가 처리될 폐수 처리 시스템의 반응기 탱크에 공급되지 전에 여과된다.
- [0090] 바람직한 폐수 처리에서, 각각의 전기화학적 전지의 양극 및 음극 사이의 갭들(11, 12, 13, 1, 15 및 16)은 동일할 수 있거나 상이할 수 있다. 더욱이, 전기화학적 전지들 각각의 양극 지지체 및 음극 지지체는 고체 플레이트일 수 있거나 그것은 예를 들어 출원인의 미국 특허 출원 번호 제62/279,631호에 개시되는 바와 같은, 메쉬일 수 있다. 양극 또는 음극 지지체의 역할을 하는 고체 플레이트 또는 메쉬의 물질은 티타늄, 니켈, 세륨 및 스틸을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0091] 종래 기술로부터의 솔루션들과 비교하여 본 발명의 이점은 전압 상승이 양극 측매가 패시베이션된 것을 나타낼 때 전기화학적 전지의 극성을 전환하고그 다음, 이전 동작 모드로 다시 전환하는 것 없이 전지의 양극으로서 음극을 계속 동작시키는 것에 있다. 이것은 단기간 동안만 전지의 극성을 주기적으로 반전시키는 종래 기술로부터의 치수적으로 안정된 전극들을 갖는 전기화학적 전지들을 동작시키는 방법과 상이하다.
- [0092] 2017년 7월 12일자로 출원된 미국 가출원 일련 번호 제62/531,539호의 개시는 전체적으로 본원에 통합된다.
- [0093] 본 발명의 특정 엘리먼트들, 실시예들 및 응용들이 도시되고 설명되었지만, 물론, 본 발명은 수정들이 특히 상

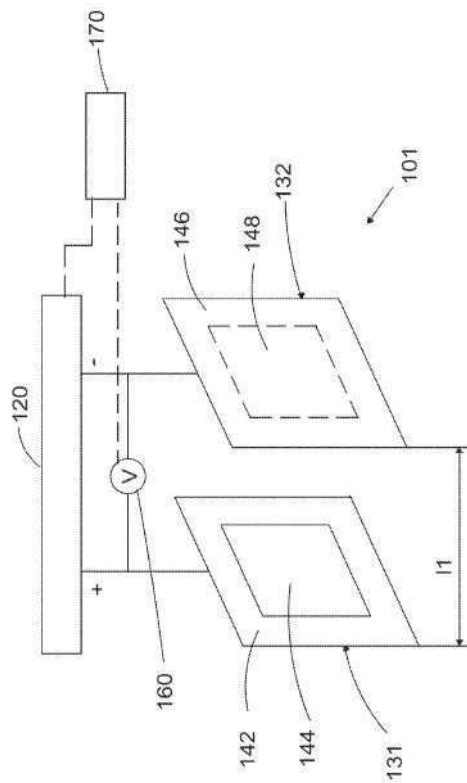
술한 교시들의 관점에서, 본 개시의 사상 및 범위로부터 벗어나는 것 없이 당업자에 의해 이루어질 수 있으므로 이에 제한되지 않는다는 것이 이해될 것이다. 그러한 수정들은 이에 첨부되는 청구항들의 영역(purview) 및 범위 내에서 고려되어야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

