

폐프린터 기관 재활용을 위한 물리적 전처리 및 침출

정진기, 이재천, 김민석, 김은영*, 김상배
한국지질자원연구원 자원활용·소재 연구부, *과학기술연합대학원대학교

Physical Separation and Leaching for Waste Printer PCBs Recycling

Jinki Jeong, Jae-Chun Lee, Min Seuk Kim, Eun-Young Kim*, Sang-Bae Kim
KIGAM, Minerals and materials Processing Research Division
(jinkiz@kigam.re.kr)

Abstract

Printed circuit boards(PCBs) of the printer are composed of various organic and inorganic compounds as well as metals and alloys. This study was conducted to recover valuable metals from used PCBs by physical separation and leaching. The PCBs was crushed, sieved, classified by zig zag classifier and magnetic constituents were removed by the magnetic separation. The non-magnetic constituents of sizes between 1.2 and 0.6 mm especially containing high quantity of Cu (e.g. 83% on metal base and 31% on total base) were used for the leaching experiment. The effect of the nature and concentration of acids and reaction temperature were investigated. The Cu leaching rate to 98.5% in 2M nitric acid, pulp density 100g/L, 90°C, 300rpm, 1hr leaching.

1. 서론

정보화 사회로 접어들면서 정보전달을 위한 전자기기의 보급이 증가일로에 있으며 장치의 성능이 급속히 발전하며 제품의 교환 주기도 짧아져가기 때문에 폐기물의 발생량이 해마다 증가하고 있다. 프린터의 경우도 마찬가지로 폐기물의 발생량이 해마다 증가하고 있으며 이의 처리가 중요한 사회적 문제 중의 하나로 대두되고 있다.

프린터의 경우에도 누적보급량은 1992년을 기점으로 산정할 경우 이미 2,000만대를 넘어져 있는 실정이며 1996년도 이후 연간 100만대, 2000년 이후에는 연간 300만대에 가깝게 보급될 정도로 폭발적인 추세로 보급되고 있다. 누적보급량을 기준으로 산정할 경우 잉크젯 프린터가 전체 프린터 보급량의 70% 이상을 차지하고 있으며, 나머지를 레이저 프린터 및 기타 프린터가 차지하고 있다.

프린터의 내구년수를 6년으로 볼 경우 1998년도에 보급된 프린터가 올해 폐기물로 배출될 것이므로, 해마다 100만대이상 배출되다가 2년 뒤부터는 매년 200만대 이상 넘어설 것으로 추정되므로, 이에 대한 대책마련이 필요하다. 특히 잉크젯 프린터의 경우 소모품인 잉크와 전용지 등 소모품이 비싸기 때문에 프린터를 구입해놓고도 얼마안가 한 구석에서 먼지만 쌓이게 방치하는 가정이나 사무실이 적지 않으므로, 잠재배출량은 더욱 늘어날 가능성이 있다.

폐프린터의 물질재활용 방식은 기타 전자기기와 마찬가지로 플라스틱의 외체를 일차 선별한 후 재활용하고, 다시 내장되어 있는 PCBs판에서 유가물을 추출하여 재활용한다. PCBs 판에서 유가물을 추출하는 방법은 폐컴퓨터와 동일하나 유가 금속의 함유량이 다르

기에 경제성을 고려하면 동일한 방법으로의 처리가 곤란하여 새로운 기술의 정립에 필요하다.

본 연구에서는 다량 발생하는 페잉크젯 프린터의 PCBs를 대상으로 유가금속을 회수하기 위하여 물리적 처리와 습식 침출 실험을 수행하였다. 물리적 처리는 파,분쇄 그리고 체분리를 한 다음 지그재그와 자석을 통하여 입도별 유가금속의 분포를 보았으며 분리된 시료 중에서 구리의 함량이 높은 부분을 대상으로 침출실험을 수행하였다.

2. 실험

실험은 크게 두 부분으로 나누어진다. 파, 분쇄 및 체분리, 지그재그 선별, 자력선별을 통하여 입도와 분리 위치에 따른 구성성분을 알아보는 것과 구리의 함량이 높은 부분을 대상으로 하여 침출실험 부분으로 구분된다.

프린터 기판을 손바닥크기(5×5cm) 정도로 절단한 후 타발형 중속분쇄기(금성기계, KSM SP 250)를 통과시킨 다음 5mm 체를 사용하여 일차 분급하였다. +5mm 크기는 자력선별기(대보마그네틱, 1300gauss)를 이용하여 자성, 약자성, 그리고 비자성물질로 나누었으며 -5mm 시료는 다시 타발형 중속 분쇄기를 통과한 다음 2.5, 1.2, 0.6 mm 눈의 체로 분급을 한 다음 zig zag 분급기에서 under flow와 over flow 산물을 분리하여 각각 자력선별기를 통과시켜 자성, 약자성, 그리고 비자성 산물로 분리하였다. 이때 자력선별조건은 드럼회전속도 20, 벨트회전속도 50, 판각도 12° 에서 실시하였고 이때 자력선별 반복회수는 분류된 시료당 3회씩 실시하였다. 이러한 전처리를 통하여 폐 프린터 기판으로부터 총 31가지의 시료를 확보하여 분석을 한 다음 침출실험 시료로 활용하였다.

침출실험은 전처리를 통하여 금속성분 특히 구리가 다량 함유된 -1.2/+0.6 mm 크기로, zigzag에서 UF산물이며 비자성에 속한 시료를 대상으로 하였다. 실험 장치는 1 L용량의 4구 플라스크를 사용하였으며 가열은 외부의 히팅 맨틀을 사용하였다. 반응장치에는 교반기, 열전대, 응축기가 상설되었으며 남은 구멍을 이용하여 시료의 주입과 용액의 채취를 하였다. 실험은 먼저 교반을 하며 설정 온도까지 용액을 가열시킨 뒤 침출 시료를 주입하며 반응을 시작 하였다. 반응이 진행 중에 정해진 시간마다 5ml 용액을 채취하여 분석을 하였다. 실험 변수로는 산의 종류, 산 농도, 반응 온도, pulp density 등 이었다.

시료의 분석은 Inductively-Coupled Plasma (ICP/AES) (JY38 Plus, Jobin Yvon, France)를 사용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 처리

5×5cm로 절단한 프린터 기판 조각을 타발형 중속분쇄기에서 분쇄하였을 때의 파쇄손실율은 1.62% 였다. 파쇄 후의 모습은 대부분 프린터 기판의 플라스틱 조각이 주를 이루었으며 플라스틱 조각의 모습은 다각형의 판상이었다.

파쇄된 시료를 5mm 입경의 체로 분리하였다. +5mm 에는 타발형 분쇄기에서 잘 깨어지지 않아 원형이 유지되는 금속물질이 존재하였으며 자선에 의해 비자성을 제외한 산물은 95%이상 금속이었다. -5mm 산물은 다시 타발형 분쇄기로 분쇄한 다음 체분리를 하였으며 분급결과 입도별 중량 분포는 Table 1과 같다. 구리의 함량은 2.5~1.2mm 입도에서 제일 높지만 그 양이 많지 않으며 양과 함량을 동시에 고려하면 구리의 회수를 위해서는 1.2~0.6mm 입도가 적당하다.

Table 1. Weight distribution of the stamp mill products and Cu content.

size (mm)	wt (%)	Cu (%)
+5	14.7	11.6
5~2.5	7.99	28.1
2.5~1.2	9.15	32.8
1.2~0.6	24.6	28.1
-0.6	43.9	12.4
Total	100	

자력선별에 의하여 파쇄된 시료는 자성체 물질, 약자성체 물질, 비자성체 물질의 3종류로 분류가 된다. 자성체 물질은 주로 나사, 철선, 철조각 등으로 이루어져 있으며 약자성체 물질은 분말 상태의 암면류, 플라스틱 조각 중 철사가 붙어있는 것으로 이루어져 있고 비자성체 물질은 플라스틱 조각, 구리선 등이 주를 이루고 있는 것을 볼 수 있다.

zig zag 분급기를 통과한 시료는 같은 크기에서 금속의 함유율이 높아서 비중이 높은 시료는 under flow 산물이 되고 비금속의 함유율이 높은 시료는 over flow 산물이 된다. 그러므로 기관에 주 금속으로 존재하는 구리의 함유율을 under flow 시료 중에서 비자성에 속하게 된다.

아래 Fig. 1은 입도별 시료의 사진이다.

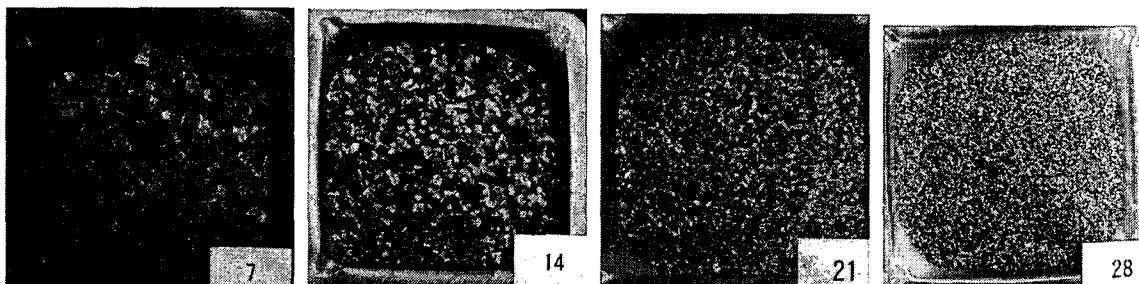


Fig. 1. Photograph of samples (zig zag under flow, non magnetic, 7: 5~2.5mm, 14: 2.5~1.2mm, 21:1.2~0.6mm, 28:-0.6mm)

이렇게 분리된 각각의 시료를 왕수에 완전 용해시킨 뒤 ICP를 이용하여 유가금속의 함량을 측정한 결과 1.2~0.6mm, 비자성, zig zag under flow 시료가 구리 함량이 높을 뿐 아니라 시료의 양도 15%정도로 상당하여 이 시료를 대상으로 침출 실험을 실시하였다. 침출 실험을 위한 시료의 금속성분에 대한 분석표는 Table 2와 같다. 금속성분외에는 플라스틱, 세라믹 등이 구성성분이다.

Table 2. Chemical composition of samples used in the leaching experiment (%)

Cu	Fe	Zn	Ni	Sn	Al	Pb	Total
31.1	0.021	0.74	0.001	0.17	4.17	0.96	37.18

3.2. 침출실험

물리적 처리에 의하여 비자성체 시료중에서 1.2~0.6mm 시료에 대한 침출실험을 실시하였다. Pulp density, 침출 온도, 산의 농도 그리고 반응시간에 따른 금속 성분의 침출율을 보았다.

3.2.1. 질산 농도의 영향

반응온도 90℃, 광액농도 100g/L, 300rpm, 반응시간 1시간 조건에서 질산의 농도를 변화시키며 침출실험을 하였다. Fig. 2는 질산 농도변화에 따른 구리의 침출율을 도시한 것이다. 산농도가 증가하면 침출율이 대체적으로 증가하지만 3몰 이상에서는 그 증가율이 높지 않다. 그림과 같이 6몰 산에서는 10분 이상이면 대부분의 구리가 도 99% 이상 침출되며 이는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 기판에 구리가 분쇄 및 분급을 통하여 노출이 되었으며 이로 말미암아 침출반응이 원활하게 되어서 인 것으로 사료된다.

3.2.2. 반응온도의 영향

광액농도 100g/L, 반응온도 90℃, 교반속도 300rpm, 질산농도 2M, 반응시간 1시간의 조건에서 광액농도변화에 따른 침출율이 Fig. 3에 도시되었다. 반응온도가 증가하면 침출율이 증가하나 70℃ 이상에서는 큰 차이가 없으며 시간이 지나면 그 차이가 더 적어진다.

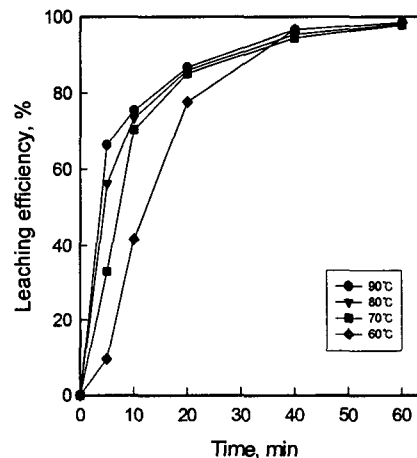
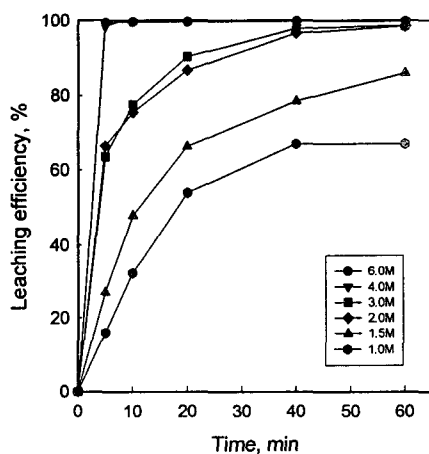


Fig. 2. Effect of HNO₃ concentration on leaching. Fig. 3. Effect of temperature on leaching.

4. 결론

본 연구에서는 다량 발생하는 페프린터의 PCBs를 대상으로 유가금속을 회수하기 위하여 물리적 처리와 습식 침출 실험을 수행하여 아래의 결론을 얻었다.

1. 물리적 처리를 통하여 구리의 평균함량 20.99%에서 70.67%의 시료를 얻을 수 있었다.
2. 2M nitric acid, pulp density 100g/L, 90℃, 300rpm, 1hr 조건에서 구리의 침출율이 98.5%였다

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어사업인 자원재활용기술개발사업단의 연구비지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.