



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0087048
(43) 공개일자 2019년07월24일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 19/20 (2006.01) C22B 19/34 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C22B 19/20 (2013.01)
C22B 19/34 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0005350
(22) 출원일자 2018년01월16일
심사청구일자 2018년01월16일</p> | <p>(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)</p> <p>(72) 발명자
왕제필
부산광역시 남구 용호로110번길 28</p> <p>(74) 대리인
두호특허법인</p> |
|--|---|

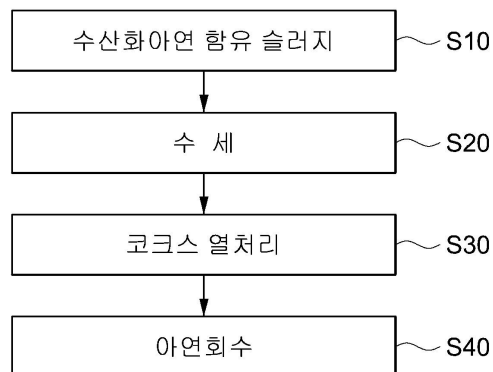
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 수산화아연이 함유된 슬러지로부터 아연을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 아연제조방법은 수산화아연이 함유된 슬러지 등으로부터 아연을 회수하는 방법에 관한 발명이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 아연제조방법은 슬러지를 세척하고 불순물을 제거한 뒤 건조시키고, 세척되어 건조된 슬러지를 코크스 분말과 배합하고, 배합된 혼합분말을 전기로를 이용해 열처리하여 아연을 회수하는 방법에 관한 발명이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C22B 7/001 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수산화아연을 함유한 슬러지를 증류수와 교반하고,
상기 증류수와 교반된 상기 슬러지에서 상기 증류수에 포함된 불순물을 제거하기 위해 침전물을 분리하고,
분리된 상기 침전물을 건조시켜 수산화아연이 포함된 분말을 제조하고,
상기 분말과 코크스 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하고,
상기 혼합분말에서 수산화아연을 함유한 성분은 전기로를 통한 가열로 인해 열분해되어 산화아연의 형태로 수득되고,
상기 산화아연은 상기 혼합분말에 포함된 상기 코크스 분말에 의해 환원되어 아연을 회수하는, 아연제조방법

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 슬러지와 상기 증류수를 교반하는 과정에서 상기 슬러지와 상기 증류수는 1:10의 비율로 교반하는, 아연제조방법

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 분말을 제조함에 있어서, 상기 슬러지와 상기 증류수가 교반된 후에 140℃~160℃의 범위에서 건조되는, 아연제조방법

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 분말과 상기 코크스 분말은 10:1의 비율로 혼합하여 상기 혼합분말을 제조하는, 아연제조방법

청구항 5

청구항 1에 있어서,
상기 혼합분말을 900℃~1100℃의 범위에서 가열하여 아연을 회수하는, 아연제조방법

청구항 6

청구항 1에 있어서,
상기 전기로는 아르곤(Ar) 가스가 분위기 가스인, 아연제조방법

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 전기로의 승온 속도는 9~11℃/min인, 아연제조방법

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수산화아연이 함유된 슬러지로부터 아연을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상세하게는 수산화아연이 함유된 폐자원에서 불순물을 제거하고 순도 높은 아연을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 아연은 다이캐스팅 재료, 도료 및 염료등으로 많이 이용 된다. 특히 얇은 철판에 아연 박막을 씌워 부식방식 재료로 많이 이용되며 산업 전반에 다양하게 사용되고 있으며 사용량도 증가하는 추세이다.

[0004] 아연은 특히 주물공장에서 가장 많이 사용이 되고 있으며, 전량 외국으로부터 수입에 의존하고 있으며, 우리나라의 전락 6대 광종 중 하나이다.

[0005] 아연은 주물업체에서 가장 많이 사용되고 있으며 주물공장에서 발생하는 주철용해분진의 경우 아연을 80~90%정도 다량 함유하고 있어 용해 분진으로부터 아연을 제조하는 방법 등에 대해 많은 연구가 진행 중이다.

[0006] 용해분진에서 얻어진 아연분말을 통해 아연입자를 제조하는 방법으로는 로터리 킬른(Rotary Klin)법, 산 공정법 등이 주로 적용되고 있다. 일반적으로는 분진으로부터 아연을 회수하는 방법은 제강분진으로부터 건식 환원회탈 공정을 통해 조산화아연(또는 금속염화물)을 회수하고 이를 다시 건식제련법이나 습식 제련법으로 처리하여 고순도 금속을 추출하고 있다.

[0007] 최근 이슈들을 기초로 하여, 아연가격의 상승이 전망되는 가운데, 아연의 리사이클링의 중요성은 더욱 강조된다. 따라서 폐수처리설비 운영 및 복잡한 공정들을 지닌 방법보다 환경문제를 일으키지 않고 비교적 간단한 공정들로 아연을 회수할 수 있으면 경제적인 측면에서 유리하다.

[0008] 또한, 주철용해분진뿐 아니라 다른 폐자원으로부터 아연을 확보할 수 있다면 경쟁력을 갖출 수 있다. 따라서 종래 기술들은 산화아연 및 합철아연 폐자원 등에서 아연을 회수하는 것에 그쳤지만, 수산화아연을 함유한 슬러지 등으로부터 아연을 회수하는 방법 등에 대해 필요성이 더 커져가는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-1503750호(2015.03.12)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 실시예들은 수산화아연성분이 포함된 슬러지에서 고순도의 아연을 회수하는 방법을 제공하기 위한 것이다. 또한, 본 발명의 실시예들은 슬러지에 포함된 불순물을 제거하고, 수산화아연을 포함하는 부분은 열분해 및 환원과정을 통해 아연을 회수할 수 있는 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0012]

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연제조방법은 수산화아연을 함유한 슬러지를 증류수와 교반하고, 증류수와 교반

된 슬러지에서 증류수에 포함된 불순물을 제거하기 위해 침전물을 분리하고, 분리된 침전물을 건조시켜 수산화아연이 포함된 분말을 제조하고, 분말과 코크스 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하고, 혼합분말에서 수산화아연을 함유한 성분은 전기로를 통한 가열로 인해 열분해 되어 산화아연의 형태로 수득 되고, 산화아연은 혼합분말에 포함된 코크스 분말에 의해 환원되어 아연을 회수할 수 있는 방법이다.

- [0014] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연제조방법은 슬러지와 증류수를 교반하는 과정에서 슬러지와 증류수를 1:10의 비율로 교반할 수 있는 방법이다.
- [0015] 또한, 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연제조방법은 분말을 제조함에 있어서, 슬러지와 증류수가 교반된 후에 140℃~160℃의 범위에서 건조될 수 있는 방법이다.
- [0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연제조방법은 분말과 코크스 말은 10:1의 비율로 혼합하여 혼합분말을 제조할 수 있는 방법이다.
- [0017] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연제조방법은 혼합분말을 900℃~1100℃의 범위에서 가열하여 아연을 회수할 수 있는 방법이다.
- [0018] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연제조방법은 전기로의 분위기 가스로 아르곤(Ar) 가스가 사용될 수 있는 방법이다.
- [0019] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연제조방법은 전기로의 승온 속도는 9~11℃/min 가 될 수 있는 방법이다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 타 제조방법보다 비교적 간단한 공정이므로, 생산단가를 절감할 수 있어 상대적으로 상용화가 쉬울 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 환경에 유해한 물질을 사용하지 않음으로써, 환경보호 측면에서 유리하다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예인 아연제조방법의 순서도.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예인 아연제조방법에서의 슬러지 원시료의 XRD(X-Ray Diffraction)분석을 나타낸 그래프
- 도 3은 본 발명의 일 실시예인 아연제조방법에서의 수세 후 시료의 XRD분석을 나타낸 그래프
- 도 4는 본 발명의 일 실시예인 아연제조방법에서의 환원공정 후 시료의 XRD분석을 나타낸 그래프
- 도 5는 본 발명의 일 실시예인 아연제조방법에서의 슬러지 원시료의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)분석을 나타낸 그래프
- 도 6은 본 발명의 일 실시예인 아연제조방법에서의 슬러지 원시료에 수세단계를 실시한 후 EDS분석을 나타낸 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 구체적인 실시예들을 설명하기로 한다. 그러나 이는 예시적 실시예에 불과하며 본 발명은 이에 제한되지 않는다.
- [0026] 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명과 관련된 공지기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 그리고, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0027] 본 발명의 기술적 사상은 청구범위에 의해 결정되며, 이하 실시예는 진보적인 본 발명의 기술적 사상을 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에게 효율적으로 설명하기 위한 일 수단일 뿐이다.

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예인 아연제조방법의 순서를 나타낸 순서도이다. 도 1을 참조하면, 아연제조방법은 수산화아연을 함유한 슬러지를 준비하는 단계(S10), 슬러지를 수세하는 단계(S20), 코크스 환원 열처리 단계(S30), 아연을 회수하는 단계(S40)를 포함할 수 있다.
- [0031] 도 2 내지는 도 4는 본 발명의 일 실시예인 아연제조방법을 이용하여 수산화아연이 함유된 슬러지를 단계별로 XRD분석한 그래프이고, 도 5 및 도 6은 수세단계(S20)를 거치기 전후의 시료의 중량%를 나타내기 위해 EDS분석한 그래프이다.
- [0032] XRD란 X선 회절현상(X-ray Diffraction)의 약자로서, X선의 회절현상을 이용한 분석을 말한다. XRD는 결정을 이루고 있는 시료의 표면에 X선을 입사시켜 생기는 회절현상을 관찰하고, 이미 알고 있던 회절 패턴을 이용하여 물질의 미세구조를 파악할 수 있게 하는 원리이다.
- [0033] EDS는 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy의 약자이며 EDX, EDXS 및 XEDS로도 불린다. EDS는 원소의 분석 장비 중 하나로서, 보통 주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscope)에 일반적으로 액세서리로 부착되어 사용된다. EDS는 일정 범위의 파장대를 샘플에 주사하는 장치이고, 각 원소마다 일정한 파장 값에서 에너지를 나타낼 수 있게 되므로, 에너지를 분석하여 원소의 비를 알 수 있도록 한다.
- [0034] 간단히 설명하면, EDS에서는 개별 원소에서 방출되는 전자를 파악해 정보를 얻는 것으로 각 원소에 대한 값이 나오고, XRD는 결정격자를 가지고 정보를 얻는 것이기 때문에 개별원자의 정보는 얻을 수 없고, 결정면에 대한 정보를 얻을 수 있다.
- [0036] 도 2는 수산화 아연이 함유된 슬러지의 원시료를 XRD분석한 그래프이다. 도 2를 참조하면, 슬러지는 수산화아연을 포함할 수 있는데, 구체적으로 실험에 쓰인 슬러지의 원시료는 $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$, NaCl, 및 ZnO 등을 포함할 수 있다는 것이 그래프의 피크를 통해 확인될 수 있다. 2-theta값이 약 32도에서 ZnO 및 NaCl의 좁고 날카로운 피크를 볼 수 있지만, 피크가 좁고 날카로운 것은 결정성이 좋다는 의미이다. 또한 2-theta값이 10도~80도 사이에 걸쳐 수산화아연 성분, 구체적으로 $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ 성분을 포함하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0038] 도 5는 수산화아연을 함유한 슬러지의 원시료를 EDS분석한 그래프이다. XRD만으로는 각 분자들이 얼마만큼의 중량%를 차지하는지 파악하기 어려울 수 있다. 도 5 참조하면, 슬러지의 원시료가 가지는 원소의 중량비를 파악할 수 있다. 하기의 표 1은 수산화아연을 함유한 슬러지의 원시료를 EDS분석하여 원소의 중량%를 나타낸 표이다. 하기의 표 1을 참고하면, 도 5는 산소 원소(O)가 14.91중량%, 소듐 원소(Na)가 20.70중량%, 염소 원소(Cl)가 25.73중량% 및 아연 원소(Zn)가 37.27중량% 포함될 수 있음을 나타내는 그래프임을 알 수 있다. 상술한 원소(O, Na, Cl 및 Zn)들은 도 2에서 나타난 분자구조를 가진 물질($Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$, NaCl, 및 ZnO)들의 형태로 원시료를 형성하고 있는 것을 알 수 있다.

표 1

원소	중량%
산소 원소(O)	14.91
소듐 원소(Na)	20.70
염소 원소(Cl)	25.73
아연 원소(Zn)	37.27

- [0043] 도 3은 수세단계(S20)을 거쳐 건조된 시료를 XRD분석한 그래프이다. 슬러지를 수세하는 단계(S20)는 슬러지에

증류수를 교반하고, 증류수에 녹아 침전되지 않는 불순물을 제거하고 건조하는 것을 포함할 수 있다. 증류수는 슬러지에 포함된 불순물을 충분히 녹일 만큼의 양이면 충분할 수 있으나, 바람직하게는 슬러지와 증류수를 1:10의 비율로 하여 교반을 진행할 수 있다. 슬러지를 수세하는 단계(S20) 중 슬러지와 증류수를 교반하고 불순물을 제거하는 것은 여러 차례 진행될 수 있고, 1회 교반 시 약 30분 동안 교반을 진행할 수 있다. 건조는 약 150℃에서 이루어 질 수 있다.

[0044] 도 3을 참조하면, 도 2에서와는 다르게 NaCl의 피크가 사라질 수 있다는 점을 알 수 있다. NaCl은 원시료가 가지고 있던 불순물일 수 있다. NaCl은 수용성이므로 증류수와 교반되고 가라앉은 침전물을 제외한 불순물을 제거하는 동안 제거될 수 있다.

[0046] 도 6은 수세단계(S20)를 거친 후 건조된 시료를 EDS분석한 그래프이다. 도 6을 참조하면, 수세단계(S20)를 거친 시료가 가지는 원소를 나타낸다. 표 2는 수세단계(S20)를 거친 슬러지의 시료를 EDS분석하여 원소의 중량%를 나타낸 표이다. 하기의 표 2를 참고하면, 도 6은 산소 원소(O)가 20.18중량%, 염소 원소(Cl)가 13.68중량% 및 아연 원소(Zn)가 64.15중량% 포함될 수 있음을 나타내는 그래프임을 알 수 있다.

표 2

원소	중량%
산소 원소(O)	20.18
염소 원소(Cl)	13.68
아연 원소(Zn)	64.15

[0051] 도 5 및 도 6을 참조하면, 도 3에서 원시료의 XRD분석을 했을 때 존재했던 NaCl 성분이 수세단계(S20)를 거치면서 증류수에 녹아 제거되는 것을 확인할 수 있다. 다만, 수세단계(S20)를 거친 후 원소의 중량%를 나타낸 표 2를 참조하면, 염소원소(Cl)는 소듐(Na)원소와는 다르게 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 의 성분내의 원소로 존재하므로 수세단계(S20)이후에도 EDS분석을 할 때 일정 중량%를 차지할 수 있다는 점을 알 수 있다.

[0053] 도 4는 본 발명의 일 실시예인 아연제조방법의 코크스 환원 열처리단계(S30)를 거친 후 회수된 물질의 XRD분석을 나타낸 그래프이다.

[0054] 코크스 환원 열처리 단계(S30)는 슬러지에서 아연을 분리시키기 위한 단계로서, 수세 후 건조된 슬러지에 코크스 분말을 배합하고, 배합된 혼합분말을 열처리하여 기상으로 아연을 생성하는 것을 포함할 수 있다.

[0055] 수세 후 건조된 슬러지에 코크스 분말을 배합할 때는 코크스 환원 열처리단계(S30)를 거칠 때 최대한 많은 양의 아연을 슬러지로부터 분리 시킬 수 있는 만큼의 양이 사용될 수 있고, 바람직하게는 수세단계(S20)를 거친 후 건조 슬러지와 코크스 분말을 10:1의 비율로 배합할 수 있다.

[0056] 배합된 혼합분말은 전기로에서 가열될 수 있으며, 가열을 통해 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 성분은 산화아연(ZnO)의 형태로 열분해될 수 있다. 산화아연은 코크스 성분과 반응하여 아연으로 환원될 수 있다. 이를 화학식으로 나타내면 다음과 같다.

[0059] [화학식 1]

[0060] $ZnO + C \rightarrow Zn + CO$

[0061] [화학식 2]

[0062] $2\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Zn} + \text{CO}_2$

[0065] 아연(Zn)은 약 900℃가 끓는 점이므로, 전기로의 가열온도는 900℃ 이상이 될 수 있으나, 바람직하게는 900℃~1100℃의 범위에서 열처리 할 수 있다. 또한 전술한 온도범위에서 약 3시간 동안 열처리 할 수 있고, 승온 온도는 10℃/min이 될 수 있다. 전기로 내의 분위기 가스로는 아르곤(Ar)을 사용할 수 있다.

[0066] 도 4를 참조하면, XRD분석을 통해, 아연을 제외하고 크게 눈에 띄는 피크가 없어진 점을 볼 때, 혼합분말이 가열되면서 아연이 기상으로 포집하게 되고 포집된 아연의 순도가 높음을 확인 할 수 있다.

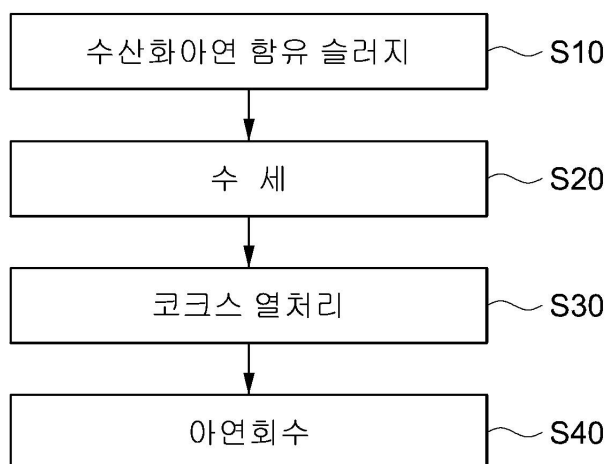
[0068] 이상에서 대표적인 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상술한 실시예에 대하여 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다. 그러므로 본 발명의 권리범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

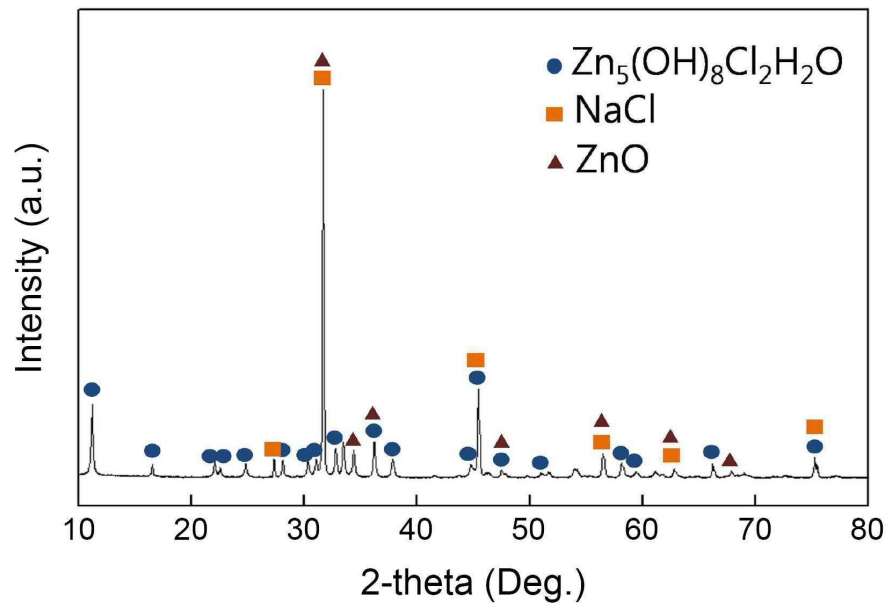
- [0070] S10: 수산화아연을 함유한 슬러지를 준비하는 단계
S20: 슬러지를 수세하는 단계
S30: 수세된 슬러지를 코크스 환원 열처리하는 단계
S40: 아연을 회수하는 단계

도면

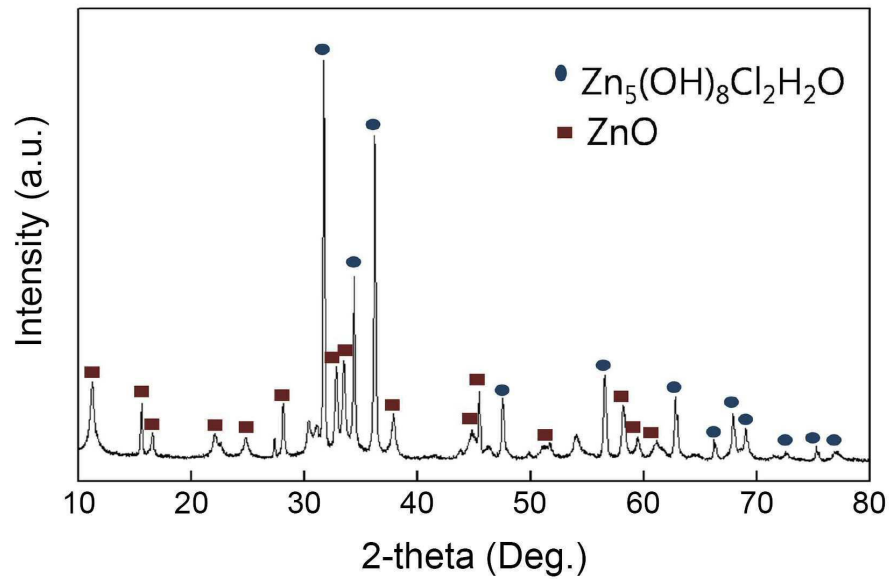
도면1



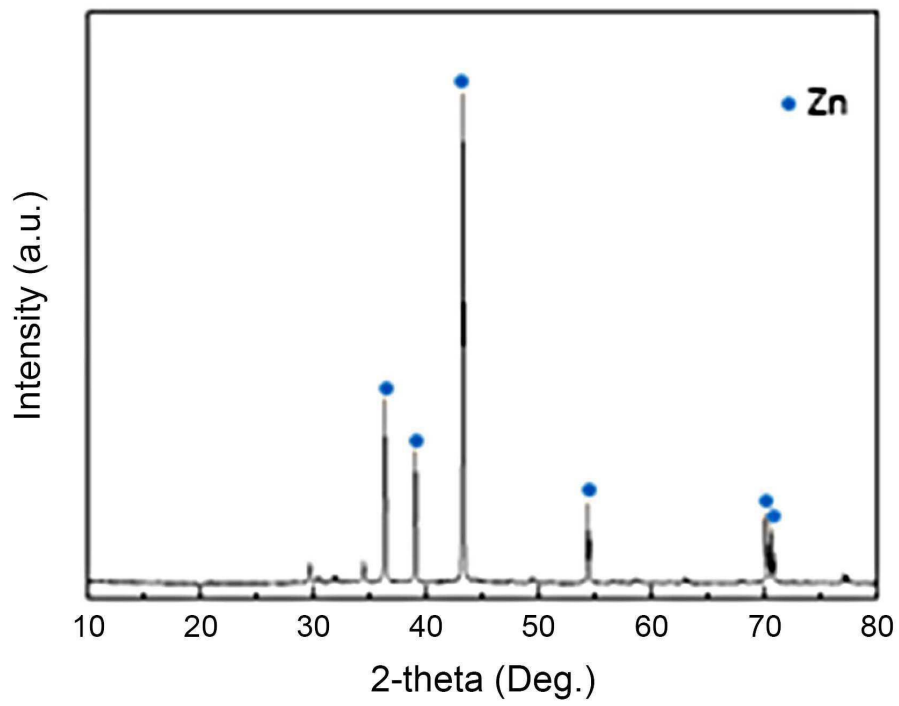
도면2



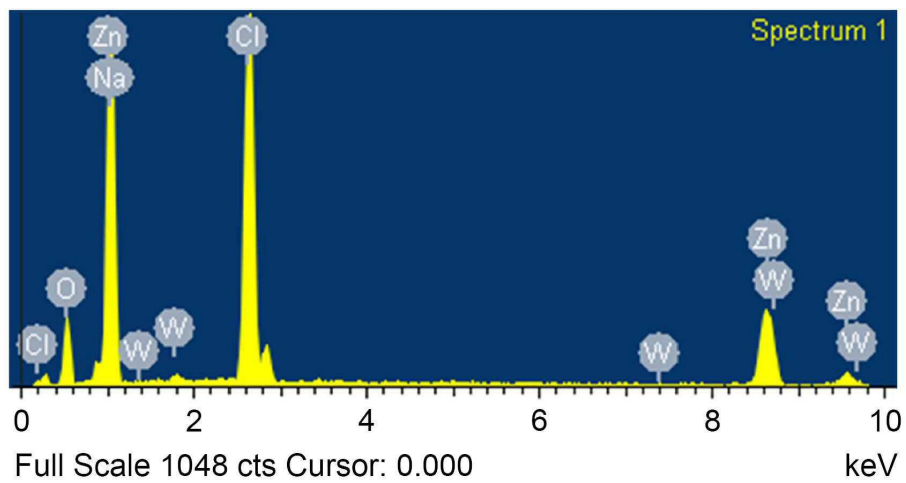
도면3



도면4



도면5



도면6

