

銅製鍊爐을 活用한 廢PCB로부터 구리 回收

김병수 · 정진기 · 유재민 · 김민석 · 유경근 · 이재천
한국지질자원연구원, 자원활용소재연구부

Recovery of Copper from waste PCB using Copper Smelting Furnace

Byung-Su Kim, Jinki Jeong, Jae-Min Yoo, Min-Seuk Kim, Kyoungkeun Yoo, Jae-chun Lee

Mineral & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM), Daejeon, Korea 305-350

1. 서 론

최근에 국내에서는 폐OA(Office Automation), 폐통신기기 등 각종 폐전기·전자기기 제품이 다량 발생되고 있다.¹⁾ 이러한 각종 폐전기·전자기기에 탑재되어 있는 폐PCB(Printed Circuit Board)는 금, 은뿐만 아니라 구리, 철, 주석, 니켈 등의 유가 금속을 다량 함유하고 있는 것으로 알려지고 있다.²⁻⁴⁾ 따라서 이와 같은 폐PCB로부터 구리와 같은 유가금속의 재활용은 귀중한 자원의 확보뿐만 아니라 발생량이 급격히 증가하고 있는 폐전기·전자기기 처리에 의한 경제적 부담을 상당히 경감할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 폐전기·전자기기로부터 유가금속을 회수하는 재활용은 자원확보와 유럽에서 제정된 WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment)법규 등과 같은 최근 전 세계적으로 확대되고 있는 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 방안이 될 것으로 사료된다. 이와 같은 관점에서 본 연구에서는 국내의 (주) LS-Nikko 미츠비시공정의 S로 공정과 C로 공정에⁵⁾ 폐OA, 폐통신기기 등 각종 폐전기·전자기기 제품에서 발생하는 다량의 구리가 함유된 폐PCB의 투입에 의한 S로 공정에서는 매트상으로 C로 공정에서는 조동상으로의 구리의 농축 분리회수에 대한 모사 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법 및 장치

(주) LS-Nikko 미츠비시공정의 S로 공정과 C로 공정에 폐OA, 폐통신기기 등 각종 폐전기·전자기기에 발생하는 다량의 구리가 함유된 폐PCB의 투입에 따른 S로 공정에서는 매트상으로 C로 공정에서는 조동상으로의 구리의 농축분리 회수에 대하여, 실험실적 규모의 Box로에서 S로 공정과 C로 공정의 조업 조건에서 실험이 수행되었다. 본 실험에 앞서 S로 공정에서 S-슬래그상과 매트상 그리고 C로 공정에서 C-슬래그상과 조동상 간의 상분리의 용이성을 확인하기 위한 예비실험이 각각 수행되었다. 예비실험 결과 S로 공정에서는 S-슬래그상과 매트상 간의 상분리가 매우 어려운 것으로 나타났다. 이것은 매트상에 함유되어 있는 다량의 황이 대기 중에 있는 산소와 격렬한 발열반응을 하면서 아황산가스를

발생시켜 용탕에 bubbling 현상을 일으키기 때문인 것으로 확인되었다. 반면에 C로 공정에 대한 예비 실험에서는 아황산가스 발생에 의한 용탕에서의 bubbling 현상이 나타나지 않으면서 C-슬래그상과 조동상 간의 상분리가 잘되는 것으로 확인되었다. 따라서 본 실험에서는 실험결과의 해석을 용이하게 하기 위하여 매트와 조동대신에 국내에서 생산된 고 순도 전기동을 사용하여 실험이 수행되었다. 또한, 폐 PCB는 1, 2차 전처리를 통하여 얻어진 화학 조성을 바탕으로 일본의 Junsei Chemical 제품의 시약급 시료를 이용하여 혼합 제조하여 사용하였다. 표 1은 본 연구에서 사용된 전처리를 통하여 얻어진 구리함유량이 적은 폐PCB(조성 1)와 구리함유량이 많은 폐PCB(조성 2)의 화학 조성을 나타낸 것이다.

폐PCB의 투입에 따른 폐PCB에 함유된 구리의 용융분리 실험은 S로 공정에 대해서는 S로 공정에서 발생된 S-슬래그와 구리 및 폐PCB를 또한 C로 공정에 대해서는 C-슬래그와 구리 및 폐PCB를 각각 일정 비율로 혼합하여 알루미늄 도가니에 장입하면서 각각 (주) LS-Nikko 미츠비시공정의 S로 공정과 C로 공정의 조업 조건과 같이 대기 분위기, 1523 K에서 수행되었다. 여기서 S로 공정에 대한 실험에서의 S-슬래그와 전기동의 혼합비율과 C로 공정에 대한 실험에서의 C-슬래그와 전기동의 혼합비율은 각각 S공정에서 발생하는 S-슬래그와 매트의 비율인 55:45 그리고 C 공정의 조업에서 이루어지는 C-슬래그와 조동의 비율인 18:82를 기준으로 하였다. 실험에 사용된 실험 장치는 크게 온도 조절부, 가열부, 용융부의 세 부분으로 구성되었다. 용융온도는 R-Type (Pt-13Rh/Pt) 열전대와 PID 온도제어장치를 이용하여 ± 3 K의 범위 내에서 제어되었으며, 발열체로는 SIC 발열체가 사용되었고, 용융부는 알루미늄 도가니가 사용되었다. 용융분리 실험 전후 시료는 ICP와 습식분석을 통하여 분석되었으며, 특히 실험에 사용된 S-슬래그와 C-슬래그의 편석을 고려하여 매 실험마다 각각의 슬래그 분석을 실시하였다. 한편, 폐PCB에 함유된 구리의 구리상으로 회수된 회수율은 아래 식(1)로 계산되었다.

$$R_{Cu} = \frac{W_A}{W_B} \times 100 \quad (1)$$

여기서 R_{Cu} 는 구리의 회수율(%), W_A 는 구리상으로 회수된 구리량(g) 그리고 W_B 는 장입된 폐PCB에 함유된 구리량(g)을 각각 나타낸다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. S로 공정에서의 구리농축 분리 회수

S로 공정에서 S로에 폐PCB 투입에 의한 폐PCB에 함유된 구리의 구리상으로의 용융분리 실험이 용융 시간과 폐PCB 투입량 변화에 대하여 각각 수행되었다. 용융시간 변화 실험에 대한 시료 장입비율은 폐PCBX100/(S-슬래그+구리의 무게)이 10 이었고, S-슬래그+구리의 총량은 150 g(± 0.05 g)을 기준으로 하였다. 조성 1 폐PCB를 사용하여 용융시간 변화에 대한 실험결과는 그림 1에 보여 진다.

Table 1. Chemical composition of the waste PCB obtained through pretreatment.

성분	조성 1	조성 2
	wt%	
Al ₂ O ₃	6.97	3.35
SiO ₂	41.89	1.16
CaO	9.95	0.70
MgO	0.48	0.00
Cu	15.59	94.07
Pb	1.35	0.00
Sn	3.24	0.00
Ni	0.28	0.49
Fe	1.4	0.23

그림 1은 용융시간에 따른 폐PCB에 함유된 구리의 구리상으로의 회수율을 나타낸 것이다. 그림 1에서 보여 지는 바와 같이 용융시간 60분까지는 구리의 회수율이 증가하고, 이후 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 용융시간 60분 이전에는 폐PCB에 함유된 구리의 용융에 의한 슬래그상에서 구리상으로의 물질이동이 완전히 이루어지지 않았기 때문으로 판단되며, 용융시간 60분 이후에는 용융시간이 길어짐에 따라서 구리의 고온산화에 의한 슬래그상으로의 손실율이 증가하기 때문으로 사료된다. 용융시간 60분에 폐PCB에 함유된 구리의 구리상으로의 회수율은 대략 98%로 나타났다. 따라서 S로 공정에서 폐PCB에 함유된 구리를 회수하기 위해서는 용융시간을 60분 정도로 유지하는 것이 적절한 것으로 나타났다.

그림 2는 용융후 60분 유지하는 조건에서 조성 1과 2의 폐PCB 투입량 변화에 대한 폐PCB에 함유된 구리의 구리상으로의 회수율을 나타낸 것이다. 그림 2에서 나타난 바와 같이 조성 1에 대해서는 구리의 회수율은 폐PCB의 투입량 10%까지는 90% 이상으로 크게 변화가 없으나 20%에서는 크게 감소하는 것으로 나타났다. 반면에 조성 2에 대해서는 구리의 회수율은 폐PCB의 투입량이 20%로 증가한 경우에도 구리의 회수율이 90% 이상으로 크게 변화가 없는 것으로 나타났다. 이와 같이 폐PCB 투입량 변화에 대한 실험결과로부터 S로 공정에서 구리함유량이 적은 폐PCB의 투입량은 크게 구리의 회수율에 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 반면에 구리함유량이 많은 폐PCB의 투입량은 크게 구리의 회수율에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 한편, 본 연구의 실험 조건에서 S로에 폐PCB의 첨가에 의한 S-슬래그의 화학 조성의 변화는 매우 미미한 것으로 나타났다. 평균적으로 조성 1 폐PCB 투입에 의한 S-슬래그 조성 변화는 Fe가 33.18%에서 29.22%, Al₂O₃가 4.32%에서 4.94%, CaO가 1.86%에서 3.29%, SiO₂가 33.99%에서 36.34%로 변화는 것으로 나타났으며, 조성 2 폐PCB 투입에 의한 S-슬래그 조성 변화는 Fe가 35.05%에서 33.72%, Al₂O₃가 4.25%에서 4.63%, CaO가 2.27%에서 2.29%, SiO₂가 31.90%에서 30.85%로 변화하는 것으로 나타났다.

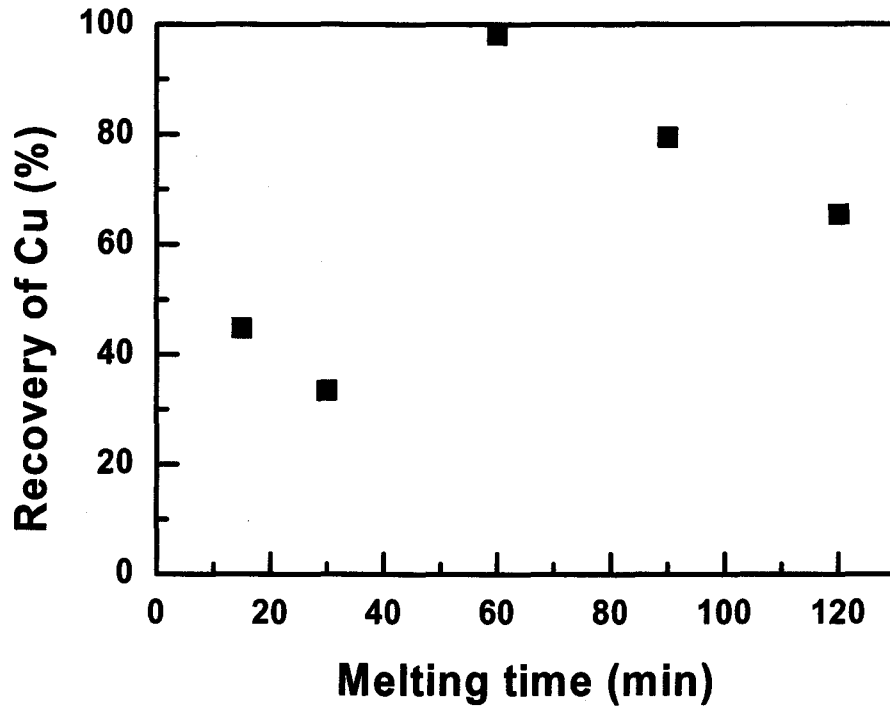


Fig. 1. Recovery of copper from waste PCB with the melting time at 1523 K.

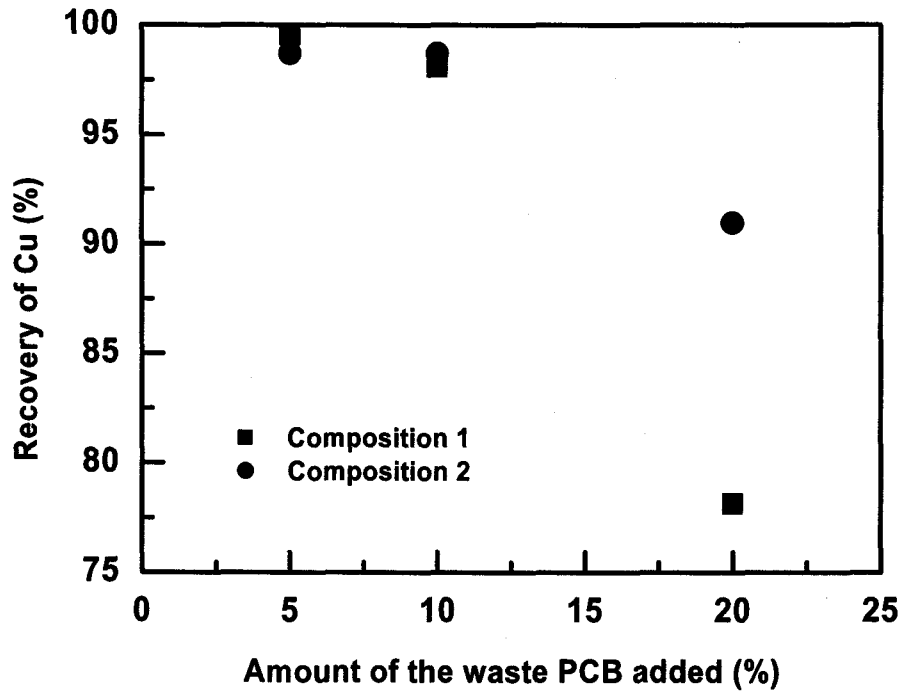


Fig. 2. Recovery of copper from waste PCB with amount of the waste PCB added at 1523 K (Melting time: 60 min).

3-2. C로 공정에서의 구리농축 분리 회수

C로 공정에서 C로에 폐PCB 투입에 의한 폐PCB에 함유된 구리의 구리상으로의 용융분리 실험이 용융 시간 변화에 대하여 수행되었다. 실험 조건은 용융 온도가 용탕 표면에서 1523 K이었으며, 폐PCBX100/(C-슬래그+구리의 무게)이 10 이었고, S-슬래그+구리의 총량은 150 g을 기준으로 하였다. 여기서 초기 장입된 구리의 양은 102g 이었다. 실험결과 용융시간 15분에 98.4g의 구리가, 용융시간 30분에 95.3g의 구리가 각각 C-슬래그와 분리되었다. 이와 같이 C로 공정에서는 짧은 용융시간인 15분에서도 초기 장입된 구리 102g 보다도 적은 양의 구리가 C-슬래그와 분리 회수되어 폐PCB에 함유된 구리의 회수율을 확인하기가 불가능한 것으로 나타났다. 이것은 실제 C로 공정에서 매트중의 황과 철을 제거하기 위하여 산소를 주입하는 공정 특성상 C로 공정에서 발생하는 C-슬래그의 산소포텐셜이 매우 높기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 C로 조업에서 구리를 함유한 폐PCB를 투입하여 구리를 회수하는 것은 어려운 것으로 조사되었다.

4. 결론

(주) LS-Nikko 미츠비시공정의 S로 공정과 C로 공정에 폐OA, 폐통신기기 등 각종 폐전기·전자기기 제품에서 발생하는 다량의 구리가 함유된 폐PCB의 투입에 따른 구리의 농축 분리회수의 실험실적 규모의 모사 실험에서 다음과 같은 중요한 결과를 얻었다.

1. S로 공정에 폐PCB를 투입하는 방법에 의한 폐PCB에 함유된 구리를 회수하기 위해서는 용융시간을 60분 정도로 유지하는 것이 적절한 것으로 나타났으며, 이 조건에서 폐PCB에 함유된 구리의 구리상으로의 회수율은 대략 98% 인 것으로 나타났다.
2. 조성 2의 구리함유량이 많은 폐PCB를 장입하여 용융시간 60분을 유지하는 조건에서의 구리의 회수율은 폐PCB의 투입량 20%까지 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.
3. C로 공정에서 구리를 함유한 폐PCB를 투입하여 구리를 회수하는 것은 어려운 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. 산업자원부, “청정생산기술개발보급사업”, 국내의 자원순환시스템 현황 및 개선방안 사업보고서 (2004)
2. J. C. Lee, J. K. Jeong, J. I. Yang and H. S. Chung : J. of Korean. Inst. of Resources Recycling, 7/3 (1998) 59.
3. E. Y. L. Sun : JOM, 43 (1991) 53.
4. J. E. Hoffmann : JOM, 44 (1992) 43.
5. Private communication LS-Nikko Copper Incorporation, Ulsan-gun, Ulsan, Korea, August, 2005.