

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0060676 (43) 공개일자 2017년06월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C22B 25/00 (2006.01) C22B 15/00 (2006.01) C22B 19/00 (2006.01) C22B 25/06 (2006.01) C22B 3/00 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01)		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교) (주)에이원엔지니어링 전라남도 순천시 해룡면 울촌산단1로 80-19
(52) CPC특허분류 C22B 25/00 (2013.01) C22B 13/045 (2013.01)		(72) 발명자 이상로 전라남도 순천시 구암3길 22, 110동 1204호 (연향동, 송보파인빌아파트) 김현유 대전광역시 유성구 어은로 57 136동 201호 (어은동, 한빛아파트) 한준현 대전광역시 서구 둔산로 155 102동 602호 (둔산동, 크로바아파트)
(21) 출원번호 10-2015-0165048 (22) 출원일자 2015년11월24일 심사청구일자 없음		(74) 대리인 정성중

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법

(57) 요약

본 발명은 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법에 관한 것으로, 폐주석의 금속조석 제조단계; 철성분 제거단계; 구리성분 제거단계; 납성분 제거단계; 아연성분 제거단계; 침전물 분리단계; 중화 및 세척단계; 및 여과 및 건조 가공단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법은 처리비용이 저렴하며, 정제시간이 짧고, 사용되는 시약의 양이 적은 탁월한 효과를 나타낸다. 또한, 고순도의 주석을 수득할 수 있어 폐액처리 비용, 시설투자비 및 처리인력 비용에 비해 효율이 우수하며, 폐주석에 함유된 주석을 추출하여 산업자원으로 재활용할 수 있도록 하는 고순도의 주석을 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

C22B 15/0008 (2013.01)

C22B 19/00 (2013.01)

C22B 25/06 (2013.01)

C22B 7/006 (2013.01)

C22B 7/007 (2013.01)

C22B 7/008 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C01917440100413572

부처명 중소기업청 (산학연공동기술개발콘소시엄)

연구관리전문기관 중소기업청

연구사업명 도약기술개발사업

연구과제명 폐 주식재료부터 고순도 주식 소재화 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법:

(S1) 폐주석 25 중량부에 광석 75 내지 100 중량부, 환원제 1 내지 5 중량부, 바인더 1 내지 3 중량부 및 플럭스 1 내지 5 중량부를 혼합하여 금속조석으로 제조하는 금속조석 제조단계;

(S2) 상기 금속조석 제조단계를 통해 제조된 금속조석을 520 내지 550℃의 온도로 가열한 후에 380 내지 400℃의 온도로 서냉하고, 서냉된 금속조석에서 방출되는 철-주석 크러스트를 제거하고, 철-주석 크러스트가 제거된 금속조석을 건조하는 철성분 제거단계;

(S3) 상기 철성분 제거단계를 거친 금속조석을 520 내지 550℃의 온도로 가열한 후에 240 내지 250℃의 온도로 냉각하고, 냉각된 금속조석과 유황을 교반기에 투입하고 교반하되, 교반과정에서 금속조석과 유황으로 이루어진 혼합물의 표면으로 떠오르는 구리 혼합물을 제거하는 구리성분 제거단계;

(S4) 상기 구리성분 제거단계를 거친 금속조석을 연소가스 란스가 설치된 주형에 투입하고 250 내지 260℃의 온도로 가열한 후에 연소가스 란스를 통해 염소가스를 통과시키거나, 염화제일석을 금속조석에 혼합하는 납성분 제거단계;

(S5) 상기 납성분제거단계를 거친 금속조석을 350℃의 온도로 가열하고, 수산화 나트륨을 첨가하는 아연성분 제거단계;

(S6) 상기 아연성분 제거단계를 거친 금속조석을 농도가 30 내지 60%인 질산용액에 투입하여 20 내지 40℃의 온도에서 침전물과 질산용액을 분리하는 침전물 분리단계;

(S7) 상기 침전물 분리단계를 통해 분리된 침전물에 염기성 중화제를 이용하여 pH 4 내지 8로 중화한 후 세척하는 중화 및 세척단계; 및

(S8) 상기 중화 및 세척단계를 통해 얻은 침전물을 여과하고, 180 내지 200℃ 온도에서 2 내지 4시간 동안 건조하여 고체 주석을 수득하는 가공단계.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속조석 제조단계는 폐주석에 바인더 및 환원제를 혼합하여 펠렛이나 단광 형태의 주석산화물로 제조하는 성형단계; 상기 성형단계를 거쳐 제조된 주석산화물을 용해로에 투입하고 가열하는 가열단계; 및 상기 가열단계를 통해 용융된 주석산화물에 환원제를 투입하여 금속조석으로 제조하는 환원반응단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 바인더는 타피오카, 당밀, 밀, 옥수수, 규산소다, 벤토나이트 및 소석회로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 환원제는 코크스분말, 밀가루, 전분, 무연분탄, 규산석회 및 목분으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나

이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 플럭스는 탄산칼슘으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 가열단계는 1230 내지 1300℃의 온도로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 환원반응단계는 상기 가열단계를 통해 용융된 주석산화물 100 중량부에 대하여 환원제 0.4 내지 1.5 중량부를 투입하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 염기성 중화제는 가성소다 또는 과산화수소인 것을 특징으로 하는 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 주석의 제련과정, 주석의 정련과정 및 주석의 도금공정 등에서 발생하는 폐주석으로부터 고순도의 주석을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전자산업의 비약적인 발전과 함께 전기전계 제품의 디자인 및 제품의 기술혁신 등에 의해서 교체 주기가 점점 짧아지고 있다. 그러나 이러한 사업발전의 결과로서 전자 폐기물의 발생량은 급격히 증가하였다. 이들 전자 폐기물에는 금, 은과 같은 고가의 귀금속 이외에도 구리, 아연, 주석 등의 유가금속이 함유되어 있어 전자 폐기물은 발생과 동시에 처리과정 없이 폐기되거나 소각되는 경우, 환경적인 악영향을 물론 폐기물 내의 유가금속 및 귀금속의 경제적인 손실을 야기하는 문제점이 있었다.

[0003] 이에 이들 공정 중 발생하는 폐기물로부터 금속을 회수하는 기술이 개발되고 있다. 그 중에서 특히 주석을 회수하는 방법에는 습식정제법, 건식정제법 등이 있다.

[0004] 그러나, 습식정제법은 전해액에 음극, 양극판을 설치하여 전기분해시킴으로써 음극판에 주석이 모이도록 하여 주석을 회수하는 방법으로, 가장 많이 사용되고 있지만 처리비용이 고가이고, 정제시간 길며, 사용되는 시약의 양이 많을 뿐만 아니라, 에너지 소모량이 높고, 양극전물(Anode Slime)로 인한 주석과 불순물의 누적증가, 폐액 처리 비용의 증가, 시설투자비의 증가 및 처리인력비의 증가 등의 문제점이 있었다.

[0005] 또한, 건식정제법은 고온에서 폐주석을 가열하여 용련과정을 거쳐 주석을 회수하는 방법이다. 그러나 이러한 건식처리법은 초기 설비 투자비가 많이 들 뿐만 아니라, 처리하는 과정에서는 분말상의 폐주석을 처리하게 되면 용해로에서 분진이 발생하여 주석의 회수율을 급격하게 저하시키는 문제점이 있었다.

[0006] 이에 본 발명자들은 상기한 문제점을 해결하면서 처리비용이 저렴하면서 고순도의 주석을 수득할 수 있는 방법

을 개발하기 위해 계속 연구를 진행하던 중 폐주석에 광석, 환원제, 바인더 및 플럭스를 혼합하여 금속조석을 제조하고, 철성분 제거, 구리성분 제거, 납성분 제거, 아연성분 제거단계를 수행한 다음, 질산용액을 이용하여 침전물을 분리하고 중화 및 세척 후 여과 건조함으로써 폐주석으로부터 고순도의 주석을 수득할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명에서 해결하고자 하는 기술적 과제는 폐주석으로부터 처리비용이 저렴하며, 정제시간이 짧고, 사용되는 시약의 양을 적게 사용하여 고순도의 주석을 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기한 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법을 제공한다:
- [0009] (S1) 폐주석 25 중량부에 광석 75 내지 100 중량부, 환원제 1 내지 5 중량부, 바인더 1 내지 3 중량부 및 플럭스 1 내지 5 중량부를 혼합하여 금속조석으로 제조하는 금속조석 제조단계;
- [0010] (S2) 상기 금속조석 제조단계를 통해 제조된 금속조석을 520 내지 550℃의 온도로 가열한 후에 380 내지 400℃의 온도로 서냉하고, 서냉된 금속조석에서 방출되는 철-주석 크리스트를 제거하고, 철-주석 크리스트가 제거된 금속조석을 건조하는 철성분 제거단계;
- [0011] (S3) 상기 철성분 제거단계를 거친 금속조석을 520 내지 550℃의 온도로 가열한 후에 240 내지 250℃의 온도로 냉각하고, 냉각된 금속조석과 유황을 교반기에 투입하고 교반하되, 교반과정에서 금속조석과 유황으로 이루어진 혼합물의 표면으로 떠오르는 구리 혼합물을 제거하는 구리성분 제거단계;
- [0012] (S4) 상기 구리성분 제거단계를 거친 금속조석을 연소가스 란스가 설치된 주형에 투입하고 250 내지 260℃의 온도로 가열한 후에 연소가스 란스를 통해 염소가스를 통과시키거나, 염화제일석을 금속조석에 혼합하는 납성분 제거단계;
- [0013] (S5) 상기 납성분제거단계를 거친 금속조석을 350℃의 온도로 가열하고, 수산화 나트륨을 첨가하는 아연성분 제거단계;
- [0014] (S6) 상기 아연성분 제거단계를 거친 금속조석을 농도가 30 내지 60%인 질산용액에 투입하여 20 내지 40℃의 온도에서 침전물과 질산용액을 분리하는 침전물 분리단계;
- [0015] (S7) 상기 침전물 분리단계를 통해 분리된 침전물에 염기성 중화제를 이용하여 pH 4 내지 8로 중화한 후 세척하는 중화 및 세척단계; 및
- [0016] (S8) 상기 중화 및 세척단계를 통해 얻은 침전물을 여과하고, 180 내지 200℃ 온도에서 2 내지 4시간 동안 건조하여 고체 주석을 수득하는 가공단계.
- [0017] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 조석 제조단계는 폐주석에 바인더 및 환원제를 혼합하여 펠렛이나 단광 형태의 주석산화물로 제조하는 성형단계; 상기 성형단계를 거쳐 제조된 주석산화물을 용해로에 투입하고 가열하는 가열단계; 및 상기 가열단계를 통해 용융된 주석산화물에 환원제를 투입하여 금속조석으로 제조하는 환원반응단계;로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 하나의 구체적인 실시양태에 따르면, 상기 바인더는 타피오카, 당밀, 밀, 옥수수, 규산소다, 벤토나이트 및 소석회로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 하나의 구체적인 실시양태에 따르면, 상기 환원제는 코크스분말, 밀가루, 전분, 무연분탄, 규산석회 및 목분으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 하나의 구체적인 실시양태에 따르면, 상기 플럭스는 탄산칼슘으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명의 하나의 구체적인 실시양태에 따르면, 상기 가열단계는 1230 내지 1300℃의 온도로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 하나의 구체적인 실시양태에 따르면, 상기 환원반응단계는 상기 가열단계를 통해 용융된 주석산화물

100 중량부에 대하여 환원제 0.4 내지 1.5 중량부를 투입하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명의 하나의 구체적인 실시양태에 따르면, 상기 염기성 중화제는 가성소다 또는 과산화수소인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법은 처리비용이 저렴하며, 정제시간이 짧고, 사용되는 시약의 양이 적은 탁월한 효과를 나타낸다. 또한, 고순도의 주석을 수득할 수 있어 폐액처리 비용, 시설투자비 및 처리인력 비용에 비해 효율이 우수하며, 폐주석에 함유된 주석을 추출하여 산업자원으로 재활용할 수 있도록 하는 고순도의 주석을 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.

[0026] 본 발명의 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법은 (S1) 폐주석 25 중량부에 광석 75 내지 100 중량부, 환원제 1 내지 5 중량부, 바인더 1 내지 3 중량부 및 플럭스 1 내지 5 중량부를 혼합하여 금속조석으로 제조하는 금속조석 제조단계; (S2) 상기 금속조석 제조단계를 통해 제조된 금속조석을 520 내지 550℃의 온도로 가열한 후에 380 내지 400℃의 온도로 서냉하고, 서냉된 금속조석에서 방출되는 철-주석 크리스트를 제거하고, 철-주석 크리스트가 제거된 금속조석을 건조하는 철성분 제거단계; (S3) 상기 철성분 제거단계를 거친 금속조석을 520 내지 550℃의 온도로 가열한 후에 240 내지 250℃의 온도로 냉각하고, 냉각된 금속조석과 유황을 교반기에 투입하고 교반하되, 교반과정에서 금속조석과 유황으로 이루어진 혼합물의 표면으로 떠오르는 구리 혼합물을 제거하는 구리성분 제거단계; (S4) 상기 구리성분 제거단계를 거친 금속조석을 연소가스 란스가 설치된 주형에 투입하고 250 내지 260℃의 온도로 가열한 후에 연소가스 란스를 통해 염소가스를 통과시키거나, 염화제일석을 금속조석에 혼합하는 납성분 제거단계; (S5) 상기 납성분제거단계를 거친 금속조석을 350℃의 온도로 가열하고, 수산화나트륨을 첨가하는 아연성분 제거단계; (S6) 상기 아연성분 제거단계를 거친 금속조석을 농도가 30 내지 60%인 질산용액에 투입하여 20 내지 40℃의 온도에서 침전물과 질산용액을 분리하는 침전물 분리단계; (S7) 상기 침전물 분리단계를 통해 분리된 침전물에 염기성 중화제를 이용하여 pH 4 내지 8로 중화한 후 세척하는 중화 및 세척단계; 및 (S8) 상기 중화 및 세척단계를 통해 얻은 침전물을 여과하고, 180 내지 200℃ 온도에서 2 내지 4시간 동안 건조하여 고체 주석을 수득하는 가공단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 상기 금속조석제조단계는 산화된 주석폐기물에 광석, 환원제, 바인더 및 플럭스를 혼합하여 금속조석으로 제조하는 단계로, 산화된 주석폐기물 25 중량부에 광석 75 내지 100 중량부, 환원제 1 내지 5 중량부, 바인더 1 내지 3 중량부 및 플럭스 1 내지 5 중량부를 혼합하여 이루어진다.

[0028] 상기 광석은 상기 주석폐기물과 혼합되어 금속조석으로 제조된다.

[0029] 상기 환원제는 1 내지 5 중량부가 혼합되며, 코크스분말, 밀가루, 전분, 무연분탄, 규산석회 및 목분으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는데, 이때, 상기 환원제는 0.1 내지 3 밀리미터의 입도를 갖는 것이 바람직하며, 카본 함유량이 85% 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0030] 상기 환원제의 함량이 5 중량부를 초과하게 되면, 상기 금속조석에 함유된 불순물 중에 하나인 철 성분이 다시 환원되어 금속조석에 잔류하게 되고, 철과 주석의 화합물이 하드-헤드(Hard-Head)를 형성하기 때문에, 주석의 손실과 불순물인 철의 함량이 증가되며, 상기 금속조석 단계에서 발생하는 산화철은 반응계 외부로 배출시켜야 한다.

[0031] 상기 바인더는 타피오카, 당밀, 밀, 옥수수, 규산소다, 벤토나이트 및 소석회로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0032] 상기 플럭스는 탄산칼슘으로 이루어지며, 0.1 내지 3 밀리미터의 입도를 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0033] 상기의 금속조석 제조단계를 아래에 반응식으로 나타내었다.

[0034] $\text{SnO}_2 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Sn} + 2\text{CO}_2$

- [0035] $\text{SnO}_2 + 2\text{Fe} \rightarrow \text{Sn} + 2\text{FeO}$ (FeO의 제외 배출)
- [0036] $\text{SnO} + \text{C} \rightarrow \text{Sn} + \text{CO}$
- [0037] $\text{SnO} + \text{CO} \rightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2$
- [0038] 상기 금속조석 제조단계는 폐주석에 바인더 및 환원제를 혼합하여 펠렛이나 단광 형태의 주석산화물로 제조하는 성형단계; 상기 성형단계를 거쳐 제조된 주석산화물을 용해로에 투입하고 가열하는 가열단계; 및 상기 가열단계를 통해 용융된 주석산화물에 환원제를 투입하여 금속조석으로 제조하는 환원반응단계;로 이루어진다.
- [0039] 폐주석은 성상이 가루(입자상물질) 또는 미분(微粉)과 같은 주석산화물로 존재할 수 있는데, 이를 직접 용해로에서 처리시에는 분진이 발생할 수 있으며, 이러한 분진발생은 계속적으로 증가될 수 있고, 계속되는 분진의 발생은 주석의 회수율(Recovery)을 급격히 떨어뜨린다.
- [0040] 따라서, 건조된 미분 상태의 드로스(Dross)나 더스트(Dust)를 처리할 경우에도 주석산화물을 펠렛이나 단광으로 성형하기 위하여 바인더가 혼합되는데, 상기 바인더는 주석산화물의 화학적 성상 등을 고려하여 사용해야 하며, 사용량은 바인더가 혼합되어 펠렛이나 단광으로 성형된 주석산화물을 손으로 쥐었을 때 뭉침현상이 발생할 정도가 바람직하며, 수분의 함량이 10 내지 12%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0041] 또한, 상기의 가루 또는 미분상태인 주석산화물은 입자가 매우 미세하기 때문에 습도의 조절을 위해 곤죽상태의 주석산화물에 건조된 미분상태의 산화물 더스트(Dust)와 건조된 미분 상태의 드로스(Dross) 및 바인더를 혼합하여 수분 및 점결도 등을 맞출 수도 있다.
- [0042] 상기 폐주석이 주석 도금공정에서 발생하는 주석산화물인 경우에는 주석산화물에 함유되어 있는 폐산에 의한 영향이 없도록 세척하거나, 중화시켜 사용하는 것이 바람직한데, 주석산화물을 중화시키는 방법은 주석산화물에 함유된 액량을 고려하여, 중화제인 가성소다 또는 과산화수소로 처리하는 것이 바람직하며, 이때, 가성소다 또는 과산화수소의 사용량은 주석산화물의 pH가 6.5에 도달할 때까지 처리하는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기의 성형단계에서 주석산화물의 양이 많은 경우에는 성구기(成球機)(Palletaizer) 또는 단광기(成球機)(Briquetter)를 이용하여 성형단계를 진행하는 것이 바람직하며, 상기 성형단계를 통해 성형된 주석산화물은 일정한 강도가 유지될 수 있도록 건조시켜야 하는데, 주석산화물이 용해로에서 적합한 성형강도를 나타낼 수 있도록 온풍으로 가열하거나, 자연상태에서 3 내지 5일 정도 자연통풍하여 건조한다.
- [0044] 이러한 건조의 과정을 거치면 용해로에서 처리시에 분진을 발생시키지 않는 주석산화물이 제조된다.
- [0045] 상기 가열단계는 상기 성형단계를 거쳐 제조된 주석산화물을 용해로에 투입하고, 가열하는 단계로, 상기 성형단계에서 펠렛이나 단광의 형태로 성형된 주석산화물을 용해로에 투입하고 1230 내지 1300℃의 온도로 가열하여 용융하는 단계다.
- [0046] 이때, 상기 주석산화물을 용융하는 과정에서는 펠렛이나 단광의 형태로 성형된 주석산화물을 사용하기 때문에, 분진이 발생하지 않는다.
- [0047] 상기 환원반응단계는 상기 가열단계를 통해 용융된 주석산화물에 환원제를 투입하여 금속조석으로 제조하는 단계이다.
- [0048] 상기 가열단계를 통해 용융된 주석산화물을 금속조석으로 제조하기 위해서는 반응로 내에서 용융된 주석산화물과 상기 환원제가 반응하는 환원반응이 이루어져야 하는데, 상기과 같은 환원반응의 효율을 높이기 위해 회전기능이 구비된 용해로를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0049] 특히, 상기의 불순물 중에서는 철(Fe)의 인입을 주의해야 하는데, 철의 인입을 차단하기 위해서는 제2환원제의 함량뿐만 아니라, 용해로에서 환원반응을 진행할 때, 산화철(FeO)의 형태로 용출되는 철 성분은 용해로 외부로 배출하는 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 철성분 제거단계는 상기 금속조석 제조단계를 통해 제조된 금속조석에 함유된 철 성분을 제거하는 단계로, 상기 금속조석제조단계(S101)를 통해 제조된 금속조석을 520 내지 550℃의 온도로 가열한 후에 380 내지 400℃의 온도로 서냉하고, 서냉된 금속조석에서 방출되는 철-주석 크러스트를 제거하고, 철-주석 크러스트가 제거된 금속조석을 건조하여 이루어진다.
- [0051] 은 금속조석에 함유된 불순물 중에서 가장 경계하여야 할 성분으로, 철의 제거는 용리법(liquation)과 건조작업을 병행하여 수행한다.

- [0052] 더욱 상세하게는, 금속조석을 수직형 철재 케틀(Kettle)에 장입하고, 520 내지 550℃의 온도로 가열하여 용탕으로 용해하고, 용해시 발생한 용해 드로스(Dross)를 제거한 후에 380 내지 400℃의 온도까지 서냉(-20℃/Hr 속도로 냉각)한다. 이러한 서냉과정을 통해 케틀(Kettle) 내벽에 생성되는 철-주석(Fe-Sn) 크러스트(Crust)를 제거하는데, 이때, 철-주석 크러스트를 완전히 제거하지 않으면 정제된 주석에 철 성분이 잔류하게 되므로 완전히 제거해야 한다.
- [0053] 크러스트를 완전히 제거한 후에는 건조작업을 실시하는데, 건조작업은 코크스(coke) 분말, 타르, 핏치, 무연분탄, 톱밥, 숯가루 등을 사용하여 이루어지며, 톱밥을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0054] 또한, 건조작업은 360 내지 380℃의 온도에서 10 내지 20분 이내로 이루어지며, 금속조석에 함유된 철의 성분을 측정하여 톱밥의 투입량을 조절하는 것이 바람직하며, 톱밥을 3 내지 4회 투입하여 강렬히 교반하고, 부상되는 건조 드로스는 신속히 제거한다.
- [0055] 건조작업이 완료되면, 상기 금속조석 용탕을 240 내지 250℃의 온도까지 냉각한다.
- [0056] 상기 구리성분 제거단계는 상기 철성분 제거단계를 거친 금속조석에 함유된 구리성분을 제거하는 단계로, 상기 철성분제거단계를 거친 금속조석을 520 내지 550℃의 온도로 가열한 후에 240 내지 250℃의 온도로 냉각하고, 냉각된 금속조석과 유황을 교반기에 투입하고 교반하되, 교반과정에서 금속조석과 유황으로 이루어진 혼합물의 표면으로 떠오르는 구리 혼합물을 제거하여 이루어진다.
- [0057] 더욱 상세하게는, 상기 철성분 제거단계를 통해 철 성분이 제거된 금속조석을 수직형 철재 케틀(Kettle)에 장입하고 520 내지 550℃의 온도로 가열하여 용탕으로 용해하며, 용해시에 발생하는 드로스(Dross)를 제거하고, 구리의 제거가능 온도 범위인 240 내지 250℃의 온도로 냉각한 후에, 냉각된 금속조석 용탕을 교반기에 투입하고 교반하면서 유황을 2 내지 3회 투입하는데, (금속조석의 용탕에 함유된 Cu는 Cu₂S로 전환됨) 이때, 구리 드로스가 생성되어 용탕 위 표면에 떠오르면 신속히 제거한다.
- [0058] 이때, 투입되는 유황의 양은 금속조석에 함유된 구리의 양을 측정하여 결정하는 것이 바람직하며, 구리 1 중량부에 대한 1.2 내지 1.3 중량부가 투입되는 것이 바람직하다.
- [0059] 만약, 드로스의 제거가 지연되거나 이루어지지 않으면, 금속조석 용탕 내로 구리성분이 재용입된다.
- [0060] 상기 구리성분 제거단계를 아래 반응식으로 나타내었다.
- [0061]
$$\text{SnS} + 2\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{Sn}$$
- [0062] 상기 납성분 제거단계는 상기 구리성분제거단계를 거친 금속조석에 함유된 납성분을 제거하는 단계로, 상기 구리성분제거단계를 거친 금속조석을 연소가스 란스가 설치된 주형에 투입하고 250 내지 260℃의 온도로 가열한 후에, 연소가스 란스를 통해 염소가스를 통과시키거나, 염화제일석을 금속조석에 혼합하여 이루어진다.
- [0063] 더욱 상세하게는, 금속조석에 함유된 납을 염소가스를 이용하여 제거하되, 금속조석에 함유된 납의 함량과 어느 정도까지 납을 제거할 것인가를 정해야 하는데, 5 내지 6시간 간격으로 샘플을 채취하여 분석결과를 확인한 후에 납성분제거단계를 실시한다.
- [0064] 금속조석에 함유된 납의 제거는 납의 함량에 따라 달라지며, 건식법으로 제거할 수 있는 납의 제거시간은 30 내지 70 시간이다.
- [0065] 금속조석을 연소가스 란스가 설치된 주형에 투입하고 250 내지 260℃의 온도로 가열하여 용탕한 후에 연소가스 란스를 이용하여 금속조석의 용탕 내로 염소 가스를 통과시키거나, 염화제일석(SnCl₂)을 금속조석 용탕에 투입하여 납을 제거한다.
- [0066] 염소가스를 이용하여 납성분을 제거할 때에는 염소가스와 납이 반응할 수 있는 함량의 5 내지 10배인 과량을 투입하는 것이 바람직한데, 염소가스가 5 내지 10배로 과량 첨가되어야 납제거 효율이 향상된다.
- [0067] 또한, 염화제일석을 사용하여 납성분을 제거할 경우에는 파이프 등을 이용하여 염화제일석을 소량씩 투여해야 하며, 생성되는 염화 드로스(Dross)와 색을 육안으로 확인하면서 제거하는데, 상기 염화제일석의 투입량은 염화제일석이 납과 반응할 수 있는 함량의 10 내지 20 배인 과량을 투입하는 것이 바람직하다.
- [0068] 일석이 납과 반응할 수 있는 함량의 10 내지 20 배인 과량을 투입하는 것이 바람직하다.
- [0069] 상기의 과정 중간에 샘플을 채취하여, 납의 함량을 분석한 후에 작업을 종료 한다.
- [0070] 상기 납성분 제거단계를 아래 반응식으로 나타내었다.

- [0071] $\text{Sn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_2(\text{liquid}) + \text{H}_2$
- [0072] $\text{SnCl}_2 + \text{Pb} \rightarrow \text{Sn} + \text{PbCl}_2$
- [0073] 상기 아연성분 제거단계는 상기 납성분 제거단계를 거친 금속조석에 함유된 아연성분을 제거하는 단계로, 상기 납성분 제거단계를 거친 금속조석을 350℃의 온도로 가열하고, 수산화 나트륨을 첨가하여 이루어진다.
- [0074] 더욱 상세하게는, 350℃의 온도로 가열된 금속조석 용탕에 수산화 나트륨을 첨가하여 아연산나트륨($\text{Zn}(\text{ONa})_2$)의 형태로 생성되는 드로스(Dross)를 제거하여 이루어지는데, 이때, 첨가되는 수산화나트륨의 투입량은 수산화나트륨과 아연이 반응할 수 있는 이론량의 20배로 과량을 투입하는 것이 바람직하다.
- [0075] 상기 침전물 분리단계는 상기 금속조석 제조단계를 통해 제조된 금속조석을 질산용액에 투입하여 침전물과 질산용액 분리하는 단계로, 상기 금속조석을 질산용액에 투입한 다음 밀폐된 공간에서 산 용해법에 의하여 주석이 포함된 침전물을 분리한다.
- [0076] 더욱 상세하게는, 상기 금속조석을 질산이 30 내지 60%의 농도로 포함된 질산용액에 투입하고, 25 내지 30℃의 온도에서 교반하여 용해한다. 상기 금속조석에 포함된 주석과 질산의 반응으로 침전물인 메타스테닉산(metastannic acid, H_2SnO_3)이 생성된다.
- [0077] 상기 질산용액의 질산 농도가 30% 미만이면 질산과 주석이 반응하지 않아 침전물이 형성되지 않으며, 상기 질산용액의 농도가 60%를 초과하면 주석 이외의 다른 금속들도 질산과 반응하여 순수한 주석을 분리할 수 없다.
- [0078] 상기 침전물 분리단계는 하기 반응식으로 나타낼 수 있다.
- [0079] $\text{Sn} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2$
- [0080] 상기 중화 및 세척단계는 상기 침전물 분리단계를 통해 분리된 침전물 메타스테닉산에 염기성 중화제를 첨가하여 pH를 조절하고, 원심분리를 통해 침전물의 세척을 수행한다.
- [0081] 더욱 상세하게는, 상기 침전물에 함유되어 있는 폐산을 중화시키기 위해 가성소다 또는 과산화수소를 pH 4 내지 8, 바람직하게는 pH 6.5에 도달할 때까지 처리하여 중화하는 것이 바람직하다.
- [0082] 상기 가공단계는 상기 중화 및 세척단계를 통해 세척된 침전물을 여과 및 건조를 통하여 이루어진다.
- [0083] 상기 여과는 여과지나 유리필터를 이용하여 이루어지나, 침전물에 존재하는 용액을 제거하는 것이라면 이에 한정되지는 않는다.
- [0084] 상기 건조는 180 내지 200℃ 온도에서 2 내지 4시간 동안 하는 것이 바람직하다.
- [0085] 상기의 가공단계가 완료되면, 금속조석 제조단계, 철성분 제거단계, 구리성분 제거단계, 납성분 제거단계, 아연성분 제거단계, 침전물 분리단계, 중화 및 세척단계, 가공단계로 이루어지는 본 발명의 주석 회수방법이 완료되며, 이러한 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법을 통해 회수된 주석은 철, 구리, 납 및 아연 등의 금속이 거의 함유되지 않는 고순도로 산업자원으로 재활용할 수 있는 탁월한 효과를 나타낸다.

산업상 이용가능성

- [0086] 본 발명에 따른 폐주석으로부터 주석을 회수하는 방법은 처리비용이 저렴하며, 정제시간이 짧고, 사용되는 시약의 양이 적은 탁월한 효과를 나타낸다. 또한, 고순도의 주석을 수득할 수 있어 폐액처리 비용, 시설투자비 및 처리인력 비용에 비해 효율이 우수하며, 폐주석에 함유된 주석을 추출하여 산업자원으로 재활용할 수 있도록 하는 고순도의 주석을 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.