

# 전해생성된 염소에 의한 구리 침출 연구

김은영,<sup>1,2</sup> 김민석,<sup>2</sup> 이재천,<sup>2</sup> 정진기<sup>2</sup>

<sup>1</sup>과학기술연합대학원대학교 자원순환공학부

<sup>2</sup>한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

## Leaching of copper using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution

Eun-young Kim<sup>1,2</sup>, Min-Seuk Kim<sup>2</sup>, Jae-chun Lee<sup>2</sup>, Jinki Jung<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Resources Recycling, University of Science & Technology, Daejeon, Korea

<sup>2</sup>Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon, Korea

전해 생성된 염소를 이용하여 구리를 침출하는 연구를 수행하였다. 염산농도  $1\text{molL}^{-1}$ , 반응온도  $25^\circ\text{C}$ , 교반속도  $400\text{rpm}$  조건에서 전류밀도  $10\text{mA/cm}^2$ 의 경우 반응온도에 상관없이 구리의 침출속도가 동일하였으나  $\text{Cl}_2$  생성량이 충분한  $40\text{mA/cm}^2$ 의 경우 온도가 높을수록 구리의 침출속도가 증가하였다. 침출된 구리농도가  $6\text{g/L}$  부근에 도달하면 염소의 공급속도에 상관없이 구리의 침출이 둔화되었다. 이는 구리-염소 착화물의 형성과 관련된 것으로 생각된다.

### 1. 서론

최근 전자산업의 발달과 함께 전자제품의 제품주기가 짧아지고 이에 따른 폐기물의 발생량도 급격하게 증가하였다. 또한 전 세계적으로 전자폐기물 관련 규제가 구체적으로 강화되고 있으므로 이에 따른 대비책 마련이 절실한 실정이다. 전자폐기물 중 대부분을 차지하는 프린트인쇄회로기판(PCBs: Printed Circuit Boards)은 세탁기, TV, 냉장고, 에어컨, 컴퓨터 등 모든 가전제품에 포함되어있고 Au, Ag, Cu, Sn, Zn 등 유가금속이 다량 함유되어있다<sup>1)</sup>. 따라서 폐 PCBs 내에 다량으로 함유되어있는 유가금속을 재활용한다면 매립으로 발생될 수 있는 환경오염을 저감시킬 수 있을 뿐만 아니라 유가금속의 재활용 측면에서도 이점이 있다.

폐 PCBs내에 함유된 금속 중 Au, Ag 등 고가의 귀금속 회수에 관련된 연구는 이전부터 수행되어왔지만<sup>2,3)</sup> 금속성분이 약 32%를 차지하는 구리의 회수에 관련된 연구는 아직 미비한 실정이다. 구리는 산화환원 전위가 높아서 황산이나 염산 침출은 용이하지 않다. 또한 높은 산화력을 가진 질산으로 침출할 경우 강산성의 폐수가 다량 발생하는 단점이 있다.

본 연구실에서는 폐 PCBs 내의 구리 재활용을 위한 새로운 친환경적 기술로서 전해생성된 염소를 이용한 구리침출공정을 제시한 바 있다<sup>4)</sup>. 그러나 제시된 공정의 효율향상 및 최적화를 위해서는 침출 반응기구에 대한 추가적인 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 전해생성된 염소에 의한 구리의 침출시 반응변수들의 영향을 체계적으로 조사하고 이로부터 침출반응기구를 규명하고자 하였다.

### 2. 재료 및 실험방법

실험에는 양극실(침출반응조)과 음극실로 분리된 아크릴재질의 반응조를 사용하였다. 음이온 교환막(Tokuyama, Neosepta AMX)을 사용하여 두 부분을 분리하였고 고순도 흑연과 Pt를 각각 작업전극과 대전극으로 사용하였다. 기준전극은 SCE(Saturated Calomel Electrode)를 사용하였다. 용액교반을 위해 반응조가 밀봉되는 테프론 재질의 교반봉을 설치하였으며 반응온도는 반응조를 항온조 내에 설치하여 일정

온도로 조절하였다. 전해질 용액으로 양극실과 음극실에  $1\text{molL}^{-1}$  HCl을 각각 600mL씩 주입하였으며 구리 plate(>99.9%)를 침출실험의 시료로 사용하였다. 전해액의  $[\text{Cl}^-]$ 는 HCl농도를  $1\text{molL}^{-1}$ 로 일정하게 유지하고 부가적으로 NaCl을 첨가하여 조절하였다.

침출실험은 먼저 양극실내에  $5 \times 5\text{cm}^2$  면적으로 노출시킨 구리 plate를 3면에 부착한 후 전해질 용액을 주입하여  $25 \sim 50^\circ\text{C}$ 로 조절된 온도에서 실시하였다. 전원공급기를 이용하여 흑연전극에 산화전류를 인가함으로써 염소를 발생시킨 후, 400rpm 속도로 용액을 교반시키면서 발생된 염소를 용액내로 용해시켰다. 일정시간 간격으로 매회 5mL씩 시료 채취하여 구리이온의 함량과 반응 후 잔존 염소의 양을 분석하였다. 반응 전후 구리 plate 무게를 측정하여 침출된 구리의 총량을 계산하였다. 구리의 함량은 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, Jobin Yuon JY 38plus)을 이용하여 분석하였으며 잔존 염소의 양은 Iodide-thiosulphate method로 조사하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 인가 전류밀도에 따른 전해액내 구리 농도의 변화를 나타낸 것이다. 침출조건은  $1\text{molL}^{-1}$  HCl,  $25^\circ\text{C}$ , 400rpm이었다. 동일한 전하량에서 전류밀도가 증가할수록 침출되는 구리의 양이 감소함을 볼 수 있다. 이것은 전류밀도  $10\text{mA/cm}^2$ 가  $40\text{mA/cm}^2$ 에 비해 생성된 염소량이 같은, 동일 전하량에 대해 구리와 반응할 수 있는 시간이 4배정도 길기 때문에 침출효율이 향상된 것으로 생각된다.

그림 2와 3은  $1\text{molL}^{-1}$  HCl, 400rpm 조건에서 반응온도에 따른 구리의 침출량 변화를 나타낸 그림이다. 전류밀도  $10\text{mA/cm}^2$  조건인 그림 2의 경우, 전하량에 대한 구리의 침출량은 반응온도와 무관하게 동일한 양상을 보이고 있다. 침출제로서  $\text{Cl}_2$ 의 공급량이 충분한 조건인 전류밀도  $40\text{mA/cm}^2$ 의 경우(그림 3), 반응온도가 증가할수록 구리의 침출속도가 높아졌다. 그림 2와 3의 결과로부터 전류밀도가 낮은  $10\text{mA/cm}^2$ 경우, 구리와 반응하기위한  $\text{Cl}_2$ 의 생성 속도가 율속으로 작용하고 있음을 보여준다.

그림 1과 2에서 전류밀도에 상관없이 구리농도 6g/L 부근에서부터 구리의 침출속도가 둔화되는 경향을 나타내었다.  $25^\circ\text{C}$ ,  $1\text{molL}^{-1}$   $[\text{Cl}^-]$ 조건에서 열역학적으로 안정한 구리화합물은 2가 화합물 형태로는  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_2$ 이며 1가 화합물 형태로  $\text{CuCl}_3^{2-}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2^-$ 이다<sup>9)</sup>. 이들 중 구리의 용해도와 관련된 화합물은  $\text{CuCl}_2$ 와  $\text{CuCl}$ 이다.  $\text{CuCl}_2$ 의 경우 용해도가 충분히 커서<sup>6)</sup> 구리침출에 영향을 미치지 않는다. 또한 본 실험조건에서 반응 완료 후 최종 침출액에서  $\text{CuCl}$ 의 백색 침전이 관찰되었으며  $\text{CuCl}$ 의 낮은 용해도<sup>6)</sup>로 인해 구리의 침출 속도가 둔화된 것으로 생각된다. 이는 전류밀도와 반응온도 이외에 구리와 염소이온 착화물의 용해도도 침출반응에 큰 영향을 끼침을 의미한다.

### 4. 결론

전해생성된 염소를 이용하여 구리를 침출하는 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1)  $1\text{molL}^{-1}$  HCl, 400rpm,  $25^\circ\text{C}$  조건에서 동일전하량에서 전류밀도가  $10\text{mA/cm}^2$ 에서  $40\text{mA/cm}^2$ 으로 증가할수록 반응시간의 영향으로 인해 구리의 침출량은 감소하였다.
- 2)  $1\text{molL}^{-1}$  HCl, 400rpm, 전류밀도  $10\text{mA/cm}^2$ 의 경우 반응온도에 상관없이 구리의 침출속도가 동일하였으나  $\text{Cl}_2$  생성량이 충분한  $40\text{mA/cm}^2$ 의 경우 온도가 높을수록 구리의 침출속도가 증가하였다.
- 3)  $1\text{molL}^{-1}$  HCl, 400rpm조건에서 전류밀도에 상관없이 구리의 침출량 6g/L 부근에서 침출속도가 둔화되는 경향을 나타내었다. 이것은  $\text{CuCl}$ 의 용해도와 관련된 것으로 생각된다.

### 감사의 글

본 연구는 자원재활용기술개발사업단으로부터 연구비를 지원받아 수행 중인 “폐전기·전자기기의 토탈 리사이클링 기술개발” 사업에서 얻어진 연구결과의 일부입니다. 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 이재천, 2004: "전자제품 재활용", 리사이클링백서, 산업폐기물재활용기술개발사업단, 한국자원리사이클링학회, pp. 546-578, 청문각, 서울, 한국.
2. 정진기 외, 2005: 페프린터 기관으로부터 유가금속회수를 위한 침출실험, *Applied Chemistry*, 9(2), pp. 269-272.
3. 오치정 외, 2001: 폐 PCBs로부터 귀금속(Au, Ag 등)의 선택적 침출공정, *자원리사이클링학회지*, 10(5), pp. 29-35.
4. 김민석 외, 2005: 전해생성된 염소에 의한 폐인쇄회로기판으로부터 동의 침출, *자원리사이클링학회지*, 5(14), pp. 45-53.
5. R.C. Hubli et al., 1995: *Kinetics of millerite dissolution in cupric chloride solutions*, *Hydrometallurgy*, 38, pp. 149-159.
6. R. Winand, 1991: *Chloride hydrometallurgy*, *Hydrometallurgy*, 27, pp. 285-316

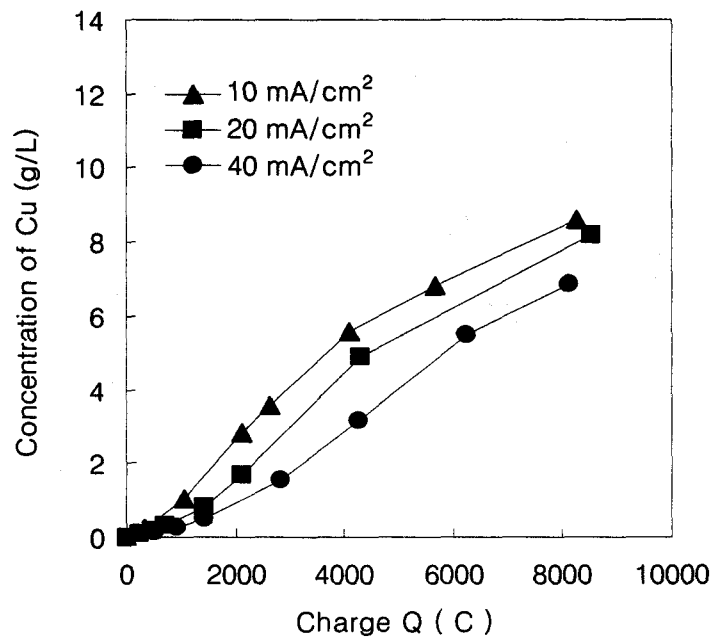


Fig. 1. Effect of current density on copper leaching.  
( $1\text{molL}^{-1}$  HCl,  $25^\circ\text{C}$ , 400rpm)

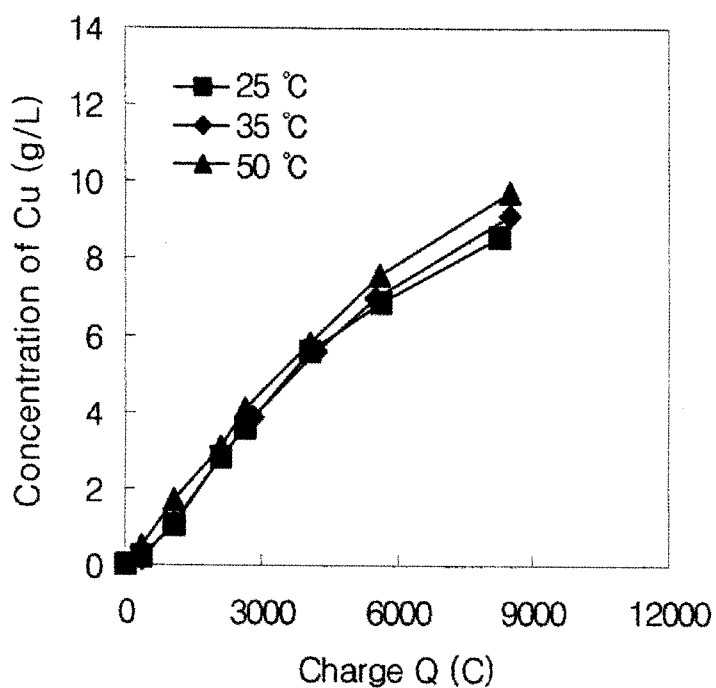


Fig. 2. Effect of temperature on copper leaching.  
( $1\text{molL}^{-1}$  HCl, 400rpm,  $10\text{mA/cm}^2$ )

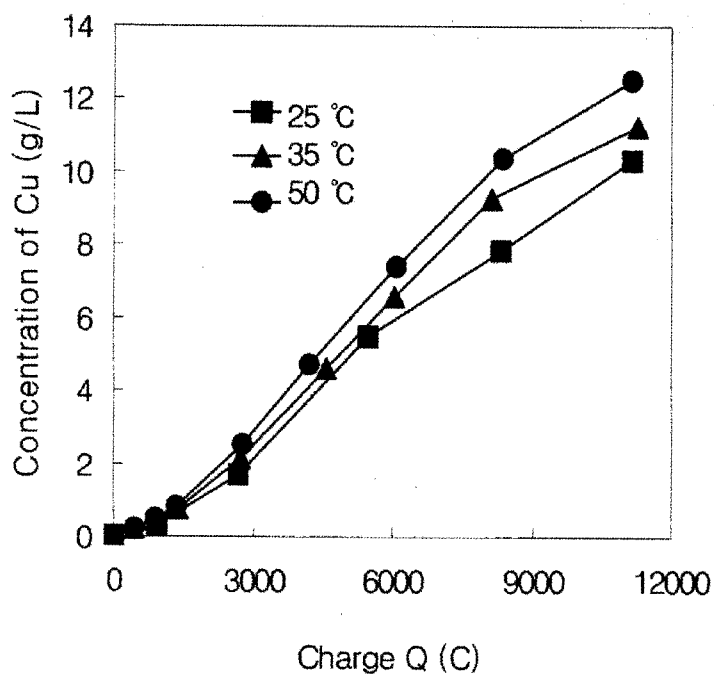


Fig. 3. Effect of temperature on copper leaching.  
( $1\text{molL}^{-1}$  HCl, 400rpm,  $40\text{mA/cm}^2$ )