



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월05일
(11) 등록번호 10-1162561
(24) 등록일자 2012년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 11/00 (2006.01) C22B 25/00 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0085329
(22) 출원일자 2009년09월10일
심사청구일자 2009년09월10일
(65) 공개번호 10-2011-0027304
(43) 공개일자 2011년03월16일
(56) 선행기술조사문헌
JP2002115015 A
JP2005194596 A
KR100535339 B1
JP2000340947 A

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
(72) 발명자
김병수
전라북도 군산시 상신3길 19-6 (나운동)
이재천
대전광역시 유성구 배울2로 114, 대덕테크노밸리
11단지 1102동 403호 (용산동)
(74) 대리인
박명식, 채희각

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 강구환

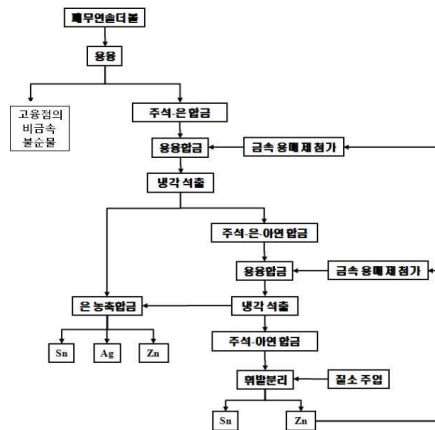
(54) 발명의 명칭 금속용매제를 이용한 폐무연솔더블로부터의 은 및 주석 회수방법

(57) 요약

본 발명은 각종 전기, 전자 부품의 접합 공정으로부터 배출되는 폐무연솔더블로부터 은 및 주석을 분리하여 회수하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 폐무연솔더블에 금속용매제를 첨가하여 1차 및 2차 용융합금화 공정을 실시한 후, 은 및 주석을 분리하여 회수하는 것을 특징으로 하는, 폐무연솔더블로부터의 은 및 주석 회수방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 금속용매제를 이용하는 간단한 공정으로 95% 이상의 은 회수율을 달성하여 은 및 주석을 고수율로 분리 회수할 수 있고, 상기 금속 용매제는 재이용함으로써 환경오염을 유발하는 공정잔사가 발생하지 않는 에너지 절약 환경친화적 기술로서 자원을 재활용할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2009-011

부처명 지식경제부

연구사업명 기본사업

연구과제명 도시광석의 유용광물 순환자원화 연구

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2009년 01월 01일 ~ 2011년 12월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는, 금속용매제를 이용한 폐무연솔더볼로부터의 은 및 주석의 회수방법;

- (a) 폐무연솔더볼을 용융하여 고용점의 비금속 불순물 및 유기성 휘발물질을 제거하는 단계;
- (b) 상기 고용점의 비금속 불순물 및 유기성 휘발물질이 제거된 폐무연솔더볼에 금속용매제를 첨가 및 용융하여 용융합금화하는 1차 용융합금화 단계;
- (c) 상기 (b) 단계에서 수득한 1차 용융합금화물을 냉각 및 교반하여, 응고된 드로스(dross)상의 은 농축합금 및 용융된 금속상의 주석-은-금속 용매제 합금으로 분리하는, 은 농축합금의 1차 분리 단계;
- (d) 상기 용융된 금속상의 주석-은-금속 용매제 합금에 금속 용매제를 첨가 및 용융하여 용융합금화하는 2차 용융합금화 단계;
- (e) 상기 (d) 단계에서 수득한 2차 용융합금화물을 냉각 및 교반하여, 응고된 드로스상의 은 농축합금 및 용융된 금속상의 주석-금속 용매제 합금으로 분리하는, 은 농축합금의 2차 분리 단계; 및
- (f) 상기 (e) 단계에서 분리된, 용융된 금속상의 주석-금속 용매제 합금으로부터 금속 용매제를 휘발시켜 주석을 회수하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속용매제는 아연인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 고용점의 비금속 불순물은 실리카, 알루미늄, 석회, 마그네시아 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 휘발성 유기물질은 에폭시, 레진 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 용융은 400~500℃에서 30~60분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 고용점의 비금속 불순물 및 유기성 휘발물질이 제거된 폐무연솔더볼 100 중량부에 대해서 금속용매제 12~25.4중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 1차 용융합금화는 400~500℃에서 20~40분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 냉각 및 교반은 195~205℃로 냉각시켜 30~90분 동안 100~300rpm으로 교반하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 (d)단계에서 상기 용융된 금속상의 주석-은-금속 용매제 합금 100중량부에 대해서 금속 용매제 0.6~3중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 (d) 단계의 2차 용융합금화는 400~500℃에서 20~40분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 (e) 단계의 냉각 및 교반은 195~205℃로 냉각시켜 30~90분 동안 100~300rpm으로 교반하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 (e) 단계 후에 (c) 단계 및 (e) 단계에서 분리된 응고된 드로스상의 은 농축합금으로부터 은을 분리하여 회수하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 (f) 단계는 질소 분위기 하에서, 상기 주석-금속용매제 합금을 용융시킨 후 휘발시켜 금속용매제를 분리한 다음, 주석을 회수하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 각종 전기, 전자 부품의 접합 공정으로부터 배출되는 폐무연솔더볼로부터 은 및 주석을 분리하여 회수하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 폐무연솔더볼에 금속용매제를 첨가하여 1차 및 2차 용융합금화 공정을 실시한 후, 은 및 주석을 분리하여 회수하는 것을 특징으로 하는, 폐무연솔더볼로부터의 은 및 주석 회수방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로, 디지털티브이, 핸드폰, 퍼스널컴퓨터 등과 같은 전기, 전자기기에 탑재되어 있는 각종 전기, 전자기기 부품의 접합공정에서 배출되는 폐무연솔더볼에는 은, 주석 등과 같은 고가금속들이 함유되어 있다.

[0003] 폐무연솔더볼에 있어서, 회수 대상인 주석과 은의 함량은 폐무연솔더볼 종류 및 생산연도에 따라 달라지지만 대략적으로 은이 2~4중량% 정도, 주석은 85~93중량% 정도 함유되어 있는 것으로 알려져 있다.

[0004] 최근, 유럽국가들에서는 환경오염을 야기할 수 있는 납, 카드뮴, 6가 크롬, 수은 같은 유해물질들의 전기, 전

자제품 내 사용을 제한함에 따라 전기, 전자제품 내 사용되는 각종 전기, 전자기기 부품의 접합시에 사용되는 무연솔더볼의 사용량이 증대되고 있으며, 이로 인하여 폐무연솔더볼을 비롯한 산업폐기물의 발생량이 급증하여 환경오염이 사회문제로 대두되고 있다.

[0005] 그러나, 폐무연솔더볼에 함유되어 있는 은과 주석은 첨단산업의 소재 원료로 중요한 위치를 차지하고 있을뿐 아니라 고가로서 부가가치가 높기 때문에 폐기물로 단순 폐기 처리하기에는 매우 아까운 자원이다. 따라서 자원재활용의 측면에서 회수되는 것이 국가 경제적으로 요구되고 있다.

[0006] 이와 같은 폐무연솔더볼의 산업폐기물로부터 은과 주석을 회수하는 방법은 크게 전기분해법과 단순 재활용법으로 분류할 수 있다.

[0007] 단순 재활용법은 폐무연솔더볼을 고온 용융하여 불순물을 1차로 드로스상으로 분리한 후, 고순도 주석을 투입하고 주석의 품위를 조절하여 무연솔더볼 원료로 재사용하는 방법으로, 상기 방법에 의하여 제조된 솔더볼은 품질이 떨어지는 단점이 있고, 특히 납이 함유된 폐무연솔더볼 처리에는 적용하기 곤란한 단점이 있다.

[0008] 전기분해법은 H_2SiF_6 3~8체적%, H_2SO_4 2~10체적% 및 주석 3체적%가 함유되어 있는 전해액에 고순도 주석으로 제조된 음극판과 주석 함유량이 90~98중량% 정도인 폐무연솔더볼을 양극판으로 제조하여 전기분해한 다음, 주석을 음극판으로부터 회수하고 은을 양극 슬라임으로 분리 회수하는 방법으로, 고순도의 주석을 회수할 수 있다는 장점이 있으나, 환경오염을 야기할 수 있는 유해한 폐수량이 과다하게 발생하는 단점이 있다.

[0009] 한편, 국내에서 폐무연솔더볼의 산업폐기물로부터 주석과 은을 분리 회수하는데 있어서 전기분해법을 사용하기에는 상기 산업폐기물의 발생량이 작아서 경제성을 확보하기 어렵고, 전기분해법에 의한 산업폐기물로부터 주석과 은의 회수시 전기분해속도가 늦어 생산성이 낮을뿐 아니라 넓은 설비 공간과 장치가 많이 요구되어 설비 투자비가 많이 든다는 단점이 있다.

[0010] 이에 본 발명자들은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하고자 예의 노력한 결과, 은 및 주석을 함유하는 폐무연솔더볼에 금속용매제를 첨가하여 2회에 걸친 용융합금화를 실시함으로써, 은과 주석을 고수율로 분리 및 회수할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 금속용매제를 이용한 폐무연솔더볼로부터의 은 및 주석의 회수방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 (a) 폐무연솔더볼을 용융하여 고융점의 비금속 불순물 및 유기성 휘발물질을 제거하는 단계; (b) 상기 고융점의 비금속 불순물 및 유기성 휘발물질이 제거된 폐무연솔더볼에 금속용매제를 첨가 및 용융하여 용융합금화하는 1차 용융합금화 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 수득한 1차 용융합금화물을 냉각 및 교반하여, 응고된 드로스(dross)상의 은 농축합금 및 용융된 금속상의 주석-은-금속 용매제 합금으로 분리하는, 은 농축합금의 1차 분리 단계; (d) 상기 용융된 금속상의 주석-은-금속 용매제 합금에 금속 용매제를 첨가 및 용융하여 용융합금화하는 2차 용융합금화 단계; (e) 상기 (d) 단계에서 수득한 2차 용융합금화물을 냉각 및 교반하여, 응고된 드로스상의 은 농축합금 및 용융된 금속상의 주석-금속 용매제 합금으로 분리하는, 은 농축합금의 2차 분리 단계; 및 (f) 상기 (e) 단계에서 분리된, 용융된 금속상의 주석-금속 용매제 합금으로부터 금속 용매제를 휘발시켜 주석을 회수하는 단계를 포함하는, 금속용매제를 이용한 폐무연솔더볼로부터의 은 및 주석의 회수방법을 제공한다.

효과

[0013] 본 발명에 따르면, 금속용매제를 이용하는 간단한 공정으로 95% 이상의 은 회수율을 달성하여 은 및 주석을 고수율로 분리 회수할 수 있고, 상기 금속 용매제는 재이용함으로써 환경오염을 유발하는 공정잔사가 발생하지 않는 에너지 절약 환경친화적 기술로서 자원을 재활용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명은 일 관점에서, (a) 폐무연숄더볼을 용융하여 고용점의 비금속 불순물 및 유기성 휘발물질을 제거하는 단계; (b) 상기 고용점의 비금속 불순물 및 유기성 휘발물질이 제거된 폐무연숄더볼에 금속용매제를 첨가 및 용융하여 용융합금화하는 1차 용융합금화 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 수득한 1차 용융합금화물을 냉각 및 교반하여, 응고된 드로스(dross)상의 은 농축합금 및 용융된 금속상의 주석-은-금속 용매제 합금으로 분리하는, 은 농축합금의 1차 분리 단계; (d) 상기 용융된 금속상의 주석-은-금속 용매제 합금에 금속 용매제를 첨가 및 용융하여 용융합금화하는 2차 용융합금화 단계; (e) 상기 (d) 단계에서 수득한 2차 용융합금화물을 냉각 및 교반하여, 응고된 드로스상의 은 농축합금 및 용융된 금속상의 주석-금속 용매제 합금으로 분리하는, 은 농축합금의 2차 분리 단계; 및 (f) 상기 (e) 단계에서 분리된, 용융된 금속상의 주석-금속 용매제 합금으로부터 금속 용매제를 휘발시켜 주석을 회수하는 단계를 포함하는, 금속용매제를 이용한 폐무연숄더볼로부터의 은 및 주석의 회수방법에 관한 것이다 (도 1).
- [0015] 본 발명은 은 및 주석을 함유하는 폐무연숄더볼에 금속용매제를 첨가하여 용융합금화(1차)함으로써 상기 폐무연숄더볼에 함유된 은과 금속용매제의 금속간화합물을 형성시킨 뒤, 냉각 및 교반 과정을 통해 폐무연숄더볼에 함유된 은을 상기 금속간화합물에 농축된 응고된 드로스상의 은 농축합금 형태로 분리시켜 은을 회수하는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 냉각 및 교반 과정을 통해 상기 응고된 드로스상과 별도로 분리된 용융된 금속상의 주석-은-금속 용매제 합금을 이용하여 용융합금화(2차)함으로써, 역시 응고된 드로스상의 은 농축합금 형태로 은을 분리시켜 회수하고, 상기 응고된 드로스상과 별도로 분리된 용융된 금속상의 주석-금속 용매제 합금으로부터 금속 용매제를 휘발시켜 주석을 회수하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명에 있어서, 상기 금속용매제는 아연인 것을 특징으로 할 수 있다. 즉, 상기 (b) 단계의 1차 용융합금화 단계 및 (d) 단계의 2차 용융합금화 단계에서 사용되는 금속용매제 모두 아연을 사용하는 것이 바람직하며, 구체적으로 상기 아연은 아연칩 또는 아연분말일 수 있다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 상기 고용점의 비금속 불순물은 실리카, 알루미늄, 석회, 마그네시아 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있고, 상기 휘발성 유기물질은 에폭시, 레진 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다. 이때, 고용점의 비금속 불순물이란 1250℃ 이상의 용점을 가지는 비금속 불순물을 의미한다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계의 용융은 400~500℃에서 30~60분 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 용융 온도가 400℃ 미만이면 유기성 휘발물질이 완전히 제거되지 않고, 500℃를 초과하면 상기 금속 불순물 및 유기성 휘발물질 이외에 주석이 산화되어 손실되는 문제점이 있다. 상기 용융 시간이 30분 미만이면 유기성 휘발물질이 완전히 제거되지 않고, 60분을 초과하면 상기 금속 불순물 및 유기성 휘발물질 이외에 주석까지 손실되는 문제점과 동시에 시간 증가에 따른 이익이 없다.
- [0019] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계에서 고용점의 비금속 불순물 및 유기성 휘발물질이 제거된 폐무연숄더볼 100중량부에 대해서 금속용매제 12~33.03398 중량부를 첨가하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 12~25.4중량부를 첨가하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 금속 용매제의 첨가량이 12중량부 미만이면 은과 금속용매제의 금속간화합물 형성을 위한 반응이 미미하고, 33.03398중량부를 초과하면 냉각과정에서의 교반이 어려워지고 첨가량 증가에 따른 은과 금속용매제의 금속간화합물 형성을 위한 반응에도 이익이 없다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계의 용융합금화는 400~500℃에서 20~40분 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 용융 온도가 400℃ 미만이면 용융합금화가 일어나지 않고 500℃를 초과하면 상기 금속용매제 아연과 주석이 산화되어 손실되는 문제점이 있다. 상기 용융 시간이 20분 미만이면 용융합금화가 일어나지 않고, 100분을 초과하면 용융합금화 이외에 주석까지 손실되는 문제점과 동시에 시간 증가에 따른 이익이 없다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 (c) 단계의 냉각 및 교반은 195~205℃로 냉각시켜 30~90분 동안 100~300rpm으로 교반하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 냉각온도가 195℃ 미만이면 냉각온도 감소에 따른 용융합금이 응고하여 금속간화합물의 분리가 어렵고, 205℃를 초과하면 금속간화합물이 드로스상으로 완전히 분리되지 않는다. 상기 교반 시간이 30분 미만이면 금속간화합물이 드로스상으로 완전히 분리되지 않고, 60분을 초과하면 주석까지 손실되는 문제점과 동시에 시간 증가에 따른 이익이 없다. 상기 교반 속도가 100rpm 미만이면 금속간화합물이 드로스상으로 완전히 분리되지 않고, 300rpm을 초과하면 주석까지 손실되는 문제점이 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 (d)단계에서 상기 용융된 금속상의 주석-은-금속 용매제 합금 100중량부에 대해서 금

속용매제 0.6~3.949961 중량부를 첨가하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 0.6~3중량부인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 금속용매제의 첨가량이 0.6중량부 미만이면 은과 금속 용매제의 금속간화합물 형성을 위한 반응이 미미하고, 3.949961중량부를 초과하면 첨가량 증가에 따른 이익이 없다.

- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 (d) 단계의 용융합금화는 400~500℃에서 20~40분 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 용융 온도가 400℃ 미만이면 용융합금화가 일어나지 않고 500℃를 초과하면 상기 금속용매제 아연과 주석이 산화되어 손실되는 문제점이 있다. 상기 용융 시간이 20분 미만이면 용융합금화가 일어나지 않고, 100분을 초과하면 용융합금화 이외에 주석까지 손실되는 문제점과 동시에 시간 증가에 따른 이익이 없다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 (e) 단계의 냉각 및 교반은 195~205℃로 냉각시켜 60분 동안 100~300rpm으로 교반하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 냉각온도가 195 미만이면 냉각온도 감소에 따른 용융합금이 응고하여 금속간화합물의 분리가 어렵고, 205를 초과하면 금속간화합물이 드로상으로 완전히 분리되지 않는다. 상기 교반 시간이 30분 미만이면 금속간화합물이 드로상으로 완전히 분리되지 않고, 60분을 초과하면 주석까지 손실되는 문제점과 동시에 시간 증가에 따른 이익이 없다. 상기 교반 속도가 100rpm 미만이면 금속간화합물이 드로상으로 완전히 분리되지 않고, 300rpm을 초과하면 주석까지 손실되는 문제점이 있다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 (e) 단계 후에, (c) 단계 및 (d) 단계에서 분리된 응고된 드로스상의 은 농축합금으로부터 은을 분리하여 회수하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0026] 상기 응고된 드로스상의 은 농축합금은 은, 주석 및 아연을 포함하고 있어, 이로부터 은, 주석 및 아연을 각각 회수할 수 있다. 상기 회수방법은 (i) 상기 응고된 드로스상의 은 농축합금은 산 용액에 용해시키는 단계; (ii) 상기 (i)단계에서 수득한 혼합용액을 고액분리하여 석출된 주석산을 회수하는 단계; (iii) 상기 고액분리 후 여과된 은과 아연을 함유하는 여과액에 염화나트륨을 첨가 후, 고액분리하여 석출된 염화은을 회수하는 단계; 및 (iv) 상기 (iii) 단계의 고액분리 후 여과된 여과액을 농축하여 질산아연을 회수하는 단계를 포함한다.
- [0027] 상기 응고된 드로스상의 은 농축합금으로부터 은, 주석 및 아연을 회수하는 구체적인 일예는 다음과 같다. 상기 은 농축합금으로부터 은, 주석, 아연의 회수를 위하여 먼저 1.0~5.0M 질산(HNO₃)용액 1L에 은 농축합금 100~200g을 투입하고 70~100℃에서 120분간 교반을 행한다. 반응이 종료된 후, 고액분리를 행하여 석출된 주석산을 회수한다. 상기 주석산이 회수된 후 잔여한 은과 아연이 함유된 여과액에 염화나트륨을 가하여 염화은을 석출시킨 다음 고액분리를 행하여 염화은을 회수한다. 아연이 함유된 여과액을 농축하여 질산아연을 회수한다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 (f) 단계는 질소 분위기 하에서, 상기 주석-금속용매제 합금을 용융시킨 후 휘발시켜 분리한 다음, 주석을 회수하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0029] 구체적으로는, 상기 질소 분위기는 0.3~1.5 l/min의 속도로 질소를 주입하는 상태를 의미하고, 상기 주석-금속용매제 합금의 용융은 900~1100℃의 온도에서 실시하며, 60~90분 동안 금속용매제를 휘발시켜 분리한 다음, 주석을 회수한다. 이때, 상기 금속용매제는 질소를 캐리어 가스로 하여 휘발된 뒤 저온 상태로 포집되어 재이용될 수 있다.
- [0030] 상기 주석-금속용매제 합금의 용융 온도가 900℃ 미만이면 금속용매제인 아연의 휘발분리가 매우 느려 금속용매제인 아연의 분리가 미미하고 1100℃를 초과하면, 온도 증가에 따른 이익이 없다. 상기 금속용매제를 휘발 분리하기 위한 시간이 60분 미만이면 아연의 휘발분리가 미미하고, 90분을 초과하면 시간 증가에 따른 이익이 없다. 또한, 질소 주입 속도가 0.3~1.5 l/min이고, 60~90분 동안 유지하는 조건이 금속용매제의 휘발이 최적화되는 조건이다.
- [0031] 여기서 상기 (f)단계에서 사용되는 주석-금속 용매제 합금은 최초의 폐무연솔더로부터 은의 함량이 95% 이상 제거된 상태이다.
- [0032] 또한, 상기 (f) 단계에서 휘발에 의해 분리된 금속용매제는 상기 (b) 단계 및 (d) 단계에서 사용되는 금속용매제로 재이용될 수 있어, 금속 용매제의 추가적인 사용을 최소화할 수 있다. 그에 따라, 폐무연솔더로부터 은 및 주석을 제거하는 공정 후에 폐액의 발생이 전무하고, 장비설치 공간이 최소화되며, 설비투자비를 줄일 수 있다.
- [0033] 결국, 본 발명은 폐무연솔더에 함유되어 있는 은을 95% 이상 분리하여 회수한 후, 주석을 회수하고, 금속 용매제는 재사용함으로써, 환경오염을 유발시키는 공정잔사를 발생시키지 않는 에너지 절약형 환경친화적 기술

을 제시한다는 점에서 그 의의가 있다고 할 것이다.

실시예

[0034] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니라는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0035] **실시예 1: 금속 아연칩을 이용한 폐무연솔더볼로부터 은 및 주석 회수**

[0036] 순도 99.99%의 금속 아연칩(고려아연 주식회사, KR)을 금속용매제로 이용하여, 인쇄회로기판 제조공정 과정에서 공정폐기물로 배출된 폐무연솔더볼로부터 은 및 주석을 회수하는 실험을 실시하였다.

[0037] 폐무연솔더볼로부터 고용점의 비금속 불순물과 휘발성 유기성분을 제거하기 위하여, 폐무연솔더볼을 취하여 도가니 내에서 500℃의 온도에서 30분 동안 용융하였다.

[0038] 상기 도가니 내에서 용융된 폐무연솔더볼에 금속용매제로서 금속 아연칩을 첨가하고, 상기 도가니를 전기로(주식회사 아전가열산업, KR)에 장입하여, 500℃의 온도에서 30분 동안 용융시켜 1차 용융합금화하였다. 이때, 폐무연솔더볼과 금속 아연칩의 사용량은 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

[0039] 1차 용융합금화에서 폐무연솔더볼과 금속 아연칩의 사용량 및 1차 분리 후의 은의 분리회수율

구분	사용량(g)		분리 회수율(%)
	폐무연솔더볼	아연칩	
1	1067.4	128.6	82.0
2	1086.8	183.9	82.4
3	1059.0	194.5	85.2
4	1036.7	213.1	85.1
5	1066.2	232.9	86.1
6	1084.6	275.6	86.5

[0040] 상기 1차 용융합금화 후에 도가니를 전기로 내에서 60분 동안 교반하면서 200℃까지 냉각한 다음, 도가니를 배출하였다. 이때, 응고된 드로스상의 은 농축합금 및 용융된 금속상의 주석-은-아연칩 합금을 분리하는 1차 분리 단계를 수행하였다.

[0041] 상기 도가니에서 상기 주석-은-아연칩 합금에 금속 용매제로서 금속 아연칩을 첨가하고 전기로에 장입하여, 500℃의 온도에서 30분 동안 용융시켜 2차 용융합금화하였다. 이때, 주석-은-아연칩 합금과 금속 아연칩의 사용량은 표 2에 나타난 바와 같으며, 2차 용융합금화에서 사용된 주석-은-아연칩 합금이 1차 용융합금화에서 사용된 폐무연솔더볼보다 증가한 이유는, 1차 용융합금화를 거치면서 폐무연솔더볼로 아연칩이 녹아들어가 무게가 증가한 때문이었다.

표 2

[0042] 2차 용융합금화에서 주석-은-아연칩 합금과 금속 아연칩의 첨가량 및 2차 분리 은의 분리회수율

구분	사용량(g)		분리 회수율(%)
	주석-은-아연칩 합금	아연칩	
1	1142.0	6.9	73.9
2	1168.0	13.8	76.1
3	1139.8	16.5	80.6
4	1117.2	22.3	81.1

5	1151.2	26.0	82.4
6	1171.9	34.6	83.5

[0043] 상기 2차 용융합금화 후에, 도가니를 전기로 내에서 60분 동안 교반하면서 200℃까지 냉각한 다음, 도가니를 배출하였다. 이때, 응고된 드로스상의 은 농축합금 및 용융된 금속상의 주석-아연칩 합금을 분리하는 2차 분리 단계를 수행하였다.

[0044] 상기 1차 분리 및 2차 분리 단계에서 분리된 상기 응고된 드로스상의 은 농축합금에는 은, 주석 및 아연이 함유되어 있는 상태이다.

[0045] 상기 2차 분리 단계에서 분리된 금속상의 주석-아연칩 합금을 전기로에서 1000℃의 온도로 용융한 후, 질소를 주입하면서 60분 동안 유지하여 아연칩을 휘발시켜 분리한 후, 주석을 회수하였다. 이때, 상기 주석-아연칩 합금, 질소의 주입속도 및 아연의 회수율은 표 3에 나타난 바와 같다.

표 3

[0046] 2차 분리 단계 후 아연 회수에서의 주석-아연칩 합금의 사용량, 질소 주입속도 및 아연의 분리 회수율

구분	사용량(g)	유속 (ℓ/min)	분리 회수율(%)
	주석-아연칩 합금	질소 주입량	Zn
1	1127.8	0.3	90.8
2	1153.5	0.5	93.3
3	1126.2	0.7	94.8
4	1103.7	0.9	94.5
5	1137.7	1.0	95.6
6	1157.8	1.5	95.4

[0047] 폐무연솔더로부터 은 농축합금과 주석의 분리 및 회수공정이 끝난 후, 상기 은 농축합금에 함유되어 있는 은을 정량분석하였다. 은의 정량분석을 위하여 왕수용액 200ml에 상기 은 농축합금 5g을 용해시켜 희석한 후, 유도결합플라즈마원자방출분광기(Jobin-Yvon Equipment Co., USA)을 이용하여 은을 정량분석하였다.

[0048] 최초로 사용한 폐무연솔더 100g 당 함유되어 있는 은이 2.4g이었으며, 금속 아연칩을 이용한 회수 후, 상기 2회의 용융합금화를 거친 후, 은 농축합금이 분리 제거된 주석-아연칩 합금 100g당 존재하는 은이 0.08g으로서 96%가 응고된 드로스상의 은 농축합금으로 분리 회수된 것을 알 수 있었다.

[0049] 또한, 표 4 및 표 5에 나타난 바와 같이, 1차 용융합금화와 2차 용융합금화 에 의한 은의 분리 회수율은 각각 82.0~86.5% 및 73.9~84.2%인데 반해, 상기에 언급한 바와 같이 1차 용융합금화와 2차 용융합금화를 모두 거친 후 은의 분리 회수율은 96%이어서, 2회에 걸친 용융합금화로 인해 은의 회수율을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

표 4

[0050] 1차 용융합금화에 의한 은의 분리 회수율

구분	은 함유량(g)				분리 회수율(%)
	1차 분리 단계 전		1차 분리 단계 후		
	최초 사용된 폐솔더	최초 사용된 폐솔더 불 중 은 함량	용융된 금속상의 주석-은-아연칩	용융된 금속상의 주석-은-아연칩 중 은 함량	Ag
1	1067.4	25.6	1142.0	4.6	82.0
2	1086.8	26.1	1168.0	4.6	82.4
3	1059.0	24.4	1139.8	3.6	85.2
4	1036.7	24.9	1117.2	3.7	85.1

5	1066.2	24.5	1151.2	3.4	86.1
6	1084.6	28.2	1171.9	3.8	86.5

표 5

[0051] 2차 용융합금화에 의한 은의 분리 회수율

구분	은 함유량(g)				분리 회수율(%) Ag
	2차 분리 단계 전		2차 분리 단계 후		
	용융된 금속상의 주석-은-아연칩	용융된 금속상의 주석-은-아연칩 중 은 함량	용융된 금속상의 주석-아연칩	용융된 금속상의 주석-아연칩 중 은 함량	
1	1142.0	4.6	1127.8	1.2	73.9
2	1168.0	4.6	1153.5	1.1	76.1
3	1139.8	3.6	1126.2	0.7	80.6
4	1117.2	3.7	1103.7	0.7	81.1
5	1151.2	3.4	1137.7	0.6	82.4
6	1171.9	3.8	1157.8	0.6	84.2

[0052] 실시예 2: 금속 아연분말을 이용한 폐무연솔더볼로부터 은 및 주석 회수

[0053] 순도 99.99%의 금속 아연분말(Kojundo Chemical, JP)을 금속용매제로 이용하여, 인쇄회로기판 제조공정 과정에서 공정폐기물로 배출된 폐무연솔더볼로부터 은 및 주석을 회수하는 실험을 실시하였다.

[0054] 고융점인 비금속 불순물과 휘발성 유기성분을 제거하기 위하여, 폐무연솔더볼을 도가니 내에서 500℃의 온도에서 30분 동안 용융하였다.

[0055] 상기 도가니 내에서 용융된 폐무연솔더볼에 금속용매제로서 금속 아연분말을 첨가하고, 상기 도가니를 전기로(주석회사 아전가열산업, KR)에 장입하여, 500℃의 온도에서 30분 동안 용융시켜 1차 용융합금화하였다. 이때, 폐무연솔더볼과 금속 아연분말의 사용량은 표 6에 나타난 바와 같다.

표 6

[0056] 1차 용융합금화의 폐무연솔더볼과 금속 아연분말의 사용량 및 1차 분리 후의 은의 분리회수율

구분	사용량(g)		분리 회수율(%) Ag
	폐무연솔더볼	아연분말	
1	1050.2	164.5	81.3
2	1078.5	237.3	82.2
3	1035.8	247.2	84.9
4	1083.2	289.5	85.8
5	1068.2	303.4	85.8
6	1080.1	356.8	86.1

[0057] 상기 1차 용융합금화 후에 도가니를 전기로 내에서 60분 동안 교반하면서 200℃까지 냉각한 다음, 도가니를 배출하였다. 이때, 응고된 드로스상의 은 농축합금 및 용융된 금속상의 주석-은-아연분말 합금을 분리하는 1차 분리 단계를 수행하였다.

[0058] 상기 도가니에서 상기 주석-은-아연분말 합금에 금속 용매제로서 금속 아연분말을 첨가하고 전기로에 장입하여, 500℃의 온도에서 30분 동안 용융시켜 2차 용융합금화하였다. 이때, 주석-은-아연분말 합금과 금속 아연분말의 사용량은 표 7에 나타난 바와 같으며, 2차 용융합금화에서 사용된 주석-은-아연분말 합금이 1차 용융

합금화에서 사용된 페무연솔더볼보다 증가한 이유는, 1차 용융합금화를 거치면서 페무연솔더볼로 아연분말이 녹아들어가 무게가 증가한 때문이었다.

표 7

[0059] 2차 용융합금화의 페무연솔더볼과 금속 아연분말의 사용량 및 2차 분리 은의 분리회수율

구분	사용량(g)		분리 회수율(%)
	주석-은-아연분말 합금	아연분말	Ag
1	1123.8	9.3	74.5
2	1159.1	18.2	76.1
3	1114.9	21.4	77.8
4	1167.1	29.5	78.4
5	1153.4	34.1	80.0
6	1167.1	46.1	82.1

[0060] 상기 2차 용융합금화 후에, 도가니를 전기로 내에서 60분 동안 교반하면서 200℃까지 냉각한 다음, 도가니를 배출하였다. 이때, 응고된 드로스상의 은 농축합금 및 용융된 금속상의 주석-아연분말 합금을 분리하는 2차 분리 단계를 수행하였다.

[0061] 상기 1차 분리 및 2차 분리 단계에서 분리된 상기 응고된 드로스상의 은 농축합금에는 은, 주석 및 아연이 함유되어 있는 상태이다.

[0062] 상기 2차 분리 단계에서 분리된 금속상의 주석-아연분말 합금을 전기로에서 1000℃의 온도로 용융한 후, 질소를 주입하면서 60분 동안 유지하여 아연분말을 휘발시켜 분리한 후, 주석을 회수하였다. 이때, 상기 주석-아연분말 합금, 질소의 주입속도 및 아연의 회수율은 표 8에 나타난 바와 같다.

표 8

[0063] 2차 분리 단계 후 아연 회수에서의 주석-아연분말 합금의 사용량, 질소 주입속도 및 아연의 분리 회수율

구분	첨가량(g)	유속 (ℓ/min)	분리 회수율(%)
	주석-아연분말 합금	질소 주입량	Zn
1	1109.6	0.3	90.8
2	1144.7	0.5	93.3
3	1101.7	0.7	94.8
4	1153.2	0.9	94.5
5	1139.9	1.0	95.6
6	1153.1	1.5	95.4

[0064] 페무연솔더볼로부터 은 농축합금과 주석의 분리 및 회수공정이 끝난 후, 상기 은 농축합금에 함유되어 있는 은을 정량분석하였다. 은의 정량분석을 위하여 왕수용액 200ml에 상기 은 농축합금 5g을 용해시켜 희석한 후, 유도결합플라즈마원자방출분광기(Jobin-Yvon Equipment Co., USA)을 이용하여 은을 정량분석하였다.

[0065] 최초로 사용한 페무연솔더볼 100g 당 함유되어 있는 은이 2.4g이었으며, 금속 아연분말을 이용한 회수 후, 상기 2회의 용융합금화를 거친 후, 은 농축합금이 분리 제거된 주석-아연분말 합금 100g당 존재하는 은이 0.08g으로서 96%가 응고된 드로스상의 은 농축합금으로 분리 회수된 것을 알 수 있었다.

[0066] 또한, 표 9 및 표 10에 나타난 바와 같이, 1차 용융합금화와 2차 용융합금화 에 의한 은의 분리 회수율은 각각 81.3~86.1% 및 74.5~82.1%인데 반해, 상기에 언급한 바와 같이 1차 용융합금화와 2차 용융합금화를 모두 거친 후 은의 분리 회수율은 96%이어서, 2회에 걸친 용융합금화로 인해 은의 회수율을 향상시킬 수 있음을 확

인하였다.

표 9

1차 용융합금화에 의한 은의 분리 회수율

구분	은 함유량(g)				분리 회수율(%) Ag
	1차 분리 단계 전		1차 분리 단계 후		
	최초 사용된 페 솔더볼	최초 사용된 페솔 더볼 중 은 함량	용융된 금속상 의 주석-은-아 연칩	용융된 금속상 의 주석-은-아연칩 중 은 함량	
1	1050.2	25.2	1123.8	4.7	81.3
2	1078.5	25.9	1159.1	4.6	82.2
3	1035.8	23.8	1114.9	3.6	84.9
4	1083.2	26.0	1167.1	3.7	85.8
5	1068.2	24.6	1153.4	3.5	85.8
6	1080.1	28.1	1167.1	3.9	86.1

표 10

2차 용융합금화에 의한 은의 분리 회수율

구분	은 함유량(g)				분리 회수율(%) Ag
	2차 분리 단계 전		2차 분리 단계 후		
	용융된 금속상 의 주석-은-아연칩	용융된 금속상 의 주석-은-아연칩 중 은 함량	용융된 금속상 의 주석-아연칩	용융된 금속상 의 주석-아연 칩 중 은 함량	
1	1123.8	4.7	1109.6	1.2	74.5
2	1159.1	4.6	1144.7	1.1	76.1
3	1114.9	3.6	1101.7	0.8	77.8
4	1167.1	3.7	1153.2	0.8	78.4
5	1153.4	3.5	1139.9	0.7	80.0
6	1167.1	3.9	1153.1	0.7	82.1

[0069] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0070] 도 1은 본 발명에 따른 은, 주석 및 아연 분리 회수공정을 도시한 블록도 이다.

도면

도면1

