

건식 환원 공정을 이용한 고순도 주석 회수

이상로 · *이만승 · 김현유*

목포대학교 공과대학 신소재공학과
*충남대학교 나노소재공학과

Recovery of High Purity Sn by Multi-step Reduction of Sn-Containing Industrial Wastes

Sang-Ro Lee, *Man-Seung Lee and Hyun You Kim*

Dept of Advanced Materials Science&Engineering, MokPo National University
*Department of Nanomaterials Engineering, Chungnam National University

요 약

주석을 함유한 폐기물에서 고순도 주석을 회수하는 기술을 개발하기 위해 주석오니의 환원 제련 및 전해정련에 대해 연구하였다. 2단계의 건식제련을 통해 주석오니에 함유된 주석산화물을 환원시켜 92.7%의 주석을 회수하였다. 또한 건식공정으로 회수한 조주석을 전해정련시켜 순도를 99.87%까지 증가시켰다. 본 연구결과는 국내에서 발생하는 폐자원으로부터 주석을 회수하여 국내 주석 소비량의 일부를 대체할 수 있는 상용화기술의 토대가 될 수 있다.

주제어 : 주석오니, 건식환원, 주석, 공정설계, 회수율

Abstract

In order to develop a technology for the recovery of pure tin from the Sn containing industrial wastes (SIWs), a process consisted of high temperature reduction and electrorefining was investigated. The tin which exists as oxide in SIWs was successfully reduced by two consecutive high temperature treatments and 92.7% of the tin was recovered. The purity of the tin thus obtained was increased to 99.87% by electrorefining. By applying the results obtained in this work, a commercial process can be developed to produce pure tin metals from domestic spent resources, which can reduce the amount of tin imported from abroad.

Key words : Tin oxide, Reduction, Tin, Process design, Recovery percentage

1. 서 론

현대 문명이 발전을 넘어 안정기에 접어들면서 새로운 자원을 개발하는 기술의 중요성은 물론 기존 자원

을 효율적으로 사용하고, 이미 사용한 자원을 재활용하여 자원순환 과정을 확립할 수 있는 기술에 대한 필요성이 커지고 있다. 지구의 매장 자원량에는 한계가 있으며 Fig. 1에 나타낸 간단한 모식도와 같이 초기에는

· Received : December 30, 2014 · Revised : February 24, 2015 · Accepted : March 9, 2015

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

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

©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.

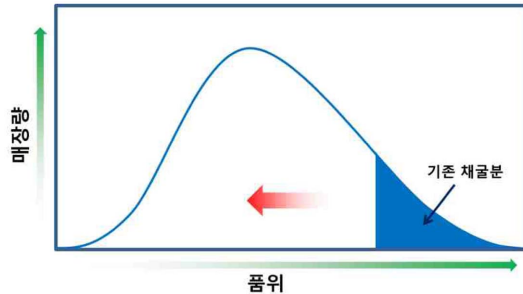


Fig 1. The quantity-quality relationship in the mining industry. The highest-grade ore runs our first because it is most economical in industrial manners.

경제적으로 가장 유리한 고품위 자원을 채굴, 사용하게 되지만 시간이 갈수록 매장량이 줄면서 남아있는 자원의 상대적인 품질은 감소하고 단위당 채굴 비용 및 활용도도 감소하게 된다. 따라서 매장량이 적거나 고가의 자원인 경우 기존에 채굴되어 활용된 고품위 자원을 수집, 재활용하는 기술에 대한 필요성이 크다.^{1,2,3)}

주석은 구리와 함께 청동기문명의 시작을 함께한 금속으로서 식기류, 장식품류, 식음료 캔의 코팅재로 사용되어왔다. 최근에는 납을 대체하는 전자제품의 접점재료 용도(Solder)로 가장 많이 사용되고 있으며 Indium Tin Oxide (ITO)의 원료로 투명 전극에도 다량 사용되고 있다.⁴⁾ 이와 같이 주석 수요가 전자제품의 수요와 밀접하게 관계되어있다는 점으로 볼 때, 중국 및 인도, 제 3 세계의 산업화와 맞물려 주석의 가격 상승 요인이 크다. 이와 같은 요인으로 2015년 주석의 소비량은 주석의 공급량을 웃돌 것으로 보이며 주석 가격도 2014년 대비 9.6% 상승한 톤당 \$22,000에 달할 것으로 예측된다.⁴⁾ 이는 역시 공업적으로 중요한 금속인 알루미늄의 톤당 \$2,000, 아연의 \$2,250, 구리의 \$6,600에 비해 최소 3배 이상 높은 가격이다.⁵⁾

국내의 주석 제련 및 정련관련 사업은 1990년대 초반 이후로 본격적으로 진행된 바가 없다. 우리나라는 국내 주석 수요량을 모두 수입으로 해결하고 있다. 따라서 주석의 가격이 다른 공업 금속재료들에 비해 높고 사용량이 증가하고 있음에도 불구하고 주석 폐기물 (Sn-containing Industrial Wastes, SIWs)을 회수하여 재활

용하는 기술이 확립되어 있지 않다. 비록 습식법에 의한 주석 회수에 대한 초기 연구 및 시도가 산발적으로 이루어지고 있으나^{6,7)} SIW의 대부분을 포함하는 폐 ITO 및 LCD 기판 생산 공정에서 발생하는 주석산화물과 같이 용매추출이 어려운 주석산화물에는 적용하기 어렵다. 국내의 전자부품 산업이 세계적 수준임을 고려할 때 회수되지 않는 주석의 양도 늘어날 것으로 예측된다. 따라서 주석산화물이 포함된 SIW에서 고순도 주석을 회수하여 주석의 순환 사이클을 완성하고 버려지는 고가의 주석을 회수, 효율적으로 재활용하는 기술의 필요성이 크다.

본 연구에서는 주석 도금 공정에서 발생하는 SIW의 대부분이 주석 산화물인 것에 착안하여 SIW로부터 주석을 회수하여 재활용하는 목적으로 SIW의 환원 공정을 설계하였다. 특히 주석 원광의 건식제련 과정을 응용한 2단 건식환원 공정을 설계하여 환원 회수되는 주석의 순도를 높일 수 있도록 노력하였다. 본 연구의 결과들은 유리용해로의 전극 소재 등에서 다량 발생될 것으로 예상되는 SIW의 재활용을 위한 기초기술로 활용될 수 있을 것이다.

2. 실험방법

본 연구에서는 주석 도금 공정에서 발생하는 주석오니를 사용하여 주석 폐기물 환원 과정을 설계, 효율성을 검증하였다. 주석오니는 수분 함량을 10% 이하로 건조하여 사용하였으며 그 조성을 Table 1에 나타내었다. 사용한 주석오니와 환원 후 생성 시료는 유도결합 플라즈마방출분석기(Inductive coupled plasma spectrometer, ICP, Perkin Elmer사 Optima 4300 DV)와 XRD, 광학 현미경을 이용하여 조성과 미세조직을 분석하였다.

주석오니의 1차 환원 제련 과정은 흑연 도가니에 주석오니, 석회석, 코크스를 넣고 4시간에 걸쳐 1350°C로 가열, 승온하였으며 1350°C에서 2시간 동안 유지하여 환원과정이 일어날 수 있게 하였다. 이때, 분위기 가스는 코크스에 의한 CO 환원 분위기를 유지하였다. 반응 온도에서 2시간 유지 후 슬래그의 유동성 향상을 위해 1분간 교반하고 이후 공냉하였다.

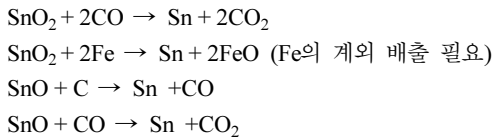
Table 1. The chemical composition of SIW used in this study

Element	Sn	S	Fe	As	K	Cu
Contents	54.70 (wt.%)	4.92 (wt.%)	0.57 (wt.%)	344 ppm	209.3 ppm	34.6 ppm

1차 제련 후 슬래그에 남아있는 주석을 슬래그에서 추출하기 위해 2차 제련을 실시하였다. 2차 제련은 슬래그:코크스를 24:4 비율로 혼합하여 4시간에 걸쳐 반응 온도 1400°C까지 가열하였으며 이후 1차 제련의 경우와 마찬가지로 반응온도에서 2시간 유지 후 공랭하였다. 또한 공정조건의 최적화를 위해 환원온도(1050°C에서 1450°C까지 50°C 간격) 및 코크스의 양에 따르는 주석의 회수율을 조사하였으며 2차 제련 후 생성된 조주석을 추가 전해정련을 통해 정련하여 본 연구에서 제시되는 건식 2단 제련 방법으로 재생된 조주석을 원료로 하여 고순도 주석을 얻을 수 있는지 검증하였다. 이때 전해정련은 정도시험기연구소에서 수행되었으며 전해액 조건은 SnSO₄+H₂SO₄음극 전류밀도는 1~2 A/dm²를 유지하였다. 전해 정련 후 회수율 분석을 위해 반응 전후의 물질량을 비교 검토 하였고, 고순도 주석의 조성은 ICP를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

주석 정광의 제련시 노내 화학 반응은 다음과 같다.⁸⁾



주석 정광의 경우 금속 조석 생성온도는 1,250~1,350°C가 적절하다고 알려져 있다.⁹⁾ 또한 환원제의 양이 과량이면, 불순물인 Fe가 환원되어 조석 내에 포함된다.¹⁰⁾ 과량의 환원제는 Fe-Sn간 Hard-Head라 불리는 화합물을 형성시켜 Sn의 손실과 불순물 Fe의 함량을 증가시키기 때문에 Fe는 FeO_x 형태로 배출시켜야 한다.¹¹⁾ 주석은 고가의 금속이므로 슬래그로 손실되는 양을 줄이기 위해 슬래그가 가능한 적게 생성되도록 공정 조건을 설계하여야 한다.

이러한 주석 정광 환원시의 환원공정을 주석오니 재활용 연구에 도입하였다. Table 1에 나타낸 주석오니의 조성 분석 결과와 Fig. 2의 XRD 분석 결과를 해석하여 주석오니에 포함된 주석이 대부분 주석산화물, 그 중에서도 SnO₂로 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한 Fe가 불순물로 0.57 wt% 함유 되었고 미량의 As, Cu가 존재하고 있으므로 Fe를 효과적으로 제거 하는 것이 중요한 것으로 판단할 수 있다.

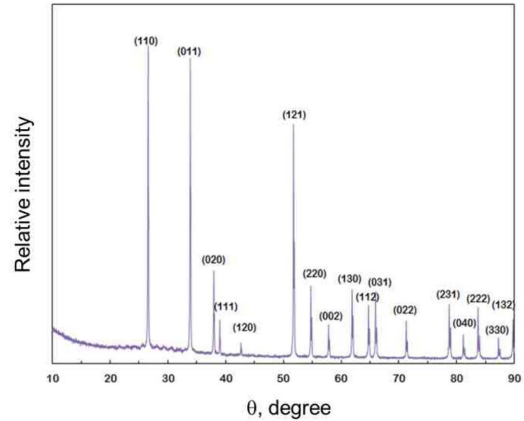


Fig 2. X-ray Diffraction pattern of the SIW. Peaks are corresponding to the typical crystalline structure of SnO₂.

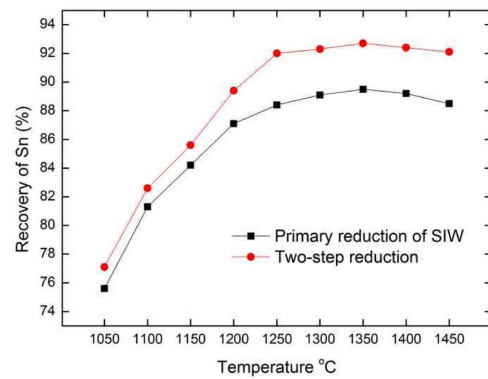


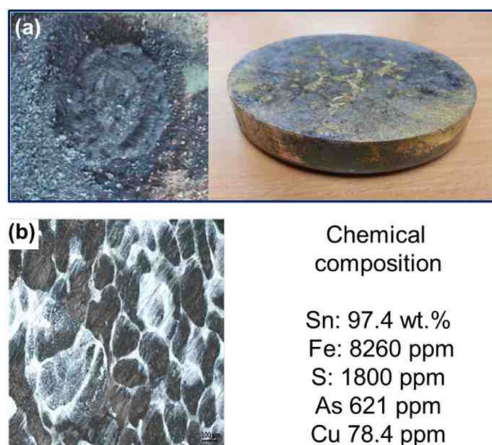
Fig 3. Temperature dependent recovery of Sn from SIW. Smelting at 1350°C is most effective for Sn recovery. Combining the 2nd step slags melting process with the primary SIW reduction improves the Sn recovery.

주석오니에 포함된 주석 성분이 대부분 SnO₂임을 고려할 때 일반적인 주석 정광의 환원공정과 유사한 형태로 주석오니를 환원처리할 수 있을 것으로 예상하였다. 미량의 불순물은 건식제련 공정으로 비교적 평이하게 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

주석오니를 1차 건식 환원하기 위한 공정온도는 주석 정광의 제련온도인 1,350°C를 기준으로 하였으며 온도 조건을 최적화하기 위하여 1,050°C에서 1,450°C까지 50°C 간격으로 온도변화에 따르는 조주석 회수율을 조사하여 Fig. 3에 나타내었다. 환원 온도에 따르는 조주석 회수율은 1350°C에서 최대치를 보여주고 있다. 이와

Table 2. Optimized coke ratio for the effective primary reduction of SIW

Amount of cokes (wt.%)	6	8	10	11	12	13	14
Recovery of Sn (wt.%)	69.81	82.37	85.05	91.04	92.81	91.90	91.79

**Fig 4.** Recovered Sn metal through the primary reduction of SIW at 1350°C for two hours. Overall morphology (a) and microstructure ($\times 100$) (b). ICP analysis confirms the low impurity concentration.

같은 현상은 온도가 높아질수록 환원 분위기에 존재할 수 있는 평형 CO_2 분율이 상승하면서 환원 현상이 가속화되기 때문으로 보이며¹²⁾, 1400°C에서는 주석의 휘발 특성이 증대되면서 주석 회수율이 낮아지는 것으로 판단된다.

SnO 는 900°C에서 휘발하는 성질을 지니고 있으며 Sn , SnO_2 는 각각 단독으로는 휘발하지 않으나 공존하면 800°C 부근에서 급격하게 휘발하는 현상이 보고되어 있다.¹³⁾ 1차 환원 공정온도는 회수율을 중요 관점으로 판단하여 조업 조건을 설정 하였으며 이 경우 1350°C가 가장 적절한 환원 온도인 것으로 나타났다. 또한, 코크스 함량에 따르는 주석의 회수율을 조사한 결과 Table 2에 나타난 것과 같이 주석오니의 약 12 wt.%의 코크스를 사용한 경우 가장 높은 주석 회수율을 얻을 수 있었다.

Fig. 4에 1차 제련 후, 생성된 조주석의 형상과 광학 현미경 사진, 화학 조성을 나타내었다. 1차 제련 후 생성된 조주석은 97 wt.% 이상의 주석함량을 가지고 있었으며 공냉된 조주석의 미세 구조는 일반적인 주조합금의 형태를 가지고 있었다.

1차 제련 공정에서 회수된 88.4% 이외의 나머지 12.6% 정도의 주석은 슬래그나 환원 공정에서 주석이

Table 3. Chemical composition of Sn metal after electro-reduction of Sn crude metal recovered through two-step reduction process

Element	Sn	Fe	Cu	As
Contents (wt. %)	99.87	N. D.	0.07	0.06

증발되어 연화나 도가니 등에 침투 되어 있는 것으로 판단된다. 일반적으로 주석 제련은 회수율 극대화를 위해 2단 제련을 시행한다.¹⁴⁾ 본 연구에서도 주석의 함량이 높을 것으로 예상되는 슬래그를 이용한 2차 환원 과정을 도입하여 주석 회수율의 극대화를 꾀하였다. 2차 환원에는 슬래그:코크스를 25:4 비율로 혼합한 다음 1차 환원보다 50°C 정도 높은 1400°C에서 환원 제련을 실시하였다. 이러한 과정을 통해 생성된 슬래그 환원 생성물은 1차 환원 시에 함께 주석오니와 함께 투입하여 주석 회수율을 극대화 시킬 수 있으며, 이러한 2단 환원 제련을 통한 총 주석 회수율은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 1350°C에서 환원 했을 때 92.7%로 1차 환원 제련만 실시한 경우 대비 3% 가량 상승하였다. 이와 같이 SIW 재활용 공정에서 비용 및 시간 조건에 따라 2단 제련 방법을 사용할 경우 주석 회수율을 극대화 할 수 있는 것을 알 수 있다. 공정비용과 조업대비 주석의 산출량에 따르는 비용 조건 등의 세부 조업 조건을 고려하면 주어진 조건에 따르는 최적화된 공정을 설계할 수 있을 것이다.

건식 환원 제련으로 SIW로부터 생성된 주석을 이용하여 고순도 주석을 생산할 수 있는지 여부를 검증하기 위해 2단 제련에서 얻어지는 환원 생성 시료를 이용해 전해 정련을 실시하였으며, 전해정련 후 생성된 고순도 주석의 화학 조성을 Table 3에 나타내었다. 본 연구에서 제시한 2단 건식 환원 제련법과 전해정련을 결합할 경우 주석 폐기물로부터 99.87 wt.%의 고순도 주석을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

고가의 주석을 주석 폐기물에서 추출, 재활용할 수 있는 기반 기술을 구축하기 위하여 주석 정광의 정련 과정을 응용하여 SIW의 일종인 주석오니를 환원 제련 및 정련하여 고순도 금속 주석을 생산하였다. 주석 폐

기물 내 SnO₂를 환원하기 위하여 2단계 환원 제련과정을 설계하였으며 그 결과 주석 폐기물 내 총 주석의 92.7 wt.% 이상을 회수하였다. 또한 고순도 금속 주석 생산을 위해 건식제련 결과로 생성된 조주석을 전해정련 하였으며 그 결과 99.87 wt.%의 고순도 주석을 성공적으로 추출해내었다. 이와 같은 결과는 전량 수입에 의존하는 고가의 주석을 국내에서 완벽하게 재처리 할 수 있는 기초 기술로서, 주석의 완벽한 재활용 사이클을 구성하여 비용 저감은 물론 환경보호에도 기여할 수 있을 것이다.

감사의 글

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

References

1. Panpan Sun, Manseung Lee, 2013: Recovery of Platinum from Spent Petroleum Catalysts by a Hydrometallurgical Method, Kor. J. Met. Mater., Vol. 51, No. 12, 2013, pp 873-881.
2. 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, 2013, pp. 929-935.
3. Churl Kyoung Lee, 2014: Improvement of hydrometallurgical recycling process of electrode materials in lithium battery, Vol. 52, No. 7, 2014, pp. 527-534.
4. <http://www.kitco.com/news/2014-12-01/Global-tin-market-seen-swining-into-deficit-in-2015-ITRI.html>
5. www.kitco.com
6. 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, 2010, pp. 45-51.
7. 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, 2011, pp. 46-51.
8. Peter A. Wright, Extractive Metallurgy of tin, Elsevier, pp. 75-78, 1966.
9. Yeon-Sik Kim, 1982 : Non-ferrous metal smelting, Youngchi, pp. 96.
10. Yeon-Sik Kim, 1982 : Non-ferrous metal smelting, Youngchi, pp. 94.
11. Yeon-Sik Kim, 1982 : Non-ferrous metal smelting, Youngchi, pp. 94.
12. Peter A. Wright, 1966, Extractive Metallurgy of tin, Elsevier, p. 76.
13. A1 Eng. 2012 : Method for withdrawing tin by dry refining from tin residue, Korean patent, No 10-1169925
14. Yeon-Sik Kim, 1982 : Non-ferrous metal smelting, Youngchi, pp. 322.



이 상 로

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

이 만 승

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



김 현 유

- 고려대학교 재료금속공학부 학사
- KAIST 신소재공학과 석사
- KAIST 신소재공학과 박사
- University of Texas at Austin 박사 후 연구원
- Brookhaven National Laboratory 박사 후 연구원
- 현재 충남대학교 나노소재공학과 조교수