



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월19일
(11) 등록번호 10-1820606
(24) 등록일자 2018년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 15/00 (2006.01) C22B 13/02 (2006.01)
C22B 25/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C22B 15/0026 (2013.01)
C22B 13/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0156205

(22) 출원일자 2016년11월23일

심사청구일자 2016년11월23일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160081279 A*

이진석, 왕제필 등, 폐태양전지용 솔라리본으로부터 구리회수에 관한 연구, 자원리싸이클링, v.22, no.5, pp.50-55 (2013. 10.)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)

(72) 발명자

왕제필

부산광역시 남구 용호로110번길 28

(74) 대리인

남건필, 박종수, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 4 항

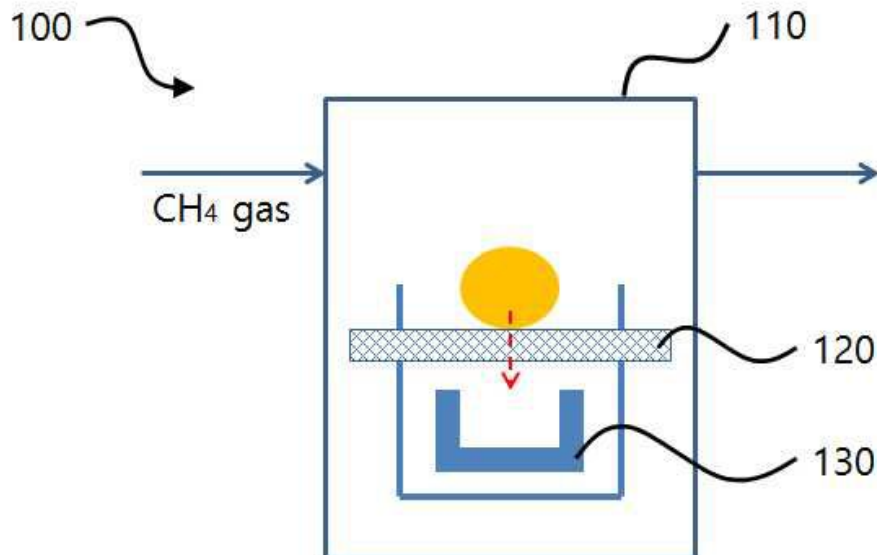
심사관 : 이철환

(54) 발명의 명칭 구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법

(57) 요약

본 발명의 구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법 및 이를 수행하기 위한 장치에 있어서, 회수 방법은 구리 코어를 감싸고 있는 납-주석 산화물을 포함하는 캡슐층을 포함하는 복합체를 메탄가스 분위기에서 열처리하여, 구리와 납-주석계 합금 물질이 분리되는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 25/02 (2013.01)

Y02W 30/54 (2015.05)

명세서

청구범위

청구항 1

구리 코어를 감싸고 있는 납-주석 산화물을 포함하는 캡슐층을 포함하는 복합체가 메쉬(mesh) 구조체 상에 배치된 상태에서 메탄가스 분위기에서 700℃ 내지 1,000℃에서 열처리하여, 구리와 납-주석계 합금 물질이 분리되는 단계를 포함하고,

상기 구리와 납-주석계 합금 물질이 분리되는 단계에서

상기 구리 코어는 상기 메쉬 구조체의 상부에 잔류하고 상기 납-주석계 합금 물질은 상기 메쉬 구조체를 통과함으로써 구리와 납-주석계 합금 물질이 서로 분리되는 것을 특징으로 하는,

구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 분리되는 단계에서 상기 메쉬 구조체에 대해서 관성력 또는 회전력을 가하는 것을 특징으로 하는,

구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 구리와 납-주석계 합금 물질이 분리되는 단계는

불활성 분위기를 만드는 단계;

상기 불활성 분위기를 가열하는 단계; 및

상기 가열된 불활성 분위기에 메탄가스를 주입하여 메탄가스 분위기를 만드는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 복합체는 폐태양광 모듈을 연소시켜 얻은 것을 특징으로 하는,

구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 구리와 납-주석계 합금 물질을 분리하여 각각을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기술의 발달로 인해 여러 기술 분야에 널리 전자 장치 또는 배터리와 같은 에너지 저장 장치 등이 이용되고 있고, 이들은 수명이 다하면 폐기되는 것이 일반적이다. 전자 장치나 에너지 저장 장치의 폐기물에는 Au, Ag, Pd 등의 귀금속뿐만 아니라 Cu, Fe, Sn, Ni, Zn, Pb 등의 유가금속을 상당량 함유하고 있는 것으로 알려져 있다. 자원 확보와 환경 문제를 동시에 해결할 수 있는 방안으로서 폐기된 전자 장치나 에너지 저장 장치로부터 귀금속 및/또는 유가 금속을 회수하는 것과 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 금속을 회수하는 방법은 크게 습식법과 건식법으로 구분할 수 있고, 이들을 조합하여 이용하기도 한다. 일반적으로 습식법은 산(acid)이나 염기(base)와 같은 화학물질을 이용하여 침출 공정을 거쳐 침전법, 전해채취법, 용매 추출법 등으로 금속을 회수한다. 습식법은 인체나 환경에 유해한 화학물질을 필수적으로 이용해야하는 문제가 있다. 이와 달리, 건식법은 폐기물질을 고온에서 가열하고 파쇄 및 재처리한 후 자력 선별기로 등을 이용하여 수행되고 있어 습식법에 비해 상대적으로 친환경적이며 생산단가가 저렴한 장점이 있다.

[0004] 특히, 구리는 산업 전반에서 필수적인 원자재로서 그 자체뿐 아니라 황동○청동○알루미늄청동○베릴륨구리 등 합금의 용도도 사용되며 특히 전선, 송수관, 기계 장치의 부품 등으로서 많이 이용되고 있고, 국내 구리시장은 약 100만톤에 이르며 연간 20만톤 가량을 외국으로부터 수입하고 있는 실정이므로, 구리의 재활용을 위해서 폐기되는 구리와 합금으로부터 금속을 회수하는 방법이 관심을 받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 목적은 용이하게 구리와 납-주석계 합금 물질을 분리하는 동시에 이들을 각각 회수할 수 있는, 구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 목적을 위한 구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법은 구리 코어를 감싸고 있는 납-주석 산화물을 포함하는 캡슐층을 포함하는 복합체를 메탄가스 분위기에서 열처리하여, 구리와 납-주석계 합금 물질이 분리되는 단계를 포함한다.

[0007] 일 실시예에서, 상기 복합체는 메쉬(mesh) 구조체 상에 배치되어 메탄가스 분위기에서 열처리되고, 상기 구리 코어는 상기 메쉬 구조체의 상부에 잔류하며, 상기 납-주석계 합금 물질은 상기 메쉬 구조체를 통과함으로써 구리와 납-주석계 합금 물질이 분리될 수 있다. 이때, 상기 메쉬 구조체에는 관성력 또는 회전력을 가해질 수 있다.

[0008] 일 실시예에서, 상기 열처리는 700 내지 1,000℃에서 수행될 수 있다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 구리와 납-주석계 합금 물질이 분리되는 단계는 불활성 분위기를 만드는 단계; 상기 불활성 분위기를 가열하는 단계; 및 상기 가열된 불활성 분위기에 메탄가스를 주입하여 메탄가스 분위기를 만드는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 일 실시예에서, 상기 복합체는 폐태양광 모듈을 연소시켜 얻을 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법 및 회수 장치에 따르면, 복합체를 메탄가스 분위기에서 열처리함으로써, 열처리에 의해 형성된 용융물인 납-주석계 합금 물질과 구리 코어로부터 유래된 구리를 용이하게 분리하여 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법 및 회수 장치를 설명하기 위한 도

면이다.

도 2는 본 발명에서 구리와 납-주석계 합금 물질을 회수하기 위한 대상이 되는 전극체의 구조를 설명하기 위한 구조 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 도 2의 전극체를 메탄가스 분위기에서 열처리한 후에 얻어진 결과물들의 사진들을 나타낸 도면이다.

도 4는 열처리 온도 700℃에서 1시간동안 열처리하여 얻은 합금 물질에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 열처리 온도 800℃에서 1시간동안 열처리한 경우와 열처리 온도 900℃에서 1시간동안 열처리한 경우 얻어진 결과물에 대해서 ICP-OES 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [0014] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0015] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법 및 회수 장치를 설명하기 위한 도면이다.
- [0017] 도 1을 참조하면, 구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 장치(100)는 메탄가스 공급부와 연결된 챔버(110), 메쉬 구조체(120) 및 납-주석계 합금 물질 수득부(130)를 포함한다.
- [0018] 상기 메탄가스 공급부는 챔버(110)의 내부가 메탄가스 분위기가 되도록 챔버(110)로 메탄가스를 공급하는 부분으로서, 메탄가스와 함께 질소 가스를 함께 챔버(110)로 공급할 수 있다.
- [0019] 메쉬 구조체(120)는 챔버(110) 내에 구비된다. 메쉬 구조체(120)의 상부에 복합체가 배치되고, 메쉬 구조체(120)의 하부에는 납-주석계 합금 물질 수득부(130)가 배치된다.
- [0020] 메쉬 구조체(120) 상부에 배치되는 복합체는 구리 코어 및 상기 구리 코어를 감싸고 있는 납-주석 산화물을 포함하는 캡슐층을 포함한다. 상기 복합체가 챔버(110)의 메탄가스 분위기 하에서 열처리됨으로써 구리와 용융물인 납-주석계 합금 물질이 생성된다. 이때, 메탄가스 분위기 하에서 열처리되어 상기 구리 코어로부터 유래된 구리는 메쉬 구조체(120)의 상부에 잔류하고, 상기 용융물은 메쉬 구조체(120)를 통과하여 메쉬 구조체(120)의 중력방향인 하부에 놓인 납-주석계 합금 물질 수득부(130)로 모이게 된다.
- [0021] 예를 들어, 상기 복합체는 구리 전극과 그 표면에 코팅된 납-주석계 합금을 포함하는 전극 슬더링 물질을 포함하는 전극재가 열처리된 물질일 수 있다. 전극 슬더링 물질로서 구리 전극 표면에 코팅된 납-주석계 합금은 연소를 위한 열처리 공정을 통해서 납-주석 산화물로 변환된 상태로 메쉬 구조체(120) 상부에 놓인 복합체를 구성할 수 있다. 상기 복합체의 구리 코어에 대응하는 구리 전극은, 와이어 형태의 구리 전극일 수 있다.
- [0022] 챔버(110) 내부가 메탄가스 분위기가 되기 전에 상기 복합체가 메쉬 구조체(120)의 상부에 배치되고, 그 이후에 메탄가스 분위기를 위해서 메탄가스를 챔버(110)로 주입할 수 있다. 챔버(110)는 메탄가스 분위기인 동시에 온도 조건이 700 내지 1,000℃일 수 있다. 상기 온도 조건에서 상기 복합체의 일부가 납-주석계 합금 물질을 포함하는 용융물이 되어 메쉬 구조체(120)를 통과하여 납-주석계 합금 물질 수득부(130)로 모이게 된다. 상기 온도

조건에서 상기 복합체의 나머지는 고체상으로서 구리 코어로부터 유래된 구리가 메쉬 구조체(120) 상부에 잔류하게 된다.

- [0023] 메쉬 구조체(120)의 녹는점은 용융 상태의 상기 납-주석계 합금 물질이 형성되는 온도보다 높은 것이 바람직하다. 상기 납-주석계 합금 물질이 납-주석계 합금 물질 수득부(130)로 모이는 것을 향상시키기 위해서 챔버(110) 또는 메쉬 구조체(120)에 관성력 또는 회전력이 더 가해질 수 있다.
- [0024] 일례로, 챔버(110) 그 자체 또는 메쉬 구조체(120)에 상하 및/또는 좌우의 관성력을 가하여 납-주석계 합금 물질이 하부로 잘 떨어져 나와 구리와 분리되도록 할 수 있다. 이와 달리, 챔버(110) 그 자체 또는 메쉬 구조체(120)에 회전력을 가하여 납-주석계 합금 물질이 하부로 잘 떨어져 나와 구리와 분리되도록 할 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 구리와 납-주석계 합금 물질의 회수 방법을 도 1의 회수 장치(100)를 참조하여 설명하면, 메쉬 구조체(120) 상에 구리 코어 및 캡슐층을 포함하는 복합체가 배치된 메탄가스 분위기인 챔버(110)에서, 상기 복합체가 열처리된다. 상기 메탄가스 분위기가 되기 전에 챔버(110)에는 불활성 기체를 주입하여 퍼징시킴으로써 불활성 분위기가 될 수 있고, 불활성 분위기에서 챔버(110)를 가열하여 온도를 올려놓은 후에 메탄가스를 주입하여 챔버(110)를 고온의 메탄가스 분위기로 만들 수 있다. 예를 들어, 상기 복합체는 불활성 기체를 주입하기 전에 챔버(110)의 메쉬 구조체(120) 상에 배치될 수 있다.
- [0026] 상기 복합체가 메탄가스 분위기에서 열처리됨으로써, 상기 구리 코어로부터 구리가 형성되고, 상기 캡슐층으로부터 납-주석계 합금 물질이 된다. 상기 캡슐층이 용융되면서 용융물로서 납-주석계 합금 물질이 형성되는데, 상기 납-주석계 합금 물질은 메쉬 구조체(120)의 하부로 떨어져 납-주석계 합금 물질 수득부(130)로 모이게 되고, 구리는 메쉬 구조체(120) 상에 잔류되어 최종적으로는 납-주석계 합금 물질과 구리를 분리할 수 있다.
- [0027] 상기 복합체의 열처리 온도는 700 내지 1,000℃일 수 있다. 상기 열처리 온도 조건에서 30분 내지 5시간동안 열처리 공정이 수행될 수 있다. 상기 불활성 분위기부터 상기 메탄가스 분위기가 되는 동안에도 챔버(110)가 소정의 온도를 유지할 수 있도록 한다. 상기 열처리 시간의 범위 내에서, 열처리 시간이 길어질수록 수득되는 납-주석계 합금 물질의 양이 많아진다. 열처리 온도가 700℃ 미만인 경우, 용융물의 회수율이 낮으며, 1,000℃를 초과하면 오히려 구리 코어까지 용융되는 문제가 있다. 바람직하게는, 상기 열처리 온도는 900℃일 수 있다.
- [0028] 메쉬 구조체(120) 상에 잔류하는 구리는, 상기 복합체에서 캡슐층이 구리 코어로부터 분리됨으로써 그대로 수득할 수 있고, 열처리 공정을 거치더라도 구리 코어는 화학적으로 영향을 받지 않고 물리적으로도 열화되지 않고, 순수한 구리를 수득할 수 있다.
- [0029] 납-주석계 합금 물질 수득부(130)에 모인 용융물은 챔버(110)보다 상대적으로 온도가 낮은 영역으로 이동되면서 고체상의 납-주석계 합금 물질이 된다. 이때, 얻어지는 납-주석계 합금 물질은 구리를 더 포함할 수 있다. 납-주석계 합금 물질에 포함되는 구리는, 구리 코어에 포함된 구리가 상기 캡슐층이 용융될 때 함께 용융됨으로써 납-주석계 합금 물질의 일부로서 포함될 수 있다.
- [0030] 이하에서는, 폐태양광 모듈로부터 회수한 복합체를 이용하여 구리 및 납-주석계 합금 물질의 수득에 대해서 실제 실험을 수행한 결과에 대해서 설명한다.
- [0031] 폐태양광 모듈을 준비하여, 유기물로 형성된 부품들을 제거하고 복합체만을 수득하기 위해서 폐태양광 모듈을 분쇄 및 연소하였다. 연소 공정을 통해서 유기물로 형성된 부품들은 타서 재(ash)나 기체로 변화하였고, 연소된 태양광 모듈의 전극체를 수득하였다. 연소된 전극체는 구리 코어와 그 표면을 덮고 있는 납-주석 산화물로 형성된 캡슐층을 포함한다. 얻어진 열처리된 전극체의 SEM(주사전자현미경) 사진을 얻었고, EDS 분석을 수행하였다. 그 결과를 도 2에 나타낸다.
- [0032] 도 2를 참조하면, SEM 사진을 통해서 실제로 구리 코어와 그 표면을 덮고 있는 캡슐층이 존재하는 것을 확인할 수 있으며, 상기 캡슐층은 산화주석과 산화납이 포함되어 있으며, 산화납층과 구리층 사이에는 산소함량이 낮은 산화구리도 존재하는 것을 확인할 수 있다.
- [0033] 얻어진 열처리된 전극체를 도 1에서 설명한 회수 장치(100)를 이용하여 메탄가스 분위기에서 열처리함으로써 메쉬 구조체(120) 상에 잔류하는 구리와 용융물로서 납-주석계 합금 물질 수득부(130)에서 얻어진 후 냉각시킨 합금물질을 수득하였다. 열처리 온도 및 시간을 달리하여 실험을 수행하였고, 그 결과 얻어진 구리와 합금 물질의 사진들을 도 3에 나타낸다.
- [0034] 도 3을 참조하면, 열처리 온도 700℃, 800℃ 및 900℃ 각각에서 30분 또는 1시간동안 열처리하여 얻은 결과물을 확인할 수 있는데 온도가 높을수록, 열처리 시간이 길어질수록 얻어진 결과물의 양이 많은 것을 확인할 수

있다. 도 3에서 각각의 결과물에서 오른쪽 사진이 합금 물질을, 왼쪽 사진이 구리를 나타낸다.

[0035] 도 4는 열처리 온도 700℃에서 1시간동안 열처리하여 얻은 합금 물질에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 도면으로서, 도 4를 참조하면, 전극체에서의 캡슐층이 용융되면서 얻어진 용융물로부터 유래된 합금 물질은 $\text{Cu}_{13.7}\text{Sn}$ 과 Pb의 존재를 확인할 수 있고, 산소(O)를 포함하는 상태가 아니라, 금속으로 이루어진 합금 상태로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 메탄가스 분위기에서의 열처리를 통해서 전극체의 납-주석 산화물을 포함하는 캡슐층으로부터, 구리를 포함하는 납-주석 합금을 얻음을 확인할 수 있다.

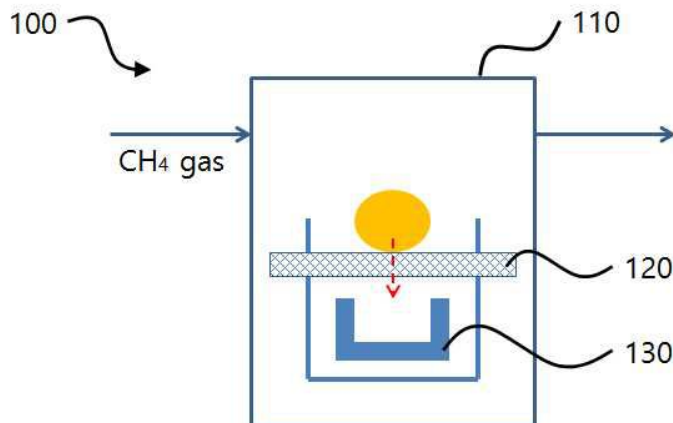
[0036] 도 5는 열처리 온도 800℃에서 1시간동안 열처리한 경우와 열처리 온도 900℃에서 1시간동안 열처리한 경우 얻어진 결과물에 대해서 ICP-OES(inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) 분석 결과를 설명하기 위한 도면으로서, 도 5를 참조하면, 구리 코어로부터 유래된 구리 와이어는 미량의 납과 주석이 포함되어 있기는 하지만, 전체 중량의 3 중량% 미만의 수준으로 매우 미량일 뿐이고, 전체 중량의 97중량% 이상이 구리로 이루어진 것을 확인할 수 있다. 또한, 용융된 코팅층에서는 구리를 포함하는 납-주석 합금이 얻어지는 것을 확인할 수 있다. 이때, 열처리 온도가 900℃인 경우가, 800℃인 경우에 비해서 구리 와이어에서 구리의 함량이 더 많은 것을 확인할 수 있고, 용융된 코팅층에서도 더 많은 구리가 검출되는 것을 확인할 수 있다.

[0037] 상기에서 설명한 바에 따르면, 구리 코어 및 산화물을 포함하는 캡슐층을 갖는 복합체를 메탄가스 분위기에서 열처리함으로써, 열처리에 의해 형성된 용융물인 납-주석계 합금 물질과 구리 코어로부터 유래된 구리를 용이하게 분리하여 회수할 수 있음을 확인할 수 있다.

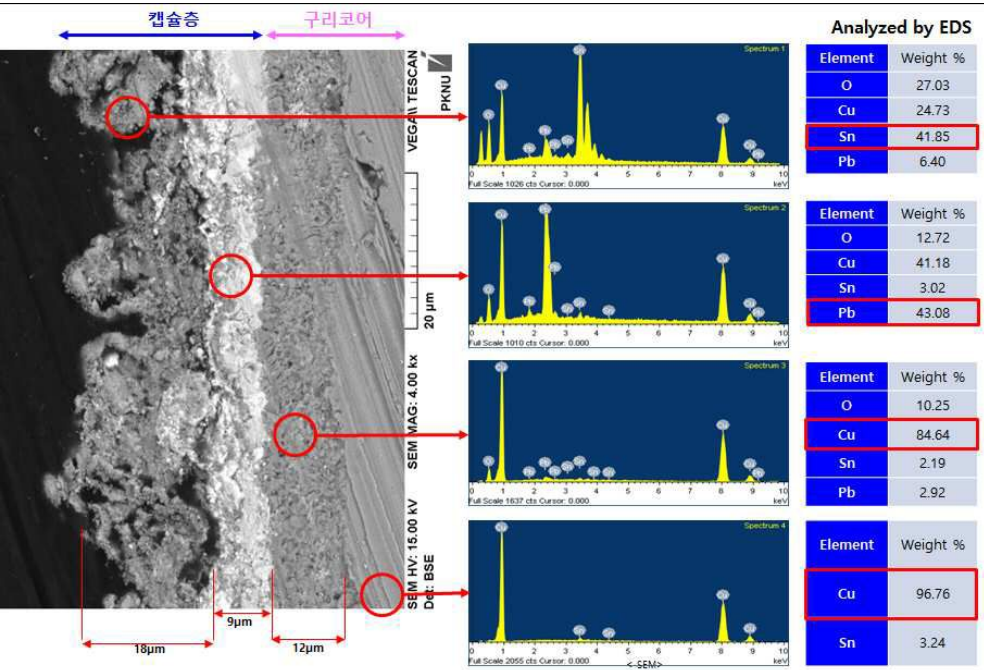
[0038] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1



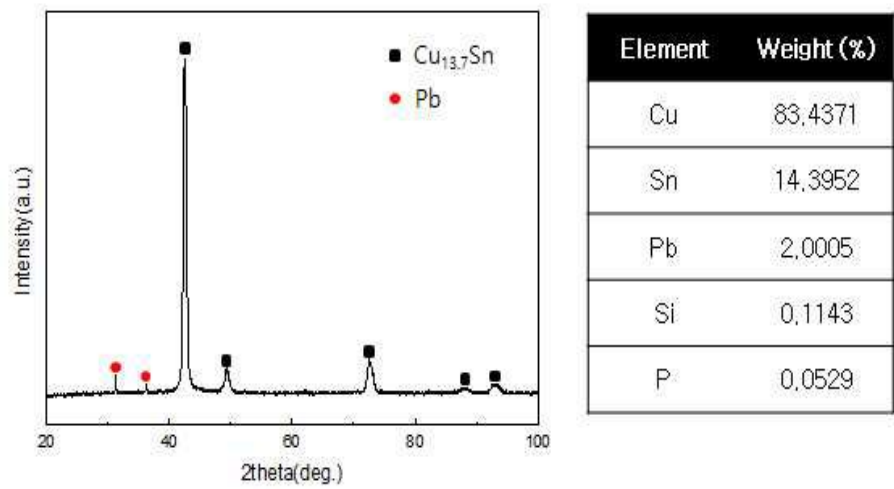
도면2



도면3



도면4



도면5

