

전자스크랩 중 귀금속 회수를 위한 슬래그의 역할

권의혁, 한정환, 김병수*, 이재천*
인하대학교 재료공학부, 한국지질자원연구원*

Role of slag for separation of precious metals in electronic scrap

Eui Hyuk Kwon, Jeong Whan Han, Byong Su Kim*, Jae Chun Lee*
School of Materials Science and Engineering, Inha University
Minerals and Materials Processing Division, KIGAM*

1. 서론

전자 스크랩 중에는 Au, Pd, Cu 등의 귀금속 또는 유가금속 등이 산재해 있으며, 광물자원이 부족한 현 우리 나라 실정을 볼 때 중요한 광물^{1, 2)}이라 표현할 수 있으며, 재활용할 가치가 충분히 있음을 말할 수 있다. 그러므로, 전자 스크랩 중 귀금속 성분을 회수하는 과정에서 건식법에 의한 귀금속 성분의 농축 기술에 대해 정량적인 검토가 필요하다.

2. 이론

1) 건식야금법

건식야금법을 살펴보면, 크게 전기 아크로나 고온 유도플라즈마와 같이 초고온의 정련이 가능한 용융공정과 상용되고 있는 구리정련로를 들 수 있다. 우선 고온 유도플라즈마 용융공정의 경우, 약 1800°C에서 운전되며, 습식야금인 왕수추출법보다는 처리 속도가 빠르고 처리 및 판매가 용이한 슬래그가 형성되기 때문에 더 경제적이라고 할 수 있으나, 자본 및 에너지 집약적인 단점이 있다. 상용 구리정련로의 경우는 기 사용되고 있는 공정으로 추가적인 설비의 구축이 필요하지 않은 장점이 있으나, 주어진 시간 내에 처리할 수 있는 전자 스크랩의 양에 한계가 있다는 단점을 지니고 있다. 이는 과도한 양의 전자 스크랩이 유입될 경우 점도 증가에 따른 유동성 악화로 슬래그의 분리 조작을 저해하기 때문이고, 상대적으로 긴 처리 시간을 요구하게 된다.

예 PCB 내에 분산된 형태인 귀금속을 고형 자원으로부터 회수할 때 건식야금법은 고체 물질을 플럭스물질로 용해시켜 용탕에 접촉시킴으로써 귀금속 성분이 용탕에 고용 또는 용해되어 축적되는 과정을 통하여 회수한다. 귀금속 성분의 축적을 위해 사용하는 금속을 보통 포집금속이라 부른다. 포집금속의 선택은 액상에서의 귀금속의 용점 및 슬래그에서의 금속의 손실여부 등을 기준에 의하여 정한다. Dhara³⁾와 Keyworth⁴⁾는 슬래그 및 포집금속에 대하여 심도 있게 검토하였다. 철, 구리, 니켈 및 납 금속과 또한 구리와 니켈의 매트가 보통 포집금속으로 사용된다.

본 연구에서는 용점이 낮고, 후공정인 습식공정에서 분리가 용이한 구리를 포집금속으로 사용하여 구리의 회수율을 측정하는 연구를 수행하였다.

2) 금속입자의 Settling time 예측 이론

우선 금속입자가 중력에 의해 아래 방향인 포집금속쪽으로 이동할 것이고, 또한 반대 방향으로 부력과 형상 항력이 작용하여 force balance를 유지하면서 중속도로 침강할 것이다. 따

라서 본 연구에서는 임의의 크기와 밀도를 가진 귀금속을 가정하여 슬래그의 점도를 변수로 하여 귀금속 입자의 침강 여부를 예측하여 보았다

Settling time을 예측하기 위해서는 다음 식이 사용될 수 있다. 이 식에서 점도가 낮아야 금속성분들이 신속히 구리 속으로 이동하여 포집 되어 들어감을 예측할 수 있다.

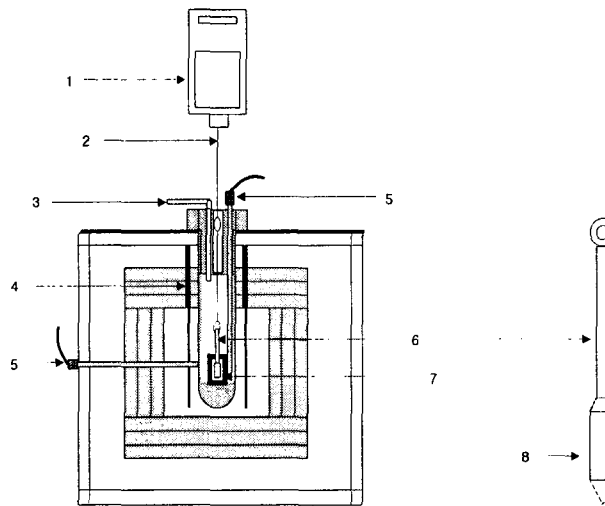
$$V_t = \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho_s - \rho) g \cdot \frac{1}{6\pi\mu R}$$

- 여기서, V_t : Terminal velocity
- R : Radius (A patical of metal)
- ρ_s : Density of metal
- ρ : Density of slag
- μ : Viscosity (poise)

3. 실험

1) 점도측정 실험

슬래그를 조제하기 위해 시약급 순수 플럭스 성분을 V 믹서에서 혼합한 후, 건조기에서 373K의 온도로 약 10시간 이상 건조하였다. 순수한 플럭스만으로 이루어진 슬래그와 산화 처리시킨 PCB 스크랩을 플럭스 성분들과 함께 혼합하여 조제한 슬래그로 나누었으며, 슬래그의 균질화를 목적으로 고주파유도 용해로를 사용하여 1673K에서 1차 용해하였다. 점도측정에는 Figure 1과 같은 Brookfield사의 DV-Ⅱ+모델의 점도계가 사용되었다. Ar분위기 하에서 점도측정을 수행하였으며 회전형 점도측정을 위해서 실린더 타입의 도가니와 스피ن들을 사용하였고 Table 1에 그 치수를 나타내었다. 도가니는 그래파이트로, 스피ن들 및 밥은 백금제를 사용하였다.



1. Viscometer 2. Pt-10%Rh suspending wire 3. Gas In 4. MoSi₂ heating element
5. Themocouple 6. Pt-10%Rh Shaft 7. Graphite Crucible 8. Bob

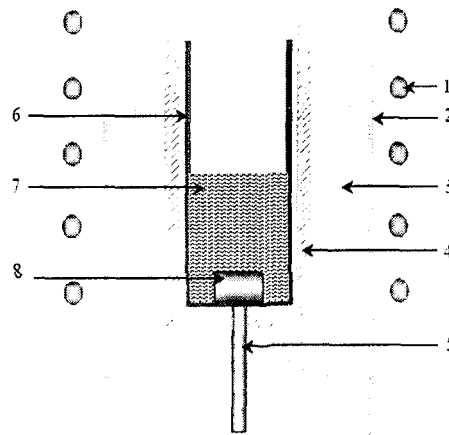
Figure 1. Schematic diagram showing experimental set-up for the measurement of viscosity⁵⁾.

Table 1. Dimension of the crucible and spindle for viscosity measurement.

Crucible	Materials	Graphite
	Diameter (mm)	40
	Hight (mm)	70
Spindle	Materials	Pt-Rh10%
	Diameter of Bob (mm)	8
	Length of Bob (mm)	15
	Diameter of shaft (mm)	3
	Length of Shaft (mm)	65
	Degree of Taper	45
Suspending wire	Materials	Pt-Rh10%
	Wire Diameter (mm)	2
	Wire Length (mm)	200×2

2) 구리 칩 회수를 위한 용해 실험

시간별 용해실험 및 온도별 용해실험도 실시하였다. 이때 슬래그 하부에 응집 회수된 구리의 무게를 측정하여 회수율 및 이 슬래그계의 적정 점도 보유 여부를 판단하였다. 용융실험은 고주파 유도로에서 실시하였다. Figure 2는 고주파유도로의 개략도이다.



1. Induction coil, 2. Quartz, 3. Alumina tube, 4. Indirect heating crucible,

5. R-type T/C, 6. Reaction crucible, 7 Slag and electronic scrap 8. Cu

Figure 2. Schematic diagram of high frequency induction furnace, indirect heating of carbon crucible was adopted.

4. 결과 및 토론

본 연구에서는 간접가열에 의한 고주파유도용해로를 이용하여 소각 폐 PCB 중 귀금속성분의 회수를 모사하는 실험을 실시하였다. 구리 칩을 Al_2O_3 -CaO-SiO₂-MgO 슬래그계에 고루 분산시킨 후, 슬래그 점도변화가 구리 칩의 용해 및 포집에 미치는 영향을 조사하였다. 고주파유도용해로를 사용하는 경우, 강력한 교반효과에 의해 슬래그 내에 산재한 구리 칩의

용해 및 응집효과가 클 것으로 예상되며, 용해 후, 최종적으로 포집된 구리 칩의 양을 측정하여 최초 투입하는 양으로부터 최종회수율을 산정하였다. 사용된 구리 칩은 20mesh의 크기를 가진 순수한 구리 칩을 실험에 사용하였다.

1) 유지시간에 따른 구리 칩 회수율 변화

Figure 3은 1350℃에서 유지시간 1, 5, 10, 30, 60분을 주었을 때 15wt%Al₂O₃-29wt%CaO-46wt%SiO₂-10wt%MgO 슬래그와 20wt%Al₂O₃-35wt%CaO-35wt%SiO₂-10wt%MgO 슬래그의 구리 칩 회수율을 비교한 결과를 나타낸 그림이다. 유지시간이 증가함에 따라 회수율이 포화됨을 알 수 있는데 본 실험 결과, 30분간의 유지시간 만으로도 귀금속의 회수에 적당한 settling time임을 알 수 있었다.

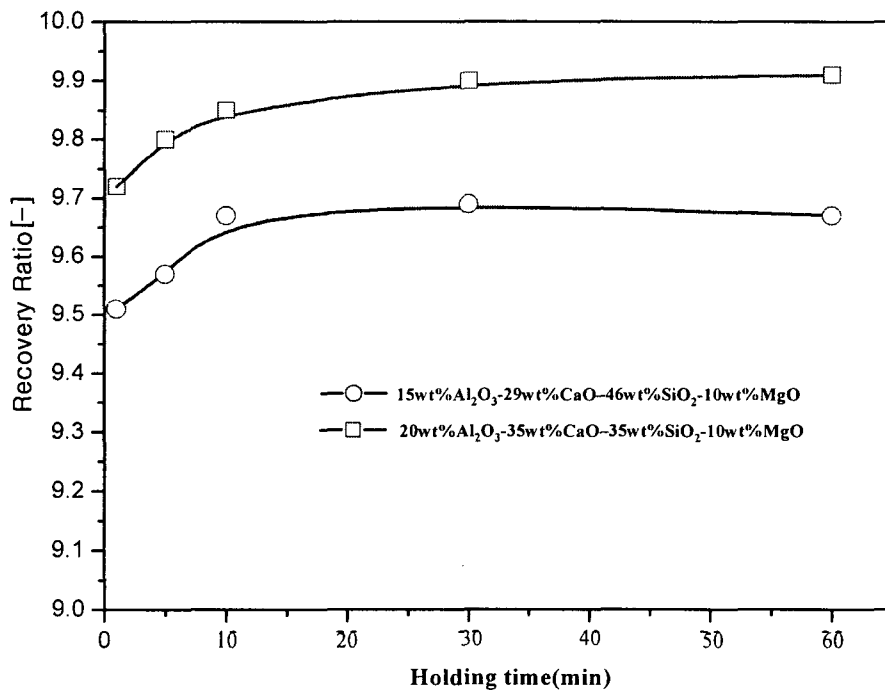


Figure 3. 15wt%Al₂O₃-29wt%CaO-46wt%SiO₂-10wt%MgO slag and 20wt%Al₂O₃-35wt%CaO-35wt%SiO₂-10wt%MgO slag's comparison

2) 용해온도에 따른 구리 칩 회수율 변화

우선 15wt%Al₂O₃-29wt%CaO-46wt%SiO₂-10wt%MgO 슬래그 조성 50g에 구리 칩 10g을 첨가하여 mixer로 충분히 혼합한 후, 1300℃~1500℃의 온도 범위에서 50℃ 간격으로 각 온도마다 30분씩 유지하는 용해실험을 실시하여, 회수율을 측정하였다.

용해온도에 따라 회수된 구리 칩의 양을 회수율로 나타내보면, Figure 4에 나타낸 바와 같이 1300℃에서는 94.3% 정도가 회수되었으나, 온도가 올라갈수록 회수율이 높아져 1500℃에서는 98%의 비교적 높은 회수율을 나타내었다. 점도를 고려한 경우, 본 용해 실험에 사용된 슬래그는 1300℃에서는 52 poise를 나타내었고, 온도가 올라갈수록 점도가 낮아져, 1500℃에서는 7.2 poise를 가진 슬래그를 나타내었다. 또한 20wt%Al₂O₃-35wt%CaO-35wt%SiO₂-10wt%MgO 슬래그조성 50g에 구리 칩 10g을 첨가하여 mixer로 충분히 혼합한 후, 1300℃~1500℃의 온도 범위에서 50℃ 간격으로 각 온도마다 30분씩 유지하는 용해실험을 실시하여, 회수율을 측정하였다.

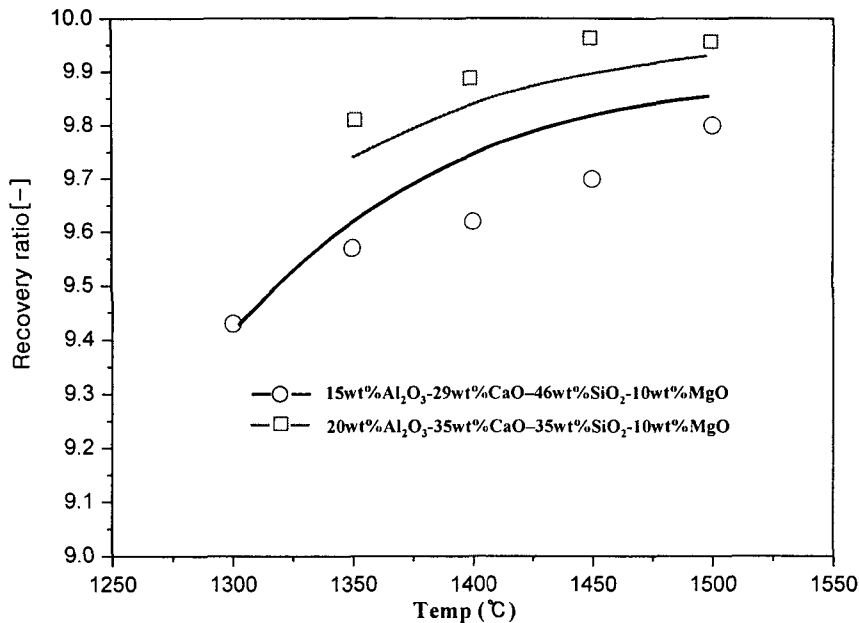


Figure 4. The temperature dependency of Cu chip recovery ratio in 15wt%Al₂O₃-29wt%CaO-46wt%SiO₂-10wt%MgO slag and 20wt%Al₂O₃-35wt%CaO-35wt%SiO₂-10wt%MgO slag

용해온도에 따라 회수된 구리 칩의 양을 회수율로 나타내 보면 1300°C에서는 슬래그와 금속성분의 분리가 원활하지 않아, data 확보가 되지 않았고 1400°C에서 다른 온도보다 낮은 회수율을 보이긴 하였지만 대체적으로 낮은 온도에서도 구리 칩 회수율이 상승되었다. 20wt%Al₂O₃-35wt%CaO-35wt%SiO₂-10wt%MgO 슬래그는 1350°C에서도 13.15 poise의 낮은 점도를 나타냈는데, 회수율에서도 98%의 높은 회수율을 보여주었다.

위와 같은 결과로부터, 슬래그의 성분 변화에 의해 점도 변화가 일어나고, 이 점도변화로 부터 점도와 회수율과의 관계를 유추할 수 있는데, 점도가 높으면 회수율이 낮아지고, 점도가 낮으면 회수율이 높아지는 것을 추측할 수 있다.

5. 참고문헌

1. E.Jackson, 1986 : Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, Ellis Horwood
2. V.A.Ettel and B. V. Tilak, 1981 : Comprehensive Treatise of Electrochemistry vol. 2, Plenum Press, p328
3. S. Dhara, 1987 : Precious Metals 1987, Processings of 11th International precious Metals institute Conference, Brussels, Belgium, Ed-G. Vermeylen and R.Verbek
4. B. Keysorth, 1982 : Precious Metals 1982, IPMI, Ed-M.EI Guindy, Pergamon Press
5. J. H. Park, D. J. Min, H. S. Song, 2002 : Metallurgical and Materials Transactions B vol. 33B, p724