

폐PCB로부터 유가금속의 알카리 침출

이진영, 이재천, 신희영, Mikiya Tanaka¹⁾

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

1) Metal recycling group, Research Institute for Environmental Management Technology(EMTech), AIST

Akaline leaching of variable metals from the waste PCB

Jin-Young Lee, Jae-Chun Lee, Hee-Young Shin and Mikiya Tanaka¹⁾

Minerals & material processing research DIV., KIGAM

1) Metal recycling group, Research Institute for Environmental Management Technology(EMTech), AIST

1. 서론

자원순환형 사회를 구축하기 위해서는 법체계 및 사회적 인식의 변화를 이끌어내어야 하며 더불어 경제적이고 효과적인 자원 리사이클링 기술 개발이 요구되고 있다. 특히 산업 또는 생활 폐기물은 발생형태가 다양하고 발생물의 구조 및 내용이 규격화 되어있지 않아서 리사이클링 기술개발에 많은 어려움이 있다.

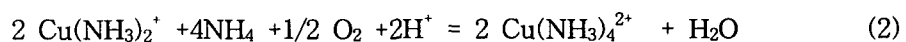
특히 전자제품의 경우, 개발주기가 단축되고 새로운 제품에 대한 꾸준한 수요가 증가함에 따라 폐전자기기의 발생량은 최근 급격히 증가하고 있으며 발생하는 폐전자기기의 구조 및 조성이 매우 다양한 복합재질로 이루어져 있다. 폐전자기기에는 플라스틱 뿐만 아니라 각종 유가금속이 함유되어 있으며 특히 핵심부품인 PCB에 유가금속이 집중되어 배출된다. 이러한 이유로 폐 PCB로부터 유가금속을 회수하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

폐PCB에서 유가금속을 회수하기 위해서는 습식공정에 의해 유가금속을 침출하여야 하는데 폐 PCB에 함유된 금속성분의 다양성으로 인해 전 성분의 침출에는 많은 어려움이 있다. 이러한 이유로 Tanaka¹⁾ 등은 폐 PCB 함유 원소중 주요성분인 구리를 선택적으로 침출하여 분리정제 및 금속 회수공정을 거쳐 고순도 구리금속을 회수하는 연구를 수행 중에 있다.

따라서 본 연구에서는 폐전자기기의 PCB를 대상으로 유가금속을 선택적으로 침출할 수 있는 알카리 침출법을 이용하여 유가금속의 대부분을 차지하는 구리를 침출, 회수하고자 하였다.

2. 구리의 알카리 침출

폐 PCB로부터 구리이온을 선택적으로 침출하기 위하여 본 연구에서는 Cu(II)이온을 산화제로 첨가한 알카리 용액(cupric amine solution)을 이용하여 침출 실험을 수행하였으며 이 경우의 침출반응은 반응식(1)과 같다. 만일 침출반응 후 대기중에 노출될 경우 반응식(2)에 의해 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (cuprous amine) 착화체가 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (cupric amine)으로 산화된다.



일반적으로 구리 스크랩의 침출율을 높이기 위해서는 침출반응을 대기중에 노출시켜서 반응식 (2)에 의해 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (cupric amine)의 농도를 증가시키는 경우가 많다. 그러나 본 연구에서는 침출용액을 Cu(I) 이온 상태로 분리정제 공정을 거쳐 고순도 금속구리를 회수하는 것이 최종목적이므로 침출이후에도 용출된 구리이온이 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (cuprous amine) 착화체를 유지하는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 침출반응 및 이후 전 공정을 대기중의 산소와의 접촉을 차단하여 실험하였다.

3. 재료 및 실험방법

본 실험에 사용된 폐PCB는 일본의 PCB 처리업체인 Mitsubishi Materials Resources Development Co.에서 제공된 -200mesh의 시료를 별도의 처리 없이 사용하였다. 시료중에 함유된 금속 성분의 화학적 분석은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Metals in Printed Circuit Board (PCB)

Elements	Wt % in PCB	Elements	Wt % in PCB
Cu	26.13	Mn	0.12
Pb	5.65	Co	0.09
Zn	3.18	Mo	0.08
Fe	2.88	Na	0.08
Ni	1.80	B	0.06
Rh	1.09	Ag	0.04
Al	0.31	Cd	0.03
Pt	0.23	Mg	0.02
Sn	0.16	Pd	0.01

폐 PCB중 함유된 유가금속을 선택적으로 침출하기 위하여 알카리 용액에 의한 유가금속 추출조건을 확립하기 위하여 Photo 1과 같은 Glove box 내부에서 외부공기를 차단하고 질소가스를 유입시켜 환원분위기에서 실험하였다.

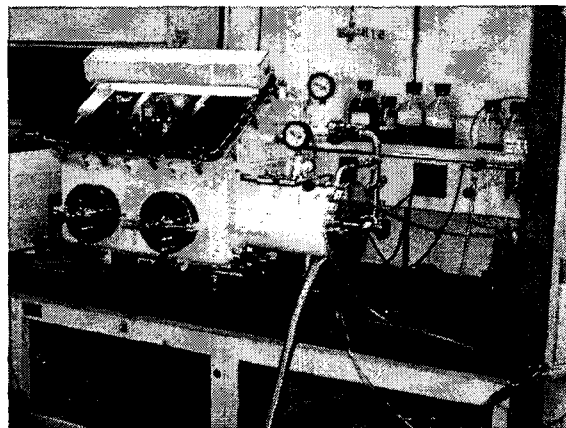


Photo 1. Glove box

4. 결과 및 고찰

1) Pulp density의 영향

PCB 스크랩의 광액농도(Pulp density)가 구리 침출에 미치는 영향을 조사하기 위하여 광액농도를 50~200g/L로 변화시키며 실험하였으며 Fig. 1~2에 그 결과를 나타내었다. 이 경우의 실험 조건은 Temp. : Room Temp., NH_3 : 5.0M, CuSO_4 : 0.3M, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 1.0M이며 반응시간은 0.5~6 시간까지 변화시키며 실험하였다. 실험결과, 반응시간의 경우 2시간 침출 이후에는 침출율 증가가 미미하여 반응시간은 2시간이 적절한 것으로 판단된다.

또한 광액농도가 증가함에 따라 침출액중의 구리농도는 0.5%에서 1.5%까지 증가하나 침출율은 50%에서 30%대로 감소함을 알 수 있다. 반면 대기중에 노출시키며 침출반응을 수행한 결과 침출액중의 구리농도는 2.2%, 침출율은 40%까지 증가하였다. 이러한 현상은 대기중에 노출된 침출액이 반응식 (2)에 의해 산화제 작용을 하는 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 이온의 농도를 증가시키는 현상에 의한 것으로 판단된다.

2) 황산구리 농도의 영향

본 연구에서는 cupric 이온을 산화제로 사용하는데 이때 cupric 이온의 공급물질로서 황산구리(CuSO_4 , Cupric sulfate)를 이용하였다. 앞서 기술한 반응식 (1)에서 보는 바와 같이 구리의 침출에 있어서 산화제 역할을 하는 Cupric 이온 농도는 매우 직접적으로 영향을 미치므로 cupric 이온 농도가 구리 침출에 미치는 영향을 조사하기 위하여 황산구리 농도를 0.3~1.2M로 변화시키며 실험하였으며 Fig. 3에 그 결과를 나타내었다. 실험결과, 황산구리 농도가 0.3에서 1.2M로 증가함에 따라 침출율은 30%에서 60%까지 증가하였다. 그러나 1.2M의 황산구리 첨가는 침출대상 구리전체량의 10배 이상에 해당하는 과도한 산화제 첨가로서 이후 공정에서 환원공정을 추가해야하는 문제를 발생시키므로 황산구리 농도 0.6M이하에서 조절하는 것이 적절한 것으로 판단된다.

3) 암모니아 및 황산화 암모늄 농도의 영향

침출용액중 구리 이온은 아민 착화물의 형태로 안정적으로 존재하게 된다. 따라서 아민 착화물을 형성에 미치는 암모니아(NH_3)와 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 농도가 구리 침출에 미치는 영향을 조사하기 위하여 암모니아(NH_3)와 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 농도를 각각, 5.0~10M, 1.0~2.0M로 변화시키며 실험하였으며 Fig. 4~5에 그 결과를 나타내었다. 실험결과, 암모니아의 경우 5M 이상의 농도에서 침출율에는 큰 변화가 없으나 황산암모늄의 경우 농도가 증가할수록 침출율이 60%에서 40%대로 감소하였다. 이는 황산화기(sulfate ion)농도가 증가하면 침출반응에 방해요인으로 작용하는것으로 판단된다.

4) 구리이온의 용해도 측정

변수실험을 통해 확인한 최적 침출율은 황산화기가 존재하는 조건(sulfate media)에서 60% 이하이며 이때의 구리이온 농도는 산화제로 첨가한 $\text{Cu}(\text{II})$ 이온을 포함하여 1.2M을 넘지 못하였다. 이러한 원인을 분석하기 위하여 황산화기가 존재하는 용액에서 $\text{Cu}(\text{I})$ 및 $\text{Cu}(\text{II})$ 의 용해도를 조사하여 그 결과를 Fig. 5~6에 나타내었다. 실험결과 암모니아농도 5M에서 $\text{Cu}(\text{I})$ 및 $\text{Cu}(\text{II})$ 의 용해도가 각각 1.4M 내외로 가장 높았으며 암모니아 농도의 증가는 오히려 용해도 감소를 나타내고 있다. 이러한 결과를 토대로 산화제인 $\text{Cu}(\text{II})$ 이온과 아민형성체인 암모늄의 공급원을 염화물 형태(염화구리 및 염화 암모늄)로 전환하여 실험하고 있으며 기초실험 결과 황산화기가 배제된 조건에서의 구리 용해도가 약 4M까지 증가하여, 높은 침출율을 나타낼 것으로 판단된다.

5. 결론

- 폐전자기기의 PCB를 대상으로 유가금속을 선택적으로 침출할 수 있는 알카리 침출법을 이용하여 유가금속의 대부분을 차지하는 구리를 침출, 회수하기 위해 Pulp density, 알카리 및 첨가제 농도, 산화제 농도, 침출시간 등의 변수 실험수행하였으며 실험결과, NH₃ 5.0 M, CuSO₄ 0.6M, (NH₄)₂SO₄ 1.0M의 조건에서 2시간 이상 침출한 결과, 1.2M Cu 용액을 얻을 수 있었다.
- 최대 용해도를 고려할 때 황산화기를 배제한 침출공정 개발이 요구됨을 확인하였다.

참고문헌

- 1) K. Koyama, M. Tanaka and J. C. Lee, "Copper Recovery from Waste Printed Circuit Board," Hydrometallurgy 2003(Fifth International Conference in Honor of Process Ian Ritchie), Vol. 2, TMS, 2003, 1555-1564.
- 2) M.S. Alam, M. Tanaka, K. Koyama and J. C. Lee, "Energy saving green technology for copper recycling from electronic scrap," COM 2004, The conference of Metallugists, Hamilton, Canada, Aug. 22~25, 2004.

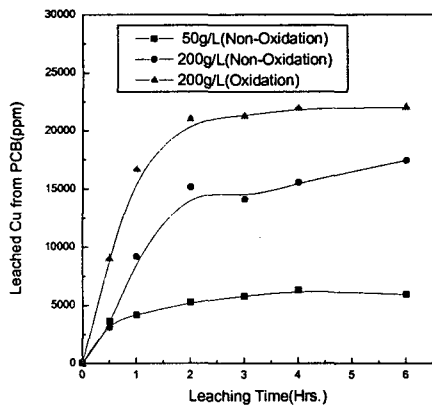


Fig. 1 Effect of pulp density on the Cu leaching

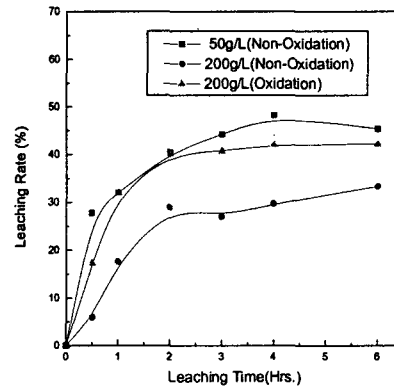


Fig. 2 Effect of pulp density on the leching rate

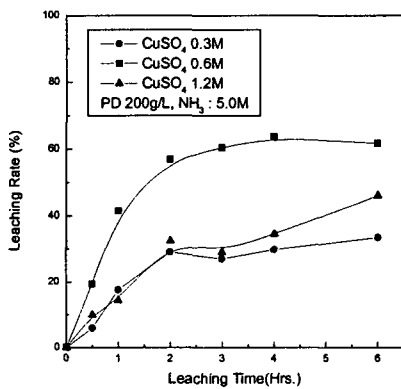


Fig. 3 Effect of CuSO₄ conc. on leaching rate

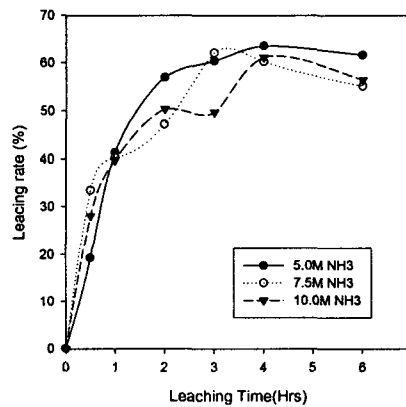


Fig. 4 Effect of NH₃ conc. on Cu leaching rate

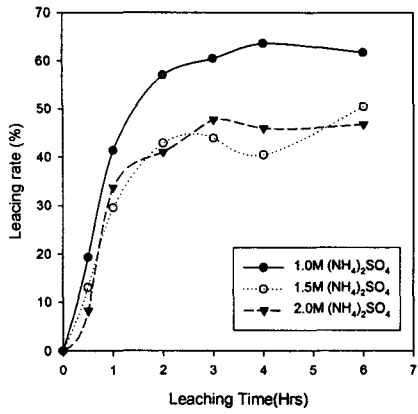


Fig.5 Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ conc. on Cu leaching rate

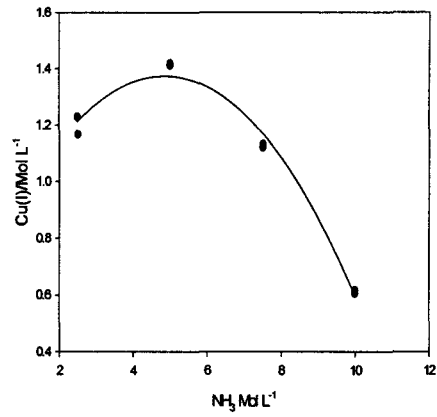


Fig.6 Solubility of cuprous ion with NH_3 conc. in the sulfate media

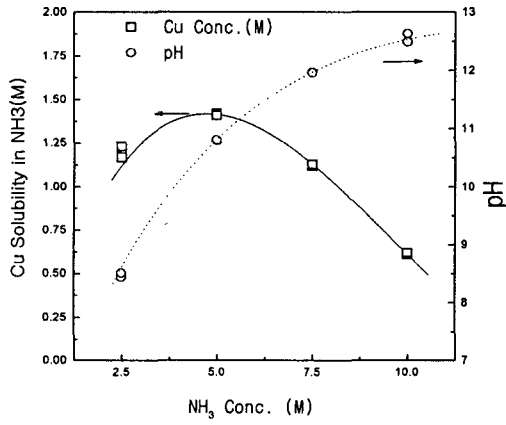


Fig.7 Solubility of cupric ion with NH_3 conc. in the sulfate media