선택적 용해에 의한 동합금 부산물에서의 Sn 회수 및 열처리에 의한 SnO₂ 합성

류정호 · 공만식* · 이정일†

한국교통대학교 신소재공학과, *고등기술연구원 신소재공정센터 기능소재연구팀

Recovery of Sn from Copper Alloy Dross by a Selective Dissolution and Its Heat-treatment for the Synthesis of SnO₂

Jeong Ho Ryu, Man-Sik Kong*, Jung-Il Lee†

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation,
Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

*Functional Materials Research Team, Advanced Materials & Processing Center,
Institute for Advanced Engineering, Yongin, Gyeonggi 449-863, Korea

Abstract Separation and recovery of valuable metals such as zinc, nickel or tin from copper alloy dross has recently attracted from the viewpoints of environmental protection and resource recycling. In this report, preliminary study on concentration and separation of tin from copper alloy dross using selective dissolution method was performed. The tin in the copper alloy dross did not dissolve in the nitric acid solution which could allow the concentration and separation of the tin from the copper alloy dross. Precipitation of tin as H₂SnO₃ (metastannic acid) occurred in the solution and transformed to tin dioxide (SnO₂) after drying process. The dried sample was heat-treated at low temperature and its phase characteristics, surface morphology and chemical composition were investigated.

(Received May 24, 2013; Revised June 4, 2013; Accepted June 14, 2013)

Key words : Separation of Sn, Copper alloy dross, Selective dissolution, SnO₂

1. 서 론

산화주석(SnO₂)은 산소결핍에 의한 비화학양론 특성에 의해 3.5 eV 이상의 밴드 갭을 갖는 대표적인 산화물 반도체 재료로서 우수한 전기전도성과 가시광 투과성으로 다양한 디스플레이 소자와 ITO를 비롯한 투명전극 및 환경유해 가스 검출을 위한 센서재료로서 폭넓게 사용되고 있다[1, 2]. 주석의 경우 최근에 그 사용량이 급격히 증가 추세에 있어 기존 광산개발 뿐만 아니라 전자스크랩이나 공정 폐기물로부터의 재활용에 대해 많은 관심이 집중되고 있다[3]. 그러나 최근 광물자원의 고갈, 자원보유국에 의한 전략광물자원의 수출규제 및 점점 엄격해지는 환경규제에 의한 자원개발의 억제 등으로 인하여 주석 등의 광물자원의 안정적 확보가 점점 어려워지고 있는 추세

이다. 따라서 이러한 상황을 극복하기 위해서 우리나라는 해외 광물자원뿐만 아니라 소규모인 국내 광물자원의 개발에 적극적으로 나서고 있으나 그 전망이 크게 밝지 않다[4, 5].

따라서, 도시 광산의 지속가능한 순환활용이나 금속자원의 처리 시에 발생하는 부산물에 대한 유용자원의 효율적인 회수, 저비용/에너지절감형 공정개발, 유해부산물 발생의 최소화 등에 대한 기술개발이 절실하다. 그러나 우리나라의 경우, 전자스크랩 및 폐전자기기 등으로부터 금, 은, 백금과 같은 귀금속은 전량 회수하고 있고, 구리 등의 유가금속을 회수하는 연구는 이미 진행되고 있으나, 주석 회수에 대해서는 연구는 미진한 상태이다[6]. 외국에서는 주석을 함유한 폐자원을 대부분 건식제련법에 의해 회수하고 있으나, 이러한 건식법은 에너지 비용이 높고 불순물

†Corresponding author. E-mail : jilee@ut.ac.kr

금속들을 분리하여 고순도화 하는데 있어서 많은 기술적 어려움이 따르기 때문에 단독으로 건식처리 설비를 갖추어 주석을 회수하는 것은 경제성에 문제가 있다[7, 8]. 따라서 주석 폐자원 활용 처리량을 비교적 유연하게 조절하고 또한 금속 불순물의 분리가 용이한 습식처리법에 대한 연구가 절실하다.

습식법에 의한 폐자원의 처리방법은 침출, 용액정제 공정을 거친 후 전해채취 공정을 통해 고순도 주석을 회수하는 공정이다. 용액정제 공정의 경우 침출액중의 금속 불순물을 제거하여 주석을 회수하기에 적합한 용액으로 만드는 공정으로써 용매추출, 이온교환수지, 침전법 등이 알려져 있다[9, 10]. 폐자원이나 공정부산물로부터 주석을 회수하기 위해서는 황산 등의 산을 이용하여 주석이 포함되어 있는 부산물들을 용해시켜야 한다. 본 연구에서는 동합금 부산물의 질산에 대한 선택적 용해특성을 이용하여 기존의 분리추출법에 비해 비교적 간단한 공정으로 주석을 농축/추출하고, 저온열처리를 통하여 산화주석(SnO_2) 형태로 최종 회수할 수 있는 효율적인 공정에 대해서 보고하고자 한다.

2. 실험방법

동합금 부산물 중에 함유된 주석을 분리/추출하기 위한 샘플로서 상업생산 중인 동합금 제련공정 중 발생된 주석함유 동합금 부산물을 사용하였다. 동합금 부산물의 물리적 전처리로서 부산물을 분쇄 및 분급처리 하였으며 분급 후 동합금 부산물의 입경은 0.5~1.5 mm이었다. 주석함유 동합금의 용해거동을 알아보기 위하여 황산, 염산 및 질산을 이용하여 용해 거동을 확인하였다. 이 중 주석의 분리 효율이 가장 좋은 질산을 본 연구의 용해제로 사용하였다.

사용된 동합금 부산물의 무게는 10 g이었으며, 산 용액의 온도는 80°C로 유지하였고 질산의 농도는 4 mol%이었다. 질산용액에서 주석 성분은 회백색의

입자 형태로 침전되는 것을 확인하였으며, 원심분리기를 이용하여 8,000 rpm으로 10분 동안 회전시켜 침전물을 산용액과 완전히 분리시켰다. 산용액과 분리된 침전물을 건조오븐에서 100°C에서 12시간 동안 완전히 건조시켰다.

건조된 침전물의 상분석을 위하여 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 실시하였으며, TG-DTA (Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis) 분석을 통하여 건조된 주석 침전물의 열처리에 따른 특성변화를 고찰하였다. 저온 열처리를 통하여 샘플 내의 결정수 및 잔여물을 제거하고 결정화시켰으며, XRD와 SEM(Scanning Electronic Microscopy) 분석을 이용하여 열처리된 샘플의 상특성과, 입자 표면 특성을 확인하였다. 열처리후의 샘플의 금속 농도를 XRF(X-ray Fluorescence, Rigaku, Japan)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에는 본 실험에서 사용한 동합금 부산물의 XRF 결과를 나타내고 있다. Table 1에 나타나 있는 바와 같이 Cu가 약 65% 정도를 차지하고 있으며, Zn, Sn, Pb, Ni 순으로 합금성분이 구성되어 있다. Fig. 1에 본 실험에서 사용한 주석이 포함된 동합금 부산물 샘플과 질산용액에 용해시킨 사진을 나타내었다. 일반적으로 동합금을 산에 용해시켰을 경우 푸른색 계열의 투명한 용액이 되는 양상과 달리, 본 실험의 주석이 포함된 동합금 부산물의 경우에는 Fig. 1과 같이 용해되지 않은 부유물들에 의해 불투명한 양상을 나타내었다.

이러한 현상을 설명하기 위해, 질산에 의한 동합금 부산물의 금속 원소들의 침출반응식을 나타내면 다음과 같다[11].

Table 1. The chemical composition of the copper alloy dross

Chemical composition									
Cu	Pb	Fe	Sn	Al	Ni	Zn	Sb	Si	Mn
64.51	3.08	0.29	8.10	0.06	0.34	19.42	0.03	0.12	0.04

Fig. 1. A photograph of the copper alloy dross (a) and its solution dissolved by nitric acid (b).

Fig. 2. XRD result of the dried precipitates (inset) after centrifuging.

식 (1)~(4)에서 확인할 수 있듯이, 본 실험에서 사용한 동합금의 주 성분원소들인, Cu, Zn, Ni, Pb 들은 질산에 대부분 용해되어 용액에서 이온상태로 존재한다. 그러나 Sn의 경우에는 질산에 용해되지 않고 산화물 형태인 주석산(metastannic acid) 형태의 분말로 침전되는 것을 알 수 있다.

침전물의 상을 확인하기 위해서 Fig. 1(b)의 용액을 원심 분리하여 건조한 분말사진과 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이, 침전물들은 식 (5)와 같은 주석산의 형태가 아닌, 모

Fig. 3. TG (a) and DT (b) curve for the dried precipitates after centrifuging.

두 산화주석(SnO₂, JSPDS 41-1445) 형태인 것으로 나타났다. 이러한 현상은 동합금 내의 주석이 질산에 의해 주석산의 형태로 침전된 후, 건조하는 과정에서 주석산 분자에서 물 분자가 빠져 나가면서 모두 산화주석의 형태로 상전이된 것으로 사료된다. 또한 Fig. 2의 피크(peak)들이 상당히 broad 한 것을 확인할 수 있으며, 이러한 현상은 건조된 샘플의 SnO₂ 분말들의 결정상이 아직 완전하지 않음을 예상할 수 있다[12]. 따라서 XRD 결과를 바탕으로 식 (5)는 다음과 같이 표현될 수 있다.

Fig. 3은 건조된 침전물 샘플의 열처리시의 중량 및 상변화를 확인하기 위하여 TG-DTA 분석을 실시한 결과이다. Fig. 3(a)의 TG 곡선에서 확인할 수 있듯이 250°C 이전에 흡착수들이 기화되고, 그 이후에 350°C까지 샘플 내부의 결정수들의 분리로 인한 급격한 중량 감소가 발생하였음을 알 수 있다. 또한, 그 이후에는 완전한 중량감소 후 700°C 근방에서 중량감소 현상이 사라진 것을 알 수 있다. Fig. 3(b)의 DT 곡선에서는 뚜렷한 발열 피크는 찾을 수 없었으나, 300~650°C 부근에서 완전한 2개의 발열 곡선이 발견되었다. 이러한 발열 곡선은 Fig. 2의 XRD에서 확인할 수 있듯이 아직 완전히 결정화 되지 못한 샘플들이 결정화 되는 과정에서 발생한 것으로 예상할 수 있다. 따라서 TG-DAT 열분석 결과를 종합하면, 질산처리한 동부산물 용액

을 원심분리 및 건조 후에 700°C 이상의 온도에서 최종 열처리 할 경우 완전한 SnO_2 결정상을 얻을 수 있을 것으로 판단되었다.

TG-DTA 결과를 바탕으로 원심분리 후 건조한 샘플을 800°C에서 1시간 열처리한 분말 샘플의 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 2의 XRD 결과와 비교했을 때 SnO_2 의 모든 결정 피크들이 선명하게 나타나고, 피크들의 반가폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)이 열처리전 샘플에 비해 상대

Fig. 4. XRD result of the SnO_2 after heat-treatment at 800°C for 1 hr.

적으로 sharp해 졌음을 확인 할 수 있었다. 따라서 TG-DTA 결과에서 예상한 바대로 800°C에서 대부분의 SnO_2 샘플이 결정화 되었다고 판단할 수 있었다[12].

Fig. 5에는 800°C에서 1시간 열처리한 SnO_2 샘플의 SEM 분석 결과이다. SEM 사진에서 확인할 수 있듯이 2~3 μm 에서 20~30 μm 크기의 불규칙한 형태의 표면 형상을 나타내었다. EDX 분석 결과 대부분의 성분이 Sn으로 구성되어 있었으며 미량의 Cu, Si, Al 원소가 검출되었다.

Table 2에는 800°C에서 1시간 열처리한 SnO_2 샘플의 XRF 분석 결과를 나타내었다. XRF 분석 결과에서 확인할 수 있듯이, 열처리 한 샘플은 91.6%가 Sn으로 구성되어 있었으며, 소량의 Cu 및 Zn가 잔존하였다. 일반적으로 산업적인 용도로 SnO를 사용하기 위해서는 99% 이상의 순도가 필요하다. 따라서 XRF 분석결과 분석된 기존 동부산물의 불순물 금속들을 제거하기 위하여, 본 논문에서 제시한 질산에 의한 선택적 용해 방법을 2~3차 연속적으로 실시하여 Sn 순도 향상을 꾀해야 할 것으로 판단된다.

Fig. 5. SEM micrograph (a) and EDX spectrum (b) of the heat-treated SnO_2 sample at 600°C for 1 hr.

Table 2. The chemical composition of heat-treated SnO_2 sample at 600°C for 1 hr

Chemical composition									
Cu	Pb	Fe	Sn	Al	Ni	Zn	Sb	Si	Mn
3.38	0.24	0.49	91.59	-	-	2.38	-	-	-

4. 결 론

본 연구에서는 동합금에 포함된 유가금속들을 분리/회수하는 기초연구중 하나로서, 선택적 용해방법을 통하여 동합금 제련시 발생하는 부산물에 포함되어 있는 대표적인 유가금속인 주석(Sn)을 분리 및 추출할 수 있는 공정에 대해 조사하였다. 주석금속은 질산용액에서 이온화 되지 않고 산화물 형태로 침전되었으며, 이러한 주석의 질산에 대한 선택적 용해특성을 이용하여 동합금 부산물에서 분리 침전되었다. 분리된 침전물을 저온에서 열처리하면서 상변화, 표면 특성 및 조성 특성을 조사하였고, 이러한 분석결과를 통하여 선택적 용해법을 통한 주석금속의 동합금 부산물에서의 분리 가능성을 최종 검토하였다.

1. 질산의 선택적 용해 방법에 의해 주석이 포함된 동합금 부산물에서 Sn 금속을 효율적으로 분리하고, 저온 열처리를 통하여 결정질 SnO₂ 분말을 성공적으로 합성하였다. 동합금 부산물의 금속원소들 중 Sn은 질산용액에서 용해되어 이온화되지 않고, 주석산(H₂SnO₃) 형태로 침전되었으며, 건조과정 동안 SnO₂ 상으로 전이되는 것을 확인하였다.

2. 건조된 샘플을 저온(800°C) 열처리를 통하여 완전한 결정화시킬 수 있었다. 열처리된 샘플의 Sn 조성비는 약 91%였으며, 본 논문에서 제시한 선택적 용해 공정을 수차례 반복 실시하여, 동 부산물에서 최종 분리된 Sn의 순도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 이러한 선택적 용해 방법은 기존 방법에 비해 보다 간단한 공정으로 동 부산물에서

주석 금속을 분리할 수 있는 효율적인 대안이 될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP, No. 20125010100030-11-2-400)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

References

1. H. Wang, F. Sun, Y. Zhang, L. Li, H. Chen, Q. Wu and J. C. Yu : J. Mater. Chem. **20** (2010) 5641.
2. S. Wang, Z. Wang, X. Liu and L. Zhang : Sensors and Actuators B, **131** (2008) 318.
3. H. Park and H. Shin : J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **18**(1) (2009) 52.
4. S. G. Kim, H. Y. Lee and J. K. Oh : J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **12** (2003) 25.
5. D. Banerjee : Res. J. Chem. Environ. **11** (2007) 18.
6. J. W. Ahn and J. S. Seo : J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **18** (2009) 44.
7. E. Y. L. Sum : J. of Metal, **43** (1991) 53.
8. J. E. Hoffman : J. of Metal, **44** (1992) 43.
9. S. V. Bandekar and P. M. Dhadke : Talanta, **46** (1998) 1181.
10. J. -W. Ahn, J. -S. Seo and M. -S. Lee : Kor. J. Met. Mater. **48** (2010) 929.
11. D. W. Kim, S. T. Jang and S. R. Choi : J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **20** (2011) 46.
12. B. D. Cullity and S. R. Stock : Elements of X-ray diffractions, 3rd Ed. Prentice Hall (2001) 123-166.