

Study on the Recovery of Tin Oxide and Metallurgical Tin from the Waste Steel Ball for Barrel Plating

Dae Weon Kim[†] and Seong Tae Jang

*Townmining Company Ltd., Kumi 730-340, Korea

(Received March 15, 2012; Revised May 24, July 13, 2012; Accepted July 13, 2012)

바렐도금용 폐Steel Ball로부터 산화주석 및 금속주석 회수에 관한 연구

김대원[†] · 장성태

(주)타운마이닝컴파니

(2012년 3월 15일 접수 ; 2012년 5월 24일, 7월 13일 수정 ; 2012년 7월 13일 채택)

ABSTRACT

A study of the recovery of tin and nickel from steel ball scraps for barrel plating was carried out through a physical treatment, a leaching treatment, hydrogen reduction and an electrolysis experiment. The recovery of the iron component was over 95% by the physical treatment. We obtained tin oxide in the form of metastannic acid ($\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) with impurities of less than 5% from the leaching treatment. We also recovered the high-purity metallurgical tin at a rate that exceeded 99.9% by the electrolysis of crude tin obtained from the hydrogen reduction of metastannic acid.

Key words : Scrap recycling, Barrel plating, Steel ball, Tin Oxide, Tin

1. 서 론

일반적으로 소형 전자부품 즉, 바리스타 (varistor), 칩 인덕터 (chip inductor), 적층 세라믹 캐패시터 (Multi Layer Ceramic Capacitor ; MLCC) 등과 같은 부품을 제조하는 공정 중 터미네이션이 완료된 외부전극에는 바로 납땜을 할 수 없으므로 납땜이 원활하게 이루어지도록 최외각 전극으로 Sn과 Ni을 순차적으로 도금을 하게 되며, 이때 사용되는 도금법이 바렐도금이다.¹⁾

바렐도금은 바렐용기에 칩부품과 통전매체가 혼재되어 있는데 통전매체는 전기 전도성이 좋은 강철구(steel ball)가 주로 사용되며, 크기는 직경 0.3~2 mm 정도이다. 이러한 강철구는 일정시간 배렐도금 후 강철구에 Sn 및 Ni이 일정 두께 이상 도금이 되면 그 수명이 다하게 되어 페스틸볼로 폐기된다.

Sn 함유 스크랩으로부터 Sn을 회수하는 방법에 대한 연구는 다수 수행되었지만,²⁻⁶⁾ 본 연구에서 수행하고자 하는 바렐도금용 페스틸볼로부터 Sn을 회수하는 연구나 특허는 아직 진행되지 않았다.

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

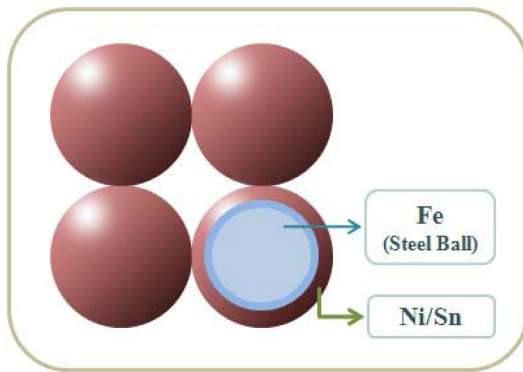
이에 본 연구에서는 기존 연구⁷⁾에서 실시한 페스틸볼의 물리적 전처리를 통해 Fe 성분의 스틸볼을 제거한 주석/니켈 (Sn/Ni) 분말을 원료로 이용하였다. 그리고 후속 공정을 통하여 선택적으로 Ni 성분을 제거하여 수화물 형태로 주석화합물을 얻었으며, 이로부터 고순도 주석 금속을 회수하는 실험을 수행하였다.

2. 실험방법

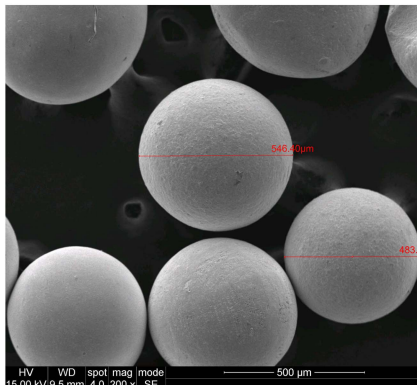
2.1. 실험 재료

실험에 사용된 원료는 일본 MLCC 제조업체에서 입수한 페스틸볼을 사용하였으며, 그에 대한 모식도 및 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 사용한 페스틸볼의 함유 금속은 ICP (Inductively Coupled Plasma, GBC Integra XL)로 분석하였으며, 그 함량은 Fe가 약 85.3%, Sn이 약 8.7%,

[†]Corresponding author : Dae Weon Kim
E-mail : mdsimul@yahoo.co.kr
Tel : +82-54-462-6117 Fax : +82-54-462-6122



(a)



(b)

Fig. 1. The schematic diagram and SEM micrograph of waste steel ball : (a) diagram and (b) shape.

Ni이 5.9%였다. 또한, 폐스틸볼의 크기는 약 550 μm 이며, Sn/Ni 도금층의 두께는 약 10 μm 이었다.

Fe 성분의 강철구와 Sn/Ni 분말의 분리는 폐스틸볼의 열처리, 분쇄, 그리고 분급실험을 통하여 얻었으며, 그 조건은 이전 논문⁷⁾에 기술하였으므로 본 연구에서는 상세한 설명은 생략하였다. 회수된 Sn/Ni 분말의 결정상은 Ni_3Sn_2 와 SnO_2 로 구성되어 있으며, Fig. 2에 XRD 결과를 나타내었다. Fe 성분의 강철구를 분리시킨 Sn/Ni 분말은 선택적으로 Sn과 Ni을 분리하기 위하여 Sn 성분이 침출되지 않는 질산을 이용하여 침출실험을 통하여 얻어진 Sn 침전물을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

고순도 주석 금속을 얻기 위하여 본 실험에서는 환원 실험과 전해정련 실험을 실시하여 회수하는 방법을 택하였다. 환원실험은 CO_2 배출 및 에너지적 문제의 영향을 최소화하기 위하여 탄소에 의한 환원보다는 수소를 이용한 환원방법을 선택하였으며, 실험 장치는 (주)고려전기로 개발에서 제작한 로를 사용하였으며, 그 로의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다.

실험 장치는 크게 가열부, 온도조절부, 가스조절부로 구

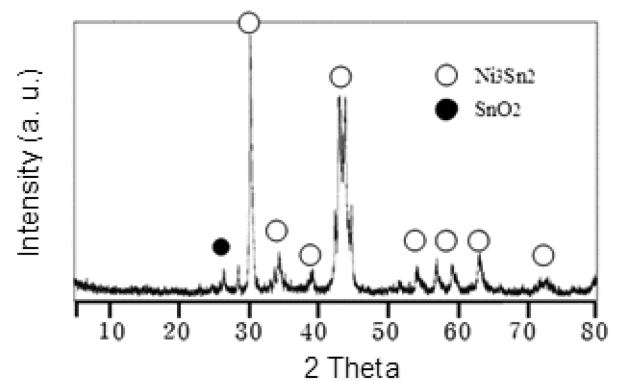


Fig. 2. XRD of Sn/Ni powder.

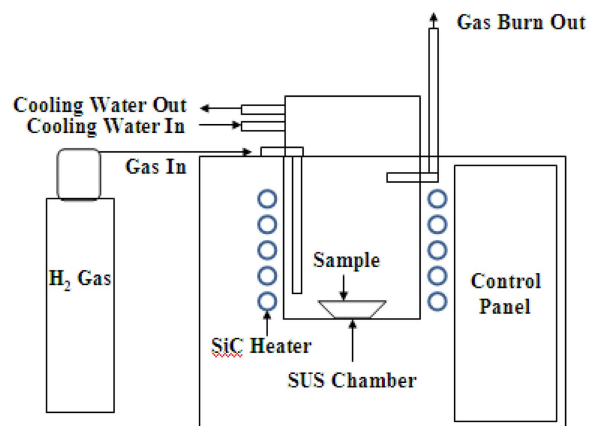


Fig. 3. A schematic diagram of the experimental apparatus for reduction of tin compounds.

성되었다. 가열부는 SiC 발열체를 사용하였으며, 사용온도는 1573~1673 K 범위로 환원 시에는 SUS316 챔버를 이용하기 때문에 상용온도는 약 1173 K 정도가 적당하다. 챔버의 크기는 200 × 200 × 400 (가로 × 세로 × 길이)이다. 온도조절부는 R-type 열전대와 PID 온도제어장치를 이용하였다. 가스조절부는 3가지 종류의 가스를 흘려보낼 수 있도록 설계를 하였으며, 실험을 위하여서는 수소가스 및 질소가스가 정량적으로 흘러들어 갈 수 있도록 5 L/min용 flow meter를 장착하였다. 실험은 자기 도가니를 사용하여 약 10 g의 샘플을 취하여 환원실험을 하였다. 그리고 가스는 우선 질소가스를 약 10분간 1 L/min의 속도로 흘린 후 수소가스를 실험온도 및 유지온도까지 흘렸다. 이때 사용한 수소가스의 유량은 1 L/min로 하였으며, 유지시간이 끝난 후 수소가스를 잠그고 챔버의 산화를 막기 위하여 약 473 K까지 SUS 챔버의 온도가 떨어질 때까지 질소가스를 흘렸다. 또한 SUS 챔버의 온도상승을 막기 위하여 실험하는 동안 냉각수를 챔버에 흘려주었다. 승온 속도는 5°C/min으로 하였으며, 냉각은 자연냉각을 실시하였다.

Sn의 전해정련의 실험을 위하여 정류기 및 전해조를 준비하였다. 사용된 전기분해 장치의 개략도는 Fig. 4에 나

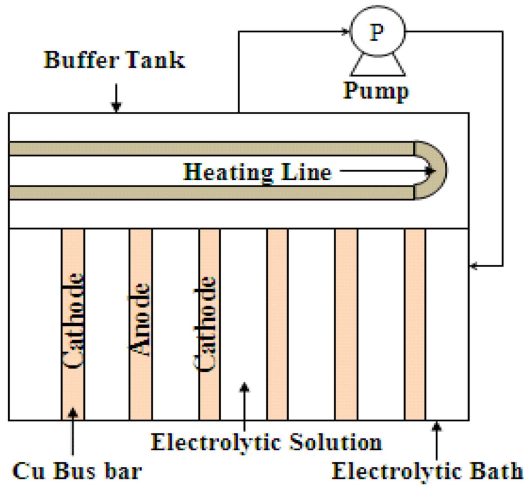


Fig. 4. A schematic diagram of the experimental apparatus for electrolysis of tin metals.

타내었다. 정류기는 구수중전기에서 제조한 고주파 방식의 IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) 사용하였으며, 전압은 15 V까지 및 전류는 50 A까지의 용량 조건까지 할 수 있도록 설계하였다. 전해조는 전해조 제조 전문 메이커인 건영플랜트에서 제조하였으며, 전해조의 용량은 약 37 L로서 크기는 220 × 260 × 650 mm(가로 × 세로 × 길이)이다.

온도는 80°C까지 제어할 수 있도록 테프론 히터를 사용하였고, 전해조의 전해액이 항상 순환할 수 있도록 마그네트 펌프를 사용하였다. 전류는 동부스바 (직경 11φ, 길이 300 mm)를 통하여 흐르도록 하였고, 전극 사이의 길이는 조절될 수 있도록 설계하였다. 전기분해에 사용되는 전해액은 H₂SiF₆ + H₂SO₄를 사용하였으며, 전해액의 조성은 무게 비로 계산하여 황산 (H₂SO₄) 60%와 규불산 (H₂SiF₆) 40%로 하였다. 이때의 황산농도는 6%, 규불산의 농도는 5%로 고정하여 실험을 실시하였다.

그리고 전해액은 항상 순환되도록 하였으며, 전해액의 찌꺼기들을 제거할 수 있도록 여과기를 통해 전해조에 공급될 수 있게 하였다. 사용된 전해액의 양은 전해조에 약 40 L와 전해액 순환을 위한 보조 전해조에 10 L를 제조하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수소환원

고순도 주석 금속을 회수하기 위하여 사용된 원료는 본 실험에서 개발하고 있는 화학분리공정인 질산 침출 후 잔 사형태로 회수한 분말을 사용하였다. 이에 대한 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. SnO₂ 결정 피크를 나타내고 있으나 결정성이 불완전하여 브로드한 형태로 나타났으며,

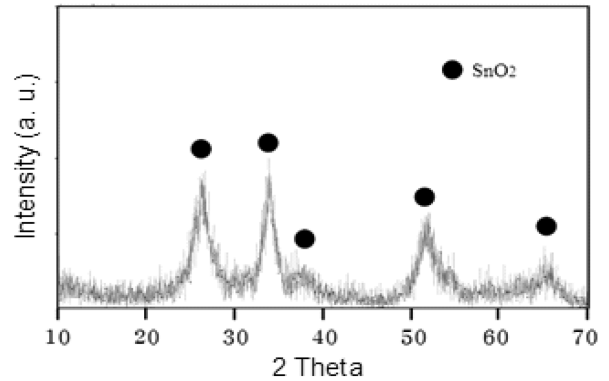
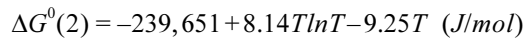
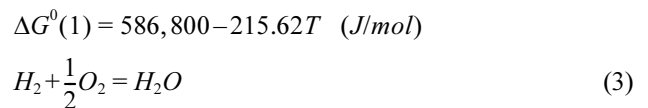
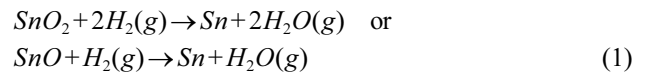


Fig. 5. The result of XRD for tin oxide.

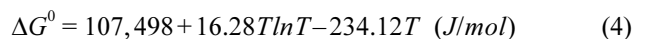
이는 산화물 형태의 수분 함유 metastannic acid (SnO₂·xH₂O)라 판단된다.

수분 함유 metastannic acid에 대하여 정확한 환원량을 파악하기 위하여 973 K에서 3시간 정도 열처리를 하여 완전 수분을 제거하였다. 열처리 후 수분 감소에 의한 무게 감소는 약 10% 정도였으며, 불순물은 Ni이 약 1.5%, Fe가 약 2.5%였다.

상기 수소에 의한 SnO₂의 환원반응식은 식 (1)과 같이 표현할 수 있으며, 자유에너지 변화는 열역학적 데이터를 이용하여 계산하면 다음과 같다⁸⁾.



상기 수소반응을 진행하기 위하여 $\Delta G^0(1) + 2\Delta G^0(2)$ 를 하면,



상기 표준자유에너지와 온도에 대한 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 이 열역학적 데이터에 의하면 약 880 K에서 표준자유에너지 변화 값은 (-)값을 가지기 때문에 환원반응이 일어날 가능성을 보여준다.

본 실험에서 회수한 주석 산화물에 대한 수소 환원 실험을 실시하였다. 환원 온도는 각각 773 K, 973 K, 1173 K로 하여 60분간 열처리하였으며, 이에 대한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이때의 SnO₂ 분말의 환원율은 SnO₂이 완

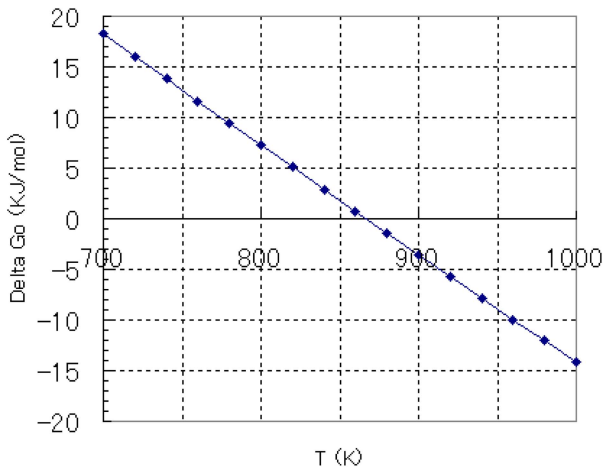


Fig.6. The change of standard free energy according to the temperature.

Table 1. The Results of Reduction for Tin Oxide

Temp.	Sample Amount (g)	After Reduction (g)	Reduction Rate (%)
773K	10.00	8.67	90.8
973K	10.00	7.83	100
1173K	10.00	7.81	100

전히 환원되었을 때의 무게감량으로 실온온도 조건에서 발생된 무게 감량을 나눔으로서 계산하였다. 결과를 살펴 보면, 773K에서는 약 91%의 환원율을 나타내었으나, 금속 Sn으로의 변화는 보이지 않았다. 973K에서는 거의 100%의 환원율을 나타내었으나, 약간 금속 Sn으로 변하는 현상을 나타내었다. 1173K의 경우에는 완전 금속 Sn으로 변화됨을 볼 수 있었다.

이와 관련하여 주석광인 석석의 수소 환원에 대한 연구⁹⁾에 따르면 823K, 120분에서는 약 10%의 환원율을 나타냈지만, 1123K, 115분에서는 100%의 환원율을 나타내었다고 보고하였다. 본 연구에서 사용한 샘플의 환원온도는 참고문헌 9의 결과와 유사하게 나왔으며, 이는 사용한 샘플에 포함된 불순물의 영향에 따른 것이라고 판단된다.

3.2. 전기분해

Sn의 정해정련에 대한 기초적인 실험을 바탕으로 하여

환원 처리된 Sn을 양극으로 제조하여 전해정련 실험을 하였다. 양극으로 사용된 Sn의 순도는 약 99% 이었으며, 음극의 경우에는 약 99.9%의 순도의 Sn 금속을 이용하여 실험을 진행하였으며, 사용한 양극 및 음극의 순도를 Table 2에 나타내었다. 사용한 전해액의 온도 및 pH는 각각 약 298 K 및 약 1.4이고, 전기전도도는 약 20.2 S/m이었다.

음극에 전착된 Sn은 스폰지 형태로 부착되어 있으며 손쉽게 음극에서 탈리할 수 있었다. 탈리된 Sn 스폰지는 세정을 한 후, 373 K에서 24시간 건조 후 무게를 측정하여 전류효율을 계산하였다. 전류효율¹⁰⁾은 다음과 아래와 같은 식에 의해 계산하였으며, 이때 전착 전류효율은 반응에 참여하는 Sn 이온의 산화가를 2가로 가정하였다.

$$\text{전류효율 (\%)} = \frac{[\text{음극전착량} \times 96500 \times 2 \times 100]}{[\text{Sn 원자량} \times \text{인가전류} \times \text{인가시간}]}$$

먼저 전극 간 거리에 따른 전해정련의 영향을 보기 위하여 전극 간 거리를 50 mm, 75 mm, 100 mm 3가지 조건으로 하여 전기분해를 실시하였다. 이때의 전류밀도 값은 0.4 A/dm²로 하였으며, 이 때 전압은 0.69~1.14 V 범위 내에서 변하였으며, 전해액의 온도는 298K이었으며, 전해시간은 약 3시간 정도에서 실시하였다.

전류효율은 전극간 거리가 50 mm (S1), 75 mm (S2), 100 mm (S3)에 늘어남에 따라 각각 약 75%, 89%, 92%로 증가함을 나타내었다. 그 이유로는 전극간 거리가 늘어남에 따라 전해액의 흐름이 원활하여 양극에서 용출한 주석이 음극에 더 많이 전착되었다고 판단된다. 그리고 전극간 거리 100 mm, 전해액 온도 298 K에서 전류밀도를 0.8 A/dm²로 2배 정도 올린 후의 전류효율 (S4)은 약 82%로 0.4 A/dm²일 경우 보다 약 10% 정도 감소하였다. 또한 전극간 거리 100 mm, 전류밀도 0.4 A/dm²에서 전해액의 온도를 313 K (S5) 및 323 K (S6)로 하였을 때의 전류효율 약 94%를 나타내었다. 이는 전해액의 온도가 상승함에 따라 양극에서 용출되는 Sn의 양이 많아져 음극으로 전착되기 때문이라 판단된다. 이들 샘플들에 대한 Sn의 순도 및 불순물의 결과는 Table 3에 나타내었다. 주석의 불순물은 사용한 음극에서 검출 가능한 원소들을 바탕으로 분석을 하였다.

불순물은 전체적으로 감소하였으며, 그 이유로는 Sn 보다 이온화 경향이 큰 원소들은 Sn과 함께 전해액에 용해

Table 2. The Results of Tin Metals for Electrolysis

	Al	Na	Ca	Co	Pb	P	Ag	Si	Ni	Fe	Cu	Sn (%)
P. E.	179	254	509	152	10	325	189	1250	1442	2935	3181	98.96
N. E.	47	244	134	17	311	-	38	345	49	228	63	99.88

(P. E.: Positive Electrode, N. E.: Negative Electrode)

Table 3. The Results of Tin Metals According to the Electrode Distance, Current Density and Electrolyte Temperature (Unit : ppm)

	Al	Na	Ca	Co	Pb	P	Ag	Si	Ni	Fe	Cu	Sn (%)
P. E.	179	254	509	152	10	325	189	1250	1442	2935	3181	98.96
S1	62	133	120	12	921	263	36	487	14	46	781	99.71
S2	60	125	140	11	891	466	20	324	5	36	669	99.73
S3	59	119	117	8	816	168	10	328	9	28	335	99.80
S4	55	121	93	1	793	110	5	357	3	19	178	99.83
S5	51	93	87	20	102	1	1	154	6	35	402	99.90
S6	30	60	68	21	84	1	1	206	3	20	324	99.92

(P. E.: Positive Electrode)

되지만, 석출전위에는 도달하지 않기 때문에 전해액 속에 이온으로 존재하기 때문에 음극에서 석출한 Sn은 고순도로 되어 진다. 이는 일반적으로 많이 상용되고 있는 Cu의 전해정제에서도 같은 원리로 회수하게 된다. 그리고 Sn 보다 이온화 경향이 작은 원소인 Ag의 경우에는 양극에서 용해되지 않고 남게 되거나 용해되더라도 전해조 바닥에 침적되기 때문에 그로 인한 불순물의 영향이 적게 된다. 각각의 불순물에 대한 제거 효율을 살펴보면, Co, Ni, Fe의 경우 약 90% 이상 제거 되었으며 특히 사용한 원료로부터 혼입되어질 수 있는 Ni과 Fe의 경우 약 98%의 제거되었다. 또한 Al, Na, Ca, Si, Cu의 경우에는 약 50% 전후로 제거되는 경향을 보였으나, Pb의 경우에는 Sn 보다 이온화 경향이 작으나 석출전위가 Sn과 비슷하기 때문에 음극에 석출되어 증가한 것으로 생각된다. 전체적인 주석의 순도는 상기 샘플 모두 99.5% 이상의 고순도의 주석으로 변환되었으며, 특히 전극간 거리 100 mm, 전류밀도 0.4 A/dm²에서 전해액의 온도를 313 K 및 323 K의 조건에서는 약 99.9%의 순도를 확보할 수 있었다.

4. 결 론

바렐도금에 사용된 페스틸볼에 함유되어 있는 Sn을 고순도 금속 Sn으로 회수하고자 실시한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Fe 성분의 스틸볼을 제거한 Sn/Ni 분말로부터 Sn과 Ni의 선택적 분리를 통하여 Sn 잔사물을 분석한 결과 산화물 형태의 수분 함유 metastannic acid (SnO₂·xH₂O)였으며, 불순물 함유량은 수분 제거 후, Ni 이 약 1.5%, Fe이 약 2.5% 전체적으로 약 5% 미만 이었다.

2. 상기 주석산화물을 수소 환원을 통하여 금속 Sn으로 회수하였으며, 온도 1173K, 1시간에서 환원율은 100%를 나타내었으며, 금속 Sn으로 변환되었다.

3. 환원된 Sn 금속을 전기분해의 양극으로 이용하여 실험을 한 결과, 전극간 거리 100 mm, 전류밀도 0.4 A/dm²에서 전해액의 온도를 313 K 및 323 K의 조건에서 약

94%의 전류효율을 나타내었으며, 얻어진 주석의 순도는 약 99.9% 이상을 나타내었다. 특히 불순물 Ni 및 Fe의 제거효율은 약 98%로 본 실험에서 가장 염려스러운 불순물의 제거효과를 보였다.

Acknowledgment

본 연구는 중소기업청에서 시행하는 2010년도 중소기업기술혁신개발사업에 의하여 “주석스크랩으로부터 고순도 주석 회수공정 개발”에 관한 일련의 연구로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. H. Kim, D. M. Shim, H. S. Nam, and J. S. Byun, “A Rotary Type Barrel Plating Apparatus (in Korean),” *Kor. Patent*, 10-2005-0117094 (2005).
2. J. Y. Lee, “Method for Recycling Tin Oxide or Tin from Plating Tin Waste Liquid (in Korean),” *Kor. Patent*, 10-2004-0107786 (2004)
3. G. H. Lee, “Crystallizer of Tin and Tin Alloys and Method Thereof (in Korean),” *Kor. patent*, 10-2005-0106682 (2005).
4. K. S. Ryu and J. S. Kim, “Method of Leaching from Sludge Contained Tin and/or Tin Oxide (in Korean),” *Kor. Patent*, 10-2007-0101110 (2007).
5. B. S. Kim, J. C. Lee, and K. H. Lee, “A Novel Process for Extracting Valuable Metals from Waste Electric and Electronic Scrap Using Waste Copper Slag by a High Temperature Melting Method (in Korean),” *J. Kor. Inst. Resources Recycling*, **16** [3] 27-33 (2007).
6. J. W. Ahn and J. S. Seo, “Nitric acid Leaching of Electronic Scraps and the Removal of Free Nitric Acid from the Leaching Solution for the Recovery of Copper and Tin (in Korean),” *J. Kor. Inst. Resources Recycling*, **18** [5] 44-51 (2009).
7. D. W. Kim, S. T. Jang, and S. R. Choi, “A Study on the Recovery of Sn and Ni from the Steel Ball Scraps for Barrel Plating (in Korean),” *J. Kor. Inst. Resources Recycling*, **20** [4] 46-51 (2011).
8. J. S. Han, “A Study on Influences of Reaction Parameters on

- the Preparation of Nano-Sized Tin Oxide Powder by Spray Pyrolysis Process (*in Korean*),” pp. 29-32, Ph. D. Thesis, Hoseo University, Chungnam, 2009.
9. Y. H. Lee and H. Y. Yang, “A Study on the Reduction of Cassiterite by Hydrogen (*in Korean*),” *J. Kor. Inst. Metals*, **16** [3] 166-72 (1978).
10. D. J. Lee and H. S. Choi, Introduction to Electrochemistry (*in Korean*), pp. 7-8, Ajin Press, 2001.