

## 주석도금폐액으로부터 이온교환수지를 이용한 주석 회수

신기웅 · 강용호 · \*안재우\* · 현승균\*\*

인천화학 부설연구소, \*대전대학교 신소재공학과, \*\*인하대학교

### Recovery of Tin from Waste Tin Plating Solution by Ion Exchange Resin

Gi-Wung Shin, Yong-Ho Kang, \*Jae-Woo Ahn\* and Seung-Gyun Hyeon\*\*

Research & Development Center, Incheon Chemical Ltd., Incheon, Korea

\*Department of Advanced Materials Sci. & Eng., Daejin University, Korea

\*\*Inha University, Incheon, Korea

#### 요 약

주석도금폐액으로부터 이온교환수지를 사용하여 주석 회수에 대한 연구를 실시하였다. 3종류의 이온교환수지를 사용하여 기초 실험한 결과 tertiary 기능을 가진 이온교환수지(Lewatit TP 272)는 주석을 흡착하지 못하였고, iminodiacetic기능기를 가진 이온교환수지(Lewatit TP 207)는 주석의 흡착율은 높으나, 회수된 주석용액 내 불순물 함량이 높았다. Ethylhexyl-phosphate의 기능을 가진 이온교환수지(Lewatit VP OC1026)를 사용한 경우, 주석의 흡착율이 iminodiacetic기능기를 가진 이온교환수지 보다 낮았으나 pH 조절에 따라 회수된 주석용액 내 불순물의 제거가 가능하였다. 또한 이온교환수지에 흡착된 유기물의 경우는 수세를 통해 제거를 함으로써 고순도 주석용액으로 회수가 가능하였다.

주제어 : 이온교환수지, 주석, 회수, 도금폐액

#### Abstract

In order to recover tin from the waste tin plating solution, we used the ion exchange method using three types of ion exchange resins. The ion exchange resin with tertiary functional group(Lewatit TP 272) has not adsorption ratio of tin. The ion exchange resin with iminodiacetic functional group(Lewatit TP 207) has high adsorption ratio of tin, but impurity content in the recovered tin solution was relatively high. Whereas, in case of the ion exchange resin with functional group of ethylhexyl-phosphate(Lewatit VP OC 1026), adsorption ratio of tin was less than that of Lewatit TP 207. However, it was possible to remove impurities in the recovered tin solution by controlling the pH of the solution. High purity tin solution can be recovered by removing the organic materials with water washing process.

Key words : Ion exchange resin, tin, recovery, waste plating solution

#### 1. 서 론

주석은 LED TV, 합금재료, 도금재료, 전기 및 전자

제품의 필수 소재로 사용되는 금속으로 차세대 핵심소재로 부각되면서 수요도 꾸준히 증가하고 있다. 그러나 주석 자원의 경우 동남아 등 일부 국가에만 편중되어

· Received : April 15, 2015 · Revised : May 22, 2015 · Accepted : June 10, 2015

\*Corresponding Author : Jae Woo Ahn (E-mail : jwahn@daejin.ac.kr)

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, 1007 Hoguk-ro, Pocheon-si, Gyeonggi-do, 487-711, 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.

**Table 1.** Chemical composition of waste tin plating solution (unit: ppm)

	Sn(%)	Fe	Zn	Na	Ca	Mg	Cu	Si	Ni	Pb	K	TOC
A 사	2.06	2	1	25	17	5	5	6	10	4	19	48,652
B 사	1.11	-	-	1,950	4	-	113	-	98	-	9	43,761

매장되어 있고 또한 이들 국가에서만 제련하고 있어 수급 불안정으로 인한 가격상승의 요인이 되고 있다. 따라서 최근에는 스크랩이나 슬러지 등의 폐금속 자원으로부터 주석을 회수하여 재사용하는 기술이 많은 관심을 갖게 되고 일부는 상용화되었다<sup>1-2)</sup>. 주석을 함유한 폐자원에서 주석을 회수하는 기술들은 용융법, 건식환원법, 용매추출 및 습식환원 등과 같은 방법들이 발표된바 있다.<sup>3-5)</sup> 그러나 이러한 방법들은 비교적 주석의 함유량이 높은 폐솔더나 스크랩 그리고 슬러지로부터 회수하는 것이 대부분이다. 그러나 주석의 함유량이 낮은 폐액(< Sn 2%)으로 부터 주석을 회수하는 기술은 국내외적으로 개발이 미미한 상황이다. 또한 이러한 주석 함유폐액은 PCB/Lead frame 도금공정이나 주석바젤 도금 공정에서 주로 발생되고 있으나 적절한 처리 기술의 부재로 인하여 단순 폐기 처분되고 있다. 이러한 주석 도금폐액의 처리기술이 개발되지 않고 폐기되는 이유로는 도금폐액 중에는 다량의 유기물이 함유되어 있어 일반적인 화학적 처리방법에 의해 침전 또는 화합물 형성이 원활하지 않고, 용매추출법의 경우 도금폐액 내 유기첨가제로 인하여 용매가 오염이 될 수 있으며, 저농도의 주석(<2%)을 회수처리하기에는 상대적으로 높은 공정비용 및 설비규모가 필요하여 처리기술 개발을 하는데 어려움이 있어 새로운 기술로의 접근이 필요하다. 금속이 함유된 용액 중에서 금속을 회수 또는 제거하는 방법 중의 하나인 이온교환수지법은 일반적으로 용액 내 불순물을 제거하는 용도로 사용되고 있다. 이러한 이온교환수지법은 수지의 기능기에 따라 음이온 및 양이온 불순물의 제거가 가능하며, pH 조절을 통한 선택적인 금속 불순물을 제거할 수 있다.<sup>6-8)</sup> 또한, 이온교환수지의 경우는 용액 내 유기물의 영향을 크게 받지 않고 금속이온의 흡착이 가능하고, 금속회수시에는 유기물과 분리가 가능하다는 장점이 있으며, 설비의 규모가 간단하고, 특히 저농도(<2%)의 금속이온을 제거 또는 회수하는데 유리하다는 장점이 있다.

이에 본 연구에서는 유기물이 다량 포함되어 있는 주석 도금폐액으로부터 이온교환수지를 사용하여 주석을 선택적으로 흡착할 수 있는 이온교환수지를 선정하고,

**Table 2.** Functional group and application of ion exchange resins

Ion exchange resin	Functional group	Application
Lewatit TP 272	tertiary amin	removal of Co, Ni
Lewatit TP 207	iminodiacetic	removal of Cu
Lewatit VP OC 1026	ethylhexyl-phosphate	removal of Zn, Al

흡착된 수지에서 고순도의 주석 용액을 회수하고자 기초 연구를 실시하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험 재료

본 연구를 위해 사용된 폐액은 주석도금시 다량의 유기첨가제가 함유된 유기산 주석폐액을 입수하여 연구를 진행하였으며, 유기산 주석 도금폐액의 조성을 Table 1에 나타내었다. 표에서와 같이 주석 도금폐액은 주석이 약 10~25 g/l이었고, 40,000 ppm이상의 고농도의 유기물과 Cu, Ni 및 Pb 등의 불순물이 소량 함유되어 있는 것으로 확인하였다. 본 연구에서는 이온교환수지를 이용하여 주석 회수 시 불순물의 영향을 연구하기 위하여 Fe, Zn, Mg, Cu, Ni 및 Pb를 임의로 첨가한 모의 용액을 사용하여 불순물 제거 효과에 대한 연구를 실시하였다. Table 2는 본 연구에서 사용된 이온교환수지를 나타내었다. Lanxess사 제품인 음이온 교환계인 Lewatit TP 272와 양이온 교환계 킬레이트 수지인 Lewatit TP 207 (iminodiacetic 계열)과 Lewatit VP OC 1026 (Di-2-ethylhexyl-phosphate 계열)을 선정하여 주석의 흡착 및 불순물 제거율 등에 대하여 기초연구를 진행하였다.

### 2.2. 실험 방법

이온교환수지법에 의한 실험 방법은 크게 주석 도금 폐액으로부터 이온교환수지에 주석을 흡착하는 흡착단계와, 이 이온교환수지층의 폐액을 제거하여주는 수세단계, 그리고 흡착된 주석을 회수하고 이온교환수지를

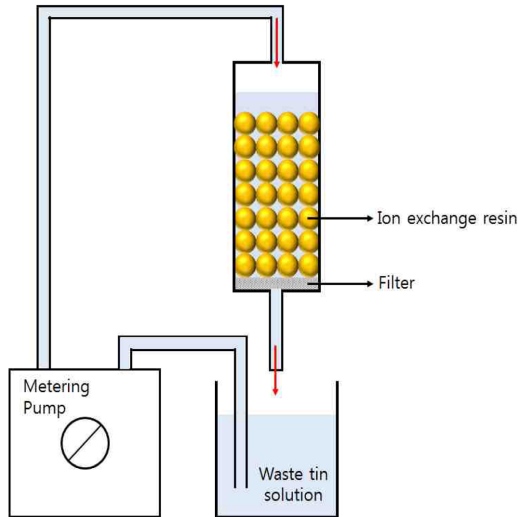


Fig. 1. Schematic diagram of ion exchange system.

재생하는 탈착단계로 나눌 수 있다. 이온교환수지가 주석을 흡착하는 단계에서는 pH를 조절한 주석 도금폐액을 정량펌프를 사용하여 이온교환수지 컬럼으로 보내면 주석이 이온교환수지층에 흡착하고 폐액은 다시 돌아오게 된다. 이러한 방식으로 이온교환수지에 주석이 충분히 흡착이 될 수 있도록 주석 도금폐액을 약 3시간 정도 순환시킨다. 다음으로는 수세단계로 이온교환수지층에 증류수를 사용하여 일부 흡착된 폐액 등을 제거하는 단계이다. 마지막으로는 주석을 회수하는 탈착단계로 세정액으로 20 wt%의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 또는 HCl의 산용액을 이온교환수지층에 통과시켜 수지에 흡착된 주석을 탈착시켜 순수 용액으로 회수하는 공정이다. Fig. 1에 본 연구에서 사용한 이온교환수지 시스템을 나타내었다. 상기 방법에 의해 이온교환수지층 부피 및 용액의 pH의 변화에 의한 주석의 회수율 및 불순물 제거율 등을 측정하였다. 용액의 성분분석은 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer : PerkinElmer, Optima-7300 DV)으로 측정하였고, 유기물은 TOC (Total organic carbon : Shimadzu, TOC-L CPH)를 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 이온교환수지 종류별 주석 흡착특성 고찰

이온교환수지는 각각의 기능기에 따라 금속이온의 흡착 특성이 다르기 때문에 기능이 다른 3종류의 이온

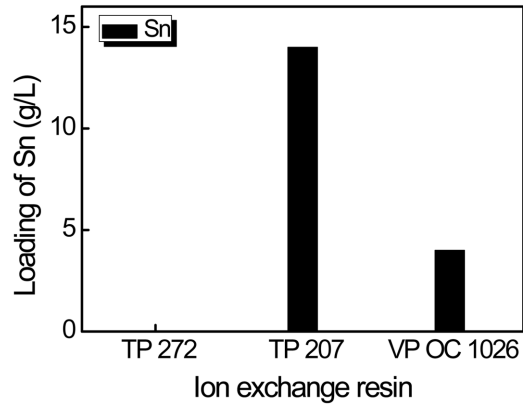


Fig. 2. Loading capacity of Sn with different types ion exchange resin.

교환수지(Lewatit TP 272, TP 207, VP OC 1026)를 사용하여 주석의 흡착 특성을 조사하였다. 실험은 각각의 이온교환수지가 충전된 수지층(400 ml) 컬럼에 주석도금폐액 1.0 l/를 5 BV(Bed volume)의 속도로 3시간 순환시켜 주석을 흡착하였고 이후 수지층에 1.0 l/의 증류수를 30분간 순환시키는 수세과정을 2회 진행하여 잔존 폐액을 제거하였다. 다음으로는 20 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 이온교환수지에 흡착된 주석을 탈착함으로 주석용액을 회수하는 실험을 진행하였다. Fig. 2는 이온교환수지 종류에 따른 주석의 흡착율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Lewatit TP 272의 경우는 음이온 반응계 수지로 주석 도금폐액으로부터 주석이 흡착되지 않았고, Lewatit TP 207 및 Lewatit VP OC 1026의 경우는 각각 14.0 및 4.0 g/l의 주석이 흡착되어 Lewatit TP 207 수지가 가장 높은 주석 흡착율을 나타내었다.

Table 3은 각 이온교환수지 1.0 l/로 환산시의 이론적 주석의 흡착 농도와 Fig. 2의 결과로부터 분석한 실제 주석 흡착 농도를 비교하여 나타낸 표이다. Table 3과 Fig. 2의 결과를 보면 Lewatit TP 272의 경우는 이론

Table 3. Comparison of theoretical and experimental results for loading capacity of Sn with different types of ion exchange resin.

Ion exchange resin	Theoretical (g/l)	Experimental (g/l)
Lewatit TP 272	22.68	0
Lewatit TP 207	130.58	35
Lewatit VP OC 1026	23.74	10

**Table 4.** The recovery of Sn and impurities with Lewatit TP 207 (Unit : ppm)

	Sn	Fe	Zn	Mg	Cu	Ni	Pb
Initial conc.	14,000	90	46	44	28	172	242
Raffinate solution	4,130	75	1.0	31	1.0	3.0	236
Recovered solution	9,870	15	45	13	27	169	6
Recovery(%)	70.5	16.7	97.8	29.5	96.4	98.3	2.5

**Table 5.** The recovery of Sn and impurities with Lewatit VP OC 1026 (Unit : ppm)

	Sn	Fe	Zn	Mg	Cu	Ni	Pb
Initial conc.	13,510	74	36	41	21	130	177
Raffinate solution	9,245	69	31	37	20	127	128
Recovered solution	4,265	5.0	5.0	4.0	1.0	3.0	49
Recovery(%)	31.6	6.8	13.9	9.8	4.8	2.3	27.7

적 주석 흡착 농도는 22.68 g/l이나 실제로는 주석이 흡착 되지 않았고, Lewatit TP 207의 경우는 이론적 주석 흡착 농도인 130.58 g/l 보다 부족한 35 g/l의 주석 흡착 농도를 보였으며 Lewatit VP OC 1026은 이론적 주석 흡착 농도인 23.74 g/l보다 약간 적은 10 g/l의 주석 흡착 농도를 나타내었다. 이 결과로부터 이론적 주석 흡착 농도와 실제 주석 흡착 농도가 다른 것은 용액에 존재하는 유기물로 인한 것으로 추정되며, 유기물의 존재 유무에 따라 주석 흡착율이 차이가 있다는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 Lewatit TP 207의 경우 유기물에 영향이 비교적 크며, 유기물의 영향을 적게 받는 이온교환수지는 Lewatit VP OC 1026 수지임을 알 수 있었다.

### 3.2. 이온교환수지 종류별 불순물 거동 고찰

3.1.절의 실험결과로부터 Lewatit TP 207 및 VP OC 1026 2종의 이온교환수지를 사용하여 도금폐액으로부터 주석을 흡착 회수할 경우 금속 불순물의 제거 정도를 고찰하기 위하여 실험을 실시하였다. 실험방법은 3.1절과 같이 각각 Lewatit TP 207 및 VP OC 1026 수지 400 ml에 주석 도금폐액 1 l를 5 BV의 속도로 3시간을 순환하여 주석을 흡착하였고, 1 l의 증류수를 이온교환수지에 30분간 순환하여 수세과정을 2회 진행하여 잔존 폐액을 제거하였다. 다음에 20 wt%의 HCl 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 이온교환수지에 흡착된 주석을 탈착함으로써 주석용액을 회수하는 실험을 진행하였다. 이에 대한 실험 결과를 Table 4 및 5에 나타내었다.

Table 4는 Lewatit TP 207 수지를 사용한 실험 결

과로 목적금속인 주석의 경우 약 70.5% 회수되어 회수액중에 약 9.9 g/l의 농도를 나타내었다. 금속 불순물중에서 Fe, Mg, Pb의 경우는 각각 16.7%, 29.5%, 2.5% 정도만 회수액으로 혼입되어 효과적으로 제거가 가능하였다. 그러나 Zn, Cu 및 Ni의 경우는 약 96% 이상이 회수용액으로 혼입되어 제거가 어렵다는 것을 알 수 있었다.

Table 5는 Lewatit VP OC 1026 이온교환수지를 사용한 실험 결과를 나타낸 것으로 목적금속인 Sn의 경우 회수액중 약 4.3 g/l 농도를 나타내 약 31.6%의 회수율을 보였다. 한편, 금속 불순물중에서 Fe, Zn, Mg, Cu, Ni의 경우는 흡착되지 않아 회수액 중으로 약 5 ppm 이하의 농도를 보였고, Pb의 경우만 49 ppm의 농도를 나타내었다. 상기 실험결과로부터 주석의 흡착량은 Lewatit TP 207이 Lewatit VP OC 1026 수지보다 주석의 흡착량은 약 2.5 배 이상 높으나 주석 이외의 금속 불순물인 Fe, Zn, Mg, Cu 및 Ni 성분도 같이 흡착하여 회수된 주석 용액의 순도가 감소하는 것을 알 수 있다. 반면 Lewatit VP OC 1026 수지는 주석의 흡착량은 Lewatit TP 207 보다 낮으나 주석 외 금속 불순물은 소량 흡착하여 회수된 주석 용액의 순도가 높음을 알 수 있었다. 따라서 상기 2가지 이온교환수지 결과에 따라 주석 함유 폐액의 금속 불순물이 낮을 경우 주석 흡착량이 높은 Lewatit TP 207수지가 주석 회수에 이점이 있고, 주석 도금폐액에 금속 불순물이 다량 포함되어 있을 경우에는 Lewatit VP OC 1026 기능기의 이온교환수지가 주석 회수에 효과적이라는 것을 알 수 있다.

3.3. 이온교환수지층 부피 변화에 따른 Sn 회수율 및 불순물 거동 고찰

이온교환수지 컬럼의 수지층 부피를 변화시키면서 이에 따른 Sn 회수율 및 불순물의 거동을 고찰하기 위한 실험을 진행하였다. 일반적으로 이온교환수지층 부피가 증가할수록 컬럼에서 용액의 체류시간이 증가하면서 Sn의 회수율을 높일 수 있으나 불순물 흡착률 또한 증가하므로 최적의 이온교환수지층 부피를 측정하기 위하여 실험을 진행하였다.

실험방법으로는 Lewatit TP 207 및 Lewatit VP OC 1026 수지층 부피를 400 ml 에서 1,200 ml로 변화시키고 주석 도금폐액 1000 ml를 각각 pH 2.5 및 1.5로 조절한 다음 2.5 BV의 속도로 순환하여 주석을 흡착하였고, 1 L의 증류수로 이온교환수지를 30분간 순환시키는 수세과정을 2회 진행하여 잔존 폐액을 제거하였다. 다음에 세정액으로 20 wt% HCl를 이용하여 이온교환수지에 흡착된 주석을 탈착함으로써 주석용액을 회

수하는 실험을 진행하였다.

Fig. 3은 Lewatit TP 207 양에 따른 주석 도금폐액으로부터 주석의 회수율을 나타낸 그림이며, Fig. 4는 회수된 주석용액 내 주요 불순물 농도를 나타낸 그림이다. 그림으로부터 Lewatit TP 207의 수지층 부피가 400, 600, 800 및 1,000 ml로 증가할수록 Sn의 회수율은 66, 84, 96 및 99 %로 증가하는 것을 알 수 있었으며, 불순물인 Fe는 1, 4, 10 및 20 ppm, Ni은 20, 21, 51 및 120 ppm, Cu는 1, 3, 8 및 17 ppm으로 증가하였고 Pb의 경우는 최종 2 ppm으로 용액중에 혼입율이 낮게 나타났다. 이 실험결과 Lewatit TP 207의 경우에는 pH 2.5에서 수지층 부피가 증가할수록 Sn 먼저 흡착하고, Ni, Cu, Fe 순서로 흡착하며, Pb는 대부분 제거가 가능하다는 것을 알 수 있다. 따라서 TP 207수지층 부피를 조절함으로써 Ni, Cu, Fe 및 Pb의 제거가 가능한 것을 알 수 있었다. 이 실험을 통해 주석 도금폐액 1,000 ml 내 주석을 회수하는데 있어서 TP 207의 최적 수지층 부피는 800 ml가 적절하며 이 경우 주석의 회수율은 96 % 이고 불순물인 Fe는 10 ppm, Ni 51 ppm, Cu 8 ppm, Pb 1.0 ppm으로 최소화 할 수 있었다.

Fig. 5 및 6은 Lewatit VP OC 1026 이온교환수지 양에 따른 주석 도금폐액으로부터 주석의 회수율 및 농도와 회수된 주석용액 내 주요 불순물 농도를 나타낸 그림이다. 그림으로부터 Lewatit VP OC 1026의 수지층 부피가 600, 800, 1,000 및 1,200 ml로 증가할수록 Sn의 회수율은 65, 77, 87 및 94 %로 증가한 것을 알 수 있으며, 불순물인 Fe의 경우는 82 ppm, Ni은 4 ppm, Cu는 7 ppm, Pb는 74 ppm으로 증가한 것을 알 수 있다.

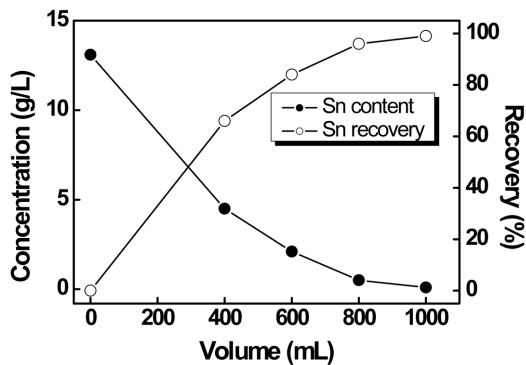


Fig. 3. Effect of ion exchange resin volume on the recovery of Sn with Lewatit TP 207 (pH 2.5).

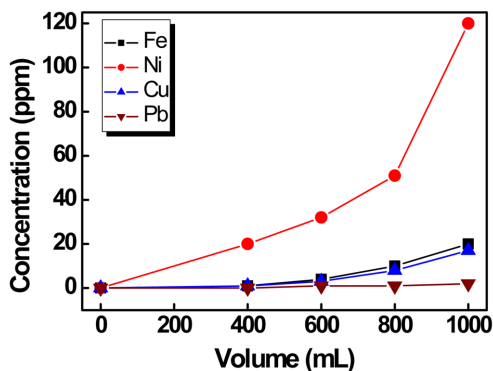


Fig. 4. Effect of ion exchange resin volume on the removal of metal impurities with Lewatit TP 207 (pH 2.5).

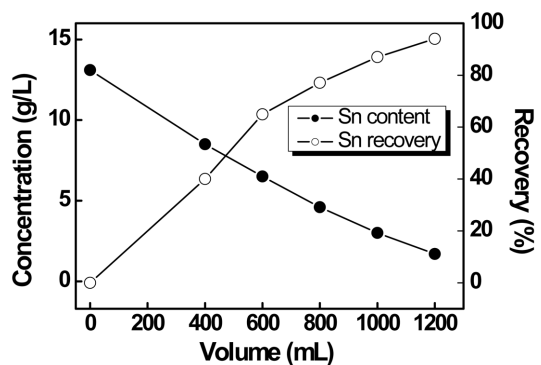


Fig. 5. Effect of ion exchange resin volume on the recovery of Sn with Lewatit VP OC 1026 (pH 1.5).

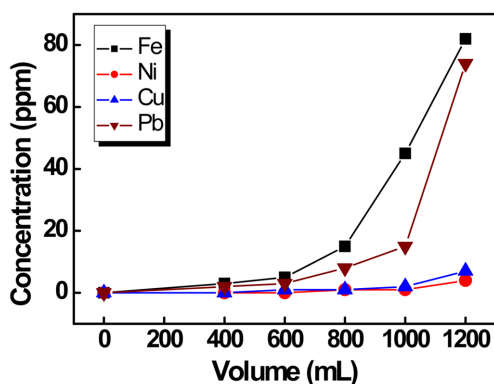


Fig. 6. Effect of ion exchange resin volume on the removal of metal impurities with Lewatit VP OC 1026 volume (pH 1.5).

이 실험결과 Lewatit VP OC 1026의 경우 폐액의 pH를 1.5로 조절하여 통과시킬 경우 수지층 부피가 증가할수록 Sn을 먼저 흡착하고, Fe, Pb, Cu 및 Ni 순서로 흡착한다는 것을 알 수 있다. 이 경우 수지층 부피가 감소할수록 회수된 주석 용액의 순도는 증가하고, 반대로 수지층 부피가 증가하면 회수된 주석 용액의 순도는 감소하기 때문에 수지층 부피를 적절히 조절함으로써 회수된 주석 용액의 순도 조절이 가능하였다. 이 실험을 통해 주석 도금폐액 1,000 ml 내 주석을 회수하기에 Lewatit VP OC 1026의 최적 수지층 부피는 1,000 ml가 적절하였고 이 경우 주석의 회수율은 87%, 불순물인 Fe는 45 ppm, Ni 1.0 ppm, Cu 2.0 ppm, Pb 15 ppm 이었다.

#### 3.4. pH 변화에 따른 Sn 회수율 및 불순물 거동 고찰

주석 도금폐액의 pH 변화에 따른 주석 및 기타 불순물의 흡착 거동을 고찰하기 위해 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 pH를 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 2.5로 조절한

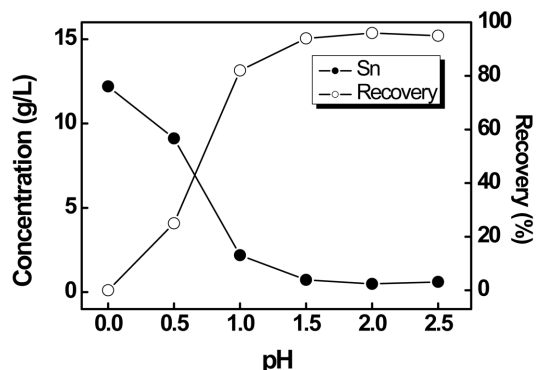


Fig. 7. Sn recovery at equilibrium pH by using Lewatit VP OC 1026 resin.

후에 Lewatit VP OC 1026 수지층의 부피 1000 ml에 도금폐액 1 L를 5 BV의 속도로 3시간을 순환하여 주석을 흡착하였고, 1 L의 증류수로 이온교환수지층을 30분간 순환시키는 수세과정을 2회 실시하였다. 다음에 20 wt% HCl를 이용하여 이온교환수지에 흡착된 주석을 탈착하여 세정액으로 회수하는 실험을 진행하였다. Fig. 7. 는 pH 변화에 따른 Lewatit VP OC 1026 수지의 Sn 회수율을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 pH 0.5에서는 Sn의 회수율은 25%로 낮으며, pH 1.0, 1.5, 2.0 및 2.5에서의 Sn 회수율은 82, 94, 96 및 95%로 Sn 회수율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 이 수지가 양이온교환반응을 관능기인 Eththyl-phosphate를 갖고 있기 때문이며 이러한 결과는 이 관능기를 갖는 용매추출에서도 유사한 거동을 나타낸다. 따라서 Lewatit VP OC 1026 수지를 사용하여 주석을 회수시에는 주석 도금폐액의 pH는 1.5 ~ 2.0 부근이 적당하다는 것을 알 수 있다.

Table 6은 pH 변화에 의한 주석 회수용액 내의 불순물 함량을 나타낸 표이다. 표의 결과로부터 주석용액

Table 6. Metal impurities removal at different pH by using Lewatit VP OC 1026 resin (unit : ppm)

	Fe	Zn	Mg	Cu	Ni	Pb
Initial tin plating solution	71	33	46	24	146	153
pH 0.5	6	0.1	0	0.2	0.2	1.2
pH 1.0	16	1.1	0	1.2	1.0	2.1
pH 1.5	23	5	0	1.4	3.1	15
pH 2.0	29	12	1.1	2.1	11	49
pH 2.5	32	23	2.2	7.0	35	60

내의 불순물 농도도 pH가 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. pH 0.5에서는 Fe를 제외한 다른 불순물은 존재하지 않았으나, pH를 1.0으로 증가시켰을 경우에는 불순물인 Fe 외에 Zn, Cu, Ni 및 Pb가 1~2 ppm 정도 미량 함유되었고, pH 1.5에서는 불순물의 농도가 크게 증가하여 Fe, Zn 및 Pb가 각각 23, 5.0 및 15 ppm으로 크게 증가하였다. 또한 pH 2.0에서는 Cu 및 Ni이 5 및 11 ppm으로 급증하였고, pH 2.5에서는 Mg를 제외한 모든 불순물이 검출되었고 농도도 상당량 증가하였다. 이 결과로부터 Lewatit VP OC 1026 수지는 우선적으로 Sn을 회수하고 pH가 증가에 따라 Fe, Zn, Pb, Cu, Ni, Mg의 순으로 흡착이 잘 된다는 것을 알 수 있으며 도금폐액의 pH를 조절함에 따라 회수용액 내 불순물의 조절이 가능하다는 것을 알 수 있다. 따라서 주석 도금폐액의 pH를 0.5 이하로 조절하면 고순도의 주석용액을 회수할 수 있으나 주석의 회수율은 낮으며, pH 1.0이상에서 주석의 회수율은 증가할 수 있으나 주석 용액의 순도는 감소하기 때문에 주석을 회수할 때 먼저 주석 도금폐액의 불순물의 농도를 측정 후 pH조절을 통해 선택적으로 주석을 회수하는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

### 3.5. 이온교환수지 수세 회수에 따른 회수액내 유기물 변화

도금폐액에서 주석을 회수하여 재자원화 할 경우 주석 용액내의 유기물의 함량 여부는 중요하다. 용액중 유기물이 다량으로 함유된다면 각종 문제를 유발시켜 제품의 신뢰도를 감소시키는 원인이 되기 때문에 유기물 제거는 중요하다. 이온교환수지층에 Sn을 흡착시킬 경우 유기물도 상당량 흡착이 되기 때문에 흡착공정 후 수세공정을 거칠 경우 이온교환수지층에 미량 존재하는 폐액 과 함께 흡착된 유기물도 세척이 가능하다. 따라서 이에 대한 실험을 진행하였다.

실험은 주석 도금폐액 1L를 pH를 2.0으로 조절 후 Lewatit VP OC 1026 수지층 부피 800 ml에 5 BV의 속도로 3시간을 순환하여 주석을 흡착하였고, 1 L의 증류수를 이온교환수지에 30분간 순환하여 수세하였다. 이때 수세 회수를 1, 2, 3 및 4회를 실시하여, 수세공정에서 수세수의 유기물 함량을 TOC를 사용하여 분석하였다. Fig. 8은 수세 회수에 따른 수세수 내의 유기물 함량을 나타낸 그림이다. 그림을 보면 초기 도금폐액 내 유기물의 함량은 43,761 ppm 이었으나, 주석을 흡착한 이온교환수지를 1회 수세하였을 때 주석 회수 용액 내

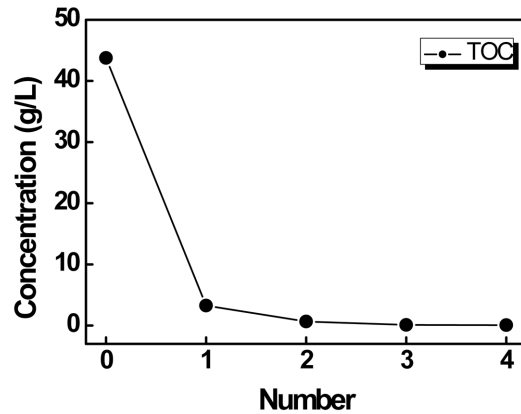


Fig. 8. Removal of TOC at different number of washing time.

유기물은 3,251 ppm으로 감소한 것을 알 수 있다. 수세의 회수가 2, 3 및 4회로 증가할수록 주석 회수 용액 내 유기물의 함량은 650, 112 및 61 ppm으로 대부분의 유기물의 제거가 가능한 것을 알 수 있었다. 따라서 이 결과로부터 이온교환수지 수세는 3회가 적당하였으며, 이 경우 99.5%이상의 유기물이 제거되었다.

## 4. 결 론

유기물이 다량 포함된 주석 도금폐액으로부터 주석을 회수하기 위한 기초 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. 주석 도금폐액으로부터 주석을 회수하기 위한 방법으로 Lewatit VP OC 1026 수지와 Lewatit TP 207 수지를 사용할 경우 주석의 회수가 가능하였다. 또한 Lewatit VP OC 1026의 경우 Lewatit TP 207 보다 주석의 흡착율은 낮았으나, 도금폐액의 pH를 적절히 조절할 경우 Fe, Zn, Mg, Cu, Ni 및 Pb 등의 금속불순물을 효과적으로 제거가 가능하였다. 이 경우 Lewatit VP OC 1026의 최적 수지층 부피는 1,000 ml이었고, 주석의 회수율은 87%, 불순물인 Fe는 45 ppm, Ni 1.0 ppm, Cu 2.0 ppm, Pb 15 ppm 이었다. 한편, 폐액 중에 함유되어 있는 유기물의 경우는 이온교환수지의 수세 공정시 제거가 가능하였으며, 본 실험 결과 3회 수세시 99.5%이상의 유기물이 제거되었다.

## 감사의 글

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한

국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20135010100720).

### References

1. Sun, E.Y.L., 1991 "The recovery of metal from electronic scrap." JOM, **43**(4), pp.53-61
2. Ki-Woong Lee et al., 2014 "Separation and recovery of tin indium from spent ITO sludge" J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **23**(2), pp.53-60
3. J. Y. Lee, 2004 "Method for Recycling Tin Oxide or Tin from Plating Tin Waste Liquid ," Kor. Patent, 10-2004-0107786
4. Jae-Woo Ahn and Jae-Seong Seo, 2009 "Nitric acid leaching of electronic scraps and the removal of free nitric acid from the leaching solution for the recovery of copper and tin." J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **18**(5), pp.44-51
5. K. S. Ryu and J. S. Kim, 2007 "Method of Leaching from Sludge Contained Tin and/or Tin Oxide" Kor. Patent, 10-2007-0101110
6. Jae-Woo Ahn and Jae-Seong Seo, 2012 "A study on the removal of As, Sb, Bi from the copper sulfate solutions by Ion exchange resin containing Aminophosphonic acid as a functional group" J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **21**(5), pp. 50-57
7. Kyung Ho Park et al., 2013 "Removal of Copper from the Solution Containing Copper, Nickel, Cobalt and Iron" J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **22**(6), pp. 48-54
8. Taekyung Yoon, Gangchoon Lee and Byeongil Noh, 2007 "Equilibrium Property of Ion Exchange Resin for Silica Removal at Ultralow Concentration" J. of the Environmental Sciences, **16**(8), pp. 907-912



신 기 웅

- 2010년 대전대학교 신소재공학과 공학석사
- 현재 인천화학(주) 부설연구소 선임연구원



강 용 호

- 현재 인천화학(주) 부설연구소 소장

안 재 우

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



현 승 균

- 현재 인하대학교 신소재공학과 부교수