(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0043572
(43) 공개일자 2020년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25C 7/00 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
C02F 1/469 (2006.01) *C25C 1/20* (2006.01)
C25C 7/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25C 7/00 (2013.01)
C02F 1/445 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0123775
(22) 출원일자 2018년10월17일
심사청구일자 2018년10월17일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
홍승관
경기도 용인시 기흥구 흥덕중앙로105번길 40 1505동 301호 (영덕동,흥덕마을15단지흥덕우남퍼스트빌리젠트아파트)
곽기문
서울특별시 강서구 강서로 266, 120동 1803호 (화곡동, 우장산아이파크이편한세상아파트)
김인혁
서울특별시 성북구 성북로4길 52, 102동 1403호(돈암동, 한신한진아파트)
(74) 대리인
특허법인남촌

전체 청구항 수 : 총 4 항

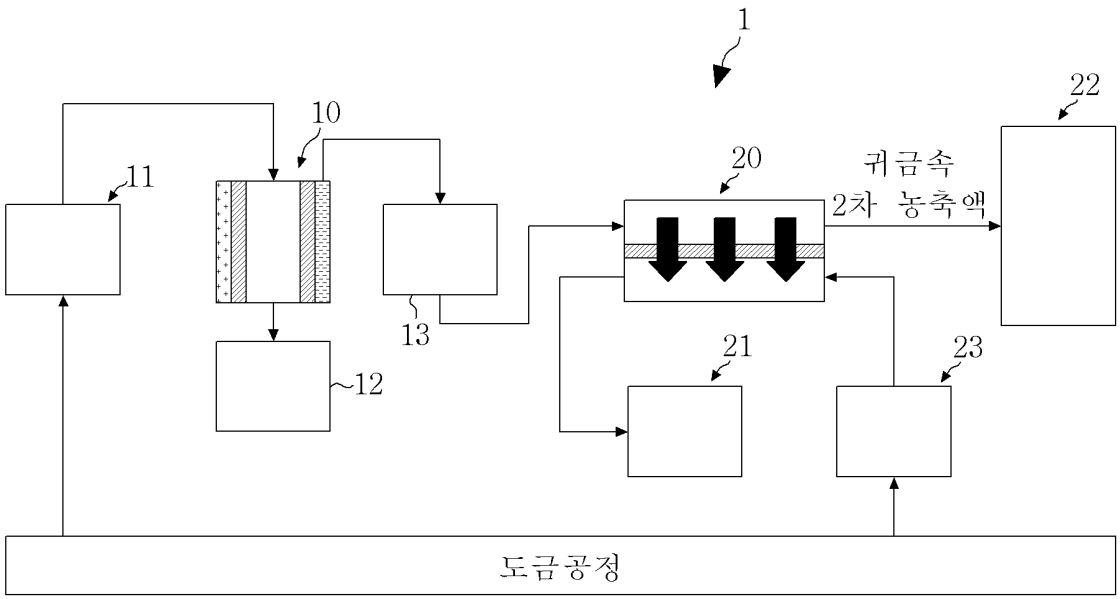
(54) 발명의 명칭 **귀금속 회수를 위한 분리막 축전식 탈염-정삼투 공정 하이브리드 시스템**

(57) 요 약

본 발명은 귀금속 회수를 위한 분리막 축전식 탈염-정삼투 공정 하이브리드 시스템에 관한 것으로서, 상기 폐액에 함유된 귀금속의 농도를 판단하는 단계와, 상기 귀금속의 농도에 따라 분리막 축전식 탈염 공정과 정삼투 공정을 선택적으로 개시하되, 상기 폐액이 고농도일 경우 상기 정삼투 공정만을 개시하고, 상기 정삼투 공정은 정

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



삼투 유닛에 상기 폐액을 공급하여 농축액을 생성한 후 전해회수를 통해 귀금속을 회수하고, 상기 폐액이 저농도일 경우, 상기 분리막 축전식 탈염 공정을 먼저 개시하여 분리막 축전식 탈염 유닛에서 상기 패액을 농축시켜 1차 농축액을 생성하는 단계와, 2차적으로 정삼투 공정을 개시하여 상기 1차농축액을 상기 정삼투 유닛에 공급하여 2차농축액을 생성하는 단계와, 상기 2차 농축액으로부터 전해회수를 통해 귀금속을 회수하는 단계를 포함한다. 폐액 내 귀금속 함유량에 따라 고농도에 적합한 공정과 저농도에 적합한 공정을 선택적으로 적용할 수 있으므로, 폐액 내 귀금속의 함유량에 관계없이 효율적인 귀금속 회수가 가능하고, 저농도 귀금속 함유 폐액이 많은 한국의 경우, 분리막 축전식 탈염 공정 및 정삼투 공정을 결합하여 운영함으로써 낮은 에너지만으로도 효율적인 귀금속 농축을 달성할 수 있고, 귀금속 회수에 소모되는 에너지의 양을 감소시킴으로써 효율적인 귀금속 회수를 달성할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C02F 1/4691 (2013.01)
C25C 1/20 (2013.01)
C25C 7/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 161509988
부처명 국토교통부
연구관리전문기관 국토교통과학기술진흥원
연구사업명 플랜트연구사업
연구과제명 정삼투-역삼투 통합공정에서의 막오염 예측 및 제어기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 성균관대학교 산학협력단
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

폐액 내 함유된 귀금속을 회수하는 시스템으로서,

상기 폐액에 함유된 귀금속의 농도를 판단하는 단계와,

상기 귀금속의 농도에 따라 분리막 축전식 탈염 공정과 정삼투 공정을 선택적으로 개시하는 것을 특징으로 하는 귀금속 회수를 위한 공정 하이브리드 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폐액이 고농도일 경우,

상기 정삼투 공정만을 개시하고, 상기 정삼투 공정은 정삼투 유닛에 상기 폐액을 공급하여 농축액을 생성한 후 전해회수를 통해 귀금속을 회수하는 것을 특징으로 하는 귀금속 회수를 위한 공정 하이브리드 시스템.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폐액이 저농도일 경우,

상기 분리막 축전식 탈염 공정을 먼저 개시하여 분리막 축전식 탈염 유닛에서 상기 폐액을 농축시켜 1차 농축액을 생성하는 단계와,

2차적으로 정삼투 공정을 개시하여 상기 1차농축액을 상기 정삼투 유닛에 공급하여 2차농축액을 생성하는 단계와,

상기 2차 농축액으로부터 전해회수를 통해 귀금속을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 귀금속 회수를 위한 공정 하이브리드 시스템.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 귀금속의 농도를 판단하는 단계는 귀금속의 종류에 따라 수십 ~ 수백 ppm을 기준으로 저농도와 고농도를 판단하는 것을 특징으로 하는 귀금속 회수를 위한 공정 하이브리드 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 도금폐액, 도금 수세수 등 도금 공정에서 발생하는 폐액 내 함유되어 있는 귀금속의 회수를 위한 하이브리드 시스템에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폐액 내 귀금속 함유량에 따라 분리막 축전식 탈염 공정 및 정삼투 공정을 분리 또는 결합하여 운영함으로써 귀금속 회수에 소모되는 에너지의 양을 감소시켜 보다 경제적이고 효율적인 자원 회수가 가능한 귀금속 회수를 위한 하이브리드 시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 금, 은, 백금, 팔라듐 등의 귀금속은 반도체 관련 부품, 장식품 등 도금 공정을 포함하는 폭넓은 분야에서 이용되고 있다. 자원 절약 및 제조 비용의 절감을 위하여 재료의 사용량을 감소시키는 것은 물론 고가의 귀금속이 시스템 외부로 반출되거나 분산되는 것을 줄이기 위한 다수의 기술이 개발 중에 있으며, 폐액에서 고가의 귀금속을 회수하는 기술도 개발중에 있다.

[0003] 귀금속을 포함한 도금폐수 및 도금세정액에 용존된 귀금속을 회수하기 위한 기술로는 이온교환수지를 이용한 흡착법 및 전해회수법 등이 있다.

[0004] 이온교환수지법의 경우 간단한 시스템 구성으로 인해 범용적으로 사용되어 왔으나, 이온교환수지의 주기적인 교체 및 긴 운영 시간, 흡착된 귀금속 추출을 위한 탈착운전 비용 등 운영 및 유지관리 작업에 소모되는 비용적인 문제를 수반한다.

[0005] 한편, 전해회수법은 전기 분해 환원을 이용하여 용존 귀금속을 회수하는 방식으로, 이온교환수지와는 달리 친환경적 운영이 가능함과 동시에 높은 회수율을 달성할 수 있어 현재 활발히 적용되고 있다. 전해회수법의 효율은 폐용액 내 귀금속 함유율에 의존하며, 용존 금속 이온의 농도가 높을 경우 효율적인 회수가 가능하나, 낮은 농도의 귀금속을 함유한 용액에 대해서는 그 효율이 매우 낮다.

[0006] 국내의 전기, 전자산업에서 발생하는 폐액에 포함된 귀금속의 농도가 수십-수백 ppm 정도로 낮은 것을 고려하면, 일반적인 전해회수 기술을 통한 효율적인 귀금속 회수가 어렵다. 이에 귀금속을 포함하는 폐용액을 농축시켜 용존 귀금속의 농도를 높임으로써 보다 효율적인 귀금속 회수를 달성하기 위한 기술 개발이 필요한 실정이다.

[0007] 귀금속의 농도를 높이는 기술로서, 종래에 범용적으로 사용되고 있는 대표적인 농축기술로는 증발법 및 역삼투법(나노여과 포함)이 있다.

[0008] 가열을 통해 농축을 도모하는 증발법의 경우, 해수담수화를 포함한 정수 및 순수 생산뿐 아니라 대두 유당, 과채주스, 포도주 농축 등 다양한 식품 농축을 목적으로 활발히 사용되어왔으나 공정 운영을 위한 에너지 요구량이 매우 높아 대체기술 개발에 대한 요구가 증대되고 있는 실정이다.

[0009] 역삼투법의 경우 반투과성 분리막을 이용, 대상 용액에 수리학적 압력을 가하여 물과 이온의 분리를 꾀하는 공정으로 증발법과 마찬가지로 담수 생산 및 식품 농축공정에 널리 사용되고 있다. 더 나아가 역삼투법의 높은 염제거율 특성에 기인, 도금 폐수의 재이용 및 귀금속 회수에 이용하려는 시도가 수행되고 있다. 그러나, 역삼투법 역시 가압으로 구동으로 인하여 에너지 요구량이 높고 회복 불능한 막오염 현상등의 발생으로 인해 높은 운영비를 발생시킨다는 문제를 수반한다.

[0010] 따라서, 보다 경제적인 방법으로 귀금속 폐액을 농축하기 위해서는, 낮은 에너지 소비만으로도 지속가능한 운영을 할 수 있는 새로운 농축공정에 대한 기술이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국특허 제10-1307713호(귀금속 회수장치 및 회수방법)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 하는 것으로서, 본 발명의 목적은 귀금속 폐액의 농도에 따라 분리막 축전식 탈염 공정과 정삼투 공정을 선택적으로 분리 또는 결합하여 운영할 수 있는 귀금속 회수를 위한 공정 하이브리드 시스템을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 저농도의 귀금속 폐액일 경우 낮은 에너지 소모로 일차적으로 고농도 귀금속 폐액으로 농축하여 귀금속 회수에 소모되는 에너지의 양을 감소시킴으로써 효율적인 귀금속 농축을 달성할 수 있는 귀금속 회수를 위한 공정 하이브리드 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 귀금속 회수를 위한 공정 하이브리드 시스템은, 폐액 내 함유된 귀금속을 회수하는 시스템으로서, 상기 폐액에 함유된 귀금속의 농도를 판단하는 단계와, 상기 귀금속의 농도에 따라 분리막 축전식 탈염 공정과 정삼투 공정을 선택적으로 개시하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 여기서, 상기 폐액이 고농도일 경우 상기 정삼투 공정만을 개시하고, 상기 정삼투 공정은 정삼투 유닛에 상기 폐액을 공급하여 농축액을 생성한 후 전해회수를 통해 귀금속을 회수하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 여기서, 상기 폐액이 저농도일 경우, 상기 분리막 축전식 탈염 공정을 먼저 개시하여 분리막 축전식 탈염 유닛에서 상기 폐액을 농축시켜 1차 농축액을 생성하는 단계와, 2차적으로 정삼투 공정을 개시하여 상기 1차농축액을 상기 정삼투 유닛에 공급하여 2차농축액을 생성하는 단계와, 상기 2차 농축액으로부터 전해회수를 통해 귀금속을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 여기서 상기 귀금속의 농도를 판단하는 단계는 귀금속의 종류에 따라 수십 ~ 수백 ppm을 기준으로 저농도와 고농도를 판단하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 상술한 구성을 가지는 본 발명에 의하면 폐액 내 귀금속 함유량에 따라 고농도에 적합한 공정과 저농도에 적합한 공정을 선택적으로 적용할 수 있으므로, 폐액 내 귀금속의 함유량에 관계없이 효율적인 귀금속 회수가 가능하다.

[0019] 또한, 저농도 귀금속 함유 폐액이 많은 한국의 경우, 분리막 축전식 탈염 공정 및 정삼투 공정을 결합하여 운영함으로써 낮은 에너지만으로도 효율적인 귀금속 농축을 달성할 수 있고, 귀금속 회수에 소모되는 에너지의 양을 감소시킴으로써 효율적인 귀금속 회수를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 고농도의 귀금속 폐액일 경우 운용되는 본 발명에 의한 하이브리드 공정을 나타내는 도면이다.

도 2는 저농도의 귀금속 폐액일 경우 운용되는 본 발명에 의한 하이브리드 공정을 나타내는 도면이다.

도 3은 분리막 축전식 탈염공정에 의한 Pd의 제거율을 나타내는 도면이다.

도 4a 내지 도 4c는 다양한 원수 Pd농도에서 Pd를 회수하기 위한 CDI공정과 NF공정에서의 에너지 비교를 나타내는 도면이다.

도 5(a)는 정삼투 공정에서 AL-FS 모드에서의 Pd 농도에 대한 측정된 워터 플럭스와 예측된 워터플럭스 사이의 비교를 나타내고, 도 5(b)는 이론적 모델링 결과에 기초한 최대 Pd농축량을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서는 도면에 도시된 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 귀금속 회수를 위한 분리막 축전식 탈염-정삼투 공정 하이브리드 시스템에 대하여 상세하게 설명한다.

[0022] 도 1 내지 도 5(b)에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의한 공정 하이브리드 시스템(1)은, 폐액 내 함유된 귀금속을 회수하는 시스템이며, 귀금속 폐액에 함유된 귀금속의 농도에 따라 분리막 축전식 탈염공정과 정삼투 공정을 선택적으로 분리 결합하여 운영하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 공정 하이브리드 시스템(1)은 귀금속 폐액에 함유된 귀금속의 농도를 판단하는 단계와, 상기 귀금속의 농도에 따라 분리막 축전식 탈염 공정과 정삼투 공정을 선택적으로 개시하는 단계를 포함한다.

[0024] 일반적인 도금공정은 다양한 농도의 폐수를 방출하게 되는데, 그 중 무전해 및 전해 금속 도금액 등 귀금속을 함유하고 있지 않은 초고농도의 폐액 또한 이에 해당된다. 귀금속을 함유하지 않은 초고농도 폐액은 일반적으로 물에 희석하여 처리 및 방류 과정을 거치게 된다. 따라서 초고농도 귀금속 미함유 폐액을 정삼투 공정 구동을 위한 유도용액으로 적용할 경우, 외부 에너지 공급 및 유도용액 재생비용 없이 귀금속 함유 용액의 추가 농축이 달성 가능하다. 또한 희석된 귀금속 미함유 유도용액은 적절한 수처리를 통해 방류가 가능하다.

[0025] 이에 따라 본 발명에 의한 귀금속 회수를 위한 공정 하이브리드 시스템(1)은, 상기 폐액이 고농도일 경우 상기

정삼투 공정에 의해 귀금속을 회수한다.

[0026] 예를 들어, 상기 폐액 및 도금 세정액의 귀금속 농도가 수천 ppm 이상의 고농도일 경우, 도 1에 나타낸 바와 같이, 도금공정으로부터의 폐액이 저장된 폐액 저장조(11)로부터 정삼투 공정유닛(20)에 상기 폐액을 공급한다. 상기 정삼투 공정유닛에서 농축된 고농도의 귀금속 농축액은 전해회수처리조(22)에 보내어 전해회수처리를 통해 귀금속을 회수한다.

[0027] 도 1에서 도면번호 21은 폐수처리시설을 나타내고, 도면번호 23은 고농도 폐수저장조를 나타낸다.

[0028] 상기한 바와 같이, 상기 폐액이 고농도일 경우 상기 정삼투 공정만을 개시하여 귀금속을 회수하는데, 자연 삼투 현상을 이용한 정삼투 농축 공정 적용 시, 귀금속 폐농축액의 달성가능한 농축률이 매우 높아 고농도의 농축액 생산을 기대할 수 있다. 또한 정삼투 공정 적용에 필요한 소비 에너지는 분리막 축전식 탈염 공정과 달리 귀금속 폐액의 농도에 영향을 받지 않아 저에너지 고농축이 가능하다.

[0029] 도 5(a)는 정삼투 공정에서 AL-FS 모드에서의 Pd 농도에 대한 측정된 워터 플럭스와 예측된 워터플럭스 사이의 비교를 나타내고, 도 5(b)는 이론적 모델링 결과에 기초한 최대 Pd농축량을 나타내는 도면이다.

[0030] 도 5(a) 및 도 5(b)에 나타낸 바와 같이, 측정된 Pd의 거부율이 매우 높았 기 때문에, 이는 공급 용액에서 배출 흐름으로의 Pd 손실이 매우 낮다는 것을 의미한다. 이 결과는 전도된 모델링이 유효함을 나타내며 결과적으로 모델링에 기반한 농도 산출량의 예측은 실용적으로 측정 한 실제 농도를 대략 시뮬레이트 할 수 있는데, 최대 Pd 농도 산출량의 모델링 데이터 및 결과는 그림 5 (b)와 같다. Pd 농도 시험과 동일한 조건에서, Pd 촉매 용액은 최대로 17.2 배 농축 될 수 있음을 알 수 있다.

[0031] 한편, 상기 폐액이 저농도일 경우, 본 발명에 의한 공정 하이브리드 시스템(1)은 분리막 축전식 탈염 공정 및 정삼투 공정을 결합하여 운영한다.

[0032] 상기 폐액이 예를 들면 폐액 및 도금 세정액의 귀금속 농도가 수십-수백 ppm 정도로 낮은 경우, 본 발명에 의한 공정 하이브리드 시스템(1)은 상기 분리막 축전식 탈염 공정을 먼저 개시한다. 도금공정으로부터의 폐액이 저장된 폐액 저장조(11)로부터 분리막 축전식 탈염공정유닛(11)에 상기 폐액을 공급한다. 상기 분리막 탈염공정유닛(11)에서 일차적으로 상기 폐액을 농축하여 1차 농축액을 생성하고 이를 귀금속 1차농축액저장조(13)에 저장한다. 도 2에서 도면번호 12는 처리수 저장조를 나타낸다.

[0033] 그런 다음, 상기 1차 농축액을 정삼투 공정유닛(20)에 공급하여 2차 농축액을 생성한 후, 상기 정삼투 공정유닛에서 농축된 고농도의 귀금속 농축액은 전해회수처리조(22)에 보내어 전해회수처리를 통해 귀금속을 회수한다.

[0034] 본 발명에 있어서, 분리막 축전식 탈염 공정은 기존의 목적인 수처리 및 담수화를 벗어나, 공정을 통해 흡착되는 귀금속 이온을 탈착 및 농축시켜 보다 높은 회수 효율을 달성하는 데에 그 목적이 있다. 에너지 소비가 현저히 낮은 것으로 알려진 분리막 축전식 탈염 공정은 에너지 소비가 현저히 낮기 때문에, 수십-수백 ppm 정도의 저농도 귀금속 폐액 및 도금 세정액에 적용 할 경우, 낮은 에너지로 고농도 귀금속 농축액이 생산 가능하다. 귀금속 폐액 및 도금 세정액에 함유된 2가 및 3가 형태의 저농도 귀금속 이온이 다가이온 선택도가 높은 분리막 축전식 탈염 공정을 거쳐 탄소전극에 흡착된 후, 탈착 운전을 거쳐 선택적으로 회수된 1차 농축액이 생산된다.

[0035] 그러나, 분리막 축전식 탈염 공정은 농축액의 농도가 높아질수록 저농도 폐액으로부터 농축 가능한 정도에 한계가 있고 소모되는 에너지 또한 농축액의 농도에 따라 증가하여 효율성이 크게 저하된다. 따라서, 본 발명에 의한 공정 하이브리드 시스템(1)은 상기한 바와 같이 분리막 축전식 탈염 공정 및 정삼투 공정을 결합하여 운영한다.

[0036] 도 3은 다양한 전압과 작동시간에서의 Pd의 제거율을 나타낸다. 도 3의 결과에서 볼 수 있듯이, 분리막 축전식 탈염(MCDI) 공정은 모든 인가된 전압에 대해 Pd제거를 위한 매우 높은 효율을 나타냈다. 0.3 V의 작은 인가전압에서도 제거효율과 특이적 제거율은 각각 98.38% 및 11.99 mg/g이었으며, 흡착을 8분 동안 작동시켰을 때 1.2V에서 99.84%(12.18mg/g 특정 제거)을 나타내었다. 탄소 전극상의 Pd 이온의 고효율 흡착은 MCDI 내의 다른 중금속 이온의 수착 거동과 같은 흡착 및 물리적 흡착에 의해 유도 될 수 있다.

[0037] 한편, 도 4는 다양한 원수 Pd농도에서 Pd를 회수하기 위한 CDI공정과 NF공정에서의 에너지 비교를 나타내는 도면이다. CDI와 NF에서의 Pd 농축에 소비되는 에너지 비교 결과, 농축하고자 하는 농축률이 높아질수록 CDI가 NF보다 에너지 소비량이 훨씬 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0038] 상술한 바와 같이, 본 발명에 의한 공정 하이브리드 시스템에 따르면, 폐액 내 귀금속 함유량에 따라 고농도에 적합한 공정과 저농도에 적합한 공정을 선택적으로 적용할 수 있으므로, 폐액 내 귀금속의 함유량에 관계없이 효율적인 귀금속 회수가 가능하고, 저농도 귀금속 함유 폐액이 많은 한국의 경우, 분리막 축전식 탈염 공정 및 정삼투 공정을 결합하여 운영함으로써 낮은 에너지만으로도 효율적인 귀금속 농축을 달성할 수 있고, 귀금속 회수에 소모되는 에너지의 양을 감소시킴으로써 효율적인 귀금속 회수를 달성할 수 있다.

[0039] 앞에서 설명되고 도면에서 도시된 구성은 본 발명을 실시하기 위한 하나의 실시예에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 보호범위는 이하의 특허청구범위에 기재된 사항에 의해서만 정하여지며, 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 개량 및 변경된 실시예는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

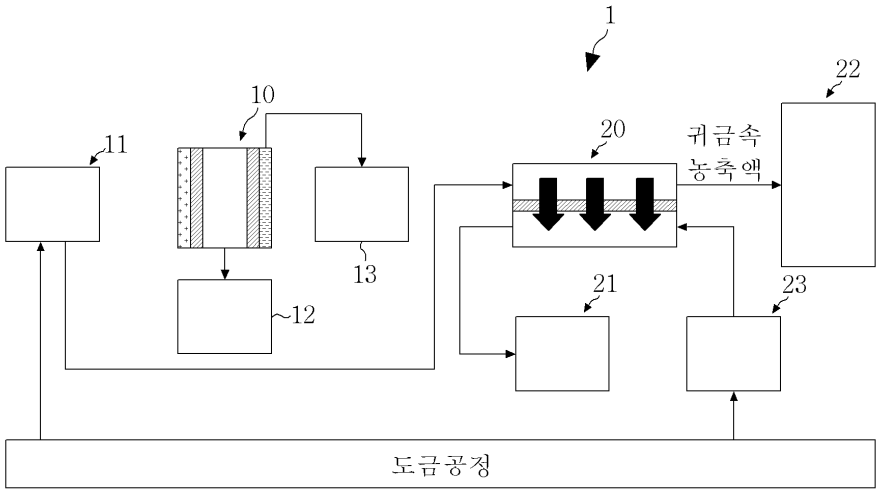
[0040] 1 : 공정 하이브리드 시스템

10 : 분리막 축전식 탈염공정유닛

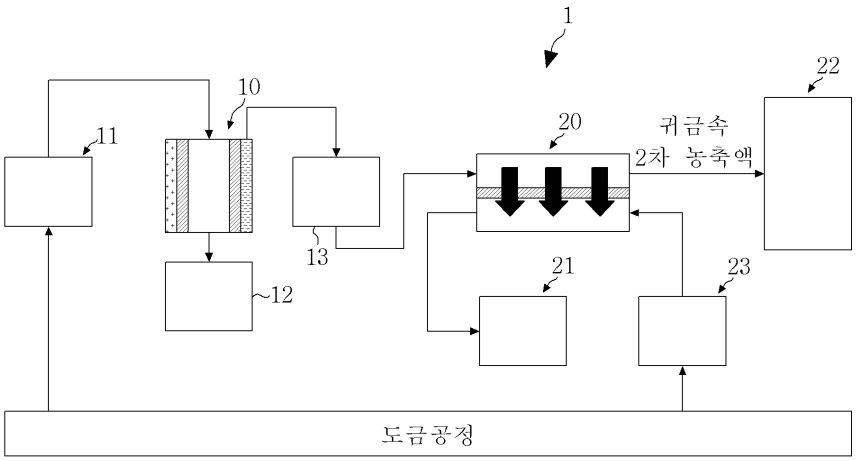
20 : 정삼투 공정유닛

도면

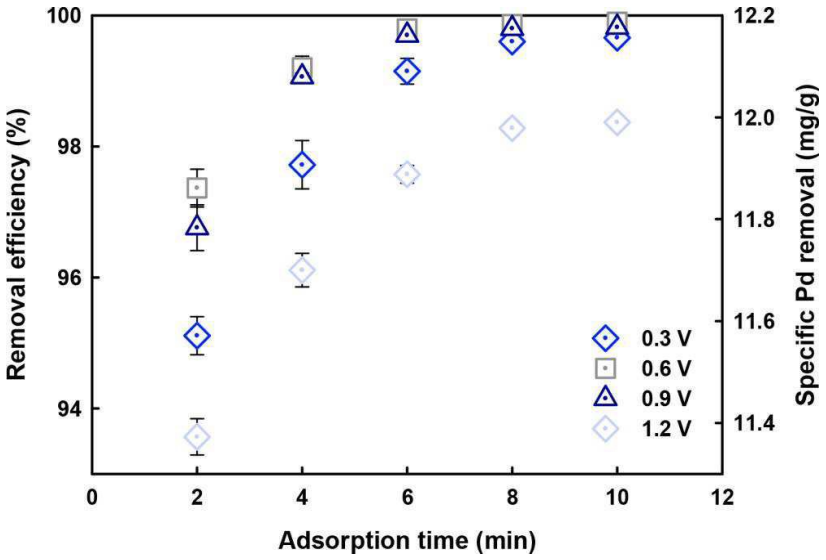
도면1



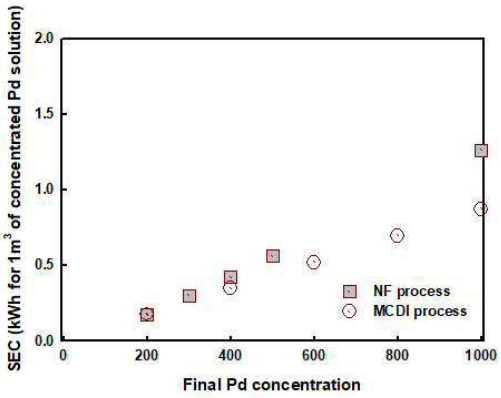
도면2



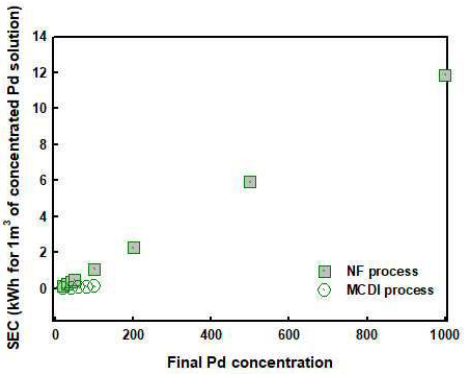
도면3



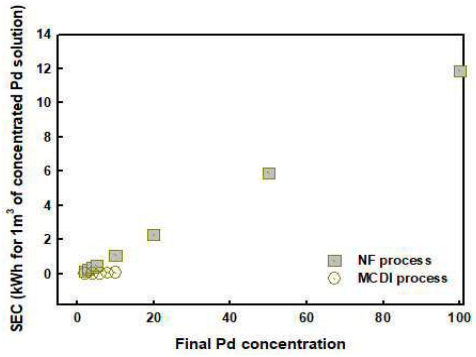
도면4a



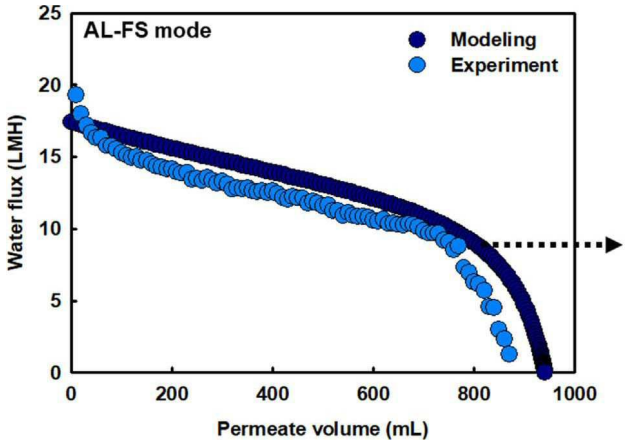
도면4b



도면4c



도면5a



도면5b

