

주석 도금 슬러지로부터 고순도 주석 회수 기초 연구

Recovery of tin from spent Tin plating sludge

김홍인<sup>a\*</sup>, 이기웅<sup>a</sup>, 손현태<sup>a</sup>, 안재우<sup>b</sup>, 손성호<sup>c</sup>, 김용환<sup>c</sup>  
<sup>a</sup>성일하이텍 부설연구소(E-Mail, hikim@sungeel.com), <sup>b</sup>대진대학교 신소재공학과,  
<sup>c</sup>한국생산기술연구원 융합공정신소재 연구실용화 그룹

**초 록:** 주석 도금시 발생하는 주석 폐 도금 슬러지로부터 주석을 회수하기 위해 염산 직접 침출방법과 환원 열처리 (700°C~1100°C)후 염산 침출방식을 고찰하였다. 폐 슬러지의 염산 직접 침출시 주석의 침출율은 40% 이하였다. 폐 슬러지를 수소분위기하에서 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C로 열처리한 후에 염산을 이용하여 침출시에는 환원된 주석의 침출율이 97% 이상이었으며, 온도가 800°C일 때 침출율이 98.2 %로 가장 효과가 좋았다.

1. 서 론

주석은 합금재료, 도금재료, 화학공업용으로 사용되는 금속으로, 1980 년대 이후 전자산업 및 철강 산업의 급격한 발전으로 주석의 수요처인 선진국에서 폐금속 자원에 대한 회수 정제 기술의 개발이 본격화 되었다. 주석이 땀납(solder)으로 사용이 되는데, 땀납의 경우 주석 함량이 기존에 약 63% 제품이 많이 사용되었으나 최근에는 EU의 신규정 발표로 무연 땀납사용으로 주석의 함량이 95% 이상의 제품으로 대체되어 같은 제품 생산에 더 많은 주석이 필요하게 되었다. 또 다른 용도로 통조림 캔 등과 같이 식품저장용기에는 대부분 인체에 무해하고 위생적인 주석을 도금하여 사용하고 있고, 그 외 각종 산업전반에 걸쳐 많은 제품들이 주석 전기도금을 실시하고 있다. 이러한 주석 전기도금을 실시하다 보면 도금 시 쓰여지는 화학약품과 함께 도금에 미처 사용되지 못한 주석이 다량 포함되어 있으며, 발생된 폐액은 폐기물로 전량 폐기되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 이러한 폐 석도금 슬러지로부터 주석회수에 관한 연구의 일환으로 먼저 슬러지의 염산 침출 특성을 고찰하고 열처리를 통한 주석 회수 공정에 관한 기초 연구를 실시하였다.

2. 본론

주석 도금 공정에서 발생하는 폐수 중화 생성물을 얻은 후 이를 여과하여 슬러지를 얻으며, 이러한 슬러지의 주요 성분은 메타주석산(H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>)과 유사한 형태로 이루어져 있음을 XRD 분석결과로부터 얻을 수 있었다. 일반적으로 금속 주석의 경우에는 산에 잘 용해되는 편이나 슬러지 등에 함유되어 있는 주석은 메타주석산의 형태로 되어 있어 수용액으로의 침출이 어렵다. 이러한 슬러지에서 주석을 침출시키기 위해서 NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl 등을 사용한 연구결과가 일부 발표되었다.

본 연구에서 사용하는 폐 주석 도금 슬러지의 주성분이 합성한 메타주석산을 포함하고 있음을 Fig. 1의 실험실에서 합성한 메타주석산과 Fig. 2의 폐 주석 도금 슬러지의 XRD 측정 결과를 비교하여 보면 peak 위치가 비슷하다는 것으로 확인할 수 있었다. 본 실험에서 사용한 폐 주석 도금 슬러지의 성분 분석 결과 주석의 함량이 19.18wt.%, 구리의 함량이 7.99%로 그밖에 Fe, Al이 소량 포함되어 있는 것을 확인하였다 .

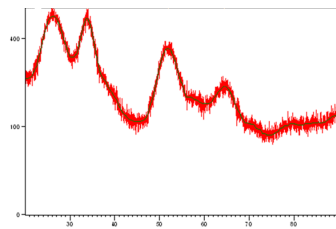


Fig. 1. The XRD pattern of meta stannic acid(H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>).

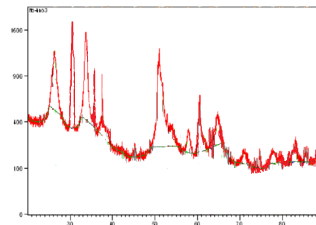


Fig. 2. The XRD pattern of spent Tin plating sludge.

### 3. 결론

#### 3.1. 폐 슬러지 습식 처리를 위한 염산 침출

폐 주석 슬러지인 메타주석산은 결정학적으로 비정질이며 산(acid)과 물에 난용성이다. 합성 메타주석산과 폐 주석 슬러지에 대하여 농염산(35% HCl)을 고액농도비가 3g/100ml, 5g/100ml의 조건으로 90°C에서 6시간 침출실험을 진행하였다. 이 실험 결과 메타 주석산 또는 메타 주석산을 함유하고 있는 폐 주석 슬러지로부터 염산을 이용한 직접 침출 실험시에는 주석의 침출율이 40%이하로 낮아서 본 연구에서는 수소환원 열처리법을 사용하였다.

#### 3.2. 수소 환원로를 이용한 산화주석 (SnO<sub>2</sub>) 및 폐 주석 슬러지의 환원실험

열처리 실험 결과 산화 주석(SnO<sub>2</sub>)시료는 열처리 전 아이보리색의 분말상이었으나, 열처리 이후의 시료에서는 연회색 또는 은백색으로 색상의 변화가 나타났으며 금속상의 형태를 보임을 알 수 있으며, 1100°C에서는 육안상으로도 금속 물질로 변화됨을 확인 할 수 있었다. 보다 정밀한 분석을 위하여 폐 주석 슬러지와 수소환원 열처리 후 생성된 물질을 XRD를 이용하여 분석 결과 금속 주석형태로 존재한다는 것을 알 수 있었다.

#### 3.3. 수소 환원 열처리 생성물의 염산 침출

수소환원 열처리를 거쳐 산화주석과 폐 주석 슬러지가 금속 주석으로 얻을 수 있다는 것을 확인하였다. 이렇게 얻어진 환원물질을 염산(acid)을 사용하여 침출 실험을 수행하였다. 먼저 산화주석을 각 온도별로 수소환원 열처리한 후 농염산에 고액비 5g/100ml로 하여 90°C에서 침출 실험을 하였으며 온도 변화에 따라 주석의 침출율은 97%이상으로 큰 차이는 없었으나, 열처리 온도가 800°C일 때 침출률이 98.2%로 가장 높은 값을 나타내 열처리 온도가 800°C 부근이 적당하다는 것을 알 수 있었다.

### 감사의 글

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

### 참고문헌

1. Sum, E.Y.L., 1991 "The recovery of metal from electronic scrap." JOM, 43(4), 53-61.
2. Hoffman, J.E., 1992 "The recovery of metal from electronic scrap." JOM, 44(7), 43-48.
3. T. Stefanowicz, T. Golik, S. Napieralska-Zagozda and M. Osinska, 1991 : "Tin recovery from an electroplating sludge" Resources, Conservation and Recycling, 6, 61-69.
4. G. Holt, D. Pearson, 1977 : "Hydrometallurgical process for recovery of tin from low-grade concentrates" Institution of Mining and Metallurgy, June, C77-C81.
5. Jae-woo Ahn, Jae-seoung Seo, 2009 : "Nitric acid leaching of electronic scraps and the removal of the free nitric acid from the leaching solution for the recovery of copper and tin" J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 18(5), 44-51.