



등록특허 10-2684510



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월11일
(11) 등록번호 10-2684510
(24) 등록일자 2024년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 11/00 (2006.01) C22B 15/00 (2006.01)
C22B 3/06 (2006.01) C22B 3/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 11/042 (2013.01)
C22B 15/0067 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0053666
(22) 출원일자 2022년04월29일
심사청구일자 2022년04월29일
(65) 공개번호 10-2023-0153792
(43) 공개일자 2023년11월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR101914569 B1*
KR1019980040479 A*
KR102067606 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
전남대학교산학협력단
광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)
(72) 발명자
조성용
광주광역시 서구 염화로31번길 23, 101동 210호(화정동, 우미아파트)
쑤관관
광주광역시 북구 면앙로31번길 10, 108동 306호
서현
전라남도 목포시 당가두로38번길 11, 109동 1402호
(74) 대리인
특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 10 항

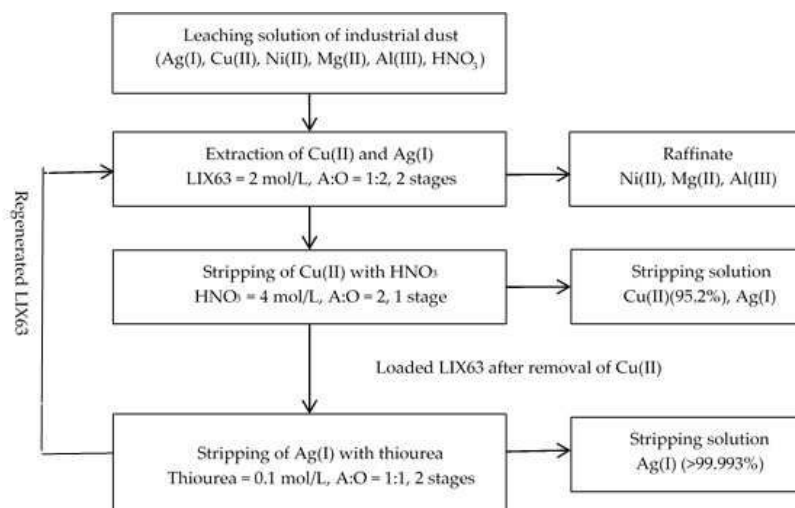
심사관 : 박선아

(54) 발명의 명칭 **공업 분진의 질산침출액에 함유된 구리(Cu)와 은(Ag)의 분리 및 회수 방법**

(57) 요약

본 발명은 폐자원침출용액으로부터 유용자원 회수방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 폐모바일폰 카메라모듈 처리과정에 발생한 공업 분진의 질산침출액에 포함된 구리(Cu) 및 Ag(I)을 높은 효율로 동시 추출 할 수 있을 뿐만 아니라 Cu 와 Ag을 각각 분리하여 회수할 수 있는 공업 분진의 질산 침출액에 함유된 구리(Cu)와 은(Ag)의 분리 및 회수 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

C22B 3/065 (2013.01)

C22B 3/30 (2021.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345323078

과제번호 2020R1I1A3A04037308

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 지역대학우수과학자지원사업(후속)

연구과제명 폐모바일폰 카메라모듈을 처리과정에 발생한 분진으로부터 유가금속의 분리 및 회수
기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 전남대학교

연구기간 2020.06.01 ~ 2023.05.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

5,8-디에틸-7-하이드록시도데칸-6-옥심(5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime)를 포함하는 유기용매추출제와
공업 분진의 질산침출액을 접촉시켜 상기 유기용매추출제로 Cu(II) 및 Ag(I)를 추출하는 용매추출단계;

상기 용매추출단계에서 얻어진 Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 라피네이트용액을 분리하는 단계;

상기 Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 제1탈거용액을 접촉시켜 상기 제1탈거용액으로 Cu(II)를 탈거하는
제1탈거단계; 및

상기 제1탈거단계를 거친 Ag(I) 함유 추출제유기상과 제2탈거용액을 접촉시켜 상기 제2탈거용액으로 Ag(I)를 탈
거하는 제2탈거단계;를 포함하는데,

상기 공업 분진의 질산침출액은 Cu(II), Ag(II), Ni(II), Mg(II) 및 Al(III)를 포함하고, 질산(HNO₃)을
0.001~0.1 mol/L 포함하며,

상기 유기용매추출제에 포함된 5,8-디에틸-7-하이드록시도데칸-6-옥심의 농도는 2 mol/L 이상인 것을 특징으로
하는 공업분진의 질산침출액에 함유된 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 공업 분진의 질산침출액에서 상기 공업 분진은 폐모바일폰 카메라모듈을 처리과정에 발생한 분진인 것을
특징으로 하는 공업분진의 질산침출액에 함유된 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 용매추출단계에서 공업 분진의 질산침출액과 유기용매추출제는 1:2 이상의 부피비로 접촉되는 것을 특징으
로 하는 공업분진의 질산침출액에 함유된 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 유기용매추출제에 포함된 유기용매는 등유(kerosene), 톨루엔(Toluene), 자일렌(xylene), 벤젠(Benzene),
카본테트라클로라이드(Carbon tetrachloride), 사이클로헥산(Cyclohexane)으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하
나인 것을 특징으로 하는 공업분진의 질산침출액에 함유된 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제1탈거단계는 상기 Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 HNO₃을 3-4 mol/L 포함하는 제1탈거용액을 투입한 후 교반하여 정지한 다음 두 상을 분리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 공업분진의 질산침출액에 함유된 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제1탈거용액에 포함된 HNO₃이 4mol/L인 경우, 상기 Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 상기 제1탈거용액이 1:2 이상의 부피비로 접촉할 때, 상기 제1탈거용액에 의해 추출되는 Cu(II)의 비율은 99.9wt%이상인 것을 특징으로 하는 공업분진의 질산침출액에 함유된 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제2탈거단계는 상기 Ag(I) 함유 추출제유기상과 티오우레아(thiourea)를 0.01-1 mol/L 포함하는 제2탈거용액을 투입한 후 교반하여 정지한 다음 두 상을 분리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 공업분진의 질산침출액에 함유된 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 제2탈거용액에 포함된 thiourea가 0.1mol/L인 경우, 상기 Ag(I) 함유 추출제유기상과 상기 제2탈거용액이 1:1 이상의 부피비로 접촉하고 2단계 향류 탈거할 때, 상기 제1탈거용액에 의해 추출되는 상기 Ag(I)의 비율은 99.2wt% 이상인 것을 특징으로 하는 공업분진의 질산침출액에 함유된 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 11

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항, 제 6항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2탈거단계가 수행된 후 얻어진 추출제유기상을 유기용매추출제로 재활용하는 것을 특징으로 하는 공업분진의 질산침출액에 함유된 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 12

5,8-디에틸-7-하이드록시도데칸-6-옥심(5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime)을 2mol/L이상 포함하여, 질산(HNO₃)을 0.001-0.1 mol/L 포함하고 적어도 Cu(II) 및 Ag(I)를 함유하는 질산침출용액에서 Cu(II) 및 Ag(I)의 동시추출이 가능한 것을 특징으로 하는 Cu(II) 및 Ag(I) 추출용 유기용매추출제.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 폐자원침출용액으로부터 유용자원 회수방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 폐모바일폰 카메라모

[0001]

들 처리과정에 발생한 공업 분진의 질산침출액에 포함된 구리(Cu) 및 Ag (I)을 높은 효율로 동시 추출 할 수 있을 뿐만 아니라 Cu 와 Ag을 각각 분리하여 회수할 수 있는 공업 분진의 질산 침출액에 함유된 구리(Cu)와 은(Ag)의 분리 및 회수 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 구리(Cu)와 은(Ag)은 일상생활에서 널리 사용되는 필수 원소이다. 산업에서 Cu는 전기 재료 및 건설, 발전, 통신, 운송, 석유 정제 및 전기 도금 산업에 사용된다. Ag는 브레이징 합금 생산, 전기 및 전자 제품, 사진 용지 및 필름, 촉매 등에 사용되었다. 따라서 Cu와 Ag는 산업폐기물에서 공통적으로 존재하는 두 가지 가치금속으로 보고되었다. 경제적, 환경적 관점에서 이들 화합물에서 Cu와 Ag의 회수는 특히 중요하다.
- [0003] 다양한 용액에서 Cu와 Ag의 회수/추출에 습식 제련 방법이 널리 사용되어 왔다. Cu(II)의 추출은 LIX84-IC, LIX622N, LIX860N, LIX984N, LIX54, LIX63+versatic10+TBP와 같은 킬레이트 추출제 및 D2EHPA, Cyanex272, Cyanex301, Cyanex302, Cyanex921, Cyanex923과 같은 산성/용매화 추출제를 사용하여 다양한 용액에서 연구되었다. Cyanex301을 추출제로 사용하였을 때 Cu(II) 탈거는 매우 어려운 것으로 보고되었으며, 탈거제로 왕수가 요구되었다. LIX984는 Cyanex301 시스템에서 Cu(II)의 탈거 효율을 개선하기 위해 Cyanex301에 추가되었다. 킬레이트 추출제가 Cu(II) 추출에 가장 효과적이며 상업적으로 널리 사용된다는 것이 입증되어왔다.
- [0004] Ag의 경우, calix(4)arene amide derivatives, ketonic derivatives of calixarenes, Cyanex272, Cyanex302, Cyanex301, N,N-diethyl-2, 7-dihexyl-3, 6-diazaoctanoic acid, 1,5-bis[2-(2'-carboxypentadecyloxy)phenoxy]-3-oxapentane, bis-triazin-bi-pyridine (BTBP), trioctylphosphine oxide (TOPO), 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime(LIX63)이 Ag 추출에 대해 연구되었다. Cu, Ag, Au가 함유된 양극 슬라임의 염화물 침출액에서 Cu는 LIX63으로 추출한 후 HCl로 탈거하여 회수하였으며, Ag는 Alamine336으로 추출한 후 NH₄SCN 용액으로 탈거하여 회수하였다. Cyanex 301을 사용시에는 Cu와 Ag을 동시에 추출할 수는 있었으나, 추출된 Cyanex 301에서 이를 탈거하는 것은 어려웠다. 왕수를 통해서만 Cu와 Ag의 효율적인 탈거가 가능했다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 국내특허등록번호 제10-1914569호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명자들은 다수의 연구결과를 바탕으로 폐모바일폰 카메라모듈 처리과정에 발생한 공업 분진의 질산 침출액에 포함된 Cu 및 Ag를 선택적으로 분리 및 추출할 수 있는 기술을 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [0007] 따라서, 본 발명의 목적은 공업분진의 질산침출액에 포함된 Cu, Ag, Ni, Mg 및 Al 중 Cu 및 Ag을 선택적으로 동시에 추출한 후, 2번의 탈거공정을 통해 위험하고 환경문제가 있는 왕수를 사용하지 않으면서도 Cu 및 Ag을 각각 높은 효율로 탈거 할 수 있는 구리(II) 및 은(I)의 선택적 분리 및 회수방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 분리효율이 낮고 추출단계가 많이 필요하다는 단점을 피할 수 있을 뿐만 아니라 상대적으로 저렴하고 탈거효율이 우수한 추출제를 사용하는 것을 물론, 추출제의 재생 순환사용이 가능하여 경제성이 우수한 구리(II) 및 은(I)의 선택적 분리 및 회수방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 상세한 설명의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 목적 역시 당연히 포함될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상술된 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 먼저 본 발명은 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime 를 포함하는 유기용매추출제와 공업 분진의 질산침출액을 접촉시켜 상기 유기용매추출제로 Cu(II) 및 Ag(I)를 추출하는 용매 추출단계; 상기 용매추출단계에서 얻어진 Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 라피네이트용액을 분리하는 단

계; 상기 Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 제1탈거용액을 접촉시켜 상기 제1탈거용액으로 Cu(II)를 탈거하는 제1탈거단계; 및 상기 제1탈거단계를 거친 Ag(I) 함유 추출제유기상과 제2탈거용액을 접촉시켜 상기 제2탈거용액으로 Ag(I)를 탈거하는 제2탈거단계;를 포함하는 공업 분진의 질산침출액에 함유된 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수방법을 제공한다.

- [0011] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 공업 분진의 질산침출액은 질산(HNO_3)을 0.001~0.1 mol/L 포함하고, 상기 공업 분진은 폐모바일폰 카메라모듈을 처리과정에 발생한 분진이다.
- [0012] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 유기용매추출제에 포함된 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime의 농도는 2 mol/L 이상이다.
- [0013] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 용매추출단계에서 공업 분진의 질산침출액과 유기용매추출제는 1:2 이상의 부피비로 접촉된다.
- [0014] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 공업 분진의 질산침출액은 Cu(II), Ag(II), Ni(II), Mg(II) 및 Al(III)를 포함한다.
- [0015] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 유기용매추출제에 포함된 유기용매는 등유(kerosene), 톨루엔(Toluene), 자일렌(xylene), 벤젠(Benzene), 카본테트라클로라이드(Carbon tetrachloride), 사이클로헥산(Cyclohexane)으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나이다.
- [0016] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제1탈거단계는 상기 Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 HNO_3 을 3~4 mol/L 포함하는 제1탈거용액을 투입한 후 교반하여 정치한 다음 두 상을 분리하여 수행된다.
- [0017] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제1탈거용액에 포함된 HNO_3 이 4mol/L인 경우, 상기 Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 상기 제1탈거용액이 1:2 이상의 부피비로 접촉할 때, 상기 제1탈거용액에 의해 추출되는 Cu(II)의 비율은 99.9%이상이다.
- [0018] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제2탈거단계는 상기 Ag(I) 함유 추출제유기상과 thiourea를 0.01~1 mol/L 포함하는 제2탈거용액을 투입한 후 교반하여 정치한 다음 두 상을 분리하여 수행된다.
- [0019] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제2탈거용액에 포함된 thiourea가 0.1mol/L인 경우, 상기 Ag(I) 함유 추출제유기상과 상기 제2탈거용액이 1:1 이상의 부피비로 접촉하고 2단계 향류 탈거할 때, 상기 제1탈거용액에 의해 추출되는 상기 Ag(I)의 비율은 99.2% 이상이다.
- [0020] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제2탈거공정이 수행된 후 얻어진 추출제유기상을 유기용매추출제로 재활용한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime을 2mol/L이상 포함하여 적어도 Cu(II) 및 Ag(I)를 함유하는 질산침출용액에서 Cu(II) 및 Ag(I)의 동시추출이 가능한 것을 특징으로 하는 Cu(II) 및 Ag(I) 추출용 유기용매추출제를 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 상술된 본 발명의 구리(II) 및 은(I)의 선택적 분리 및 회수방법에 의하면, 공업분진의 질산침출액에 포함된 Cu, Ag, Ni, Mg 및 Al 중 Cu 및 Ag을 선택적으로 동시에 추출한 후, 2번의 탈거공정을 통해 위험하고 환경문제가 있는 왕수를 사용하지 않으면서도 Cu 및 Ag을 각각 높은 효율로 탈거 할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 구리(II) 및 은(I)의 선택적 분리 및 회수방법에 의하면, 분리효율이 낮고 추출단계가 많이 필요하다는 단점을 피할 수 있을 뿐만 아니라 상대적으로 저렴하고 탈거효율이 우수한 추출제를 사용하는 것을 물론, 추출제의 재생 순환사용이 가능하여 경제성이 우수하다.
- [0024] 본 발명의 이러한 기술적 효과들은 이상에서 언급한 범위만으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 실시를 위한 구체적 내용의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 효과 역시 당연히 포함된다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 질산농도 변화에 따른 추출제(LIX63)를 사용하여 침출액에 부터 금속원소를 추출한 결과를 나타낸 그래

프이다.

도 2는 추출제(LIX63) 농도 변화에 따른 금속원소의 추출 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 2 mol/L 추출제(LIX63)을 사용하여 Cu를 추출한 결과를 나타낸 McCabe-Thiele diagram 그래프이다.

도 4는 2 mol/L 추출제(LIX63)을 사용하여 Ag를 추출한 결과를 나타낸 McCabe-Thiele diagram 그래프이다.

도 5는 질산농도에 따른 질산 용액을 사용하여 Cu, Ag를 탈거(stripping)한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 Thiourea농도에 따른 Thiourea 용액을 사용하여 Cu, Ag를 탈거(stripping)한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 A/O ratio에 따른 4 mol/L 질산 용액을 사용하여 Cu, Ag를 탈거(stripping)한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 0.1 mol/L thiourea를 사용하여 Ag를 탈거한 결과를 나타낸 McCabe-Thiele diagram 그래프이다.

도 9는 폐모바일폰 카메라모듈을 처리과정에 발생한 분진의 질산 침출액으로부터 LIX63을 포함하는 유기용매 추출제를 사용하여 Cu 및 Ag를 선택적으로 분리 및 회수하는 개략적인 공정도이다.

도 10a 는 용매추출단계에서 counter-current simulation 방법으로 2단계 추출을 수행하는 순서를 도시한 모식도이고, 도 10b는 도 10a의 추출을 수행하기 위해 혼합용 반응조가 2개 필요함을 도시한 모식도이다.

도 11a 는 제2탈거단계에서 counter-current simulation 방법으로 2단계 탈거를 수행하는 순서를 도시한 모식도이고, 도 11b는 도 11a의 탈거방법을 수행하기 혼합용 반응조가 2개 필요함을 도시한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명에서 사용하는 용어는 단지 특정한 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 발명의 설명에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성 요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성 요소는 제2 구성 요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성 요소도 제1 구성 요소로 명명될 수 있다.
- [0028] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0029] 구성 요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다. 특히, 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등이 사용되는 경우 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되는 것으로 해석될 수 있다.
- [0030] 시간 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들어, '~후에', '~에 이어서', '~다음에', '~전에' 등으로 시간 적 선후관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이 사용되지 않는 이상 연속적이지 않은 경우도 포함한다.
- [0031] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.
- [0032] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 본 발명을 설명하기 위해 사용되는 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0033] 본 발명의 기술적 특징은 구리(Cu)와 은(Ag)을 포함하여 다양한 금속이온을 포함하는 공업분진의 질산침출액으로부터 구리(Cu) 및 은(Ag)을 선택적으로 동시에 회수할 수 있는 유기용매 추출제를 사용하고, 유기상에 같이

추출된 구리(Cu) 및 은(Ag)을 왕수를 사용하지 않고도 두번의 탈거공정을 통해 각각 구리(Cu) 및 은(Ag)으로 분리 및 추출할 수 있고 추출제의 재생순환사용이 가능하여 경제성이 우수한 공업 분진의 질산침출액에 함유된 구리(Cu)와 은(Ag)의 분리 및 회수 방법과 그 방법에 사용되는 유기용매추출제에 있다.

[0034] 즉, 본 발명에서 사용되는 유기용매추출제는 5,8-diethyl-7-hydroxy dodecan-6-oxime를 포함하는데, 5,8-diethyl-7-hydroxy dodecan-6-oxime은 상품명인 LIX63로, 양이온과 수불용성 복합체를 형성하여 케르마늄 및 몰리브덴의 추출제로 사용되는 것뿐만 아니라 본 발명자에 의해 은의 추출제로 사용할 수 있는 것도 밝혀져 있을 뿐, 아직까지 은과 구리를 모두 포함하는 침출액에서 은과 구리를 동시에 추출하는 용도에 대해서는 알려져 있지 않으며, 은과 구리를 동시에 함유하는 유기추출제상에서 왕수를 사용하지 않고 은과 구리를 각각 분리할 수 있는 탈거공정 또한 알려져 있지 않기 때문이다.

[0035] 따라서, 본 발명의 공업 분진의 질산침출액에 함유된 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수방법은 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime 를 포함하는 유기용매추출제와 공업 분진의 질산침출액을 접촉시켜 상기 유기용매추출제로 Cu(II) 및 Ag(I)를 추출하는 용매추출단계; 상기 용매추출단계에서 얻어진 Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 라피네이트용액을 분리하는 단계; 상기 Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 제1탈거용액을 접촉시켜 상기 제1탈거용액으로 Cu(II)를 탈거하는 제1탈거단계; 및 상기 제1탈거단계를 거친 Ag(I) 함유 추출제유기상과 제2탈거용액을 접촉시켜 상기 제2탈거용액으로 Ag(I)를 탈거하는 제2탈거단계;를 포함한다. 여기서, 공업 분진의 질산침출액은 Cu(II), Ag(II), Ni(II), Mg(II) 및 Al(III)를 포함하는 것으로, 주로 공업분진은 폐모바일폰 카메라모듈 처리과정에 발생한 분진일 수 있다.

[0036] 먼저, 용매추출단계는 LIX63을 포함하는 유기용매추출제로 공업분진 질산침출액에 포함된 Cu(II) 및 Ag(I)를 동시에 추출하는 것으로, 유기용매추출제에 포함된 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime의 농도는 2 mol/L이상의 농도로 사용될 수 있다. 즉 후술하는 바와 같이 2 mol/L일 때 90% 이상의 Cu와 Ag이 추출되었음을 고려하면 LIX63의 농도는 적어도 2 mol/L 이상이 사용될 필요가 있기 때문이다. 또한, 유기용매추출제에 포함된 유기용매는 등유(kerosene), 톨루엔(Toluene), 자일렌(xylene), 벤젠(Benzene), 카본테트라클로라이드(Carbon tetrachloride), 사이클로헥산(Cyclohexane)으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나로서, 필요한 경우 공지된 희석제가 더 포함될 수 있다.

[0037] 특히, Cu(II) 및 Ag(I)을 포함하는 공업 분진의 질산침출액은 질산(HNO₃)을 0.001~1 mol/L 포함할 수 있는데, HNO₃의 농도가 높아질수록 도 1에 도시된 바와 같이 Cu의 추출비율이 낮아지므로, Cu(II) 및 Ag(I)을 함유한 질산염 용액에서 HNO₃의 농도가 낮아질수록 Cu(II) 및 Ag(I)에 대한 동시선택성이 높아지는 것으로 해석할 수 있다. 따라서, Cu(II) 및 Ag(I)을 포함하는 공업 분진의 질산침출액은 질산의 농도가 1 mol/L을 초과하는 경우 1 mol/L이하, 보다 바람직하게는 0.1 mol/L 이하가 되도록 조절될 필요가 있다.

[0038] 또한, 용매추출단계에서 공업분진의 질산침출액과 유기용매추출제가 접촉되는 부피비는 적어도 1:1로서, 후술하는 실험예와 같이 1:2 이상의 부피비로 접촉되어 수행되어야 Cu와 Ag의 동시 선택성을 높일 수 있다. 즉 질산침출액 1부피당 유기용매추출제는 2부피 이상으로 사용되어야 Cu와 Ag의 동시추출이 잘 되기 때문이다.

[0039] 이와 같이, 본 발명에서 사용되는 폐모바일폰 카메라모듈 처리과정에 발생한 공업분진 질산침출액이 Cu(II), Ag(II), Ni(II), Mg(II) 및 Al(III)을 포함하는 경우, Cu(II) 및 Ag(II)를 추출할 수 있는 유기용매추출제를 사용하여 용매추출단계를 수행할 때, 후술하는 실험예에서 알 수 있듯이 2 mol/L LIX63을 사용하여 1:2의 A/O 비율로 2단계 향류 추출 배치 시뮬레이션 테스트를 수행하게 되면, 추출 후 남은 공업분진 침출액상 즉 라피네이트(raffinate)용액에는 Ni, Mg, Al만이 남아 있게 된다. 이것은 Cu 및 Ag가 99.99% 이상 유기용매추출제에 의해 추출되었음을 의미한다.

[0040] 다음으로, 본 발명은 용매추출과정에서 얻어진 Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상으로부터 Cu(II)만을 선택적으로 회수하기 위해 Cu(II)를 분리하는 제1탈거단계를 다음과 같이 수행할 수 있다.

[0041] 제1탈거단계는 Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 HNO₃을 3~4 mol/L 포함하는 제1탈거용액을 투입한 후 교반하여 정치한 다음 두 상을 분리하여 수행될 수 있는데, 제1탈거용액에 포함된 HNO₃이 4mol/L인 경우, Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 제1탈거용액이 1:2 이상의 부피비로 접촉하게 되면, 제1탈거용액에 의해 추출되는 Cu(II)의 비율은 99.9%이상일 수 있다. 즉 추출제유기상 1부피당 제1탈거용액은 2부피 이상으로 사용되어야 Cu(II)의 탈거가 잘 되기 때문이다.

[0042] 상술된 제1탈거단계가 수행된 후 얻어진 Ag(I) 함유추출제유기상에 대해 제2탈거공정을 수행하여 Ag를 분리(제

거)하게 되면 LIX63를 포함하는 유기용매추출제를 회수하여 재활용할 수 있다. 여기서, 제2탈거공정은 Ag(I) 함유 추출제유기상과 thiourea를 0.01-1 mol/L 포함하는 제2탈거용액을 투입한 후 교반하여 정치한 다음 두 상을 분리하여 수행될 수 있는데, 제2탈거용액에 포함된 thiourea가 0.1mol/L인 경우, Ag(I) 함유 추출제유기상과 상기 제2탈거용액이 1:1 이상의 부피비로 접촉하고 2단계 향류 탈거할 때, 제1탈거용액에 의해 추출되는 Ag(I)의 비율은 99.2% 이상일 수 있다. 즉 Ag(I) 함유 추출제유기상 1부피당 제2탈거용액은 1부피 이상으로 사용되고 2단계향류 추출 배치 시플레이션이 수행되어야 Ag(I)의 탈거가 잘 되기 때문이다.

[0043] 또한, 본 발명은 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime의 농도가 2mol/L이상인 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수용 유기용매추출제를 제공한다. 상술된 바와 같이 현재까지 LIX63가 Cu(II) 및 Ag(I)이 포함된 침출액에서 Cu(II) 및 Ag(I)을 동시 추출하기 위한 추출제로 사용된 바 없기 때문이다.

[0044] 실시예

[0045] 1. 수상(A) 및 유기상(O)의 준비

[0046] 수상으로서, 폐모바일폰 카메라모듈을 처리과정에 발생한 공업 분진의 질산 침출액 준비하였다.

[0047] 침출 조건:

[0048] lixivant : 1 mol/L HNO₃;

[0049] reaction temperature of 70 °C;

[0050] pulp density of 10 g/L ;

[0051] reaction time of 2 h.

[0052] 침출액의 조성은 표 1(Unit: mol/L)과 같다. 같은 조성의 합성용액(synthetic solution) 질산의 농도는 0.001~1 mol/L 범위에서 조절 하였다.

표 1

Element	Ag	Cu	Ni	Mg	Al
Concentration	0.003	0.02	0.007	0.001	0.003

[0054] 유기상으로 등유(kerosene)에 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime (상품명: LIX63)가 혼합된 유기용매 추출제를 사용하였다. 유기용매 추출제에 포함된 LIX63의 농도가 0.5 ~ 2 mol/L 범위에서 조절되었다.

[0055] 2. Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수방법(도 9 참조)

[0056] 도 9에 도시된 바와 같이 Cu(II) 및 Ag(I)를 적어도 함유하는 폐모바일폰 카메라모듈 처리과정에서 얻어진 공업분진의 질산침출액으로부터, LIX63을 포함하는 유기용매추출제를 이용하여 다음과 같은 과정을 통해 Cu(II) 및 Ag(I)을 선택적으로 분리하여 회수할 수 있다. 여기서, 도 9는 후술하는 실험예들로부터, 적어도 Cu(II) 및 Ag(I)이 함유된 질산수용액으로부터 Cu(II) 및 Ag(I)의 선택적 분리 및 회수에 대한 공정계통도를 확립하고 그 일 구현예를 나타낸 것이다.

[0057] ① 용매추출단계

[0058] 폐모바일폰 카메라모듈 처리과정에서 얻어진 공업분진의 질산침출액으로, 상기 표 1과 같은 조성과 HNO₃이 0.001 mol/L 포함된 공업분진의 질산침출액 준비하고, 유기용매추출제로서 등유(kerosene)에 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime(상품명: LIX63)가 2mol/L 농도로 혼합된 유기용매추출제를 준비한 후, 일회용 광구병(100ml)에 공업분진의 질산침출액과 유기용매추출제를 1:2의 부피비 즉 각각 20ml 및 40ml씩 투입한 후 30분간 교반하면서 서로 접촉시키고, counter-current simulation 방법으로 도 10a에 도시된 바와 같이 2단계 추출을 수행하였다. 도 10a에서 1,2,3,4 는 각 수상 및 유기상을 혼합 접촉시킨다는 것을 의미한다. 여기서, LO_x, x=1,2,3,4 는 각 접촉 혼합 분리한 후 유기상(loaded organic)이고, A_x, x=1,2,3,4 는 각 접촉 혼합 분리한 후 수상(raffinate)을 의미한다.

[0059] 또한, 도 10a에 도시된 counter-current simulation 방법을 실시할 때 도 10b에 도시된 바와 같이 혼합용 반응조(tank) 2개 필요하다. 실제 공장에 mixer-settler 라는 기계를 사용할 수 있다.

- [0060] ② 추출제유기상과 라피네이트용액을 분리하는 단계
- [0061] 용매추출단계 수행할 때마다 정지한 후 추출제유기상과 수상인 라피네이트용액이 잘 분층된 후에 분액깔대기(separation funnel)로 추출제유기상과 라피네이트용액을 분리하였다.
- [0062] ③ Cu(II)를 분리(제거)하는 제1탈거단계
- [0063] HNO_3 4 mol/L을 포함하는 제1탈거용액을 준비한 후, Cu(II) 및 Ag(I) 함유 추출제유기상과 제1탈거용액을 1:2의 부피비로 접촉시켜 즉 일회용 광구병(100ml)에 각각 20ml 및 40ml씩 투입한 후 30분간 교반하며 서로 접촉시킨 후, 정지한 후 분층되면 분액깔대기(separation funnel)로 추출제유기상과 제1탈거용액을 분리하는 제1탈거공정을 수행함으로써 추출제유기상으로부터 Cu(II)를 제거하였다. 이 때, 제1탈거용액에 의해 추출되는 Cu(II)의 비율은 99.9%이상이다.
- [0064] ④ Ag(I)를 분리(제거)하는 제2탈거단계
- [0065] 추출제유기상에 포함된 Ag(I)를 제거하기 위해, 0.1 mol/L thiourea를 포함하는 제2탈거용액을 준비한 후, Ag 함유 추출제유기상과 제2탈거용액을 1:1의 부피비로 접촉시켜 즉 일회용 광구병(100ml)에 각각 20ml씩 투입한 후 30분간 교반하며 서로 접촉시키고, counter-current simulation 방법으로 도 11a에 도시된 바와 같이 2단계 탈거를 수행하였다. 도 11a에서 1,2,3,4는 각 수상 및 유기상을 혼합 접촉시킨다는 것을 의미하고, $\text{LO}_{x, x=1,2,3,4}$ 는 각 접촉 혼합 분리한 후 유기상(loaded organic)이며, $\text{A}_{x, x=1,2,3,4}$ 는 각 접촉 혼합 분리한 후 수상(raffinate)이다. 또한, 도 11a에 도시된 counter-current simulation 방법을 실시할 때 도 11b에 도시된 바와 같이 혼합용 반응조(tank) 2개 필요하다. 실제 공장에 mixer-settler 라는 기계를 사용할 수 있다.
- [0066] 이와 같이 제2탈거단계가 수행되면 추출제유기상은 유기용매추출제만 남게 되어 재활용이 가능해지며, 제2탈거용액으로부터 순수한 Ag를 99.2% 이상 얻을 수 있다.
- [0067] 실험예 1
- [0068] 공업분진의 질산침출액의 HNO_3 농도가 Cu(II) 및 Ag(I)의 추출에 미치는 영향 평가실험을 다음과 같이 수행하고 그 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0069] 일회용 광구병(100ml)에 실시예1에서 준비된 수상과 유기상을 각각 20 ml씩 투입하였다. 이때 O(유기상)/A(수상)의 비율은 1:1조건으로 조정하였다. 혼합 전에 수상의 HNO_3 농도를 0.001 ~ 3 mol/L로 변화시켰으며 금속 Ag, Cu, Ni, Mg, Al의 농도는 각각 0.003, 0.02, 0.007, 0.001 및 0.003 mol/L로 고정되었고, 유기상에서 LIX63의 농도는 0.5 mol/L로 고정하였다. 각 HNO_3 농도의 수상과 유기상 혼합하며 30분간 교반하였다. 정지한 후 수상과 유기상이 잘 분층된 후에 분액깔대기(separation funnel)로 수상 및 유기상을 분리하였다. 모든 실험에서 반응 전 및 반응 후의 수상은 유도결합플라즈마 분광분석장치(Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectrometer, ICP-OES, PerkinElmer Optima 8300)로 분석되었다. 유기상 중에 금속 농도는 mass balance 통해 얻었다. 그 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0070] 피드 솔루션의 HNO_3 농도가 금속 이온 추출 백분율에 미치는 영향을 보여주는 도 1에 도시된 바와 같이, LIX63은 낮은 HNO_3 농도에서 다른 금속 이온(Ni, Mg, Al을 제외한 Cu와 Ag을 선택적으로 추출하였다. Cu의 추출 비율은 HNO_3 농도가 증가함에 따라 감소한 반면, Ag의 추출 비율은 HNO_3 농도가 0.1 mol/L로 증가함에 따라 먼저 감소하였고, HNO_3 농도가 1 mol/L로 증가함에 따라 증가하였다. HNO_3 농도가 1 mol/L에서 3 mol/L로 증가함에 따라 추출 효율이 약간 바뀌었다. 낮은 산농도($[\text{HNO}_3] < 0.1 \text{ mol/L}$)에서 Cu 및 Ag의 추출은 일반적인 양이온 교환이론으로 설명할 수 있는 반면, 더 높은 산성 용액($[\text{HNO}_3] > 0.1 \text{ mol/L}$), Ag의 추출은 용매화 추출 메커니즘을 따랐다. Cu와 Ag에 대한 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.
- [0071]
$$[\text{Ag}^+]_{\text{aq}} + [\text{NO}_3^-]_{\text{aq}} + [\text{H}_2\text{R}]_{\text{org}} = [\text{Ag}(\text{H}_2\text{RNO}_3)]_{\text{org}} \quad ([\text{HNO}_3] > 0.1 \text{ mol/L}) \quad (1)$$
- [0072]
$$2[\text{Ag}^+]_{\text{aq}} + [\text{H}_2\text{R}]_{\text{org}} = [\text{Ag}_2\text{R}]_{\text{org}} + 2\text{H}^+ \quad ([\text{HNO}_3] < 0.1 \text{ mol/L}) \quad (2)$$
- [0073]
$$[\text{Cu}^+]_{\text{aq}} + [\text{H}_2\text{R}]_{\text{org}} = [\text{CuR}]_{\text{org}} + 2\text{H}^+ \quad ([\text{HNO}_3] < 0.1 \text{ mol/L}) \quad (3)$$

- [0074] 여기서, H_2R 은 LIX63을 나타낸다.
- [0075] 모든 추출 실험에서 Ni, Mg 및 Al의 추출 백분율은 ~0%였다. 추가 실험은 0.001 mol/L HNO_3 용액을 사용하여 수행했다.
- [0076] 이러한 실험결과는 LIX63이 특히 낮은 HNO_3 농도의 Cu(II), Ag(I), Ni(II), Mg(II) 및 Al(III)를 포함한 질산염 용액에서 Cu와 Ag에 대해 선택성을 가졌다는 것을 시사한다. 따라서 LIX63은 폐모바일폰 카메라모듈을 처리 과정에 발생한 분진이 침출되어 얻어진 침출액에서 Cu와 Ag을 동시에 분리하는데 적합하다는 것을 알 수 있다.
- [0077] 실험예 2
- [0078] 유기추출제에 포함된 LIX63의 농도가 금속 추출에 미치는 영향을 확인하기 위해 유기상의 LIX63 농도를 0.5에서 2 mol/L로 변화시켜 수행하고 그 결과를 도 2에 나타내었다. 피드 솔루션의 HNO_3 농도는 0.001mol/L로 유지되었다. 금속 이온 농도는 침출 용액의 농도와 동일했다.
- [0079] 도 2는 Cu와 Ag의 추출 비율이 LIX63 농도가 0.5에서 2mol/L로 증가함에 따라 증가했음을 보여준다. Ni, Mg 및 Al의 추출 백분율에는 변화가 관찰되지 않았다. 추출 비율은 ~0%였다(간결함을 위해 도면에 표시되지 않음). LIX63 농도는 Ni, Mg 및 Al의 추출 백분율에 영향을 미치지 않은 반면 LIX63 농도가 2 mol/L일 때 >90%의 Cu와 Ag이 추출되었다. 이러한 결과는 LIX63 농도가 2 mol/L이상인 유기용매추출제를 이용하면 적어도 Cu와 Ag을 포함하는 침출용액에서 Cu와 Ag을 동시에 분리할 가능성이 있음을 보여준다.
- [0080] 실험예 3
- [0081] 수상/유기상 (A/O) 비율이 금속 추출에 미치는 영향을 확인하기 위해 A/O 비율을 1:5 에서 2:1로 변화시켜 다음과 같이 수행하고 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.
- [0082] Cu, Ag, Ni, Mg 및 Al의 농도는 실험 섹션에 제시된 침출 용액 목록의 농도와 동일했다. 공급 용액의 HNO_3 농도와 유기상의 LIX63 농도는 각각 0.001 및 2 mol/L로 고정되었다. 결과는 도 3 및 도 4의 Cu와 Ag의 추출 결과는 McCabe-Thiele diagram을 사용하여 제시된다.
- [0083] 도 3은 1:2의 A/O 비율에서 2 mol/L LIX63을 사용하여 0.001 mol/L HNO_3 용액에서 Cu를 정량적으로 추출하는 데 향류 추출을 두 단계가 필요함을 나타낸다. 도 4는 Ag의 정량적 추출이 Cu의 정량적 추출에 사용된 것과 동일한 조건에서 달성될 수 있음을 보여준다.
- [0084] McCabe-Thiele diagram에서 추정된 단계 수를 확인하기 위해 얻어진 결과를 바탕으로 2 mol/L LIX63을 사용하여 1:2의 A/O 비율로 2단계 향류 추출 배치 시뮬레이션 테스트를 수행했다. 테스트 결과는 2단계 향류 추출 후 라피네이트에서 Cu와 Ag가 모두 검출되지 않았음을 나타내며, 이는 Cu 및 Ag의 >99.99%가 LIX63을 사용하여 피드 솔루션에서 추출되었음을 나타낸다. 추출 후 Ni, Mg, Al의 농도는 추출 전과 동일하였다.
- [0085] 실험예 4
- [0086] Cu 및 Ag 함유 추출제 유기상에서 Cu 및 Ag를 탈거하는 실험을 $Na_2S_2O_3$, NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, CH_3COONH_4 , HNO_3 및 thiourea 용액과 같은 다양한 탈거 용액을 사용하여 수행하고 그 결과를 표 2에 나타냈다. 0.001 mol/L HNO_3 의 합성 침출 용액을 피드 솔루션으로 사용했다. 추출된 유기상은 피드 솔루션과 2 mol/L LIX63을 1:2의 A/O 비율로 접촉시켜 제조하였다. 탈거 실험에서, 획득된 추출된 LIX63은 1:1의 A/O 비율로 각 탈거 용액과 접촉하였다.

표 2

제1탈거용액(Strippants)	Stripping percentage (%)	
	Cu(II)	Ag(I)
1 mol/L $Na_2S_2O_3$ (pH 4.7)	63.89	98.90
1 mol/L NH_4NO_3 (pH 4.6)	0.6	0.8
1 mol/L $(NH_4)_2SO_4$ (pH 5.1)	2.1	6.7
0.5 mol/L CH_3COONH_4 (pH 7.1)	0	0

- [0088] 표 2에 나타난 바와 같이, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 가 추출된 LIX63에서 Cu 또는 Ag를 탈거하지 못했다는 것을 알 수 있으며, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 사용하여 Cu 및 Ag를 제거할 수 있지만 선택성이 낮아 이 공정에서 사용되기에 부적합함을 알 수 있다.
- [0089] 실험예 5
- [0090] Cu 및 Ag 함유 추출제유기상에서 Cu 및 Ag를 탈거하는 실험을 HNO_3 와 thiourea 용액으로 수행하여 얻어진 결과를 각각 도 5 및 도 6에 나타냈다.
- [0091] 도 5에서 볼 수 있듯이 Ag에 대한 Cu의 제거는 <4 mol/L의 HNO_3 농도에서 가능했다. 도 6에 나타난 바와 같이, thiourea를 사용했을 때, 추출된 LIX 63에서 Ag의 농도가 Cu보다 낮기 때문에 Cu보다 Ag를 제거하는 선택성이 관찰되지 않았다. 그러나 도 6의 결과는 Cu 및 Ag를 포함하는 추출제유기상 즉 추출된 LIX63에서 Ag의 정량적 제거가 가능했음을 나타낸다.
- [0092] 따라서 Cu 및 Ag를 포함하는 추출제유기상에서 Cu의 선택적 stripping을 위한 strippant 즉 제1탈거용액으로 4 mol/L 이하의 HNO_3 용액을 사용하는 것이 적합함을 알 수 있다. 또한, 0.01-1 mol/L thiourea 용액이 제2탈거 단계에서 Ag의 strippant 즉 제2탈거용액으로 적합함을 알 수 있다.
- [0093] 후속 탈거 실험에서는 먼저 4 mol/L HNO_3 용액을 사용하여 Cu를 제거한 다음 0.1 mol/L thiourea를 사용함으로써 Ag의 탈거를 통해 추출된 LIX63에서 Cu와 Ag의 분리가 수행되었다.
- [0094] 실험예 6
- [0095] 제1탈거단계에서 Cu 및 Ag 함유 추출제유기상에서 A/O 비율이 추출제유기상에 함유된 Cu 및 Ag의 탈거 (stripping)에 미치는 영향을 확인하기 위한 실험을 다음과 같이 수행하고 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0096] 4 mol/L HNO_3 을 사용하여 Cu 및 Ag를 포함하는 추출제유기상(추출된 LIX63)에서 Cu 및 Ag의 탈거에 대한 A/O 비율의 효과는 A/O 비율을 1:2에서 3:1로 변화시켜 조사했다. 추출된 LIX63을 준비하기 위해 1:2의 A/O 비율에서 2단계 향류 추출 프로세스를 수행했다. 0.001 mol/L HNO_3 의 합성 침출 용액을 피드 솔루션으로 사용하고 2 mol/L LIX63을 추출제로 사용했다. 추출된 LIX63에서 Cu와 Ag의 농도는 각각 0.01와 0.0015 mol/L이었다. 따라서 탈거 실험에서 탈거제로 4 mol/L HNO_3 를 사용하였다.
- [0097] 도 7에 도시된 바와 같이, A/O 비율이 1:2에서 2:1로 증가함에 따라 Cu의 탈거 백분율이 급격히 증가한 반면 Ag의 박리 백분율은 약간 증가했음을 나타낸다. Cu의 완전한 제거는 A/O 비율이 2:1 이상일 때 달성되었다. 이 A/O 비율 범위에서 Ag의 탈거 비율은 10% 미만이었다. 따라서 후속 탈거 실험에서는 4 mol/L HNO_3 와 2:1의 A/O 비율을 사용하여 Cu의 선택적 탈거를 한 단계에서 수행하였다. 다만, 제1탈거단계에서 10%의 Ag가 함께 탈거되어 제1탈거용액에서 Cu의 순도가 95.2%임을 알 수 있다. 구리 시트를 사용한 cementation에 의해 탈거 용액에서 Ag를 제거하는 것은 탈거 용액에서 Cu(II)의 순도를 높이는 잠재적 방법이다.
- [0098] 실험예 7
- [0099] 제2탈거단계에서 Ag 함유 추출제유기상에서 A/O 비율이 추출제유기상에 함유된 Ag의 탈거(stripping)에 미치는 영향을 확인하기 위한 실험을 다음과 같이 수행하고 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0100] Cu가 제거된 Ag함유 추출제유기상에서 Ag를 제거하기 위해 thiourea를 포함한 제2탈거용액을 사용했는데, Ag의 탈거에 대한 A/O 비율의 영향을 조사하기 위해 A/O 비율을 1:2에서 3:1로 변경하여 탈거 실험을 수행했다. Ag 함유 추출제유기상 내의 Ag 농도는 1.35×10^{-3} mol/L이었다. 제2탈거용액으로 0.1 mol/L thiourea가 이 탈거 실험에서 사용되었다.
- [0101] A/O 비율이 1:2에서 3:1로 증가함에 따라 Ag의 탈거백분율이 60%에서 97.7%로 증가했음을 알 수 있다.
- [0102] 도 8은 Ag의 탈거에 대한 McCabe-Thiele 다이어그램이 결과를 나타내기 위해 구성된 것이다. 도 8은 1:1의 A/O 비율로 추출된 LIX63에서 Ag를 완전히 제거하기 위해 2단계의 향류 탈거 단계가 필요함을 나타낸다. 따라서, LIX63은 0.1 mol/L thiourea를 사용하여 Ag를 제거한 후 재생될 수 있다.
- [0103] McCabe-Thiele 다이어그램에서 얻은 결과를 확인하기 위해 2단계 향류 배치 시뮬레이션 탈거 실험을 수행했다.

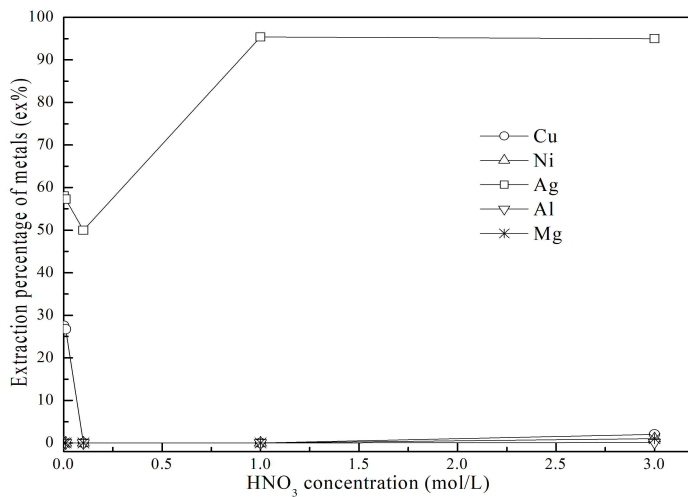
유기상은 2:1의 A/O 비율로 4 mol/L HNO₃를 사용하여 Cu를 제거한 후 추출된 LIX63이 사용되었다. 1:1의 A/O 비율에서 0.1 mol/L thiourea를 탈거제로 사용한 2단계 향류 배치 시플레이션 탈거 후, 99.2%의 Ag가 탈거되었다. 얻어진 탈거 용액에서 Ag(I)의 농도는 1.34×10^{-3} mol/L이었다. 이것은 Ag의 순도가 99.993%(검출 한계: 0.01 mg/L)보다 높았음을 나타낸다.

[0104] 이상의 실험결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 선택적 분리 및 회수방법을 사용하게 되면, 실제로 많이 발생되는 폐자원인 폐모바일폰 카메라모듈의 처리과정에서 발생하는 공업 분진의 질산침출액으로부터 높은 효율로 Cu 및 Ag를 동시에 추출한 후 왕수를 사용하지 않고도 2번의 탈거과정을 통해 Cu 및 Ag를 각각 분리할 수 있으며, LIX63를 포함하는 유기용매추출제를 재생할 수 있는 것을 알 수 있다. 더욱이, 본 발명에서 사용되는 유기용매추출제는 실제 공장에서는 순환 사용이 가능하므로 공업 분진 질산침출용액으로부터 Cu 및 Ag의 분리 및 회수 공정은 산업화가 가능할 것이다.

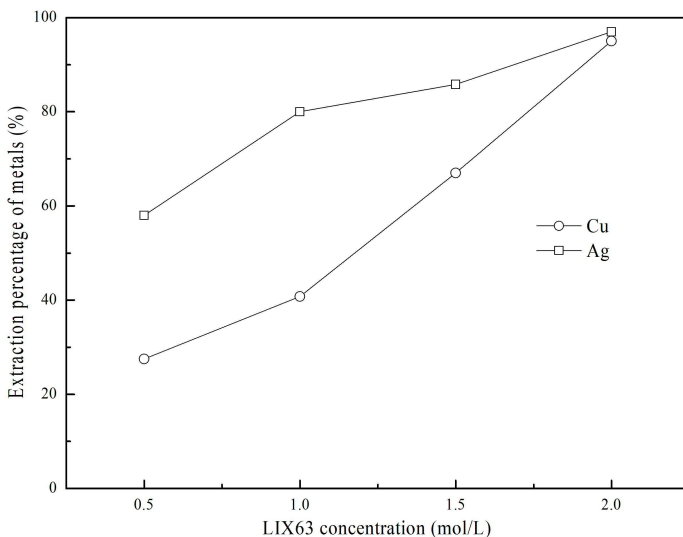
[0105] 본 발명은 이상에서 살펴 본 바와 같이 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

도면

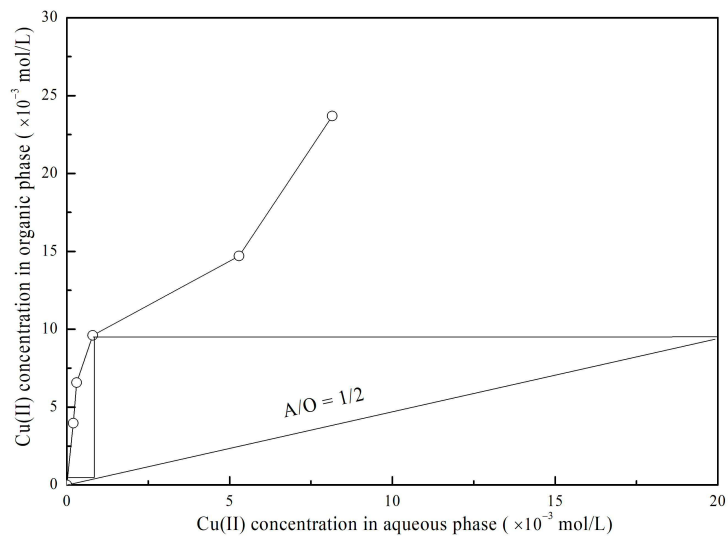
도면1



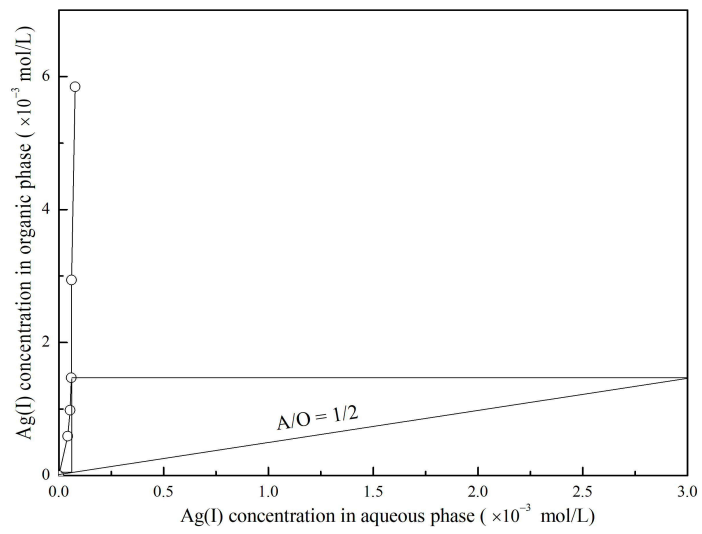
도면2



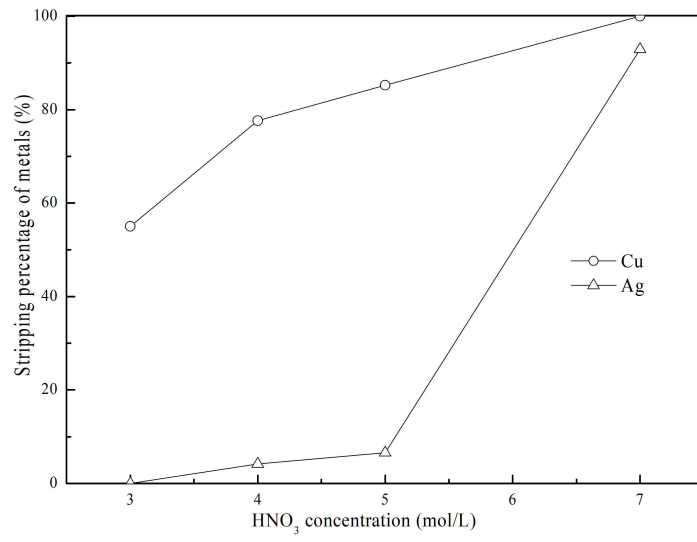
도면3



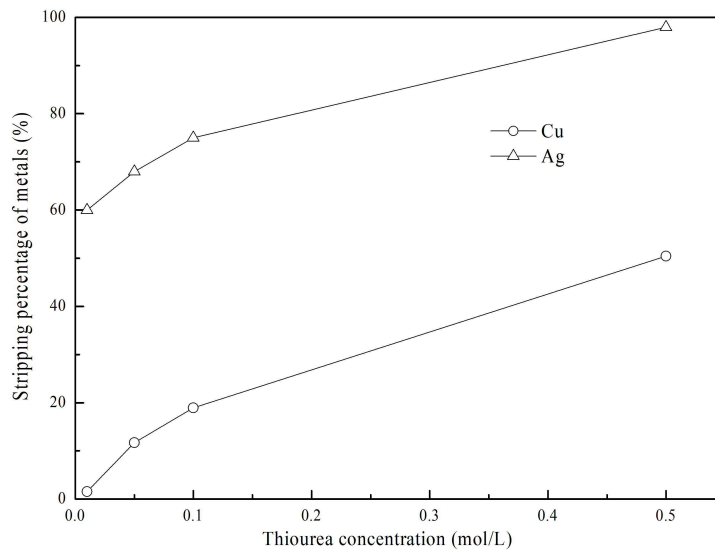
도면4



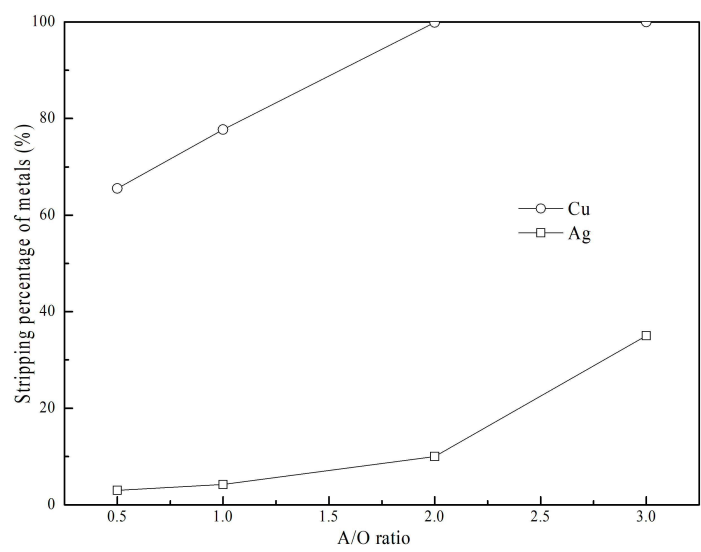
도면5



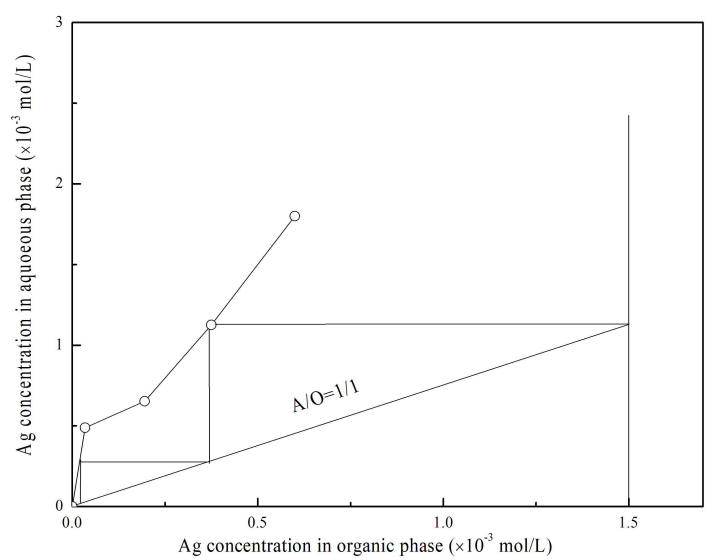
도면6



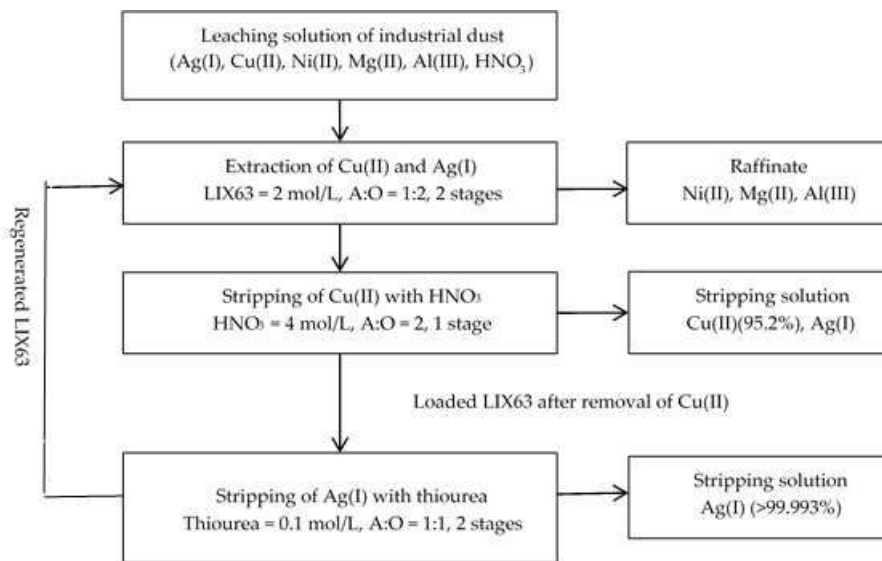
도면7



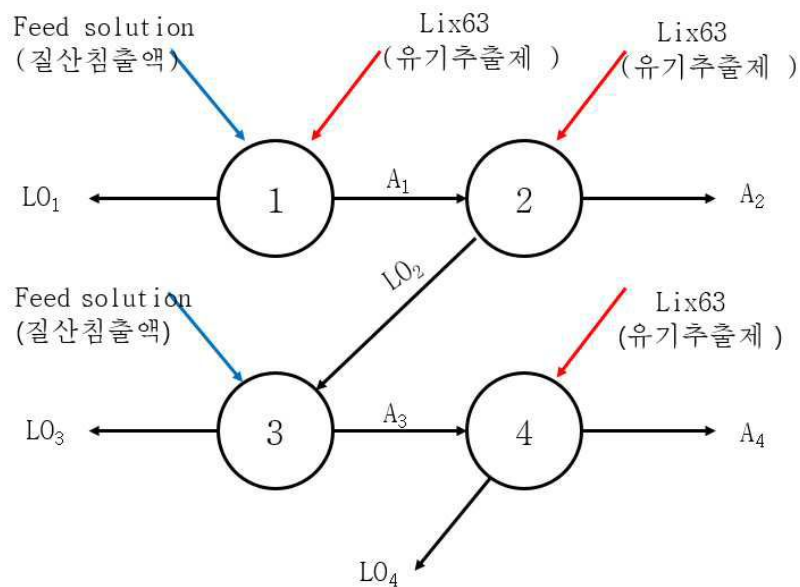
도면8



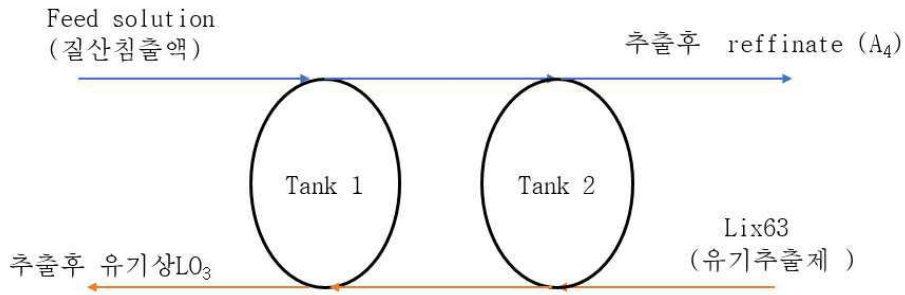
도면9



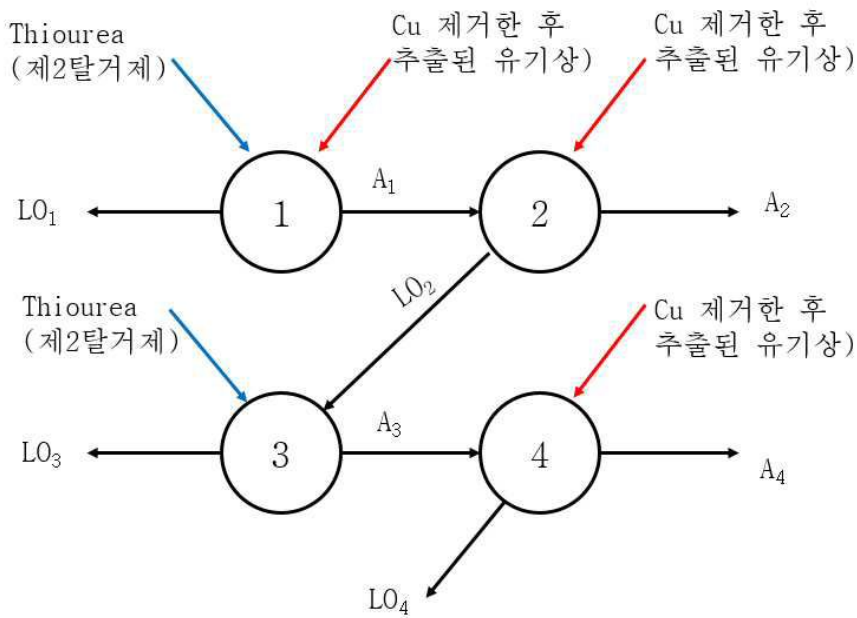
도면10a



도면10b



도면11a



도면11b

