

폐프린터 기판으로부터 유가금속회수를 위한 물리적 처리 및 침출

정진기, 이재천, 김민석, 김병수, 신선명
한국지질자원연구원 자원활용·소재 연구부

Physical Separation and Leaching for Recovery of Valuable Metals from Waste Printer PCBs

Jinki Jeong, Jae-Chun Lee, Min Seuk Kim, Byung-Su Kim, Shun Myung Shin
KIGAM, Minerals and materials Processing Research Division

요약

폐 프린터의 발생량이 해마다 증가하고 있으며 이에 대한 재활용이 필요하다. 폐 프린터의 재활용에 있어서 다른 구성성분보다 기판의 처리가 문제가 된다. 본 연구는 폐 프린터의 기판을 재활용하는 데에 습식처리공정을 적용하기 위하여 먼저 전처리로 분쇄와 분리를 실시하였다. 기판을 1cm 이하로 분쇄한 다음 자력선별기를 이용하여 자성물질을 제거하고 비자성물질을 대상으로 4, 12, 40 mesh의 체를 이용하여 시료를 분리하였다. 전처리를 통하여 금속성분 특히 구리가 다량 함유된 12/40# 에 속한 시료를 대상으로 산에 의한 침출실험을 실시하였다. 실험 변수로는 산의 종류, 산 농도, 반응 온도, pulp density 등 이었다.

1. 서론

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

프린터 누적보급량은 1992년을 기점으로 산정할 경우 이미 1,000만대를 훨씬 넘어서 있는 실정이며 1996년도 이후 연간 100만대 이상씩 보급되기 시작하여 불과 3년만에 연간 2백만대 이상 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 1995년도에 보급된 프린터가 2001년부터 폐기물로 배출될 것이므로, 그 이후로 폐프린터 잠재배출량은 해마다 100만대가 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 다르기에 ud체성을 고려하면 동일한 방법으로서의 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 통하여 입도별 유가금속의 분포를 보았으며 구리의 함량이 높은 부분을 대상으로 침출실험을 수행하였다.

2. 실험

실험은 크게 두 부분으로 나누어진다. 파, 분쇄 및 체분리를 통하여 입도에 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 이용하여 $\phi 10$ 이하(sieve size = $\phi 10$)로 파쇄한 후 자력선별기(대보 마그네틱)를 이용하여 자성물질을 제거하였다. 이때 자력선별조건은 드럼회전속도 20, 벨트회전속도 50, 판각도 12° 에서 실시하였고 이때 자력선별 반복회수는 분류된 시료당 3회씩 실시하였다.

자성체 물질을 제거한 나머지 비자성물질을 대상으로 sieve size 4 mesh, 12 mesh, 40 mesh의 3종류의 sieve를 이용하여 4 mesh over, 4 ~ 12 mesh, 12 ~ 40 mesh, 40 mesh under의 4종류로 분리하여 실험대상물질로 분류하였으며 이들 시료를 4분법을 이용하여 용해시료를 채취하였고 500ml의 왕수(질산 : 염산 = 1 : 3)에 48 시간동안 용해 후 여과하여 급속성분의 조성을 분석하였다. 이때 용해 후 잔사는 105°C 로 dry oven(JEIO TECH, FO-600M)에서 건조시킨 뒤 모습을 관찰하였다.

침출실험은 전처리를 통하여 금속성분 특히 구리가 다량 함유된 12/40# 에 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

가. 물리적 처리

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

파쇄된 시료를 자력선별기를 이용하여 자성물질을 분리하였다. 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. 이때 각각의 중량비는 자성체 물질이 10.06%, 약자성체 물질이 3.54%, 비자성체 물질이 86.4%로 나뉘어는 것을 알 수 있어 상

대적으로 비자성체 물질이 차지하는 비율이 매우 높음을 알 수 있으며 자력선별과정에서의 손실율은 1.47%였다.

유가 금속 성분의 함량이 높은 시료를 얻으면 활용가능성이 높아지므로 비자성체 물질의 입도에 따른 유가 금속 성분의 분포를 조사하였다. 이를 위하여 비자성체 물질을 체분리하였으며 사용한 체는 4, 12, 40 mesh의 3종류를 사용하였다. 분급결과는 표 1과 같이 -4/+12 mesh의 크기가 많았으며 이 공정에서 손실율은 0.53% 였다.

표 1. 비자성 물질의 입도별 중량비

size(mesh)	wt(%)
4 mesh over	22.48
4 ~ 12 mesh	46.85
12 ~ 40 mesh	23.12
40 mesh under	7.55
합계	100

+4 mesh 시료는 대부분이 플라스틱 기관 조각으로 되어 있으며 -4/+12 mesh의 시료는 +4 mesh 시료와 유사하나 전선이 많이 함유되어 있었다. -12/+40 mesh 시료는 잘게 부수진 플라스틱 조각들이 많이 있으며 피복이 벗겨진 구리선들이 다수 있었다. -40 mesh 시료는 -12/+40 mesh 시료의 모습과 유사하나 구리선이 거의 없었다.

이렇게 분리된 각각의 시료를 왕수에 완전 용해시킨 뒤 ICP를 이용하여 유가금속의 함량을 측정된 결과 -12/+40 mesh 시료가 구리 함량이 다른 시료보다 2배정도 높았기 때문에 이 시료를 대상으로 침출 실험을 실시하였다. 침출실험을 위한 시료의 금속성분에 대한 분석표는 표 2와 같다. 금속성분외에는 플라스틱, 세라믹 등이 구성성분이다.

표 2. 사용된 시료에 함유된 금속의 함량

Ag (%)	Al (%)	Au (%)	Ca (%)	Cd (%)	Co (%)	Cr (%)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Ni (%)	Si (%)	Mg (%)	Total (%)
0.05	0.69	0.02	0.19	0.00	0.07	0.00	36.46	0.09	0.36	0.19	0.21	0.00	37.94

나. 침출실험

물리적 처리에 의하여 비자성체 시료중에서 -12/+40 mesh 시료에 대한 침출실험을 실시하였다. Pulp density, 침출 온도, 산의 농도 그리고 반응시간에 따른 금속 성분의 침출율을 보았다. 먼저 침출제에 따른 효과를 보기위하여 우선 질산, 염산, 가성소다 그리고 질산에 의한 침출실험을 수행한 결과 질산 외의 침출제는 농도에 관계없이 구리나 다른 금속 성분의 침출율이 10% 이하로 낮았으며 질산에 대한 실험을 변수를 바꾸어 가며 수행하였다.

질산의 농도 변화

반응온도 90℃, 광액농도 100g/L, 300rpm, 반응시간 1시간 조건에서 질산의 농도를 변화시키며 침출실험을 하였다. 그림 1은 질산 농도변화에 따른 금속성분의 침출율을 도시

한 것이다. 산농도가 증가하면 침출율이 대체적으로 증가한다. 구리와 코발트는 증가율이 급속하나 다른 금속 원소 들은 증가의 변화폭이 크지 않다. 산의 농도증가와 반응시간 증가 등을 통하여서도 침출율은 크게 증가하지 않았다. 그림과 같이 8몰 산에서도 60% 이하의 침출율을 보이며 침출이 원활하지 않다. 이는 침출이 원활해지기 위해서는 금속성분이 플라스틱에서 박리되어 노출이 되어야 하는데 현재의 처리공정에서는 전처리 공정이 원활하지 못하여 발생한 것으로 보인다. 침출율을 높이기 위해서는 전단계인 물리적 처리의 개선이 필요하다.

광액농도변화

반응온도 90℃, 교반속도 300rpm, 질산농도 6M, 반응시간 1시간의 조건에서 광액농도 변화에 따른 침출율이 그림 2에 도시되었다. 광액의 농도가 증가하면 침출율이 감소한다. 금속 성분별로 전체적으로 유사한 경향을 보이고 있다.

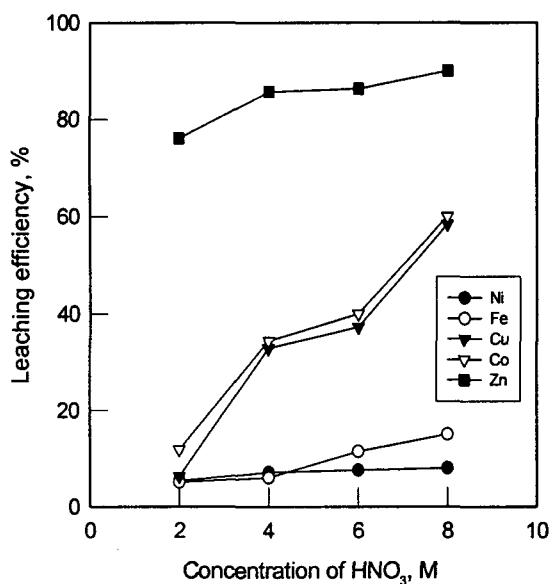


그림 1. 질산의 농도변화에 따른 침출율

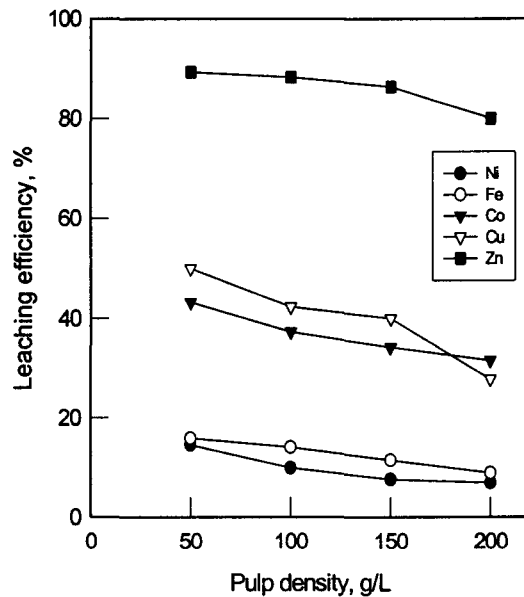


그림 2. 광액농도의 변화에 따른 침출율

결론

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

1. 물리적 처리를 통하여 평균 20.99%의 구리함량이 36.46%의 시료를 얻을 수 있었다.
2. 질산에 의한 침출실험 결과 산의 농도가 증가할수록, 광액농도는 감소할수록 침출율이 증가하였다.