

귀금속 농축을 위한 PCB 기반 양극동의 전해정련 특성

안낙균 · 심현우 · §박경수 · 박정진*

고등기술연구원 융합소재연구센터, *(주)엔코 기업부설연구소

Electro-refining Characteristics of PCB-based Copper Anode for the Enrichment of Precious Metals

Nak-Kyoon Ahn, Hyun-Woo Shim, §Kyung-Soo Park and Jeung-Jin Park*

Materials Science and Chemical Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE),
Yongin 17180, Korea

*Research Institute of Enco Co. Ltd.

요 약

본 연구에서는 구리와 귀금속이 함유된 PCB 스크랩을 양극동으로 사용하여 H₂SO₄ 농도, 전류밀도 변화에 대하여 전해정련 실험을 수행하였다. 전해정련 실험을 통해 각 전극에서 회수된 Cu와 slime에 대하여 농도 분석을 하고 원소들의 거동을 확인하였으며, 전류효율도 계산하였다. H₂SO₄ 농도가 증가할수록 전류효율과 Cu의 순도는 감소하였지만 양극 슬라임 내에 귀금속은 2.0 M H₂SO₄ 조건에서 최대 농축되었다. 또한 전류밀도가 증가할수록 전류효율은 감소하였고 Cu의 순도는 증가하는 경향을 나타내었으며 양극 슬라임 내에 귀금속은 300 A/m² 조건에서 최대 농축되었다. Pilot scale 실험 결과, 양극 슬라임에 Au 함량은 8,705 mg/kg, Ag 함량은 35,092 mg/kg으로 나타났고, 초기의 함량과 비교했을 때 Au는 약 16배, Ag는 약 14배 농축이 가능하였다.

주제어 : 인쇄회로기판, Cu회수, 전해정련, 양극 슬라임, 귀금속

Abstract

In this study, scarp of PCB containing copper and precious metals was manufactured as an anode, and electrorefining experiments were conducted on change of H₂SO₄ concentration and current density. Through electrolytic refining experiments, the concentration of Cu and slime recovered from each electrode was analyzed, element behavior was confirmed, and current efficiency was also calculated. As the H₂SO₄ concentration was increased, the current efficiency and the purity of Cu decreased, but the precious metals in the anode slime were maximally concentrated with 2.0 M H₂SO₄. In addition, as the current density was increased, the current efficiency decreased and the purity of Cu showed a tendency to increase, and the precious metals in the anode slime were maximally concentrated with 300 A/m². As a result of the pilot scale experiments, the Au content was 8,705 mg/kg, the Ag content was 35,092 mg/kg in the anode slime. As compared with the initial content, Au was concentrated 16 times and Ag concentrated 14 times.

Key words : PCBs, copper recovery, electro-refining, anode slime, precious metal

· Received : April 16, 2018 · Revised : May 11, 2018 · Accepted : August 20, 2018

§ Corresponding Author : Kyung-Soo Park (E-mail : kspark@iae.re.kr)

Materials Science and Chemical Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, 175-28, 51 beon-gil, Goan-ro, Baegammyeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 17180, 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

최근 경제성장과 함께 기술이 진보하면서 전자제품의 수요가 증가한 반면, 사용주기는 단축되어 해마다 전기 전자폐기물(Waste Electrical and Electronic Equipment; WEEE)의 발생량이 증가하고 있는 추세이다. 국가별 연간 WEEE 발생량을 살펴보면 유럽 약 8.3~9.1백만 톤^{1,2)}, 미국 약 8.58백만 톤³⁾, 일본 약 1.7백만 톤⁴⁾, 중국 약 2.5백만 톤⁵⁾이 발생하는 것으로 보고되었으며, UNEP (United Nations Environment Programme)에서는 전 세계의 연간 WEEE 발생량은 약 2,000~2,500만 톤에 이를 것으로 보고하였다⁶⁾. 또한 우리나라의 연간 WEEE 발생량은 2002년에 약 94만 톤이었으며 2013년에는 154만 톤으로 약 64%가 증가하였다⁷⁾. 이와 같이 현대 사회에서 WEEE는 점점 증가하고 있는 추세이지만 국내에서는 수거된 PCB 중 60%만이 재활용되고 있다⁸⁾. 따라서 WEEE 내에 존재하는 유기금속을 회수하고 회수된 자원을 재순환할 수 있는 구조가 필요한 실정이다.

LED 폐기물, lead-frame 등의 WEEE 내에는 금이 약 2,000 mg/kg 정도로 비교적 고농도의 금이 함유되어 있으며, 기존 습식제련 방법^{9,10)}을 통해 금을 회수할 경우 금의 높은 경제적 가치로 인하여 경제성이 있는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 그러나 일반 PCB 등에 함유된 금은 약 500 mg/kg 이내로 비교적 저농도의 금을 함유하고 있어서 낮은 농도의 금을 습식제련법을 통해 회수할 경우 수반되는 화학약품의 사용량, 폐수처리비용 등의 경제적인 비용이 많이 들기 때문에 회수의 어려움이 있다.

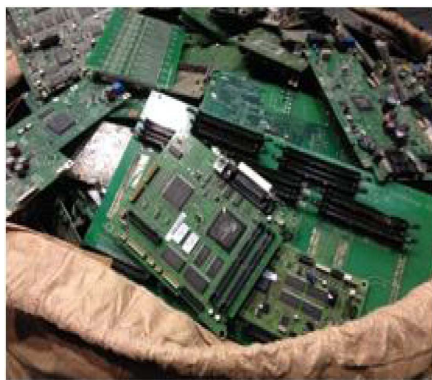
국내 L사 등 대형제련소의 경우, 전기동 생산을 위한 전해정련 시 남은 양극 잔사에서 귀금속을 회수하고 있지만 국내에서 소규모로 발생하는 PCB의 경우, 유통에 따른 경제적인 문제로 인하여 대부분이 해외 수출되고 있는 실정이다. 이에 따라 소규모 PCB 처리에 적합한 귀금속 회수공정의 확립이 시급하다.

따라서 본 연구에서는 소규모의 경제적인 PCB 처리 방법을 위해 우선적으로 PCB를 선별 분리하였다. 이후 분리된 금속은 양극동으로 주조하여 전류밀도와 전해액 농도 변화에 따른 전해정련을 실시하였고 그로 인해 회수된 Cu의 함량과 양극 슬라임에서의 귀금속 농축에 대하여 고찰하였다. 또한 lab scale 실험을 통해 확보된 전해정련 조건을 pilot scale 실험에 적용하여 산업적 재활용 가능성에 대하여 제시하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용한 양극동은 E사에서 PCB를 선별, 분리한 후 주조하여 전달받은 것을 사용하였고, 양극동의 성분은 Table 1, 주조된 양극동의 사진은 Fig. 1에 제시하였다. PCB에 기반한 양극동의 주요 금속 성분은 Cu, Sn, Fe, Ni, Pb으로 각각 80.8%, 5.9%, 4.5%, 2.2%, 1.8% 정도가 함유되어 있는 것으로 나타났으며, 귀금속인 Au 및 Ag은 각각 0.05%, 0.23%가 존재하고 있음을 확인하였다. 본 연구에서는 양극동에 함유된 귀금속을 회수하기 위하여 lab scale과 pilot scale 2가지 규모의 실험을 실시하였으며, 전해액은 산업적으로 취급이 용이하고 Cu 전해정련에 일반적으로 사용되는



(a)



(b)

Fig. 1. Photographs of the (a) PCB used in this study and (b) copper anode made from PCB.

Table 1. Concentration of the copper anode used in this study

Element	Au [mg/kg]	Ag [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Sn [mg/kg]	Cu [%]
Concentration	433~643 (538)*	2,132~2,511 (2,322)*	16,421~19,687 (18,029)*	18,368~25,744 (22,056)*	30,614~60,293 (45,456)*	42,846~76,463 (59,654)*	76.8~84.8 (80.8)*

* () is mean value

H₂SO₄ 용액을 사용하였다.

2.2. Lab scale 운전 조건 및 실험 장치

Lab scale 실험에 이용된 장치 모식도는 Fig. 2a와 같으며, 3 L 크기의 전해조에서 PCB 기반의 조동(가로 × 세로 × 두께 = 9 × 15 × 1 cm)을 양극으로 사용하였고 음극으로는 STS316 (9 × 15 × 0.2 cm)을 사용하였다. 우선 전해질 용액이 들어 있는 전해조에 양극과 음극을 10 cm 간격으로 설치하고 전극 사이에 폴리프로필렌 (polypropylene; PP) 소재의 분리막을 설치함으로써 양극에서 발생하는 슬라임의 혼입을 방지하였다. 전해정련에 사용된 정류기(Model: ALP3020, 동양과워텍)의 용량은 30 V, 20 A이며 전해정련 실험은 전류밀도와 전해액의 농도를 변화시켜 운전하였다.

2.3. Lab scale 운전 조건 및 실험 장치

Fig. 2b는 pilot scale 실험을 위한 장치그림을 나타낸다. 전해조는 PP 재질의 100 L 용량(유효용적, 72 L)이며, PCB 기반의 동 양극(41 × 47 × 1.0 cm)과 STS316

(44 × 48 × 0.2 cm)의 음극을 각각 사용하였다. Pilot scale 실험의 경우 전해질 용액이 들어 있는 전해조에 양극과 음극을 40 cm 간격으로 설치하고 앞선 lab-scale 실험과 같이 전극 사이에 PP 소재의 분리막을 설치하여 양극에서 발생하는 슬라임의 혼입을 방지하였다. Pilot scale 실험 장치에 사용된 정류기(심도전기)의 용량은 50 V, 150 A이며 전해정련 실험은 전해액의 농도를 변화시켜 운전하였다.

2.4. 분석방법

금속의 함량은 유도결합플라즈마 분광분석기(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer; ICP-AES, model: Optima-7300DV, Perkin-Elmer, USA)를 이용하여 분석하였다. 전해정련으로 분리된 고형물은 증류수를 사용하여 2~3회 정도 충분히 세척한 뒤, 여과 과정을 통해 고체와 액체를 분리하였다. 이후 dry-oven (Model: On-22GW, JEIO Tech, Korea)에서 건조를 (105 °C/24 hr) 통해 분말을 회수하고 회수량을 계산하였다. 음극에서 회수된 Cu는 앞서 설명한 것과

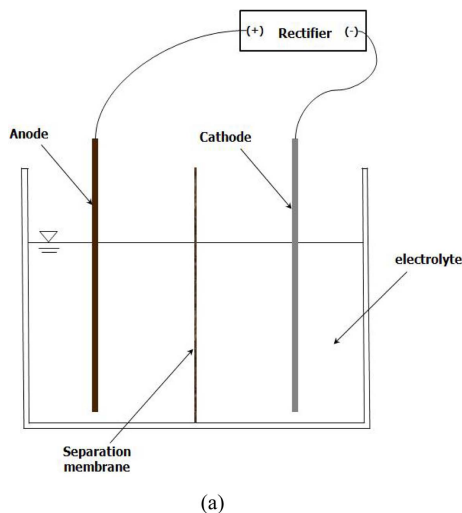


Fig. 2. (a) schematic diagram for lab scale reactor and (b) photograph of the pilot scale reactor used in this study.

같이 수세 3회, 105 °C에서 24시간 건조를 진행하고 이후 ICP를 이용하여 순도를 분석하였다.

전류효율은 일정한 전류밀도를 가질 때 전극에서 반응하는 물질량은 항상 일정하다는 패러데이 법칙 (Faraday's law)에 의해 계산하였으며 패러데이 법칙은 식 (1)과 같다.

$$w = \frac{EIt}{96,500} \quad (1)$$

여기서, w는 전해정련으로 발생한 물질의 이론적 질량(g), E는 화학당량을 나타내며, I는 전류의 강도(A), t는 반응시간(sec)을 나타낸다. 식 (1)에 의해 계산된 이론적 발생량(w₁)과 실제 얻어진 금속 질량(w₂)으로부터 아래 식 (2)에 나타난 것과 같이 전류효율(E_c)을 정의하였다.

$$E_c = \frac{w_2}{w_1} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. Lab scale 실험

3.1.1. 전해액의 H₂SO₄ 농도에 따른 영향

전해액의 H₂SO₄ 농도 변화에 의한 전류효율 및 회수된 Cu의 순도를 알아보기 위하여 전류밀도를 300 A/m²로 고정하고 전해액의 H₂SO₄ 농도를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0 M로 변화시켜 24시간 동안 전해정련을 수행한 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0 M의 H₂SO₄ 전해액에서의 전류효율은 각각 69.5%, 56.4%, 49.3%, 51.3%, 25.6%, 5.7%로 나타났다. 이는 전해액 농도가 높으면 음극에서 회수된 Cu가 전해액으로 재용출되어 회수되는 Cu의 양이 감소하는 것으로 판단된다. 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0 M의 H₂SO₄ 전해액에서 회수된 Cu의 순도는 각각 99.4%, 98.9%, 98.7%, 99.0%, 98.2%, 96.4%를 나타내었으며, 전해액의 H₂SO₄ 농도가 증가할수록 회수된 Cu의 순도가 다소 감소하는 경향을 확인하였다. 이는 전해액의 H₂SO₄ 농도가 증가함에 따라 양극동에 함유되어 있는 기타 불순물들의 침출률이 증가하여 회수된 Cu의 순도에 영향을 주는 것으로 판단된다.

전해액의 H₂SO₄ 농도에 따른 전해정련을 수행한 후, 양극에는 슬라임이 발생하였으며 발생된 슬라임의 함량을 Table 2에 제시하였다. Table 2에서 보는 것과 같

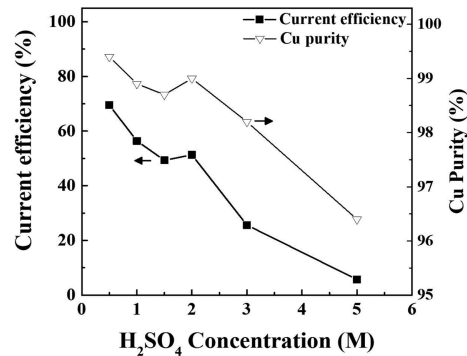


Fig. 3. Dependency of current efficiencies and Cu concentrations as a function of H₂SO₄ concentration.

이 Au 및 Ag의 함량은 최대 5,694 mg/kg과 13,770 mg/kg으로 나타났다. 특히, Au의 경우 2.0 M H₂SO₄까지는 함량이 증가하였으나 전해액의 H₂SO₄ 농도가 더 증가하면서 감소하는 경향을 나타내었고 Ag는 3.0 M H₂SO₄까지는 일정 함량을 유지하였지만 5.0 M H₂SO₄에서 급격히 함량이 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 H₂SO₄의 농도가 증가함에 따라 일정 농도에서 H₂SO₄에 대한 금속의 용해도가 증가하여 용해되는 것으로 판단된다. 따라서 Cu 회수 및 귀금속 농축을 위해서는 H₂SO₄ 전해액의 농도를 2.0 M로 조절하는 것이 가장 효율적임을 알 수 있었다.

양극 슬라임에 함유된 Cu의 함량은 H₂SO₄의 농도가 5.0 M일 때 최대 7.9%로 나타났고 H₂SO₄의 농도가 증가할수록 Cu의 함량이 증가하는 것은 Cu의 용해는 가속화되었으나 전해정련 속도가 낮아서 Cu가 양극에서 슬라임 형태로 나타나는 것으로 판단된다. 그 외의 원소들인 Pb, Ni, Sb, Zn, Fe, Sn의 평균 함량은 각각 143,026, 53,959, 7,906, 1,081, 229,414, 140,613 mg/kg으로 나타났다. Pb, Ni, Sb, Fe는 H₂SO₄의 농도가 증가할수록 각각의 금속 함량이 증가하였으며 Zn, Sn은 H₂SO₄의 농도가 증가할수록 금속의 함량이 감소하는 것으로 나타났다. 일반적으로 Cu 전해정련 시 Cu보다 전극 전위가 높은 Ag, Au와 같은 귀금속의 경우 용해되지 않고 양극 슬라임에 메탈 형태로 존재하며, Pb는 sulfate와 불용성 침전물을 형성하여 음극에서 환원되지 않는다. 그러나 Fe, Ni, Zn, Sn, Sb 같은 경우 전해정련이 진행됨에 따라 전해액 내 Cu 농도가 다소 감소하게 되고 그로 인해 음극에서 Cu와 함께 환원된다고 알려져 있으며 본 실험 결과와 유사한 것을 알 수 있다¹²⁾.

Table 2. Quantitative analysis of the anode slime after electro-refining as a function of H₂SO₄ concentration

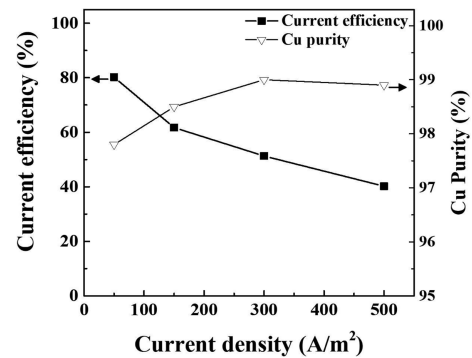
Element	Copper anode	H ₂ SO ₄ concentration					
		0.5 M	1.0 M	1.5 M	2.0 M	3.0 M	5.0 M
Cu [%]	84.8	5.8	6.1	6.4	6.8	7.2	7.9
Au [mg/kg]	643	3,325	4,161	4,649	5,694	4,480	4,273
Ag [mg/kg]	2,445	12,805	11,288	13,770	13,092	13,046	3,284
Pb [mg/kg]	19,687	93,543	117,437	140,526	188,521	144,283	173,845
Ni [mg/kg]	12,532	37,700	46,263	58,877	57,847	64,306	58,761
Sb [mg/kg]	1,757	10,768	4,924	9,390	7,328	7,402	7,626
Zn [mg/kg]	5,462	1,747	441	1,023	1,481	968	825
Fe [mg/kg]	32,812	144,910	189,178	275,091	235,727	290,354	241,222
Sn [mg/kg]	42,846	243,088	219,103	158,827	92,596	104,823	25,243

3.1.2. 전류밀도에 따른 영향

전류밀도의 변화에 의한 전류효율 및 회수된 Cu의 순도를 알아보기 위하여 전해액의 H₂SO₄ 농도를 2.0 M로 고정하고 전류밀도를 각각 50, 150, 300, 500 A/m²로 변화시켜 전해정련을 수행한 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서와 같이 50, 150, 300, 500 A/m²의 전류밀도에서 전류효율은 각각 80.2%, 61.7%, 51.3%, 40.2%로 얻어져 전류밀도가 증가할수록 전류효율이 감소됨을 알 수 있었다. 전류밀도가 높아진다는 것은 같은 크기의 전극에 대한 단위 면적당 공급되는 전류의 양이 증가함을 의미하기 때문에 전류밀도가 증가하면 Cu의 석출량은 직선적으로 증가해야한다. 하지만 전류밀도가 증가하면 Cu이온의 물질전달 속도가 상대적으로 떨어지게 되어 Cu의 석출속도가 저하되고 부반응인 수소생성반응이 증가되므로 전류효율은 감소하게 된다는 보고가 있으며¹²⁾, 본 연구에서도 같은 현상을 확인하였다. 또한 50, 150, 300, 500 A/m²의 전류밀도에서 Cu의 순도는 각각 97.8%, 98.5%, 99.0%, 98.9%로 나타나, 300 A/m²까지는 전류밀도가 증가할수록 회수된 Cu의 순도는 증가하는 경향을 확인하였다.

Table 3에는 전류밀도 변화에 따른 전해정련 실험 후 양극 슬라임에 함유된 금속들의 함량을 나타내었으며 전류밀도가 300 A/m²일 때 Au와 Ag의 함량은 최대 6,275 mg/kg과 13,092 mg/kg으로 확인된 반면 Cu의 경우 전류밀도 500 A/m²에서 최대 함량은 6.4%를 나타내었다. Au, Ag의 함량 변화는 전류밀도 300 A/m²까지는 증가하였으나 전류밀도 500 A/m²에서는 감소하

**Fig. 4.** Current efficiencies and copper concentrations as a function of the current density.

였는데 그 이유는 전류밀도가 증가할수록 양극 슬라임으로 침전되는 Cu의 함량이 증가함에 따라 양극 슬라임 내 Au, Ag의 함량이 상대적으로 감소되는 것으로 판단된다. 그 외에 Pb, Ni, Sb, Zn, Fe, Sn의 평균 함량은 각각 160,206, 57,966, 9,079, 1,441, 241,721, 74,214 mg/kg으로 나타났으며 전류밀도가 변함에 따라 Au, Ag의 함량 변화 거동과 유사한 경향을 나타내었다. 전류밀도 변화에 따른 실험 결과 Cu를 효율적으로 회수하고 양극 슬라임 내 귀금속의 고농축화를 위해서는 전류밀도를 300 A/m²로 제어하는 것이 가장 효율적일 것으로 판단된다.

3.2. Pilot scale 실험

Lab scale 결과를 기반으로 scale up된 실험 결과를 도출하기 위하여 pilot scale Cu 전해정련 장치를 이용

Table 3. Quantitative analysis of the anode slime after electrowinning as a function of the current density

Element	Copper anode	Current density			
		50 A/m ²	150 A/m ²	300 A/m ²	500 A/m ²
Cu [%]	84.8	5.5	5.8	6.0	6.4
Au [mg/kg]	643	3,827	5,694	6,275	3,347
Ag [mg/kg]	2,445	1,369	10,203	13,092	3,347
Pb [mg/kg]	19,687	133,268	177,594	188,521	141,440
Ni [mg/kg]	12,532	61,747	60,673	57,847	51,595
Sb [mg/kg]	1,757	13,425	6,889	7,328	8,672
Zn [mg/kg]	5,462	1,537	1,724	1,481	1,022
Fe [mg/kg]	32,812	266,966	237,916	235,727	226,273
Sn [mg/kg]	42,846	71,635	85,800	92,596	110,826

해 귀금속 농축 및 양극동의 전해정련 특성을 알아보기 위한 실험을 진행하였다. 먼저 전해액의 H₂SO₄ 농도에 따른 전류효율 및 회수된 Cu의 순도를 알아보기 위하여 전류밀도는 300 A/m²로 고정하고 전해액의 H₂SO₄ 농도를 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 M로 변화시켜 전해정련을 수행하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 전해정련을 통해 음극에서는 Cu를 회수할 수 있었으며 양극에서는 발생되는 슬라임을 회수하였다.

Fig. 6에 전해액의 H₂SO₄ 농도 변화에 따른 전류효율 및 Cu의 순도를 나타내었으며, H₂SO₄ 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 M에서 전류효율이 각각 70.8%, 81.6%, 71.8%, 64.4%, 60.8%, 63.0%, 65.0%로 나타났다. 이러한 결과는 전해액의 농도가 높으면 음극에서 회수된 Cu가 전해액으로 재용출되어 Cu 회수에 한계가 있다는 lab scale 실험 결과와 일치하였다. 또한 0.3,

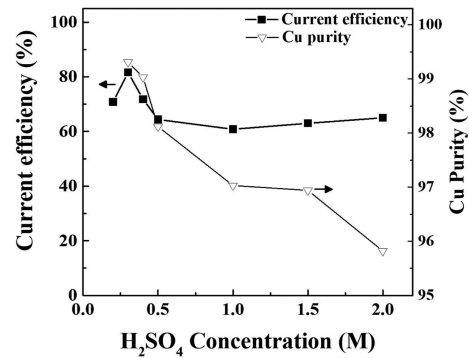
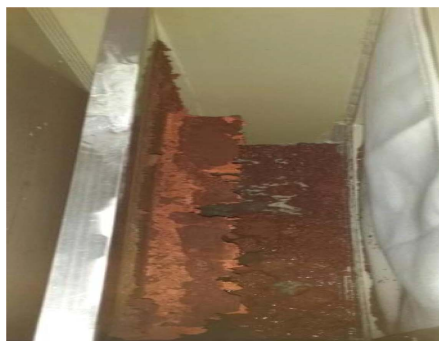


Fig. 6. Current efficiencies and copper cathode purity as a function of the H₂SO₄ concentration in pilot reactor.

0.4, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 M의 H₂SO₄ 전해액에서 Cu의 순도는 각각 99.31%, 99.03%, 98.12%, 97.03%,



(a)



(b)

Fig. 5. Photographs of (a) copper cathode and (b) anode slime.

Table 4. The resultant voltage, temperature, evaporation of electrolyte as a function of H₂SO₄ concentration

H ₂ SO ₄ conc. (M)	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0	1.5	2.0
Final voltage (V)	34.8	26.5	16.3	9.4	4.3	2.8	2.2
Final Temp. (°C)	79	68	55	53	34	29	30
Evaporation (L/hr)	1.40	1.17	0.62	0.50	0.19	0.15	0.12

96.94%, 95.82%로 나타났으며, H₂SO₄의 농도가 증가할수록 Cu의 순도는 감소하는 것을 확인하였다. 이는 전해액의 농도가 증가할수록 Sn 등과 같은 불순물들의 H₂SO₄에 대한 용해도가 증가하여 음극에서 석출되는 Cu의 순도에 영향을 주는 것으로 판단된다.

전해정련 실험 후 H₂SO₄ 농도 변화에 따른 최종 전압(V), 반응온도(°C), 증발량(L/hr)을 Table 4에 나타내었다. 각 조건에서 전해정련을 진행할수록 전압은 점차 증가하는 경향을 나타내었으며 0.2 M H₂SO₄ 조건에서는 전압과 온도가 증가하여 최종적으로 전압 34.8 V, 반응온도 79 °C로 시간당 1.4 L의 전해액이 증발하면서 전해정련을 진행할 수 없는 조건에 도달하여 실험을 중단하였다. 반면 2.0 M H₂SO₄ 조건에서는 최종 전압 2.2 V, 반응온도 30 °C, 시간당 0.12 L의 전해액이 증발하여 비교적 전해정련을 진행하기 적합한 조건임을 알 수 있었다.

이와 같이 전해액의 농도가 낮은 상태에서는 Cu가 석출되는 반응보다 수소 발생 반응이 증가하기 때문에 전해액의 온도가 급격히 상승하는 결과가 나타난 것으로 판단되며 그로인해 전해액의 증발량도 증가되는 것으로 사료된다.

전해액의 H₂SO₄ 농도 변화 조건에서 발생된 양극 슬라임의 금속 함량을 Table 5에 제시하였으며 Au, Ag, Cu의 최대 함량은 전해액 농도 2.0 M의 조건에서 각각 8,705, 35,922 mg/kg, 18.3%로 나타났다. H₂SO₄의 농도가 증가할수록 Au, Ag, Cu의 함량이 증가하는 경향을 나타냈으며 이러한 결과는 lab-scale 실험 결과와 유사하였다. Pb, Ni, Sb, Zn, Fe, Sn의 평균 함량은 각각 157,295, 3,323, 38,606, 9,276, 20,221, 299,718 mg/kg으로 나타났으며, H₂SO₄의 농도가 증가할수록 각각의 금속 함량이 증가하는 경향을 나타낸 반면 Sn은 1.0 M H₂SO₄까지 전해액의 농도가 증가함에 따라 Sn 함량이 증가하였지만 전해액 농도가 1.5 M 이상의 조건에서는 금속 함량이 감소하였다. 이것은 용해된 금속 이온들 중에서 Sn은 음극으로 전해 회수되어 감소한 것으로 판단된다.

따라서 pilot-scale 실험을 통해 Cu를 높은 순도로 회수하기 위해서는 0.3 M H₂SO₄ 전해액의 조성이 더 유리하지만 귀금속을 슬라임에 농축시키고 낮은 전압에서 Cu를 회수하기 위해서는 2.0 M H₂SO₄ 전해액을 사용하는 것이 더 효율적임을 알 수 있었다.

Table 5. Concentration of the anode slime after electro-refining as a function of H₂SO₄ concentration in pilot reactor

Element	Copper anode	H ₂ SO ₄ concentration					
		0.3 M	0.4 M	0.5 M	1.0 M	1.5 M	2.0 M
Cu [%]	80.9	12.02	13.77	14.20	15.41	16.46	18.25
Au [mg/kg]	527	3,575	3,201	3,891	4,415	6,510	8,705
Ag [mg/kg]	2,511	4,417	6,557	9,463	16,878	32,922	35,092
Pb [mg/kg]	18,297	95,484	93,581	104,689	121,508	238,326	290,183
Ni [mg/kg]	25,744	1,328	2,075	2,763	3,341	5,764	4,669
Sb [mg/kg]	5,881	37,490	35,168	38,376	42,012	40,157	38,434
Zn [mg/kg]	11,103	6,075	5,679	7,162	8,356	12,735	15,646
Fe [mg/kg]	30,614	13,770	9,718	12,463	17,829	24,196	43,347
Sn [mg/kg]	67,169	346,294	321,936	331,617	338,887	243,170	216,403

4. 결 론

본 연구에서는 PCB로 주조된 양극동으로부터 전해액의 농도 및 전류밀도를 변화하면서 lab scale과 pilot scale 2가지 형태로 전해정련을 수행하였고, 전해정련 조건에 따른 전류효율, 음극에서 회수된 Cu의 순도, 양극에서 발생하는 귀금속 함유 슬라임 함량을 알아보고자 하였다.

Lab scale 실험 결과에서 전해액의 농도를 변화였을 때, 전해액의 농도가 증가할수록 전류효율과 회수된 Cu의 순도는 감소하는 경향을 나타내었으며 2.0 M H₂SO₄ 전해액에서 슬라임에 함유된 Au의 함량이 5,694 mg/kg으로 가장 높게 나타났다. 또한 전류밀도가 증가할수록 전류효율은 감소하는 경향을 나타낸 반면 Cu의 순도는 증가하여 전류밀도 300 A/m²에서 99.0%를 나타내었다.

Lab scale 결과를 기반으로 하여 scale up된 실험 결과를 도출하기 위한 pilot scale 실험 결과 전해액의 농도를 변화하였을 때, Cu를 높은 순도로 회수하기 위해서는 0.3 M H₂SO₄ 전해액의 조성이 더 유리하였지만 귀금속을 슬라임에 농축시키고 낮은 전압에서 Cu를 회수하기 위해서는 2.0 M H₂SO₄ 전해액을 사용하는 것이 더 효율적일 것으로 판단된다.

최종적으로 pilot scale에 의한 실험 결과 2.0 M H₂SO₄ 전해액, 300 A/m²의 조건에서 Au은 초기 함량 대비 약 16배, Ag은 약 14배 농축이 가능하였다.

현재 소규모의 경제적인 PCB의 처리방법을 위해 후속 공정인 양극에서 발생된 슬라임으로부터 귀금속 회수에 대한 추가적인 연구가 진행 중에 있으며, 추후 연속 공정을 통해 저농도로 PCB에 함유된 귀금속을 경제적으로 재활용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 금속/폴리머 복합 순환자원으로부터 금속 회수 기술개발 사업(과제번호: 20165020101200)로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

1. Goosey, M., 2004 : End-of-life electronics legislation – an industry perspective, *Circuit World*, 30, pp.41-45.
2. Huisman, J. and Magalini, F., 2007 : Where are WEEE now? Lessons from WEEE: Will EPR work for the USA, *Proceedings of the 2007 IEEE International Symposium on Electronics & the Environment*, Conference Record, pp.149-154.
3. EPA, 2010 : *Municipal Solid Waste in the United States 2009 Facts and Figures*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.
4. Oguchi, M., Kameya, T., Yagi, S., and Urano, K., 2008 : Product flow analysis of various consumer durables in Japan, *Resour Conserv Recycl*, 52, pp.463-480.
5. Liu, X.B., Tanaka, M., and Matsui, Y., 2006 : Generation amount prediction and material flow analysis of electronic waste: a case study in Beijing, China, *Waste Manage Res*, 24, pp.434-445.
6. UNEP, 2006 : *Call for Global Action on E-waste*, United Nations Environment Programme.
7. White Paper of Environment 2015.
8. An, H. L., Kang, I. S., and Lee, C. G., 2017 : Analysis of commercial recycling technology and research trend of printed circuit boards in Korea, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 26(4), pp.9-18.
9. Xing, W. D., Lee, K. W., and Lee, M. S., 2017 : Leaching of gold and silver from anode slime with inorganic reagents, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 26(1), pp.30-36.
10. Kim, Y. S., 2010 : Recovery of waste back board and gold from the process of printed circuit board, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 19(1), pp.57-65.
11. Jeong, J. K. et al., 2012 : Recycling Process for Metal Recovery from Waste Printed Circuit Boards, *Applied Chemistry*, 16(1), pp.77-80.
12. Guimaraes, Y. F., Santos, I. D., and Dutra, A. J. B., 2014 : Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous electroleaching-electrodeposition process, *Hydrometallurgy*, 149, pp.63-70.

안 낙 균

- 대전대학교 신소재공학과 석사
- 현재 고등기술연구원 융합소재연구센터 연구원
- 당 학회지 제26권 4호 참조

심 현 우

- 아주대학교 에너지시스템학과 공학박사
- 현재 고등기술연구원 융합소재연구센터 선임연구원

박 경 수

- 고려대학교 신소재공학과 공학박사
- 현재 고등기술연구원 융합소재연구센터 책임연구원
- 당 학회지 제26권 4호 참조

박 정 진

- 부산대학교 환경공학과 공학박사
- 현재 ㈜엔코 기업부설연구소 연구소장(이사)
- 당 학회지 제24권 4호 참조

학회지 광고게재 안내

격월로 년간 6회 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기업에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※Film을 주시는 것을 기준으로 책정된 금액입니다.