

슬루테늄 스크랩으로부터 질산침출에 의한 불순물 제거†

†安在禹* · 鄭東和* · 徐在成* · 李基雄** · 李康明** · 李在薰***

*大眞大學校 新素材工學科, **성일하이텍(주), ***韓國生産技術研究院 仁川技術支援센터

Removal of impurities from the rutenium containing scraps by nitric acid leaching†

†Jae-Woo Ahn*, Dong-Wha Chung*, Jae-Seong Seo*,
Ki-Woong Lee**, Kang-Myung Yi** and Jae-Hoon Lee***

*Department of Advanced Materials Sci. & Eng., Daejin University, Pocheon, Gyeonggi 487-711, Korea

**Sungeel Hightec Co., LTD, Incheon, Korea

***Incheon Technology Service Center, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-840, Korea

요 약

폐스크랩으로부터 Ru를 회수하기 위한 전처리 공정으로 질산을 침출제로 사용하여 Pb, Ba, Zn, Al, Bi, Ag, Fe, Co, Zr, Si 등의 침출 거동을 고찰하고, 이들 성분들을 제거 할 수 있는 최적조건을 도출하고자 하였다. 실험결과 고액농도 250 g/L에서 10-15% 질산 용액으로 약 90%의 Pb를 침출시켜 제거할 수 있었다. 또한 Ba의 경우도 Pb와 유사한 침출 거동을 나타내었으며, 기타 금속 원소들 중 Zn, Al, Bi, Ag, Fe, Co, Zr은 질산농도 증가에 따라 침출율이 증가하나 질산농도가 10% 이상에서는 침출율이 거의 일정하였다. 한편, Ru의 경우는 약 100 ppm 이하로 침출율이 미미하였고, 질산침출 후 잔사중에 Ru이 50%이상으로 농축됨을 알 수 있었다.

주제어 : 루테늄, 질산침출, 농축, 스크랩, 질산납

Abstract

A recovery process of Ruthenium from waste electronic scrap has been investigated by means of nitric acid leaching as a part of development for scrap pretreatment process to obtaining an optimum conditions for removal of removing various impurities such as Pb, Bi, Zn, Al, Bi, Ag, Fe, Co, Zr, Si. From the experiments, 90% of Pb leached with 250 g/l pulp density in 10-15% nitric acid. Leaching behavior of Ba was also similar to that of the Pb, but those of other metal impurities, such as Zn, Al, Bi, Ag, Fe, Co, Zr, showed different behavior, in which the dissolution rate increased as the concentration of nitric acid in solution is increased up to the 10% HNO₃ in solution and then it was constant above 10% HNO₃ concentrations. Meanwhile, the dissolution of Ru in HNO₃ solution was less than 100ppm, and that the total content of Ru in undissolved residue scrap was resulted in an increment of 50%.

Key words : Ruthenium, Nitric acid leaching, Enrichment, Scrap, Lead nitrate

1. 서 론

루테늄(Ruthenium)은 화학 원소로 기호는 Ru, 원자

번호는 44이며 백금족에 속하는 희귀한 전이 금속으로 백금 광석에서 함께 산출되며 광택이 나는 은백색 금속으로, 단단하면서도 잘 부스러지는 금속이다. 공기 또는 산소 속에서 가열하면 산화하여 청색 산화루테늄 RuO₂가 되고, 일부는 RuO₄로서 휘발한다. 산에는 극히 안정하여, 왕수(王水)에도 녹지 않으며 수산화칼륨과 질

† 2009년 6월 23일 접수, 2009년 8월 10일 1차수정

2009년 9월 15일 2차수정, 2009년 9월 23일 수리

*E-mail: jwahn@daejin.ac.kr

산칼륨의 혼합물을 가열하면 부식한다.^{1,2)} 루테늄의 상업적인 회수 및 응용연구는 1950년대 미국에서 고준위 액체폐기물에서 이온교환수지를 이용하여 추출하는 기술로 시작되었고 1970년대 이후 급속한 석유화학 및 전자산업의 발달로 촉매특성, 발광특성 및 슈퍼캐패시터 특성등이 개발되어 수요가 증가함에 따라 자원보유국 위주로 백금광으로부터 분리 정제하여 대량공급 및 응용연구까지 발전하였다. 1990년대 이후로 독일, 영국, 미국, 일본 등의 기업들이 백금족 회수기술에 관심이 커지면서 백금광석 및 2차 폐자원으로부터 루테늄을 분리 정제하는 상업적 공정을 갖추었다. 현재 유럽의 Heraeus, Joshon Matthey, INCO, 일본의 Tanaka 금속의 중국에서 상업적으로 스크랩에서 백금족을 회수하고 있다. 한편, 국내에서의 루테늄 회수에 대한 연구는 한국원자력연구소에서 고준위 액체폐기물에서 이온교환수지방법으로 회수하는 기초 연구와 한국지질자원연구원 에서 기초 연구 결과만 보고되고 있을 뿐 이 분야에 대한 연구가 미미한 실정이다.^{3,6)}

루테늄은 백금족 원소들과 같이 산출되어 분리·회수되기 때문에 광석을 보유하고 있는 일부 국가가 기술을 보유하고 있다. 그러나 최근에 전자스크랩 등의 2차 자원으로부터 이러한 금속을 회수하려는 움직임이 활발히 진행되고 있다.⁷⁾ 루테늄 함유 폐자원으로는 폐보루, 폐페이스트, 공정오니 등 다양한 종류로 존재하고 있다. 본 연구에서는 이러한 폐자원중 PDP(plasma display panel)용 흑색 전극 페이스트 스크랩중에 함유된 루테늄을 회수하는데 주안점을 두고 기초 연구를 실시하였다. 이러한 전극 페이스트의 구성 물질로는 유기비허클과 무기분말이 혼합되어 있는데, 무기 분말의 구성 성분은 RuO₂ 2~5%, PbO - Al₂O₃ - SiO₂ - B₂O₃ 계 혹은 Bi₂O₃ - ZnO - Al₂O₃ - SiO₂ - B₂O₃계 glass frit이 40~50%, ZnO, SnO₂, CaO 등 첨가물이 2% 이내로 존재한다. 이때 루테늄은 흑색 안료로 사용되고 있으며 국내 월간 사용량은 2~5 톤 정도이며, 스크랩 발생량은 100~300 kg 정도 이다. 그러나 최근에는 루테늄 가격의 상승으로 인하여 PDP 판별 제조업체에서 루테늄 함유 흑색 전극페이스트와 코발트 화합물 함유 흑색 전극페이스트를 혼용하고 있어 배출되는 스크랩에 코발트 화합물이 일부 포함되어 있다.

이러한 폐 페이스트는 소각처리 되어 소각재 형태로 배출되는데 이 소각재로부터 루테늄을 회수하기 위해서는 루테늄을 선택적으로 침출시켜 회수하는 것이 바람직하다. 그러나 루테늄은 산에 잘 녹지 않아 회수 공정이 어렵다. 루테늄 금속의 경우는 차아염소산나트륨 (NaOCl) 존재하에 염소가스를 동시에 취입하여 용해시키는 것으로 보고되고 있다.⁸⁾ 또한 루테늄 산화물의 경우는 고전적으로 알칼리를 첨가하여 용융시키는 방법이 많이 연구되어 응용되어 왔다. 그러나 상기 소각재를 바로 용해시킬 경우에는 불순물의 함유량이 많아 정제공정이 복잡하게 된다. 따라서 사전에 Pb 등의 불순물을 제거시켜 루테늄을 농축시킨 다음 고효율로 루테늄을 용해시켜 회수하는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 루테늄 함유 폐스크랩 소각재로부터 질산을 이용하여 Pb, Bi, Zn, Al, Bi, Ag Fe, Co, Zr, Si 등의 불순물을 침출시켜 제거하고자 이들 금속들의 침출에 미치는 기초 인자에 대한 영향을 조사하였고, 궁극적으로 질산 침출 후 잔사 중 Ru의 존재 형태 및 Ru의 농축 효과를 고찰하였다.

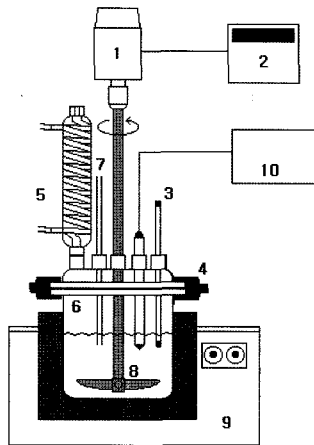
2. 실험장치 및 방법

침출제로 질산을 이용하여 폐PDP 전극도료 소각재로부터 Pb, Ba 등 금속성분의 침출거동을 조사하기 위해 침출실험을 하였다. 실험에 사용된 소각재 분말은 S사에서 입수한 샘플을 고상의 덩어리 형태의 시료를 고속으로 진동하는 분쇄기와 회전형 초미립화 기기를 이용하여 분쇄하였으며 체질을 한 후 -250 mesh의 크기로 조절하여 실험에 사용하였으며, 소각재의 주요 성분은 다음 Table 1과 같다.

침출 실험 방법으로는 Fig. 1과 같이 항온을 유지할 수 있는 실험장치를 사용하였는데 일정량의 소각재와 질산용액을 넣은 다음 일정온도에서 일정 시간 반응시킨 후 시료를 채취한 후 여과하여 여액중의 금속의 농도를 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer : PerkinElmer, Optima-4300 DV) 분석기를 사용하여 분석한 후 각 금속의 침출율을 구하였다.

Table 1. Chemical composition of incineration ash

Element	Ru	Pb	Bi	Al	Ba	Si
wt%	11.52	46.12	0.70	0.54	0.85	14.13



- 1. Motor
- 2. Controller
- 3. Thermometer
- 4. Clamp
- 5. Condenser
- 6. Reactor
- 7. Sampling pipette
- 8. Impeller
- 9. Rotamantle
- 10. pH meter

Fig. 1. Experimental apparatus for leaching.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 폐 PDP 전극도료 조각재의 성분 분석

폐PDP 전극도료 조각재(이하 조각재)의 성분을 SQX(Semi-Quantitative X-ray : Philips, PW2404)로 측정하여 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 Ru이 11.6% 함유되어 있다. 그리고 불순물로는 Pb가 46.12%로 가장 많이 함유되어 있으며 다음으로는 Si가 많이 함유되어 있고 그 밖에 Ba, Bi, Ag, Zn, Co, Fe 등이 존재한다는 것을 알 수 있었다.

한편, 조각재의 정성분석을 위해 XRD(X-Ray Dif-

fractometer : Rigaku D/max 2200+Ultima)측정을 하였는데 그 결과는 Fig. 2와 같았다. 그림으로부터 많은 peak이 나타나는데 주요 peak을 분석한 결과 루테튬의 경우 Ru, Pb₂(Ru1.69,Pb0.31), RuO₂ 등의 혼합상태로 존재함을 알 수 있었고, Si의 경우 비정질이기 때문에 SQX상에는 두번째로 많았지만 XRD로는 감별이 어려웠다. 따라서 Si의 존재 여부와 기타 주요 불순물의 존재를 확인하기 위해 EDAX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : Falcon CDU) 분석을 실시 하였는데 그 결과는 Fig. 3과 같았다. SQX 결과에서 가장 많은 양을 나타낸 Si, Pb, Ru, O의 peak이 높았고 Si이 존

Table 2. SQX analysis of PDP electronic waste scrap

No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El. line	Intensity	w/o normal
1	Na ₂ O	0.0000	mass%	0.0086	Na-KA	0.2298	0.0000
2	MgO	0.0084	mass%	0.0041	Mg-KA	0.0791	0.0080
3	Al ₂ O ₃	0.7336	mass%	0.0020	Al-KA	15.6094	0.6977
4	SiO ₂	30.2310	mass%	0.0061	Si-KA	552.7943	28.7494
5	P ₂ O ₅	0.0697	mass%	0.0012	P-KA	2.6992	0.0663
6	Cl	0.1388	mass%	0.0060	Cl-KA	1.2578	0.1320
7	K ₂ O	0.0072	mass%	0.0018	K-KA	0.1872	0.0068
8	CaO	0.0413	mass%	0.0024	Ca-KA	0.8640	0.0393
9	TiO ₂	0.0824	mass%	0.0055	Ti-KA	0.3699	0.0783
10	Fe ₂ O ₃	0.3189	mass%	0.0020	Fe-KA	9.3621	0.3032
11	Co ₂ O ₃	0.5176	mass%	0.0017	Co-KA	21.0440	0.4923
12	NiO	0.0241	mass%	0.0013	Ni-KA	1.5272	0.0230

Table 2. Continued

No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El. line	Intensity	w/o normal
13	CuO	0.0225	mass%	0.0011	Cu-KA	1.8272	0.0214
14	ZnO	0.2861	mass%	0.0010	Zn-KA	30.7341	0.2721
15	ZrO ₂	0.2939	mass%	0.0012	Zr-KA	35.3402	0.2795
16	RuO ₂	15.1712	mass%	0.0066	Ru-KA	47.4239	14.4277
17	Rh ₂ O ₃	0.0000	mass%	0.0065	Rh-KA	0.0621	0.0000
18	Ag ₂ O	0.5818	mass%	0.0138	Ag-KA	4.6747	0.5533
19	BaO	0.9687	mass%	0.0119	Ba-LA	1.9086	0.9212
20	HgO	0.0227	mass%	0.0028	Hg-LA	1.2039	0.0216
21	PbO	49.6934	mass%	0.0190	Pb-LA	71.3880	47.2581
22	Bi ₂ O ₃	0.7868	mass%	0.0045	Bi-LA	43.5070	0.7483

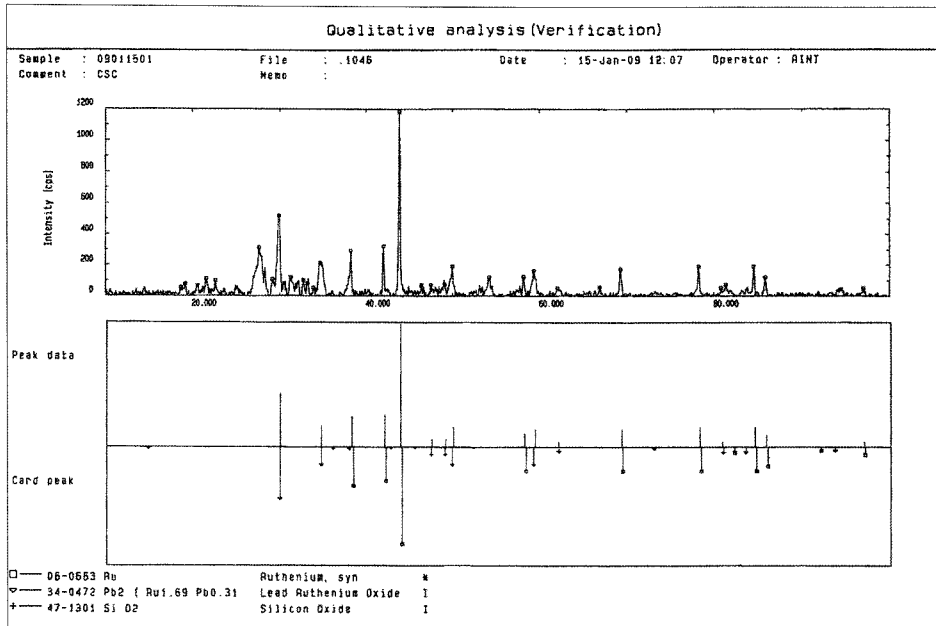


Fig. 2. XRD analysis of ash.

재함을 확인할 수 있었다.

3.2. 질산 침출 실험 결과

3.2.1. 질산 농도 변화에 따른 침출을 분석

폐스크랩 조각재료로부터 질산 농도를 5%에서 40%까지 증가시키면서 질산농도변화에 따른 Pb, Bi, Zn 등의 금속성분의 침출율을 조사하였는데 이에 대한 결과를 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. 그림으로부터 Pb, Ba, Ag, Zn, Bi, Co 등의 금속은 질산에 의해 침출율이

비교적 높다는 것을 알 수 있었고, 불순물중 대부분을 차지하고 있는 Pb의 경우 7-20% 질산용액에서 침출율이 80% 이상으로 비교적 높고 이후는 질산농도의 형성으로 침출율이 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 Pb외에 다른 원소들도 10%에서 15% 질산용액에서 침출율이 높다는 것을 알 수 있었다. 따라서 10%-15% 질산용액이 침출액으로 적합함을 알 수 있었고, Pb의 침출율은 90%정도를 나타내었다. 한편 이 경우 Ru, Si, Zr의 경우는 침출율이 10% 미만이었는데, 특히 Ru

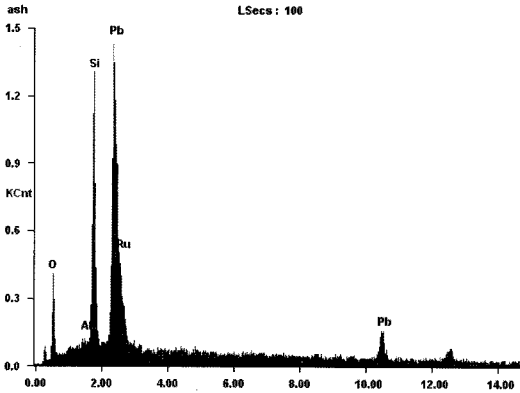


Fig. 3. EDS analysis of ash.

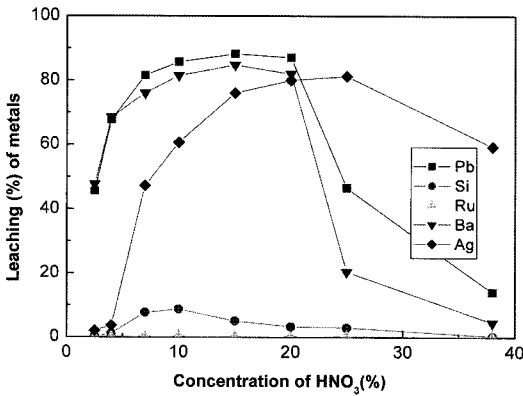


Fig. 4. The leaching behaviors of metals as a function of HNO₃ concentration. (Pulp density : 250 g/L, Temp. : 60°C, Time : 60 min.)

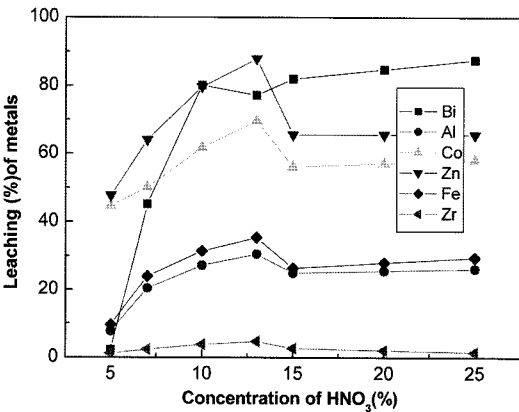
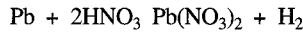


Fig. 5. The leaching behaviors of metals as a function of HNO₃ concentration. (Pulp density : 250 g/L, Temp. : 60°C, Time : 60 min.)

의 경우는 2-3% 정도 미미하게 침출되는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 Pb 등이 침출 제거되어 여과된 침출 잔사중의 Ru 함유량은 11.6%에서 21.96%로 약 2배 정도 농축효과를 나타내었다.

3.2.2. 질산납의 용해도 곡선과 납 침출을 비교

질산용액에 의한 Pb 침출시 다음과 같은 반응에 의해 침출되고 또한 침출된 납이온이 온도가 내려가면 쉽게 질산납의 형태로 결정화되어 침전된다.



따라서 질산납의 용해도곡선⁹⁾과 Pb의 침출거동을 분석할 필요가 있어, 고액농도가 125 g/L 인 경우와 250 g/L 인 경우에 대하여 각각 내용을 분석하여 Fig. 6에 표시하였다. 그림에서 이론적으로는 당량선(equivalent line)과 용해도곡선과 Pb의 침출율이 일치하여야 한다. 그러나 질산농도 7%-25% 사이에서 실험한 침출율값이 당량선과 용해도곡선과 일치하지 않고 이론치보다 낮은 경향을 나타내었다. 이에 대한 원인으로서는 용액중에 존재하는 납이 일부 질산납의 결정형태로 침전되기 때문 이라고 해석할 수 있다.

실제로 질산침출 후 질산납의 결정이 생성된다는 내용을 확인하기 위해 질산침출 실험 후 온도가 냉각됨에 따라 생성된 침전물의 조성을 확인하기 위해 WDX (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy: Icrospec WDX-600)로 분석하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림으로부터 생성된 침전물은 질산납 결정이라는 것을

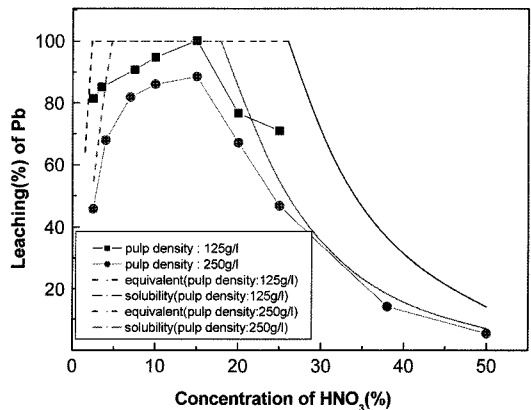


Fig. 6. Comparison of solubility of PbNO₃ and leaching % of Pb at various HNO₃ solution and pulp density. (Temp. : 60°C, Time : 60 min.)

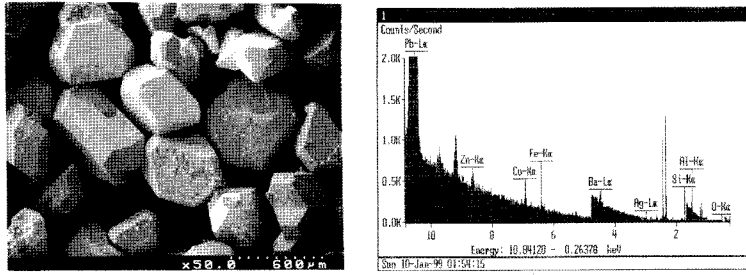


Fig. 7. SEM image and WDX analysis of lead nitrate precipitates.

알 수 있었고, 결과적으로 질산납의 용해도가 Pb 침출 제거에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

3.2.3. 고액농도(Pulp density) 변화 영향

Fig. 8은 Pb, Ba, Ag, Si 및 Ru에 대해 고액농도가 125 g/L 인 경우와 250 g/L 인 경우에 대해 각각 실험 결과를 비교 하여 나타낸 그림이다. 고액농도가 125 g/L 인 경우 7-20% 질산농도에서 주요 불순물인 Pb의 침출율은 90%에서 99%로 고액농도가 250 g/L 인 경우 보다 높은 침출율을 나타내었다. 이것은 상대적으로 고액농도의 증가로 인해 질산농도가 감소하기 때문으로 생각되며, 이 경우 Pb 외에 다른 금속들도 유사한 경향을 보였고 이 두 경우에 있어 Ru의 침출율은 미미하였다.

3.2.4. 반응시간에 따른 영향

반응시간에 따른 Pb의 침출율을 고찰하기 위해 고액농도 250 g/L이고 60°C에서 질산농도별 그리고 질산과 염산이 혼합된 침출용액을 사용하여 Pb의 침출율을 분

석하였는데 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 반응은 30분 이전에 진행이 되어 30분, 60분, 120분 반응 후 침출율에 그다지 큰 변화는 없었고, 질산농도가 5%에서 15% 사이에서 반응시간이 60분일 때 Pb 침출율이 가장 높다는 것을 알 수 있었다. 한편, 질산농도를 더욱 증가시키면 오히려 침출율이 감소하는 현상을 보이는데 이것은 질산납의 결정이 생성되기 때문이라 생각되며, 질산과 염산을 혼합한 용액을 사용해도 침출효과는 크지 않았다.

3.2.5. 반응온도의 영향

침출반응온도를 60°C와 80°C의 경우에 있어서 Pb의 침출율을 분석하여 그 결과를 용해도 곡선과 같이 Fig. 10에 나타내었다. 그림으로부터 질산농도와 무관하게 60°C인 경우 보다 80°C인 경우에 Pb의 침출율이 증가하였으며, 15% 질산을 이용한 침출실험에서 60°C의 경우에는 약 90%의 Pb 침출율을 보였으나 80°C의 경우에는 약 92%의 침출율을 나타내었다. 이것은 온도 증

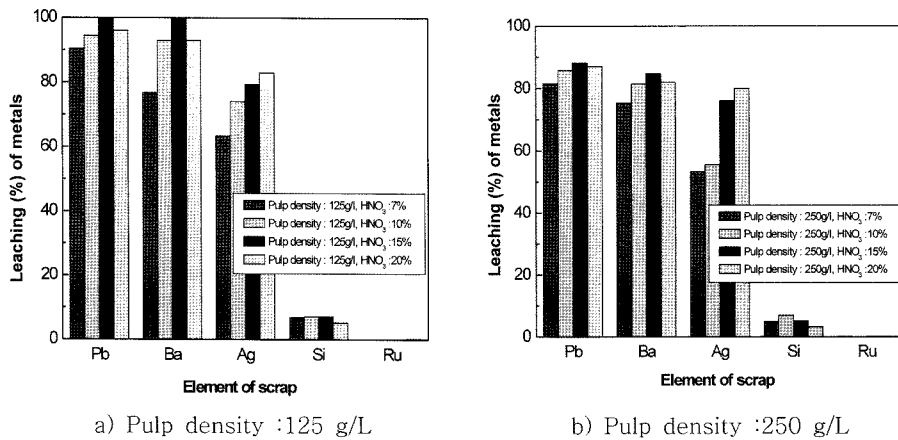


Fig. 8. The leaching behaviors of metals as a function of Pulp density (Time : 60 min. Temp. : 60°C)

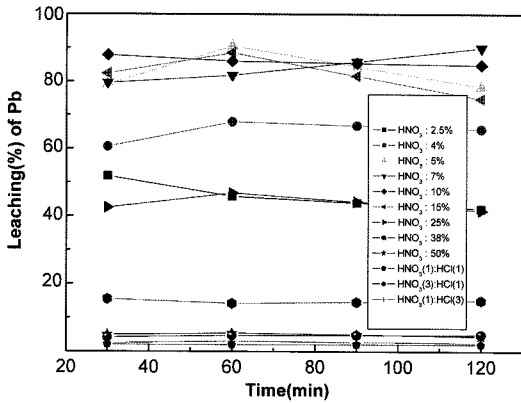


Fig. 9. The leaching behavior of Pb as a function of reaction time at various HNO₃ concentrations. (Pulp density : 250 g/L, Temp. : 60°C)

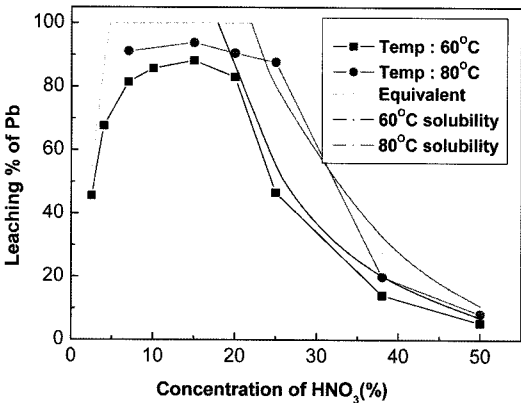


Fig. 10. The leaching behavior of Pb as a function of HNO₃ concentration at two different leaching temperature. (Pulp density : 250 g/L, Time : 60 min.)

가에 따라 질산납의 용해도가 증가되기 때문이라고 생각된다. 한편 그림으로부터 질산농도가 25% 이상에서는 용해도 곡선과 실제 Pb 침출율이 비교적 잘 일치하는 경향을 보이고 있다.

3.2.6. 소각재의 입자 크기에 따른 영향

소각재의 입자크기를 +250 mesh(평균입도 : 150 mesh) 와 -250 mesh(평균입도 : 300 mesh) 두종류로 나누어 10% 질산용액에서 60분간 반응 후 각 금속의 침출율을 Fig. 11에 나타내었다. 그림으로부터 Pb 등 대부분의 금속이 입자가 작은 -250 mesh의 경우에 침출율이 높아 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 한편, 침출액중에 Ru의 농도는 -250 mesh 인 경우가 35.0

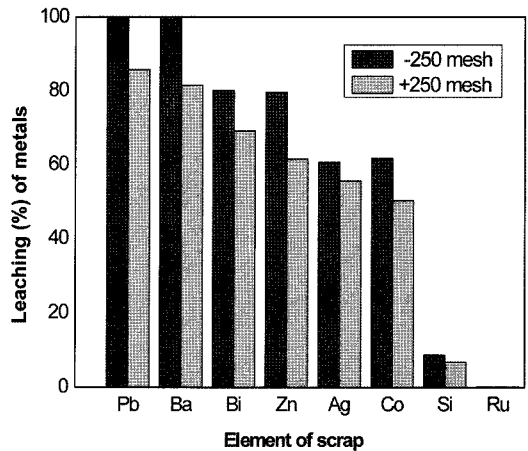


Fig. 11. The leaching percentages of metals with two different particle sizes. (10% HNO₃, 60 min., 60°C)

mg/L이고, +250 mesh인 경우가 27.74 mg/L로 미세한 입자인 경우가 약간 더 침출된 양이 많아 용액중으로 손실됨을 알 수 있었다.

3.2.7. 침출 잔사 분석

질산 침출 후 침출잔사의 성분 및 형상을 분석하기 위해 먼저 XRD를 이용하여 성분 분석을 한 후에, 잔사의 입자 형태와 입자 성분에 따라 구성 되는 입자 모형을 SEM(Scanning Electron Microscope : Philips, XL30 ESEM) 과 EDAX 성분맵핑(mapping) image로 촬영하여 나타내었다. Fig. 12는 침출 잔사의 XRD 자료를 비교 분석하여 나타낸 것이다. 소각재의 경우 많은 금속이 함유 되어 있기 때문에 뚜렷하게 큰 peak

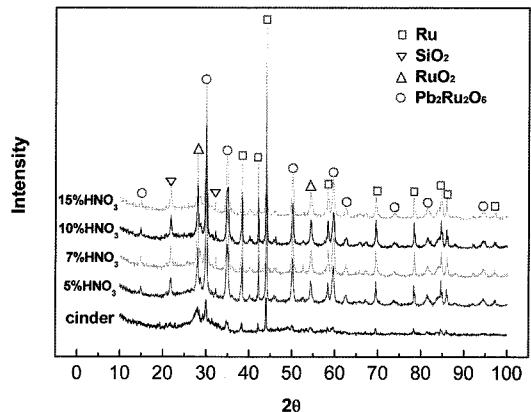


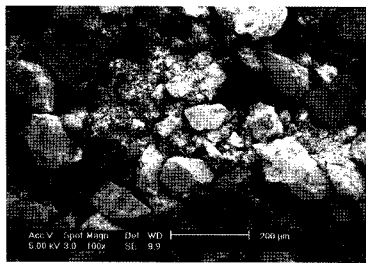
Fig. 12. Comparison of XRD data.

보다는 잔 peak가 많은 형태 이지만 5%, 7%, 10%, 15% 질산을 사용한 침출 실험 후에는 전체량 대비 48%의 불순물이 용출되어 제거되기 때문에 잔사중에는 Ru 금속, RuO₂ 그리고 Pb₂Ru₂O₆의 peak이 뚜렷하게 나타났다. Fig. 13은 질산 침출 전·후의 잔사의 형상을 비교하기 위해 SEM 사진으로 이미지화 하여 나타낸 그림이다. 그림에서 질산침출 전 소각재의 경우 큰 입자 형태를 나타내지만 질산침출 후에는 불순물 금속들이 용출되어 제거됨에 따라 입자 크기가 비교적 작아진 형태로 변화됨을 알 수 있었다. 한편, 질산침출 반응 전·후의 Ru 금속과 RuOx의 분포도를 관찰하기 위해 EDAX mapping image를 Fig. 14 a)에 나타내었다. 그림에서 Ru 금속의 분포 및 RuOx 산화물 분포를 색

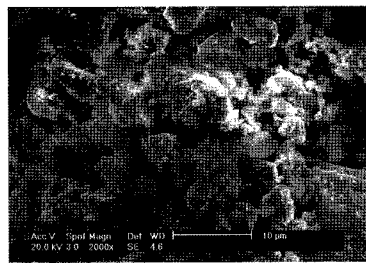
으로 선택적으로 표시하였는데, 사진에서 침출전 소각재의 경우 Ru 과 RuOx가 적은 면적을 차지하고 있지만 질산 침출 반응 후에는 Ru 과 RuOx가 많은 면적을 차지하고 있음을 알 수 있다. 이것은 Pb 등의 불순물의 함량이 감소하여 Ru 과 RuOx가 상대적으로 증가하였다는 것을 시사하고 있다. Fig. 14 b)는 상기 시료에 대해 EDAX 성분 분석을 하여 나타낸 그림으로 XRD 분석 결과와 유사하게 Pb 함량이 많이 감소하였다는 것을 알 수 있다.

3.2.8. 무게 감량 실험

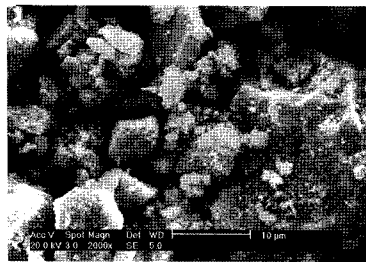
질산 침출 실험 후 잔사의 무게 변화를 고찰하기 위하여 무게감량 실험을 실시하였다. 각기 다른 농도의 질



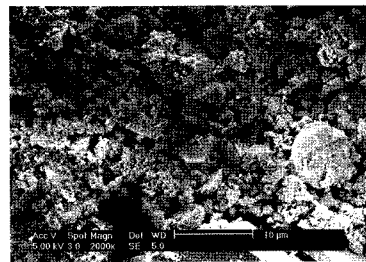
a) Ash (x100)



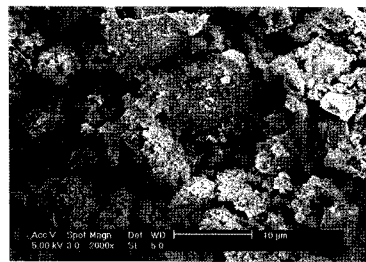
b) Ash (x2000)



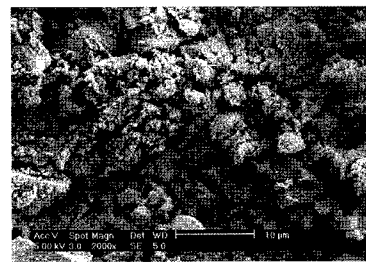
c) Leaching in 5 % HNO₃ for 60min. and washing. (x2000)



d) Leaching in 7 % HNO₃ for 60min. and washing. (x2000)



e) Leaching in 10 % HNO₃ for 60min. and washing. (x2000)



f) Leaching in 15 % HNO₃ for 60min. and washing. (x2000)

Fig. 13. SEM images of samples for before and after leaching at various HNO₃ solutions.

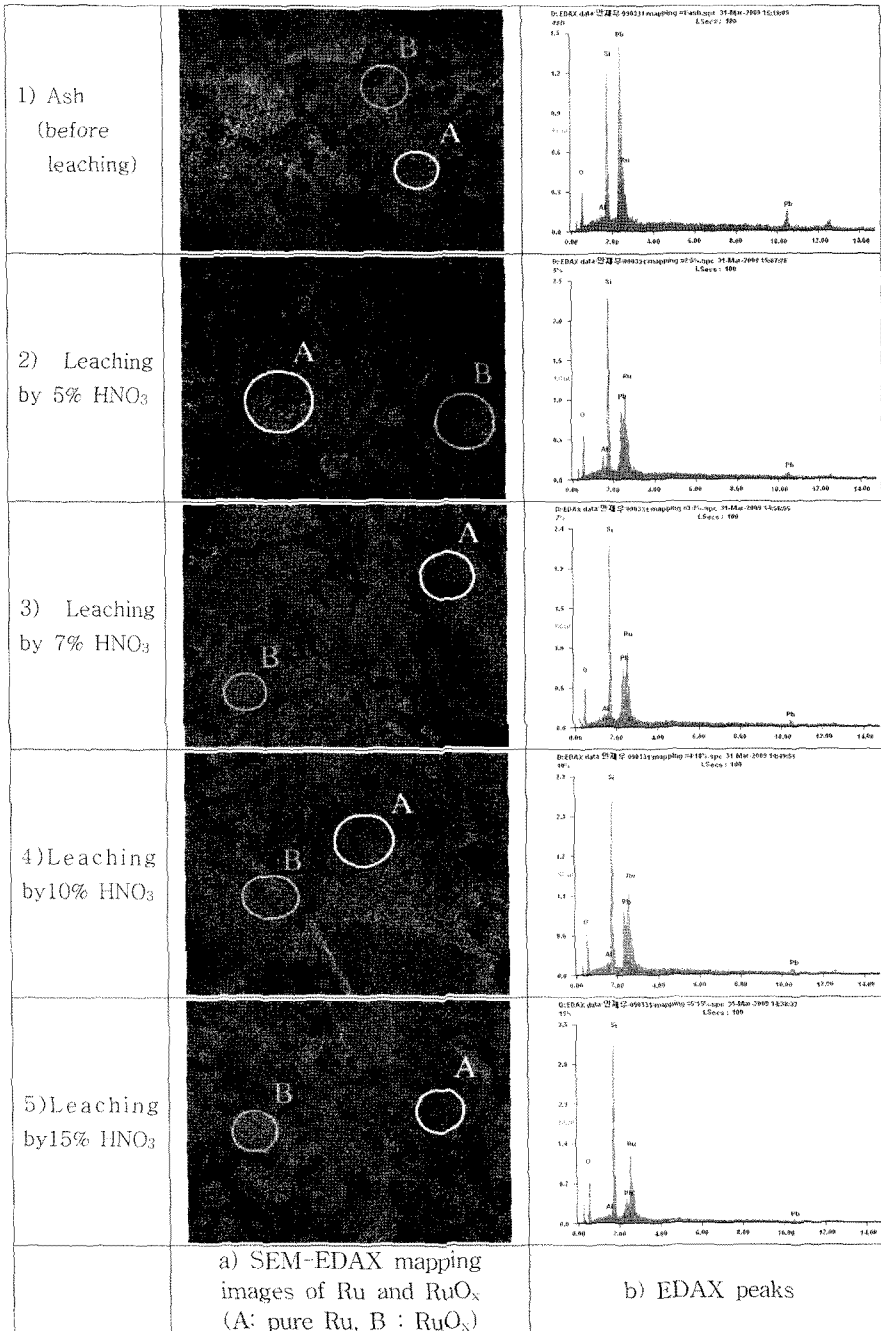


Fig. 14. SEM-EDAX analysis.

산용액과 소각재를 넣어 1시간 교반하고 여과한 후 온수(60°C)로 세척을 하고 잔사를 건조시킨 후 남은 잔사의 무게를 측정하여 무게감량을 조사하였는데 이에 대

한 결과를 Table 3에 나타내었다. 초기 소각재의 무게를 측정하고 질산침출 후 잔사의 무게를 측정하여 질산 온도에 따라 무게 감량비를 계산하였다. 실험 결과 5%

Table 3. Result of weight reduction experiment

HNO ₃ concentration	5%	7%	10%	15%	20%
Ash before leaching (g)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Ash after leaching(g)	12.74	11.70	11.61	11.05	11.70
weight reduction of Ash after leaching(%)	49.04	53.21	53.56	55.78	53.2

질산을 사용시 무게감량 비율이 49.04%로 가장 낮았고 15% 질산인 경우에 55.78%로 가장 높은 무게감량 비율을 나타내 15% 질산을 사용하는 것이 상대적으로 잔사의 농축효과가 크다는 것을 알 수 있었다. 한편, 이 경우 침출잔사중 Ru의 함유량은 11.6%에서 25.21%로 약 2배이상 증가됨을 알 수 있었다.

은 11.6%에서 25.21%로 약 2배이상 농축 효과가 있다는 것을 알 수 있었다. 한편, 질산침출 후 잔사중에는 Ru metal, RuO_x, Pb₂Ru₂O_{6.5} 등으로 존재 하는 것으로 관찰되었다.

4. 결 론

질산을 이용하여 폐PDP 전극도로 조각재로부터 Pb, Bi, Zn 등의 불순물을 침출 시키고 침출 잔사중 루테늄을 농축시키기 위한 기초 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 조각재중 약 46 wt%로 가장 많이 함유 되어 있는 Pb의 침출율이 Ru의 농축율에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었고, 질산에 의해 침출된 Pb가 질산납 형태로 잔사중에 존재할 수 있기 때문에 침출된 Pb가 질산납 결정으로 생성되지 않도록 조건을 유지하는 것이 중요하다. 한편, 고액농도가 250 g/L에서 10-15% 질산용액을 사용하여 60°C로 60 분간 반응시킬 경우 Pb의 침출율이 약 90% 정도를 나타내었다.

2) Ba 의 경우도 Pb 와 유사한 침출 거동을 나타내었으며, 기타 금속 원소들 중 Zn, Al, Bi, Ag, Fe, Co, Zr 은 질산의 농도 증가에 따라 침출율이 증가 하나 10 % 질산 이상에서는 침출율이 거의 일정 하였다.

3) 고액농도를 125 g/L 로 낮추거나 반응온도를 80°C 로 올릴 경우 질산납의 용해도를 증가시켜 Pb의 침출율을 증가 시킬 수 있었다. 또한 조각재의 크기가 미세 하면 Pb 등의 침출율은 증가하나 동시에 Ru도 일부 용해되어 손실이 증가하는 경향을 보였다.

5) Ru의 경우 질산농도 및 침출시간에 영향 없이 약 100 ppm 이하로 침출율이 미미하였다. 화학분석 결과와 무게 감량 테스트 결과, 침출 잔사중 Ru의 함유량

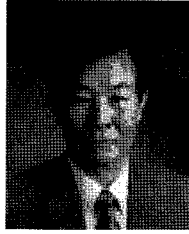
참고문헌

1. R. J. Seymour and J. I. O'Farrelly, 2006: Platinum Group Metals", in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 19, Fifth edition, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, pp. 569-603.
2. H. Renner, 1997: Platinum Group Metals", in Handbook of Extractive Metallurgy, Edited by F. Habashi, WILEY-VCH, Germany, pp. 1275-1284.
3. Jong-Gwan Ahn, Ki-Woong Lee and Kang-Myung Yi, 2008: Application of Rutenium and Osmium, Trends in Metals & Materials Engineering, 21(6), 33-36.
4. C.W. Ammen, 1997: Recovery and Refining of Precious Metals, 2nd edition, Chapman & Hall, p244.
5. R. I. Edwards, W.A.M. te Riele, and G. J. Bernfield, 1986: Review on the Recovery of the Platinum Group Metals, in Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Platinum (Technology of the Platinum Group Metals), Supp. Vol. Al (ed. G. J. K. Acres), pp.1-23, Springer, Berlin, Germany.
6. 이아름, 이승원, 이강명, 안종관, 김민석, 김동진, 2009: 전해생성된 염소를 이용한 루테늄 신용해법, 한국자원리싸이클링학회 2009춘계학술발표대회 발표논문집, p88-91.
7. Permelec Electrode LTD, 1984: 금속전극으로부터 루테늄을 회수하는 방법, JP59104438A2.
8. K. Gloe, P. Muhl and M. Knothe, 1990: Recovery of precious metals from electronic scrap, in particular from waste products of the thick-layer technique, Hydrometallurgy, 25, 99-110.
9. J.R. Payne, 1995: "Lead nitrate: a thermal solubility study" Thermochimica Acta 259, 207-213.

安 在 禺

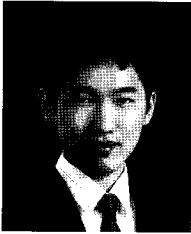
- 현재 대전대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조

鄭 東 和



- 캐나다 Univ. of Mantoba 공학박사
- 미국 California State Univ. Sanjose 부교수
- 한양대학교 산업대학원 강사
- 현재 대전대학교 신소재공학과 초빙교수

徐 在 成



- 대전대학교 신소재공학과 학사
- 현재 대전대학교 신소재공학과 대학원 석사과정

李 基 雄

- 인제대학교 화학과 이학석사
- 현재 성일하이텍(주) 부설연구소 소장

李 康 明

- 고려대학교 금속공학과 공학석사
- 현재 성일하이텍(주) 부사장

李 在 薰



- 고려대학교 공과대학 금속공학과 학사
- 한국과학기술원(KAIST) 재료공학과 석사
- 독일 Erlangen-Nürnberg대학교 재료공학과 박사
- 한국과학기술연구원 재료공학부 연구원
- 한국타이어중앙연구소 책임연구원
- 현재 한국생산기술연구원 인천기술지원본부 수석연구원