

MLCC 스크랩으로부터 니켈의 질산 침출 연구

김은영,^{1,2} 이재천,² 김병수,² 김민석,² 정진기²

¹과학기술연합대학원대학교 폐자원활용전공

²한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

HNO₃ leaching of nickel from MLCC

Eun-young Kim^{1,2}, Jae-chun Lee², Byung-Su Kim², Min-seuk Kim², Jinki Jeong²

¹Department of Waste Recycling, University of Science & Technology, Daejeon, Korea

²Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon, Korea

1. 서론

적층형 세라믹 콘덴서(MLCC, Multi-layer Ceramic Capacitor)는 각종 전기전자 정보통신기에 사용되는 핵심 수동소자로 각광 받고 있다. 일반적으로 휴대폰에 약 150개, PDA에 약 200개, 디지털 TV에 약 300개 정도가 들어간다.¹ 이들은 개인용 휴대장비의 발달과 함께 앞으로 지속적인 수요증가가 예상되고 이에 따라 스크랩 발생량도 증가할 것이므로 MLCC 스크랩을 재활용 할 수 있는 기술 개발이 필요하다고 판단된다. MLCC는 유전체와 내/외부 전극재료로 구성되어 있다. 종래에는 전극재료로 Ag(외부전극)/Pd(내부전극)계가 사용되어 왔으나 Pd의 가격문제와 Cu 전극의 우수한 고주파 특성 때문에 Cu(외부전극)/Ni(내부전극)계로 전환되어 사용되고 있다. 유전체는 BaTiO₃를 주원료로 하며 Y₂O₃와 MnO₃, ZrO₂, SiO₂ 등이 첨가제로 사용되고 있다.

본 연구에서는 MLCC내에 내부전극으로 함유된 니켈을 회수하는 공정을 개발하기 위한 기초실험을 수행하였다. 또한 다양한 조건에서 침출율을 계산하여 이로부터 반응속도와 반응기구를 규명하고자 하였다. 침출제로 질산을 사용하였으며 산농도, 반응온도, 반응시간이 니켈의 침출거동에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 실험을 위하여 시료로 사용된 MLCC 스크랩의 조성은 ICP-AES(Inductively-Coupled Plasma, JY 38 plus)로 분석하였고 Table 1과 같다. 시료는 니켈이 무게비로 약 15%정도 함유되어있다. 침출실험을 위해 hammer mill로 -500 μ m(32mesh)로 파쇄한 후 체분리하였다. 입도별 니켈함량은 Table 2와 같다. 시료의 입도가 작아질수록 니켈의 함량이 감소하는 것을 볼 수 있다.

Table 1. Chemical composition of the studied MLCC (wt. %).

elements	Ba	Ti	Ni	Zn	Mn	Mg	Al	Ca	Cu(ppm)
wt. %	37.79	10.49	14.92	0.073	0.078	0.0025	0.2	0.72	15

Table 2. Nickel content of the different size fractions in MLCC

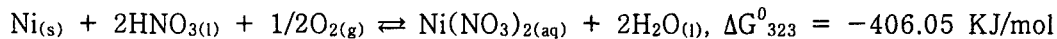
Size(μm)	Ni (wt. %)
-500/+300	15.23
-300/+180	12.86
-180/+90	10.45
-90	10.16

2.2. 실험방법

침출에 사용된 반응조는 3구 1/ 용량의 플라스크이며 가열맨틀로 반응조를 30~90℃까지 가열하였으며 반응온도는 자동온도 조절장치에 의해 일정하게 유지하였다. 침출액은 반달모양의 테플론 paddle로 교반하였으며 고온반응 시 용액의 증발을 방지하기 위하여 환류 응축기(reflux condenser)를 반응조에 설치하였다. MLCC 시료는 300 μm ~ 180 μm (-48mesh / +80mesh)의 입도를 사용하였으며 반응조 내의 침출액의 온도가 일정해지면 시료(고/액 비 5g/L)를 넣고 일정시간 간격으로 시료를 채취하였다. 침출전후 SEM/EDX(JEOL, JSM-6380LA)관찰과 XRD(Rigaku, RU 200) 분석으로 상변화와 성분 변화를 각각 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

침출반응시간은 90분으로 유지하여 충분한 반응이 일어날 수 있도록 하였다. 대부분 반응 초기에 급격한 침출반응을 보였다. 질산에 의한 MLCC내 침출반응식은 다음과 같다.



교반속도의 영향

교반속도의 변화가 니켈의 침출속도에 미치는 영향을 조사하기 위해 교반속도를 100에서 600 rpm 까지 변화시키며 실험하였다. 200 rpm 이상에서는 교반속도에 관계없이 침출율이 일정하였다. 따라서 이후 모든 실험에서는 경막확산(film boundary layer diffusion)의 영향이 없는 400 rpm 조건에서 실험하였다.

입자크기의 영향

Fig. 1은 입도크기와 반응시간에 따른 니켈의 침출율을 나타낸 것이다. -500/+300 μm 시료는 반응시간 90분에서 최대 침출율이 83.4%로 반응속도가 느렸다. 입도가 감소할수록 침출속도는 빨랐고 300 μm 이하 시료들은 90분 이내에서 95%이상의 침출율을 보이고 있다. 편의상 실험에 사용된 시료는 -300/+180 μm 크기를 사용하였다.

반응온도의 영향

Fig. 2는 온도가 침출율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 반응온도를 30~90℃까지 변화시키며 실험하였다. 그림에서 보는 것처럼 온도가 증가할수록 반응속도가 빨라짐을 알 수 있다. 온도 30℃(303K)에서는 반응시간 90분까지 약 88%의 침출율을 보이고 있으나 90℃(363K)에서는 반응 시간 10분에서 약 93% 이상이 침출되었다.

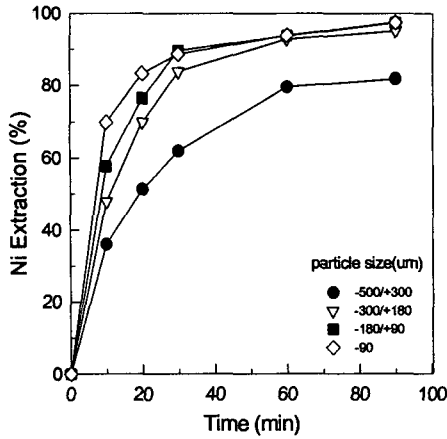


Fig. 1. Effect of particle size on the nickel leaching with 1N HNO₃ solution at 50°C for 90min.(Pulp density: 5g/l)

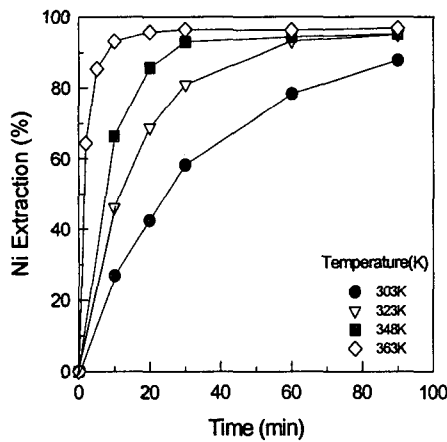


Fig. 2. Effect of temperature on the nickel leaching with 1N HNO₃ solution at 50°C for 90min.(Pulp density: 5g/l)

질산 농도의 영향

Fig. 3은 질산농도를 변화시키면서 MLCC로부터 니켈을 추출한 결과를 나타낸 것이다. 질산농도는 0.1N ~ 2N 까지 변화시키면서 실험하였다. 0.1N의 묽은 농도에서는 최고 침출율이 88% 정도였지만 0.5N이상의 농도에서는 반응시간 90분에서 추출율이 94% 이상이였다.

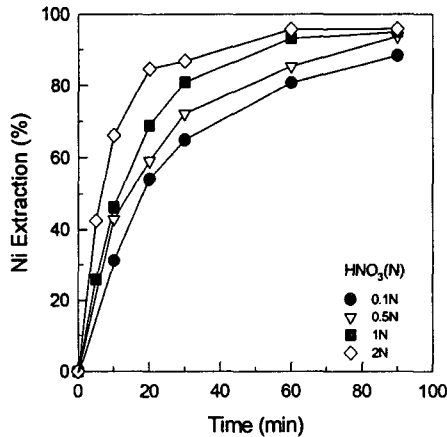


Fig. 3. Effect of HNO₃ concentration on the nickel leaching at 50°C for 90min.(Pulp density: 5g/l)

반응기구 해석

본 실험으로부터 구한 실험 데이터로부터 속도 상수와 율속 단계를 결정하였다.⁶ 입자 형상은 disc type으로 결정하여 (1)식의 Jander's equation으로 니켈의 침출 속도를 예측하였다.⁷

$$(1 - (1 - R)^{\frac{1}{2}})^2 = kt/r^2 = k_d t : \text{Jander's}$$

equation-----
 -----(1)

여기서, R은 침출비, t는 침출시간, k, k_d는 속도상수 그리고 r은 초기 입자반경이다.

Fig. 4는 다양한 온도에서 반응모델을 도시한 그림이다. 그림에서 Jander's equation은 침출을 90%까지 적절하였다. Fig. 5은 속도상수와 온도의 역수와의 상관관계를 나타낸 Arrhenius plot이다. 기울기로부터 구한 activation energy는 8.96 Kcal/mol로 많은 연구자들에 의해 보고된 값보다 약간 높았다.^{4,5,6} 그 원인은 명확하지 않으나 10 Kcal/mol이상에서도 diffusion control이 유효한 경우도 보고되고 있다.^{5,7} Fig. 6은 질산농도와 속도상수의 상관관계를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는바와 같이 질산의 농도는 속도상수와 직선관계가 성립한다. 따라서 본 실험 구간(0.1~2N HNO₃, 30~90℃)에서 (1)의 반응모델로부터 속도상수는 다음과 같이 표시할 수 있다.²

$$k_d t = K [HNO_3] \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) t$$

 -----(2)

$$= K [HNO_3] \exp\left(-\frac{37.49}{RT}\right) t$$

여기서, K는 속도 상수, [HNO₃]는 질산의 농도, E_A는 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 반응온도 그리고 t는 반응시간을 나타낸다.

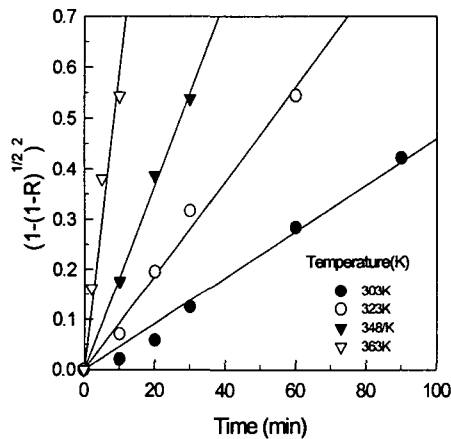


Fig. 4. Plot versus temperature for curves in Fig. 2

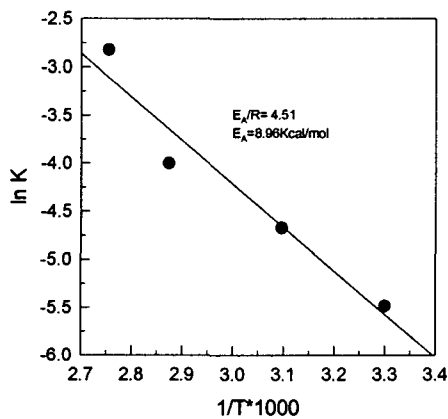


Fig. 5. Arrhenius plot for nickel leaching

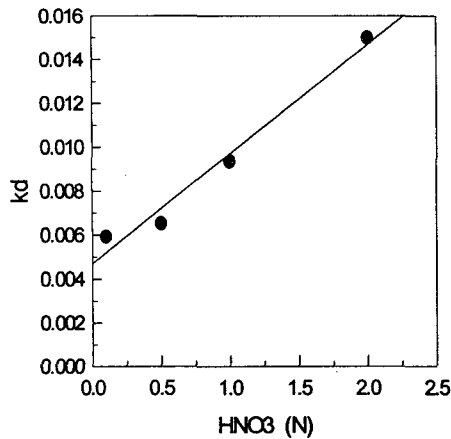


Fig. 6. Dependence of k_d on the HNO_3 concentration

4. 결론

침출제로 질산을 사용하여 MLCC 스크랩으로부터 니켈을 추출하여 회수하는 연구를 수행하여 얻어진 실험결과는 다음과 같다.

-MLCC 중 니켈은 다음과 같은 조건 하에서 약 95%이상이 침출되었다.

고/액비 5g/L, 질산농도 0.5~1N, 반응온도 50~90℃, 반응시간 90분, 입도크기 300 μ m(50mesh)이하

-disc형상으로 가정 한 Jander's shrinking core model은 침출율 90%까지 적절하였다.

-활성화 에너지는 8.96 Kcal/mol(37.49KJ/mol) 이고 확산율속 반응이었다.

5. 참고문헌

1. 심재홍, 2004 : 적층 세라믹 칩 콘덴서의 특허 동향, 한국 특허정보원.
2. D.J. Kim, K.H. Park, 1999 : *Study on the leaching mechanism of Cu and Ni from deep-sea manganese nodules with sulfuric acid*, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 37(12), pp. 1564-1569.
3. E. A. Abdel-Aal, M. M. Rashad, 2004 : *Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid*, Hydrometallurgy, 74, pp. 189- 194.
4. Habashi, F., 1980 : *Principles of extractive metallurgy*, Volume I., pp. 111-169, 223-252, Gordon and Breach, New York.
5. Jae-Min Yoo et al., 2004 : *Leaching of Nickel from a hydrodesulphurization spent catalyst with ammonium sulfate*, J. of Chem. Eng. of Japan, 37(9), pp. 1129-1134.
6. Levenspiel, O., 1999 : *Chemical reaction engineering* 3rd edn, John Wiley & Sons, New York.
7. Hernandez, L. G. et al., 1986 : *Preparation of amorphous silica by acid dissolution of sepiolite-kinetic and textural study*, J Coll. Int. Sci., 109(1), pp. 150-160.