(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월12일
(11) 등록번호 10-1745408
(24) 등록일자 2017년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 11/02 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 11/02 (2013.01)
C22B 11/021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0010041
(22) 출원일자 2016년01월27일
심사청구일자 2016년01월27일
(56) 선행기술조사문헌
Khaled Habiba, et al., Fabrication of Nanomaterials by Pulsed Laser Synthesis, One Central Press, 2015. 01.08*
F.Mafune, et al., Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. J. Phys. Chem. B, Vol. 104, No. 39, 2000 : pp. 9111-9117, June 26, 2000*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경상대학교 산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
최명룡
경상남도 진주시 내동로348번길 10 109동 206호 (가좌동,주공그린빌아파트)
정현진
경상남도 김해시 김해대로 1870, 103동 1304호 (삼계동 현대아이파크)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 이철환

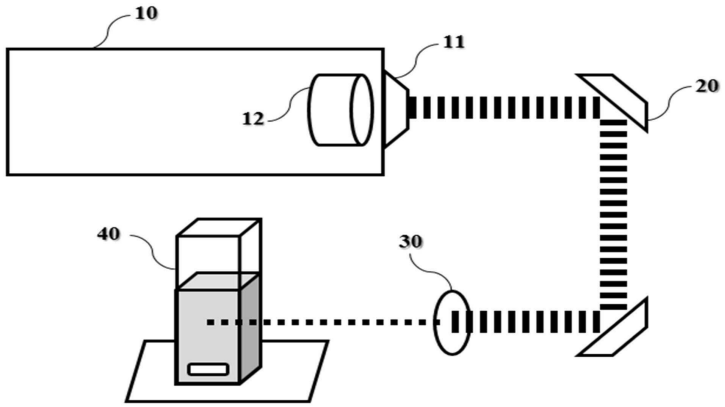
(54) 발명의 명칭 **폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법**

(57) 요 약

본 발명은 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 관한 것으로, 상세하게는 펄스 레이저 장치를 사용하여 귀금속 이온을 포함하는 용액에 펄스 레이저를 조사하되, 펄스 레이저의 세기, 파장 및 조사시간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 조절하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 귀금속 회수방법에 관한 것이다.

종래의 경우, 여러 단계의 화학처리가 이루어지기 때문에 귀금속의 분리 및 회수 과정이 복잡하고, 회수율이 낮은 반면, 본 발명은 상기 귀금속의 분리 및 회수 과정이 간단하여 경제적으로 적용될 수 있으며, 회수율이 높다는 장점이 있다. 또한, 상기 펄스 레이저 조건을 달리하여, 환원시키고자 하는 귀금속만을 선택적으로 환원시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C22B 11/025 (2013.01)
C22B 11/026 (2013.01)
C22B 7/004 (2013.01)
C22B 7/009 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015-0609
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 지역혁신창의인력양성사업
연구과제명 표면처리를 통한 고부가가치 TiO2 기반 유/무기 하이브리드 자외선 차단 재료 개발(1차년도)
기 여 율 35/100
주관기관 경남 테크노파크
연구기간 2015.07.01 ~ 2016.04.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015-0787
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기본연구지원사업
연구과제명 기체상에서의 초음속팽창법과 다양한 레이저 분광학 기술을 이용한 생체활성분자의 구조 및 반응 연구(3차년도)
기 여 율 35/100
주관기관 한국연구재단
연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014-0171
부처명 환경부
연구관리전문기관 한국환경산업기술원
연구사업명 토양·지하수오염 방지기술개발사업
연구과제명 펄스 레이저 어블레이션을 이용하여 난분해성 유독물질 정화를 위한 친환경 나노 촉매 기술개발(3차년도)
기 여 율 30/100
주관기관 한국환경산업기술원
연구기간 2014.04.01 ~ 2015.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

펄스 레이저 장치를 사용하여 팔라듐(Pd) 이온을 포함하는 용액에 266 내지 355 ㎚ 파장의 펄스 레이저를 조사하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 팔라듐(Pd) 회수방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 조사되는 펄스 레이저의 세기는 10 내지 120 mJ/pulse인 것을 특징으로 하는 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 팔라듐(Pd) 회수방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 조사되는 펄스 레이저의 조사시간은 10 내지 150 분인 것을 특징으로 하는 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 팔라듐(Pd) 회수방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 펄스 레이저는 교반되는 용액에 조사되는 것을 특징으로 하는 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 팔라듐(Pd) 회수방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 팔라듐(Pd) 회수방법은 펄스 레이저의 세기, 파장 및 조사시간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 조절을 통하여 상기 회수되는 팔라듐(Pd)의 입자크기가 조절되는 것을 특징으로 하는 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 팔라듐(Pd) 회수방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 회수된 팔라듐(Pd)의 입자크기는 10 ㎚ 내지 1 ㎛인 것을 특징으로 하는 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 팔라듐(Pd) 회수방법.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 백금(Pt), 루테늄(Ru), 오스뮴(Os), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd) 등의 귀금속은 용해온도가 매우 높고, 화학적 침식에 대한 내식성이 뛰어날 뿐만 아니라, 환원 촉매작용 등 독특한 화학적 특성을 갖고 있다. 이러한 귀금속의 세계 년 평균 생산량은 200 톤 정도로서, 90 %이상이 남아프리카공화국 러시아에서 생산되고 있으며, 캐나다, 남미, 미국, 호주 일본 등지에서 소량 생산되고 있다. 이들 귀금속은 백금족 금속회로 등의 전기전자산업 분야 외에 자동차용 촉매와 석유화학공업용 촉매로 이용되고 있다. 이들 촉매와 부품은 사용하는 시간이 경과함에 따라 그 성능이 저하되고 최종적으로 수명을 다하여 폐기되지만, 특히 백금족 금속은 고가이며 전량을 수입하고 있기 때문에 이를 회수하여 재활용하고자 하는 것이 경제적으로 크게 이로울 뿐만 아니라, 자원의 유효한 활용에 큰 역할을 할 수 있다.

[0005] 이에, 이러한 귀금속을 폐용액으로부터 회수하여 재활용하기 위한 방안으로 다양한 회수방법이 개발되어 왔으며, 그 중 종래의 경우, 습식 또는 건식공정을 통한 회수 공정이 많이 이용되어 오고 있다.

[0006] 그 중 습식공정은 폐촉매를 분쇄한 후 폐촉매 내의 백금과 같은 귀금속을 염산 또는 왕수(HCl:HNO 3= 3:1)로 용해하여 염화물의 형태로 회수하는 방법으로, 금속치환, 전기분해, 이온교환수지, 전기투석 및 가역 투과막 등과 같은 방법이 알려져 있다. 이러한 습식공정은 단순하고 오랫동안 사용되어 왔으나, 상기 귀금속을 회수하기 위해 독성이 강한 산성물질을 사용하는 위험성 또는 다량의 알칼리 금속과 같은 환원제를 사용하여야 하는 번거로움과 고가의 비용이 발생되는 문제점을 가지고 있다.

[0008] 이와 관련된 종래의 기술을 살펴보면, 대한민국 공개특허 제1997-0074955호에서는 백금이온을 포함하는 폐처리된 막전극 집합체로부터 백금을 회수하는 방법으로, 왕수를 이용한 습식법을 개시하고 있으며 상세하게는, 상기 폐처리된 막전극집합체를 왕수로 용해하여 불순물을 포함하는 염화백금산 용액을 제조한 후 중화제 및 산염기 처리과정을 거쳐 백금을 회수하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기와 같은 습식법은 독성이 강한 산성물질(염산, 질산)과, 중화제 등을 과량으로 사용함에 따라 처리공정이 위험하고, 친환경적이지 못한 문제점을 가지고 있다.

[0010] 한편, 대한민국 공개특허 제10-2012-0103082호에서는 흡착제를 이용하여 백금족 금속을 회수하는 건식법이 제안된 바 있으나, 상기 흡착제를 이용한 건식법 역시 회수하고자 하는 금속을 흡착한 후 다량의 산처리를 통해 금속을 분리하기 때문에 습식법과 같이 처리공정이 위험하고 친환경적이지 못하다는 문제점이 있다.

[0011]

[0012] 이에, 본 발명자들은 종래의 다량의 알칼리 금속과 같은 첨가제를 첨가하거나 산으로 처리하는 과정 없이 경제적이고 친환경적으로 폐용액으로부터 귀금속을 회수하기 위하여, 펄스 레이저를 이용하여 폐용액 내의 금(Au), 루테늄(Ru), 은(Ag), 로듐(Rh) 및 백금(Pt)등의 귀금속만을 선택적으로 환원시킴으로써 귀금속을 회수하는 방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제1997-0074955호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2012-0103082호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은

[0018] 펄스 레이저 장치를 사용하여 귀금속 이온을 포함하는 용액에 펄스 레이저를 조사하되, 펄스 레이저의 세기, 파장 및 조사시간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 조절하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은

[0021] 상기 회수방법으로 회수되며, 10 nm 내지 1 ㎛의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 귀금속 입자를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법은 다량의 알칼리 금속과 같은 첨가제를 첨가하거나 산으로 처리하는 과정이 없기 때문에 안정하고 친환경적인 장점이 있다. 또한, 종래의 습식법 또는 건식법의 경우, 여러 단계의 화학처리가 이루어지기 때문에 귀금속의 분리 및 회수 과정이 복잡하고, 회수율이 낮은 반면, 본 발명은 상기 귀금속의 분리 및 회수 과정이 간단하여 경제적으로 적용될 수 있으며, 회수율이 높다는 장점이 있다. 또한, 상기 펄스 레이저 조건을 달리하여, 환원시키고자 하는 귀금속만을 선택적으로 환원시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

[0024]

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 실시예에 사용된 펄스 레이저 장치를 나타낸 모식도이고,

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 회수된 귀금속 입자를 성분 분석한 결과를 나타낸 X-선회절 그래프이고,

도 3 내지 5는 펄스 레이저의 파장에 따른 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수율을 나타낸 그래프이고,

도 6은 본 발명의 실시예에 사용된 폐용액에 존재하는 금속 이온들의 회수율을 나타낸 그래프이고,

도 7 내지 9는 본 발명의 실시예에 따라 회수된 팔라듐(Pd) 금속입자의 형태 및 크기를 관찰한 주사현미경(SEM) 사진이고,

도 10은 본 발명의 실시예에 따라 회수된 귀금속 입자를 성분 분석한 결과를 나타낸 X-선회절 그래프이고,

도 11은 본 발명의 실시예에 따라 회수된 백금(Pt) 금속입자의 회수율을 나타낸 그래프이다

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은

[0027] 펄스 레이저 장치를 사용하여 귀금속 이온을 포함하는 용액에 펄스 레이저를 조사하되, 펄스 레이저의 세기, 파장 및 조사시간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 조절하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법을 제공한다.

[0029] 이하, 본 발명에 따른 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법을 도면을 참고하여 상세히 설명한다.

[0031] 본 발명에 따른 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법은 펄스 레이저 장치를 사용하여 귀금속 이온을 포함하는 용액에 펄스 레이저를 조사하되, 펄스 레이저의 세기, 파장 및 조사시간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 조절하는 단계를 포함한다.

[0033] 이때, 상기 귀금속은 금(Au), 루테늄(Ru), 은(Ag), 로듐(Rh) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로 부터 선택되는 1종 이상의 귀금속일 수 있으며, 상기 펄스 레이저는 강력한 세기 및 에너지를 가진 펄스 레이저로, 금속이온이 함유된 용액에 상기 펄스 레이저를 조사하게 되면, 상기 레이저의 높은 온도와 압력에 의해 플라즈마(Plasma) 플룸(Plume)이 발생하게 되고, 상기 발생된 플라즈마 플룸 안에서 상기 용액 내 포함되어 있는 귀금속 이온이 아주 짧은 시간 안에 여러 과정을 통하여 금속입자의 형태로 환원되어 회수 및 분리될 수 있다.

[0035] 상기 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법은 현재 사용되고 있는 종래의 습식법 또는 건식법

에 비해 쉽고 빠르게 귀금속을 회수할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 다량의 알칼리 금속과 같은 첨가제를 첨가하거나 산으로 처리하는 과정이 없기 때문에 안전하고 친환경적인 장점이 있다.

[0036]

[0037] 상기 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에서 사용되는 펄스 레이저 장치(Pulse Laser)(10)는 도 1에 나타난 바와 같이, 레이저를 발생시키는 펄스 레이저 조사부(11), 펄스 레이저의 파장을 조절할 수 있는 파장 조절 장치(BBO Crystal)(12), 레이저의 경로를 조절할 수 있는 미러(Mirror)(20) 및 레이저를 집광시키는 집광렌즈(Focusing Lens)(30)가 포함될 수 있다.

[0038] 그 중 상기 펄스 레이저 조사부(11)는 펄스 형태의 빛을 레이저의 성능에 따라 Q-스위치(Q-switch)와 지연 시간(Delay time)을 조절하여 다양한 세기의 펄스 레이저를 조사할 수 있다.

[0039] 이때, 상기 펄스 레이저 장치(10)를 사용하여 귀금속 이온을 포함하는 용액에 펄스 레이저를 조사할 때, 상기 펄스 레이저의 세기는 10 내지 120 mJ/pulse인 것이 바람직하다.

[0040] 만약, 상기 펄스 레이저의 세기가 10 mJ/pulse 미만일 경우에는 고출력 에너지를 확보하지 못해 귀금속 이온으로부터 귀금속이 환원되지 않는 문제가 있을 수 있으며, 상기 펄스 레이저의 세기가 120 mJ/pulse를 초과하는 경우에는 과도하게 높은 에너지로 인해 반응용기가 손상되는 문제가 있을 수 있다.

[0042] 한편, 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법으로 회수된 귀금속은 상기 펄스 레이저의 조사시간이 길어질수록 많은 양의 귀금속을 회수할 수 있으나, 상기 펄스 레이저의 조사시간은 10 내지 150분 동안 조사하는 것이 보다 바람직하다.

[0043] 만약, 상기 펄스 레이저의 조사시간이 10분 미만일 경우에는 조사되는 펄스 레이저 양이 작아, 귀금속 이온이 환원되지 않는 문제가 있을 수 있고, 상기 펄스 레이저의 조사시간이 150분을 초과하는 경우에는 귀금속의 환원되는 환원율의 증가량이 작아, 펄스 레이저를 사용하는 양 대비 귀금속이 회수되는 비율이 낮아 회수효율이 작아지는 문제가 발생할 수 있다.

[0045] 또한, 상기 파장 조절 장치(12)는 레이저의 파장을 적외선(Infrared ray) 영역부터 가시광선(Visible ray) 및 자외선(Ultraviolet ray) 영역에 해당하는 특정 파장인 1064, 532, 355 및 266 nm으로 조절할 수 있는 기능을 가지며, 상기 펄스 레이저 조사부(11) 및 파장 조절 장치(12)를 사용하여 펄스 레이저의 세기 및 파장을 조절할 수 있다.

[0047] 이때, 상기 펄스 레이저 장치(10)를 사용하여 귀금속 이온을 포함하는 용액에 펄스 레이저를 조사할 때, 상기 펄스 레이저의 파장은 266 내지 1064 nm인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0048] 만약, 상기 펄스 레이저의 파장이 266 nm 미만일 경우에는 상기 파장만큼 펄스 레이저의 에너지가 높아 환원율이 높을 수 있으나, 상기 펄스 레이저의 세기를 조절하기 어려운 문제가 발생할 수 있고, 상기 펄스 레이저의 파장이 1064 nm를 초과하는 경우에는 펄스 레이저의 에너지가 낮아, 귀금속 이온이 환원되지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0050] 한편, 상기 레이저가 지나가는 부분에 미러(20)를 설치하여 펄스 레이저의 경로를 조절할 수 있으며, 집광 렌즈(30)를 이용하여 레이저의 세기를 한곳으로 모아 귀금속을 회수하는데 펄스 레이저를 더욱 효과적으로 사용할 수 있다. 즉, 집광 렌즈는 동일한 조건에서 많은 양의 귀금속을 회수하기 위해 집광렌즈를 사용할 수 있으나, 이에 제한된 것은 아니다.

[0052] 또한, 귀금속 이온을 포함하는 용액은 도 1에 나타낸 바와 같은 반응용기(Cuvette)(40)에 보관될 수 있고, 상기 용액 내에는 귀금속을 제외한 다른 금속이온이 포함될 수 있다. 또한, 상기 펄스 레이저가 조사되는 동안 상기 용액이 잘 분산되어 귀금속이 환원되더라도 균일한 농도를 유지될 수 있도록 하기 위해, 교반기(Agitator)와 반응용기(40)내에 들어있는 자기 교반봉(Magnetic stirring bar)을 통해 교반 될 수 있다.

[0054] 상기와 같이, 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법은, 상기 펄스 레이저의 세기, 파장 및 조사시간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 조절하여 상기 귀금속의 입자크기를 조절할 수 있으며, 상기 방법으로 회수된 귀금속은 10 nm 내지 1 ㎛의 크기일 수 있다.

[0056] 본 발명은 또한,

[0057] 상기 방법으로 회수되며, 10 nm 내지 1 ㎛의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 귀금속 입자를 제공한다.

[0059] 상기 회수된 귀금속 입자는 상기 펄스 레이저의 세기, 파장 및 조사시간을 조절하여 10 nm 내지 1 ㎛의 범위에서 크기를 조절할 수 있으며, 상기 방법으로 회수된 귀금속 입자는 크기에 관계없이 비교적 구형의 형태 및 균일한 크기를 갖는다는 장점을 가지고 있다.

[0061] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0062] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0064] <실시예 1> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(1)

[0065] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법으로, 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 다음과 같은 과정을 통해 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0066] 도 1의 펄스 레이저 장치(10)를 사용하여 팔라듐(Pd) 이온을 포함하는 폐용액에 펄스 레이저를 조사하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0067] 이때, 상기 펄스 레이저는 집광렌즈(30)를 사용하여 집광된 펄스 레이저를 사용하였으며, 상기 펄스 레이저의 세기는 10 mJ/pulse, 파장은 266nm를 사용하여 상기 폐용액에 60분 동안 조사하였으며, 상기 폐용액은 상기 펄스 레이저가 조사되는 동안 균일한 농도가 유지되도록 교반기 및 교반봉을 이용해 교반시켰다.

[0069] <실시예 2> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(2)

[0070] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 1에서 상기 펄스레이저의 파장을 355 nm로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0072] <실시예 3> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(3)

[0073] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 1에서 상기 펄스레이저의 파장을 532 nm로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0075] <실시예 4> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(4)

[0076] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 1에서 상기 펄스레이저의 파장을 1064 nm로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0078] <실시예 5> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(5)

[0079] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 1에서 상기 펄스 레이저의 세기를 20 mJ/pulse, 파장을 355 nm로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0081] <실시예 6> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(6)

[0082] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 1에서 상기 펄스 레이저의 세기를 40 mJ/pulse, 파장을 355 nm로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0084] <실시예 7> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(7)

[0085] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 1에서 상기 펄스 레이저의 세기를 80 mJ/pulse, 파장을 532 nm로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0087] <실시예 8> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(8)

[0088] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 1에서 상기 펄스 레이저의 세기를 120 mJ/pulse, 파장을 1064 nm로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0090] <실시예 9> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(9)

[0091] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 1에서 펄스 레이저의 세기를 40mJ/pulse, 파장을 355 nm로하고, 조사시간을 120분으로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0093] <실시예 10> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(10)

[0094] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 9에서 펄스 레이저의 파장을 532 nm로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0096] <실시예 11> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(11)

[0097] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 9에서 펄스 레이저의 세기를 80 mJ/pulse, 파장을 532 nm로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0099] <실시예 12> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(12)

[0100] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 9에서 펄스 레이저의 세기를 80 mJ/pulse, 파장을 1064 nm로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0102] <실시예 13> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(13)

[0103] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 1에서 펄스 레이저의 세기를 40 mJ/pulse, 파장을 355 nm, 조사시간을 270분으로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0105] <실시예 14> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(14)

[0106] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 13에서 펄스 레이저의 파장을 532 nm로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0108] <실시예 15> 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수(15)

[0109] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 13에서 펄스 레이저의 파장을 1064 nm로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 수행하여 팔라듐(Pd) 금속입자를 회수하였다.

[0111] 상기 실시예 1 내지 15에서 사용한 펄스 레이저의 세기, 펄스 레이저의 파장 및 조사시간을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

표 1

[0113]

	세기(mJ/pulse)	파장(nm)	시간(분)
실시예 1	10	266	60
실시예 2	10	355	60
실시예 3	10	532	60
실시예 4	10	1064	60
실시예 5	20	355	60
실시예 6	40	355	60
실시예 7	80	532	60
실시예 8	120	1064	60
실시예 9	40	355	120
실시예 10	40	532	120
실시예 11	80	532	120
실시예 12	80	1064	120
실시예 13	40	355	270
실시예 14	40	532	270

실시예 15	40	1064	270

[0115] <실시예 16>

[0116] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 따라 귀금속 중 백금(Pt)을 회수하기 위하여, 상기 실시예 1에서 상기 폐용액으로 팔라듐(Pd) 대신 백금이온을 포함하는 폐용액을 사용한 것과 펄스 레이저의 파장을 532 nm로 하고, 레이저의 세기를 80 mJ/pulse로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 백금(Pt) 금속입자를 회수하였다.

[0119] <실험예 1> 폐용액의 성분 분석

[0120] 실시예 1 내지 15에 사용된 팔라듐(Pd) 이온을 포함하는 폐용액 속에 존재하는 금속이온의 종류 및 농도를 확인하기 위하여, 실시예 1 내지 15에서 사용된 폐용액에 대하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0121] 실시예 1 내지 15에서 사용된 폐용액을 유도결합 플라즈마 방출 분광기(ICP-OES)를 이용하여 정성 및 정량분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0122]

mg/L	마그네슘(Mg)	철(Fe)	코발트(Co)	니켈(Ni)	구리(Cu)	팔라듐(Pd)
ICP-OES	296.5	0	0	1084	98.71	14.74

[0124] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 15에서 사용한 폐용액에 포함된 팔라듐(Pd) 이온의 농도가 약 15 mg/L 임을 확인할 수 있다. 이를 통해, 상기 팔라듐(Pd) 이온의 함유량이 마그네슘(Mg), 니켈(Ni), 구리(Cu) 이온과 같은 다른 금속이온의 함유량에 비해 상대적으로 소량이 첨가되어 있음을 알 수 있다.

[0125]

[0126] <실험예 2> 회수된 금속입자의 성분 분석

[0127] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 의해 회수된 금속입자의 성분을 확인하기 위하여, 실시예 1, 실시예 6, 실시예 7 및 실시예 8에 의하여 회수된 금속입자에 대하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0128] 실시예 1, 실시예 6, 실시예 7 및 실시예 8에 의하여 회수된 금속입자를 X-선회절분석기(XRD)를 이용하여 성분분석을 수행하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0129] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 실시예 6, 실시예 7 및 실시예 8에서 모두 팔라듐(Pd) 금속입자가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0130] 이를 통해, 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속을 회수하는 방법은 과량의 마그네슘(Mg), 니켈(Ni), 구리(Cu) 이온이 포함된 폐용액에서 소량의 귀금속만을 선택적으로 환원시켜 순수한 귀금속을 회수할 수 있음을 알 수 있다.

[0132] <실험예 3> 펄스 레이저의 파장에 따른 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수율(1)

[0133] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속을 회수하는 방법에 의해 회수된 금속입자에 대하여, 상대적은 낮은 펄스 에너지의 세기인 10 mJ/pulse에서 상기 펄스 레이저의 파장에 따른 귀금속의 회수율을 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0134] 실시예 1 내지 4에서 회수된 금속입자의 회수율을 측정하기 위해, 상기 펄스 레이저를 조사하는 동안 폐용액 내에 존재하는 팔라듐(Pd) 이온의 농도 변화를 유도결합 플라즈마 방출 분광기(ICP-OES)를 이용하여 15분 간격으로 측정하고, 상기 측정 결과로부터 팔라듐(Pd) 환원율을 계산하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0136] 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 모든 결과에서 시간이 지남에도 불구하고 팔라듐(Pd) 금속입자의 환원율이 20 %이하로 낮음을 확인할 수가 있다.

[0137] 이를 통해, 상기 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용하여 귀금속 중 팔라듐(Pd)을 회수하기 위해서는 일정 크기 이상의 에너지를 갖는 펄스 레이저를 조사해 주어야 팔라듐(Pd) 금속입자를 환원시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0139] <실험예 4> 펄스 레이저의 파장에 따른 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수율(2)

[0140] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 의해 회수된 금속입자에 대하여, 상대적으로 높은 펄스 레이저 파워인 40 mJ/pulse 및 80 mJ/pulse에서 상기 펄스 레이저의 파장에 따른 귀금속의 회수율을 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0141] 펄스 레이저 세기 40 mJ/pulse에서 펄스 레이저의 파장에 따른 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수율을 확인하기 위하여, 실시예 9 및 실시예 10에서 회수된 금속입자의 회수율을 비교하였고, 펄스 레이저 세기 80 mJ/pulse에서 펄스 레이저의 파장에 따른 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수율을 확인하기 위하여, 실시예 11 및 실시예 12에서 회수된 금속입자의 회수율을 비교하였다. 상기 회수율은 상기 펄스 레이저를 폐용액에 조사하여 유도결합 플라즈마 방출 분광기(ICP-OES)를 이용하여 30분 간격으로 측정하고, 상기 측정 결과로부터 팔라듐(Pd) 환원율을 계산하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0143] 도 4에 나타난 바와 같이, 펄스 레이저 파장 355 nm 및 펄스 레이저 세기 40 mJ/pulse의 레이저 파장을 사용한 실시예 9에서 팔라듐(Pd) 이온이 약 60 % 환원된 것을 확인할 수 있다. 도 3에서 펄스 레이저 파장 355 nm 및 펄스 레이저 세기 10 mJ/pulse을 사용하여 환원율을 계산한 실시예 2에서는 팔라듐(Pd) 이온의 환원율이 20 %이하로 낮은 것에 반해, 실시예 9에서 환원율이 약 60 %로 높아진 것으로 보아, 펄스 레이저의 세기가 너무 약하면 팔라듐(Pd)이 환원되지 않음을 알 수 있다.

[0144] 또한, 펄스 레이저 파장 532 nm 및 펄스 레이저 세기 40 mJ/pulse의 레이저 파장을 사용한 실시예 10과 펄스 레이저 파장 532 nm 및 펄스 레이저 세기 80 mJ/pulse의 레이저 파장을 사용한 실시예 11에서 모두 약 10 %정도의 소량의 팔라듐(Pd) 이온이 환원되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 펄스 레이저 파장 1064 nm 및 펄스 레이저 세기 80 mJ/pulse의 레이저 파장을 사용한 실시예 12에서도 소량의 팔라듐(Pd) 이온이 환원되는 것을 확인할 수 있다.

[0145] 이를 통해, 상기 팔라듐(Pd)의 환원율은 상기 펄스 레이저의 세기보다 레이저의 파장에 의해 더 큰 영향을 받는 것을 알 수 있으며, 355 nm의 파장을 이용할 경우 팔라듐(Pd) 이온의 환원이 훨씬 잘 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

[0147] <실험예 5> 펄스 레이저의 파장에 따른 팔라듐(Pd) 금속입자의 회수율(3)

[0148] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 의해 회수된 금속입자에 대하여, 상대적은 높은 펄스 에너지의 세기 40 mJ/pulse에서 상기 펄스 레이저의 파장에 따른 귀금속의 회수율을 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0149] 실시예 13 내지 15에서 회수된 금속입자의 회수율을 측정하기 위해, 상기 펄스 레이저를 조사하는 동안 폐용액 내에 존재하는 팔라듐(Pd) 이온의 농도 변화를 유도결합 플라즈마 방출 분광기(ICP-OES)를 이용하여 30분 간격으로 측정하고, 상기 측정 결과로부터 팔라듐(Pd) 환원율을 계산하여 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0151] 도 5에 나타난 바와 같이, 270분이 경과 하였을 때, 1064 nm의 레이저 파장을 사용한 실시예 15의 경우 약 8.5 %의 팔라듐(Pd) 환원율을 보이고, 532 nm의 레이저 파장을 사용한 실시예 14의 경우 약 43.4 %의 비교적 적은 환원율을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 하지만 355 nm의 레이저 파장을 사용한 실시예 13에서는 레이저 조사시간이 60분이 경과한 후 약 51.4 %의 팔라듐(Pd) 이온의 환원율을 확인 할 수 있고, 120분이 경과하게 되면 약 90.0 %, 150 분이 경과한 후에는 약 97.8 %, 210 분이 경과 후에는 약 98.8 %의 환원율을 가지며, 270분이 경과 후에는 약 99.0 % 의 팔라듐(Pd)이 금속입자로 환원되는 것을 확인할 수 있다.

[0152] 이를 통해, 상기 펄스 레이저 조사시간이 150분 이전에 대부분의 팔라듐(Pd) 이온이 환원이 되는 것을 확인할 수 있다.

[0153]

[0154] <실험예 6> 폐용액에 존재하는 금속 이온들의 회수율

[0155] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 의해 회수되는 금속입자의 종류를 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0156] 실시예 13에서 폐용액에 존재하는 금속 이온들의 회수율을 측정하기 위해, 상기 펄스 레이저를 조사하는 동안 폐용액 내에 존재하는 마그네슘(Mg), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)이온과 팔라듐(Pd) 이온의 농도 변화를 유도결합 플라즈마 방출 분광기(ICP-OES)를 이용하여 30분 간격으로 측정하고, 상기 측정 결과로부터 금속 이온들의 환원율

을 계산하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0158] 도 6에 나타난 바와 같이, 팔라듐(Pd)의 경우, 시간이 지남에 따라 팔라듐(Pd) 이온이 팔라듐(Pd) 금속입자로 환원되는 환원율이 약 99 %로 높은 반면, 그 외 마그네슘(Mg), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)이온의 경우, 환원율이 0 내지 3 %로 거의 환원되지 않는 것을 알 수 있다.

[0159] 이것은 하기 표 3에 나타난 바와 같이, 팔라듐(Pd) 이온이 팔라듐(Pd) 금속 입자로 환원될 때 필요한 전위 값이 금속 폐용액 속에 포함된 다른 금속 이온인 마그네슘, 니켈, 구리보다 상대적으로 높은 양의 표준 전극 전위를 가지기 때문에 환원이 잘 되어 순수한 팔라듐(Pd) 금속 입자가 형성하게 되는 것으로 예상해 볼 수 있으며, 이를 통해, 본 발명의 폐용액으로부터 펄스레이저를 이용한 귀금속을 회수하는 방법은 귀금속 이온만을 선택적으로 환원시킬 수 있는 것임을 알 수 있다.

표 3

[0161]

	표준 전극 전위값
$Au^{+} + e^{-} \rightarrow Au(s)$	+1.83 V
$Pd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pd(s)$	+0.915 V
$Ru^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ru(s)$	+0.80 V
$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag(s)$	+0.80 V
$Rh^{2+} + 3e^{-} \rightarrow Rh(s)$	+0.76 V
$Pt^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pt(s)$	+0.758 V
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$	+0.337 V
$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2(g)$	0.00 V
$Fe^{2+} + 3e^{-} \rightarrow Fe(s)$	-0.04 V
$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni(s)$	-0.25 V
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe(s)$	-0.44 V
$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mg(s)$	-2.356 V

[0163] <실험예 7> 회수된 팔라듐(Pd) 금속입자의 형태 및 크기 분석(1)

[0164] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 의해 회수되는 금속입자에 대해, 펄스 레이저의 파장 및 세기에 따른 회수된 금속입자의 형태 및 크기를 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0165] 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 7에서 회수된 팔라듐(Pd)을 전계 방출형 전자 현미경(FE-SEM)을 이용하여, 표면 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0166] 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 7에서 모두 구형의 팔라듐(Pd) 금속 입자가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 상세하게는 266 nm의 펄스 레이저 파장 및 10 mJ/pulse를 사용한 실시예 1에서는 약 10 nm정도 되는 작은 팔라듐(Pd) 입자가 균일하게 형성되고, 355 nm의 펄스 레이저 파장 및 40 mJ/pulse를 사용한 실시예 6에서는 약 10 nm정도 되는 작은 입자와 상대적으로 200 nm 이상의 큰 팔라듐(Pd) 입자가 형성되었고, 532 nm의 펄스 레이저 파장 및 80 mJ/pulse를 사용한 실시예 7에서는 약 10 nm정도 되는 작은 입자와 평균적으로 200 nm 이하의 크기를 가지는 팔라듐(Pd) 입자가 형성된 것을 확인할 수 있다. 즉, 상기 펄스 레이저의 파장 및 세기에 따라 회수되는 팔라듐(Pd) 금속입자의 크기가 달라짐을 알 수 있다.

[0167] 이를 통해, 입자의 크기를 조절해 주는 역할을 하는 계면활성제와 같은 첨가제 없이 원하는 크기의 팔라듐(Pd) 금속 입자를 펄스 레이저의 파장 및 세기를 조절하여 회수할 수 있음을 알 수 있다.

[0169] <실험예 8> 회수된 팔라듐(Pd) 금속입자의 형태 및 크기 분석(2)

[0170] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 의해 회수되는 금속입자에 대하여, 펄스 레이저의 세기에 따른 회수된 금속입자의 형태 및 크기를 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0171] 실시예 2, 실시예 5 및 실시예 6에서 회수된 팔라듐(Pd)을 전계 방출형 전자 현미경(FE-SEM)을 이용하여, 표면

분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0172] 도 8에 나타난 바와 같이, 상기 펄스 레이저의 세기에 상관없이 약 10 ㎚정도의 작은 입자와 약 200 ㎚이상의 상대적으로 큰 입자가 불균일하게 생성되는 것을 확인할 수 있다.

[0173] 이를 통해, 355 ㎚의 레이저 파장에서는 10 내지 40 mJ/pulse에 해당하는 펄스 레이저의 세기가 팔라듐(Pd) 금속 입자의 크기를 조절하는데 큰 영향을 끼치지 않는 것을 알 수 있다.

[0175] <실험예 9> 회수된 팔라듐(Pd) 금속입자의 형태 및 크기 분석(3)

[0176] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 의해 회수되는 금속입자에 대하여, 펄스 레이저의 조사시간에 따른 회수된 금속입자의 형태 및 크기를 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0177] 실시예 13에서 펄스 레이저를 30 내지 270 동안으로 30 분 간격으로 조사시간을 달리하여 조사한 후, 상기 회수된 팔라듐(Pd)을 전계 방출형 전자 현미경(FE-SEM)을 이용하여 표면분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0178] 도 9에 나타난 바와 같이, 펄스 레이저의 조사 시간이 30 분 지난 경우, 약 10 ㎚의 작은 팔라듐(Pd) 금속 입자와 약 200 ㎚ 정도 되는 상대적으로 큰 팔라듐(Pd) 금속 입자가 함께 형성되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 레이저 조사 시간이 150 분 지난 경우, 팔라듐(Pd) 금속 입자의 크기가 계속 증가하여 0.5 ㎛ 내지 1 ㎛ 정도의 크기로 성장하였고, 조사시간이 210 분 지난 경우, 대략 1 ㎛ 정도의 크기로 성장하였으며, 조사시간이 270 분을 지난 경우에도 약 1 ㎛ 의 크기를 유지하는 것을 확인할 수 있다.

[0179] 이러한 팔라듐(Pd) 금속입자의 크기 증가량은 팔라듐(Pd) 이온의 환원율 증가량과 유사한 경향성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0180] 또한, 약 10 ㎚정도 되는 작은 팔라듐(Pd) 금속 입자의 수가 레이저 조사시간이 150 분까지는 다수 존재하다가, 그 이후 확연히 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이는 레이저 조사 시간 초기에는 팔라듐(Pd) 금속 이온의 농도가 높아 팔라듐(Pd) 금속 입자가 잘 생성되다가, 150분 이후에는 금속 이온의 농도가 낮아 금속 입자의 생성이 잘 이루어지지 않게 되고 그러면서 폐용액 속에 존재하는 약 10 ㎚정도 되는 작은 팔라듐(Pd) 금속 입자가 0.5 ㎛ 내지 1 ㎛의 크기로 성장하게 되기 때문인 것으로 예상해 볼 수 있다.

[0181] 즉, 펄스 레이저 조사 시간이 증가함에 따라 팔라듐(Pd) 입자의 크기가 증가하거나 감소하는 것이 아니라, 특정 크기로 균일하게 되는 것을 알 수 있다.

[0183] <실험예 10> 회수된 금속입자의 성분 분석

[0184] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속 회수방법에 의해 회수된 금속입자의 상을 확인하기 위하여, 실시예 16에 의하여 회수된 금속입자에 대하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0185] 실시예 16에 의하여 회수된 금속입자를 X-선회절분석기(XRD)를 이용하여 성분 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0186] 도 10에 나타난 바와 같이, 실시예 16에서 백금(Pt) 금속입자가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0187] 이를 통해, 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속을 회수하는 방법은 과량의 마그네슘(Mg), 니켈(Ni), 구리(Cu) 이온이 포함된 폐용액에서 소량의 귀금속만을 선택적으로 환원시켜 순수한 귀금속을 회수할 수 있음을 알 수 있다.

[0189] <실험예 11> 펄스 레이저의 파장에 따른 백금(Pt) 금속입자의 회수율(1)

[0190] 본 발명의 폐용액으로부터 펄스 레이저를 이용한 귀금속을 회수하는 방법에 의해 회수된 귀금속의 회수율을 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0191] 실시예 16에서 회수된 금속입자의 회수율을 측정하기 위해, 상기 펄스 레이저를 조사하는 동안 폐용액 내에 존재하는 백금(Pt) 이온의 농도 변화를 유도결합 플라즈마 방출 분광기(ICP-OES)를 이용하여 15분 간격으로 측정하고, 상기 측정 결과로부터 백금(Pt) 환원율을 계산하여 그 결과를 도 11에 나타내었다.

[0193] 도 11에 나타난 바와 같이, 상기 백금(Pt) 이온이 약 70 %까지 백금(Pt) 금속 입자로 환원된 것을 확인할 수 있으며, 만약 60분 이상으로 펄스 레이저를 조사했을 때 더욱 많은 양의 백금(Pt)이온이 백금(Pt) 금속입자로 환원될 것으로 예상해 볼 수 있다.

[0194] 이것은 백금(Pt) 이온이 백금(Pt) 금속 입자로 환원될 때 필요한 전위 값이 금속 폐용액 속에 포함된 다른 금속 이온인 마그네슘, 니켈, 구리보다 상대적으로 높은 양의 표준 전극 전위를 가지기 때문인 것으로 볼 수 있다.

[0195] 한편, 상기 백금(Pt)은 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 표준 전극 전위값이 +0.758 V으로, 상기 백금(Pt)보다 높은 양의 표준 전극 전위값을 갖는 금(Au), 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 은(Ag) 및 로듐(Rh)보다 상대적으로 환원되기 어려운 귀금속이다. 본 발명의 폐용액으로부터 펄스레이저를 이용한 귀금속을 회수하는 방법으로 상기 백금(Pt)이 환원된 결과로부터, 본 발명의 폐용액으로부터 펄스레이저를 이용한 귀금속을 회수하는 방법은 상기 백금(Pt)보다 높은 양의 표준 전극 전위값을 갖는 금(Au), 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 은(Ag) 및 로듐(Rh)의 귀금속 이온을 금속입자로 환원시킬 수 있을 것으로 예상해 볼 수 있다.

부호의 설명

[0197] 10: 펄스 레이저 장치 (Pulse Laser)

11: 파장조절장치 (BBO Crystal)

12: 펄스 레이저 조사부

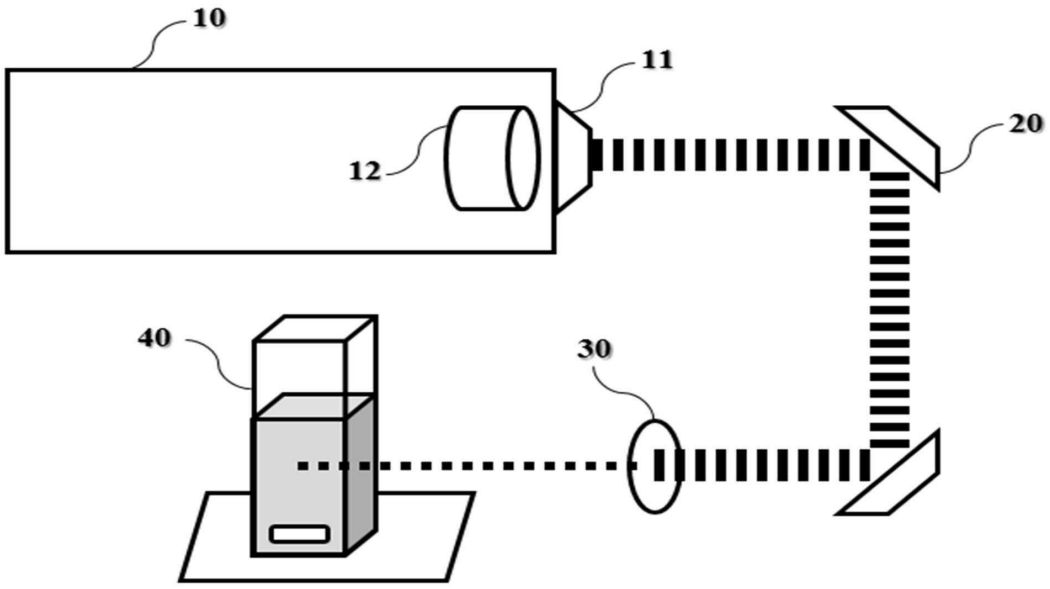
20: 레이저용 미러 (Mirror)

30: 집광렌즈 (Focusing Lens)

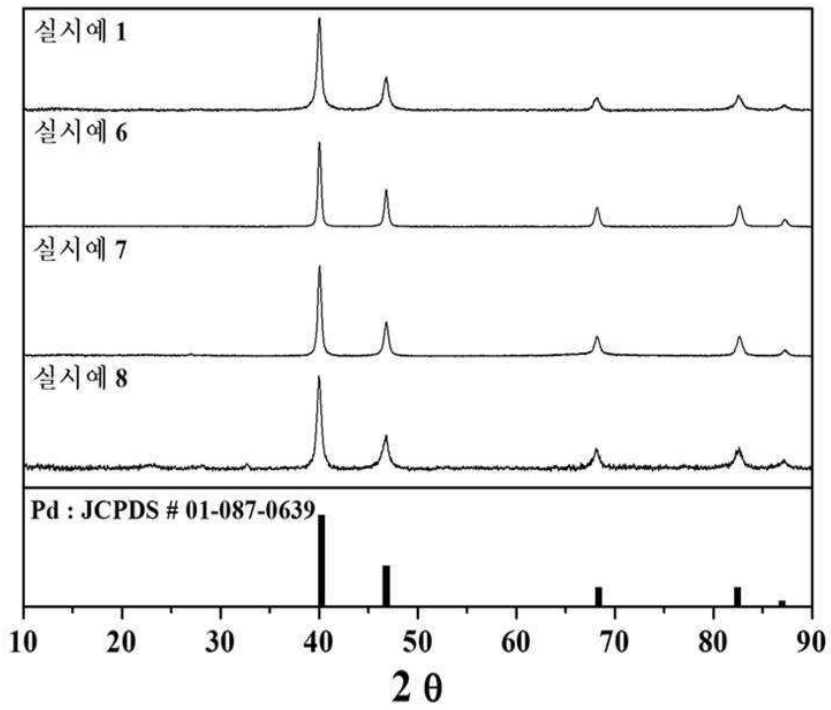
40: 반응용기 (Cuvette)

도면

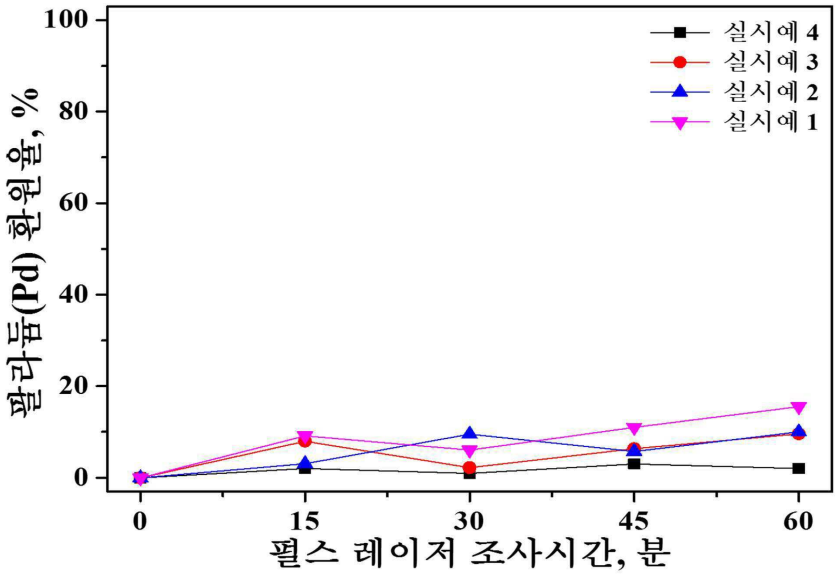
도면1



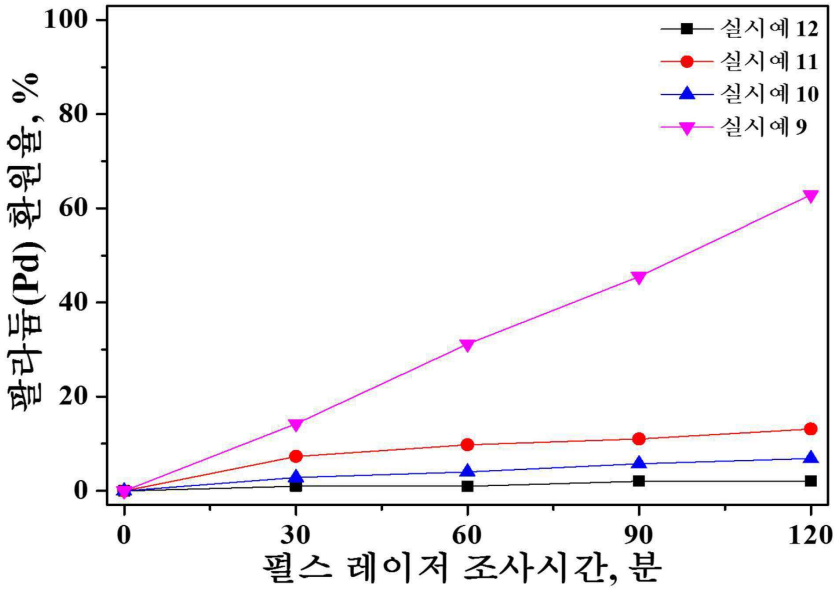
도면2


실시예 1
실시예 6
실시예 7
실시예 8
Pd : JCPDS # 01-087-0639
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2 θ

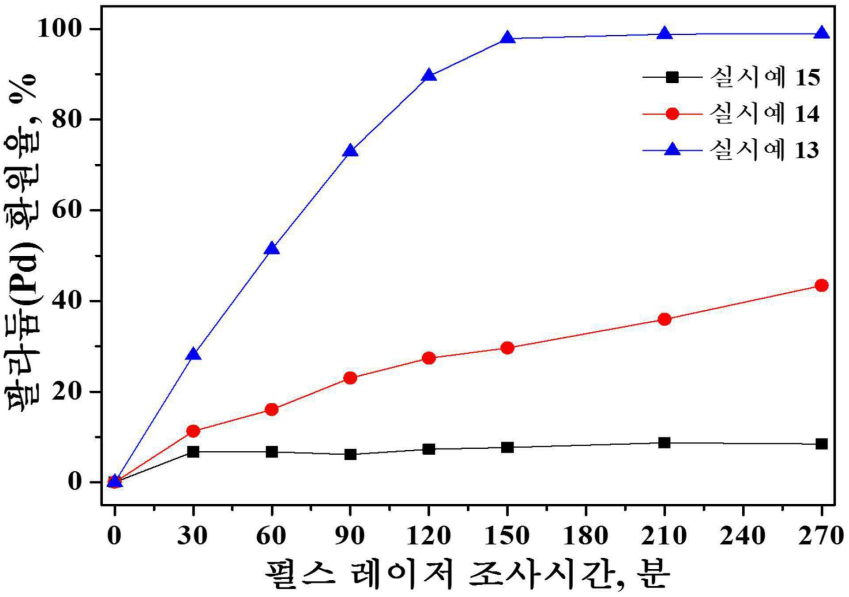
도면3


실시예 4
실시예 3
실시예 2
실시예 1
팔라듐(Pd) 환원율, %
100
80
60
40
20
0
0
15
30
45
60
펄스 레이저 조사시간, 분

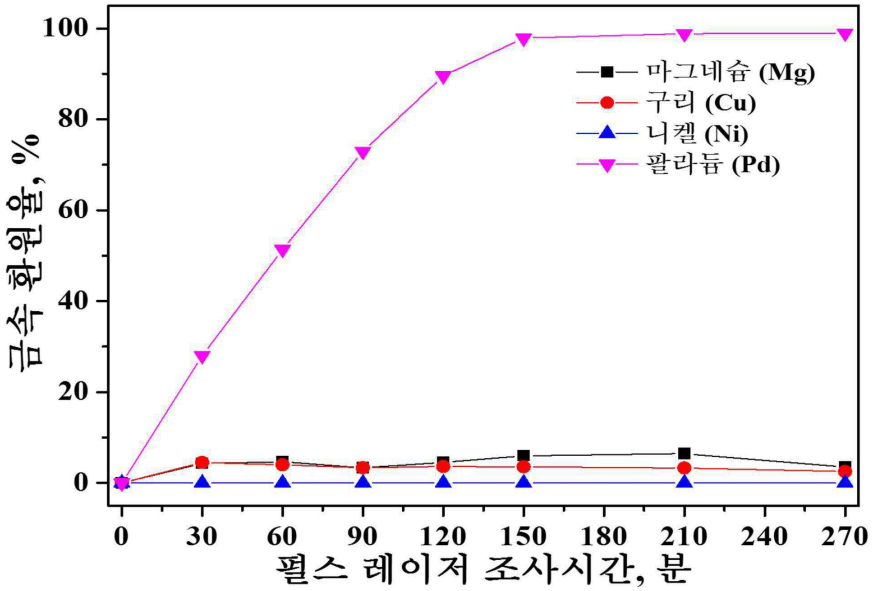
도면4


팔라듐(Pd) 환원율, %
펄스 레이저 조사시간, 분
실시예 12
실시예 11
실시예 10
실시예 9
0
20
40
60
80
100
0
30
60
90
120

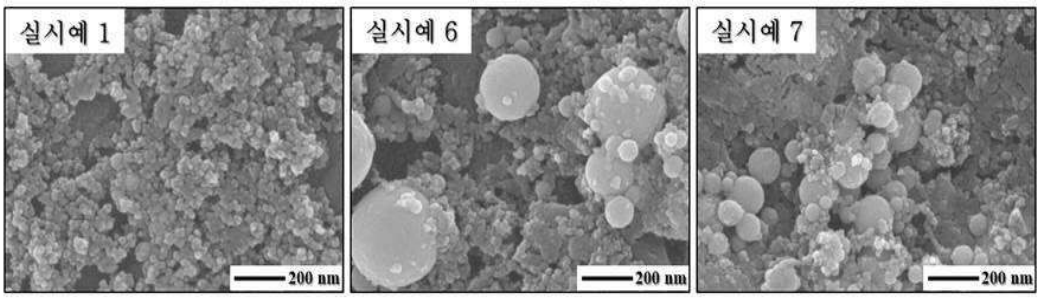
도면5


팔라듐(Pd) 환원율, %
펄스 레이저 조사시간, 분
실시예 15
실시예 14
실시예 13
0
20
40
60
80
100
0
30
60
90
120
150
180
210
240
270

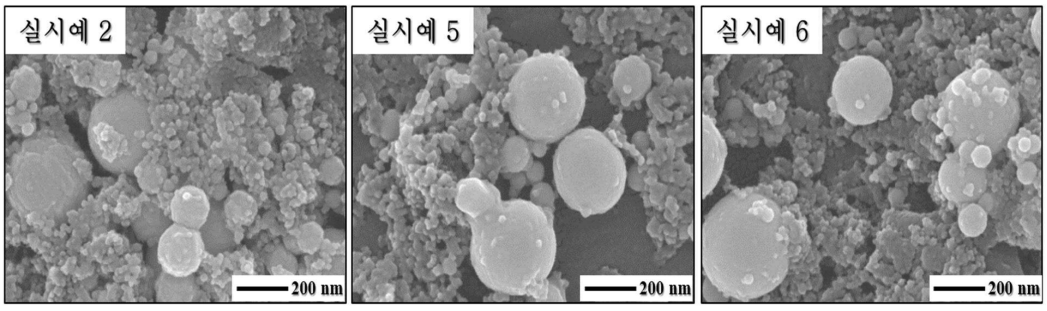
도면6


100
80
60
40
20
0
금속 환원율, %
0
30
60
90
120
150
180
210
240
270
펄스 레이저 조사시간, 분
마그네슘 (Mg)
구리 (Cu)
니켈 (Ni)
팔라듐 (Pd)

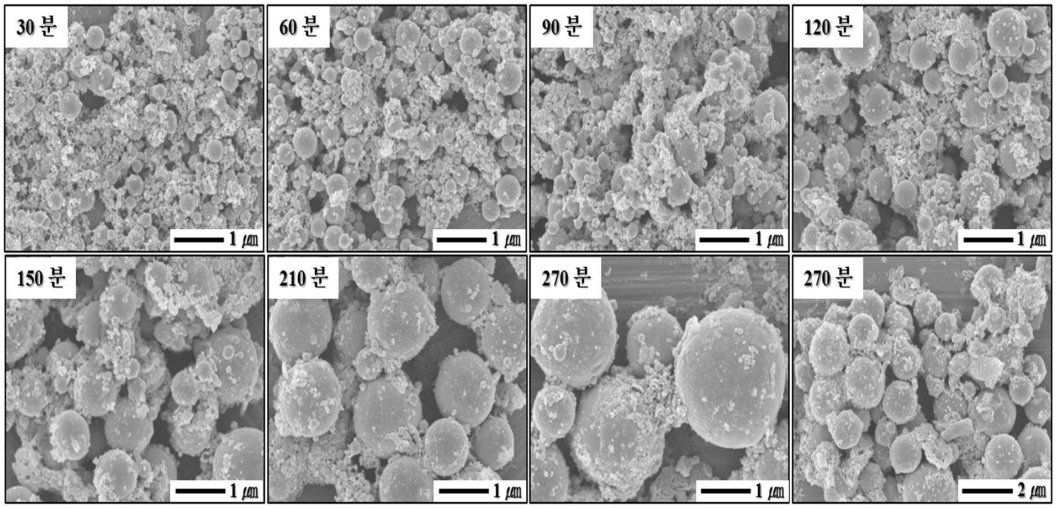
도면7


실시예 1
200 nm
실시예 6
200 nm
실시예 7
200 nm

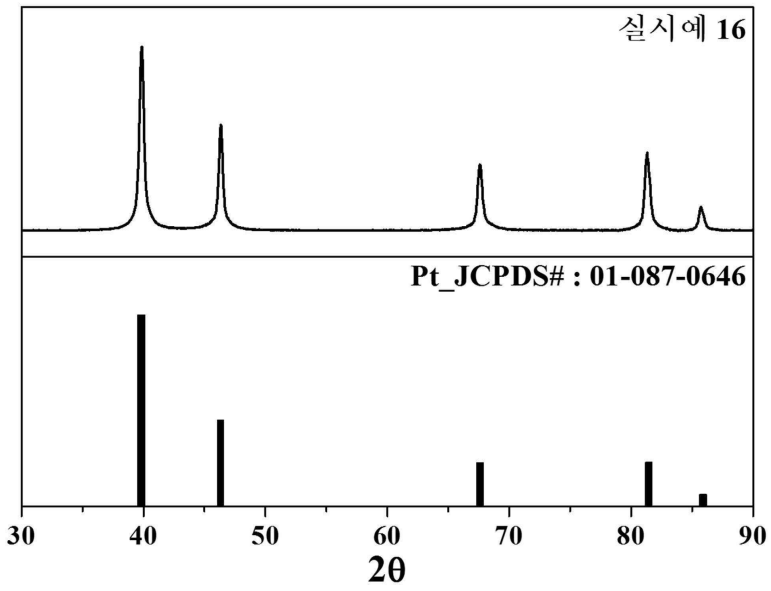
도면8


실시예 2
200 nm
실시예 5
200 nm
실시예 6
200 nm

도면9


30 분
60 분
90 분
120 분
150 분
210 분
270 분
270 분
1 μm
1 μm
1 μm
1 μm
1 μm
1 μm
1 μm
2 μm

도면10


실시예 16
Pt_JCPDS# : 01-087-0646
30
40
50
60
70
80
90
2θ

도면11

