



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월25일
 (11) 등록번호 10-1076418
 (24) 등록일자 2011년10월18일

(51) Int. Cl.

C22B 3/06 (2006.01) C22B 11/00 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01) B09B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0131849

(22) 출원일자 2009년12월28일

심사청구일자 2009년12월28일

(65) 공개번호 10-2011-0075406

(43) 공개일자 2011년07월06일

(56) 선행기술조사문헌

KR100305411 B1

KR1020020094482 A*

KR100535339 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전 유성구 가정동 30번지

(72) 발명자

유경근

대전광역시 유성구 반석동 반석마을7단지아파트
 701동 104호

이재천

대전광역시 유성구 용산동 대덕테크노밸리 11단지
 1102-403

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

임승섭

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 강구환

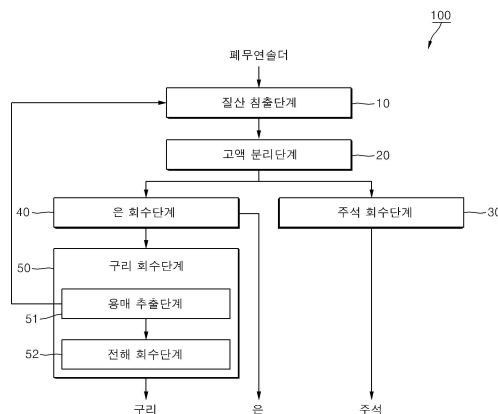
(54) 폐무연슬더 재활용 방법

(57) 요약

본 발명은 폐무연슬더로부터 유가 금속을 회수하기 위한 폐무연슬더 재활용 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 폐무연슬더 재활용 방법은, 주석과 구리와 은을 포함하여 이루어진 고체 상태의 폐무연슬더를 대상으로 하며, 폐무연슬더를 질산용액에 투입하여 주석은 고체 상태의 산화주석분말을 형성하여 침전되게 하고 구리 및 은은 용해되어 이온상태로 질산용액에 혼합되게 하는 질산침출단계, 질산침출단계에서 고체 상태로 침전된 산화주석분말과 구리와 은이 혼합된 질산용액을 상호 분리하는 고액분리단계, 은과 구리가 혼합된 질산용액에 구리분말을 첨가하여 치환반응(cementation)을 통해 은을 고체 상태로 침전시켜 회수하는 은 회수단계 및 은 회수 단계 후 구리가 포함된 질산용액으로부터 구리를 회수하는 구리 회수단계를 포함하여 이루어진 것에 특징이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
정진기
대전광역시 서구 괴정동 12-30 조이빌 401

김수경
대전광역시 서구 가장동 삼성래미안아파트 209-808

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 GP2009-011
부처명 지식경제부
연구관리전문기관
연구사업명 기본사업
연구과제명 도시광석의 유용 광물 순환자원화연구
기여율
주관기관 한국지질자원연구원
연구기간 2009년01월01일~2011년12월31일

특허청구의 범위

청구항 1

주석과 구리와 은을 포함하여 이루어진 고체 상태의 폐무연술더를 재활용하기 위한 것으로서,

상기 폐무연술더를 질산용액에 투입하여, 상기 주석은 고체 상태의 산화주석분말을 형성하여 침전되게 하고, 상기 구리 및 은은 용해되어 이온상태로 상기 질산용액에 혼합되게 하는 질산침출단계;

상기 질산침출단계에서 고체 상태로 침전된 산화주석분말과 상기 구리와 은이 혼합된 질산용액을 상호 분리하는 고액분리단계;

상기 은과 구리가 혼합된 질산용액으로부터 은을 회수하는 은 회수단계;

상기 은 회수단계 후 구리가 포함된 질산용액으로부터 구리를 회수하는 구리 회수단계;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 폐무연술더 재활용 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 은 회수단계에서는,

상기 은과 구리가 혼합된 질산용액에 구리분말을 첨가하여 치환반응(cementation)을 통해 은을 고체 상태로 침전시켜 회수하는 것을 특징으로 하는 폐무연술더 재활용 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 구리 회수단계에서는,

구리에 대하여 선택성을 갖는 유기용제를 상기 구리를 포함한 질산용액에 투입하여 구리를 상기 유기용제로 이동시키는 용매추출법을 이용하여 구리를 회수하는 용매추출단계를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 폐무연술더 재활용 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 구리를 포함하고 있는 유기용제를 산용액에 투입하여 상기 유기용제로부터 구리이온을 탈거한 후, 상기 구리이온이 포함되어 있는 용액에 산화전극과 환원전극을 삽입하여 전류를 흘려 환원전극에서 구리를 석출하는 전해회수단계를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 폐무연술더 재활용 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 용매추출단계 후 상기 유기용제가 제거된 질산용액을 다시 상기 질산침출단계에서 재활용하는 것을 특징으로 하는 폐무연술더 재활용 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 질산침출단계에서 사용되는 질산용액의 농도는 2~6M 범위인 것을 특징으로 하는 폐무연술더 재활용 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 질산침출단계는 45~95℃의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 폐무연술더 재활용 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 질산침출단계에서 질산용액의 농도를 조절함으로써 상기 산화주석분말의 입도를 조절하는 것을 특징으로 하는 폐무연솔더 재활용 방법.

청구항 9

제1항 또는 제8항에 있어서,

상기 고액분리단계에서 분리된 고체 상태의 산화주석분말을 산용액에 투입한 후, 상기 주석보다 이온화경향이 높은 치환제를 첨가하여 치환반응을 통해 산화주석으로부터 주석을 고체 상태로 침전시켜 회수하는 주석 회수단계를 더 구비하는 것을 특징으로 하는 폐무연솔더 재활용 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 첨가제는 알루미늄분말인 것을 특징으로 하는 폐무연솔더 재활용 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폐기물로부터 유가 금속을 회수하기 위한 방법에 관한 것으로서, 특히 폐무연솔더로부터 주석, 구리 및 은을 회수하기 위한 폐무연솔더 재활용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전자산업의 비약적인 발전과 전자제품의 라이프사이클이 짧아짐에 따라 폐전자기기 등과 같은 폐기물의 발생량이 급증하고 있다. 이들 폐기물에는 금, 은과 같은 고가의 귀금속외에도 구리, 아연, 주석 등의 유가 금속이 함유되어 있어 이들 폐기물로부터 유가 금속을 회수하기 위한 연구가 급속히 전개되고 있으며, 최근에는 도시 광산이라는 의미의 urban mining이라는 용어까지 탄생시키기도 하였다.

[0003] 특히 부존자원이 부족하여 대부분의 금속을 수입에 의존하는 우리나라로서는 폐기물로부터 유가금속의 회수가 시급한 실정이다. 특히 각 국가별로 펼쳐지는 자원 무기화 경향이 심화됨에 따라 폐기물로부터 유가 금속을 효과적으로 회수하는 방법의 필요성이 점차 강화되고 있다.

[0004] 한편, 유럽연합의 WEEE & RoHS(납 등의 위험물질 사용 규제)와 같은 환경규제가 강화되면서, 납 사용이 금지됨에 따라 주석과 구리 및 은을 주요 성분으로 하는 무연솔더의 사용량이 늘어나고 있다. 무연솔더는 납을 대신하여 거의 모든 전자제품의 제조시 인쇄회로기판의 칩 집합공정에 사용되고 있다.

[0005] 그러나, 전자제품의 제조 공정에서 무연솔더를 사용한 후에 발생하는 폐무연솔더는 지금까지 모두 폐기되다 싶어 하였으며, 최근 폐무연솔더를 다시 무연솔더로 재생하기 위한 시도가 있지만 만족할만한 성과를 얻지 못하고 있다.

[0006] 이에, 상기한 바와 같이, urban mining의 측면에서, 폐무연솔더를 무연솔더로 다시 재생하는 방법 이외에도 폐무연솔더로부터 유가금속을 회수하는 방식에 대해서도 적극적인 개발이 요청된다고 할 것이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명은 폐무연솔더로부터 구리, 은 및 주석을 효과적으로 회수하여 재활용할 수 있을 뿐만 아니라, 금속 회수 과정에 사용된 재료도 함께 재활용할 수 있는 폐무연솔더 재활용 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 폐무연술더 재활용 방법은 주석과 구리와 은을 포함하여 이루어진 고체 상태의 폐무연술더를 대상으로 하며, 상기 폐무연술더를 질산용액에 투입하여, 상기 주석은 고체 상태의 산화주석분말을 형성하여 침전되게 하고, 상기 구리 및 은은 용해되어 이온상태로 상기 질산용액에 혼합되게 하는 질산침출단계, 상기 질산침출단계에서 고체 상태로 침전된 산화주석분말과 상기 구리와 은이 혼합된 질산용액을 상호 분리하는 고액분리단계, 상기 은과 구리가 혼합된 질산용액에 구리 분말을 첨가하여 치환반응(cementation)을 통해 은을 고체 상태로 침전시켜 회수하는 은 회수단계 및 상기 은 회수단계 후 구리가 포함된 질산용액으로부터 구리를 회수하는 구리 회수단계를 포함하여 이루어진 것에 특징이 있다.

[0009] 본 발명에 따르면, 상기 구리 회수단계에서는, 구리에 대하여 선택성을 갖는 유기용제를 상기 구리를 포함한 질산용액에 투입하여 구리를 상기 유기용제로 이동시키는 용매추출법을 이용하여 구리를 회수하는 용매추출단계와, 상기 구리를 포함하고 있는 유기용제를 황산용액에 투입하여 상기 유기용제로부터 구리이온을 탈거한 후 상기 구리이온이 포함되어 있는 용액에 산화전극과 환원전극을 삽입하여 전류를 흘려 환원전극에서 구리를 석출하는 전해회수단계를 포함하여 이루어진 것이 바람직하다.

[0010] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 용매추출단계 후 상기 유기용제가 제거된 질산용액을 다시 상기 질산침출단계에서 재활용하는 것이 바람직하다.

[0011] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 질산침출단계에서 사용되는 질산용액의 농도는 2~6M 범위이며, 45~95℃의 온도 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 질산침출단계에서 질산용액의 농도를 조절함으로써 상기 산화주석분말의 입도를 조절할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 고액분리단계에서 분리된 고체 상태의 산화주석분말을 염산용액에 투입한 후, 알루미늄 분말을 첨가하여 치환반응을 통해 산화주석으로부터 주석을 고체 상태로 침전시켜 회수하는 주석 회수단계를 더 구비하는 것이 바람직하다.

효 과

[0014] 본 발명에서는 폐무연술더로부터 주석, 은 및 구리를 매우 효과적으로 회수할 수 있으며, 특히 은과 구리는 거의 전량을 회수할 수 있다는 이점이 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에서는 주석과 은을 회수하는데 있어 별도의 외부 전원을 사용하지 않는 치환법을 사용함으로써 경제적인 뿐만 아니라, 구리, 주석 및 은과는 무관한 별도의 첨가제를 사용하지 않음으로써 친환경적으로 공정을 수행할 수 있다는 장점이 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 폐무연술더를 용해하는데 사용한 질산용액을 다시 재활용할 수 있어 별도의 후처리가 요구되지 않으므로 경제적이고 친환경적이라는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

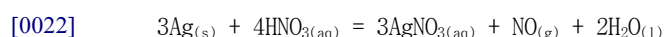
[0017] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폐무연술더 재활용 방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

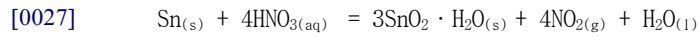
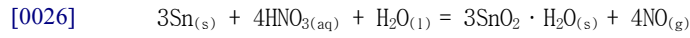
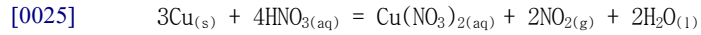
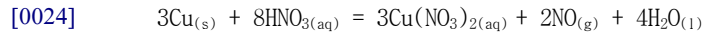
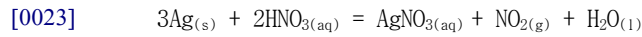
[0018] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폐무연술더 재활용 방법의 개략적 공정흐름도이다.

[0019] 도 1을 참조하면, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폐무연술더 재활용 방법(100)은 질산침출단계(10), 고액분리단계(20), 주석회수단계(30), 은 회수단계(40) 및 구리 회수단계(50)를 포함한다.

[0020] 재활용의 대상이 되는 폐무연술더는 그 구성에 있어 약간의 차이를 보이지만, 주석이 70~95중량%, 은이 0.5~4중량%, 구리가 0.5~30중량% 정도의 비율로 포함되어 있다.

[0021] 폐무연술더로부터 유가금속, 즉 주석, 구리, 은을 회수하기 위해서 본 발명에서는 우선 고체상태의 폐무연술더를 용해시키는 질산침출단계(10)를 수행한다. 질산침출단계(10)에서는 폐무연술더를 질산용액에 투입하며, 폐무연술더의 구성성분 중 은과 구리는 이온 형태로 질산용액에 용해되며, 주석은 산화주석으로 형성되어 고체 상태로 침전된다. 각 구성성분에 대한 반응식은 아래와 같다.





[0028] 위 반응식들로부터 알 수 있듯이 은과 구리는 질산침출반응 후 이온으로 존재하지만, 주석은 용해도가 낮아 산화된 후 산화주석 형태, 즉 SnO₂(stannic oxide) 또는 SnO₂ · xH₂O_(s) (stannic acid) 형태로 침전된다. 질산침출 단계(10)에서 사용되는 질산용액은 대략 2 ~ 6M의 농도 범위이며, 온도는 70 ~ 95℃에서 수행된다.

[0029] 질산침출단계(10)에서 폐무연술더로부터 구리와 은이 이온형태로 질산용액에 잘 용해되는지를 실험하였다. 폐무연술더 2g을 1M의 질산용액 200ml에 넣고 50℃의 온도조건에서 질산침출을 수행하되, 교반속도를 달리하여 보았다.

[0030] 본 실험에 사용된 폐무연술더는 주석이 대략 91%, 구리가 대략 0.8%, 은이 3.2~3.5%의 중량비로 포함되어 있으므로, 구리와 은이 완전히 용해되었을 경우 질산용액 내에서 구리는 80mg/l의 농도가 될 것이며, 은은 320 ~ 350mg/l의 농도가 될 것이다. 다만, 시료로 사용된 폐무연술더가 모두 동일한 함량비를 가진 것은 아니므로 위에서 언급한 함량비가 언제나 일정한 것은 아니다.

[0031] 아래의 표1a 및 표1b와 도 2a 및 도 2b에 그 결과가 나타나 있다. 도 2a 및 도 2b는 각각 질산침출단계에서 교반속도에 따른 구리와 은의 용해도를 보여주는 그래프이다.

(Ag 농도 mg/l)

시간(분) 교반 속도(rpm)	0	15	30	60	90	120	180	240	300	360
100	0	2.16	3.23	15.5	37.1	68.2	143.7	209.6	250.6	284.4
200	0	2.61	64.5	93.5	162.9	205.2	247.5	276.5	304.9	317.2
300	0	53.4	95.8	151.7	182.6	206.4	235	280.1	310	321.6
400	0	25.65	58.55	137.5	191.6	218.5	259.5	302.2	329.4	347.6
600	0	2.9	48.3	110.2	152.2	173.3	259.2	295.1	319.9	326.5

[0032]

[0033] [표1a - 교반속도에 따른 질산용액 내의 은의 농도 변화]

(Cu 농도 mg/l)

시간(분) 교반 속도(rpm)	0	15	30	60	90	120	180	240	300	360
100	0	10.56	18.9	35.14	46.49	54.48	64.81	71.33	72.73	76.31
200	0	33.96	48.75	63.66	69.1	72.1	74.2	80.19	80.62	83.5
300	0	32.22	45.07	66.8	68.3	74.27	75.12	80.86	80.17	85.98
400	0	31.94	47.37	64.69	68.79	72.17	75.42	78.32	79.85	81.32
600	0	33.72	44.05	60.42	67.95	73.4	79.4	81.88	81.07	86.55

[0034]

[0035] [표1b - 교반속도에 따른 질산용액 내의 구리의 농도 변화]

[0036] 위 표와 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 교반속도를 100rpm으로 하여 360분 동안 질산침출을 수행한 결과 은은 284.4mg/l의 농도를 나타내었으나, 교반속도를 400rpm으로 상승시켜 수행한 결과 347.6mg/l의 높은 농도를 나타냈다.

[0037] 구리는 100rpm 교반속도에서 360분 동안 질산침출을 수행한 결과 76.31mg/l의 농도를 나타내었으나, 교반속도를 600rpm으로 상승시켜 수행한 결과 86.55mg/l의 높은 농도를 나타냈다. 실험결과 교반속도에 따라 은과 구리의

용해도가 상승한다는 것을 확인하였다. 다음으로 온도에 따른 은과 구리의 용해도를 실험하였다. 즉, 폐무연솔더 2g을 1M의 질산용액 200ml에 넣고 400rpm의 교반속도로 온도를 달리하여 보았다. 아래의 표2a 및 표2b와 도 3a 및 도 3b에 그 결과가 나타나 있다. 도 3a 및 도 3b는 각각 질산침출단계에서 온도에 따른 구리와 은의 용해도를 보여주는 그래프이다.

(Ag 농도 mg/l)

시간(분) 온도(°C)	0	15	30	60	90	120	180	240	300	360
30	0	0.29	0.24	0.23	0.21	0.04	0.53	1.57	10.36	25.71
50	0	25.65	58.55	137.5	191.6	218.5	259.5	302.2	329.4	347.6
75	0	112.1	178	252.7	301	312.5	328.5	331.3	345.5	352.3
90	0	151	219.2	313.7	318.7	333.9	334.3	331.3	331.1	333.4

[0038]

[표2a - 교반속도에 따른 질산용액 내의 은의 농도 변화]

[0039]

(Cu 농도 mg/l)

시간(분) 온도(°C)	0	15	30	60	90	120	180	240	300	360
30	0	15.9	27.9	42.4	73.9	78.4	79.6	79	78	79
50	0	31.94	47.37	64.69	68.79	69.97	75.42	76.32	76.85	77.32
75	0	55.6	69.1	75.3	77.7	77.3	77.8	78.3	78.1	82.4
90	0	62.4	76.4	74.5	75.2	78.2	78.3	78	77.5	78.5

[0040]

[표2b - 교반속도에 따른 질산용액 내의 구리의 농도 변화]

[0041]

위 표와 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 온도를 30°C로 하여 360분 동안 질산침출을 수행한 결과 은은 25.71mg/l의 매우 낮은 농도를 나타내었으나, 온도를 50°C로 상승시킨 결과 347.6mg/l의 높은 농도를 나타내었고, 그 이상의 온도에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 이에 은은 적어도 45°C 이상에서 만족할 만한 수준의 용해도를 나타낼 수 있지만, 95°C를 초과하는 경우 온도 상승에 따라 은의 용해도가 상승하지 않는 바 비경제적이다. 구리의 경우는 75°C에서 82.4mg/l의 최고 농도를 나타내었으나, 30°C ~ 90°C의 범위에서 용해도에 큰 차이를 보이지 않았다.

[0042]

또한, 질산용액의 농도에 따른 구리와 은의 용해도를 실험하였다. 즉, 폐무연솔더 2g을 질산용액 200ml에 넣고 400rpm의 교반속도로 50°C온도에서 실험하였으며, 질산용액의 농도를 달리하여 보았다. 아래의 표3a 및 표3b와 도 4a 및 도 4b에 그 결과가 나타나 있다. 도 4a 및 도 4b는 각각 질산침출단계에서 질산용액의 농도에 따른 구리와 은의 용해도를 보여주는 그래프이다.

[0043]

(Ag 농도 mg/l)

시간(분) 농도(M)	0	15	30	60	90	120	180	240	300	360
1	0	25.65	58.55	137.5	191.6	218.5	259.5	302.2	329.4	347.6
2	0	312.6	319.7	312.1	339.1	333.3	343.7	343.3	347.9	348.5
3	0	339.9	341.4	334.9	345.5	340.8	355	358.1	335.2	341.9
4	0	334.9	343.4	342.5	347.5	340.8	341	347.8	342	347.7
6	0	347.4	344.9	342.7	346.8	349.8	344.8	343.6	343.5	347.2

[0044]

[0045] [표3a - 교반속도에 따른 질산용액 내의 은의 농도 변화]

(Cu 농도 mg/l)

시간(분) 농도(M)	0	15	30	60	90	120	180	240	300	360
1	0	31.94	47.37	64.69	68.79	69.97	75.42	76.32	76.85	77.32
2	0	61.41	70.87	73.89	74.5	74.5	74.9	72.1	73.4	74.5
3	0	73.97	74.19	76.65	77.03	77.65	77.98	80.47	79.29	78.09
4	0	71.15	75.59	73.84	78.14	76.25	76.02	78.85	76.66	77.06
6	0	73.73	76.5	75.75	75.04	75.11	76.5	75.14	76.45	75.32

[0046]

[0047] [표3b - 교반속도에 따른 질산용액 내의 구리의 농도 변화]

[0048] 위 표와 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 질산용액의 농도를 1M로 하는 경우 360분 후 은은 347.6mg/l의 농도를 나타내었고 질산용액의 농도를 6M까지 올린 경우에도 은의 농도는 크게 변화하지 않았다. 이에 질산용액의 농도는 최종적인 은의 용해도에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으나, 질산용액의 농도가 2M 이상인 경우 은의 농도가 거의 최고치까지 올라가는데 60분이 소요되는데 반해, 1M인 경우 그 여섯배인 360분이 소요되었다. 이에 공정시간과 쓰루풋을 고려하면 질산침출시 질산용액의 농도는 적어도 2M 이상인 것이 적합한 것으로 확인되었다.

[0049] 구리의 경우도 마찬가지로 1M의 질산용액에서는 150분이 소요되어야 최고치의 농도에 도달하였으나, 2M 이상의 질산용액에서는 15분~20분 내에 원하는 농도치에 도달하였다.

[0050] 한편, 질산용액의 농도에 따라, 침전되는 산화주석의 입도가 변경되는데 그 결과가 도 5에 나타나 있다.

[0051] 도 5를 참조하면, 1M의 질산용액에서 침전되는 산화주석는 평균 입도가 850nm이었으나 질산용액의 농도가 증가함에 따라 입도는 감소하였으며, 6M의 농도에서는 200nm로 감소하였다. 즉, 질산침출단계(10)에서 얻어지는 산화주석을 그 자체로 사용하는 경우 입도를 조절하여 용도에 따라 사용할 수 있으며, 후술할 주석 회수단계(30)에서 산에 용해시키는 경우에도 입도를 조절하여 공정시간을 단축시킬 수도 있을 것이다. 그러나 질산용액의 농도가 6M을 초과하는 것은 비경제적일 뿐만 아니라, 산화주석의 입도에 큰 영향을 미치지 못하므로 바람직하지 못하다.

[0052] 이상의 실험예에 나타난 바와 같이, 질산침출단계에서는 질산침출 수행시의 교반속도, 온도 및 질산용액의 농도에 따라 약간의 차이는 있지만, 폐무연솔더로부터 거의 전량의 은과 구리가 이온형태로 용해된다는 것을 확인할 수 있었다.

[0053] 상기한 질산침출단계(10)에서 폐무연솔더를 용해하여 각 구성성분을 상호 분리한 후에는 고액분리단계(20)를 수행한다. 즉, 질산용액에 고체 상태로 침전한 산화주석과, 구리와 은이 이온상태로 녹아 있는 질산용액을 고액분리한다.

[0054] 고액분리의 방식은 다양할 수 있으나, 본 실시예에서는 공지의 원심분리기를 이용하여 고액분리를 수행하였다. 즉 산화주석이 침전되어 있는 질산용액을 원심분리기에 넣고 회전시키면 비중의 차이에 의하여 고체 상태의 산화주석과 액체 상태의 구리·은이 혼합된 질산용액은 상호 분리된다.

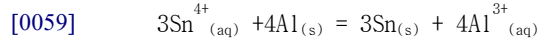
[0055] 고체 상태의 산화주석은 그 자체로 사용될 수도 있으며, 후술할 주석 회수단계(30)를 통해 순수한 주석으로 회수될 수도 있다. 여기서 산화주석의 입도는 질산침출단계(10)에서 사용되는 질산용액의 농도에 따라 조절할 수 있다는 것은 상기한 바와 같다.

[0056] 고액분리단계(20)에서 별도로 분리된 산화주석은 주석 회수단계(30)를 통해 순수한 주석으로 회수된다. 즉 주석 회수단계(30)에서는 산화주석으로부터 순수하게 주석만을 분리한다.

[0057] 우선 산화주석을 1M의 염산용액에 넣으면 산화주석이 이온형태로 용해된다. 다만, 산화주석의 용해도는 높지 않아 산화주석 중 일부만 용해된다. 이러한 상태에서 주석보다 이온화경향이 높은 첨가제를 염산용액에 첨가하면 주석이온은 아래의 치환반응에 의하여 고체 상태로 침전되고, 첨가제는 이온 상태로 용해된다. 본 실시예에

서는 첨가제로서 알루미늄분말이 사용되었으나, 주석보다 이온화경향이 높은 철이나 아연 등의 금속을 통해서도 물론 가능하다.

[0058] 치환반응은 외부전원의 공급없이 두 금속 사이의 이온화경향의 차이를 이용하여 수용액중에 용해된 금속(주석)을 다른 금속(알루미늄)으로 치환하여 석출, 회수하는 방법으로서, 매우 경제적이며 효율적이다. 이론적 반응식은 아래와 같다.



[0060] 상기한 반응이 실제로 일어나는지에 대한 실험을 수행하였다. 즉, 1M 염산용액 100ml에 산화주석분말 0.7g을 투입하고 온도 40℃에서 알루미늄분말을 0.1 ~ 1.2g까지 투입하였다. 염산용액 내에서 더 이상의 침전이 발생하지 않는 것을 확인한 후, 침전물을 수거하여 XRD분석을 수행하였으며, 그 결과가 도 6에 나타나 있다.

[0061] 도 6은 주석 회수단계에서 알루미늄분말의 첨가량에 따른 주석분말의 회수율을 보여주는 X선 회절분석 결과표이다.

[0062] 도6을 참조하면, 알루미늄 분말을 0.1g 넣은 경우에는 산화주석이 우세하게 존재하는데, 알루미늄 분말을 0.15 ~ 0.5g 첨가한 경우에는 산화주석과 주석이 비슷한 비율로 나타났다. 그러나 0.8g을 투입한 경우 침전물에 대한 XRD 패턴 분석 결과 산화주석의 피크는 없어지고 주석금속의 피크가 뚜렷히 관찰되는 것을 확인하였다. 0.8g 이상의 투입한 경우는 알루미늄분말을 과다 투여한 결과 주석과 함께 알루미늄의 피크가 관찰되기도 하였다. 즉, 염산용액에 산화주석을 용해시킨 상태에서 알루미늄분말을 첨가함으로써 순수한 주석이 침전되어 회수되었다.

[0063] 한편, 고액분리단계(20)에서 분리된 구리와 은이 혼합된 질산용액으로부터 은을 회수하는 은 회수단계(40)를 수행한다. 은을 회수하기 위한 방식은 다양하게 선택될 수 있다. 즉, 유기용매를 이용하여 은 성분만을 추출하는 용매추출법이나 염화은의 용해도가 낮은 것을 이용하여 염화물을 첨가함으로써 은을 침전분리시키는 침전법 등이 사용될 수 있다. 그러나 용매추출법은 공정이 복잡하고 비용이 고가이며, 침전법에서는 염화물을 첨가해야되는데 후술할 구리 회수단계(50)에서 안 좋은 영향을 미칠 수 있다. 이에 본 실시예에서는 은 회수를 위해 구리 분말을 이용한 치환반응을 사용한다. 첨가된 구리분말은 후술할 구리 회수단계(50)에서 함께 회수되므로 전체 공정에 있어 영향을 미치지 않는다.

[0064] 구리와 은이 이온 상태로 용해되어 있는 질산용액에 구리분말을 첨가하면 이온화 경향이 높은 구리분말은 녹아서 이온상태로 변하며, 이온화 경향이 작은 은은 고체 상태로 침전된다. 침전된 은을 수거함으로써 간단하게 은을 회수할 수 있다.

[0065] 은 회수단계(40) 후에는 최종적으로 질산용액으로부터 구리를 회수하는 구리 회수단계(50)를 수행한다. 구리 회수단계(50)는 용매추출법과 전해회수법을 통해 이루어진다. 우선, 용매추출단계(51)에서는 용매추출을 수행하는데, 용매추출은 서로 혼합되지 않는 두 액상(수용액과 유기용액)간의 물질분배차이를 이용하여 목적 성분을 분리하는 기술로서, 당업계에서 널리 사용되는 기술이다.

[0066] 즉, 구리이온에 대한 선택성을 갖으며, 질산용액과 혼합되지 않는 유기용제를 질산용액에 첨가한다. 질산용액 내의 구리이온은 유기용제로 이동하고, 질산용액에는 소수의 불순물을 제외하고는 질산용액만이 남아 있게 된다. 본 실시예에서 구리를 회수하는데에는 하이드로자임(hydrooxime)계의 유기용제(예, LIX 63, LIX64, LIX84, Acorga M5640 등)를 사용하여 질산용액 내의 구리이온을 유기용제로 이동시키며, 당업계에서 공지된 추출기술을 이용하여 유기용제와 구리를 상호 분리한다.

[0067] 위와 같이, 질산용액으로부터 구리이온이 제거된 후에 남겨진 질산용액은 다시 질산침출단계(10)에서 재활용할 수 있다. 즉, 본 발명에서는 유가금속을 회수하는 과정에서 언제나 문제시되는 후처리의 문제가 발생하지 않는다는 장점이 있다.

[0068] 용매추출단계(51) 후에는 전해회수단계(52)를 수행한다. 즉, 용매추출단계에서 질산용액으로부터 이동된 구리를 포함하고 있는 유기용제를 황산용액에 넣어 유기용제로부터 구리이온을 탈거한다. 황산용액에 환원전극(cathode)과 산화전극(anode)을 연결하고 전원을 인가하면, 산화전극에서는 전자를 방출한다. 방출된 전자는 황산용액 내의 구리이온에 결합되어 환원전극에서는 구리가 석출됨으로써 구리를 회수할 수 있다.

[0069] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 폐무연솔더 재활용 방법에서는 폐무연솔더로부터 주석, 은 및 구리를 매우 효과적으로 추출할 수 있으며, 추출에 필요한 질산용액 등을 재활용함으로써 후처리의 문제가 발생하지

않는 바, 매우 경제적이고 친환경적으로 공정을 수행할 수 있다.

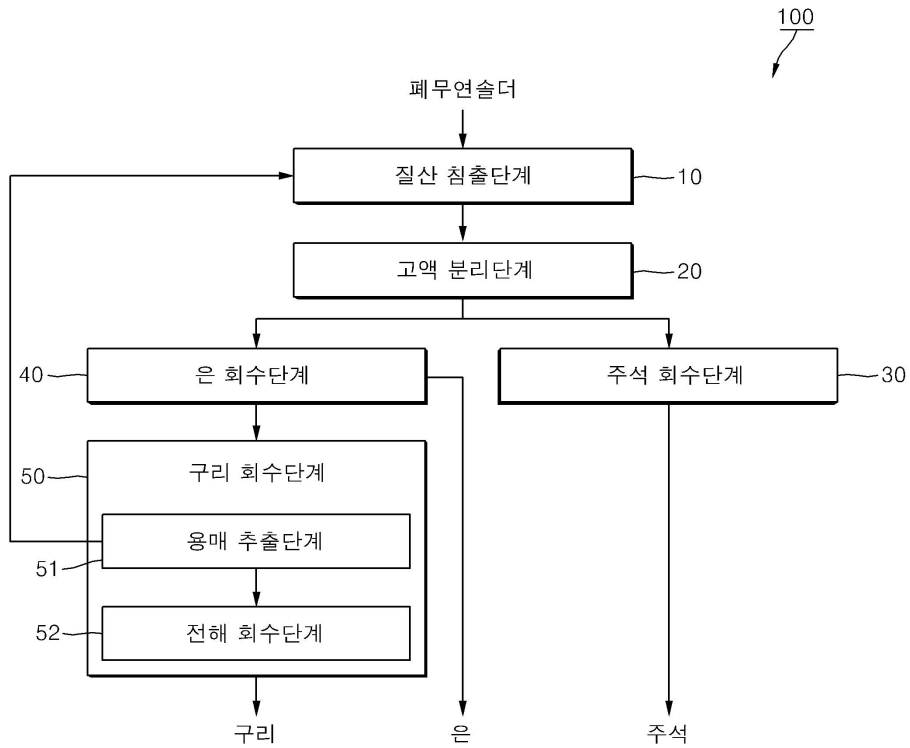
- [0070] 특히, 구리와 은은 폐무연숄더에 포함되어 있는 거의 전량을 회수할 수 있는 바 경제성이 충족된다고 할 것이다.
- [0071] 또한 은을 치환법으로 추출할 때, 구리를 후속적으로 추출해야 한다는 점을 이용하여, 별도의 첨가제를 사용하지 않고 구리분말을 첨가함으로써 별도의 후공정이 필요하지 않고 매우 간단하게 공정을 수행할 수 있다는 장점이 있다.
- [0072] 본 발명은 첨부된 도면에 도시된 일 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 보호 범위는 첨부된 청구 범위에 의해서만 정해져야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

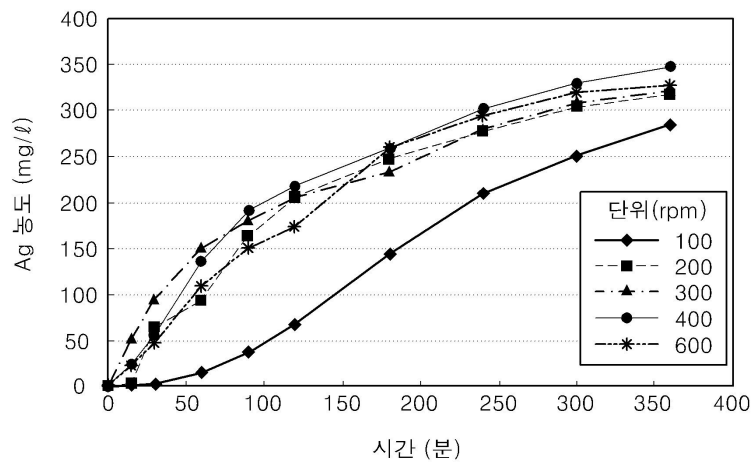
- [0073] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폐무연숄더 재활용 방법의 개략적 공정흐름도이다.
- [0074] 도 2a 및 도 2b는 각각 질산침출단계에서 교반속도에 따른 구리와 은의 용해도를 보여주는 그래프이다.
- [0075] 도 3a 및 도 3b는 각각 질산침출단계에서 온도에 따른 구리와 은의 용해도를 보여주는 그래프이다.
- [0076] 도 4a 및 도 4b는 각각 질산침출단계에서 질산용액의 농도에 따른 구리와 은의 용해도를 보여주는 그래프이다.
- [0077] 도 5는 질산침출단계에서 질산용액의 농도에 따른 산화주석분말의 입도변화를 나타낸 그래프이다.
- [0078] 도 6은 주석 회수단계에서 알루미늄분말의 첨가량에 따른 주석분말의 회수율을 보여주는 X선 회절분석 결과표이다.
- [0079] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [0080] 10 ... 질산침출단계 20 ... 고액분리단계
- [0081] 30 ... 주석 회수단계 40 ... 은 회수단계
- [0082] 50 ... 구리 회수단계

도면

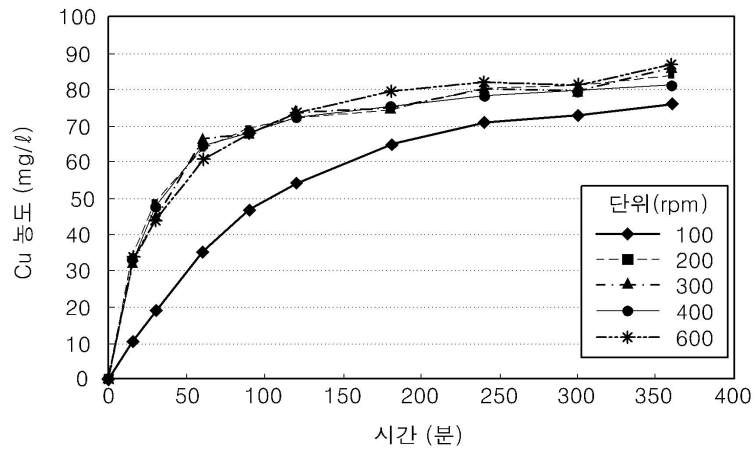
도면1



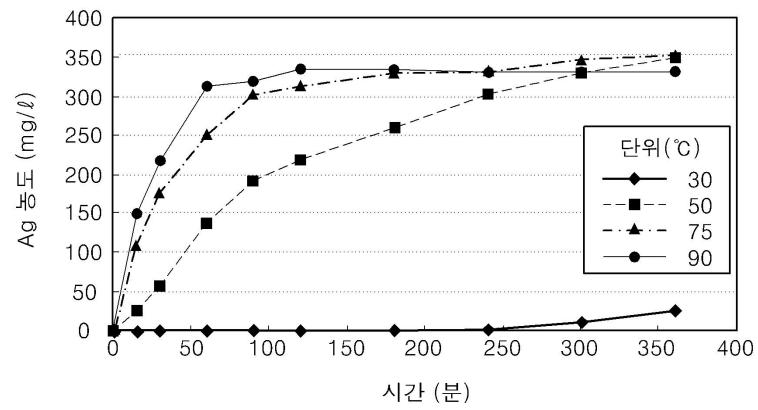
도면2a



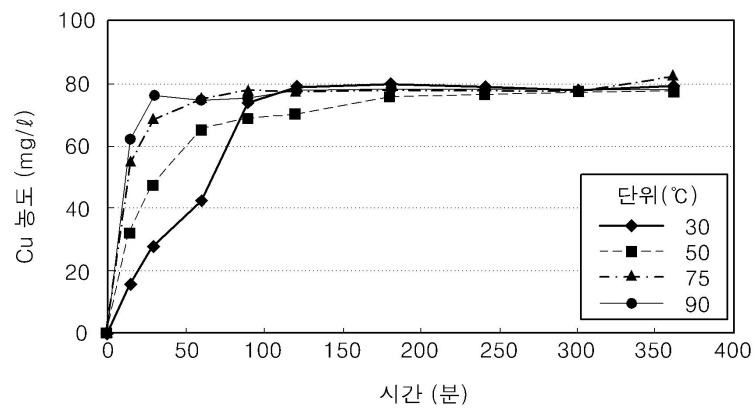
도면2b



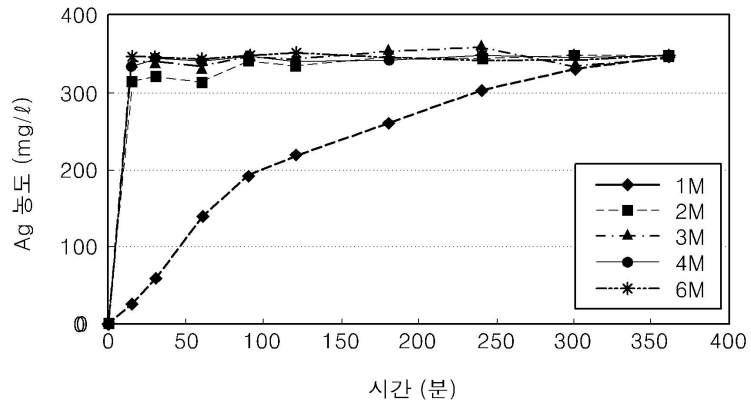
도면3a



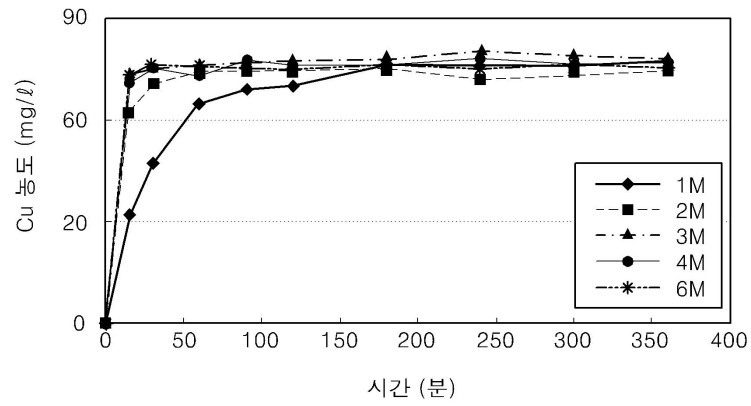
도면3b



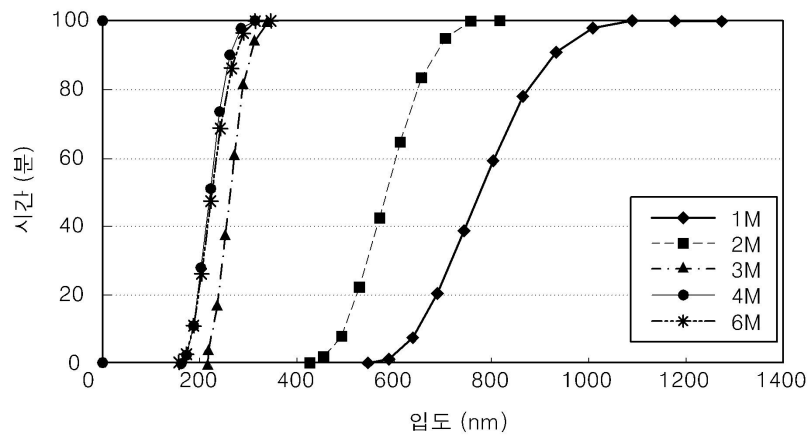
도면4a



도면4b



도면5



도면6

