(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0118673
(43) 공개일자 2016년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 45/00 (2006.01) *C01G 45/10* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 45/00 (2013.01)
C01G 45/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0047121
(22) 출원일자 2015년04월02일
심사청구일자 2015년04월02일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
조영민
경기도 용인시 수지구 용구대로2771번길 66, 201동 1101호(죽전동, 벽산2단지아파트)
하태영
경기도 용인시 수지구 진산로 24, 106동 703호(상현동,성원상떼빌아파트)
박현수
전라남도 신안군 압해면 원신장길 32-2
(74) 대리인
특허법인 하나

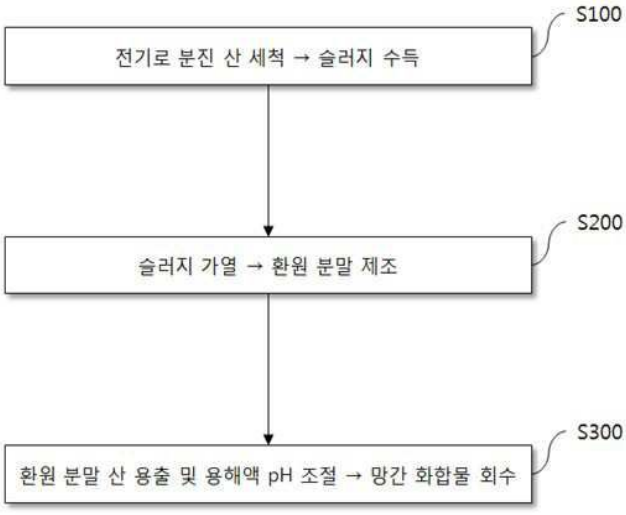
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **전기로 폐분진으로부터 망간 화합물의 회수 방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예는 (a) 전기로에서 발생한 폐분진을 산 세척 후 여과하여 상기 폐분진에 함유된 알칼리 금속을 여과 용액에 용해된 상태로 회수하여 슬러지를 수득하는 단계; (b) 상기 슬러지를 환원제와 함께 가열하여 환원 분말을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 환원 분말을 산에 용해시켜 용해액을 제조하고, 염기로 상기 용해액의 pH를 조절하여 불순물을 침전시켜 망간 화합물을 회수하는 단계;를 포함하고, 상기 (b) 단계에서 상기 환원제로 상기 (a) 및 (c) 단계 중 하나 이상에서 생성된 수소 기체를 사용하는 것을 특징으로 하는, 망간 화합물의 회수 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20145020600770
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 망간계 합금철 전기로 분진으로부터 유용한 금속 추출 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 에프알이엔지(주)
연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 전기로에서 발생한 폐분진을 산 세척 후 여과하여 상기 폐분진에 함유된 알칼리 금속을 여과 용액에 용해된 상태로 회수하여 슬러지를 수득하는 단계;

(b) 상기 슬러지를 환원제와 함께 가열하여 환원 분말을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 환원 분말을 산에 용해시켜 용해액을 제조하고, 염기로 상기 용해액의 pH를 조절하여 불순물을 침전시켜 망간 화합물을 회수하는 단계;를 포함하고,

상기 (b) 단계에서 상기 환원제로 상기 (a) 및 (c) 단계 중 하나 이상에서 생성된 수소 기체를 사용하는 것을 특징으로 하는, 망간 화합물의 회수 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 산이 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 질산(HNO_3), 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 망간 화합물의 회수 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산의 농도가 0.5M 내지 1.5M인 것을 특징으로 하는 망간 화합물의 회수 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속이 칼륨(K)인 것을 특징으로 하는 망간 화합물의 회수 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 상기 가열이 550℃ 내지 650℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 망간 화합물의 회수 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 산이 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 질산(HNO_3), 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 망간 화합물의 회수 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 산의 농도가 10M 이하인 것을 특징으로 하는 망간 화합물의 회수 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 염기가 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 망간 화합물의 회수 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 용해액의 pH를 6.0 내지 7.0으로 조절하는 것을 특징으로 하는 망간 화합물의 회수 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 망간 화합물이 황산망간($MnSO_4$)인 것을 특징으로 하는 망간 화합물의 회수 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기로 폐분진으로부터 망간 화합물을 회수하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전기로 폐분진의 산 처리 시 발생하는 수소 기체를 환원제로 사용하는 망간 화합물의 회수 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 세계적으로 자국의 원자재 확보를 위해 각종 산업 부산물을 부분적으로 안정화시킨 후 단순 매립하는 것을 지양하고, 원료 또는 기타 유용한 자원으로 재활용하는 기술이 부각되고 있다.

[0003] 산업 부산물 중 제강 공정에서 정련로와 전기로를 이용하여 철강을 용융하는 과정에서 발생되는 분진의 경우, 공정 후단에 설치된 백 필터 등의 집진기에 의해 포집된다. 이러한 폐분진 입자는 중금속을 비롯한 유해 성분을 다량 포함하고 있기 때문에 취급에 주의가 필요하다.

[0004] 특히, 망간계 합금철 제조 공정에서 발생하는 전기로 분진은 연간 2만 톤 이상 발생되고 있으며, 전 세계적으로 연간 50만 톤 이상이 특정 폐기물로 지정되어 높은 처리 비용으로 폐기되고 있다.

[0005] 한국등록특허 제10-1052192호 및 제10-1181376호는 전기로 분진으로부터 칼륨을 비롯한 알칼리 성분이나 산화망간을 회수하는 공정을 개시하고 있으나, 이 경우 고체상 물질을 환원제로 사용하기 때문에 고열의 환원로가 필요하고, 이에 따라 과량의 열 에너지 소모되며, 별도의 환원제를 투여함에 따라 추가 비용과 잔존 폐기물이 발생하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 폐기물로 분류되는 전기로 분진을 보다 낮은 온도에서 경제적인 방법으로 재활용할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 측면은 (a) 전기로에서 발생한 폐분진을 산 세척 후 여과하여 상기 폐분진에 함유된 알칼리 금속을 여과 용액에 용해된 상태로 회수하여 슬러지를 수득하는 단계; (b) 상기 슬러지를 환원제와 함께 가열하여 환원 분말을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 환원 분말을 산에 용해시켜 용해액을 제조하고, 염기로 상기 용해액의 pH를 조절하여 불순물을 침전시켜 망간 화합물을 회수하는 단계;를 포함하고, 상기 (b) 단계에서 상기 환원제로 상기 (a) 및 (c) 단계 중 하나 이상에서 생성된 수소 기체를 사용하는 것을 특징으로 하는, 망간 화합물의 회수 방법을 제공한다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 상기 산이 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 질산(HNO_3), 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 산의 농도가 0.5M 내지 1.5M일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 알칼리 금속이 칼륨(K)일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계에서 상기 가열이 550℃ 내지 650℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 산이 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 질산(HNO_3), 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 산의 농도가 10M 이하일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 염기가 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 용해액의 pH를 6.0 내지 7.0으로 조절할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 망간 화합물이 황산망간($MnSO_4$)일 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 측면에 따른 망간 화합물의 회수 방법에 따르면, 전기로 폐분진의 산 세척 시 발생하는 수소 기체와 환원 분말의 산 용출 시 발생하는 수소 기체를 환원 분말 제조에 필요한 환원제로 사용함으로써 매립에서 발생되는 오염과 비용을 절감할 수 있고, 공정을 단순화하여 전체 공정을 안정화시키고 에너지 효율을 향상시킬 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명은 전기로 분진 내에 함유하고 있는 유가 금속 화합물을 회수하여, 비료, 이차전지 등의 원료 물질로 재사용될 수 있도록 할 수 있다.

[0019] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 망간 화합물의 회수 방법을 도식화한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 망간 화합물의 회수 시스템을 도식화한 것이다.

도 3은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 망간 화합물의 회수 시스템을 도식화한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 산 세척 및 산 용출을 위한 장치를 도식화한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 망간 화합물의 회수 방법에서, 환원 전후의 폐분진 시료에 대한 X선 회절(X-ray Diffraction) 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0022] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0023] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 망간 화합물의 회수 방법을 도식화한 것이다.

[0025] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 측면에 따른 망간 화합물의 회수 방법이 (a) 전기로에서 발생한 폐분진을 산 세척 후 여과하여 상기 폐분진에 함유된 알칼리 금속을 여과 용액에 용해된 상태로 회수하여 슬러지를 수득하는 단계(S100); (b) 상기 슬러지를 환원제와 함께 가열하여 환원 분말을 제조하는 단계(S200); 및 (c) 상기 환원 분말을 산에 용해시켜 용해액을 제조하고, 염기로 상기 용해액의 pH를 조절하여 불순물을 침전시켜 망간 화합물을 회수하는 단계(S300);를 포함할 수 있고, 특히, 상기 (b) 단계에서 상기 환원제로 상기 (a) 및 (c) 단계 중 하나 이상에서 생성된 수소 기체를 사용할 수 있다.

[0026] 도 2와 도 3은 각각 본 발명의 일 실시예에 따른 망간 화합물의 회수 시스템을 도식화한 것이다.

[0027] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 망간 화합물의 회수 시스템이 전기로 분진을 산 세척하여 황산칼륨과 슬러지를 수득하기 위한 제1 반응부(110), 상기 슬러지를 환원제와 함께 가열하여 환원 분말을 제조하기 위한 환원부(120), 상기 환원 분말을 산으로 용출하고 염기로 상기 용해액의 pH를 조절하여 불순물을 침전시켜 망간 화합물을 회수하기 위한 제2 반응부(130), 상기 제1 및 제2 반응부(110, 130)에서 발생한 수소 기체를 상기 환원부(120)로 이송하기 위한 수소 기체 이송 라인(141, 142), 및 상기 제1 및 제2 반응부(110, 130)에 각각 황산을 공급하는 산 투입 라인(150)을 포함할 수 있고, 상기 제1 반응부(110), 환원부(120), 및 제2 반응부(130)가 순차적으로 연속 라인 상에 구비될 수 있다.

[0028] 또한, 도 3을 참조하면, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 망간 화합물의 회수 시스템이 상기 제2 반응부(130)에서 생성된 잔사를 전기로 분진 투입 라인으로 이송하기 위한 잔사 이송 라인(160)을 더 포함할 수 있다. 상기 잔사 이송 라인(160)은 상기 제2 반응부(130)에서 망간 화합물을 회수한 후 잔류하는 부산물인 잔사를 전기로 분진과 함께 원료 물질로 재활용할 수 있도록 함으로써 공정의 효율성과 경제성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0029] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 산 세척 및 산 용출을 위한 제1 및 제2 반응부의 일 예시를 도식화한 것이다. 도 4를 참조하면, 상기 제1 및 제2 반응부가 구동 모터(111, 131)와 임펠러(112, 132)를 포함하는 교반기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 상기 망간 화합물의 회수 방법은 도 2 또는 도 3에 따른 시스템과 도4에 따른 장치를 통해 이루어질 수 있으므로, 이하에서는 도 1 내지 도 4를 참조하여 상기 망간 화합물의 회수 방법을 구성하는 각 단계를 설명하기로 한다.

[0031] 먼저, 상기 (a) 단계(S100)에서는 전기로 분진을 산 세척 후 슬러지를 수득할 수 있다. 상기 산 세척을 통해 전기로 분진으로부터 알칼리 금속, 구체적으로, 칼륨 성분을 1차 분리하여 망간 성분의 상대 함량을 약 30중량%(전기로 분진 총 중량 기준)에서 약 60중량%(슬러지 총 중량 기준)까지 증대시킬 수 있다.

[0032] 상기 제1 반응부(110)에 전기로 분진을 투입하고, 산 투입 라인(150)을 통해 산을 공급하면 하기 식 1의 반응에

따라 황산칼륨이 용출되고, 나머지 슬러지는 환원부로 이송되며, 발생한 수소 기체는 수소 기체 이송 라인(141)을 통해 상기 환원부(120)로 이송될 수 있다.

[0033] <식 1>

[0034] $2K + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2$

[0035] 상기 산은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 질산(HNO_3), 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 산은 일정 농도로 희석된 수용액으로 제공될 수 있으며, 이때 1종의 산을 이용할 수 있으나, 필요에 따라, 상기 2종 이상의 산을 혼합한 수용액을 사용할 수도 있다.

[0036] 상기 산의 농도는 0.5M 내지 1.5M일 수 있다. 산 세척 공정에서 산이 과도하게 희석되면 후속 공정에서 pH를 조절하기 어렵고, 과도하게 농축되면 생성물의 점도가 상승하여 황산칼륨(K_2SO_4)을 얻기 위한 고-액 분리 공정이 원활히 수행될 수 없기 때문에, 상기 (a) 단계에서 사용되는 산의 농도를 상기 범위로 조절하는 것이 바람직하다.

[0037] 상기 (b) 단계(S200)에서는, 슬러지를 가열하여 환원 분말을 제조할 수 있다. 상기 (a) 단계에서 산 세척된 슬러지를 여과 및 건조한 후 환원제와 함께 상기 환원부(120)에서 가열하여 환원 분말을 제조할 수 있다. 상기 슬러지에 포함된 망간 화합물의 함량은 약 60중량%일 수 있다.

[0038] 도 5를 참조하면, 상기 환원부(120)에서는 하기 식 2에 따라 산 세척 후 슬러지에 함유된 Mn_3O_4가, 상기 제1 및 제2 반응부(110, 130)에서 발생하여 상기 수소 기체 이송 라인(141, 142)를 통해 공급된 수소 기체와 반응하여 분말 상의 MnO로 환원될 수 있다. 상기 환원부(120)는 온도를 조절할 수 있는 공지의 오븐, 전기로(furnace) 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] <식 2>

[0040] $Mn_3O_4 + H_2 \rightarrow 3MnO + H_2O$

[0041] 상기 식 2에서, 반응물 중 상기 수소 기체는 Mn_3O_4에 대해 환원제의 역할을 수행할 수 있고, 이는 상기 제1 반응부(110)에서 발생한 수소 기체와, 상기 제2 반응부(130)에서 발생한 수소 기체 중 하나 이상일 수 있다.

[0042] 종래 슬러지를 환원시키는 방법으로 고체상의 환원제를 사용하거나 수소 기체를 환원제로 사용하는 방법이 제안되었으나, 고체상의 환원제를 사용하는 경우 800℃ 이상의 고온 조건이 필요하여 에너지 효율이 낮고 잔존 폐기물이 발생하는 문제가 있다.

[0043] 또한, 환원제로 수소 기체를 사용하는 경우, 고체상의 환원제에 비해 에너지 효율을 향상시킬 수 있으나, 수소 기체를 사용하는 종래의 방법은 환원 단계에서 시스템 또는 공정 설비의 외부로부터 수소 기체를 별도로 투입하기 때문에 고가의 수소 기체 및 수소 기체 저장 설비가 필요하다는 문제가 있다.

[0044] 이에 대해, 상기 (b) 단계(S200)에서는 이전 및/또는 이후의 단계에서 발생한 수소 기체를 배관 등을 통해 이송하여 환원제로 사용함으로써 반응 온도를 550℃ 내지 650℃의 범위로 낮출 수 있으므로, 고가의 수소 기체 및 그 저장 설비가 불필요하고, 이에 따라 공정의 에너지 효율과 경제성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0045] 한편, 상기 (c) 단계(S300)에서, 상기 제2 반응부(130)에서 하기 식 3의 반응에 따라 상기 환원 분말을 산에 용해시켜 용해액을 제조하고, 염기로 상기 용해액의 pH를 조절하여 불순물을 침전시켜 망간 화합물을 회수할 수 있다.

[0046] <식 3>

[0047] $MnO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O$

[0048] 상기 식 3의 반응 뿐만 아니라, 하기 식 4 내지 식 5에 따라 상기 환원 분말에 포함된 철(Fe) 또는 아연(Zn) 성분이 황산(H_2SO_4)과 반응하여 수소 기체가 발생할 수 있고, 그 외 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 규소(Si)와 같은 무기계 성분이 산과 반응하여 수소 기체가 발생할 수도 있다. 상기 (c) 단계에서 발생한 상기 수소 기체는 수소 기체 이송 라인(142)을 통해 상기 환원부(120)로 이송될 수 있다.

[0049] <식 4>

[0050] $2Fe + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2$

[0051] <식 5>

[0052] $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$

[0053] 상기 (c) 단계(S300)에서 사용되는 상기 산은 상기 (a) 단계(S100)에서 사용되는 것과 동일할 것일 수 있고, 구체적으로, 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 질산(HNO_3), 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 산은 일정 농도로 희석된 수용액으로 제공될 수 있으며, 이 때 1 종의 산을 이용할 수 있으나, 필요에 따라, 상기 2 종 이상의 산을 혼합한 수용액을 사용할 수도 있다.

[0054] 상기 산의 농도는 10M 이하일 수 있으며, 바람직하게는 5M 내지 10M 일 수 있다. 산의 농도에 따라 대상으로부터 용출 또는 분리되는 성분이 상이해지므로, 상기 (c) 단계(S300)에서는 상기 (a) 단계(S100)에서 사용되는 산에 비해 농도가 약 5 내지 10배 높은 산을 사용함으로써 망간 화합물에 대한 용출 선택도를 최적화할 수 있다.

[0055] 상기 산을 사용하여 망간 화합물이 용출된 용해액을 제조한 후, 염기를 사용하여 상기 용해액의 pH를 조절하여 불순물을 침전시킬 수 있다. 상기 염기는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 또한, 상기 염기는 용매, 바람직하게는 물에 일정 농도로 희석된 수용액으로 제공될 수 있으며, 이 때 1 종의 염기를 이용할 수 있으나, 필요에 따라, 2 종 이상의 염기를 혼합한 수용액을 이용할 수도 있다.

[0057] 상기 용해액의 pH는 상기 염기에 의해 6.0 내지 7.0, 바람직하게는 6.5로 조절될 수 있다. 상기 망간 화합물은 약 pH 7.5 내지 9.5의 범위에서 침전될 수 있으므로, 상기 용해액의 pH를 그 미만으로 조절하여 망간 화합물을 제외한 기타 불순물을 침전시킨 후 상등액에 함유된 망간 화합물을 분리 및 회수할 수 있다.

[0058] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0059] 실시예 1

[0060] 전기로 분진 100g과 1M 황산 수용액 500g을 제1 반응기에 투여하고 20분 간 교반한 후, 30g의 황산칼륨 및 70g의 슬러지를 회수하였다. 생성된 수소 기체와 슬러지를 후단의 전기로에 이송하여 650℃에서 환원시켜 슬러지 분말을 제조하였다.

[0061] 상기 슬러지 분말을 후단의 제2 반응기에 이송하고, 여기에 10M 황산 수용액 500g을 투여하여 20분 간 교반하고, 5M 수산화나트륨 수용액을 적가하여(dropping) pH를 6.5로 조절하였다. 생성물을 상온에 5시간 방치한 후, 침전된 불순물로부터 황산망간을 함유한 상등액을 분리, 회수하였다. 상기 상등액을 건조 및 결정화시켜 35g의 황산망간을 수득하였다.

[0062] 비교예 1

[0063] 제1 반응기에 황산 수용액 대신 증류수를 투여하여 전기로 분진을 1회 세척한 것을 제외하면, 상기 실시예와 동일한 방법으로 슬러지 분말을 제조하였다.

[0064] 비교예 2

[0065] 제1 반응기에 황산 수용액 대신 증류수를 투여하여 전기로 분진을 2회 세척한 것을 제외하면, 상기 실시예와 동일한 방법으로 슬러지 분말을 제조하였다.

[0066] 비교예 3

[0067] 제1 반응기에 황산 수용액 대신 증류수를 투여하여 전기로 분진을 3회 세척한 것을 제외하면, 상기 실시예와 동

일한 방법으로 슬러지 분말을 제조하였다.

[0068] 실험예 : 슬러지 분말의 조성 평가

[0069] 상기 전기로 분진, 실시예, 및 비교예 1~3에서 제조된 슬러지 분말의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0070]

	MnO	K_2O	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	ZnO	Fe_2O_3	기타
전기로 분진	44.6	31.5	6.12	5.27	2.97	1.14	4.98	2.36	1.06
실시예	61.3	6.5	6.23	6.38	4.04	1.63	6.34	3.2	4.38
비교예 1	51.3	18.3	6.12	5.27	2.67	2.19	4.13	5.9	4.12
비교예 2	65.8	13.1	5.3	4.43	2.24	2.21	1.57	4.02	1.33
비교예 3	59.3	7.21	7.16	6.23	3.23	2.73	4.75	6.23	3.16

[0071] 상기 슬러지 분말의 성분 중 MnO는 최종 수득되는 망간 화합물의 전구물질로서, 그 함량이 많을수록 더 많은 양의 황산망간을 수득할 수 있다.

[0072] 상기 표 1을 참조하여 상기 전기로 분진, 실시예, 및 비교예 1~3에서 제조된 슬러지 분말에 함유된 MnO의 함량을 비교해보면, 실시예의 경우 그 함량이 61.3중량%인 반면에, 비교예 1, 3의 경우에는 약 60중량% 미만인 것으로 나타나, 전기로 분진을 증류수 대신 산으로 세척하면 더 많은 양의 망간 화합물, 구체적으로, 황산망간을 수득할 수 있음을 알 수 있다.

[0073] 또한, 실시예와 비교예 2를 비교해보면, 비교예 2에서의 MnO의 함량이 65.8중량%로 실시예에 비해 다소 많은 것으로 나타났으나, K_2O의 함량은 약 2배 많게 측정되어 세척 시 칼륨 성분, 구체적으로, 황산칼륨의 회수율이 저하되었음을 알 수 있다.

[0074] 즉, 실시예의 슬러지 분말이 비교예 1~3의 그것에 비해 최종 수득되는 망간 화합물의 전구물질인 MnO의 함량이 많고, 황산칼륨의 회수율을 나타내는 K_2O의 함량이 적으며, 이에 따라, 황산칼륨과 황산망간 양자의 수율을 개선시킬 수 있음을 확인하였다.

[0075] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0076] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0077] 110 : 제1 반응부

120 : 환원부

130 : 제2 반응부

141, 142 : 수소 기체 이송 라인

150 : 산 투입 라인

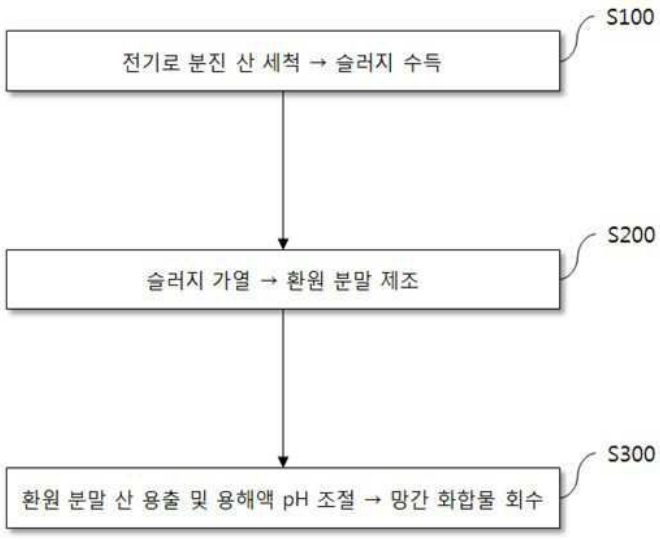
160 : 잔사 이송 라인

111, 131 : 구동 모터

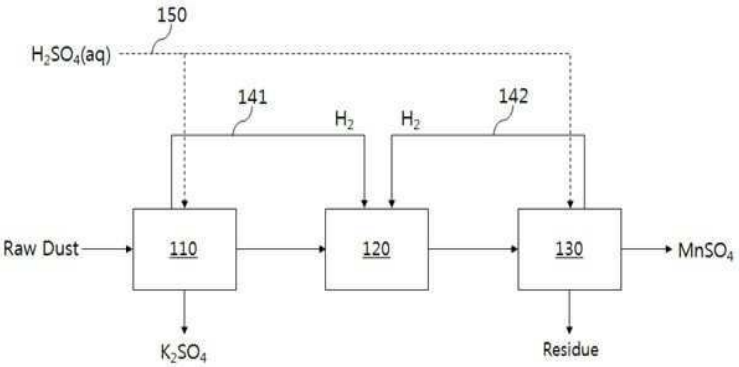
112, 132 : 임펠러

도면

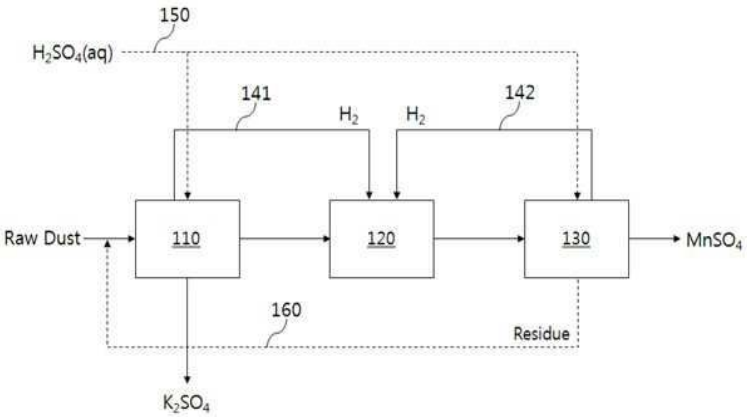
도면1



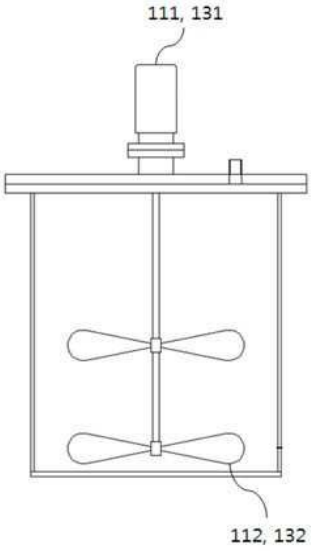
도면2



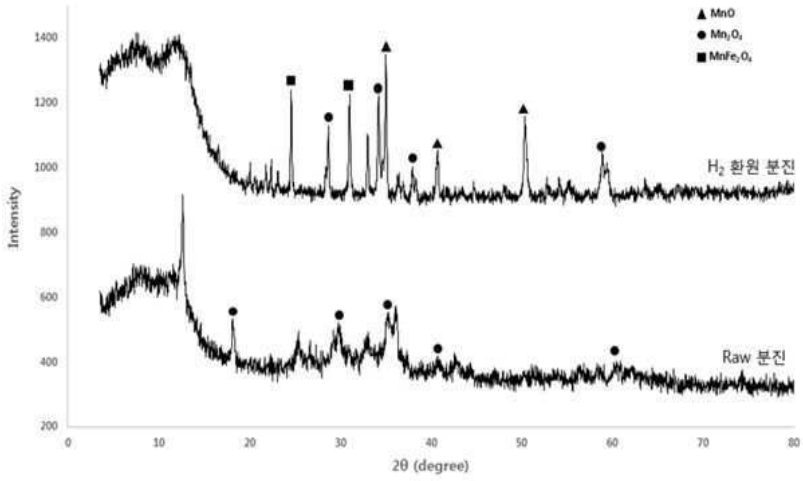
도면3



도면4


111, 131
112, 132

도면5


▲ MnO
● Mn_3O_4
■ $MnFe_2O_4$
H_2 환원 분진
Raw 분진
Intensity
2θ (degree)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
70
80