



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0097456
(43) 공개일자 2023년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 47/00 (2006.01) C01G 45/02 (2006.01)
C22B 3/16 (2006.01) C22B 3/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C22B 47/00 (2013.01)
C01G 45/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0186964
(22) 출원일자 2021년12월24일
심사청구일자 2021년12월24일

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자
윤여준
강원도 원주시 무실로 455, 107동 1202호(무실동,
무실우미린)

주성현
서울특별시 동대문구 서울시립대로 14, 109동
1704호(답십리동, 청계한신희플러스)

김지윤
강원도 원주시 흥업면 세동길 51, 103동 1006호(
원주매지청솔아파트)

(74) 대리인
유민규

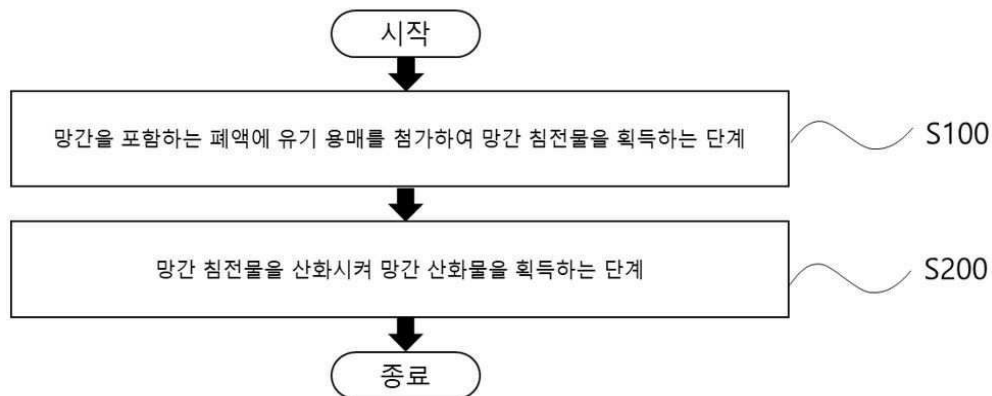
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 폐액 내 망간회수방법

(57) 요약

본원은 망간을 포함하는 폐액에 유기 용매를 첨가하여 망간 침전물을 획득하는 단계; 및 상기 망간 침전물을 산화시켜 망간 산화물을 획득하는 단계; 를 포함하는, 폐액 내 망간 회수방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 3/16 (2013.01)

C22B 3/34 (2021.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711147439
과제번호	2020R1F1A1076312
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	산화그래핀 제조 공정에서 발생하는 폐액 내 망간 회수를 통한 배터리 소재 적용 연
구	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 원주산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

망간을 포함하는 폐액에 유기 용매를 첨가하여 망간 침전물을 획득하는 단계; 및
상기 망간 침전물을 산화시켜 망간 산화물을 획득하는 단계;
를 포함하는,
폐액 내 망간 회수방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 유기 용매는 아세톤, 에틸아세트산, 헥산, 에테르, 클로로포름, 디클로로메탄 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인,
폐액 내 망간 회수방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 유기 용매는 아세톤인 것인,
폐액 내 망간 회수방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 망간 침전물의 망간은 산화수가 +2 인 것인,
폐액 내 망간 회수 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 망간 침전물은 황산망간을 포함하는 것인, 폐액 내 망간 회수방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 망간 산화물의 망간은 산화수가 +4 인 것인,
폐액 내 망간 회수 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 망간 산화물은 이산화망간을 포함하는 것인, 폐액 내 망간 회수방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 망간 침전물을 산화시켜 망간 산화물을 획득하는 단계는,
상기 망간 침전물을 포함하는 용액에 산화제를 첨가하여 혼합한 혼합 용액을 열수합성(Hydrothermal Synthesis)하여 수행되는 것인,
폐액 내 망간 회수방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 망간 침전물 및 상기 산화제는 1:1 내지 1:5의 몰 비율로 혼합되는 것인,
폐액 내 망간 회수방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,
상기 산화제는 과황산나트륨, 과산화수소, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인,
폐액 내 망간 회수방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,
상기 열수합성은 100℃ 내지 150℃ 의 온도 범위에서 수행되는 것인,
폐액 내 망간 회수방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 폐액 내 망간 회수방법을 포함하는, 산화 그래핀 제조 공정에서 발생하는 폐액의 처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

본원은 폐액 내 망간회수방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 그래핀 관련 산업이 커짐에 따라 그래핀의 대량 생산이 가능한 화학적 제조법이 많은 주목을 받을 것으로 생각된다. 그러나 화학적 제조법을 통해 그래핀을 생산할 경우 대량의 산폐액이 발생한다는 단점이 존재한다. 특히 황산 기반의 산화 그래핀 제조 공정에서 발생하는 폐액은 매우 낮은 pH를 가지고 있어 처리하기 어렵고 많은 비용이 발생한다.
- [0003] 이러한 문제를 해결하기 위해 최근에는 산화 그래핀 제조 공정에서 발생하는 폐액 내에 존재하는 망간을 에탄올 또는 전기분해를 이용하여 회수하는 방법이 제안되었으나, 최종 회수 물질로서 활용도가 낮은 황산망간(MnSO_4)을 제시하는 것에 그치고, 전기분해 기술을 이용하여 추가적으로 망간을 획득할 수 있다고 명시하였을 뿐 구체적인 방안에 대하여는 언급된 바가 없다.
- [0004] 따라서, 폐액 내에 존재하는 망간을 전극, 촉매 등 다양한 분야에서 활용도가 높은 이산화망간(MnO_2)의 형태로 회수하여 폐자원 순환의 효과를 얻는 방법의 연구가 필요한 실정이다.
- [0005] 대한민국 등록특허 제10-2165194호는 산화그라파이트 세척액 내 망간회수방법 및 망간회수장치에 관한 특허이다. 상기 특허에서는 회수용매로서 에탄올을 사용하여 세척액 내의 망간을 Mn^{2+} 형태로 회수하고 있으나, 아세톤을 사용하여 이산화망간의 형태로 회수하는 것에 대해서는 언급하고 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 폐액에 존재하는 망간을 활용성이 높은 이산화망간의 형태로 회수하기 위한 폐액 내 망간회수방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0007] 또한, 상기 망간 회수방법을 포함하는 산화 그래핀 제조 공정에서 발생하는 폐액의 처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들로 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 망간을 포함하는 폐액에 유기 용매를 첨가하여 망간 침전물을 획득하는 단계; 및 상기 망간 침전물을 산화시켜 망간 산화물을 획득하는 단계를 포함하는, 폐액 내 망간 회수방법을 제공한다.
- [0010] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기 용매는 아세톤, 에틸아세트산, 헥산, 에테르, 클로로포름, 디클로로메탄 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0011] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기 용매는 아세톤인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0012] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 망간 침전물의 망간은 산화수가 +2 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0013] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 망간 침전물은 황산망간을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0014] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 망간 산화물의 망간은 산화수가 +4 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0015] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 망간 산화물은 이산화망간을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 망간 침전물을 산화시켜 망간 산화물을 획득하는 단계는, 상기 망간 침전물을 포함하는 용액에 산화제를 첨가하여 혼합한 혼합 용액을 열수합성(Hydrothermal Synthesis)하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 망간 침전물 및 상기 산화제는 1:1 내지 1:5의 몰 비율로 혼합되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0018] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 산화제는 과황산나트륨, 과산화수소, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열수합성은 100℃ 내지 150℃ 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 또한, 본원의 제 2 측면은 본원의 제 1 측면에 따른 폐액 내 망간 회수방법을 포함하는, 산화 그래핀 제조 공정에서 발생하는 폐액의 처리 방법을 제공한다.
- [0021] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본원에 따른 폐액 내 망간회수방법은 최적의 회수를 위하여 유전상수, 경제성 및 위해성을 고려하여 아세톤을 이용한 전처리를 수행하며, 황산망간 회수 시 최적의 조건을 구체적으로 명시하였다. 또한, 망간 회수의 최종 회수물질을 적용성과 활용성이 높은 이산화망간으로 구체화하여 기술을 개발하였고 회수 단계의 세분화를 진행하였다.
- [0023] 또한, 전처리 과정을 통해서 폐액의 강산 pH 완화 및 불순물의 1차적 제거 효과를 얻을 수 있으며 이는 고효율 고품질의 정형적인 결정을 가지는 이산화망간 회수를 가능하게 하였다.
- [0024] 또한, 열수합성 반응 조건에 따라서 결과물인 이산화망간의 결정 구조를 사용자가 목표하는 바에 맞게 획득할 수 있다.
- [0025] 또한, 아세톤 주입비는 폐액 내에 존재하는 망간의 무게 대비 아세톤의 주입량을 계산하므로 일정하지 않은 폐액 내 망간 농도에 따라서 최적의 아세톤 주입비를 선정할 수 있으며, 추가적으로 각기 다른 실험에서의 산화 그래핀 제조 공정에서 발생하는 폐액을 혼합하여서도 변화된 망간농도에 따라 계산을 통하여 아세톤 주입량을 일정하게 할 수 있다.
- [0026] 또한, 대량의 폐액을 처리하는 과정에서 필요 이상의 아세톤 양이 투입되는 것을 방지하고, 유기용매 1차처리를 통한 이산화망간 회수율을 증가시킴으로써 비용을 절감할 수 있음과 동시에 폐액으로부터 자원을 회수한다는 점에서 경제성을 확보할 수 있다.
- [0027] 다만, 본원에서 얻을 수 있는 효과는 상기된 바와 같은 효과들로 한정되지 않으며, 또 다른 효과들이 존재할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 폐액 내 망간회수방법의 순서도이다.
- 도 2 는 산화 그래핀 제조 공정 단계에서 발생하는 폐액 내의 망간 농도를 분석한 결과이다.
- 도 3 의 (A)는 본원의 일 실시예에 따른 망간회수방법에서 얻어진 망간 침전물의 이미지이고, (B)는 SEM-EDS 결과이며, (C)는 XRD 결과이다.
- 도 4 의 (A)는 본원의 일 실시예에 따른 망간회수방법에서 얻어진 망간 산화물의 이미지이고, (B)는 SEM-EDS 결과이며, (C)는 XRD 결과이다.
- 도 5 는 본원의 일 실험예에 따른 유기 용매로서 각각 아세톤 및 에탄올을 사용하였을 때의 망간 회수량을 비교한 결과이다.
- 도 6 은 본원의 일 실험예에 따른 폐액의 부피에 따른 침전물의 회수량을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다.
- [0030] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유

사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0033] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0034] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0035] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0036] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는, A 및 B"를 의미한다.
- [0037] 이하에서는 폐액 내 망간회수방법에 대하여, 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 망간을 포함하는 폐액에 유기 용매를 첨가하여 망간 침전물을 획득하는 단계; 및 상기 망간 침전물을 산화시켜 망간 산화물을 획득하는 단계;를 포함하는, 폐액 내 망간 회수방법을 제공한다.
- [0040] 본원에 따른 폐액 내 망간회수방법은 최적의 회수를 위하여 유전상수, 경제성 및 위해성을 고려하여 아세톤을 이용한 전처리를 수행하며, 황산망간 회수 시 최적의 조건을 구체적으로 명시하였다. 또한, 망간 회수의 최종 회수물질을 적용성과 활용성이 높은 이산화망간으로 구체화하여 기술을 개발하였고 회수 단계의 세분화를 진행하였다.
- [0041] 또한, 전처리 과정을 통해서 폐액의 강산 pH 완화 및 불순물의 1차적 제거 효과를 얻을 수 있으며 이는 고효율 고품질의 정형적인 결정을 가지는 이산화망간 회수를 가능하게 하였다.
- [0042] 또한, 열수합성 반응 조건에 따라서 결과물인 이산화망간의 결정 구조를 사용자가 목표하는 바에 맞게 획득할 수 있다.
- [0043] 또한, 아세톤 주입비는 폐액 내에 존재하는 망간의 무게 대비 아세톤의 주입량을 계산하므로 일정하지 않은 폐액 내 망간 농도에 따라서 최적의 아세톤 주입비를 선정할 수 있으며, 추가적으로 각기 다른 실험에서의 산화 그래핀 제조 공정에서 발생하는 폐액을 혼합하여서도 변화된 망간농도에 따라 계산을 통하여 아세톤 주입량을 일정하게 할 수 있다.
- [0044] 또한, 대량의 폐액을 처리하는 과정에서 필요 이상의 아세톤 양이 투입되는 것을 방지하고, 유기용매 1차처리를 통한 이산화망간 회수율을 증가시킴으로써 비용을 절약할 수 있음과 동시에 폐액으로부터 자원을 회수한다는 점에서 경제성을 확보할 수 있다.
- [0045] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 폐액 내 망간회수방법의 순서도이다.
- [0046] 먼저, 망간을 포함하는 폐액에 유기 용매를 첨가하여 망간 침전물을 획득한다 (S100).
- [0047] 도 2는 산화 그래핀 제조 공정 단계에서 발생하는 폐액 내의 망간 농도를 분석한 결과이다.
- [0048] 도 2를 참조하면, 산화 그래핀 제조 공정에서 발생하는 폐액을 분석한 결과 산화 그래파이트 슬러지 분리 단계에서 발생하는 폐액이 고농도의 망간을 함유하고 있는 것으로 확인되었다. 따라서 본원의 발명자들은 이를 망간 회수 대상 폐액으로 선정하였다.

- [0049] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기 용매는 아세톤, 에틸아세트산, 헥산, 에테르, 클로로포름, 디클로로메탄 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본원에 따른 폐액 내 망간회수방법은 폐액의 산화반응을 용이하게 하기 위해서 1차적으로 폐액에 유기 용매를 첨가하여 전처리하는 단계를 수행하며, 이를 위해 용해도가 낮고 적절한 유전상수와 가격, 유해성 등의 특징을 가지고 있는 유기 용매를 반응매(anti solvent)로 주입하여 폐액 내 이온상태의 망간을 망간 침전물 형태로 정제하였다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기 용매는 아세톤인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 본원의 발명자들은 용해도가 낮고 적절한 유전상수와 가격, 유해성 등을 모두 고려하여 유기 용매로서 아세톤을 선정하여 망간의 회수를 수행하고 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 용해도가 낮고 적절한 유전상수와 가격, 유해성 등을 가지는 어떤 유기 용매라도 사용할 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 망간 침전물의 망간은 산화수가 +2 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 망간 침전물은 황산망간을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 망간을 포함하는 폐액에 아세톤을 첨가하는 것에 의해서 상기 폐액 내의 이온상태의 망간은 망간 침전물의 형태로 정제될 수 있다. 예를 들어, 상기 망간 침전물은 산화수가 +2인 황산망간 파우더 형태로 정제될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 이어서, 망간 침전물을 산화시켜 망간 산화물을 획득한다 (S200).
- [0058] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 망간 산화물의 망간은 산화수가 +4 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 망간 산화물은 이산화망간을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 폐액과 망간 침전물에 존재하는 망간은 산화수가 +2인 망간의 형태이며, 본원의 폐액 내 망간회수방법에서 목표로 하는 회수물질인 이산화망간은 산화수가 +4인 망간이다. 따라서, 목표로 하는 망간 화합물을 얻기 위하여 상기 망간 침전물의 산화처리가 필요하다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 망간 침전물을 산화시켜 망간 산화물을 획득하는 단계는, 상기 망간 침전물을 포함하는 용액에 산화제를 첨가하여 혼합한 혼합 용액을 열수합성(Hydrothermal Synthesis)하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 산화처리에 앞서, 상기 망간 침전물을 증류수에 재용해하여 망간 침전물을 포함하는 용액을 준비하고 상기 용액에 산화제를 첨가하여 혼합한 후 열수합성기를 이용하여 반응을 진행한다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 망간 침전물 및 상기 산화제는 1:1 내지 1:5의 물 비율로 혼합되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 산화제는 과황산나트륨, 과산화수소, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열수합성은 100℃ 내지 150℃ 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 망간을 포함하는 폐액에 유기 용매를 첨가하여 망간 침전물을 획득하는 단계(S100)를 수행하지 않고 바로 산화처리 과정을 수행할 시 산화 침전 반응에 사용되는 과산화이중황산염($S_2O_8^{2-}$)이 낮은 pH에서 산촉매분해(acid catalyzed decomposition) 반응으로 소모되기 때문에 산화력이 낮아진다. 이로 인하여 폐액 내 존재하는 망간은 산화력이 낮아짐에 따라 이산화망간으로 충분히 산화되지 않게 되고 침전이 발생하지 않아 회수가 되지 않는다.
- [0067] 유기용매 처리를 통해 1차적으로 전처리를 거친 폐액 내 망간은 황산망간의 형태로 회수되고, 산화처리를 위해

증류수에 재용해 시 기존 폐액보다 pH가 증가하게 되어 상대적으로 산화력을 보존할 수 있다. 따라서 유기용매 전처리 과정은 망간의 산화 반응을 위하여 필수적이다.

- [0069] 또한, 본원의 제 2 측면은 본원의 제 1 측면에 따른 폐액 내 망간 회수방법을 포함하는, 산화 그래핀 제조 공정에서 발생하는 폐액의 처리 방법을 제공한다.
- [0070] 본원의 제 2 측면에 따른 산화 그래핀 제조 공정에서 발생하는 폐액의 처리 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0071] 산화 그래핀 제조 시 발생하는 망간을 포함하는 다량의 산폐액을 본원에 따른 폐액 내 망간회수방법을 이용하여 처리함으로써 상기 산폐액 내의 망간이온을 활용도가 높은 이산화망간의 형태로 회수하여 폐자원 순환의 효과를 가져올 수 있다.
- [0073] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [0075] [실시예] 망간을 포함하는 폐액을 이용한 이산화망간의 회수
- [0076] 먼저, 망간을 포함하는 폐액에 아세톤을 첨가하여 망간 침전물을 획득한다.
- [0077] 도 3 의 (A)는 본원의 일 실시예에 따른 망간회수방법에서 얻어진 망간 침전물의 이미지이고, (B)는 SEM-EDS 결과이며, (C)는 XRD 결과이다.
- [0078] 도 3 을 참조하면, SEM-EDS 분석 결과를 통하여 회수물질의 물리적 구조와 화학적 비율을 통해 $MnSO_4$ 를 기반으로 한 물질임을 확인하였으며, XRD 분석으로부터 정성적으로 물질에 대한 피크 값을 통해 재확인이 가능하였다.
- [0079] 이어서, 상기 황산망간 분말을 증류수에 녹인 후, 녹인 용액에 과황산나트륨(황산망간 분말:과황산나트륨=1:2.5 ($Mn\ mol/Na_2S_2O_8\ mol$))을 첨가하고 교반하여 완전히 녹인다.
- [0080] 용해가 완료된 용액을 열수합성반응기에 넣고 오븐에서 $120^{\circ}C$, 3 시간 동안 반응을 수행한다.
- [0081] 반응이 끝난 후 얻어진 침전물을 감압여과를 통해 고액 분리를 진행하고, 증류수를 이용하여 2,3 회 세척하고 건조하여 망간 산화물을 회수한다.
- [0082] 도 4 의 (A)는 본원의 일 실시예에 따른 망간회수방법에서 얻어진 망간 산화물의 이미지이고, (B)는 SEM-EDS 결과이며, (C)는 XRD 결과이다.
- [0083] 도 4 를 참조하면, SEM-EDS 분석 결과를 통하여 회수물질의 물리적 구조와 화학적 비율을 통해 MnO_2 를 기반으로 한 물질임을 확인하였으며, XRD 분석으로부터 정성적으로 물질에 대한 피크 값을 통해 재확인이 가능하였다.
- [0084] 따라서, 본원에 따른 폐액 내 망간회수방법을 통해서 활용도가 높은 이산화망간의 형태로 망간을 회수할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0086] [실험예]
- [0087] 아세톤 주입량에 따라서 회수할 수 있는 침전물의 양이 다르고, 폐액에서 회수를 진행함에 따라 얻을 수 있는 황산망간의 양과 회수에 들어가는 비용의 비교를 통한 경제성 비교가 필수적이다. 따라서 본원의 발명자들은 결정화 반응의 주 인자인 폐액 내 망간 농도와 최소한의 조건을 아세톤 주입량=1:150 (질량비), 침전시간=5분, 교반속도=150 rpm, 폐액 내 최소 망간 농도=10,000 mg/L으로 선정하였다.
- [0088] 상기 최소한의 조건은 종래의 망간 회수 방법에서 주로 사용되는 용매인 에탄올을 사용하는 경우보다 증가한 회수량을 나타내는 지점을 기준으로 설정하였다.
- [0089] 도 5 는 본원의 일 실험예에 따른 유기 용매로서 각각 아세톤 및 에탄올을 사용하였을 때의 망간 회수량을 비교

한 결과이다.

[0090] 도 5 를 참조하면, 유기용매와 폐액의 비율($W_{\text{유기용매}}/W_{\text{폐액}}$)이 150 이하인 경우에는 에탄올의 회수량이 아세톤 보다 많지만, 유기용매와 폐액의 비율이 약 150 이 되는 지점에서는 에탄올을 사용할 경우보다 회수량이 약 9.7% 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0091] 도 6 은 본원의 일 실험예에 따른 폐액의 부피에 따른 침전물의 회수량을 측정한 그래프이다.

[0092] 도 6 을 참조하면, 반응에 사용하는 폐액의 부피가 증가함에 따라서 반응매인 아세톤으로 인하여 황산망간 침전물의 회수량이 선형으로 증가하는 것을 확인할 수 고, 최적의 반응매 주입 비율이 부피와 관계없이 반응하여 적용 가능함을 볼 수 있다.

[0093] 결과적으로, 본원에 따른 폐액 내 망간 회수방법에 따라 실제 산업에서 그래핀 대량 생성 시 발생하는 대량의 폐액을 일괄적으로 처리할 수 있고, 대량의 폐액에서 얻을 수 있는 망간의 회수량을 예측 가능함을 볼 수 있다. 또한, 용매의 부피가 증가하면서 침전물의 포화상태로 인하여 어느 양 이상으로는 침전 반응이 발생하지 않는 경우가 존재하나, 본원에 따른 방법에서는 상기한 문제가 발생하지 않음을 확인할 수 있다.

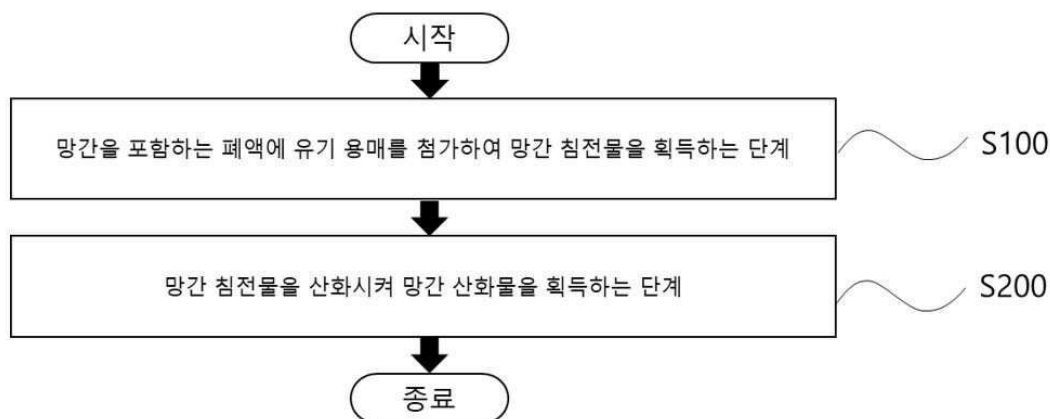
[0094]

[0095] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 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.

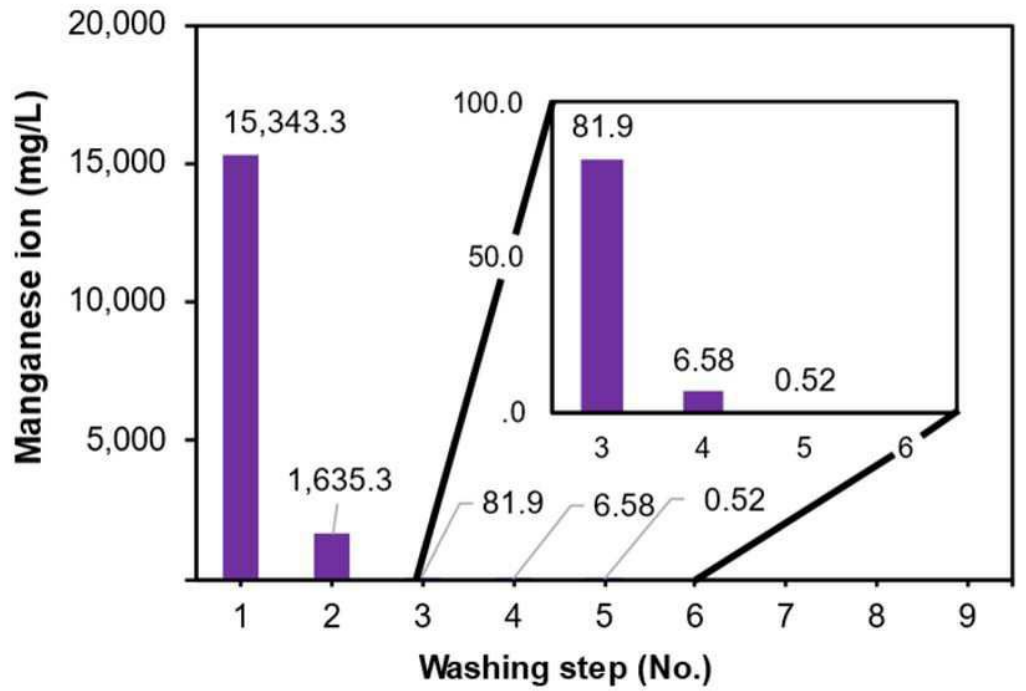
[0096] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1

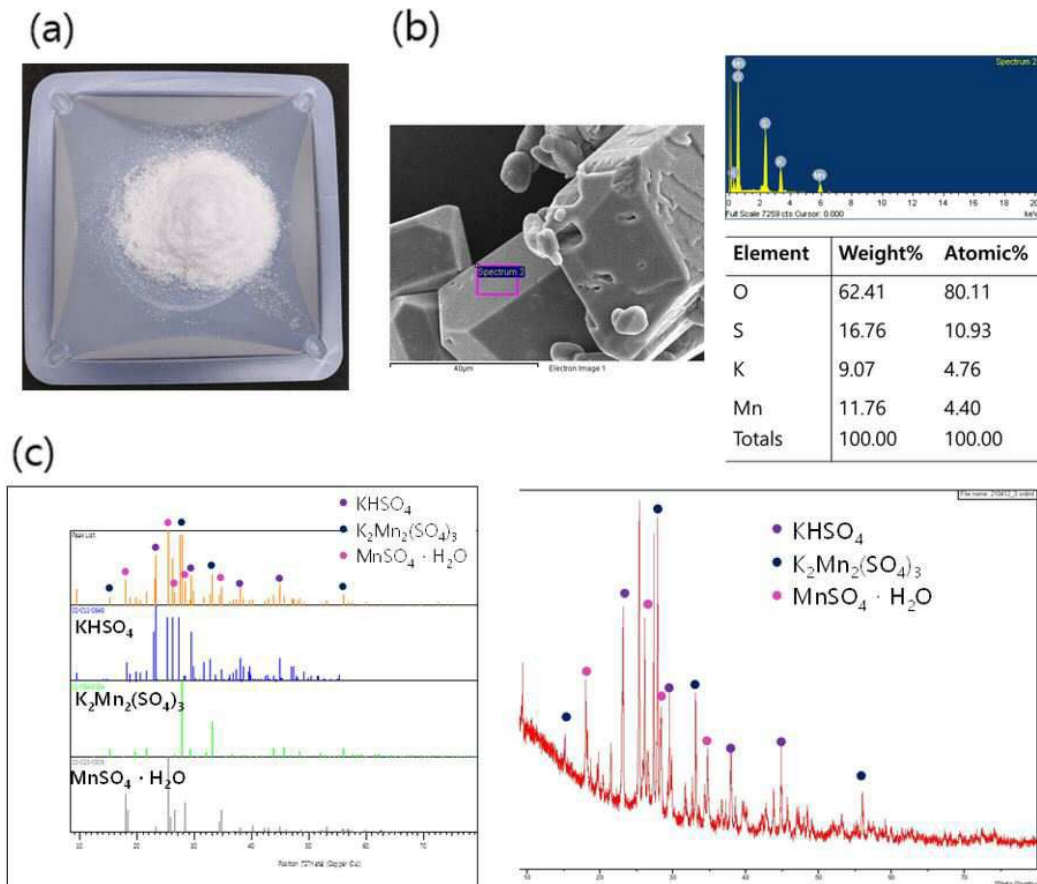


도면2

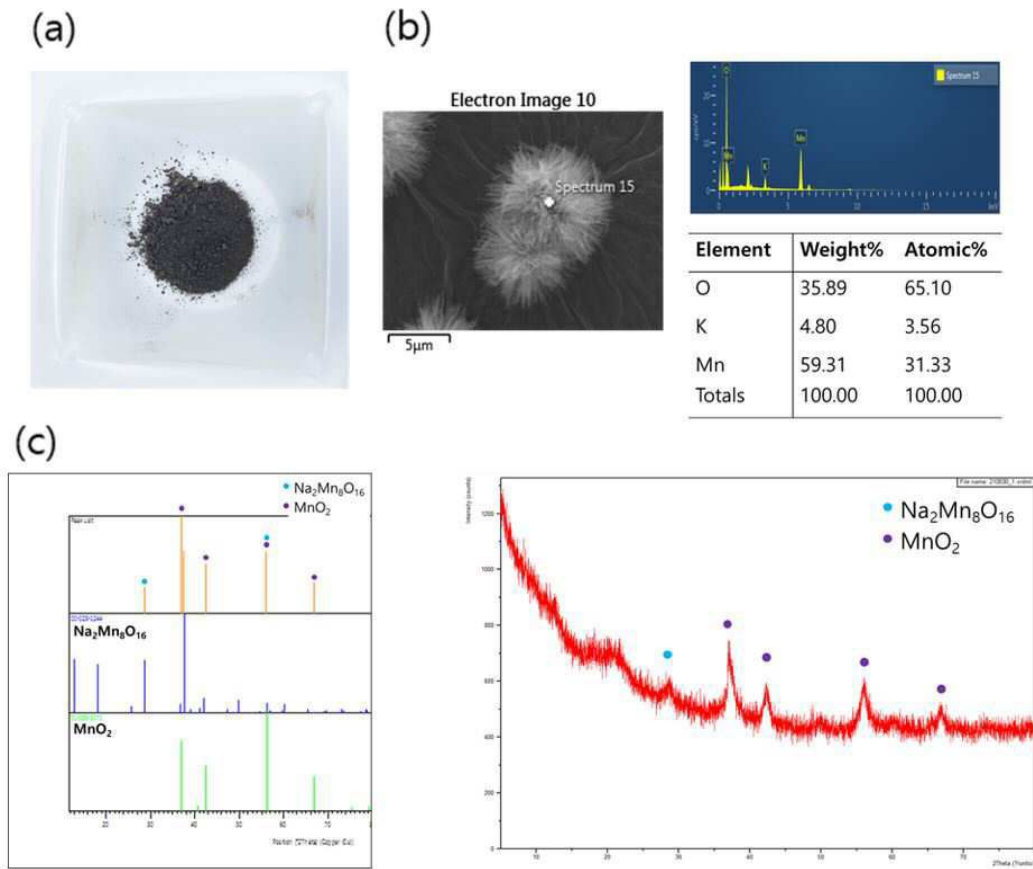


* 1: 슬러지 분리 단계, 2 ~ 9: 세척단계

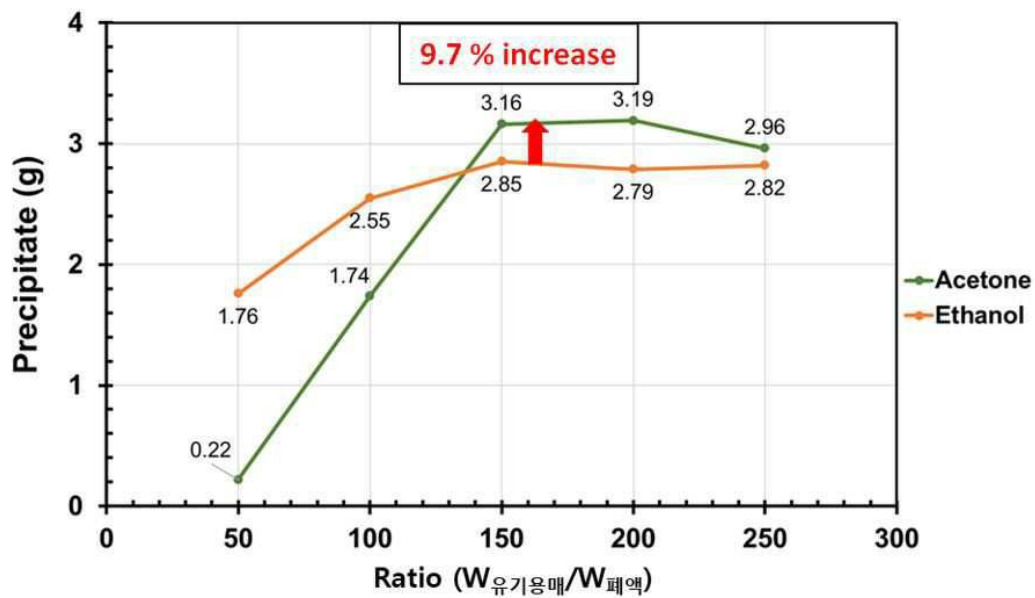
도면3



도면4



도면5



도면6

