

폐 PCB 재활용공정에서 금속성분회수에 미치는 슬래그조성 및 조건

장성환, 한정환, 김병수*, 정진기*, 이재천*
인하대학교 신소재공학부, 자원재활용기술개발사업단*

Effect of Slag Compositions and Conditions on the Extraction of Metallic Components during Recycling of Used PCB

Sung Hwan Jang, Jeong Whan Han, Byung Soo Kim*, Jin Ki Jung*, Jae Chun Lee*
School of Materials Science and Engineering, Inha University
Recycling Research R&D Center, KIGAM*

1. 서론

전자스크랩 내에는 기본적으로 유가 및 귀금속 성분인 Cu, Fe, Ni, Al, Au, Ag, Pd, Pt 등의 함유로 인해 부가가치가 크다. 그러나 전자스크랩 내에는 다양한 금속과 합금뿐만 아니라 무기물질과 유기물질 등의 복합적인 성분을 지니고 있는 것으로 알려져 있다. Bernades 등은 주성분으로 49%의 유리, 세라믹, 그리고 산화물을 포함하고 있으며, 19%의 플라스틱 물질, 4%의 브롬, 28%의 금속 등으로 이루어져 있다고 보고하였다^[1]. 따라서 본 연구에서는 소각 전자스크랩에 플럭스를 첨가와 더불어 온도, 입도, 염기도 및 탄소함유량의 변화에 따라 형성되는 용융 슬래그 내 유동상태에 따른 금속과 슬래그의 분리에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 이론

PCB 스크랩을 용융처리하기 위한 기초연구로서 산화처리 시료에 대한 정량분석을 실시한 결과, 표 1과 같이 산화처리 시료 중 산화물의 주성분은 SiO₂, Al₂O₃ 및 CaO가 각각 30.6, 19.3 및 14.0wt%로 분석되었다. 산화처리 시료를, 기타 성분을 제외한 주요 성분만의 3원상태도만을 가정하여 각 성분의 함량을 100%로 다시 환산하면 각각 47.9, 30.2 및 21.9%가 된다. 이 조성은 그림 1(a)의 폐곡선 내, 우 상단에 위치하여 융점은 1773K내외로 추정되고, 점도가 100 poise 이상으로 매우 높은 상태로 예상되며 금속성분의 비중분리에 적합하지 않다고 생각된다. 또한 소각처리된 전자스크랩내의 성분 중 많은 함량을 가지고 있는 SiO₂는 chain형태의 network 고리를 형성하여 슬래그의 점도를 증가시키는 원인이 되며, CaO-SiO₂의 2원계 용체에 있어서는 CaO함량이 증가함에 따라 1473K 내외의 비교적 저온의 액체 알루미늄이나 실리케이트를 형성시킬 수 있으며, 점도가 감소하는 것으로 나타나있다. CaO를 계속 첨가함에 따라 3차원 실리케이트 네트워크를 끊어주게 되어 2MO · SiO₂(orthosilicate)가 되면 모든 Si-O 사면체의 네트워크를 끊고 (SiO₄)⁴⁻의 사면체가 되어 점도가 감소한다. 이러한 현상은 Al₂O₃-CaO-SiO₂의 3원계 슬래그에서도 똑같이 적용되는 것으로 보고되어져 있다.^[2,3] 냉각과정에 따른 슬래그 점도변화를 측정함에 있어서, 조성에 따른 차이가 있지만, 일반적으로 점도가 급격히 증가하는 양상을 보이기 시작하는 특정온도가 존재하는 것으로 알려져 있다. 특정온도 이하의 슬래그 용체는 더 이상 newtonian flow를 나타내지 못하며, 이러한

현상이 시작되는 온도를 "Crystallization Temp." "Solidification Temp." 등으로 정의된다. 이에 따라 금속성분의 분리를 위해서는 용체의 형성이 중요하며 또한 형성된 용체의 점도가 고려되어야 한다. 이를 위해서는 그림 1(b)와 같이 다원계 상태도를 사용하여 추가적인 플럭스성분인 산화물 조성에 대한 검토가 필요하였다. 따라서 그림 1(b)의 4원계 상태도를 기준으로 용융처리에 적합한 융점 및 점도를 가진 슬래그 조성을 얻기 위해, 산화처리된 PCB 스크랩 내 SiO₂ 및 Al₂O₃와 CaO의 함량을 기준으로 플럭스성분을 첨가하는 경우에 대하여 검토하였다. 특히 점도와 융점을 낮추기 위해 PCB의 주요 성분인 Al₂O₃와 MgO의 함량을 각각 20wt%와 10wt%로 고정하고, SiO₂ 및 CaO를 추가로 첨가하여 슬래그 성분을 조정토록 하였다.

Composition	wt(%)	Group Product	Composition	wt(%)	Group Product
SiO ₂	30.6	Group 1 = Oxides 66.37% of PCBs	Cu	21.1	Group 3 = Alloy 25.63% of PCBs
Al ₂ O ₃	19.3		Sn	3.24	
CaO	14.0		Pb	0.39	
MgO	1.1		Fe	0.35	
BaO	0.63		Ag	0.21	
TiO ₂	0.38		Ni	0.13	
P ₂ O ₅	0.18		Cr	0.09	
Fe ₂ O ₃	0.13		Co	0.08	
MnO	0.04		Au	0.02	
C	0.31	Group 2 = Dust 0.55% of PCBs	Rh	<0.003	
S	0.24		Pt	<0.003	
			Remainder	7.45	

Table 1. Average compositions and particle size of Printed Circuit Boards.

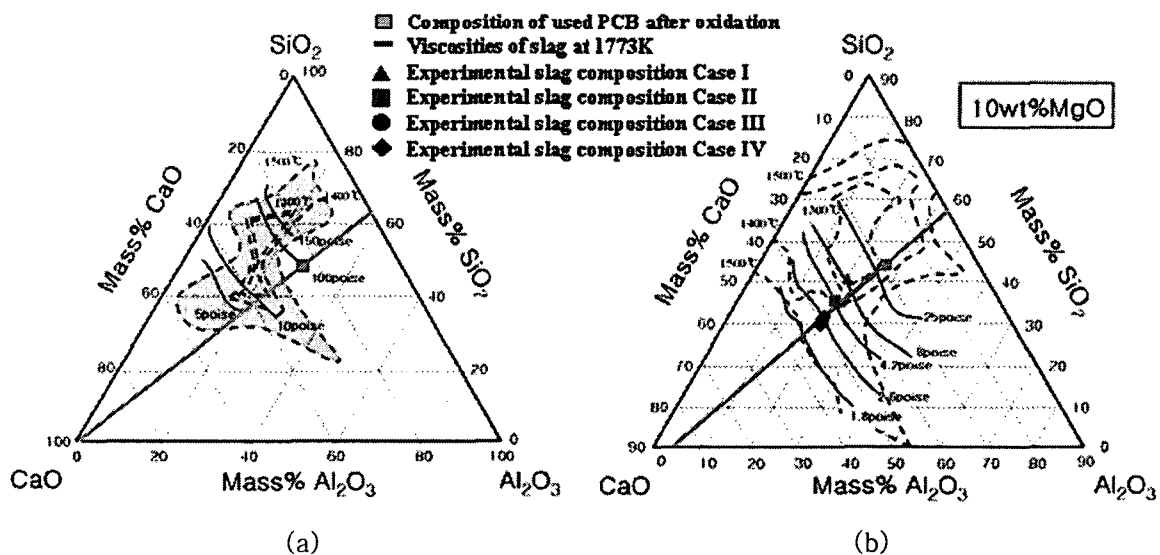


Figure. 1. Phase diagrams of a ternary (a) SiO₂-Al₂O₃-CaO and a quaternary

(b) SiO₂-Al₂O₃-CaO-10wt%MgO slag system [7].

3. 실험

1) PCB 산화처리에 따른 중량시차분석

PCB 스크랩을 산화처리 할 때 무게가 감소하는 현상이 나타나는데 이는 PCB 스크랩에 함유된 유기물질의 열분해, 산화현상에 의한 것으로 판단된다. 특히 대략 4시간의 산화처리 후에는 무게의 변화가 나타나지 않았다. 본 실험에서는 40g의 시료를 칭량하여 알루미늄 보트에 장입한 후, 수평로에 넣고 1273K로 가열하면서 순산소로 산화 처리하였다^[4].

2) 점도 측정 실험

슬래그를 조제하기 위해 시약급 순수 플럭스 성분을 V 믹서에서 혼합한 후, 건조기에서 373K의 온도로 약 10시간 이상 건조하였다. 순수한 플럭스만으로 이루어진 슬래그와 산화처리시킨 PCB 스크랩을 플럭스 성분들과 함께 혼합하여 조제한 슬래그로 나누었으며, 슬래그의 균질화를 목적으로 고주파 유도 용해로를 사용하여 1673K에서 1차 용해하였다. 점도 측정에는 Brookfield사의 DV-Ⅱ+모델의 점도계가 사용되었다. Ar분위기 하에서 점도 측정을 수행하였으며 회전형 점도 측정을 위해서 실린더 타입의 도가니와 스펀들을 사용하였고, 도가니는 그래파이트로, 스펀들 및 밥은 백금제를 사용하였다^[5].

3) 귀금속 및 유가금속 회수를 위한 용해 실험

입자의 크기 및 온도의 변화와 슬래그 내 carbon의 함량에 따른 용해 실험도 실시하였다. 이때 슬래그 하부에 응집 회수된 유가금속 및 귀금속의 무게를 측정하여 회수율 및 이 슬래그계의 적정 점도 보유 여부를 판단하였다. 용융 실험은 고주파 유도로에서 실시하였다.

4. 결과 및 토론

1) 슬래그의 점도 측정 결과

표 2는 20wt%Al₂O₃-CaO-SiO₂-10wt%MgO 슬래그계의 염기도의 변화(Case I-Case IV)에 따른 슬래그의 조성과 상태도 상에서의 점도와 융점을 나타내었으며, 염기도 및 온도의 변화에 따른 점도의 변화를 그림 2에 나타내었다. 1773K에서 Case I-Case IV(염기도 : 0.7-1.33)의 슬래그의 경우 각각 5.9poise, 5.3poise, 3.9poise, 2.6poise로서, 염기도가 높을수록 상대적으로 낮은 점도를 가지는 것으로 측정되었다^[8]. 그러나 1573K에서 Case I과 Case II의 경우에는 각각 31, 52poise의 높은 점도가 측정되었으며, Case III(염기도 : 1.19)와 Case IV(염기도 : 1.33)의 경우 용융 슬래그 내 고상 석출로 인한 점도의 급격한 상승 때문에 점도의 측정이 불가능하였다. 따라서 1573K에서 염기도가 낮을수록 점도는 상대적으로 낮아지는 것을 보여주며, 저 염기도인 Case I(염기도 : 0.75)의 슬래그 조성이 유가금속 및 귀금속 회수에 적합하다고 판단된다.

Table 2. Chemical compositions of the slag

	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Basicity (CaO/SiO ₂)	Viscosity(poise) at 1773K	Melting temperature(K)
	(wt%)					Phase diagram	
Case I	20	30	40	10	0.75	8	1573
Case II	20	35	35	10	1	6	1673
Case III	20	38	32	10	1.19	4.2	1723
Case IV	20	40	30	10	1.33	2.6	1723

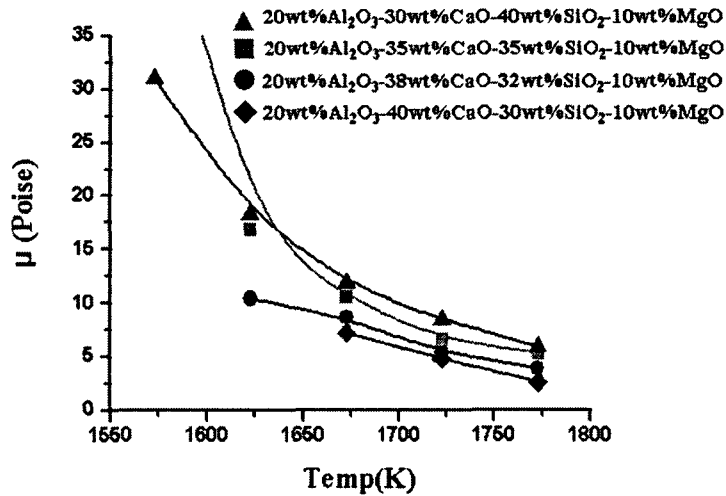


Figure 2. Viscosities of the 20wt%Al₂O₃-CaO-SiO₂-10wt%MgO slags with different basicity(0.75-1.33)

2) 온도 및 점도 변화에 따른 용융실험

상기의 점도측정 결과를 바탕으로, 1773K에서 비교적 낮은 점도를 나타낸 점도 1.19의 20wt%Al₂O₃-38wt%CaO-32wt%SiO₂-10wt%MgO 슬래그계를 대상으로 입도를 2, 0.9 및 0.3mm로 미세화함에 따라 금속성분의 회수율이 각각 72%, 95% 및 97%로 증가하였다. 결국, 0.9mm 보다 작은 입도로 파쇄된 PCB 스크랩은 산화물 사이에 균질한 혼합이 이루어져 슬래그 형성이 용이한 것으로 추정되며, 이에 따라 95%이상의 회수율이 나타났음을 확인하였다[6].

그림 3은 1573K에서 입자의 크기를 0.9mm로 고정하고 점도 변화에 따라 생성된 슬래그와 금속의 사진 및 회수율을 나타내었다. 점도가 0.75, 1.0, 1.19, 1.33으로 변화함에 따라 회수율은 각각 95, 90, 88, 83%로 나타났으며, 점도가 높은 슬래그조성(Case IV)에서는 83%이상의 회수율에도 불구하고 낮은 응집성을 보여준다.

Temperature(K)	1573			
Basicity	0.75	1	1.19	1.33
Photograph				
Extraction rate(%)	95	90	88	83

Figure 3. Photographs showing slag and metal extracted from the oxidized PCB.

3) 미연소 carbon의 함량이 금속 회수에 미치는 영향

그림 4는 1573K에서 비교적 낮은 점도를 나타낸 점도 0.75의 20wt%Al₂O₃-30wt%CaO-40wt%SiO₂-10wt%MgO 슬래그계를 대상으로 순수 플럭스 성분으로 조제한 슬래그40g에 Cu칩14g을 첨가 후 carbon의 함량에 따라 금속성분의 회수율을 측정하였다. carbon의 함량이 0.31, 1wt%로 증가함에 따라 회수율은 각각 95, 76%로 나타났으며, carbon함량이 2wt%이상에서는 Cu칩이 거의 회수

가 되지 않는다. 소각 처리한 PCB 내 미량의 carbon이 함유되어있으며, carbon의 함유량이 증가함에 따라 유가금속 및 귀금속 회수율의 감소하는 것을 보여준다.




Temperature(K)	1573		
Carbon(wt%)	0.31	1	2
Photograph			
Extraction rate(%)	95	74	-

Figure 4. Photographs showing slag and metal extracted from the oxidized PCB

이상의 결과로부터 PCB 스크랩 재활용을 위한 고온의 용융처리를 위해, 산화처리 한 PCB 스크랩의 용융실험에서 산화처리 잔재에 함유된 많은 성분들과 용점 및 점도 변화가 큰 영향을 미치는 것으로 판단되고, 많은 잔여 성분들의 복합적인 영향에 대해서는 각 금속성분에 대한 슬래그 내에서의 분배비 등 추가적으로 정량적인 분석이 필요하다. 그러나 우선적으로 자원재활용 측면에서 주요 목표 슬래그의 조성뿐만 아니라 입도, 온도, 미연소 carbon의 함량을 적절히 조절하면 PCB 스크랩 내 유가금속성분과 슬래그의 분리는 원활할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부 21C 프론티어 연구개발사업의 일환으로 산업폐기물 재활용 기술개발 사업단에서 지원하고 있는 “유가금속 회수를 위한 OA기기의 건식처리기술” 연구과제 중의 하나입니다. 본 연구를 지원해주신 모든 관계자 여러분께 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. A. Bernades, I. Bohlinger, D. Rodriguez, H. Milbrandt and W. Wuth: Minerals Metals and Materials Society(TMS), EPD Congress (1997), p. 363
2. B. Langanke, H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83 (1979) 59
3. W. Petuskey, H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84 (1980) 218
4. V. Stahleicesen GmbH, Dusseldorf: Slag Atlas 2nd Edition (1995), p. 157-160, p. 381
5. J.W. Han, E.H. Kwon, S.S. Han, J.H. Chi, B.D. You, B.S. Kim and J.C. Lee: Kor. J. Mater. Res, Vol. 13, No. 4 (2003), p. 31-36
6. Elaine Y. L. Sum: JOM April 1991, p. 53-61
7. B.S. Kim, J.C. Lee, J.K. Jeong, E.H. Kwon, S.H. Jang and J.W. Han: Kor. J. Mater. Res Vol. 15, No. 1 (2005), p. 239-245
8. J. W. Han, E. H. Kwon, S. S. Han et al., Effect of Viscosity on the Separation of Copper from Al₂O₃-CaO-SiO₂-10wt%MgO Slag System, Materials Science Forum Vol. 439, 154 (2003)