

유리생산공정 폐주석산화물에서 건식제련에 의한 주석회수기술

이상로 · 김상열* · †이만승 · 박만복**

목포대학교 공과대학 신소재공학과, *(주)에이원엔지니어링, **순천대학교 산학협력단

Recovery of Tin from Tin Oxide Resulted from Glass Manufacturing Process by Pyrometallurgy

Sang-Ro Lee, Sang-Yeol Kim*, †Man-Seung Lee and Man-Bok Park**

Dept of Advanced Materials Science&Engineering, MokPo National University

*AI engineering Inc.

**Foundation of University-Industry Cooperation, Suncheon National University

요 약

현재 국내에서 소비되는 주석의 대부분은 수입에 의존하고 있다. 본 연구에서는 평판 유리, LCD 패널 유리 기판 생산시 발생하는 주석 용탕에 함유된 주석산화물을 건식법으로 회수하는 공정을 조사하였다. 환원반응온도를 변화시키며 주석의 회수율을 조사한 결과 1350°C에서 최대 회수율을 얻을 수 있었다. 또한 주석 산화물의 1차 제련과 슬래그의 2차 제련을 통해 88%의 회수율을 얻었다. 건식공정으로 회수된 조주석을 전해정련처리하여 99.9%의 순도를 지닌 주석 금속을 제조하였다.

주제어 : 주석산화물, 건식제련, 주석, 전해정련, 회수율

Abstract

Most of the domestic need for tin rely on imports. In this work, a pyrometallurgical process was investigated to recover pure tin from the tin oxides in tin bath which results from the production of flat glass and LCD panel. From the results on the effect of reaction temperature, the highest recovery percentage of tin was obtained at 1350°C. The recovery percentage of tin was improved to 88% by employing the first and second smelting step. Electrorefining of the crude tin thus obtained led to pure tin with purity higher than 99.9%.

Key words : Tin oxide, Pyrometallurgy, Tin, Electrorefining, Recovery percentage

1. 서 론

주석은 유리공업, 전기전자 및 철강 산업 등에서 사

용되고 있는 전략적인 위치를 차지하는 금속으로 용도가 급격히 늘어나고 있다.¹⁾ 국내주석 수요는 전량 수입에 의존하고 있으며, 국내에서 주석함량이 50% 이상인

· Received : December 19, 2014 · Revised : January 9, 2015 · Accepted : January 20, 2015

*Corresponding Author : Man-Seung Lee (E-mail : mslee@mokpo.ac.kr)

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, 61 Dorim-ri, Chungkye-myun, Muan-gun, Chonnam, 534-729, Korea

Tel : +82-62-450-2492 / Fax : +82-62-450-2498

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

스크랩/폐기물의 발생규모는 2,000톤/년에 달하며 금액으로 환산하면 400억원/년에 달하는 규모이다.²⁾ International Tin Research Institute에는 주석공급량의 약 27% 수준을 재활용 주석으로 추정하고 있다. 국내에서는 유리생산공정에서 발생하는 주석 산화물을 환원 처리하여 저순도 주석괴로 제조하는 업체는 있으나 주석을 정련하고 고순도화 하는 기술은 미보유 상태이다. 또한 주석의 습식정련법은 연구는 활발하게 진행되고 있으나 건식법에 대한 연구는 거의 없다.³⁻⁵⁾ 회소금속으로 분류되는 주석을 회수하고 정련하는 기술을 개발하여, 자원 순환과 수입 대체를 위한 산업체와 대학 간 연구개발이 필요하다.⁶⁾ 또한 주석을 회수, 정련하는 야금학적 기술과 이를 생산할 수 있는 회수 공정을 설계하고 제작할 수 있는 공정 설계 및 공정 제어 기술이 연계될 필요성이 있다.

본 연구에서는 평판 유리 및 LCD 패널 유리 기판 생산 공정에서 유리 평활도를 형성하는 주석 용탕에 사용되는 주석에서 생성되는 폐주석 산화물을 사용하여 건식제련법에 의한 폐주석산화물의 주석 환원거동 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료준비 및 성분 분석

건축용 평면유리 제조, LCD, LED등 평면 TV화면을 제조 시에 유리 평활도 유지를 위해 Tin bath을 이용하는 플로트공법이 주류를 이루고 있다.^{7,8)} 유리원료성분인 규사 중 불순물인 Fe, Cu 및 기타 중금속에 Tin bath가 오염되어, 평면유리 판을 제조 시에 불량품이 발생 원인이 되며, 이때 Tin bath내 주석을 전량교체 해야 하며, 교체되는 주석양은 유리 제조 Bath인 경우 1회 약 10~100톤 정도의 주석 교체가 필요하게 되어 폐주석 산화물이 발생한다. 본 연구의 주석 환원연구를 위한 시료는 LCD 패널 유리 기판 생산 공정에 사용되는 주석 용융 욕조에서 생성된 폐주석 산화물을 사용하였으며, 산화물 환원을 위해 시료를 수동 분쇄기를 이용하여 직경 2 mm이하 수준으로 파·분쇄를 하였다. Fig. 1은 본 연구에 사용된 주석산화물과 코크스 시료를 보여 주고 있다. 그리고 폐주석 산화물의 환원 용련 공정 조건을 고찰하기 위하여 본 연구에 사용된 폐주석 산화물의 화학 조성을 유도결합플라스마방출분석기(Inductively coupled plasma spectrometer, Perkin Elmer CO. Optima 4300 DV)로 분석 하였다.

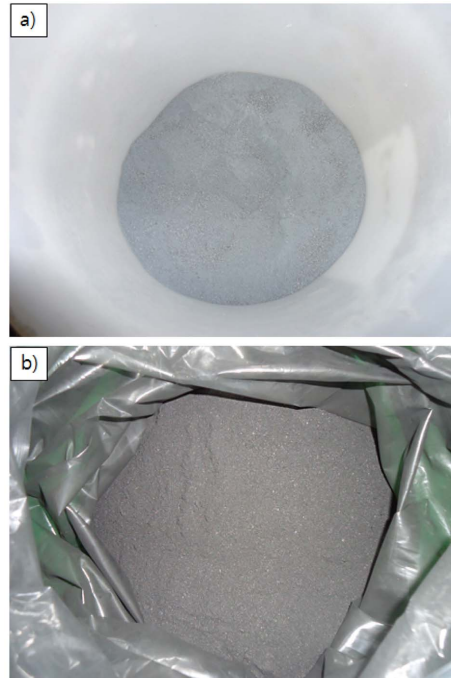


Fig. 1. Photographs of Tin oxide (a) and Cokes (b).



Fig. 2. Photo of the carbon crucible for smelting.

2.2. 주석산화물의 조석환원

폐주석 산화물의 환원 용련 실험은 전기 열처리로를 통하여 진행 하였으며, 열처리로는 온도 조절부, 가열부, 반응부로 구성 되어 있다. 반응 온도는 R-type 열전대 (Pt-13Rh/Pt) 열전대와 PID 온도제어장치를 이용하여 ± 2 K 범위에서 제어 되었으며, 발열체로는 Super Khantal을 사용하였다.

Fig. 2의 환원 용련용 Graphite 도가니에 폐주석산화물, 석회석, 코크스를 25:4:9 비율로 혼합하여, Fig. 3과

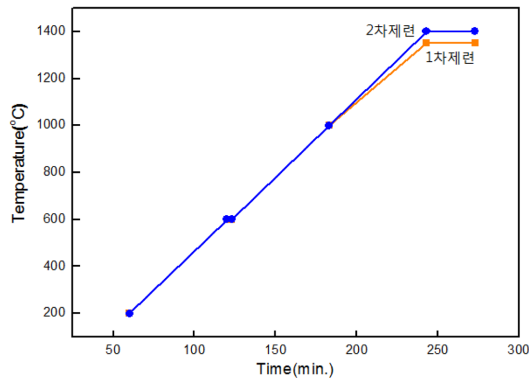


Fig. 3. Heating pattern of Tin Oxide for the 1st & 2nd smelting.

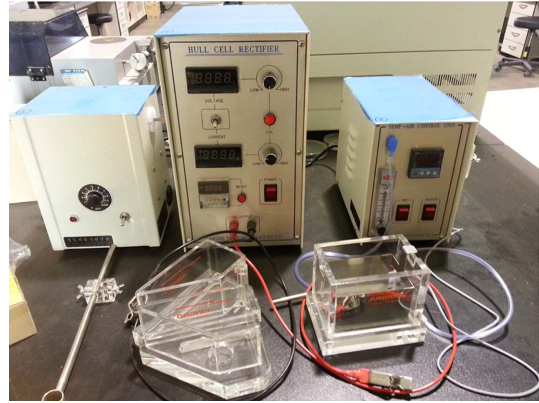


Fig. 4. Equipment for electrolytic refining of crude Tin.

같은 가열 패턴으로 반응을 진행 하였고, 분위기 가스는 코크스에 의한 CO 환원 분위기를 유지 하였다.⁹⁾ 주석 슬래그는 CaO-FeO-SiO₂로 형성되며, 염기도 및 FeO비에 따라서 불순물의 분배계동이 영향을 받는다.¹⁰⁾ 반응 온도에서 2시간 유지 후 반응 장비 제거 장치를 활용하여 도가니를 꺼내어 반응성 및 슬래그 유동성 향상을 위해 혼합 시료를 1분간 저어준 다음 공냉 하였다.

일반적으로 주석 제련은 1차 제련 후 슬래그에 남아 있는 주석은 20% 내로 존재하여, 회수율 극대화를 위해 2차 제련을 진행하며 슬래그 제련에는 슬래그, 코크스, 생석회를 혼합하여 도가니에 충전하고 1차 제련보다 50°C 정도 높은 1400°C에서 환원 제련을 실시하였다.¹¹⁾ 2차 제련은 슬래그와 코크스를 25:4 비율로 혼합한 다음 Fig. 3의 2차 제련 가열 패턴으로 조절한 후 공냉 하였다.⁹⁾ 실험 전후 폐주석 시료는 유도결합플라즈마방출분석기(Inductively coupled plasma spectrometer, Perkin Elmer CO. Optima 4300 DV)로 분석 하였다.

2.3. 전해정련

LCD 패널 유리 기판을 생산할 때 평활도를 유지하기 위한 용융 주석이나 전기 도금 시 양극 재료 사용되는 주석을 생산하기 위하여 Sn 99 wt%을 유지해야 하는데, 폐주석 산화물을 코크스에 의한 1차 제련 실시 후 생성된 금속 조주석 순도를 높이기 위하여 전해 정련을 실시하였다. Fig. 4의 장비를 이용하여 전해정련을 하였으며, 전해액 조건은 SnSO₄+H₂SO₄이며, 음극 전착은 침상이 되기 쉬우므로 아교 + β 나프톨을 첨가제로 사용 하였다. 전해액 온도는 상온 20°C로 유지 하였고, 음극 전류 밀도는 1~2 A/dm² 를 유지 하였다.¹¹⁾

실험 후 음극에 형성된 정련 주석을 채취하여 주사전자현미경(SEM)으로 형태 및 조직을 분석 하였고, 성분은 유도결합플라즈마방출분석기(Inductively coupled plasma spectrometer, Perkin Elmer CO. Optima 4300 DV)로 분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료분석 및 특징

폐주석 산화물의 환원 용련 공정 조건을 고찰하기 위하여 폐주석 산화물의 화학 조성 분석결과는 Table 1에 나타난 바와 같이 폐주석 산화물은 Sn이 73.66 wt% 수준인 주석산화물로 구성되었고, 강도를 위해 첨가된 Sb가 1.58 wt% ,불순물인 Cu가 0.45%, Fe 0.15% 가 함유된 것으로 분석 되었다. Fig. 5는 주석산화물과 코크스의 주사전자 현미경 사진을 보여 주고 있다.

3.2. 주석 산화물의 조성 환원

주석 정광의 경우 금속 조석 생성 온도는 반제품의 처리온도는 1,250~1,350°C 가 적절하다고 알려져 있다.^{10,12)}

1차 제련은 조주석의 품위 보다는 조주석 회수율을 중시하여 진행 하였다. 주석 슬래그는 철을 생산하는 제선 공정에서 발생하는 슬래그와 같이 액상으로서 유동

Table 1. Chemical composition of Tin oxide used in this study

Composition	Sn	Sb	Cu	Fe	O
Content(%)	73.66	1.58	0.45	0.15	Bal.

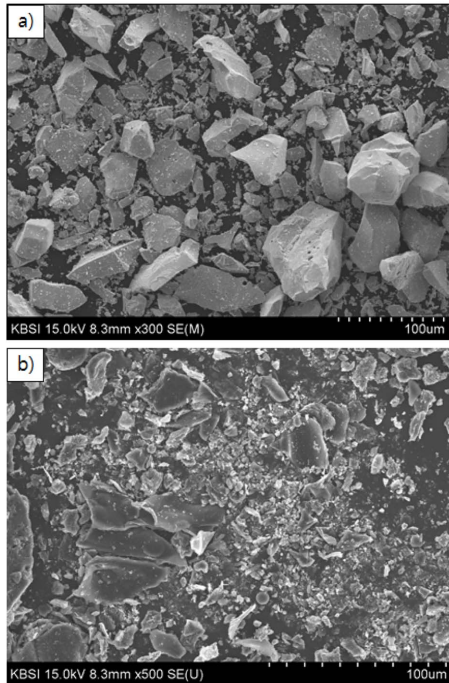


Fig. 5. SEM Photographs of Tin oxide (a) and Cokes (b).



Fig. 6. Photo of crude Tin after the 1st smelting.

성이 슬래그를 형성하는 것이 아니라 유동성이 낮아서 환원공정에서 교반을 수행하지 않으면 슬래그와 환원 조주석의 분리가 어려움을 알 수 있었다.

Fig. 6은 1차 제련 후 조주석을 보여주고 있는 데 Fig. 6에 나타난 형태와 같이 조주석의 상부가 고르지 않음을 알 수 있었고, 환원 공정에서 교반을 하지 않은 경우 조주석이 슬래그와 혼재 되어 조주석과 슬래그의 분리가 불가능을 알 수 있었다.

Table 2는 1차 제련 후 조주석의 성분을 보여주고

Table 2. Chemical composition of crude Tin

Composition	Sn	Sb	Cu	Fe	Others
Content(%)	98.02	1.3	0.42	0.13	Bal.

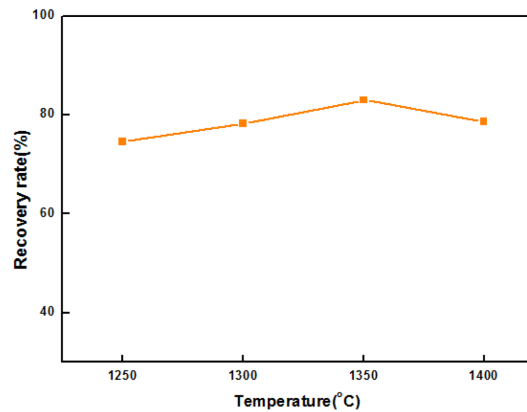


Fig. 7. Recovery rate of crude Tin with reduction temp.

있는데, 성분분석결과 주석은 98 wt% 수준의 순도를 보여주고 있으며, Sb가 1.3 wt%로 높은 상태를 유지하고 있었다. 주석 순도를 높여서 사용 할 경우 Sb는 전해정련에서 쉽게 양극 슬라임으로 제거되어 주석 순도를 높일 수 있을 것으로 사료 된다.

1차 제련에 있어 조주석 생성을 위한 환원 온도에 따른 조주석의 회수율은 Fig. 7에 나타나 있는데, 환원 온도가 상승하면서 주석 회수율이 증가 하였으며, 1350°C에서 최대 주석 83% 회수 하고, 1400°C에서는 낮아짐을 보여 주고 있다. 온도가 상승 하면서 CO₂ 분율이 높아지고, 환원 현상은 증대하여 Fig. 7에서와 같이 1350°C에서 최대치를 나타내고 있으며, 1400°C에서는 주석의 휘발 특성이 증대되면서 주석 회수율이 낮아지는 것으로 판단된다. 이처럼 1차 제련 공정에서 주석 회수율이 최대 83%을 얻을 수 있었는데, 나머지 27% 정도의 주석은 슬래그나 환원 공정 시 교반과정에서 대기 노출에 의한 주석산화물로 다시 산화되는 것으로 사료 된다.

회수율 극대화를 위한 슬래그의 2차 제련은 Fig. 3과 같은 가열로 온도 조건으로 환원 제련을 실시하여 Fig. 8과 같은 hard head을 얻었다. 1차 제련에 의한 조주석 대비 강도가 높은 상태의 hard head을 생성하였으며, 이를 1차 제련 시에 첨가하여 회수를 극대화를 가져 올 수 있었다. 슬래그 제련 공정에서 생성된 hard head의 경우 Table 3에 나타난 바와 같이 주석 함유량이 77.8 wt% 로 일부 슬래그 혼입물과 산화물이 존재함을 알 수 있었다.



Fig. 8. Photo of hard head after slag reduction.

Table 3. Chemical composition of hard head with the 2nd smelting (the slag reduction)

Composition	Sn	Sb	Cu	Fe	Others
Content(%)	77.8	0.96	0.35	0.01	Bal.

이러한 2차 제련을 통해 주석의 총 회수율은 Fig. 9와 같이 1350°C에서 환원 반응을 진행 하여 최대 88.29%의 회수율을 확보 하였다.

3.3. 전해 정련

코크스 환원 제련을 시행하여 얻은 조주석의 품위를 높이기 위해서 전해정련을 실시하였으며, 전해 정련으로 얻어진 주석의 순도는 Table 4에 나타난 바와 같이 99.9%를 얻을 수 있었으며, 전해정련 시 불순물로 존재하는 Sb는 양극 슬라임으로 존재하고, 미량 구리가 불순물로 존재하는 고순도 주석을 얻을 수 있었다. 또한 전해정련 시 음극판에 형성된 주석은 특정 방향으로 우선 성장 되는 형태를 보여 주고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 LCD 패널 유리 제조 시에 발생하는 폐주석산화물을 건식제련법에 의한 주석 회수와 전해정련을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

환원온도에 따른 주석의 회수율은 온도가 높아짐에 따라 CO₂ 분압이 높아지고, 환원은 증대하여 1350°C에서 최대치를 나타내고 이후 낮아짐을 알 수 있었다. 또한, 주석슬래그는 유동성이 낮아서 슬래그와 주석의 분리를 위해 환원공정에서 교반이 필요함을 확인 할 수 있었으며, 주석산화물의 1차 제련과 슬래그의 2차 제련을 통해 주석 회수율을 88%까지 확보 할 수 있었다.

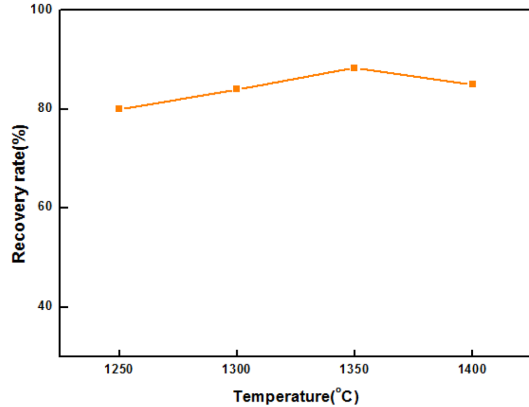


Fig. 9. The change of recovery rate with reduction temp. in total Tin content.

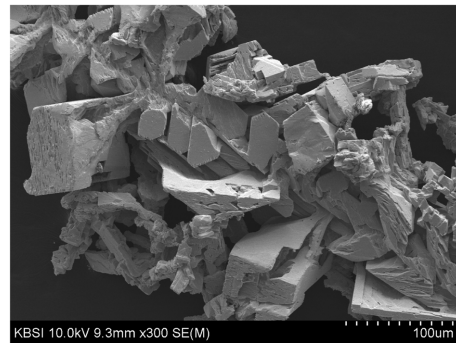


Fig. 10. SEM photo of Tin after electrolytic refining.

Table 4. Chemical composition of Tin after electrolytic refining

Composition	Sn	Sb	Cu	Fe
Content(%)	99.92	N.D	0.08	N.D

그리고 전해 정련을 통하여 불순물인 Sb는 양극 슬라임으로 이동하며, 주석 순도를 99.9%까지 확보 할 수 있음을 확인 하였다. 이처럼 폐주석 산화물을 코크스 환원 제련 공정을 통하여 조주석을 얻고 전해 정련을 통한 고순도 주석을 생산하는 공정기술을 확보 할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 제품공정개선기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행된 것이며, 지면을 빌어 그 간의 지원에 감사드립니다.

References

1. KORES, 2011: General information of Tin.
2. Man-Seung Lee, 2010 : Solvent Extraction of Sn(IV) from Hydrochloric Acid Solution by Tri-Butyl Phosphate (TBP), J. of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol. 19, No. 3, pp. 45-51.
3. Ju-Hyung Kim, 2000 : The method of extracting tin of high purity from dregs, Korean patent, No 10-2000-0034938.
4. Dae-Weon Kim, 2011 : A study on the recovery of Sn and Ni from the steel ball scraps for barrel plating, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol. 20, No. 4, pp. 46-51.
5. Hyuntae Kim, Kiwoong Lee, 2012 : Recovery of high purity Tin from waste resources, Digests of the 2012 spring meeting and 38th conference, The Korean Institute of Resources Recycling, pp. 280-281.
6. Jae-Woo Ahn, Jae-Seong Seo, and Man-Seung Lee, 2013: Solvent Extraction of Sn(IV) from Hydrochloric Acid Solution by Alamine 336, Kor. J. Met. Mater., Vol. 48, No. 10, pp. 929-935.
7. W.H. Dumbaugh, P.L. Bocko, 1992 : Glasses for flat-panel displays, High performance glasses Ed., Chapman and Hall, pp. 86-101.
8. M. M. Dawne, 1996 : Glass Substrate for flat panel displays, MRS Bulletin, 21, pp. 31-34.
9. A1 Eng, 2012 : Method for withdrawing tin by dry refining from tin residue, Korean patent, No 10-1169925 Peter.
10. A. Wright, 1966 : Extractive Metallurgy of tin, Elsevier, pp.88-90.
11. Yeon-Sik Kim, 1982 : Non-ferrous metal smelting, Youngchi, pp. 321-322.
12. Young-Seok Kim, 2006 : Understanding of Tin, Steel & Metal News, pp. 59.



이 상 로

- 고려대학교 금속공학과 학사
- 고려대학교 금속공학과 석사
- 목포대학교 신소재공학과 박사과정
- 현재 에이원엔지니어링 기술연구소장



김 상 열

- 순천대학교 재료금속공학과 학사
- 순천대학교 재료금속공학과 석사과정
- 현재 (주)에이원엔지니어링 책임연구원

이 만 승

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 1호 참조



박 만 복

- 순천대학교 재료금속공학과 학사
- 순천대학교 재료금속공학과 석사
- 순천대학교 재료금속공학과 박사
- 현재 순천대학교 희유자원센터(RIC) 책임연구원