

명세서

발명의 명칭: 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 아연의 습식 제련 공정 중 발생하는 망간 함유 부산물로부터 황산망간 수용액을 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 리튬 이온 이차전지의 양극 활물질 중 전구체의 원료로 사용될 수 있을 수준의 고순도 황산망간 수용액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 황산망간은 저순도 망간 광석 또는 망간 함유물로부터 침출, 침전, 결정화 등의 공정을 수행하는 방법을 통해 주로 제조되고 있다. 한편, 리튬이온 이차전지의 양극 활물질 중 전구체의 원료로 사용되는 황산망간의 제조에는 습식 반응이 요구된다. 그 중, 고체 상태의 망간 함유물로부터 산을 이용한 침출이 수행되어야 한다.
- [3] 이 과정에서 환원 분위기 조성을 위한 환원제 사용이 요구된다. 그러나, 망간의 완전한 침출을 위한 환원제의 과도한 사용으로 공정 운영비용이 상승되는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명에서는 망간을 함유하는 부산물로부터 황산망간, 특히 고순도 황산망간 수용액을 제조하는 것을 목적으로 한다. 특히, 환원 침출 공정에서 사용되는 환원제를 대체하기 위해 아황산가스(Sulfur dioxide gas)를 포함하는 환원가스를 침출 보조제로 사용하여 높은 회수율과 경제성을 구비한 공정을 제안하고자 한다.
- [5] 이어서, 망간의 환원 침출 공정으로 확보된 침출후액의 중화 및 정제를 통해 고순도 황산망간 수용액을 제조하고자 한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 일 실시예는, 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법으로서, 망간 및 불순물을 포함하는 망간 함유 부산물을 준비하는 원료 준비 공정; 상기 망간 함유 부산물을 분쇄하고 세정하는 분쇄 공정 및 세정 공정; 상기 분쇄 공정 및 세정 공정에 의해 분쇄된 망간 함유 부산물을 침출하는 환원 침출 공정; 상기 환원 침출 공정에 의해 생성된 침출후액을 중화하는 중화 공정; 상기 중화 공정에 의해 생성된 중화후액을 정제하는 제1 정제 공정; 및 상기 제1 정제 공정에 의해 생성된 제1 정제후액을 추가로 정제하는 제2 정제 공정;을 포함하고, 상기 환원 침출 공정은 무기산 및 아황산가스를 이용하여 수행되는, 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법을 개시한다.

- [7] 일 실시예에 있어서, 상기 분쇄된 망간 함유 부산물의 평균 입도는 1 μm 내지 25 μm 일 수 있다.
- [8] 일 실시예에 있어서, 상기 분쇄 공정 및 상기 세정 공정은 동일한 반응기 내에서 수행될 수 있다.
- [9] 일 실시예에 있어서, 상기 분쇄 공정 및 세정 공정에서, 상기 망간 함유 부산물이 희석산 및 물로 세정되고, 상기 희석산은 황산, 염산 및 질산 중 적어도 하나이고, 상기 희석산의 농도는 10 g/L 내지 100 g/L일 수 있다.
- [10] 일 실시예에 있어서, 상기 세정 공정을 위해 투입되는 상기 물의 양은 중량비로 상기 망간 함유 부산물에 대해 1.5배 내지 3배일 수 있다.
- [11] 일 실시예에 있어서, 상기 중화 공정은 중화제로서 망간 함유 부산물을 사용하여 수행될 수 있다.
- [12] 일 실시예에 있어서, 상기 중화 공정에서 아황산가스가 추가로 주입될 수 있다.
- [13] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 정제 공정은 침전법을 이용하여 상기 불순물을 제거하는 공정을 포함하고, 상기 제2 정제 공정은 용매추출법을 이용하여 상기 불순물을 제거하는 공정을 포함할 수 있다.
- [14] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 정제 공정은 침전제로 유화소다, 수유화소다, 황화수소암모늄, 및 황화수소 중 적어도 하나를 투입하여 상기 불순물의 침전 반응을 통해 수행될 수 있다.
- [15] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 정제 공정은, 상기 제1 정제후액에 포함되어 있는 망간을 유기상으로 추출하는 로딩 공정; 망간이 추출된 상기 유기상을 물로 세정하는 스크러빙 공정; 및 상기 스크러빙 공정 후 상기 유기상에 황산을 투입하여 망간을 황산망간 수용액의 형태로 회수하는 스트리핑 공정;을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [16] 본 발명에 의하면, 망간 함유 부산물로부터 황산망간, 특히 고순도 황산망간 수용액을 제조할 수 있다.
- [17] 본 발명에 포함되는 환원 침출 공정의 경우, 통상적인 환원제를 이용한 침출과 달리 환원 가스를 사용함으로써, 상대적으로 높은 회수율과 높은 경제성을 구비할 수 있다.
- [18] 본 발명에 따른 황산망간은 리튬 이차전지의 양극 활물질 중 전구체의 원료로서 적합하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법을 나타낸 흐름도이다.
- [20] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2 정제 공정을 나타낸 흐름도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [21] 본 발명의 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 설명하기 위한 목적으로 예시된 것이다. 본 발명에 따른 권리범위가 이하에 제시되는 실시예들이나 이들 실시예들에 대한 구체적 설명으로 한정되는 것은 아니다.
- [22] 리튬이온 이차전지의 양극 활물질 중 전구체의 원료로 사용되는 황산망간의 제조에는 습식 반응이 요구된다. 그 중, 고체 상태의 망간 함유물로부터 산을 이용한 침출이 수행되어야 한다.
- [23] 이 과정에서, 본 발명의 실시예와 다르게, 환원 분위기 조성을 위한 과산화수소(H_2O_2) 등과 같은 환원제가 사용될 수 있다. 이러한 경우, 망간의 완전한 침출을 위한 환원제의 과도한 사용으로 공정 운영비용이 상승되는 문제점이 있다.
- [24] 본 발명의 실시예에 따른 황산망간 수용액의 제조 방법은 아황산가스(SO_2 gas)를 포함하는 환원가스를 침출 보조제로 사용하여 높은 회수율과 경제성을 구비할 수 있다.
- [25] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 설명한다.
- [26] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법을 나타낸 흐름도이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 제 2 정제 공정을 나타낸 흐름도이다.
- [27] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법은 망간 및 불순물을 포함하는 망간 함유 부산물을 준비하는 원료 준비 공정(S100), 상기 망간 함유 부산물을 분쇄하고 세정하는 분쇄 공정 및 세정 공정(S200), 상기 분쇄 공정 및 세정 공정에 의해 분쇄된 망간 함유 부산물을 침출하는 환원 침출 공정(S300), 상기 환원 침출 공정에 의해 생성된 침출후액을 중화하는 중화 공정(S400), 상기 중화 공정에 의해 생성된 중화후액을 정제하는 제1 정제 공정(S500), 상기 제1 정제 공정에 의해 생성된 제1 정제후액을 추가로 정제하는 제2 정제 공정(S600)을 포함할 수 있다.
- [28] 원료 준비 공정(S100)
- [29] 원료 준비 공정(S100)에서, 망간 및 불순물을 포함하는 망간 함유 부산물이 준비될 수 있다. 일 실시예에서, 망간 함유 부산물은 아연의 습식 제련 공정에서 발생될 수 있다. 이러한 경우, 원료 준비 공정(S100)에서 망간 함유 부산물은 아연 공정액과 함께 준비될 수 있다.
- [30] 황산망간 수용액을 제조하기 위한 망간을 함유하고 있는 원료로서, 망간 함유 부산물은 산화물, 수산화물, 황화물, 황산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 망간 함유 부산물 내에서 망간은 이산화망간(MnO_2)의 상태로 포함될 수 있다.
- [31] 일 실시예에서, 망간 함유 부산물은 망간(Mn) 이외의 불순물로서 칼슘(Ca), 칼륨(K), 납(Pb), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na), 및 실리콘(Si) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 망간 함유 부산물의 조성은 하기 표 1과 같다. 단위는 wt%이다.
- [32] [표1]

Mn	Ca	K	Pb	Zn	Mg	Na	Si
30~45	0.1~3.5	0.1~3.5	0.1~4.0	0.1~4.0	0~0.05	0.05~0.3	0~0.05

- [33] 일 실시예에서, 망간 함유 부산물은 산소(O)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 표 1에서 나타나 있지 않은 부분은 대부분 산소(O)일 수 있다.
- [34] 분쇄 및 세정 공정(S200)
- [35] 분쇄 공정 및 세정 공정(S200)에서, 망간 함유 부산물이 분쇄되고 세정될 수 있다. 분쇄 공정 및 세정 공정(S200)은 망간 함유 부산물의 전처리 공정에 해당된다. 분쇄 공정 및 세정 공정(S200)에서는, 망간 함유 부산물의 입도를 낮추기 위한 분쇄 공정이 수행될 수 있다. 또한, 망간 함유 부산물에 함유된 불순물 중 적어도 일부를 제거하기 위한 세정 공정이 수행될 수 있다. 원료 준비 공정(S100)에서 망간 함유 부산물이 아연 공정액과 함께 준비될 수 있다. 세정 공정에서 상기 아연 공정액은 물에 의해 씻겨질 수 있다.
- [36] 분쇄된 망간 함유 부산물의 평균 입도는 약 $1\ \mu\text{m}$ 내지 $25\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 분쇄 공정이 수행되기 전 망간 함유 부산물의 평균 입도는 약 $500\ \mu\text{m}$ 내지 $900\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 망간 함유 부산물의 평균 입도는 분쇄 공정에 의해 약 $1\ \mu\text{m}$ 내지 $25\ \mu\text{m}$ 정도로 낮아질 수 있다. 이에 따라 환원 침출 공정(S300)을 수행하기 전 분쇄 공정을 통해 망간 함유 부산물의 평균 입도를 낮춤으로써 환원 침출 공정(S300)에서의 침출 효율을 높일 수 있다. 망간 함유 부산물의 평균 입도가 큰 경우, 반응성이 낮아 후속하여 수행되는 환원 침출 공정(S300)에서 실질적으로 침출이 어려울 수 있다. 즉, 망간 함유 부산물의 평균 입도가 $25\ \mu\text{m}$ 보다 큰 경우, 침출 효율이 감소될 수 있다. 예를 들어, 분쇄 공정은 볼 밀(ball mill) 또는 로드 밀(rod mill) 등의 밀링 기계를 이용하여 수행될 수 있다.
- [37] 분쇄 공정 및 세정 공정(S200)에서, 상기 망간 함유 부산물의 상기 불순물이 적어도 일부 제거될 수 있다. 일 실시예에서, 분쇄 공정 및 세정 공정(S200)에서, 망간 함유 부산물은 희석산 및 물로 세정되어 상기 불순물이 적어도 일부 제거될 수 있다. 일 실시예에서, 희석산은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 및 질산(HNO_3) 중 적어도 하나일 수 있다. 일 실시예에서, 희석산의 농도는 $10\ \text{g/L}$ 내지 $100\ \text{g/L}$ 일 수 있다.
- [38] 세정 공정을 위해 투입되는 물의 양은 중량비로 망간 함유 부산물에 대해 1.5 배 내지 3 배일 수 있다. 세정 공정을 위해 투입되는 물의 양이 망간 함유 부산물에 대해 1.5배 미만인 경우, 불순물 제거율이 50% 미만일 수 있다. 세정 공정을 위해 투입되는 물의 양이 3배보다 많은 경우, 불순물 제거율이 증가될 수 있으나, 공정 내 물의 사용량이 증가되어, 경제성이 떨어질 수 있다.
- [39] 일 실시예에서, 상기 분쇄 공정 및 상기 세정 공정은 동시에 수행될 수 있다. 상기 분쇄 공정 및 상기 세정 공정은 동일한 반응기 내에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 분쇄 공정 및 세정 공정은 습식 분쇄 기계를 이용하여 동시에 수행될 수 있다. 이후 고액 분리를 함으로써 망간 함유 부산물에 포함된 불순물(칼슘, 칼륨, 마그

네슘, 나트륨 등) 중 일부가 제거될 수 있다. 분쇄 공정 및 세정 공정을 동시에 수행하는 경우, 황산망간 수용액을 제조하는 공정이 간소화될 수 있다. 이는 황산망간 수용액을 제조하는 공정 중 분쇄 공정 및 세정 공정 이후의 후단 공정이 물에서 반응이 이루어지기 때문일 수 있다. 또한, 분쇄 공정 및 세정 공정은 동일한 반응기 내에서 수행되는 경우, 반응기의 수를 줄일 수 있다. 다른 실시예에서, 분쇄 공정 및 세정 공정은 별개로 수행될 수 있다.

[40] 환원 침출 공정(S300)

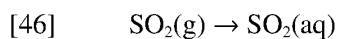
[41] 환원 침출 공정(S300)에서, 분쇄 공정 및 세정 공정(S200)에 의해 분쇄된 망간 함유 부산물이 침출된다. 환원 침출 공정(S300)은 분쇄 공정 및 세정 공정(S200) 후에 수행될 수 있다. 환원 침출 공정(S300)에서 무기산과 환원가스를 이용하여 분쇄된 망간 함유 부산물이 침출될 수 있다. 환원가스는 아황산가스(SO_2 gas)일 수 있다. 일 실시예에서, 환원 침출 공정(S300)은 무기산 및 아황산가스를 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 무기산은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 및 질산(HNO_3) 중 적어도 하나일 수 있다. 무기산은 물로 희석된 무기산일 수 있다.

[42] 일 실시예에서, 아황산가스의 농도는 10% 이상일 수 있으며, 이 경우 망간의 용해율은 99.6% 이상일 수 있다. 공급된 아황산가스 중 반응에 참여하지 않은 아황산가스는 리사이클링을 통해 환원 침출 공정(S300)에 다시 사용될 수 있다. 아황산가스의 농도가 10% 미만일 경우, 아황산가스 이외의 가스의 순환량이 증가하게 되어 용해율 저하의 원인이 될 수 있으며, 따라서 아황산가스의 농도는 10% 이상인 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 다른 실시예에서는 농도 10% 미만의 아황산가스가 이용될 수도 있다. 아황산가스 이외의 가스는 불활성 기체, 산소 또는 공기일 수 있다.

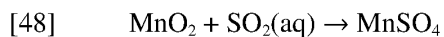
[43] 아황산가스는 주입 관을 통해 주입될 수 있다. 예를 들어, 공정액은 반응 탱크 내부에 위치될 수 있으며, 아황산가스는 반응 탱크의 하부에 설치된 주입 관을 통해 반응 탱크 내부로 주입될 수 있다. 따라서, 아황산가스는 공정 액 내부에서 망간과 반응할 수 있다.

[44] 황산과 아황산가스는 환원 침출 공정에 사용될 수 있다. 이러한 경우, 아래 [반응식 1] 및 [반응식 2]을 통해 아황산가스가 물과 반응하여 아황산(Sulfurous acid)을 생성하며, 망간 함유 부산물로부터 망간이 환원 분위기 속에서 황산망간(MnSO_4)의 형태로 침출되어 침출후액이 생성될 수 있다.

[45] [반응식 1]



[47] [반응식 2]



[49] 망간 함유 부산물 속 망간은 주로 이산화망간(MnO_2)의 형태로 존재하는데, 이산화망간 중 망간은 4가이므로, 망간의 침출이 용이하지 않을 수 있다. 이에 반해, 2가의 망간에 대한 침출은 용이하게 수행될 수 있으며, 따라서 망간의 침출을

위해서는 망간 함유 부산물 내의 이산화망간 중 망간을 2가의 망간으로 환원시킬 필요가 있다. 이와 관련하여, 본 발명의 실시예에서는, 환원제인 아황산가스를 사용하여 4가의 망간을 2가의 망간으로 환원시킬 수 있으며, 이에 따라 망간 함유 부산물로부터 황산망간의 형태로 침출후액이 생성될 수 있다(위 [반응식 1] 및 [반응식 2] 참조).

- [50] 환원 침출 공정(S300)은 약 20°C 내지 60°C에서 수행될 수 있다. 환원 침출 공정(S300)은 상온에서 시작해서, 침출 반응 시, 발열 반응으로 인해 내부 온도가 60°C까지 상승될 수 있다. 이는 추가적인 열원이 불필요하다는 것을 의미할 수 있다. 따라서, 환원 침출 공정(S300)은 경제적인 공정일 수 있다. 침출액의 황산 농도는 25 g/L 내지 100 g/L일 수 있다. 침출액의 pH는 1 이하일 수 있다. 일 실시예에서, 환원 침출 공정(S300)에서, 망간뿐만 아니라, 다른 불순물도 함께 침출될 수 있다. 예를 들어, 칼슘(Ca), 칼륨(K), 납(Pb), 아연(Zn) 등과 같은 불순물이 망간과 함께 침출되어, 침출후액에 포함될 수 있다.
- [51] 환원 침출 공정(S300)에서 얻어지는 침출후액의 망간 농도는 약 60 g/L 내지 100 g/L일 수 있다. 일 예로, 침출후액의 망간 농도는 61 g/L 내지 64 g/L 일 수 있다. 이를 위해 중량비로 분쇄된 망간 함유 부산물 대비 약 1.5배 내지 3배의 물이 무기산의 회석을 위해 사용될 수 있다.
- [52] 아황산가스에서 발생하는 아황산이 침출액의 역할을 대신하여 일반적인 산 침출 대비 무기산 사용량을 줄일 수 있다. 상세히 설명하면, 아황산이 아래 [반응식 3]에 의해 아황산가스로부터 생성될 수 있으며, 황산이 [반응식 4]에 의해 아황산으로부터 생성될 수 있다. 따라서, 무기산과 망간이 일대일 당량으로 유지할 필요가 없다. 즉, 무기산의 사용량이 줄어들 수 있다.
- [53] [반응식 3]
- [54] $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
- [55] [반응식 4]
- [56] $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- [57] 중화 공정(S400)
- [58] 중화 공정(S400)에서, 환원 침출 공정(S300)에 의해 생성된 침출후액이 중화될 수 있다. 중화 공정(S400)은 환원 침출 공정(S300) 후 수행될 수 있다. 침출후액을 확보하는데 있어서, pH가 높은 분위기에서 침출후액이 생성되는 경우, 침출후액이 적게 생성될 수 있다. 본 발명의 실시예는 pH가 낮은 산성 분위기에서 환원 침출 공정(S300)을 수행하여 충분한 침출후액을 확보한 후, 중화 공정(S400)을 수행할 수 있다.
- [59] 중화 공정(S400)에서는, 환원 침출 공정(S300)에서 생성된 침출후액의 pH를 높이기 위해 중화제가 투입된다. 중화제의 투입은 향후 수행될 정제 공정을 위한 것일 수 있다. 중화제는 망간 함유 부산물, 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 산화칼슘(CaO), 및 산화

마그네슘(MgO) 중 적어도 하나가 사용될 수 있다. 바람직하게, 중화 공정(S400)에서 중화제로서 망간 함유 부산물은 분쇄된 망간 함유 부산물의 형태로 사용하여 수행될 수 있다. 망간 함유 부산물이 추가되어 불순물의 양이 늘어나더라도 문제가 없다. 중화 공정(S400) 이후에 제1 정제 공정(S500) 및 제2 정제 공정(S600)이 수행되기 때문이다.

[60] 중화 공정(S400)이 망간 함유 부산물을 사용하여 수행되는 경우, 별도의 투입되는 중화제의 양을 줄일 수 있어 비용이 절감될 수 있다. 또한, 추가적인 다른 불순물의 유입이 방지될 수 있고, 중화후액 내 망간의 농도가 높아질 수 있다. 중화제로 망간 함유 부산물이 사용되는 경우, 추가로 투입된 망간 함유 부산물 내에 포함되어 있는 유가 금속의 용해를 위하여 중화 공정(S400)에서 환원가스(예를 들어, 아황산가스)가 추가로 주입될 수 있다. 이러한 경우, 침출 반응기와 중화 반응기는 연속적으로 구성될 수 있다.

[61] 중화 공정(S400)이 수행된 후, 중화후액의 pH는 약 3 내지 5일 수 있다. 바람직하게, 중화후액의 pH는 약 4 내지 5일 수 있다.

[62] 제1 정제 공정(S500)

[63] 제1 정제 공정(S500)에서 중화 공정(S400)에 의해 생성된 중화후액이 정제될 수 있다. 중화후액은 중화된 침출후액일 수 있다. 제1 정제 공정(S500)은 중화 공정(S400) 후 중화후액 내의 불순물을 제거하기 위한 공정이다.

[64] 제1 정제 공정(S500)은 침전법을 이용하여 불순물을 제거하는 공정일 수 있다. 제1 정제 공정(S500)에서는 중금속류 불순물을 제거하기 위해 침전제로 유화소다(Na_2S), 수유화소다(NaSH), 황화수소암모늄(NH_4HS), 황화수소(H_2S) 중 적어도 하나가 사용될 수 있다. 또한, 제1 정제 공정(S500)에서는 경금속류 불순물을 제거하기 위한 침전제로 불화나트륨(NaF), 옥살산($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), 옥살산나트륨($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 중 적어도 하나가 사용될 수 있다. 이를 통해 아연, 납, 카드뮴, 코발트, 니켈, 칼슘, 및 마그네슘 등의 불순물이 제거될 수 있다. 일 실시예에서, 침전제로 수유화소다(NaSH)가 사용되는 경우 반응식은 아래 [반응식 5]와 같다. 일 실시예에서, 침전제로 불화나트륨(NaF)이 사용되는 경우 반응식은 아래 [반응식 6]과 같다.

[65] [반응식 5]

[66] $2\text{M}_\text{H}\text{SO}_4 + 2\text{NaSH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{M}_\text{H}\text{S} \downarrow$ (M_H 은 Zn, Pb, Cd, Co, Ni, Cu 등 중금속류)

[67] [반응식 6]

[68] $\text{M}_\text{L}\text{SO}_4 + 2\text{NaF} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{M}_\text{L}\text{F}_2 \downarrow$ (M_L 은 Ca, Mg 등 경금속류)

[69] 제1 정제 공정(S500)은 약 20°C 내지 60°C에서 수행될 수 있다.

[70] 중금속류 불순물 제거를 위한 침전제는 중화후액에 포함되어 있는 중금속 대비 약 0.8 내지 1.4의 당량비로 투입될 수 있다. 중금속 대비 0.8 미만의 당량비로 중금속류 불순물 제거를 위한 침전제가 투입되면, 중금속 제거율이 85% 이하로, 완전한 반응이 일어나지 않을 수 있다. 중금속 대비 1.4 초과인 당량비로 중금속류

불순물 제거를 위한 침전제가 투입되면, 침전제에서 기인하는 불순물이 초과로 유입되어 공정에 부정적인 영향을 미침과 동시에 경제성이 떨어질 수 있다.

[71] 경금속류 불순물 제거를 위한 침전제는 중화후액에 포함되어 있는 경금속 대비 약 1.0 내지 2.5의 당량비로 투입될 수 있다. 경금속 대비 1.0 미만의 당량비로 경금속류 불순물 제거를 위한 침전제가 투입되면, 경금속 제거율이 90% 이하로, 완전한 반응이 일어나지 않을 수 있다. 경금속 대비 2.5 초과인 당량비로 경금속류 불순물 제거를 위한 침전제가 투입되면, 침전제에서 기인하는 불순물이 초과로 유입되어 공정에 부정적인 영향을 미침과 동시에 경제성이 떨어질 수 있다.

[72] 제1 정제 공정(S500) 후, 제1 정제후액에 포함된 아연, 납, 카드뮴, 니켈, 구리, 코발트의 함량은 각각 5 mg/L 이하로 낮아질 수 있다. 제1 정제 공정(S500) 후, 제1 정제후액에 포함된 칼슘 및 마그네슘의 함량은 각각 50 mg/L 이하로 낮아질 수 있다.

[73] 제2 정제 공정(S600)

[74] 제2 정제 공정(S600)에서 제1 정제 공정(S500)에 의해 생성된 제1 정제후액이 추가로 정제될 수 있다. 제2 정제 공정(S600)은 제1 정제 공정(S500) 후에 수행될 수 있다. 제2 정제 공정(S600)은 용매추출법을 이용하여 불순물을 제거하는 공정일 수 있다. 제2 정제 공정(S600)에서 나트륨(Na) 및 칼륨(K) 등의 불순물을 제거하기 위해 유기 추출제가 사용될 수 있다. 일 실시예에서, 제2 정제 공정(S600)은 로딩>Loading> 공정(S610), 스크러빙>Scrubbing> 공정(S620), 및 스트리핑>Stripping> 공정(S630)을 포함할 수 있다. 유기 추출제로는, Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid, Mono-2-ethylhexyl (2-Ethylhexyl)phosphonate, 및 Bis (2,4,4-TRIMETHYLPENTYL) Phosphinic Acid 중 적어도 하나를 사용할 수 있다.

[75] 로딩 공정(S610)은 제1 정제후액에 포함되어 있는 망간을 유기상으로 추출하는 공정일 수 있다. 로딩 공정(S610)은 유기 추출제를 이용하여 제1 정제 공정(S500) 후 제1 정제후액에 함유되어 있는 망간을 유기상으로 추출하는 공정일 수 있다. 로딩 공정(S610)의 반응 온도는 약 30°C 내지 50°C일 수 있다. 로딩 공정(S610)의 반응 온도가 약 30°C 내지 50°C인 경우, 유기 추출제의 반응이 가장 활발할 수 있다. 로딩 공정(S610)의 반응 온도가 30°C 이하인 경우, 유기 추출제의 점도가 올라가 반응성이 낮아질 수 있다. 로딩 공정(S610)의 반응 온도가 50°C를 초과하는 경우, 휘발되는 성분의 양이 많아 공정 효율이 감소될 수 있다. 로딩 공정(S610)의 수상 대비 유기상의 투입량은 부피비로 약 3 내지 6일 수 있다. 로딩 공정(S610)의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비로 3 미만일 경우, 목적 금속과 유기 추출제의 결합이 완전하지 못하여 추출율이 90% 이하가 될 수 있다. 로딩 공정(S610)의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비로 6 초과일 경우, 유기 추출제의 과도한 사용으로 인해 공정비가 증가될 수 있다. 로딩 공정(S610)의 pH의 범위는 약 4 내지 5일 수 있다. 로딩 공정(S610)의 pH의 범위를 4 내지 5로 조절하기 위해, 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na₂CO₃), 황산나트륨(Na₂SO₄) 중 적어도 하나가 사용될 수 있다.

- [76] 수상과 유기상의 혼합으로 망간이 유기상으로의 추출이 종료되면, 유기상과 수상의 비중차에 의해 상분리가 가능하다. 망간이 함유된 유기상은 스크러빙 공정(S620)이 수행될 수 있다.
- [77] 스크러빙 공정(S620)은 망간이 추출된 유기상을 물로 세정하는 공정일 수 있다. 스크러빙 공정(S620)은 물을 이용하여 로딩된 유기상 내의 불순물을 제거하기 위한 공정일 수 있다. 스크러빙 공정(620)의 반응 온도는 약 30°C 내지 50°C일 수 있다. 스크러빙 공정(620)의 반응 온도가 약 30°C 내지 50°C인 경우, 유기 추출제의 반응이 가장 활발할 수 있다. 스크러빙 공정(620)의 반응 온도가 30°C 이하인 경우, 유기 추출제의 점도가 올라가 반응성이 낮아질 수 있다. 스크러빙 공정(620)의 반응 온도가 50°C를 초과하는 경우, 휘발되는 성분의 양이 많아 공정 효율이 감소될 수 있다. 스크러빙 공정(620)의 수상 대비 유기상의 투입량은 부피비로 약 5 내지 10일 수 있다. 스크러빙 공정(620)은 목적 금속 외, 다른 불순물을 세정하는 공정으로, 스크러빙 공정(620)의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비로 5 미만인 경우, 불순물 제거율이 85% 이하일 수 있다. 스크러빙 공정(620)의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비로 10 초과인 경우, 불순물은 완전히 제거 가능하나, 불필요한 물 사용량이 증가함에 따라 공정 비용이 증가될 수 있다. 망간이 함유된 유기상을 물로 세정(Washing)하여 유기상에 함유되어 있는 나트륨 및 칼륨 등을 비롯한 불순물들이 제거될 수 있다. 불순물이 제거되어 순도가 높아진 망간이 함유된 유기상은 스트리핑 공정(S630)이 수행될 수 있다.
- [78] 스트리핑 공정(S630)에서 스크러빙 공정(S620) 후 유기상에 황산을 투입하여 제2 정제후액이 생성될 수 있다. 제2 정제후액은 황산망간 수용액일 수 있다. 즉, 스트리핑 공정(S630)에서 스크러빙 공정(S620) 후 유기상에 황산을 투입하여 망간이 황산망간 수용액의 형태로 회수될 수 있다. 스트리핑 공정(S630)은 유기상에 함유되어 있는 망간을 수상으로 역추출하는 공정일 수 있다. 스트리핑 공정(S630)의 반응 온도는 약 30°C 내지 50°C일 수 있다. 스트리핑 공정(S630)의 반응 온도가 약 30°C 내지 50°C인 경우, 유기 추출제의 반응이 가장 활발할 수 있다. 스트리핑 공정(S630)의 반응 온도가 30°C 이하인 경우, 유기 추출제의 점도가 올라가 반응성이 낮아질 수 있다. 스트리핑 공정(S630)의 반응 온도가 50°C를 초과하는 경우, 휘발되는 성분의 양이 많아 공정 효율이 감소될 수 있다. 스트리핑 공정(S630)의 수상 대비 유기상의 투입량은 부피비로 약 5 내지 10일 수 있다. 스트리핑 공정(S630)의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비로 5 미만인 경우, 망간의 완전한 추출은 가능하나, 물 사용량이 증가될 수 있다. 따라서, 황산망간 수용액의 망간 함량이 낮아질 수 있다. 스트리핑 공정(S630)의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비로 10 초과인 경우, 망간의 역추출 효율이 감소될 수 있다. 스트리핑 공정(S630)의 pH의 범위는 약 0.5 내지 1.5일 수 있다. 스트리핑 공정(S630)의 pH의 범위를 약 0.5 내지 1.5로 조절하기 위해 황산(H_2SO_4)이 사용될 수 있다.

- [79] 이를 통해, 불순물이 제거된 황산망간(MnSO_4)이 수용액의 형태로 회수될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 황산망간 수용액은 망간 함량이 약 115 g/L 내지 135 g/L일 수 있다. 황산망간 수용액의 조성은 아래 표 2와 같다.

[80] [표2]

Mn	Ca	K	Pb	Zn	Mg	Na	Si
115 g/L 내지 135 g/L	≤200 mg/L	≤250 mg/L	≤50 mg/L	≤50 mg/L	≤300 mg/L	≤300 mg/L	≤200 mg/L

- [81] 이에 따라, 본 발명의 실시예에 의하면, 망간 함유 부산물로부터 황산망간, 특히 고순도 황산망간 수용액을 제조할 수 있다.
- [82] 본 발명의 실시예에 포함되는 환원 침출 공정의 경우, 통상적인 환원제를 이용한 침출과 달리 환원 가스를 사용함으로써, 상대적으로 높은 회수율과 높은 경제성을 구비할 수 있다.
- [83] 본 발명의 실시예에 따른 황산망간은 리튬 이차전지의 양극 활물질 중 전구체의 원료로서 적합하게 사용될 수 있다.

[84] **실시예 1**

[85] (원료 준비 공정)

[86] 아래 표 3의 원소를 함유한 망간 함유 부산물을 준비하였다.

[87] [표3]

(단위: wt%)

Mn	Ca	K	Pb	Zn	Mg	Na	Si
40.4	1.2	2.1	2.2	2.2	0.02	0.06	0.01

[88] (분쇄 공정 및 세정 공정)

- [89] 침출 효율을 높이기 위해 망간 함유 부산물을 분쇄함과 동시에 세정하였다. 이에 따라, 수용성 불순물인 마그네슘, 나트륨, 및 칼륨 등의 불순물이 일부 제거되었다. 제거율은 마그네슘이 55%, 나트륨이 55%, 칼륨이 62%이었다. 분쇄 전 망간 함유 부산물의 평균 입도는 약 800 μm 이었다. 30분 동안 분쇄한 후, 분쇄된 망간 함유 부산물의 평균 입도는 약 5 μm 이었다.

[90] (환원 침출 공정)

- [91] 이어서, 0.4kg의 분쇄된 망간 함유 부산물, 농도 30 g/L의 황산, 고액비 215 g/L 및 10NL/hr의 10% 아황산가스로 상온에서 1시간 동안 용해하여 망간 농도 61 g/L 내지 64 g/L의 침출후액을 얻었다. 고액비는 황산에 대한 부산물의 비율이다.

[92] (중화 공정)

- [93] 이어서, 상기 침출후액에 0.1kg의 분쇄된 망간 함유 부산물 및 2NL/hr의 10% 아황산가스를 투입하고, 50°C에서 1시간 동안 중화하여 망간 농도가 80 g/L인 중화후액을 얻었다. 망간과 아연의 경우 99.6% 이상의 용해율을 보였다.

- [94] (제1 정제 공정)
- [95] 이어서, 상기 중화후액 내에 존재하는 불순물을 제거하기 위해 침전 공정을 수행하였다. 우선 중화후액에 중금속류 불순물을 제거하기 위해 1.2당량의 수산화소다(NaSH)를 투입하고, 60°C 에서 2시간 동안 반응시켜 황화물계 침전을 통해 납 및 아연을 99% 이상 제거할 수 있었다.
- [96] 이어서, 경금속류 불순물을 제거하기 위해 2.0당량의 불화나트륨(NaF)을 투입하고, 70°C 에서 2시간 동안 반응시켜 플루오린계 침전을 통해 칼슘 및 마그네슘을 30 mg/L 로 제거할 수 있었다.
- [97] (제2 정제 공정)
- [98] 이어서, 침전법을 통해 정제하는 1차 정제 공정 후의 제1 정제후액에서 망간을 회수하기 위해 용매 추출 공정을 수행하였다. 이 때, 30% Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid 추출제를 사용하였다. pH는 4.5이고, 수상 대비 유기상의 부피비를 5의 비율로, 35°C 에서 반응시켰다. 수상 대비 유기상의 부피비는 O/A(Organic/Aqueous)로서 나타낼 수 있다. 이에 따라, 망간을 수상에서 유기상으로 로딩(Load)하여 수상에 잔류하는 망간의 함량을 0.1 g/L 이하로 회수하였다.
- [99] 이어서, 망간을 함유하고 있는 유기상과 물을 이용하여 O/A가 10으로 35°C 에서 반응시켰다. 이에 따라, 칼륨, 마그네슘, 나트륨 등이 스크러빙되었다. 이 때, 제거된 주요 불순물의 함량은 칼륨이 30 mg/L , 마그네슘이 1 mg/L , 나트륨이 350 mg/L 이었다.
- [100] 이어서, 세정된 유기상에 함유되어 있는 망간을 수상으로 회수하기 위해 황산과 유기상을 O/A가 10으로 35°C 에서 반응시켰다. 이에 따라, 황산망간 수용액의 형태로 회수되었다. 망간의 용해율은 99.6% 수준이었다.
- [101] **실시예 2**
- [102] 분쇄 공정 및 세정 공정에서 반응 시간을 10분으로 하여 분쇄된 망간 함유 부산물의 평균 입도는 $130\text{ }\mu\text{m}$ 이었다. 다른 조건, 예를 들어, 침출공정의 반응 조건은 실시예 1과 동일하다. 침출공정의 반응조건은 예를 들어, 고액비, 황산 농도, 아황산가스의 농도, 반응 시간, 반응 온도 등이다. 이러한 경우, 환원 침출 공정에서 망간의 용해율은 82%이었다.
- [103] **실시예 3**
- [104] 실시예 1의 환원 침출 공정에서 아황산가스의 농도를 99.9%로 달리하였다. 다른 조건은 실시예 1과 동일하다. 침출한 결과는 기준과 동일하게 망간의 용해율은 99.6% 이상이고 망간의 농도가 61 g/L 내지 64 g/L 의 망간의 침출후액을 확보할 수 있었다. 즉, 아황산가스의 농도와 관계없이 침출후액을 확보할 수 있다. 아황산가스의 농도가 10%(저농도)인 경우와 아황산가스의 농도가 99.9%(고농도)인 경우 모두 망간의 용해율은 99% 수준이며, 아황산가스의 농도와 관계없이 높은 용해 효과를 볼 수 있다.
- [105] **비교예**

- [106] 이하에서는, 실시예와의 비교를 위한 비교예를 설명한다. 비교예 1 내지 4에서 아래에 기재된 공정 조건 외의 다른 조건은 실시예 1과 동일하다.
- [107] **비교예 1**
- [108] 침출 공정에서, 환원제를 첨가하지 않고, 황산을 300 g/L 첨가한 후, 600°C에서 5시간 동안 배소시켜, 황산망간을 제조하였다. 이 황산망간을 물에 용해하여, 침출액을 얻었으며, 망간의 용해율은 75%이었다.
- [109] **비교예 2**
- [110] 침출 공정에서, 환원제로 옥살산나트륨을 망간 물 질량 대비 1배 내지 3배를 투입하였다. 이 때, 망간의 용해율은 95% 이상이나, 나트륨과 같은 불순물이 추가로 발생되었다. 이 불순물에 의해 후속 공정에서 부원료비가 증가될 수 있다.
- [111] **비교예 3**
- [112] 제1 정제 공정에서, 수유화소다를 0.75당량 투입하여 중금속류 불순물을 제거하였다. 주요 불순물들의 제거율은 납이 98.7%, 아연은 65.2%이었다.
- [113] **비교예 4**
- [114] 제1 정제 공정에서, 불화나트륨을 당량비로 0.5배 투입하여 경금속류 불순물을 제거하였다. 주요 불순물인 칼슘은 52%가 제거되었다.
- [115] 이상 일부 실시예들과 첨부된 도면에 도시된 예에 의해 본 발명의 기술적 사상이 설명되었지만, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 이해할 수 있는 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 치환, 변형 및 변경이 이루어질 수 있다는 점을 알아야 할 것이다. 또한, 그러한 치환, 변형 및 변경은 첨부된 청구범위 내에 속하는 것으로 생각되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법으로서, 망간 및 불순물을 포함하는 망간 함유 부산물을 준비하는 원료 준비 공정; 상기 망간 함유 부산물을 분쇄하고 세정하는 분쇄 공정 및 세정 공정; 상기 분쇄 공정 및 세정 공정에 의해 분쇄된 망간 함유 부산물을 침출하는 환원 침출 공정; 상기 환원 침출 공정에 의해 생성된 침출후액을 중화하는 중화 공정; 상기 중화 공정에 의해 생성된 중화후액을 정제하는 제1 정제 공정; 및 상기 제1 정제 공정에 의해 생성된 제1 정제후액을 추가로 정제하는 제2 정제 공정;을 포함하고, 상기 환원 침출 공정은 무기산 및 아황산가스를 이용하여 수행되는, 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 분쇄된 망간 함유 부산물의 평균 입도는 $1\ \mu\text{m}$ 내지 $25\ \mu\text{m}$ 인, 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분쇄 공정 및 상기 세정 공정은 동일한 반응기 내에서 수행되는, 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분쇄 공정 및 세정 공정에서, 상기 망간 함유 부산물이 회석산 및 물로 세정되고, 상기 회석산은 황산, 염산 및 질산 중 적어도 하나이고, 상기 회석산의 농도는 $10\ \text{g/L}$ 내지 $100\ \text{g/L}$ 인, 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 세정 공정을 위해 투입되는 상기 물의 양은 중량비로 상기 망간 함유 부산물에 대해 1.5배 내지 3배인, 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중화 공정은 중화제로서 망간 함유 부산물을 사용하여 수행되는, 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 중화 공정에서 아황산가스가 추가로 주입되는, 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 정제 공정은 침전법을 이용하여 상기 불순물을 제거하는 공정을 포함하고,

상기 제2 정제 공정은 용매추출법을 이용하여 상기 불순물을 제거하는 공정을 포함하는, 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법.

[청구항 9]

제8항에 있어서,

상기 제1 정제 공정은 침전제로 유화소다, 수유화소다, 황화수소암모늄, 및 황화수소 중 적어도 하나를 투입하여 상기 불순물의 침전 반응을 통해 수행되는, 아황산가스 환원침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법.

[청구항 10]

제8항에 있어서,

상기 제2 정제 공정은,

상기 제1 정제후액에 포함되어 있는 망간을 유기상으로 추출하는 로딩 공정;

망간이 추출된 상기 유기상을 물로 세정하는 스크러빙 공정; 및

상기 스크러빙 공정 후 상기 유기상에 황산을 투입하여 망간을 황산망간 수용액의 형태로 회수하는 스트리핑 공정;을 포함하는, 아황산가스 환원 침출법을 이용한 황산망간 수용액의 제조 방법.