(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0012717
(43) 공개일자 2022년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/237 (2006.01) *B01D 1/30* (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01) *B01J 39/18* (2017.01)
B01J 47/02 (2017.01) *B01J 47/14* (2017.01)
C01B 21/46 (2006.01) *C07C 51/43* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 25/237 (2013.01)
B01D 1/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0091866
(22) 출원일자 2020년07월23일
심사청구일자 2020년07월23일

(71) 출원인
한국전력공사
전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
노성희
광주광역시 서구 상무버들로 45
(74) 대리인
박장원

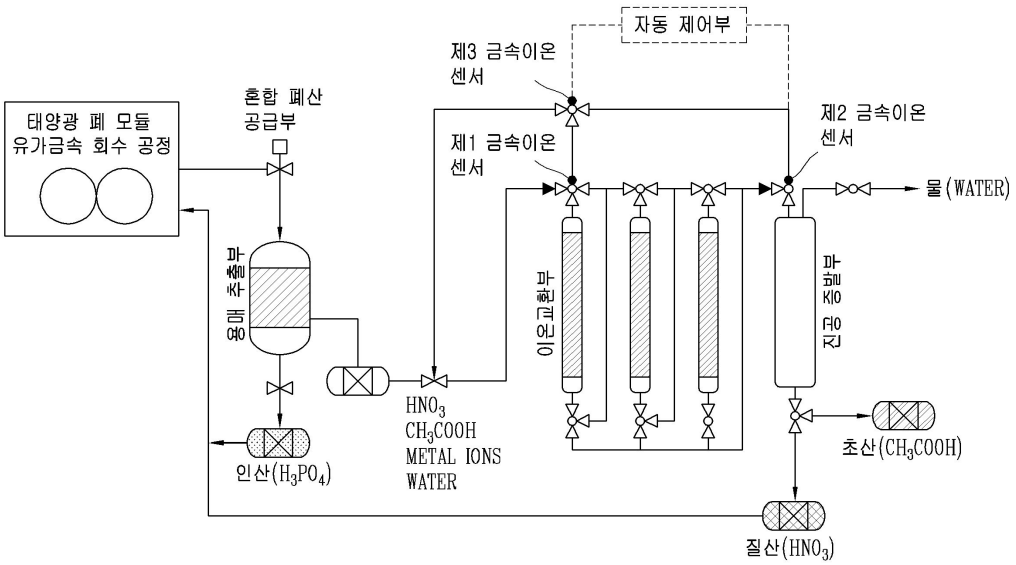
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치 및 방법**

(57) 요 약

본 발명에 따르면, 폐태양전지를 재활용하기 위한 산처리 공정에서 발생한 혼산폐액으로부터 인산, 질산 및 초산을 회수하기 위한 장치에 있어서, 상기 혼산폐액을 공급하는 공급부; 상기 공급된 혼산폐액을 질산, 초산 및 중금속을 포함하는 유기상과 인산을 포함하는 수상으로 분리하는 용매추출부; 상기 유기상에 포함된 중금속을 분리하여, 질산 및 초산을 포함하는 여액을 수득하는 이온교환부; 및 상기 여액에 포함된 질산 및 초산을 분리하는 진공증발부를 포함하고, 상기 용매추출부, 이온교환부 및 진공증발부 이후에는 금속이온 센서 및 밸브가 구비되며, 상기 금속이온 센서는, 상기 용매추출부, 이온교환부 및 진공증발부에서 분리된 용액의 금속이온 농도를 측정하여 상기 밸브의 작동을 제어하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01D 11/0492 (2013.01)
B01J 39/18 (2013.01)
B01J 47/02 (2013.01)
B01J 47/14 (2013.01)
C01B 21/46 (2013.01)
C07C 51/43 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

폐태양전지를 재활용하기 위한 산처리 공정에서 발생한 혼산폐액으로부터 인산, 질산 및 초산을 회수하기 위한 장치에 있어서,

상기 혼산폐액을 공급하는 공급부;

상기 공급된 혼산폐액을 질산, 초산 및 중금속을 포함하는 유기상과 인산을 포함하는 수상으로 분리하는 용매추출부;

상기 유기상에 포함된 중금속을 분리하여, 질산 및 초산을 포함하는 여액을 수득하는 이온교환부; 및

상기 여액에 포함된 질산 및 초산을 분리하는 진공증발부를 포함하고,

상기 용매추출부, 이온교환부 및 진공증발부 이후에는 금속이온 센서 및 밸브가 구비되며,

상기 금속이온 센서는, 상기 용매추출부, 이온교환부 및 진공증발부에서 분리된 용액의 금속이온 농도를 측정하여 상기 밸브의 작동을 제어하는 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속이온 센서 및 밸브는, 상기 용매추출부 이후에 구비되는 제1 금속이온 센서 및 제1 밸브;

상기 이온교환부 이후에 구비되는 제2 금속이온 센서 및 제2 밸브;

상기 진공증발부 이후에 구비되는 제3 금속이온 센서 및 제3 밸브를 포함하며,

상기 제1 내지 제3 금속이온 센서는, 상기 제1 내지 제3 밸브와 연동되어 상기 제1 내지 제3 밸브의 개폐를 제어하는 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1 금속이온 센서는, 금속이온 농도가 1ppm 이상인 경우 상기 제1 밸브를 개방하고,

상기 제2 및 제3 금속이온 센서는, 금속이온 농도가 1ppm 미만인 경우 상기 제2 및 제3 밸브를 개방하는 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 이온교환부는, 양이온 교환수지를 포함하며,

상기 양이온 교환수지는, 스티렌계 다공성 겔타입의 Polystyrene-DVB(divinylbenzene) 공중합체인 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 양이온 교환수지의 표준 가교도는 5 내지 20%인 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 DVB(divinylbenzene)의 함량은 2 내지 20wt%인 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 이온교환부는, 양이온 교환수지를 포함하는 복수 개의 이온교환컬럼으로 구성되며,

상기 제2 금속이온 센서에서 측정된 금속이온의 농도가 1ppm 이상인 경우, 상기 금속이온의 농도가 1ppm 미만이 될 때까지 상기 이온교환부에 의한 공정이 반복적으로 진행되는 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치.

청구항 8

폐태양전지를 재활용하기 위한 산처리 공정에서 발생한 혼산폐액으로부터 인산, 질산 및 초산을 회수하는 방법에 있어서,

(a) 용매추출법으로 상기 혼산폐액을 질산, 초산 및 중금속을 포함하는 유기상과 인산을 포함하는 수상으로 분리하는 단계;

(b) 이온교환법으로 상기 유기상에 포함된 중금속을 분리하고, 질산 및 초산을 포함하는 여액을 수득하는 단계; 및

(c) 진공증발법으로 상기 여액에 포함된 질산 및 초산을 각각 분리하는 단계를 포함하며,

상기 (a) 내지 (c) 단계는 금속이온의 농도에 의해 제어되는 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (a) 단계는, 상기 금속이온의 농도가 1ppm 이상인 경우 다음 단계로 진행되고, 상기 금속이온의 농도가 1ppm 미만인 경우 (c) 단계가 진행되는 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 (b) 단계는, 상기 금속이온의 농도가 1ppm 미만인 경우 다음 단계로 진행되고, 상기 금속이온의 농도가 1ppm 이상인 경우 해당 단계가 반복 진행되는 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는 양이온 교환수지를 이용하며,

상기 중금속은 상기 양이온 교환수지에 흡착되어 분리되는 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 양이온 교환수지는, 스티렌계 다공성 겔타입의 Polystyrene-DVB(Divinylbenzene) 공중합체인 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 양이온 교환수지의 표준 가교도는 5 내지 20%인 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 DVB(divinylbenzene)의 함량은 2 내지 20wt%인 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계는 -650 내지 -760㎜Hg의 진공도와 30 내지 100℃의 온도에서 실시되는 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

(d) 상기 양이온 교환수지를 산 용액으로 수세처리 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 산 용액은 염산 및 질산을 포함하며, 상기 산의 농도는 20 내지 40%인 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치 및 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폐태양전지 등에 포함된 유가금속을 재활용하기 위한 산처리 공정에서 발생하는 혼산폐액으로부터 산을 연속적으로 회수하는 장치 및 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 태양전지는 태양 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 반도체 소자로서, 전력을 생산하는 과정에서 유해한 물질을 방출하지 않아 친환경 에너지로 활용되고 있으며, 최근에는 고효율 태양전지의 개발과 함께 태양전지를 교체함에 따라 방출되는 폐태양전지의 처리 방안이 연구되고 있다.

[0003] 태양전지는 대부분 실리콘으로 구성되며, 태양전지의 전극은 은, 알루미늄 등의 금속 또는 합금으로 구성된다. 이러한 소재들은 다양한 분야에서 광범위하게 사용될 수 있어, 폐태양전지를 처리하기 위한 방안으로 상기와 같은 소재들을 재활용할 수 있는 방안이 고려될 수 있다.

[0004] 폐태양전지의 대부분을 구성하는 실리콘을 재활용하기 위해서는 폐태양전지 표면에 구비된 전극을 제거하는 공정이 선행되어야 한다. 은, 알루미늄 등의 유가금속을 회수하기 위해 고온 조건에서 장시간 동안 진행되는 추출 공정을 거칠 수 있으나 효율성이 매우 떨어지므로, 이에 보다 간편하고 경제적인 습식 제련 방식이 선호된다.

[0005] 예를 들어, 유가금속은 인산, 초산, 질산 등이 혼합된 혼산액(또는 에칭액)을 이용한 산처리 공정을 통해 회수될 수 있다. 산처리 공정은 유가금속을 상기 혼산액에 용해한 후, 불용성 용매에 침전시켜 재회수하는 공정으로, 관련 산업 분야의 발달로 혼산액의 사용량이 증가함에 따라 유가금속 회수 후 배출된 혼산폐액으로부터 산을 분리 및 정제할 필요성이 요구된다.

[0006] 혼산폐액으로부터 산을 회수하기 위한 방안으로 막분리법, 이온교환수지법, 증발농축법, 결정화법, 용매추출법,

확산투석법 등이 제시되고 있다. 이들 중 막분리법은 고순도의 산을 높은 회수율로 회수할 수 있는 장점이 있으나, 고가의 설비를 필요로하여 비경제적이다. 이온교환수지법은 교환 용량이 작고 저농도의 산에만 적용 가능하며, 증발농축법 및 결정화법은 기술 및 경제성 문제로 실용화에 어려움이 있다. 용매추출법은 설비비가 저렴하고, 밀폐 시스템으로 연속 공정이 용이하나, 고농도 및 고순도의 산을 회수하는데 한계가 있다.

[0007] 대한민국 등록특허 제1256613호에는 진공증발법과 확산투석법을 순차 처리하여 인산을 고순도로 회수하는 방법 등을 개시하고 있다. 이와 같이 복합적인 방식으로 혼산폐액을 처리하는 경우, 산을 효율적으로 회수할 수 있으나, 단계 별로 수작업을 통해 농도 확인을 하는 등 번거로움이 가중될 수 있다. 특히, 용매추출법으로 1차 처리된 혼산폐액에는 질산, 초산 및 기타 중금속 이온 등이 함유되어 있어 이를 적절하게 처리하기 위한 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 유가금속을 회수하기 위한 산처리 공정에서 배출된 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치 및 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 특히, 본 발명은 금속이온 센서를 이용하여 혼산폐액을 구성하는 인산, 질산 및 초산을 연속적으로 분리하는 방법 및 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치는 폐태양전지를 재활용하기 위한 산처리 공정에서 발생한 혼산폐액으로부터 인산, 질산 및 초산을 회수하기 위한 장치에 있어서, 상기 혼산폐액을 공급하는 공급부; 상기 공급된 혼산폐액을 질산, 초산 및 중금속을 포함하는 유기상과 인산을 포함하는 수상으로 분리하는 용매추출부; 상기 유기상에 포함된 중금속을 분리하여, 질산 및 초산을 포함하는 여액을 수득하는 이온교환부; 및 상기 여액에 포함된 질산 및 초산을 분리하는 진공증발부를 포함하고, 상기 용매추출부, 이온교환부 및 진공증발부 이후에는 금속이온 센서 및 밸브가 구비되며, 상기 금속이온 센서는, 상기 용매추출부, 이온교환부 및 진공증발부에서 분리된 용액의 금속이온 농도를 측정하여 상기 밸브의 작동을 제어하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명에 따르면, 상기 금속이온 센서 및 밸브는, 상기 용매추출부 이후에 구비되는 제1 금속이온 센서 및 제1 밸브; 상기 이온교환부 이후에 구비되는 제2 금속이온 센서 및 제2 밸브; 상기 진공증발부 이후에 구비되는 제3 금속이온 센서 및 제3 밸브를 포함하며, 상기 제1 내지 제3 금속이온 센서는, 상기 제1 내지 제3 밸브와 연동되어 상기 제1 내지 제3 밸브의 개폐를 제어하는 것을 특징으로 하는, 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치.

[0011] 본 발명에 따르면, 상기 제1 금속이온 센서는, 금속이온 농도가 1ppm 이상인 경우 상기 제1 밸브를 개방하고, 상기 제2 및 제3 금속이온 센서는, 금속이온 농도가 1ppm 미만인 경우 상기 제2 및 제3 밸브를 개방하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명에 따르면, 상기 이온교환부는, 양이온 교환수지를 포함하며, 상기 양이온 교환수지는, 스티렌계 다공성 겔타입의 Polystyrene-DVB(divinylbenzene) 공중합체인 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 양이온 교환수지의 표준 가교도는 5 내지 20%인 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명에 따르면, 상기 DVB(divinylbenzene)의 함량은 2 내지 20wt%인 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명에 따르면, 상기 이온교환부는, 양이온 교환수지를 포함하는 복수 개의 이온교환컬럼으로 구성되며, 상기 제2 금속이온 센서에서 측정된 금속이온의 농도가 1ppm 이상인 경우, 상기 금속이온의 농도가 1ppm 미만이 될 때까지 상기 이온교환부에 의한 공정이 반복적으로 진행되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명에 따른 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 방법은 폐태양전지를 재활용하기 위한 산처리 공정에서 발생한 혼산폐액으로부터 인산, 질산 및 초산을 회수하는 방법에 있어서, (a) 용매추출법으로 상기 혼산폐액을 질산, 초산 및 중금속을 포함하는 유기상과 인산을 포함하는 수상으로 분리하는 단계; (b) 이온교환법으로 상기 유기상에 포함된 중금속을 분리하고, 질산 및 초산을 포함하는 여액을 수득하는 단계; 및 (c) 진공증발법으로 상기 여액에 포함된 질산 및 초산을 각각 분리하는 단계를 포함하며, 상기 (a) 내지 (c) 단계는 금속이온의 농도에 의해 제어되는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계는, 상기 금속이온의 농도가 1ppm 이상인 경우 다음 단계로 진행되고, 상기 금속이온의 농도가 1ppm 미만인 경우 (c) 단계가 진행되는 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명에 따르면, 상기 (b) 단계는, 상기 금속이온의 농도가 1ppm 미만인 경우 다음 단계로 진행되고, 상기 금속이온의 농도가 1ppm 이상인 경우 해당 단계가 반복 진행되는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명에 따르면, 상기 (b) 단계는 양이온 교환수지를 이용하며, 상기 중금속은 상기 양이온 교환수지에 흡착되어 분리되는 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명에 따르면, 상기 양이온 교환수지는, 스티렌계 다공성 겔타입의 Polystyrene-DVB(Divinylbenzene) 공중합체인 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명에 따르면, 상기 양이온 교환수지의 표준 가교도는 5 내지 20%인 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명에 따르면, 상기 DVB(divinylbenzene)의 함량은 2 내지 20wt%인 것을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명에 따르면, 상기 (c) 단계는 -650 내지 -760mmHg의 진공도와 30 내지 100℃의 온도에서 실시되는 것을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명에 따르면, (d) 상기 양이온 교환수지를 산 용액으로 수세처리 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 본 발명에 따르면, 상기 산 용액은 염산 및 질산을 포함하며, 상기 산의 농도는 20 내지 40%인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명은 금속이온 센서를 이용하여 산처리 공정에서 배출되는 혼산폐액에 포함된 각 산들을 고순도 및 고효율로 분리하고 재활용할 수 있으며, 2차 폐수의 발생을 방지할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 금속이온 센서를 이용하여 각 단위 공정을 자동으로 제어함으로써 장치의 유연한 작동이 가능하다.

[0028] 또한, 본 발명은 이온교환수지법 및 진공증발법을 차례로 적용하여 혼산폐액의 수질 변화에 따른 영향을 최소화하면서 연속적인 산 회수가 가능하고, 나아가 장치를 경제적으로 작동시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 공정의 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따른 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치의 구성에 대한 블록도이다.

도 3은 본 발명에 따른 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치의 작동 순서에 대한 흐름도이다.

도 4(a) 및 (b)는 본 발명에 따른 양이온 교환수지를 이용한 구리이온 흡착성능 및 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다.

도 5(a) 및 (b)는 본 발명에 따른 양이온 교환수지를 이용한 구리이온 흡착성능(세정 전·후) 및 수지 재생률을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하에서는, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명한다. 이하에서 설명하는 실시예들은 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 범위가 실시예들에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자들에 있어서 자명할 것이다.

[0031] 또한, 본 명세서에서 사용되는 기술에 관련된 모든 용어들은 본 명세서에서 다르게 정의하지 않는 한 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자들이 통상적으로 이해하는 바와 동일한 의미를 가지며, 만일 그 의미가 상충되는 경우에는 정의를 포함한 본 명세서의 기재가 우선할 것이다.

[0032] 한편, 본 명세서에서는 도면에 도시된 발명을 명확하게 설명하기 위해 이와 관련이 낮은 설명들은 생략하였으며, 유사한 구성에 대해서는 유사한 도면부호를 사용하였다. 그리고 어떤 구성이 다른 구성요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 명세서에서 어떤 구성에 대하여 “부”라고 기술하는 경우에 이는 특정 기

능을 수행하는 하나의 단위 또는 블록을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 또한, 본 명세서에서 설명하는 단계들에 있어 식별부호(예: 제1, 제2 등)는 설명의 편의를 위해 사용되는 것으로 각 단계들의 순서를 설명하는 것으로 한정되어서는 안되며, 각 단계들은 문맥상 명백하게 특정 순서를 기재하지 않는 이상 명기된 순서와 다르게 실시될 수 있다. 즉, 단계들은 명기된 순서와 동일하게 실시될 수도 있고, 실질적으로 동시에 실시될 수도 있으며, 반대의 순서로 실시될 수도 있다.

[0034] 본 발명은 혼산폐액, 특히, 폐태양전지 등에 포함된 유가금속을 재활용하기 위한 산처리 공정에서 발생하는 혼산폐액으로부터 산을 연속적으로 회수하는 방법 및 장치를 제안한다. 본 발명에 따르면, 질산이온 센서를 이용하여 혼산폐액에 포함된 인산, 초산 및 질산을 연속적으로 분리 및 회수할 수 있다.

[0035] 도 1은 본 발명에 따른 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 공정의 개략도이고, 도 2는 본 발명에 따른 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치의 구성에 대한 블록도이며, 도 3은 본 발명에 따른 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치의 작동 순서에 대한 흐름도이다.

[0036] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 용매추출법, 이온교환법 및 진공증발법을 통해 혼산폐액으로부터 인산, 질산 및 초산을 순차적으로 회수할 수 있다. 특히, 본 발명에 따르면, 상기 공정들은 각 공정을 거친 용액에 포함된 금속이온의 농도에 의해 제어될 수 있다.

[0037] 이하에서는, 본 발명에 따른 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치의 구성 및 상기 장치를 이용하여 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 방법에 대해 상세하게 설명한다.

[0038] **(a) 공급부**

[0039] 공급부는 혼산폐액을 공급하는 구성일 수 있다. 공급부를 통해 공급되는 혼산폐액은 폐태양전지에서 유가금속을 회수하기 위한 산처리 공정에서 배출된 것으로, 예를 들어, 인산 50 내지 70wt%, 질산 10 내지 20wt%, 초산 2 내지 10wt% 및 기타성분(중금속 등)으로 구성된다.

[0040] **(b) 용매추출부(solvent extraction)**

[0041] 용매추출부에서는 용매추출법을 통해 공급부에서 공급된 혼산폐액에서 인산을 회수할 수 있다. 용매추출부에서는 유기용매를 추출제로 하여 인산을 수상으로 분리하고, 유기상으로 이동한 질산, 초산 및 중금속을 탈거 및 분리한다. 이 때, 수상에는 질산, 초산 및 중금속이 미소량 포함될 수도 있다.

[0042] 자세하게, 혼산폐액과 유기용매를 소정 비율로 혼합한 후, 두 상이 완전히 분리되어 평형상태가 되면, 수상과 유기상을 분리한다. 예를 들어, 유기용매로는 인산트리옥틸, 등유 또는 이들이 혼합되어 제조된 용매 등이 사용될 수 있으며, 탈거제로는 물이 사용될 수 있다.

[0043] 본 단계에서 수상으로 분리된 인산은 회수되고, 유기상은 이온교환부로 이송될 수 있다. 이 때, 용매추출부 이후에 구비된 제1 금속이온 센서는 유기상에 포함된 금속이온 농도를 측정하여, 금속이온 농도가 1ppm 이상인 경우에는 제1 금속이온 센서와 연동된 제1 밸브를 개방하여 유기상이 이온교환부로 이송되도록 하고, 금속이온 농도가 1ppm 미만인 경우에는 유기상이 진공증발부로 이송되도록 한다.

[0044] **(c) 이온교환부(ion-exchange)**

[0045] 이온교환부에서는 용매추출부에서 공급된 유기상에 포함된 중금속을 분리하고, 질산 및 초산을 포함하는 여액을 수득한다. 본 발명에 따르면, 중금속을 제거하기 위해 양이온 교환수지가 이용될 수 있다. 양이온 교환수지는 이온교환컬럼 내 충진되어 구비될 수 있으며, 유기상에 포함된 중금속은 이온교환컬럼을 통과하면서 양이온 교환수지에 흡착되어 분리될 수 있다.

[0046] 본 발명에서, 양이온 교환수지로는 스티렌계 다공성 겔타입의 Polystyrene-DVB(divinylbenzene) 공중합체가 사용될 수 있다. 상기 양이온 교환수지의 표준 가교도는 5 내지 20%, 바람직하게는 8 내지 10%일 수 있다. 또한, 상기 양이온 교환수지의 DVB(divinylbenzene) 함량은 2 내지 20wt%, 바람직하게는 4 내지 12wt%일 수 있다.

[0047] 10%이상의 가교도를 갖는 경우 이온교환용량이 증대되고 내산화성이 증가하지만, 흡착후 수지의 재생이 어려운 문제가 있다. 일반적인 수처리에서는 DVB 8% 함량의 양이온 교환수지를 이용하지만, 본 발명에서는 고농도 산용액을 처리하기 때문에 산화력에 의한 탈가교현상이 우려되므로 산화력에 대한 내구성이 우수한 DVB 함량이 더 높은 수지의 선택이 필요하다.

[0048] 본 단계에서 유기상의 중금속이 분리되면서, 유기용매, 질산 및 초산을 포함하는 여액이 수득되며, 수득된 여액

은 진공증발부로 이송될 수 있다. 이 때, 이온교환부 이후에 구비된 제2 금속이온 센서는 여액에 포함된 금속이온 농도를 측정하여, 금속이온 농도가 1ppm 미만인 경우에는 제2 금속이온 센서와 연동된 제2 밸브를 개방하여 여액이 진공증발부로 이송되도록 할 수 있다.

[0049] 본 발명에 따르면, 이온교환부는 이온교환 공정이 복수 회 반복될 수 있도록 복수 개의 이온교환컬럼으로 구성될 수 있다. 예를 들어, 제2 금속이온 센서에 의해 측정된 여액 중의 금속이온 농도가 1ppm 이상인 경우에는 제2 밸브는 차단되고, 상기 여액은 다른 이온교환컬럼으로 이송되어 이온교환 단계가 반복 진행될 수 있다. 즉, 제2 금속이온 센서에 의해 측정된 금속이온 농도가 1ppm 미만이 될 때까지 이온교환부에 의한 공정이 반복적으로 진행될 수 있으며, 이온교환 공정은 이온교환부를 구성하는 이온교환컬럼 수만큼 최대로 반복 진행될 수 있다.

[0050] 한편, 본 발명에 따르면, 양이온 교환수지는 산 용액으로 수세처리 하여 재사용될 수 있다. 양이온 교환수지의 수세처리에 사용되는 산 용액은 염산 및 질산을 포함할 수 있으며, 산 농도는 20 내지 40%일 수 있다. 이와 관련한 설명은 후술한다.

[0051] 이하에서는, 본 발명에 따른 양이온 교환수지의 금속이온 흡착 성능을 테스트하기 위한 실험을 실시하였다.

[0052] 도 4(a) 및 (b)는 본 발명에 따른 양이온 교환수지를 이용한 구리이온 흡착성능을 나타낸 그래프이다.

[0053] **(실험예 1)**

[0054] 혼산폐액에 잔존하는 중금속 이온을 제거하기 위해 100ppm의 Cu^{2+} 수용액 1,000ml를 제조하였다. 제조된 구리 이온을 강산성 비균일계 Styrene-DVB(divinylbenzene) 겔 타입 양이온 교환수지 39.97g(건조 중량)이 충진된 이온교환컬럼에 유입하여 분당 30ml의 유속으로 통과시켰다. 도 4(a)를 참조하면, 초기 100ppm의 구리 이온은 양이온 교환수지를 통과한 후 3분 이내에 100% 이내로 흡착되는 것을 확인할 수 있다.

[0055] **(실험예 2)**

[0056] 1차 처리 후, 개별 산에 잔존하는 중금속 이온을 제거하기 위해 100ppm의 Cu^{2+}을 포함한 질산 용액을 제조하였다. 제조된 질산 용액을 강산성 비균일계 Styrene-DVB(divinylbenzene) 겔 타입 양이온 교환수지 10g(건조 중량)이 충진된 이온교환컬럼에 유입하여 분당 30ml의 유속으로 통과시켰다. 도 4(b)를 참조하면, 초기 100ppm의 구리 이온이 양이온 교환수지를 통과한 후 80분까지 거의 100%로 흡착된 후, 급속하게 잔류이온이 잔존하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 상기 실시예의 양이온 교환수지는 g당 240ml의 제거 효율을 가짐을 확인할 수 있다. 또한, 상기 결과를 통해 80분 경과 후 양이온 교환수지를 세정하여 재활용할 수 있을 것으로 확인된다.

[0057] 도 5(a) 및 (b)는 본 발명에 따른 양이온 교환수지를 이용한 구리이온 흡착성능(세정 전·후) 및 수지 재생률을 나타낸 그래프이다.

[0058] **(실험예 3)**

[0059] 1차 처리 후, 개별 산에 잔존하는 중금속 이온을 제거하기 위해 100ppm의 Cu^{2+}을 포함한 질산 용액을 제조하였다. 제조된 질산 용액을 강산성 비균일계 Styrene-DVB(divinylbenzene) 겔 타입 양이온 교환수지 10g(건조 중량)이 충진된 이온교환컬럼에 유입하여 분당 30ml의 유속으로 통과시켰다. 1차 사용한 양이온 교환수지를 30wt%의 염산(HCl)으로 수세한 후 건조하여 100ppm의 구리 이온을 포함하는 질산 용액을 분당 30ml의 유속으로 통과시켰다. 도 5(a) 및 (b)를 참조하면, 초기 양이온 교환수지는 100ppm의 구리 이온을 포함하는 질산 용액이 양이온 이온교환컬럼을 통과한 후 3 내지 80분 간 99% 이상의 제거 효율을 유지하였으며, 1차 사용 후 염산(HCl)으로 수세된 양이온 교환수지는 3 내지 80분 간 85% 수준의 제거 효율을 유지하였다. 즉, 상기 실험 결과로부터 양이온 교환수지를 산성 용액으로 수세하는 경우, 양이온 교환수지는 약 85% 이상의 재생률을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0060] **(d) 진공증발부(vacuum evaporation)**

[0061] 진공증발부에서는 진공증발법을 통해 이온교환부에서 공급된 여액에 포함된 질산 및 초산을 분리할 수 있으며, 나아가 본 공정에서 금속이온 성분을 포함하는 유기용매(이하, 잔류액)도 분리될 수 있다. 이러한 공정은 산들의 비점 차이를 이용한 것일 수 있다.

[0062] 진공증발부는 통상의 진공증발 챔버로 구성될 수 있다. 진공증발법은 초산 및 질산의 제거 효율을 높이기 위해

-650mmHg 내지 -760mmHg의 진공도 및 30 내지 100℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 진공도 -650mmHg 미만의 경우 100℃ 이상의 온도로 증가시켜야 하기 때문에 에너지 비용이 높고, 진공도 -760mmHg를 초과한 경우 대용량 상용화시스템에서 진공펌프의 연속 운전이 어렵다. 질산과 초산 분리를 위해서 -760mmHg 진공도 및 30 내지 40℃ 범위에서 수행하는 것이 유리하다. 다만, 진공도 및 온도는 질산 및 초산의 증발 거동 등을 고려하여 전술한 범위와 상이하게 설정될 수도 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 진공증발부는 질산 및 초산을 각각 분리하도록 다단으로 구비될 수 있으며, 각각의 공정에서 진공도 및 온도는 상이하게 설정될 수 있다.

[0063] 본 단계에서, 제3 금속이온 센서는 질산 및 초산이 회수되고 남은 잔류액에 포함된 금속이온의 농도를 측정할 수 있다. 잔류액 중의 금속이온 농도가 1ppm 미만인 경우에는 제3 금속이온 센서와 연동된 제3 밸브가 개방되어 회수되고, 잔류액 중의 금속이온 농도가 1ppm 이상인 경우에는 용매추출부로 이송되어 전술한 공정들이 다시 진행될 수 있다.

[0064] **(e) 회수부**

[0065] 혼산폐액에 포함된 인산, 질산 및 초산은 회수부로 회수될 수 있다. 일 실시예로, 인산이 회수되는 회수부는 용매추출부 이후에 구비되고, 질산 및 초산이 회수되는 회수부는 진공증발부 이후에 구비될 수 있다.

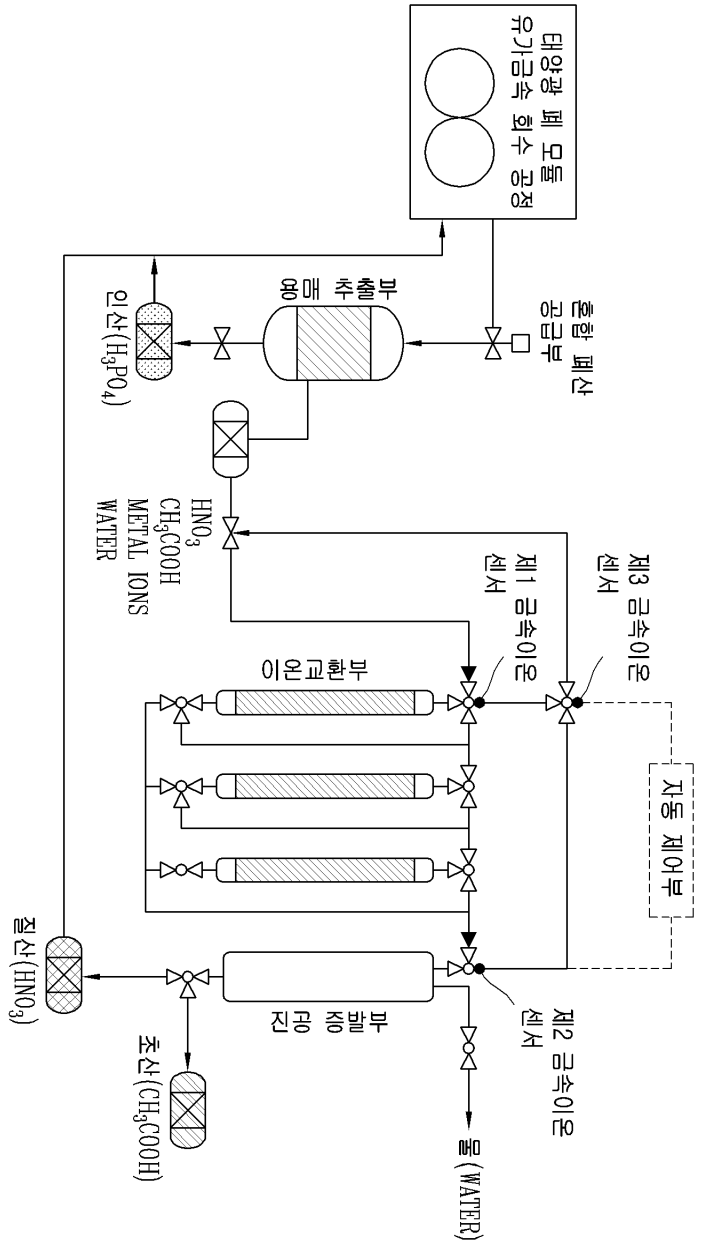
[0066] **(f) 기타 구성**

[0067] 본 발명에 따른 혼산폐액으로부터 산을 회수하는 장치는 전술한 구성들 이외에도 저장부, 제어부 등을 포함할 수 있다. 저장부는 롬(ROM: Read Only Memory), 플래시 메모리(Flash memory), 램(RAM: Random Access memory) 등의 저장매체로 구현될 수 있다. 저장부는 제어부를 통해 본 발명에 따른 장치를 제어하기 위한 프로그램 및 각종 설정된 데이터 등을 저장할 수 있다. 제어부는 금속이온 센서에 의해 검출된 상태 정보를 기초로 적어도 하나의 단위 공정에 대응하는 구성을 자동으로 제어할 수 있다. 예를 들어, 제어장치는 용매추출부, 이온교환부 및 진공증발부에 의해 수행되는 공정마다 측정된 금속이온 농도에 따라 각 공정 이후에 구비된 밸브의 개폐를 조절할 수 있도록 프로그래밍 될 수 있다.

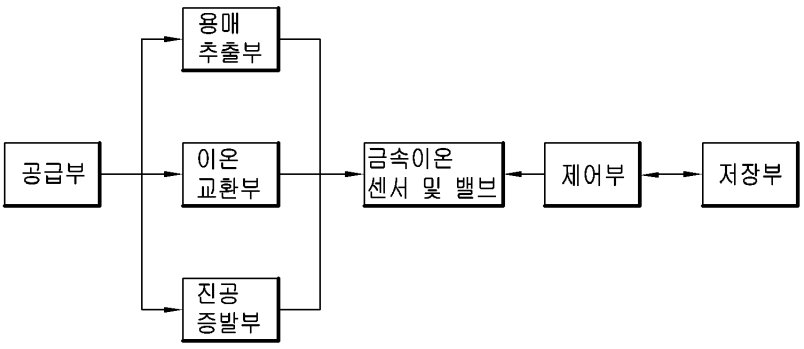
[0068] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하였으나, 본 발명은 전술한 실시예 및 실험예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서는 다양하게 변경 및 수정되어 실시될 수 있다.

도면

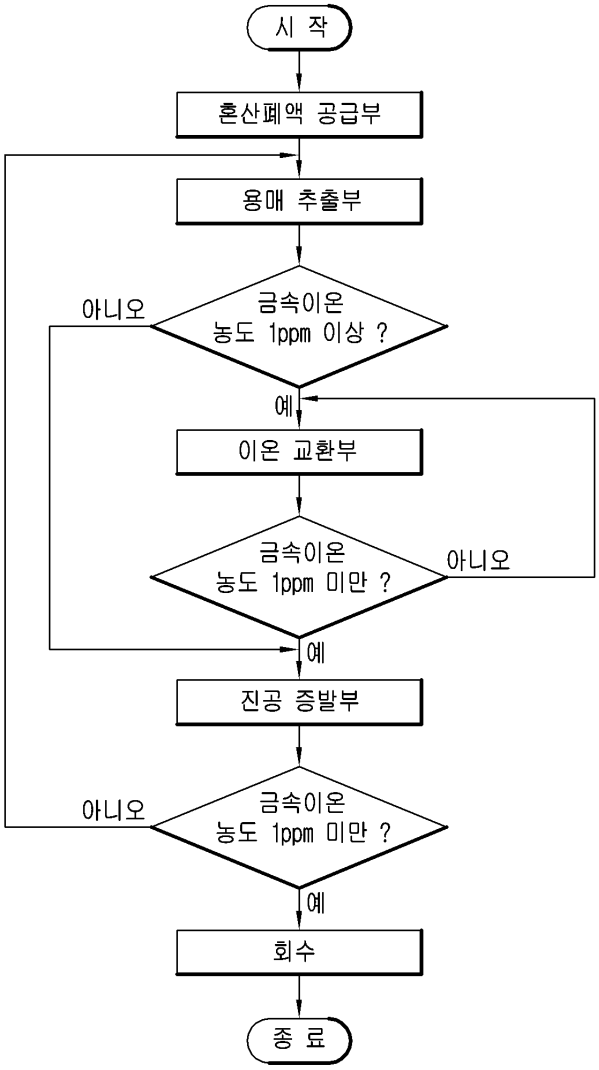
도면1


태양광 폐 모듈
유가금속 회수 공정
용매 추출부
인산(H_3PO_4)
혼합 폐산
공급부
HNO_3
CH_3COOH
METAL IONS
WATER
제1 금속이온
센서
제3 금속이온
센서
이온교환부
자동 제어부
질산(HNO_3)
진공 증발부
초산(CH_3COOH)
제2 금속이온
센서
물(WATER)

도면2

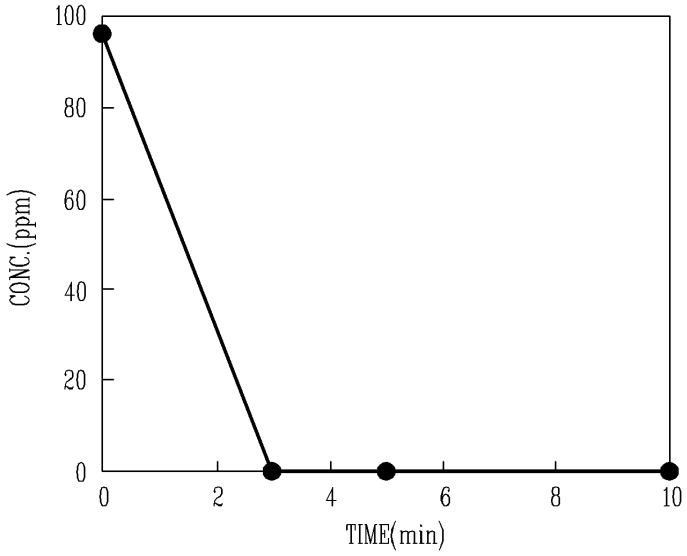

용매
추출부
공급부
이온
교환부
진공
증발부
금속이온
센서 및 밸브
제어부
저장부

도면3

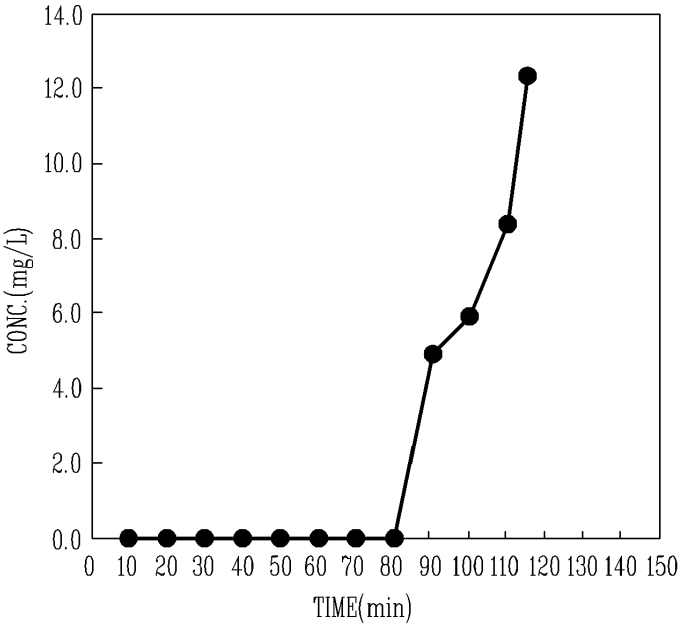

시 작
혼산폐액 공급부
용매 추출부
금속이온
농도 1ppm 이상 ?
아니오
예
이온 교환부
금속이온
농도 1ppm 미만 ?
아니오
예
진공 증발부
금속이온
농도 1ppm 미만 ?
아니오
예
회수
종 료

도면4

(a)

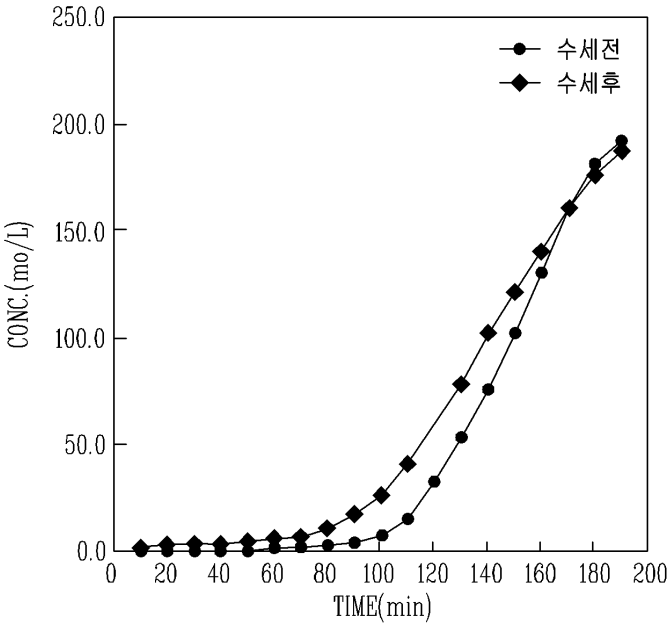

100
80
60
40
20
0
CONC.(ppm)
0
2
4
6
8
10
TIME(min)

(b)

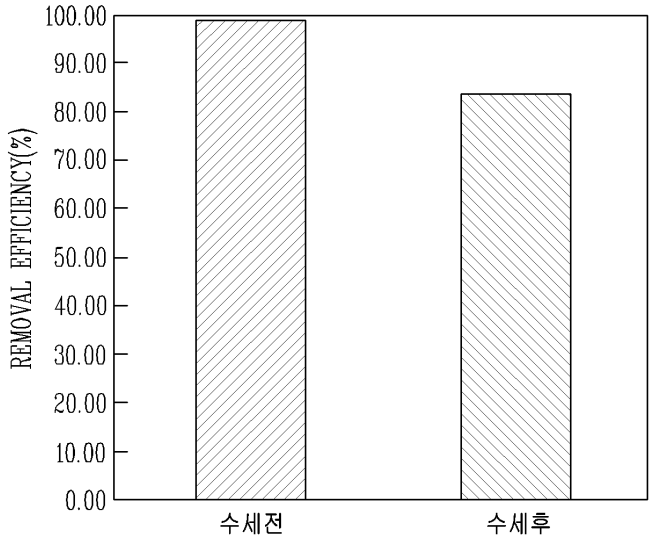

14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
CONC.(mg/L)
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150
TIME(min)

도면5

(a)


250.0
200.0
150.0
100.0
50.0
0.0
CONC.(mo/L)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
TIME(min)
수세전
수세후

(b)


100.00
90.00
80.00
70.00
60.00
50.00
40.00
30.00
20.00
10.00
0.00
REMOVAL EFFICIENCY(%)
수세전
수세후