(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월17일
(11) 등록번호 10-2067606
(24) 등록일자 2020년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 59/00 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 59/00 (2013.01)
C22B 7/007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0166716
(22) 출원일자 2018년12월20일
심사청구일자 2018년12월20일
(56) 선행기술조사문헌
JP5299914 B2*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
전남대학교산학협력단
광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)
(72) 발명자
조성용
광주광역시 서구 염화로31번길 23, 101동 210호(화정동, 우미아파트)
쑨판판
광주광역시 북구 면앙로31번길 10, 108동 306호
고동진
인천광역시 서구 청라라임로 85, 201동 1209
(74) 대리인
특허법인아이엠

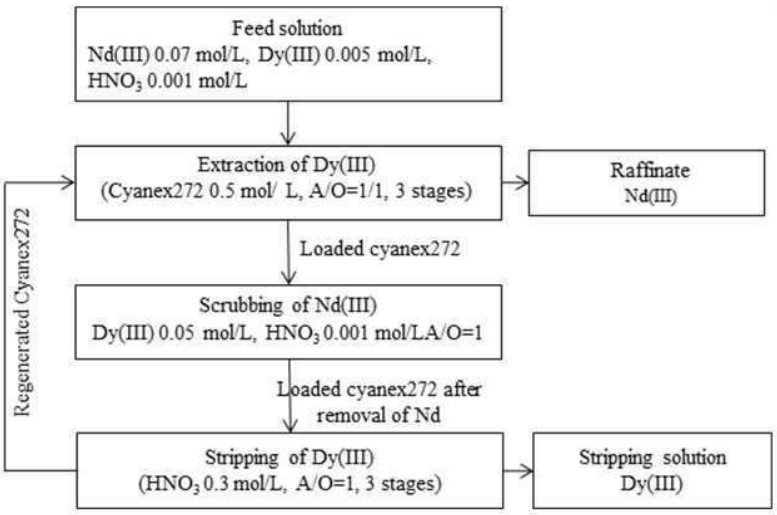
전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 최정식

(54) 발명의 명칭 **폐 모바일폰 카메라모듈 침출액에 함유된 디스프로슘 및 네오디뮴의 선택적 분리 및 회수방법**

(57) 요 약

본 발명은 폐자원침출용액으로부터 유용자원 회수방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 모바일폰에서 사용되는 카메라모듈 침출용액에 포함된 Dy(III) 및 Nd (III)을 높은 효율로 분리 및 회수할 수 있는 폐 모바일폰카메라모듈 침출액에 함유된 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌
JP5598631 B2*
KR1019910008928 B1*
JP2017531097 A
JP5392828 B2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2017030407
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 지역대학우수과학자지원사업
연구과제명 폐모바일폰 카메라모듈로부터 습식제련에 의한 네오디뮴 회수기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 전남대학교
연구기간 2017.06.01 ~ 2020.05.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid를 0.5 ~ 1 mol/L로 포함하는 유기용매추출제와 질산(HNO_3)을 0.001 mol/L이하로 포함하는 폐 모바일폰카메라모듈 침출액을 접촉시켜 상기 유기용매추출제로 Dy(III) 및 Nd (III)을 추출하는 용매추출단계;

상기 용매추출단계에서 얻어진 Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추출제유기상과 상기 폐 모바일폰카메라모듈 침출액상을 분리하는 단계;

상기 Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추출제유기상에 대해 제1탈거공정을 수행하여 Nd(III)를 제거하는 단계;

상기 제1탈거공정이 수행된 후 얻어진 Dy(III) 함유 추출제유기상에 대해 제2탈거공정을 수행하여 Dy(III)를 분리하는 단계; 및

상기 폐 모바일폰카메라모듈 침출액상에 남은 순수한 Nd(III) 질산염으로부터 Nd(III)를 분리하는 단계;를 포함하는 폐 모바일폰카메라모듈 침출액에 함유된 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제1탈거공정은 상기 Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추출제유기상과 $Dy(NO_3)_3$ 및 HNO_3을 포함하는 제1탈거용액을 투입한 후 교반하여 정치한 다음 두 상을 분리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 폐 모바일폰카메라모듈 침출액에 함유된 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추출제유기상과 상기 제1탈거용액이 1:1의 부피비로 접촉할 때, 상기 제1탈거용액은 상기 Dy(III)를 상기 HNO_3 0.001 mol/L 당 적어도 0.05 mol/L 포함하는 것을 특징으로 하는 폐 모바일폰카메라모듈 침출액에 함유된 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제2탈거공정은 상기 Dy(III) 함유 추출제유기상과 HNO_3 포함하는 제2탈거용액을 투입한 후 교반하여 정치한 다음 두 상을 분리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 폐 모바일폰카메라모듈 침출액에 함유된 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 Dy(III) 함유 추출제유기상과 상기 제2탈거용액이 1:1의 부피비로 접촉할 때, 상기 제2탈거용액은 HNO_3을 0.3~1 mol/L로 포함하는 것을 특징으로 하는 폐 모바일폰카메라모듈 침출액에 함유된 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 8

제 1 항, 제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폐 모바일폰카메라모듈 침출액이 질산을 0.001 mol/L 포함하고, 상기 유기용매추출제가 상기 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid를 0.5 mol/L 포함할 때, 상기 폐 모바일폰카메라모듈 침출액과 상기 유기용매추출제는 5:1 내지 1:5의 부피비로 접촉되는 것을 특징으로 하는 폐 모바일폰카메라모듈 침출액에 함유된 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 9

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 하나인 것을 특징으로 하는 폐 모바일폰카메라모듈 침출액에 함유된 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제2탈거공정이 수행된 탈거용액으로부터 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid를 회수하는 것을 특징으로 하는 폐 모바일폰카메라모듈 침출액에 함유된 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폐자원침출용액으로부터 유용자원 회수방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 폐 모바일폰 카메라모듈 침출액에 함유된 네오디뮴 및 디스프로슘의 선택적 분리 및 회수방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 네오디뮴 (Nd)은 보이스 코일 모터, 파워 하이브리드 자동차, 전기 모터, 풍력 터빈, 컴퓨터 하드 드라이브 스핀들 등에 널리 사용되는 고강도 영구 자석 (Nd-Fe-B)의 원료이다. Nd-Fe-B 자석에 사용되는 Nd (III)는 우수한

자기 특성과 기능을 가졌을 뿐만 아니라 소형화 및 경량화로 인해 많은 수요가 있다. 그러나, 천연 광석에서 네오디뮴의 함량은 적다.

[0003] Nd-Fe-B 자석을 생산하는 동안 합금 재료의 1/4은 스크랩 형태로 남아있다. 스크랩과 최종 수명 Nd-Fe-B 자석은 Nd(III)의 중요한 2차 소스이며, 디스프로슘(Dy)은 Nd-Fe-B 자석의 첨가제로 사용되어 고온에서의 성능을 향상시킨다. 또한, 모터 및 발전기와 같이 많은 산업응용분야에서 중요한 매개 변수인 고유 보자력을 증가시킨다. 또한, Dy(III)는 Nd(III)보다 5~6 배 더 비싸며, Nd-Fe-B 자석의 중요한 원가 중 하나이다. 따라서 최종 수명의 Nd-Fe-B 자석에서 Nd(III) 와 Dy(III)를 회수하는 것이 경제적 측면과 환경친화적 측면에서 모두 중요하다.

[0004] 현재까지 알려진 리싸이클링 기술 중 습식제련처리(Hydrometallurgical treatment)는 스크랩 및 합금과 같은 다양한 2 차 자원으로부터 Nd(III) 및 Dy(III)를 재활용하기 위해 널리 사용되어왔다. 영구자석으로부터 침출 및 용매추출 공정을 통한 Nd(III) 회수 연구가 진행되었다. 현재까지 알려진 리싸이클링 기술 중 습식제련처리(Hydrometallurgical treatment)는 실험실에서부터 산업규모의 작업에 이르기까지 폐자원으로부터 Nd (III) 및 Dy (III)를 회수 할 수 있는 경쟁력 있는 기술이다. 기타 불순물로 존재하는 미량원소는 질산, 염산, 및 황산 용액과 같은 습식제련에서 사용되는 액상매체(lixiviant)를 이용해 최초로 침출될 수 있다.

[0005] 이와 같이 용매 추출 공정은 용액에서 금속 이온을 회수 할 수 있는 잠재적인 기법으로 상당한 이점을 제공하고 있지만, 고순도의 Nd(III)와 Dy(III)를 얻기 어려우며 추출단계(extraction stage)도 많이 필요하다는 단점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 연구 노력한 결과, 폐 모바일폰 카메라모듈질산침출액에 함유된 네오디뮴 및 디스프로슘을 효과적으로 분리 및 추출할 수 있는 기술을 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 폐 모바일폰 카메라모듈 침출액에 포함된 네오디뮴 및 디스프로슘 중 소량의 네오디뮴과 다량의 디스프로슘을 선택적으로 추출한 후 두 번의 탈거공정을 통해 디스프로슘만을 높은 효율로 추출할 수 있는 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 분리효율이 낮고 추출단계가 많이 필요하다는 단점을 피할 수 있고, 추출제 재생 순환사용이 가능하여 경제성이 우수한 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 Nd (III) 및 Dy(III)를 포함하는 질산 용액으로부터 디스프로슘을 분리하는데 있어서 선택성을 향상시킬 수 있어 디스프로슘의 회수율이 높은 유기용매추출제를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상술된 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid를 포함하는 유기용매추출제와 폐 모바일폰카메라모듈 침출액을 접촉시켜 상기 유기용매추출제로 Dy(III) 및 Nd (III)을 추출하는 용매추출단계; 상기 용매추출단계에서 얻어진 Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추출제유기상과 상기 폐 모바일폰카메라모듈 침출액상을 분리하는 단계; 상기 Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추출제유기상에 대해 제1탈거공정을 수행하여 Nd(III)를 제거하는 단계; 및 상기 제1탈거공정이 수행된 후 얻어진 Dy(III) 함유 추출제유기상에 대해 제2탈거공정을 수행하여 Dy(III)를 분리하는 단계;를 포함하는 폐 모바일폰카메라모듈 침출액에 함유된 Dy(III) 및 Nd (III)의 선택적 분리 및 회수방법을 제공한다.

[0012] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 폐 모바일폰 카메라모듈 침출액은 질산(HNO_3)을 0.1 mol/L이하로 포함한다.

[0013] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 유기용매추출제에 포함된 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid의 농도는 0.1 ~ 1 mol/L이다.

[0014] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제1탈거공정은 상기 Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추출제유기상과 $Dy(NO_3)_3$ 및

HNO_3을 포함하는 제1탈거용액을 투입한 후 교반하여 정치한 다음 두 상을 분리하여 수행된다.

[0015] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추출제유기상과 상기 제1탈거용액이 1:1의 부피비로 접촉할 때, 상기 제1탈거용액은 상기 Dy(III)를 상기 HNO_3 0.001 mol/L 당 적어도 0.05 mol/L 포함한다.

[0016] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제2탈거공정은 상기 Dy(III) 함유 추출제유기상과 HNO_3 포함하는 제2탈거용액을 투입한 후 교반하여 정치한 다음 두 상을 분리하여 수행된다.

[0017] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 Dy(III) 함유 추출제유기상과 상기 제2탈거용액이 1:1의 부피비로 접촉할 때, 상기 제2탈거용액은 HNO_3을 0.3~1 mol/L로 포함한다.

[0018] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 폐 모바일폰카메라모듈 침출액이 질산을 0.001 mol/L 포함하고, 상기 유기용매추출제가 상기 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid를 0.5 mol/L 포함할 때, 상기 폐 모바일폰카메라모듈 침출액과 상기 유기용매추출제는 5:1 내지 1:5의 부피비로 접촉된다.

[0019] 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.

[0020] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제2탈거공정이 수행된 탈거용액으로부터 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid를 회수한다.

[0021] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 폐 모바일폰카메라모듈 침출액상에 순수한 Nd(III) 질산염이 남는다.

[0022] 또한, 본 발명은 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid의 농도가 0.1 ~ 1 mol/L인 것을 특징으로 하는 Dy(III) 및 Nd (III)의 선택적 분리 및 회수용 유기용매추출제를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 다음과 같은 우수한 효과를 갖는다.

[0024] 먼저, 본 발명에 따른 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법에 의하면, 폐 모바일폰 카메라모듈 침출액에 포함된 네오디뮴 및 디스프로슘 중 소량의 네오디뮴과 다량의 디스프로슘을 선택적으로 추출한 후 두 번의 탈거공정을 통해 디스프로슘만을 높은 효율로 추출할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 회수방법에 의하면, 분리효율이 낮고 추출단계가 많이 필요하다는 단점을 피할 수 있고, 추출제 재생 순환사용이 가능하여 경제성이 우수하다.

[0026] 또한, 본 발명의 유기용매추출제에 의하면 Nd (III) 및 Dy(III)를 포함하는 질산 용액으로부터 디스프로슘을 분리하는데 있어서 선택성을 향상시킬 수 있어 디스프로슘의 회수율을 높일 수 있다.

[0027] 본 발명의 이러한 기술적 효과는 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

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라, Nd(III), Dy(III)가 포함된 침출액으로부터 Cyanex272을 포함하는 유기용매 추출제를 사용하여 Nd (III) 및 Dy(III)를 선택적으로 분리 및 회수하는 개략적인 공정도이다.

도 2는 Nd(III) 및 Dy(III)의 혼합물로부터 추출제(Cyanex272)를 포함하는 유기용제를 사용하여 Nd(III) 및 Dy(III)를 추출함에 있어, 상기 혼합물에 포함된 질산농도 변화에 따른 추출결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 추출제(Cyanex272)를 포함하는 유기용제를 사용하여 Nd(III) 및 Dy(III)를 추출함에 있어, 추출제의 농도 변화에 따른 추출 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 추출제(Cyanex272)를 사용하여 Dy(III)을 추출한 결과를 나타낸 McCabe-Thiele diagram 그래프이다

도 5는 추출제유기상에 함유된 Nd(III)를 탈거(scrubbing)함에 있어, 제1탈거용액에 함유된 Dy(III) 농도에 따른 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 추출제유기상에 함유된 Dy(III)를 탈거(scrubbing)함에 있어, 질산농도에 따른 질산 용액을 사용하여 Dy(III)를 탈거(stripping)한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 0.3 mol/L 질산을 사용하여 Dy(III)을 탈거한 결과를 나타낸 McCabe-Thiele diagram 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 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 명세서에 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.

[0030] 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.

[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 Nd(III)와 Dy(III)을 포함하는 질산 용액으로부터 Dy(III)을 분리하는데 있어서 선택성을 향상시킬 수 있어 Dy(III)에 대한 회수율이 높은 유기용매 추출제를 사용하고, 유기상에 같이 추출된 소량의 Nd(III)를 용이하게 제거할 수 있기 때문에 Dy(III)을 높은 순도로 분리 및 추출할 수 있고 추출제의 재생순환사용이 가능한 Dy(III) 및 Nd(III)의 분리 및 회수방법과 그 방법에 사용되는 유기용매추출제에 있다.

[0034] 따라서, 본 발명의 폐 모바일폰 카메라모듈 침출액에 함유된 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법은 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid를 포함하는 유기용매추출제와 폐 모바일폰 카메라모듈 침출액을 접촉시켜 상기 유기용매추출제로 Dy(III) 및 Nd (III)을 추출하는 용매추출단계; 상기 용매추출단계에서 얻어진 Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추출제유기상과 상기 폐 모바일폰 카메라모듈 침출액상을 분리하는 단계; 상기 Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추출제유기상에 대해 제1탈거공정을 수행하여 Nd(III)를 분리하는 단계; 및 상기 제1탈거공정이 수행된 후 얻어진 Dy(III) 함유 추출제유기상에 대해 제2탈거공정을 수행하여 Dy(III)를 분리하는 단계;를 포함한다.

[0035] 본 발명의 유기용매추출제는 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid를 포함하는데, Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid는 양이온추출제로서 상품명이 Cyanex272로, 고순도 코발트염 및 코발트 금속을 생산하기 위해 니켈에서 코발트를 분리하는데 널리 사용되는 디알킬포스핀산 추출제이다. Cyanex272는 활성 성분이 포스핀산이므로 양이온 교환 메커니즘을 통해 금속을 추출하는데 일반적인 방향족 및 지방 희석제와 완전히 혼합되며 열 및 가수 분해에 매우 안정적이다. 한편, Cyanex272는 니켈 존재 하에서 코발트에 대해 선택적이지만 용액의 pH에 따라 다양한 다른 양이온도 추출 할 수 있는 것만이 밝혀져 있을 뿐, 아직까지 Nd (III) 및 Dy(III)의 혼합물에서 특히 Dy(III)을 선택적으로 다량 추출하는 용도에 대해서는 알려져 있지 않다. 유기용매추출제에 포함된 Bis (2,4,4- trimethylpentyl) phosphinic acid(Cyanex272)는 0.1mol/L이상의 농도로 사용될 수 있다. 일 구현예로서 후술하는 실시예에서 사용된 바와 같이 0.1 ~ 1 mol/L일 수 있다. 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.

[0036] 본 발명에서 사용되는 폐 모바일폰 카메라모듈 침출액은 적어도 Nd (III) 및 Dy(III)을 포함하므로 Dy(III)과 Nd (III)을 둘 다 개별적으로 분리할 필요가 있는데, 본 발명의 Nd (III) 및 Dy(III)의 선택적 분리 및 회수방법은 Nd (III) 및 Dy(III)를 함유한 침출액으로부터, 소량의 Nd (III) 및 거의 모든 Dy(III)를 추출할 수 있는 유기용매추출제를 사용하여 추출제유기상으로부터 Dy(III)와 소량의 Nd (III)를 선택적으로 분리 및 회수하고, 추출 후 남은 폐 모바일폰카메라모듈 침출액상 즉 라피네이트(raffinate)에 순수한 Nd(III) 질산염이 남아 있기

때문에, 라피네이트로부터 Nd(III)를 선택적으로 분리 및 회수하는 것이다.

[0037] 여기서, 폐 모바일폰 카메라모듈 침출액은 질산을 0.2 mol/L 이하로 포함하는데, 0.1mol/L이하일 수 있으며, 일 구현예로서 0.001mol/L이하로 사용될 수 있다. 후술하는 바와 같이 Cyanex272가 낮은 HNO_3 농도에서 Nd (III)보다 Dy (III)에 대해 우수한 선택성을 갖기 때문이다. 또한, 질산의 최소 함량은 pH 7 미만이 되는 함량일 수 있는데, pH 7이 되면 침출액상의 Dy(III)과 Nd (III)가 침전되어 용매추출이 가능하지 않기 때문이다.

[0038] 본 발명은 용매추출과정에서 얻어진 Dy(III)과 Nd (III) 함유 추출제유기상으로부터 Dy(III)만을 선택적으로 회수하기 위해 Nd(III)를 분리하는 제1탈거공정 및 Dy(III)를 분리하는 제2탈거공정을 수행한다.

[0039] 제1탈거공정은 Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추출제유기상과 $Dy(NO_3)_3$ 및 HNO_3을 포함하는 제1탈거용액을 투입한 후 교반하여 정치한 다음 두 상을 분리하여 수행될 수 있는데, Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추출제유기상과 제1탈거용액이 1:1의 부피비로 접촉할 때, 제1탈거용액은 상기 Dy(III)를 상기 HNO_3 0.001 mol/L 당 적어도 0.05 mol/L 포함할 수 있다.

[0040] 제2탈거공정 또한 Dy(III) 함유 추출제유기상과 HNO_3 포함하는 제2탈거용액을 투입한 후 교반하여 정치한 다음 두 상을 분리하여 수행되는데, Dy(III) 함유 추출제유기상과 제2탈거용액이 1:1의 부피비로 접촉할 때, 제2탈거용액은 HNO_3을 0.3~1 mol/L로 포함할 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명은 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid의 농도가 0.1 ~ 1mol/L인 Dy(III) 및 Nd (III)의 선택적 분리 및 회수용 유기용매추출제를 제공한다. 상술된 바와 같이 현재까지 유가금속 추출제인 Cyanex272이 Dy(III) 및 Nd (III), 특히 Dy(III)의 추출제로 사용된 바 없기 때문이다.

[0042] 실시예

[0043] 1. 수상(A) 및 유기상(O)의 준비

[0044] Nd (III)와 Dy (III) (각 0.07 mol / L, 0.005 mol / L) 수용액을 준비하였다. 용액의 산도를 조절하기 위해 HNO_3를 첨가하였다. 질산의 농도를 0.001~1 mol/L 범위에서 조절 하였다.

[0045] 유기상로서 등유(kerosene)에 (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (상품명: Cyanex272)가 혼합된 유기용매 추출제를 사용하였다. 유기용매 추출제에 포함된 Cyanex272의 농도가 0.1 ~ 1 mol/L 범위에서 조절되었다.

[0046] 2. Dy(III) 및 Nd (III)의 선택적 분리 및 회수방법(도 1 참조)

[0047] 도 1에 도시된 바와 같이 Dy(III) 및 Nd (III)를 함유하는 폐 모바일폰카메라모듈 침출액으로부터, Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid를 포함하는 유기용매추출제를 이용하여 다음과 같은 과정을 통해 Dy(III) 및 Nd (III)를 선택적으로 분리하여 회수할 수 있다. 여기서, 도 1은 후술하는 실험예들로부터, Nd(III)과 Dy(III)을 함유된 수용액으로부터 Dy(III) 및 Nd(III)의 선택적 분리 및 회수에 대한 공정계통도를 확립하고 그 일 구현예를 나타낸 것이다.

[0048] ① 용매추출단계

[0049] 폐 모바일폰 카메라모듈 침출액으로, Nd (III)와 Dy (III) (각 0.07 mol / L, 0.005 mol / L) 및 0.001 mol/L HNO_3 이 포함된 질산침출액 준비하고, 유기용매추출제로 등유(kerosene)에 (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (상품명: Cyanex272)가 0.5 mol/L 농도로 혼합된 유기용매 추출제를 준비한 후, 일회용 광구병(100ml)에 질산침출액과 유기용매 추출제를 1:1의 부피비 즉 각각 20ml씩 투입한 후 30분간 교반하며 서로 접촉시키며, count-current simulation 방법으로 3단계 추출을 수행하였다.

[0050] ② 추출제유기상과 라피네이트용액을 분리하는 단계

[0051] 용매추출단계를 수행할 때마다 정치한 후 추출제유기상과 수상인 라피네이트용액이 잘 분층된 후에 분액깔대기(separation funnel)로 추출제유기상과 라피네이트용액을 분리하였다.

[0052] ③ 제1탈거공정을 통해 Nd (III)를 제거하는 단계

[0053] Dy(III)를 HNO_3 0.001 mol/L 당 0.05 mol/L 포함하는 제1탈거용액을 준비한 후, Dy(III) 및 Nd (III) 함유 추

출제유기상과 제1탈거용액을 1:1의 부피비로 접촉시켜 즉 일회용 광구병(100ml)에 각각 20ml씩 투입한 후 30분간 교반하며 서로 접촉시킨 후, 정치한 후 분층되면 분액깔대기 (separation funnel)로 추출제유기상과 제1탈거용액을 분리하는 제1탈거공정을 수행함으로써 추출제유기상으로부터 Nd (III)를 제거하였다.

[0054] ④ 제2탈거공정 통해 Dy(III)를 분리하는 단계

[0055] HNO_3을 0.3 mol/L로 포함하는 제2탈거용액을 준비한 후, Dy(III) 함유 추출제유기상과 제2탈거용액을 1:1의 부피비로 접촉시켜 즉 일회용 광구병(100ml)에 각각 20ml씩 투입한 후 30분간 교반하며 서로 접촉시키며, count-current simulation 방법으로 3단계 탈거를 수행하였다.

[0056] 이와 같이 제2탈거공정이 수행되면 추출제유기상은 유기용매추출제만 남게 되어 재활용이 가능해지며, 제2탈거용액에는 순수한 Dy(III)질산염을 얻을 수 있다.

[0057] ⑤ 라피네이트용액으로부터 순수한 Nd (III)질산염 분리

[0058] 도 1에 도시된 바와 같이 라피네이트용액에는 순수한 Nd (III)질산염만이 남게되므로 공지된 방법으로 Nd (III)를 분리하여 회수할 수 있다.

[0059] 실험예 1

[0060] HNO_3농도가 Nd(III) 및 Dy(III)의 추출에 미치는 영향 평가실험을 다음과 같이 수행하고 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0061] 일회용 광구병(100ml)에 실시예에서 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 ~ 1 mol/L로 시키며 유기상의 Cyanex272의 농도는 0.5 mol/L로 고정하였다. 각 HNO_3농도의 수상과 유기상 혼합하며 30분간 교반하였다. 정치한 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.

[0062] 도 2에 도시된 바와 같이, cyanex272에 의한 Dy (III)의 추출은 HNO_3 농도가 0.001에서 1 mol/L로 증가함에 따라 급격히 감소하였다. feed solution 의 HNO_3 농도 0.001 mol/L 시, Dy (III) 추출율은 82.3 %였다. 이와 대조적으로, Nd(III)은 HNO_3 농도 0.001~1 mol/L 의 범위에서 추출율은 10 %미만이었다.

[0063] 이러한 실험결과는 Cyanex272가 낮은 HNO_3 농도 적어도 0.6mol/L이하, 바람직하게는 0.2mol/L이하, 보다 바람직하게는 0.001mol/L이하에서 Nd (III)보다 Dy (III)에 대해 우수한 선택성을 가지므로 Dy (III)와 Nd (III)의 분리 및 회수가 가능하다는 것을 알 수 있다.

[0064] 실험예 2

[0065] 유기용매추출제에 포함된 Cyanex272농도가 Nd(III) 및 Dy(III)의 추출에 미치는 영향 평가실험을 다음과 같이 수행하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0066] 일회용 광구병(100ml)에 실시예에서 준비된 수상과 유기상을 각각 20 ml씩 투입하였다. 이때 O(유기상)/A(수상)의 비율은 1:1조건으로 조정하였다. 각 cyanex272농도의 유기상과 수상을 혼합하며 30분간 교반하였다. 정치한 후 수상과 유기상이 잘 분층된 후에 분액깔대기 (separation funnel)로 수상 및 유기상을 분리하였다.

[0067] 모든 실험에서 반응 전과 반응 후의 수상은 유도결합플라즈마 분광분석장치(Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectrometer, ICP-OES, PerkinElmer Optima 8300)로 분석하였다. 유기상 중에 금속 농도는 mass balance 통해 얻었다.

[0068] 도 3에 도시된 바와 같이, Cyanex272의 농도가 0.5 mol/L보다 높을 때, Dy (III)의추출율은 80 % 이상이었다. Nd (III)의 추출율은 약간 증가했지만, 모든 추출율은 연구된 모든 Cyanex272 농도 범위에서 15 % 미만이었다. 따라서, 이러한 추출 거동을 기반으로 하면 Dy (III)와 Nd (III)은 Cyanex272으로 추출하여 완전히 분리 될 수 있음이 분명히 알 수 있다. 이하 후속 실험에서 0.5 mol/L Cyanex272가 추출제로 선택되었다.

[0069] 실험예 3

[0070] Nd (III)과 Dy (III)를 함유한 침출액으로부터 Dy(III)의 완전한 추출에 필요한 이론적인 단계수를 결정하기 위해, Cyanex272로 Dy(III)를 추출하기 위한 McCabe-Thiele diagram을 다음과 같은 조건에서 구성하고 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0071] McCabe-Thiele diagram 을 0.001 mol/L의 HNO_3 에서 A/O 비를 5/1~1/5까지 변화시킴으로써 구성하였고 수상 용액을 0.5 mol/L의 Cyanex272과 접촉시켰다.

[0072] 도 4에 도시된 바와 같이, A/O 비율을 5/1에서 1/5로 감소함에 따라 Dy (III)의 추출 비율은 고정된 산농도에서 70.6 %에서 94.6 %로 증가함을 보여준다.연구된 A/O 비율에서 Nd (III)의 추출 백분율은 0.8-11.5 %의 범위였다. 또한, 도 4는 cyanex272을 사용한 Dy(III)의 정량적 추출이 A/O=1/1 에서 3단계로 진행됨을 나타낸다.

[0073] McCabe-Thiele diagram에서 추정된 단계 수를 확인하기 위해 일괄 시뮬레이션 실험을 A/O 비율 1/1에서 3 단계 역전 추출로 수행했다. 이 실험의 결과는 Dy (III)가 3단계 추출 후 완전히 추출되었음을 나타내고, 첨가된 Cyanex272 에서는 9%의 Nd (III)가 동시에 추출되었다는 것을 나타낸다. 순수한 $Nd(NO_3)_3$은 raffinate용액에 잔류 하였음을 보여준다.

[0074] 실험예 4

[0075] Nd(III) 및 Dy(III)가 함유된 추출제유기상에서 Nd를 제거(scrubbing)하는 제1탈거공정 조건을 확정하기 위한 실험을 다음과 같이 수행하였다.

[0076] Nd(III) 및 Dy(III)가 함유된 추출제유기상(추출된 Cyanex272)은 Nd(III), Dy(III) 및 HNO_3 농도가 각각 0.07, 0.005 및 0.001 mol/L인 수용액과 접촉하여 0.5 mol/L의 Cyanex272를 사용하여 제조하였다. A/O 비율은 1/1로 유지하였다. 추출결과는 Dy (III) 92.3% , Nd (III) 7.4%가 Cyanex272에 추출되어 대부분의 Nd (III)가 raffinate용액에 남게 되었다.

[0077] Nd(III)과 Dy (III)의 효과적인 분리를 위해, 추출된 Cyanex272로부터 Nd(III)의 탈거(scrubbing)를 위한 제1탈거공정을 수행 하였다. 이전의 실험으로부터 1 mol/L의 HNO_3가 추출된 Cyanex272에서 Nd(III) 및 Dy(III)의 탈거에 선택성이 없음을 알 수 있었으므로, $Dy(NO_3)_3$ 및 HNO_3 용액의 혼합물을 제1탈거용액으로 사용하였다. 제1탈거용액 중에서 Dy (III)의 농도는 0.005 ~ 0.05 mol/L 변화시키고, HNO_3의 농도는 0.001 mol/L로 고정하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0078] 도 5에 도시된 바와 같이, 제1탈거용액에서 Dy(III)의 농도가 증가함에 따라 Nd(III)의 탈거율이 증가하였다. Dy(III) 농도가 0.005 mol/L 일 때, Nd(III)의 11.5 %만이 추출된 Cyanex272에서 탈거되었음을 나타냈다. Dy(III) 농도를 0.05 mol/L로 증가시킴으로써 Nd(III)의 완전한 탈거가 달성되었다.

[0079] 실험예 5

[0080] Nd(III)가 제거된 추출제유기상에서 Dy(III)의 탈거(stripping)를 위한 제2탈거공정 조건을 확정하기 위한 실험을 다음과 같이 수행하였다.

[0081] Nd(III) 및 Dy(III)가 함유된 추출제유기상(추출된 Cyanex272)를 실험예 4에서 설명한 것과 동일한 방법으로 준비하였다. 0.05 mol/L $Dy(NO_3)_3$ 및 0.001 mol/L HNO_3 혼합된 제1탈거용액으로 탈거하여 Nd(III)를 제거 하였다. Dy만 함유된 유기상 Cyanex272에서 Dy(III)은 효율적으로 제거하기 위해 제2탈거용액으로 HNO_3을 사용하여 진행하였다. Dy만 함유된 유기상 Cyanex272 및 농도 0.1~1 mol/L의 HNO_3 용액과 A/O= 1/1 비율로 접촉하였으며 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0082] 도 6에 도시된 바와 같이, 제2탈거용액(HNO_3)의 농도가 0.1 mol/L에서 1 mol/L로 증가함에 따라 Dy(III)의 제거율이 41.5에서 99.5%로 증가함을 알 수 있었다.

[0083] 이러한 결과로부터, 제2탈거용액으로 HNO_3 용액을 사용하며 제2탈거공정에서 0.3 mol/L 이상으로 HNO_3 농도를 증가시킴으로써 Dy(III)의 정량적 탈거(stripping)가 가능함을 알 수 있다. 따라서, 일 구현예로서 제2탈거용액으로 0.3mol/L HNO_3 용액이 선택될 수 있을 것이다.

[0084] 실험예 6

[0085] Nd(III)가 제거된 후 Dy(III)만 함유하는 유기상 Cyanex272에서 Dy(III)를 탈거하는 McCabe-Thiele diagram을 다음과 같이 구성하고 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0086] Nd(III) 및 Dy(III)가 함유된 추출제유기상(추출된 Cyanex272)은 Dy(III)과 HNO_3(각각 0.005 mol/L, 0.001 mol/L)이 함유된 제1탈거용액과 접촉하여 Nd(III)를 탈거하였다. 이 유기상 Cyanex272에서 Dy(III)의 농도는 4.96×10^{-3} mol/L이었다.

[0087] A/O 비율은 1/5에서 3/1로 변화시켜 0.3 mol/L의 HNO_3을 사용하여 Dy(III)만 함유된 Cyanex272에서 Dy(III)의 탈거 분포 등온선을 생성하였다. Dy(III)의 탈거율은 A/O 비율을 1/5에서 3/1로 증가함에 따라 45.6%에서 94.1 %로 증가하였다.

[0088] 도 7에 도시된 결과는 0.3 mol/L의 HNO_3를 사용하여 교차 흐름 탈거 과정에서 A/O 비율이 1/1로 추출된 cyanex272에서 대부분의 Dy(III)를 제거하는데 3 단계가 필요함을 알 수 있다.

[0089] McCabe-Thiele diagram 에서 추정된 단계의 수를 확인하기 위해 3 단계 역류 탈거 실험의 배치 시뮬레이션을 1/1의 A/O 비율로 수행 하였다. 이 시뮬레이션의 결과는 3 단계의 역류 탈거가 Dy (III)의 완전한 탈거로 이어진다는 것을 나타내었다.

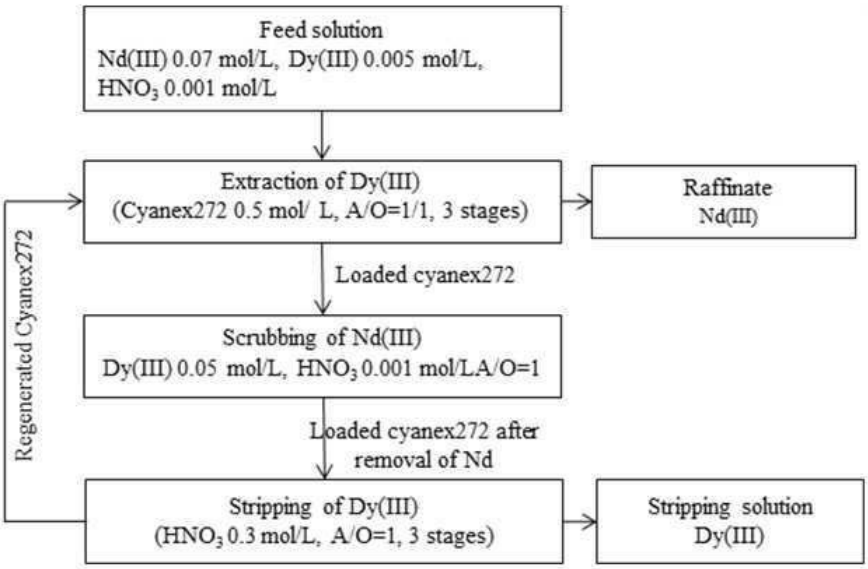
[0090] 이상의 실험결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 선택적 분리 및 회수방법을 사용하게 되면, 실제로 많이 발생되는 폐자원인 폐 모바일폰카메라모듈의 침출액으로부터 높은 효율로 Dy(III) 추출할 수 있으며, 라피네이트용액으로부터는 Nd(III)를 추출할 수 있고, cyanex272를 포함하는 유기용매추출제를 재생할 수 있는 것을 알 수 있다. 더욱이, 본 발명에서 사용되는 추출제는 상대적으로 값이 싸고 탈거 효율이 높으며, 실제 공장에서는 순환 사용이 가능하므로 폐 모바일폰 카메라모듈 침출용액으로부터 Dy(III) 및 Nd(III)의 분리 및 회수, 적어도 Dy(III)의 분리 및 회수 공정은 산업화가 가능할 것이다.

[0091]

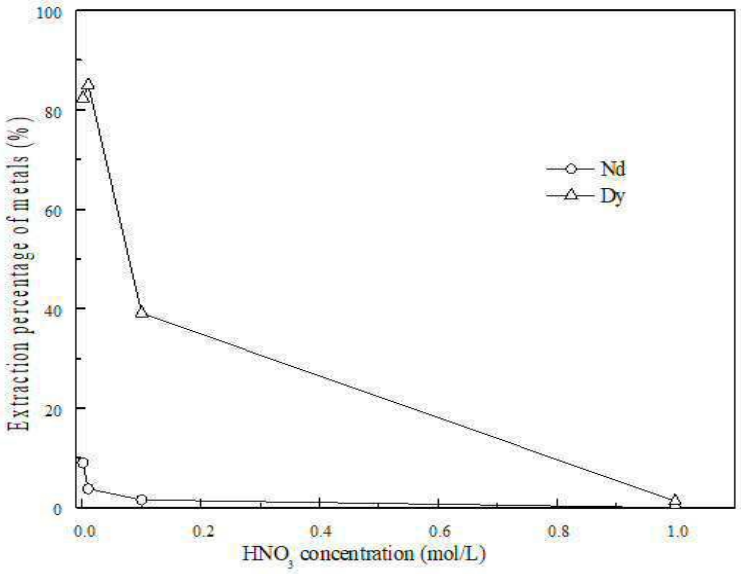
[0092] 본 발명은 이상에서 살펴 본 바와 같이 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

도면

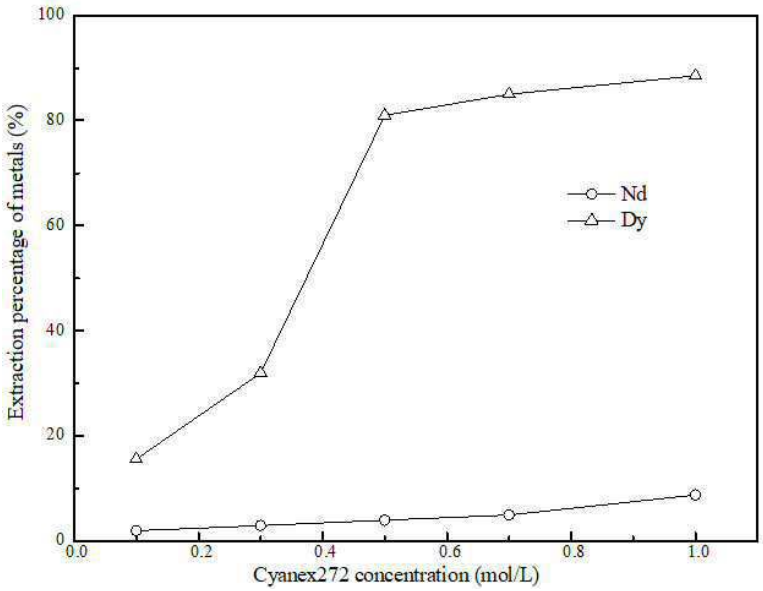
도면1



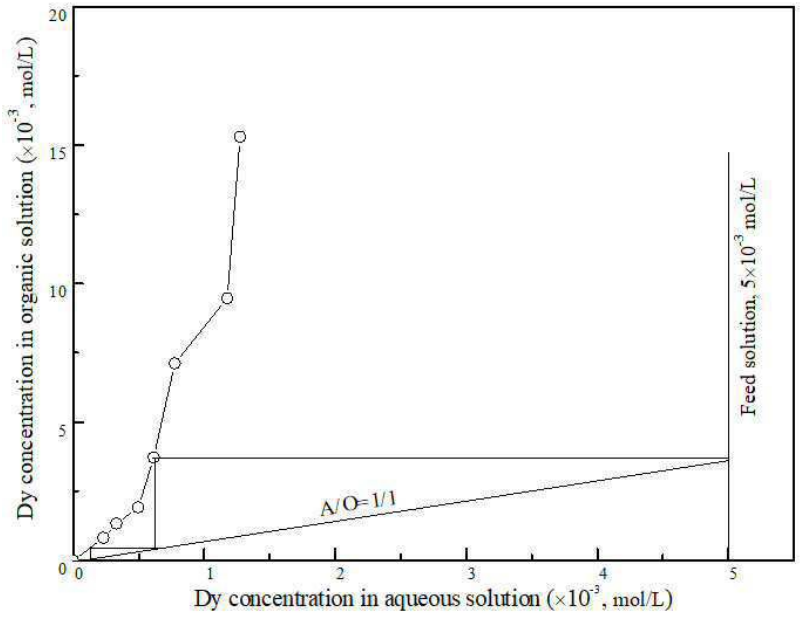
도면2


100
80
60
40
20
0
Extraction percentage of metals (%)
Nd
Dy
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
HNO3 concentration (mol/L)

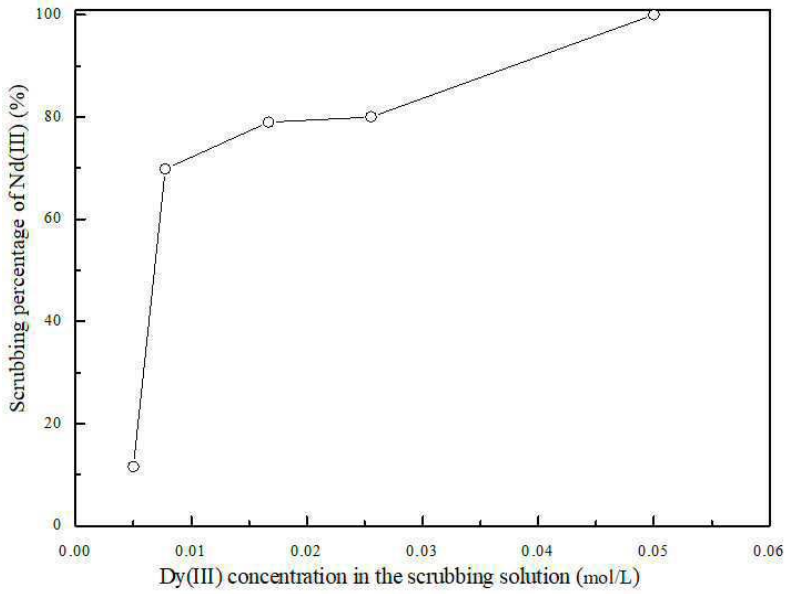
도면3


100
80
60
40
20
0
Extraction percentage of metals (%)
Nd
Dy
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Cyanex272 concentration (mol/L)

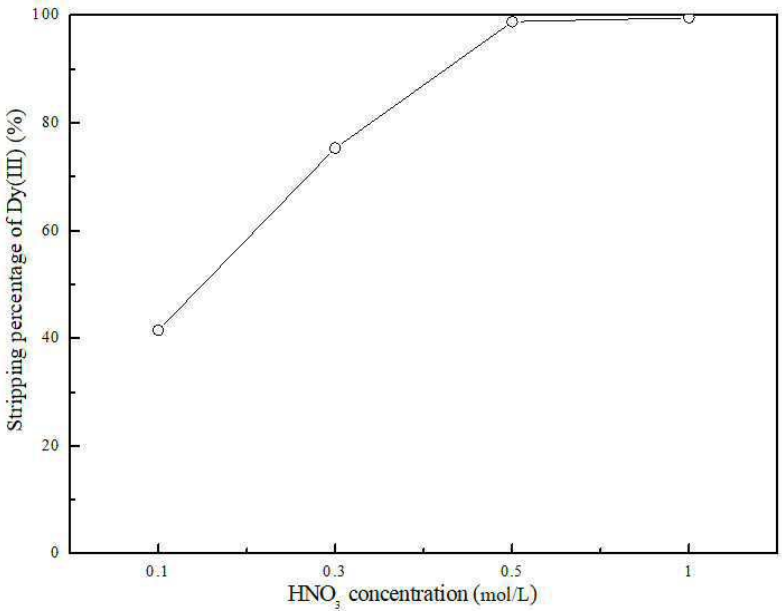
도면4


Dy concentration in organic solution (×10^{-3}, mol/L)
Dy concentration in aqueous solution (×10^{-3}, mol/L)
Feed solution, 5×10^{-3} mol/L
A/O=1/1
0
5
10
15
20
0
1
2
3
4
5

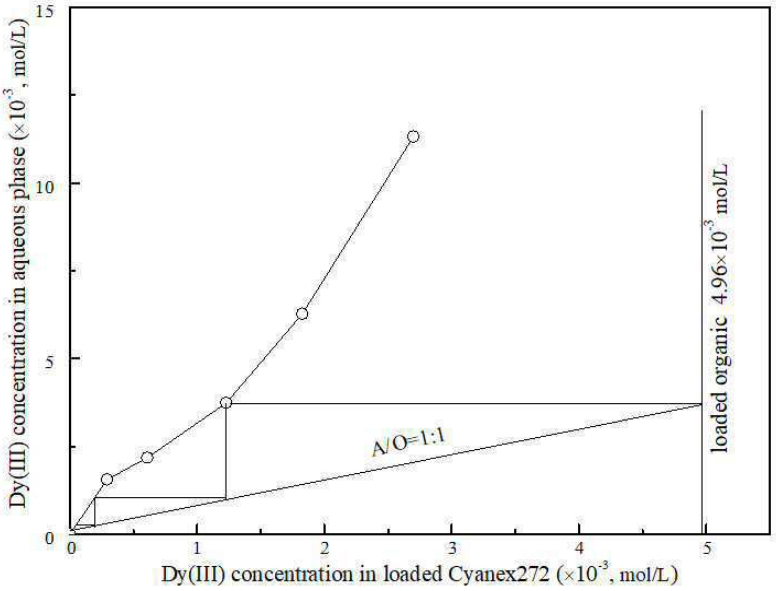
도면5


Scrubbing percentage of Nd(III) (%)
Dy(III) concentration in the scrubbing solution (mol/L)
0
20
40
60
80
100
0.00
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06

도면6


Stripping percentage of Dy(III) (%)
100
80
60
40
20
0
0.1
0.3
0.5
1
HNO3 concentration (mol/L)

도면7


Dy(III) concentration in aqueous phase (×10-3, mol/L)
15
10
5
0
0
1
2
3
4
5
Dy(III) concentration in loaded Cyanex272 (×10-3, mol/L)
A/O=1:1
loaded organic 4.96×10-3 mol/L