



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0070655
(43) 공개일자 2024년05월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 3/16 (2006.01) C22B 3/44 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C22B 3/1608 (2013.01)
C22B 3/44 (2021.05)
- (21) 출원번호 10-2024-7014288
- (22) 출원일자(국제) 2022년09월26일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년04월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2022/052433
- (87) 국제공개번호 WO 2023/047139
국제공개일자 2023년03월30일
- (30) 우선권주장
2113800.3 2021년09월27일 영국(GB)

- (71) 출원인
아르고 내추럴 리소시스 리미티드
영국 더블유씨1에이치 9비큐 런던 7-12 타비스톡
스퀘어 런던 하우스
- (72) 발명자
해리스, 로버트
영국 엘리7 2에프이 레스터셔 시스템 9 서머빌 클
로즈
첸킨, 가웬
영국 엘리8 9취엔 레스터셔 그레이트 글렌 3 스트
레튼 로드
- (74) 대리인
특허법인 고려

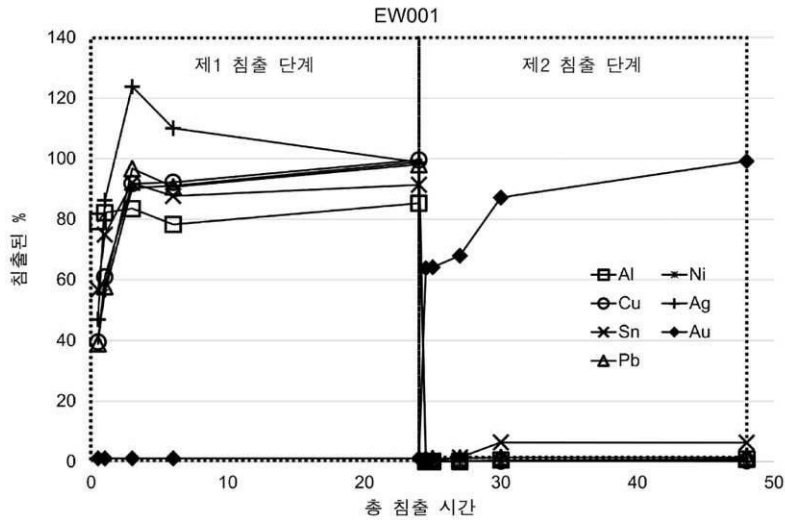
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 비수성 용매를 사용한 금속 추출용 조성물 및 방법

(57) 요약

고체 물질로부터 금속을 추출하는 방법 및 조성물을 제공한다. 방법 및 조성물은 고체 물질, 특히 전자 폐기물로부터 금속을 선택적으로 추출하는데 유용하다.

대표도



(52) CPC특허분류

C22B 7/007 (2013.01)

C22B 7/008 (2013.01)

Y02P 10/20 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

고체 물질로부터 하나 이상의 금속을 추출하는 방법에 있어서,

(i) 제1 침출 용액과 고체 물질을 접촉시키는 것을 포함하고, 이에 의해 제1 침출된 고체 물질 및 제1 액체 상을 제공하는 제1 침출 단계; 및

(ii) 제2 침출 용액과 상기 제1 침출된 고체 물질을 접촉시키는 것을 포함하고, 이에 의해 제2 침출된 고체 물질 및 제2 액체상을 제공하는 제2 침출 단계를 포함하고,

상기 제1 침출 용액은,

제1 4차 암모늄 염 및 제1 수소 결합 공여체를 4:1 내지 1:20의 몰비로 반응시켜 형성된 제1 깊은 공용 용매, 및

제1 산화제를 포함하고,

상기 제2 침출 용액은,

제2 4차 암모늄 염 및 제2 수소 결합 공여체를 4:1 내지 1:20의 몰비로 반응시켜 형성된 제2 깊은 공용 용매, 및

제2 산화제를 포함하고,

상기 제1 산화제와 상기 제2 산화제는 상이한, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 산화제 및 상기 제2 산화제는 상이한 환원 전위들을 가지는, 방법.

청구항 3

제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 산화제의 환원 전위는 상기 제1 산화제의 환원 전위보다 더 양성인, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 산화제의 환원 전위는 -1.00 V 내지 $+0.50\text{ V}$ 인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 산화제의 환원 전위는 $+0.50\text{ V}$ 내지 $+2.0\text{ V}$ 인, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 산화제는 Au(0)를 산화시키지 못하는, 방법

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제2 산화제는 Au(0)를 산화시키는, 방법

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 산화제는 Fe(III) 염, Cu(II) 염, Te(IV) 염, Cr(III) 염, 또는 Mn(VII) 염을 포함하는, 방법.

청구항 9

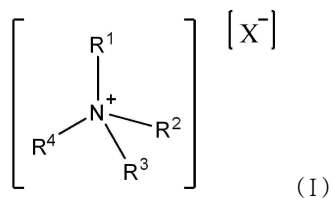
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 산화제는 FeCl₃, FeF₃, FeBr₃, FeI₃, Fe(CN)₆, Fe(SCN)₃, Fe(NO₃)₃, Fe(SO₄)₃, Fe(OH)₃, Fe(C₂H₃O₂)₃, CuCl₂, CuF₂, CuBr₂, CuI₂, Cu(NO₃)₂, CuSO₄, CuO, Cu(OH)₂, TeCl₄, TeF₄, TeBr₄, TeI₄, TeO₂, 또는 KMnO₄를 포함하는, 방법

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제2 산화제는 I₂ or SeCl₄, SeF₄, SeBr₄, SeI₄, SeO₂를 포함하는, 방법

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 4차 암모늄 염 및 제2 4차 암모늄 염은 각각 독립적으로 화학식 (I)의 화합물인 방법.



상기 화학식 (I)에서,

상기 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₅ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₀ 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₂ 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₇ 내지 C₁₂ 알카릴기이거나, 또는 R¹ 및 R²는 이들이 부착된 N 원자와 함께 치환되거나 비치환된 5 내지 11 원형 고리를 형성하고,

상기 R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₅ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₀ 사

이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₂ 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₇ 내지 C₁₂ 알카릴기이고,

상기 X⁻는 NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, SO₃CF₃, 비타르트레이트(Bitartrate), 디하이드로젠 시트레이트(dihydrogen citrate), 또는 COOCF₃⁻이고,

상기 치환되는 것은 작용기가 OH, SH, SR⁵, Cl, Br, F, I, NH₂, CN, NO₂, COO⁻, COOR⁵, CHO, COR⁵, 및 OR⁵로부터 선택되는 하나 이상의 작용기로 치환되는 것을 의미하고,

상기 R⁵는 H, C₁-C₁₀ 알킬기 또는 C₁-C₁₀ 시클로 알킬기이다.

청구항 12

제1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 4차 암모늄 염 및 상기 제2 4차 암모늄 염은 각각 독립적으로, 콜린 클로라이드(choline chloride), 콜린 히드록사이드(choline hydroxide), 콜린 아세테이트(choline acetate), 콜린 비타르트레이트(choline bitartrate), 콜린 디하이드로젠 시트레이트(choline dihydrogencitrate), 베타인(betaine), 베타인 HCL(betaine HCl), 암모늄 클로라이드(ammonium chloride), 메틸암모늄 클로라이드(methylammonium chloride), 에틸암모늄 클로라이드(ethylammonium chloride), 테트라-부틸암모늄 클로라이드(tetra-butylammonium chloride), 또는 에탄올아민 하이드로클로라이드(ethanolamine hydrochloride)인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 수소 결합 공여체 및 상기 제2 수소 결합 공여체는 각각 독립적으로 화학식 R⁶COOH, R⁷R⁸NH, R⁹CZNH₂, R¹⁰OH, 또는 HO-R¹¹-OH의 화합물이고,

상기 R⁶, R⁷, R⁸, 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₈ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₈ 알케닐기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는, 치환 또는 비치환된 C₇ 내지 C₁₂ 알카릴기이고,

상기 R¹¹은 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₁₁ 알킬기이고,

상기 치환되는 것은 작용기가 H, SR₅, Cl, Br, F, I, NH₂, CN, NO₂, 3,4-dihydroxy-2H-furan-5-one, CONR⁵, COOR⁵, COR⁵ 및 OR⁵로부터 선택되는 하나 이상의 작용기로 치환되는 것을 의미하고, 상기 R⁵는 H, C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, C₁-C₁₀ 시클로 알킬기이고,

상기 R⁹는 R⁶ 또는 NHR¹²로 정의되는 그룹이고, R¹²는 H, 또는 C₁-C₆ 알킬기이고; 및

상기 Z는 O 또는 S인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 수소 결합 공여체 및 상기 제2 수소 결합 공여체는 각각 독립적으로 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 우레아, 옥살산, 말론산, 레블린산, 젖산, 구연산, 말레산, 말론아미드, 아세트아미드, 옥살산 이수화물, 아스코르브산, 글루타르산, 글리콜산, 만델산, 숙신산, 타

르타르산, 또는 페놀인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 4차 암모늄 염 대 상기 제1 수소 결합 공여체의 몰비는 4:1 내지 1:20인, 방법.

청구항 16

제1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제2 4차 암모늄 염 대 상기 제2 수소 결합 공여체는 4:1 내지 1:20인, 방법.

청구항 17

제1항 내지 제 16항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 산화제는 $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ 내지 2.5 mol dm^{-3} 의 농도로 존재하는, 방법.

청구항 18

제1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제2 산화제는 $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ 내지 1.5 mol dm^{-3} 의 농도로 존재하는, 방법.

청구항 19

제1항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 침출 단계에서, 상기 제1 깊은 공용 용매와 상기 제1 산화제의 합 대 고체 물질 내 금속의 비율은 1:50 내지 100:1(w:w)인 방법.

청구항 20

제1항 내지 제 19항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제2 침출 단계에서, 상기 제2 깊은 공용 용매와 상기 제2 산화제의 합 대 상기 고체 물질 내 금속의 비율은 1:50 내지 100:1(w:w)인 방법.

청구항 21

제1항 내지 제 20항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 침출 단계에서, 상기 제1 깊은 공용 용매 대 상기 고체 물질의 비율은 1:50 내지 100:1 (w/w)인 방법.

청구항 22

제1항 내지 제 21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 침출 단계에서, 상기 제2 깊은 공용 용매 대 상기 고체 물질은 1:50 내지 100:1(v/w)인, 방법.

청구항 23

제1항 내지 제 22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 침출 단계 및 상기 제2 침출 단계에서, 상기 고체 물질은 10℃ 내지 120℃에서 5분 내지 240 시간동안 침출되는, 방법.

청구항 24

제1항 내지 제 23항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 4차 암모늄 염 및 상기 제2 4차 암모늄 염은 각각 독립적으로 콜린 클로라이드, 콜린 하이드록사이드, 콜린 아세테이트, 콜린 비타르테이트, 콜린 디하이드로젠 시트레이트, 베타인, 베타인 HCl, 암모늄 클로라이드, 메틸 암모늄 클로라이드, 에틸암모늄 클로라이드, 테트라-부틸암모늄 클로라이드, 또는 에탄올아민 하이드로클로라이드이고;

상기 제1 수소 결합 공여체 및 상기 제2 수소 결합 공여체는 각각 독립적으로 에틸렌 글리콜,グリ세롤, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 우레아, 옥살산, 말론산, 레블린산, 젯산, 구연산, 말레산, 말론아미드 우레아(malonamide urea), 아세트아미드, 옥살산 이수화물, 아스코르브산, 글루타르산, 글리콜산, 만델산, 숙신산, 타르타르산, 또는 페놀이고,

상기 제1 4차 암모늄염 및 상기 제2 4차 암모늄염 대 상기 제1 수소 결합 공여체 및 상기 제2 수소 결합 공여체의 몰비는 4:1 내지 1:20이고;

상기 제1 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이하이고; 및

상기 제2 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이상인, 방법.

청구항 25

제1항 내지 제 24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 4차 암모늄 염 및 상기 제2 4차 암모늄 염은 콜린 클로라이드이고;

상기 제1 수소 결합 공여체 및 상기 제2 수소 결합 공여체는 에틸렌 글리콜이고;

상기 제1 4차 암모늄염 대 상기 제1 수소 결합 공여체 및 상기 제2 4차 암모늄염 대 상기 제2 수소 결합 공여체의 몰비는 1:2이고;

상기 제1 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이하 그리고/또는 제1 산화제는 Fe(III) 염 또는 Cu(II) 염이고; 및

상기 제2 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이상 그리고/또는, 제2 산화제는 I₂인, 방법.

청구항 26

제1항 내지 제 25항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 액체 상으로부터 하나 이상의 금속들을 회수하는 단계; 및

상기 제2 액체 상으로부터 하나 이상의 금속들을 회수하는 단계 중 적어도 한 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 27

제1항 내지 제 26항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 침출 단계 전에, 상기 제1 침출된 고체 물질을 여과, 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 28

고체 물질로부터 하나 이상의 금속을 추출하는 방법에 있어서,

(i) 침출 용액과 고체 물질을 접촉시키는 것을 포함하는 침출 단계를 포함하고,

상기 침출 용액은,

4차 암모늄 염 및 수소 결합 공여체를 4:1 내지 1:20의 몰비로 반응시켜 형성된 깊은 공융 용매, 및

제1 산화제를 포함하고,

상기 제1 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이하 그리고/또는 상기 제1 산화제는 Fe(III) 염, Cu(II) 염, Te(IV) 염, Cr(III) 염 또는 Mn(VII) 염인, 방법.

청구항 29

고체 물질로부터 하나 이상의 금속을 추출하는 조성물에 있어서,

제1 4차 암모늄 염 및 제1 수소 결합 공여체를 4:1 내지 1:20의 몰비로 반응시켜 형성된 깊은 공융 용매; 및

제1 산화제를 포함하고,

상기 제1 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이하 그리고/또는 제1 산화제는 Fe(III) 염, Cu(II) 염, Te(IV) 염, Cr(III) 염 또는 Mn(VII) 염인, 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 깊은 공융 용매(Deep Eutectic Solvents, DES) 및 산화제(oxidizers)를 사용하여 고체 물질로부터 금속을 추출하기 위한 방법 및 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 깊은 공융 용매(Deep Eutectic Solvents, DES)는 구성 성분들 중 어느 구성 성분의 녹는점보다 낮은 단일 온도에서 녹는 균일한 혼합물을 제공하기 위한 특정 성분들의 복합체화에 의해 형성된다. 깊은 공융 용매(DES)를 형성하도록 복합체화 될 수 있는 구성 성분들의 예로는 4차 암모늄 염과 수소 결합 공여체들이 있다.

[0003] 발견 이후, 깊은 공융 용매는 금속 산화물 및 염화물의 용해를 포함하여 다양한 응용분야들을 발견하였다. 이와 관련하여, WO 02/26701 A2는 다양한 깊은 공융 용매의 제법 및 배터리 전해질, 금속 산화물용 용매, 금속의 전착 및 전해 연마, 그리고 화학 반응용 용매로서의 그들의 용도를 개시한다.

[0004] 이후에 깊은 공융 용매가 요오드(iodine) 형태의 산화제와 결합되는 경우 금, 은, 구리, 니켈, 주석, 납, 알루미늄, 철 등과 같은 천연 금속(native metal)이 용해될 수 있다는 것이 발견되었다(Abbott et al., *Electrocatalytic recovery of elements from complex mixtures using deep eutectic solvents*, *Green Chem.*, 2015, 17, pp 2172-2179). 요오드는 물에 잘 용해되지 않으므로, 대부분의 수성 화학물질에는 부적합하다. 그러나, 요오드는 깊은 공융 용매에는 매우 잘 용해되며, 한번 용해되면 광범위한 금속들을 산화시킬 수 있다.

[0005] 천연 금속을 용해시키는 깊은 공융 용매의 능력은 현재 강한 무기산이나 시안화물 또는 수은과 같은 독성 화학 물질을 흔히 사용하는 습식 야금 (hydrometallurgical) 공정 및 에너지 집약적 건식 야금(pyrometallurgical) 공정금속 추출분야에 잠재적인 응용분야들을 가진다.

[0006] 천연 금속들을 용해시키기 위해 요오드와 함께 깊은 공융 용매를 사용하는 것은 그러나 단점이 있다. 이들은 요오드의 높은 가격, 광범위한 금속을 산화시키는 능력으로 인한 낮은 금속 선택성, 및 추가적인 물에 대한 민감

성이 포함된다.

[0007] 상술한 관점에서, 이러한 단점을 해결하기 위해 산화제 및 깊은 공용 용매를 포함하는 조성물이 필요하다. 추가적으로, 금속들의 공정 후 회수가 단순화되도록, 특정 금속들에 대한 선택성이 개선되어 고체 물질로부터 금속을 추출하는 공정이 필요하다. 이는 특히 인쇄 회로 기판(Printed Circuit Boards, PCBs), 중앙 처리 장치(Central Processing Units, CPUs), 랜덤 액세스 메모리(Random Access Memory, RAM)과 같은 전자 폐기물(e-waste)의 고가 구성 요소로부터 금속을 추출하는 경우에 해당된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 공용 용매(DES) 및 산화제를 포함하는 고체 물질로부터 금속을 추출하기 위한 조성물 및 이러한 조성물을 사용하여 고체 물질로부터 금속을 추출하는 방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 조성물은 다양한 금속들을 용해할 수 있으나 금을 포함하는 일부 금속들은 용해하지 않을 수 있다.

[0010] 본 발명에 따르면, 깊은 공용 용매(DES) 및 제1 산화제를 포함하는 조성물과 고체 물질을 먼저 접촉시킨 후, 깊은 공용 용매(DES) 및 제2 산화제를 포함하는 조성물과 고체 물질을 접촉시키는 고체 물질로부터 금속을 추출하는 2단계 방법을 제공하고, 제1 산화제와 제2 산화제는 상이하다.

[0011] 본 발명의 제1 측면에 따르면, 고체 물질로부터 하나 이상의 금속을 추출하는 방법에 관한 것이고, 방법은:

[0012] (i) 제1 침출 용액과 고체 물질을 접촉시키는 것을 포함하고, 이에 의해 제1 침출된 고체 물질 및 제1 액체 상을 제공하는 제1 침출 단계; 및

[0013] (ii) 제2 침출 용액과 상기 제1 침출된 고체 물질을 접촉시키는 것을 포함하고, 이에 의해 제2 침출된 고체 물질 및 제2 액체상을 제공하는 제2 침출 단계를 포함하고,

[0014] 상기 제1 침출 용액은,

[0015] 제1 4차 암모늄 염 및 제1 수소 결합 공여체를 4:1 내지 1:20의 몰비로 반응시켜 형성된 제1 깊은 공용 용매, 및

[0016] 제1 산화제를 포함하고,

[0017] 상기 제2 침출 용액은,

[0018] 제2 4차 암모늄 염 및 제2 수소 결합 공여체를 4:1 내지 1:20의 몰비로 반응시켜 형성된 제2 깊은 공용 용매, 및

[0019] 제2 산화제를 포함하고,

[0020] 상기 제1 산화제와 상기 제2 산화제는 상이하다.

[0021] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 고체 물질로부터 하나 이상의 금속을 추출하는 방법에 관한 것이고, 방법은:

[0022] (i) 침출 용액과 고체 물질을 접촉시키는 것을 포함하는 침출 단계를 포함하고,

[0023] 상기 침출 용액은,

[0024] 4차 암모늄 염 및 수소 결합 공여체를 4:1 내지 1:20의 몰비로 반응시켜 형성된 깊은 공용 용매, 및

[0025] 제1 산화제를 포함하고,

[0026] 상기 제1 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이하 그리고/또는 상기 제1 산화제는 Fe(III) 염, Cu(II) 염, Te(IV) 염, Cr(III) 염 또는 Mn(VII) 염이다.

[0027] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 고체 물질로부터 하나 이상의 금속을 추출하는 조성물에 관한 것이고, 조성물은:

[0028] 4차 암모늄 염 및 제1 수소 결합 공여체를 4:1 내지 1:20의 몰비로 반응시켜 형성된 깊은 공용 용매; 및

- [0029] 제1 산화제를 포함하고,
- [0030] 상기 제1 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이하 그리고/또는 상기 제1 산화제는 Fe(III) 염, Cu(II) 염, Te(IV) 염, Cr(III) 염 또는 Mn(VII) 염이다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 조성물은 깊은 공용 용매를 포함하여, 높은 산화제 용해도를 가지고 많은 금속들을 용해하고, 금을 포함하는 일부 금속들은 용해하지 않는다.
- [0032] 본 발명에 따른 조성물을 사용하는 고체 물질로부터 금속을 추출하는 방법은 고체 물질이 상기 조성물과 접촉된 후 금이 풍부한 고체 물질을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1a는 실시예 1에 따라, 수지를 염화 클로라이드 및 에틸렌 글리콜을 1:2의 화학량론적 비율로 포함하는 DES (당업계에서 E200으로 알려져 있음) + 1M FeCl₃에 담금으로써 수지 상의 Cu, Ni, 및 Au가 예칭되는 깊이를 설명하는 도면이다.
- 도 1b는 실시예 1에 따라, 수지를 E200 + 0.5M I₂에 담금으로써 수지 상의 Cu, Ni, 및 Au가 예칭되는 깊이를 설명하는 도면이다.
- 도 2 내지 도 5는 실시예 2에 설명된 침출 공정 동안 침출된 각 금속의 표준화된 백분율을 도시하는 도면이다.
- 도 6은 실시예 3에 따라 상이한 온도들에서 상이한 산화제들로 전자 폐기물(E-waste)을 처리하는 동안 손실된 중량 백분율을 도시하는 도면이다.
- 도 7은 실시예 4에 따른 <1.2 mm 전자 폐기물 침출에 대한 시간, DES:고체 비율, 수분 함량 및 온도의 영향을 도시하는 도면이다.
- 도 8은 실시예 5에 설명된 침출 공정 동안 침출된 각 금속의 표준화된 백분율을 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명은 깊은 공용 용매(DES) 및 산화제를 포함하는 조성물 및 상기 조성물을 사용하여 고체 물질로부터 하나 이상의 금속을 추출하는 공정에 관한 것이다. 상기 조성물은 높은 산화제 용해도를 나타내고 많은 금속(전자 고체 폐기 물질에 일반적으로 존재하는 대부분의 금속들을 포함)을 용해할 수 있으나, 금을 포함하는 일부 금속들은 용해할 수 없다. 상기 조성물을 사용하는 고체 물질로부터 금속을 추출하는 공정은 고체 물질이 상기 조성물과 접촉된 후 금이 풍부한 고체 물질을 제공한다. 본 발명에서 고체 물질로부터 금속을 추출하는 공정은 고체 물질로부터 금속을 추출하는 방법과 같은 의미로 사용될 수 있다.
- [0035] 본 발명은, 추가적으로 고체 물질로부터 효율적이고 선택적으로 금속을 추출하는 두 단계 공정에 관한 것이고, 상기 두 단계 공정은 고체 물질을 깊은 공용 용매 및 제1 산화제를 포함하는 조성물과 고체 물질을 접촉하는 제 1 단계를 포함한다. 이 조성물과 고체 물질을 접촉한 후 남은 물질은 제1 단계에서 용해되지 않은 금속들이 풍부하다. 제2 단계에서, 제1 단계로부터의 고체 물질은 깊은 공용 용매 및 제1 산화제와 다른 제2 산화제를 포함하는 조성물과 접촉된다. 제2 단계는 제1 단계 이후 고체 물질에 남아있는 금속들을 용해시킬 수 있다.
- [0036] 본 명세서에 사용된 표현에서 분명히 한 바와 같이, 본 발명은 산화제 및 깊은 공용 용매로 처리하는 두 단계로 제한되지 않으며, 본 명세서 내에 설명된 이전, 도중 및/또는 이후에 수행된 단계들과 동일한 또는 상이한 깊은 공용 용매들 및 산화제들을 사용하는 하나 이상의 추가적 단계를 포함할 수 있다.
- [0037] 깊은 공용 용매들은 비수성 용매이고, 이는 본 발명의 조성물 및 공정의 물 소비량이 매우 낮다는 것을 의미한다. 깊은 공용 용매들의 낮은 증기압은 또한 다량의 휘발성 유기 화합물들 또는 미립자 배출들을 생산하지 않고 증발로 인한 용매 손실을 최소화하면서 공정들이 높은 온도에서 실행될 수 있다는 것을 의미한다. 깊은 공용 용매의 상대적으로 온화한(benign) 특성은 깊은 공용 용매가 사용자 친화적이라는 것을 의미한다.
- [0038] 본 발명은 전자 폐기물(e-waste) 또는 폐 전기 전자 장비(WEEE)와 같은 금속 함유 고체 물질을 처리하기 위한 저탄소, 저에너지 및 환경 친화적인 방법을 달성한다. 공정은 종종 강한 무기산이나 시안화물 수은과 같은 독성 화학물질을 사용하는 환경에 유해한 습식 야금 공정들, 그리고 이러한 물질들을 재활용하는데 일반적으로 사용

되는 에너지 집약적인 건식 야금 공정을 대체할 수 있다. 더하여, 본 발명은 다금속 공급원료로부터 높은 금속 회수율을 달성하고, 자본 집약적 건식 야금 공정에 비해 상대적으로 저렴한 비용으로 복잡한 금속 회수가 가능하다.

- [0039] 위의 장점들 외에도, 본 발명의 두단계 공정은 고체 물질 내에 함유된 유가 금속들의 회수를 위한 효율적이고 선택적인 공정을 제공하고, 시장 수요와 맞게 맞춤화될 수 있는 혼합 금속 제품들 또는 단일 원소 금속 제품들을 생산할 수 있다.
- [0040] 정의들.
- [0041] 산화제들 - 특정 화합물이 본 명세서에서 산화제(예, FeCl₃)로 언급되는 경우, 산화제가 깊은 공용 용매에 용해되면 반대이온(예, Cl⁻)이 변할 수 있기 때문에, 이는 조성물에 첨가되는 형태의 산화제를 지칭한다.
- [0042] 본 발명의 제1 측면에 따르면, 고체 물질로부터 하나 이상의 금속을 추출하는 공정에 관한 것이고, 공정은:
- [0043] (i) 제1 침출 용액과 고체 물질을 접촉시키는 것을 포함하고, 이에 의해 제1 침출된 고체 물질 및 제1 액체 상을 제공하는 제1 침출 단계, 및
- [0044] (ii) 제2 침출 용액과 상기 제1 침출된 고체 물질을 접촉시키는 것을 포함하고, 이에 의해 제2 침출된 고체 물질 및 제2 액체상을 제공하는 제2 침출 단계를 포함하고,
- [0045] 상기 제1 침출 용액은,
- [0046] 제1 4차 암모늄 염 및 제1 수소 결합 공여체를 4:1 내지 1:20의 몰비로 반응시켜 형성된 제1 깊은 공용 용매, 및
- [0047] 제1 산화제를 포함하고,
- [0048] 상기 제2 침출 용액은,
- [0049] 제2 4차 암모늄 염 및 제2 수소 결합 공여체를 4:1 내지 1:20의 몰비로 반응시켜 형성된 제2 깊은 공용 용매, 및
- [0050] 제2 산화제를 포함한다.
- [0051] 산화제들.
- [0052] 본 발명에 따른 산화제들은 고체 물질의 하나 이상의 금속들을 산화된 형태로 산화시켜 깊은 공용 용매에 금속을 용해시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 산화제들은 (하기에 설명되는) 깊은 공용 용매를 형성하는 성분들에 더한 추가 성분이고, 산화제들은 그 자체로 깊은 공용 용매의 일부를 형성하지 않는다. 산화제들은 깊은 공용 용매가 4차 암모늄 염 및 수소 결합 공여체로부터 형성된 후에 침출 용액에 첨가될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 제1 측면에서, 제1 산화제 및 제2 산화제는 서로 상이하다는 점을 제외하고는 특별하게 제한되지 않는다. 주어진 금속을 용해하거나 및/또는 산화하는 산화제의 능력은 산화제의 환원 전위에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 발명의 제1 산화제 및 제2 산화제는 상이한 환원 전위를 가질 수 있다. 예를 들어, 제2 산화제의 환원 전위는 제1 산화제의 환원 전위보다 더 양성일 수 있다. 양의 환원 전위가 더 낮은 제1 산화제는 특정 금속들을 산화(그래서 용해)시킬 수 없을 수 있다. 이는 공정의 각 단계에서 특정 금속들을 선택적 용해할 수 있게 한다. 예를 들어, 제1 산화제는 금을 산화시킬 수 없거나 산화시키지 않는 산화제일 수 있는 반면, 제2 산화제는 금을 산화시키는 산화제일 수 있다.
- [0054] 제1 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이하, 선택적으로 -0.01V 내지 +0.50V, 선택적으로 0V 내지 +0.49V, 예를 들어, 0V, +0.1V, +0.2V, +0.3V, 0.4V, 또는 +0.49V일 수 있다. 이러한 범위의 환원 전위를 갖는 산화제는 금을 포함한 특정 금속을 산화(따라서 용해)할 수 없을 수 있다. 제2 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이상, 선택적으로 +0.50V 내지 +2.0V, 선택적으로 +0.51V 내지 +2.0V, 선택적으로 +1.0V 내지 +2.0V, 예를 들어 +1.0V, +1.1V, +1.2V, +1.3V, +1.4V, +1.5V, +1.6V, +1.7V, +1.8V, +1.9V 또는 +2.0V일 수 있다. 이러한 범위의 환원 전위를 갖는 산화제는 금을 포함한 특정 금속을 산화(따라서 용해)할 수 있다.
- [0055] 제1 산화제는 Fe(III) 염, Cu(II) 염, Te(IV) 염, Cr(III) 염, 또는 Mn(VII) 염일 수 있고, 바람직하게는 제1 산화제는 Fe(III) 염 또는 Cu(II) 염, 더욱 바람직하게는 여기서 제1 산화제는 Fe(III) 염일 수 있다. 제1 산화제는 바람직하게는 FeCl₃, FeF₃, FeBr₃, FeI₃, Fe(CN)₆, Fe(SCN)₃, Fe(NO₃)₃, Fe(SO₄)₃, Fe(OH)₃, Fe(C₂H₃O₂)₃,

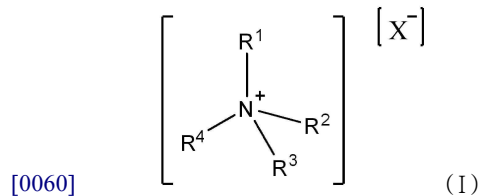
CuCl₂, CuF₂, CuBr₂, CuI₂, Cu(NO₃)₂, CuSO₄, CuO, Cu(OH)₂, TeCl₄, TeF₄, TeBr₄, TeI₄, TeO₂, 및 KMnO₄, 바람직하게는 제1 산화제는 FeCl₃ 또는 CuCl₂, 더욱 바람직하게는 제1 산화제는 FeCl₃일 수 있다. 이러한 산화제들은 금을 포함한 특정 금속들을 산화(따라서 용해)시킬 수 없을 수 있다.

[0056] 본 발명의 제1 산화제는 0.001 mol dm⁻³ 내지 2.5 mol dm⁻³, 바람직하게는 0.01 mol dm⁻³ 내지 2 mol dm⁻³, 더욱 바람직하게는 0.1 mol dm⁻³ to 1.5 mol dm⁻³, 예를 들어 0.1 mol dm⁻³, 0.25 mol dm⁻³, 0.5 mol dm⁻³, 0.75 mol dm⁻³, 1 mol dm⁻³, 1.25 mol dm⁻³, 내지 1.5 mol dm⁻³의 농도로 존재할 수 있다.

[0057] 깊은 공용 용매들(Deep eutectic solvents, DESs)

[0058] 본 발명에 따른 깊은 공용 용매들은 4차 암모늄 염과 수소 결합 공여체를 반응시키거나, 조합시키거나, 착화시킴으로써 제조될 수 있다.

[0059] 본 발명의 제1 측면에서, 제1 4차 암모늄 염 및 제2 4차 암모늄 염은 특별하게 제한되지 않으며, 후술하는 수소 결합 공여체와 깊은 공용 용매(DES)를 형성할 수 있는 것이라면 어느 것일 수 있다. 제1 4차 암모늄 염 및 제2 4차 암모늄 염은 각각 독립적으로 화학식 (I)의 화합물일 수 있다.



[0061] 상기 화학식 (I)에서,

[0062] R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₅ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₀ 사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₂ 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₇ 내지 C₁₂ 알카릴기이거나, 또는 R¹ 및 R²는 이들이 부착된 N 원자와 함께 치환되거나 비치환되지 않은 5 내지 11 원형 고리를 형성하고,

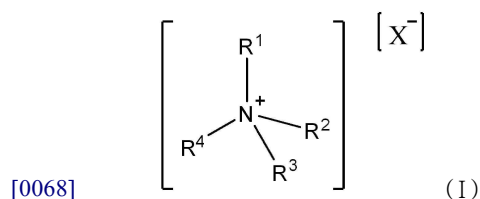
[0063] R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₅ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₀ 사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₂ 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₇ 내지 C₁₂ 알카릴기이고,

[0064] X⁻는 NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, SO₃CF₃, 비타르트레이트(Bitartrate), 디하이드로젠 시트레이트(dihydrogen citrate), 또는 COOCF₃⁻이고,

[0065] 상기 치환되는 것은 작용기가 OH, SH, SR⁵, Cl, Br, F, I, NH₂, CN, NO₂, COO⁻, COOR⁵, CHO, COR⁵, 및 OR⁵로부터 선택되는 하나 이상의 작용기로 치환되는 것을 의미하고,

[0066] R⁵는 H, C₁-C₁₀ 알킬기 또는 C₁-C₁₀ 시클로 알킬기이다.

[0067] 제1 4차 암모늄 염 및 제2 4차 암모늄 염은 각각 독립적으로 화학식 (I)의 화합물일 수 있다.



[0069] 상기 화학식 (I)에서,

[0070] R¹, R² 및 R³는 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬기이고, R⁴는 치환 또는 비치환된 C₁ 내지

C₄ 알킬기이고, X⁻는 상술한 바와 동일하고, 여기서 치환은 상술한 치환과 동일한 의미다.

- [0071] 보다 바람직하게는, R¹, R² 및 R³는 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C₁ 알킬기이고, R⁴는 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬기이고, 여기서 치환 되는 것은 작용기가 OR⁵, COO⁻, 및 COOR⁵로부터 선택되는 하나 이상의 작용기로 치환되는 것을 의미하고, R⁵는 H, C₁-C₁₀ 알킬기 또는 C₁-C₁₀ 시클로 알킬기이고, X⁻는 상술한 바와 동일하다.
- [0072] 예를 들어, 제1 4차 암모늄 염 및 제2 4차 암모늄 염은 각각 독립적으로 콜린 클로라이드 (choline chloride), 콜린 히드록사이드(choline hydroxide), 콜린 아세테이트(choline acetate), 콜린 비타르테이트(choline bitartrate), 콜린 디하이드로젠 시트레이트(choline dihydrogencitrate), 베타인(betaine), 베타인 HCL(betaine HCl), 암모늄 클로라이드(ammonium chloride), 메틸암모늄 클로라이드(methylammonium chloride), 에틸암모늄 클로라이드(ethylammonium chloride), 테트라-부틸암모늄 클로라이드(tetra-butylammonium chloride), 또는 에탄올아민 하이드로클로라이드(ethanolamine hydrochloride)일 수 있고, 바람직하게는 제1 4차 암모늄 염 및 제2 4차 암모늄 염은 콜린 클로라이드(choline chloride)이다.
- [0073] 본 발명의 제1 수소 결합 공여체 및 제2 수소 결합 공여체는 특별하게 제한되지 않으며, 전술한 4차 암모늄염들과 함께 깊은 공유 용매(DES)를 형성할 수 있는 것이라면 어느 것이든지 가능하다.
- [0074] 제1 수소 결합 공여체 및 제2 수소 결합 공여체는 각각 독립적으로 화학식 R⁶COOH, R⁷R⁸NH, R⁹CZNH₂, R¹⁰OH, 또는 HO-R¹¹-OH의 화합물일 수 있고 여기서:
- [0075] R⁶, R⁷, R⁸, 및 R¹⁰는 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₈ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₈ 알케닐기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₇ 내지 C₁₂ 알카릴기이고,
- [0076] R¹¹는 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₁₁ 알킬기이고;
- [0077] 여기서 치환은 OH, SR₅, Cl, Br, F, I, NH₂, CN, NO₂, 3,4-dihydroxy-2H-furan-5-one, CONR⁵, COOR⁵, COR⁵ 및 OR⁵로부터 선택되는 하나 이상의 작용기로 치환되는 것이고;
- [0078] R⁵는 H, C₁ 내지 C₁₀ 알킬기 또는 C₁ 내지 C₁₀ 시클로 알킬기이고;
- [0079] R⁹는 R⁶ 또는 NHR¹²로 정의되는 그룹이고, R¹²는 H, 또는 C₁-C₆ 알킬기이고; 및
- [0080] Z는 O 또는 S이다.
- [0081] 제1 수소 결합 공여체 및 제2 수소 결합 공여체는 화학식 R⁶COOH, R⁹CZNH₂, 또는 HO-R¹¹-OH의 화합물일 수 있고, R⁶, R⁹, Z 및 R¹¹는 상기 정의된 바와 동일하다.
- [0082] 제1 수소 결합 공여체 및 제2 수소 결합 공여체는 각각 독립적으로 화학식 R⁶COOH, R⁹CZNH₂, 또는 HO-R¹¹-OH의 화합물일 수 있고, 여기서:
- [0083] R⁶은 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₆ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₆ 알케닐기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이고;
- [0084] R⁹는 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₆ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₆ 알케닐기, 또는 NHR¹²이고, 여기서 R¹²은 H, 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₆ 알킬기이고;
- [0085] Z는 O이고; 및

- [0086] R^{11} 는 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_8 알킬기이고,
- [0087] 여기서 치환은 OH, $CONR^5$, $COOR^5$, COR^5 및 OR^5 로부터 선택되는 하나 이상의 작용기로 치환되는 것을 의미하고, 여기서 R^5 는 H, C_1 내지 C_6 알킬기 또는 C_1 내지 C_6 시클로 알킬기이다.
- [0088] 제1 수소 결합 공여체 및 제2 수소 결합 공여체는 각각 독립적으로 화학식 R^6COOH , R^9CZNH_2 , 또는 $HO-R^{11}-OH$ 의 화합물일 수 있고, 여기서:
- [0089] R^6 은 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_5 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_4 알케닐기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이고;
- [0090] R^9 는 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_5 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_4 알케닐기, 또는 NHR^{12} 이고, 여기서 R^{12} 은 H, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_6 알킬기이고;
- [0091] Z는 O이고; 및
- [0092] R^{11} 는 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_5 알킬기이고,
- [0093] 여기서 치환은 OH, $CONR^5$, $COOR^5$, COR^5 및 OR^5 로부터 선택되는 하나 이상의 작용기로 치환되는 것을 의미하고, 여기서 R^5 는 H, C_1 내지 C_6 알킬기 또는 C_1 내지 C_8 시클로 알킬기이다.
- [0094] 제1 수소 결합 공여체 및 제2 수소 결합 공여체는 각각 독립적으로 화학식 R^6COOH , 또는 $HO-R^{11}-OH$ 의 화합물일 수 있고, 여기서:
- [0095] R^6 은 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_5 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_4 알케닐기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이고;
- [0096] R^{11} 는 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_5 알킬기이고;
- [0097] 여기서 치환은 OH, $CONR^5$, 및 $COOR^5$ 로부터 선택되는 하나 이상의 작용기로 치환되는 것을 의미하고, 여기서 R^5 는 H, C_1 내지 C_6 알킬기이다.
- [0098] 제1 수소 결합 공여체 및 제2 수소 결합 공여체는 각각 독립적으로 화학식 $HO-R^{11}-OH$ 의 화합물일 수 있고, 여기서:
- [0099] R^{11} 는 C_1 내지 C_5 알킬기이고, OH 및 $COOR^5$ 로부터 선택되는 하나 이상의 작용기로 치환될 수 있고, 여기서 R^5 는 H, 또는 C_1 알킬기이다.
- [0100] 예를 들어, 제1 수소 결합 공여체 및 제2 수소 결합 공여체는 각각 독립적으로 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol), 1,2-프로판디올(1,2-propanediol), 1,3-프로판디올(1,3-propandiol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 1,5-펜탄디올(1,5-pentanediol), 우레아(urea), 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 레블린산(levulinic acid), 젖산(lactic acid), 구연산(citric acid), 말레산(maleic acid), 말론아미드(malonamide), 아세트아미드(acetamide), 옥살산 이수화물(oxalic acid dihydrate), 아스코르브산(ascorbic acid), 글루타르산(glutaric acid), 글리콜산(glycolic acid), 만델산(mandelic acid), 숙신산(succinic acid), 타르타르산(tartaric acid) 또는 페놀(phenol), 바람직하게는 제1 수소 결합 공여체 및 제2 수소 결합 공여체는 에틸렌 글리콜이다.
- [0101] 제1 4차 암모늄염과 제1 수소 결합 공여체의 몰비는 제1 4차 암모늄 염과 제1 수소 결합 공여체가 결합되었을 때 깊은 공유 용매(DES)가 형성되는 비율이어야 한다는 점을 제외하고는 특별하게 제한되지 않는다. 제1 4차 암모늄 염대 제1 수소 결합 공여체의 몰비는 4:1 내지 1:20, 바람직하게는 3.5:1 내지 1:15, 더욱 바람직하게는

2.5:1 내지 1:10, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 1:4, 예를 들어 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4일 수 있다.

- [0102] 본 발명에서는 (당업계에서 E200으로 알려진)폴린 클로라이드 및 에틸렌 글리콜을 1:2의 화학양론 비로 포함하는 깊은 공용 용매(DES)가 본 발명의 단계들을 수행하는데 유리하다는 것을 기술한다.
- [0103] 깊은 공용 용매(DES)는 0% 희석제(w/w)에서 최대 75% 희석제(w/w)의 범위의 수성 및/또는 유기 용매들로 희석될 수 있다. 희석제는 물, 에탄올, 아세토니트릴(acetonitrile), 디클로로메탄(dichloromethane), 아세톤(acetone)으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 깊은 공용 용매(DES)는 흡습성이 있을 수 있으며 본질적으로 특정 양의 물, 예를 들어 2%(w/w)의 수분을 함유할 수 있다. 깊은 공용 용매(DES)는 예를 들어, 16%(w/w)의 총 물 중량까지 물로 추가로 희석될 수 있다.
- [0104] 공정 매개변수(Process parameters)
- [0105] 고체 물질은 금속을 포함하는 임의의 고체 물질일 수 있다. 고체 물질은 전자 폐기물과 같은 고체 폐기물, 예를 들어 인쇄 회로 기판일 수 있다. 고체 물질 내 금속들은 특별하게 제한되지 않으며, 당업자에게 알려진 임의의 금속일 수 있다. 예를 들어, 금속은 알루미늄, 강철, 구리, 니켈, 주석, 납, 팔라듐, 아연, 은, 크롬, 코발트, 바나듐, 인듐, 수은, 안티몬, 갈륨, 베릴륨, 몰리브덴, 카드뮴, 및 금일 수 있다.
- [0106] 제1 액체상은 상기 금속들 중 임의의 것 또는 전부를 포함할 수 있거나, 제1 액체상은 금을 제외한 상기 금속 중 임의의 것 또는 전부를 포함할 수 있다. 제2 액체상은 상기 금속들 중 임의의 것 또는 전부를 포함할 수 있거나, 제2 액체상은 금만을 포함할 수 있다.
- [0107] 침출 단계를 수행하기 전에, 고체 물질은 그들의 입자 크기를 줄이도록 압착하거나(crush), 그라인딩 되거나, 파쇄되어 분쇄될 수 있다. 이는 금속들을 추출하는데 필요한 산화제 및 깊은 공용 용매(DES)의 양을 줄임으로써 침출 공정의 효율성을 증가시킬 수 있다. 고체 물질은 10 mm 미만, 바람직하게는 1.2 mm 미만, 예를 들어 10 마이크로미터 내지 1 mm의 입자 크기로 분쇄될 수 있다. 일 실시예에서, 고체 물질은 깊은 공용 용매(DES) 처리 전에 1.2mm의 기공 크기를 가지는 체를 사용하여 두 부분으로 분리되고 세분된다. 추가적으로, 알루미늄 및 강철은 침출 단계를 수행하기 전에 예를 들어, 중량(gravimetric)/와전류(eddy current)/자기 분리(magnetic separation) 기술들에 의해 제거될 수 있다. 이것 역시 침출 공정의 효율성을 증가시킬 수 있다.
- [0108] 제1 침출 공정 및 제2 침출 공정에서, 깊은 공용 용매(DES)와 산화제의 합 대 고체 물질 내 금속의 비율은 1:50 내지 100:1, 1:40 내지 75:1, 1:30 내지 50:1, 1:25 내지 25:1, 또는 1:20 내지 10:1, 예를 들어 1:20, 1:15, 1:10, 1:5, 1:1, 5:1, 또는 10:1(w:w)일 수 있다.
- [0109] 제1 침출 공정 및 제2 침출 공정에서, 깊은 공용 용매(DES) 대 고체 물질의 비율은 1:50 내지 100:1, 1:10 내지 50:1, 1:5 내지 40:1, 1:1 내지 30:1, 2:1 내지 25:1, 예를 들어, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1 또는 25:1 (v/w)일 수 있다.
- [0110] 제1 침출 공정 및 제2 침출 공정에서, 고체 물질은 10°C 내지 120°C, 선택적으로 40°C 내지 110°C, 선택적으로 50°C 내지 100°C, 예를 들어 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 또는 100°C 온도에서 침출될 수 있다.
- [0111] 제1 침출 공정 및 제2 침출 공정에서, 고체 물질은 5분 내지 240시간, 바람직하게는 1시간 내지 144시간, 더욱 바람직하게는 6시간 내지 96시간, 더욱 바람직하게는 12시간 내지 48시간, 더욱 바람직하게는 18시간 내지 36시간 동안, 예를 들어 18, 24, 30 또는 36시간 동안 침출될 수 있다. 일 실시예에서, 고체 물질은 10 °C 내지 120 °C의 온도에서 5분 내지 240 시간 동안, 바람직하게는 80 °C에서 24시간 동안 침출된다.
- [0112] 본 발명의 제1 측면의 실시예에 따르면, 제1 암모늄 염 및 제2 4차 암모늄 염은 각각 독립적으로 폴린 클로라이드, 폴린 하이드록사이드, 폴린 아세테이트, 폴린 비타르트레이트, 폴린 디하이드로젠 시트레이트, 베타인, 베타인 HCl, 암모늄 클로라이드, 메틸 암모늄 클로라이드, 에틸암모늄 클로라이드, 테트라-부틸암모늄 클로라이드, 또는 에탄올아민 하이드로클로라이드일 수 있고; 바람직하게는 제1 및 제2 4차 암모늄염은 폴린 클로라이드이고;
- [0113] 제1 수소 결합 공여체 및 제2 수소 결합 공여체는 각각 독립적으로 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 우레아, 옥살산, 말론산, 레불린산, 젓산, 구연산, 말레산, 말론아미드 우레아(malonamide urea), 아세트아미드, 옥살산 이수화물, 아스코르브산, 글루타르산, 글리콜산, 만델산, 숙신산, 타르타르산, 또는 페놀일 수 있고, 바람직하게는 제1 수소 결합 공여체 및 제2 수소 결합 공여체는 에틸렌 글리콜이고;

- [0114] 제1 4차 암모늄염 및 제2 4차 암모늄염 대 제1 수소 결합 공여체 및 제2 수소 결합 공여체의 몰비는 4:1 내지 1:20, 바람직하게는 2:1 내지 1:4일 수 있고;
- [0115] 제1 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이하일 수 있고/또는 제1 산화제는 Fe(III) 염, Cu(II) 염, Te(IV) 염, Cr(III) 염, 또는 Mn(VII) 염, 바람직하게는 제1 산화제는 Fe(III) 염 또는 Cu(II) 염, 바람직하게는 FeCl₃ 또는 CuCl₂, 더욱 바람직하게는 제1 산화제는 FeCl₃일 수 있고; 및
- [0116] 제2 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이상일 수 있고/또는 제2 산화제는 I₂ 또는 SeCl₄, SeF₄, SeBr₄, SeI₄, SeO₂, 바람직하게는 제2 산화제는 I₂이다.
- [0117] 본 발명의 공정은 제1 액체상으로부터 하나 이상의 금속들을 회수하는 단계; 그리고/또는 제2 액체상으로부터 하나 이상의 금속들을 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 용액으로부터 금속들을 회수하는 공정들은 특별하게 제한되지 않으며, 당업자에게 알려진 임의의 것일 수 있다. 금속은 개별적으로 회수되거나, 다른 금속들과 함께 회수될 수 있다. 회수 공정들은 용매 추출, 침전(예를 들어, 침탄법(cementation)), 및/또는, 전해 화학 반응(예를 들어, 전해 채취(electrowinning))의 방법으로 용액으로부터 금속들을 회수되는 공정이 포함될 수 있다. 특정 실시예들에서, 금은 활성탄(예, Jacobi PICAGOLD® G210AS)을 첨가하여 회수된다.
- [0118] 침출 단계들 동안, 산화제들은 고체 물질 내 금속들을 산화시키고, 이로 인해 산화제는 더 이상 산화시킬 수 없을 정도로 환원될 수 있다. 따라서, 본 발명의 공정들은 산화제들을 재생하는 단계를 더 포함할 수 있다. 재생 단계는 침출 단계 후에 수행될 수 있거나, 또는 산화제가 현장에서 재생되도록 침출 단계와 동시에 수행될 수 있다. 산화제들은 당업자에게 공지된 알려진 임의의 수단에 의해 재생될 수 있다. 예를 들어, 산화제들은 침출 단계로부터 야기된 침출 용액 또는 액체상에 산소를 버블링함으로써 재생될 수 있다. 이 방법은 산화제가 Fe(III) 염, Cu(II) 염, Te(IV) 염, Cr(III) 염, 또는 Mn(VII) 염, 예를 들어 산화제가 FeCl₃인 경우 특별하게 유리할 수 있다. 산화제들은 전해 화학 반응의 방법으로, 예를 들어, 침출 단계로부터 야기된 액상 또는 침출 용액에 전극을 삽입하고 전압을 인가함으로써 재생될 수 있다.
- [0119] 본 발명의 공정들은 각각의 침출 단계들의 후에 고체 물질을 여과, 및/또는 세척, 및/또는, 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이러한 추가 단계들은 임의의 후속 침출 단계들의 효율성을 향상시킬 수 있다.
- [0120] 제2 측면에서 볼 때, 본 발명은 고체 물질로부터 하나 이상의 금속을 침출하는 공정들을 제공하고, 공정은:
- [0121] (i) 고체 물질을 침출 용액과 접촉시키는 것을 포함하는 침출 단계를 포함하고,
- [0122] 상기 침출 용액은,
- [0123] 4차 암모늄 염 및 수소 결합 공여체를 4:1 내지 1:20의 몰비로 반응시켜 형성된 깊은 공용 용매(DES), 및
- [0124] 제1 산화제를 포함하고,
- [0125] 상기 제1 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이하이고 그리고/또는 제1 산화제는 Fe(III) 염, Cu(II) 염, Te(IV) 염, Cr(III) 또는 Mn(VII) 염일 수 있다.
- [0126] 제3 측면에서 볼 때, 본 발명은 고체 물질로부터 하나 이상의 금속을 침출하는 조성물을 제공하고, 조성물은:
- [0127] 제1 4차 암모늄 염과 제1 수소 결합 공여체를 4:1 내지 1:20의 몰비로 반응시켜 형성된 깊은 공용 용매, 및
- [0128] 제1 산화제를 포함하고,
- [0129] 상기 제1 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이하이고 그리고/또는 제1 산화제는 Fe(III) 염, Cu(II) 염, Te(IV) 염, Cr(III) 또는 Mn(VII) 염일 수 있다.
- [0130] 제1 측면의 특징의 설명(제1 산화제, 깊은 공용 용매 및 공정 매개변수에 대한 설명 포함)은 본 발명의 제2 및 제3 측면에도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0131] 상기와 관련하여, 제1 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이하, 선택적으로 -1.00V 내지 +0.50V, 선택적으로 0V 내지 +0.50V, 예를 들어 0V, +0.1V, +0.2V, +0.3V, +0.4V, 또는 +0.5V 일 수 있고, 선택적으로 0V 내지 +0.49V일 수 있다. 이러한 범위의 환원 전위를 가지는 산화제는 금을 포함한 특정 금속들을 산화(따라서 용해) 할 수 없을 수 있다. 제2 산화제의 환원 전위는 +0.50V 이상, 선택적으로 +0.50V 내지 +2.0V, 선택적으로 +0.51V 내지 +2.0V, 선택적으로 +1.0V 내지 +2.0V, 예를 들어, +1.0V, +1.1V, +1.2V, +1.3V, +1.4V, +1.5V, +1.6V, +1.7V,

+1.8V, +1.9V 내지 +2.0V일 수 있다. 이러한 범위의 환원 전위를 가지는 산화제는 금을 포함한 특정 금속들을 산화(따라서 용해) 시킬 수 있다.

[0132] 제1 산화제는 Fe(III) 염, Cu(II) 염, Te(IV) 염, Cr(III) 염, 또는 Mn(VII) 염, 바람직하게는 Fe(III) 염 또는 Cu(II) 염, 보다 바람직하게는 Fe(III) 염일 수 있다. 제1 산화제는 바람직하게 FeCl₃, FeF₃, FeBr₃, FeI₃, Fe(CN)₆, Fe(SCN)₃, Fe(NO₃)₃, Fe(SO₄)₃, Fe(OH)₃, Fe(C₂H₃O₂)₃, CuCl₂, CuF₂, CuBr₂, CuI₂, Cu(NO₃)₂, CuSO₄, CuO, Cu(OH)₂, TeCl₄, TeF₄, TeBr₄, TeI₄, TeO₂, 또는 KMnO₄일 수 있고, 더욱 바람직하게는 제1 산화제는 FeCl₃ 또는 CuCl₂, 더욱 바람직하게는 제1 산화제는 FeCl₃일 수 있다. 이러한 산화제들은 특정 금속들을 산화시키지(따라서 용해시키지) 못할 수 있다.

[0133] 본 발명의 제1 산화제는 0.001 mol dm⁻³ 내지 2.5 mol dm⁻³의 농도, 바람직하게는 0.01 mol dm⁻³ 내지 2 mol dm⁻³의 농도, 보다 바람직하게는 0.1 mol dm⁻³ 내지 1.5 mol dm⁻³의 농도, 예를 들어, 0.1 mol dm⁻³, 0.25 mol dm⁻³, 0.5 mol dm⁻³, 0.75 mol dm⁻³, 1 mol dm⁻³, 1.25 mol dm⁻³, 또는 1.5 mol dm⁻³일 수 있다.

[0134] 실시예들

[0135] 환원 전위

[0136] 본 출원에 인용된 산화제의 환원 전위는 AgCl(0.1M) 내 Ag 기준 전극을 사용하여 각각의 깊은 공용 용매(DES)에서 공식적인 환원 전위로 측정되었다.

[0137] 침출 효율성

[0138] 침출 효율성(즉, 침출 단계 동안 회수되는 각 금속의 백분율)은 남아있는 금속을 모두 용해시키도록 24 시간 동안 왕수에서 침출 단계를 따라 남아있는 고체 물질을 침출시킴으로써 결정되었다. 왕수 내 금속들의 농도는 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)을 통해 측정되었다.

[0139] 실시예1 - DES + FeCl₃ and DES + I₂에서 금속의 용해

[0140] (DES: 깊은 공용 용매)

[0141] 연구의 목적은 전자 폐기물에서 흔히 발견되는 다른 금속인 구리(Cu) 및 니켈(Ni)에 근접할 때 Au가 DES + FeCl₃ and DES + I₂에 용해되는지 여부를 결정하는 것이었다.

[0142] DES는 50°C에서 가열하고 투명하고 균질한 액체가 형성될 때까지 교반하면서 콜린 클로라이드와 에틸렌 글리콜을 1:2 화학양론적 비율로 결합함으로써 형성될 수 있다. 이러한 DES는 E200으로 해당 기술분야에서 알려져 있다. E200 + 1M FeCl₃을 형성하기 위하여, FeCl₃은 모든 고체가 용해될 때까지 50°C에서 교반하면서 E200(1L)에 FeCl₃ 농도 1M로 첨가되었다. E200 + 0.5M I₂를 형성하기 위하여, I₂는 모든 고체가 용해될 때까지 50°C에서 교반하면서 E200 (1L)에 I₂ 농도 0.5M로 첨가되었다.

[0143] Araldite 2020 Resin(E)으로 만든 연마된 수지 블록은 약 1mm 두께의 Cu, Ni 및 Au 금속의 인접 침전물을 포함하는 RS Components Pty Ltd에 의해 공급되었다. 수지 블록은 상술한 바처럼 제조된 200mL의 E200 + 1M FeCl₃에 50°C에서 40분간 담그고, 별도의 수지 블록을 상술한 바처럼 제조된 E200 + 0.5M I₂에 50°C에서 40분간 담갔다. 블록은 0, 5, 10, 20 및 40분의 시간 간격으로 제거되고 탈이온수로 세척된 다음 아세톤으로 세척되었다. 내장된 Zeta3D 소프트웨어 버전 1.8.5를 사용하는 A ZetaTM Instruments Zeta 2000 광학 프로파일러가 이전에 이러한 시간 간격으로 Cu, Ni, 및 Au의 에칭 깊이를 측정하기 위해 사용되었다. 이와 관련하여, 기준선이 DES 체제들로 처리하기 전에 수지에 대한 금속의 높이를 측정함으로써 생성되었다. 금속의 높이는 처리 동안 그리고 처리 후에 측정되었고, 에칭 깊이는 측정된 높이와 기준선 사이의 차이를 계산함으로써 결정되었다. 결과는 하기 표1 및 도 1A 및 도 2B에 도시되었다.

표 1

[0144]

DES	Metal		Time / mins				
			0	5	10	20	40
E200 + 1M FeCl3	Cu	Etch Depth / μm	0.00	15.92	33.26	69.89	123.03

E200 + 1M FeCl3	Ni	0.00	2.62	5.23	11.24	15.17
E200 + 1M FeCl3	Au	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
E200 + 0.5M I2	Cu	0.00	27.87	41.97	79.46	132.87
E200 + 0.5M I2	Ni	0.00	2.32	5.57	8.59	15.43
E200 + 0.5M I2	Au	0.00	5.04	8.42	14.63	23.31

[0145] 표1 및 도 1A 및 도 2B에 도시된 바와 같이, Cu 및 Ni은 두 DES 체제를 사용하여 용해되었다. Au는 I₂를 E200 내 산화제로 사용하여 용해되었으나, Au는 FeCl₃를 E200 내 산화제로 사용하는 경우 용해되지 않았다.

[0146] 실시예2 - 분쇄된 전자 폐기물 상에 수행된 2 단계 침출 공정

[0147] 상업적으로 이용가능한 PCBs, CPUs, RAM 스틱, 커넥터 및 기타 고급 전자 폐기물 물질들의 혼합물로 구성된 전자 폐기물이 본 발명의 2 단계 DES 침출 공정을 사용하는 대량 용해에 대하여 조사되었다.

[0148] 전자 폐기물은 PMS Handelskontor GmbH에서 공급되었고, VeRoLiberator® 기술을 사용하여 분쇄 및 처리되었다. 공급된 물질은 1.2mm의 기공 체를 통해 체질되고, 1.2mm 미만 및 1.2mm 이상의 분획으로 분리되었다. 플라스틱 외장으로 감싼 NdFeB 초자석은 철 물질을 제거하도록 두 분획 위로 통과시켰다. 철 물질 제거 전 각 크기 분획의 금속들의 일반적인 분포는 표2에서 도시된다.

표 2

[0149] 표2 : 분쇄된 전자 폐기물의 상이한 분획(fraction) 크기 데이터.

	Element										
	Cu	Ni	Co	Pd	Au	Ag	Pb	Sn	Fe	Al	Ca
Fraction	%	%	%	g/ton	g/ton	g/ton	ppm	ppm	%	%	%
<1.2 mm	21.5	0.6	0.014	14.1	221	1459	8377	46815	7.3	3.9	2.6
≥1.2 mm	20.4	0.5	0.014	1.3	17	201	2157	15845	12.9	4.1	1.6

[0150] 분획들은 50.0g의 배치(batch)들로 나뉘고, 표 3에 제시된 DES:고체 비율로 예열된 DES1와 결합되고, 자석 교반 막대를 사용하여 핫플레이트 교반기에서 80℃에서 24시간 동안 교반되었다. DES1 체제들은 실시예 1에서와 같이 제조되었다. 이 24 시간 동안 5.0mL의 분취량을 취하고 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)으로 분석했다. 사용된 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)은 QtegraTM 소프트웨어 버전 2.10.3324.131을 사용하는 CetacTM ASX520 Autosampler와 함께 Thermo ScientificTM iCAPTMq-c Quadrupole ICP-MS이다.

[0151] 생성된 고체는 진공 여과되고, 모든 DES1이 고체에서 제거될 때까지 뜨거운 탈이온수로 세척되고 이후 50℃ 진공 오븐에서 24시간 동안 건조되었다. 이 건조된 물질은 이후 예열된 표 3에 기술된 DES2:고체 비율의 DES2 체제로 옮겨지고, 자석 교반 막대를 사용하여 핫플레이트 교반기에서 80℃에서 24시간 동안 교반되었다. DES2 체제는 상기 실시예 1에서와 같이 제조되었다. 생성된 고체는 진공 여과되고, 모든 DES2이 고체에서 제거될 때까지 에탄올을 사용하여 세척된 다음, 뜨거운 탈이온수를 사용하여 세척되었고, 이후 50℃ 진공 오븐에서 24시간 동안 건조되었다.

[0152] 전자폐기물의 이질적 특성 때문에, 금속들의 총 용해도는 남은 고체 잔류물을 액체 대 고체 비율 5:1로 실온에 서 왕수에 24시간 동안 용해시켜 계산되고 ICP-MS를 사용하여 분석된다.

[0153] 표 4-7에 인용된 침출 백분율 값은 (ICP-MS로 측정된) 시작 농도 및 왕수 용액에서 농도 (ICP-MS로 측정된)에 대한 각 시간 간격에서 금속 농도를 보정함으로써 계산된다.

표 3

[0154] 표 3: 상이한 DES:고체 비율 및 상이한 전자 폐기물 분획 비율에서 상이한 DES1 체제들을 테스트한 실험 설명.

Experiment	E-Waste Fraction	DES1 Formulation	DES1:Solid Ratio v/w	DES2 Formulation	DES2:Solid Ratio v/w
EW001	<1.2mm	E200 + 1M FeCl3	15:1	E200 + 0.5M I2	3:1
EW002	<1.2mm	E200 + 1M FeCl3	20:1	E200 + 0.5M I2	5:1

EW003	<1.2mm	E200 + 1M CuCl2	20:1	E200 + 0.5M I2	5:1
EW004	≥1.2mm	E200 + 1M CuCl2	20:1	E200 + 0.5M I2	5:1

[0155] EW001-EW004 동안 침출된 Al, Ni, Cu, Ag, Sn, Au 및 Pb의 백분율은 각각 아래 표 4 내지 7에 나와 있다.

표 4

[0156] 표 4: EW001로부터 침출 데이터

	Total Time/hr	DES1 / % Leached					DES2 / % Leached				
		0.5	1	3	6	24	24.5	25	27	30	48
Element	Al	79.3	82.2	83.5	78.3	85.3	0.0	0.0	0.1	0.5	0.8
	Ni	41.1	55.9	90.3	91.1	98.9	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4
	Cu	39.5	61.0	91.8	92.2	99.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
	Ag	46.9	86.3	123.8	110.1	98.8	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1
	Sn	56.8	75.0	92.0	87.7	91.4	0.2	0.4	1.4	6.4	6.3
	Au	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	63.9	64.2	68.0	87.2	99.2
	Pb	38.9	57.8	96.7	90.7	98.1	0.9	1.0	1.2	1.4	1.4

표 5

[0157] 표 5: EW002로부터 침출 데이터

Total Time / hr	DES1 / % Leached							DES2 / % Leached					
	0.5	1	2	4	5	6	24	24.5	25	26	28	29	
ImnAl	7.6	16.0	50.6	63.6	64.4	62.0	74.5	0.5	0.7	0.9	2.7	5.0	4.5
Ni	65.7	77.6	86.0	85.0	86.3	82.1	98.3	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5
Cu	60.0	75.1	87.1	86.0	87.0	82.3	99.6	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Ag	63.7	74.0	95.1	91.3	97.0	88.1	96.9	1.8	2.1	1.4	2.2	1.7	2.2
Sn	55.6	72.8	86.9	86.0	87.6	83.5	99.0	0.1	0.1	0.2	0.4	0.5	0.5
Au	1.5	2.2	2.4	2.3	2.5	2.3	3.8	25.5	28.7	35.0	40.0	38.6	33.5
Pb	35.2	55.4	80.0	84.0	85.5	82.8	99.3	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2

표 6

[0158] 표 6: EW003로부터 침출 데이터.

Total Time / hr	DES1 / % Leached							DES2 / % Leached					
	0.5	1	2	4	5	6	24	24.5	25	26	28	48	
Element	Al	60.2	62.6	65.3	66.0	67.1	63.6	79.4	0.4	0.4	0.5	0.8	1.8
	Ni	48.7	52.7	55.2	57.1	58.0	55.8	69.9	0.3	0.3	0.4	0.7	2.3
	Cu	70.9	76.4	79.7	80.9	82.3	76.4	98.1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.8
	Ag	62.2	67.3	67.0	61.5	80.2	74.0	96.5	2.9	2.1	2.6	2.2	2.4
	Sn	37.5	60.6	41.0	67.3	64.8	73.0	91.7	0.6	0.7	0.9	1.4	3.8
	Au	2.2	2.6	3.4	3.5	4.1	4.0	5.9	85.2	78.4	90.6	96.2	94.6
	Pb	56.4	72.5	80.0	82.1	83.4	81.5	99.0	0.4	0.4	0.5	0.5	0.6

표 7

[0159]

표 7: EW004로부터 침출 데이터

	Total Time / hr	DES1 / % Leached					DES2 / % Leached						
		1	2	4	5	24	24.5	25	26	28	29	30	48
Element	Al	97.0	96.2	96.9	97.0	92.6	0.0	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2
	Ni	74.4	72.7	78.5	82.5	74.8	0.8	1.8	0.9	1.7	2.8	0.8	1.9
	Cu	80.8	88.1	96.7	100.8	99.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
	Ag	35.2	55.6	86.4	98.8	98.9	1.3	1.5	1.5	1.7	1.7	1.7	0.6
	Sn	54.6	72.8	87.9	91.3	91.2	0.2	0.8	0.5	1.8	2.2	0.4	2.0
	Au	1.7	1.8	2.1	1.9	2.6	41.6	39.5	30.8	29.6	27.0	76.6	92.2
	Pb	26.8	49.9	74.5	89.2	99.6	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2

표 8

[0160]

표 8: 상이한 DES 제제들 및 조건들을 사용한 <1.2 mm 전자 폐기물에 대한 질량 손실 데이터

Time / hr	Mass Loss / wt%		
	E200 + 1 M FeCl ₃ at 80 ° C	E200 + 1 M CuCl ₂ at 80 ° C	E200 + 1 M FeCl ₃ at 40 ° C
0.25	28.4	16.4	9.3
0.5	34.4	24.4	15.1
1	37.3	35.2	17.4
1.5	42.6	29.4	23.3
2	39.3	39.1	21.6
3	40.2	39.5	27.9
4	40.4	39.9	29.0
5	40.1	39.2	-
6	39.3	39.2	33.3
24	40.5	40.6	37.4

[0161]

표 8의 데이터는 도 6에 그래프로 표시되어 있다. 이러한 도면은 낮은 온도는 질량 감소의 초기 속도가 느린 결과를 야기하고, 24시간 후 총 질량 감소는 유사한 것을 보여준다. 총 질량 손실 및 속도는 같은 온도에서 CuCl₂ 및 FeCl₃ 가 산화제로 사용될 때 거의 동일하다.

[0162]

실시예4 - <1.2 mm 전자 폐기물 침출에 대한 DES1 - E200 + 1M FeCl₃의 시간, DES:고체 비율, 수분 함량 및 온도의 영향

[0163]

50mm 내지 2.0mm 범위의 웨지 바 스크린(wedge bar screen)을 통과한 후 <2.0mm 크기의 분획을 얻도록 해머 밀을 사용하여 분쇄된 전자 폐기물의 표본의 침출에서 DES1 (E200 + 1M FeCl₃)의 효율성에 대한 온도, 수분 함량, DES:고체 비율 및 시간의 영향. 생성된 물질의 일반적인 분석은 표 9에서 확인할 수 있고, 이는 ICP-MS(Qtegra™ 소프트웨어 버전 2.10.3324.131을 사용하는 Cetac™ ASX520 Autosampler와 함께 Thermo Scientific™ iCAP™ q-c Quadrupole ICP-MS)를 사용하여 수집되었다.

표 9

[0164]

표 9: <2.0mm 크기의 전자 폐기물 물질의 분석 데이터.

Element	Concentration / ppm
Cu	8827
Fe	47367
Ag	11.6
Sn	1530
Zn	650

Au	70
----	----

[0165] 이 <2.0mm 전자 폐기물로부터 금속을 회수하는 방법은 10.0g 까지의 전자 폐기물 표본들에 대해 수행된 일련의 실험을 통해 조사되었습니다. 모든 경우에 DES 제제 E200 +1M FeCl₃ 가 사용되었다. 물의 기준 wt%, 즉 물 첨가 전 DES 제제 내 물의 양은 2.0 wt%로 측정되었다. 추가 14 wt%의 물을 미리 제조된 E200 + 1M FeCl₃에 중량비로 첨가하고 자기 교반기를 이용하여 상온에서 5분간 교반하였다. 총 수분 함량은 Mettler Toledo® Titrator Compact V20S volumetric Karl Fischer Titrator를 이용하여 측정되었다.

[0166] 이 실험은 표 10에 설명된 행렬을 사용하여 수행되었다. 분석은 실시예 2에서 설명된 대로 ICP-MS를 사용하여 수행되었다. 100% 보다 큰 값들은 작은 표본 이질성 때문이다. 공정은 Radley's Carousel 6 Plus™ System 34 를 사용하여 자석 교반기에서 교반하면서 250mL의 둥근 바닥 플라스크를 사용하여 수행되었다.

표 10

[0167] 표 10: 프로세스 파라미터의 범위를 비교한 DES 시험

	Experimental Parameters				Element / Total Leached %				
	DES:Solid v/w	Time /hr	Water weight %	Temp / ° C	Cu	Zn	Sn	Ag	Au
EW005	5:1	4	2	40	62.7	40.7	62.3	61.1	<0.1
EW006	5:1	4	16	80	82.3	61.6	109.6	73.4	<0.1
EW007	5:1	24	2	80	106.9	47.3	108.9	77.0	<0.1
EW008	5:1	24	16	40	92.1	52.7	127.9	86.7	<0.1
EW009	15:1	4	2	80	100.6	123.8	122.9	92.2	<0.1
EW010	15:1	4	16	40	108.1	104.9	96.7	110.8	<0.1
EW011	15:1	24	2	40	108.4	113.5	147.7	100.2	<0.1
EW012	15:1	24	16	80	102.9	107.4	107.8	104.7	<0.1

[0168] 표 10과 도면 7에 도시된 바와 같이, 어떠한 조건에서도 Au는 침출되지 않았다. 모든 조건에서 다량의 Cu, Zn, Sn 및 Ag가 침출되었다. Zn 침출은 조건의 변화에 가장 민감한 것으로 나타났다. 온도를 높이고 침출 시간을 늘리면 침출 비율이 향상되었다.

[0169] 실시예5 - 분쇄된 전자 폐기물 상에 수행된 두단계 침출 공정

[0170] 전자 폐기물 추출 전처리.

[0171] 전자 폐기물의 분쇄: 물질은 1.2mm 미만의 입자 크기로 분쇄되었다.

[0172] 강철 제거: 자기 분리 기술들로 강철이 제거되었다.

[0173] 심층 공용 용매(Deep Eutectic Solvents, DES)를 사용한 추출

[0174] 1 단계 침출: 구리, 니켈, 주석, 납, 은 및 금을 함유한 전자 폐기물 고체 물질을 제1 침출 탱크로 보내, 산화제로서 FeCl₃ 와 함께 폴린 클로라이드(1 mol. equiv.)과 에틸렌 글리콜(2 mol. equiv.)로 형성된 DES와 접촉시켰다. DES + FeCl₃ 대 고체 물질의 비율은 15:1 w/w였다. 80°C에서 24 시간동안 DES + FeCl₃를 고체 물질과 접촉시키면 효율적인 금속 회수율이 야기된다: Cu: 99.7%, Ni: 99%, Sn: 92%, Pb: 98%, Ag: 99%. 0%의 Au가 이러한 제제를 사용하면 침출되어, Au-풍부 고체 물질을 야기한다. 이 단계에서 침출된 고체 물질은 여과, 세척 그리고 건조되었다. 침출된 금속들을 포함하는 액체상이 금속 회수를 위해 분리된 탱크로 옮겨졌다.

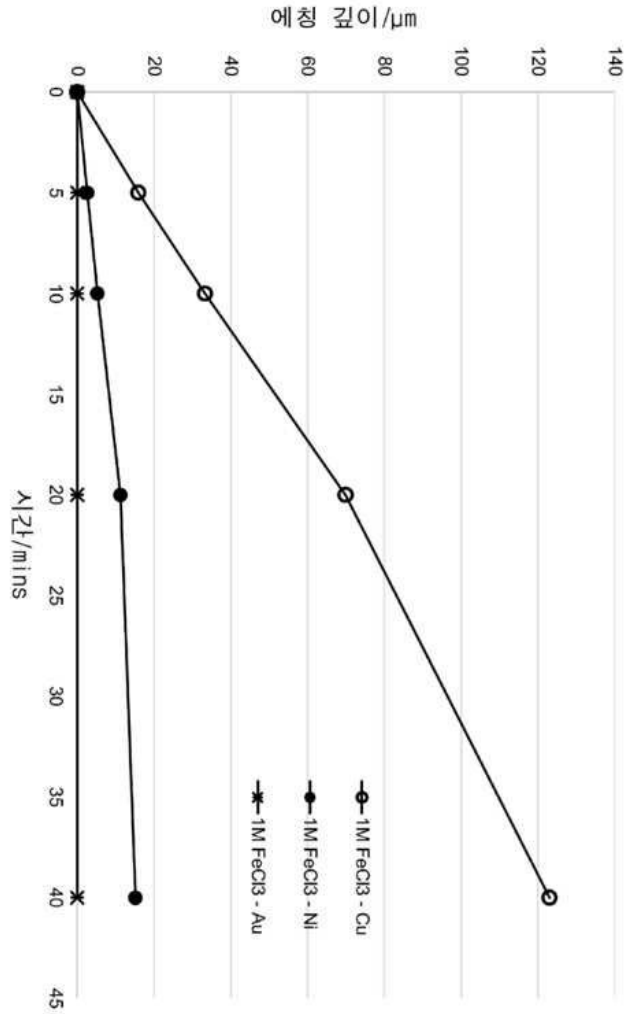
[0175] 2 단계 침출: 세척되고 건조된 침출된 고체 물질은 제2 침출 탱크로 옮겨졌고, 여기서 폴린 클로라이드(1 mol. equiv.)과 에틸렌 글리콜(2 mol. equiv.)로부터 형성되는 DES 및 산화제로서 I₂(0.5 mol dm⁻³)와 접촉되었다. DES+I₂ 대 고체 물질의 비율은 3:1 w/w였다. 이 제2 침출의 목적은 고체 물질로부터 Au를 회수하는 것이다. 80 °C에서 24 시간동안 고체 물질을 DES+I₂ 제제와 접촉시키면 99% Au 회수가 야기되었고, 고체 잔류물 내에 함유된 임의의 잔류 금속들도 회수할 수 있었다. 이 단계에서 침출된 고체 물질은 여과, 세척된 후 폐기물로 보내졌다.

침출된 금속들을 포함하는 액체상은 금속 회수를 위해 별도의 탱크로 옮겨졌다. 침출 과정으로부터의 데이터는 도 8에 도시되어있다.

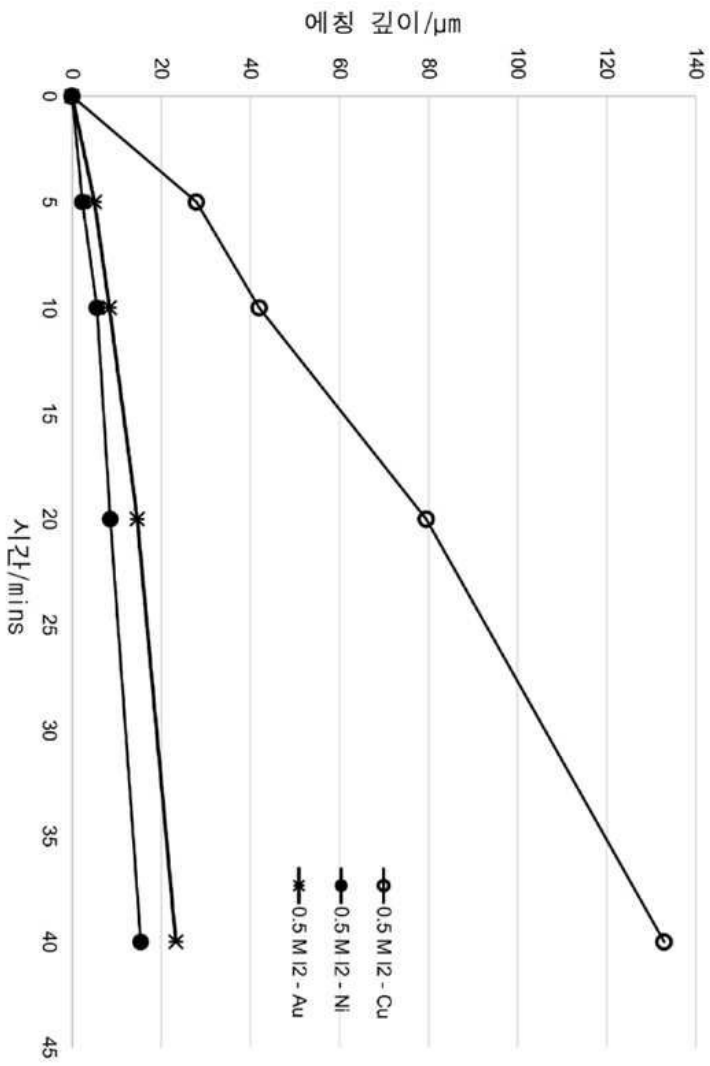
[0176] 당업자는 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 전술한 실시예에 대해 다양한 수정이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

도면

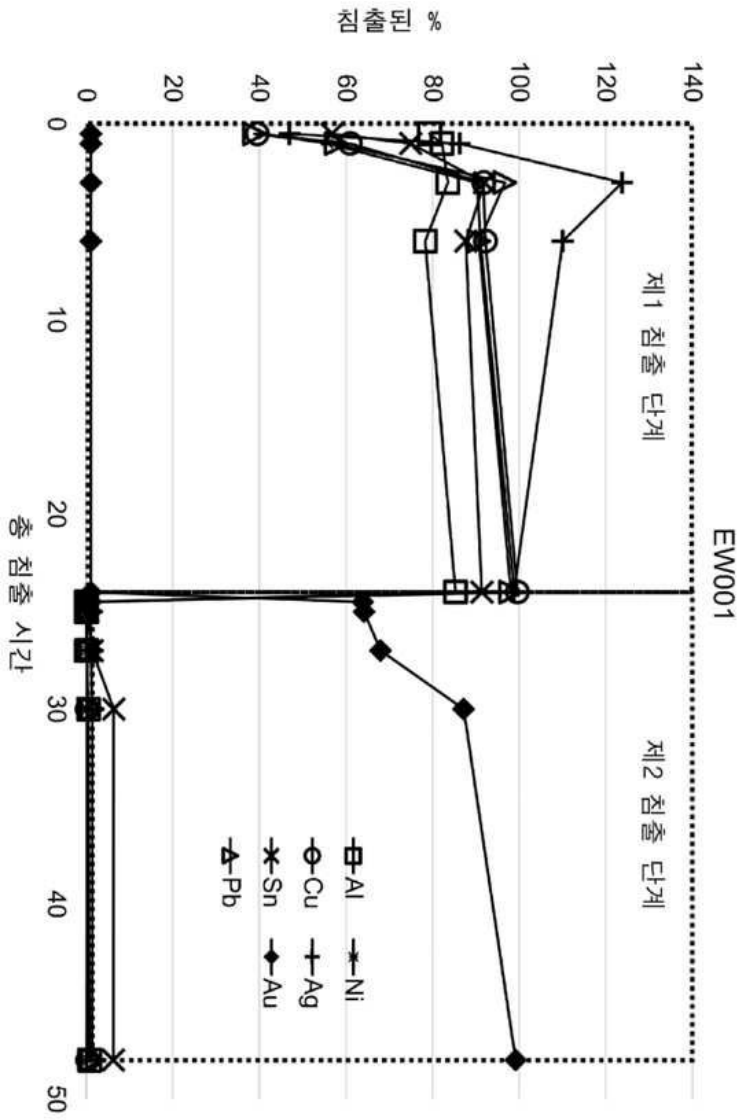
도면1a



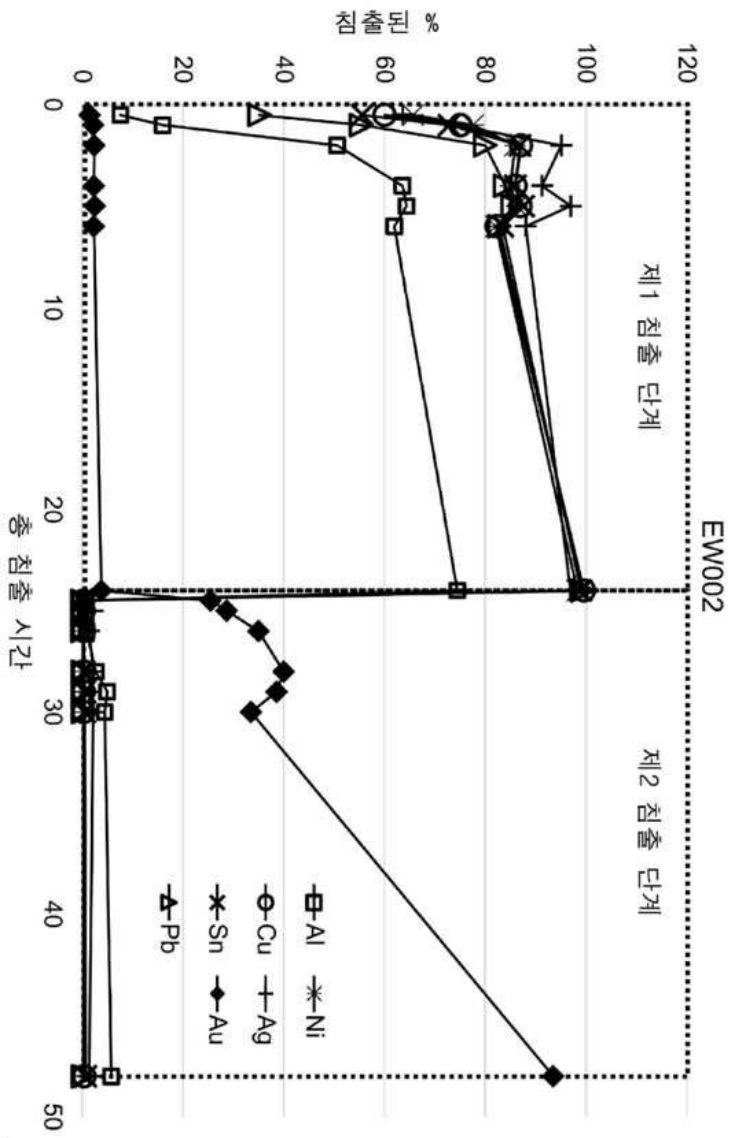
도면1b



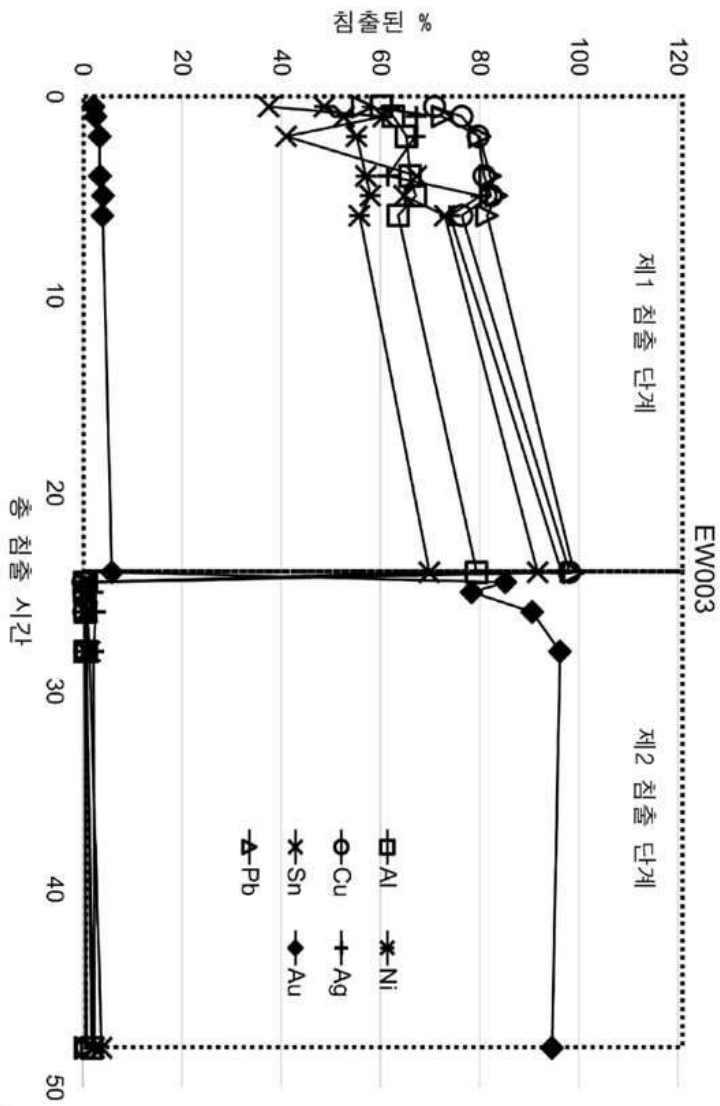
도면2



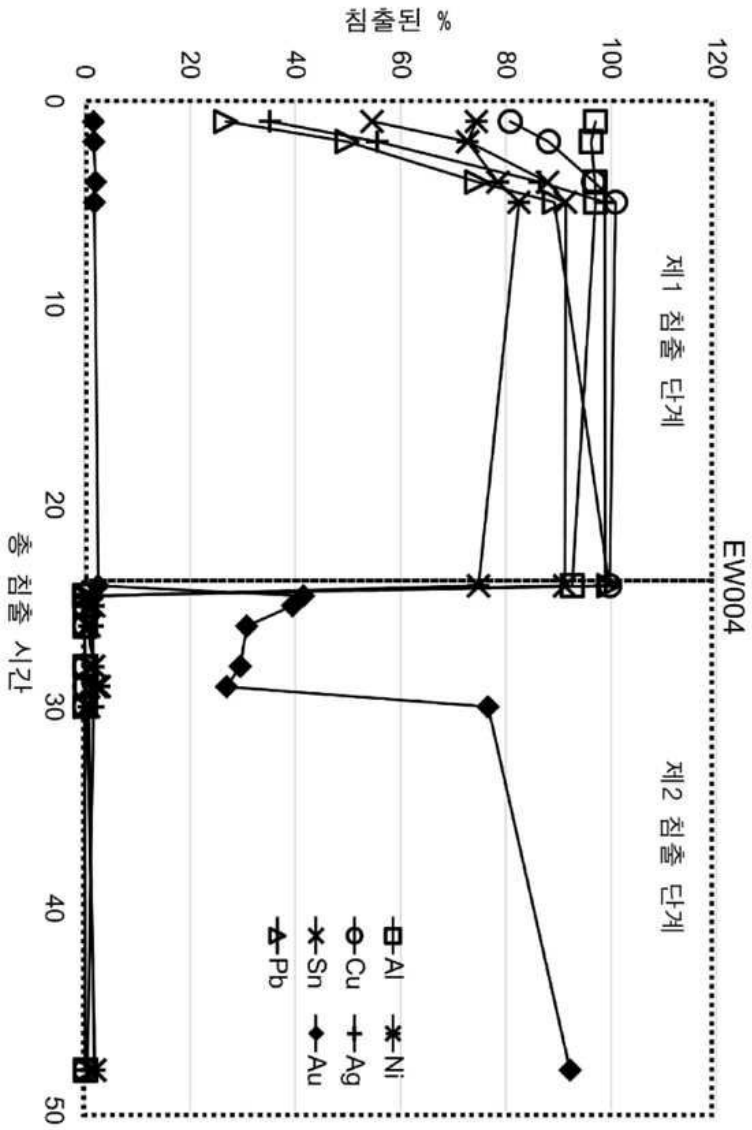
도면3



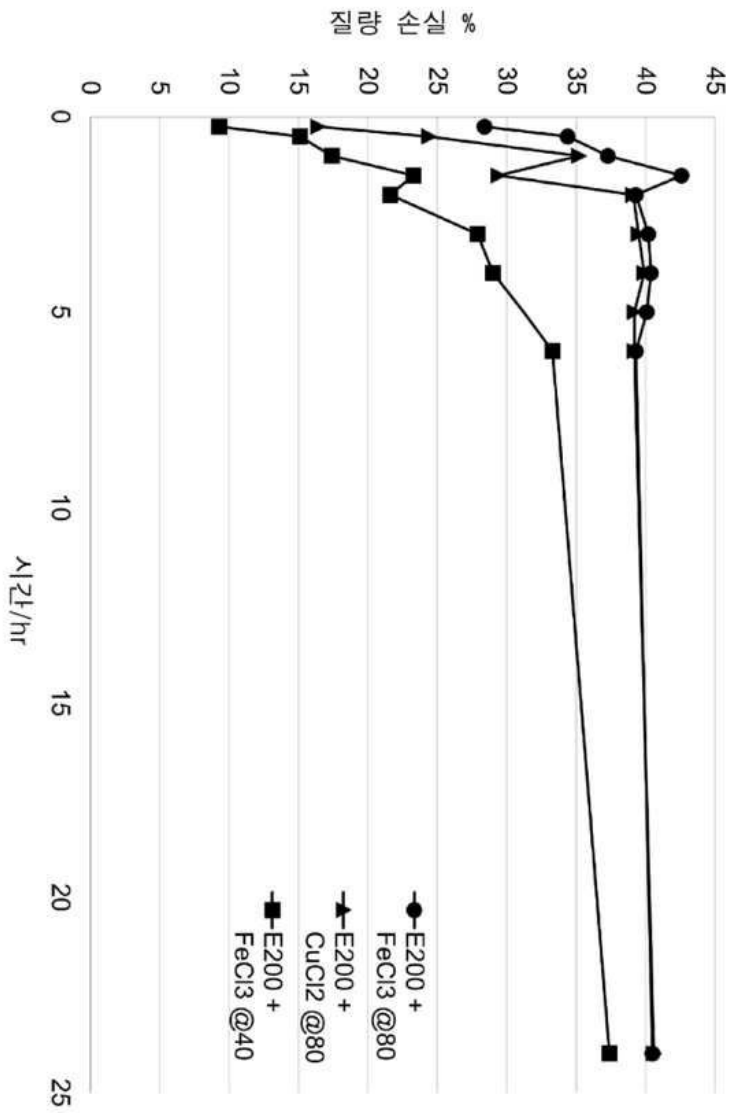
도면4



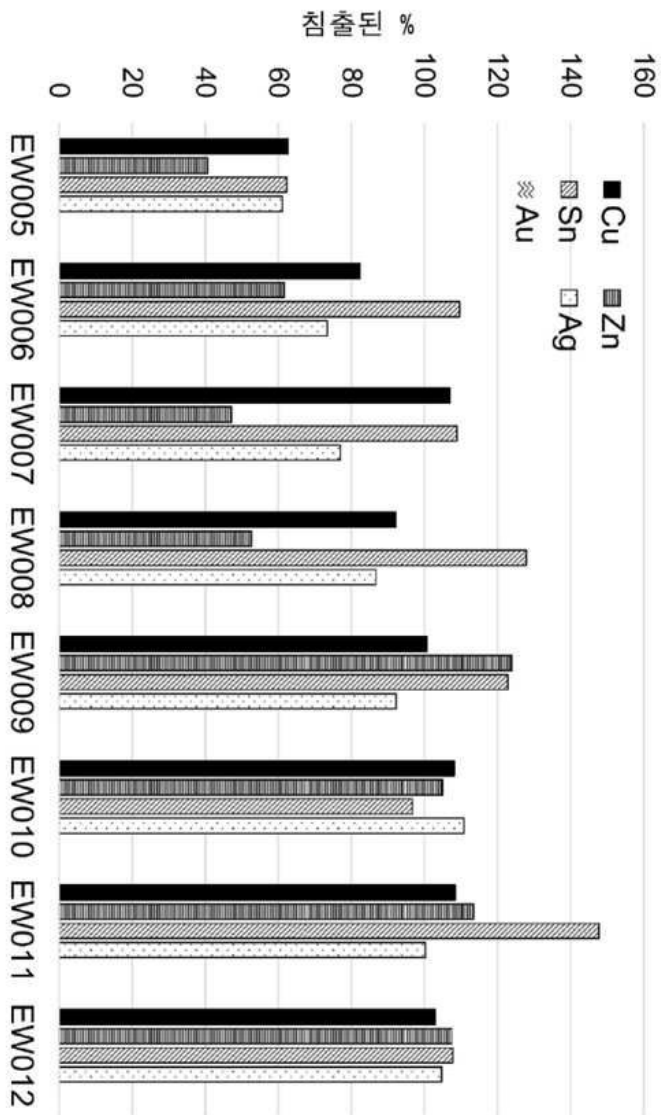
도면5



도면6



도면7



도면8

