(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0059319
(43) 공개일자 2023년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25C 1/16 (2006.01) *C07C 51/16* (2006.01)
C07C 59/06 (2006.01) *C07C 59/153* (2006.01)
C22B 19/00 (2006.01) *C25B 3/25* (2021.01)
C25B 3/26 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25C 1/16 (2013.01)
C07C 51/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0143378
(22) 출원일자 2021년10월26일
심사청구일자 2021년10월26일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
박이슬
부산광역시 남구 용소로 45(대연동, 부경대학교 화학공학과)
임선미
부산광역시 남구 용소로 45(대연동, 부경대학교 화학공학과)
(74) 대리인
남건필, 박종수, 정지향, 차상윤

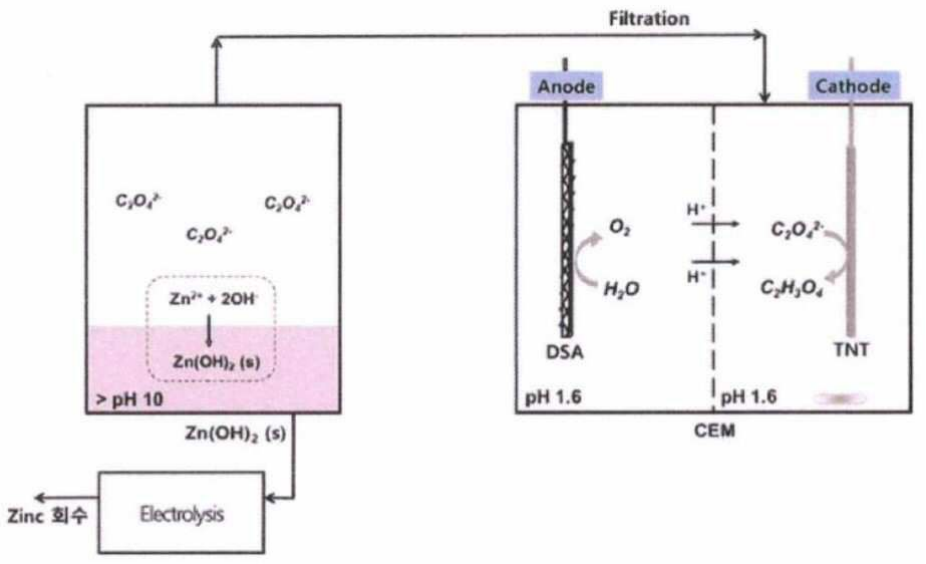
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법 및 이를 이용한 아연 매개 이산화탄소 고정 방법**

(57) 요 약

아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법 및 이를 이용한 아연 매개 이산화탄소 고정 방법이 개시된다. 상기 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법은 아연옥살레이트를 수용액 상태에서 수산화기가 포함된 염기로 처리하는 염기 처리 단계; 상기 염기 처리된 용액에서 침전물을 분리하여 전기 화학적으로 환원하는 아연 금속 회수 단계; 및 상기 침전물이 분리된 용액으로부터 옥살산을 수득하는 유기산 회수 단계;를 포함한다. 상기 아연 매개 이산화탄소 고정 방법은 아연 금속과 이산화탄소를 반응하여 아연 옥살레이트를 형성하는 이산화탄소 고정 단계; 및 상기 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법;을 포함한다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
C07C 59/06 (2013.01)
C07C 59/153 (2013.01)
C22B 19/00 (2013.01)
C25B 3/25 (2022.01)
C25B 3/26 (2021.01)
Y02P 10/20 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711132645
과제번호	2017M1A2A2045468
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	CO2의 옥살산염 및 옥살산으로의 전환 기술 및 공정 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2020.12.15 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

아연옥살레이트(ZnC_2O_4)를 수용액 상태에서 수산화기가 포함된 염기로 처리하는 염기 처리 단계;

상기 염기 처리된 용액에서 침전물을 분리하여 전기 화학적으로 환원하는 아연 금속 회수 단계; 및

상기 침전물이 분리된 용액으로부터 옥살산(oxalic acid)을 수득하는 유기산 회수 단계;를 포함하는,

아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 염기 처리 단계에서 상기 수산화기가 포함된 염기는 수산화나트륨(NaOH)인 것을 특징으로 하는,

아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아연 금속 회수 단계에서 상기 염기 처리된 용액에서 분리된 침전물을 산으로 처리한 후 전기 화학적으로 환원하는 것을 특징으로 하는,

아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기산 회수 단계는 상기 수득된 옥살산을 전기 화학적으로 환원하여 글리옥실산(glyoxylic acid)을 수득하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유기산 회수 단계는 상기 수득된 글리옥실산을 전기 화학적으로 더 환원하여 글리콜산(glycolic acid)을 수득하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법.

청구항 6

아연 금속과 이산화탄소(CO_2)를 반응하여 아연 옥살레이트를 형성하는 이산화탄소 고정 단계; 및

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 통해 상기 이산화탄소 고정 단계에서 형성된 상기 아연 옥살레이트로부터 아연 금속 및 유기산을 회수하는 단계;를 포함하는,

아연 매개 이산화탄소 고정 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 이산화탄소 고정 단계에서,

반응기 내의 전해질 용액에 상기 이산화탄소를 버블링(bubbling)하고, 상기 아연 금속을 포함하는 전극 장치를 이용하여 상기 전해질 용액에 전기를 인가하는 것을 특징으로 하는,

아연 매개 이산화탄소 고정 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 이산화탄소 고정 단계는 상기 아연 금속 회수 단계와 동일한 반응기 내에서 진행되는 것을 특징으로 하는,

아연 매개 이산화탄소 고정 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 이산화탄소 고정 단계는 상기 옥살산 환원 단계와 동일한 반응기 내에서 진행되는 것을 특징으로 하는,

아연 매개 이산화탄소 고정 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 아연 금속 회수 단계에서 회수된 아연 금속은 상기 이산화탄소 고정 단계에서 이용되는 아연 금속으로 반복하여 재사용 되는 것을 특징으로 하는,

아연 매개 이산화탄소 고정 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 아연 금속 회수 단계에서 회수된 아연 금속은 상기 이산화탄소 고정 단계의 전극 장치에 포함되는 아연 금속으로 반복하여 재사용 되는 것을 특징으로 하는,

아연 매개 이산화탄소 고정 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 아연옥살레이트로부터 아연 금속 및 유기산을 회수하는 방법 및 이 방법을 이용하여 아연을 매개로 이산화탄소를 고정하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 대기 중 온실가스인 이산화탄소의 증가로 지구온난화가 진행되며, 대기 중의 이산화탄소를 고정하는 연구가 진행되고 있다. 또한, 이러한 이산화탄소를 고정하는 공정의 경제성을 증가시키기 위하여, 이산화탄소를 효율적으로 고정하는 방법 뿐만 아니라 고정된 이산화탄소를 자원화하는 연구가 진행되고 있다.

[0003] 이 경우, 이산화탄소 고정 및 자원화 과정에서 다시금 이산화탄소가 배출된다면 이산화탄소의 감축 효과 및 공정의 경제성이 현저하게 떨어지게 된다. 따라서 이산화탄소 고정 및 자원화 방법 중 전기화학적 방법은 이산화탄소를 배출하지 않는 신재생에너지를 그대로 이용하여 이산화탄소를 고정 및 자원화 할 수 있기 때문에 유망하다. 하지만 이러한 전기화학적 이산화탄소 고정 및 자원화는 그 전환율이 낮고, 생성물이 다양하여 분리 비용을 발생시키기 때문에 경제성을 현저하게 증가시키는데 많은 어려움이 있다. 특히 상기 다양한 생성물을 분리하기 위해 필요한 교환막은 비용이 많이 들고 소모적이므로 경제성을 낮추는 주 요인이다.

[0004] 한편 전기화학적 이산화탄소 고정 및 자원화의 산물 중 옥살산은 글리콜산으로의 전환이 가능하다. 글리콜산은 시장에서 더욱 가치가 높으며, 따라서 이산화탄소를 고정하여 옥살산을 통해 글리콜산으로 전환하는 기술은 공

정의 경제성을 향상시키고, 나아가 대기 중 온실가스인 이산화탄소 감축에 대한 경제적인 유인을 발생할 수 있다. 따라서, 이산화탄소를 전기화학적으로 고정 및 자원화하여 글리콜산을 생성하는 공정의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 목적은 전기 화학적 방법으로 아연 옥살레이트로부터 아연 금속 및 유기산을 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법을 이용하는 아연 매개 이산화탄소 고정 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에서 본 발명은 아연옥살레이트(ZnC_2O_4)를 수용액 상태에서 수산화기가 포함된 염기로 처리하는 염기 처리 단계; 상기 염기 처리된 용액에서 침전물을 분리하여 전기 화학적으로 환원하는 아연 금속 회수 단계; 및 상기 침전물이 분리된 용액으로부터 옥살산(oxalic acid)을 수득하는 유기산 회수 단계;를 포함하는 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 제공한다.

[0008] 상기와 같은 방법을 통해 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법 중 아연 금속 회수 단계에서 교환막이 사용되지 않으므로 공정의 경제성을 높일 수 있다.

[0009] 상기 염기 처리 단계에서 상기 수산화기가 포함된 염기는 수산화나트륨 (NaOH) 일 수 있다.

[0010] 상기와 같은 방법을 통해 경제적인 방법으로 아연옥살레이트로부터 아연 이온과 옥살레이트 이온을 분리할 수 있다.

[0011] 상기 아연 금속 회수 단계에서 상기 염기 처리된 용액에서 분리된 침전물을 산으로 처리한 후 전기 화학적으로 환원할 수 있다.

[0012] 상기와 같은 방법을 통해 침전물을 전기 화학적 환원이 가능한 상태로 전환할 수 있다.

[0013] 상기 유기산 회수 단계는 상기 수득된 옥살산을 전기 화학적으로 환원하여 글리옥실산(glyoxylic acid)을 수득하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0014] 상기 유기산 회수 단계는 상기 수득된 글리옥실산을 전기 화학적으로 환원하여 글리콜산(glycolic acid)을 수득하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0015] 상기와 같은 추가적인 공정을 통해 분리, 회수된 옥살산을 경제적으로 더 가치가 높은 글리옥실산 및 글리콜산으로 환원, 회수할 수 있다.

[0016] 다른 측면에서 본 발명은, 아연 금속과 이산화탄소(CO_2)를 반응하여 아연 옥살레이트를 형성하는 이산화탄소 고정 단계; 및 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 통해 상기 이산화탄소 고정 단계에서 형성된 상기 아연 옥살레이트로부터 아연 금속 및 유기산을 회수하는 단계;를 포함하는 아연 매개 이산화탄소 고정 방법을 제공한다.

[0017] 상기와 같은 단계를 통해 본 발명의 실시예에 따른 아연 매개 이산화탄소 고정 방법은 이산화탄소를 경제적인 방법으로 고정할 수 있다.

[0018] 상기 이산화탄소 고정 단계에서, 반응기 내의 전해질 용액에 상기 이산화탄소를 버블링(bubbling)하고, 상기 아연 금속을 포함하는 전극 장치를 이용하여 상기 전해질 용액에 전기를 인가할 수 있다.

[0019] 상기와 같은 방법을 통해 아연 금속을 이산화탄소와 쉽게 반응하고 순환 가능하고 연속적인 공정을 준비할 수 있다.

[0020] 상기 이산화탄소 고정 단계는 상기 아연 금속 회수 단계와 동일한 반응기 내에서 진행될 수 있다.

[0021] 상기 이산화탄소 고정 단계는 상기 옥살산 환원 단계와 동일한 반응기 내에서 진행될 수 있다.

[0022] 상기와 같은 방법을 통해 본 발명의 실시예에 따른 아연 매개 이산화탄소 고정 방법은 공정을 실현하는 부재의 이동없이 용액의 이동만으로 연속적인 공정으로 진행될 수 있다.

[0023] 상기 아연 금속 회수 단계에서 회수된 아연 금속은 상기 이산화탄소 고정 단계에서 이용되는 아연 금속으로 반복하여 재사용 될 수 있다.

[0024] 상기 아연 금속 회수 단계에서 회수된 아연 금속은 상기 이산화탄소 고정 단계의 전극 장치에 포함되는 아연 금속으로 반복하여 재사용 될 수 있다.

[0025] 상기와 같은 방법을 통해 본 발명의 실시예에 따른 아연 매개 이산화탄소 고정 방법은 순환 가능한 공정으로 진행될 수 있다.

발명의 효과

[0026] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법은 경제적인 방법으로 아연옥살레이트로부터 아연 금속 및 유기산을 회수할 수 있다.

[0027] 본 발명의 실시예에 따른 아연 매개 이산화탄소 고정 방법은 연속적이고 순환 가능한 공정을 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 나타낸 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법 중 유기산 회수 단계를 구체적으로 나타낸 흐름도이다.

도 3 및 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 아연 매개 이산화탄소 고정 방법을 나타낸 흐름도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 구현하는 장치를 나타낸 모식도이다.

도 6 내지 도 9은 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 실험한 결과를 나타내는 사진 및 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0030] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0031] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0032] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 나타낸 흐름도이다.

[0033] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법은 아연옥살레이트(ZnC_2O_4)를 수용액 상태에서 수산화기가 포함된 염기로 처리하는 염기 처리 단계(S210); 상기 염기 처리된 용액에서 침전물을 분리하여 전기 화학적으로 환원하는 아연 금속 회수 단계(S221); 및 상기 침전물이 분리된 용액으로부터 옥살산(oxalic acid)을 수득하는 유기산 회수 단계(S222);를 포함할 수 있다.

[0034] 상기 염기 처리 단계(S210)는 아연옥살레이트로부터 아연 이온과 옥살레이트 이온을 분리한 후, 아연 이온을 아

연 수산화물로 침전시키는 단계이다. 상기 수산화기가 포함된 염기의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 비제한적인 예시는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH) 및 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)을 포함한다. 일 실시예에 있어서, 상기 수산화기가 포함된 염기는 수산화나트륨(NaOH)일 수 있다.

[0035] 상기 아연 금속 회수 단계(S221)는 상기 염기 처리 단계(S210)로부터 침전된 아연 수산화물을 전기 화학적으로 환원하여 아연 금속을 회수하는 단계이다. 상기 전기 화학적으로 아연 금속을 회수하는 방법은 통상의 기술자가 선택할 수 있는 방법이 이용되며, 특별히 제한되지 않는다. 비제한적인 예시는, 산 처리 후 전기도금하는 방법 및 염기 처리 후 전기도금하는 방법을 포함한다. 일 실시예에 있어서, 상기 염기 처리된 용액에서 분리된 침전물을 산으로 처리한 후 전기 화학적으로 환원할 수 있다.

[0036] 상기 유기산 회수 단계(S222)는 상기 염기 처리 단계(S210)로부터의 침전물을 제외한 용액을 전기 화학적인 방법을 적용하여 옥살산을 포함한 유기산을 회수하는 단계이다. 상기 전기 화학적인 방법을 통해 유기산을 회수하는 방법은 통상의 기술자가 선택할 수 있는 방법이 이용되며, 특별히 제한되지 않는다.

[0037] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법 중 유기산 회수 단계(S222)를 구체적으로 나타낸 흐름도이다.

[0038] 도 2를 참조하면, 상기 유기산 회수 단계(S222)는 상기 옥살산을 회수하는 단계에서 전기 화학적인 방법을 더 진행하여 다른 유기산을 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 추가적인 전기 화학적인 방법은 통상의 기술자가 선택할 수 있는 방법이 이용되며, 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 유기산 회수 단계는 상기 수득된 옥살산을 전기 화학적으로 환원하여 글리옥실산(glyoxylic acid)을 수득하는 단계(S223)를 더 포함할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 유기산 회수 단계는 상기 수득된 글리옥실산을 전기 화학적으로 더 환원하여 글리콜산(glycolic acid)을 수득하는 단계(S224)를 더 포함할 수 있다.

[0039] 한편, 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 아연 매개 이산화탄소 고정 방법을 나타낸 흐름도이다.

[0040] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 아연 매개 이산화탄소 고정 방법은 아연 금속과 이산화탄소(CO_2)를 반응하여 아연 옥살레이트를 형성하는 이산화탄소 고정 단계(S110); 및 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 포함할 수 있다. 전술한 바와 같이, 상기 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법은 아연옥살레이트(ZnC_2O_4)를 수용액 상태에서 수산화기가 포함된 염기로 처리하는 염기 처리 단계(S210); 상기 염기 처리된 용액에서 침전물을 분리하여 전기 화학적으로 환원하는 아연 금속 회수 단계(S221); 및 상기 침전물이 분리된 용액으로부터 옥살산(oxalic acid)을 수득하는 유기산 회수 단계(S222);를 포함할 수 있다.

[0041] 상기 이산화탄소 고정 단계(S110)에서 아연 금속과 이산화탄소를 반응하는 방법은 통상의 기술자가 선택할 수 있는 방법이 이용되며, 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소 고정 단계에서, 반응기 내의 전해질 용액에 상기 이산화탄소를 버블링(bubbling)하고, 상기 아연 금속을 포함하는 전극 장치를 이용하여 상기 전해질 용액에 전기를 인가할 수 있다.

[0042] 상기 이산화탄소 고정 단계(S110), 상기 염기 처리 단계(S210), 상기 아연 금속 회수 단계(S221) 및 상기 유기산 회수 단계(S222)는 동일한 반응기에서 용액만이 첨가 또는 교체된 후 진행될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소 고정 단계는 상기 아연 금속 회수 단계와 동일한 반응기 내에서 진행될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소 고정 단계는 상기 옥살산 환원 단계와 동일한 반응기 내에서 진행될 수 있다. 이로써 본 발명의 실시예에 따른 아연 매개 이산화탄소 고정 방법은 공정을 실현하는 부재의 이동없이 용액의 이동만으로 연속적인 공정으로 진행될 수 있다.

[0043] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 아연 매개 이산화탄소 고정 방법을 나타낸 흐름도이다.

[0044] 도 4를 참조하면, 일 실시예에 있어서, 상기 아연 금속 회수 단계에서 회수된 아연 금속은 상기 이산화탄소 고정 단계에서 이용되는 아연 금속으로 반복하여 재사용 될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 아연 금속 회수 단계에서 회수된 아연 금속은 상기 이산화탄소 고정 단계의 전극 장치에 포함되는 아연 금속으로 반복하여 재사용 될 수 있다. 이로써 본 발명의 실시예에 따른 아연 매개 이산화탄소 고정 방법은 순환 가능한 공정으로 진행될 수 있다.

[0045] 이하 본 발명의 실시예에 대해 상술한다. 다만, 하기에 기재된 실시예는 본 발명의 일부 실시 형태에 불과한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0046] [실시예 1]

[0047] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 구현하는 장치를 나타낸 모식도이다. 도 5를 참조하여 실시예 1을 서술한다. 아연옥살레이트 입자를 0.01M이 되도록 물에 분산시키고, pH가 9 이상이 되도록 수산화나트륨을 첨가한 후 3시간을 대기하였다. 생성된 침전물을 여과하였다. 침전물을 수용액 상태에서 산을 첨가하여 용해한 후, 전기 도금법을 이용하여 아연을 회수하였다. 한편, 상기 침전물을 여과하고 남은 용액을 전해질로 사용하고, 이산화티타늄 나노 튜브 전극을 환원 전극으로 사용하며, DSA 전극을 산화 전극으로 사용하고, 0.2M의 Na_2SO_4를 보조 전해질로 추가하며, pH를 1.6으로 조절하고, 온도는 60℃로 설정하여 옥살레이트의 글리콜산으로의 전환을 수행하였다. 상기 전환은 -1.0V vs. Ag/AgCl의 전압으로 수행되었다. 이로써 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법이 실시되었다.

[0048] [실험예 1]

[0049] 실시예 1에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 실시하는 과정에서, 아연옥살레이트 입자를 염기를 첨가하여 용해시킨 후 생성되는 옥살레이트 농도를 HPLC를 이용하여 측정하였고, 도 6의 좌측은 그 결과를 나타낸 도면이다. 이를 참조하면, pH 9 이상에서 아연옥살레이트가 용해되고 아연 수산화물($Zn(OH)_2$)이 형성됨을 확인할 수 있다. 이로써 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법 중 염기 처리 단계에서 일어나는 현상이 확인되었다. pH에 따라 용액 내 용질을 분리하여 X-ray Diffraction(XRD) 분석하였고, 도 6의 우측은 그 결과를 나타낸 도면이다. 이를 참조하면, pH가 높아질수록 ZnC_2O_4가 $Zn(OH)_2$로 전환되는 것을 확인할 수 있다.

[0050] [실험예 2]

[0051] 실시예 1에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 실시하는 과정에서, 아연 금속을 회수하여 X-ray Diffraction(XRD) 분석하였고, 도 7은 그 결과를 나타낸 도면이다. 도 7의 좌상단의 사진을 참고하면, 실시예 1에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 통해 금속이 회수된 것을 확인할 수 있다. XRD의 피크(peak)를 분석하면, 상기 회수된 금속은 아연을 포함한다는 것을 확인할 수 있다.

[0052] [실험예 3]

[0053] 실시예 1에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 실시하는 과정에서, 아연옥살레이트 입자 용해 후 생긴 침전물을 분리하여 산을 처리한 용액을 제조하였고, 도 8은 그 결과를 나타낸 도면이다. 도 8을 참조하면, 침전물이 산 처리후 용해되어 용액이 투명하게 전환되었음을 확인할 수 있고, 전기도금을 통해 아연 이온을 확인할 수 있다. 이로써 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법 중 아연 금속 회수 단계에서 일어나는 현상이 확인되었다.

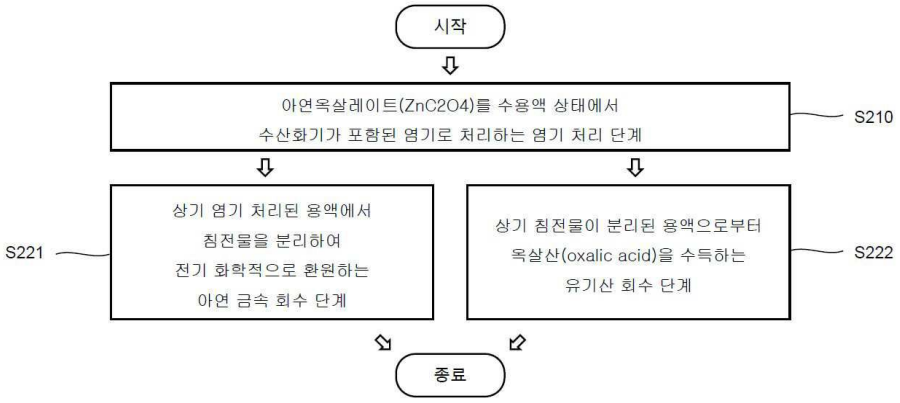
[0054] [실험예 4]

[0055] 실시예 1에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법을 실시하는 과정에서, 침전물을 분리하고 남은 용액을 전기 화학적으로 글리콜산으로 전환하는 과정을 HPLC로 분석하였고, 도 9은 그 결과를 나타낸 도면이다. 도 9을 참조하면, 옥살레이트 이온이 시간에 따라 점차 글리콜산으로 전환됨을 확인할 수 있다. 이로써 본 발명의 실시예에 따른 아연옥살레이트 유래 아연 금속 및 유기산 회수 방법 중 유기산 회수 단계에서 일어나는 현상이 확인되었다.

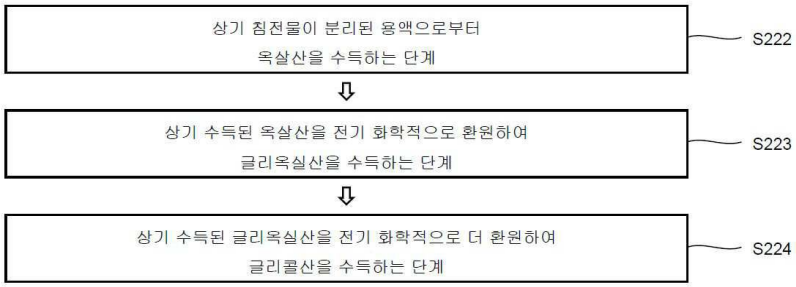
[0056] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

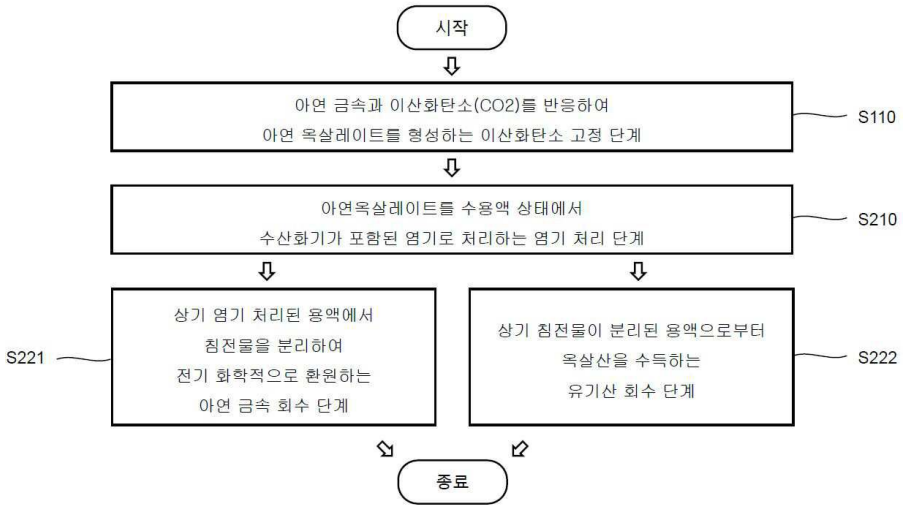
도면1



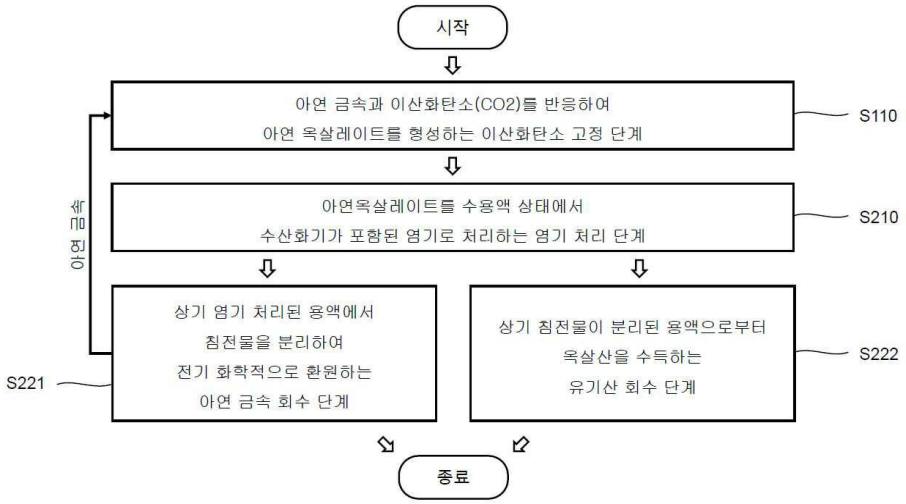
도면2



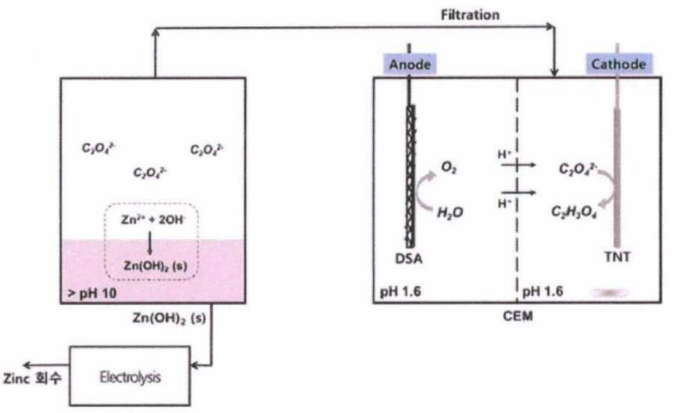
도면3



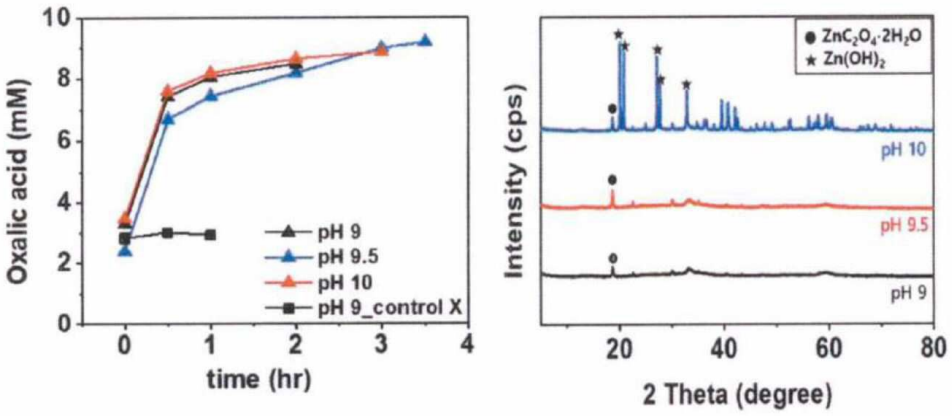
도면4


시작
아연 금속과 이산화탄소(CO2)를 반응하여
아연 옥살레이트를 형성하는 이산화탄소 고정 단계
S110
아연옥살레이트를 수용액 상태에서
수산화기가 포함된 염기로 처리하는 염기 처리 단계
S210
염기처리
상기 염기 처리된 용액에서
침전물을 분리하여
전기 화학적으로 환원하는
아연 금속 회수 단계
S221
상기 침전물이 분리된 용액으로부터
옥살산을 수득하는
유기산 회수 단계
S222
종료

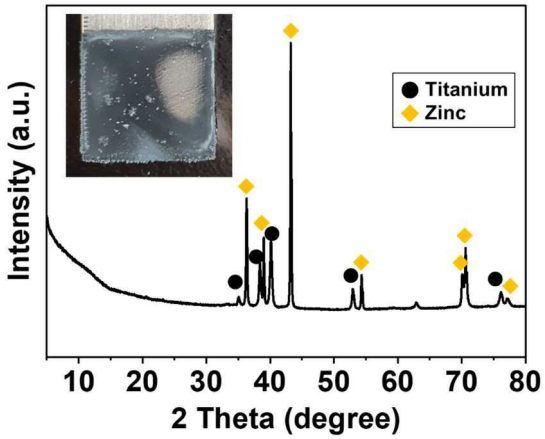
도면5


Filtration
Anode
Cathode
$C_2O_4^{2-}$
$Zn^{2+} + 2OH^-$
$Zn(OH)_2$ (s)
> pH 10
O_2
H_2O
H^+
$C_2H_2O_4$
DSA
TNT
pH 1.6
pH 1.6
CEM
$Zn(OH)_2$ (s)
Zinc 회수
Electrolysis

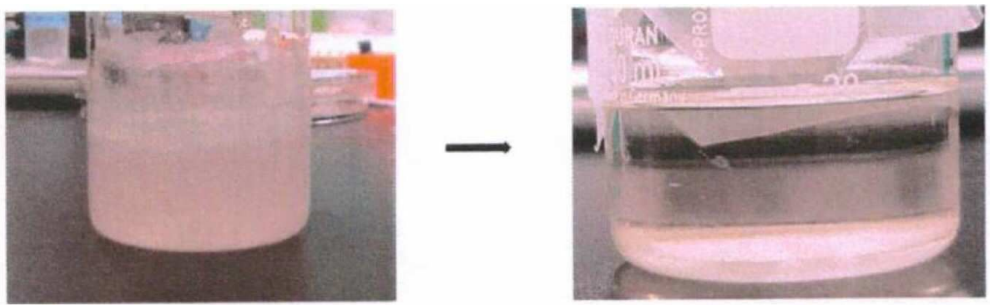
도면6


Oxalic acid (mM)
time (hr)
pH 9
pH 9.5
pH 10
pH 9_control X
Intensity (cps)
2 Theta (degree)
$ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$
$Zn(OH)_2$
pH 10
pH 9.5
pH 9

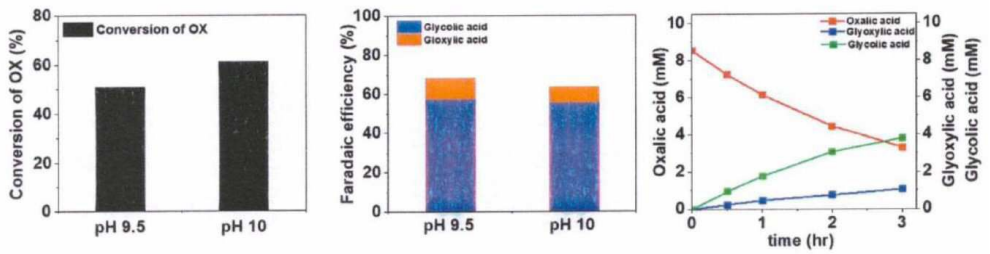
도면7


Titanium
Zinc
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2 Theta (degree)

도면8



도면9


Conversion of OX
Conversion of OX (%)
pH 9.5
pH 10
Glycolic acid
Gloxylic acid
Faradaic efficiency (%)
pH 9.5
pH 10
Oxalic acid
Glyoxylic acid
Glycolic acid
Oxalic acid (mM)
Glyoxylic acid (mM)
Glycolic acid (mM)
time (hr)