

Iodide/Iodine 용액에서 CPU chip 분쇄물의 금 침출특성

정인상 · 조아람 · 최준철 · 송유진** · 박풍원** · 박경호* · 이수정* · *박재구

한양대학교 자원환경공학과, *한국지질자원연구원, **(주)지알엠

Leaching Behavior of Gold from CPU chip Grinding Products in Iodide/Iodine Solution

Insang Jung, Aram Joe, Joonchul Choi, Youjin Song**, Poongwon Park**, Kyungho Park*,
Sujeong Lee* and *Jaikoo Park

Department of Earth Resources and Environmental Engineering, Hanyang University
**Mineral Resource Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources*
***Global Resources & Materials Co., Ltd.*

요 약

요오드용액을 사용하여 노트북 인쇄회로기판 CPU chip 중에 함유된 금을 침출하는 연구를 진행하였다. 150 mesh 이하로 분쇄된 CPU chip을 Iodide/Iodine 용액에서 처리한 결과 금의 침출율은 20%로 매우 낮게 나타났다. 이와 같이 낮은 침출율의 원인은 CPU chip 분쇄과정에서 금 입자 표면에 생성된 구리 피막이 침출액과 금의 접촉을 방해하기 때문인 것으로 판단되었다. 한편, CPU chip 분쇄물을 질산용액을 사용하여 전처리 한 후 Iodide/Iodine 용액으로 침출하였을 때 금의 침출율은 약 90%으로 크게 증가하였다. 이 현상을 설명하기 위하여 침출 잔사를 EDS 및 ICP 분석을 통해 관찰한 결과, 금 입자표면에 피복되어 있는 구리의 약 80%가 질산에 의해 제거되었으며 이로 인해 금의 침출율이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : 폐 CPU chip, 금, 요오드, 침출

Abstract

The leaching behavior of gold from waste CPU chip using Iodide/Iodine solution was studied. The direct leaching of gold with Iodide/Iodine solution for CPU chip under the size of 150 mesh showed leaching ratio of 20%. It was assumed that the copper film was produced on the gold particle during grinding process and the copper film prevents Iodine/Iodide solution from contacting with leachable gold. Meanwhile, the extraction of gold was improved to 90% by pretreatment process with HNO₃ solution. In order to explain the result, EDS and ICP analysis for the leaching residue were conducted. It was found that the copper coated on the surface of the gold particle was removed about 80% by HNO₃, resulting in the increment of gold leaching rate.

Key words : Waste CPU chip, Gold, Iodide/Iodine solution, Leaching

· Received : May 26, 2015 · Revised : June 24, 2015 · Accepted : January 29, 2016

*Corresponding Author : Jai Koo Park (E-mail : jkpark@hanyang.ac.kr)

Department of Earth Resources and Environmental Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimri-ro, Seongdong-gu, Seoul, 04763, Korea

©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.

1. 서 론

폐전기전자제품에서 금, 은, 구리 등의 유가금속이 가장 많이 함유되어 있는 부품은 실장인쇄회로기판(Printed circuit board assembly, PCBA)으로 알려져 있다. 최근 IT산업의 발전과 더불어 전세계적으로 매년 2~5천만톤의 폐 PCBA가 발생되고 있다.^{1,2)} 한편 PCBA에는 납, 수은, 카드뮴과 크롬처럼 환경에 피해를 주는 독성 물질들이 많이 포함되어 있는 동시에 금, 은, 백금 그리고 팔라듐과 같은 유가금속들도 많이 함유되어 있어, 이들의 친환경적인 리사이클링 공정에 대한 관심이 높아지고 있다.³⁾

특히 금은 폐 PCBA에 포함되어 있는 귀금속 가운데 가장 가치(15,200\$ per ton of PCBA, 2013)가 있는 것으로 알려져 있는데, 그럼에도 불구하고 복잡한 PCBA 구조로 인해 폐 PCBA에서 귀금속 회수하는 공정은 간단하지 않다. 건식 회수 방법의 경우, 폐 PCBA를 소각하는 도중에 환경에 유해한 발암성 다이옥신과 같은 독성 가스를 발생시키며 이들의 처리를 위한 경비 또한 상당히 높다. 이에 비해 습식 방법은 건식 방법에 비해 초기자금과 운영비가 적게 들며 제어가 쉽고 친환경적이다. 그렇기 때문에 친환경적인 처리를 요하는 공정환경이나 중/소규모의 PCBA 리사이클링 공정을 갖추려는 경우 습식제련 방법이 선호되고 있다. 침출은 습식제련의 가장 중요한 공정들 중에 하나이며 일반적으로 침출 효과에 따라 공정과 경제성이 결정된다.^{4,7)}

폐 PCBA로부터 금을 침출하기 위한 침출제로 일반적으로 왕수, 시안, 티오황산염 등이 사용된다. 왕수는 강력한 산화제로 대부분의 금속이 반응하여 용해되기 때문에 이후 정련 공정이 복잡하며, 폐수 처리에 대한 측면에서도 문제가 많다. 한편 시안을 이용한 침출은 전통적으로 금 회수를 위해 널리 사용해왔지만 반응속도가 느리고 시안의 치명적인 독성 때문에 다른 방법으로 대체되고 있는 상황이다. 티오황산염은 시안 대체 침출제로 주목받았으나 침출에 사용되는 티오황산염의 소비가 과다하게 요구되고 반응속도가 느리다는 단점이 있다.⁶⁾ 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 할로겐 그룹을 포함한 용매에 대해 많은 연구가 되어왔으며, 특히 이들 중 요오드를 이용한 침출에 대한 연구가 큰 관심을 모으고 있다.^{8,9)}

따라서 본 연구에서는 요오드를 이용한 폐 PCBA에 내에 있는 CPU chip으로부터 금 침출 특성을 살펴보았다.

Table 1. Metal content of CPU chip in waste laptop

| Metal | Ag | Ni | Cu | Au | Fe |
|-------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Content (%) | 0.338 | 1.086 | 30.093 | 0.038 | 0.081 |

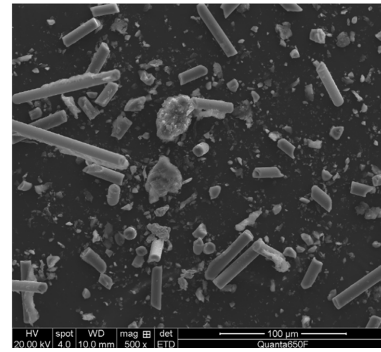


Fig. 1. SEM image of CPU chip powder.

2. 실험방법

2.1. 시료

시료는 노트북 폐 PCBA에 실장되어 있는 CPU chip을 수선으로 분리하여 사용하였다. CPU chip의 금속성분의 화학적 조성은 Table 1과 같이 금이 약 380 ppm이며, 구리가 약 30% 함유되어 있고 그 외 철, 니켈, 은 등이 함유되어 있다. CPU Chip은 금속과 비금속의 다층 구조로 이루어져 있으며 금속 층은 레진과 세라믹으로 쌓여져 있다.¹⁰⁾

침출 실험용 시료는 CPU chip을 Micro Mill (FRI-TCH)을 사용하여 150 mesh 이하로 분쇄한 후 사용하였다.

Fig. 1은 분쇄한 CPU chip의 SEM사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 분쇄산물은 둥근 금속입자와 원통형 모양의 유리섬유로 구성되어 있으며 금속 입자들은 그 크기가 10 - 150 μm로 다양하다.

2.2. 침출 실험

침출 실험은 내부용량 500 ml의 이중 자켓 원통형 유리용기를 침출조로 사용하였다. 임펠러는 Pitched type으로 이용하였으며, 항온조(CW-05G, JEIO TECH)를 사용하여 침출조의 온도를 조절하여 요오드 용액의 냉각 또는 기화를 최소화할 수 있도록 하였다(Fig. 2 참조)

CPU chip 내의 금을 침출시키기 위해 요오드 용액을 사용하였다. 요오드 용액은 Iodine(I₂)이 물에 대한 용해

도가 낮기 때문에 본 연구에서는 Potassium Iodide (KI)를 함께 물에 용해시켜 제조하였다. 실험조건은 I_2 의 농도, 침출 온도 등을 변수로 하여 각 조건이 침출율에 미치는 영향을 평가하였다.

I_2 농도는 각각 0.1 M, 0.4 M, 0.7 M 그리고 1.0 M로 하였고, KI와 I_2 몰비는 일반적으로 쓰이는 루골용액의 조합비에 맞춰 2:1로 하였으며, 침출 온도는 15°C, 30°C, 40°C, 55°C로 변화시켜가며 실험을 진행하였다. 또한 침출액의 양은 300 ml, 시료와 침출액의 고액비는 1:20로 하였으며, 교반 속도는 600 rpm으로 고정하였다. 실험하기 전에 I_2 와 KI를 용기에 넣고 I_2 가 모두 녹을 수 있도록 약 20분 정도 먼저 교반을 시켜 주었으며 I_2 가 모두 용해된 후 분쇄한 CPU chip을 투입하였다. 침출 시간은 최대 3시간으로 하였고, 용액의 시료 채취 시점은 10 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min으로 하였다.

HNO_3 를 이용한 시료의 전처리 침출조건은 질산 농도 2 M, 온도는 80°C, 고액비 1:20로 하였다.

2.3. 분석

침출 용액의 성분은 ICPs-1000IV, SHIMADZU로 분석을 하였다. 또한 침출 후 잔사의 표면 특성과 구성 성분의 함량을 확인하기 위해 FE-SEM (Quanta 650F, FEI,US)과 EDS (XFlash5, Germany)분석을 실시하였다.

3. 결 과

3.1. I_2 농도가 침출율에 미치는 영향

금의 침출율에 대한 I_2 농도 변화의 영향을 알아보기 위해 0.1M, 0.4M, 0.7M, 1.0M로 I_2 의 농도를 변화 시키면서 실험을 하였다.

I_2 는 물의 용해도가 $1.85 \times 10^{-3}M$ 으로 매우 낮기 때문에 KI와 함께 용해시켜 요오드 용액을 만들었다. I_2 와 KI를 함께 물에 넣으면 pH 9 이하에서는 식 (1)과 같은 반응이 일어난다.¹¹⁾



용액 내에서 금과 요오드의 반응은 식 (2)와 식 (3)으로 각각 나타낼 수 있다.

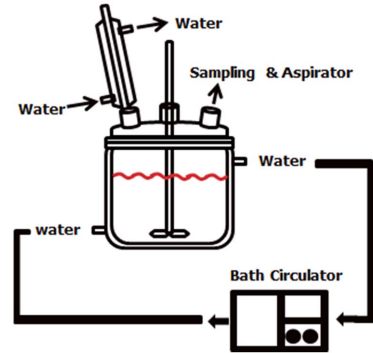


Fig. 2. Schematic diagram of leaching system.

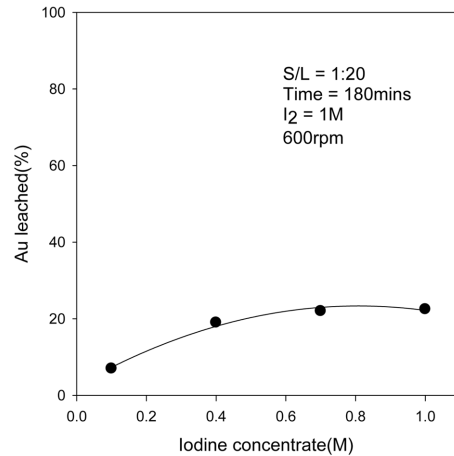


Fig. 3. Relation between Au leaching ratio and Iodide/Iodine concentrate.

Fig. 3은 I_2 농도 변화에 따른 금의 침출율을 보여준다. 침출율은 침출된 금의 함량과 CPU 내에 있는 금의 함량의 비를 백분율로 나타내었으며, 고액비는 1:20, 온도는 15°C, 시간은 180분, 교반속도는 600 rpm이다. 농도가 0.1M에서는 약 5%의 금의 침출율을 보였고 0.7M 이상에서도 침출율은 증가하지 않았으며 약 20%정도로 매우 낮게 나타났다.

3.2. 온도가 침출율에 미치는 영향

금의 침출율에 대한 온도 변화의 영향을 알아보기 위해 온도변수는 15°C부터 30°C, 40°C 그리고 55°C로 하였다. 이때 실험의 최대온도는 용액 내 요오드의 증발을 고려하여 55°C로 하였다.

Fig. 4는 온도에 따른 금의 침출율 변화를 나타낸 결과이다. 조건은 고액비는 1:20, KI 농도는 0.6M, I_2

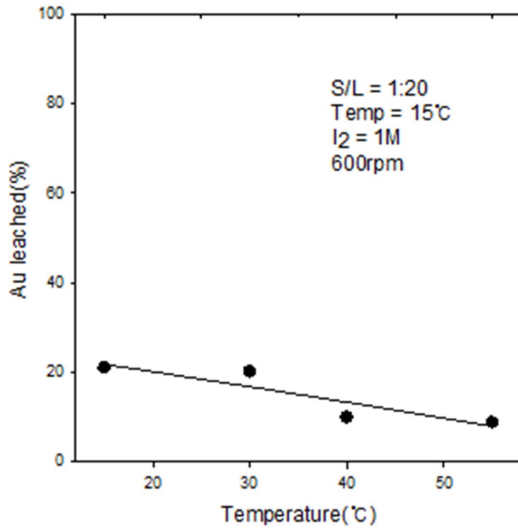


Fig. 4. Relation between Au leaching ratio and leaching temperature.

농도는 0.2M, 교반 시간은 180분이었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 금의 침출율은 반응온도가 올라갈수록 감소하였으며, 침출 온도가 55°C에서는 6%까지 감소하였다.

그 이유는 온도가 증가함에 따라 요오드 용액 내 요오드가 증발하여 반응할 수 있는 요오드 이온의 양이 감소하였기 때문으로 생각된다.¹²⁾

3.3. 시간에 따른 침출율의 변화

시간에 따른 금의 침출율을 측정하였다. 이때 침출 조건은 고액비 1:20, 온도는 15°C, I₂의 농도는 1M이었다. Fig. 5는 시간에 따른 침출율의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 반응 초기에는 금의 침출율이 반응시간에 따라 약간 증가하는 경향을 보였으나 반응시간 60분 이후에서는 침출율이 거의 변화하지 않았으며 약 20%정도로 나타났다.

위의 실험결과로부터 분쇄한 CPU chip을 직접 요오드로 침출시 금의 침출율이 매우 낮음을 알 수 있다. 이는 CPU chip의 분쇄가 진행되는 과정에서 구리의 연성으로 인해 입자 표면에 구리 피막이 생성되어 금이 요오드 용액에 접촉할 기회가 없기 때문에 금의 침출율이 낮은 것으로 사료되었다.

Fig. 6은 상기의 가정을 확인하기 위해 촬영한 CPU chip 분쇄산물의 SEM사진이다. 입자표면이 요철 없이 비교적 평활하게 나타났는데 이는 구리가 피복되어 있

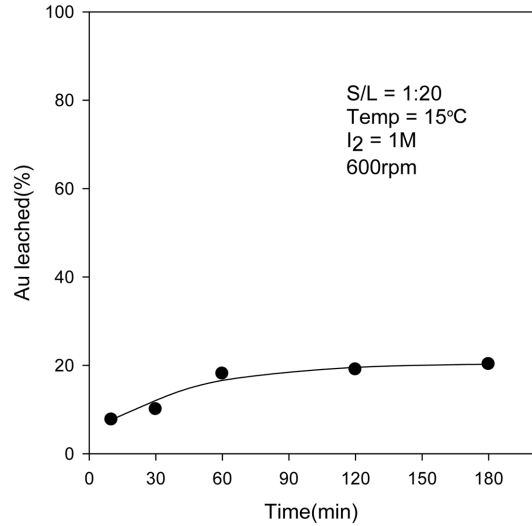


Fig. 5. Kinetics of Iodide/Iodine solution leaching of Au in the presence of CPU chip powder.

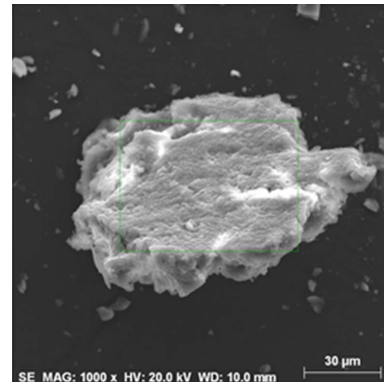


Fig. 6. SEM image of CPU chip residue: leached in Iodide/Iodine solution.

기 때문에 생각된다. Fig. 7의 EDS 결과 또한 표면에 구리가 대부분인 것을 확인할 수 있었다. 또한 결과에서 브롬이 확인되는데 이는 인쇄회로기판 제조 시 들어가는 FR-4 내에 브롬이 첨가되어 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 8은 CPU chip 분쇄산물 내 구리 분포도를 EDS mapping을 통해 확인한 것이다. EDS 분석은 Fig. 6의 SEM 사진 내 초록색 사각형 안의 면적을 분석하였다. EDS 결과에서 보는 바와 같이 표면에 구리가 다량 포함된 것을 알 수 있으며 구리가 한 곳에 집중되어 있는 것이 아니라 전 범위로 골고루 분포되어 있는 것을 볼 수 있다.

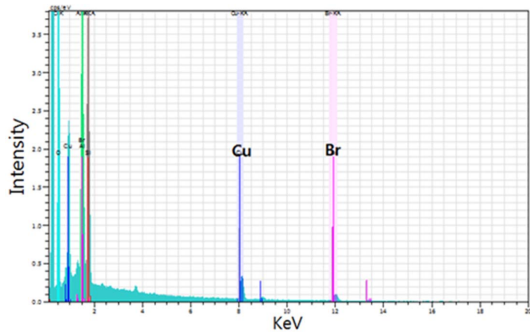


Fig. 7. EDS patterns of CPU chip residue: leached in Iodide/Iodine solution.

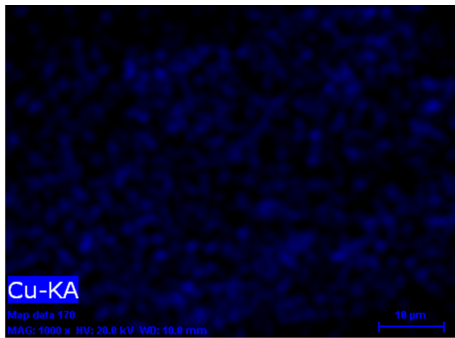


Fig. 8. EDS mapping for Cu of CPU chip residue: leached in Iodide/Iodine solution.

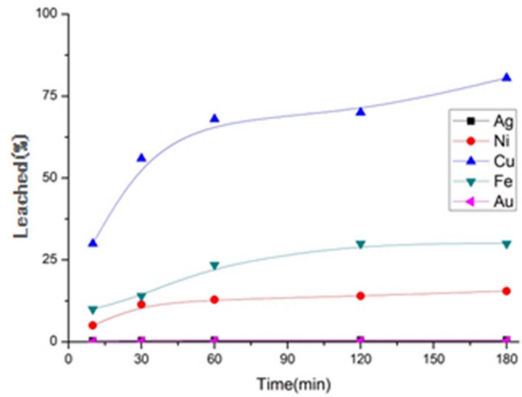


Fig. 9. Kinetics of HNO₃ solution extraction of different metals in the presence of CPU chip powder.

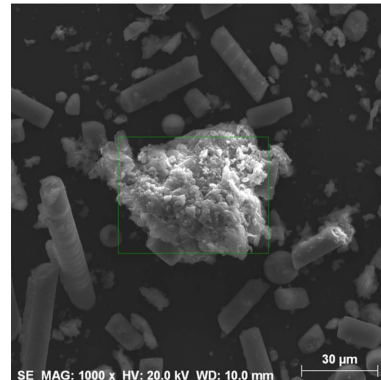


Fig. 10. SEM image of CPU chip residue: pretreated with HNO₃ solution.

3.4. 질산용액으로 전처리 후 요오드 침출율 변화

앞에서 설명한 바와 같이 금속 입자 층에 피막된 구리가 요오드와 금의 접촉을 방해하는 것으로 사료되어 CPU chip 분쇄산물 표면에 피복되어 있는 구리를 먼저 제거하기 위해 질산용액으로 전처리 한 후 요오드로 침출 실험을 하였다.

Fig. 9는 CPU chip 분쇄물을 질산으로 침출 시 시간에 따른 금속들의 침출율을 나타낸 것이다. 질산 침출 시 구리는 약 80%가 제거되었고 철과 니켈은 각각 30%, 18%정도 제거되었으며 한편 금과 은은 거의 침출 되지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 10은 CPU chip 분쇄산물을 질산으로 전처리 후 찍은 SEM 사진이다. 전처리 전(Fig. 6)과 비교해보면 표면이 거칠어 진 것을 볼 수 있는데 이는 질산 침출 시 표면의 구리가 제거되면서 나타난 공극으로 사료된다.

Fig. 11은 질산으로 전처리 후 잔사의 EDS 결과를

나타낸 것이다. 브롬이 확인되는 것은 전처리 전 CPU chip의 EDS 결과와 같으나 전처리 후 구리가 제거되었음을 확인하였다.

Fig. 12는 질산 처리 후 시간에 따른 금의 침출율을 나타낸 그래프이다. I₂의 농도는 1M, 고액비는 1:20, 온도는 15°C였다. 침출 시간에 따라 금의 침출율도 증가하여, 반응시간 180분에서 금이 약 90%까지 침출되었다. 앞서 질산으로 전처리 하기 전 침출율이 20%이 내었던 것에 비해 침출율이 4배이상 향상된 것을 볼 수 있다.

이는 앞에서 설명한 바와 같이 요오드 침출액과 금과의 직접 접촉을 방해하고 있던 표면에 피복된 구리가 제거되었기 때문으로 생각된다.

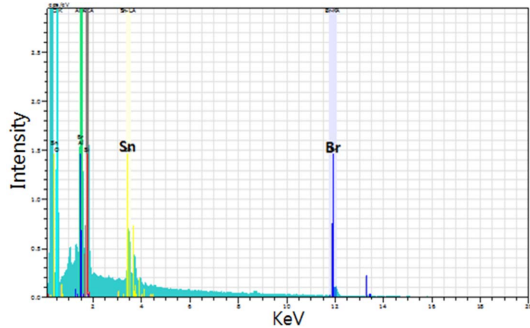


Fig. 11. EDS patterns of CPU chip residue: leached in Iodide/Iodine solution after the pretreatment process with HNO_3 solution.

4. 결 론

CPU Chip의 금침출제로서 요오드용액의 적절성을 검토하기 위한 실험으로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 요오드 용액에서 이용한 CPU chip 내의 금의 침출율이 약 90%로 높게 나타나 요오드화합물이 Au의 침출제로 적합한 것을 알 수 있었다.

2. CPU chip를 분쇄시 금 표면에 피복된 구리에 의해 금의 침출율이 약 20%로 낮게 나타났으나 질산으로 전처리한 결과 약 80%의 구리가 제거되어 금의 침출율이 90%로 크게 향상되었다.

3. 따라서 질산으로 CPU chip분쇄물을 전처리하게 되면 금의 정련공정이 용이하고 또한 분자간의 결합이 낮은 요오드의 특성으로 인하여 상온에서도 경제적인 침출이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20145010100780).

References

- Huang, K., J. Guo, Z. Xu, 2009: *Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China*, Journal of hazardous materials, 164(2), pp. 399-408.
- Jha, M.K., et al., 2012: *Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap*, Waste management, 32(10), pp. 1919-

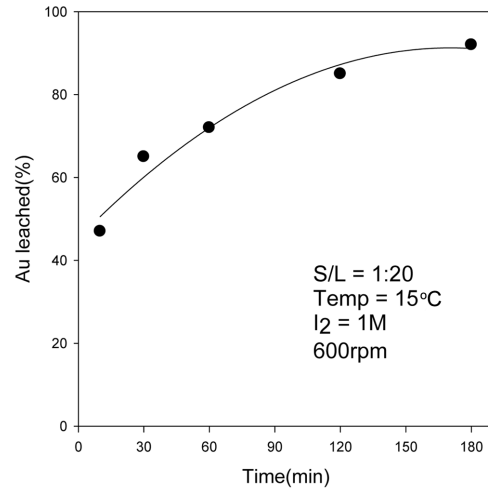


Fig. 12. Kinetics of Iodide/Iodine solution leaching of Au in the presence of CPU chip powder after the pretreatment process with HNO_3 solution.

1925.

- Duan, C., et al., 2009: *Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water medium*, Journal of Hazardous Materials, 166(1), pp. 478-482.
- Behnamfard, A., M.M. Salarirad, F. Veglio, 2013: *Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation*, Waste management, 33(11), pp. 2354-2363.
- Wen, X., et al., 2005: *Study on metals recovery from discarded printed circuit boards by physical methods*, IEEE,
- Kim, Y.-S., 2010: *Recovery of Waste Back Board and Gold from the Process of Printed Circuit Board*, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 19(1), pp. 57-65.
- Crundwell, F., 2013: *The dissolution and leaching of minerals: Mechanisms, myths and misunderstandings*, Hydrometallurgy, 139(132-148).
- Rodriguez, F., et al., 2009: *Adsorption of a gold-iodide complex (AuI_2^-) onto cellulose acetate-polyaniline membranes: Equilibrium experiments*, Journal of applied polymer science, 113(4), pp. 2670-2674.
- Zhang, H., C.A. Jeffery, M.I. Jeffrey, 2012: *Ion exchange recovery of gold from iodine-iodide solutions*, Hydrometallurgy, 125(69-75).
- Kumar, V., et al., 2013: *Novel physical separation process for eco-friendly recycling of rare and valuable metals from end-of-life DVD-PCBA*, Separation and Purification

- Technology, 111(145-154).
11. Choi, J., W. Lee, 1995: *Dissolution kinetics of palladium in iodide solutions*, Journal of the Korean Institute of Metals and Materials(South Korea), 33(10), pp. 1368-1373.
12. Park, H., K. Han, 1996: *Dissolution behavior of nickel in Iodine/Iodide solutions*, Journal of the Korean Institute of Metals and Materials(South Korea), 34(5), pp. 615-621.



정 인 상

- 한양대학교 자원환경공학과 공학사
- 한양대학교 자원환경공학과 석사
- 현재 한국전자제품자원순환공제조합 주임



조 아 란

- 아산서남대학교 환경화학공학과 공학사
- 현재 한양대학교 자원환경공학과 석사과정

최 준 철

- 한양대학교 금속공학과 공학사
- 한양대학교 금속공학과 공학석사
- 한양대학교 금속공학과 공학박사
- 현재 (주)이알메탈 부사장



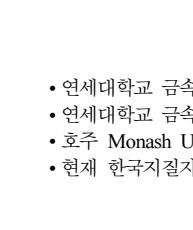
송 유 진

- 수원대학교 환경공학과 공학사
- 현재 (주)지알엠 품질관리팀 팀장



박 봉 원

- 우석대학교 화학공학 학사
- 현재 (주)지알엠 원료담당 전무



박 경 호

- 연세대학교 금속공학과 공학사
- 연세대학교 금속공학과 공학석사
- 호주 Monash Univ. 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 제련연구실 전문연구위원



이 수 정

- 연세대학교 지구시스템과학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 선풍연구실 책임연구원
- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 전공책임교수



박 재 구

- 일본 東京大学 자원공학과 공학석사
- 일본 東京大学 자원공학과 공학박사
- 현재 한양대학교 자원환경공학과 교수