



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월09일
(11) 등록번호 10-1714965
(24) 등록일자 2017년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25C 1/22 (2006.01) C25C 7/00 (2006.01)
C25C 7/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25C 1/22 (2013.01)
C25C 7/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0038986
(22) 출원일자 2016년03월31일
심사청구일자 2016년03월31일
(56) 선행기술조사문헌
US06306276 B1
JP2003027274 A
JP10121156 A
JP09249990 A

(73) 특허권자
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
김선정
울산광역시 울주군 범서읍 대동길 21, 201동 902호(부영사랑으로아파트)
(74) 대리인
특허법인미주

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 중회토류 금속의 전기화학적 회수방법

(57) 요약

본 발명은 낮은 환원 전위로 인해 중회토류를 포함하는 폐수 중에서 중회토류 금속을 전기화학적으로 회수하는 것은 불가능하다는 종래의 기술적 난제를 해결한 것으로 중회토류 금속을 포함하는 산업 폐수에 착화제를 첨가하여 중회토류 금속 이온과 착화제간 중회토류 금속이온-리간드 착화합물을 형성시키고 전기화학적 방식을 통해 중회토류 금속 이온을 금속화하여 회수함으로써, 중회토류 금속을 포함하는 산업폐수에서 친환경적이면서도 높은 수율로 중회토류 금속을 회수할 수 있다는 장점이 있다.

대표도 - 도13

실험조건 가속전압	CV	- 2.5 V	-3.0 V	-3.5 V	-4.0V	-4.5 V	-5.0 V	-5.5 V
x100								
x400								
x800								
x1500								

(52) CPC특허분류
C25C 7/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415141068

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 자원개발기술개발

연구과제명 회토류 분리정제의 친환경공정 개발 및 비용절감을 위한 관리기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)산하이앤씨

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수의 pH를 13 이하로 조정하는 단계;
 (b) 단계(a)에서 수득된 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수에 착화제를 첨가하여 중희토류 금속 이온-리간드 착화합물을 형성시키는 단계; 및
 (c) (b)단계를 거친 산업 폐수를 전기화학적 방식으로 처리하여 중희토류 금속을 회수하는 단계;를 포함하고,
 여기에서 (c)단계의 전기화학적 처리는 전해환원, 전해채취, 전해정련, 및 전기분해로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 어느 하나인,
 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 중희토류 금속 이온은 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 및 루테튬(Lu) 이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 중희토류 금속 이온인 것을 특징으로 하는, 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 중희토류 금속 이온은 에르븀(Er), 툴륨(Tm) 및 이터븀(Yb) 이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 중희토류 금속 이온인 것을 특징으로 하는, 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
 중희토류 금속 이온은 에르븀(Er) 이온인 것을 특징으로 하는, 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
 (a) 단계의 pH는 1 내지 12로 조정되는 것을 특징으로 하는, 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

(a) 단계의 pH는 3 내지 10으로 조정되는 것을 특징으로 하는, 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

(b) 단계에 첨가되는 착화제는 글라이신(Glycine), EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid, 에틸렌디아민테트라아세트산), IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산) 및 NTA(Nitrilotriacetic acid, 니트릴로트리아세트산)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 착화제인 것을 특징으로 하는, 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

(b) 단계에 첨가되는 착화제는 글라이신(Glycine) 및 IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 착화제인 것을 특징으로 하는, 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

(b) 단계에 첨가되는 착화제는 IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산)인 것을 특징으로 하는, 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서,

(c) 단계의 전기화학적 처리는 전해환원인 것을 특징으로 하는, 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법.

청구항 12

(a) 폐수 조(bath);

(b) 기준(Reference) 전극;

(c) 상대 전극;

(d) 작업(Working) 전극; 및

(e) 정전압분극장치(Potentiostat);를 포함하는,

중희토류 금속 이온 및 착화제를 포함하는, 산업 폐수로부터 전해환원 처리에 의해 중희토류 금속을 회수하는 시스템.

청구항 13

제 12항에 있어서,

중희토류 금속 이온은 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀름(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 및 루테튬(Lu) 이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 중희토류 금속 이온인 것을 특징으로 하는, 산업 폐수로부터 전해환원 처리에 의해 중희토류 금속을 회수하는 시스템.

청구항 14

제 12항에 있어서,

중희토류 금속 이온은 에르븀(Er), 툴륨(Tm) 및 이터븀(Yb) 이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 중희토류 금속 이온인 것을 특징으로 하는, 산업 폐수로부터 전해환원 처리에 의해 중희토류 금속을 회수하는 시스템.

청구항 15

제 12항에 있어서,

중희토류 금속 이온은 에르븀(Er) 이온인 것을 특징으로 하는, 산업 폐수로부터 전해환원 처리에 의해 중희토류 금속을 회수하는 시스템.

청구항 16

제 12항에 있어서,

착화제는 글라이신(Glycine), EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid, 에틸렌디아민테트라아세트산), IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산) 및 NTA(Nitrilotriacetic acid, 니트릴로트리아세트산)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 착화제인 것을 특징으로 하는, 산업 폐수로부터 전해환원 처리에 의해 중희토류 금속을 회수하는 시스템.

청구항 17

제 12항에 있어서,

착화제는 글라이신(Glycine) 및 IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 착화제인 것을 특징으로 하는, 산업 폐수로부터 전해환원 처리에 의해 중희토류 금속을 회수하는 시스템.

청구항 18

제 12항에 있어서,

착화제는 IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산)인 것을 특징으로 하는, 산업 폐수로부터 전해환원 처리에 의해 중희토류 금속을 회수하는 시스템.

청구항 19

제 12항에 있어서,

작업(Working) 전극은 티타늄 재질 전극인 것을 특징으로 하는, 산업 폐수로부터 전해환원 처리에 의해 중희토

류 금속을 회수하는 시스템.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 산업 폐수로부터 희토류 금속을 전기화학적으로 회수하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 희토류 금속을 포함하는 산업 폐수에 착화제를 첨가하여 희토류 금속 이온과 착화제간 희토류 금속이온-리간드 착화합물을 형성시킴으로써 전해환원을 통해 희토류 금속을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 희토류 금속은 발전기 및 차세대 전지를 포함한 첨단 산업에 사용되고 있는 미량원소들을 총칭한다. 지구 지각에 매우 적은 양만이 포함되어 있으며, 현재 희토류 금속의 상당량은 중국에서 공급되고 있으나, 이를 석유처럼 무기화하려는 움직임이 있다. 이에 많은 선진국들이 새로운 자원 공급처를 찾는 노력과 동시에 기존에 사용된 희토류를 다시 회수하여 사용하는 방법의 개발에 많은 관심을 가지고 있다.
- [0003] 희토류는 주기율표 제 3A 족인 스칸듐(Sc), 이트륨(Y) 및 원자번호 57 에서 71 인 란타넘계의 15 원소를 합친 17 원소의 총칭하는 용어이다. 희토류 금속은 경희토류 금속 원소(Light Rare Earth Element, LREE)인 스칸듐(Sc), 란타넘(La), 세륨(Ce), 프라테오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마리움(Sm), 유로피움(Eu)과 중희토류 금속 원소(Heavy Rare Earth Element, HREE)인 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀름(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb), 루테튬(Lu)로 나뉠 수 있다.
- [0004] 희토류 물질은 화학적 성질이 비슷하여 보통의 화학 분석 조작으로는 분리하기 어렵고, 천연으로 서로 섞여 있어 산출되며 양이 아주 적다. 유럽 위원회(EC: European Commission)은 2010 년 "Critical raw materials for the EU"라는 보고서를 통하여 14 종의 희토류 금속을 수요에 따른 지속적인 시장 공급이 어려운 물질로 분류하였다.
- [0005] 2010 년 미국의 지질환경연구소(USGS: US geological Survey)는 경제적으로 채굴 가능한 희토류 금속의 전 세계적인 매장량을 99,000,000 톤(REO 기준: Rare earth oxide)으로 추산하였다. 이 추정량은 현재 2009년 총 생산량인 124,000 톤에 비하면 적은 매장량은 아니며, 향후 희토류 금속의 채광 및 제련에 대한 기술적인 발전이 이루어지고 수요가 증가할 경우, 추가적으로 채굴이 가능한 양을 약 50,000,000 톤으로 추산하고 있다.
- [0006] 전 세계적으로 희토류 금속의 전체 매장량 중 약 40% 정도는 중국에 매장되어 있는 것으로 추산되고 있으며, 생산량의 경우에는 전 세계적으로 생산되는 희토류 금속의 97%를 중국에서 생산하는 것으로 추산되고 있다.
- [0007] 1972 년 이후로 중국은 독자적으로 희토류 금속의 제련 및 분리 기술을 개발하기 시작하여, 현재는 이 분야에서 최고의 기술과 노하우를 가지고 있다. 24 개의 채광 회사와 100 여개의 제련회사가 중국에서 운영되고 있다.
- [0008] 중국 정부는 희토류 금속 자원의 보호를 위해서 새로운 규제와 가이드라인을 적용하고 있다. 새로운 정책의 기본적인 틀은 희토류 산업을 국가의 중, 장기 산업발전계획의 중요한 한 부분으로 다루고 있다. 이 정책은 비교적 강력한 희토류 자원의 보호 및 환경오염규제를 포함하고 있다. 2010 년 중국의 기술산업부는 "Entry Criteria for Rare Earth Industry"라는 법안을 발표하였으며, 이 규제에는 제련 및 분리시설의 최소 규모, 장비, 유동 및 고정자산 비율, 환경보호를 위한 시설 가이드라인을 총괄하고 있다. 이 새로운 법안에 의하며, 제련 및 분리 시설은 최소 매년 8,000 톤 이상의 광석을 처리할 수 있어야 하며, bastnaesite만을 대상으로 하는 시설은 매년 5,000 톤 이상의 광석을 처리할 수 있는 시설을 구비하여야만 한다. 중국은 자국의 희토류 금속 자원 보호 및 시장 가격 조절을 위하여 그 생산량을 조절하고 있다. "2009-2015 년도 희토류 금속산업 발전계획"에 따르면 채광할 수 있는 최대 광석량을 매년 13,000-15,000 톤 사이로 설정하고 있으며, 새로운 광산의 개발권 및 채광권을 이 시간에는 불허할 것으로 알려져 있다. 또한, 현재 운영 중인 제련 및 분리 회사에 게도 생산효율을 추가적으로 높이도록 하고 있다. 불법적으로 운영 중인 소형 제련 회사를 줄여 일정한 생산능력이 있는 20 여개 정도의 회사만 허가할 방침이다. 중국 이외에서 운영 중인 희토류 금속 관련 회사는 EU와 일본에 집중되어 있으며, 일본계 회사는 주로 희토류 금속을 이용하여 자성합금물질(NdFeB 자성물질)을 생산하고 있으며, 유럽의 몇 개 회사는 희토류 금속을 활용한 촉매생산과 자성합금물질을 제조하고 있다. 그러나 중국계 회사들이 희토류 금속 응용산업도 많은 부분 시장지배를 하고 있다. 현재, 채광 및 제련 부분은 거의 100% 중국의 독점 상황이며, 자성합금물질의 생산의 일부분(20%)만이 중국 이외의 국가에서 이루어지고 있다.

- [0009] 희토류 금속은 자성체 제작, 촉매, 전지, 고효율 발광체를 제작하는데 주로 사용된다. 광택 유리 첨가제로 세륨이 고속회전터빈의 냉각부 제작에도 희토류 금속을 포함한 합금을 사용하고 있는 추세이며, 향후 추가적인 희토류 수요가 있을 것으로 판단된다. 그리고 현재 자성체 제작에 많은 양의 희토류가 사용되고 있으며, 하이브리드 및 전기 자동차, 풍력 터빈 제작에 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 프라테오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd)이 필요하다. 따라서 향후 이 4종의 희토류 금속의 수요는 급격히 증가할 것으로 예상된다. 고효율 발광체 제작에 유로피움(Eu), 사마리움(Sm), 테르븀(Tb), 세륨(Ce), 에르븀(Er) 등이 필요하며, 특히, 유로피움과 테르븀의 공급 부족이 현재 예상되며, 이트륨(Y)과 란타넘(La)도 중국의 희토류 정책 및 신규 희토류 개발 여부에 따라서 공급 부족 가능성이 제기되고 있다. 특히, 란타넘은 고효율 발광체 제작뿐 아니라 석유 정제산업에서 촉매제로 매우 중요하며, 당분간은 이를 대체할 방법을 찾는 것이 어려울 것으로 예상된다.
- [0010] 위에서 상술한 바와 같이, 중국의 희토류 금속 수출 제한이 현실이 된 이상 안정적인 희토류 금속의 수급 대책을 마련되어야 하는 바, 그 대책으로는 희토류 금속의 대체하는 기술을 개발하거나 희토류 금속을 재활용하는 기술이 필요하다. 그러나 자성체 제작, 촉매, 전지, 고효율 발광체 등 다양한 분야에서 희토류 금속의 사용이 지속적으로 증가되는 현 상황에서 희토류 금속을 대체하는 기술이 동시다발적으로 확보되기는 현실적으로 어렵다. 따라서 실현가능하고 현실적인 대책으로서는 희토류 금속을 회수 및 재활용하는 기술을 정책적으로 지원해야 하는 입장이다.
- [0011] 자성체 제조 과정에 투입된 희토류 금속을 회수하는 방법으로 스크랩을 용융시켜서 원소 상태의 희토류 금속을 회수하는 방법, 산화물 형태로 회수하는 방법, 염화마그네슘을 이용하여 네오디뮴과 디스프로슘을 선별적으로 분리하는 방법, 네오디뮴 자성체를 분쇄하고 여기에 추가적으로 1%의 네오디뮴을 첨가하여 소결하는 방법 등이 있으나 회수율 등이 매우 낮아 아직까지는 실용성이 낮다.
- [0012] Ni-HM 전지에 포함된 희토류 금속을 회수하는 연구로는 일본 JOGMEC사의 란타넘 및 세륨 재활용 연구, Ni-HM 전지의 열분해 과정에서 생성된 슬래그에서 희토류 금속을 회수하려는 독일에서의 연구, 황산을 이용하여 니켈/코발트/희토류 금속을 회수하려는 중국에서의 연구 등이 있으나, 아직까지 산업적으로 적용한 상태는 아니다.
- [0013] 발광체와 TV에서 사용된 희토류 회수를 위한 연구로는 TV, 컴퓨터 모니터, 전등에 상용된 이트륨과 유로피움을 재활용하는 기술에 대한 오스람사의 연구가 있다.
- [0014] 본 발명은 희토류 금속, 특히 중희토류 금속을 전기화학적 방식을 이용하여 산업 폐수로부터 회수하는 방법에 관한 것이다. 일반적으로 중희토류 금속(Er, Yb, Tm)의 환원전위는 평상히 낮다($E^0 = -2.2 \sim -2.3 \text{ V}$). 이는 산화하려는 경향이 크다는 의미이며 환원하는데 필요한 과전위가 커진다는 의미이다. 또한 수용액의 물 분자는 전자를 만나 수소기체와 수산화이온으로 환원이 되는데 이때의 환원전위가 중희토류 원소들의 환원전위보다 상대적으로 높다($E^0 = -0.8277 \text{ V}$). 즉, 산업 폐수로부터 전기화학적 방식으로 중희토류 금속을 회수하는데 있어, 전극 표면에 중희토류 금속의 증착이 아닌 수소 기체가 격렬하게 발생하게 되어 중희토류 금속 이온의 환원이 어렵게 된다는 의미이다.
- [0015] 이에, 본 발명자들은 상기와 같은 중희토류 금속의 전기화학적 회수방법의 기술적 난제를 해결하고자 노력한 결과, 중희토류 금속을 포함하는 산업 폐수에 착화제를 첨가하여 중희토류 금속 이온과 착화제간 중희토류 금속이온-리간드 착화합물을 형성시켜 전기화학적 방식을 통해 중희토류 금속 이온을 금속화하여 회수할 수 있는 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 목적은 낮은 환원 전위로 인해 전기화학적으로 중희토류를 포함하는 폐수 중에서 중희토류 금속을 회수하는 것은 불가능하다는 종래의 기술적 난제를 극복하고, 중희토류 금속을 포함하는 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 전기화학적 방식으로 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 중희토류 금속을 포함하는 산업 폐수에 착화제를 첨가하여 중희토류 금속 이온과 착화제간 중희토류 금속이온-리간드 착화합물을 형성시키고 전기화학적 방식을 통해 중희토류 금속 이온을 금속화하여 회수하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은 낮은 환원 전위로 인해 중희토류를 포함하는 폐수 중에서 중희토류 금속을 전기화학적으로 회수하는 것은 불가능하다는 종래의 기술적 난제를 해결한 것으로 중희토류 금속을 포함하는 산업 폐수에 착화제를 첨가하여 중희토류 금속 이온과 착화제간 중희토류 금속이온-리간드 착화합물을 형성시키고 전기화학적 방식을 통해 중희토류 금속 이온을 금속화하여 회수함으로써, 중희토류 금속을 포함하는 산업폐수에서 친환경적이면서도 높은 수율로 중희토류 금속을 회수할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 3전극 전해환원 시스템의 모식도로, (a) 및 (b) 각각은 (a) Ti foil을 작업 전극으로 사용한 3전극 전해환원 시스템 모식도 및 (b) 작업 전극의 모식도이다.

도 2는 3전극 전해환원 시스템에서 시료로서 사용된 RE-Cl 용액에 포함되는 $RECl_3 \cdot 6H_2O$ 파우더이다.

도 3는 중희토류 금속 이온이 에르븀(Er)일 때의 순환전압전류법으로 측정한, 착화제에 따른 전류밀도 그래프이다.

도 4는 중희토류 금속 이온이 툴륨(Tm)일 때의 순환전압전류법으로 측정한, 착화제에 따른 전류밀도 그래프이다.

도 5는 중희토류 금속 이온이 이터븀(Yb)일 때의 순환전압전류법으로 측정한, 착화제에 따른 전류밀도 그래프이다.

도 6(a), 6(b) 및 6(c)는 에르븀(Er)의 경우에 있어서, 각각 pH 1, 7 및 12에서 순환전압 전류법으로 측정한, 착화제에 따른 전류 밀도(Current Density)를 나타낸다.

도 7은 pH 4 및 pH 7에서의 에르븀(Er) 존부에 따른, 순환전압 전류법으로 측정한 각 착화제별 전류 밀도(Current Density)를 나타낸다.

도 8은 중희토류 금속원소로 에르븀(Er), 착화제로 IDA를 사용하고 RE-Cl 용액의 pH가 4, 전위범위가 0~-4V인 경우, 정전위 실험을 통해 작업 전극(티타늄 호일)에 증착된 증착물의 미세구조를 나타낸다.

도 9는 중희토류 금속원소로 에르븀(Er), 착화제로 IDA를 사용하고 RE-Cl 용액의 pH가 7, 전위범위가 0~-4V인 경우, 정전위 실험을 통해 작업 전극(티타늄 호일)에 증착된 증착물의 미세구조를 나타낸다.

도 10은 중희토류 금속원소로 에르븀(Er), 착화제로 글라이신을 사용하고 RE-Cl 용액의 pH가 7, 전위범위가 0~-4V인 경우, 정전위 실험을 통해 작업 전극(티타늄 호일)에 증착된 증착물의 미세구조를 나타낸다.

도 11는 pH 4, pH 7에서 착화제로 IDA 및 글라이신을 사용하였을 때의 증착물 내 에르븀(Er) 함량(wt% 및 at%)을 나타낸 결과이다.

도 12는 중희토류 금속원소로서 에르븀(Er), 착화제로서 IDA, pH 조건을 4 및 7로 하여, 0~-5.5V의 전위 범위에서의 순환전압전류법을 수행하였을 경우의 전압-전류(CV) 곡선이다.

도 13은 중희토류 금속원소로서 에르븀(Er), 착화제로 IDA를 사용하고 RE-Cl 용액의 pH가 7이고, 전위범위가 0~-5.5V 경우, 정전위 실험을 통해 작업 전극(티타늄 호일)에 증착된 증착물의 미세구조를 나타낸다.

도 14는 중희토류 금속원소로서 에르븀(Er), 착화제로 IDA를 사용하고 RE-Cl 용액의 pH가 7이고, 전위범위가 0~-5.5V 경우, 정전위 실험을 통해 작업 전극(티타늄 호일)에 증착된 증착물 내 에르븀 함량(wt% 및 at%)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0021] 본 발명은 (a) 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수의 pH를 13 이하로 조정하는 단계; (b) 단계(a)에서 수득된 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수에 착화제를 첨가하여 중희토류 금속 이온-리간드 착화합물을 형성시키는 단계; 및 (c) (b)단계를 거친 산업 폐수를 전기화학적 방식으로 처리하여 중희토류 금속을 회수하는 단계;를 포함하는, 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법을 제공한다.
- [0022] 상기 중희토류 금속 이온은 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 및 루테튬(Lu) 이온으로부터 선택되는 하나 이상의 중희토류 금속 이온일 수 있으며, 바람직하게는 에르븀(Er), 툴륨(Tm) 및 이터븀(Yb) 이온으로부터 선택되는 하나 이상의 중희토류 금속 이온이고, 더욱 바람직하게는 에르븀(Er) 이온이다.
- [0023] 상기 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법의 (a) 단계에 있어, 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수의 pH는 1 내지 12, 구체적으로 3 내지 10, 보다 구체적으로 4 내지 7로 더 조정될 수 있다.
- [0024] 상기 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법의 (b) 단계에 있어, 첨가되는 착화제는 글라이신(Glycine), EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid, 에틸렌디아민테트라아세트산), IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산) 및 NTA(Nitrilotriacetic acid, 니트릴로트리아세트산)로부터 선택되는 하나 이상의 착화제일 수 있으며, 바람직하게는 글라이신(Glycine) 및 IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산)로부터 선택되는 하나 이상의 착화제일 수 있고, 더욱 바람직하게는 IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산)이다.
- [0025] 상기 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수로부터 중희토류 금속을 회수하는 방법의 (c) 단계에 있어, 전기화학적 처리는 전해환원, 전해채취, 전해정련, 전기분해 중 어느 하나일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 전해환원일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 양태로서, 본 발명은 pH 13 이하의 중희토류 금속 이온 함유 산업폐수에 착화제를 첨가하여, 중희토류 금속이온-리간드 착화합물을 형성시키고 전해환원하여 전극에 중희토류 금속이온을 증착시키는, 중희토류 금속 이온 함유 산업폐수의 전해환원 장치를 제공한다.
- [0027] 상기 중희토류 금속 이온 함유 산업폐수의 전해환원 장치에 있어, 중희토류 금속 이온은 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 및 루테튬(Lu) 이온으로부터 선택되는 하나 이상의 중희토류 금속 이온일 수 있고, 바람직하게는 에르븀(Er), 툴륨(Tm) 및 이터븀(Yb) 이온으로부터 선택되는 하나 이상의 중희토류 금속 이온이고, 더욱 바람직하게는 에르븀(Er) 이온이다.
- [0028] 상기 중희토류 금속 이온 함유 산업폐수의 전해환원 장치에 있어, 중희토류 금속 이온 함유 산업 폐수의 pH는 1 내지 12, 구체적으로 3 내지 10, 보다 구체적으로 4 내지 7로 더 조정될 수 있다.
- [0029] 상기 중희토류 금속 이온 함유 산업폐수의 전해환원 장치에 있어, 첨가되는 착화제는 글라이신(Glycine), EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid, 에틸렌디아민테트라아세트산), IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산) 및 NTA(Nitrilotriacetic acid, 니트릴로트리아세트산)로부터 선택되는 하나 이상의 착화제일 수 있으며, 바람직하게는 글라이신(Glycine) 및 IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산)로부터 선택되는 하나 이상의 착화제일 수 있고, 더욱 바람직하게는 IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산)이다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 양태로서, 중희토류 금속 이온 및 착화제를 포함하는 pH 3 내지 10의 산업 폐수로부터 전해환원 처리에 의해, 중희토류 금속을 회수하는 시스템에 있어서, (a) 폐수 조(bath); (b) 기준(Reference) 전극; (c) 상대 전극; (d) 작업(Working) 전극; 및 (e) 정전압분극장치(Potentiostat);를 포함하는, 시스템을 제공한다.
- [0031] 상기 중희토류 금속 이온은 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 및 루테튬(Lu) 이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 중희토류 금속 이온

이고, 보다 구체적으로 상기 중희토류 금속 이온은 에르븀(Er), 툴륨(Tm) 및 이터븀(Yb) 이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 중희토류 금속 이온이며, 보다 더 구체적으로 상기 중희토류 금속 이온은 에르븀(Er) 이온이다.

[0032] 상기 착화제는 글라이신(Glycine), EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid, 에틸렌디아민테트라아세트산), IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산) 및 NTA(Nitrilotriacetic acid, 니트릴로트리아세트산)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 착화제이고, 보다 구체적으로 착화제는 글라이신(Glycine) 및 IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 착화제이며, 보다 더 구체적으로 착화제는 IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산)이다.

[0033] 또한 본 시스템의 일 양태에서, 상기 작업(Working) 전극은 티타늄 재질 전극이다.

[0034] 이하 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0035] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0036] <실시예> 3전극 전해환원(전기분해 환원) 시스템

[0037] 본 발명에서 사용한 3전극 전해환원 시스템은 정전압분극장치(Potentiostat), 작업(Working) 전극, 상대 전극, 기준(Reference) 전극 및 시료로서 RE-Cl 용액(Rare Earth-염화물 용액)으로 구성된다. 도 1은 3전극 전해환원 시스템의 모식도로, (a) 및 (b) 각각은 (a) 티타늄 호일(Ti foil)을 작업 전극으로 사용한 3전극 전해환원 시스템 모식도 및 (b) 티타늄 호일 작업 전극의 모식도이다. 본 발명에서 사용한 정전압분극장치는 Iviumstat 및 Gamry 장비이고, 3전극 중 작업 전극은 티타늄봉(Titanium rod, (r=5 mm, l=2 mm)) 또는 티타늄 호일(Titanium foil, (2 mm × 2 mm)), 상대 전극은 백금 메쉬 전극(Platinum mesh electrode), 기준 전극으로는 피셔(Fisher)사의 어큐멧 스탠다드 예비-충진 카로멜 기준 전극 W/PIV(accumet standard pre-filled calomel reference electrode W/PIV)를 사용하였다. 시료로서 사용되는 RE-Cl 용액은 중희토류 금속 이온을 포함하는 pH가 낮은 광산 폐수의 모사 용액으로, 도 2에서 나타난 바와 같은 RECl₃·6H₂O 파우더를 기본용액(증류수와 염산의 혼합용액)에 혼합하여 제조되었다.

[0038] RE-Cl 용액에서의 중희토류 금속 원소로는 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb)이 각각 사용되었다. 위와 같은 구성들로 본 발명에서는 순환전압전류법(Cyclic voltammetry) 및 정전위법을 실시하여 적합 착화제의 종류 및 적정 pH를 판단한 후, 중희토류 금속 원소의 환원거동과 실질적인 증착 여부를 알아보았다.

[0039] 작업 전극으로 사용된 시험시편 중 티타늄봉은 Φ10 mm × 150 mm로, 티타늄 호일은 20 mm × 2 mm × 0.1 mm의 크기로 제작한 뒤, 시편에 절연테이프를 부착하여 실제 용액과 반응하는 부위를 각각 Φ10 mm × 2 mm 및 2 mm × 2 mm × 0.1 mm 사이즈로 유지하였다. 제작한 시편은 초음파 세척을 실시하였으며 세척 후 충분한 건조를 시킨 후 실험에 사용하였다.

[0040] 이하, 착화제의 종류, pH 등을 실험변수로 하여 하기 실험예와 같이 실험을 실시하였다.

[0041] <실험예 1> 착화제(Complexing agents)에 따른 순환전압 전류 실험

[0042] 착화제는 원형 배열 구조 내에 금속 이온을 결합시키는 유기 화합물로, 실시예 1에서 확보한 3전극 전해환원 시스템에 고려된 착화제는 글라이신(Glycine), EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid, 에틸렌디아민테트라아세트산), IDA(Iminodiacetic acid, 이미노디아세트산) 및 NTA(Nitrilotriacetic acid, 니트릴로트리아세트산)이다. 이들 착화제는 2M로 사용하였다. 기본용액(염산 및 증류수의 혼합용액)의 pH는 1로 고정하였으며 여기에 RECl₃·6H₂O 파우더를 첨가하여 RE-Cl용액을 제조하였다. RE-Cl용액 내 중희토류 금속 이온으로는 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb)을 사용하였으며, 각 금속 이온의 농도는 1M로 하였다. 작업 전극은 티타늄봉을 사용하였으며, 대조군으로 다른 조건은 동일하고 착화제만 사용하지 않은 경우를 포함하여 실험하였다.

[0043] 도 3, 4, 5은 각각 중희토류 금속 이온이 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb)인 경우의 순환전압 전류법으로 측

정한, 착화제에 따른 전류 밀도(Current Density) 결과이다.

[0044] 중희토류 금속 이온이 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb)인 경우, 모두에서 착화제는 글라이신을 제외하고는 pH 1의 상태에서 거의 용해되지 않았다(소량 용해). 착화제의 종류에 따른 중희토류 금속 이온의 환원간의 관계를 살펴보기 위하여, 안정화 상수를 고려하였다.

[0045] 각각의 중희토류 금속 이온과 실험에 사용된 착화제간 안정화 상수(stability constant)는 표 1과 같다.

표 1

[0046] 중희토류 금속 이온과 착화제간 안정화 상수

착화제	반응식	안정화 상수(Log K_1)			온도(°C)
		Er(III)	Tm(III)	Yb(III)	
글라이신	$[ML]/[M][L]$	3.70	-	-	25
IDA	$[ML]/[M][L]$	7.09	7.22	7.42	25
NTA	$[ML]/[M][L]$	12.03	12.20	12.40	25
EDTA	$[ML]/[M][L]$	18.38	18.62	18.88	25

[0047] 착화제와 중희토류 금속 이온 결합 반응의 안정화 상수는 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 모두 고려된 착화제들에 대하여 글라이신, IDA, NTA 및 EDTA로 갈수록 높은 수준의 안정화 상수를 나타내는데, 이러한 안정화 상수의 고저(高低)의 패턴은 도 3 내지 5의 결과에서 특정한 패턴을 이끌어내고 있음을 확인할 수 있었다. 즉, 도 3 내지 5의 결과에 의할 때, 높은 안정화 상수를 갖는 착화제에 해당하는 EDTA나 NTA는 착화제를 사용하지 않았을 경우 대비 환원곡선의 기울기가 증가하고 환원전위가 양의 방향으로 이동하며, 상대적으로 낮은 안정화 상수를 갖는 착화제에 해당하는 글라이신, IDA의 경우에는 착화제를 사용하지 않았을 경우 대비 환원곡선의 기울기가 감소하고 환원전위가 음의 방향으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다.

[0048] 상기 실험을 통하여 중희토류 금속 이온과 착화제간 안정화 상수에 따라 특정한 패턴이 관찰됨을 확인할 수는 있었으나, pH에 따른 착화제의 용해도가 다르고 수소기체가 절대적으로 많이 발생하는 환원 부작용으로 인하여 중희토류 금속 이온을 금속화하는 데 있어 착화제의 영향을 직접적으로 해석할 수 있는 결과를 확인하기 어려웠는 바, 하기와 같이 pH의 증가를 통한 추가 실험을 진행하였다.

[0049] <실험예 2> pH 조건에 따른 순환전압 전류 실험

[0050] KOH로 RE-Cl 용액의 pH를 조절하고, RE-Cl용액의 중희토류 금속 이온을 에르븀(Er)으로 고정한 것 이외에 다른 모든 조건은 실험예 1의 착화제에 따른 순환전압 전류 실험과 동일하였다. 본 발명에서 사용된 RE-Cl용액은 광산 폐수의 모사 용액인 바, 초기 폐수는 산성이지만, 중화처리를 한다는 것을 감안하여, pH 1, 7에서의 에르븀(Er)의 환원 거동을 살펴보았으며, pH 12에서의 에르븀(Er)의 환원 거동 또한 비교를 위해 수행하였다.

[0051] 도 6(a) 내지 6(c)는 에르븀(Er)의 경우, pH 1, 7 및 12에서의 순환전압 전류법으로 측정한, 착화제에 따른 전류 밀도(Current Density)를 나타낸다.

[0052] pH 4 이상에서 착화제는 모두 용해됨을 확인할 수 있었으며, pH 증가할수록 수소발생과 전류 밀도 곡선의 노이즈가 현저히 감소하였다. pH 7에서 환원전위가 양의 방향으로 이동하는 것이 확인되었으며 환원 시작 전위는 음의 방향으로 약 0.5 V 만큼 이동함이 관찰되었다. pH 12에서는 환원전위가 음의 방향 이동하며, 환원 시작 전위는 음의 방향으로 약 0.8 V 만큼 이동함이 관찰되었다. pH 7에서의 에르븀(Er) 환원 거동을 보다 명확히 확인하고자 하기와 같은 실험을 추가로 수행하였다.

[0053] 추가실험에서는 순환전압 전류법에서의 전위 스캔 범위를 -4.0V로 증가시키고 작업 전극을 티타늄봉에서 티타늄 호일(Titanium foil)로 바꾼 후, 에르븀(Er)의 준부에 따른 각 착화제별 환원 곡선의 이동을 관찰하였다.

[0054] 도 7은 pH 4 및 pH 7에서의 에르븀(Er) 준부에 따른, 순환전압 전류법으로 측정한 각 착화제별 전류 밀도(Current Density)를 나타낸다.

[0055] pH 4와 pH 7 모두 IDA가 Er(III)와 착화합물 형성시 환원 곡선의 양의 방향 이동폭이 제일 컸으며, Er(III)-IDA 착화합물 형성 용액에서만 유일하게 Ti foil에 환원 증착물이 형성됨을 확인하였다(에너지 분산 X-ray 분석(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS 또는 EDX) 검사 결과, 최고 97.04wt% 에르븀(Er)이 검출됨).

[0056] <실험예 3> 정전위 실험

[0057] 정전위 실험 조건은 하기 표 2와 같다.

표 2

정전위 실험 조건

[0058]

기본용액	중희토류 금속 원소	pH	전위범위 (Potential range)	시간	착화제	전극	
염산+증류수	에르븀 (Er)	1, 4, 7	0~-4V	150s	글라이신, IDA, NTA, EDTA	작업 전극	상대전 극
						티타늄 호 일	백금 메 쉬

[0059] 도 8은 중희토류 금속원소로 에르븀(Er), 착화제로 IDA를 사용하고 RE-C1 용액의 pH가 4, 전위범위가 0~-4V인 경우, 정전위 실험을 통해 작업 전극(티타늄 호일)에 증착된 증착물의 미세구조를 나타낸다.

[0060] 도 9는 중희토류 금속원소로 에르븀(Er), 착화제로 IDA를 사용하고 RE-C1 용액의 pH가 7, 전위범위가 0~-4V인 경우, 정전위 실험을 통해 작업 전극(티타늄 호일)에 증착된 증착물의 미세구조를 나타낸다.

[0061] 도 10은 중희토류 금속원소로 에르븀(Er), 착화제로 글라이신을 사용하고 RE-C1 용액의 pH가 7, 전위범위가 0~-4V인 경우, 정전위 실험을 통해 작업 전극(티타늄 호일)에 증착된 증착물의 미세구조를 나타낸다.

[0062] pH 1인 경우에는 어떠한 착화제를 쓰는 경우에도 전압 범위 내에서는 티타늄 호일에 증착물이 증착되지 않았다.

[0063] pH 4인 경우, IDA를 착화제로 사용하였을 때, -2.5V, -3.0V, -3.5V, -4.0V에서 증착물이 티타늄 호일에 증착됨을 확인할 수 있었다.

[0064] pH 7인 경우, 글라이신을 착화제로 사용하였을 때, -3.0V, -3.5V, -4.0V에서 증착물이 티타늄 호일에 증착되었고, IDA를 착화제로 사용하였을 때에도 -2.5V, -3.0V, -3.5V, -4.0V에서 티타늄 호일에 증착물이 증착됨을 확인할 수 있었다.

[0065] <실험예 4> 증착물 내 에르븀(Er) 함량 확인

[0066] 에너지 분산 X-ray 분석(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS 또는 EDX) 결과, 증착물 내에서 검출된 원소는 에르븀(Er), 산소(O), 포타슘(K), 염소(Cl), 티타늄(Ti)이었다.

[0067] 도 11은 pH 4, pH 7에서 착화제로 IDA 및 글라이신을 사용하였을 때의 증착물 내 에르븀(Er) 함량(wt%)을 나타낸 결과이다.

[0068] 착화제로 IDA를 사용한 경우의 증착물 내 에르븀(Er) 함량이 전체적으로 글라이신보다 2-3배 이상 높음을 확인할 수 있었으며, 전위에 따른 에르븀(Er) 함량의 경향성을 찾기 어려웠다.

[0069] 이하, IDA를 착화제로 하여, pH 4 및 pH 7에서 0~-5.5V의 전위 범위에서 순환전압전류 실험을 수행하였다.

[0070] <실험예 5> 중희토류 금속원소: 에르븀(Er), 착화제: IDA, pH 4 및 pH 7, 전위범위: 0~-5.5V에서의 순환전압전류 실험

[0071] 순환전압전류 실험 조건은 하기 표 3과 같다.

표 3

[0072] 순환전압전류 실험 조건

기본용액	중희토류 금속 원소	pH	전위범위 (Potential range)	스캔률 (Scan rate)	착화제	전극	
염산+증류수	에르븀 (Er)	4, 7	0~-5.5V	5mV/s	IDA	작업 전극	상대전극
						티타늄 호일	백금 메쉬

[0073] 도 12는 중희토류 금속원소로서 에르븀(Er), 착화제로서 IDA, pH 조건을 4 및 7로 하여, 0~-5.5V의 전위 범위에서의 순환전압전류법을 수행하였을 경우의 전압-전류(CV) 곡선이다.

[0074] 수소 기체 환원에 의한 과도한 전류 증가로 인하여, 전류 증가량은 pH 4에서 pH 7보다 높았으며, pH 4 및 pH 7에서 증착물이 모두 형성되나, pH 4에서의 증착물은 표면상태가 불량하였고, 수소기체 발생으로 인하여 증착물이 떨어져 나가는 현상이 발생한 반면, pH 7에서의 증착물은 표면상태가 양호하였고, 수소기체 발생이 적어 증착물이 떨어져 나가는 현상이 발생하지 않았다.

[0075] <실험예 6> 중희토류 금속원소: 에르븀(Er), 착화제: IDA, pH 7, 전위범위: 0~-5.5V에서의 정전위 실험

[0076] 정전위 실험 조건은 하기 표 4와 같다.

표 4

[0077] 정전위 실험 조건

기본용액	중희토류 금속 원소	pH	전위범위 (Potential range)	시간	착화제	전극	
염산+증류수	에르븀 (Er)	7	0~-5.5V	150s	IDA	작업 전극	상대전극
						티타늄 호일	백금 메쉬

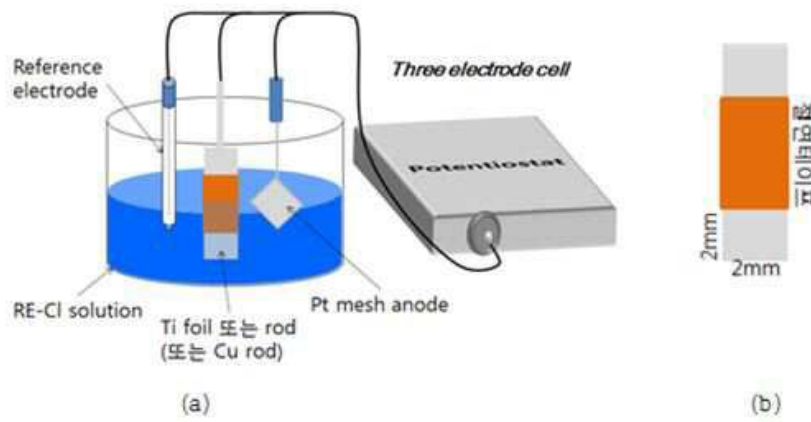
[0078] 도 13은 중희토류 금속원소로서 에르븀(Er), 착화제로 IDA를 사용하고 RE-C1 용액의 pH가 7이고, 전위범위가 0~-5.5V 경우, 정전위 실험을 통해 작업 전극(티타늄 호일)에 증착된 증착물의 미세구조를 나타낸다.

[0079] 도 14는 중희토류 금속원소로서 에르븀(Er), 착화제로 IDA를 사용하고 RE-C1 용액의 pH가 7이고, 전위범위가 0~-5.5V 경우, 정전위 실험을 통해 작업 전극(티타늄 호일)에 증착된 증착물 내 에르븀 함량(wt% 및 at%)을 나타낸다.

[0080] 도 14에 의할 때, pH 7에서 실시한 정전위에 대한 에너지 분산 X-ray 분석(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS 또는 EDX) 표면 분석 결과, 에르븀(Er)의 Wt % 와 At % 모두 증가하는 경향임을 확인할 수 있었다.

도면

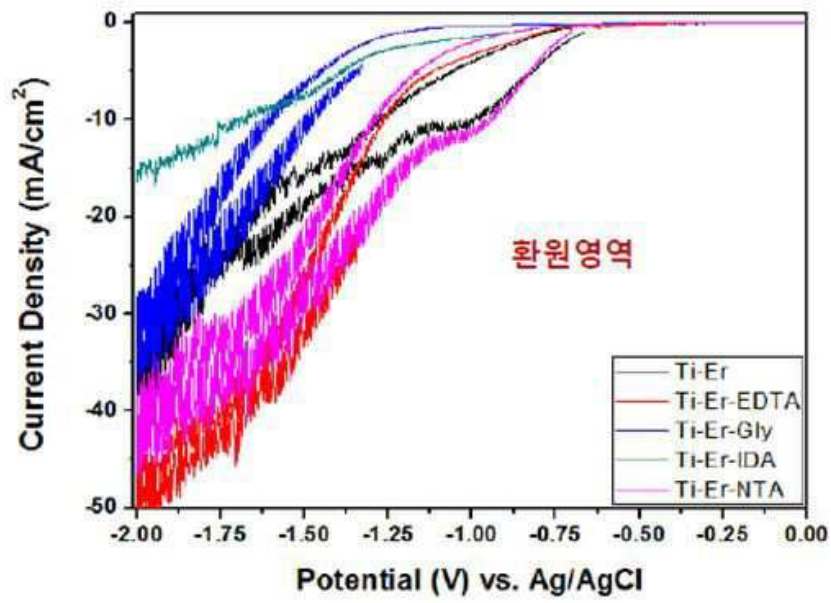
도면1



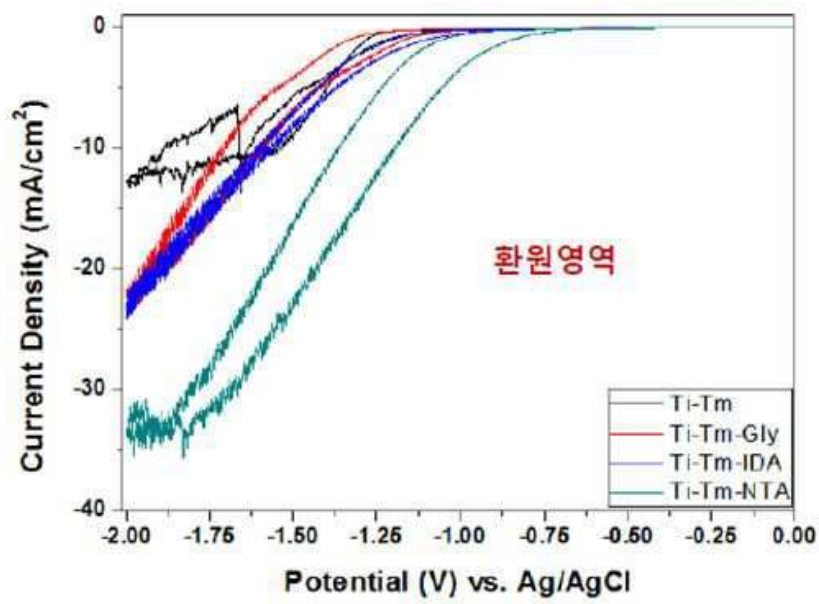
도면2



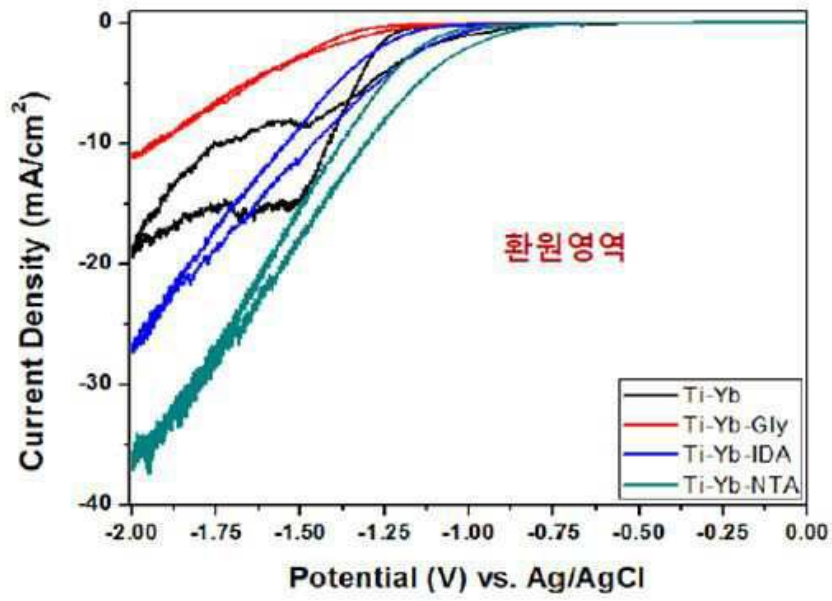
도면3



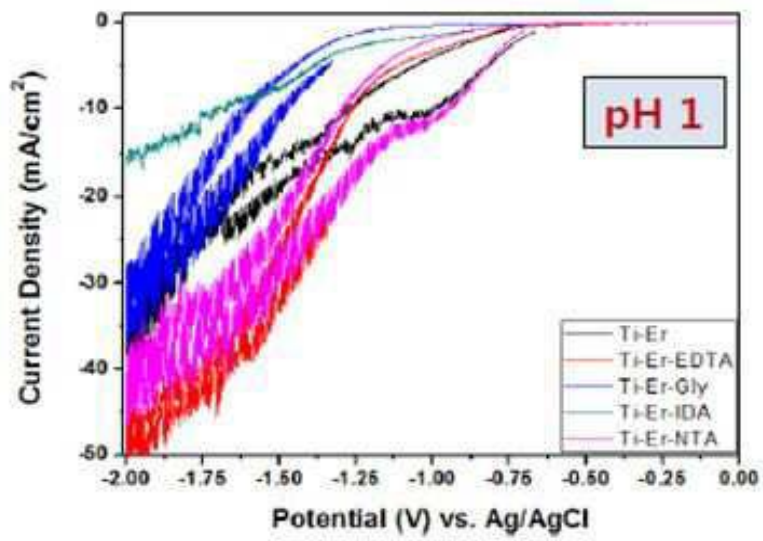
도면4



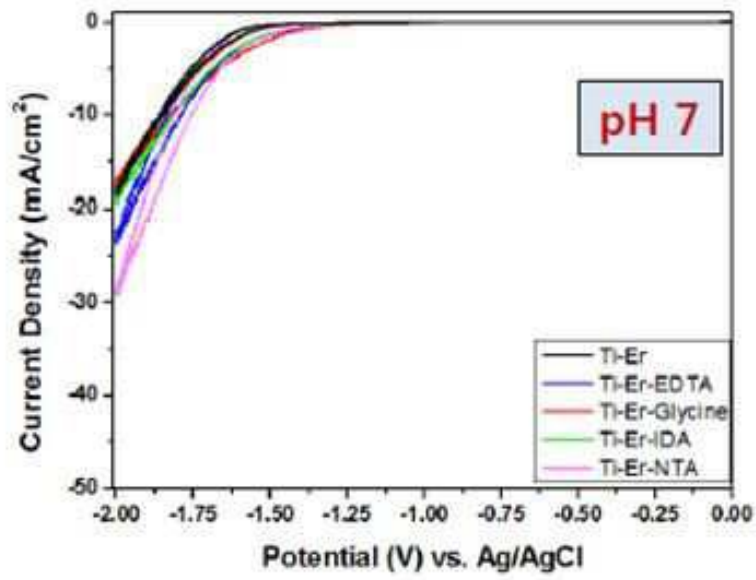
도면5



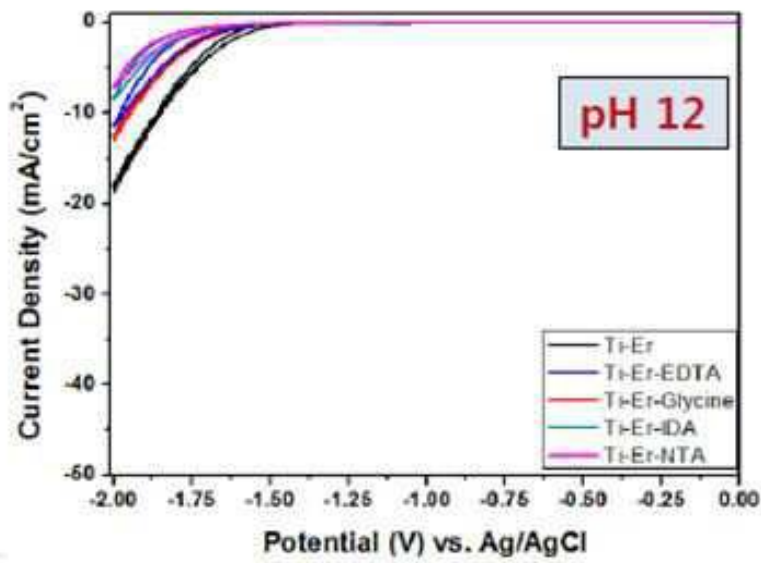
도면6a



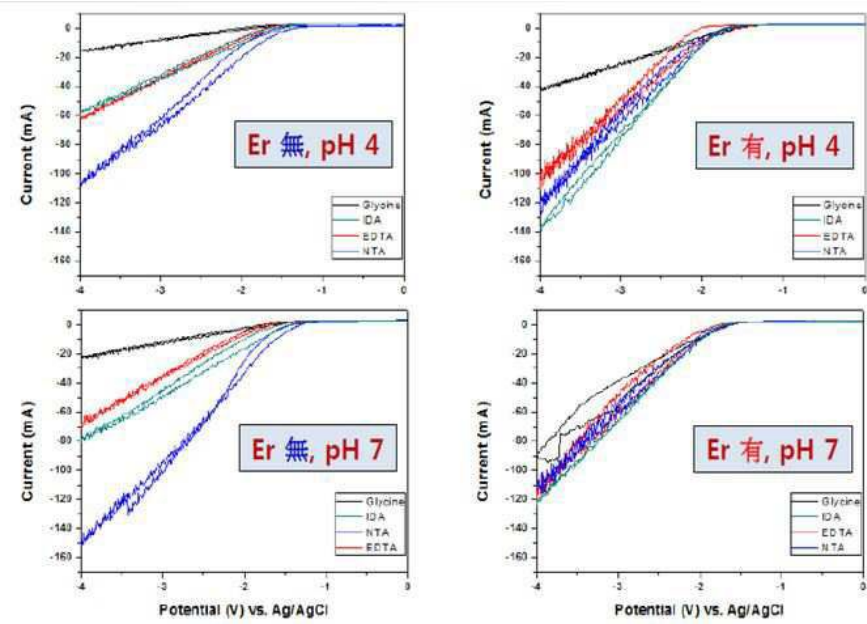
도면6b



도면6c



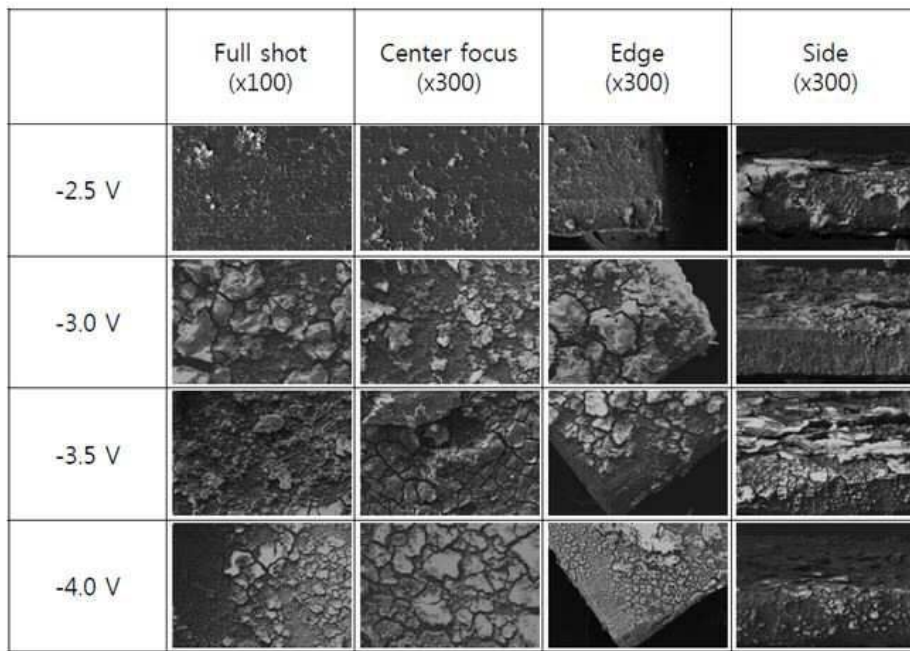
도면7



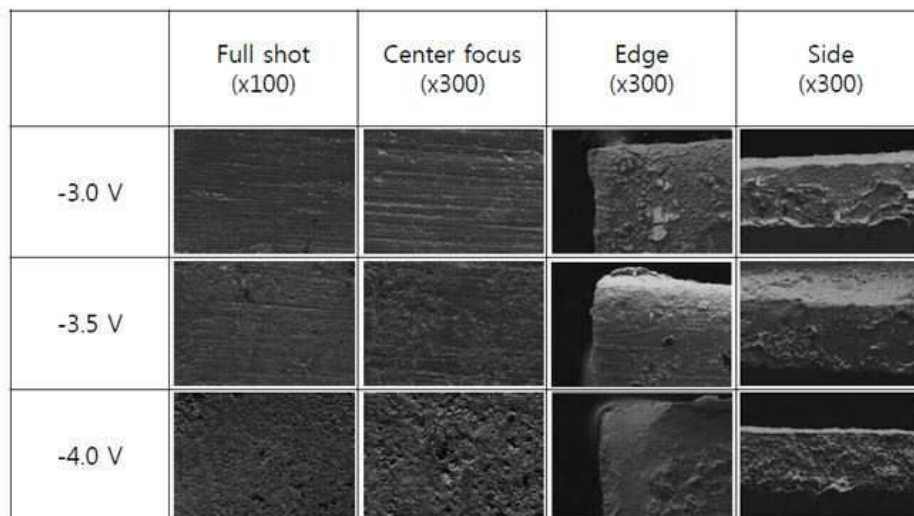
도면8

	Full shot (x100)	Center focus (x300)	Edge (x300)	Side (x300)
-2.5 V				
-3.0 V				
-3.5 V				
-4.0 V				

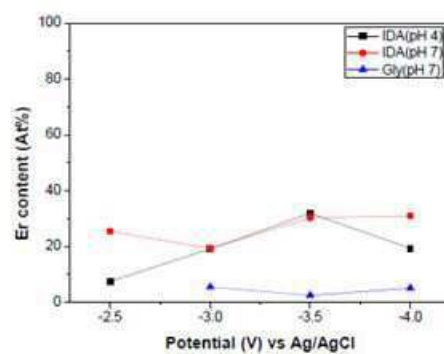
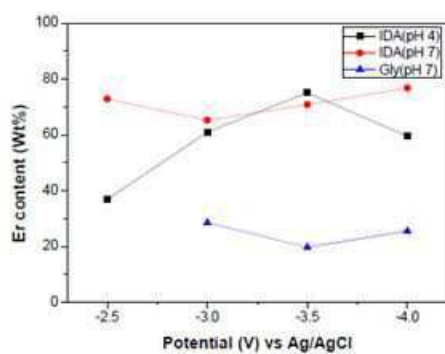
도면9



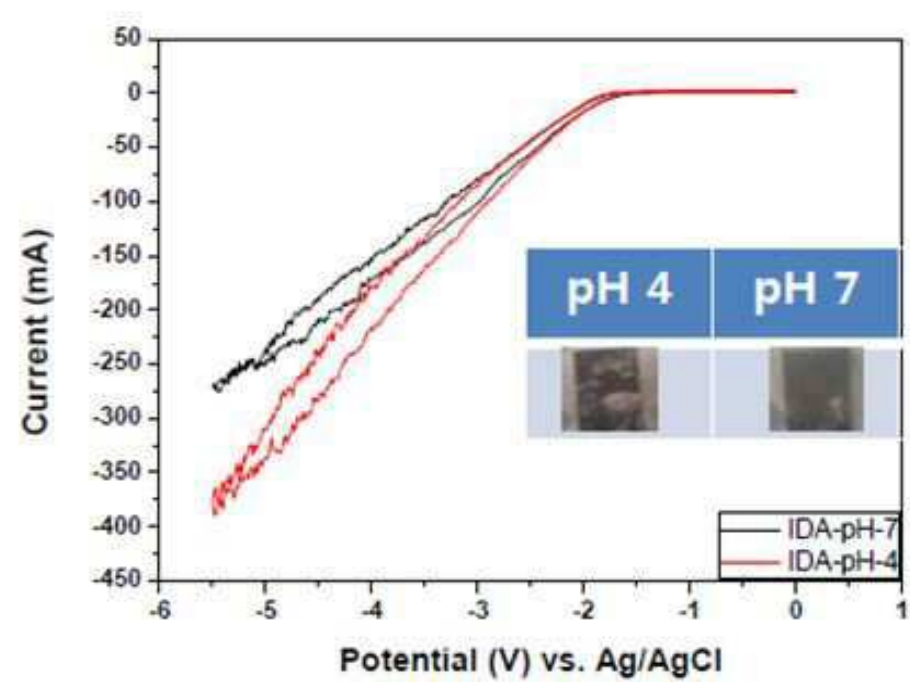
도면10



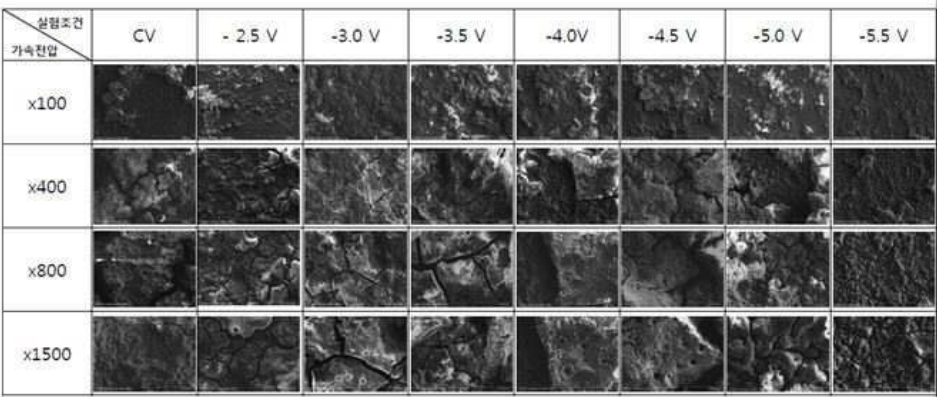
도면11



도면12



도면13



도면14

