

산화처리된 PCB 스크랩을 첨가한 Al_2O_3 -CaO-SiO₂ 3성분계 슬래그의 점도

권의혁 · 한신석 · 지재홍 · 한정환[†] · 유병돈 · 김병수* · 이재천*

[†]인하대학교 재료공학부

*한국지질자원연구원

Viscosity Change of Al_2O_3 -SiO₂-CaO Slag System with Used Electronic Scrap

Eui Hyuk Kwon, Sin Suk Han, Jae Hong Ji, Jeong Whan Han[†], Byung Don You, Byung Soo Kim* and Jae Chun Lee*

[†]School of Materials Science and Engineering, Inha University

*Minerals and Materials Processing Division, KIGAM

(2003년 1월 9일 받음, 2003년 2월 17일 최종수정본 받음)

ABSTRACT In order to explore the possibility to extract precious metals from PCB(Printed Circuit Board) scrap by gravity separation, a high temperature melting process was adopted, from the recycling view point, to investigate the influence of viscosity on Al_2O_3 -CaO-SiO₂ slag system composed of PCB scrap. For optimizing the pre-treatment process of PCB scrap, an experimental condition for the complete calcination and oxidation of organic materials in PCB scrap was established and a quantitative analysis of oxidized PCB scrap was also carried out. It was found that 6 hours were enough for the complete oxidation of PCB scrap at 1273 K in an atmosphere condition. A slag, 15wt% Al_2O_3 -45wt%CaO-40wt%SiO₂, was chosen as a basic slag composition which is determined based on the quantitative analysis of PCB scrap. Viscosities were measured in slag systems both made from pure fluxes and from PCB scrap with additional fluxes. Slag viscosities composed of pure fluxes were measured to be 5.29 poise and 30.52 poise at temperatures of 1773 and 1573 K, whereas that of PCB scrap with additional fluxes were 3.37 poise and 69.89 poise, respectively.

Key words slag, viscosity, recycling, precious metals, PCB(printed circuit board) scrap

1. 서 론

급속한 IT 산업 발전에 따라 전자산업은 산업전반에 걸쳐 중요한 기반산업이 되어왔으나, 이러한 결과 전자부품의 사용 수명의 단축 및 이에 따른 전자스크랩의 발생량이 급속도로 증가하기 시작하였다. 전자스크랩이라 함은 전자제품의 제조 시에 발생하는 불량품과 컴퓨터, PCB와 컨넥터, 플라스틱 또는 금속 케이스 등과 같은 기 사용 전자제품의 폐기 시에 발생하는 폐기물을 말한다. 전자스크랩 내에는 기본적으로 유가 성분인 Cu, Fe, Ni, Al 등과 귀금속 성분인 Au, Ag, Pd 등의 함유로 인해 부가가치가 매우 크기 때문에 필수적으로 유가 및 귀금속 성분이 재활용되도록 회수방안이 검토되어야 한다. 그러나 전자스크랩 내에는 다양한 금속성분과 함께 산화물과 유기물질 등이 복합적으로 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. Bernades¹⁾ 등은 전자스크랩의 종류에 따라 크게 차이가 있지만 주성분으로 49%의 유리, 세라믹, 그리고 산화물을 포함하고 있으며, 19%의 플라스틱 물질, 28%의 금속성분 등으로 이루어져 있다고 보고하기도 하

였다. 그러나 전자스크랩의 사용연도 및 제품에 따라 크게 변화하는 것으로 알려져 있다. 최근 이러한 전자스크랩으로부터 유가 및 귀금속 성분을 회수하기 위하여 습식제련법과 전기화학에 의한 방법 등 여러 가지 회수방안이 제안되기도 하였다.^{2,4)} 또한 고온의 용해공정으로 유가 및 귀금속성분을 포집금속에 농축한 후, 습식공정으로 이를 고 순도화하는 복합회수공정이 제안되기도 하였다.

전자스크랩에 함유된 금속 외의 성분들인 유기물 및 산화물들은 용체의 용집을 높여 고온의 용해처리과정에서 귀금속 회수에 많은 영향을 미칠 것으로 판단된다. 따라서 고온의 용해처리를 위해서는 전자스크랩의 전처리 과정으로 유기물의 하소 및 산화과정이 필요하며, 산화처리 후 생성된 복합산화물 들의 용체를 형성시키고, 비중차에 의한 고비중의 귀금속 성분의 회수를 용이하게 하기 위해 형성된 용체인 슬래그의 점도저하를 목적으로 플럭스의 첨가는 필수적이다.

따라서 본 연구에서는 전자스크랩 중 하나인 컴퓨터 하드디스크의 기판인 PCB 스크랩으로부터 귀금속 성분을 회수하기 위한 기초 연구로서 고온의 용해공정으로 PCB 스크랩의 슬래그화 및 귀금속 분리를 위한 슬래그의 점도측정을 실시하였다. 전 처리 과정으로 PCB 스크랩 중

[†]E-Mail : jwhan@inha.ac.kr

의 유기물질에 대한 산화처리 조건이 조사되었고, 산화 처리된 시료의 정량분석을 실시하였다. 또한 산화처리된 PCB 스크랩의 성분분석 결과로부터 귀금속분리에 필요한 적정 유동성을 가진 슬래그조성을 선정하였으며, 순수한 플럭스로부터 조제한 슬래그와 PCB 스크랩에 추가적으로 플럭스성분을 첨가하여 조제한 슬래그의 온도 별 점도변화를 비교·검토하였다.

2. 이론적 배경

PCB에 사용된 전자부품소자 들에는 제조공정상 Cu, Fe, Ni 등 금속 및 미량의 귀금속성분과 함께 많은 산화물 및 유기물질 들이 사용되기 때문에, 산화처리한 PCB 스크랩은 SiO₂나 Al₂O₃등과 같은 많은 양의 산화물로 구성되어 있다고 보고하였다.¹⁾ 따라서, PCB 스크랩을 고온의 용해공정으로 유기금속회수를 고려할 때, 형성될 슬래그의 조성을 검토할 필요가 있다. 특히 슬래그 조성 제어를 위해 산화 처리된 PCB 스크랩의 잔류성분들을 바탕으로 용점과 점도 등을 고려하여 첨가할 플럭스를 선정해야 할 것으로 판단된다.

Fig. 1은 Al₂O₃-CaO-SiO₂ 슬래그계의 3원계 상태도를 나타내었다. 실선은 등온선을 그리고 일점쇄선은 등점도선을 의미한다. 특히 폐곡선은 용점이 1673 K 이하의 영역을 나타내며, 폐곡선 내부에서는 좌하단부분이 Machin⁵⁾ 등이 실측한 값과 유사하게 Al₂O₃-CaO-SiO₂ 슬래그계에서 가장 낮은 점도를 구사할 수 있는 범위에 속하는 것으로 알려져 있으며⁶⁾ 이 영역에서는 슬래그의 용해작업에 의한 귀금속성분의 분리가 가능할 것으로 추정된다.

산화 처리된 PCB 스크랩의 주요구성 산화물로 알려진 SiO₂는 용해시 chain형태의 network 고리를 형성하여 형성된 슬래그의 점도를 증가시키는 원인이 된다. CaO-SiO₂의 2원계 용체에 있어서는 CaO함량이 증가함에 따라 1473 K 내외의 비교적 저온의 액체 칼슘 실리케이트를 형성시킬 수 있으며, 50 wt%정도 첨가되는 경우, 점

도가 가장 낮은 것으로 알려져 있다. 이는 CaO를 계속 첨가함에 따라 3차원 실리케이트 네트워크를 끊어주게 되어 2MO·SiO₂(orthosilicate)가 되면 모든 Si-O 사면체의 네트워크를 끊고(SiO₄)⁴⁻의 사면체가 되어 점도가 감소하기 때문에 이러한 현상은 Al₂O₃-CaO-SiO₂의 3원계 슬래그에서도 똑같이 적용되는 것으로 보고 되어져 있다.^{7,8)} 온도변화에 따른 슬래그 점도변화는 조성에 따라 큰 차이가 있지만, 일반적으로 온도 강하에 따라 점도가 급격히 증가하는 경향을 보이기 시작한다. 점도 급상승의 주원인으로는 슬래그 내에서 결정상의 고상 석출이 최초로 시작하는 온도와 유사하다고 보고 있다.⁹⁾ 따라서, 온도 변화에 따른 슬래그의 점도를 측정하는 경우, 슬래그의 용점을 대략적으로 유추할 수 있을 것으로 판단되며, 본 연구의 관심인 다양한 성분으로 구성된 산화 처리된 PCB 스크랩에 플럭스를 추가적으로 첨가하여 조제한 슬래그의 측정된 점도로부터 PCB 스크랩의 고온의 용해처리 및 귀금속 성분의 비중분리 가능여부를 판단할 수 있을 것으로 예상된다.

산화처리된 PCB 스크랩은 많은 산화물 및 금속성분을 함유한 다성분계로 존재하며, 이를 용해하여 귀금속성분을 회수하기 위해서는 대략적인 슬래그 성분대 점도를 예측할 필요가 있다. 슬래그의 점도를 얻기 위해서는 각 조성별 많은 실험이 필요하나, 이를 예측하기 위한 모델식 등이 제안되기도 하였다. 일반적으로 점도의 온도 의존성은 보통 Arrhenius 관계를 나타내며, 본 연구에서 사용한 슬래그 조성에 대해서는 이 분야에서 잘 알려진 식 (1)의 Riboud¹⁰⁾ 모델을 사용하여 슬래그의 점도를 측정하여 비교·검토하였다. 이 모델은 식 (2)의 Weymann 관계식을 이용하여, 슬래그의 점도, η(poise),를 예측할 수 있다.

$$\eta = A T \exp\left(\frac{B}{T}\right) \tag{1}$$

$$\log \eta = \log A + \left(\frac{B}{T}\right) \tag{2}$$

여기서, T는 온도(K), X_i는 몰분율이며, 다성분계 슬래그의 성분대 분류를 통해 도출된 A, B parameter를 사용하였다.¹¹⁾

$$\begin{aligned} -X_{SiO_2} &= X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2} \\ -X_{CaO} &= X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO_{1.5}} + X_{MnO} + X_{BO_{1.5}} \\ -X_{Al_2O_3} & \\ -X_{CaF_2} & \\ -X_{Na_2O} &= X_{Na_2O} + X_{K_2O} \\ A &= \exp(-17.51 + 1.73 X_{CaO} + 5.82 X_{CaF_2} + 7.02 X_{Na_2O} - 33.76 X_{Al_2O_3}) \\ B &= 31140 - 23896 X_{CaO} - 46356 X_{CaF_2} - 39159 X_{Na_2O} + 68833 X_{Al_2O_3} \end{aligned}$$

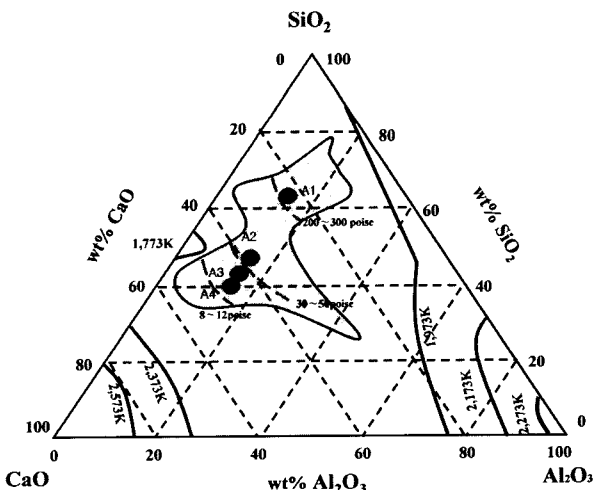


Fig. 1. A ternary Al₂O₃-CaO-SiO₂ phase diagram⁶⁾ with iso-viscosity lines at temperature below 1673 K(a closed loop).

Table 1. Size distributions of PCB scrap after shredding and screening.

MESH	1st(g)	2nd(g)	3rd(g)	4th(g)	5th(g)	averageweight(g)	wt %
200	30.98	16.03	12.01	16.08	17.28	18.476	1.85
150	12.68	16.87	17.46	15.01	15.19	15.442	1.54
100	12.05	14.24	11.25	10.14	10.53	11.642	1.16
60	26.39	28.77	23.04	21.41	22.4	24.402	2.44
20	118.76	108.95	88.61	89.37	96.83	100.504	10.05
10	799.14	815.14	847.63	847.99	837.27	830.034	82.99

3. 실험 방법

3.1. 시료준비

본 실험에서는 전자스크랩의 일종인 컴퓨터용 하드디스크(HDD) 기관인 PCB를 대상으로 하였다. PCB 스크랩을 파/분쇄 한 후, 1 kg 정도의 시료를 체분리기에 넣고 20분간 체질하여 분쇄된 PCB 스크랩을 입도별로 분리하였다. 체는 10 mesh부터 입도별로 200 mesh까지 사용하였다. 분급된 시료의 입도별 무게를 Table 1에 나타내었다. 83% 정도의 시료가 10 mesh 이상의 입도이며 나머지는 미세한 입도로 분포됨을 알 수 있었다. 미세한 입도로 분포된 시료는 PCB에 사용된 소자들이 다양한 산화물로 구성되어 있으며 이들이 파/분쇄 도중 미세한 입자로 분리된 것으로 판단된다.

3.2. 시차중량 분석실험

PCB 스크랩 내에는 금속성분과 함께 많은 유기물질 및 산화물들이 함유되어 있다. PCB 가열시 유기물질에 유리된 카본이 슬래그와 혼합되어 점도를 현저히 증가시키기 때문에, 본 연구에서 사용하는 고온 용해처리를 위해서는 전처리로서 유기물질의 제거가 필수적이다. 전처리 공정은 PCB 스크랩 내에 존재하는 유기물질을 제거하는데 사용되는데, 귀금속성분을 효율적으로 회수하기 위해서는 고온용해처리에 앞서 PCB 스크랩의 전처리 과정은 매우 중요한 공정이다. PCB 스크랩의 전처리 공정은 두 가지 단계로 구분되어질 수 있으며, 첫 번째 단계로 유기물질을 열분해, 휘발시키는 하소(incineration)공정과 두 번째 유기물질을 완전히 태우는 산화처리(oxidation)공정으로 구분된다. 산화처리공정에서는 하소 후, 잔류 유기성분을 CO₂와 물로 분해하도록 1273 K의 고온 산화성 분위기를 유지하는 공정이다.¹²⁾

본 실험에서는 시차중량분석장치인 Cahn사의 Cahn D-200을 사용하여 각 입도별로 산화처리를 실시하였다. 본 실험은 입도별 산화특성을 알아보기 위함으로 용해실험에 앞서 산화처리 공정에 필요한 최적온도 및 시간 등을 파악하고자 하였다. 실험조건으로는 5 K/min의 승온속도로 1273 K까지 3시간 20분정도 승온하였으며, 그 후 10시간 유지하면서 무게변화를 측정하였다. 분위기는 질량유량계를 이용하여 대기분위기와 유사하게 산소:질소를 21:79의 비로 혼합하여 분위기를 조절하였다. 약 0.14 g 정도의 PCB 스크랩을 칭량하여 백금도가니에 장입한 후, 실

Table 2. Chemical compositions of slag system considered in this study.

	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Basicity (CaO/SiO ₂)	Remarks
	(wt%)				
A1	15	23	62	0.37	pure flux
A2	15	38	47	0.8	
A3	15	42.5	42.5	1	
A4	15	45	40	1.125	
A4-1	15	45	40	1.125	with PCB scrap

험을 실시하였다.

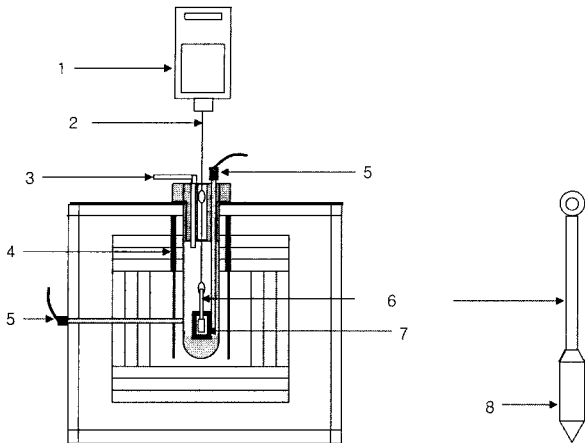
3.3. 슬래그 조성별 점도측정 실험

Table 2에 본 실험에 사용된 Al₂O₃-CaO-SiO₂ 슬래그계를 조성별로 나타내었다. 선정된 슬래그 조성은 Fig. 1에 나타난 1673 K 이하의 온도영역 중 염기도(Basicity, CaO/SiO₂) 0.38에서 1.125 사이에서 염기도에 따른 점도변화를 실험적으로 확인하기 위함이었다. 각 조성에 대한 슬래그를 조제하기 위해 시약급 순수 플럭스 성분을 V 믹서에서 혼합한 후, 건조기에서 373 K의 온도로 약 10시간 이상 건조하였다. 순수한 플럭스만으로 이루어진 슬래그와 산화처리시킨 PCB 스크랩을 플럭스 성분들과 함께 혼합하여 조제한 슬래그로 나누었으며, 슬래그의 균질화를 목적으로 고주파유도 용해로를 사용하여 1673 K에서 1차 용해하였다. 슬래그의 성분분석을 위해 ICP 화학분석법을 사용하였다. 점도측정에는 Fig. 2와 같은 Brookfield사의 DV-11 + 모델의 점도계가 사용되었다. Ar분위기 하에서 점도측정을 수행하였으며 회전형 점도측정을 위해서 실린더 타입의 도가니와 스펀들을 사용하였고 Table 3에 그 치수를 나타내었다. 도가니는 그래파이트로, 스펀들 및 밥은 백금제를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 산화처리시료의 성분분석결과

Fig. 3은 파/분쇄한 PCB 스크랩을 입도별 산화처리하면서 온도변화에 따른 중량변화를 시차중량분석기로 측정된 결과이다. 분쇄된 PCB 스크랩의 모든 입도에서 온도 증가에 따라 무게가 급격히 감소하는 현상이 나타났다. 이는 PCB 스크랩에 함유된 유기물질의 열분해, 산화현상에 의한 것으로 판단된다. 특히 산화처리 실험 후, 6



1. Viscometer 2. Pt-10%Rh suspending wire 3. Gas In
4. MoSi₂ heating element 5. Thermocouple 6. Pt-10%Rh Shaft
7. Graphite Crucible 8. Bob

Fig 2. Schematic diagram showing experimental set-up for the measurement of viscosity¹³⁾.

시간 후에는 무게의 변화는 더 이상 나타나지 않음을 볼 수 있었는데, 이것으로부터 적정 산화 시간이 약 6-7시간 정도 되는 것으로 판단된다. 그리고 10 mesh 입도의 경우에 무게 증가현상이 나타났는데, 이는 PCB 스크랩

Table 3. Dimension of the crucible and spindle for viscosity measurement.

	Materials	
	Graphite	Pt-Rh10%
Crucible	Diameter (mm)	40
	Hight (mm)	70
Spindle	Diameter of Bob (mm)	8
	Length of Bob (mm)	15
	Diameter of shaft (mm)	3
	Length of Shaft (mm)	65
	Degree of Taper	45
Suspendin g wire	Materials	
	Pt-Rh10%	
	Wire Diameter (mm)	2
	Wire Length (mm)	200×2

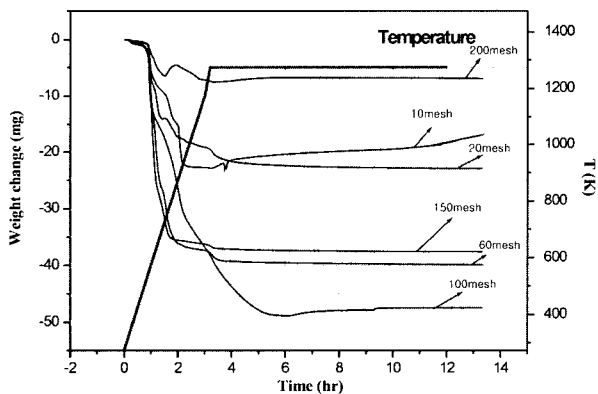


Fig. 3. Results of TG analysis of PCB scrap in each mesh size.

에 함유된 일부 금속성분의 산화반응으로 추정된다.

전체 입도에 대한 중량비를 고려하여 평균적인 정량분석결과를 Table 4에 나타내었다. 산화처리 시료 중 산화물의 주성분은 SiO₂, Al₂O₃ 및 CaO가 각각 30.52, 6.16 및 5.27% 함유된 것으로 나타났으며, 그 외 ZnO, TiO₂, Fe₂O₃ 등이 4.07, 2.29 및 1.82%로 소량 함유된 것으로 분석되었다. 또한 금속성분으로는 Cu의 함량이 가장 많은 25.67%이고, PCB 스크랩 중 귀금속성분인 Au, Pd, 및 Ag는 각각 0.043, 0.054 및 0.344%로 비교적 높게 나타났다. 그러나 입도별 정량분석결과, Fig. 4에 나타났듯이 주요 성분의 변화를 살펴보면 대체적으로 미세한

Table 4. Average chemical compositions of PCB scrap after combustion.

Composition	%
SiO ₂	30.52
Al ₂ O ₃	6.16
CaO	5.27
ZnO	4.07
TiO ₂	2.29
Fe ₂ O ₃	1.82
NiO	0.86
MgO	0.23
Cr ₂ O ₃	0.15
P ₂ O ₅	0.09
MnO	0.05
Sub total	51.51
Cu	25.67
Fe	1.23
Ti	0.91
Ni	0.53
Ag	0.344
Pd	0.054
Au	0.043
Sub total	28.82
Remainder	19.67

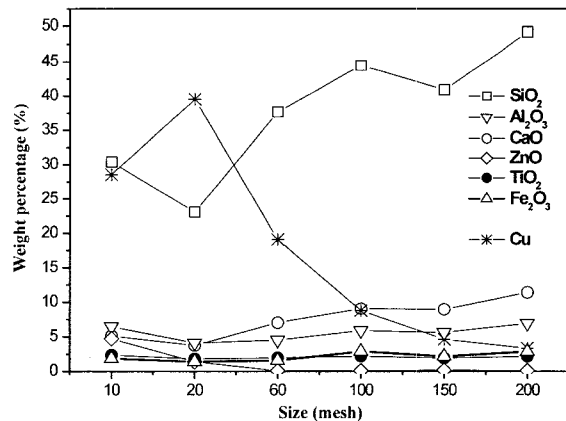


Fig. 4. Changes of major chemical components in PCB scrap according to mesh size.

200 mesh에는 많은 산화물이 분석되어 무게감량이 작았고, 10-20 mesh의 시료에는 금속성분이 많이 함유되어 있으며, 그 외의 입도에는 유기물질이 많이 포함되어 있는 것으로 추정된다.

4.2. 점도측정 결과

PCB 스크랩을 용해처리하기 위한 기초연구로서 산화처리 시료에 대한 정량분석을 실시하였고, 그 결과, Table 4와 같이 산화처리시료 중 산화물의 주성분은 SiO₂, Al₂O₃ 및 CaO가 각각 30.52, 6.16 및 5.27%로 분석되었다. 산화처리 시료만의 염기도는 0.17로 매우 낮은 상태로서 기타 성분을 제외한 3원상태도만을 가정하고 각 성분의 함량을 100%로 다시 환산하면 각각 72.7, 14.7 및 12.7%가 된다. 이 조성은 Fig. 1의 폐곡선 내, 우 상단에 위치하여 용점은 1673 K내외로 추정되나 점도가 매우 높은 상태로 예상된다. 예비실험결과, 단순 가열에 의해서는 1773 K에서도 산화처리된 PCB 스크랩은 용해되지 않았다. 이는 시료의 특성상 상들이 분리된 상태에서 고융점의 산화물들이 공정반응이 어려워 용해되지 않은 것으로 판단되며, 귀금속 성분의 분리를 위해서는 용체의 형성이 중요하며 형성된 용체의 점도가 고려되어야 한다. 따라서 이를 용해하기 위해서는 추가적으로 순수한 플럭스 성분을 적절히 첨가하여 용해시켜야 할 것으로 생각된다.

이러한 결과를 바탕으로 용해처리에 적합한 용점 및 점도를 가진 슬래그 조성을 얻기 위해, Fig. 1의 평형상태도로부터 Table 2의 슬래그 성분에 제시된 조성에 대한 점도측정실험을 우선 실시하였다. 특히 산화처리된 PCB 스크랩에는 SiO₂의 함량이 높으며, 이 함량을 기준으로 추가의 플럭스성분을 첨가하는 경우에 대하여 검토하였다. 그러나 용점을 낮게 관리하기 위해 6.16%의 함량을 가진 Al₂O₃의 경우, SiO₂의 함량을 기준으로 계산된 최종 슬래그에서는 15%함량이 되도록 조정하였다. Table 2에 제시된 조성에서 염기도의 변화에 관점을 두었으며, 특히 상태도상 염기도 1 부근에서 가장 낮은 점도가 예측되나, Machin 등⁵⁾의 결과에서는 염기도 1.125에서의 측정결과가 제시되어 본 연구에서도 염기도 1.125 까지 변화시키면서 점도를 측정하였다.

Fig. 5는 순수한 플럭스만으로 조제한 Al₂O₃-CaO-SiO₂ 슬래그계의 조성의 변화(A1-A4)에서 온도에 따른 점도의 측정치를 나타낸 그림이다. A1인 15 wt%Al₂O₃-23 wt%CaO-62 wt%SiO₂의 슬래그의 경우, 1773 K에서 69 poise, 1673 K에서 88.48 poise, 1573 K에서 291.3 poise의 높은 점도를 보였다. 이 결과는 측정 온도범위 내에서 매우 높은 점도로 판단되며, 귀금속 성분의 분리에는 적합하지 않으리라 판단된다. 또한 0.8, 1.0, 1.125의 순으로 염기도를 증가시키며, 온도에 따른 점도변화를 나타낸 슬래그의 조성 A2-A4 슬래그의 경우 A1에 비해 상대적으로 낮은 점도를 나타내고 있다.

염기도 변화만으로 점도 변화를 측정한 Fig. 6의 경우, 1673 및 1773 K에서 측정범위 내의 염기도 1 이상에서

모두 낮은 점도를 보였다. 특히 1773 K에서는 5 poise 이내의 점도를 보여 귀금속성분의 비중분리에 필요한 점도가 얻어짐을 추정할 수 있다.

Fig. 7의 경우, 슬래그의 점도가 낮은 것으로 판단된 15 wt%Al₂O₃-45 wt%CaO-40 wt%SiO₂ 슬래그계에 대하여, 순수한 플럭스를 사용하여 온도에 따라 측정한 점도와 산

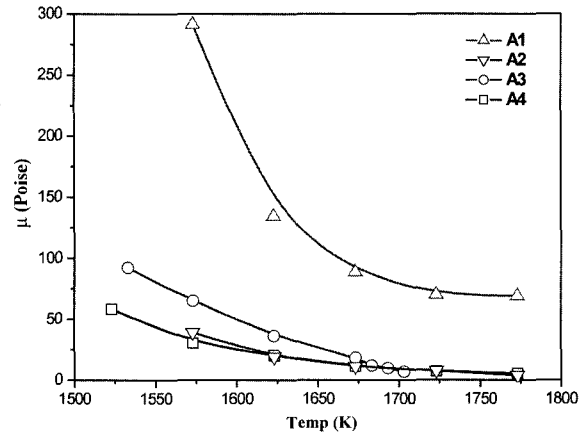


Fig. 5. Viscosity changes of Al₂O₃-CaO-SiO₂ slag system with temperature.

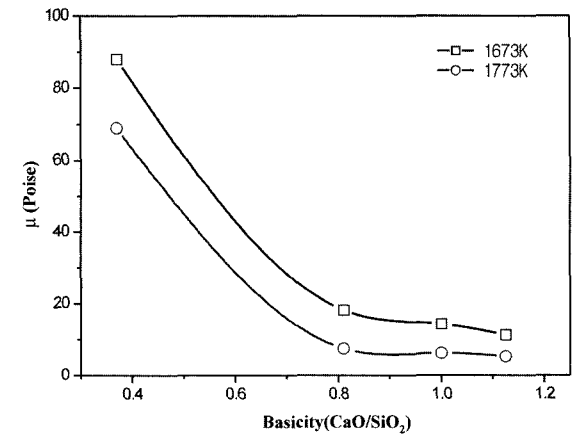


Fig. 6. Viscosity change of Al₂O₃-CaO-SiO₂ slag system on basicity at 1673 and 1773 K, respectively.

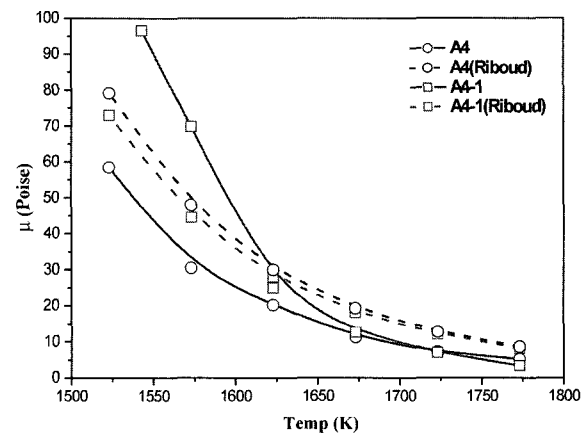


Fig. 7. Comparison of viscosity change in 15 wt%Al₂O₃-45 wt%CaO-40 wt%SiO₂ slag system with/without PCB scrap.

Table 5. Measured viscosity in different compositions and temperature.

	Composition	Basicity (C/S)	Measured viscosity at 1573 K(poise)	Measured viscosity at 1673 K(poise)	Measured viscosity at 1773 K(poise)	Remark (after Machin) (poise)
A1	15 wt%Al ₂ O ₃ -23 wt% CaO-62 wt%SiO ₂	0.37	291.3	88.48	69	300 (1673 K) 130 (1773 K)
A2	15 wt%Al ₂ O ₃ -38 wt% CaO-47 wt%SiO ₂	0.81	65.2	18.2	7.5	26 (1673 K) 10 (1773 K)
A3	15 wt%Al ₂ O ₃ -42.5 wt% CaO-42.5 wt%SiO ₂	1	35	14.3	6.2	17 (1673 K) 6.5 (1773 K)
A4	15 wt%Al ₂ O ₃ -45 wt% CaO-40 wt%SiO ₂	1.13	30.52	11.31	5.29	14 (1673 K) 5.5 (1773 K)
A4-1	15 wt%Al ₂ O ₃ -45 wt% CaO-40 wt%SiO ₂	1.13	69.81	12.7	3.37	-

화 처리한 PCB 스크랩에 추가로 플럭스성분(CaO, Al₂O₃)들을 첨가하여 동일한 조성으로 조제한 슬래그의 점도를 비교하여 나타내었다. 또한 각 경우에 대하여 Riboud 모델식의 점도예측치를 동시에 나타내었다. Table 5에 나타났듯이 순수 플럭스만으로 조성된 슬래그에서 1773 K 부근에서 약 5.29 poise 정도의 점도를 보이나 온도저하에 따라 1673 K에서 11.31 poise 1573 K에서 30.52 poise로 증가함을 알 수 있다. 그러나 다양한 성분이 포함된 산화 처리된 PCB 스크랩을 첨가한 슬래그의 점도는 다성분계의 특성인 공정온도 감소에 의한 용점 및 점도의 감소가 예상되며, 실제 측정값 역시 1773 K에서 3.37 poise의 매우 낮은 점도를 가지는 것으로 측정되었다. 그러나 1673 및 1573 K에서는 각각 12.7 poise 및 69.89 poise로 크게 증가함을 알 수 있었다. 산화 처리 PCB 스크랩이 함유된 슬래그의 점도가 고온에서는 낮으나 저온에서 상대적으로 높게 나타나는 이유는 산화처리한 PCB 스크랩의 정량분석결과에도 나타났듯이 기타 미량의 잔류성분들의 복합적인 영향이라 예상이 된다. 특히 고 용점의 금속성분이 온도가 낮아짐에 따라 국부적으로 응고/석출되면서 겉보기 점도가 급상승하는 것으로 추정된다. 이러한 결과는 순수 플럭스 성분만으로 이루어진 A4에 대한 Riboud 모델의 예측치가 실측치와 일정한 편차를 가지면서 온도에 따라 유사한 변화거동을 보이나, PCB 스크랩에 플럭스를 첨가하여 조제한 슬래그에서는 모델식에 기타 다른 산화물 성분의 영향을 고려하여 적용했음에도 불구하고 순수한 플럭스로만 이루어진 경우와는 달리 실측치와의 변동에 큰 차이가 나는 것으로부터 기타 산화물의 영향보다는 응고/석출된 금속성분의 영향으로 온도저하에 따라 점도가 급상승하는 것으로 추정할 수가 있다.

이상의 결과로부터 PCB 스크랩 재활용을 위한 고온 용해처리를 위해, 산화처리한 PCB 스크랩의 용해실험에서 산화잔재에 함유된 많은 성분들이 용점 및 점도의 변화에 큰 영향을 미치는 것으로 판단되나, 많은 잔여 성분들의 복합적인 영향을 정량적으로 분석하기에는 큰 어려움이 있었다. 그러나, 잔여 성분의 함량에 관계없이 용해온도를 올리면 슬래그의 점도를 낮추는 것이 가능하다

고 판단되며, 이러한 낮은 점도의 슬래그에서는 유기금속성분과 슬래그의 분리는 원활할 것으로 생각된다.

5. 결 론

PCB 스크랩을 용해처리를 하기위한 전처리로서 6시간의 산화처리가 적절하였고, 입도별 분석결과, 10, 20 mesh의 큰 입도에서는 금속성분이, 60-150 mesh의 중간입도에서는 유기물질에 의한 무게감량이 나타났으나, 200 mesh의 작은 입도에서는 산화물이 많아 무게감량이 상대적으로 작게 나타났다. 또한 플럭스성분의 첨가로 15 wt%Al₂O₃-45 wt%CaO-40 wt%SiO₂의 슬래그로의 용해처리 및 점도저감이 가능하였다. 그러나 같은 조성에 대해 순수 플럭스만으로 조제한 슬래그와 플럭스를 산화처리 후, PCB 스크랩에 첨가하여 조제한 슬래그의 점도를 비교한 결과에서 산화 처리 PCB 스크랩이 함유된 슬래그의 점도가 1773 K에서 3.37 poise로 순수 플럭스로 조제한 슬래그의 점도 5.29 poise 보다 낮았으나, 1673 K이하의 저온에서는 상대적으로 높게 나타났다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부 21C 프론티어 연구개발사업의 일환으로 산업폐기물 재활용 기술개발 사업단에서 지원하고 있는 “귀금속 회수 상용화 기술 개발” 연구과제 중의 하나입니다. 본 연구를 지원해주신 모든 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Bernades, I. Böhlinger, D. Rodriguez, H. Milbrandt and W. Wuth, Recycling of Printed Circuit Boards by Melting with Oxidizing/Reducing Top Blowing Process, TMS Annual Meeting, Orlando, 363 (1997).
2. E. Jackson, Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, Ellis Horwood, 204 (1986).
3. V. A. Ettl and B. V. Tilak, Comprehensive Treatise of

- Electrochemistry, vol. 2, Plenum Press, 328 (1981).
4. C. L. Mantell, *Electrochemical Engineering*(4th ed), McGraw-Hill Inc., 198 (1960).
 5. J. S. Machin, T. B. Yee, D. C. Hanna: *J. Amer. Ceram. Soc.* **35**, 322 (1952).
 6. M. Alibert, H. Gaye, J. Geiseler et al., *Schlackenatlas Slag Atlas*, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Germany, 57 (1981).
 7. B. Langanke, H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 59 (1979).
 8. W. Petuskey, H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84**, 218 (1980).
 9. S. Dhara, *Precious Metals*, Ed. G. Vermeylen and R. Verbek, *Processings of 11th International precious Metals institute Conference*, Brussels, Belgium, (1987).
 10. P. V. Riboud, Y. Roux, D. Lucas, H. Gaye, *Fachber. Huttenprax. Metallweiterverarb.* **19**, 859 (1981).
 11. M. Alibert, H. Gaye, J. Geiseler et al., *Slag Atlas 2nd Edition*, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Germany, 353 (1995).
 12. J. E. Hoffmann, *Recovering Precious Metals from Electronic Scrap*, *JOM*, **44**, 43 (1992).
 13. J. H. Park, D. J. Min, H. S. Song, *Metallurgical and Materials Transactions B* **33B**, 724 (2002).