(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월02일
(11) 등록번호 10-1682315
(24) 등록일자 2016년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 15/00 (2006.01) *C22B 3/06* (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 15/0008 (2013.01)
C22B 15/0067 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0169192
(22) 출원일자 2015년11월30일
심사청구일자 2015년11월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR101399953 B1*
KR1020110001865 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이병규
울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호 (옥동, 롯데인벤스로얄아파트)
지완싱
울산광역시 남구 대학로 93, 울산대학교 (무거동)
(74) 대리인
특허법인다나

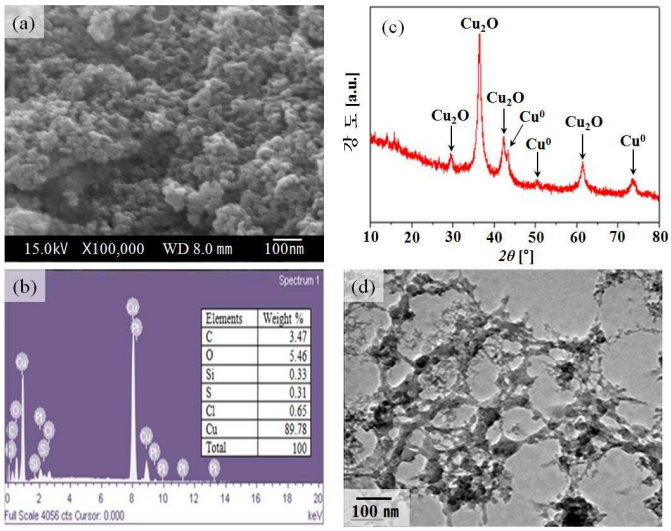
전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 이철환

(54) 발명의 명칭 **고형 폐기물 내에 존재하는 구리의 회수방법**

(57) 요 약

본 발명은 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 같은 고형 폐기물에 잔류하는 구리를 회수하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 구리의 회수방법은 무기산인 질산을 이용하여 고형 폐기물 내에 잔류하는 금속을 용이하게 침출할 수 있으며, 환원제를 이용하여 침출된 금속 중 선택적으로 구리만을 높은 효율로 회수할 수 있으므로 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 같은 고형 폐기물에 잔류하는 구리의 회수에 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
C22B 15/0089 (2013.01)
C22B 3/06 (2013.01)
C22B 7/007 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015027450
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 핵심연구지원사업
연구과제명 금속 도핑 이산화티타늄/폴리우레탄 흡착-광촉매의 개발과 병원 실내공기 중 유해성 오염물 제거연구(3)
기 여 율 1/1
주관기관 울산대학교 산학협력단
연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

구리 화합물을 함유하는 폐기물에 질산 용액을 혼합하여 구리 이온을 포함하는 침출액을 얻는 단계; 및

상기 침출액과 환원제를 혼합하여 구리를 회수하는 단계를 포함하고,

상기 환원제는 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride, $NaBH_4$) 및 리튬 보로하이드라이드(lithium borohydride, $LiBH_4$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 구리의 회수방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

폐기물은 자동차 파쇄 잔류물(ASR)인 것을 특징으로 하는 구리의 회수방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

질산 용액은 0.1 내지 5M의 농도를 갖는 수용액인 것을 특징으로 하는 구리의 회수방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

질산 용액은 폐기물 1g 당 2 내지 100㎖로 혼합되는 것을 특징으로 하는 구리의 회수방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

침출액의 온도는 20 내지 100℃인 것을 특징으로 하는 구리의 회수방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

환원제는 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride, $NaBH_4$)인 것을 특징으로 하는 구리의 회수방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

환원제는 5 내지 50 g/L의 농도를 갖는 용액인 것을 특징으로 하는 구리의 회수방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

환원제는 침출액 100 부피부에 대하여 50 내지 200 부피부로 혼합되는 구리의 회수방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 같은 고형 폐기물 내에 잔류하는 구리를 회수하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자동차는 철, 비철금속, 플라스틱, 고무 등의 다양한 재질로 제조한 각종 부품으로 구성되어 있으며, 대체로 10년 정도의 가용연한을 지나면 폐차하게 된다. 폐자동차는 타이어, 연료/윤활유, 엔진 및 문짝 등을 해체하고 프레스(press)로 압축한 다음 파쇄(shredder) 업체로 이송되며, 이렇게 이송된 폐자동차는 파쇄 및 분리공정을 거쳐 자동차의 주요 구성물질인 철 및 비철 금속류는 거의 대부분 회수하고, 플라스틱, 고무, 섬유, 스폰지 등의 자동차 파쇄 잔류물만이 남게 된다. 이렇게 얻은 자동차 파쇄 잔류물(ASR)에는 구리, 은 등의 고부가가치 금속이 다량 함유되어 있어 이를 회수하기 위하여 노력이 이어지고 있다. 그러나, 종래 자동차 파쇄 잔류물로부터 구리를 회수하기 위하여 자동차 파쇄 잔류물을 건식 또는 습식 공정을 통해 잔류 금속들을 회수하는 공정을 수행하고 있으나, 기존 공정은 습식제련 공정을 포함하므로 금속에 대한 선택성이 낮아 추가 분리 공정이 요구되고 에너지 소비가 크다는 한계가 있다.

[0003] 따라서, 자동차 파쇄 잔류물과 같은 고형 폐기물로부터 잔류하는 구리를 높은 효율로 선택적으로 회수하는 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1465457호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에, 본 발명의 목적은, 자동차 파쇄 잔류물과 같은 고형 폐기물 내에 잔류하는 구리를 높은 선택성 및 효율로 회수하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서,

[0007] 구리 화합물을 함유하는 폐기물에 무기산 용액을 혼합하여 구리 이온을 포함하는 침출액을 얻는 단계; 및

[0008] 상기 침출액과 환원제를 혼합하여 구리를 회수하는 단계를 포함하는 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 구리의 회수방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 구리의 회수방법은 무기산인 질산을 이용하여 고형 폐기물 내에 잔류하는 약 90% 이상의 금속을 용이하게 침출할 수 있으며, 환원제를 이용하여 침출된 금속 중 선택적으로 구리만을 높은 효율로 회수할 수 있으므로 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 같은 고형 폐기물에 잔류하는 구리 회수에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 일실시예에서, 침출 시 무기산 용액의 농도 별 시간에 따른 침출률을 도시한 그래프이다.

도 2는 일실시예에서, 침출 시 무기산 용액의 사용량 별 시간에 따른 침출률을 도시한 그래프이다.

도 3은 일실시예에서, 침출 시 무기산 용액의 혼합 온도 별 시간에 따른 침출률을 도시한 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따라 회수되는 구리 입자의 조성 및 형태를 분석한 이미지이다: (a)는 구리 입자를 주사전자현미경(SEM) 분석한 이미지이고, (b)는 구리 입자를 X선 에너지 분산 분광(EDS) 분석한 이미지이며, (c)는 구리 입자를 X선 회절(XRD) 분석한 이미지이고, (d)는 구리 입자를 투과전자현미경(TEM) 분석한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0012] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0013] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0014] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0015] 본 발명은 고형 폐기물로부터 구리를 회수하는 방법에 관한 것이다.

[0016] 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 같은 고형 폐기물에는 구리, 은 등의 고부가가치 금속이 다량 함유되어 있어 이를 회수하기 위하여 노력이 이어지고 있다. 그러나, 고형 폐기물로부터 구리를 회수하기 위하여 고형 폐기물에 잔류하는 금속들을 회수하고 회수된 금속들로부터 구리를 정제하는 방법을 수행하고 있으나, 기존 방법은 습식제

련 공정을 포함하므로 금속에 대한 선택성이 낮아 추가 분리 공정이 요구되고 에너지 소비가 크다는 한계가 있다.

[0017] 이에, 본 발명은 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 같은 고형 폐기물 내에 잔류하는 구리를 회수하는 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명에 따른 구리의 회수방법은 무기산인 질산을 이용하여 고형 폐기물 내에 잔류하는 약 90% 이상의 금속을 용이하게 침출할 수 있으며, 환원제를 이용하여 침출된 금속 중 선택적으로 구리만을 높은 효율로 회수할 수 있으므로 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 같은 고형 폐기물에 잔류하는 구리 회수에 유용하게 사용될 수 있다.

[0019] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0020] 본 발명은 일실시예에서,

[0021] 구리 화합물을 함유하는 폐기물에 무기산 용액을 혼합하여 구리 이온을 포함하는 침출액을 얻는 단계; 및

[0022] 상기 침출액과 환원제를 혼합하여 구리를 회수하는 단계를 포함하는 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 구리의 회수방법을 제공한다.

[0023] 본 발명에 따른 구리의 회수방법은 구리를 함유하는 고형의 폐기물, 예를 들면 자동차 파쇄 잔류물(ASR)에 무기산 용액을 혼합하여 폐기물에 함유된 대부분의 구리가 용해된 침출액을 얻을 수 있으며, 침출액에 환원제를 혼합함으로써 침출액에 용해된 금속 중 구리만을 선택적으로 회수할 수 있다.

[0024] 이하, 본 발명에 따른 구리의 회수방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0025] 먼저, 본 발명에 따른 침출액을 얻는 단계는 고형 폐기물, 구체적으로는 자동차 파쇄 잔류물(ASR)에 무기산 용액을 혼합하여 폐기물에 함유된 구리(Cu)가 용해된 침출액을 얻는 단계이다. 이때, 상기 침출액은 구리(Cu) 외에 자동차 파쇄 잔류물(ASR)에 잔류하는 아연(Zn), 철(Fe), 니켈(Ni), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 은(Ag) 등의 금속을 포함할 수 있다.

[0026] 또한, 상기 무기산 용액은 이온화 경향이 낮은 구리도 용해시킬 수 있는 질산, 황산, 인산, 과염소산 또는 이들이 혼합된 산 등을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 질산을 사용할 수 있다. 염산 등의 무기산과 달리 질산과 황산은 이온화 경향이 낮은 구리(Cu)도 산화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 황산은 질산과 대비하여 분자 크기가 크고 이온화 에너지가 커 구리(Cu)에 대한 선택성이 낮을 뿐만 아니라 작업성을 위해 황산의 농도를 낮출 경우 폐기물 내의 구리(Cu)를 용해시키지 못하므로 구리에 대한 선택성이 높고 농도에 상관없이 침출률이 높은 질산을 침출 용매로서 사용할 수 있다.

[0027] 아울러, 상기 무기산 용액은 0.1 내지 5M의 농도를 갖는 수용액일 수 있으며, 구체적으로는 0.1 내지 4M; 0.5 내지 3M; 2 내지 4M; 1 내지 4M; 0.1 내지 2M; 0.2 내지 1.5M; 또는 0.5 내지 1.2M의 농도를 갖는 수용액일 수 있다.

[0028] 또한, 상기 무기산 용액은 고형 폐기물 1g 당 2 내지 100㎖로 혼합될 수 있으며, 구체적으로는 고형 폐기물 1g 당 5 내지 100㎖; 2 내지 70㎖; 5 내지 40㎖; 5 내지 20㎖; 5 내지 15㎖; 20 내지 60㎖; 40 내지 60㎖; 50 내지 100㎖; 60 내지 80㎖; 또는 5 내지 60㎖로 혼합될 수 있다.

[0029] 이와 더불어, 상기 폐기물의 평균 입도는 5㎜ 이하일 수 있으며, 구체적으로는 4.75㎜ 이하; 2㎜ 이하; 500㎛ 이하; 또는 250㎛ 이하일 수 있다.

[0030] 또한, 상기 무기산 용액이 혼합된 혼합물, 즉 침출액의 온도는 20 내지 100℃일 수 있으며, 구체적으로는 20 내지 80℃; 20 내지 40℃; 30 내지 50℃; 30 내지 70℃; 또는 40 내지 60℃일 수 있다.

[0031] 나아가, 상기 무기산 용액은 폐기물의 함유된 구리(Cu)의 용해를 촉진시키기 위하여 산화제를 포함할 수 있다. 상기 산화제로는 과산화수소를 들 수 있으며, 과산화수소를 산화제로 사용하는 경우 폐기물에 혼합되는 무기산 용액의 부피를 기준으로 0.1 내지 5 부피%가 되도록 사용될 수 있다.

[0032] 하나의 예로서, 상기 침출액을 얻는 단계는 자동차 파쇄 잔류물(ASR, 평균 입도: 250㎛ 이하)에 잔류물(ASR) 1g 당 10 내지 50㎖가 되도록 1M의 질산을 첨가하고, 55±5℃에서 1~2시간 동안 150±50 rpm의 속도로 혼합하여 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 구리(Cu)가 용해된 침출액을 얻을 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 구리의 회수방법은 무기산 용액의 농도, 혼합되는 양, 온도 등의 침출 조건을 상기와 같이 최적화하여 질산만으로 고형 폐기물 내에 잔류하는 약 75% 이상, 구체적으로는 77% 이상, 80% 이상, 85% 이상, 90% 이상 또는 95% 이상의 구리를 침출시킬 수 있는 이점이 있다.

[0034] 다음으로, 본 발명에 따른 구리를 회수하는 단계는 상기 단계에서 얻은 침출액에 환원제를 첨가하여 침출액에 용해된 구리를 침전물의 형태로 침전시켜 회수하는 단계로, 상기 환원제는 용해 시 금속 하이드라이드 음이온(MH_4^-)을 생성하는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 환원제로는 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride, $NaBH_4$) 및 리튬 보로하이드라이드(lithium borohydride, $LiBH_4$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로는 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride, $NaBH_4$)일 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 구리를 회수하는 단계는 하기 화학식 1 및 2에 나타낸 바와 같이 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride, $NaBH_4$)와 같은 금속 하이드라이드 음이온(MH_4^-)을 생성하는 환원제를 침출액에 첨가하여 침출액에 용해된 1가 및/또는 2가 구리 이온(Cu^+ 또는 Cu^{2+})만을 선택적으로 환원시킬 수 있으며 이에 따라 환원된 0가 구리(Cu) 및/또는 1가 산화구리(Cu_2O)를 침전물의 형태로 회수할 수 있다:

[0036] [화학식 1]

[0037] $Cu^+ + MH_4^- + 6H_2O \rightarrow Cu^0 + 2M(OH)_3 + 7H_2\uparrow$

[0038] [화학식 2]

[0039] $Cu^{2+} + MH_4^- + 6H_2O \rightarrow Cu^0 + Cu_2O + 2M(OH)_3 + 7H_2\uparrow$

[0040] 이때, 상기 환원제는 5 내지 50 g/L의 농도를 갖는 용액일 수 있으며, 구체적으로는 5 내지 30 g/L; 5 내지 20 g/L; 20 내지 40 g/L; 10 내지 30 g/L; 또는 15 내지 25 g/L의 농도를 갖는 용액일 수 있다.

[0041] 또한, 상기 환원제는 침출액 100 부피부에 대하여 50 내지 200 부피부로 침출액에 혼합될 수 있으며, 구체적으로는 침출액 100 부피부에 대하여 50 내지 100 부피부; 80 내지 150 부피부; 120 내지 180 부피부; 또는 90 내지 110 부피부로 침출액에 혼합될 수 있다.

[0042] 하나의 예로서, 상기 구리를 회수하는 단계는 상기 단계에서 얻은 침출액(100㎖)에 20±0.5 g/L의 농도로 용해된 소듐 보로하이드라이드($NaBH_4$) 수용액 100±10㎖를 25±1℃에서 교반하면서 적가하여 침출액에 용해된 금속 중 구리만을 90% 이상, 보다 구체적으로는 91% 이상, 92% 이상, 93% 이상, 94% 이상 또는 95% 이상 선택적으로 회수할 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 상기 구리의 회수방법에 따라 회수된 구리 입자를 제공한다.

[0044] 본 발명에 따른 구리 입자는 상기 회수방법에 따라 회수된 구리를 주성분으로 포함하여 높은 순도를 가질 수 있다. 여기서, "주성분으로 한다"란 구리를 입자 전체 중량에 대하여 80 중량% 이상, 85 중량% 이상, 86 중량% 이상, 87 중량% 이상, 88 중량% 이상 또는 89 중량% 이상 포함하는 것을 의미한다.

[0045] 상기 구리 입자는 회수된 구리를 0가 구리(Cu^0) 및/또는 1가 산화구리(Cu_2O)의 형태로 포함할 수 있으며, 0가 구리(Cu^0)와 1가 산화구리(Cu_2O)를 모두 포함하는 경우 0 가 구리(Cu^0)의 함량은 1가 산화구리(Cu_2O)의 함량보다

높을 수 있다. 구체적으로 0가 구리(Cu^0)는 전체 구리 입자 중량의 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상 또는 80%로 포함될 수 있다.

[0046] 또한, 상기 구리 입자에 대한 X선 에너지 분산 분광(EDX) 분석 시, 구리 및 산소의 평균 중량합이 전체 중량에 대하여 90 중량% 이상일 수 있으며, 구체적으로는 91% 이상, 92% 이상, 93% 이상, 94% 이상 또는 95% 이상일 수 있다. 아울러, 상기 구리 입자는 산소에 대한 구리의 평균 중량 비율(Cu 중량%/O 중량%)이 10 내지 35일 수 있으며, 구체적으로는 10 내지 20; 15 내지 25; 20 내지 30; 또는 15 내지 20일 수 있다.

[0047] 보다 구체적으로, 상기 구리 입자는 X선 에너지 분산 분광(EDX) 분석 시, 구리 및 산소의 평균 중량합이 전체 중량에 대하여 95 중량% 이상이고, 산소에 대한 구리의 평균 중량 비율이 15 내지 17일 수 있다.

[0048] 나아가, 상기 구리 입자는 나노미터 수준의 크기를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 구리 입자의 평균 입도는 200㎚ 이하 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 150㎚ 이하; 100㎚ 이하; 80㎚ 이하; 또는 60㎚ 이하일 수 있다.

[0049] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0050] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0051] **실시예 1.**

[0052] 자동차 파쇄 잔류물(ASR, 50g, 평균 입도: 250 ㎛ 이하, steel SCRAP ulsan factory)을 입수하여 105℃에서 24시간 동안 건조시키고, 잔류물(ASR, 50g)을 1L 플라스크에 투입한 후 1M의 질산을 잔류물(ASR) 1g당 10㎖가 되도록 주입하였다. 그 후, 온도 조절 혼합기(temperature-controlled water bath shaker, HST-205SW)를 이용하여 50℃에서 2시간 동안 120 rpm으로 혼합하고, 혼합된 혼합물을 원심분리한 후 0.45㎛ 필터로 여과하여 침출액을 얻었다.

[0053] 상기 침출액(100㎖)을 500㎖ 비이커에 주입하고, 25℃에서 10분 동안 교반하면서 20g/L의 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride, $NaBH_4$, 100㎖) 수용액을 적가하였다. 적가가 완료되고 용액의 색이 검은색으로 전환되면 5분 동안 교반을 더 수행한 후 4,000 rpm의 속도로 10분 동안 원심분리하고 0.45㎛ 필터로 여과하여 구리 입자를 수집하였다.

[0054] **실험예 1.**

[0055] 본 발명에 따른 구리의 회수방법에서 수행되는 침출 단계의 수행 조건을 최적화하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0056] 1) 무기산 용액의 농도

[0057] 건조된 자동차 파쇄 잔류물(ASR, 평균 입도: 250 ㎛ 이하, 1g)을 250㎖의 플라스크에 투입한 후 0.5~3M의 질산을 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 1g당 50 ㎖가 되도록 각각 주입하였다. 그 후, 온도 조절 혼합기(temperature-controlled water bath shaker, HST-205SW)를 이용하여 30℃에서 2시간 동안 150 rpm으로 혼합하였다. 혼합이 진행되는 동안 15분 간격으로 혼합물을 분취하여 불꽃 원자 흡수 분광기(flame atomic absorption spectrometer, FAAS, Varian Spectra 55)로 혼합물 내에 용해된 금속의 종류 및 함량을 측정하였으며, 측정된 결과로부터 침출률(leaching efficiency)을 도출하였다. 이때, 상기 침출률은 하기 일반식 1을 이용하여 자동차 파쇄 잔류물(ASR)을 황산으로 소화한 강산 침출액을 기준으로 도출되었다. 상기 강산 침출액은 건조된 자동차 파쇄 잔류물(ASR, 1g)을 테프론 반응기(Teflon vessel)에 투입한 후 황산(H_2SO_4)과 과염소산($HClO_4$)을 5:1 부피비로 혼합한 혼합액(20㎖)을 주입한 후, 온도 조절 혼합기(temperature-controlled water bath shaker, HST-205SW)를 이용하여 50℃에서 2시간 동안 120 rpm으로 혼합하고 혼합된 혼합물을 원심분리한 다음 0.45㎛ 필터로 여과하여 얻었다. 이렇게 도출된 결과를 도 1에 나타내었다.

[0058] [일반식 1]

[0059] 침출률[%] = C_L/C_T X 100

[0060] 상기 일반식 1에서,

[0061] C_L은 실시예 1의 침출액에 용해된 금속의 농도(단위: mg/kg)를 나타내고,

[0062] C_T는 강산 침출액에 용해된 금속의 농도(단위: mg/kg)를 나타낸다.

[0063] 그 결과, 고형 폐기물인 자동차 파쇄 잔류물(ASR)은 아연(Zn), 철(Fe), 니켈(Ni), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 구리(Cu) 및 은(Ag)이 함유하고 있으며, 상기 금속들은 본 발명에 따른 침출 단계에서 대부분 침출되는 것으로 확인되었다.

[0064] 또한, 도 1을 살펴보면 본 발명에 따른 침출 단계는 무기산 용액의 농도가 높을수록 금속의 침출률이 높은 것으로 나타났다. 구체적으로, 무기산 용액의 농도가 0.5M에서 3M로 증가함에 따라 철(Fe)은 27.8%에서 32.6%로; 크롬(Cr)은 20.0%에서 25.2%로; 납(Pb)은 81.9%에서 96.8%로; 아연(Zn)은 89.6%에서 96.5%로; 니켈(Ni)은 25.9%에서 40.4%로; 카드뮴(Cd)은 31.6%에서 50.0%로 침출률이 증가하였다.

[0065] 2) 무기산 용액의 사용량

[0066] 건조된 자동차 파쇄 잔류물(ASR, 평균 입도: 250 ㎛ 이하, 1g)을 250mℓ의 플라스크에 투입한 후 0.5M의 질산을 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 1g당 10~100mℓ가 되도록 각각 주입하였다. 그 후, 온도 조절 혼합기(temperature-controlled water bath shaker, HST-205SW)를 이용하여 30℃에서 2시간 동안 120 rpm으로 혼합하였다. 이때, 상기 혼합이 진행되는 동안 15분 간격으로 혼합물을 분취하여 불꽃 원자 흡수 분광기(flame atomic absorption spectrometer, FAAS, Varian Spectra 55)로 혼합물 내에 용해된 금속의 함량을 측정하였으며, 일반식 1을 이용하여 측정된 결과로부터 침출률(leaching efficiency)을 도출하여 도 2에 나타내었다.

[0067] 도 2를 살펴보면, 본 발명에 따른 침출 단계는 무기산 용액의 사용량이 높을수록 금속의 침출률이 높은 것을 알 수 있다. 구체적으로, 폐기물 1g 당 사용되는 무기산 용액의 양(liquid/solid ratio, L/S)이 10mℓ에서 100mℓ로 증가함에 따라 철(Fe)은 23.2%에서 44.0%로; 크롬(Cr)은 13.5%에서 38.7%로; 납(Pb)은 54.8%에서 99.2%로; 아연(Zn)은 53.8%에서 98.6%로; 니켈(Ni)은 54.8%에서 99.2%로; 카드뮴(Cd)은 8.6%에서 50.6%로 침출률이 증가하였다.

[0068] 3) 혼합 온도

[0069] 건조된 자동차 파쇄 잔류물(ASR, 평균 입도: 250 ㎛ 이하, 1g)을 250mℓ의 플라스크에 투입한 후 0.5M의 질산을 잔류물(ASR) 1g당 50 mℓ가 되도록 각각 주입하였다. 그 후, 온도 조절 혼합기(temperature-controlled water bath shaker, HST-205SW)를 이용하여 30~60℃에서 2시간 동안 120 rpm으로 혼합하였다. 이때, 상기 혼합이 진행되는 동안 15분 간격으로 혼합물을 분취하여 불꽃 원자 흡수 분광기(flame atomic absorption spectrometer, FAAS, Varian Spectra 55)로 혼합물 내에 용해된 금속의 함량을 측정하였으며, 일반식 1을 이용하여 측정된 결과로부터 침출률(leaching efficiency)을 도출하여 도 3에 나타내었다.

[0070] 도 3을 살펴보면, 본 발명에 따른 침출 단계는 혼합 온도가 높을수록 금속의 침출률이 높은 것을 알 수 있다. 구체적으로, 폐기물에 무기산 용액을 혼합하는 온도를 30℃에서 60℃로 상승시킴에 따라 철(Fe)은 27.8%에서 48.7%로; 크롬(Cr)은 20.0%에서 31.0%로; 납(Pb)은 81.9%에서 97.9%로; 아연(Zn)은 89.6%에서 97.7%로; 니켈(Ni)은 25.9%에서 39.4%로; 카드뮴(Cd)은 31.6%에서 49.8%로 침출률이 증가하였다.

[0071] 4) 산화제 사용여부

[0072] 건조된 자동차 파쇄 잔류물(ASR, 평균 입도: 250 ㎛ 이하, 1g)을 250mℓ의 플라스크에 투입한 후 0.5M의 질산을 잔류물(ASR) 1g당 50mℓ가 되도록 각각 주입하였다. 그 후, 주입된 질산의 부피를 기준으로 0.5~2 부피%가 되도

록 과산화수소(산화제)를 주입하고 온도 조절 혼합기(temperature-controlled water bath shaker, HST-205SW)를 이용하여 50℃에서 2시간 동안 120 rpm으로 혼합하였다. 이때, 상기 혼합이 진행되는 동안 15분 간격으로 혼합물을 분취하여 불꽃 원자 흡수 분광기(flame atomic absorption spectrometer, FAAS, Varian Spectra 55)로 혼합물 내에 용해된 금속의 함량을 측정하였으며, 일반식 1을 이용하여 측정된 결과로부터 침출률(leaching efficiency)을 도출하였다.

[0073] 그 결과, 본 발명에 따른 침출 단계는 무기산 용액과 함께 산화제를 혼합하는 경우 금속의 침출률이 향상되었으며, 그 정도는 산화제의 혼합량이 증가할수록 크게 나타남을 알 수 있다. 구체적으로, 혼합되는 산화제의 양을 무기산 용액의 부피를 기준으로 0 부피%에서 2 부피%로 증가시킴에 따라 철(Fe)은 27.8%에서 30.1%로; 크롬(Cr)은 20.0%에서 26.1%로; 납(Pb)은 81.9%에서 98.5%로; 아연(Zn)은 89.6%에서 98.2%로; 니켈(Ni)은 25.9%에서 50.0%로; 카드뮴(Cd)은 31.6%에서 39.6%로 침출률이 증가하였다.

[0074] 이러한 결과로부터 본 발명의 침출 단계는 무기산 용액의 농도, 사용량, 혼합 온도 및 산화제의 사용량이 증가할수록 침출률이 증가하는 것을 알 수 있으며, 작업성 및 경제성을 고려하여 상기 침출 단계를 고형 폐기물인 잔류물(ASR) 1g 당 10 내지 50㎖가 되도록 0.5~1M의 질산을 첨가하고, 55±5℃에서 1~2시간 동안 150±50 rpm의 속도로 혼합함으로써 잔류하는 금속을 높은 효율로 침출시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0075] **실험예 2.**

[0076] 본 발명에 따른 구리의 회수방법의 구리 회수 효율을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0077] 1) 침출률

[0078] 건조된 자동차 파쇄 잔류물(ASR, 1g)을 테프론 반응기(Teflon vessel)에 투입한 후 황산(H_2SO_4)과 과염소산($HClO_4$)을 5:1 부피비로 혼합한 혼합액(20㎖)을 주입하였다. 그 후, 온도 조절 혼합기(temperature-controlled water bath shaker, HST-205SW)를 이용하여 50℃에서 2시간 동안 120 rpm으로 혼합하였다. 혼합된 혼합물을 원심분리하고 0.45㎛ 필터로 여과하여 강산 침출액을 얻었다. 그 후, 불꽃 원자 흡수 분광기(flame atomic absorption spectrometer, FAAS, Varian Spectra 55)를 이용하여 상기에서 준비된 강산 침출액과; 10㎖ 무기산 용액을 사용한 실시예 1의 침출액; 및 실시예 1과 동일한 방법으로 50㎖ 무기산 용액을 사용하여 얻은 침출액에 용해된 구리의 함량을 분석하였다. 또한, 분석된 결과로부터 하기 일반식 1을 이용하여 자동차 파쇄 잔류물(ASR)의 구리가 침출되는 효율을 도출하였으며, 침출액에 용해된 구리의 함량을 역산하여 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 구리의 함량을 도출하였다. 도출된 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0079] [일반식 1]

[0080] 침출률[%] = C_L/C_T X 100

[0081] 상기 일반식 1에서,

[0082] C_L은 실시예 1의 침출액에 용해된 구리의 농도(단위: mg/kg)를 나타내고,

[0083] C_T는 강산 침출액에 용해된 구리의 농도(단위: mg/kg)를 나타낸다.

표 1

[0084]

폐기물 1g당 무기산 용액의 사용량[㎖]	ASR 내 농도 [mg/kg]	침출액 내 농도 [mg/L]	침출률 [%]
10	3555±60	278.8±0.8	78.4±1.0
50	3555±60	69.6±0.2	97.9±0.5

[0085] 본 발명에 따른 구리의 회수방법은 질산을 단독으로 사용하는 조건 하에서 자동차 파쇄 잔류물에 미량 존재하는 대부분의 구리를 효과적으로 침출할 수 있음을 알 수 있다.

[0086] 구체적으로, 상기 표 1을 살펴보면 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 전체 중량 1 kg을 기준으로, 구리(Cu)는 약 0.35±0.01 중량% 존재하며, 10 내지 50㎖의 질산 수용액을 이용하여 구리를 침출하는 경우, 상기 잔류물(ASR)에 존재하는 약 75% 이상의 구리를 침출할 수 있는 것으로 확인되었다.

[0087] 2) 구리 회수율

[0088] 상기 실시예 1에서 구리 입자를 회수한 이후 불꽃 원자 흡수 분광기(flame atomic absorption spectrometer, FAAS, Varian Spectra 55)를 이용하여 여과액에 잔류하는 구리의 함량을 측정하였으며, 측정된 값으로부터 하기 일반식 2를 이용하여 구리의 평균 회수율을 확인하였다.

[0089] [일반식 2]

[0090] 구리 회수율 [%] = [(A-B)/A] X 100

[0091] 상기 일반식 2에서,

[0092] A는 환원제를 혼합하기 이전 침출액에 용해된 구리의 함량(mg/L)이고,

[0093] B는 환원제를 혼합하여 구리 입자를 회수한 이후 여과액에 용해된 구리의 함량(mg/L)이다.

[0094] 그 결과, 본 발명에 따른 구리를 회수하는 단계에서는 환원제를 혼합하여 침출액에 용해된 구리의 약 90% 이상을 회수할 수 있는 것으로 확인되었다. 구체적으로, 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 질산을 혼합한 침출액에는 구리가 약 278.8±0.8 mg/L 용해되어 있는 것으로 확인되었으며, 침출액에 환원제를 혼합하여 구리 입자를 회수한 이후 여과액에는 약 18.0±0.8 mg/L의 구리가 용해되어 있는 것으로 나타났다. 즉, 침출액에 용해된 구리 중 약 93.5% 이상은 회수됨을 알 수 있다.

[0095] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 구리의 회수방법은 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 같은 고형 폐기물에 잔류하는 구리를 높은 효율로 회수할 수 있음을 알 수 있다.

[0096] **실험예 3.**

[0097] 본 발명에 따른 구리의 회수방법에 의해 얻은 구리 입자의 구성을 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0098] 먼저, 상기 실시예 1에서 회수된 구리 입자를 대상으로 주사전자현미경(SEM) 분석을 수행하였으며, 상기 주사전자현미경(SEM, FE-SEM JEOL JSM-6500F, USA)에 구비된 X선 에너지 분산 분광기(EDX)로 입자의 성분 및 중량 비율을 분석하였다. 또한, 구리 입자에 대한 X선 회절(XRD)을 측정하였다. 이때, 상기 X선 회절(XRD)은 Bruker 사(독일)의 AXN(CuKa radiation, 40 kV, 30 mA)을 사용하여 측정하였으며, 1.5406 Å 파장을 0.02°/sec의 속도로 주사하여 2Θ에서 10-80° 범위로 X선 회절 패턴을 얻었다. 마지막으로, 상기 구리 입자를 에탄올에 분산시켜 분산된 구리 입자에 대한 투과전자현미경(TEM; H-8100, Hitachi) 분석을 수행하였으며, 측정된 결과는 도 4에 나타내었다.

[0099] 도 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 회수되는 구리 입자는 구리를 주성분으로 포함하고, 나노미터 수준의 크기를 갖는 것을 알 수 있다.

[0100] 구체적으로, 도 4의 (a) 및 (b)는 구리 입자의 주사전자현미경(SEM) 및 X선 에너지 분산 분광을 분석한 이미지로서, 이를 살펴보면 상기 구리 입자는 구(sphere) 및/또는 기둥(cylinder) 형태를 가지며, 평균 입도는 10 내지 50㎚인 것으로 확인되었다. 아울러, 상기 구리 입자는 구리(Cu), 산소(O), 탄소(C), 규소(Si), 염소(Cl), 및 황(S)을 포함하고, 전체 질량 중 구리(Cu)는 약 89.78±0.5 중량%; 산소(O)는 약 5.46±0.5 중량% 차지하며, 산소에 대한 구리의 평균 중량 비율(Cu 중량%/O 중량%)은 약 16.4±1.5인 것으로 확인되었다.

[0101] 또한, 도 4의 (c)는 구리 입자의 X선 회절(XRD)을 분석한 이미지로서, 도 4의 (c)를 살펴보면 상기 구리 입자는 2θ 로 나타내는 29.9±0.5°, 36.44±0.5°, 42.34±0.5°, 43.28±0.5°, 50.42±0.5°, 61.40±0.5°, 73.5±0.5° 및 74.10±0.5°에 피크가 존재하는 것으로 확인되었다. 여기서, 2θ 로 나타내는 43.28±0.5°, 50.42±0.5° 및 74.10±0.5°의 피크는 0가 구리(Cu^0)를 나타내는 회절피크이고, 2θ 로 나타내는 29.9±0.5°, 36.44±0.5°, 42.34±0.5°, 61.40±0.5° 및 73.5±0.5의 피크는 산화구리(Cu_2O)를 나타내는 회절피크이다. 즉, 상기 구리 입자의 구리는 0가 구리(Cu^0) 및/또는 1가의 산화구리(Cu_2O) 형태로 존재함을 알 수 있다.

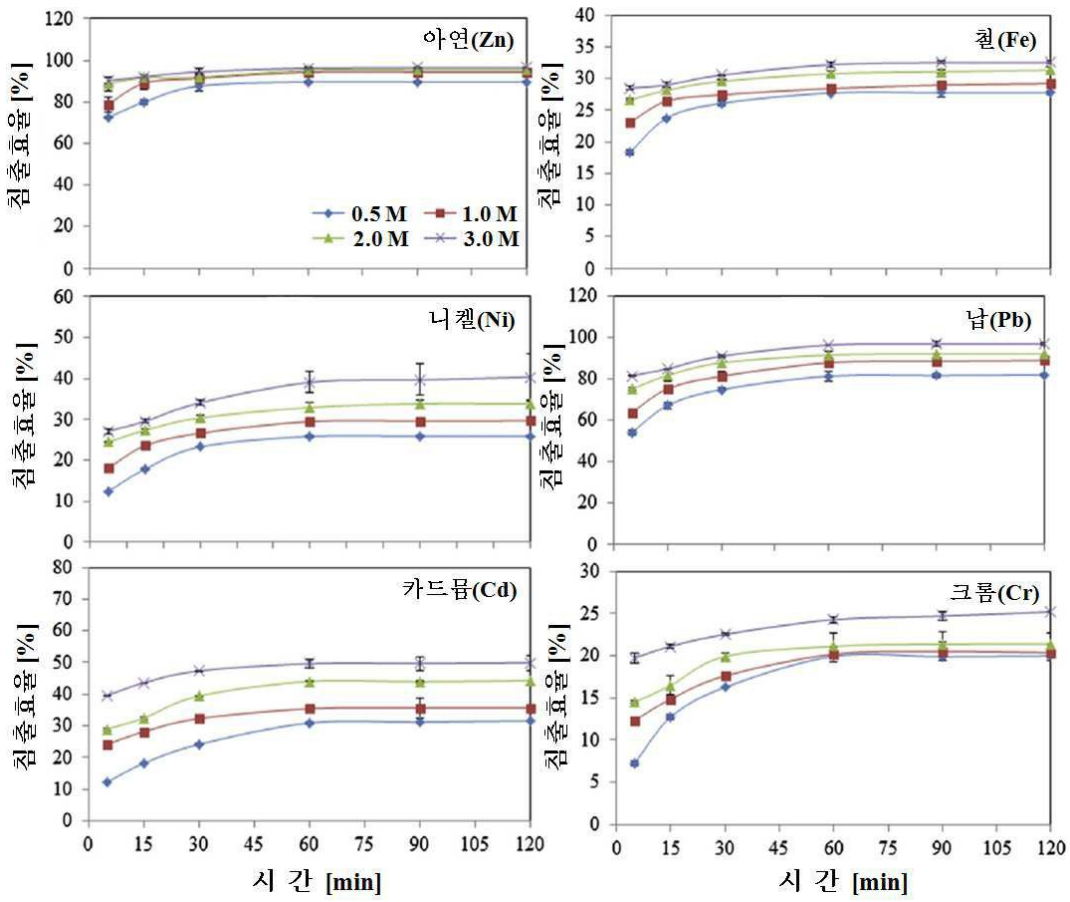
[0102] 나아가, 도 4의 (d)는 구리 입자의 투과전자현미경 분석한 이미지로서, 도 4의 (d)를 살펴보면, 상기 구리 입자는 각각의 구리 입자가 에탄올 내에 분산되어 있으며, 에탄올의 표면장력으로 인해 사슬 구조(chain structure)를 형성하는 것으로 나타났다. 이와 더불어, 에탄올에 분산된 구리 입자의 평균 입도는 약 100㎚ 이하인 것으로 확인되었다.

[0103] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따라 회수된 구리는 약 100㎚ 이하 수준의 평균 입도를 갖는 입자로서 0가 구리(Cu^0) 및/또는 1가 산화구리(Cu_2O)를 주성분으로 포함하여 구리(Cu)와 산소(O)를 전체 중량에 대하여 약 95.24±1.0 중량% 이상 함유하므로 구리에 대한 선택성이 우수한 것을 알 수 있다.

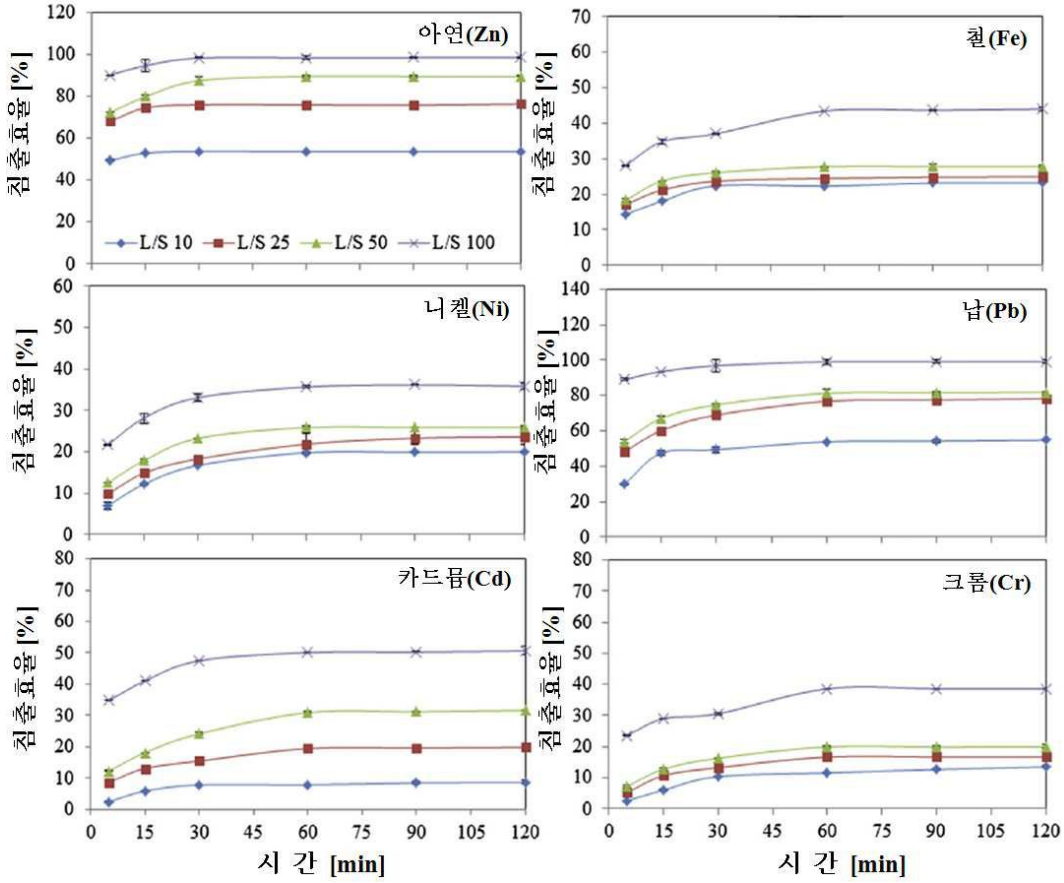
[0104] 따라서, 본 발명에 따른 구리의 회수방법은 무기산인 질산을 이용하여 고형 폐기물 내에 잔류하는 약 90% 이상의 금속을 용이하게 침출할 수 있으며, 환원제를 이용하여 침출된 금속 중 구리를 우수한 선택성 및 효율로 회수할 수 있으므로 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 같은 고형 폐기물에 잔류하는 구리 회수에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

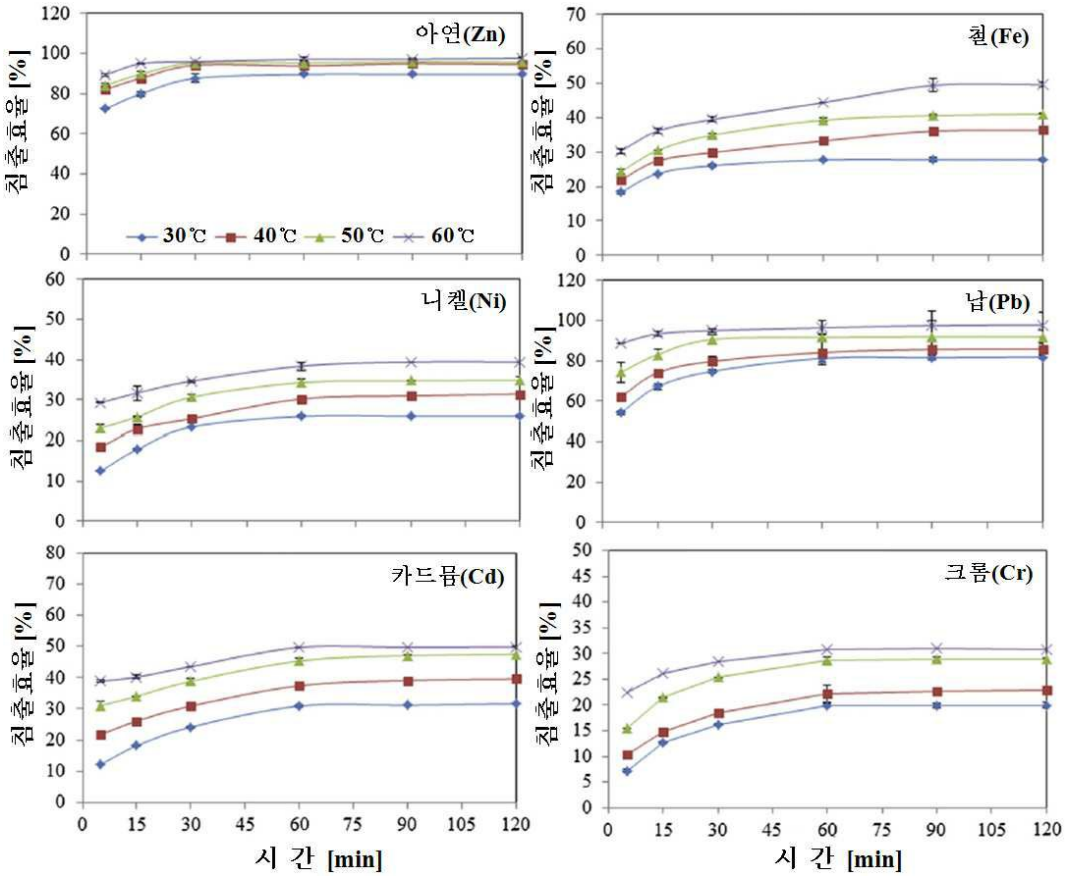
도면1



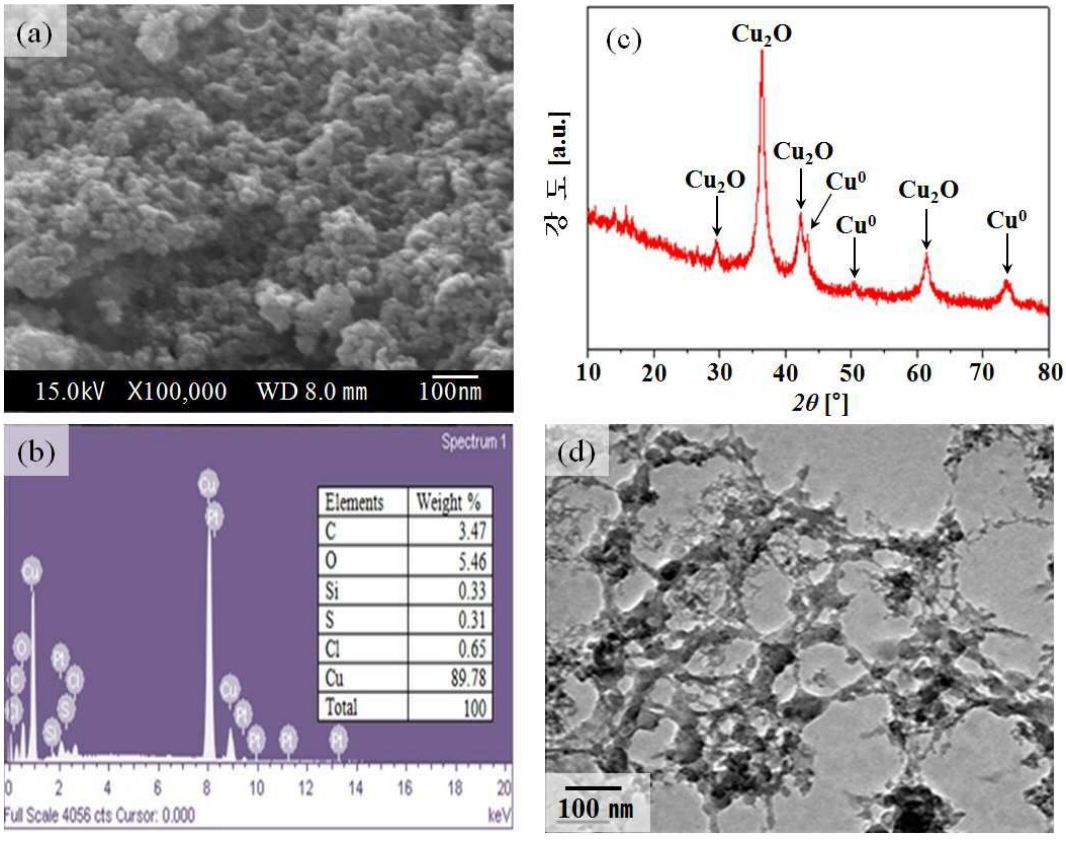
도면2



도면3


아연(Zn)
철(Fe)
니켈(Ni)
납(Pb)
카드뮴(Cd)
크롬(Cr)
30℃
40℃
50℃
60℃
침출효율 [%]
시 간 [min]

도면4


(a)
15.0kV X100,000 WD 8.0 mm 100nm
(b)
Spectrum 1
Elements Weight %
C 3.47
O 5.46
Si 0.33
S 0.31
Cl 0.65
Cu 89.78
Total 100
Full Scale 4056 cts Cursor: 0.000
keV
(c)
Cu2O
Cu0
강 도 [a.u.]
2θ [°]
(d)
100 nm