

## Separation of Nickel and Tin from copper alloy dross

Jung-Il Lee, Chang Woo Hong\* and Jeong Ho Ryu<sup>†</sup>

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

\*Department of Civil Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

(Received August 25, 2014)

(Revised September 1, 2014)

(Accepted September 12, 2014)

**Abstract** Recently, the demands for separation/recovery of valuable metals such as nickel or tin from copper based alloys has been attracting much attention from the viewpoints of environmental protection and resource utilization. In this report, experimental results on concentration increasement of nickel and tin compared to the previous report are investigated. Ni is successfully separated by a organic solvent and reduced to the metal powder whose concentration is over 98%. Sn is separated by a selective solution method and its concentration is increased to 97.5% by three consecutive solution and reduction process. Crystal structure, surface morphology and microstructure of the separated samples are studied.

**Key words** Separation of Ni and Sn, Copper based alloy dross, Organic solvent, Selective solution method

## 구리 합금 부산물에서의 주석과 니켈의 분리

이정일, 홍창우\*, 류정호<sup>†</sup>

한국교통대학교 신소재공학과, 충주, 380-702

\*한국교통대학교 토목공학과, 충주, 380-702

(2014년 8월 25일 접수)

(2014년 9월 1일 심사완료)

(2014년 9월 12일 게재확정)

**요약** 최근 금속자원 재활용과 환경보호에 대한 기술적 필요성에 의해 구리(Cu)를 주성분으로 하는 동합금으로부터 니켈, 주석 등의 유가금속의 분리/회수에 대한 관심이 높아지고 있다. 본 연구에서는 기존에 발표한 니켈과 주석의 분리연구 결과를 토대로 보다 높은 농도로 분리할 수 있는 공정을 검토하였다. 니켈의 경우 유기용매를 이용하여 동합금에서 니켈을 선택적으로 분리한 후 환원열처리를 통하여 순도 98.0% 이상의 니켈 금속분말을 성공적으로 제조하였다. 주석의 경우에는 3회의 연속적인 선택적 용해법과 환원열처리를 통하여 주석 분말의 농도를 97.5% 이상으로 향상시켰다. 제조된 분말의 FE-SEM 및 TEM 분석을 통하여 미세구조 변화여부를 분석하였다.

### 1. 서론

현재 전세계적으로 도시광산의 지속가능한 순환활용이나 금속자원의 처리시에 발생하는 부산물에 대한 유용자원의 효율적인 회수, 저비용/에너지절감형 공정개발, 유해부산물 발생의 최소화 등에 대한 기술개발이 활발히 이루어지고 있다[1, 2]. 우리나라의 경우, 전자스크랩 및 폐전자기기 등으로부터 금, 은, 백금과 같은 귀금속은 거의 전량 회수하고 있고, 구리 등의 유가금속을 회수하는

연구는 이미 진행되고 있으나, 주석이나 니켈에 대한 회수법에 대해서는 아직 미진한 상황에 있다[3, 4]. 선진국에서는 주석이나 니켈을 함유한 폐자원을 대부분 건식제련법에 의해 회수하고 있으나, 이러한 건식법은 에너지 비용이 높고 불순물 금속들을 분리하여 고순도화 하는데 있어서 많은 기술적 어려움이 따르기 때문에 단독으로 건식처리 설비를 갖추어 주석을 회수하는 것은 경제성에 문제가 있다[5, 6]. 따라서 주석 및 니켈을 함유한 폐자원에 대한 활용법이 비교적 용이하고, 여타 불순물의 분리가 용이한 습식처리법에 대한 연구가 절실하다.

특히 Sn을 포함하는 산화주석(SnO<sub>2</sub>)는 산소결핍에 의한 비화학양론 특성에 의해 3.5 eV 이상의 밴드갭을 갖는 대표적인 산화물 반도체 재료로서 우수한 전기전도성

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: 82-43-841-5384  
Fax: +82-43-841-5380  
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

과 가시광 투과성으로 다양한 디스플레이 소자와 ITO를 비롯한 투명전극 및 환경유해 가스 검출을 위한 센서재료로서 폭넓게 사용되고 있다[7, 8]. 주석의 경우 최근에는 그 사용량이 급격히 증가 추세에 있어 기존 광산개발 뿐만 아니라 전자스크랩이나 공정 폐기물로부터의 재활용에 대해 많은 관심이 집중되고 있다[9]. 또한 Ni의 경우에도 여러 가지 화학공정에 필요한 촉매제로 그 활용도가 증가되고 있다[10].

본 연구진은 킬레이트 수지를 이용하여 Cu/Ni 합금 부산물에서 Ni를 분리하는 연구결과를 발표하였으나, 킬레이트 수지법을 이용할 경우 분리공정이 비교적 복잡하고 Ni의 농도를 70% 이상으로 농축하기 힘든 단점이 있었다[11]. 동연연구진은 Cu/Sn 합금 부산물에서도 선택적 용해법을 이용하여 저온에서 SnO<sub>2</sub>를 합성하는 결과를 발표하였지만 합성된 SnO<sub>2</sub>의 성분분석 결과 Sn의 농도가 91% 정도로 산업적으로 활용하기 위해서는 불순물의 농도를 감소시켜 보다 순도 높은 SnO<sub>2</sub>의 제조가 요구되었다[12]. 또한 최종적으로는 금속형태로 환원시키는 공정이 수반되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 기존의 연구결과를 바탕으로 구리합금 부산물에서 보다 높은 순도의 Ni와 Sn 자원을 분리하기 위한 공정을 진행하였다. 구리/주석 합금 부산물에서 선택적 용해법을 수회 실시하여 Sn 농도향상을 시도하였으며, Cu/Ni 합금 부산물에서는 유기용매를 이용한 추출법을 시도하여 Ni 농도 향상을 꾀하였다. 유기용매 추출법은 1940년대에 우라늄의 정제를 위한 Manhattan Project에서 성공적으로 사용한 이래 희토류 금속, 백금족, 귀금속, W, Nb, Ta과 같은 refractory 금속, 그리고 Cu, Ni, Co, Zn 등 비철금속의 분리와 정제에 널리 이용되고 있다[13, 14]. 용매추출은 우라늄이나 희토류 금속을 분리하기 위하여 많이 연구되어 왔으나 현재 중금속 분리에도 많이 이용되고 있다. 분리된 Ni 및 Sn 성분들은 환원 열처리를 통하여 금속형태의 Sn 및 Ni로 제조하였다.

## 2. 실험방법

Cu/Ni 합금 부산물에서 Ni분리를 위하여 구리와 니켈의 분리정제가 가능하다고 알려져 있는 HalloChem사의 Mextral 272P를 사용하여 Ni의 분리를 시도하였다. 분액 깔때기 실험에 사용한 Ni 용액은 기존 문헌[11]에서 사용한 Cu/Ni 합금 부산물 분말을 황산에 용해시켜 제조하였으며 용액의 pH를 약 2.0 정도로 조절하여 실험을 진행하였다. 본 연구에 사용한 Mextral 272P는 점도가 높기 때문에 혼합이 원활하게 이루어지게 하기 위하여 부피비율로 kerosene(등유)를 80% 정도 혼합하여 사

용하였다. 조제된 유기용매 300 ml와 백동 용액 200 ml를 분액깔때기에 넣고 2분간 혼든 다음 5분간 유지하면서 수용액상과 유기용매상이 분리되도록 하였다. 수용액상을 분액깔때기로 분리하고 남은 유기용매를 세척하기 위해 증류수를 충분히 넣고 혼든 다음 세척액(증류수)와 유기용매를 분리하였다. 세척된 유기용매에 부피비율로 30% 정도의 진한 황산용액을 300 ml 넣고 2분간 혼들어 유기용매에 함유된 Ni이 황산용액으로 역추출하게 하였으며, 약 5분간 방치하여 유기용매와 황산용액의 상분리가 일어나면 황산용액을 분리하였다. 이 황산용액에 NaBH<sub>4</sub> 1 mol 용액을 이용하여 침전시켰다[15].

Cu/Sn 합금 부산물에서 분리된 Sn의 농도를 향상시키기 위하여 기존 문헌[12]에서 사용한 선택적 용해법을 그대로 이용하였다. 기존 연구에서 분리한 SnO<sub>2</sub> 샘플의 경우 Sn의 전체 금속원소중 함량비가 91% 정도였다. 따라서 실용적인 목적에서 분리한 샘플의 Sn의 농도를 향상시킬 필요가 있다. 이는 기존 연구에서 사용한 선택적 용해공정을 반복적으로 실시함으로써 가능하다고 판단하였으며 선택적 용해법을 3회까지 연속적으로 실시하여 최종 SnO<sub>2</sub> 샘플의 Sn 농도변화를 측정하였다.

최종 생산물인 Sn 및 Ni를 금속형태로 제조하기 위하여 환원분위기에서 열처리를 시도하였다. 열처리 공정은 분리된 Sn 및 Ni 함유 샘플을 알루미늄나 boat를 이용하여 Tube furnace에 장착하고 800°C에서 6시간 동안 이루어졌다. 이때 분위기 가스는 5% H<sub>2</sub>/Ar를 사용하였고 환원공정중 1 l/min의 속도로 주입하였으며, 샘플이 장착된 boat를 이중으로 설계하여 Sn 및 Ni 금속성분의 휘발을 최대한 억제하도록 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 유기용매인 Mextral 272P와 Cu/Ni 합금 부산물을 황산에 용해시킨 수용액을 혼합한 직후 (a)와 5분 동안 유지한 후 유기용매와 수용액 층이 완전히 분

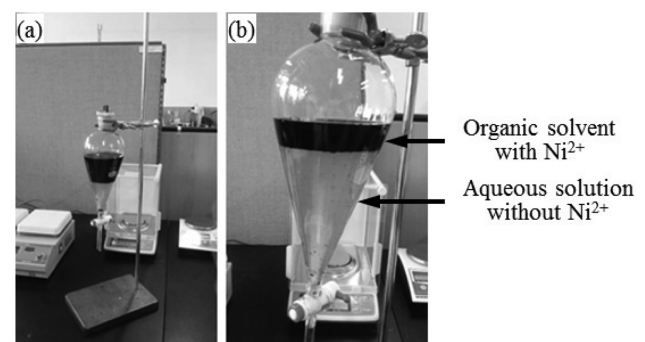


Fig. 1. Digital photographs (a) immediately after mixing organic solvent with aqueous solution and (b) after 5 min aging.

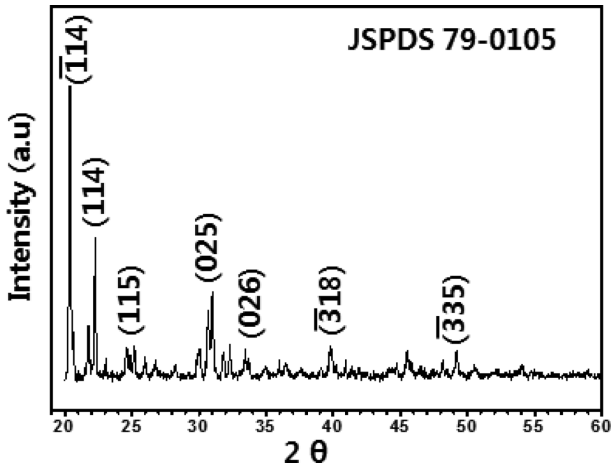


Fig. 2. XRD result of the separated Ni containing sample.

리된 상태 (b)를 보여준다. Fig. 1(b)에서 확인할 수 있듯이  $Ni^{2+}$  금속을 포함한 유기용매와  $Cu^{2+}$ 를 주로 포함하는 황산수용액은 비중차이에 의해 확연히 구분되었으며 분별 깔때기를 통하여 황산수용액을 제거함으로써 순수한  $Ni^{2+}$ 를 포함한 유기용매만을 분리할 수 있었다.

분리된 유기용매에 30% 정도의 진한 황산용액을 혼합하여 유기용매로부터  $Ni^{2+}$ 를 다시 역추출한 다음  $NaBH_4$  용액을 이용하여 침전시킨 샘플을 XRD 분석하였다. Fig. 2의 XRD 결과에서 확인할 수 있듯이 유기용매에서 분리된  $Ni^{2+}$  금속 이온들은  $(SO_4)^{2-}$  음이온 및  $H_2O$  분자들과 결합하여  $NiSO_4 \cdot 6(H_2O)$  결정상을 이루고 있었다. 또한 수집된 샘플의 XRF 분석결과 금속이온중 Ni의 성분비가 98% 이상으로 측정되었으며, 이러한 결과는 유기용매를 이용하여 Cu/Ni 합금 부산물에서 Ni를 성공적으로 추출할 수 있음을 확인시켜 주었다.

최종 생산물인 Ni를 금속형태로 산출하기 위하여 환원

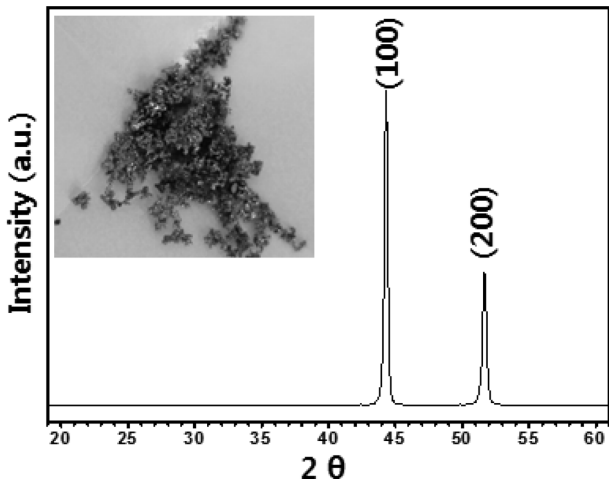


Fig. 3. XRD result and digital photograph (inset) of the reduced Ni metal particles.

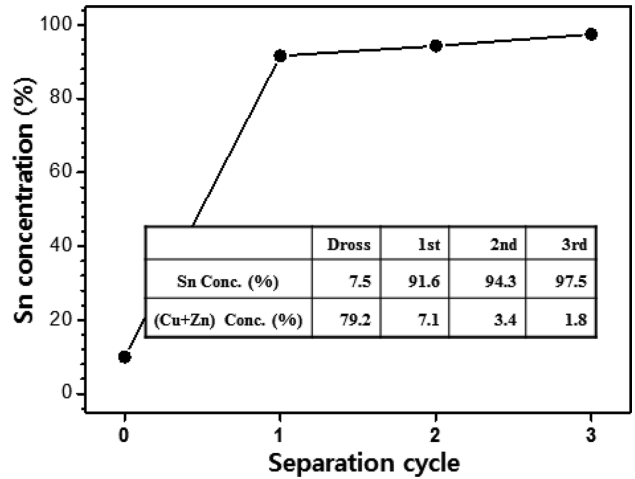


Fig. 4. Sn concentration of the  $SnO_2$  separated by a successive selective solution process.

분위기에서 열처리를 시도하였다. Fig. 3에 환원 열처리 후에 수집된 Ni 금속 샘플의 양상과 XRD 분석결과를 나타내었다. Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 XRD 분석한 계 내에서 2차상이나 다른 불순물 상이 없는 순수한 Ni 금속이 환원되어 석출되었음을 확인하였다.

기존 연구결과에서 Cu/Sn 합금 부산물에서 선택적 용해법을 이용하여 분리한  $SnO_2$  샘플의 경우 Sn의 전체 금속원소중 함량비가 91% 정도였다[12]. 따라서 실용적인 목적에서 분리한 샘플의 Sn의 농도를 향상시킬 필요가 있으며, 이는 선택적 용해공정을 반복적으로 실시함으로써 가능하다고 판단하였다. Fig. 4에는 선택적 용해법을 3회까지 연속적으로 실시하여 합성된 최종  $SnO_2$  샘플의 Sn 농도를 XRF로 측정된 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 선택적 용해법을 3회까지 연속적으로 적용함으로써 기존 1회 공정만 실시한 샘플에 비해 Sn의 농도가 97.5%까지 상승하였으며, Cu 및 Zn를 포함한 불순물 농도는 7.1에서 1.8%까지 감소시킬 수 있었다.

Fig. 5에는 선택적 용해법을 3회 실시한 후 열처리한 샘플의 (a) FE-SEM 과 (b) TEM 관찰 결과를 보여주고 있다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 열처리한  $SnO_2$  분말이 5~10 nm 크기의 균일한 나노결정들의 agglomeration 형태로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 미세구조는 기존 연구결과에서 1회만 선택적 용해법을 사용했을 경우의 FE-SEM 및 TEM 관찰결과와 유사한 결과이고[12], 이것은 선택적 용해법의 횟수가 합성된  $SnO_2$ 의 미세구조에는 큰 영향을 미치지 않음을 확인시켜주는 결과이다.

최종 생산물인 Sn을 금속형태로 산출하기 위하여 환원분위기에서 열처리를 시도하였다. Fig. 6에 환원 열처리후에 수집된 Sn 금속 샘플의 양상과 XRD 분석결과

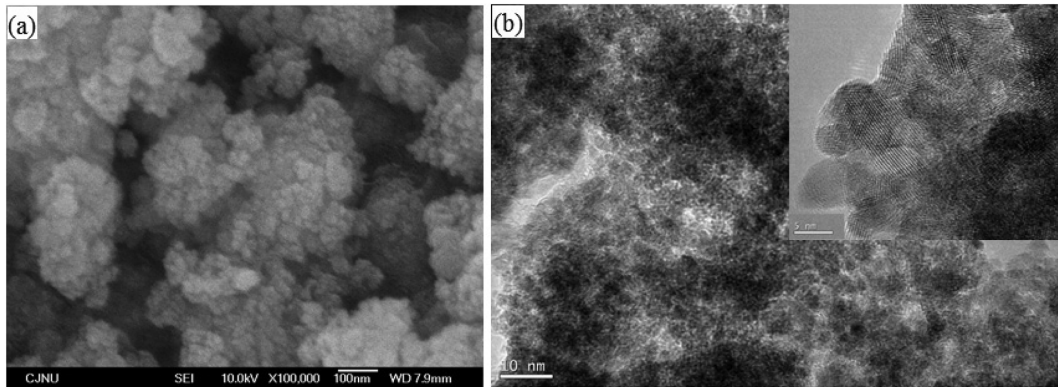


Fig. 5. (a) FE-SEM and (b) TEM pictures of the  $\text{SnO}_2$  prepared by three successive selective solution process.

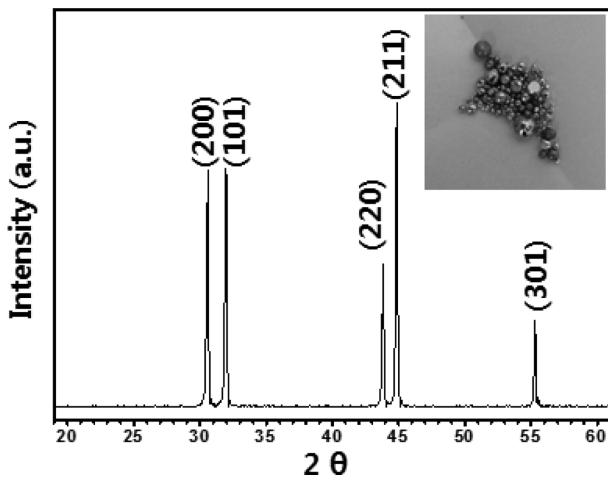


Fig. 6. XRD result and digital photograph (inset) of the reduced Sn metal particles.

를 나타내었다. Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 XRD 분석한계 내에서 2차상이나 다른 불순물 상이 없는 순수한 Ni 금속이 환원되어 석출되었음을 확인하였다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 구리(Cu)를 주성분으로 하는 동합금 부산물로부터 니켈 및 주석을 분리하는 과정에서 보다 높은 순도로 분리할 수 있는 공정을 검토하였다. 구리/니켈 합금부산물은 유기용매를 이용하여 니켈을 농도 98%까지 분리할 수 있었다. 또한 주석의 경우에 연속적인 선택적 용해법을 이용하여 97.5% 농도의 주석을 분리할 수 있었다. XRD 분석결과 이차상이나 다른 불순물이 포함되어 있지 않음을 확인할 수 있었다. 또한 환원 열처리를 통하여 최종적인 금속 분말 형태의 니켈과 주석으로 제작할 수 있었다. 이러한 공정을 이용하면 동합금 부산물에서 니켈과 주석 등의 유기금속을 보다 효율적으로 회

수함과 동시에, 구리 자원 또한 재활용 할 수 있는 유용한 금속재활용 기술이 될 수 있을 것으로 판단된다.

### 감사의 글

이 논문은 2014년도 한국교통대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구임.

### References

- [1] L.E.O.C. Rodrigues and M.B. Mansur, "Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries", *J. Power Sources* 195 (2010) 3735.
- [2] B.S. Kim and Y.H. Lee, "The fundamental study on the separation of cobalt and nickel from copper based molten alloys", *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.* 31 (1993) 1355.
- [3] A. Agrawal, D. Bagchi, S. Kumari, V. Kumar and B.D. Pandey, "Recovery of nickel powder from copper bleed electrolyte of an Indian copper smelter by electrolysis", *Powder Technology* 177 (2007) 133.
- [4] S.G. Kim, H.Y. Lee and J.K. Oh, "Separation of heavy metals from electroplating waste water by solvent extraction", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 12 (2003) 25.
- [5] D. Banerjee, "Metal recovery from blast furnace sludge and flue dust using leaching technologies", *Res. J. Chem. Environ.* 11 (2007) 18.
- [6] A. Agrawal, K.K. Sahu and B.D. Pandey, "Solid waste management in non-ferrous industries in India", *Res. Conserv. Rec.* 42 (2004) 99.
- [7] L. Chou, Y. Cai, B. Zhang, J. Niu, S. Ji and S. Li, "Influence of  $\text{SnO}_2$ -doped W-Mn/SiO<sub>2</sub> for oxidative conversion of methane to high hydrocarbons at elevated pressure", *Appl. Catal. A* 238 (2003) 185.
- [8] Y. Shimizu and M. Egashira, "Basic aspects and challenges of semiconductor gas sensors", *MRS Bull.* 24 (1999) 18.

- [ 9 ] P.T. Wierzchowski and L.W. Zatorski, "Kinetics of catalytic oxidation of carbon monoxide and methane combustion over alumina supported  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  or  $\text{V}_2\text{O}_5$ ", *Appl. Catal. B* 44 (2003) 53.
- [10] V. Sridhar, J.K. Verma and N.S. Shenoy, "Separation of nickel from copper in ammoniacal/ammonium carbonate solution using ACORGA M5640 by selective stripping", *Miner. Eng.* 23 (2010)454.
- [11] J.-I Lee, M.-S. Kong and J.H. Ryu, "Concentration and separation of nickel from copper alloy dross using chelating resin", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23(2) (2013) 114.
- [12] J.-I Lee, B.S. Lee, J.Y. Lee, J.Y. Shin, T.W. Kim and J.H. Ryu, "A simple route for synthesis of  $\text{SnO}_2$  from copper alloy dross", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24(2) (2014) 84.
- [13] J.-W. Ahn, J.-S. Seo and M.-S. Lee, "Solvent extraction of Sn(IV) from hydrochloric acid solution by alamine 336", *Kor. J. Met. Mater.* 48(10) (2010) 929.
- [14] R.K. Biswas and H.P. Singha, "Solvent extraction of copper by purified Cyanex 272", *Ind. J. Chem. Technol.* 14(3) (2007) 269.
- [15] Q. Liu, D. Zhou, K. Nishio, R. Ichino and M. Okido, "Effect of reaction driving force on copper nanoparticles preparation by aqueous solution reduction method", *Materials Transactions* 51(8) (2010) 1386.