J. Kor. Powd. Met. Inst., Vol. 21, No. 2, 2014
DOI: 10.4150/KPMI.2014.21.2.142

주석 함유 폐자원의 공정부산물 전처리 기술

진연호 · 장대환 · 정항철* · 이기웅[a]
고등기술연구원 신소재공정센터, [a](주)성일하이텍

Development of Pre-treatment for Tin Recovery from Waste Resources

Y. H. Jin, D. H. Jang, H. C. Jung*, and K. W. Lee[a]
Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 449-863, Korea
[a]SungEel Hitech, Incheon 173-233
(Received April 16, 2014; Revised April 18, 2014; Accepted April 21, 2014)

Abstract Fundamental experiences have been studied for development of pre-treatment process of Sn by-products such as solders. Dry and wet separation/recovery processes were considered by the differences of physical properties. The by-products, which are analyzed by solder metal and oxides. The metal and oxide were simply separated by dry ball-milling process for 12 hours, after that recovery metal powder might be reusable as lead or lead-free solders. In terms of wet separation process, samples were dissolved in $HNO_3 + H_2O_2$ and the precipitation were analyzed by SnO_2. Overall efficiency of recovery might be increasing via developing simple pre-treatment process.

Keywords: Tin, Solder, Recycling, Pre-treatment, Recovery

1. 서 론

주석은 첨단 전기 전자 제품의 핵심 소재로써 지속적인 수요증가가 예상되는 금속으로 국내 수요량은 년간 17,000톤(2011년 기준) 이상이지만, 수요량의 99% 이상 수입에 의존하고 있는 전략 금속이다. 국내 고순도 주석 소재를 제조하기 위한 제련 산업은 선진국에 비해 현저히 낙후된 실정이며, 주석을 함유한 폐자원에서 재활용 하는 기술 및 제반 시설은 전무하거나 매우 기초적인 단계에 머물러 있는 실정이다.

국내의 주석이 함유된 폐자원의 발생량은 년간 12,000톤으로 국내 수요량의 약 70% 이상이 사용 후 폐자원으로 발생하고 있는 실정이다. 전량 수입에 의존하고 있는 주석의 가격은 2013년 기준 23,000달러/톤에 달하며 이는 2002년 기준 4,000달러/톤에 비하여 약 6배 이상 상승하는 등 소재의 수요 및 공급이 불안정하여 자원의 확보를 위한 정부 정책 및 주석 함유 폐자원에 대한 재활용 기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

최근 디스플레이 산업의 급속한 발전에 따라 주석 소재의 중요성이 부각되면서 주석이 함유되어 있는 폐자원으로부터 유가금속을 회수하는 방법에 대한 연구가 다수 수행되고 있었지만, 전처리 공정 및 습식 분리 정제 기술의 부재, 화학적 습식 공정의 활용에 따라 공정 효율성이 현저히 떨어지고 설비의 투자비용이 상승하여 주석 회수 공정의 상업화가 어려운 실정이다[1-3].

본 연구에서는 주석 함유 분말이나 괴 형태로 회수되는 폐자원으로부터 건·습식의 공정의 효율성을 극대화하고 정제 공정의 회수율을 증대시키기 위해 물리 · 화학적 전처리 과정을 통해 주석 금속/산화물을 분리 · 선별 하고 주석 함유 분말을 회수하는 연구를 진행하였다. 실험에 사용된 스크랩 형태의 시료는 전자재료용 솔더(solder) 소재의 제조 공정 및 전자부품 실장 공정에서 회수되는 광재 스크랩으로 주석 금속과 산화물이 혼재되어 있으며, 조성은 Pb-Sn, Sn-Ag-Cu의 샘플을 사용하였다. 또한 주석 슬러지 형태의 샘플은 폐 ITO(Indium Tin Oxide) 타겟의 재처리 공정에서 발생하는 슬러지를 수거하여 주석 전처리 공정 연구에 활용하였다.

*Corresponding Author : Hang Chul Jung, **TEL:** +82-31-330-7465, **FAX:** +82-31-330-7116, **E-mail:** hcjung@iae.re.kr

2. 실험방법

2.1. 건식 분리 공정

본 실험에는 먼저 볼밀링(Ball-milling) 법을 이용하였으며, 용매가 없는 건식공정을 이용하였으며, 미디어로 지르코니아(Zirconia) 볼을 이용하여 추가 샘플의 오염 문제를 최소화 했다. 분쇄의 충분한 에너지 인가와 산화물의 빠른 미립화를 위한 분말과의 접촉 빈도 향상을 위하여 3~20 mm 크기의 지르코니아 볼을 다양하게 혼합하여 사용하였으며, 밀링 회전 속도는 180 RPM으로 12시간 분쇄를 진행하였다. 볼밀 용기는 플라스틱 재질을 사용하였고, 수직형 방식 회전 시켜 분쇄 효과를 극대화 하였다. 분쇄 공정 후, 170 mesh(90 μm)의 sieve를 이용하여 입도 분급을 실시하였다. 분급된 분말의 결정상을 분석하기 위해 XRD(X-ray Diffractometer)를 이용하였으며, 분말의 성분을 명확히 분석하기 위해 XRF(X-ray Fluorescence) 및 ICP(Inductively Coupled Plasma) 분석을 진행함과 동시에 회수 분말의 솔더로 재활용 가능성을 확인하기 위해 TG/DTA(Thermo Gravimetric and Differential Thermal Analyzer) 분석을 진행하였다.

2.2. 습식 분리 공정

주석의 폐자원인 광재 스크랩 및 약 20% 습윤 함량의 폐 ITO 슬러지 샘플을 이용하여 금속 및 산화물 분리 효율성을 극대화하고자 100°C, 24시간 동안 건조를 진행하고 산에 의한 침출(Leaching)공정을 수행하였다. 물질 별 산의 용해도를 알아보기 위하여 HCl, HNO_3, HNO_3+H_2O_2를 선택하였고, 폐자원을 구성하는 상용 금속 분말을 바탕으로 침출 공정에 따른 용해도 실험을 선행하였다.

선행된 침출 공정에 의한 용해도 실험을 바탕으로 광재 스크랩 및 폐 ITO 슬러지 샘플을 30분간 침출시키는 공정을 진행하였고, 용해된 부분을 제외한 석출물은 XRD를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과

3.1. 건식 분리 공정

그림 1은 본 연구에서 재활용 공정 대상인 주석 폐자원 스크랩의 XRD를 이용한 Phase 분석과 Scanning Electron Microscopy(SEM)을 이용한 미세구조 분석 결과이다.

그림 1(a)는 광재 스크랩의 유연 솔더 Pb-Sn으로 XRD 분석 결과 Pb(JCPDS#04-0686), Sn(04-0673)과 함께 PbO (05-0561) 조성이 추가로 검출 되었으며, 미세구조 분석을 통해 1~30 m의 다양한 입자크기를 갖는 것으로 관찰되었다. 광재 폐스크랩은 Pb-Sn 금속과 Pb의 산화물의 혼합물로써, 폐자원의 불순물인 PbO를 제거 한다면 Pb-Sn 소재는 고순도화 공정을 통해 솔더의 원료 소재로 재활용이 가능할 것으로 예상된다.

그림 1(b)는 광재 스크랩의 무연 솔더 Sn-Ag-Cu 샘플로 XRD 분석결과 불순물로 SnO_2(41-1445) 가 존재하는 것을 확인할 수 있으며, 미량으로 함유되어 있는 Ag, Cu는 XRD 상에 검출되지 않았다. 광재 스크랩의 정확한 조성을 파악하기 위해 ICP 및 XRF 분석을 실시하였으며 결과는 표 1에 표시하였다. 무연 솔더 샘플은 유연 샘플과 유

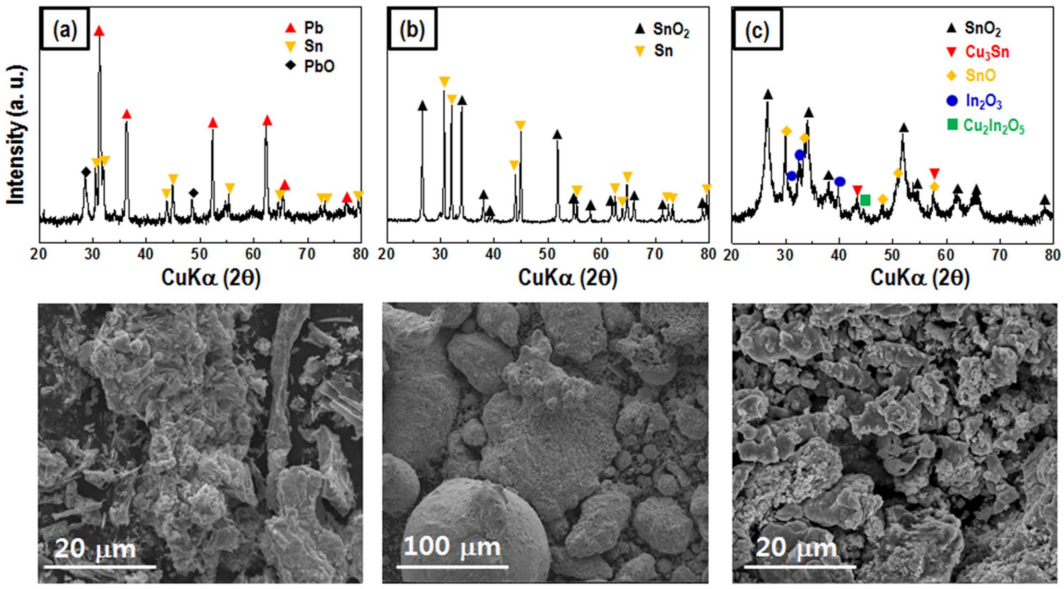

Fig. 1. Results of XRD and SEM image of (a) XRD and SEM image of Pb-Sn Scrap, (b) Sn-Ag-Cu Scrap, and (c) Wasted ITO sludges.

Table 1. Analysis of XRF and ICP of (a) Pb-Sn sample (b) Sn-Ag-Cu sample and (c) ITO Sludge sample

(a)			(b)			(c)		
Elements	XRF	ICP	Elements	XRF	ICP	Elements	XRF	ICP
Sn	35.54%	32.18%	Sn	96.67%	99.48%	Sn	81.18%	83.16%
Pb	64.12%	67.65%	Cu	2.85%	0.017%	In	3.7%	1.58%
Cu	0.23%	0.17%	Ag	0.47%	0.44%	Cu	14.89%	14.8%

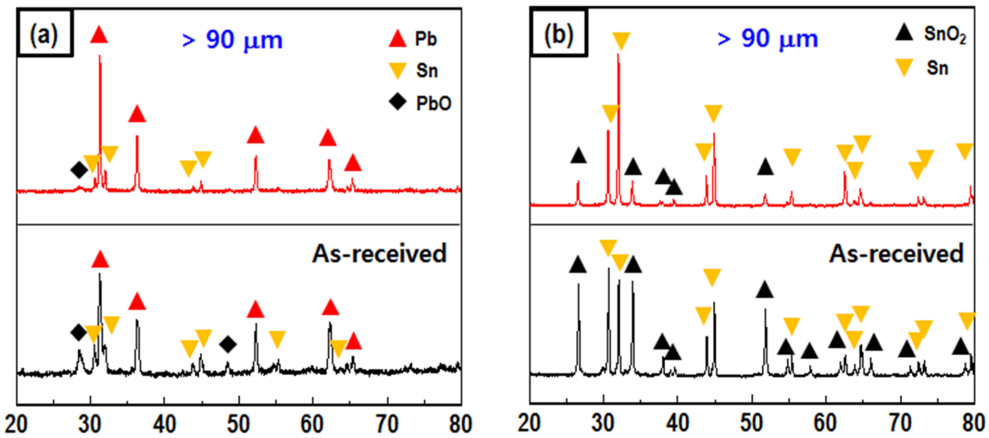

Fig. 2. XRD results after dry ball-milling process (a) Pb-Sn scrap and (b) Sn-Ag-Cu scrap.

사하게 금속/산화물이 혼재되어 있는 형태이다. 이러한 금속/산화물의 분리를 통하여 회수된 유·무연 솔더는 재사용을 할 수 있고, 특히 (b), (c)에 존재하는 SnO_2는 H_2 분위기에서 600°C 미만에서 쉽게 환원되므로 건식환원 공정 등을 통해 주석 금속으로 회수가 가능한 것으로 알려져 있다[4].

그림 1(c)는 폐 ITO 타켓으로부터 수거한 주석 슬러지로 결정상을 분석한 결과, SnO_2와 SnO의 샘플이 대부분을 차지하였으며, 일부 불순물로 In_2O_3, $Cu_2In_2O_5$ 등이 검출되었다. (a)와 (b)의 스크랩 샘플과 다르게 ITO 슬러지는 상대적으로 입도가 작은 것을 SEM을 통하여 확인할 수 있었다. ITO 슬러지는 구성하고 있는 물질 대부분이 산화물로 존재하기 때문에 밀링을 이용한 금속/산화물 분리는 불가능하다고 판단하여 선택적 침출을 통한 습식 분리 공정을 수행하였다.

건식 볼밀링을 통하여 회수된 분말을 90 μm의 sieve에 넣고 분리한 분말의 결정성을 분석한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2의 (a), (b) 샘플 모두 산화물의 양이 XRD intensity 상으로 매우 감소 한 것을 확인할 수 있었다. 금속으로 존재하는 Pb, Sn 등의 연성금속분말의 경우, 건식 볼밀링에 있어서 먼저 판상형 입자를 형성하는데 이는 볼의 충돌작용에 의해 분쇄, 응집 되어 원료 분말입자로부터 층상조직을 갖는 구형입자가 형성되고 밀링 시간의 증가와 함께 구상형 입자의 조대화가 이루어진다[5]. 이때, 밀링 시간이 지나치게 증대되면 연성 금속의 응집현상이 멈추고, 볼 표면과 용기 벽에 코팅을 일으키기 쉽게 되는 현상이 발생하고 회수율은 감소할 것으로 예상되며 이러한 응집과 코팅은 Gillespie-Langstroth 응집 속도식을 통하여 해석이 가능한 것으로 알려져 있다[6].

대조적으로 그림 2(a)의 PbO와 (b)의 SnO_2 등의 산화물은 연성의 금속에 비하여 취성이 강하며, 두 물질 모두 Tetragonal 결정구조로 Cubic 구조에 비하여 벽개가 발달하여 동일 조건에서 분쇄가 보다 원활하게 이루어지는 것으로 예상된다[7]. 이러한 이유로 주석 광재 스크랩에서의 금속/산화물의 분리가 가능한 것으로 판단되며, 금속/산화물의 혼재되어 있는 경우, 그 물성에 따라 상기 공정을 이용할 경우, 쉽게 선별/분리가 가능할 것으로 예상된다. 이러한 금속/산화물 등의 선별/분리를 위하여 원재료인 스크랩 샘플이 가장 중요한데, 회수된 스크랩은 회수 공정 및 위치에 따라 순도, 원소구성비 등이 다양할 수 있기 때문에, 스크랩 회수 공정에서부터 표준화 공정을 통하여 일정한 스크랩 확보가 중요하다.

그림 2에서 회수된 90 μm 이하의 크기를 갖는 분말의 열중량 분석(TG-DTA) 결과를 그림 3에 나타내었다. 분석은 Air 분위기에서 진행하였으며, 상온에서 500°C 범위에서 10°C/min 의 속도로 가열하여 분석을 진행하였다. 그 결과, 일반적인 유연 솔더의 용융점인 185°C(그림 3(a)), 무연 솔더의 용융점인 225.4°C(그림 3(b))에서 흡열 반응을 관찰 할 수 있었다.

이러한 결과는, 주석 광재 스크랩 샘플의 경우 공정 비

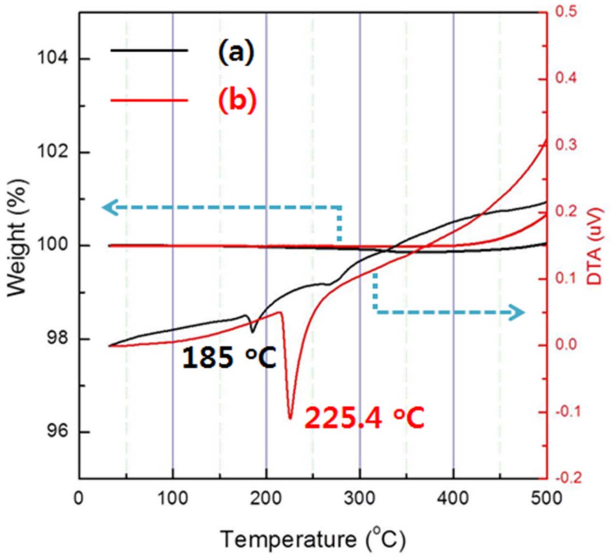

Fig. 3. TGA/DTA results of recovery (a) Pb-Sn and (b) Sn-Ag-Cu.

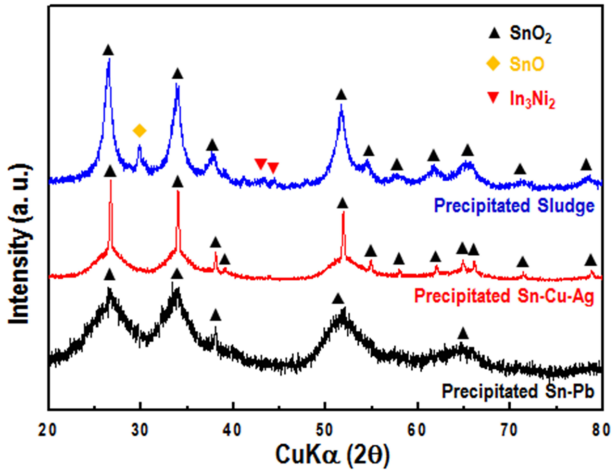

Fig. 4. XRD results of precipitated powder by leaching process.

용이 저렴하고 공정난이도가 낮은 건식 볼밀링을 통한 전처리 공정으로 금속/산화물을 안정적으로 분리시키고, 조대화 되어 회수된 금속 분말을 추가 공정 없이 유·무연 솔더로 분리 및 재활용이 가능한 것으로 판단된다.

3.2. 습식 분리 공정

본 실험에서는 앞서 그림 1에서의 주석 폐자원을 분석한 결과를 바탕으로 금속/산화물의 분리공정을 배제한 특정 원소를 산에 침출 시키는 습식 분리 공정을 수행하였다. 기초 용해도 실험을 위하여 상용 금속 분말을 사용하여 용매별 금속 성분들의 용해도를 확인하였다.

침출 용매로 HCl을 이용할 경우, Sn, Ni, In 성분들이 용해하였고, 그 외 성분들은 침전하였으며, HNO_3의 경우, Sn, Pb를 제외한 모든 금속 성분이 상온 30분 내에 완전히 용해되는 것을 확인할 수 있었다. Pb 성분은 고 농도의 HNO_3 을 사용하거나 용매의 가열 공정을 통해 용해가 가능하나 이는 추가 공정이 요구되고, 공정 난이도가 상승하는 문제점이 있다[3, 8]. 따라서, Sn 성분을 선택적 추출하기 위해 상용 60% HNO_3 (50):H_2O_2 (50) 혼합비로 제조하여 동일한 농도 및 시간 내의 주석 폐자원으로부터 주석함유 분말을 회수할 수 있었다.

주석 폐자원인 광재 스크랩(Pb-Sn, Sn-Ag-Cu) 및 폐 ITO 슬러지를 HNO_3 (50):H_2O_2 (50) 비율로 용해하여 침전물을 원심분리를 통하여 분리하였고, 회수된 침전물에 대해 세척 및 건조하여 그림 4처럼 XRD 분석으로 금속 및 산화물의 분리 및 회수 가능함을 확인하였다.

그림 4는 주석 폐자원인 광재 스크랩 및 폐 ITO 슬러지로부터 침출 공정으로 침전된 분말을 분석한 XRD 패턴을 나타내고 있다. 광재스크랩(Pb-Sn, Sn-Ag-Cu) 샘플은 SnO_2 상이 검출되는것을 확인하였고, 폐 ITO 슬러지 샘플은 앞서 그림 1(c) 및 표 1에서 Sn, Ag, Cu, Ni 및 In 등의 다량의 원소들이 금속 및 산화물 형태로 존재하기에 침출공정시 미 반응한 잔유물 In_3Ni_2/SnO_x 혼재상이 나타남을 확인하였다. 상기 주석 폐자원을 통하여 전체적인 습식 분리 공정인 침출 공정을 기반으로 SnO_2 분말 회수가 가능함을 알 수 있었다. Sn 금속 분말을 회수시 간단한 별도의 환원 공정을 진행하여 회수할 수 있으며[4], 습식 분리 공정 후 발생된 여액은 치환법, 석출법 등의 간단한 부가공정을 통하여 유가금속을 회수할 수 있다[9-11].

4. 결 론

본 연구에서는 전자부품 및 ITO 타겟 등의 주석 함유 폐자원으로부터 물리·화학적 전처리 과정을 통해 주석 금속/산화물을 분리·선별 하고 주석 함유 분말을 회수하는 전처리 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 솔더 광재 스크랩은 Pb-Sn과 Sn-Ag-Cu 조성으로 각각 PbO와 SnO의 상이 혼재되어 있다. 이러한 주석 광재 스크랩은 건식 볼밀링 시간 및 조건에 따라 금속과 산화물을 안정적으로 분리할 수 있었다. 건식 밀링 조건에 따른 분리는 샘플 내 구성된 금속 및 산화물 고유의 취성 및 결정구조 등의 물성에 의해 결정된다. 또한 회수된 금속은 솔더로 재활용이 가능하며, 산화물은 다시 수거하여 환원 공정을 적용하면 순수한 주석 금속으로 회수 가능할 것으로 판단된다.

2) 습식 분리 공정 기술인 HNO_3/H_2O_2 혼합 용액에 의한 침출 공정으로 주석 폐자원으로부터 SnO_2 분말 회수가 가능함을 확인하였고, Sn 금속 소재 확보를 위하여 폐자원으로부터 회수된 SnO_2 분말을 환원 공정으로 회수할 수

있을 것으로 사료된다. 또한, 침출 공정 후 여액은 별도의 공정을 통하여 유가금속 회수가 가능하리라 판단된다.

감사의 글

본 연구는 에너지기술평가원의 에너지기술개발사업의 연구비 지원으로 수행 되었습니다.

참고문헌

[1] J. Y. Lee: Korea, KR 10-2004-0107786 (2004).
[2] K. S. Ryu and J. S. Kim: Korea, KR 10-2007-0101110 (2007).
[3] J. W. Ahn and J. S. Seo: J. Kor. Inst. Resources Recycling, **5** (2009) 44.
[4] Y. H. Lee and H. Y. Yang: J. Kor. Inst. Metals., **3** (1978) 166.
[5] G. G. Lee, R. Watanabe, I. M. Park and H. Y. Jeong: J. Kor. Inst. Met. Mater., **33** (1995) 888.
[6] G. G. Lee, R. Watanabe, B. K. Kim, G. H. Ha, D.-W. Lee and I.-M. Park: J. Kor. Inst. Met. Mater., **34** (1996) 1362.
[7] H. K. Choi, S. S. Kim and J. Y. Hwang: J. Miner. Soc. Korea., **20** (2007) 135.
[8] D. W. Kim, S. T. Jang and S. R. Choi: J. Kor. Inst. Resources Recycling., **20** (2011) 46.
[9] K. K. Hong, H. S. Hong and H. C. Jung: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 405.
[10] R. Raghavan, P. K. Mohanan and S. R. Swarnkar: Hydrometallurgy, **58** (2000) 103.
[11] A. G. Chimielewski, T. S. Urbanski and W. Migdal: Hydrometallurgy, **45** (1997) 333.