

廢CRT의 再活用 工程에서 발생한 슬러지로부터 Y의 회수

田浚美 · 李在天** · 鄭鎮己** · 金南澈*

*公州大學校 新素材工學部, **韓國地質資源研究院 資源活用研究部

Recovery of Yttrium from the Sludge Generated in Recycling Process of the Obsolete CRT

Jun-mi Jeon, Jae-chun Lee**, Jin-ki Jeong** and Nam-chul Kim*

*School of Advanced Materials Engineering, Kongju National University

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

要　　約

폐CRT의 재활용 공정에서 Panel 유리에 도포 된 형광체의 제거 시 발생하는 슬러지로부터 Y를 회수하는 연구를 수행하였다. HCl 및 HNO_3 을 사용하여 Y를 침출하였으며 산 농도, 침출온도, 침출시간, 광액농도가 침출율에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 침출액으로부터 Y와 Pb를 침전 법으로 회수하는 실험을 행하였다. 슬러지로부터 HCl 및 HNO_3 에 의한 Y의 침출거동은 유사한 경향을 나타내었다. 광액농도를 280 g/L로 하여 90°C에서 3.0M HCl 및 HNO_3 으로 침출 하였을 때 시간에 따라 Y의 침출율은 증가하다가 40분 이상에서는 각각 93%, 90%로 일정한 침출율을 나타내었다. 침출액에 $H_2C_2O_4$ 을 첨가하여 Y를 회수하였으며 Pb는 Na_2SO_4 를 가하여 $PbSO_4$ 로 제거하였다.

주제어: 폐CRT, 재활용, Y, Pb, 회수

ABSTRACT

A study on the recovery of yttrium was conducted using the phosphor sludges generated in the recycling process of obsolete CRTs. Yttrium was leached by HCl and HNO_3 . The leaching efficiency of yttrium was extensively investigated in terms of acid concentration, leaching temperature and time, and pulp density. Yttrium and lead was recovered from leaching solutions also by precipitation method. The leaching behavior of yttrium was similar in both acids. The leaching efficiency of yttrium for both acids increased with time at the conditions of 3.0M, 90°C, and 280 g/L of pulp density. After 40 minutes, it was saturated to 93% and 90% for HCl and HNO_3 , respectively. Yttrium was recovered from leaching acid solution by the addition of $H_2C_2O_4$ while lead was removed as $PbSO_4$ by Na_2SO_4 .

Key words: Obsolete CRT, Recycling, Yttrium, Lead, Recovery

1. 서　　론

정보통신 시대로 접어들면서 개인용 컴퓨터(PC)의 보급이 급속히 증가하여 이제는 모든 가정이 PC를 보유 할 정도로 일반화되었으며 앞으로 사이버 시대의 도래로 1인 1PC 시대를 맞을 전망이다. PC는 일정기간 사

용 후 폐기되거나 새로운 기능을 가진 제품으로 교체되므로 폐PC의 발생은 필연적이다.¹⁾ 더욱이 급속한 기술 발달에 따른 제품의 life cycle의 단축은 폐PC의 발생을 폭발적으로 증가시켜 심각한 환경문제를 야기할 것이다.

그러나 폐PC가 환경 적인 측면에서는 폐기물에 불과 하지만 많은 유기물들을 함유하고 있다는 측면에서는 매력적인 2차 자원이다.^{2,3)} 폐PC의 주요 구성 성분은

* 2001년 7월 27일 접수, 2001년 10월 16일 수리

† E-mail: mi95@netian.com

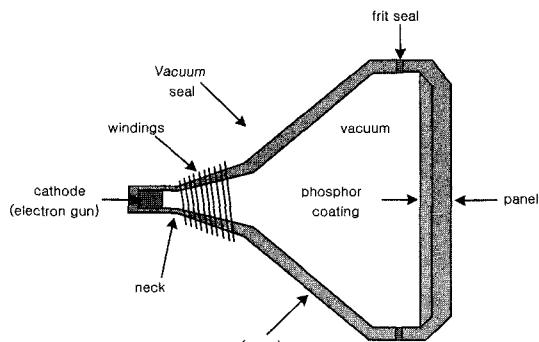


Fig. 1. Cross-section of a cathode ray tube.

플라스틱, 유리(CRT), 철, 동, 알루미늄 등으로서 각종 금속성분이 함유되어 있다. 국내에서 PC의 재활용 현황은 중고 PC를 수리하여 판매하거나 헐값에 외국으로 수출하고 있으며 최근 들어 비교적 부가가치가 높은 인쇄회로기판 등의 재활용이 부분적으로나마 활발하게 시행되고 있다.

이중에서 CRT는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 브라운관으로 Funnel 유리, Panel 유리 그리고 Neck 부분으로 구성되어 있다. Panel 유리의 안쪽 부분에는 형광체가 도포 되어 있는데 Y 및 Eu 등의 희토류 금속이 함유되어 있다. Funnel 유리에는 다량의 Pb가 함유되어 있어 적절한 처리 없이 폐기할 경우 환경에 심각한 악영향을 줄 것이다. 현재 국내에서는 CRT를 부분별로 절단하여 분리한 다음 화학적 또는 물리적 방법으로 유리 표면에 도포 되어 있는 물질들을 제거한 다음 각각 CRT 제조 원료로 다시 사용되고 있다(Fig. 2).^{2,4)} 물리적 재활용 공정은 컬러 모니터를 해체하여 Panel과

Funnel을 분리한 다음 파쇄하여 표면연마를 통해 유리 표면에 도포 되어 있는 물질을 제거하여 건조한 후 재활용한다. 표면 연마 시 미세한 유리 슬러지가 다량 발생하는데 이 슬러지에는 Panel 유리의 표면으로부터 제거된 형광체가 포함되어 있다. 화학적 방법은 컬러 모니터를 해체하여 앞면과 뒷면을 분리하고 고농도의 HNO_3 로 세척한 후 HF로 세척하고 건조하여 재활용한다. 질산용액으로 세척한 용액 중에는 frit seal 부분에서 용해된 Pb가 다량 함유되어 있는데 Pb는 잘 알려진 것 같이 신체에 흡수되면 구토, 위장장애, 빈혈, 말초신경계 및 운동기 장애를 일으키는 유해금속이므로 적절한 처리 기술의 개발이 요구된다.

본 연구에서는 국내의 CRT 재활용 공정에서 발생하는 슬러지에 함유되어 있는 형광체로부터 희토류 원소인 Y를 회수하는 실험을 수행하였다. HCl과 HNO_3 를 침출제로 사용하여 산 농도, 침출온도 및 시간 등이 Y의 침출율에 미치는 영향을 조사하였고 침출액으로부터 Y와 Pb를 직접 침전 법으로 회수하는 실험을 수행하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 실험에 사용한 시료는 구미시에 위치한 승내사의 폐CRT 재활용 공정에서 발생하는 Panel 유리 슬러지로서 입자크기는 $-45 \mu\text{m}$ 이었으며 슬러지의 조성은 Table 1과 같다. 실험에 사용한 모든 약품은 시약급 이었다.

2.2. 실험방법

슬러지로부터 Yttrium의 침출 및 침전실험은 온도가

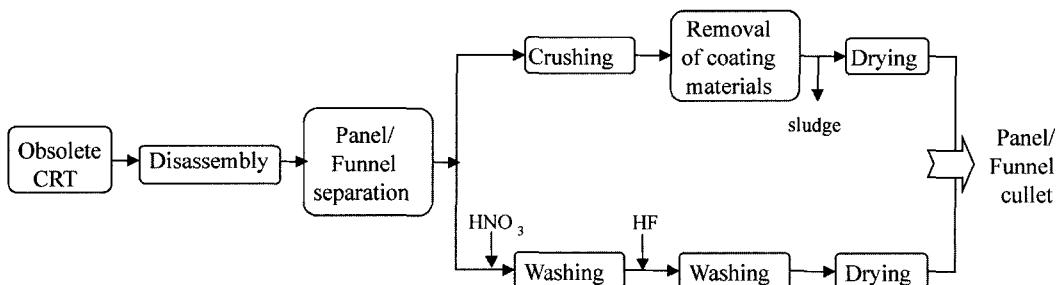


Fig. 2. Flow sheet for the recycling process of the obsolete CRT.

Table 1. Chemical composition of the sample used in this experiment.

Elements	Eu	Y	Al	Ca	Fe	K	Na	Ba	Sr	Pb	Zn
Composition (%)	0.02	0.25	1.27	2.12	2.02	5.53	4.7	5.51	4.6	6.72	0.54

$\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 로 조절되는 항온조에 유리 반응조를 설치하여 수행하였다. 침출실험은 용액의 증발을 억제하기 위하여 냉각기가 부착된 1000 ml 3구 반응조에 농도가 조절된 HCl 또는 HNO_3 용액을 주입하고 온도를 조절한 뒤 일정량의 시료를 투입하여 행하였으며 교반속도는 500 rpm으로 일정하게 하였다. 일정시간마다 용액시료를 채취하고 Y의 분석을 통하여 침출율을 결정하였다. 침출액에 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 또는 Na_2SO_4 를 주입하여 Y와 Pb를 각각 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 와 PbSO_4 침전으로 회수하는 실험을 행하였다. 이 회수 실험에서는 100 ml 3구 반응조를 사용하였다. $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 침전실험은 100 ml의 침출액을 25°C로 조절한 뒤 일정량의 침전제를 가하고 30분 동안 교반하면서 침전을 형성하였다. 또한 온도를 변화시키면서 침전을 행하였다. PbSO_4 침전 실험은 100 ml의 반응조에 침출액을 50°C로 조절하여 침전을 형성하였다. 이 침전물들은 여과한 다음 건조, 하소, 칭량, 분석하여 회수율을 결정하였다.

본 실험에서 정량분석은 ICP(Ion coupled plasma Analyzer)를 이용하여 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. HCl 침출 실험

HCl을 침출제로 사용하여 물리적인 방법을 사용하는 국내의 폐CRT 재활용 공정에서 발생하는 Panel 유리 슬러지로부터 Yttrium을 침출하는 실험을 수행하였다. HCl 농도를 변화시키면서 50°C에서 슬러지를 침출하였

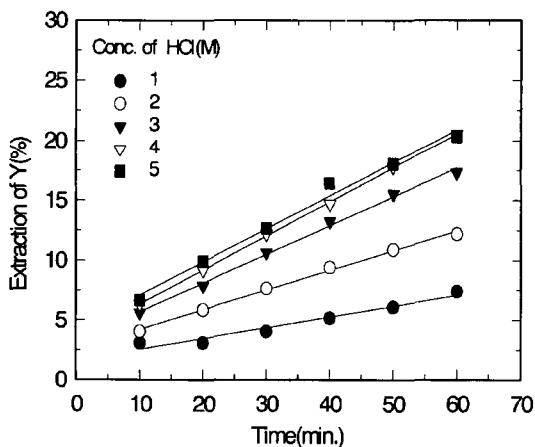


Fig. 3. Extraction of yttrium from the sludge with various concentrations of HCl solution at 50°C for 60 min. (Pulp density; 10 g/L)

을 때 시간에 따른 Y의 침출율을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 HCl 농도가 증가함에 따라 Y의 침출율이 증가하였으나, 4.0M 이상의 HCl 농도에서는 침출율의 증가가 거의 없었다. 본 실험조건에서 60분간 침출하였을 때 침출시간의 증가에 따라 Y의 침출율은 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 4에 3.0M HCl을 사용하여 침출온도를 40~90°C로 변화시키면서 슬러지를 침출하였을 때 침출온도가 Y의 침출율에 미치는 영향을 나타내었다. 침출온도가 높아짐에 따라 Y의 침출율이 서서히 증가하였으며 90°C에서 급격한 증가를 나타내었다. 90°C에서 30분간 침출

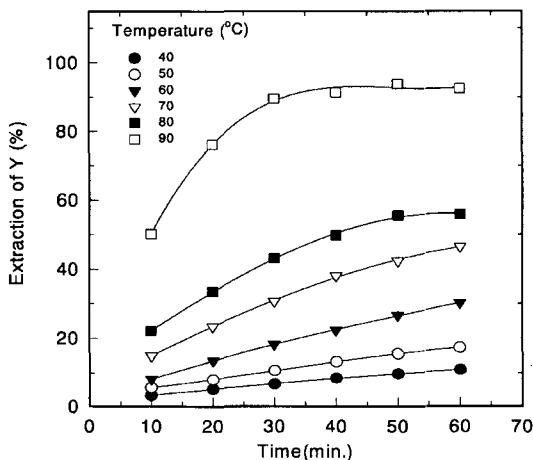


Fig. 4. Extraction of yttrium from the sludge with 3.0M HCl solution at various temperature for 60 min. (Pulp density; 10 g/L)

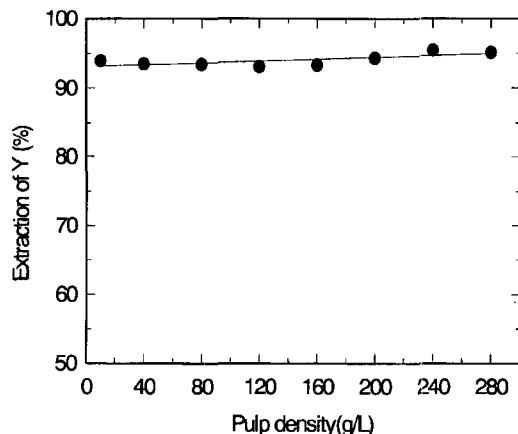


Fig. 5. Effect of pulp density on the extraction of yttrium from the sludge with 3.0M HCl solution at 90°C for 40 min.

하였을 때 Y의 침출율은 약 90%이었으며 40분 이상에서는 약 93~94%로 거의 일정한 침출율을 나타내었다.

최적 침출조건의 도출을 위하여 슬러지의 광액 농도를 변화시키며 1시간 동안 Y를 침출한 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 광액농도를 10 g~280 g/L까지 변화시켰을 때 Y의 침출율은 94%정도의 일정한 결과를 보여주었다. 그리고 광액농도가 높아지고 침출 반응 종료 후 침출액이 냉각됨에 따라 침출액에서 침상의 형상을 가지는 흰색 침전물이 석출되었는데 분석결과 $PbCl_2$ 로 확인되었다. 이것은 HCl에 의한 슬러지로부터 Y의 침출시 함유되어 있는 Pb가 HCl과 반응하여 K_{sp} 가 1.6×10^{-5} 인 용해도가 작은 $PbCl_2$ 침전물을 형성하기 때문이다. 즉, 본 실험조건에서는 이온적 비가 용해도적 상수 K_{sp} 보다 크므로 침전이 발생하는 것으로 판단된다.

3.2. HNO_3 침출 실험

HNO_3 를 침출제로 사용하여 슬러지로부터 Y를 침출하는 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. HNO_3 농도를 1.0~5.0M로 변화시키면서 50°C에서 60분간 Y를 침출하였다. 그림에서 보는바와 같이 HNO_3 농도가 증가함에 따라 Y의 침출율이 증가하고 HCl과 유사한 침출 경향을 보였으며 본 실험 조건에서는 HNO_3 에 의한 침출율이 다소 높게 나타났다.

Fig. 7에 침출 온도를 40~90°C로 변화시키면서 3.0M HNO_3 으로 슬러지를 침출 하였을 때 침출온도가 Y의 침출율에 미치는 영향을 나타내었다. Y의 침출율은 침출 온도가 높아짐에 따라 서서히 증가하였으며 60°C에서부

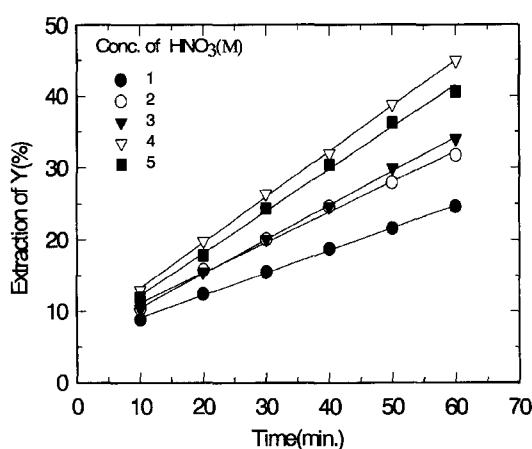


Fig. 6. Extraction of yttrium from the sludge with various concentrations of HNO_3 solution at 50°C for 60 min. (Pulp density; 10 g/L)

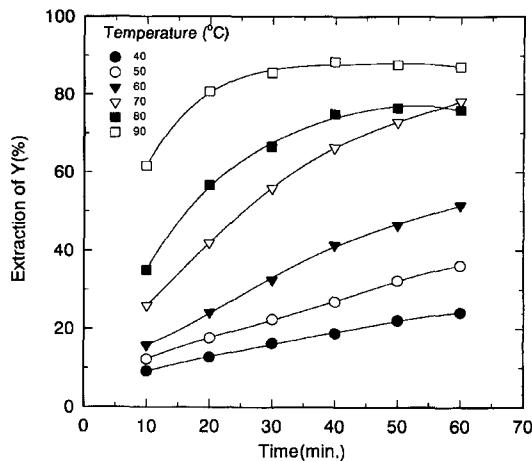


Fig. 7. Extraction of yttrium from the sludge with 3.0M HNO_3 solution at various temperature for 60 min (Pulp density; 10 g/L).

터 더욱 증가하였다. 그리고 90°C에서 30분간 침출 하였을 때 Y의 침출율은 약 85%이었으며 40분 이상에서는 약 90%로 거의 일정한 침출율을 나타내었다.

HNO_3 에 의한 최적 침출 조건을 얻기 위하여 광액 농도의 변화에 따른 Y 침출율의 변화를 조사하여 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보듯이 광액 농도가 160 g/L 이내 일 때 Y의 침출율은 약 90%로 거의 일정하였으나 그 이상의 광액 농도에서는 약간씩 감소하였다.

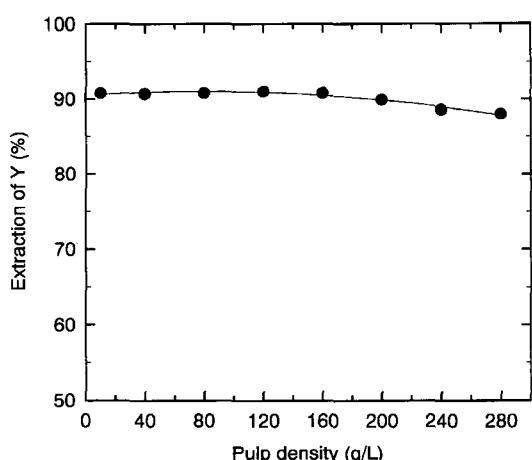


Fig. 8. Effect of Pulp density on the extraction of yttrium from the sludge with 3.0M HNO_3 solution at 90°C for 40 min.

Table 2. Chemical composition of the leachate obtained by leaching the sludge with 3.0M HCl solution for 60 min. at 90°C.
(Pulp density : 280 g/L)

Elements	Eu	Y	Pb	Ca	Fe	K	Na	Ba	Sr
Composition (g/L)	0.05	0.64	7.04	5.06	5.90	3.00	2.32	6.50	8.13

3.3. Y와 Pb의 회수 실험

Panel 유리 슬러지의 침출액으로부터 Y를 침전시켜 회수하는 실험을 수행하였다. 침출액은 광액농도를 280 g/L로 하여 3.0M HCl으로 90°C에서 40분간 침출을 수행하여 제조하였으며 이와 같이 제조한 침출액은 Table 2에서 나타냈듯이 Y, Pb 그리고 Sr이 각각 0.64 g/L, 7.04 g/L, 8.13 g/L 정도 함유되어 있었다.

침전제로 $H_2C_2O_4$ 을 이용할 경우 생성물인 $Y_2(C_2O_4)_3$ 의 용해도가 매우 낮아 결정화가 쉽게 일어나며 희토류 원소인 Y에 대해 높은 회수율을 얻을 수 있다.^{5,6)} 또한 여러 이온이 혼합되어 있는 침출용액에서 Y에 대한 선택적 침전이 가능하므로 이와 같은 성질을 이용하여 $H_2C_2O_4$ 을 사용하여 Y의 회수실험을 수행하였다.

$H_2C_2O_4$ 에 의한 Y의 침전반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

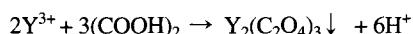


Fig. 9는 $H_2C_2O_4$ 첨가량의 변화에 따른 $Y_2(C_2O_4)_3$ 의 생성율을 나타낸 그림이다. 침전반응은 25°C에서 30분간 수행하였다. 그림에서 나타냈듯이 $H_2C_2O_4$ 를 약 10당량 정도 첨가하였을 때 $Y_2(C_2O_4)_3$ 의 침전율은 7% 정도로 매우 낮게 검출되었다. $H_2C_2O_4$ 의 첨가량이 증

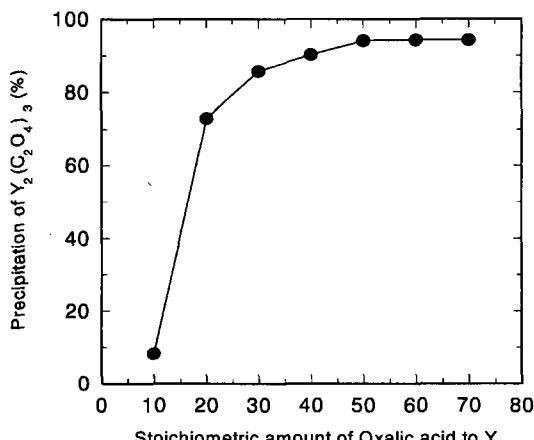


Fig. 9. Effect of number of times the stoichiometric amount of oxalic acid on the precipitation of $Y_2(C_2O_4)_3$ at 25°C for 30 min.

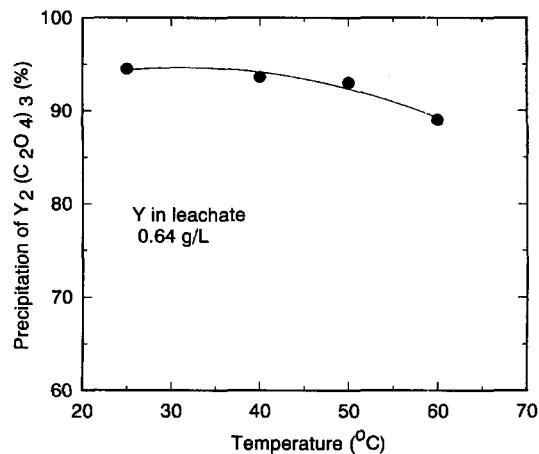


Fig. 10. Effect of temperature on the precipitation of $Y_2(C_2O_4)_3$. (reaction time : 30 min., stoichiometric amount of oxalic acid to Y : 50).

가함에 따라 $Y_2(C_2O_4)_3$ 의 침전율은 증가하였으며 50당량을 첨가하였을 때 약 95%의 Y가 $Y_2(C_2O_4)_3$ 로 침전되어 회수되었다.

침전반응의 온도에 따른 $Y_2(C_2O_4)_3$ 의 침전율을 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. 침전반응의 온도가 증기함에 따라 $Y_2(C_2O_4)_3$ 의 생성율이 약간씩 감소하였다. 이것은 온도가 증기함에 따라 $Y_2(C_2O_4)_3$ 의 용해도가 증가하여 침전 생성량이 감소하기 때문으로 판단된다.

침전실험에서 $Y_2(C_2O_4)_3$ 의 형성상수 및 pK_{sp} ⁷⁾가 침출액에 존재하는 다른 금속원소들보다 월등히 큼에도 불구하고 $Y_2(C_2O_4)_3$ 의 침전 생성율이 낮은 것은 Table 2에서 나타난 바와 같이 Y의 농도가 상대적으로 매우 낮기 때문으로 판단된다. 따라서 Table 3에서 보는 바와 같이 $Y_2(C_2O_4)_3$ 침전에는 Pb, Ca, Ba 등과 같은 다른 원소들이 불순물로 다량 존재하였다. 특히 Ca의 경우 침출액 중에서 Y 함량의 약 8배가 함유되어 있었으나 $Y_2(C_2O_4)_3$ 침전 중에서는 오히려 10배 정도로 증가하였다.

침출액에는 다량의 Pb가 존재함에 따라 Table 3에 나타냈듯이 $H_2C_2O_4$ 첨가에 의한 Y의 회수 시 불순물로 혼입될 뿐만 아니라 $H_2C_2O_4$ 소모의 주요 원인이

Table 3. Chemical composition of $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ precipitates obtained by $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ addition of 50 times the stoichiometric amount at 25°C.

Elements	Eu	Y	Pb	Ca	Fe	K	Na	Ba	Sr
Composition (%)	0.14	2.36	7.85	23.45	0.11	0.17	0.03	1.53	0.85

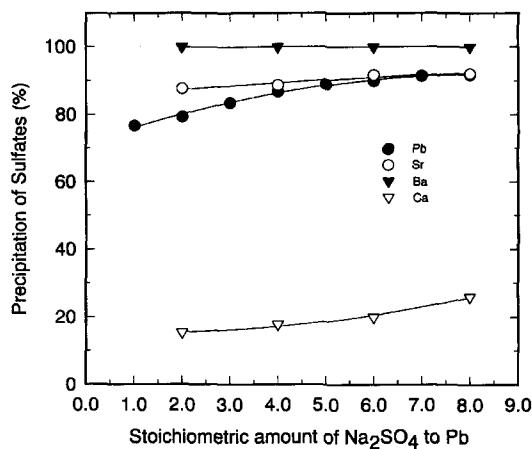


Fig. 11. Effect of number of times the stoichiometric amount of Na_2SO_4 on the precipitation of PbSO_4 at 50°C for 30 min.

된다.

따라서 Pb를 황산화물로 침전시켜 제거하는 실험을 행하였다. Na_2SO_4 에 의한 Pb 황산화물의 침전반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

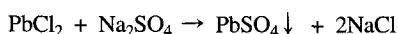


Fig. 11에 침출액에 Na_2SO_4 를 첨가하였을 때 당량비에 따른 PbSO_4 침전의 생성율을 나타내었다. 그림에서와 같이 Na_2SO_4 의 투입량이 증가함에 따라 PbSO_4 의 생성율이 증가함을 보여 주고 있으며 약 6당량의 Na_2SO_4 를 첨가함으로서 90%의 Pb를 침전시켜 제거할 수 있었다. 또한 Table 2에 나타내었듯이 침출액에 각각 7.04 g/L, 6.50 g/L 정도 존재하는 Sr과 Ba도 Fig. 11에서와 같이 각각 92%, 100% 정도 제거할 수 있었다. 침출액에 5.06 g/L 함유되어 있는 Ca는 8당량을 첨가하여도 27% 정도밖에 제거할 수 없었다.

BaSO_4 의 용해도곱 상수(K_{sp})⁷⁾가 1.08×10^{-10} 으로 가장 작기 때문에 침전물의 생성율은 가장크고, PbSO_4 와 SrSO_4 의 용해도곱 상수는 각각 2.53×10^{-8} , 3.44×10^{-7} 으로 침전율은 거의 동일하게 나타났다. 그러나 이 황산염들은 BaSO_4 보다 큰 용해도곱 상수로 인해 상대적으로 낮은 침전 생성율이 나타났다. 또한 CaSO_4 의 침

전율이 낮은 이유는 이 원소의 용해도곱 상수가 4.93×10^{-5} 으로 다른 황산염보다 크기 때문이다.

본 연구를 통하여 침출액 중 다량 함유된 Pb, Sr, Ba 등을 제거할 수 있었으나 상대적으로 용해도가 높은 Ca등의 불순물들이 포함되어 있었다. 따라서 이 불순물들을 제거하기 위해 회토류 금속의 선택적 추출에 일반적으로 사용되는 용매추출법을 이용하여 Y를 선택적으로 추출하는 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

폐CRT의 재활용 공정에서 발생하는 슬러지로부터 산침출에 의하여 Y를 회수하는 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 슬러지의 HCl 및 HNO_3 에 의한 침출 거동은 유사하였으며 최적 침출조건은 3.0M HCl, 침출온도; 90°C, 침출시간; 40분, 광액농도; 280 g/L로서 Y의 침출율은 94% 이었다.
2. 침출액에 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 를 첨가하여 Y를 회수할 수 있었으며 본 실험조건에서 50당량을 첨가하였을 때 약 95%의 Y가 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 로 침전되어 회수되었다.
3. 침출액에 약 6당량의 Na_2SO_4 를 첨가함으로서 90%의 Pb 및 92% Sr, 100%의 Ba를 침전시켜 제거할 수 있었다. Ca의 경우 8당량의 Na_2SO_4 를 첨가함에 따라 약 27%정도만 CaSO_4 로 침전 제거되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 공주대학교 자원재활용 신소재 연구 센터의 지원에 의하여 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 이재천, 정진기, 양정일, 정현생 : “개인용 폐컴퓨터의 프린트배선기판(PCBs)으로부터 유기금속 회수기술”, 자원리사이클링학회지, 7(3), 58-66 (1998).

2. “폐컴퓨터(TV 포함)의 효율적 회수 및 처리방안 연구”, 한국자원재생공사 보고서, 50-78 (1998).
3. “폐컴퓨터의 부품별 자원화 기술개발”, 한국지질자원연구원 연구보고서, KR-00(B)-14, 52-84, (2000).
4. 이제천, 양정일, 정현생, 송병선 : “폐PC의 재활용”, 제3회 폐기물 처리 및 재활용 워크샵, 한국자원연구소, 대전, 1998. 4. 23, 45-63 (1998).
5. 김홍주, 김운수, 김우식 : “란탄늄 옥살레이트 반응성 결정 화에서 반응조건에 따른 결정입자 연구”, 공업화학, 9(7), 1004-1010 (1998).
6. 정동용, 김용호, 신영준, 유재형, 김종득 : “질산과 옥살산 용액에서 네오디뮴옥살레이트의 용해도”, 화학공학, 34(4), 451-454 (1996).
7. J. A. Dean : “Lange's handbook of chemistry”, 14th edition, McGraw-Hill, Inc., 8, 97-98 (1992).



田 塚 美

- 1999년 국립공주대학교 공과대학 재료공학과 공학사
- 현재 국립공주대학교 공과대학 재료공학과 대학원 공학석사과정



李 在 天

- 1979년 한양대학교 금속공학과 공학사
- 1981년 한양대학교 대학원 금속공학과 공학석사
- 1986년 한양대학교 대학원 금속공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부 책임연구원



鄭 鎮 己

- 1979년 부산대학교 화학공학과 공학사
- 1984년 서울대학교 대학원 화학공학과 공학석사
- 1998년 충북대학교 대학원 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부 선임연구원



金 南 漵

- 1985년 한양대학교 금속공학과 공학사
- 1991년 펜실베니아 주립대학 전자재료 공학석사
- 1993년 펜실베니아 주립대학 전자재료 공학박사
- 현재 국립공주대학교 신소재공학부 교수