



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0123276
(43) 공개일자 2018년11월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 25/02 (2006.01) C22B 25/08 (2006.01)
C22B 5/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C22B 25/02 (2013.01)
C22B 25/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0057272

(22) 출원일자 2017년05월08일

심사청구일자 2017년05월08일

(71) 출원인

(주)에이원엔지니어링

전라남도 순천시 해룡면 울촌산단1로 80-19

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

한준현

대전광역시 서구 둔산로 155, 115동 1305호 (둔산동, 크로바아파트)

김현유

대전광역시 유성구 어은로 57, 136동 1003호(어은동, 한빛아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정성중

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 메탄가스 환원법을 이용한 고순도 주석 회수 및 수소 생산방법

(57) 요약

본 발명은 메탄가스를 이용하여 주석산화물로부터 고순도 주석을 회수하고 이와 동시에 수소를 생산하는 방법에 관한 것으로, 주석회수 공정과 수소생산 공정을 융합한 메탄가스 환원법을 이용하여 메탄가스와 주석산화물로부터 이산화탄소, 이산화황, 산화질소 등의 환경오염물질의 발생 없이도 고순도 주석을 안정적으로 회수할 수 있고 동시에 새로운 청정에너지 자원인 수소를 생산할 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 각종 산업에서 발생하는 주석산화물을 포함하는 폐기물을 재활용함으로써 환경오염을 방지하고, 고가금속인 주석을 고순도로 안정적으로 회수함과 동시에 수소 생산 비용을 획기적으로 낮춤으로써 경제성을 높여 자원의 효율적 이용을 도모할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 5/12 (2013.01)

(72) 발명자

이상로

전라남도 순천시 구암3길 22, 110동 1204호 (연향동, 송보파인빌아파트)

위형철

전라남도 순천시 해룡면 조례못등길 102-10

김상열

전라남도 광양시 광양읍 와룡길 33, 706동 802호
(광양송보파인빌7차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20155020101050

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 메탄가스 환원법을 이용한 4N급 고순도 주석 회수 및 수소제조 융합기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)에이원엔지니어링

연구기간 2015.12.01 ~ 2018.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

(S1) 주석산화물(tin oxide)이 투입된 반응로에 메탄가스(CH_4)를 주입하여 혼합하는 단계;

(S2) 상기 (S1) 단계의 주석산화물과 메탄가스의 혼합물을 환원반응시키는 단계; 및

(S3) 상기 (S2) 단계의 환원반응 후 생성된 주석과 수소 가스를 수득하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 메탄가스 환원법을 이용한 고순도 주석 회수 및 수소 생산방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 주석산화물은 산화된 형태의 주석, 주석산화물염 또는 이들을 포함하는 폐기물인 것을 특징으로 하는 메탄가스 환원법을 이용한 고순도 주석 회수 및 수소 생산방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 주석산화물과 메탄가스의 혼합비는 1 : 1 내지 6몰인 것을 특징으로 하는 메탄가스 환원법을 이용한 고순도 주석 회수 및 수소 생산방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (S2) 단계의 환원반응은 700 내지 1,400℃에서 실시하는 것을 특징으로 하는 메탄가스 환원법을 이용한 고순도 주석 회수 및 수소 생산방법.

청구항 5

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 메탄가스는 메탄이 80 내지 100% 함유된 것을 특징으로 하는 메탄가스 환원법을 이용한 고순도 주석 회수 및 수소 생산방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탄가스 환원법을 이용한 고순도 주석 회수 및 수소 생산방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 메탄가스를 환원제로 사용하여 주석산화물을 건식 환원함으로써 환경오염물질의 발생 없이 고순도 주석을 회수하고 동시에 환원제인 메탄가스로부터 부산물로 수소를 생산할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 주석(Tin)은 주기율표 14족 5주기에 속하는 탄소족 원소로 원소기호는 Sn이며, 전성, 연성과 내식성이 크고 쉽게 녹기 때문에 주조성이 좋아 널리 사용되는 전이후금속이다. 특히, 주석은 전자 부품 소재 산업에서 무연솔더(Pb free solder)로서 중요한 역할을 담당하며, LED TV, 합금재료, 도금재료, 전기 및 전자 제품의 접점재료, 투명전극, 평판 유리 및 LCD 패널 유리소재 생성공정 등에서 핵심 소재로 사용되며 점점 그 사용량이 증가하고

있다.

- [0003] 그러나, 주석 자원은 동남아 등 일부 국가에만 편중되어 있으며 이들 국가에서만 전략적으로 채련하고 있어 국제적으로 수급이 불안정하고 가격상승 및 가격변동이 심하다. 현재 주석의 국제 거래가격은 톤당 \$21,000으로 구리의 3배, 알루미늄의 10배에 달한다. 따라서, 최근에는 주석을 함유한 폐자원에서 주석을 회수하는 기술들의 중요성이 부각되고 있으며 관련 기술들이 주목 받고 있다. 지금까지 용융법, 건식 환원법, 용매추출 및 습식 환원법 등과 같은 방법들이 주석 환원을 위해 연구되어 적용된 바 있다.
- [0004] 건식 환원법 또는 습식 환원법을 이용하여 주석산화물에서 금속 주석을 회수하는 기술은 상용화되어 있으나, 비교적 주석의 함유량이 높은 폐슬러나 스크랩 또는 슬러지로부터 회수하는 것이 대부분이며, 이러한 방법들에 의한 주석 회수방법은 슬래그, 화학용액 폐수 및 이산화탄소가 다량으로 발생하여 환경오염을 유발하므로, 보다 환경 친화적인 청정기술 기반의 주석 회수방법이 필요하다.
- [0005] 건식 환원법과 관련하여, 대한민국 등록특허 제10-1619340호는 탄소계 물질과 건식환원 공정을 이용하여 주석 함유 드로스로부터 주석을 회수하는 방법을 제시하고 있으나, 이 또한 슬래그 및 다량의 이산화탄소 배출로 인한 환경오염의 문제에서 자유롭지 않다.
- [0006] 습식 환원법과 관련하여, 대한민국 등록특허 제10-1431532호는 폐무연슬러 내 유용 금속 분리회수방법에 관한 것으로, 용해도 증진제가 포함되어 있는 용매에 폐무연슬러를 투입하여 주석을 침출시켜 주석을 회수하는 방법을 제시하고 있으나, 다량의 화학용액 폐수가 발생하는 것 외에도 처리비용이 고가이고 정제시간이 길며 사용되는 시약의 소비가 많다는 문제가 있다.
- [0007] 주석의 회수율을 높이기 위한 연구와 함께 고순도 주석의 회수 기술 또한 현재 국내외에서 연구되고 있으나, 공정 과정에서 발생하는 오염물질 배출, 폐잔존물 발생 등 상기한 건식 환원법 또는 습식 환원법의 문제 외에도 열효율, 경제성 및 확장성 등이 낮아 이를 충분히 개선하기 위한 기술 개발이 요구되고 있는 실정이다
- [0008] 한편, 최근 들어 환경오염과 석유자원의 고갈 문제로 인해 신에너지 기술이 주목받고 있다. 이러한 신에너지 기술의 하나로서 연료 전지는 수소와 산소를 전기 화학적으로 반응시킴으로써 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 것으로서, 에너지 이용 효율이 높아 민간용, 산업용 또는 자동차용 등으로서 실용화 연구가 적극적으로 이루어지고 있다.
- [0009] 상기 연료 전지의 수소원으로는 메탄올, 메탄올 주성분으로 하는 액화 천연가스, 도시가스, 합성 액체 연료, 석유계 나프타나 등유 등의 석유계 탄화수소가 이용되고 있으며, 이들 석유계 탄화수소를 이용하여 수소를 제조하는 방법으로는 촉매의 존재하에 수증기 개질 처리 또는 자체 열 개질 처리, 부분 산화 개질 처리 등과 플라즈마를 이용하는 방법이 있다.
- [0010] 그러나, 수증기를 촉매로 사용하는 방법은 공정이 매우 복잡하며, 반응 결과물로 수소와 함께 이산화탄소가 생성된다는 단점이 있다. 또한, 반응의 특성상 촉매가 존재하는 경우에도 700 내지 1,200℃ 정도의 고온에서 이루어져야하는 흡열반응이므로 특수한 개질로가 필요하며 고온에 노출되는 촉매의 수명과 내구성에서 오는 추가 비용 발생의 문제가 있다. 탄화수소류의 부분 산화 개질에 있어서도, 특수한 부분 산화로가 필요하고 반응에 따라서 대량의 그을음이 생성되기 때문에 이의 처리뿐만 아니라 촉매가 열화되기 쉬운 문제 등이 발생한다. 플라즈마를 이용한 고온열분해공정은 메탄 열분해과정에서 이산화탄소가 발생되지 않는 장점이 있으나, 메탄의 열분해에 다량의 에너지가 필요하기 때문에 수소생산비용이 증가한다.
- [0011] 따라서, 수소를 에너지원으로 활용하기 위해서는 기존 수소 생산 공정들의 단점을 보완할 수 있는 혁신적인 방법이 필요하다.
- [0012] 이에, 본 발명자들은 주석산화물로부터 고순도 주석을 회수하기 위한 방법과 새로운 청정에너지 자원인 수소의 생산성을 높이기 위한 방법을 연구하던 중, 주석회수 공정과 수소생산 공정을 융합한 메탄가스 환원법을 발명하고 이를 이용하여 주석산화물로부터 이산화탄소, 이산화황, 산화질소 등의 환경오염물질의 발생 없이도 고순도 주석을 안정적으로 회수할 수 있으며 동시에 새로운 청정에너지 자원인 수소를 효율적으로 생산할 수 있는 공정을 구성하여 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 하나의 목적은 메탄가스를 이용하여 주석산화물로부터 고순도 주석을 회수하고 이와 동시에 수소를

생산하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 주석산화물이 투입된 반응로에 메탄가스를 주입한 후 환원반응시켜 고순도 주석을 회수하고 부산물로 수소를 생산하는 방법을 제공한다.
- [0015] 구체적으로 본 발명은 주석산화물(tin oxide)이 투입된 반응로에 메탄가스를 주입하고 700 내지 1,400℃로 환원반응시킨 후, 환원반응을 통해 생성된 주석과 수소 가스를 수득하는 것을 특징으로 하는 메탄가스를 이용한 고순도 주석 회수 및 수소 생산 방법을 제공한다.
- [0016] 상기 고순도 주석 회수 및 수소 생산방법에 이용되는 반응식을 하기 화학식 1로 나타내었다.
- [0018] [화학식 1]
- [0019] $2\text{CH}_4 + \text{SnO}_2 \rightarrow \text{Sn} + 4\text{H}_2 + 2\text{CO}$
- [0021] 상기 주석산화물(tin oxide)이 투입된 반응로에 메탄가스를 주입하고 이들을 혼합하여 환원반응시키는 공정(반응공정)은 고체 환원제가 아닌 기체상의 메탄가스를 활용하여 환원반응의 효율을 높이고, 탄소와 수소로 이루어진 메탄의 특성을 활용하여 탄소와 수소의 다단계 환원을 통해 주석산화물을 효과적으로 환원시켜 주석을 효율적으로 회수하는 동시에 부산물로 메탄가스의 분해에 의해 수소를 생산하기 위한 것이다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 주석산화물은 이에 특별히 한정되는 것은 아니나, LED TV, 합금재료, 도금재료, 전기 및 전자 제품의 접점재료, 투명전극, 평판 유리 및 LCD 패널 유리소재 생산 또는 폐기공정 등에서 발생하는 주석산화물 및 주석산화물염이 포함된 폐기물 등이 있으며, 이와 같은 산화된 형태의 주석(주석산화물) 또는 주석산화물염이 포함된 것이면 어느 것이든 이용 가능하다.
- [0023] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 주석산화물 또는 주석산화물염이 포함된 폐기물을 이용할 경우 공정의 효율을 높이기 위해 상기 폐기물의 분쇄, 파쇄, 유기물질의 소성, 불순물의 여과 및 분리 등의 전처리 공정을 실시할 수 있다.
- [0024] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 폐기물이 공정오니, 폐수오니 또는 폐액 등인 경우 상기 전처리 공정은 이에 특별히 한정되는 것은 아니나 여과막, 분리막 또는 스크린을 이용하여 모래, 흙, 플라스틱, 폐기물 찌꺼기와 같은 불순물을 제거함으로써 실시될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 상기 메탄가스는 메탄을 80 내지 99% 함유한 것이다. 바람직하게는 85 내지 98.5% 함유한 것이며, 보다 바람직하게는 90 내지 98% 함유한 것이다. 상기 메탄의 함량이 80% 미만인 경우 주석산화물과 반응로 내에서 환원반응의 효율이 감소하여 주석의 회수율과 수소 생산율이 현저히 감소하게 되며, 99%를 초과하는 경우 제조공정에 과도한 비용과 공정이 소모되어 효율성이 감소하게 된다.
- [0026] 상기 주석산화물과 메탄가스의 혼합비는 1 : 1 내지 6몰 이다. 상기 혼합비에서 메탄가스의 비율이 1몰 미만인 경우 순수한 주석의 회수와 수소의 생산이 가능하지만 다량의 이산화탄소(CO₂)가 발생하게 되며, 메탄가스의 비율이 6몰을 초과하는 경우 이산화탄소(CO₂)의 발생량이 매우 적어지게 되나 미반응 메탄가스가 다량 존재하게 되어 공정의 효율이 감소하게 된다.
- [0027] 본 발명의 상기 반응공정은 600 내지 1,500 ℃에서 진행한다. 바람직하게는 700 내지 1,400 ℃로 진행하며, 보다 바람직하게는 800 내지 1,000 ℃로 진행한다. 상기 온도가 600 ℃ 미만인 경우 혼합된 반응물인 주석산화물과 메탄가스의 환원반응이 잘 일어나지 않아 주석의 회수율과 수소의 생산성이 감소하며, 1,500 ℃를 초과하는 경우 온도 증가에 따르는 주석 회수율의 증가가 거의 없게 되어 공정시간과 비용측면에서 효율성이 감소하고 메탄의 직접분해로 인한 탄소 침착 문제가 발생하여 회수되는 주석의 순도가 감소한다.
- [0028] 상기 반응공정이 종료된 후 고순도 주석과 수소 가스를 반응로로부터 각각 분리하여 수득할 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 메탄가스를 이용하여 주석산화물로부터 고순도 주석을 회수하고 이와 동시에 수소를 생산하는 방법은

서로 다른 분야인 주석회수 공정과 수소생산 공정을 융합하여 발명된 것으로, 메탄가스 환원법을 이용하여 메탄가스와 주석산화물로부터 이산화탄소, 이산화황, 산화질소 등의 환경오염물질의 발생 없이도 고순도 주석을 안정적으로 회수할 수 있고 동시에 새로운 청정에너지 자원인 수소를 생산할 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 각종 산업에서 발생하는 주석산화물을 포함하는 폐기물을 재활용함으로써 환경오염을 방지하고, 고가금속인 주석을 고순도로 안정적으로 회수함과 동시에 수소 생산 비용을 획기적으로 낮춤으로써 경제성을 높여 자원의 효율적 이용을 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 메탄 가스 개질반응과 주석 산화물의 환원반응을 융합한 본 발명의 주석 회수 및 수소 생산 기술의 화학 반응을 그림으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 일 실시예에 따른 메탄가스 환원법을 이용한 고순도 주석 회수 및 수소 생산방법을 개략적으로 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예 등을 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0033] 실시예 1: 메탄가스 환원법을 이용한 고순도 주석 회수 및 수소 생산

[0034] 주석산화물 피를 분쇄하여 분말로 만든 후 25g의 주석산화물 분말을 알루미늄 보트에 담아 도 2와 같이 환원로의 석영관 안에 넣고 석영관 양쪽을 각각 가스의 주입과 수집이 가능한 치구로 밀폐하였다. 밀폐 후 환원로의 온도를 1000℃ 까지 올린 후 석영관 한쪽으로 메탄가스를 주입하였다. 이 때 메탄가스는 가스량조절장치(mass flow controller, MFC)를 이용하여 조절하였으며, 본 실시예 1에서는 250 sccm(standard cubic centimeter per minute)의 양으로 메탄가스를 반응로 안으로 주입하였다. 상기 250 sccm의 메탄가스 주입 조건으로 주석산화물(SnO_2)과 메탄(CH_4)의 혼합비(물분율)은 1 : 3.7몰이 되었다. 반응 중 생성되는 수소가스를 비롯하여 발생가능한 일산화탄소, 이산화탄소 및 미반응 메탄가스를 포집하기 위해 석영관의 메탄가스 주입부 반대 쪽에 가스포집백을 설치하여 배출되는 가스를 포집하였다. 메탄가스에 의한 주석 환원반응은 1시간 동안 진행되었으며, 반응 종료 후 반응로 내에 잔류하는 메탄가스는 반응로 밖으로 배출된 후 연소되었다.

[0036] 시험예 1: 환원된 주석의 성분분석

[0037] 상기 실시예 1의 환원된 주석을 KS D 1720에 의거하여 성분분석하였으며 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

원소	조성 (%)	시험방법
Sn	99.34	KS D 1720: 1994
Pb	검출안됨	KS D 1720: 1994
Sb	0.13	KS D 1720: 1994
As	0.001	KS D 1720: 1994
Cu	0.49	KS D 1720: 1994
Fe	0.04	KS D 1720: 1994

[0039] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 검출대상 원소는 Sn을 비롯하여 Pb, Sb, As, Cu, Fe였으며 Sn이 99.34%로 분석되었고 불순물로 Sb, As, Cu, Fe가 각각 0.13%, 0.001%, 0.49%, 0.04% 존재하는 것으로 나타났다. 즉, 메탄가

스에 의한 주석산화물의 환원공정에 의해 99.34%의 고순도 주석을 회수할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0041] **시험예 2: 배출가스 성분 및 농도 분석**

[0042] 상기 실시예 1의 가스포집백에 포집된 배출가스를 가스크로마토그래피(GC-TCD)와 질량분석기(QMS)를 이용하여 성분과 농도를 분석하였으며 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

성분	농도 (%)
H ₂	83.9
CO	14.0
CH ₄	1.7
CO ₂	0.4

[0043]

[0044] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 수소, 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소의 농도가 각각 83.9%, 14.0%, 1.7%, 0.4%로 나타났다. 즉, 메탄에 의한 주석산화물의 환원공정을 진행할 경우 부산물로 83.9%의 수소농도를 갖는 수소혼합가스를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0046] **비교예 1: 과량의 메탄가스를 이용한 고순도 주석 회수 및 수소 생산**

[0047] 상기 실시예 1과 동일한 방법과 공정으로 주석산화물 분말을 환원하였다. 다만 메탄가스를 416 sccm 주입시켜, 주석산화물(SnO₂)과 메탄(CH₄)의 혼합비(몰분율)가 1몰 : 6.1몰이 되도록 하였다.

[0049] **시험예 3: 환원된 주석의 성분분석**

[0050] 상기 비교예 1의 환원된 주석을 KS D 1720에 의거하여 성분분석하였으며 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

원소	조성 (at%)	시험방법
Sn	99.88	KS D 1720: 1994
Pb	0.013	KS D 1720: 1994
Sb	검출안됨	KS D 1720: 1994
As	검출안됨	KS D 1720: 1994
Cu	0.11	KS D 1720: 1994
Fe	검출안됨	KS D 1720: 1994

[0051]

[0052] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 검출대상 원소는 Sn을 비롯하여 Pb, Sb, As, Cu, Fe였으며 Sn이 99.88%로 분석되었고 불순물로 Pb, Cu 0.013%, 0.11% 존재하였다. 즉, 메탄가스에 의한 주석산화물의 환원공정에 의해 99.88%의 고순도 주석을 회수할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0054] **시험예 4: 배출가스 성분 및 농도 분석**

[0055] 상기 비교예 1의 가스포집백에 포집된 배출가스를 가스크로마토그래피(GC-TCD)와 질량분석기(QMS)를 이용하여

가스의 성분과 농도를 분석하였으며 분석결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

성분	농도 (%)
H ₂	43.8
CO	6.7
CH ₄	0.2
CO ₂	46.4

[0056]

[0057]

상기 표 4에 나타난 바와 같이, 수소, 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소의 농도가 각각 43.8%, 6.7%, 0.2%, 46.4%로 나타남을 확인할 수 있다. 즉, 메탄가스의 주입량을 416 sccm으로 증가시켜 주석산화물(SnO₂)과 메탄(CH₄)의 혼합비(몰분율)가 1몰 : 6.1몰이 되도록 한 결과, 배출가스 내 수소의 농도가 감소하고 메탄의 농도가 증가한 것으로 나타났다. 이 결과는 메탄가스가 과도하게 많이 공급되어 주석산화물의 환원반응에 참여하지 못하고 미반응된 상태로 그대로 배출되는 메탄가스의 양이 증가하였기 때문이다.

도면

도면1



도면2

