

## 폐 CRT로부터 Y의 회수

진준미 · 김남철 · 이재천\* · 정진기\*

공주대학교 재료공학과

한국지질자원연구원 자원활용연구부\*

## I. 서론

정보통신 시대로 접어들면서 개인용 컴퓨터(PC)의 보급이 급속히 증가하여 이제는 모든 가정이 PC를 보유할 정도로 일반화되었으며 앞으로 사이버 시대의 도래로 1인 1PC 시대를 맞을 전망이다. PC는 일정기간 사용 후 폐기되거나 새로운 기능을 가진 제품으로 교체하므로 폐PC의 발생은 필연적이다. 더욱이 급속한 기술 발달에 따른 제품의 life cycle의 단축은 폐PC의 발생을 폭발적으로 증가시켜 심각한 환경문제를 야기할 것이다.

그러나 폐PC가 환경적인 측면에서는 폐기물에 불과하지만 많은 유기물들을 함유하고 있다는 측면에서는 매력적인 2차 자원이다. 폐PC의 주요 구성 성분은 플라스틱, 유리(CRT), 철, 알루미늄, 코일, 그리고 각종 성분이 함유된 PCBs 등으로서 현재 부분적으로나마 재활용이 활발하게 시도되고 있다.

이중에서 CRT는 Funnel과 Panel을 절단하여 분리한 다음 화학적 또는 물리적 방법으로 표면에 도포되어 있는 물질들을 제거한 다음 각각 CRT 제조 원료로 다시 사용되고 있다. 물리적 방법으로 Funnel 또는 Panel 유리 표면에 도포되어 있는 물질들을 제거하는 경우 미세하게 분쇄된 유리 슬러지들이 상당량 발생한다. 이 슬러지에는 Panel 유리의 표면으로부터 제거된 형광체가 포함되어 있는데 형광체에는 Y 및 Eu와 같은 희토류 원소를 비롯한 중금속들이 함유되어 있으므로 적절한 처리기술의 개발이 요구된다.

본 연구에서는 국내의 CRT 재활용 공정에서 발생하는 슬러지에 함유되어 있는 형광체로부터 희토류 원소를 회수하는 실험을 수행하였다. HCl과 HNO<sub>3</sub>를 침출제로 사용하여 산 농도, 침출온도 및 시간 등이 Y의 추출율에 미치는 영향을 조사하였고 침출액으로부터 Y를 침전법으로 회수하는 실험을 행하였다. 또한 침출액에 존재하는 Pb의 회수실험도 행하였다.

## II. 시료 및 실험방법

## 1. 시료

본 실험에 사용한 시료는 국내의 폐CRT 재활용 공정에서 발생하는 Panel 유리 슬러지로서 입자크기는 45 $\mu$ m 이었으며 슬러지의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of the sample used in this experiment.

Elements	Eu	Y	Al	Ca	Fe	K	Na	Ba	Sr	Pb	Zn
Composition	0.02	0.25	1.27	2.12	2.02	5.53	4.7	5.51	4.6	6.72	0.54

[연락처] (우) 314-701 충남 공주시 신관동 182번지 공주대학교 재료공학과  
전준미, Tel ; 042-868-3613, E-mail : mi95@netian.com

침출제로 HCl과 HNO<sub>3</sub>를 사용하였으며 침전 실험에서는 옥살산(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)과 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 사용하였다. 기타 실험에 사용한 모든 약품은 시약급이었다.

## 2. 실험방법

슬러지로부터 Y의 침출 및 침전실험은 온도가 ±0.1℃내로 조절되는 반응조를 이용하여 행하였다. 침출실험은 1000ml 3구 반응조에 농도가 조절된 HCl 또는 HNO<sub>3</sub> 용액을 주입하고 온도를 조절한 뒤 일정량의 시료를 투입하여 행하였으며 교반속도는 500rpm이었다. 일정시간 마다 용액시료를 채취하고 Y의 분석을 행하여 침출율을 계산하였다. 침출액에 옥살산 또는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 주입하여 Y와 Pb를 각각 Y<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 PbSO<sub>4</sub> 침전으로 회수하는 실험에서는 100ml 3구 반응조를 사용하였다. 50ml 침출액을 50℃로 조절한 뒤 일정량의 침전제를 가하고 30분 동안 교반하면서 침전을 형성하였다. 침전물을 여과한 다음 건조, 하소, 칭량, 분석하여 회수율을 결정하였다.

본 실험에서 정량분석은 ICP 발광분광분석기를 이용하여 행하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

### 1. HCl 침출 실험

HCl을 침출제로 사용하여 국내의 폐CRT 재활용 공정에서 발생하는 Panel 유리 슬러지로부터 Y를 추출하는 실험을 행하였다. HCl 농도를 변화시키면서 50℃에서 슬러지를 침출하였을 때 시간에 따른 Y의 추출율을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 HCl 농도가 증가함에 따라 Y의 추출율이 증가하였으나 4.0M 이상의 HCl 농도에서는 추출율의 증가가 거의 없었다. 그리고 60분간 침출하였을 때 침출시간의 증가에 따라 Y의 추출율은 직선적으로 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 2는 침출온도를 40~90℃로 변화시키면서 3.0M HCl로 슬러지를 침출하였을 때 침출온도가 Y의 추출율에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 침출온도가 높아짐에 따라 Y의 추출율이 서서히 증가하였으며 90℃에서 급격한 증가를 나타내었다. 90℃에서 30분간 침출하였을 때 Y의 추출율은 약 90%이었으며 40분 이상에서는 약 92~93%로 거의 일정한 추출율을 나타내었다.

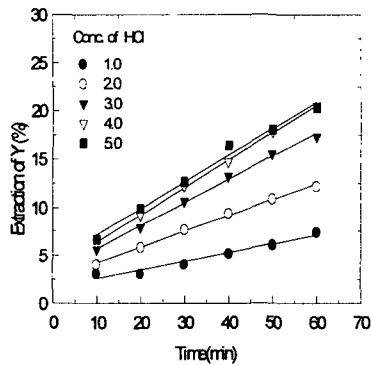


Fig. 1 Extraction of yttrium from the sludge with various concentration of HCl solution at 50℃ for 60min. (Pulp density; 10g/L)

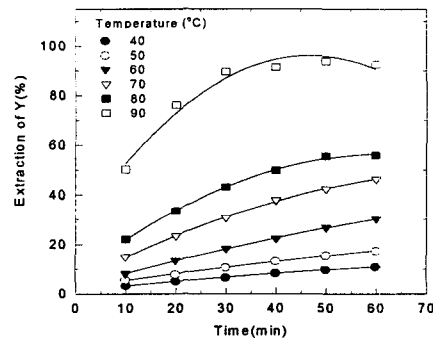


Fig. 2. Extraction of yttrium from the sludge with 3.0M HCl solution at various temperature for 60min. (Pulp density; 10g/L)

## 2. HNO<sub>3</sub> 침출 실험

HNO<sub>3</sub>를 침출제로 사용하여 슬러지로부터 Y를 추출하는 실험을 행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. HNO<sub>3</sub> 농도를 1.0~5.0M로 변화시키면서 50℃에서 60분간 Y를 추출하였다. 그림에서 보는바와 같이 HNO<sub>3</sub> 농도가 증가함에 따라 Y의 추출율이 증가하고 HCl과 유사한 추출 경향을 보였으나 HNO<sub>3</sub>에 의한 추출율이 다소 높았다.

Fig. 4는 침출온도를 40~90℃로 변화시키면서 3.0M HNO<sub>3</sub>으로 슬러지를 침출하였을 때 침출온도가 Y의 추출율에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 침출온도가 높아짐에 따라 Y의 추출율이 서서히 증가하였으며 60℃에서부터 증가율이 컸다. 그리고 90℃에서 30분간 침출하였을 때 Y의 추출율은 약 85%이었으며 40분 이상에서는 약 88%로 거의 일정한 추출율을 나타내었다.

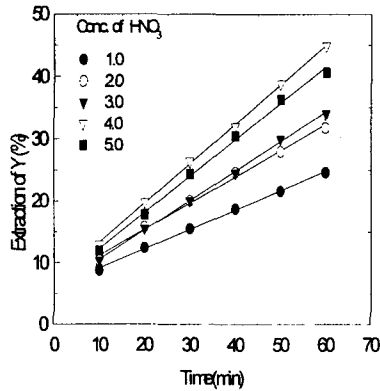


Fig. 3 Extraction of yttrium from the sludge with various concentration of HNO<sub>3</sub> solution at 50℃ for 60min. (Pulp density; 10g/L)

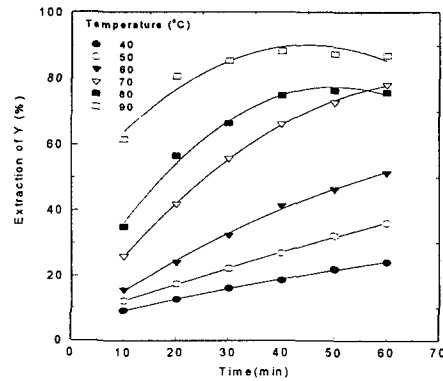


Fig. 4. Extraction of yttrium from the sludge with 3.0M HNO<sub>3</sub> solution at various temperature for 60min. (Pulp density; 10g/L)

## 3. Y와 Pb의 회수 실험

Panel 유리 슬러지 침출액으로부터 Y 및 Pb를 침전시켜 회수하는 실험을 행하였다. 침출액은 3.0M HCl로 슬러지를 90℃에서 40분간 침출하여 제조하였으며 Y 및 Pb가 각각 0.64g/L, 1.66g/L 정도 함유되어 있었다.

옥살산에 의한 Y의 침전반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

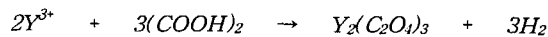


Fig. 5는 옥살산을 침출액에 투입하였을 때 옥살산 첨가량의 변화에 따른 Y<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 생성율을 나타낸 그림이다. 침전반응은 50℃에서 30분간 행하였다. 그림에서 보는바와 같이 옥살산을 약 10당량 정도 첨가하였을 때 Y<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 침전율은 7% 정도로 매우 낮았다. 옥살산의 첨가량이 증가함에 따라 Y<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 침전율은 증가하였으며 50당량을 첨가하였을 때 약 90%의 Y가 Y<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>로 침전되어 회수되었다. Y<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 형성상수 및 pK<sub>sp</sub>가 침출액에 존재하는 다른 금속원소들보다 월등히 큼에도

불구하고  $Y_2(C_2O_4)_3$ 의 침전 생성율이 낮은 것은 Y의 농도가 상대적으로 매우 낮기 때문으로 생각된다. 따라서 필연적으로  $Y_2(C_2O_4)_3$  침전에는 다른 금속원소들이 불순물로 다량 존재함으로 보다 효과적인 정제 및 회수법이 제시되어야 한다.

침출액에는 다량의 Pb가 존재함에 따라 침전시켜 회수하는 실험을 행하였다. Fig. 6는 침출액에 침전제로  $Na_2SO_4$ 을 투입하였을 때 당량비에 따른  $PbSO_4$  침전의 생성율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이  $Na_2SO_4$ 의 투입량이 증가함에 따라  $PbSO_4$ 의 생성율이 급격히 증가함을 보여 주고 있으나 약 90%의 Pb를 회수하기 위하여 40당량의  $Na_2SO_4$ 를 투입하여야 하는 것은 과도한 소모로 판단된다.

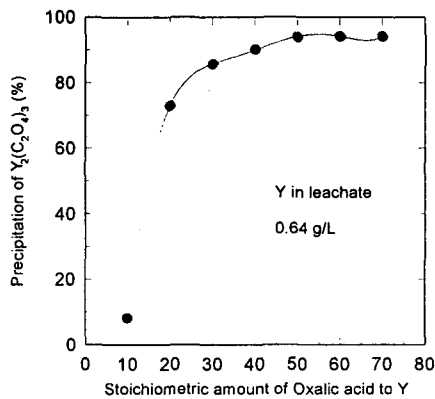


Fig. 5. Effect of number of times the stoichiometric amount of oxalic acid on the precipitation of  $Y_2(C_2O_4)_3$  at 50°C for 30min.

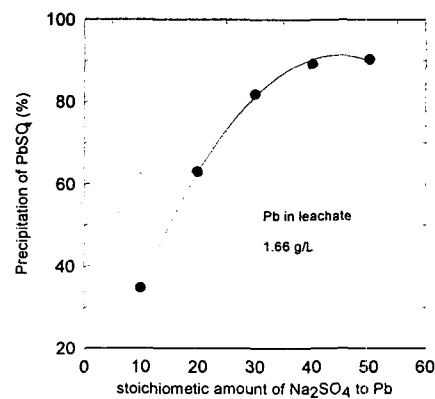


Fig. 6. Effect of number of times the stoichiometric amount of  $Na_2SO_4$  on the precipitation of  $PbSO_4$  at 50°C for 30min.

#### IV. 결론

국내의 폐CRT 재활용 공정에서 발생하는 Panel 유리 슬러지로부터 HCl 및  $HNO_3$ 에 의한 Y의 추출 거동은 유사하였으며 최적조건은 산 농도; 3.0M, 침출온도; 90°C, 침출시간; 40분이었다. 옥살산 또는  $Na_2SO_4$ 를 침전제로 사용하여 침출액으로 Y 및 Pb의 회수시 과도한 시약의 소모가 있었으며 최대 침전 생성율은 약 90%에 불과하였다.

#### 참고문헌

1. 한국자원재생공사: "폐 컴퓨터(TV포함)의 효율적 회수 및 처리방안 연구". pp 48, 56, 150, 1998.
2. 하영구, 하윤경: "탄탄족 원소들의 화학". 푸른길. pp 56, 61, 128, 538. 1999
3. 한국자원연구소: "바스트나이트로부터 원료소재 개발 및 응용에 관한 연구". pp 168. 169, 1999.
4. 김홍주, 김운수, 김우식: 탄탄늄 옥살레이트 반응성 결정화에서 반응조건에 따른 결정입자 연구. 공업화학 제 9권 7호, 1998.
5. 정동용, 김용호, 신영준, 유재형, 김종득: 질산과 옥살산 용액에서 네오디뮴옥살레이트의 용해도, 화학공학 제 34권 제 4호, 1996.