

발명의 설명

발명의 명칭: 폐수 정제 방법

기술분야

- [1] 본 개시는 폐수 정제 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수를 정제하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 전기 자동차(Battery Electric Vehicle, BEV) 시장의 확산으로 이차 전지의 수요가 증가하는 추세이다. 이차 전지 제조 과정에서 발생하거나 사용 후 폐기되는 폐전지 또는 폐양극재의 스크랩에는 니켈, 코발트 등과 같은 유가 금속(valuable metal)이 함유되어 있다. 최근에는 이차 전지 내 유가 금속을 회수하여 재활용하기 위한 기술 개발이 활발히 진행되고 있다.
- [3] 니켈, 코발트와 같은 유가 금속은 이차 전지 소재 원료를 산에 용해시킨 후 용매 추출(Solvent Extraction)법을 사용하여 회수할 수 있다. 용매 추출법은 금속 이온이 수용액에서 유기 용제로 추출되는 원리를 이용하는 것이다. 일반적으로 용매 추출법을 이용하여 니켈, 코발트와 같은 유가 금속을 회수하는 경우, 망간, 마그네슘, 소듐 등이 포함된 폐수가 발생한다. 이러한 폐수에는 다량의 망간 및 마그네슘이 포함되어 있으므로, 폐수를 정제를 거치지 않고 방류할 시 환경오염과 같은 문제를 일으킬 수 있다. 따라서, 폐수로부터 망간, 마그네슘 등을 제거하는 정제 공정이 필요하다. 하지만, 폐수를 정제하는 과정에서 다량의 폐기물이 발생하는 문제가 있었다.

발명의 내용

기술적 과제

- [4] 본 개시는 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수를 정제할 시 발생하는 폐기물의 양을 저감할 수 있는 폐수 정제 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [5] 본 개시의 일 측면(aspect)에 따른 폐수 정제 방법은 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수로부터 망간(Mn)을 선택적으로 제거하는 단계를 포함한다.
- [6] 본 개시의 일 측면에 따르면, 망간을 선택적으로 제거하는 단계에서, 망간은 폐수로부터 망간 산화물로 침전될 수 있다.
- [7] 본 개시의 일 측면에 따르면, 망간 산화물은 Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [8] 본 개시의 일 측면에 따른 폐수 정제 방법은, 망간 산화물을 폐수로부터 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [9] 본 개시의 일 측면에 따르면, 망간을 선택적으로 제거하는 단계는, 폐수의 pH를 조절하는 단계, 및 폐수의 산화환원전위(Oxidation Reduction Potential, ORP)를 조절하는 단계를 포함할 수 있다.

- [10] 본 개시의 일 측면에 따르면, 폐수의 pH를 조절하는 단계는 폐수의 pH를 7 이상으로 조절하는 것일 수 있다.
- [11] 본 개시의 일 측면에 따르면, 폐수의 pH를 조절하는 단계는, 폐수에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.
- [12] 본 개시의 일 측면에 따르면, 폐수의 산화환원전위를 조절하는 단계는 폐수의 산화환원전위를 -200 mV 내지 900 mV으로 조절하는 것일 수 있다.
- [13] 본 개시의 일 측면에 따르면, 폐수의 산화환원전위를 조절하는 단계는 폐수에 산소를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.
- [14] 본 개시의 일 측면에 따르면, 폐수에 산소를 첨가하는 단계는 4시간 이상 수행될 수 있다.
- [15] 본 개시의 일 측면에 따르면, 망간을 선택적으로 제거하는 단계는 40°C 내지 90°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [16] 본 개시의 일 측면에 따르면, 유가 금속 회수 공정은 폐전지 소재 또는 폐양극재로부터 니켈 및 코발트를 회수하는 공정일 수 있다.
- [17] 본 개시의 일 측면에 따르면, 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수는 망간, 마그네슘 및 황산염을 포함할 수 있다.
- [18] 본 개시의 일 측면에 따르면, 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수는 금속 및 비철금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [19] 본 개시의 일 측면에 따르면, 금속 및 비철금속은 폐수의 pH가 7 내지 9일 때 수산화물 형태로 침전 가능한 것일 수 있다.
- [20] 본 개시의 일 측면에 따르면, 금속 및 비철금속은 아연, 철, 니켈, 코발트, 망간 및 마그네슘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [21] 본 개시의 일 측면에 따른 폐수 정제 방법은, 폐수로부터 망간을 선택적으로 제거한 후 폐수의 pH를 6 내지 8로 조절하는 역중화 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [22] 본 개시에 따른 폐수 정제 방법은 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수로부터 망간을 선택적으로 제거하는 단계를 포함하므로, 망간 및 마그네슘을 하나의 정제 공정을 통해 처리하는 종래 방법과 비교하여 중화제의 사용량이 감소하여 폐기물의 발생량을 현저히 줄일 수 있다. 또한, 본 개시에 따라 망간이 선택적으로 제거된 폐수는 폐수 성분(예컨대, 망간, 마그네슘, 소듐)의 농도가 방류 기준을 충족하기 때문에 직방류가 가능하므로, 폐수 정제 과정에서 추가적으로 발생할 수 있는 폐기물의 양을 줄일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 개시의 일 실시예에 따른 폐수 정제 방법의 공정도이다.
- [24] 도 2는 망간의 포베 다이어그램(Pourbaix Diagram)을 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 이하, 본 개시의 실시를 위한 구체적인 내용을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 다만, 이하의 설명에서는 본 개시의 요지를 불필요하게 흐릴 우려가 있는 경우, 널리 알려진 기능이나 구성에 관한 구체적 설명은 생략하기로 한다.
- [26] 첨부된 도면에서, 동일하거나 대응하는 구성요소에는 동일한 참조 부호가 부여되어 있다. 또한, 이하의 실시예들의 설명에 있어서, 동일하거나 대응되는 구성요소를 중복하여 기술하는 것이 생략될 수 있다. 그러나, 구성요소에 관한 기술이 생략되어도, 그러한 구성요소가 어떤 실시예에 포함되지 않는 것으로 의도되지는 않는다.
- [27] 본 개시에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 개시된 실시예에 대해 구체적으로 설명하기로 한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 개시에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 관련 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서, 본 개시에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 개시의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [28] 본 개시에서, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수인 것으로 특정하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 복수의 표현은 문맥상 명백하게 복수인 것으로 특정하지 않는 한, 단수의 표현을 포함한다.
- [29] 본 개시에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 포함한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [30] 본 개시에서 "A 및/또는 B"의 기재는 A, 또는 B, 또는 A 및 B를 의미한다.
- [31] 개시된 실시예의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 개시는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 개시가 완전하도록 하고, 본 개시가 통상의 기술자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것일 뿐이다.
- [32] 일반적으로 폐전지 소재 또는 폐양극재로부터 니켈 및 코발트와 같은 유가 금속을 회수하는 공정에서는 망간 및 마그네슘이 황산염 형태로 존재하는 폐수가 발생한다. 종래에는 이러한 폐수를 정제하기 위해 중화제를 투입하여 폐수의 pH를 10 내지 11로 증가시킴으로써 폐수로부터 망간, 마그네슘을 침전 제거하였다. 정제 후의 폐수는 망간 및 마그네슘이 모두 침전 제거되어 방류 기준을 충족하지만, 폐수에 포함된 다량의 망간 및 마그네슘을 제거하기 위해서는 다량의 중화제가 필요하였다. 이러한 이유로 종래에는 가격이 저렴한 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)을 중화제로 사용하였다. 수산화칼슘을 중화제로 사용하는 경우 반응식 1 및 2와 같

이 폐수에 포함된 망간 및 마그네슘은 수산화물 형태로 침전 제거되고, 폐수에 포함된 황산염은 황산칼슘(CaSO_4) 형태로 침전 제거된다.

[33] [반응식 1]



[35] [반응식 2]



[37] 그러나 이러한 종래 방법에 따르면 수산화망간, 수산화마그네슘, 황산칼슘과 같은 다량의 침전 폐기물이 발생함으로써, 매립 비용 및 그에 따른 공정 비용이 증가하게 되고, 다량의 폐기물을 매립하는 과정에서 환경 오염의 문제가 발생할 수 있다.

[38] 본 개시에 따른 폐수 정제 방법은 유기 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수로부터 망간을 선택적으로 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 개시에 따른 폐수 정제 방법은 망간 및 마그네슘을 하나의 정제 공정을 통해 처리하는 종래 방법과 비교하여 중화제의 사용량이 감소하므로 폐기물의 발생량을 현저히 줄일 수 있다. 또한, 본 개시에 따라 망간이 선택적으로 제거된 폐수는 방류 기준을 충족하므로 직방류가 가능하기 때문에 폐수 정제 과정에서 추가적으로 발생할 수 있는 폐기물의 양을 줄일 수 있다.

[39] 본 개시에 따르면, 망간을 선택적으로 제거하는 단계에서 망간은 폐수로부터 망간 산화물로 침전될 수 있다. 망간 산화물 형태로 침전 제거하는 본 개시의 폐수 정제 방법은 망간 수산화물 형태로 침전 제거하는 종래 방법과 비교하여 폐기물의 발생량을 현저히 줄일 수 있다. 상기 망간 산화물은 Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 예컨대, 망간 수산화물에 해당하는 Mn(OH)_2 는 망간을 62 중량%로 포함하므로, 망간 1톤을 제거하기 위해서는 폐수로부터 Mn(OH)_2 를 1.6톤 침전시켜야 한다. 반면, 망간 산화물에 해당하는 Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 는 각각 망간을 72 중량%, 70 중량%, 63 중량%로 포함하므로, 망간 1톤을 제거하기 위해서는 폐수로부터 Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 를 각각 1.39톤, 1.44톤, 1.58톤 침전시키면 된다. 따라서, 망간 산화물 형태로 제거하는 본 개시의 폐수 정제 방법은 망간 수산화물 형태로 제거하는 종래 방법과 비교하여 침전 폐기물의 양을 현저히 줄일 수 있다.

[40] 본 개시에 따른 폐수 정제 방법은 망간 산화물을 폐수로부터 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 분리된 망간 산화물은 황산 망간 등을 제조하는 후속 공정에 사용될 수 있다.

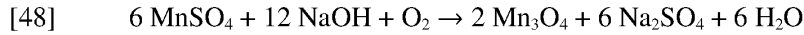
[41] 본 개시에 따른 망간을 선택적으로 제거하는 단계는, 상기 폐수의 pH를 조절하는 단계, 및 상기 폐수의 산화환원전위(Oxidation Reduction Potential, ORP)를 조절하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 개시에 따른 폐수 정제 방법은 폐수의 pH와 산화환원전위를 함께 조절함으로써 폐수로부터 망간을 선택적으로 제거할 수 있다. 이때 망간은 망간 산화물 형태로 침전 제거될 수 있다. 폐수의

pH를 조절하는 단계와 폐수의 산화환원전위를 조절하는 단계는 동시에 또는 별시에 수행될 수 있다.

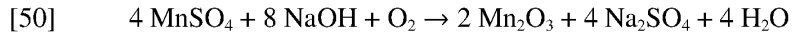
- [42] 폐수의 pH를 조절하는 단계는 폐수의 pH를 7 이상, 구체적으로 7 내지 10, 보다 구체적으로 7 내지 8.5로 조절하는 것일 수 있다. 폐수의 pH가 상기 수치 범위를 만족하는 경우, 망간이 침전 가능한 화합물의 형태가 되고 폐수로부터 마그네슘의 침전을 방지할 수 있어, 폐수로부터 망간을 선택적으로 제거하기 용이하다.
- [43] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 폐수의 pH를 조절하는 단계는 폐수에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 본 개시에 따른 폐수 정제 방법은 폐수에 포함된 여러 성분 중 망간을 선택적으로 제거하기 때문에 폐수에 첨가되는 염기성 부원료의 사용량을 줄일 수 있다. 따라서, 본 개시의 폐수 정제 방법에서는 수산화칼슘보다 상대적으로 비싼 수산화나트륨이 염기성 부원료로 사용될 수 있다. 수산화나트륨이 염기성 부원료로서 폐수에 첨가되는 경우 폐수에 포함된 황산염은 황산나트륨(Na_2SO_4)의 형태로 폐수에 용해되어 존재한다. 따라서 본 개시의 폐수 정제 방법은 수산화칼슘을 사용하여 황산염을 황산칼슘(CaSO_4)의 형태로 침전 제거하는 종래 방법과 비교하여 침전 폐기물의 발생량을 줄일 수 있다. 본 개시의 폐수 정제 방법에 따르면 망간을 선택적으로 제거하는 단계에서 황산칼슘은 폐수로부터 침전되지 않는다.
- [44] 폐수의 산화환원전위를 조절하는 단계는 폐수의 산화환원전위를 -200 mV 내지 900 mV, 구체적으로 -200 mV 내지 500 mV, 보다 구체적으로 -200 mV 내지 200 mV로 조절하는 것일 수 있다. 폐수의 산화환원전위를 측정할 때 참조 전극으로는 은/염화은 전극을 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않으며, 산화환원전위의 측정에 적합한 다양한 전극을 사용할 수 있다. 폐수의 산화환원전위가 상기 수치 범위를 만족하는 경우 망간이 수산화물 형태가 아닌 산화물 형태로 침전 제거될 수 있으며, 그 결과 침전 폐기물의 발생량을 저감할 수 있다.
- [45] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 폐수의 산화환원전위를 조절하는 단계는 폐수에 산소를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 폐수에 산소를 투입하면 폐수의 산화환원전위가 증가할 수 있다. 폐수에 산소를 첨가하는 단계는 4시간 이상, 구체적으로 4시간 내지 10시간 수행될 수 있다. 폐수에 산소를 첨가하는 단계의 반응 시간이 상기 수치 범위를 만족하는 경우 폐수의 산화환원전위가 충분히 증가하여 망간 수산화물이 아닌 망간 산화물이 침전될 가능성이 높아진다.
- [46] 도 1은 본 개시의 일 실시예에 따른 폐수 정제 방법의 공정도이다. 본 개시의 일 실시예에 따르면, 폐수 정제 방법은 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수에 수산화나트륨(NaOH) 및 산소(O_2)를 투입하여 망간을 선택적으로 제거하는 단계, 폐수에 황산(H_2SO_4)을 투입하여 폐수를 역중화하는 단계, 및 역중화된 폐수를 방류하는 단계를 포함할 수 있다. 이때, 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수는 망간 및 마그네슘을 포함하는 것일 수 있다. 망간을 선택적으로 제거하는 단계에

서 망간은 하기 반응식 3 내지 5와 같이 폐수로부터 망간 산화물의 형태로 침전될 수 있다.

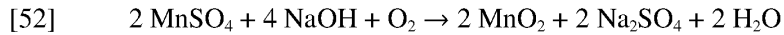
[47] [반응식 3]



[49] [반응식 4]



[51] [반응식 5]



[53] 한편, 도 2는 망간의 포베 다이어그램(Pourbaix Diagram)을 나타낸 도면이다. 포베 다이어그램은 전위(E_H)와 pH의 함수로서 원소의 열역학적으로 가장 안정적인 종(species) 또는 상(phase)을 나타내는 그래프이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 용액 내 망간은 특정 전위 및 pH의 조건에서 열역학적으로 가장 안정적인 종(species)과 상(phase)을 각각 가지며, 예컨대 망간 이온(Mn^{2+}), 고체 망간 금속(Mn(s)), 고체 망간 수산화물($\text{Mn(OH)}_2\text{(s)}$), 고체 망간 산화물($\text{Mn}_3\text{O}_4\text{(s)}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{(s)}$, $\text{MnO}_2\text{(s)}$, $\text{MnO}_4\text{(s)}$)의 상태로 존재할 수 있다.

[54] 본 개시의 폐수 정제 방법은 폐수의 pH와 산화환원전위를 조절함으로써 망간이 망간 산화물의 상태로 존재하게 하고, 침전된 망간 산화물을 제거하여 폐수로부터 망간을 선택적으로 제거할 수 있다. 예컨대, 도 2에 도시된 바와 같이 폐수의 pH를 8로 조절하고 산화환원전위를 200 mV로 조절하는 경우, 폐수로부터 Mn_3O_4 가 고체 상태로 침전되고 침전된 Mn_3O_4 를 제거함으로써 폐수로부터 망간을 선택적으로 제거할 수 있다.

[55] 망간을 선택적으로 제거하는 단계는 40°C 내지 90°C, 구체적으로 50°C 내지 90°C, 보다 구체적으로 60°C 내지 80°C의 온도에서 수행될 수 있다. 망간을 선택적으로 제거하는 단계에서의 온도가 상기 수치 범위를 만족하는 경우 폐수에 포함된 망간 성분을 전량 제거할 수 있고, 마그네슘 및 소듐 성분을 제외한 다른 불순물 성분들을 전량 제거할 수 있다.

[56] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 유가 금속 회수 공정은 폐전지 소재 또는 폐양극재로부터 니켈 및 코발트를 회수하는 공정일 수 있다. 예컨대, 유가 금속 회수 공정은 폐전지 소재로부터 황산염 용액을 침출하고, 용매 추출법과 같은 통상의 방법을 통해 황산염 용액으로부터 유가 금속을 회수하는 공정일 수 있다.

[57] 폐전지 소재는 폐전지의 전처리 공정을 거쳐 회수될 수 있다. 이때 전처리 공정은 방전 공정, 해체 공정, 파/분쇄 공정, 건조 공정, 소성 공정을 포함할 수 있다. 폐전지 소재는 폐전지 스크랩, 폐전지로부터 재활용 공정을 통해 원료화 처리된 블랙 매스(Black Mass), 양극재 제조 과정에서 발생된 폐양극재, 또는 이들의 조합일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[58] 황산염 용액은 습식 공정을 거쳐 폐전지 소재로부터 추출될 수 있다. 예컨대, 황산염 용액은 전술한 전처리 공정을 거쳐 회수된 폐전지 소재로부터 침출되는

것일 수 있다. 황산염 용액은 폐전지 소재 뿐만 아니라, 니켈광, 니켈 MHP(Mixed Hydroxide Precipitate) 및 산화니켈로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로부터 침출될 수 있다. 황산염 용액에 포함된 금속 황산염은 니켈, 코발트, 망간, 리튬, 구리 및 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 황산염일 수 있다.

[59] 본 개시에 따르면, 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수는 황산염 용액으로부터 니켈 및 코발트를 회수한 후 발생한 폐수일 수 있다. 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수는 망간, 마그네슘 및 황산염을 포함할 수 있다.

[60] 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수는 금속 및 비철금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 금속 및 비철금속은 폐수의 pH가 7 내지 9일 때 수산화물 형태로 침전 가능한 것일 수 있다. 즉, 본 개시에 따른 폐수 정제 방법은 폐수의 pH가 7 내지 9일 때 수산화물 형태로 침전 가능한 금속 및 비철금속이 폐수에 더 포함된 경우에도 적용 가능하다. 금속 및 비철금속은 아연, 철, 니켈, 코발트, 망간 및 마그네슘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[61] 본 개시에 따른 폐수 정제 방법은 폐수로부터 망간을 선택적으로 제거한 후 폐수의 pH를 6 내지 8로 조절하는 역중화 단계를 더 포함할 수 있다. 역중화 단계는 망간이 선택적으로 제거된 폐수가 방류 기준에 적합한 pH를 갖도록 폐수의 pH를 조절하는 단계를 의미할 수 있다.

[62] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 역중화 단계는 폐수에 산을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 첨가 가능한 산의 종류는 H_2SO_4 , HCl 및 HNO_3 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[63] 이하, 본 개시가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 개시의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 개시는 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[64] 실시예 및 비교예

[65] 실시예 1

[66] 각 금속 이온의 농도가 하기 표 1의 값을 갖는 황산염 용액(폐수) 2L를 준비하였다. 해당 폐수에 수산화나트륨($NaOH$) 및 산소를 투입하고 70°C의 온도 조건에서 4시간 반응시켜 폐수의 정제를 실시하였다.

[67] [표1]

성분	Mn	Mg	Na	Zn	Fe
농도	3~5 (g/L)	4~7 (g/L)	5~15 (g/L)	20~1000 (mg/L)	20~1000 (mg/L)

[68] 실시예 2

[69] 폐수 2L에 수산화나트륨 및 산소를 투입하고 70°C의 온도 조건에서 8시간 반응시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폐수의 정제를 실시하였다.

[70] **비교예 1**

[71] 폐수에 산소를 투입하지 않았다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폐수의 정제를 실시하였다.

[72] **실험예 1: 산소 투입 여부에 따라 폐수로부터 침전 제거되는 망간의 잔사 발생량 및 그 화합물의 종류**

[73] 산소 투입 여부에 따라 폐수로부터 침전 제거되는 망간의 잔사 발생량 및 그 화합물의 종류를 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 확인하여 아래 표 2에 나타내었다.

[74] [표2]

	실시예 1	비교예 1
잔사 발생량 (g)	17~18	20~21
잔사 화합물 종류	Mn ₃ O ₄	Mn(OH) ₂

[75] 표 2에 따르면, 폐수 정제 시 산소를 투입한 실시예 1에서는 잔사 화합물이 망간 산화물(Mn₃O₄)인 반면, 폐수 정제 시 산소를 투입하지 않은 비교예 1에서는 잔사 화합물이 망간 수산화물(Mn(OH)₂)임을 확인할 수 있다. 또한, 망간 산화물의 형태로 망간을 침전 제거하는 실시예 1의 경우, 망간 수산화물의 형태로 망간을 침전 제거하는 비교예 1과 비교하여 잔사 발생량(침전물의 양)이 더 적은 것을 확인할 수 있다.

[76] **실험예 2: 산소 투입에 따른 반응 시간 별 폐수 내 망간 및 마그네슘의 농도 변화**

[77] 실시예 2에 따른 폐수 정제 과정에서, 산소 투입에 따른 반응 시간 별 폐수 내 망간 및 마그네슘의 농도 변화를 확인하여 아래 표 3에 나타내었다.

[78] [표3]

반응 시간 (hr)		0	1	2	4	6	8
농도 (g/L)	Mn	4.76	4.10	3.52	0.89	0.02	0.0039
	Mg	5.25	5.20	5.19	5.17	5.16	5.16

[79] 표 3에 따르면, 폐수에 수산화나트륨 및 산소를 투입하여 정제를 진행한 실시예 2의 경우, 반응 시간에 따라 망간의 농도가 현저히 낮아짐을 확인할 수 있다. 이로부터 본 개시의 일 실시예에 따른 폐수 정제 방법을 통해 망간이 폐수로부터 선택적으로 제거됨을 확인할 수 있다.

[80] 본 명세서에서는 본 개시가 일부 실시예들과 관련하여 설명되었지만, 본 개시가 속하는 기술분야의 통상의 기술자가 이해할 수 있는 본 개시의 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있다는 점을 알

아야 할 것이다. 또한, 그러한 변형 및 변경은 본 명세서에 첨부된 특허청구의 범위 내에 속하는 것으로 생각되어야 한다.

- [81] 본 개시가 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 본 개시의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서, 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하므로, 본 개시는 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니다.

청구범위

- [청구항 1] 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수로부터 망간(Mn)을 선택적으로 제거하는 단계를 포함하는, 폐수 정제 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 망간을 선택적으로 제거하는 단계에서,
상기 망간은 상기 폐수로부터 망간 산화물로 침전되는, 폐수 정제 방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 망간 산화물은 Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 폐수 정제 방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 망간 산화물을 상기 폐수로부터 분리하는 단계를 더 포함하는, 폐수 정제 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 망간을 선택적으로 제거하는 단계는,
상기 폐수의 pH를 조절하는 단계; 및
상기 폐수의 산화환원전위(Oxidaiton Reduction Potential, ORP)를 조절하는 단계를 포함하는, 폐수 정제 방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 폐수의 pH를 조절하는 단계는 상기 폐수의 pH를 7 이상으로 조절하는 것인, 폐수 정제 방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 폐수의 pH를 조절하는 단계는,
상기 폐수에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하는 단계를 포함하는, 폐수 정제 방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 폐수의 산화환원전위를 조절하는 단계는 상기 폐수의 산화환원전위를 -200 mV 내지 900 mV으로 조절하는 것인, 폐수 정제 방법.
- [청구항 9] 제5항에 있어서,
상기 폐수의 산화환원전위를 조절하는 단계는 상기 폐수에 산소를 첨가하는 단계를 포함하는, 폐수 정제 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 폐수에 산소를 첨가하는 단계는 4시간 이상 수행되는, 폐수 정제 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 망간을 선택적으로 제거하는 단계는 40°C 내지 90°C의 온도에서 수행되는, 폐수 정제 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,

- 상기 유가 금속 회수 공정은 폐전지 소재 또는 폐양극재로부터 니켈 및 코발트를 회수하는 공정인, 폐수 정제 방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수는 망간, 마그네슘 및 황산염을 포함하는, 폐수 정제 방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 유가 금속 회수 공정으로부터 나온 폐수는 금속 및 비철금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는, 폐수 정제 방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 금속 및 비철금속은 상기 폐수의 pH가 7 내지 9일 때 수산화물 형태로 침전 가능한 것인, 폐수 정제 방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 금속 및 비철금속은 아연, 철, 니켈, 코발트, 망간 및 마그네슘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 폐수 정제 방법.
- [청구항 17] 제1항에 있어서,
상기 폐수로부터 망간을 선택적으로 제거한 후 상기 폐수의 pH를 6 내지 8로 조절하는 역중화 단계를 더 포함하는, 폐수 정제 방법.