PCB 제조 공정 중 발생한 슬러지 내 유가금속 회수를 위한 건식야금 공정에 관한 연구

한철웅* · 손성호* · 이만승** · §김용환*

*한국생산기술연구원, **국립목포대학교

Study on the Pyro-metallurgical Process for Recovery of Valuable Metal in the Sludge Originated from PCB Manufacturing Process

Chulwoong Han*, Seong Ho Son*, Man-Seung Lee** and §Yong Hwan Kim*

*Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 21999, Korea

**Department of Advanced Material Science and Engineering, Institute of Rare Metal,
Mokpo National University, Chonnam 58554, Korea

요 약

본 연구에서는 인쇄회로기판(PCB) 제조 공정 중 발생한 슬러지 내 구리를 회수하기 위한 건식야금 공정 변수에 대해 조사하였다. 예칭 및 도금 공정에서 발생한 슬러지는 전처리 공정을 통해 수분과 유기물을 제거하였다. 열역학 상평형 계산을 통해 평형상과 슬래그 시스템을 선정하였으며, 유가금속 회수율에 미치는 건식야금 공정 변수에 대하여 조사하였다.

주제어 : 인쇄회로기판, 슬러지, 구리, 건식환원처리, 재활용

Abstract

This study investigated the effect of process variables for smelting of recovery of valuable metal in the sludge generated from PCB. The moisture and organics in the sludge was removed by pretreatment process. The phase equilibria and slag system was selected by thermodynamic phase calculation program and the process variable of pyro-metallurgical process such as reductant. Smelting temperature and holding time for a recovery of valuable metal was studied.

Key words : PCB, sludge, Copper, Pyro-metallurgical process, Recovery

1. 서 론

구리(Cu)는 전선, 케이블, 인쇄회로기판, 일반기계, 건설 자재 및 자동차 부품 등 다양한 산업의 기초소재로 사용되어지고 있으며, 재활용 및 재사용으로 생산되는

구리를 제외한 나머지는 동광 및 정광을 정제한 동과 동합금으로 전량 수입에 의존하고 있다^{1,2)}.

오늘날 전자 산업 및 제조기술의 급격한 발전으로 다양한 구리 폐자원이 발생하고 있으며, 구리 폐자원의 주요 발생원은 전기·전자제품, 전선, 케이블, 인쇄회로기

· Received : November 7, 2019 · Revised : November 15, 2019 · Accepted : November 26, 2019

§ Corresponding Author : Yong Hwan Kim (E-mail : yhkim@kitech.re.kr)

Research Institute of Advanced Manufacturing Technology, Korea Institute of Industrial Technology, 156 Gaetbeol-ro, Yeosu-gu, Incheon 21999, 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.

판(PCB) 가공/에칭 및 도금 공정 중에 발생한다³⁾. 구리 폐자원 중 약 40 %가 폐전선에서 발생하여 동선, 동관 및 동판 등으로 재자원화 되어 다시 사용되고 있으며, 전자 산업의 급격한 발전으로 인쇄회로기판 가공/에칭, 전자부품 도금 공정 등의 폐자원의 발생량 또한 증가하는 추세이다^{3,4)}.

PCB제조 공정 중 발생하는 폐액에는 Cu, Ni, Pd, Au 그리고 Ag 등 다양한 유가금속들이 함유되어 있으며, 폐액의 유가금속은 재활용시장의 성장 및 기술발전 에 힘입어 많은 부분이 회수되어 다양한 분야에 재사용되고 있다. 특히 귀금속들은 이온교환수지나 전기분해 방법을 이용하여 평균 99 % 이상 회수되고 있으며, 경우에 따라서는 다시 도금액등의 원료로 재 제조되어 사용하기도 한다. 그러나 구리나 니켈의 경우에는 귀금속에 비해 폐액의 발생량이 많아 처리 비용이 많이 발생하게 되므로 경제성이 떨어진다. 구리 함량 20 wt.% 이상인 경우의 슬러지만 일부 기업에서 건식제련 공정을 이용하여 재자원화하고 있으며, 20 wt.% 이하는 대부분 해외 매각을 하거나 매립하므로 해외 자원 수출 및 환경오염의 원인이 된다^{4,6)}.

PCB제조 공정 중 발생한 구리 폐액 내 구리를 회수하기 위한 습식 공정은 전해정련 공정과 침출 공정의 대표적인 방법이 있다. 전해정련 공정은 고전류 밀도 및 폐액 내 불순물로 인해 경제성이 떨어지는 문제점이 있으며, 침출 공정은 많은 양의 폐수 발생으로 인한 환경적 문제가 발생하여 낙후되고 있는 추세이다⁷⁻¹⁰⁾. 이러한 습식 공정의 문제점을 해결하기 위해 건식 공정으로 구리를 회수하는 공정이 개발되어졌고, 아크 및 플라즈마를 이용하여 단시간 동안 장입소재를 용융시켜 조금속을 회수하는 공정이 개발되어 왔다¹¹⁻¹³⁾. 건식 공정은 폐수 및 유해 성분의 오염 물질 발생이 적고, 구리 회수 후 발생한 슬래그는 도로 포장재, 시멘트, 세라믹 재료 등으로 재활용 할 수 있는 장점이 있다^{14,15)}. 따라서 본 연구에서는 PCB 도금 및 에칭 공정 중 발생한 슬러지 내 구리 회수에 미치는 건식야금 공정 변수에 대하여 조사하였다.

2. 실험 소재 분석 및 실험 방법

2.1. 실험 소재 분석

본 연구에 사용된 소재는 PCB 가공/에칭 및 도금 공정 중 발생한 PCB 슬러지로 국내 S社에 입고된 PCB 슬러지 원료를 제공 받았다. 슬러지는 X-선회절분

석기(X-ray Diffractometer, XRD: X-ray Diffraction D8 Discover, BRUKER AXS)를 이용하여 상 분석을 실시하였고, 유도결합 플라즈마 발광분석기(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES: Jobin-Yvon Model JY-38 plus, Jobin-Yvon Equipment Co., Divisiond' Instruments S. A. France)를 이용하여 시료의 정량적 화학 조성 분석을 진행하였다. 그리고 열 중량 분석 장치(Thermo Gravimetric Analyzer, TGA-50, SHIMADZU)를 이용하여 시료의 초기 및 소성 공정 후 시료의 열분석을 진행하였고, 전계방사형-주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscope, FE-SEM: QUANTA 200F, FEI)를 이용하여 시료의 미세조직 분석을 실시하였다.

Fig. 1은 본 실험에서 사용된 PCB 에칭 및 도금 공정에서 발생한 슬러지의 거시적인 형상을 나타낸 사진으로서, 슬러지는 에칭 및 도금 욕조에서 채취한 상태로 진한 갈색의 응집된 분말 상태로 존재하는 것을 알 수 있다. 이런 상태의 슬러지를 자연 건조 후 FE-SEM을 이용하여 슬러지의 미세조직을 확인하였으며, 슬러지는 PCB 도금 공정에서 발생하여 수분의 다량 함유로 인해 응집 및 불규칙한 형상을 이루고 있는 것을 Fig. 2(a)에 나타냈다. 초기 PCB 슬러지의 화학 조성을 확인하기 위해 ICP-AES 분석을 진행하였고, 그 결과를 Table 1에 나타냈다. 주요한 원소는 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 황(S) 그리고 니켈(Ni)이 다량으로 함유되어 있으며, 검출이 안 된 나머지 성분은 산소, 유기물이 함유되어 있는 것으로 판단된다. PCB 슬러지 내 다량의

Fig. 1. Morphology of sludge generated from PCB plating and etching process.

Fig. 2. FE-SEM microstructure and result of TGA of as-received sludge.

Table 1. Chemical composition analysis of PCB etching/plating sludge by ICP-AES

(*: wt.%, ppm)

Cu*	Fe*	S*	Mn*	Ni*	Al	Ca	Ba	Co	K	Mg	Na	Zn	Ti
12.82	36.07	0.49	0.23	0.95	1,600	2,646	1,188	133	1,194	363	5,976	637	87

Fe 성분은 폐수처리과정 시 무기응집제로 첨가된 염화철 성분인 것으로 판단되어지며, 소량의 칼슘(Ca)은 폐수의 중화반응을 위해 첨가된 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)에서 발생한 성분으로 판단된다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 수분 및 유기물 제거를 위한 전처리 공정

PCB 슬러지에 함유된 수분 및 유기물은 아크 환원 시스템을 이용하여 건식야금 공정 시 구리 금속 회수율이 낮아지고, 많은 양의 가스가 발생하기 때문에 수분 및 유기물 제거를 위한 전처리 공정을 진행하였다. PCB 슬러지는 약 60 wt.% 이상의 수분 및 유기물을 함유하고 있으며, Fig. 2(b) 열 중량 분석을 통해 수분 및 유기물의 함량을 확인하였고, 전처리 온도를 설정하여 공정을 진행하였다. PCB 슬러지 내 수분은 열을 이용하여 수증기로 만들어 제거 할 수 있으며, 유기물은 대부분 플라스틱계로 이루어져 산화 반응을 통해 가스화로 제거가 가능하다. 전처리 공정은 Fig. 2(b)의 열 중량 분석을 기반으로 공정 조건을 확립하였고, 흑연도가니에 1 kg의 PCB 슬러지를 장입 후 전기로(spec: SCR heater, max-1,000°C, 10°C/min)에서 500°C에서 60 분을 유지하는 전처리 공정을 설정하였다.

2.2.2. 구리 회수를 위한 열역학 상평형 계산

전처리 공정을 통해 회수된 PCB 슬러지의 ICP-AES 화학 조성 분석 결과를 이용하여 열역학 프로그램 (FactSage 7.0)으로 슬러지 내 구리 회수를 위한 슬래그와 환원제인 탄소와의 이론적 평형반응에 대한 상평형 계산을 실시하였다. 상평형 계산은 미량원소들을 제외하고, Cu, S, Fe, Mn, Ni과 O를 이용하여 슬러지의 온도변화에 따른 상평형을 계산하였다. 본 연구에 사용된 슬러지 내 성분분석 결과에서 Fe_2O_3 가 주성분으로 분석되어 비철제련시의 대표적인 슬래그계인 Fe_2O_3 - SiO_2 - CaO 로 선정하여 계산을 진행하였다. 슬러지의 총량은 100 g으로 설정하였으며, 온도는 200 ~ 1,600 °C까지 평형상의 변화를 계산하였다. 구리 회수를 위한 환원제 양, 슬래그 시스템 그리고 온도에 따른 점도(viscosity)를 예측하였다.

2.2.3. 온도 및 유지시간에 따른 구리 회수 실험

PCB 슬러지로부터 구리를 회수하기 위해 아크로(Arc Smelting Furnace, 전원-220V 3상 45 Kw, KBM)를 이용하여 온도 및 유지 시간에 따른 구리 회수 실험을 실시하였다. 열역학 계산으로 도출된 조건으로 탄소의 함량과 공정 온도 및 장입량을 고정하고 장입소재(슬러지, CaO, SiO_2)와 환원제의 반응성을 높이기 위해서는 장입소재와 환원제를 3차원 터블런트 장치로 일정하게 혼합(30 RPM, 30 min)하였다. 아크 환원 시스템의

working chamber에서는 전극이 상하로 움직이며, chamber 내 카본 도가니와 전극봉의 간극으로 아크를 발생시켜 장입소재가 용융이 되어 금속을 회수하는 형태로 이루어져 있다. 건식야금 공정 조건은 탄소 함량 (2.5, 5, 7.5, 10 wt.%)과 첨가제(CaO-20 wt.%, SiO₂-30 wt.%)에 온도(1,000, 1,100, 1,200 그리고 1,300 °C) 변화 및 유지시간(30, 60, 90분)에 따른 구리 회수 거동 연구를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PCB 슬러지 전처리 효과

전처리 공정 조건은 기존 연구 결과의 조건으로 진행하였으며¹³⁾, Fig. 2(b)에 나타난 것처럼 초기 PCB 슬러지는 상온에서 200 °C까지 약 57 wt.%의 질량 감소는 수분과 저온 유기물의 휘발로 인한 것으로 나타났다. 400 °C부터 고온 유기물의 휘발로 인한 질량 감소의 폭이 좁은 것으로 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 전처리 공정을 500 °C에서 진행하였고, Fig. 3(b)를 통해 500 °C에서 전처리된 슬러지는 수분 및 유기물이 10 wt.% 미만으로 제거 된 것을 확인하였다. 이것은 PCB 슬러지를 전처리 공정 후 냉각 시 대기 중 수분을 흡착한 것으로 간주되어 진다. PCB 슬러지의 원소재 건조공정 후 XRD를 이용해 상분석을 진행한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 초기 원소재인 슬러지는 수분 및 유기물의 함유로 비정형 상태로 존재하는 것으로 분석이 되었으며, 500 °C에서는 Fe₂O₃, CaCuFe₂O₅, CuFe₂O₄, CuO 복합 산화물상으로 이루어진 것을 Fig. 4를 통해 알 수 있었다. 이러한 결과를 통해 500 °C에

Fig. 4. Result of X-ray diffraction pattern of PCB sludge with roasting temperature at atmosphere.

서 60분 전처리 공정을 진행한 슬러지는 수분 및 유기물이 대부분 제거가 되어 건식야금 공정에 장입소재로 사용이 가능한 것으로 판단된다.

3.2. CuO 환원을 위한 건식야금 공정의 열역학적 접근

PCB 슬러지 내 CuO 환원을 위한 플럭스(CaO, SiO₂)와 환원제(탄소, C)와의 이론적 평형반응에 대한 상평형 계산을 진행한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 평형반응에 사용한 원소는 미량의 원소를 제외한 Cu(18.97 wt.%), S(0.59 wt.%), Fe(44.78 wt.%), Mn(3.32 wt.%), Ni(1.42 wt.%)과 O(30.93 wt.%)의 조성을 사용하였고, PCB 슬러지와 플럭스 그리고 환원제의 평형반응에 대해 정량적으로 계산을 하였다¹³⁾. 온도는 300 ~ 1,600 °C까지 평형반응을 수행하였으며, 이때의 온도별 평형

(a) PCB sludge dried at 500 °C

(b) TGA

Fig. 3. FE-SEM microstructure and TGA result of PCB sludge dried at 500 °C.

Fig. 5. Phase distribution of sludge with temperature.

상의 변화는 슬래그 온도 1,224 °C부터 급격히 생성되어 약 1,400 °C에서 최대로 생성된다. 이후 GAS(O₂)의 양이 증가로 인해 슬래그의 양은 감소하게 된다. 1,200 °C부터 온도가 낮아짐에 따라 가장 많이 함유되어 있는 (CuO)(Fe₂O₃)와 소량의 Fe₂O₃, Mn₂O₃, Spinel, (CuO)(CuSO₄) 등이 평형상으로 존재하는 것을 확인하였다. CuO와 환원제인 탄소가 반응할 때의 최대 Cu로 환원되는 화학반응식은 다음과 같다¹³⁾.

Fig. 6은 1,000 °C에서 탄소 첨가량에 따른 CuO의 환원 반응 평형상 거동에 대해 나타냈다. 이때 CuO와 탄소가 반응하여 구리를 환원하기 위해서는 CuO와 탄소의 몰 비율로 1:1로 반응하거나 1:2로 반응하여 CO 및 CO₂ 가스를 생성하여 환원하게 된다. 이를 이용하여 1,000 °C에서 PCB 슬러지 100 g에 탄소를 10 g까

Fig. 6. Phase distribution of sludge with addition of carbon content at 1,000 °C.

Fig. 7. Liquidus projection of Fe₂O₃:SiO₂:CaO ternary slag system calculated by thermodynamic simulation.

지 첨가하여 상평형상을 계산하였으며, 1,000 °C에서 탄소가 약 3.1 g 첨가되면 순수 Cu를 슬러지로부터 추출할 수 있다. 탄소 4.3 g일 경우 최대 18.97 g의 순수 Cu를 슬러지 내 Cu의 함량이 18.97 wt.%이므로 100 % 회수할 수 있다.

Fig. 7은 건식야금 공정에 적용될 슬래그의 조성별로 온도변화에 따른 평형상의 변화를 조사하기 위해 Fe₂O₃-SiO₂-CaO 3원계 슬래그 시스템의 liquidus projection을 계산한 결과이다¹³⁾. 계산된 결과를 통해 해당 슬래그 시스템의 조성 변화 및 온도에 따른 평형상 거동을 확인하였고, 슬래그 조성비의 녹는점은 대부분 1,300 ~ 1,400 °C 사이에 분포됨을 확인하였다. 공정 온도를 낮게 하는 변수로는 SiO₂와 CaO의 조성비가 중요한 인자가 되며, 녹는점이 낮은 슬래그 시스템이 구

Fig. 8. Variation of viscosity in Fe₂O₃-SiO₂-CaO slag system calculated by thermodynamic simulation.

Fig. 9. Shape of recovered metal with reductant contents at 1,200 °C.

리 및 유가금속을 회수공정에 유리하다. 슬래그의 염기도에 따른 최적의 슬래그 시스템을 선정하기 위해 Fig. 8에 온도에 따른 슬래그의 점도 계산 결과를 나타내었다. 3원계 슬래그 시스템의 조성비와 온도 증가에 따라 점도의 변화를 확인하였으며, 온도가 증가하면 점도가 감소하는 것을 알 수 있다. 슬래그 조성에서의 온도에 따른 점도의 변화를 살펴보면 점도가 1이하의 값은 대략 1,400 ~ 1,600 °C 사이의 온도이며, Fe_2O_3 조성이 일정한 경우 SiO_2 함량의 증가에 따라 점도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 점도의 기준으로 Fe_2O_3 는 50 wt.% 이상이면 SiO_2 의 조성은 10 ~ 20 wt.% 사이가 슬래그의 점도를 최소화 시킬 수 있으며, 이는 환원된 금속과 비금속 간의 층 분리가 유리한 것으로 보여진다. Fe_2O_3 는 약 50 ~ 60 wt.%가 최적의 조성비이며, Fe_2O_3 가 50 wt.%인 경우 SiO_2 와 CaO 의 조성비는 20:30에서 30:20 사이가 최적의 슬래그 조성비로 예측된다. Fe_2O_3 가 60 wt.%인 경우는 SiO_2 와 CaO 의 조성비가 15:25에서 20:20 사이가 최적의 슬래그 조성비로 판단된다. 따라서, 본 연구에서는 건식야금 공정에 적용될 슬래그 시스템은 $\text{Fe}_2\text{O}_3(50):\text{SiO}_2(20):\text{CaO}(30)$ 조성비로 선정하였다.

3.3. 환원제 첨가량에 따른 CuO 환원 거동

PCB 슬러지 내 구리를 회수하기 위해 플럭스와 탄소를 혼합하여 건식야금 공정에 장입소재로 사용하였고, 탄소 함량에 따른 구리 회수 거동을 확인하였다. Fig. 9는 탄소의 함량을 슬러지 1 kg당 2.5 wt.%를 혼합하여 건식야금 공정 후 회수된 금속의 형상을 보여주고 있다. 회수된 금속간의 분리가 이루어져 있으며, 이것은 혼합된 장입소재 내 환원제인 탄소 함량이 낮아 CuO 가 금속으로 환원된 양이 적어 이러한 현상이 일어나는 것으로 판단이 된다. 탄소의 함량 5, 7.5, 10 wt.%는 회수된 금속은 넓은 면적에 퍼진듯한 형상을 가지며, 이렇

Fig. 10. Recovery yield of valuable metals with reductant content at 1,200 °C.

게 회수된 금속의 무게를 측정하여 건식야금 공정 시 탄소 함량에 따라 환원된 금속 회수율을 산출한 결과를 Fig. 10에 나타냈다. PCB 슬러지 1 kg 내 환원되어 회수할 수 있는 최대의 금속 구리량은 225 g이며, 탄소의 함량을 2.5 wt.% 혼합한 장입소재를 제외한 5, 7.5, 10 wt.% 함량의 장입소재는 최대 금속 구리량보다 많이 회수된 것을 알 수 있다. 탄소 함량에 따른 금속 회수량의 경향과 열역학 상평형 계산 결과와 비슷한 양상을 보인다. PCB 슬러지 100 g에 탄소 함량이 4.3 g일 경우 최대 18.97 g인 100%의 금속 구리를 회수할 수 있으므로 건식 제련 공정에 적용될 탄소 함량은 5 wt.%로 선정하게 되었다.

3.4. 슬래그 시스템을 이용한 구리 회수 거동

Fig. 7, 8의 결과로 슬래그 비율에 따라 건식환원 공정의 온도 및 염기도를 예측할 수 있으며, 0.8 ~ 1.3의 염기도가 되면 건식야금 공정 및 금속 회수가 용이하다. 0.8 이하의 염기도 이거나 1.3 이상의 염기도이면 건식

Fig. 11. Shape of recovered metal with process variables of smelting conditions.

Fig. 12. Recovery yield of valuable metals with process variables smelting conditions.

야금 공정 중 점도 및 공정 온도의 영향으로 유동성 및 공정 시 발생하는 가스로 인해 용탕 표면이 부풀게 되어 금속 회수에 용이하지 않다. 열역학 상평형 계산으로 선정된 조성비 $\text{Fe}_2\text{O}_3(50):\text{SiO}_2(20):\text{CaO}(30)$ 와 환원제인 탄소의 함량 5 wt.%로 혼합하여 장입소재로 이용하고, 건식야금 공정 온도는 1,000 ~ 1,300 °C로 30, 60, 90 분 유지를 진행하였다. 그 중 온도 및 유지시간에 따라 점도가 달라져 회수된 금속의 형태를 Fig. 11에 나타냈으며, 금속회수량 및 회수 금속의 형태(금속과 비금속간의 분리 및 유동성)는 온도가 낮으면 유동성이 낮아 용융 금속간의 접촉 할 수 있는 확률이 낮아 Fig. 11(a, b)과 같은 현상이 일어난다. 1,200 °C

Table 2. Chemical composition of PCB sludge dried at 500 °C for 1 hr by ICP-AES

(*: wt.%, ppm)

Cu*	Fe*	S*	Mn*	Ni*	Al	Ca	Ba	Co	K	Mg	Na	Zn	Ti
18.97	44.78	0.59	0.33	0.14	2,617	4,957	1,685	152	1,498	550	7,408	2,251	120

Table 3. Chemical composition analysis of recovery metal after Pyro-metallurgical process by FE-SEM/EDS

(wt.%)

Temperature (°C)	1,000	1,100	1,200			1,300
Holding Time (min)	30	30	30	60	90	30
O	1.27	1.41	1.17	1.21	1.08	1.31
S	2.01	2.10	2.32	2.04	2.19	1.62
Fe	1.16	1.43	2.27	7.45	2.42	8.10
Ni	5.11	6.29	6.54	5.76	6.38	6.15
Cu	90.45	88.77	87.70	83.54	87.93	82.81

이상의 온도에서부터는 회수금속의 형태를 관찰한 결과 유동성이 좋아진 것을 알 수 있으며, 이렇게 회수된 금속의 회수량을 Fig. 12에 나타냈다. 그리고 각 공정에서 회수된 금속을 FE-SEM/EDS을 이용하여 분석을 진행하였고, 그 결과를 Table 3에 나타냈다. 화학 조성 분석 결과에서 회수량 대비 불순물 금속(Fe, Ni)이 낮게 검출되었고, 회수량을 결과를 토대로 최적의 건식야금 공정은 1,200 °C에서 90분 유지한 공정이 우수하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 건식야금 공정을 이용하여 PCB 제조 공정 중 발생한 슬러지에서 구리를 회수하기 위한 최적 슬래그 조성, 환원제 및 건식야금 공정 변수의 연구를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구에 사용된 PCB 제조 공정 중 발생한 슬러지는 Fe와 Cu가 주성분이며, Ni, Mn 등이 미량으로 검출되었다. 슬러지는 PCB 제조 공정 중 발생하여 수분이 과량 첨가되어 있어 열 중량분석(TGA)을 통해 약 60 wt.%의 수분 및 유기물이 함유하고 있는 것을 확인하였고, 슬러지를 500 °C에서 1시간 동안 유지하여 수분 및 유기물이 제거되는 것을 확인하였다.

2. 열역학 상평형 계산을 통해 구리 함유 슬러지는 1,000 °C에서 환원제 양이 약 3.1 g부터 구리를 슬러지로부터 환원할 수 있으며, 4.3 g일 경우 구리를 100 % 환원할 수 있다.

3. 슬래그 시스템의 조성비와 온도 증가에 따라 점도의 변화를 확인하였고, 대부분 슬래그 조성이 약 1,400 ~ 1,600 °C 사이의 온도에서 점도 1이하의 값인 것을 알 수 있다. Fe₂O₃가 50 wt.%인 경우 SiO₂와 CaO의 조성비는 20:30에서 30:20 사이가 최적의 슬래그 조성비이며, Fe₂O₃가 60 wt.%인 경우는 SiO₂와 CaO의 조성비가 15:25에서 20:20 사이가 최적의 슬래그 조성비이다. 건식야금 공정에 적용될 최적의 슬래그 시스템은 Fe₂O₃(50):SiO₂(20):CaO(30) 조성비로 선정하였다.

4. 열역학 상평형 계산 결과를 통해 선정된 Fe₂O₃(50):SiO₂(20):CaO(30) 슬래그 시스템을 건식제련 공정에 적용하였다. 공정 온도 및 유지시간에 따라 금속 회수량 및 회수 금속의 형태 그리고 화학 조성 분석 결과에서 회수량 대비 불순물 금속(Fe, Ni)이 낮게 검출되었고, 회수량을 결과를 토대로 최적의 공정 조건

은 1,200 °C에서 90분 유지한 공정으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2018년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(No. 20185210100050)로서 이에 감사드립니다.

References

1. Jin-Yeon Lee, Seong Ho Son, Sung Cheol Park, Yeon Jae Jung, and Yong Hwan Kim, 2017 : Study on the Copper Electro-refining from Copper Containing Sludge, J. of. Kor. Inst. Resources Recycling, 26(6), pp.84-90.
2. Jin-Yeon Lee, Seong Ho Son, Sung Cheol Park, Yeon Jae Jung, and Yong Hwan Kim, 2017 : Study on the Copper Electro-refining from Copper Containing Sludge, J. of. Kor. Inst. Resources Recycling, 26(6), pp.84-90.
3. Fernando Gómez, Juan Ignacio Guzmán, and John E. Tilton, 2007 : Copper recycling and scrap availability, Resources Policy, 32, pp.183-190.
4. Huang, K., Guo, J., and Xu, Z. 2009, Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. J. Hazard. Mater., 164(2), pp.399-408.
5. Younghee Kim, Do Hyung Riu, Soo Ryong Kim, and Young Sun Uh, 2001 : A study of the recovery of shape-controlled copper oxide from the waste etchant of PCB industry, J. of. Kor. Inst. Resources Recycling, 10(6), pp.15-21.
6. Byung-Su Kim, Lee, Jae-Chun Lee, and Kwang-Ho Lee, 2007 : A novel process for extracting valuable metals from waste electric and electronic scrap using waste copper slag by a high temperature melting method, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 16(3), pp.27-33.
7. Ban, B. C., et al., 2002 : Recovery of Precious Metals from Waste PCB and Auto Catalyst Using Arc Furnace, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 11(6), pp.3-11.
8. Petkoca, E. N., 1997 : Mechanisms of floating slime formation and its removal with the help of sulphur dioxide during the electrolytic refining of anode copper, Hydrometallurgy, 46(3), pp.277-286.
9. Leclerc, N., Meux, E., and Lecuire, L. M., 2001 : Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride, Journal of Hazardous Materials, 91(1-3), pp.257-270.
10. Chang, C. J. and Liu, J. C., 1998 : Feasibility of copper

- leaching from an industrial sludge using ammonia solutions, Journal of Hazardous Materials, 58(1-3), pp.121-132.
11. T. Oishi et al., 2007 : Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions, Hydrometallurgy, 89, pp.82-88.
 12. J. E. Hoffmann, 1992 : Recovering precious metals from electronic scrap, Jom-J. Miner. Met. Mater. Soc. 44(7), pp.43-48.
 13. B. S. Kim, J. C. Lee, and K. H. Lee, 2007 : A novel process for extracting 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.
 14. Chulwoong Han, Young-Min Kim, Yong Hwan Kim, Seong Ho Son, Man Seung Lee, and Ki Woong Lee, 2017 : Phase Analysis and Thermodynamic Simulation for Recovery of Copper Metal in Sludge Originated from Printed Circuit Board Manufacturing Process by Pyro-metallurgical Process, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 26(5), pp.85-96.
 15. Han, C. W., et al., 2017 : Phase Analysis and Thermodynamic Simulation for Recovery of Copper Metal in Sludge Originated from Printed Circuit Board Manufacturing Process by Pyro-metallurgical Process, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 26(5), pp.85-96.

한 철 웅

- 현재 한국생산기술연구원 융합공정소재그룹 연구원
 - 당 학회지 제25권 4호 참조
-

손 성 호

- 현재 한국생산기술연구원 표면처리그룹 수석연구원
 - 당 학회지 제25권 4호 참조
-

이 만 승

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
 - 당 학회지 제11권 1호 참조
-

김 용 환

- 현재 한국생산기술연구원 융합공정소재그룹 수석연구원
 - 당 학회지 제25권 4호 참조
-