

# 電解生成鹽素에 의한 廢印刷回路基板으로부터 구리 浸出<sup>†</sup> -實驗計劃法 適用에 의한 浸出 影響因子的 分析-

金銀暎\*\*\* · 李在天\*\* · <sup>†</sup>金珉奭\*\* · 鄭鎮己\*\* · 柳庚權\*\*

\*科學技術聯合大學院大學校 資源循環工學專攻, \*\*韓國地質資源研究院 金屬回收研究室

## Leaching of copper from waste PCBs with electro-generated chlorine<sup>†</sup> -Analysis of experimental factors on the leaching by the factorial design-

Eun-young Kim\*\*\*, Jae-chun Lee\*\*, <sup>†</sup>Min-seuk Kim\*\*, Jin-ki Jung\*\* and Kyoungkeun Yoo\*\*

*\*Resources Recycling, University of Science & Technology, Daejeon, Korea*

*\*\*Metal recovery group, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon, Korea*

### 요 약

전해생성염소를 산화제로 사용하여 폐인쇄회로기판으로부터 구리의 침출에 대한 연구를 수행하였다. 구리침출반응과 관련된 실험인자들의 영향을 정량적으로 파악하기 위하여 실험계획법을 적용하였다. 실험결과의 분산분석으로부터 전류밀도, 침출온도, 염산농도 그리고 침출온도와 염산농도의 교호작용 등이 구리침출에 유효한 인자로 나타났다. 이들 중 구리침출에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 침출실험 결과해석의 95.7%를 차지하는 전류밀도로 분석되었다. 실험결과의 중회귀분석을 이용하여 침출실험 결과의 99%를 설명할 수 있는 침출 모델식을 얻었다. 또한 모델식을 통한 구리 등침출선의 예측으로부터 침출온도가 높아질수록 구리침출량의 증가에 대한 염산농도의 영향이 커지는 것을 알 수 있었다.

**주제어** : 구리, 폐인쇄회로기판, 실험계획법, 침출모델식, 전해생성염소

### Abstract

The leaching of Cu from waste PCBs was investigated with electro-generated chlorine as an oxidant. The leaching experiments were carried out according to the design of experiments to analyze quantitatively the effect of parameters on copper leaching. From the analysis of variance (ANOVA) it was suggested that the effective parameters were current density, temperature, concentration of HCl, and the interaction between the concentration of HCl and temperature. Especially, the effect of current density was analyzed to contribute to the interpretation of result for copper leaching up to 95.7%. A multiple regression model obtained from the analysis of effective parameters explained 99% of leaching results. From the model equation, it was found that the effect of HCl concentration on copper leaching increased with temperature.

**Key words** : copper, waste PCBs, factorial design method, leaching model equation, electro-generated Cl<sub>2</sub>

## 1. 서 론

인쇄회로기판(Printed circuit boards, PCBs)은 전기·전자제품의 구동을 위한 핵심부품으로 거의 모든 제품에 장착되어 있다. 따라서 사용 후 버려지는 폐전기·전자

제품의 급속한 증가와 더불어 폐인쇄회로기판의 발생량도 지속적으로 증가하고 있다.<sup>1,2)</sup> 서유럽의 경우 폐전기·전자제품이 1998년에 약 600만 톤 이상이 배출되었으며, 그 증가속도는 한 해당 약 3~5%정도로 예상되고 있다.<sup>1,2)</sup> 2004년까지 미국은 315백만 대의 폐컴퓨터가 발생된 것으로 추정된다.<sup>2)</sup> 우리나라에서는 2005년에 폐컴퓨터가 185만 대,<sup>3)</sup> 폐휴대폰은 2006년에 약 6.1백

<sup>†</sup> 2008년 7월 1일 접수, 2008년 9월 3일 수리

\* E-mail: redkms@kigam.re.kr

만 대가 발생되었다.<sup>4)</sup>

인쇄회로기판은 크게 기판, 기판에 인쇄된 도전 회로, 그리고 회로기판위에 장착된 다양한 전자부품들로 구성되어 있다.<sup>5)</sup> 이들에는 금, 은, 동 등 부가가치가 높은 금속들이 함유되어 있기 때문에 일찍부터 순환자원으로서 상용적인 재활용이 이루어져 왔다. 지금까지 폐인쇄회로기판으로부터 유가금속의 회수를 위하여 주로 건식제련법을 이용하여 왔으나, 자원회수 측면에서 주석(Sn)과 납(Pb)의 회수율이 낮을 뿐만 아니라 알루미늄(Al)과 아연(Zn)의 회수가 불가능하다는 단점이 있다.<sup>6)</sup> 따라서 회수되는 금속원소들의 종류를 확대하기 위해 습식제련공정의 적용에 대한 관심이 높아지고 있다.<sup>6)</sup> 또한 유해물질에 대한 환경규제가 엄격하여짐에 따라 보다 친환경적인 재활용 공정의 개발이 요구되고 있다. 이러한 관점에서 최근에는 전기에너지를 이용하는 습식제련공정에 대한 연구<sup>7-9)</sup>가 활발히 진행되고 있다.

본 연구실에서는 산화력이 강한 염소를 전해생성시켜서 폐인쇄회로기판으로부터 구리를 침출하는 친환경적인 새로운 공정을 제시한 바 있다.<sup>10,11)</sup> 이전 연구결과에 의하면 침출과정 중에 생성되는 구리(I) 이온의 농도가 증가하면, 양극에서 발생하는 산화제가 염소기체에서 구리(II) 이온으로 변화되어 구리(II) 이온에 의한 구리침출반응으로 전환된다. 염소기체에 의한 구리침출속도는 구리(II)에 의한 구리침출속도 보다 빠르기 때문에<sup>12-14)</sup> 양극반응으로서 염소기체의 발생이 선호된다. 그러나 구리(II) 이온에 의한 침출반응에서 생성되는 구리(I) 이온의 농도증가는 양극반응과 구리침출반응에 동시에 영향을 미쳐 구리침출속도를 저하시키는 결과를 초래하였다. 구리(I) 이온의 농도는 전류밀도가 높아질수록, 그리고 반응온도가 낮아질수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 연구결과들을 바탕으로 실제공정을 최적화하기 위해서는 구리침출에 대한 실험인자들의 영향력을 정량적으로 파악하는 것이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 전해생성염소를 이용한 폐인쇄회로기판의 구리침출에 실험계획법을 적용하여 구리침출에 대한 실험인자들의 영향력과 이들의 교호작용(交互作用)을 정량적으로 규명하고자 하였다. 실험계획법은 통계적 방법으로 데이터를 분석하여 최소한의 실험으로 실험인자들에 대한 정량적 정보를 얻을 수 있다.<sup>15,16)</sup> 구리침출에 대한 실험인자로서 기존의 연구결과를 바탕으로 침출온도, 염산농도, 전류밀도를 선정하였으며 침출실험결과와 통계적 분석을 통하여 침출 모델식을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 사용 후 버려진 개인용 컴퓨터로부터 채취한 폐인쇄회로기판을 실험시료로 사용하였다. 폐기판을 파쇄, 자력선별, 공기선별, 체분리를 거쳐서 구리가 농축된 입자크기 1.4~3.0 mm인 침출실험시료를 얻었다. 전해생성염소에 의한 구리의 침출실험에서 다른 금속원소들의 영향을 최소화하기 위하여 실험시료에 함유된 알루미늄, 주석, 납, 아연 등을 3 mol/L 염산용액(S/L ratio 100 g/600 mL, 60°C, 3 hrs)으로 용해, 제거한 다음 전해생성염소에 의한 침출실험에 사용하였으며 사전침출 전과 후 화학조성은 Table 1과 같다. Table 1에서 3 mol/L 염산용액에 의한 사전침출조건에서 구리 침출농도는 3 mg/L 미만이었다.

본 실험에 사용된 침출장치는 침출조(1450 cm<sup>3</sup>), 양극실(600 cm<sup>3</sup>) 그리고 음극실(650 cm<sup>3</sup>) 등으로 분리되어 있으며, 양극과 음극으로는 각각 노출 면적 54.95 cm<sup>2</sup>의 흑연봉(φ5 mm, 5ea)과 티타늄판(4x5 cm<sup>2</sup>)을 사용하였다. 양극과 음극사이에는 양이온 교환막(Neosepta CMX, Tokuyama)을 설치하여 두 전극 반응의 상호영향을 배제하였다. 양극실에서 제조된 염소수는 침출조, 음극실, 다시 양극실로 순환되며, 침출조와 양극실 사이에는 침출시료의 역류를 방지하기 위하여 부직포를 삽입하였다. 침출조로 공급된 염소수는 침출반응에 사용된 뒤 침출된 구리를 음극실로 이송하여 전해채취되도록 하는 부가적인 역할도 담당한다.

침출실험을 위하여 먼저 2L의 염산용액을 침출장치(침출조 1L, 양극실 0.5L, 음극실 0.5L)에 주입한 다음 미리 정해진 온도로 용액을 가열하였다. 용액온도의 조절 후 준비된 실험시료 100 g을 침출조에 투입하고 정전류(2.2, 4.4 A: 40, 80 mA/cm<sup>2</sup>)를 인가하여 전해생성염소를 발생시켜 침출실험을 시작하였다. 일정시간마다 용

**Table 1.** Chemical composition of the sample for Cu leaching

Elements	I w/w (%)	II w/w (%)
Cu	32.9 ± 2.2	35.4 ± 2.8
Al	10.1 ± 1.2	2.0 ± 0.3
Zn	10.3 ± 0.5	8.6 ± 1.2
Sn	1.3 ± 0.1	1.3 ± 0.2
Pb	3.8 ± 0.3	0.8 ± 0.1

I: Before 3 mol/L HCl leaching

II: After 3 mol/L HCl leaching

액시료(5 mL)를 채취하여 침출된 구리와 산화제(Cu<sup>2+</sup>, Cl<sub>2(aq)</sub>)의 양을 분석하였다. 침출실험 종료 후 침출잔사와 음극에 전착된 금속을 회수하여 초순수(≥ 18 MΩcm)로 세척하고 질소분위기에서 건조한 다음 무게를 측정하였다. 건조된 침출잔사는 mixer-mill(MM 301, Retsch)을 사용한 추가적인 분쇄과정을 통해 미분말로 제조 후 왕수로 용해하였고, 전착금속도 왕수에 용해한 다음 각각 구리의 농도를 분석하였다. 이로부터 시료에 함유된 총 구리 양은(침출용액+전착금속+잔사) 내 구리 양의 합으로, 총 구리침출 양은(전착금속+침출용액) 내 구리 양의 합으로 계산하였다. 침출된 용액 내의 구리이온의 농도는 원자흡광분석기(AAS, Varian Spectra, Model 400)로 분석하였다. 산화제로 사용된 Cu<sup>2+</sup>와 Cl<sub>2(aq)</sub>의 잔존 총 양의 합은 요오드 적정법<sup>17)</sup>을 이용하여 분석하였다. 실험계획법을 적용하기 위해 염산의 농도, 온도, 전류 밀도 등을 인자로 사용하였고 중심점을 포함한 3인자 2수준 요인배치법을 실시하였다. 실험계획법은 Table 2와 같다. 실행순서는 실험인자 이외의 요소가 실험결과에 영향을 주지 않도록 무작위로 처리되었다.

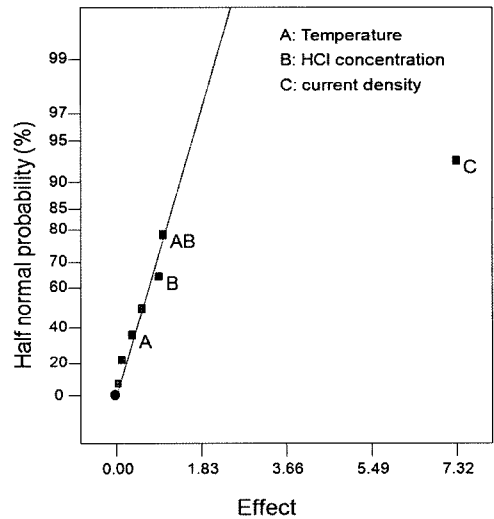
**Table 2.** 3 factors 2 level factorial design for Cu leaching from waste PCBs using electro-generated chlorine

Factor	Level		Numerical transformation	
	1	2	1	2
A. Temperature (°C)	25	50	-1.0	1.0
B. HCl (mol/L)	2	4	-1.0	1.0
C. Current density (mA/cm <sup>2</sup> )	40	80	-1.0	1.0

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 주요인자 및 교호작용의 영향 분석

Table 2의 실험계획법에 따라 얻어진 침출실험 결과를 Table 3에 나타내었다. Fig. 1은 침출실험 결과(Table 3)로부터 얻은 실험인자들의 영향에 대한 반정규분포(Half normal Probability) 분석결과를 나타낸 그림이다. 인자 조작의 영향이 없는 경우 폐인쇄회로기판으로부터 구리의 침출거동이 확률적으로 일어날 수 있는 정규분포를 따른다고 가정하였을 때, 정규분포에서 벗어나는 정도가 클수록 인자조작의 영향이 있으며 구리의 침출에 미치는 영향력이 큰 것을 의미한다. 그림에서 보는 바와 같이 정규 확률 직선으로부터 벗어나는 정도가 크면 클



**Fig. 1.** Half normal probability plot of experimental results.

**Table 3.** Factorial design and experimental results of Cu leaching

Run order	Temperature (°C)	[HCl] (mol/L)	Current density (mA/cm <sup>2</sup> )	Total leached Cu (g)
1	50	2	40	6.49
2	50	4	40	7.94
3	25	4	40	7.70
4	37.5	3	60	11.82
5	50	2	80	13.16
6	25	2	80	15.25
7	25	4	80	14.53
8	50	4	80	15.63
9	25	2	40	7.17

수록 침출율의 증가 또는 감소에 대한 실험인자의 영향이 큰 것을 의미한다.

Table 4는 Fig. 1에 나타난 침출실험의 결과를 요인 효과와 총 구리침출량에 대한 기여도로 나타낸 것이다. 요인효과(Stdized Effects)가 정규분포에 존재할 수 있는 오차 한도인 Lenth's ME (Margin for Error)보다 클 경우에는 침출에 영향이 있는 중요인자로 분류되고, Lenth's SME(Simultaneous Margin for Error) 보다 클 경우에는 확실한 영향이 있는 것을 의미한다.<sup>18)</sup> 이로부터 모든 인자들의 영향력의 합을 100%라고 했을 때 95.70%의 기여도를 가진 전류밀도(C)가 구리침출에 가장 크게 영향을 미치며, 확실한 효과를 가지는 실험인자라는 것을 알 수 있다. 이는 전해생성된 염소에 의한 구리침출의 경우 산화제의 생성속도가 침출에 가장 큰

영향을 미치는 것을 의미한다. 한편, 구리의 침출에 대한 침출온도(A)의 영향력은 0.23%로 매우 미미하지만, 침출온도와 염산농도의 교호작용(AB)에 의한 기여도는 1.89%로서 전류밀도를 제외하고 가장 큰 영향력을 나타내었다. 따라서 구리침출에 미치는 이들의 교호작용의 효과를 보기위해 침출온도와 염산농도를 고려하였다. 이와 같은 관점에서 고려된 인자들은 Table 4에 굵은 글자로 표시하였고 Fig. 1에서 정규분포직선으로부터 벗어난 침출온도, 염산농도(B), 전류밀도 그리고 침출온도와 염산농도의 교호작용 등이었다. 이러한 유효한 인자들이 구리침출에 미치는 영향력은 침출온도; -0.23%, 염산농도; +1.56%, 전류밀도; +95.70%, 침출온도와 염산농도의 교호작용; +1.89% 등으로 나타났다. 실험인자들의 영향력 수치는 전체 구리침출량에 미치는 영향력의 크기를 의미한다. 양의 부호는 인자수준이 높아질 때 침출량이 증가하는 것을 나타내고 음의 부호는 그 반대의 경우이다.

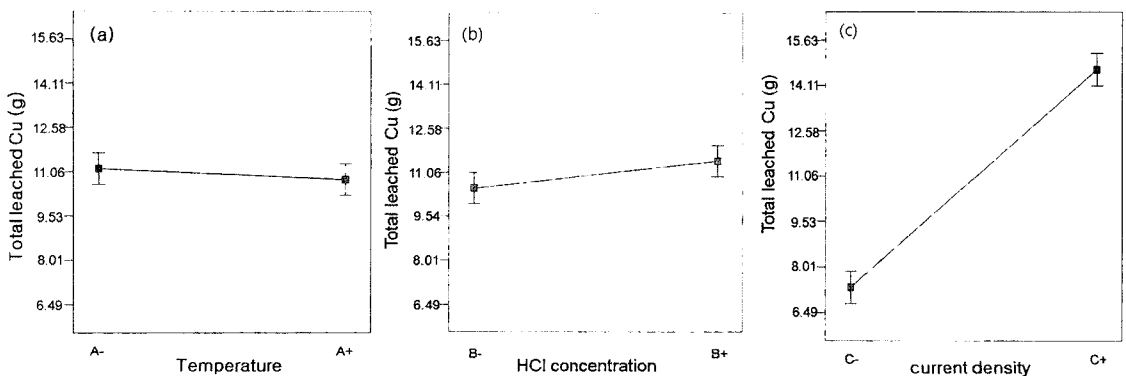
**Table 4.** Influence power of factors on Cu leaching

Term	Stdized Effects	% Contribution
<b>A</b>	<b>-0.36</b>	<b>0.23</b>
<b>B</b>	<b>0.94</b>	<b>1.56</b>
<b>C</b>	<b>7.32</b>	<b>95.70</b>
<b>AB</b>	<b>1.03</b>	<b>1.89</b>
AC	-0.14	0.03
BC	-0.06	6.651×10 <sup>-3</sup>
ABC	0.57	0.58
Lenth's ME	2.62	-
Lenth's SME	6.27	-

A: temperature (°C)  
 B: HCl concentration (mol/L)  
 C: current density (mA/cm<sup>2</sup>)

Table 5는 Table 4의 침출실험 결과에 대한 요인효과와 기여도로부터 영향력 있는 인자들을 추출하여 주요인자 및 교호작용에 대한 분산분석(ANOVA)의 결과를 나타낸 것이다. 분산분석이란 특성치의 산포를 제곱합(sum of squares)으로 나타내고 이 제곱합을 실험과 관련된 인자마다의 제곱합으로 분해하여 오차에 비해 특히 큰 영향을 주는 인자가 무엇인가를 찾아내는 분석 방법이다.<sup>14)</sup> Table 5에서 주요인자와 교호작용의 F<sub>0</sub>(각 인자의 제곱평균을 오차항의 제곱평균으로 나눈 값)은 침출온도를 제외하고 모두 유의수준 α=0.10일 때의 오차분산 F(0.10)보다 크므로 유의함을 알 수 있다.

Fig. 2와 Fig. 3은 Table 4의 유의한 주요인자들과 인자들 간의 상호 영향성을 의미하는 교호작용 AB의 구리침출에 대한 영향을 도식화한 것이다. Fig. 2(a)~(c)

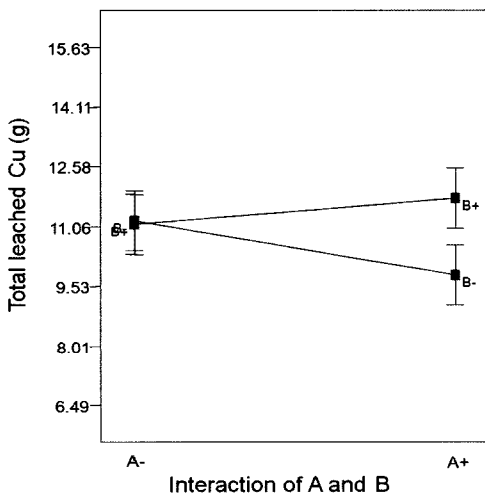


**Fig. 2.** Effect of main factors on leaching of Cu. ((a) temperature, (b) HCl concentration, (c) current density).

**Table 5.** ANOVA for main factors and interaction

Factor	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean Square	F <sub>0</sub>	F(0.10)	F(0.05)	p-value
A	0.26	1	0.26	1.13	5.54	10.1	0.3696
B	1.75	1	1.75	7.61	5.54	10.1	0.0706
C	107.08	1	107.08	465.57	5.54	10.1	0.0002
AB	2.11	1	2.11	9.17	5.54	10.1	0.0567
E	0.69	3	0.23				
Total	111.89	7					

A : temperature (°C)  
 B : HCl concentration (mol/L)  
 C : current density (mA/cm<sup>2</sup>)



**Fig. 3.** Effect of interaction between temperature and HCl concentration on Cu leaching.

는 침출온도, 염산농도, 그리고 전류밀도의 영향을 각각 도식화한 것이다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 침출온도의 경우 실험오차 범위 내에서 구리의 침출량이 변화되므로 인자의 유의성의 구별이 뚜렷하진 않지만 침출온도가 증가할수록 구리의 침출량이 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 염산의 농도와 전류밀도의 경우(Fig. 2(b), (c)) 수준이 증가함에 따라 구리의 침출 양도 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 3은 침출온도와 염산농도 사이의 교호작용의 효과를 나타낸 것이다. 교호작용의 정도는 x축에 나타난 인자의 수준변화에 따라 교호작용을 일으키는 인자의 수준별 구리침출량 변화폭의 차이로부터 판단할 수 있다. 저수준의 침출온도(25°C)에서 염산농도가 저수준(2.0 mol/L) 또는 고수준(4.0 mol/L)일 경우 구리의 침출량은 각각 11.12 g, 11.21 g으로 실험

오차범위 내의 미미한 차이를 보이지만, 침출온도가 50°C로 높아짐에 따라 염산농도의 수준변화에 의한 구리의 침출량은 저수준과 고수준에서 각각 9.82 g, 11.78 g으로 1.96 g의 차이를 보인다. 이는 침출온도가 낮을 때에는 구리의 침출에 대한 염산농도의 영향이 크지 않으나, 침출온도가 상승함에 따라 염산농도가 구리의 침출에 미치는 영향력이 증가함을 의미한다.

**3.2. 침출모델식**

전해생성염소에 의한 폐인쇄회로기판으로부터 구리침출결과의 해석을 위한 모델식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>15)</sup>

$$Y = \beta_0 + \beta_1A + \beta_2B + \beta_3C + \beta_4AB + \beta_5BC + \beta_6AC + \beta_7ABC + \epsilon \quad (1)$$

여기에서 Y는 총 구리침출량, β 인자계수이고 A, B, C는 각각 코드화된 침출온도, 염산농도, 전류밀도의 값을 나타낸다. ε는 Y의 추정 시 발생하는 오차이다.

구리침출의 결과(Table 3), 인자들의 영향력 조사(Table 4), 그리고 분산분석(Table 5)으로부터 침출 모델식을 세울 때에 고려하여야 할 인자들은 침출온도(A), 염산농도(B), 전류밀도(C) 그리고 침출온도와 염산농도의 교호작용(AB)으로 정하였다. 실험결과의 중회귀분석을 통하여 얻은 침출 모델식은 식 (2)와 같다.

$$\text{Leached amount of Cu (g)} = + 10.98 - 0.18A + 0.47B + 3.60C + 0.51AB \quad (2)$$

여기서, A=[온도(°C)-37.5]/12.5, B=[염산농도(mol/L)-3], C=[전류밀도(mA/cm<sup>2</sup>)-60]/20 이다.

Table 6은 상기 침출모델식에 대하여 분산분석을 실시한 결과이다. 모델의 F<sub>0</sub>값은 120.28로서 유의수준

$\alpha=0.05$ 일 때  $F_{값}$  9.12에 비하여 월등히 크므로 유의하다고 할 수 있다. 모델에 대한  $p$ -value는 0.0012이다. 실험영역내의 곡률효과에 대한  $F_0$ 값은 2.73으로 유의수준  $\alpha=0.05$ 일 때  $F_{값}$  10.1에 비하여 작으므로 유의하지 않으며, 이는 곡률효과가 없음을 의미한다. 이때  $p$ -value는 0.1974로 유의수준  $\alpha=0.05$ 보다 월등히 크다. 결정계수(R-squared) 값은 0.9938이었으며, 이는

식 (2)의 침출모델식이 99%의 정확성을 가지고 본 실험 결과를 설명할 수 있음을 의미한다. 이때 데이터들이 회귀식 주위에 어떻게 산포되어 있는가를 말해주는 잔차 평균제곱은 0.23으로, 잔차평균값이 작을수록 추정된 회귀방정식을 신뢰할 수 있음을 의미한다.

Fig. 4(a)는 침출실험의 실행순서에 따른 잔차를 나타낸 것이다. 무작위로 순서가 조정된 실험에서 인자의외의

Table 6. ANOVA for multiple linear regression model

Source of Variation	Sum of Squares	DF <sup>(3)</sup>	Mean square	$F_0$	F(0.05)	F(0.01)	p-value
Model	111.19 <sup>(1)</sup>	4	27.80 <sup>(4)</sup>	120.28	9.1	28.7	0.0012
Curvature	0.63	1	0.63	2.73	10.1	34.1	0.1974
Residual	0.69 <sup>(2)</sup>	3	0.23 <sup>(5)</sup>				
Root MSE	0.48						
R-squared	0.99						

<sup>(1)</sup>SSR : Regression Sum of Squares

<sup>(2)</sup>SSE : Error Sum of Squares

<sup>(3)</sup>Degree of Freedom

<sup>(4)</sup>MSR = SSR/DF

<sup>(5)</sup>MSE = SSE/DF

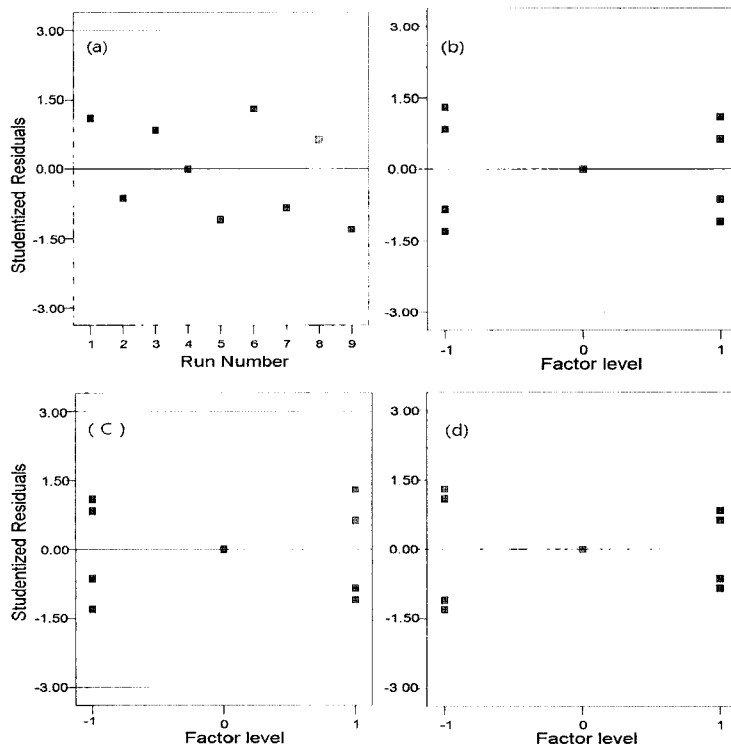


Fig. 4. Residual analysis of experimental results by (a) run order, (b) temperature, (c) HCl concentration, and (d) current density.

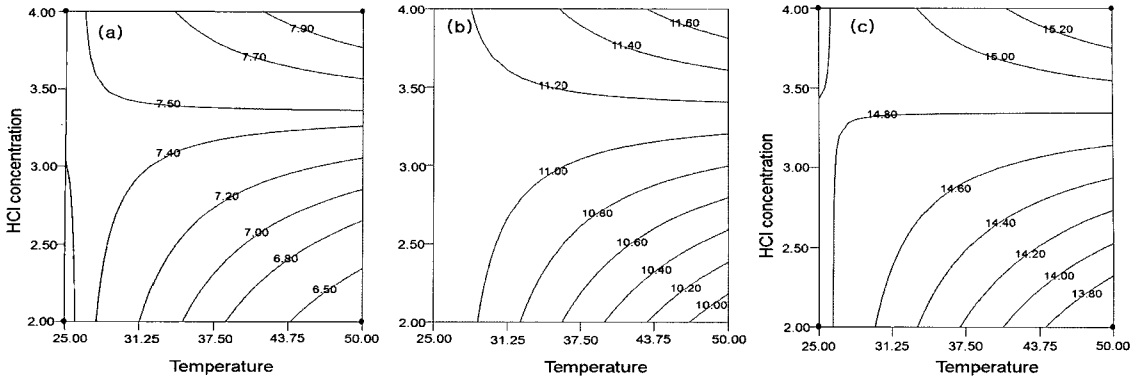


Fig. 5. Change of iso-leaching line pattern with current density after 3hrs. ((a) 40 mA/cm<sup>2</sup> (b) 60 mA/cm<sup>2</sup> (c) 80 mA/cm<sup>2</sup>).

요소가 실험순서에 따른 영향을 미쳤다면 Fig. 4(a)의 잔차는 일정한 경향성을 보이게 된다. Fig. 4(a)의 잔차는 침출실험의 실행순서에 따른 특정한 경향성을 보이지 않았으며, 이로부터 실험순서에 따른 오차의 발생 가능성은 낮은 것으로 생각된다. Fig. 4(b)~(d)는 잔차의 발생에 있어서 실험인자들의 영향을 나타낸 것이다. 잔차의 크기는 모두 허용범위 내에 존재하고 있었고 인자의 수준 변화에 따른 잔차의 일정 경향성을 발견할 수 없었다.

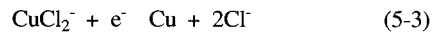
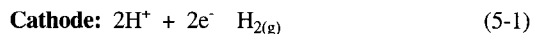
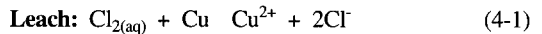
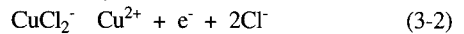
Fig. 5는 식 (2)의 침출 모델식을 이용하여 실험영역 내에서 침출온도, 염산농도, 전류밀도 등 주요인자의 수준변화에 따른 구리의 총 침출량 변화를 나타낸 것이다. 예상 침출곡선은 주요인자들 간의 교호작용이 고려된 것으로 침출온도와 염산농도를 x축, y축으로 하여 전류밀도 변화에 따른 구리의 등침출선을 나타내고 있다. 그림에서 보는바와 같이 침출온도가 25°C일 때, 구리 등침출선의 변화는 거의 없었으며, 이로부터 구리침출에 대한 염산농도의 영향력은 크지 않음을 알 수 있었다. 반면, 침출온도가 50°C로 증가하였을 때, 구리 등침출선의 간격이 조밀해졌으며, 이것은 염산농도가 구리침출에 미치는 영향력이 증가하였음을 의미한다.

3.3. 침출 영향 인자 및 모델식 해석

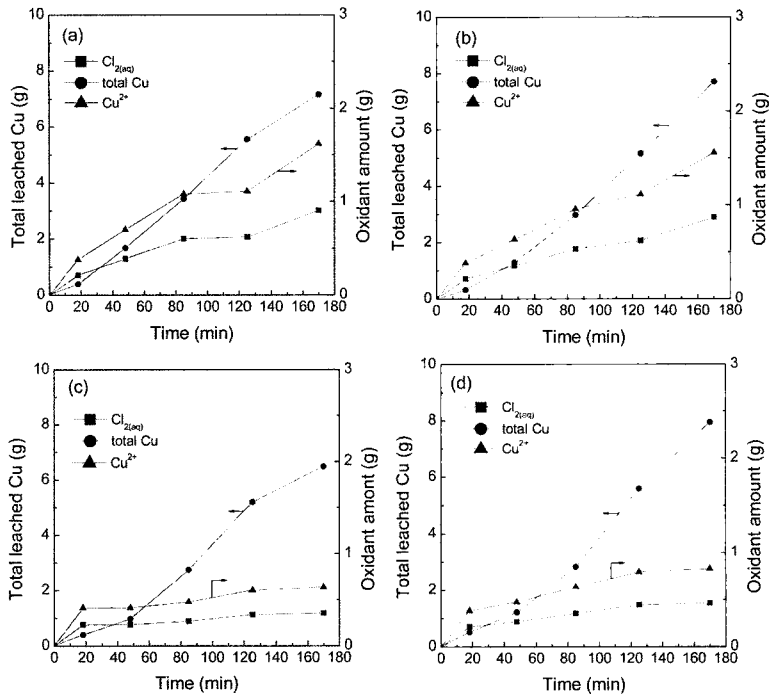
전해생성 염소에 의한 구리침출반응에 영향을 미치는 인자들의 분석과 이로부터 도출된 모델식으로부터 염산농도, 침출온도, 전류밀도, 그리고 염산농도와 침출온도의 교호작용이 구리침출반응에 유효한 인자로 나타났다. 공급되는 산화제의 양은 전류밀도에 비해하기 때문에 전류밀도가 구리침출에 큰 영향력을 미칠 것을 예상할 수 있다. 침출온도와 염산농도의 경우, 주 효과의 영향(Fig. 2)은 현저하지 않았지만 염산농도와 침출온도의 교호작

용(Fig. 3)에 의해서 구리의 침출량 증가에 기여도를 나타내는 것을 알 수 있었다. Fig. 3에서 염산농도는 침출온도가 25°C로 낮은 조건에서는 구리침출량에 영향력을 미치지 않았지만 침출온도가 높아짐에 따라 염산농도에 비례해서 구리침출량이 증가하는 경향을 나타내었다.

본 연구에서 전해생성 반응과 구리 침출반응은 아래 반응식들과 같이 표현될 수 있다. 여기서 식 (3-1)의 염소기체가 물속에서 해리되어 존재할 수 있는 화학종은 2 mol/L HCl, 20°C 조건에서 이론상 Cl<sub>2(aq)</sub> 71%, Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 29%로 존재하나<sup>19)</sup> 편의상 전부 Cl<sub>2(aq)</sub>로 표시하였다. 또한, 염산용액 내에서 구리(I)과 (II) 이온들은 염화이온의 농도에 따라서 Cl<sup>-</sup>와 형성되는 구리화합물의 형태와 분포비도 달라지나, 본 논문에서는 편의상 CuCl<sub>2</sub>와 Cu<sup>2+</sup>로 대표하여 각각 표기하였다.



침출장치에서 발생하는 반응들은 크게 양극실(식(3-1), (3-2)), 침출조(식 (4-1), (4-2)) 그리고 음극실(식 (5-1), (5-2), (5-3))에서 일어나는 반응으로 나눌 수 있다. 장치 내 각 반응실들은 순환펌프에 의해 연결되어, 양극실, 침출조, 음극실, 그리고 다시 양극실로 용액이 순환되는 구조를 가지고 있다. 반응초기 침출액 내에 구리이온이 없는 조건에서는 양극실에서 식 (3-1)의 반응에 의해 발생된 염소가 침출조로 공급되어 식 (4-1)에 의



**Fig. 6.** Total leached Cu (g) and amount of oxidants ( $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) vs. time (min) at  $40 \text{ mA/cm}^2$ . ((a)  $25^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ mol/L HCl}$ , (b)  $25^\circ\text{C}$ ,  $4 \text{ mol/L HCl}$ , (c)  $50^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ mol/L HCl}$ , (d)  $50^\circ\text{C}$ ,  $4 \text{ mol/L HCl}$ , solid square: amount of  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$  assuming that the titrated amount of oxidant is totally chlorine, solid triangle: amount of  $\text{Cu}^{2+}$  assuming that the titrated amount of oxidant is totally cupric ion).

해 구리가 침출된다. 침출된 구리(II) 이온은 식 (4-2)에 의해 구리를 침출하여 용액 내 구리(I) 이온의 농도가 증가하게 된다. 식 (4-1)과 (4-2)로부터 생성된 구리(I), (II) 이온을 포함한 침출용액은 음극실로 이송되어 식 (5-1)의 수소발생 반응과 함께 식 (5-2), (5-3)에 의해 일부 구리로 회수되고, 용액은 양극실로 보내진다. 양극실에서 반응식 (3-1)과 (3-2)에 의해 생성된 염소와 구리(II) 이온을 함유한 용액이 다시 침출조로 이송되어 식 (4-1)과 (4-2)에 의해 구리가 침출되는 과정이 순환 반복된다. 이와 같은 과정에서 산화제의 전해생성 반응들(식 (3-1), (3-2))과 생성된 산화제에 의한 구리침출반응들(식 (4-1), (4-2))이 서로 상호 영향<sup>10,11)</sup>을 받는 복잡한 상황을 형성한다.

침출온도가 낮은  $25^\circ\text{C}$  부근에서는 일반적으로 화학 반응속도로 알려진 구리(II) 이온에 의한 구리침출반응(식 (4-2))보다 물질전달 율속인  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ 에 의한 구리침출(식 (4-1))이 더 큰 지배력을 가진다.<sup>10)</sup> 그러나 침출온도가 높아질수록 구리(II) 이온에 의한 구리침출(식 (4-2))이 활발해져 반응산물인 구리(I) 이온의 양이 양극반

응(식 (3-2))과 구리의 침출반응에 영향을 주는 것으로 생각된다. 구리(II) 이온에 의한 구리침출반응이 활발해짐에 따라 용액 내 구리(I) 이온의 농도가 증가되고, 음극실을 거쳐 양극실로 이송 시 구리(I) 이온은 양극에서 구리(II) 이온으로 산화된 뒤 침출실로 공급되는 일련의 과정이 구리침출반응에 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다. Fritz<sup>20)</sup> (1982)의 연구결과에 의하면, 염화이온과 구리(I) 이온의 화합물 중  $\text{CuCl}^\circ$ 의 용해도는  $25^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ mol/L}$  염산용액 조건에서  $8.113 \text{ g/L}$ 이며, 침출온도와 염화이온 농도가 높아짐에 따라 증가한다. 또한 구리(II) 이온에 의한 구리침출과정 중 염화이온의 농도가 감소함에 따라 구리표면에  $\text{CuCl}_2$ 의 막(layer)을 형성하여 구리의 침출을 방해한다는 연구결과도 보고되고 있다.<sup>14)</sup> 따라서 반응식 (4-2)에 의한 구리(I) 이온의 농도가 증가하면  $\text{CuCl}^\circ$ 의 용해도 한계와  $\text{CuCl}_2$ 의 막 형성으로 인해 구리침출반응에 부정적인 영향을 미칠 것으로 판단되며, 이러한 영향은 침출온도와 염산농도의 증가로 완화될 수 있을 것으로 예측된다.

Fig. 6은 침출반응 중 구리(I) 이온의 증가현상을 뒷



받침하기 위해 전류밀도 40 mA/cm<sup>2</sup> 조건에서 염산농도의 변화와 온도의 변화에 따른 구리의 총 침출량(total Cu)과 잔존 산화제의 양(Cl<sub>2(aq)</sub>, Cu<sup>2+</sup>)을 나타낸 그림이다. 그림에서 잔존 산화제의 양은 요오드 적정법에서 0.01 mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소모량이 전부 Cl<sub>2(aq)</sub>라고 가정했을 때와 전부 구리(II) 이온이라고 가정했을 때의 양을 표시한 것이다. 이와 같은 가정에서 침출용액 내 존재할 수 있는 총 구리(I) 이온의 양을 예측해보면 산화제의 양이 전부 Cl<sub>2(aq)</sub>라고 가정하면 구리(I) 이온의 최대 존재량을, 산화제의 양이 전부 구리(II) 이온이라고 가정하면 구리(I) 이온의 최소 존재량을 계산할 수 있다. 편의상 구리(I) 이온의 최소 존재량을 기준으로 계산해보면, 최종반응시점인 반응시간 170 min에서 침출온도가 25°C에서 50°C로 높아짐에 따라 총 구리 농도는 염산농도 2 mol/L(Fig. 6(a), (c))의 경우 7.0 g에서 6.6 g으로 약간 감소하였고, 4 mol/L(Fig. 6(b), (d))의 경우 7.8 g에서 8.0 g으로 증가하였다. 또한 침출용액 내 구리(I) 이온의 농도는 78~80%에서 93~94%로 약 10% 이상 증가되고 이와 동시에 잔존 산화제의 양(Cl<sub>2(aq)</sub>, Cu<sup>2+</sup>)은 상대적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이로부터 반응온도가 낮은 조건에서는 산화제의 생성속도가 구리침출반응에 의한 산화제의 소모속도보다 빠르고, 온도가 증가할수록 구리(II) 이온에 의한 침출반응이 활발해져 산화제의 생성속도가 소모속도와 같거나 작아지는 것을 예측할 수 있다. 또한 동일 온도에서 염산농도가 2 mol/L에서 4 mol/L로 증가할수록 총 구리 침출량은 25°C의 경우 7.0 g(Fig. 6(a))에서 약 7.8 g(Fig. 6(b))으로, 50°C의 경우 6.6 g(Fig. 6(c))에서 8.0 g(Fig. 6(d))으로 각각 증가하였고, 구리(I) 이온의 농도도 총 구리 침출량에 비례하여 약간 증가하였다. 위의 결과로부터 구리(I) 이온의 농도증가는 반응온도와 염산농도에 영향을 받으며, 총 구리 침출량의 증가는 염산농도에 의해 주로 지배되는 것을 알 수 있다. 이로부터 염산농도와 반응온도가 높은 조건(Fig. 6(d))에서 총 구리 침출량과 구리(I) 이온의 농도가 동시에 증가하는 것을 예상할 수 있다. 구리(I) 이온의 농도가 증가된 조건에서는 반응온도와 염산농도의 교호작용에 의해 구리의 침출량이 증가하는 것을 나타낸다. 이는 총 구리 침출량에 대해 산출된 침출 모델식의 예상 결과와 일치한다.

#### 4. 결 론

전해생성 염소에 의한 폐인쇄회로기판 내 구리의 침

출 시 실험 인자들의 정량적 영향력을 실험계획법을 이용하여 분석하였다. 실험결과에 대한 반정규분포(Half normal Probability) 해석, 분산분석, 중회귀분석 등을 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 침출반응에 대한 인자들의 영향력은 전류밀도가 가장 컸으며, 이는 산화제의 공급 속도가 구리침출에 가장 중요함을 의미한다. 본 공정에서 사용되는 염소수 외에도 구리(II) 이온에 의한 침출반응이 진행되었으며, 이로부터 향후 이들에 의한 복합적인 침출반응으로부터 각각의 정량적 영향을 파악하는 것이 필요할 것으로 생각된다.

2. 중회귀분석으로부터 실험결과 99%를 설명할 수 있는 침출 모델식을 얻었으며, 이를 통해 침출온도에 따라 염산농도의 영향력이 차이를 보임을 알 수 있었다. 이는 침출온도 증가에 따른 구리(II) 이온에 의한 구리 침출반응이 활발해져 반응산물인 구리(I) 이온농도의 증가에 의한 것으로 해석된다.

3. 전극에서 염소의 발생을 지배적으로 유지하기 위해서는 구리(I) 이온의 영향이 적은 침출온도가 낮은 조건이 유리하였다.

#### 감사의 글

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

#### 참고문헌

- Schlummer, M. et al., 2007 : *Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management*, Chemosphere, **67**, pp. 1866-1876.
- Cui, J. and Forssberg, E., 2003 : *Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review*, Journal of Hazardous Materials, **B29**, pp. 243-263.
- 엄형순 외, 2006 : *부품 재사용여부에 따른 폐컴퓨터에 대한 전과정 평가(LCA)*, 대한환경공학회지, **28**(5), pp. 494-500.
- 장용철 외, 2008 : *폐휴대폰 발생량 산정, 수거 및 유통체계*, 한국폐기물학회지, **25**, pp. 82-89.
- Chris Y. Y. et al, 2007 : *Experimental studies on cryogenic recycling of printed circuit board*, Int J. Adv. Manuf. Technol., **34**, pp.657-666.

6. Cui, J. and Zhang, L., 2008 : *Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review*, Journal of Hazardous Materials, in press.
7. Mecucci, A., and Scott, K., 2002 : *Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards*, J.Chem.Technol.Biotechnol., **77**, pp.449-457.
8. Pilone, D. and Kelsall, G. H., 2006 : *Prediction and measurement of multi-metal electrodeposition rates and efficiencies in aqueous acidic chloride media*, Electrochim. Acta, **51**, pp.3802-3808.
9. Veit, H. M. et al., 2006 : *Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy*, Journal of Hazardous Materials, **B137**, pp. 1704-1709.
10. 김은영 외, 2006 : *전해생성된 염소에 의한 구리의 침출 거동*, 자원리사이클링학회지, **15**(6), pp. 33-40.
11. Kim, E.-Y. et al., 2008 : *Effect of cuprous ions on Cu leaching in the recycling of waste PCBs, using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution*, Mineral Engineering, **21**, pp. 121-128.
12. Moore, J. J. et al., 1981 : "Chemical metallurgy", pp. 115-123, Butterworths, London, UK.
13. Herreros, O. et al., 1999 : *Dissolution kinetics of copper, white metal and natural chalcocite in Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> media*, Hydrometallurgy, **51**, pp. 345-357.
14. Herreros, O. et al., 2005 : *Dissolution kinetics of metallic copper with CuSO<sub>4</sub>-NaCl-HCl*, Hydrometallurgy, **77**, pp. 183-190.
15. 박성현, 1998 : "현대실험계획법", pp. 12, 247-304, 민영사, 서울, 한국.
16. 김민석 외, 2004 : *實驗計劃法을 적용한 ZnO의 NH<sub>4</sub>Cl 浸出 研究*, 한국지구시스템공학학회지, **41**(5), pp. 354-363.
17. Kolthoff, I. M. et al., 1971 : "Quantitative chemical analysis", pp. 842-860, The Macmilan company, New York, USA.
18. Russell, L., 1989 : *Quick and easy analysis of unreplicated factorials*, Technometrics, **11**, pp. 469.
19. Viñals, J., Oliveras, J., and Núñez, C., 1986 : *Leaching kinetics of natural cobalt triarsenide in chlorine solutions*, Metallurgical Transactions B, **17B**, pp. 629-637.
20. Fritz, J. J., 1982 : *Solubility of cuprous chloride in various soluble aqueous chlorides*, Journal of chemical and engineering data, **27**(2), pp. 188-193.

金 銀 暎

- 현재 과학기술연합대학원대학교  
자원순환공학전공 박사과정

金 珉 爽

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부  
금속회수연구실 선임연구원
- 당 학회지 제13권 5호 참조

柳 庚 槿

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부  
금속회수연구실 선임연구원
- 당 학회지 제15권 5호 참조

李 在 天

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부  
금속회수연구실 책임연구원
- 당 학회지 제10권 6호 참조

鄭 鎮 己

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부  
금속회수연구실 책임연구원
- 당 학회지 제10권 6호 참조