

## 주석 전해정련에서 유기첨가제에 따른 표면형상 및 전해불순물 제어에 관한 연구

박성철 · \*손성호 · 김용환 · 한철웅 · 이기웅\*

한국생산기술연구원, \*성일하이텍

### Study on the Surface Morphology and Control of Impurity by Organic Additive for Tin electro-refining

Sung Cheol Park, \*Seong Ho Son, Yong Hwan Kim, Chul Woong Han and Ki-Woong Lee\*

Korea Institute of Industrial Technology, Incheon, 21999, Korea  
Sungeel Hi-Tech Ltd., Incheon 22843, Korea

#### 요 약

주석 폐자원으로부터 회수된 주석 조금속을 메탄술폰산 전해액에서 전해정련을 수행하여 고순도 주석을 회수하고자 하였다. 전해정련층 표면형상을 관찰한 결과 주석 전해정련 시 glycol계 유기첨가제를 통해 균일하게 주석이 전착되었고, 수지상 형상 및 박리현상은 발생하지 않았다. 주석 조금속 및 전해정련층의 순도를 ICP-OES로 분석한 결과 주석 조금속은 은, 구리, 납, 니켈 등의 불순물이 함유되어 97.280 wt.%의 주석순도를 나타내었고, 전해정련을 수행 후 순도 분석결과 주석의 순도는 99.956 wt.%으로 증가하였다. 순환 전압전류 시험결과 유기첨가제는 주석 전해정련 시 불순물의 환원반응을 억제 또는 가속시키는 역할을 하는 것으로 판단된다.

**주제어** : 주석 재활용, 전해정련, 유기첨가제, 순환 전압전류법

#### Abstract

The electro-refining process was performed to purify the casted tin crude metal from waste tin in methanesulfonic acid. The surface morphologies of electrodeposited tin on cathode were observed, the dendrite and delamination were inhibited by glycol group of organic additive. The impurity concentrations of tin crude metal and deposited metal were analyzed using ICP-OES. Quantitative analysis on casted tin crude metal showed that it consists of tin with 97.280 wt.% and several impurity metals of Ag, Cu, Pb, Ni, and etc. After tin electro-refining, the purity of tin increased up to 99.956 wt.%. Reduction current by cyclic voltammetry seems to be closely related to behavior of impurity in tin electro-refining.

**Key words** : Tin recycling, Electro-refining, Organic additive, Cyclic voltammetry

#### 1. 서 론

현재 IT기술의 급격한 발전으로 인해 소형 전자제품

의 사용주기가 빨라져 폐전자제품과 같은 폐기물 발생량이 급증하고 있다. 소형 폐전자제품은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 주석(Sn), 납(Pb) 등 다량의 금속을 함

· Received : June 6, 2016 · Revised : June 27, 2016 · Accepted : August 8, 2016

\*Corresponding Author : Seong Ho Son (E-mail : shson@kitech.re.kr)

Surface treatment R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, 156, Gaetbeol-ro, Yeonsu-gu, Incheon, 21999, 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.

유하고 있으며, 회수값치가 있는 금속에 대한 재활용하는 기술이 연구되고 있다.<sup>1)</sup> 그 중 주석 폐자원은 주석 도금공정에서 슬러지 및 폐액, 투명 디스플레이 제조에 사용되는 타겟을 재처리 공정에서 발생하는 슬러지, 기관과 칩 접합에 사용되는 무연솔더에서 스크랩 형태로 발생한다.<sup>2,4)</sup> 특히 투명 디스플레이 제조용 타겟은 In-Sn 합금이 사용되고, 무연솔더의 경우 Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Bi-In과 같은 합금조성으로 사용되어서 주석을 회수하기 위해서는 불순물 제거 공정이 필요하다.<sup>5)</sup> 주석 재활용 공정은 스크랩, 슬러지, 도금 폐액 및 솔더에서 발생하는 폐자원을 파쇄 및 전처리, 분리정제, 건식정련을 거쳐 주석 조금속(crude metal)으로 회수되며, 전자제품 원료소재로 사용되기 위해서는 고순도 주석이 필요하며 전해정련 공정을 통해 고순도 주석회수가 가능하다.<sup>5,6)</sup> 주석 전해정련의 선행연구에서는 염산, 황산, 메탄술폰산, 붕불산 등의 다양한 전해액에서 주석화합물 농도, 전해액 온도 및 전류밀도 변화에 따른 전해정련층 표면형상 및 순도변화에 관한 연구가 진행되었고, 사용되는 전해액에 따라 전해정련층 불순물의 농도변화에 큰 영향을 미치며 수지상(dendrite)으로 성장한다고 보고되었다.<sup>6-8)</sup> 또한, 주석 도금 또는 주석 합금도금 공정에서 전해액에 유기첨가제를 첨가하면 도금층에서 발생하는 수지상 성장이 억제 가능하다.<sup>9,10)</sup>

본 연구에서는 메탄술폰산 전해액에서 주석 전해정련 시 유기첨가제를 통해 주석의 수지상을 억제시킬 수 있는 연구를 진행하였다. 전해액에서 thiol계 및 glycol계 유기첨가제 첨가한 후 전해정련을 수행하여 주석 전해정련층 표면형상 관찰 및 주석 순도를 분석하였고, 순환 전압전류법을 이용하여 유기첨가제 특성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

2 M 메탄술폰산 전해액, 0.1 M 황산주석( $\text{SnSO}_4$ ), thiol계 및 glycol계 유기첨가제를 각각 첨가하여 용해된 전해액에서 주석 전해정련을 수행하였다. 전해액의 온도는  $25^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였으며, 패들 교반기를 이용하여 분당 100cycle의 속도로 패들이 왕복하여 전해액을 유동시켰다. 양극은 주석 폐자원에서 금속을 선별하여 건식정련 후 용해시켜  $8\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  크기로 제조하여 사용하였고, 음극은 티타늄 판을 연마지를 이용하여 연마한 후 사용하였다. 전극간 거리는 12.5 cm, 양극 및 음극 모두  $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$  면적만 전해액에 침적되도록 밀봉시켰으며 직류 전원공급장치(YPP15100A,

YAMAMOTO)를 사용하여  $3\text{ A/dm}^2$  전류밀도 공정조건에서 96시간 주석 전해정련을 수행하였다. 전해정련 공정 후 주석 및 불순물 순도를 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, Integra XL, GBC Scientific)를 사용하여 분석하였다. 메탄술폰산 전해액에서 유기첨가제가 전해정련에 미치는 전기화학적 특성을 Potentiostat (Versastat 4, Princeton Applied Research)을 사용하여 순환 전압전류법(Cyclic voltammetry)으로 평가하였다. 상대전극, 기준전극 및 작업전극은 각각 백금전극, Ag/AgCl 전극 및 티타늄판을 사용하였고, 작업전극은  $1\text{ cm}^2$  면적이 전해액에 침적되는 flat-cell을 사용하였다. Thiol계 및 glycol계 유기첨가제를 각각 첨가한 2 M의 메탄술폰산 전해액에서 0.1 M의 황산주석( $\text{SnCl}_2$ ), 18.5 mM의 황산은( $\text{AgSO}_4$ ), 10 mM의 황산구리( $\text{CuSO}_4$ ) 및 0.084 mM의 황산납( $\text{PbSO}_4$ )을 각각 용해시켜 전해액 온도  $25^\circ\text{C}$ , 10 mV/sec 주사속도(scan rate) 조건에서 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

메탄술폰산 전해액에 thiol계 및 glycol계 유기첨가제를 각각 첨가하여 용해된 전해액에서 96시간의 장시간 전해정련 후 전해정련층 표면 형상을 Fig. 1에 나타내었다. Thiol 계 유기첨가제 전해액에서 전해정련 시 결정립이 작은 입자들이 적층된 구조로 국부영역에서 우선 성장한 형상의 주석 전해정련층이 관찰되었으나 수지상 형상 및 전착층 박리현상은 발생하지 않았다. Glycol 계 유기첨가제 전해액에서 주석 전해정련 공정을 실시한 결과 은회색의 판상 결정립 형상으로 전 영역에서 균일하게 주석이 전착되었다. Table 1은 thiol

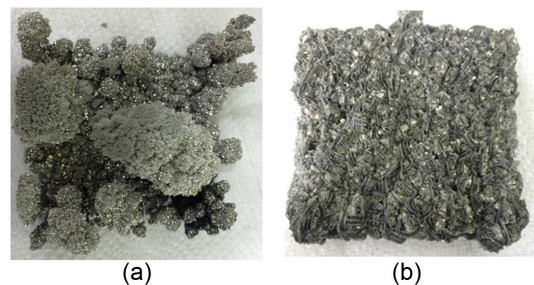


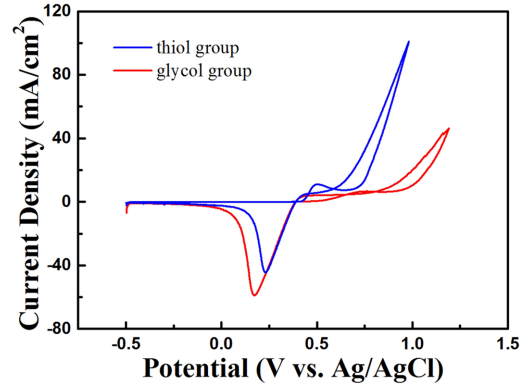
Fig. 1. The surface morphology of tin electro-refining in the electrolyte of Methanesulfonic acid with organic additive such as (a) thiol group and (b) glycol group.

**Table 1.** Quantitative analysis of impurity concentration in the crude metal and electro-refined cathode metal by ICP-OES.

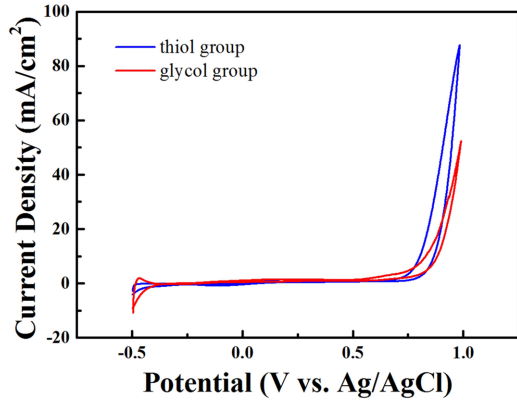
	Sn Crude Metal	Additive A (thiol group)	Additive B (glycol group)
Ag	1.9979	0.0164	0.0026
Cu	0.6649	0.4269	0.0004
Pb	0.0174	0.0042	0.0401
Ni	0.0109	N/D	N/D
Fe	0.0074	N/D	N/D
Sb	0.0069	N/D	N/D
Al	0.0056	0.0003	0.0005
Zn	0.0041	0.0003	N/D
Co	0.0035	N/D	N/D
Bi	0.0017	N/D	N/D
Sn	97.2797	99.5518	99.9561

계 및 glycol 계 유기첨가제에 따른 주석 전해정련층의 순도를 ICP-OES로 분석한 결과이다. 양극으로 사용된 주석 조금속은 은(Ag), 구리(Cu), 납(Pb), 니켈(Ni) 등의 불순물이 함유되어 97.2797 wt.%의 주석순도를 나타내었다. Thiol 계 유기첨가제 함유 전해액에서 전해정련 시 전해정련층에서는 금속불순물 중 납의 함량이 낮아졌으며, 니켈, 철, 안티몬, 코발트 및 비스무스 불순물은 모두 제거되었다. 반면, 은(Ag)과 구리(Cu)의 불순물 함량이 높게 나타났으며, 99.5518 wt.%의 주석 순도를 나타내었다. Glycol 계 유기첨가제 전해액에서 전해정련을 수행 후 순도 분석결과, thiol계 유기첨가제 함유 전해액에서 전해정련 시 불순물의 거동과는 반대로 은(Ag)과 구리(Cu)의 불순물이 감소하는 경향을 나타내었으며, 납(Pb)의 함량은 증가하였다. 니켈(Ni), 철(Fe), 안티몬(Sb), 코발트(Co), 아연(Zn) 및 비스무스(Bi) 불순물은 완전히 제거되었고, 주석의 순도는 99.9561 wt.%로 증가하였다.

메탄술폰산 전해액에서 유기첨가제가 전해정련 공정에 미치는 전기화학적 특성을 알아보기 위해 순환 전압전류법을 이용하여 실험하였다. 각 금속불순물에 대한 분석은 주석 조금속에 함유된 불순물이 전해정련 공정 시 모두 전해액에 용해된다고 가정하여, 분석된 불순물 농도비율로 모의용액을 제조하여 실험하였다. Fig. 2는 0.1 M의 황산주석( $\text{SnSO}_4$ ), 2 M 메탄술폰산에 thiol계 및 glycol계 유기첨가제를 각각 첨가하여 제조된 주석



**Fig. 2.** Cyclic voltammetry of thiol group (blue curve) and glycol group (red curve) in 2 M Methanesulfonic acid and 0.1 M tin sulfate electrolyte solution.



**Fig. 3.** Cyclic voltammetry of thiol group (blue curve) and glycol group (red curve) in 2 M Methanesulfonic acid and 18.5 mM copper sulfate electrolyte solution.

전해액에서 순환 전압전류법 분석결과이다. Thiol계 유기첨가제를 첨가한 주석 전해액을 분석한 결과 0.41 V에서 주석 환원반응이 시작되었고, Glycol 계 유기첨가제를 첨가한 주석 전해액은 0.54 V에서 주석 환원반응이 발생하였다. 또한 전해액에서 thiol 계 유기첨가제를 첨가할 때 더 높은 주석 환원전류가 흐르는 경향을 나타내었다. 이는 황산주석이 용해된 메탄술폰산 전해액에서 thiol계 유기첨가제를 첨가할 때 glycol계 첨가제 사용시 보다 주석의 환원반응이 더 많이 발생함을 알 수 있었다. 메탄술폰산 전해액에 황산 은( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )이 용해된 전해액에서 순환 전압전류 시험을 수행하여 Fig. 3에 나타내었다. Glycol계 유기첨가제가 첨가된 전해액에서는 0.56 V에서 은(Ag) 환원반응이 발생하였고,

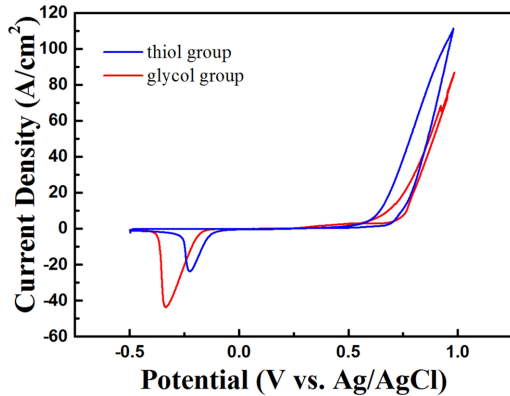


Fig. 4. Cyclic voltammety of thiol group (blue curve) and glycol group (red curve) in 2 M Methanesulfonic acid and 10 mM silver sulfate electrolyte solution.

thiol계 유기첨가제가 첨가된 전해액에서는 0.70 V으로 은(Ag) 환원전위가 증가하였다. 그러나, thiol계 유기첨가제가 함유된 전해액에서 은(Ag) 환원전류가 더 높게 나타났다. Fig. 4는 메탄술폰산과 황산구리( $\text{CuSO}_4$ )가 용해된 전해액에서 순환 전압전류 시험을 수행한 결과이다. 구리(Cu)의 환원전위는 두 첨가제 모두 약 0.54 V에서 구리(Cu) 환원반응이 발생하였고, thiol계 유기첨가제가 함유된 전해액에서 다소 증가된 구리(Cu) 환원전류가 흐르는 경향을 나타내었다. 황산 은( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) 및 황산구리( $\text{CuSO}_4$ )가 첨가된 전해액에서 순환 전압전류 시험결과 glycol계 유기첨가제 보다 thiol계 유기첨가제 첨가 전해액 사용 시 더 높은 은(Ag)과 구리(Cu)의 환원전류를 나타내었다. Fig. 5는 메탄술폰산과 황산납( $\text{PbSO}_4$ )이 용해된 전해액에서의 순환 전압전류 시험 결과이다. 이 결과에서는 thiol계 유기첨가제 보다 glycol계 유기첨가제가 함유된 전해액 사용 시 다소 높은 납(Pb) 환원전류를 나타내었다. 일반적으로 주석 전해공정 시 환원전위 보다 높은 과전압에서 공정이 수행되며, 그로 인해 은(Ag), 구리(Cu), 납(Pb) 등과 같은 불순물의 전착반응이 일어난다. 순환전류 시험결과에서 은(Ag)과 구리(Cu)는 thiol계 유기첨가제 함유 전해액에서 더 높은 환원전류를 나타내었고, 이는 전해정련 공정 중 더 많은 은(Ag)과 구리(Cu)가 전착됨을 의미한다. 또한 Table 1의 전해정련 순도 분석 결과에서 은과 구리 함량이 증가하는 경향과 일치하였다. 반면 glycol계 유기첨가제 함유 전해액에서는 납(Pb)이 다소 높은 환원전류를 가지는 경향을 나타내었으며, 전해정련 순도 분석 결과에서 납(Pb)의 함량이 증가하는 경향과 일치하였다. 이는 순환전류

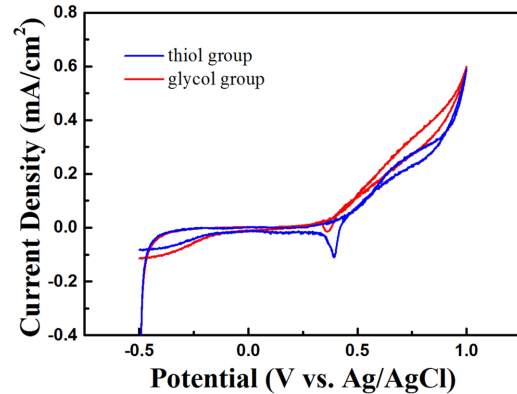


Fig. 5. Cyclic voltammety of thiol group (blue curve) and glycol group (red curve) in 2 M Methanesulfonic acid and 0.084 mM lead sulfate electrolyte solution.

시험에서 불순물의 환원전류의 거동은 전해정련층의 불순물 금속의 증가 및 감소 거동과 밀접한 관련이 있으며, 유기첨가제는 불순물의 환원반응을 가속 또는 억제시키는 역할을 하는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

폐 주석자원으로부터 회수한 조주석을 유기첨가제를 첨가한 메탄술폰산 전해액에서 전해 정련을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Glycol계 유기첨가제를 첨가한 메탄술폰산 전해액에 96시간의 장시간 전해정련 시 수지상 성장을 억제하여 은회색의 판상 결정립 형상의 주석을 회수하였다.
2. 주석 조금속은 은(Ag), 구리(Cu), 납(Pb), 니켈(Ni) 등의 불순물이 함유되어 97.2797 wt.%의 주석순도를 나타내었고, glycol계 유기첨가제 첨가한 메탄술폰산 전해액에서 전해정련을 수행하여 제조된 주석의 순도는 99.9561 wt.% 이었다.
3. 순환 전압전류법으로 유기첨가제 특성을 평가한 결과 유기첨가제는 불순물의 환원을 억제 또는 가속시키는 역할을 하는 것으로 판단되며 전해정련 순도분석결과와 같은 경향을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20135010100720).

References

1. A. Tuncuk, et al., 2012: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, Minerals Engineering, **25(1)**, pp. 28-37.
2. S. J. Hong and J. Y. Lee, 2015: Trends of Recycling of Indium-Tin-Oxide (ITO) Target Materials for Transparent Conductive Electrodes (TCEs), Clean Technology, **21(4)**, pp. 209-216.
3. P. Kaewboonthong, et al., 2011: Recovery of metal from lead-free solder dross, International Conference on Engineering and Technology, pp. 705-708.
4. K. W. Lee, et al., 2014: Separation and Recovery of Tin and Indium from Spent ITO Sludge, J. Kor. Inst. Resources Recycling, **23(2)**, pp.53-60.
5. J. H. Lee, et al., 2006: Necessity of Low Melting Temperature Pb-free Solder Alloy and Characteristics of Representative Alloys, J. Kor. Weld. Soc., **24(2)**, pp. 125-136.
6. K. W. Lee, et al., 2015: Produce of High Purity Tin from Spent Solder by Electro Refining, J. Kor. Inst. Resources Recycling, **24(2)**, pp.62-68.
7. G. Rimaszeki, T. Kulcsar and T. Kekesi, 2012: Investigation and optimization of tin electrorefining in hydrochloric acid solutions, J. Appl. Electrochem. **42(8)**, pp. 573-584.
8. R. E. Gana, et al., 1993: The anode-support system: an alternative for the electrorefining of tin in sulphuric acid medium, J. Appl. Electrochem., **23(1)**, pp. 60-65
9. G. S. Tzeng, et al., 1996: Effects of additives on the electrodeposition of tin from an acidic Sn(II) bath, J. Appl. Electrochem., **26(4)**, pp. 419-423.
10. N. M. Martyak and R. Seefeldt, 2004: Additive-effects during plating in acid tin methanesulfonate electrolytes, Electrochimica Acta, **49(25)**, pp. 4303-4311.

---

박 성 철

- 안동대학교 재료공학과 공학석사
  - 현재 한국생산기술연구원 연구원
- 

---

손 성 호

- 고려대학교 금속공학과 공학박사
  - 현재 한국생산기술연구원 수석연구원
- 

---

김 용 환

- 고려대학교 금속공학과 공학박사
  - 현재 한국생산기술연구원 수석연구원
- 

---

한 철 응

- 한양대학교 신소재공학과 공학석사
  - 현재 한국생산기술연구원 연구원
- 

---

이 기 응

- 현재 성일하이텍(주) 부설연구소 소장
  - 당 학회지 제18권 5호 참조
-