

## 폐 적층형세라믹콘덴서로부터 니켈의 침출거동에 관한 연구

권근희, \* 이재천, \* 안중관, 김남철  
공주대학교 신소재공학부, \* 한국지질자원연구소 자원활용연구부

### Leaching mechanism of nickel from the obsolete Ni-MLCC ( Multi-Layer Ceramic Capacitor)

Keun-Hee Kwon, \* Jae-Chun Lee, \* Jong-Gwan Ahn, Nam-Chul Kim

Division of Advanced Materials, Kongju National University

\* Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

요약 : 폐 적층세라믹콘덴서(MLCC)로부터 Ni을 회수하기 위하여 침출실험을 수행하였다. 침출용매로 HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 사용하여 시간의 변화, 반응온도의 변화, 시료 입도와 광액농도의 변화가 Ni의 침출율에 미치는 영향과 최적 침출 조건을 조사하였다. 그 결과 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 침출용매로 사용했을 때 Ni 침출의 최적 조건은 산농도 5M, 반응온도 90℃ 나타났으며, HNO<sub>3</sub>을 침출용매로 사용했을 때 최적 침출 조건 산농도 1M, 반응온도 70℃에서 광액농도 500ml당 20g일때 Ni 침출율이 98%로 최대였다.

#### 1. 서론

모든 전기·전자회로에 범용으로 사용되고 있는 적층형 세라믹콘덴서 (MLCC : Multi-Layer Ceramic Capacitor) 는 고유전율의 세라믹스 유전체층과 내부 전극 그리고 외부전극으로 구성되어 있다. 기존의 내부전극은 고가 금속물질인 Pd 혹은 Pd합금이 대부분이었는데 현재는 저가 금속인 Ni로 대부분 대체되었다. 이는 Ni-적층형 세라믹콘덴서가 기존의 것보다 가격 경쟁력 면에서도 우수하며 소형, 고용량화를 가능하게 만들었기 때문이다.

전자·정보통신산업의 발달로 인해 요즘 휴대형 통신기기나 디지털기기 그리고 인터넷 PC 등의 사용 증가로 Ni-적층형 세라믹콘덴서의 수요가 급격히 증대되고 있다. 수요가 증대됨에 따라 Ni-MLCC의 생산량 또한 급격히 증가하고 있으며, 생산공정 중에 발생하는 불량품과 사용 후 폐기된 것들까지 현재 전량 모두 매립되고 있다. 따라서 폐 MLCC로부터 Ni을 재활용하는 기술 개발이 요구된다. 또한, Ni은 초소형 Ni-전지, 자동차용 대용량 고체전지 그리고 전극용 Ni 미세분말 등 여러 형태로의 활용이 가능하기 때문에 Ni을 회수하여 재활용 하게되면 경제적으로 큰 이익을 얻을 것이다.

본 연구는 통신기기나 PC등에 내장되어있는 Ni-MLCC로부터 회유금속인 Ni을 효과적으로 회수하기 위해 습식제련 침출법을 행하여 산농도의 변화, 반응온도의 변화, 시간의 변화, 시료 입도와 광액농도 변화 등이 Ni의 침출율에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

#### 2. 실험

본 실험에 사용된 시료는 폐 휴대용 통신기기나 디지털 기기, PC등에 내장된 Ni-적층세라믹콘덴서(MLCC : Multi-Layer Ceramic Capacitor) 전자스크랩으로 입도 크기는 38 $\mu$ m였으며 조성은 Table 1. 과 같다.

Table 1. Chemical composition of obsolete Ni-MLCC in this study

Elements	Ba	Ti	Ni	Cu	Zn	Ca	Mg	Mn	Si
Composition	38.4	16.6	11.7	3.2	0.047	2.5	0.039	0.093	-

(%)

MLCC로부터 Ni을 침출하기 위한 실험 장치는 Fig. 1과 같다. 자동온도조절장치를 포함한 항온조를 사용하여 반응조 용액의 온도와 항온조의 온도를  $\pm 1^\circ\text{C}$  내로 조절가능하게 하였다.

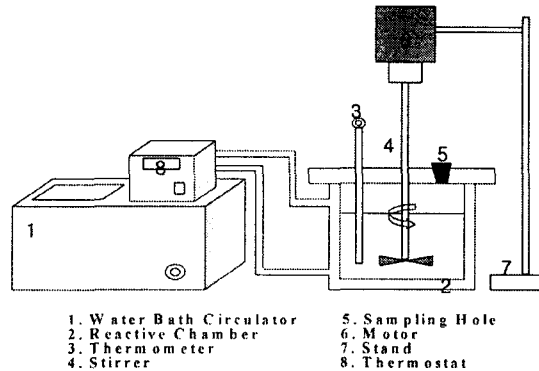


Fig. 1 Experimental equipment

침출용매로는  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 사용하였다. 침출 실험은 유리 반응조에 원하는 농도로 조절된  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  또는  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액을 주입하고 반응조의 온도를 조절한 뒤 일정량의 시료를 투입하여 행하였으며, 이때의 교반속도는 500rpm으로 일정하게 유지하였다. 일정시간마다 침출된 용액을 일정량 채취하여 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)분석기를 통해 Ni의 양을 정량분석 하였으며 침출율은 다음식으로 계산하였다.

$$\text{침출율}(\%) = \frac{\text{침출된 Ni 중량}(g)}{\text{시료중에 포함되어 있는 Ni 중량}(g)} \times 100$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. HCl 침출 실험

HCl을 침출용매로 사용하여 폐 적층세라믹콘덴서(MLCC : Multi-Layer Ceramic Capacitor) 전자스크랩으로부터 Ni을 침출하는 실험을 행하였다. HCl의 농도를 1.0~5.0M로 변화시키면서 반응온도  $60^\circ\text{C}$ 에서 1시간 침출시켰을 때 시간에 따른 Ni의 침출율 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 HCl의 농도가 증가함에 따라 Ni의 침출율이 증가하였으며, 3.0M이상의 HCl 농도에서 증가율이 높게 나타났다. 그리고 1시간 침출하였을 때 시간 증가에 따른 Ni의 침출율은 직선적으로 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 3은 반응온도를  $50\sim 90^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 5.0M HCl을 침출용매로하여 1시간 침출실험을 행했을때 온도가 Ni의 침출율에 미치는 영향을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 Ni의 침출율이 증가하였으며,  $90^\circ\text{C}$ 에서 40분간 침출하였을때 침출율이 대략 90%였으며 50분 이상에서는 95%이상으로 높은 침출율을 나타내었다.

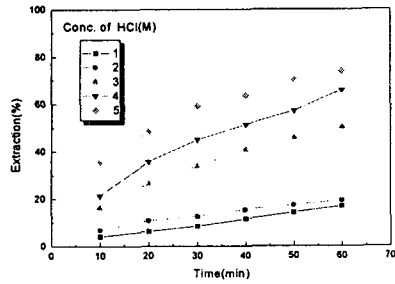


Fig. 2. Extraction of nickel from used MLCC with various concentration of HCl solution at 60°C for 60min. (Pulp density-10g/l)

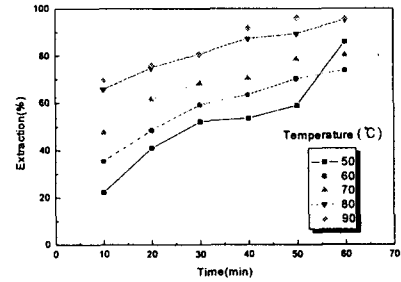


Fig. 3. Extraction of nickel from used MLCC with 5.0M HCl solution at various temperature for 60min. (Pulp density-10g/l)

### 3.2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 침출 실험

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 침출용매로 사용하여 MLCC 전자스크랩으로부터 Ni를 침출하는 실험을 행하였다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도를 1.0~5.0M로 변화시키면서 60°C에서 1시간 침출시켰을 때 농도 변화에 따른 침출율의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도가 증가할수록 Ni의 침출율이 증가하였으며, HCl과 유사한 침출경향을 보였다. 하지만 5.0M에서 1시간 침출했을 때 20%로 침출율은 HCl보다 낮게 나타남을 알수 있었다.

Fig. 5.는 반응온도를 50~90°C로 변화시키면서 5.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로 침출 실험을 하였을때 반응온도가 Ni의 침출율에 미치는 영향을 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 침출율도 증가하였으며 온도에 따라 증가율이 일정했다.

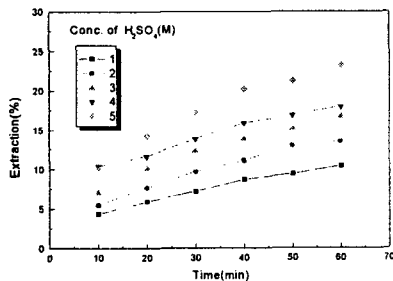


Fig. 4. Extraction of nickel from used MLCC with various concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 60°C for 60min. (Pulp density-10g/l)

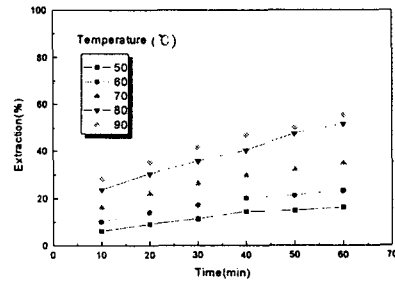


Fig. 5. Extraction of nickel from used MLCC with 5.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at various temperature for 60min. (Pulp density-10g/l)

### 3.3. HNO<sub>3</sub> 침출 실험

HNO<sub>3</sub>를 침출용매로 사용하여 MLCC 전자스크랩으로부터 Ni를 침출하는 실험을 행하여 그 결과를 아래 그림에 나타내었다. Fig. 6은 HNO<sub>3</sub>의 농도를 1.0~5.0M로 변화시키면서 60°C에서 침출 실험을 행하였을 때 시간에 따른 Ni의 침출율을 나타낸 그림이다. 보는바와 같이 HNO<sub>3</sub>의 농도가 증가할수록 Ni의 침출율이 조금씩 감소하였으며 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과는 상반되는 침출 경향을 나타내었다. 시간 증가에 따른 Ni의 침출율은 농도에 상관없이 1.0M, 30분이상에서는 88%로 거의 일정하였다.

Fig. 7은 반응온도를 50~90℃로 변화시키면서 침출용매를 1M HNO<sub>3</sub>를 사용하여 침출을 행하였을 때 온도가 Ni의 침출율에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 온도증가에 따라 80℃까지 Ni의 침출율이 조금씩 증가하지만 90℃에서 약간의 감소를 보였다. 그리고, 80℃에서 30분간 침출행하였을 때 98%의 높은 침출율을 나타냈다.

Fig. 8과 Fig. 9.은 침출용매 1M HNO<sub>3</sub>을 사용하여 70℃에서 1시간 침출하였을 때 Particle size와 Pulp density에 따른 Ni의 침출율을 나타낸 그림이다. Particle size는 세종류로 분류했으며 20분간 침출시에는 Particle size가 작을수록 Ni의 침출율이 증가하였지만 30분이상에서는 입도 크기가 75~150μm와 38μm인 시료가 거의 비슷한 침출율을 보였다. Pulp density 증가에 따른 결과를 보면 Pulp density를 증가시켰을 때 500ml당 50g이상에서부터 침출율이 현저히 감소하였다.

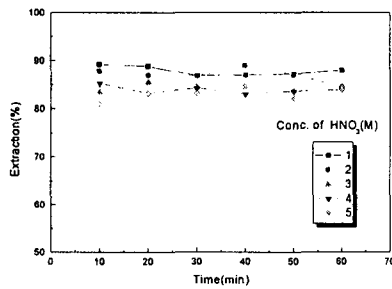


Fig. 6. Extraction of nickel from used MLCC with various concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 60°C for 60min. (Pulp density-10g/l)

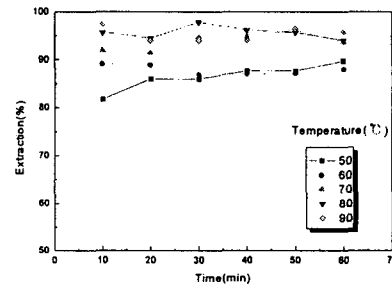


Fig. 7. Extraction of nickel from used MLCC with 5.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at various temperature for 60min. (Pulp density-10g/l)

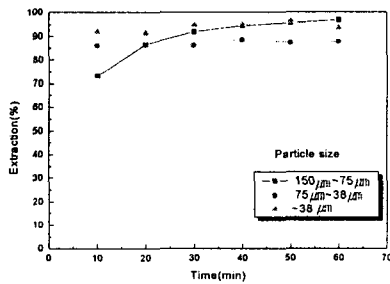


Fig. 8. Effects of particle size on the extraction of nickel from 1M HNO<sub>3</sub> solution at 70°C for 60min. (Pulp density-10g/l)

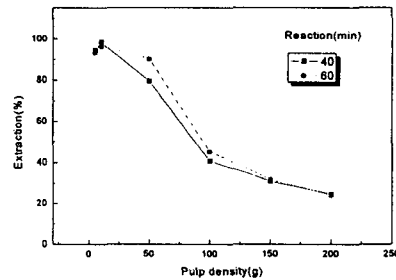


Fig. 9. Effects of pulp density on the extraction of nickel from 1M HNO<sub>3</sub> solution at 70°C for 60min.

### 3.4. 산종류별 침출 거동

산종류에 따른 Ni의 침출 반응은 다음과 같이 나타낼수 있다.

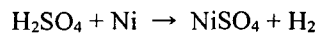
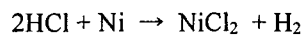


Fig. 10은 농도 1M의 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>을 침출 용매로 사용하여 반응온도 60℃에서 1시간 침출하였을때 산종류에 따른 Ni의 침출율을 비교한 결과를 나타낸 그림이다. 보는바와

같이 1시간 동안 침출하였을 때 산종류에 따른 침출율은 각각 HNO<sub>3</sub>이 88%, HCl이 17%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이 10%로 HNO<sub>3</sub>을 침출용매로 사용했을 때 Ni의 침출율이 가장 높았다. 이것은 침출 반응을 살펴보았을 때 NiO의 K<sub>sp</sub>(solubility product constants)값이 NiCl<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>의 K<sub>sp</sub>값보다 상대적으로 커서 NiO의 형성 보다는 Ni<sup>2+</sup>이온으로 존재하는 반응이 더 우세하기 때문인 것으로 판단된다.

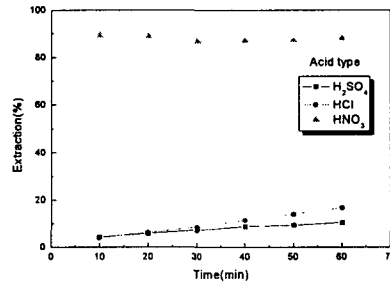


Fig. 10. Effects of acid type on the extraction of nickel from 1M HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> solution at 60°C for 60min.  
(Pulp density-10g/l)

#### 4. 결론

1. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 침출용매로 사용했을 때 산농도와 반응온도가 증가함에 따라 Ni의 침출율이 증가하였으며, 시간에 따라 거의 선형으로 증가하는 경향을 보였다.
2. HNO<sub>3</sub>를 침출용매로 사용했을 때 산농도가 증가함에 따라 Ni의 침출율은 약간씩 감소하였으며 반응온도 70°C 이상에서 침출율의 증가를 보였다. 그리고, 광액농도는 일정 농도 이후 급격히 감소하는 경향을 나타냈다.
3. 산종류에 따른 영향을 살펴보면 Ni 침출율은 97%로 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 비해 가장 높았다. 이는 HNO<sub>3</sub>과 Ni의 침출반응에서 생성되는 NiO의 K<sub>sp</sub> 값이 가장 크기 때문인 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. 광용완, “암모니아 용액에 의한 망간단괴로부터 코발트, 니켈, 구리의 침출 및 분리에 관한 연구”, 한양대학교 대학원 박사학위논문, p. 46~54 (1999)
2. Dong Jin Kim, Kyoung Ho Park, “심해저 망간단괴중 구리와 니켈의 황산침출거동”, 대한금속학회지, Vol.37, No.12 (1999)
3. 위성권, “적층세라믹콘덴서(MLCC) 제조기술 동향”, 전기전자재료학회지, Vol.13, No.7 (2000)
4. Mun Chang Baeg, Eung Cho Lee, “황산에 의한 아연-니켈 소결체의 침출에 관한 속도론적 연구”, 한국자원공학회지, Vol.30 (1993)
5. 한국지질자원연구원, “습식제련 공정에 의한 유가금속 회수”, 과학기술부, p. 32~42 (2001)