

바렐도금용 Steel Ball 스크랩에서 주석(Sn) 및 니켈(Ni) 회收到에 관한 研究†

†金大原 · 張成太 · 崔珣鈴

(주)타운마이닝컴파니

A Study on the Recovery of Sn and Ni from the Steel Ball Scraps for Barrel Plating†

*Dae Weon Kim, Seong Tae Jang and Soon Ryung Choi

Townmining Company Ltd., 260 Gongdandong, Kumi, Gyeongsangbukdo, 730-340, Korea

요 약

바렐도금에 사용되는 더미볼 스크랩에 함유되어 있는 주석(Sn)을 회수하기 위하여 물리적 전처리, 침출 및 회수실험을 행하였다. 물리적 전처리를 통하여 철 성분의 회수율은 95% 이상 달성하였으며 또한, 후속 습식 공정에서 주석/니켈 분말에서 질산침출 조건에서 주석 성분의 회수율은 95% 이상의 결과를 얻었다.

주제어 : 자원재활용, 바렐도금, 스틸볼, 주석, 니켈

Abstract

A study on the recovery of tin from the steel ball scraps for barrel plating has been carried out the physical treatment and leaching experiment. The recovery of iron component was over 95% by the physical treatment, and the recovery of tin component was also over 95% by the hydro process.

Key words : scrap recycling, barrel plating, steel ball, tin, nickel

1. 서 론

일반적으로 전자부품 예를 들어, 바리스타 (varistor), 칩 인덕터 (chip inductor), 적층 세라믹 캐퍼시터 (Multi Layer Ceramic Capacitor ; MLCC) 등과 같은 칩부품을 제조하는 공정 중 터미네이션이 완료된 외부전극에는 바로 납땜을 할 수 없으므로 납땜이 원활하게 이루어지도록 최외각 전극으로 주석 (Sn)과 니켈 (Ni)을 순차적으로 도금을 하게 되며, 이때 사용되는 도금법이 바렐도금이다.¹⁾

바렐도금은 사이즈가 작은 칩부품 등을 한번에 다량으로 도금하는 방법으로 일반적으로 회전식 바렐도금장

치를 이용한다. 바렐도금장치에는 전해액이 채워지는 바렐도금조와 도금하고자 하는 칩부품과 통전매체가 채워진 바렐용기 그리고 바렐용기에 전류를 공급하는 정류기와 바렐용기를 회전구동시키는 구동모터로 이루어져 있다.

상기 바렐용기 내에는 칩부품과 통전매체가 혼재되어 있는데 통전매체는 전기 전도성이 좋은 강철구 (steel ball) 가 주로 사용되며, 크기는 직경 0.3~2 mm 정도이다. 이러한 강철구는 일정시간 배럴도금 후 강철구에 주석 및 니켈이 일정 두께 이상 도금이 되면 그 수명이 다하게 되어 페더미볼로 발생된다.

주석 함유 스크랩으로부터 주석을 회수하는 방법에 대한 연구는 다수 수행되었지만,²⁻⁴⁾ 본 연구에서 수행하고자 하는 바렐도금용 페더미볼로부터 주석을 회수하는 연구나 특허는 아직 진행되지 않았다. 본 연구와 관련

† 2011년 4월 7일 접수, 2011년 5월 25일 1차수정
2011년 7월 7일 2차수정, 2011년 7월 20일 수리

*E-mail: mdsimul@yahoo.co.kr

하여서는 폐전자기기로부터 습식공정을 통한 유기금속 회수에 관한 연구 및 주석 함유 페스크랩으로부터의 주석회수 등과 같은 연구는 다수 수행되었다.⁵⁻⁷⁾

전자부품 특히 칩부품을 도금 시 필요한 통전매체인 페더미볼의 사용 후 성분은 일반적으로 Fe 35~90%, Sn 3~30%, Ni 2~30%의 범위이다. 현재까지는 페더미볼을 산에 용해 후 일반적인 습식공정을 통하여 주석을 회수하였으나, 다량의 철 성분으로 인하여 고순도 주석을 회수하는데 상당한 어려움이 있으며, 약품의 다량 사용으로 인한 대량의 폐수발생으로 환경오염 및 처리 비용에서 문제가 있다.

이에 본 연구에서는 기존 습식처리에 비하여 친환경적인 건식전처리 공정과 같은 물리적 전처리를 통해 과량의 철 성분을 제거하여 회수된 금속 형태의 철 성분은 제강용 스크랩으로 리사이클이 가능하게 하였다. 또한 철이 제거된 분말형태의 주석/니켈(Sn/Ni)로 회수하여 후속 습식공정에서 약품 및 폐수의 사용량을 줄이고 용해반응시간을 단축하여 공정효율을 높이고자 하였다. 그리고 선택적으로 니켈만 용해한 니켈 함유 용액으로부터 니켈화합물을 회수하여 리사이클이 가능하며, 남은 주석 잔사는 정제과정을 통해 고순도의 주석화합물로 회수하는 실험을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 물리적 전처리 실험

2.1.1. 물리적 전처리 실험용 시료

전자부품 특히 칩부품을 도금 시 필요한 통전매체인 페더미볼을 사용하였으며, 그에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

사용한 페더미볼의 함유 금속은 ICP (Inductively

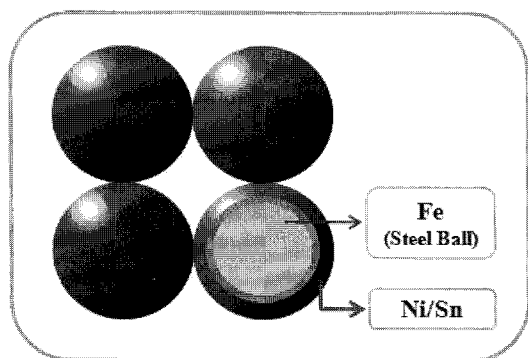


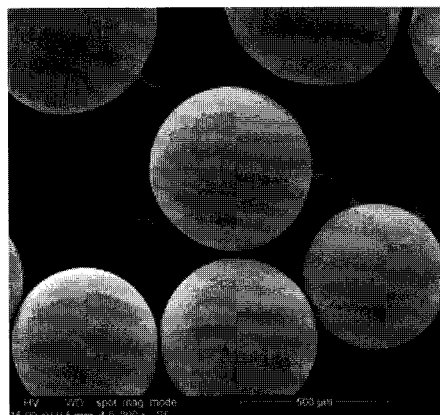
Fig. 1. The schematic diagram of dummy ball scrap.

Coupled Plasma, GBC Integra XL)로 분석하였으며, 그 함량은 Fe가 약 85.3%, Sn이 약 8.7%, Ni이 약 5.9%였다. Fig. 2에는 사용한 페더미볼의 형상 및 도금층을 나타낸 SEM사진으로, 페더미볼의 크기는 약 550 um이며, Sn/Ni 도금층의 두께는 약 10 um이었다.

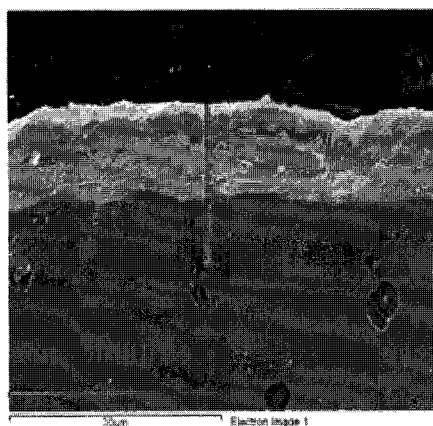
2.1.2. 물리적 전처리 실험

물리적 전처리로서 페더미볼의 열처리, 분쇄, 그리고 분급실험을 행하였다. 열처리는 페더미볼이 함유하고 있는 Fe 성분 강철구과 Sn/Ni 성분의 도금층의 분리를 위하여 실시하였으며,

전기로 (muffle furnace)에서 열처리온도 300~700°C, 열처리시간 1~23 hr의 조건 하에서 실시하였다.



(A)



(B)

Fig. 2. SEM micrographs of dummy ball: (A) shape, (B) plating layer.

분쇄는 볼밀과 바이브레이션밀을 사용하여 분쇄하였다. 볼밀의 경우, 분쇄조건은 스텐레스제 포트(용량 3.6 L)에 시료 1kg에 대하여 20 mm 스텐레스볼 0.5 kg와 5 mm 스텐레스볼 0.5 kg 넣어 약 200 rpm의 회전속도로 3시간 및 6시간 동안 분쇄를 하였다. 바이브레이션밀의 경우, 철제 밀(용량 50 L)에 시료 10 kg에 대하여 f20 mm × 150 mm 스텐레스볼 50개를 넣어 약 700 rpm의 회전속도로 1시간 동안 분쇄를 하였으며, 분쇄된 페데미볼은 80메쉬 분급기를 통하여 Fe 성분의 강철구와 Sn/Ni성분의 분말을 분리하였다.

2.2. 산 침출 실험

2.2.1. 산 침출시료

페데미볼로부터 물리적 전처리에 의해 분리된 Sn/Ni 분말을 산 침출 실험의 원료로 사용하였다. Fig. 3에 분리된 강철구와 Sn/Ni 분말의 SEM 사진을 나타내었으며, Fig. 4에 회수된 Sn/Ni 분말의 XRD결과를 나타내었으며, 그 결정상은 Ni_3Sn_2 와 SnO_2 로 구성되었다.

2.2.2. 산을 이용한 침출실험

Fe 성분의 강철구를 분리시킨 Sn/Ni 분말로부터 금속 분말의 침출거동을 알아보기 위하여 황산, 염산, 질산을 이용하였다. 이 중 주석과 니켈 분리 효율이 가장 좋은 질산을 침출제로 사용하였다. 시료 30 g에 대하여 질산 농도를 1 M, 3 M, 5 M, 7 M로 변화시켰으며, 반응온도는 80°C로 유지하면서 실험을 실시하였다. 반응 시작 후 일정시간마다 시료를 채취한 후 용액중의 금속 성분의 농도를 ICP를 사용하여 분석하였으며, 잔사로 남은 금속 성분은 회석 불산으로 마이크로웨이브 전처리기(CEM사, 미국)를 이용하여 800 psi, 200°C, 1 hr의 조건 하에서 완전히 용해시켜 ICP로 분석하였다.

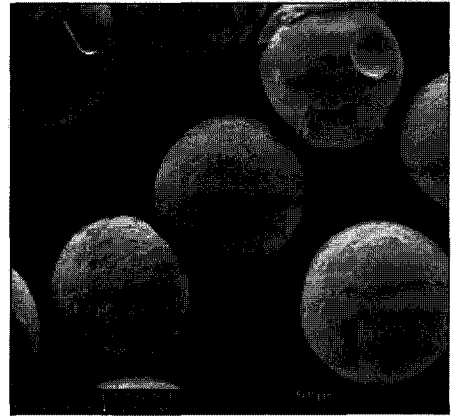
3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 전처리에 의한 철 성분 회수

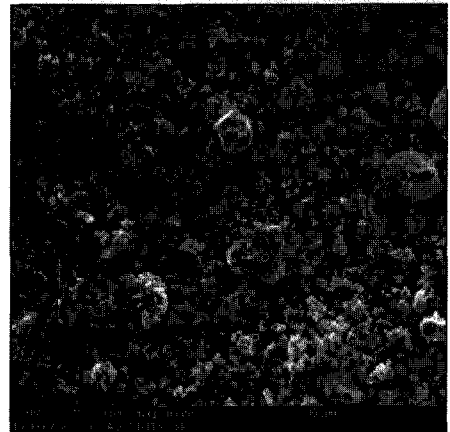
Fe 성분 강철구와 Sn/Ni 성분의 도금층의 분리는 각 금속 성분의 열팽창 차이를 이용하여 쉽게 분리할 수 있으며, 각 금속 성분의 열팽창계수는 철이 $12.3 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 이고, 주석이 $21.2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 이고, 니켈이 $13.3 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 이다.

Table 1에 전자 부품의 바렐 도금 과정에서 얻어진 페데미볼에 대한 열처리 온도에 따른 철 성분 회수율에 대한 결과를 나타내었다.

이 때 분쇄는 볼밀로 하였으며 분급은 80메쉬 분급기를 이용하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 철 성분의



(A)



(B)

Fig. 3. SEM micrographs : (A) ball parts, (B) Sn/Ni powder.

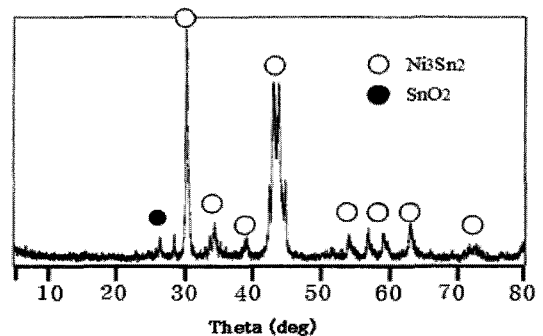


Fig. 4. XRD of Sn/Ni powder.

Table 1. The recovery efficiency of iron component according to the heat treatment conditions

Temp. (°C) (3hr)	Ball Mill (3hr)	Ball Mill (6hr)
300	83.7%	89.3%
400	86.5%	90.9%
500	88.8%	93.0%
600	88.2%	92.5%
700	88.1%	95.6%

회수율이 증가하는 경향을 보였다. 이는 강철구와 도금된 Sn/Ni 도금층이 가지는 열팽창 차이에서 기인한 것이라고 판단된다. 그리고 불밀 분쇄를 3시간에서 6시간으로 시간을 증가시키에 따라 약 4% 정도의 회수율이 증가하였다. 500~600°C 범위에서 철 성분 회수율은 불밀 3시간의 경우, 약 88% 이었으며, 불밀 6시간의 경우 약 93%의 회수율의 결과가 얻어졌다.

그러나 700°C 이상에서는 회수율 측면에서는 좋지만, 페더미볼들이 서로 응집되어 분쇄기에 투입 시 곤란하였다. 따라서 분리효율을 고려할 때, 최적의 열처리 온도는 500~600°C 사이임을 알 수 있었다.

Table 2에는 페더미볼에 대한 500°C와 600°C에서 열처리 시간에 따른 철 성분 회수율에 대한 결과를 나타내었다. 이 때 분쇄는 불밀로 6시간 실시하였으며, 분급은 80메쉬 분급기를 이용하였다. 열처리 온도 600°C에서 11시간 이상 열처리하였을 때의 회수율은 95% 이상으로 대체적으로 양호한 결과를 얻었다.

그러나 불밀의 분쇄방식의 경우, 실제 양산으로 이루어지기에는 분쇄시간이 오래 걸리고 분쇄물을 투입/배출에 불편하기 때문에 분쇄방식을 바이브레이션밀로 변경하여 실험하였다.

Table 3에 분쇄 방식에 따른 철 성분 회수율을 나타내었다. 바이브레이션밀의 경우, 분쇄시간이 1시간으로 불밀에 의한 분쇄시간이 월등히 적음에도 불구하고, 모든 열처리 온도 조건에서 바이브레이션밀의 회수율이 불밀보다 약 5% 정도 효율적임을 알 수 있었다. 이는 불밀보다 고속으로 회전함으로써 회수율이 증가되었다고 생각하며, 최종적으로 500°C와 600°C에서 회수율은 약 98%로 고효율적으로 회수됨을 알 수 있었다.

3.2. Sn/Ni 분말의 산 침출

철 성분의 강철구로부터 분리된 Sn/Ni 분말에 대한 최적 침출조건을 구하기 위하여 침출제로서 황산, 염산, 질

Table 2. The recovery efficiency of iron component according to the heat treatment conditions. (Ball Mill 6hr)

Time (hr)	500°C	600°C
1	88.0%	88.6%
3	93.0%	92.5%
7	92.0%	92.3%
11	94.2%	95.1%
23	93.3%	96.0%

Table 3. The recovery efficiency of iron component according to the milling conditions

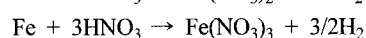
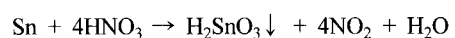
Temp. (°C) (3hr)	Vibration Mill (1hr)	Ball Mill (6hr)
300	94.7%	89.3%
400	95.3%	90.9%
500	97.8%	93.0%
600	98.7%	92.5%
700	99.3%	95.6%

Table 4. The leaching efficiency of metal component according to the acid conditions

leaching efficiency	H ₂ SO ₄	3HCl + HNO ₃	HNO ₃
Sn	80~90%	80~90%	0%
Ni	80~90%	80~90%	60~80%
Fe	90~100%	80~90%	20~60%

산을 이용하여 주석, 니켈 및 철 성분에 대한 침출경향을 살펴보았다. 각 산의 농도를 3M농도의 수용액을 이용하였으며, 반응온도는 80°C를 유지하였다. 이때 샘플의 양은 모두 30 g으로 하였다.

Table 4에 각 산에 대한 침출결과를 나타내었다. 황산과 염산이 다량으로 들어간 왕수에서는 주석이 80~90%로 침출되었으며, 질산의 경우에는 주석이 전혀 침출되지 않았다. 주석을 선택적으로 회수하기 위하여 주석이 산에 침출되지 않고 다른 금속이 침출되는 질산이 가장 효과적임을 알 수 있었다. 질산에 대한 침출반응식을 아래에 나타내었다.



질산을 침출액으로 사용하여 물리적 전처리로부터 얻은 Sn/Ni 분말을 시료로 하여 침출실험을 행하였다. 질산농도 변화에 따른 함유 금속의 침출거동을 살펴보기 위하여 질산 1 M, 3 M, 5 M, 7 M 농도에서 실험을 실시하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5은 침출시간 30분에서 질산의 농도변화에 따른 결과로서 1 M 질산농도에서는 주석이 약 8% 정도 침출되었지만, 3 M에서 7 M 질산농도에서는 주석이 침출되지 않았다. 주석의 침출율이 니켈 및 철에 비해 낮은 이유는 강산화성인 질산용액 중에서 산화물로 침전되기 때문이라고 판단된다. 니켈의 경우, 70~80%의 침출율을 나타내었으며, 3 M의 질산농도에서 제일 많이 침출되었다. 철의 경우에는 1 M의 질산농도에서 약 40% 이상으로 제일 많이 침출되었지만, 용액 중에 함유되어 있는 양이 니켈에 비하여 상대적으로 적기 때문에 최적의 질산농도는 3 M임을 알 수 있었다.

Fig. 6은 3 M 질산농도에서 침출시간에 따른 침출율

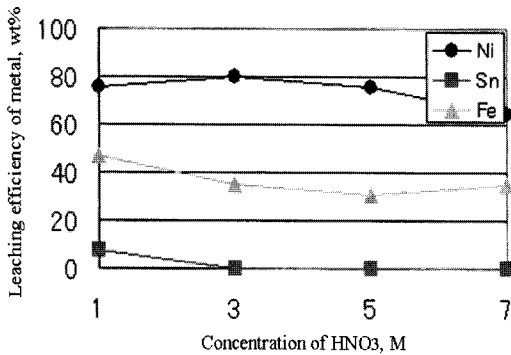


Fig. 5. Effect of HNO₃ concentration on leaching efficiency.

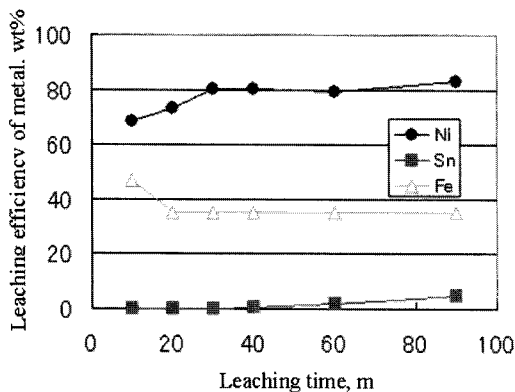


Fig. 6. Effect of leaching time on leaching efficiency (3M HNO₃).

을 나타내었다. 주석의 경우, 반응시간 30분까지는 주석이 침출되지 않았지만 반응시간 40분부터는 침출되기 시작하여 반응시간 90분에서는 약 5% 정도 침출되었다.

니켈의 경우, 반응시간 30분까지 약 65%에서 약 80%까지 증가하였으며, 그 이후로부터는 약 80%를 유지하다가 반응시간 90분에서는 약 83%까지 증가하였다. 철의 경우에는 약 38%로 일정한 침출율을 나타내었다. 따라서 질산을 이용하여 주석을 선택적으로 침출시킬 경우, 반응시간은 약 30분이 적절하다는 것을 알 수 있었다.

그러나 질산으로 침출하였을 때 남은 주석 잔사를 회수하여 주석함량을 분석한 결과, 1 M에서 81.6%, 3 M에서 88.3%, 5 M에서 80.6%, 7 M에서 77.8%로 3 M의 질산농도에서 제일 양호한 결과를 얻을 수 있었으나 전체적으로 90% 미만의 주석함량을 나타내었다. 주석함량을 높이기 위하여 3 M 질산수용액 1 L에 염산을 약간 첨가하여 Fig. 7과 Fig. 8에 그 결과를 나타내었다.

Fig. 7에 염산량에 따른 주석 침출율을 나타내었으며, 염산 첨가량 10 ml에서 주석 침출율이 약 5% 이내였지만 염산 첨가량 30 ml에서는 약 16%로 주석이 침출되

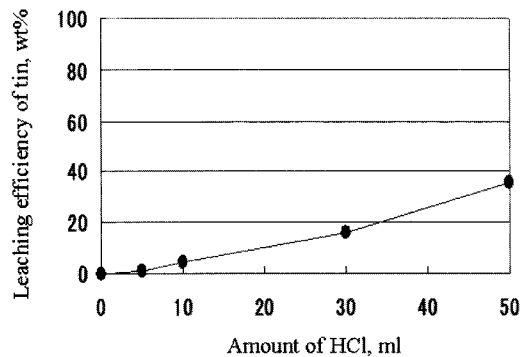


Fig. 7. Effect of HCl on leaching efficiency.

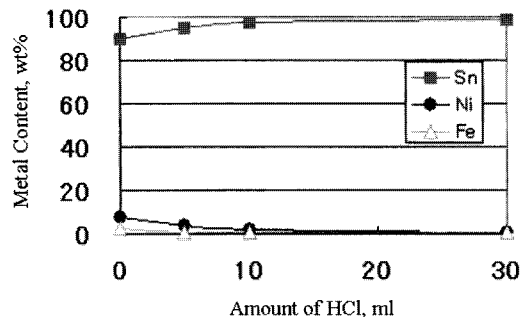


Fig. 8. Effect of HCl on metal content.

는 결과를 나타내었다. Fig. 8에는 주석 잔사에 함유된 주석, 니켈, 철의 함량을 나타내었으며, 염산 첨가량 10 ml에서 주석의 함량은 약 98%이며, 니켈의 함량은 1.7%, 철의 함량은 0.6%였다.

이로서 3M의 질산수용액 1L에 약 1% 염산을 첨가 함으로서 주석 잔사의 주석함량이 약 88%에서 약 98%로 증가하였다. 이는 염산 첨가에 따라 함유된 금속의 침출률이 증가하는 이유는 Ni 및 Fe는 HNO₃ 용액에서 부동태의 산화막을 형성하여 더 이상 Ni 및 Fe의 침출을 방해하기 때문이며, 따라서 HCl과 같은 침식성이 큰 산을 가하여 산화막을 파괴하면 반응이 진행되기 때문이라 판단된다.

4. 결 론

바렐도금에 사용된 페더미볼에 함유되어 있는 주석 (Sn)에 대하여 회수실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 페더미볼을 구성하고 있는 Fe와 Sn/Ni의 분리하기 위하여 물리적 전처리기술을 개발하여 전처리 공정에서 철 회수율이 약 95% 이상 달성하였다. 회수율을 달성하기 위한 조건으로는 열처리 온도 및 시간 500~600°C에서 11~23시간이 최적의 조건이었으며, 분쇄방법으로는 바이브레이션밀이 볼밀보다 약 5% 정도 효율이 좋았다.

2. 물리적 전처리 공정을 거쳐서 얻어진 Sn/Ni 분말로부터 주석과 니켈을 습식처리에 의해 분리/회수 방법으로 산 침출실험을 실시하였다. 질산 3 M, 반응시간 30분 정도가 최적의 조건이었으며, 이때 분리된 주석 잔사의 주석 함량은 약 88%였다.

3. 주석 잔사의 주석 함량을 높이기 위하여 질산 3 M 1L수용액에 염산 10 ml 첨가 시, 주석을 약 5% 이내로 침출되었으며, 주석 잔사의 주석 함량은 약 98%로 증가하였다.

사사

본 연구는 중소기업청에서 시행하는 2010년도 중소기업기술혁신개발사업에 의하여 怒玲? 黠(사)막觀曠Ö 고순도 주석 회수공정 개발淡° 관한 일련의 연구로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김태호 외, 2005: 회전식 바렐도금장치, 한국특허, 10-2005-0117094.
2. 이재영, 2004: 주석도금폐액으로부터 산화주석 또는 주석을 회수하는 방법, 한국특허, 10-2004-0107786.
3. 이근희, 2005: 주석 및 주석합금 정제장치 및 그 정제방법, 한국특허, 10-2005-0106682.
4. 유경선, 김주성, 2007: 주석산화물 또는 주석이 포함되어 있는 슬러지에서 주석침출 방법, 한국특허, 10-2007-0101110.
5. 박제신 외, 1999: 폐Ni-Cd전지로부터 니켈의 회수, 자원리사이클링학회지, 8(5), pp.28-33.
6. 김병수, 이재천, 이광호, 2007: 폐동슬래그를 활용한 폐전기전자 스크랩으로부터 유가금속 고온용융추출 공정 개발, 자원리사이클링학회지, 16(3), pp.27-33.
7. 길대섭 외, 2007: 침전법에 의한 국내산 자철광으로부터 철 회수, 한국지구시스템공학학회지, 44(5), pp.383-391.

張 成 太



- 현재 타운마이닝컴파니(주) 부설연구소 선임연구원

金 大 原



- 일본 동경공업대학 재료과학과 박사
- 현재 타운마이닝컴파니(주) 연구소장

崔 珣 鈴



- 현재 타운마이닝컴파니(주) 대표이사