

鹽酸性 溶液중에서 알루미늄에 의한 朱錫의 置換反應[†]

* 安在禹 · 蘇順燮

大眞大學校 新素材工學科

Cementation of Tin by Aluminium from Hydrochloric acid Solution.[†]

[†]Jae-Woo Ahn and Sun-Seob So

Department of Advanced Materials Sci. & Eng., Daejin University

요 약

폐전자스크랩, 합주석 폐액 등에서 주석 성분을 회수하기 위한 기초 연구로 주석이 함유된 염산용액에서 알루미늄 분말을 이용한 치환반응에 대한 연구를 실시하였다. 주석이온의 치환 반응에 미칠 수 있는 용액의 pH, 알루미늄 분말 첨가량, 반응온도, 반응 시간, 염소이온(Cl⁻) 농도, 불순물 농도 등에 대해 고찰하였다. 치환실험 결과 알루미늄 분말의 첨가량, 반응온도, pH 및 염소이온 농도가 증가함에 따라 주석이온의 치환속도가 증가함을 알 수 있었다. 이들 결과로부터 알루미늄 금속분말을 이용한 금속 주석의 치환 및 회수에 관한 최적 조건을 제시하였다.

주제어 : 주석, 치환, 알루미늄, 회수, 염화물용액

Abstract

A study on the cementation for the recovery of tin with aluminium in the hydrochloric acid solution was carried out. Parameters, such as aluminium metal equivalent, pH, reaction time, reaction temperature and the concentration of chloride ions were investigated. The experimental results showed that the cementation rate of Sn(II) ions increased with increase of the addition amount of aluminium powders, temperature, pH and the concentration of chloride ions in hydrochloric acid solution. From the results, the optimum conditions for recovery of metallic tin by cementation with aluminium metal powders were proposed.

Key words : Tin, Cementation, Aluminium, Recovery, Chloride solution

1. 서 론

최근 전자산업의 비약적인 발전과 전자제품의 Life cycle이 짧아짐에 따라 폐전기·전자기기 등과 같은 폐기물의 발생량이 급증하고 있으나 이에 따른 적절한 처리 기술의 미비로 인하여 환경문제가 심각하게 대두되고 있다. 한편 이들 폐기물에는 고가의 귀금속 외에 구리, 주석, 아연, 납 등의 유가 금속이 함유되어 있어 매력적인 2차 자원이며, 특히 부존자원이 부족하여 대부분의 금속 관련 산업원료를 전량 수입에 의존하는 우리나라로서는 폐기물로부터 유가금속의 회수가 시급한 실

정이다. 특히 21세기 자원무기화 경향에 대비하여 전자스크랩 및 IC칩 등과 같이 발생량이 많은 폐기물로 부터 귀금속 및 고가금속의 회수는 자원의 안정적 확보 차원에서 대단히 중요하다고 할 수 있다.

주석의 경우 전자스크랩에 함유된 비철금속에서 구리 다음으로 회수 가치가 있는 금속으로 최근에 주석의 사용량은 점차 증가 추세에 있어 이에 대한 재활용에 많은 관심을 갖고 있다. 우리나라는 전자스크랩 및 폐전자기기 등으로부터 습식 또는 고온 분리법을 이용하여 부분적으로 금 등의 귀금속을 회수하는 상업적 공정이 가동되고 있고, 일부 구리 등을 회수하려는 시도가 진행되고 있으나 아직까지 주석 회수에 대해서는 연구가 미진한 상태이다.¹⁻⁷⁾

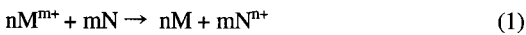
[†] 2008년 1월 9일 접수, 2008년 2월 5일 수리

* E-mail: jwahn@daejin.ac.kr

본 연구에서는 치환법을 이용하여 전자스크랩 침출액 또는 합주석 폐기물, 공정폐액(solder stripper 등) 등에서 주석을 회수하기 위한 기초 연구로 금속 알루미늄을 이용한 주석의 치환반응에 대한 기초 연구를 실시하였다. 알루미늄의 경우 전기화학 전위가 낮고 또한 스크랩을 사용할 경우 보다 경제적인 방법으로 주석의 치환이 가능하기 때문에 본 연구에서는 알루미늄을 주석의 치환금속으로 사용하였으며, 주석의 치환반응에 영향을 미칠 수 있는 알루미늄의 투입량, 용액의 pH, 온도, 염소이온농도, 주석 농도, 불순물 영향 등 여러 인자에 대한 실험을 통하여 공정개발에 필요한 최적 조건을 찾고자 하였다.

2. Sn(II)/Al 계 반응의 열역학

치환(Cementation)법⁸⁾은 외부전원의 공급없이 두 금속 사이의 전극전위차를 이용하여 수용액중에 용해된 전기화학적으로 귀한금속(noble meta: M)을 비한금속(base metal : N)으로 치환함으로써 귀한 금속을 석출시켜 회수하는 방법으로 다음 (1)식과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.

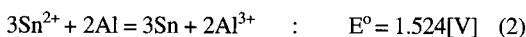


한편, 알루미늄에 의한 주석이온의 치환·석출 가능성을 이론적으로 고찰하기 위해 각 금속의 환원반응에 대한 표준전극전위 값을 나타내면 Table 1과 같다.

Table 1. Standard reduction potentials of various metals.

Reaction	E° (V)
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.136
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66

따라서 알루미늄에 의한 주석이온의 치환 반응은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있으며, 이 반응식에 대한 Gibbs free energy(ΔG°)값을 계산하면 (3)식에 의해 -210.9 Kcal/mole를 얻을 수 있다. 이 경우 ΔG° 값이 부(-)의 값을 갖기 때문에 열역학적으로 치환 반응이 가능하다는 것을 알 수 있다.



$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -6 \times 23,060 \times 1.524 = -210.9 \text{ Kcal/mol} \quad (3)$$

이러한 치환법은 비교적 공정이 단순하고 작업비용이 저렴하다는 경제적인 이점이 있어 아연제련공정에서 코발트 및 카드뮴 제거 그리고 금, 은 등의 회수 분야에

널리 이용되고 있다.⁸⁾ 그러나 주석이 함유된 용액으로부터 주석의 치환·석출에 대한 연구는 일부 연구만 보고되어 있을 뿐 아직까지 연구가 미미한 상태라고 할 수 있다.⁹⁻¹¹⁾

3. 실험방법

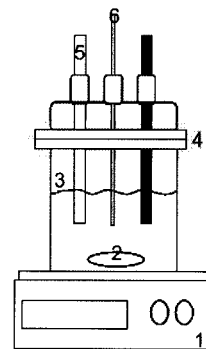
3.1. 시약 및 실험기기

본 실험에 사용된 염산용액은 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 의 시약을 1.0 M의 염산용액에 녹여 주석 1.0 g/L의 합성용액을 제조하여 사용하였다. 또한 치환실험을 위해 사용된 알루미늄은 99.9% 순도의 금속분말(-100 mesh)을 사용하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 실험 장치로는 1.0 L 반응기에 교반기를 사용하여 교반속도가 450 rpm으로 일정하게 유지되도록 하였고, 이러한 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

실험방법으로는 미리 제조한 합성용액을 반응기에 부은 다음 일정온도로 승온시키고 알루미늄분말을 투입함과 동시에 교반을 시작함으로써 치환반응을 시작하였다. 한편 알루미늄 분말을 투입한 후 일정시간마다 시료를 채취한 후, 이용액을 여과하여 여과액중의 주석성분의 농도를 ICP로 분석하여 초기용액 중에 함유된 금속의 농도와 치환반응후의 주석농도의 차이를 구한 다음 주석이온의 치환율을 구하였다.



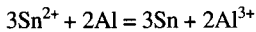
- 1. electronic Magnetic Stirrers
- 2. magnetic bar
- 3. reactor
- 4. clamp
- 5. thermometer
- 6. sampling pipette
- 7. thermometer controller

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 알루미늄분말 첨가량 변화

주석이 함유된 침출용액을 전기화학적 환원전위가 낮은 알루미늄, 철, 아연 등의 금속으로 치환 반응을 할 경우 스폰지 형태의 금속주석으로 회수가 가능하다. 특히 알루미늄을 사용할 경우 원자량이 주석보다 훨씬 적으나 이온가는 +3으로 주석의 +2보다 높기 때문에 적은양의 알루미늄으로 많은 양의 주석을 치환시킬 수 있으며 게다가 값싼 알루미늄 스크랩을 사용할 경우 보다 경제적인 방법으로 치환·회수가 가능하다. 이 경우 치환반응은 이미 언급한 (2)식과 같으며 이 식으로부터 이론적으로 주석 1.0g을 치환시키기 위해서는 0.149g의 알루미늄이 필요하다.



$$\text{Sn} : \text{Al} = 3 \times 118.9 : 2 \times 26.98 = 1 : 0.149$$

그러나 반응조건 등에 따라 일반적으로 이론양보다 과잉의 알루미늄을 투입하여야 치환이 원활하기 때문에 먼저 알루미늄양의 변화에 따른 주석의 치환율을 고찰하였다. Fig. 2에 이에 대한 실험 결과를 나타내었으며, 이때 용액의 pH는 0.5이고, 반응온도는 25°C로 수행하였다. 그림은 알루미늄 분말의 양을 0.10g, 0.15g, 0.30g, 0.5g, 0.8g, 1.2g을 각각 첨가하여 치환반응 결과를 보여주고 있는데, 전반적으로 알루미늄분말의 양이 증가함에 따라 주석의 치환율이 증가하는 현상을 보이고 있다. 또한 치환반응은 반응초기(5분)에 급격히 일어나는 것을 알 수 있었다.

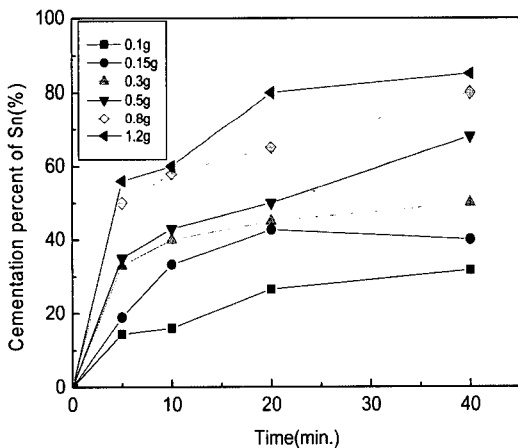


Fig. 2. Effect of aluminium amounts on the cementation of Sn. (pH: 0.5, Temp.: 25°C, Sn: 1 g/L)

4.2. pH의 영향

주석의 염산 침출용액의 pH를 0.2에서 1.2까지 변화시키면서 주석의 치환 실험을 실시하였다. 이때 알루미늄분말의 첨가량은 주석이온에 대해 이론적인 반응당량인 0.15g을 첨가하였고, 반응온도는 25°C에서 수행하였다. 이에 대한 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림으로부터 전반적으로 pH가 증가할수록 치환반응이 잘 진행된다는 것을 알 수 있다. 한편, pH가 낮을 경우 주석의 치환율이 낮은 이유는 금속 알루미늄분말이 다음 반응식(4)과 같이 수소이온과 반응하여 수소가스가 발생되어 금속이온들과 충분한 치환반응이 일어나지 못하기 때문으로 사료된다.

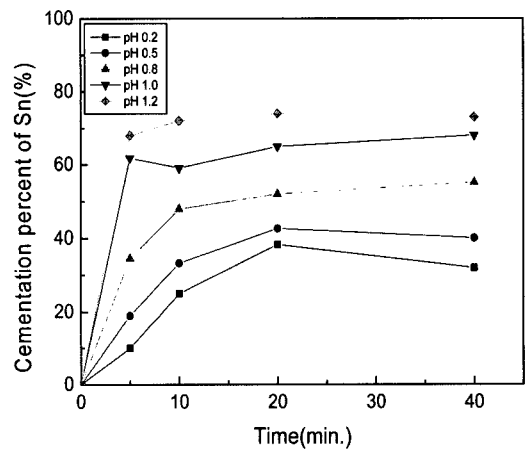


Fig. 3. Effect of pH on the cementation of Sn. (Temp.: 25°C, Sn: 1 g/L, Al addition : 0.15 g)

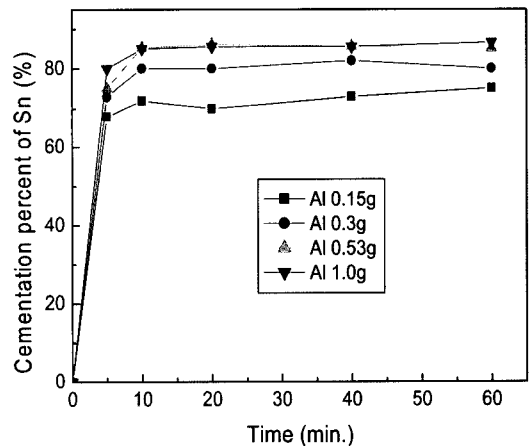


Fig. 4. Effect of aluminium amounts on the cementation of Sn at pH 1.3. (pH: 1.3, Temp.: 25°C, Sn: 1 g/L)



한편, 용액의 pH를 1.3으로 증가시켜 상온에서 Al 분말의 양을 0.15 g, 0.3 g, 0.53 g, 1.0 g을 첨가하여 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 반응이 초기에 급격히 일어나며 알루미늄양이 0.3 g 이상에서는 80% 이상의 치환율을 보이고 있어 이 경우 알루미늄 투입량은 0.3 g 정도가 적당하다는 것을 알 수 있다.

4.3. 온도 영향

Fig. 5는 반응온도 변화에 따른 치환실험 결과를 나타낸 그림으로 용액의 pH가 1.0이고 알루미늄 분말을 0.5 g

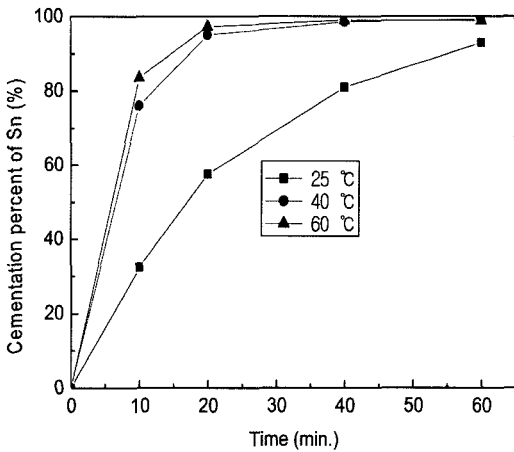


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the cementation of Sn. (pH: 1.0, Sn: 1 g/L, Al addition: 0.5 g)

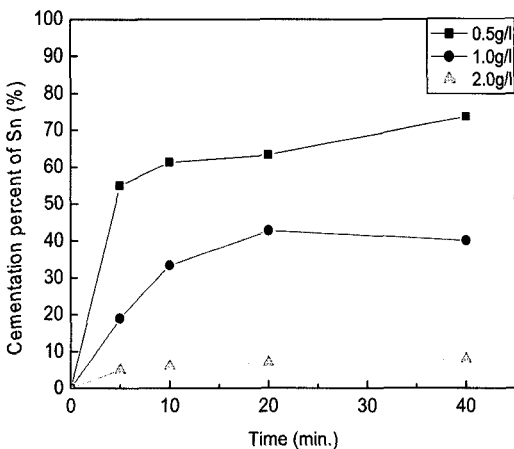


Fig. 6. Effect of initial Sn concentration on the cementation of Sn. (pH: 0.5, Sn: 1 g/L, Al addition: 0.15 g)

첨가한 경우이다. 그림으로 부터 온도가 증가할 수록 치환율이 증가하는 현상을 보이고 있고 온도가 40°C 이상에서 40분 경과 후 98% 이상의 주석이 치환된다는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 반응온도는 40°C가 적당하다는 것을 알 수 있었다.

4.4. 용액중의 주석이온 농도 변화

Fig. 6은 용액중의 초기 주석이온 농도의 영향에 따른 실험 결과를 나타낸 그림이다. 알루미늄 투입량을 0.15 g으로 일정하게 하고 용액의 주석 농도를 0.5 g/L, 1.0 g/L, 2.0 g/L로 변화 시켜 실험한 결과인데 20분 후의 치환율이 각각 62%, 41%, 8.5% 정도로 치환율이 감소되는 경향을 보이고 있다. 이것은 주석 농도 증가에 따른 치환반응에 필요한 상대적 알루미늄 농도가 감소되기 때문이라고 생각한다.

4.5. 용액중의 염소이온 (Cl⁻)의 영향

주석을 염산으로 침출할 경우 용액중의 염소이온(Cl⁻)의 농도 변화가 있을 수 있기 때문에 이에 대한 고찰을 하였다. Fig. 7은 염소이온 염으로 NaCl을 사용하여 0.01M, 0.05M, 0.10M을 첨가하고 알루미늄의 투입량을 0.15 g로 유지하여 25°C에서 치환 실험을 실시한 결과이다. 그림으로부터 NaCl 농도가 증가할수록 주석의 회수율이 증가하는 현상을 볼 수 있고 0.05M 이상으로 유지할 경우 60%정도의 치환율을 얻을 수 있고, 더 이상 증가시에는 큰 차이가 없이 비슷한 회수율을 나타내는 것을 볼 수 있다. 따라서 주석이온의 치환율

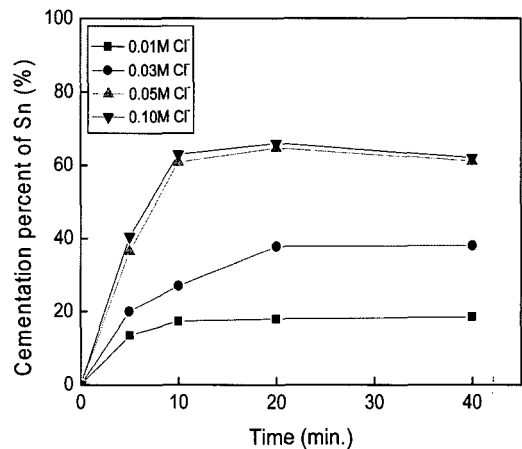


Fig. 7. Effect of initial Cl⁻ concentration on the cementation of Sn. (pH: 0.5, Sn: 1 g/L, Al addition: 0.15 g)

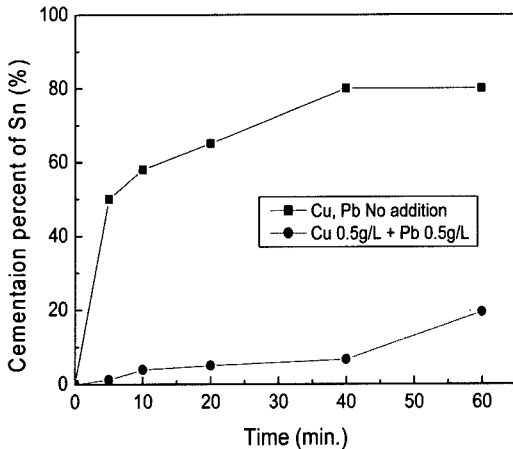


Fig. 8. Effect of impurities(Cu, Pb) on the cementation of Sn. (pH: 0.5, Sn: 1 g/L, Al addition: 0.3 g)

을 높이기 위해서는 염소이온의 농도를 증가시키는 것이 유리할 것으로 사료되나 0.05M 이상 첨가시에는 치환율에 큰 변화가 없기 때문에 0.05M 정도 첨가시에 가장 효과가 좋다는 것을 알 수 있었다.

이와 같이 염소이온의 존재가 주석의 치환율을 증가시키는 원인으로는 염소이온의 존재로 인해 알루미늄의 부동태(Passivation)를 억제하여 치환 반응을 촉진시키기 때문으로 해석할 수 있으며, 이러한 현상에 대해서는 알루미늄에 의한 구리 치환에 관한 D.J. MacKinnon 등의 연구에서도 보고하고 있다.¹¹⁾

4.6. 불순물 (Cu, Pb) 영향

전자스크랩 등을 염산으로 침출할 경우 침출용액에는 주석 이외에 구리(Cu) 나 납(Pb) 등의 불순물이 존재할 수 있기 때문에 이러한 불순물이 주석의 치환 반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 구리 와 납 성분이 각각 0.5 g/L씩 불순물로 첨가하여 제조한 용액을 이용하여 실험을 실시하였다. Fig. 8은 이에 대한 실험 결과인데 불순물(구리 및 납)을 첨가하지 않았을 경우에는 40분 반응 후 치환율이 80% 정도로 나타나는 반면에 불순물이 첨가된 경우에는 치환율이 20% 정도로 급격히 감소하는 현상을 보이고 있다. 이러한 현상은 주석의 환원전극전위(-0.136V) 보다 구리의 환원전극전위(+0.337V) 와 납의 환원전극전위(-0.126V)가 높아 주석보다 구리 나 납 성분이 먼저 치환 반응이 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

5. 결 론

염산침출용액에서 주석이온을 회수하기 위하여 알루미늄분말을 이용한 치환반응 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 주석의 치환반응을 위해 알루미늄분말의 첨가량을 증가할 수록, 용액의 pH가 높을 수록 주석의 치환율이 증가하는 현상을 보이고 있는데, pH 1.0부근에서 Sn 1g을 석출시키는데 0.3g 정도의 알루미늄을 투입하는 것이 가장 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

2) 반응온도가 증가할 수록 치환율이 증가하는 경향을 보이고 있고 40°C 이상에서는 치환율이 큰 차이가 없어 반응온도는 40°C 부근이 적당하다는 것을 알 수 있었다.

3) 침출용액 중에 염소이온(Cl⁻)농도를 추가로 0.05M이상 첨가할 경우 높은 치환율을 얻을 수 있으며 또한 주석용액중에 구리(Cu)나 납(Pb) 등의 불순물이 존재할 경우 치환율이 급격히 떨어진다는 것을 알 수 있었다.

사 사

이 논문은 2007년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것입니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sum, E.Y.L., 1991 : "The recovery of metal from electronic scrap." JOM, **43**(4), pp. 53-61.
2. Hoffman, J.E., 1992 : "The recovery of metal from electronic scrap." JOM, **44**(7), pp. 43-48.
3. Andrea Mecucci and Keith Scott 2002 : "Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards." J. of Chemical Technology and Biotechnology. **77**, pp. 449-457
4. Maurice C. Fuerstenau, Guoxin Wang, 1997 : "Selective separation of tin from a chloride leach solution." Hydrometallurgy **46**, pp. 229-234.
5. S.M. Saleh, S.A. Said and M.S. El-Shahawi, 2001 : Extraction and recovery of Au, Sb and Sn from electrorefined solid waste. Analytica Chimica Acta, **436**, pp. 69-77.
6. A. Mecucci and K. Scott, 2001 : Electrochemical recovery of copper, lead and tin from a nitrate and chloride leaching solution of scrap printed circuit boards. Electrochemical

Society Proceedings, **23**, pp. 293.

7. M.A. Rabah, 1998 : Combined hydro-pyrometallurgical method for the recovery of high lead/tin/bronze alloy from industrial scrap. hydrometallurgy, **47**, pp. 281-295.

8. 이용조, 1985: “습식제련공학”, p. 81 문운당.

9. US Patent 3,394,061 “Tin Recovery”.

10. US Patent 3,499,756 “Recovery of metallic Tin from aqueous solution of tin salt”

11. D.J. MacKinnon and T.R. Ingraham, 1971 : “Copper cementation on aluminum canning sheet” Canadian metallurgical quarterly **10**(3), pp. 197-169.

安 在 禺

- 현재 대전대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조

蘇 順 燮

- 현재 대전대학교 신소재공학과 석사과정

《 廣 告 》 本 學 會 從 發 刊 的 資 料 中 選 取 一 部 分 予 以 發 售 價 格 廉 宜 希 望 諸 君 垂 青 爲 荷

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價 格 : 20,000원
(The 2th International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價 格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III, IV, V, VI 價 格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I : 통권 제1호~제10호, II : 통권 제11호~제20호, III : 통권 제21호~제30호, IV : 통권 제31~제40호, V : 통권 제41호~제50호, VI : 통권 제51호~제60호)
- * 한 · 일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價 格 : 30,000원
- * 한 · 미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價 格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價 格 : 18,000원
- * '97 미주 자원재활용기술실태조사(1997년) 107쪽, 價 格 : 15,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價 格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, 價 格 : 100,000원
(The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 오재현의 자동차 리사이클링기행(2003년 2월) 312쪽, 價 格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價 格 : 15,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년), 578쪽, 價 格 : 27,000원, 발행처-淸文閣