(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월05일
(11) 등록번호 10-1425801
(24) 등록일자 2014년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/32 (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0010451
(22) 출원일자 2014년01월28일
심사청구일자 2014년01월28일
(56) 선행기술조사문헌
JP06254548 A
JP2001347281 A
JP2011110492 A
KR1019980050359 A

(73) 특허권자
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김순오
인천광역시 서구 청라커낼로 252, 101동 1101호(경서동, 청라롯데캐슬)
김성희
경상북도 경주시 소금강로29번길 28, 1507호(용강동, 대신2차)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

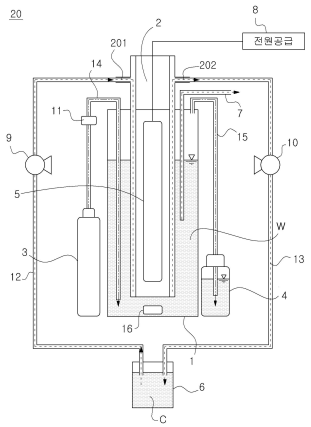
전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 장낙용

(54) 발명의 명칭 **시안 함유 폐수 정화 장치 및 방법**

(57) 요 약

본 발명은 자외선 LED를 포함하는 시안 함유 폐수 정화 장치 및 이를 이용한 시안 함유 폐수 정화 방법에 관한 것이다. 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 내부에 자외선 LED를 포함하는 시안 함유 폐수 정화 장치를 이용하여 시안의 광분해 공정을 수행하는 경우, 종래에 광분해 장치로 자외선 램프를 사용함에 따라 많은 열이 발생하고, 전력소모량이 높을 뿐만 아니라 수명이 짧은 문제점이 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 공정 성능을 개선시킬 수 있으므로 시안을 함유한 폐수가 지속적으로 배출되는 지역에 장기간 적용이 가능한 광분해 기술을 제공함과 동시에 경제성도 확보할 수 있는 효과를 달성할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이상우

서울특별시 서대문구 독립문로8길 54, 105동 203호(천연동, 천연뜨란채)

설정우

경상남도 통영시 광도면 신죽1길 70, 103동 505호(죽림듀크하임빌)

이우춘

경상남도 사천시 서포면 자구로 451(구평리)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2013-0321
부처명	교육과학기술부
연구사업명	일반연구자지원
연구과제명	TiO2와 UV-LED를 이용한 광산배수 내 시안화합물의 광촉매 분해
기 여 율	1/1
주관기관	경상대학교 산학협력단
연구기간	2013.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

LED를 포함하는 시안 함유 폐수 정화 장치로서,

상기 시안 함유 폐수 정화 장치는 광분해 반응 영역, 촉매 공급 영역 및 중간산물 포집 영역으로 나뉘고;

상기 광분해 반응 영역은 석영관 삽입부, 촉매 유입부, 중간산물 배출부, 시료 채취부 및 시안 함유 폐수 저장부를 포함하는 반응조로 구성되며,

상기 반응조는 내부 중앙에 수직으로 위치한 석영관 삽입부에 석영관을 포함하고,

상기 석영관은 외벽 및 내벽으로 구성된 이중구조 형태로서, 상기 석영관은 내부에 자외선 LED 키트를 포함하며,

상기 석영관의 외벽에 냉각수 공급부 및 냉각수 배출구가 구비되고,

상기 석영관의 냉각수 공급부 및 냉각수 배출구는 각각 냉각수조와 제1 펌프가 구비된 제1 연결관 및 제2 펌프가 구비된 제2 연결관과 연결되며;

상기 촉매 공급 영역은 산소 공급부를 포함하고,

상기 산소 공급부는 상기 반응조 내의 시안 함유 폐수 저장부와 제3 펌프가 구비된 제3 연결관으로 연결되고;

상기 중간산물 포집 영역은 중간산물 포집조를 포함하고,

상기 중간산물 포집조는 상기 반응조 내의 시안 함유 폐수 저장부와 제4 연결관으로 연결되는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 자외선 LED 키트는 전원공급장치와 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 LED 키트는 PCB 기판의 양면에 자외선 LED 및 저항체가 구비되는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 장치.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 자외선 LED는 병렬로 연결되는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 장치.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 자외선 LED는 다이오드형 LED 또는 캔형 LED인 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 장치.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 자외선 LED는 파장이 280 nm 또는 365 nm인 캔형 LED, 및 파장이 365 nm 또는 420 nm인 다이오드형 LED 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 장치.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 반응조는 석영 함량이 석영관에 비해 낮은 유리 파이프인 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 장치.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 산소 공급부는 제3 펌프를 이용하여 산소를 반응조로 지속적으로 공급하는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 장치.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 중간산물 포집조는 알칼리 수용액으로 채워져 있는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 장치.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 알칼리 수용액은 KOH, NaOH, $CaOH_2$ 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 장치.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 시안 함유 폐수 정화 장치를 이용한 시안 함유 폐수 정화 방법으로서,

상기 반응조에 시안 함유 폐수를 넣고, 상기 반응조에 광촉매를 첨가한 후, 상기 자외선 LED에 전원을 공급하고, 동시에 냉각수를 지속적으로 순환시키며, 상기 시안 함유 폐수에 산소를 지속적으로 공급하는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 광촉매는 TiO_2, ZnO, CdS, WO_3 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 광촉매는 아나타제, 루타일, 브루카이트, 페로브스카이트 중에서 선택되는 1종 이상의 결정 구조인 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 광촉매는 분말 형태인 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 광촉매는 시안 함유 폐수 총부피에 대하여 0.01-0.1부피% 첨가되는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 시안 함유 폐수의 산화 반응 시, 발생하는 중간산물은 알칼리 수용액에 포집되는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 알칼리 수용액은 KOH, NaOH, $CaOH_2$ 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 중간산물은 HCN, HOCN, OCN^- 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 방법.

청구항 19

제11항에 있어서,

상기 시안 함유 폐수 중 시안은 중탄산이온(HCO_3^-), 아질산이온(NO_2^-), 질산이온(NO_3^-), 질소가스(N_2) 중에서 선택되는 1종 이상의 형태로 제거되는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자외선 LED를 포함하는 시안 함유 폐수 정화 장치 및 이를 이용한 시안 함유 폐수 정화 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 시안(CN)은 시아노제닉 글리코시드(Cyanogenic glycoside)를 포함하는 식물과 미생물 등에 의해 자연적으로 발생하기도 하지만 대부분 도금, 고분자, 페인트 제조공정, 제철, 제련 및 광산 활동 등과 같은 인간의 산업 활동에 의해 유발되며, 사람의 체내에 유입되면 시안은 위산과 반응하여 시안화수소(HCN)를 형성한다. 이렇게 형성된 시안화수소는 헤모글로빈 내 산소를 운반하는 철분과 우선적으로 결합하여 헤모글로빈의 산소 운반 능력을 저해시킴으로써 질식사로 이르게 하는 아주 위험한 맹독성 물질이다.

[0003] 이러한 시안은 폐수 내에서 시안화수소로 존재하거나, 자유 시안이온(CN^-)의 형태로 존재하게 된다. 자유 시안이온은 매우 불안정한 상태로 Na^+, Ca_2^+, K^+ 등과 쉽게 이온결합을 하고, Cu, Cd, Ag 등과는 공유결합성 화합물(약한 결합; weak acid dissociable, WAD)을 형성하거나, Fe, Co 등과는 Na^+, K^+ 등의 다른 양이온과 함께 착화합물(강한 결합; strong acid dissociable, SAD) 형태로 존재한다.

[0004] 종래에는 이러한 시안을 제거하기 위하여 물리-화학적 처리, 화학적 처리 또는 생물학적 처리가 주로 사용되고 있다. 대표적인 물리-화학적 처리 방법에는 Cu, Fe, Ni, Zn 등과 같은 금속 활성탄을 이용한 흡착 제거 방법이 주로 사용 되고 있다. 활성탄을 이용한 물리-화학적 처리 방법은 공정이 쉽고, 공정 기간이 짧은 장점이 있으나, 고농도의 시안을 함유한 폐수에 적용하여 높은 제거 효율을 얻기 힘들뿐만 아니라, 흡착된 시안이 재용출 됨에 따라 오염 확산 가능성이 잠재되어 있다.

[0005] 화학적 처리 방법으로서는 알칼리 염소 처리, 과산화수소 산화 및 오존 산화 방법들이 주로 사용되고 있다. 알칼리 염소 처리의 경우 빠른 시간 내에 시안을 제거 할 수 있는 장점이 있으나, 독성이 강한 CNCl 또는 HCN과 같은 중간산물들이 발생될 수 있는 단점이 있기 때문에 현재 잘 사용되지 않는 방법이다. 과산화수소 및 오존을 사용한 산화는 알칼리 염소 처리에 비해 중간산물이 거의 발생하지 않는 정화 공법이지만 공정에 많은 비용이 소비되는 단점이 있다.

[0006] 또한, 미생물을 이용한 생물학적 처리 방법은 공정비용이 저렴하고 중금속과 착화합물들을 수반하는 시안 폐수를 정화하는데 효과적인 방법으로 인식되어 많이 사용되고 있다. 하지만 공정 기간이 길고 고농도의 폐수를 환경기준치 이하로 정화하기에는 무리가 있는 공정 방법으로 저농도의 오염물들이 장기간 배출되는 일부 오염지에서만 사용되는 문제점이 있다.

[0007] 한편, 광분해 기술을 이용한 시안 폐수 정화 방법은 종래 시안 폐수 정화 방법들의 단점을 극복하기 위해 고안된 방법으로 독성을 지닌 중간산물이 발생되지 않으며, 폐수 내 시안의 농도와 무관하게 적용이 가능할 뿐만 아니라 시안이 공유결합성 화합물, 착화합물과 같은 다양한 결합 형태로 존재하는 폐수에도 적용이 가능하다. 이러한 광분해 기술은 비교적 공정비용이 저렴하고, 공간에 크게 구애를 받지 않는 유용한 기술이다.

[0008] 지금까지 적용된 광분해 기술에 자외선 파장의 램프가 주로 사용되는데, 자외선램프는 가격이 저렴하고, 광분해에 크게 영향을 주는 자외선 방사량이 매우 높게 방출되기 때문에 광분해 기술에 많이 선택되어 사용하고 있다. 그러나 램프는 전력소비량이 크고, 수명이 짧아 장기간 공정에는 부적합할 뿐만 아니라, 많은 발열량으로 인해 수생태계에 악영향을 줄 수 있는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2001-0081735호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-0447093호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 종래 주로 사용된 자외선 램프의 문제점을 해소하기 위해, 발열량 및 전력소모가 적고, 수명이 길어 장기간 적용이 가능한 자외선 LED를 포함하는 시안 함유 폐수 정화 장치를 제공하는 것

이고, 상기 장치의 자외선 LED를 통해 시안 함유 폐수 정화 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 내부에 자외선 LED를 포함하는 시안 함유 폐수 정화 장치(20)로서,

[0012] 상기 시안 함유 폐수 정화 장치는 광분해 반응 영역, 촉매 공급 영역 및 중간산물 포집 영역으로 나뉘고;

[0013] 상기 광분해 반응 영역은 시안 함유 폐수를 광분해 시키는 영역으로서, 석영관 삽입부(102), 촉매 유입부(103), 중간산물 배출부(104), 시료 채취부(105) 및 시안 함유 폐수 저장부(W)를 포함하는 반응조(1)로 구성되며,

[0014] 상기 반응조(1)는 내부 중앙에 수직으로 위치한 석영관 삽입부에 상기 석영관(2)을 포함하고,

[0015] 상기 석영관은 외벽 및 내벽으로 구성된 이중구조 형태로서, 상기 석영관(2)은 내부에 자외선 LED 키트를 포함하며,

[0016] 상기 석영관(2)의 외벽에 냉각수 공급부(201) 및 냉각수 배출구(202)가 구비되고,

[0017] 상기 석영관(2)의 냉각수 공급부(201) 및 냉각수 배출구(202)는 각각 냉각수조(6)와 제1 펌프(9)가 구비된 제1 연결관(12) 및 제2 펌프(10)가 구비된 제2 연결관(13)과 연결되며;

[0018] 상기 촉매 공급 영역은 산소 공급부(3)를 포함하고,

[0019] 상기 산소 공급부(3)는 상기 반응조(1) 내의 시안 함유 폐수 저장부(W)와 제3 펌프(11)가 구비된 제3 연결관(14)으로 연결되고;

[0020] 상기 중간산물 포집 영역은 중간산물 포집조(4)를 포함하고,

[0021] 상기 중간산물 포집조(4)는 상기 반응조(1) 내의 시안 함유 폐수 저장부(W)와 제4 연결관(15)으로 연결되는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 장치를 제공한다.

[0022] 본 발명의 대표적인 다른 측면에 따르면, 시안 함유 폐수 정화 장치를 이용한 시안 함유 폐수 정화 방법으로서,

[0023] 상기 반응조에 시안 함유 폐수를 넣고, 상기 반응조에 광촉매를 첨가한 후, 상기 자외선 LED에 전원을 공급하고, 동시에 냉각수를 지속적으로 순환시키며, 상기 시안 함유 폐수에 산소를 지속적으로 공급하는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 내부에 자외선 LED를 포함하는 시안 함유 폐수 정화 장치를 이용하여 시안의 광분해 공정을 수행하는 경우, 종래에 광분해 장치로 자외선램프를 사용함에 따라 많은 열이 발생하고, 전력소모량이 높을 뿐만 아니라 수명이 짧은 문제점을 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 공정 성능을 개선시킬 수 있으므로 시안을 함유한 폐수가 지속적으로 배출되는 지역에 장기간 적용이 가능한 광분해 기술을 제공함과 동시에 경제성도 확보할 수 있는 효과를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 자외선 LED를 포함하는 시안 폐수 정화 장치를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 자외선 LED를 포함하는 시안 폐수 정화 장치 중 반응조에 관한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 자외선 LED를 포함하는 시안 폐수 정화 장치 중 석영관에 관한 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 구현예에 따른 자외선 LED를 포함하는 시안 폐수 정화 장치 중 자외선 LED 키트에 관한 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 다이오드형 LED를 나타내는 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 구현예에 따른 캔형 LED에 관한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 첨부된 도면을 참조하여 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0027] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 자외선 LED를 포함하는 시안 함유 폐수 정화 장치를 도시한 것이다.

[0028] 본 발명의 일 측면에 따르면, 내부에 자외선 LED를 포함하는 시안 함유 폐수 정화 장치(20)가 개시된다.

[0029] 상기 시안 함유 폐수 정화 장치는 광분해 반응 영역, 촉매 공급 영역 및 중간산물 포집 영역으로 나뉜다.

[0030] 상기 광분해 반응 영역은 시안 함유 폐수를 광분해 시키는 영역으로서, 도 2에 나타낸 바와 같이, 석영관 삽입부(102), 촉매 유입부(103), 중간산물 배출부(104), 시료 채취부(105) 및 시안 함유 폐수 저장부(W)를 포함하는 반응조(1)를 포함한다.

[0031] 상기 반응조(1)는 내부 중앙에 수직으로 위치한 석영관 삽입부에 상기 석영관(2)을 포함하고, 상기 석영관(2)은 내부에 자외선 LED 키트(5)를 포함하며, 상기 석영관(2)은 냉각수 공급부(201) 및 냉각수 배출구(202)가 구비되고, 상기 석영관(2)의 냉각수 공급부(201) 및 냉각수 배출구(202)는 각각 냉각수조(6)와 제1 펌프(9)가 구비된 제1 연결관(12) 및 제2 펌프(10)가 구비된 제2 연결관(13)과 연결된다.

[0032] 이때, 상기 석영관(2)을 수직으로 설치함에 따라, 반응조(1) 내의 폐수(W)와 LED 키트(5)에서 방출되는 자외선과의 접촉 면적을 넓힐 수 있다.

[0033] 상기 반응조(1)는 내부 중앙부 하단에 폐수(W)에 산소를 고르게 포화시키고, 빛을 균일하게 공급하기 위해 막대 자석(16)이 구비될 수 있다.

[0034] 한편, 본 발명에 따른 상기 반응조(1)는 LED에서 방출되는 자외선과 폐수를 반응시키기 위해 그 재료의 선택이 중요한데, 유리 재질을 선택하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상기 유리 재질 내 석영 함량이 석영관(2)에 비해 낮은 유리 파이프를 선택할 수 있고, 상기 유리 파이프 외부에 불투명한 막을 씌워 자외선이 외부로 방출되거나, 외부에서 직접 유입되는 자외선을 차단시켜 사용할 수 있다.

[0035] 한편, 유리 재질 내 석영 함량이 석영관에 비해 낮은 유리 파이프를 사용하지 않는 플라스틱 또는 아크릴 재질을 사용하는 경우, 두 가지 기술적인 문제점이 발생할 수 있는데, 첫째는 자외선 투과율이 낮아 약 80-90%의 자외선이 차단되어 방출될 수 있고, 둘째는 강한 자외선에 의해 반응조 표면이 부식되는 문제점이 있을 수 있으며, 또한 석영 함량이 높은 유리를 사용하는 경우에는 비용이 증가하는 문제점이 있을 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 석영관(2)은 도 3에 나타낸 바와 같이, 석영관 외벽(200) 및 석영관 내벽(203)으로 구성된 이중구조로 되어 있고, 상기 석영관 외벽(200)과 석영관 내벽(203) 사이에 상기 냉각수(C)가 채워져, 앞서 언급한 바와 같이 LED 키트(5)에서 발생되는 열을 차단할 수 있고, 광원인 상기 LED 키트(5)는 석영관(2)의 상부를 통해 삽입하거나 탈거할 수 있도록 구성된다.

[0037] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 자외선 LED 키트(5)는 전원공급장치와 연결되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0038] 상기 LED 키트(5)는 도 4에 나타낸 바와 같이, PCB 기판(302)의 양면에 자외선 LED(300) 및 저항체(301)가 구비되고, 상기 자외선 LED는 병렬로 연결되며, 상기 자외선 LED는 다이오드형 LED 또는 캔형 LED인 것을 특징으로 한다.

[0039] 종래 LED의 형태로는 SMD(Surface Mount LED)형, 램프형, 다이오드형, 캔형 등이 있으나, 상기 SMD LED를 사용하는데 있어서 전문가가 아닌 일반 사람이 사용하기에는 다소 조작이 어려운 단점이 있으며, 상기 램프형 LED의 경우 부피가 크기 때문에 공간적으로 협소한 장소에서 사용하기 어려운 단점이 있어, 본 발명에서는 다이오드형 LED 및 캔형 LED를 선택하여 사용하였다.

[0040] 바람직하게 상기 자외선 LED는 파장이 280 nm 또는 365 nm인 캔형 LED, 및 파장이 365 nm 또는 420 nm인 다이오드형 LED 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 한다.

[0041] 상기 LED 키트(5)는 본 발명에 따른 시안 함유 폐수 정화 장치에서 가장 중요한 부분으로서, PCB 아트웍으로 설계한 기판(302)을 사용하였는데, PCB 기판(302)으로 제작함으로써 수명이 다한 LED(300)를 교체하는데 편리하고, 재료비와 같은 추가적인 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.

[0042] 이렇게 제작된 PCB 기판(302)에 자외선 LED(300)를 2개에 한 묶음으로 하여 양 면에 총 6개의 자외선 LED(300)를 부착하여 사용할 수 있으며, 불안정한 전류로 인해 LED(300)가 타는 증상을 막기 위하여, 2개의 LED(300)에 대하여 한 개의 저항체(301)를 부착하는 것이 바람직하다.

[0043] 한편, 모든 LED(300)에서 방출되는 빛의 세기를 동일한 조건으로 맞추기 위해 병렬로 연결하였다.

[0044] 상기 냉각수조(6)는 상기 LED 키트(5)에서 발생되는 열을 차단하기 위해 석영관(2) 내로 냉각수(C)를 공급하는 수조로서, 상기 냉각수(C)는 제1 펌프(9)를 통해 공급되고, 상기 냉각수(C)는 상기 제2 펌프(10)를 통해 배출되는 것을 특징으로 한다.

[0045] 만약, 상기와 같이 석영관(2) 내에서 냉각수(C)가 순환되지 않는다면, 상기 LED 키트(5)에서 방출되는 열에 의해 광분해 효율이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0046] 상기 촉매 공급 영역은 시안 함유 폐수 내 시안의 산화 작용을 촉진하기 위해 산소를 공급하는 영역으로서, 산소 공급부(3)를 포함하며, 상기 산소 공급부(3)는 상기 반응조(1) 내의 시안 함유 폐수 저장부(W)와 제3 펌프(11)가 구비된 제3 연결관(14)으로 연결된다.

[0047] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 산소 공급부(3)는 제3 펌프(11)를 이용하여 산소를 반응조(1) 내의 시안 함유 폐수 저장부(W)로 지속적으로 공급하는 것을 특징으로 한다.

[0048] 상기와 같이 산소가 반응조(1) 내의 시안 함유 폐수 저장부(W)로 공급됨에 따라 폐수 내의 시안의 산화 작용을 촉진하므로 광분해 반응이 더욱 빠르게 진행될 수 있다.

[0049] 상기 중간산물 포집 영역은 시안 함유 폐수의 광분해 반응 시, 생성된 중간 생성물을 포집하는 영역으로서, 중간산물 포집조(4)를 포함하고, 상기 중간산물 포집조(4)는 상기 반응조(1) 내의 시안 함유 폐수 저장부(W)와 제4 연결관(15)으로 연결된다.

[0050] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 중간산물 포집조(4)는 알칼리 수용액으로 채워져 있는 것을 특징으로 한다.

[0051] 상기 알칼리 수용액은 KOH, NaOH, $CaOH_2$ 중에서 선택되는 1종 이상이고, 바람직하게는 1M KOH를 사용할 수 있다.

[0052] 이와 같은 내부에 자외선 LED를 포함하는 시안 함유 폐수 정화 장치를 이용하여 시안의 광분해 공정을 수행하는 경우, 종래에 광분해 장치로 자외선 램프를 사용함에 따라 많은 열이 발생하고, 전력소모량이 높을 뿐만 아니라 수명이 짧은 문제점이 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 공정 성능을 개선시킬 수 있으므로 시안을 함유한 폐수가 지속적으로 배출되는 지역에 장기간 적용이 가능한 광분해 기술을 제공함과 동시에 경제성도 확보할 수 있는 효과를 달성할 수 있다.

[0053] 본 발명의 다륵 측면에 따르면, 상기 시안 함유 폐수 정화 장치를 이용한 시안 함유 폐수 정화 방법으로서,

[0054] 상기 반응조에 시안 함유 폐수를 넣고, 상기 자외선 LED에 전원을 공급하고, 동시에 냉각수를 지속적으로 순환시키며, 상기 시안 함유 폐수에 산소를 지속적으로 공급하는 것을 특징으로 하는 시안 함유 폐수 정화 방법이 개시된다.

[0055] 상기 시안 함유 폐수에는 광촉매를 더 첨가하여 시안 함유 폐수를 정화시킬 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 TiO_2, ZnO, CdS, WO_3 중에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 광촉매

는 아나타제, 루타일, 브루카이트, 페로브스카이트 중에서 선택되는 1종 이상의 결정 구조인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 아나타제 및 루타일 혼합 결정 구조의 분말 형태이며, 상기 광촉매는 시안 함유 폐수에 대하여 0.01-0.1 부피%로 첨가되는 것을 특징으로 한다.

[0057] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 광분해 촉매를 사용함에 따라, 광분해 반응을 촉진하여 광분해 시간을 줄일 수 있는 장점이 있다.

[0058] 특히, 상기 광촉매는 분말 형태로 첨가됨에 따라 종래 섬유형태의 광촉매를 사용하는 것보다 광원에서 방출되는 자외선과의 접촉 면적이 증가하기 때문에 광분해 반응에 크게 영향을 줄 수 있는 수산기 라디칼과 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 생성을 촉진 시킬 수 있어 광분해 시간을 단축시킬 수 있는 효과를 발현시킬 수 있다.

[0059] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 시안 함유 폐수의 산화 반응 시, 발생되는 중간산물은 알칼리 수용액에 포집되고, 상기 알칼리 수용액은 KOH, NaOH, $CaOH_2$ 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0060] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 중간산물은 HCN, HOCN, OCN^- 중에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 시안 함유 폐수 중 시안은 중탄산이온(HCO_3^-), 아질산이온(NO_2^-), 질산이온(NO_3^-), 질소가스(N_2) 중에서 선택되는 1종 이상의 형태로 제거되는 것을 특징으로 한다.

[0061] 일반적으로 광분해 기술은 광원에서 배출되는 특정 파장의 빛을 흡수하여 산화 및 환원 반응이 일어나는데 이때 산화력이 높은 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(superoxide anion radical) 또는 수산기 라디칼(hydroxyl radical)이 발생된다. 이렇게 발생된 슈퍼옥사이드 음이온과 수산기 라디칼을 통한 산화 또는 환원반응으로 시안의 독성을 없애거나 약한 결합 형태로 전환시키는 기술로서, 하기 반응식 2 내지 4에 나타낸 바와 같이 진행될 수 있으며, 본 발명에 따른 시안 함유 폐수 내의 시안의 광분해 과정은 아래와 같이 설명될 수 있다.

[0062] [반응식 1]

(수산기 라디칼 생성) $H_2O \xrightarrow{h\nu} \cdot OH + H^+$

[0063] (슈퍼옥사이드 라디칼 생성) $2H_2O \xrightarrow{h\nu} \cdot O_2^- + 4H^+$

[0064] [반응식 2]

$\cdot O_2^- + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$

[0065] H_2O_2 또는 $2OH^- + 2h^+ \rightarrow \cdot 2OH$

[0066] [반응식 3]

$CN^- + \cdot OH \rightarrow HOCN$

또는

[0067] $CN^- + \cdot 2OH \rightarrow OCN^- + H_2O$

[0068] [반응식 4]

$$HOCN + \bullet 2OH \rightarrow HCO_3^- + \frac{1}{2}N_{(g)} + 2H^+$$

$$HOCN + \bullet 3OH \rightarrow HCO_3^- + \frac{1}{2}N_{(g)} + H_2O + H^+$$

$$HOCN + \bullet 5OH \rightarrow HCO_3^- + NO_3^- + 5H^+$$

$$HOCN + \bullet 6OH \rightarrow HCO_3^- + NO_2^- + 2H_2O + 2H^+$$

[0069]

또는

$$OCN^- + \bullet 2OH \rightarrow HCO_3^- + \frac{1}{2}N_{2(g)} + H^+$$

$$OCN^- + \bullet 4OH \rightarrow HCO_3^- + NO_2^- + 3H^+$$

[0070] $$OCN^- + \bullet 5OH \rightarrow HCO_3^- + NO_3^- + 4H^+$$

[0071] 먼저, 상기 반응식 1을 살펴보면, 물(H_2O)이 빛에서 방출되는 에너지에 의해 수산기 라디칼(OH)과 슈퍼옥사이드 라디칼(O_2^-) 생성하고, 상기에서 생성된 슈퍼옥사이드 라디칼(O_2^-)은 상기 반응식 2에 나타낸 바와 같이 물과 연쇄적으로 반응하여 과산화수소(H_2O_2)와 수산화이온(OH^-)을 형성한다.

[0072] 이렇게 생성된 과산화수소(H_2O_2)와 수산화이온(OH^-)은 다시 자외선에 의해 발생된 정공(h^+)과 반응하여 수산기 라디칼(OH)을 발생시키는 것을 알 수 있다.

[0073] 이와 같이, 본 발명의 폐수 내에 존재하는 자유 시안(CN^-)은 반응식 1 및 반응식 2에서 생성된 수산기 라디칼(OH)과 반응하여 반응식 3에 나타낸 바와 같이 시안산이온(OCN^-)이나 시안산(HOCN)과 같은 중간생성물로 산화된다.

[0074] 또한, 상기 반응식 3에서 생성된 시안산이온(OCN^-)과 시안산(HOCN)과 같은 중간생성물들은 하기 반응식 4와 같이 수산기 라디칼(OH)과 반응하여 중탄산이온(HCO_3^-), 아질산이온(NO_2^-), 질산이온(NO_3^-)과 질소가스(N_2)로 산화되어 무해한 생성물로 최종적으로 전환되는 과정을 수행하게 된다.

[0075] 상기와 같은 광분해 과정은, 본 발명의 시안 함유 폐수 정화 장치를 이용함에 따라, 방사량에 따른 시안 제거량 및 전력 소모량당 시안 제거량이 매우 우수한 것으로 확인되므로 시안을 함유한 폐수가 지속적으로 배출되는 지역에 장기간 적용이 가능한 광분해 기술을 제공함과 동시에 경제성도 확보할 수 있는 장점이 있다.

[0076] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백하다.

[0077] **실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3**

[0078] 본 발명에 따른 도 1에 도시되어 있는 시안 포함 폐수 정화 장치를 이용하고, 상기 시안 포함 폐수 정화 장치의 LED 키트의 LED를 각각 자외선 LED는 280 nm(캔형 LED)(실시예 1), 365 nm(캔형 LED)(실시예 2), 365 nm(다이오드형 LED)(실시예 4)와 420 nm(다이오드형 LED)(실시예 4)를 사용하고, 비교군으로는 종래 사용되고 있는 UVC 램프(단파장, 180-280 nm)(비교예 1), UVB 램프(중파장, 280-320 nm)(비교예 2) 및 UVA 램프(장파장, 320-420 nm)(비교예 3)를 사용하였다.

[0079] **실험예 1**

[0080] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 각 광원들의 시안에 대한 공정효율을 비교하기 위해 시험 대상인 시안으로 오염된 폐수는 KCN을 이용하여 초기 시안농도를 30 mg/L인 500 mL 용량을 제조하여 반응조에 주입하였다.

[0081] 총 공정 시간은 9시간이고, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 300, 450분 동안 총 11회 샘플을 채취하여 총 시안 농도를 분석하였다.

[0082] (1) 이렇게 분석된 시안의 농도는 초기의 시안농도와 비교하여 각 광원의 제거효율을 알아보았으며, 사전에 측정된 각 광원의 방사량과 전력소모량을 통해 하기 수학식 1을 이용하여 방사량에 따른 시안 제거량과 하기 수학식 2를 이용하여 전력 소모량당 시안 제거율을 계산하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

수학식 1

[0083]
$$\text{광원의 방사량과 시간에 따른 제거량}(mg/(mW/cm^2)h) = \frac{C_0 - C_\Delta}{xt}$$

[0084] 상기 수학식 1에서,

[0085] 상기 C_0는 시안의 초기 농도이고,

[0086] 상기 C_Δ는 공정을 마친 후 최종 시안 농도이며,

[0087] 상기 x는 측정된 광원의 반사량이고,

[0088] 상기 t는 총 공정 시간이다.

수학식 2

[0089]
$$\text{전력소모량당 제거량}(mg/Wh) = \frac{C_0 - C_\Delta}{Wt}$$

[0090] 상기 수학식 2에서,

[0091] 상기 C_0는 시안의 초기 농도이고,

[0092] 상기 C_Δ는 공정을 마친 후 최종 시안 농도이며,

[0093] 상기 W는 측정된 전력량이고,

[0094] 상기 t는 총 공정 시간이다.

표 1

[0095] 자외선 LED와 자외선램프의 공정 효율 비교

	광원형태	파장 (nm)	방사량 (mW/cm^2)	전력 소모량 (W)	방사량에 따른 시안 제거량 (mg/(mW/cm^2)h)	전력 소모량당 시안 제거량 (mg/Wh)
실시예 1	캔형 LED	280	0.62	0.76	2.3411	1.90
실시예 2	캔형 LED	365	8.91	3.3	0.0863	0.23
실시예 3	다이오드형 LED	365	18.23	1.75	0.0483	0.50
실시예 4	다이오드형 LED	420	159.45	2.12	0.0095	0.72
비교예 1	UVC 램프 (8 W)	180-280	2,975	9.38	0.00096	0.30
비교예 2	UVB 램프 (11 W)	280-320	5,197	11.48	0.00042	0.19
비교예 3	UVA 램프 (4 W)	320-420	3,561	9.06	0.00038	0.15

[0096] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 광원의 방사량에 따른 제거량을 비교하면, 본 발명에 따른 실시예 1의 280 nm LED가 가장 높은 제거량을 보였고, 365 nm LED 캔형(실시예 2)이 다음으로 높은 제거량으로 나타났으며, 365 nm 다이오드형 LED(실시예 3), 420 nm LED(실시예 4)가 비교예 1-3의 UVC 램프, UVB 램프, UVB 램프 보다 방사량에 따른 제거량이 약 10배 이상 우수한 것으로 확인되었다. 특히 실시예 1의 LED는 비교예 중에서 가장 우수한 램프(비교예 1)보다 약 2500배 우수한 효율을 나타내는 것으로 확인된다.

[0097] 또한, 전력 소모량당 제거량 역시 본 발명의 실시예 1의 280 nm LED가 가장 높은 제거량을 보였으며, 420 nm LED(실시예 4), 365 nm 다이오드형 LED(실시예 3), 365 nm 캔형 LED(실시예 2)의 경우, 유사한 파장의 UVB 램프(비교예 2) 및 UVA 램프(비교예 3) 보다 전력 소모량당 제거량이 우수한 것으로 확인되었다.

[0098] 한편, 모든 365 nm 캔형 LED를 제외한 모든 LED가 비교예로 실시한 램프들에 비해 전력 소모량당 시안 제거량이 높은 것으로 확인되었고, 365 nm 캔형 LED는 다른 LED에 비해 전력 소모량이 크고, 방사량이 낮으며, 파장 또한 긴 파장에 속하기 때문에 이와 같은 결과가 나온 것으로 판단된다. 하지만, 유사한 파장에서 램프와 LED의 전력 소모량당 시안 제거량을 비교해보면, 모든 경우에 LED가 우수한 것으로 확인되었다.

[0099] 상기 결과는 종래 자외선램프를 사용하는 것보다 자외선 LED가 시안의 광분해 반응의 광원으로 활용가능하다는 것을 나타내는 결과이다.

[0100] (2) 종래 사용된 자외선 램프 기존에 이용되어온 자외선램프와 본 과제에서 제안하는 자외선 LED 광원 간의 보다 더 객관적인 공정 비교하였다.

[0101] 상기 표 1의 시험기간인 9시간 동안 제거된 시안의 양에 소요된 시간을 나누어 시간당 시안 제거량을 산출하였으며, 이러한 값을 통해 초기농도 28.21 mg/L인 시안을 완전히 제거하는데 각 광원별로 필요한 시간을 구하였다. 또한 전체 공정시간 동안 방출되는 총 방사량과 전력 소모량을 계산하여 표 2에 나타내었다.

표 2

[0102] 시간당 시안 제거량을 기준으로 한 각 광원별 공정 비교

	광원형태	파장 (nm)	시간 당 시안 제거량 [(mg/L)/h]	시안을 완전히 제거하는데 필요한 시간 (h)	전체 방사량 ((mW/cm^2)h)	전체 전력 소모량 (Wh)
실시예 1	캔형 LED	280	1.44	19.45	12	15
실시예 2	캔형 LED	365	0.77	36.53	5,825	77
실시예 3	다이오드형 LED	365	0.88	31.89	284	105
실시예 4	다이오드형 LED	420	1.08	25.94	473	45
비교예 1	UVC 램프 (8 W)	180-280	2.86	9.86	29,230	92
비교예 2	UVB 램프 (11 W)	280-320	2.17	12.97	67,401	149
비교예 3	UVA 램프 (4 W)	320-420	1.34	20.92	74,489	190

[0103] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 시간당 시안 제거량을 통해 시안을 완전히 제거하는데 소요되는 시간을 구한 후 총 소요 자외선 방사량과 전력소모량을 계산한 결과, UVA 램프(비교예 3)가 74,439 (mW/cm^2)h로 가장 높은 것으로 나타났으며, 280 nm 캔형 LED(실시예 1)가 가장 낮은 방사량을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0104] 또한, 총 전력소모량을 통해 공정효율을 비교한 결과, 실시예 1 내지 4의 LED가 비교예 1 내지 3의 램프에 비해 소모되는 전력량이 매우 낮은 것으로 나타났고, 특히 실시예 1의 280 nm 캔형 LED가 가장 낮은 전력소모량을 보여 LED를 이용한 광분해 공정에 280 nm 캔형 LED가 가장 경제적인 광원인 것으로 확인되었다.

[0105] **실시예 5 내지 16 및 비교예 4 내지 7**

[0106] 반응조에 광촉매로서, 아나타제(Anatase) 결정형, 루타일(Rutile) 결정형 및 상기 아나타제 결정형 및 루타일 결정형의 혼합형태인 P25를 사용하여 오염 폐수 총부피에 대하여 무첨가 또는 TiO_2를 0.05 부피%로 첨가하고, 5 시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

표 3

[0107] TiO_2 종류에 따른 자외선 LED와 자외선램프의 공정 효율 비교

	광원형태	파장 (nm)	TiO_2 종류	방사량에 따른 시안 제거량 (mg/(mW/cm^2)h)	전력소모량 당 시안 제거량 (mg/Wh)
실시예 5	캔형 LED	280	Anatase	2.0645	1.68
실시예 6	캔형 LED	280	Rutile	1.6129	1.32
실시예 7	캔형 LED	280	P25	2.1290	1.74
실시예 8	캔형 LED	365	Anatase	0.1841	0.50
실시예 9	캔형 LED	365	Rutile	0.0853	0.23
실시예 10	캔형 LED	365	P25	0.1886	0.51
실시예 11	다이오드형 LED	365	Anatase	0.1251	1.30
실시예 12	다이오드형 LED	365	Rutile	0.0878	0.91
실시예 13	다이오드형 LED	365	P25	0.1053	1.10
실시예 14	다이오드형 LED	420	Anatase	0.0075	0.57
실시예 15	다이오드형 LED	420	Rutile	0.0083	0.62
실시예 16	다이오드형 LED	420	P25	0.0073	0.55
비교예 4	캔형 LED	280	-	1.5839	1.29
비교예 5	캔형 LED	365	-	0.0525	0.14
비교예 6	다이오드형 LED	365	-	0.0274	0.29
비교예 7	다이오드형 LED	420	-	0.0052	0.39

[0108] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, TiO_2의 형태에 따라 제거량을 비교한 결과, 데구사(Degussa)의 P25가 가장 제거량이 높은 것으로 나타났다. 한편, 아나타제 결정형 및 아나타제 및 루테일 혼합결정형의 P25의 제거량이 유사한 것으로 확인되었고, 루타일의 경우 TiO_2를 첨가하지 않은 시험의 결과와 유사한 제거량을 보이는 것으로 확인되므로 아나타제 및 P25가 광촉매로 가장 우수한 것으로 확인되었다.

표 4

[0109] TiO_2 종류에 따른 시간당 시안 제거량 비교

	광원형태	파장 (nm)	TiO_2 종류	시간 당 시안 제거량 [(mg/L)/h]	시안을 완전히 제거하는데 필요한 시간(h)	전체 방사량 ((mW/cm^2)h)	전체 전력 소모량 (Wh)
실시예 5	캔형	280	Anatase	1.28	23.13	14	18
실시예 6	캔형	280	Rutile	1	28.80	18	22
실시예 7	캔형	280	P25	1.32	22.27	14	17
실시예 8	캔형	365	Anatase	1.64	18.05	161	60
실시예 9	캔형	365	Rutile	0.76	37.89	338	125
실시예 10	캔형	365	P25	1.68	17.50	156	58
실시예 11	다이오드형	365	Anatase	2.28	12.98	237	23
실시예 12	다이오드형	365	Rutile	1.6	18.00	328	32
실시예 13	다이오드형	365	P25	1.92	15.1	279	27
실시예 14	다이오드형	365	Anatase	1.20	24.67	3,933	52
실시예 15	다이오드형	365	Rutile	1.32	21.82	3,479	46
실시예 16	다이오드형	365	P25	1.16	25.34	4,041	54
비교예 4	캔형	280	-	0.98	28.73	18	22
비교예 5	캔형	365	-	0.47	59.27	528	196
비교예 6	다이오드형	365	-	0.50	56.42	1,029	99
비교예 7	다이오드형	420	-	0.83	34.15	5,446	72

[0110] 상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 시간당 시안 제거량을 통해 시안을 완전히 제거하는데 소요되는 시간을 구한 후 총 소요 자외선 방사량과 전력소모량을 계산한 결과, 시안으로 오염된 폐수 내 TiO_2 존재 여부에 따라 공정 시간이 두드러지게 감소하는 것으로 나타났다.

[0111] 특히 TiO_2의 종류에 따라 상이한 결과가 나타나는데, P25를 사용함으로써 공정 시간이 대폭 감소하는 것이 확인되었으며, 아나타제, 루타일 순으로 시간이 감소하는 것으로 나타났다.

[0112] 따라서 상술한 실험 결과를 통해, 본 발명에 따른 내부에 자외선 LED를 포함하는 시안 함유 폐수 정화 장치를 이용하여 시안의 광분해 공정을 수행하는 경우, 종래에 광분해 장치로 자외선램프를 사용함에 따라 많은 열이 발생하고, 전력소모량이 높을 뿐만 아니라 수명이 짧은 문제점이 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 특히 광촉매를 사용함에 따라 공정 시간을 감축할 수 있으며 그에 따라 방출되는 방사량과 전력 소모량을 감소시킬 수 있는 효과가 있고, 공정 성능을 개선시킬 수 있으므로 시안을 함유한 폐수가 지속적으로 배출되는 지역에 장기간 적용이 가능한 광분해 기술을 제공함과 동시에 경제성도 확보할 수 있는 장점이 있다.

부호의 설명

[0113] 20: 시안 함유 폐수 정화 장치

1: 반응조

2: 석영관

3: 산소공급부

4: 중간산물 포집조

5: 자외선 LED 키트

6: 냉각수조

7: 시료 채취구

8: 전원공급장치

9: 제1 펌프

10: 제2 펌프

11: 제3 펌프

12: 제1 연결관

13: 제2 연결관

14: 제3 연결관

15: 제4 연결관

16: 막대자석

W: 시안 함유 폐수 저장부

C: 냉각수

100: 유리관

101: 덮개

102: 석영관 삽입부

103: 촉매 유입부

104: 중간산물 배출부

105: 시료 채취부

200: 석영관 외벽

201: 냉각수 공급부

202: 냉각수 배출부

203: 석영관 내벽

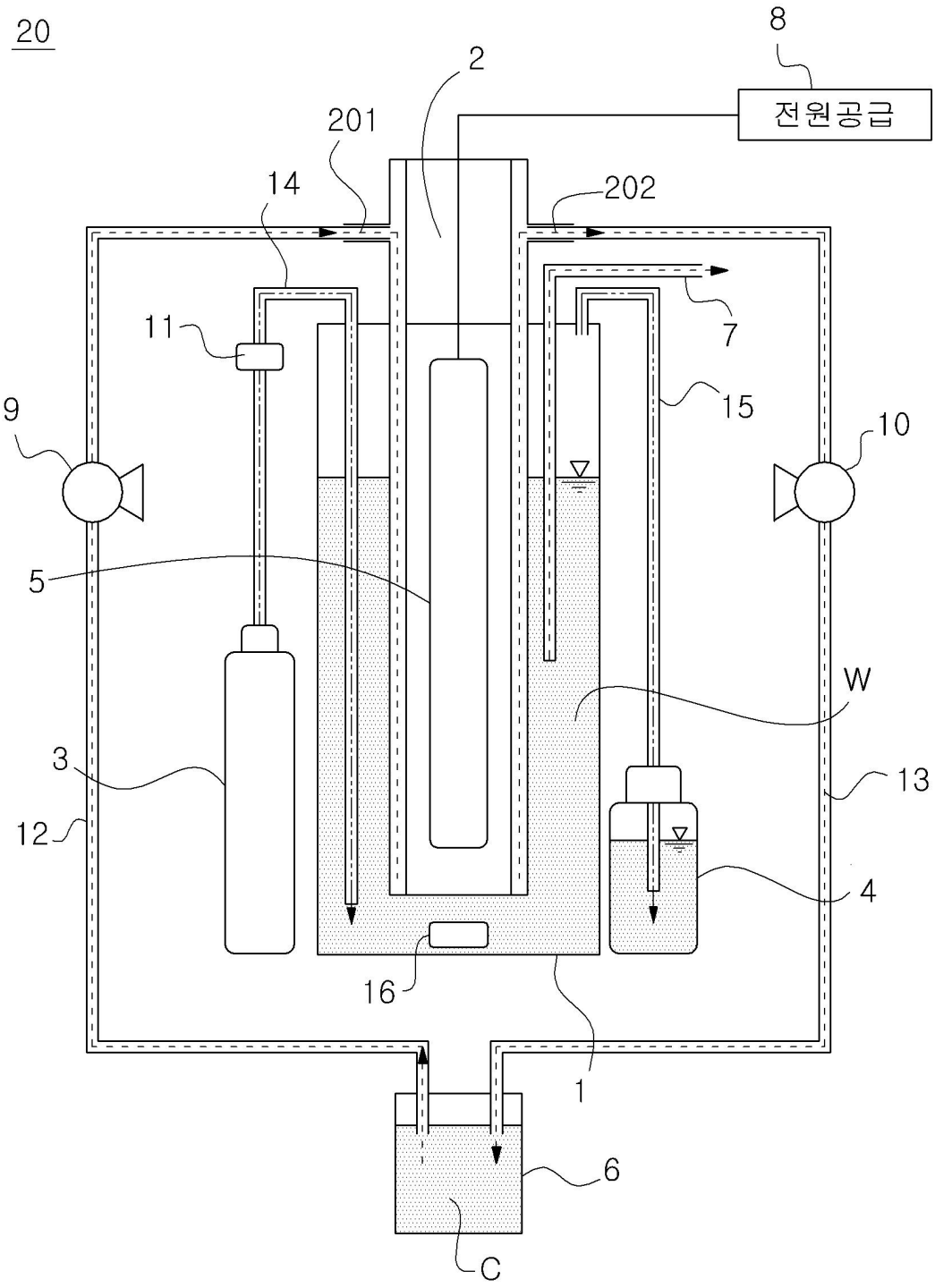
300: 자외선 LED

301: 저항체

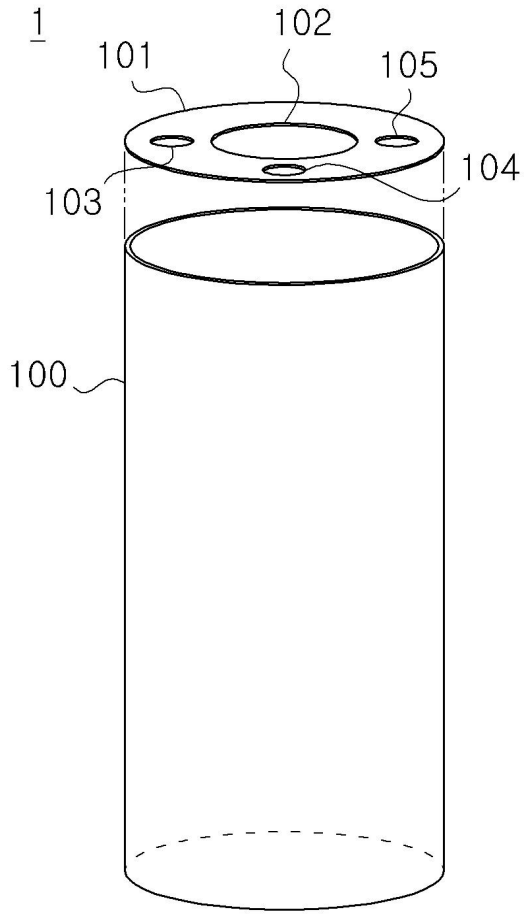
302: PCB 기판

도면

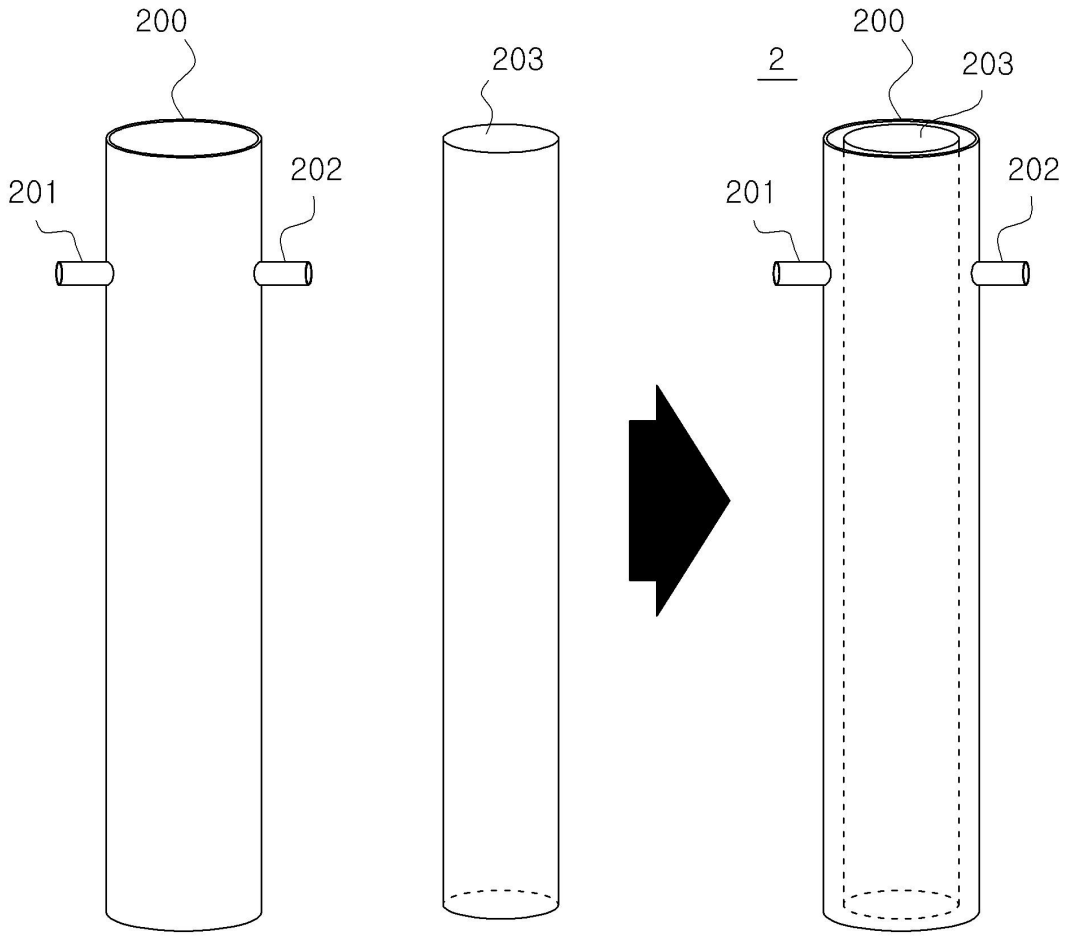
도면1



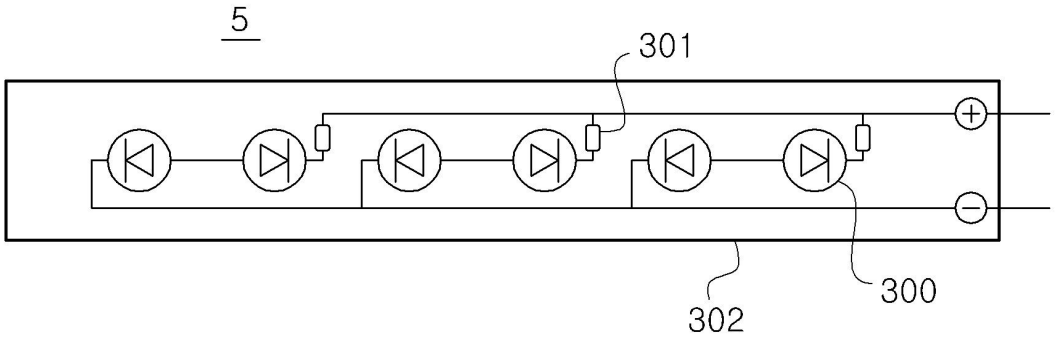
도면2



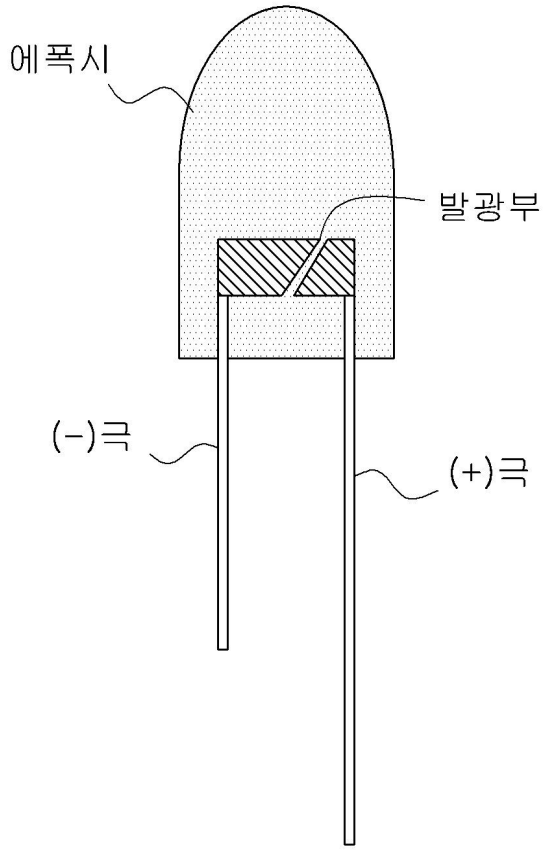
도면3



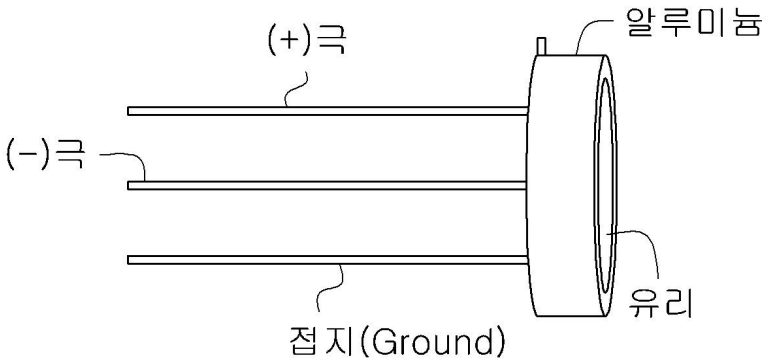
도면4



도면5



도면6a



도면6b

