

폐주석산화물로부터 환원공정 및 전해정련을 통한 치과용 고순도 주석 회수

정현철* · 김상열** · §이민호***

*전북대학교 바이오나노시스템 공학과, **충남대학교 신소재공학과
***전북대학교 치의학전문대학원 치과생체재료학교실, 생체흡수성소재연구소 및 구강생체과학교(BK21 Plus사업)

Recovery of Tin with High Purity for Dental Materials from Waste Tin oxide by Reduction and Electro Refining

Hyun-Chol Jung*, Sang-Yeol Kim** and §Min-Ho Lee***

*Department of Bio-Nano System Engineering, Chonbuk National University, Korea

**Department of Materials Science & Engineering, Chungnam National University, Korea

***Department of Dental Biomaterials and Institute of Biodegradable Material, Institute of Oral Bioscience and School of Dentistry (BK21 Plus Program), Chonbuk National University, Korea

요 약

유리생산공정에서 발생하는 요업로 전극봉인 폐주석 산화물로부터 가스환원공정과 전해정련을 통하여 고순도 주석을 회수하기 위한 연구를 수행하였다. 메탄가스 환원공정을 통해 99% 순도의 조주석을 회수하고, 불순물을 미량 제어하였다. 주석의 전해정련시 전류밀도가 60A/dm²이고 전해액의 황산농도가 0.75 mol/l 일 때 99.979%의 고순도 주석이 96.8% 회수되었다. 그리고 전극봉에 포함된 Pb, Sb 등의 독성 불순물 제어가 가능함을 확인하였다.

주제어 : 폐주석산화물, 가스환원, 전해정련, 전해액, 주석회수

Abstract

In this study, using electro-refining process and methane gas reduction, we performed studying the recovery of tin with high purity from waste tin oxide had used as a electrode rod of ceramic furnace which occurred during glass production process. We recovered the crude tin of 99% purity from a methane gas reduction process and controlled a little amount of impurities. When the electrolytic refining condition was a current density of 60A/dm² and the sulfuric acid concentration of 0.75 mol, 96.8% of recovered tin (99.979% of purity) were recovered during the electrolytic refining. We confirmed that toxic impurities such as Pb, Sb included in electrode rod. could be controlled.

Key words : waste Tin, gas reduction, electro refining, electrolyte, Tin recovery

1. 서 론

주석은 무독성, 고내식 특성을 갖는 은백색의 결정성

금속으로, 전성과 연성이 좋으며 낮은 용점으로 고대부터 널리 이용되어 왔으며, 특히, 전기전자산업, 유리공업, 철강산업 등에 주로 사용되고, 열 교환기, 배관 등

· Received : October 26, 2018 · Revised : November 13, 2018 · Accepted : November 23, 2018

§ Corresponding Author : Min Ho Lee (E-mail : mh@jbnu.ac.kr)

Department of Dental Biomaterials and Institute of Biodegradable Materials, Chonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54896, 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.

의 뿔납, 식료품 캔, 유기화합물 첨가원소 등으로 사용되고 있다. 최근에는 디스플레이 투명전극(Indium-Tin-Oxide(ITO))을 비롯한 전기전자소재, Ag-Sn 치과용 합금, Ti-Sn, Zr-Sn 원자로용 첨단 합금소재¹⁻⁶⁾ 등에 사용이 증가하고 있으며, 초전도체 합금 등 그 용도가 급격히 늘어나고 있는 전략적 소재이다. 그러나 주석은 중국, 인도네시아 등에서 대부분 생산되고 국내에는 소량 부존자원으로 존재하여 연간 사용량의 약 96% 이상을 수입에 의존하고 있는 실정이다.

폐 주석재를 산업적으로 적용하기 위해서는 일차적으로 조주석으로 환원하고 미량함유 되어있는 불순물을 제어하여 99.9% 이상의 고순도를 확보하여야 한다. 이에 최근에는 주석회수 및 생산기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만⁷⁻⁹⁾, Sb, Pb 와 같은 독성특성 물질의 제어를 통한 고품위 주석생산에 대한 연구는 진행되고 있지 않다. 또한 치과용 합금재료 및 생체재료 합금용¹⁰⁾으로 사용하기 위해서는 독성을 갖는 불순물 제어를 통한 고품위 주석 생산 및 회수 기술에 대한 연구와 기술개발이 필요하다.

이에 본 연구에서는 폐 주석재에 함유된 독성불순물의 제어를 통해 치과용 소재 및 생체재료용 합금에 적용이 가능한 고순도 주석 회수기술 개발하고자, 유리생산공정 요업로 전극봉에서 사용되는 폐주석으로부터 가스환원공정과 전해정련을 통해 고순도 주석 회수기술에 대한 연구를 수행하고 주석환원 및 독성 불순물 거동 특성을 고찰하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 유리 생산 공정 요업로 전극재로 사용되는 폐주석산화물을 원료로 사용하였으며, 성분은 Table 1에 나타내었다. 성분함량은 주석이 73.66%를 차지하고 Pb, Sb, Cu, Fe 등 불순물로 구성되어 있다. 이중에서 Sb, Pb는 독성 특성을 갖는 것으로 생체용 재료로는 적합하지 않다. 따라서 본 연구에서는 유리생산공정 폐주석산화물에서 고순도 주석을 회수함과 함께 독성 불순물을 제거하기 위하여 메탄가스를 환원가스로 하는 가스환원 및 전해정련을 실시하였

Table 1. The components of waste Tin oxide

Composition	Sn	Pb	Sb	Cu	Fe	O
Anode (%)	73.66	0.04	1.58	0.45	0.15	000.

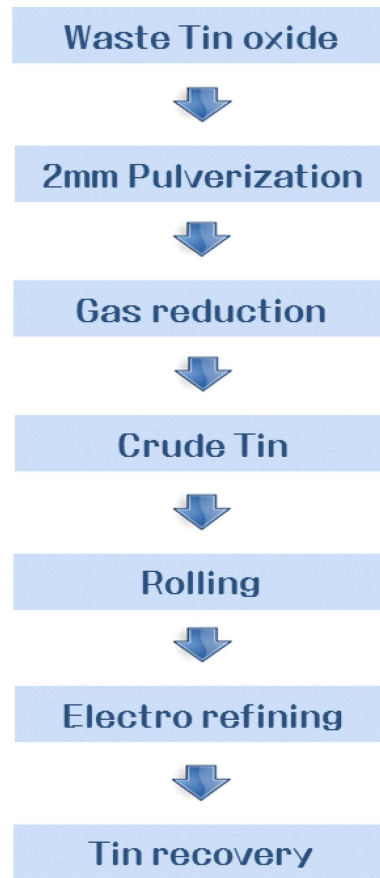


Fig. 1. Experimental flow for the recovery of high purity tin from waste tin oxide.

으며, 공정순서는 Fig. 1에 도식화하였다.

가스환원공정은 메탄가스를 환원가스로 사용하였으며, 투입시료인 폐주석 산화물은 메탄가스 환원로에서 환원반응이 원활하게 이루어질 수 있도록 분쇄기를 이용하여 Fig. 2과 같이 2 mm 이하 미분으로 파쇄 및 분쇄하고, 미분화된 주석산화물 원료는 (주)에이원엔지니어링이 보유중인 가스환원로 MGRM-100D를 이용하여 조주석을 회수하였다. 가스환원공정은 환원온도 900°C에서 메탄가스를 2 sccm 공급하여 25시간 실시하였다. 메탄가스 환원공정은 H.W. Ha⁷⁾연구에서 550°C부터 시작되는 것으로 보고되고 있으나, 환원로 온도 균일도 및 발생가스 안정화를 고려하여 환원온도를 900°C로 설정하고 환원 실험을 진행하였다. 회수된 조주석의 성분분석은 ICP (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer, OPTIMA 430 DV)를 이용하여 분



Fig. 2. Sample of Tin Oxide.

Table 2. The condition of electro refining of Tin

Electrolyte	H ₂ SO ₄ , SnS ₂ 55 g/L, β-naphtol 1 g/L
Current density	20 ~ 60 A/dm ²
Sulfuric acid concentration	0.5 ~ 1 mol

석하였다.

회수된 조주석은 고순도 주석으로 회수하기 위하여 전해정련을 실시하였으며, 시편은 양방향 시험 압연기로 rolling한 후 1.5 mm × 70 mm × 100 mm 크기로 준비하였다. 전해정련 실험은 음극(cathode)으로 염산, 질산 혼합액으로 산세 처리한 광택 STS plate를 사용하고 시편은 2 mm × 90 mm × 80 mm 크기로 준비하였다. 주석 전해조는 전해 셀 실험장치를 제작하여 사용하였다. 실험에 사용된 전해조 용량은 7L이며, 전해액은 황산과 황화주석, 베타-나프톨(β-naphtol) 혼합액을 사용하고 실험조건은 Table 2와 같다.

전해정련 실험은 조주석에 함유된 불순물을 제거하고 고순도 주석을 회수하기 위하여 전류밀도를 20 ~ 60 A/dm² 범위로 조절하여 수행하였으며, 독성 불순물인 Pb 제거를 위하여 황산농도를 조절하여 전해정련을 수행하였다. 이는 독성특성을 갖는 Pb는 표준전극전위값이 Sn과 비슷하여 전해정련 시 전압과 전류 조절을 통한 환원이 용이하지 않기 때문에 이를 제거하기 위하여 황산농도를 제어하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가스환원법을 이용한 조주석 생산

Fig. 3은 환원 가스를 이용한 주석환원 공정에서 생

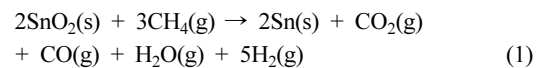


Fig. 3. The crude Tin obtained by gas reduction of waste tin oxide.

Table 3. The component of refined crude Tin

Composition	Sn	Pb	Sb	Cu	Fe	As
Anode (%)	99.37	0.01	0.40	0.17	0.05	-

산된 조주석 결과물로 환원로에서 환원된 주석이 환원로 하부의 호퍼에 저장되는 상태를 보여주고 있다. 환원된 조주석의 성분은 Table 3에 나타내었는데 주석 함량은 99%로 증가하고 불순물의 함량은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 가스환원로에서의 메탄가스에 의한 환원반응은 식 (1)을 따른다.



3.2. 전류밀도 변화에 의한 고순도 주석회수의 영향

전해정련의 적정 전류밀도를 알아보기 위해 전류밀도 변화에 따른 전해주석의 회수량 및 전해주석의 순도 등을 조사하여 Table 4에 나타내었다. 0.5 mol 황산농도에서 전류밀도를 20 A/dm²에서 60 A/dm²까지 증가시키며 따라 주석의 회수량은 7.4 g에서 20.12 g까지 증가하였으며, 이때 주석의 순도는 99.9% 이상이었고 회수주석의 회수율은 72.0%, 90.9%, 85.9%로 40 A/dm²에서 가장 높은 회수율을 보였다. 회수주석의 순도

Table 4. Amounts of Tin reduction and purity of electrolytic Tin

Current Density	Product of tin (g)	Product rate of Tin (%)	Purity of Cathode (%)
20 A/dm ²	7.4	85.9	99.916
40 A/dm ²	16.33	91.0	99.931
60 A/dm ²	20.12	72.0	99.990

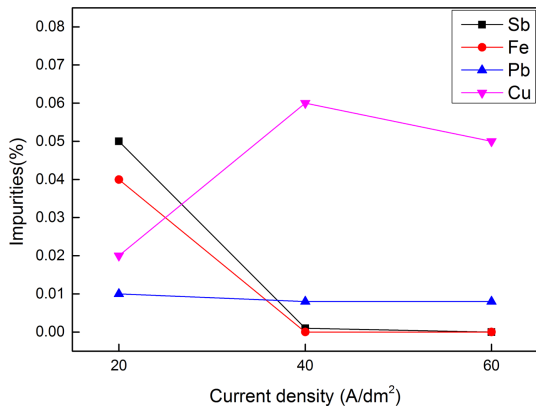


Fig. 4. Impurity of electro-refined tin with current density (A/m²).

Table 5. The Electrochemical series of elements

Reduction	Potential V
$\text{Sn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}$	- 0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pb}$	- 0.13
$\text{Sb}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Sb}$	0.15
$\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$	0.34
$\text{Fe}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0.44
$\text{As}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{As}$	0.30

는 전류밀도 60 A/dm²에서 99.99%로 가장 높은 순도를 나타내었다. Fig. 4은 전류밀도 변화에 따른 불순물의 함량변화를 보여주고 있는데, 전류밀도 조절에 따른 주석의 순도는 전류밀도가 증가할수록 높아지고, Sb, Fe 함량은 전류밀도가 증가할수록 함량이 낮아지는 경향을 보였으나, Pb, Cu 함량은 경향성을 보이지 않았다. Pb의 경우는 Table 5와 같이 표준전극전위값이 주석과 유사하여 전류 및 전압조절로 제거가 용이치 않아 황산농도 조절을 통한 제거가 필요함을 확인할 수 있었다.

3.3. 전해액 농도 변화에 의한 고순도 주석회수의 영향

조주석의 전해정련 시 양극에 함유되어 있는 Pb, Sb, Fe, Cu 등의 불순물이 용해 반응에 의해 전해액에 용출되면서 전해액에 불순물로 존재하여 음극에서 주석 전해 정련 시 불순물로 혼입될 가능성이 크다. 특히 Pb는 표준환원전위가 주석과 유사하여 전류밀도의 변화로 인한 불순물의 제거가 용이하지 않다. 따라서 전해액 중 황산농도를 조절하여 Pb를 제거하고자 하였는데 이는 전해액중의 Pb 성분이 황산이온과 반응하여 불용성 침

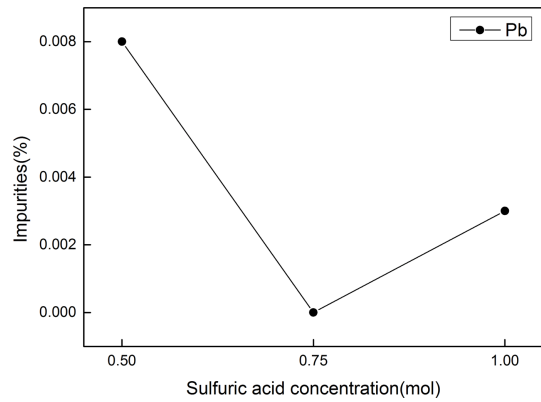


Fig. 5. Pb purity of electro refined of tin with sulfuric acid concentration.

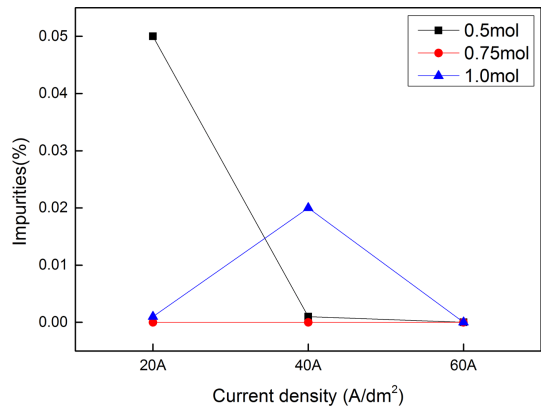


Fig. 6. Sb purity of electro refined of tin by current density and sulfuric acid concentration.

전물을 형성함으로 불순물인 Pb 제거가 아래의 반응식으로 가능하다.

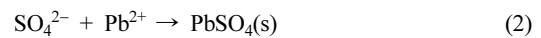


Fig. 5은 황산액 농도는 0.5 mol, 0.75 mol, 1 mol로 조절하고 전류밀도는 60 A/dm² 조건에서 전해정련을 실행하고 전해주석에서 Pb 거동을 고찰한 결과이다. 전해액중의 황산농도가 0.5 mol에서 0.008%, 1 mol에서 0.003%의 함량을 보이는데 반해 0.75 mol에서는 검출되지 않았다. 황산농도의 적정 조건을 설정하기 위해 Sb거동을 Fig. 6에 나타내었으며, 0.5 mol, 1 mol에서는 전류밀도에 따라서 미량 검출되었으나 0.75 mol에서 전류밀도가 변화하여도 검출되지 않았다. 따라서 황산농도 0.75 mol을 유지하는 것이 독성 불순물의 제

Table 6. The purity of electrolytic Tin

Conditon		Purity of Cathode (%)	Product rate of Tin (%)	Product of tin (g)
Sulfuric acid concentration	Current density			
0.5	20 A/dm ²	99.916	85.9%	7.40
	40 A/dm ²	99.931	91.0%	16.33
	60 A/dm ²	99.990	72.0%	20.12
0.75 mol	20 A/dm ²	99.890	90.8%	8.05
	40 A/dm ²	99.959	93.8%	16.89
	60 A/dm ²	99.979	96.8%	25.01
1.0 mol	20 A/dm ²	99.966	80.6%	7.38
	40 A/dm ²	99.974	93.5%	16.27
	60 A/dm ²	99.777	95.6%	24.58

거를 위한 적절한 전해정련 공정임을 알 수 있다.

또한 전류밀도와 황산농도별 제어를 통한 적절한 전해정련 공정을 설정하기 위하여 Table 6에 전류밀도와 황산농도에 따른 주석회수량을 나타내었다. 황산농도 0.75 mol, 전류밀도 60 A/dm²에서 cathode plate에 25.01 g 주석이 회수되고 96.8%로 가장 높은 회수율을 보였다. 회수율은 0.5 mol 황산농도를 제외하고 0.75 mol, 1.0 mol에서 전류밀도가 높을수록 회수율이 높게 나타남을 확인하였다. 독성 불순물제어, 고순도 주석회수 및 경제적 주석회수의 측면에서 적절한 전해정련 공정은 전류밀도 60 A/dm², 전해액 황산농도 0.75 mol임을 확인하였다.

4. 결 론

폐 주석산화물로부터 가스환원공정을 통해 조주석을 제조하고 전해정련을 실시하여 고순도 주석 회수기술연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Pb, Sb의 독성물질을 함유하고 있는 요업로 전극 봉 폐주석재료로부터 메탄가스 환원공정을 통해 99% 이상 순도의 조주석을 회수하였으며, 메탄가스 환원공정에서 불순물의 함량은 감소하는 것을 확인하였다.
2. 주석의 전해정련 시 전류밀도 제어를 통해 순도 99.99%의 고순도 주석을 제조하였으나, 독성 성분물질인 Pb가 미량 잔류함을 확인하였다.
3. 주석의 전해정련에 사용되는 전해액의 황산농도 조절을 통해 Pb의 농도를 감소시킬 수 있었으며, Pb, Sb

와 같은 독성 특성을 갖는 불순물 제거를 위한 적절한 황산액의 농도는 0.75 mol이었다.

4. 전해정련에서 전류밀도가 증가할수록 Sb, Fe 등 불순물함량이 낮아지는 경향을 보였으며, 반응속도 향상과 불순물 제거를 위한 적절한 공정조건은 전류밀도 60 A/dm², 전해액 황산농도 0.75 mol이었다.

5. 900°C, 25시간 메탄가스 환원공정과 전류밀도 60 A/dm², 0.75 mol 황산농도 조건의 전해정련을 통하여 유리공정 폐주석 산화물로부터 치과용 합금 및 생체재료에 사용가능한 독성 불순물 제어 고순도 주석회수가 가능함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20155020101050).

References

1. Heloisa A Acciari, Antonio C Guastaldi, Christopher M. A Brett, 2004 : *Corrosion of dental amalgams: electrochemical study of Ag-Hg, Ag-Sn and Sn-Hg phases*, Electrochimica Acta, 46(24), pp.3887-3893.
2. Chao-yong Zhao, Fu-sheng Pan, and Hu-cheng Pan, 2016 : *The effect of multiple precipitate types and texture on yield asymmetry in Mg-Sn-Zn(-Al-Na-Ca) alloys*, Acta Materialia, 158, pp.1-12.
3. L. C. Tsao, 2015 : *Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti-7Cu-Sn cast alloys for biomedical applications*, Materials Science and Engineering: C, 46, pp.246-252.
4. V. P. Krasin, and S. I. Soyustova, 2018 : *Quantitative evaluation of thermodynamic parameters of Li-Sn alloys related to their use in fusion reactor*, Journal of Nuclear Materials, 505, pp.193-199.
5. S. K. Jha, 2016 : *Microstructural and textural evolution during hot deformation of dilute Zr-Sn alloy*, Journal of Nuclear Materials, 482, pp.12-18.
6. J. P. S. Loureiro, et al., 2017 : *Deuterium retention in tin (Sn) and lithium-tin (Li-Sn) samples exposed to ISTTOK plasmas*, Nuclear Materials and Energy, 12, pp.709-713.
7. H. W. Ha, 2017 : *Design of Reduction Process of SnO₂ by CH₄ for Efficient Sn Recovery*, Scientific Reports, 7, p.14427.
8. D. C. Upham, V. Agarwal, A. Khechfe, Z. R. Snodgrass, and E.W. McFarland, 2017 : *Catalytic molten metals for*

the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon, Science, 358, pp.917-921.

9. K. W. Lee, 2015 : *Produce of High Purity Tin from Spent Solder by Electro Refining*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 24(2), pp.62-68.
10. C. Y. Zhao, F. S. Pan, and H. C. Pan, 2016 : *Microstructure, mechanical and bio-corrosion properties of as-extruded Mg-Sn-Ca alloys*, Trans.Nonferrous Met.Soc. 26, pp.1574-1582.



정 현 철

- 순천대학교 재료금속공학과 학사
- 순천대학교 재료금속공학과 석사
- 전북대학교 바이오나노시스템공학과 박사과정
- 현재 (주)에이원엔지니어링 기술연구소 책임연구원



김 상 열

- 순천대학교 재료금속공학과 학사
- 순천대학교 재료금속공학과 석사
- 충남대학교 신소재공학과 응용소재 박사과정
- 현재 (주)에이원엔지니어링 기술연구소 책임연구원



이 민 호

- 전북대학교 대학원 금속공학과 공학박사
- 훗카이도 치과대학 치의학 박사
- 현재 전북대학교 치과대학 학장
- 현재 중국북화대학 치과대학 겸임교수

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外의 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.