

## CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 슬래그와 Cu-Ni합금 사이의 Ni 분배거동

한보람 · \*손호상\*

대구텍(전 경북대학교 대학원 신소재공학부)  
\*경북대학교 신소재공학부

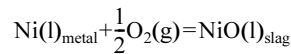
### Distribution Behavior of Ni between CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Slag and Cu-Ni Alloy

Bo-Ram Han and \*Ho-Sang Sohn\*

TaeguTec LTD, Daegu, 711-865, Korea (former Graduate School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University)  
School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea

#### 요 약

본 연구는 건식제련법으로 폐 PCB를 처리하는 공정에서 슬래그 중 Ni의 용해거동에 대한 기초연구로서, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 계 슬래그와 Cu-5 wt%Ni합금 사이의 Ni 분배거동을 1623~1823 K의 CO<sub>2</sub>-CO 분위기 중에서 조사하였다. 평형산소분압이 증가할수록 Ni의 분배비는 선형적으로 증가하였으며, 이 결과로부터 Ni의 슬래그 중 용해반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



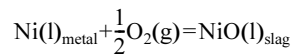
슬래그 중 염기성 산화물(CaO와 MgO)의 농도가 증가할수록 Ni의 분배비는 선형적으로 증가하였다. 그러나 반응 온도가 높을수록 Ni의 분배비는 선형적으로 감소하였다. 이러한 결과로부터 Ni의 분배비에 미치는 실험변수의 영향을 다중 회귀분석하여 다음과 같은 경험식을 얻었다.

$$\log L_{\text{Ni}} = 0.4000 \log P_{\text{O}_2} - 5.1 \times 10^{-4} T + 0.3375 \left( \frac{X_{\text{CaO}} + X_{\text{MgO}}}{X_{\text{SiO}_2}} \right)$$

주제어 : 니켈, 슬래그, 염기도, 산소분압, 인체회로기관

#### Abstract

To obtain the fundamental information on the dissolution of nickel into the slag in the pyrometallurgical processes for treatment of wasted PCB, the distribution ratios of nickel between CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO slag and copper-5 wt%Ni alloy were measured at 1623 K to 1823 K under a controlled CO<sub>2</sub>-CO atmosphere. The distribution ratio of Ni increased linearly with increasing oxygen partial pressure. Therefore, the dissolution reaction of nickel into the slags could be described by the following equation;



· Received : December 31, 2014 · Revised : January 26, 2015 · Accepted : February 6, 2015

\*Corresponding Author : Ho-Sang Sohn (E-mail : sohn@knu.ac.kr)

School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, 80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu, 702-701 Korea  
Tel : +82-53-950-5560 / Fax : +82-53-950-6559

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The distribution ratio of Ni increased linearly with increasing content of basic oxides(CaO and MgO) in slag. However, the distribution ratio of Ni decreased linearly with increasing temperature. From these results, the empirical equation of distribution ratio of Ni was obtained by the following equation from the analysis of experimental conditions by multiple regression.

$$\log L_{\text{Ni}} = 0.4000 \log P_{\text{O}_2} - 5.1 \times 10^{-4} T + 0.3375 \left( \frac{X_{\text{CaO}} + X_{\text{MgO}}}{X_{\text{SiO}_2}} \right)$$

**Key words :** nickel, slag, basicity, oxygen partial pressure, PCB

## 1. 서 론

최근의 정보통신 기술과 신소재 제조기술의 눈부신 발전에 의해서 나날이 새로운 전기전자제품이 출시되고 있다. 이와 함께 전기전자제품의 교체주기도 점점 짧아져서 전 세계적으로 폐전기전자제품(WEEE, Waste electrical and electronic equipment)의 발생량이 급속하게 증가하고 있다. 특히 이러한 제품들에는 중금속을 포함한 다양한 금속성분을 함유하고 있기 때문에 이에 대한 처리방안을 수립하지 않으면 심각한 환경오염을 초래할 수 있다. 폐전기전자기기 스크랩이란 전기전자제품 제조과정에서 발생하는 부품의 불량품과 일반가정이나 사무실에서 사용 후 폐기되는 컴퓨터, 텔레비전, 세탁기, 냉장고, 비디오, 오디오, 휴대폰 등의 폐전기전자 제품의 해체과정에서 발생하는 부품을 총칭한다<sup>1)</sup>.

폐전기전자기기 스크랩 중에서 인쇄회로기판(PCB, printed circuit board)은 비교적 쉽게 단계분리할 수 있다. 특히 PCB에는 세라믹과 플라스틱 외에도 약 40% 정도의 금속성분을 함유하고 있으며, 금속성분에는 Cu가 가장 많은 부분을 차지하고 있으며, 다음으로 Al, Ni, Pb, Sn 순으로 높은 함량을 가지고 있는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 이러한 PCB를 포함한 폐전기전자 스크랩으로부터 유기금속을 회수하기 위하여 습식처리와<sup>3,4)</sup> 건식처리에<sup>5-8)</sup> 대하여 많은 연구들을 수행하여 왔다.

습식처리공정은 PCB를 적당한 크기로 절단 및 파쇄하여 1차 분급을 한 후, 적당한 용액으로 처리하여 유기금속들을 용액 중으로 침출시키고, 이것을 용매추출 등의 방법에 의해 분리하거나 정제하여 금속이나 화합물로 제조하는 방법이다. 그러나 폐전기전자기기 스크랩 중에는 세라믹 성분과 플라스틱 성분도 함유되어 있기 때문에 유기금속 함유량이 낮은 다량의 미침출 잔사가 발생하여 또 다른 환경오염을 초래할 가능성이 있다.

건식처리공정은 스크랩을 적절한 용재와 함께 용융하여 유기금속과 불순물을 금속상과 슬래그상으로 분배시켜서 유기금속을 회수하는 공정이다. 따라서 이러한 건

식처리공정에서도 유기금속 함유량이 낮은 슬래그가 다량으로 발생하는 문제점을 가지고 있으나, 슬래그는 고온에서 용융된 것으로 PCB 중에 함유되어 있던  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  등의 산화물이 주성분이기 때문에 별도의 기술개발에 의해 재활용할 수 있을 것이다.

이러한 건식처리법에 의한 PCB 중의 유기금속 회수를 위한 연구는 대부분이 슬래그의 점도나 유동성의 관점에서 수행되었다. 한편 Park 등은 Mn 단괴로부터 Ni를 회수하기 위하여  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  슬래그의 Ni 분배비를 측정하였다<sup>9)</sup>. 그리고 Lee 등은 1723 K에서  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  3원계 슬래그의 조성 변화에 따른 Ni 분배비에 대하여 평가하였다<sup>10)</sup>. 이러한 연구의 대부분은 비철금속 제련에서 유기금속 회수나 불순물 제거의 관점에서 다루어 왔기 때문에 PCB와 같이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 존재하는 슬래그 시스템에 대한 열역학적인 연구결과는 보고된 바가 드물다. 전 연구에서는 선형 연구자들에 의해서 점도나 유동성 측면에서 유기금속 회수에 가장 적합한 것으로 알려진  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 계 슬래그로의 Cu 용해도에 대하여 검토하여 평형산소분압과 염기도 및 MgO 농도가 증가할수록 슬래그 중 Cu의 농도는 증가하고, 반응온도가 높을수록 감소하는 것으로 보고하였다<sup>11)</sup>. 본 연구에서는  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 의 4원계 슬래그와 PCB 구성 금속성분 가장 함유량이 높은 Cu 사이의 Ni 분배거동에 대하여 열역학적으로 검토하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 시료의 가열은  $\text{LaCr}_2\text{O}_7$ 를 발열체로 사용하는 수직관상 전기로(10 kW, 220 V)를 사용하였으며, 로 내부에는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 제 반응관(외경 90 mm, 내경 80 mm, 길이 1000 mm)을 설치하고, 반응관 상·하부에는 플렌지를 설치하여 분위기를 조절할 수 있도록 하였다. 시료 용 도가니로는 고순도 알루미늄 제( $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$ , 외경

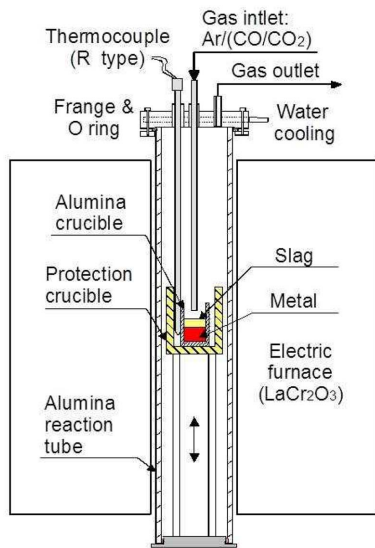
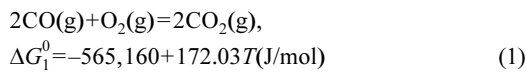


Fig. 1. Experimental apparatus.

35 mm, 내경 30mm, 길이 60 mm)를 사용하였다. R-type 열전대를 수직관상로 내부의 시료용 도가니 벽면에 붙여서 삽입하였으며, PID 제어장치를 이용하여 반응온도를  $\pm 2$  K로 제어하였다.

로 내 분위기는 실리카겔과 soda lime, 탈산로 등으로 정제한 Ar 및 CO<sub>2</sub>/CO 혼합가스를 송입하여 조절하였다. 승온 중에는 상부에서 탈산한 아르곤 가스를 송입하였고, 목표온도에 도달 후 아르곤 가스의 송입을 중지하고, CO<sub>2</sub>/CO 혼합가스를 도가니 내에 송입하였다. 로내 산소분압은 식 (1)<sup>12</sup>과 (2)에 의해 CO<sub>2</sub>/CO의 비율을 조절하여  $10^{-8} \sim 10^{-6}$  atm으로 제어하였다.



식 (1)의 평형상수로부터 산소분압  $P_{\text{O}_2}$ 는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2} K_1 \quad (2)$$

가스 유량은 MFC (Mass Flow Controller: MKS type 247)를 이용하여 제어하였다.

슬래그는 99.9% 이상의 시약급 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO를 약 1273 K에서 10시간 동안 하소하여 수분과 불순물 제거하였으며, CaO는 CaCO<sub>3</sub>를 1273 K에서 10시간

동안 하소하여 사용하였다. 각각의 하소한 시약을 조성에 맞게 혼합하여 1873 K의 흑연도가니 중에서 2시간 동안 용해한 후 급랭하여 파쇄한 후 사용하였다.

슬래그의 조성은 저융점 슬래그로 알려진 38 wt% CaO-32 wt%SiO<sub>2</sub>-20 wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 wt%MgO를 기본조성으로 하여 염기도인(wt%CaO)/(wt%SiO<sub>2</sub>)와 (wt%MgO)를 달리하여 조성의 영향을 검토하였다. 각각 20 g의 준비된 슬래그와 금속(95 wt%Cu, 5 wt%Ni)을 알루미늄도가니(외경 35 mm, 내경 30 mm, 길이 60 mm)에 장입하였다.

일정한 시간동안 평형을 유지한 후에는 반응관으로부터 도가니를 꺼내어 Ar 분위기에서 물에 급랭하여 응고된 슬래그와 메탈을 각각 분리·파쇄한 후, 유도결합플라즈마 원자방출 분광 광도계(ICP spectrophotometer, Perkin Elmer, Optima 7300DV)를 이용하여 각 상에서의 Ni 농도를 분석하였다.

저융점 슬래그로 알려진 38 wt%CaO-32 wt%SiO<sub>2</sub>-20 wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 wt%MgO 슬래그와 Cu-5 wt%Ni 합금을 일정시간 동안 평형을 유지시킨 후 슬래그 중으로 용해되는 Ni 농도를 조사하였다. Fig. 2에는 1773 K,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-7}$  atm의 조건에서 평형 시간에 따른 슬래그 중의 (Ni)농도와 Cu-Ni 합금 중의 [Ni]농도를 나타내었다. 10시간 이후부터 슬래그 중의 (Ni)농도는 약 0.0045 wt%를 나타내었다. 그리고 합금상 중의 [Ni]농도는 약 5.36 wt%를 나타내었다. 이와같이 슬래그 중의 (Ni)농도가 증가하는데도 불구하고 합금상 중의 [Ni]농도가 증가하는 것은 Cu가 슬래그 중으로 용해되어 들어간 비율이 높기 때문이다.<sup>11)</sup> 이와 같이 10 시간 이후

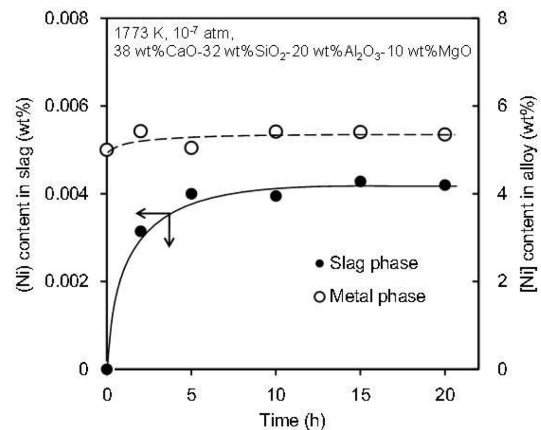


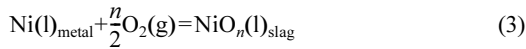
Fig. 2. Ni contents in slag phase and alloy phase with time at 1773 K.

부터 거의 일정한 수준의 농도를 나타내었으나, 충분한 평형을 유지시키기 위하여 이후의 모든 평형실험은 15 시간동안 유지하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 슬래그 중 Ni의 용해반응

Ni의 금속상과 슬래그상 사이의 평형반응은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.<sup>13)</sup>



그리고 식 (3)의 평형상수  $K_3$ 은 식(4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$K_3 = \frac{a_{\text{NiO}_n}}{a_{\text{Ni}} \cdot P_{\text{O}_2}^{n/2}} = \frac{\gamma_{\text{NiO}_n} \cdot x_{\text{NiO}_n}}{\gamma_{\text{Ni}} \cdot x_{\text{Ni}} \cdot P_{\text{O}_2}^{n/2}} \quad (4)$$

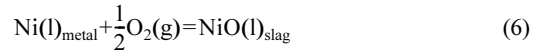
여기서  $a_i$ 는  $i$ 의 활동도,  $P_{\text{O}_2}$ 는 산소분압,  $x_i$ 는  $i$ 의 몰분율이며  $\gamma_i$ 는  $i$ 의 활동도계수를 나타낸다. 따라서 슬래그와 합금상 사이의 Ni 분배비  $L_{\text{Ni}}^*$ 는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log L_{\text{Ni}}^* = \log \left( \frac{x_{\text{NiO}_n}}{x_{\text{Ni}}} \right) = \frac{n}{2} \log P_{\text{O}_2} - \log \left( \frac{\gamma_{\text{NiO}_n}}{\gamma_{\text{Ni}}} \right) + \log K_3 \quad (5)$$

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 슬래그 중의 (Ni) 농도는 매우 낮은 값이며, 따라서 합금상 중의 [Ni] 농도에도 큰 변화가 없기 때문에 각각의 활동도 계수  $\gamma_i$ 는 Henrian 거동을 하여 일정한 값을 가지는 것으로 가정할 수 있다. 그리고 온도가 일정하다면 평형상수인  $K_3$  값은 일정하므로 식(5)의 우변 두 번째 항과 세 번째 항은 상수가 될 것이다. 따라서 식(5)로부터  $L_{\text{Ni}}^*$ 은 일정한 온도와 슬래그 조성에서  $\log P_{\text{O}_2}$ 에 따라 선형관계를 나타낼 것이라고 예측할 수 있다.

Fig. 3에는 1773 K, (wt%CaO)/(wt%SiO<sub>2</sub>) = 1.19의 3원계 및 4원계 슬래그에서 산소분압에 따른 Ni의 분배비를 나타내었다. Ni의 분배비는 식 (5)의  $L_{\text{Ni}}^*$ 와 달리  $L_{\text{Ni}} = (\text{wt}\% \text{Ni}) / [\text{wt}\% \text{Ni}]$ 로 나타내었으며, (wt%Ni)는 슬래그 중의 Ni 농도를 나타내며, [wt%Ni]는 금속상 중의 Ni 농도를 나타낸다.  $L_{\text{Ni}}$ 는 산소분압이 높아짐에 따라 선형적으로 증가하였다. 산소분압이 10<sup>-8</sup> ~ 10<sup>-6</sup> atm의 범위에서 이 직선의 기울기는 약 0.41로 계산되었다. 이러한 값은 그림에 비교하여 나타낸바와 같이 슬래그 계에 따라서 약간의 차이는 있으나 0.5에 근접하는 값

이다.<sup>9,14,15)</sup>. 따라서 식 (3)~(5)의 화학양론적 계수인 “n”의 값이 1이라는 것을 나타내며, 이것은 Ni이 슬래그 중으로 2가 이온의 상태로 용해되는 것을 의미하며, 식 (3)은 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.



#### 3.2. 슬래그 조성의 영향

Fig. 4에는 1773 K,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-7}$  atm의 조건에서 슬래그 염기도인 (wt%CaO)/(wt%SiO<sub>2</sub>)에 따른 Ni의 분배비 변화를 나타내었다. 염기도가 증가함에 따라 Ni의

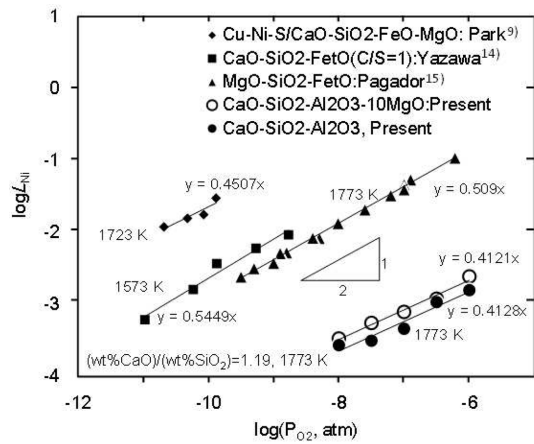


Fig. 3. Influence of oxygen partial pressure on the Ni distribution ratio between alloy and slag phases at 1773 K.

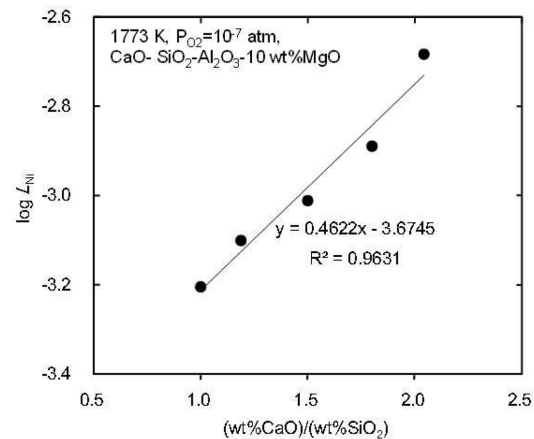


Fig. 4. Influence of slag basicity (wt%CaO)/(wt%SiO<sub>2</sub>) on the Ni distribution ratio between alloy and slag phases at 1773 K.

분배비가 선형적으로 증가하여 슬래그로 용해되는 Ni의 양이 증가하는 경향을 나타내었다. Park 등은 염기도 증가에 따라 니켈의 분배비가 증가하는 것은 CaO의 비율이 증가하면서 슬래그 중 자유산소 이온(O<sup>2-</sup>)이 증가하게 되어 자유산소와 결합하는 Ni의 양이 증가하였기 때문으로 보고하였다<sup>9)</sup>.

한편,  $a_{CaO}$ 가 슬래그 중의 자유산소 이온(O<sup>2-</sup>)와 동일한 비율이라고 가정하면 니켈 용해도에 대한 염기도의 영향은  $\log L_{Ni}$ 와  $\log a_{CaO}$  사이의 관계를 고려함으로써 정량적으로 나타낼 수 있다. Fig. 5에는  $\log a_{CaO}$ 에 따른  $\log L_{Ni}$ 를 나타내었다.  $a_{CaO}$ 가 증가함에 따라 Ni의 분배비가 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 그 기울기는 1을 나타내었다. 슬래그 조성에는 차이가 있으나 Park 등<sup>9)</sup>의 결과에서도 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 그 기울기는 1.12를 나타내어 본 연구와 유사한 수준을 나타내었다. 이러한 결과로부터 염기도 증가에 따른 Ni 분배비 증가는 슬래그 중 자유산소이온의 증가에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 6에는 1773 K,  $P_{O_2} = 10^{-7}$  atm, (wt%CaO)/(wt% SiO<sub>2</sub>)=1.19의 조건에서 슬래그 중 MgO 농도에 따른 Ni의 분배비 변화를 나타내었다. 슬래그 중의 MgO농도가 증가함에 따라  $\log L_{Ni}$ 는 선형적으로 증가하였다. 슬래그 중으로 용해되는 Ni은 산성산화물로서 거동하므로 MgO의 농도가 증가할수록 MgO로부터 해리되는 자유산소이온이 증가하게 되어 자유산소이온과 결합하는 Ni이 많아지기 때문에 슬래그 중 Ni의 농도가 증가한 것으로 생각된다.

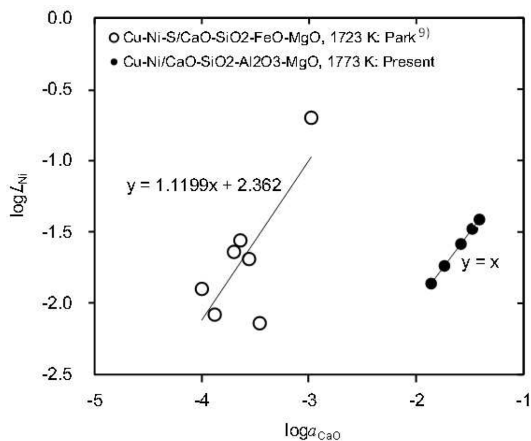


Fig. 5. Influence of (CaO) activity in slag on the Ni distribution ratio between alloy and slag phases at 1773 K.

Fig. 7에는 1773 K,  $P_{O_2} = 10^{-7}$  atm의 조건에서 슬래그 염기도의 영향과 MgO 농도의 영향을 종합하여 염기성 산화물(CaO, MgO)과 산성산화물(SiO<sub>2</sub>)의 몰비율(X)인  $(X_{CaO}+X_{MgO})/(X_{SiO_2})$ 에 따른  $\log L_{Ni}$ 의 변화를 나타내었다.  $(X_{CaO}+X_{MgO})/(X_{SiO_2})$ 가 증가함에 따라  $\log L_{Ni}$ 는 선형적으로 증가하였다. 몰비율(염기도)이 증가하면서 슬래그 중 염기성 산화물로부터 해리되어 나오는 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>와 자유산소이온이 증가한다. 따라서 Fig. 4~6에서 설명한 바와 같이  $(X_{CaO}+X_{MgO})/(X_{SiO_2})$ 가 증가할수록 염기성산화물로부터 해리되어 나온 자유산소이온이 증가하여 자유산소이온과 결합하는 Ni이 증

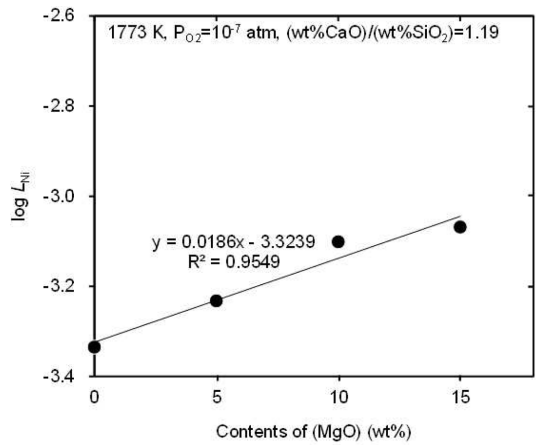


Fig. 6. Influence of (MgO) content in slag on the Ni distribution ratio between alloy and slag phases at 1773 K.

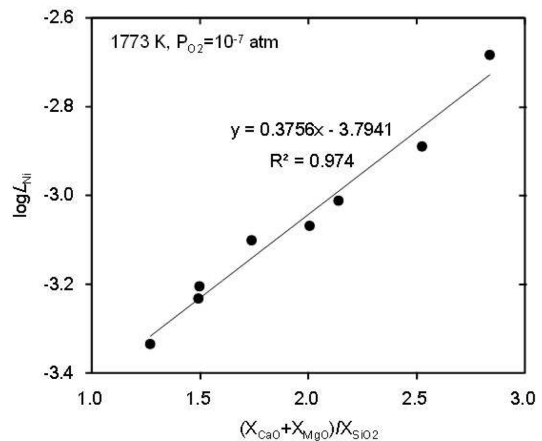


Fig. 7. Influence of  $(X_{CaO}+X_{MgO})/(X_{SiO_2})$  in slag on the Ni distribution ratio between alloy and slag phases at 1773 K.

가하기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 결과로부터  $\log L_{Ni}$ 과  $(X_{CaO}+X_{MgO})/(X_{SiO_2})$  사이에는 다음과 같은 관계가 있는 것으로 판단된다.

$$\log L_{Ni} = \frac{0.3756 \cdot (X_{CaO} + X_{MgO})}{X_{SiO_2}} - 3.7941 \quad (7)$$

### 3.3. 반응온도의 영향

Fig. 8에는  $P_{O_2} = 10^{-7}$  atm,  $(wt\%CaO)/(wt\%SiO_2) = 1.19$ 의 조건에서 3원계 및 4원계 슬래그계서 온도에 따른 Ni의 분배비를 나타내었다. 금속과 슬래그 사이에서 Ni의 분배비는 온도가 증가함에 따라 선형적으로 감소하였으며, 그 기울기는 Lee 등의<sup>10)</sup> 결과와 유사하게 약 0.43 ~ 0.46 정도를 나타내었다. 이러한 결과로부터  $\log L_{Ni}$ 는 3원계 및 4원계 슬래그에서 반응온도에 따라 다음 식과 같은 선형관계로 나타낼 수 있다.

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system

$$\log L_{Ni} = \frac{4272}{T} - 5.75 \quad (8)$$

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO system

$$\log L_{Ni} = \frac{4560}{T} - 5.74 \quad (9)$$

슬래그 중의 Ni 용해에 대한 엔탈피 변화는 식(10)에 나타내는 Van't Hoff 식으로부터 계산하였다.

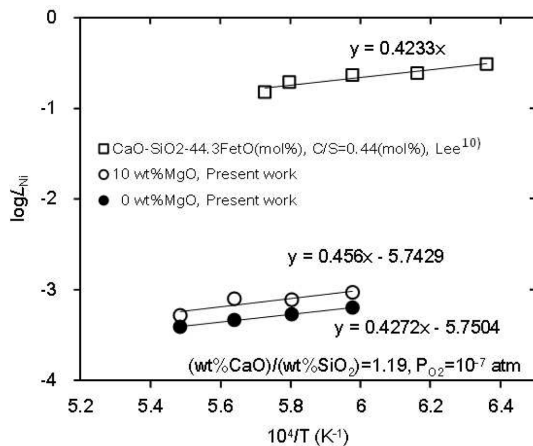


Fig. 8. Influence of temperature on the Ni distribution ratio between alloy and slag phases at  $(wt\%CaO)/(wt\%SiO_2) = 1.19$  and  $P_{O_2} = 10^{-7}$  atm.

$$\frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^0}{R} \quad (10)$$

식 (10)에서  $K$ 는 평형상수를 나타내며, 식 (5)에서 설명한 바와 같이 산소분압이 일정하고, 슬래그 중의 Ni 농도가 매우 낮은 값이고, 금속상 중의 Ni 농도에도 큰 변화가 없기 때문에 슬래그 중 NiO와 금속상 중 Ni 활동도 계수도 일정한 값으로 가정할 수 있기 때문에  $K = L_{Ni}$ 로 둘 수 있다. 따라서 식(10)으로부터  $\Delta H^0$ 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\Delta H^0 = -\frac{d(\ln L_{Ni})}{d(1/T)} \times R \quad (11)$$

따라서 3원계와 MgO가 함유된 4원계 슬래그 중의 Ni 용해에 대한 엔탈피 변화는 Fig. 8에 나타난 직선의 기울기로부터 각각  $-77.93$  kJ/mol과  $-78.89$  kJ/mol로 계산되었다. Lee 등은 CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 슬래그에서 Ni 용해반응의 엔탈피 변화값을  $-81.8$  kJ/mol로<sup>10)</sup>, 슬래그 계는 다르지만 본 연구의 결과와 유사한 수준인 것으로 보고하였다. 따라서 Ni의 용해반응은 발열반응인 것으로 생각된다.

이와 같이 산소분압, 슬래그 조성 및 온도가 각각 다르게 Ni의 분배비에 영향을 미치고 있기 때문에 이러한 실험변수들의 영향을 정량적으로 파악할 필요가 있다. 따라서 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO계 슬래그와 Cu 사이의 Ni 분배비에 미치는 실험변수들의 영향을 정량화하기 위하여 산소분압, 반응온도, 슬래그 조성을 독립변수로, 그리고 Ni의 분배비( $\log L_{Ni}$ )를 종속변수로 사용하여 다중회귀 분석을 하였으며, 다음과 같은 경험식을 얻을 수 있었다.

$$\log L_{Ni} = 0.4 \log P_{O_2} - 5.1 \times 10^{-4} T + 0.3375 \left( \frac{X_{CaO} + X_{MgO}}{X_{SiO_2}} \right) \quad (12)$$

22개의 데이터를 다중 회귀분석한 결과 결정계수인  $R^2 = 0.999$ , 조정된 결정계수  $R^2_{adj} = 0.947$ 로서 식 (12)의 경험식이 Ni의 분배비( $\log L_{Ni}$ )에 미치는 실험변수들의 영향을 매우 양호하게 설명하는 것으로 판단된다. 즉, 산소분압과 슬래그 중 염기성 성분의 증가와 온도의 감소에 따라 Ni의 분배비가 증가하는 결과를 잘 설명하고 있다.

Fig. 9에는 실험을 통하여 확인된  $\log L_{Ni}$ 와 경험식인 식(12)로 계산한 값을 비교하여 나타내었다. 실측값과 계산값의 상관계수  $R^2$ 이 약 0.93으로서 비교적 높은 값

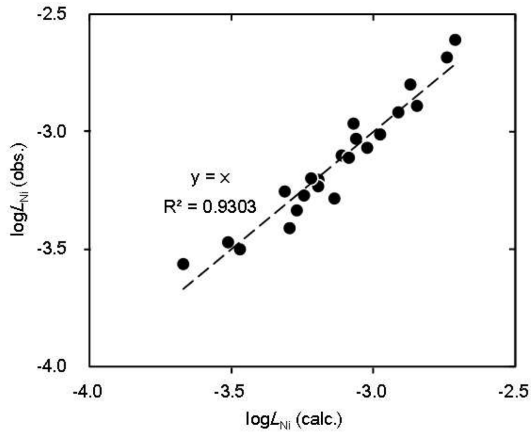


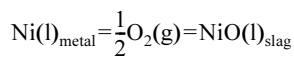
Fig. 9. Comparison of  $\log L_{Ni}$  observed with that of calculated.

을 나타내어, Ni의 분배비에 미치는 실험변수의 영향을 양호하게 표현할 수 있었다. 이러한 결과는 건식법에 의해서 폐전기전자기기로부터 유가금속을 회수하는 공정에서 Ni의 분배비를 예측하는데 유용하게 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 폐전기전자기기로부터 건식법에 의해 유가금속을 회수하기 위한 기초연구로서, 폐 PCB 중 금속의 주성분인 Cu+Ni 합금과 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO의 4원계 슬래그의 평형실험에 의해 Ni의 분배거동에 대하여 조사하였으며, 그 결과를 종합하면 다음과 같다.

1) 산소분압이  $10^{-8}$  atm에서  $10^{-6}$  atm으로 증가함에 따라 니켈의 분배비는 선형적으로 증가하였으며, 그 기울기는 0.5에 가까운 값을 나타내어 Ni의 슬래그 중 용해반응은 다음식과 같이 나타낼 수 있었다.



2) 슬래그의 염기도와 (MgO) 농도의 증가에 따라 Ni의 분배비가 선형적으로 증가하였으며, 이러한 결과는 염기성 산화물로부터 해리되어 나오는 자유 산소이온의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

3) 온도가 증가함에 따라 니켈의 분배비는 선형적으로 감소하였으며, 슬래그로의 니켈 용해반응의 엔탈피 변화는 3원계 및 4원계 슬래그에서 각각  $-77.93$  kJ/mol과  $-78.89$  kJ/mol로 계산되었다.

4) CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO계 슬래그와 Cu 사이의 Ni 분배비에 미치는 산소분압, 반응온도, 슬래그 조성의 영향을 다중 회귀분석하여 다음과 같은 경험식을 얻었다.

$$\log L_{Ni} = 0.4 \log P_{O_2} - 5.1 \times 10^{-4} T + 0.3375 \left( \frac{X_{CaO} + X_{MgO}}{X_{SiO_2}} \right)$$

#### 감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌 탐 환경기술 개발사 중 폐 금속·유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다. (과제번호: GT-11-C-01-010-0)

#### References

- Kim, Byung-Su, Lee, Jae-chun, and Jeong, Jin-ki, 2009; *Current Status on the Pyrometallurgical Process for Recovering Precious and Valuable Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment(WEEE) Scrap*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **18**(4), pp. 14-23.
- Yoo, Jae-Min, et al., 2007; *Recovery of Metal Concentrates from Waste Printed Circuit Boards by Mechanical Separation Processes*, J. of Kor. Solid Wastes Engineering Soc. **24**, pp. 523-531.
- Ahn, Jae-Woo, et al., 2005; *Biological Leaching of Cu, Al, Zn, Ni, Co, Sn and Pb from Waste Electronic Scrap using Thiobacillus Ferrooxidans*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **14**(1), pp. 17-25.
- Ahn, Jae-Woo and Seo, Jae-Seong, 2009; *Nitric acid leaching of electronic scraps and the removal of free nitric acid from the leaching solution for the recovery of copper and tin*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **18**(5), pp. 44-51.
- Kwon, Eui-Hyuk, et al., 2005; *Melting of PCB scrap for the Extraction of Metallic Components*, Kor. J. of Materials Research, **15**(1), pp. 31-36.
- Kim, Byung-Su, Lee, Jae-Chun, and Lee, Kwang-Ho, 2007; *A Novel Process for Extraction Valuable Metals from Waste Electric and Electronic Scrap Using Waste Copper Slag by a High Temperature Melting Method*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **16**(3), pp. 27-33.
- Shin, Dong-Yeop, et al., 2008; *Pyro-metallurgical Treatment of used OA Parts for the Recovery of Valuable Metals*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **17**(2), pp. 46-54.
- Park, Joo Hyun, 2011; *Recovery of Au, Ag, and Ni from PCB Wastes by CaF<sub>2</sub>-containing Slag*, J. of Korean Inst. of

- Resources Recycling, **20**(4), pp. 58-64.
9. Park, Jin Suk, Park, Kyung Ho and Min, Dong Joon, 2003: *A Study on the Distribution Behavior of Nickel in CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO Slag System*, J. Kor. Inst. Met. & Mater. **41**(4), pp. 260-266.
  10. Lee, Sang Hoon et al., 2002: *Thermodynamic Behavior of Nickel in CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag*, Metall. & Mater. Trans. B, **33B**, pp. 55-59.
  11. Han, Bo-Ram, Kim, Eung-Jin and Sohn, Ho-Sang, 2014: *Copper Solubility in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO Slag*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **23**(1), pp. 1-7.
  12. Banya, S., 2002: "Ferrous Process Metallurgy", The Japan Inst. of Metals, p.239, Maruzen, Sendai, Japan.
  13. Matsuzaki, K. et al., 2000: *Distribution Equilibria of Pb and Cu between CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Melts and Liquid Copper*, Metall. Trans. B, **31B**, pp. 1261- 1266.
  14. Takeda, Y., Kanesaka, S., and Yazawa, A., 1986: *Equilibria between FeO<sub>x</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> slag and liquid Cu-Ni-Fe alloy*, Proc. of CIM 25th. Ann. Conf. of Metallurgists 1986, Aug. 17-20, 1986, CIM, Toronto, pp. 185-202.
  15. Pagador, R.U., Hino, M., and Itagaki, K., 1996: *Dissolution of Nickel and Copper in MgO saturated FeO<sub>x</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> Slag Equilibrated with Molten Ni-Cu-Fe Alloy*, Sigen-to Sozai **112**, pp. 959-964.



한 보 람

- 영남대학교 재료공학부 학사
- 경북대학교 대학원 신소재공학부 석사
- 현재 대구텍 기술연구소

손 호 상

- 현재 경북대학교 신소재공학부 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조

## 學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技術 報告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外的 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 階霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.