

廢 PCBs로부터 貴金屬(Au, Ag등)의 選擇的 浸出工程

吳治正 · 李成五* · 鞠南杓** · 金青煥*** · †金明俊

全南大學校 資源工學科, **漢麗大學校 土木環境工學科, ***龜尾技能大學 電子科

Selective Leaching Process of Precious Metals (Au, Ag, etc.) from Waste Printed Circuit Boards (PCBs)

Chi-Jung Oh, Sung-Oh Lee*, Nam-Pyo Kook**, Ju-Hwan Kim*** and †Myong-Jun Kim

Dept. of Resources and Energy Engineering, Chonnam National University, Korea

**Chemical Engineering and Industrial Chemistry, The University of New South Wales, Sydney, 2052, Australia*

***Civil & Environmental Engineering, Halryu University, Korea*

****Dept. of Electronic Engineering, Gumi Polytechnic College, Korea*

요 약

본 연구는 폐컴퓨터 인쇄회로기판으로부터 Au와 Ag 및 유기금속을 회수하기 위해 수행하였다. 시료는 슈레더를 사용하여 1 mm 이하 입자로 분쇄한 후 정전선별하여 약 70%의 부도체를 분리제거하고, 회수된 30%의 도체는 자력선별에 사용하였다. 자력선별에 의해 42%의 자성체는 제거되고 58%의 비자성체를 유기물 침출 원료로 사용하였으며, 비자성체의 Au 및 Ag의 함량은 각각 0.227 mg/g, 0.697 mg/g 이었다. 회수된 물질로부터 Cu, Fe, Zn, Ni, Al를 침출분리하기 위해 황산과 과산화수소수를 혼합한 침출용매를 사용하였다. 2.0M 황산, 0.2M 과산화수소수, 반응온도 85°C에서 95%이상의 Cu, Zn, Fe, Ni, Al를 침출할 수 있었으며, Au와 Ag는 침출되지 않았다. 반면에 황산침출 후 잔사로부터 Au, Ag의 선택적인 침출을 위해 혼합용매(0.2M(NH₄)₂S₂O₃, 0.02M CuSO₄, 0.4M NH₄OH)를 사용하였을 때 Ag는 100%, Au는 95%이상 침출하였다. 또한 최종 잔사로부터 Pb침출은 NaCl용액을, Sn침출은 황산용액을 사용하였으며 침출율은 각각 95%, 98%를 나타냈다.

주제어: 인쇄회로기판, 정전선별, 자력선별, 침출, 화학처리, 유기금속

ABSTRACT

This study was carried out to recover gold, silver and valuable metals from the printed circuit boards (PCBs) of waste computers. PCBs samples were crushed under 1 mm by a shredder and separated into 30% conducting and 70% nonconducting materials by an electrostatic separator. The conducting materials contained valuable metals which were then used as feed materials for magnetic separation. 42% of magnetic materials from the conducting materials was removed by magnetic separation as non valuable materials and the others, 58% of non magnetic materials, was used as leaching samples containing 0.227 mg/g Au and 0.697 mg/g Ag. Using the materials of leaching from magnetic separation, more than 95% of copper, iron, zinc, nickel and aluminium was dissolved in 2.0M sulfuric acid solution, added with 0.2M hydrogen peroxide at 85°C. Au and Ag were not extracted in this solution. On the other hand, more than 95% of gold and 100% of silver were leached by the selective leaching with a mixed solvent (0.2M(NH₄)₂S₂O₃, 0.02M CuSO₄, 0.4M NH₄OH). Finally, the residues were reacted with a NaCl solution to leach Pb whereas sulfuric acid was used to leach Sn. Recoveries reached 95% and 98% in solution, respectively.

Key words: Printed Circuit Boards(PCBs), Electrostatic Separation, Magnetic Separation, Leaching, Chemical Processes, Valuable Metals.

† 2001년 1월 29일 접수, 2001년 8월 1일 수리

‡ E-mail: junkim@chonnam.ac.kr

1. 서 론

전자산업의 발달은 새로운 제품의 생산뿐만 아니라 스크랩 및 사용 후 폐기물의 발생량을 급격하게 증가시켜왔으며, 특히 정보통신분야의 활성화에 힘입어 컴퓨터의 기능면이 강조됨과 동시에 제품의 수명이 짧아짐으로써 매년 10%이상의 증가율을 보이고 있다. 그러므로 현재 연간 120만대에 이르는 폐컴퓨터의 발생은 2005년에 이르러 약 220만대 이상의 100% 증가가 예상되고 있어 오늘날 이의 처리가 심각한 문제로 나타나고 있다.^{1,2)}

폐컴퓨터나 전자스크랩에는 다량의 유기금속 외에 유독한 중금속이 다량 함유되어 있으므로 적절한 처리없이 폐기되었을 때에는 심각한 환경오염원이 될 수 있으며, 또한 자원의 낭비를 촉진하는 원인이 된다. 그러므로 전자스크랩 뿐만 아니라 폐PCB로부터 유기물회수에 대한 연구가 오래 전부터 행해져 오고 있으며, 현재 습식법과 건식법이 일부 상업적으로 혼용되거나 검토되고 있다. 건식법의 경우, 염산화 반응, 플라즈마, 전기아크로 등에서 용해하여 조금속을 회수하고 이를 화학처리하여 금속을 얻는 방법이 사용되는데, 이의 장점으로는 모든 형태의 스크랩을 처리할 수 있어 물성에 제한을 받지 않지만, 대기오염 유발과 슬래그의 증가로 유기금속의 회수율이 감소하며, 특히 Zn, Al, Pb, Sn의 회수는 불가능하다는 단점을 가지고 있다.^{3,4)} 반면에 습식법의 경우, 귀금속 처리에 시안침출, 염화침출, 가성소다 용해법 등이 주로 사용되고 있으며, 최근에는 S₂O₃에 의한 처리가 연구되고 있다.⁵⁻⁷⁾ 그러나 습식법의 경우 건식법에 비해 대기오염이 덜하고, 스크랩의 주요성분을 각각 회수할 수 있는 장점이 있으나, 복잡한 스크랩의 처리가 불가능하고 전처리가 필요하며 또한 침출액의 부피가 크고 부식성이 강하며 독성이 있다는 단점이 있다. 따라서 최근에는 전기화학법과 생화학처리에 의한 회수방법이 연구되고 있으나, 아직 경제적인 측면에서는 미지수이다.

따라서 본 연구에서는 물리적인 전처리로 유기물을 선별 분리하여 처리량을 감량한 다음 화학처리하여 금, 은 뿐만 아니라 다른 유기물을 선택적으로 분리 회수하는 공정을 개발하고자 하였다. 특히 본 기술은 기존의 복합스크랩으로부터 산용액 또는 알카리침출시 침출액으로부터 금, 은의 회수에 따른 문제점을 해결할 수 있으며, 상업화가 가능한 보다 단순화된 처리공정을 개발하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 시료 및 시약

실험에 사용된 시료는 폐컴퓨터 회수업체로부터 기증에 상관없이 폐컴퓨터 본체만을 구입하여 내부에 장착된 Printed Circuit Boards(이하PCBs 라함)를 수선분리하여 일정량을 확보하여 사용하였다. 본 연구에 사용된 PCBs의 조성으로는 금속화합물이 30 wt.%(일반금속 : Cu: 10.91%, Fe: 7.7%, Ni: 2.5%, Sn: 3.9%, Pb: 1.5%, Al: 1.7%, Zn: 1.1%, 귀금속: Au: 0.00498%, Ag: 0.00813%) 정도 함유되어 있다.

플라스틱계 물질은 30 wt.%(① C-H-O Polymers> 25%: Polyesters, Phenolformaldehyde, ② Halogenated Polymers<5% : Mainly PVC, traces PTFE, Polybromo Compounds, ③ Nitrogen containing Polymers<1% : Nylon, Polyurethanes) 그리고 난용성화합물이 40 wt.%(Silica: 15%, Alkaline & Alkaline Earth Oxide: 6%, Alumina: 6%, Other Oxides: 13%)를 이루고 있다.¹⁾

유기금속 추출을 위한 침출 용매로 Cu, Fe, Zn, Ni, Sn 성분을 용해시키는데 황산(H₂SO₄, 98% EP grade)을 사용하고, 과산화수소(H₂O₂, 35% EP grade)를 산화촉진제로 사용하였으며, Au, Ag를 선택적 추출에는 치오황산암모늄((NH₄)₂S₂O₃, 75% EP grade), 황산구리(CuSO₄, 99.5% EP grade)와 암모니아수(NH₄OH, 28% EP grade)를 혼합 조제하여 사용하였다. Pb의 침출은 염화나트륨(NaCl, 98% EP grade)를 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 분석방법

PCBs로부터 유기금속을 회수하는 공정을 Fig. 1에 나타냈다. 회수된 PCBs는 본 연구목적 상 특수 제작된 슈레더(Shredder, 삼보정밀공업사제작)를 사용하여 분쇄하였으며, 분쇄된 산물은 입자 사이즈의 조절이 가능한 Screen을 통과하게 하여 1 mm이하의 산물을 회수하고, 1 mm이상의 입자는 재분쇄하여 균일한 분쇄물을 얻었으며, 분쇄후 슈레더에 연결된 풍력선별기를 통해 플라스틱물질은 1차분리 제거하였다.⁸⁾ 회수된 금속물질은 정전선별기(Electrostatic separator, Dings Magnetic group Co.)에 투입하여 도체와 부도체로 분리선별하여 부도체를 분리제거하고,⁹⁾ 회수된 도체를 건식자력선별(Magnetic separator, Dings Magnetic group Co.)하여 자성체와 비자성체로 분리하였으며, 분리 회수된 비자성체는 유기물 추출을 위한 침출시료로 사용하였다. 침출반응은 3구/1 l 플라스크를 사용하여 교반과 온도조절

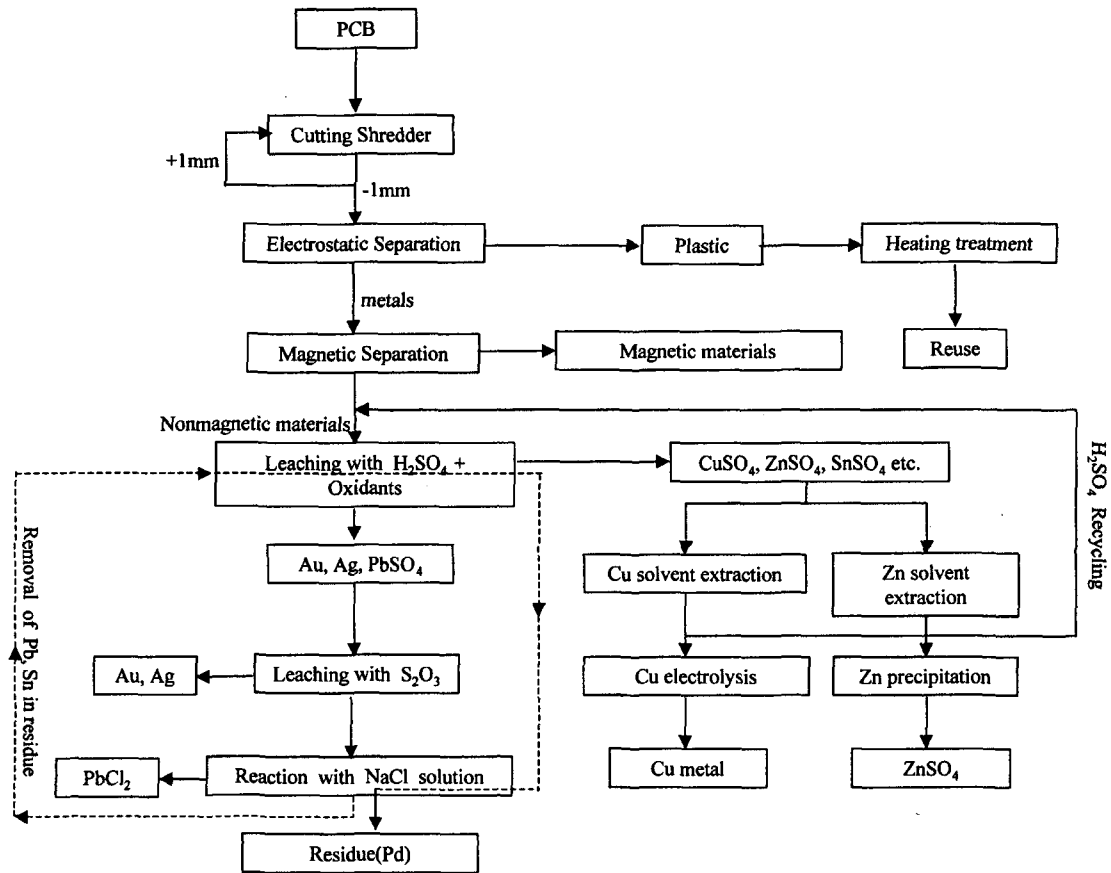


Fig. 1. Flow sheet for the recovery of valuable metals from PCBs

이 가능한 수조에서 수행하였으며, 성분분석은 AAS (Atomic Adsorption Spectrometer-Spectra220, Varian, Australia)와 ICP(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer-JY 38Plus, Jobin Yvon, France)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 정전선별에 의한 도체와 부도체의 분리 특성

슈레더로 분쇄된 시료(평균입도: 0.85 mm)를 정전선별기에 투입하여 도체와 부도체로 분리하는 실험을 수행하였다. 정전선별 실험조건으로는 정전류의 세기를 500~3,000W로 하여 시간당 300 g을 처리하였으며, 정전선별에 의한 도체와 부도체의 분리실험결과 정전류의 세기 1,500W에서 분리효율이 높게 나타났다. Table 1은 정전선별에 의한 도체와 부도체의 분리효율을 나타

Table 1. The separation of conductor and non-conductor materials by electrostatic separator

	Electrostatic power (W)				
	500	1000	1500	2000	3000
Conductor (wt.%)	5.66	9.45	12.00	13.35	13.68
Middling (wt.%)	13.82	13.50	16.23	15.15	15.00
Non-conductor (wt.%)	80.52	77.05	72.77	71.50	71.32

났다. 이때 도체는 주로 금속성분을 포함하고 비율은 12%를 나타냈다. 부도체는 플라스틱계 물질을 포함하고 비율은 약 72%를 나타냈으며, 또한 도체와 부도체의 중간 산물의 비율은 16%를 나타냈다. 본 연구에서는 플라스틱계 물질을 주로 함유한 부도체를 제외하고 도체와 중간산물을 자력선별기에 투입하여 자성체와 비자성체로 분리하는 실험을 수행하였다.

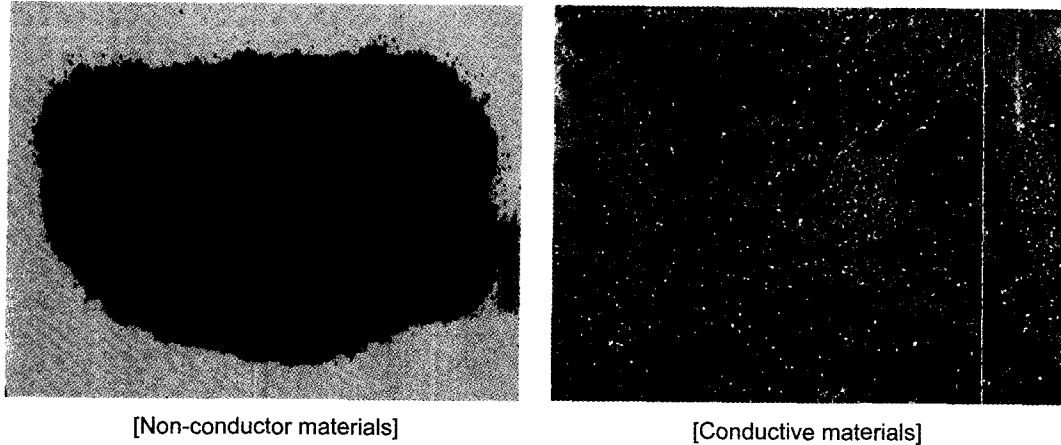


Fig. 2. The conductor and non-conductor materials separated by electrostatic separator

3.2. 자력선별기에 의한 자성체와 비자성체의 분리

자력선별실험에서는 정전선별에서 1차 분리 회수된 정광을 시료로 사용하여 자력의 세기에 따라 자성체와 비자성체로 구분하였다. 이때 자력선별의 실험조건으로는 건식자력선별기를 사용하였으며 자력의 세기를 3,000~12,000 gauss까지 변화하면서 시간당 1,000 g을 처리하였다. Table 2 는 자력선별기의 자력세기 따른 자성체와 비자성체의 분리실험결과를 나타냈다.

자력선별결과 자성체는 주로 8,000 gauss에서 대부분 제거됨을 볼 수 있었으며, 시료 중 자력선별에 의해 제거될 수 있는 자성체의 함량은 약 42%를 나타냈고, 유기금속을 주로 함유하는 비자성체는 58%를 나타냈다. Table 3 은 자력선별 후 회수된 비자성체의 성분분석결과를 나타냈다. 본 추출실험에서 목표로하는 금속중 Au, Ag의 함량이 각각 0.227 mg/g, 0.697 mg/g으로 아주

높은 분리효율을 나타냈다. 자력선별 후 회수된 비자성체는 다음 유기물 추출공정에 시료로 사용하였다.

3.3. 황산침출에 의한 금속물질 침출

유기금속 침출을 위한 출발 침출용매로 황산을 사용하였으며 과산화수소를 산화촉진제로 사용하였다. 과산화수소를 첨가한 황산침출에서는 PCBs에 함유된 성분 중 침출이 용이한 Cu, Fe, Zn, Ni성분을 용해시키는데 목적이 있으며, 침출된 용액은 각각의 금속추출을 위해 분리제거되었다. 침출용매에 난용성인 잔사는 다음 침출과정에 사용코자 필터링하여 분리제거하였다. 황산침출에서 침출조건으로는 반응온도를 각각 65, 75, 85°C에서 수행하였으며, 황산의 농도는 0.25M에서 2.0M의 범위까지, 그리고 과산화수소의 농도는 0.05M에서 0.2M까지 변화하였으며, 시료량은 10 g/L 및 교반속도는 350 rpm으로 고정하였다. 황산침출반응에서 침출이 용이한 조건은 황산 2.0M, 과산화수소 0.2M, 반응온도 85°C에서 Cu, Zn는 8시간이내에 100% 침출되었으며, Fe, Ni, Al은 12시간이 반응하였을 때 92%이상 침출하였다. Fig. 3 은 황산용매를 사용해 반응온도 85°C에서 반응시간에 따른 금속의 추출효율을 나타냈으며, Fig. 4 는 황산 농도별 침출특성을 나타냈다. 본 추출실험

Table 2. The separation of magnetic and nonmagnetic materials by magnetic separator

	Magnetic Power (gauss)			
	3000	6000	8000	12000
Magnetic (wt.%)	28.35	36.50	41.61	42.05
Non-magnetic (wt.%)	71.65	63.50	58.39	57.95

Table 3. The chemical analysis of separated materials (8,000 gauss)

	Au	Ag	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	Al	Sn
Assay (mg/g)	0.227	0.697	489.00	0.915	3.29	10.27	15.10	25.73	30.56
%	0.0227	0.0697	48.90	0.0915	0.329	1.027	1.510	2.573	3.056

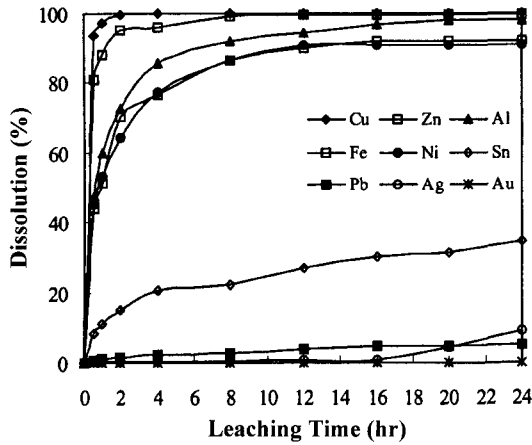


Fig. 3. The dissolution of metals with H₂SO₄ (Temp. 85°C, Sample : 10 g/L, 350 rpm, H₂SO₄: 1.0M, H₂O₂: 0.2M)

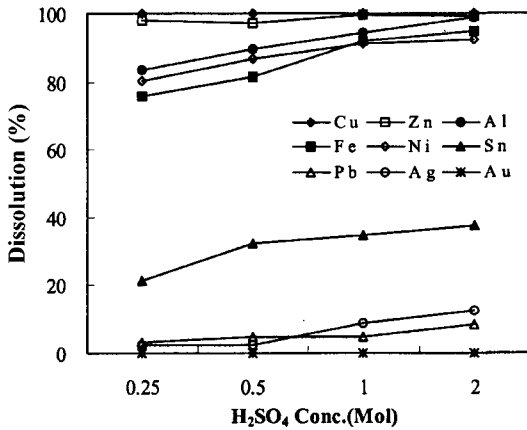
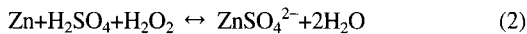
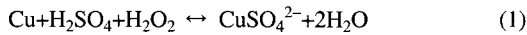


Fig. 4. The dissolution of metals upon the concentration of sulfuric acid (Temp. 85°C, Sample: 10 g/L, H₂O₂ : 0.2M, 350 rpm, Reaction times : 24hr).

에서 Cu, Fe, Zn, Ni금속과 황산과의 이상적인 침출반응식을 나타내면 식(1)과 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.



3.4. 혼합용매에 의한 Au, Ag의 선택적 침출

황산침출 후 고액분리된 잔사로부터 Au, Ag의 선택적 추출반응은 치오황산암모늄((NH₄)₂S₂O₃), 황산구리(CuSO₄), 암모니아수(NH₄OH)를 혼합한 침출용매를 사용하였다. 침출용매의 농도는 0.2M 치오황산암모늄, 0.02M 황산구리와 0.4M 암모니아수를 사용하여 반응은

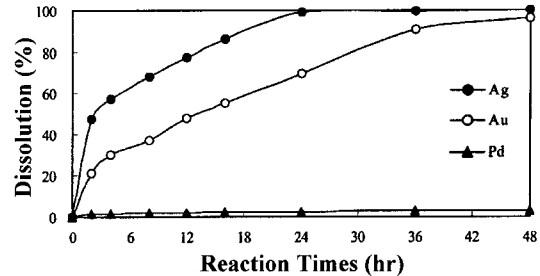
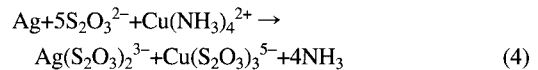
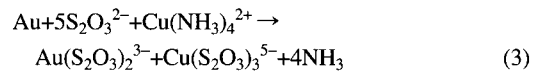


Fig. 5. The extraction of gold and silver by the mixed solvents (Mixed solvents : 0.2M (NH₄)₂S₂O₃+ 0.02M CuSO₄+0.4M NH₄OH, Temp. 40°C, pH 10, Sample 5 g/L, 300 rpm)

도 40°C에서 5 g/L의 시료를 사용하여 반응하였다. Fig. 5는 혼합용매에 의한 Au, Ag의 침출율을 나타냈다. 침출실험결과 Ag는 24시간 반응에서 100% 침출하였지만, Au는 48시간 반응에서 95%이상 침출할 수 있었다. 식 (3)와 (4)은 혼합용매에 의한 Au, Ag의 침출반응식을 나타냈다. Au, Ag가 침출된 침출용액은 금속 Au, Ag의 농도 분석 및 치환추출을 위해 분리회수되었다.



3.5. NaCl 용액에 의한 Pb의 선택적 침출

혼합용매에 의한 Au, Ag 침출 후 잔사는 다량의 Pb와 Sn이 함유되어 있다. 따라서 이를 효율적으로 제거하기 위해 알칼리인 염화나트륨에 의한 용해특성을 조사하였다. 침출조건으로 염화나트륨의 농도를 0.5M에서 4M로 변화하면서 20 g/L을 사용하여 실험하였다. 염화나트륨을 침출용매로 사용할 때 침출잔사로부터 Pb는 식 (5)와 같이 반응하였으며, 반응은 초기에 급속히 진행되었다. 염화나트륨의 최적농도는 2.0M이었으며, 상온에서 초기반응이 급속히 진행되어 반응시간 120분에 95%이상 용해되었다. 따라서 염화나트륨에 의한 침출 후 미량 잔류하는 Pb의 제거는 Fig. 1에서와 같이 잔사를 반복처리함으로써 완전침출할 수 있으며, 생성된 PbCl₂ 용액은 잔사로부터 분리하여 침전법에 의해 PbCl₂ 침전물로 분리할 수 있었다. 반면에 잔사에 잔류한 Sn은 염화나트륨과 반응이 매우 낮아 H₂SO₄에 의

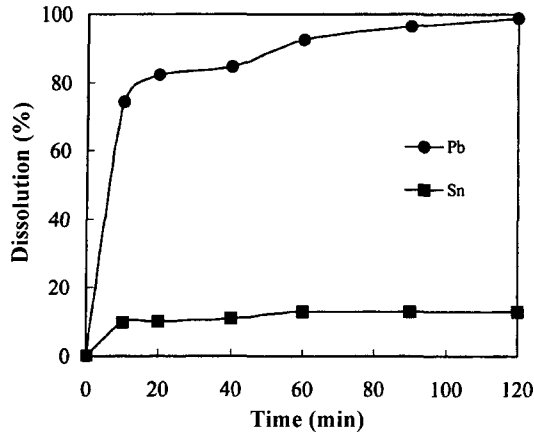


Fig. 6. The dissolution of Pb and Sn by NaCl (NaCl : 2.0M, Room Temp., Sample : 20 g/L).

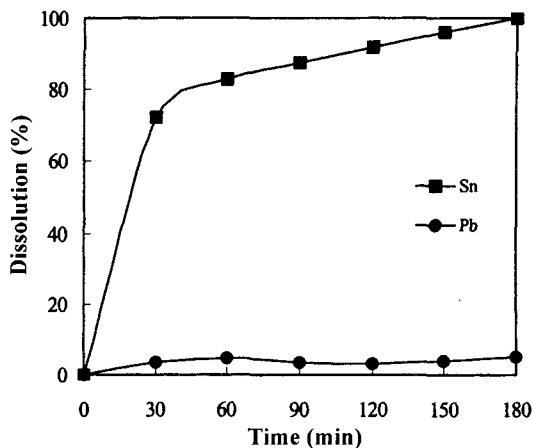
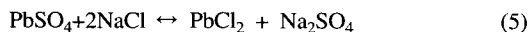


Fig. 7. The dissolution of Sn and Pb by H₂SO₄ (H₂SO₄ : 2.0M, H₂O₂ : 0.2M, Temp. 85°C, Sample : 20 g/L).

한 추가 침출을 필요로 하였으며, 2.0M 황산과 반응 온도 85°C에서 시료 20 g/L을 사용하였을 때 98% 이상 침출할 수 있었다. Fig. 6은 염화나트륨에 의한 Pb와 Sn의 침출특성을 나타냈으며, Fig. 7은 황산을 사용한 Pb와 Sn의 침출거동을 나타냈다.



4. 결 론

본 연구에서는 PCBs를 물리적인 전처리와 화학처리를 통해 유기금속을 회수하는 침출공정을 개발하였으며, 이때 각 침출 단계에서의 나타난 결과는 다음과 같다.

1. 정전선별에 의한 도체와 부도체의 분리실험결과 정전류의 세기 1,500W에서 분리효율이 높게 나타났다. 금속성분을 함유하는 도체의 비율은 12%, 플라스틱계 물질을 주로 포함하는 부도체 비율은 약 72%를 나타낸 반면에 중간산물이 16%가 회수되었다.
2. 자력선별결과 8,000 gauss영역에서 자성체의 분리가 높게 나타났으며, 자성체의 제거율은 42%를, 유기금속을 주로 함유하는 비자성체는 58%를 나타냈다. 자력선별 후 회수된 비자성체의 성분 중 Au, Ag의 함량은 각각 0.227 mg/g, 0.697 mg/g으로 높은 회수율을 나타냈다.
3. 황산 침출반응에서 2.0M 황산, 0.2M 과산화수소, 반응온도 85°C에서 Cu, Zn는 8시간 이내에 100%, Fe와 Ni, Al은 12시간 반응하였을 때 92% 이상 침출되었다.
4. 혼합 침출용매의 농도를 0.2M 치오황산암모늄+0.02M 황산구리+0.4M 암모니아수로 반응온도 40°C, pH 10에서 5g/L의 시료를 사용하여 침출하였을 때 Ag는 24시간 이내에 100% 침출하는데 비해 Au는 반응시간 48시간에 95% 이상 침출하였다.
5. Pb, Sn함유 잔사를 2.0M 염화나트륨 용액에 반응하였을 때 120분에 Pb가 95% 이상이 용해되었고, 미량 잔류하는 Pb의 제거를 위해 Fig. 1에서와 같이 잔사를 반복처리함으로써 완전침출할 수 있으며, Sn은 2.0M 황산과 반응온도 85°C, 시료 20 g/L을 사용하였을 때 98% 이상 침출하였다.

감사의 글

본 논문은 “1999년도 한국학술진흥재단의 연구비”에 의하여 지원되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. 이재천 외 3명 : 폐컴퓨터의 효율적인 회수 및 처리방안 연구, 한국자원재생공사 7 (1998).
2. 신희덕 : “폐가전제품의 리사이클링의 현황”, News Letter of the Korean Institute of Resources Recycling, Vol 2, No. 3, P. 51-55 (1993).
3. 이재천외 3명 : “기계적 처리에 의한 반도체 IC칩 스크랩으로부터 유기금속의 분리에 관한 연구”, J. Korean Inst. of Resources Recycling, Vol. 3, No. 1, P.38-43 (1994).
4. F. Habashi : “Handbook of Extractive Metallurgy”, Wilhelm

- Oswald & Co., ISBN 3-527-28792-2, Vol. 3, P.1183-1743 (1997).
5. G. Edson : "Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap, Recovery and Refining of Precious Metals", Skytop PA, Paper 10 (1980).
 6. E. Y. L. Sum : "The Recovery of Metals from Electronic Scrap", JOM, Vol. 43, No. 4, P. 53-61 (1991).
 7. J. E. Hoffman : "The Recovery of Metals from Electronic Scrap", JOM, Vol. 44, No. 7, P. 43-48 (1992).
 8. S. Zhang, E. Forssberg : "Intelligent Liberation and classification of electronic scrap", Powder Technology, Vol. 105, P. 295-301 (1999).
 9. S. Zhang, E. Forssberg : "Optimization of electrodynamic separation for metals recovery from electronic scrap", Resources, Conservation and recycling, Vol. 22, P. 143-162 (1998).



吳 治 正

- 초당대학교 환경공학과 학사
- 현재 전남대학교 자원공학과 석사과정



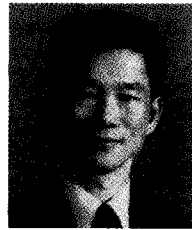
李 成 五

- 전남대학교 자원공학과 석사
- 현재 The University of New South Wales, Chemical Engineering & Industrial Chemistry 박사과정



韓 南 杓

- 전남대학교 자원공학과 석사
- 전남대학교 자원공학과 박사수료
- 현재 한려대학교 토목환경공학과 전임 강사



金 明 俊

- 전남대학교 자원공학과 학사
- New South Wales Univ. 석 · 박사
- 현재 전남대학교 자원공학과 조교수

《 廣 告 》 本 學 會 에서 發 刊 한 資 料 을 販 매 하 오 니 學 會 사 무 실 로 문의 바 랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價 格 : 20,000원
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價 格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III 價 格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호)
- * 한 · 일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價 格 : 30,000원
- * 한 · 미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價 格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價 格 : 18,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價 格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서) 440쪽 價 格 : 15,000원 "