

금속 성분의 회수 시 슬래그 점도의 영향

권의혁, 장성환, 한정환, 정진기*, 이재천*
인하대학교 재료공학부, 한국지질자원연구원*

Effect of Slag Viscosity on Recycling of Metal Component

Eui Hyuk Kwon, Sung Hwan Jang, Jeong Whan Han, Jin Ki Jung*, Jae Chun Lee*
School of Materials Science and Engineering, Inha University
Minerals and Materials Processing Division, KIGAM*

1. 서론

전자 스크랩 중에는 Au, Pd 등의 귀금속 또는 Cu, Ni, Fe 등의 유가금속이 산재해 있으며, 광물자원이 부족한 현 우리나라 실정을 볼 때 중요한 도시자원^[1-2]이라 표현할 수 있으며, 재활용할 가치가 충분히 있음을 말할 수 있다. 그러나 국내에서 발생하는 스크랩으로부터 유가금속을 회수하는 기술이 초기 개발단계이며, 발생량의 대부분을 외국으로 수출하여 국내자원의 국외 유출이 매우 심각하다. 따라서 전자 스크랩으로부터 귀금속을 비롯한 유가금속의 회수 기술을 개발하여 국내에서 발생하는 자원의 활용을 극대화를 연구하는 것이 시급하다.

2. 이론

용융 슬래그 중 silicate의 거동에 대한 이해를 바탕으로 슬래그에 대하여 알아보자. 철 및 비철 제련공정에 사용되는 슬래그는 산화물, 규화물 혹은 염 등으로 구성되어 있으며, 대부분의 경우, 슬래그가 유리화 응고를 하도록 하는 SiO₂의 성분을 포함한다. 슬래그의 구성 성분은 이들이 용융상태에서 화학적 성분의 거동에 따라 아래의 4가지 그룹으로 나눌 수 있다.

1. 염기성 산화물 예: CaO, MnO, FeO, MgO, Na₂O
2. 산성 산화물 예: SiO₂, P₂O₅
3. 중성 산화물 예: Al₂O₃, Fe₂O₃
4. 염 예: CaF₂, Na₃AlF₆, CaS

용융 슬래그의 분자설에 입각한 종래의 개념에 따르면 용융 슬래그는 전하를 띄지 않는 여러가지 분자들로 혼합되어 있으며, 화학적 거동은 염기성 산화물 성분과 산성 산화물 성분의 비율에 따라 정해진다.

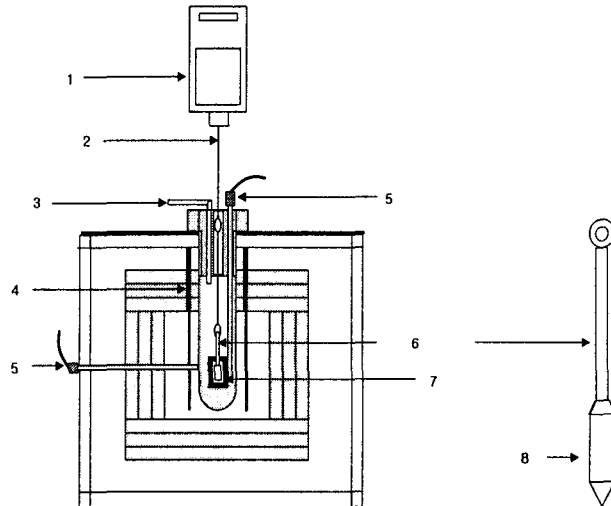
일반적인 PCB 스크랩의 슬래그 성분 중 주요 산화물로는 SiO₂, CaO와 Al₂O₃가 존재하며 SiO₂가 좀더 많은 양으로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다.^[3] 특히 SiO₂는 고체상태에서 뿐만 아니라 고온의 액체상태에서도 chain형태의 network 고리를 형성하여 슬래그의 점도를 증가시키는 원인이 되며, CaO와 함께 염기도(Basicity : CaO/SiO₂)로 관리할 수 있다.

따라서, 액/액 반응에 의한 미량의 유기금속 성분 회수를 위해 플럭스 성분을 선정 할 때에는, 소각 PCB 스크랩의 잔류성분 들을 바탕으로 점도와 융점 등을 충분히 고려해야 한다.

3. 실험

1) 점도측정 실험

슬래그를 조제하기 위해 시약급 순수 플럭스 성분을 V 믹서에서 혼합한 후, 건조기에서 373K의 온도로 약 10시간 이상 건조하였다. 파·분쇄한 PCB 스크랩을 1000℃에서 7시간 연소시킨 후, 500 μ m의 크기로 분쇄한 후 실험에 사용하였다. 순수한 플럭스만으로 이루어진 슬래그와 산화처리시킨 PCB 스크랩을 플럭스 성분들과 함께 혼합하여 조제한 슬래그로 나누었으며, 슬래그의 균질화를 목적으로 고주파유도 용해로를 사용하여 1673K에서 1차 용해하였다. 점도측정에는 Figure 1와 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 viscosity^[4].

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
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 슈퍼칸탈로에서 실시하였다. Figure 2는 슈퍼칸탈로의 개략도이다.

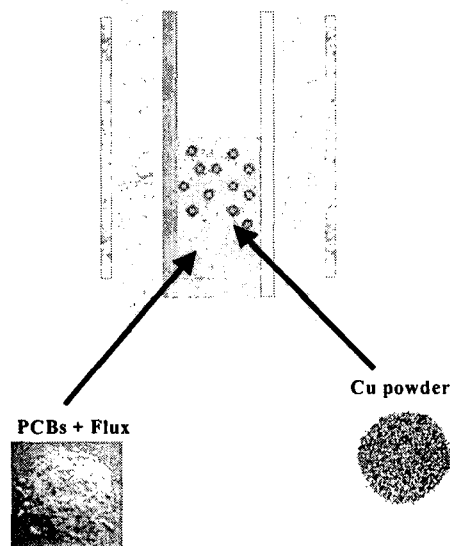


Figure 2. Schematic diagram of super kanthal furnace, indirect heating of carbon crucible was adopted.

4. 결과 및 토론

Figure 3은 슬래그의 점도를 참고문헌을 통해 상태도상에 표시한 그림이다. A는 15wt% Al_2O_3 -29wt%CaO-46wt%- SiO_2 -10wt%MgO를 B는 20wt% Al_2O_3 -40wt%CaO-30wt% SiO_2 -10wt%MgO를 나타낸 것이다.

Figure 4는 A와 B 슬래그의 점도를 측정된 그래프이다. A slag의 경우, 1500℃에서 3.04poise, 1450℃에서 4.49poise, 1400℃에서 6.92poise의 낮은 점도값이 측정되었는데, SiO_2 의 양이 줄어들고, CaO의 양이 늘어났기 때문에, 즉 염기도가 증가하여 슬래그의 점도가 낮아진 것으로 예측된다.

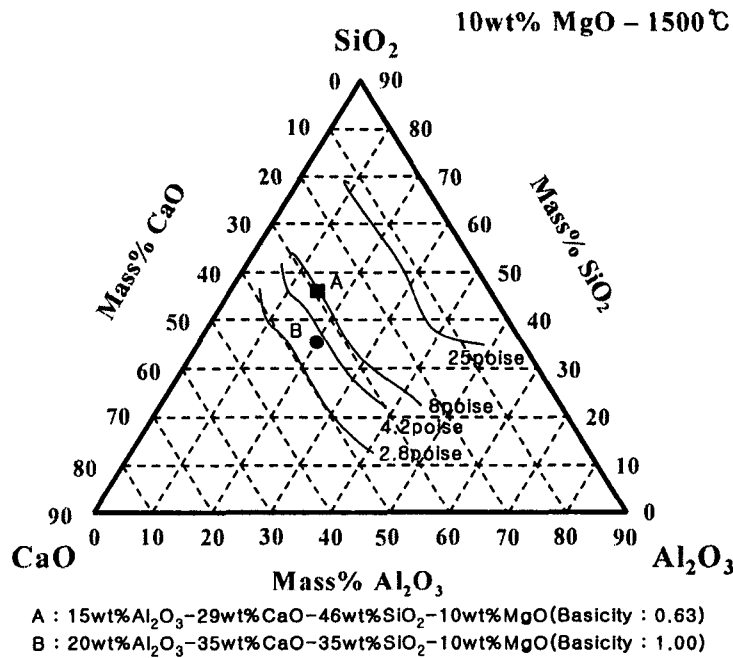


Figure 3. Iso-viscosity lines of Al_2O_3 -CaO- SiO_2 -MgO melts at 1500℃^[5]

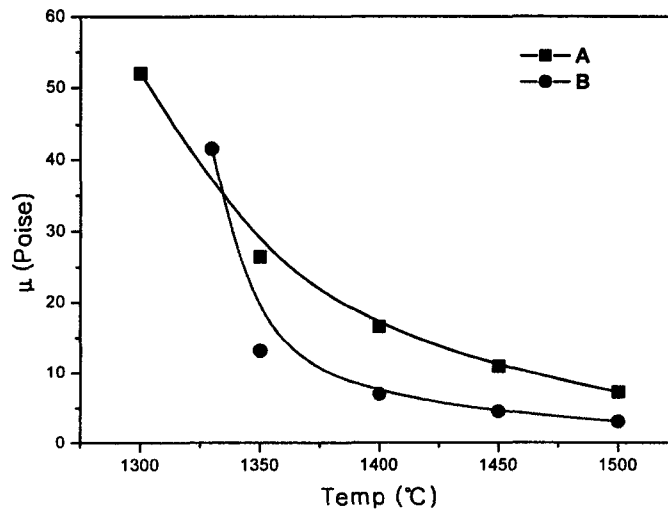


Figure 4. Viscosities of A slag and B slag

Figure 5는 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. A 슬래그 조성에서 1300℃에서는 94.3% 정도 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 슬래그로 위에 언급하였다.

슬래그 B의 경우, 1300℃에서는 슬래그와 금속성분의 분리가 원활하지 않아, data 확보가 되지 않았고 1350℃에서 13.15 poise의 점도에도, 97%에 가까운 회수율을 나타내었다. 또한, 1400℃에서 6.92 poise의 점도에서는 98%의 회수율을 나타내었다.

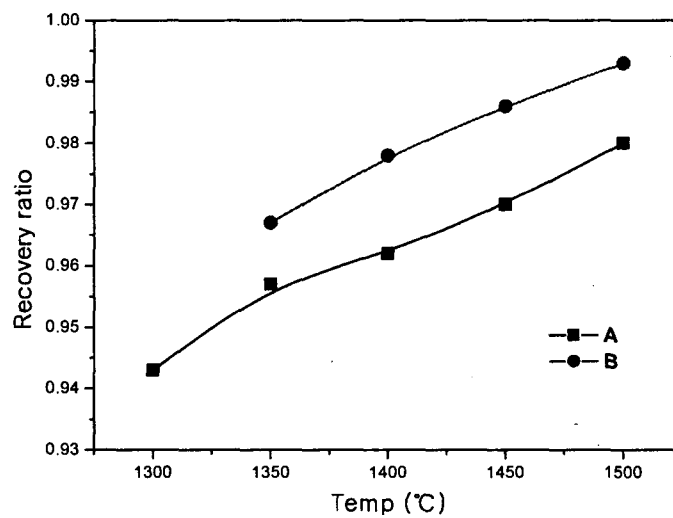


Figure 5. The temperature dependency of Cu chip recovery ratio at A slag and B slag

5. 참고문헌

1. E.Jackson, Hydrometallurgical Extraction and Reclamatuon, Ellis Horwood,1986
2. V.A.Ettel and B. V. Tilak, Comprehensive Treatise of Electrochemistry vol. 2, Plenium Press, 1981, p328
3. A. Bernades, I. Bohlinger, D. Rodriguez, H. Milbrandt, W. Wuth, Recycling of Printed Circuit Boards by Melting with Oxidizing/Reducing Top Blowing Process, TMS, 1997, p363-375
4. J. H. Park, D. J. Min, H. S. Song : Metallurgical and Materials Transactions B vol. 33B, 2002 October p724
5. James E Hoffmann, Recovering Precious Metals from Electronic Scrap, JOM, 1992 p43-48