

에너지절약형 동(Cu)전해채취 및 전류밀도의 영향

이후인, 이재천, 박진태, 김민석, 손정수, kazuya KOYAMA*

한국지질자원연구원, *일본산업기술종합연구소

The effects of current density and nickel content on copper electrowinning by energy saving system.

Hoo-in Lee, Jae-chun Lee, Jin-tae Park, Min-seuk Kim, Jeong-soo Sohn, and Kazuya Koyama*

Metal Recovery Group, Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)

Abstract : This study is about the recycling technology of scrap a PCB(printed circuit board) produced in home appliances or automobile industry. And we develop the recycling technology of cooper (Cu)which is contained to leaching solution. In stead of electrolytic collecting in existing sulphuric atmosphere, we apply process using the ammonia solution which is used in economizing energy. So in the process of electrolyzing scrap a PCB through the leaching and separation, we examine the effect of the nickel contained to the solution and the cooper degree of purity which is changed according to current density.

Key words : scrap a PCB, electrowinning, electrolyzing, current density

1. 서론

환경과 자원 보호의 관점에서 볼 때 재활용 및 순환형 사회구축의 중요성은 날이 갈수록 높아지고 있다. 이미 시행되고 있는 가전제품의 재활용법이나, 자동차 재활용법 등의 활성화에 맞춰서 재활용 기술 개발이 아주 중요하다고 생각한다. 동(Cu)은 가전제품이나 자동차산업 등에서 많이 사용되고 있는 소재이고, 앞으로 제품의 재활용이 진행됨에 따라 처리량이 증가할 것으로 예상된다. 여기서는 동의 재활용법으로 그림 1과 같은 습식법의 하나인 암모니아 수용액을 이용한 프로세스와¹⁻³⁾ 동 전해채취 시 전류밀도 및 니켈함유량에 따라 채취된 동의 순도에 미치는 영향에 대해서 기술하였다.

2. 에너지 절약형 프로세스

지금까지 수행되고 있는 동 전해채취 방법에서 전해채취를 하는 경우에는 모두 황산의 산성 수용액을 사용하고 있으나, 여기서는 알칼리성의 암모니아 수용액을 이용한 전해채취 방법으로 실험하였다. 암모니아는 약 알칼리성 용액에서 안정적으로 존재하고 동, 니켈, 아연 등의 원소와 착체를 생성하는 성질을 갖는다. 그림 2는 열역학적 안정 영역을 나타내는 Cu-NH₃-H₂O계의 전위-pH 그림이다. 동은 pH가 약 7~12의 범위에서 제1동 Ammine 착체로 존재하고, 또 pH가 약 8~11의 범위에서 제2동 Ammine 착체로 안정하게 존재한다.

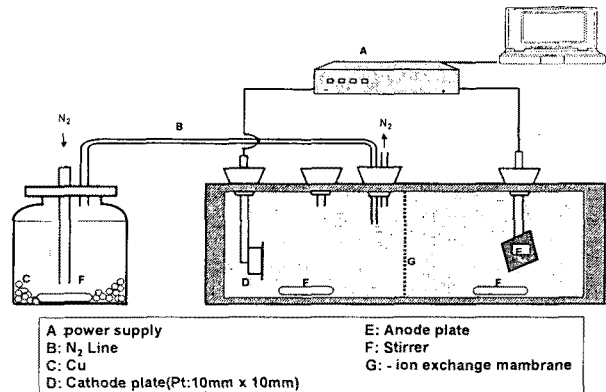


그림 1. 전해채취 개요도

동 전해채취 시 기존 방식에서는 산성의 황산용액을 사용하기 때문에 음극의 케소드는 2가 이온이 환원되고 금속 동이 석출되는 한편, 양극의 에노드에서는 산소 발생을 수반한다. Fig. 2에서 (b)로 표시되어있는 이론 전해전압은 0.89V 정도이며, 실제로는 동 석출과 산소발생에 필요한 과전압을 필요로 하기 때문에 전해전압은 이보다 커질 수 있다. 이때 전해채취되는 동 1톤당 필요한 전력량은 2000~2500kwh이다.⁵⁾ 이렇게 황산 용액의 산성 분위기에서 전해채취 할 경우 전력량이 큰 이유는 2가 동 이온의 환원 석출과 전해전압이 높기 때문이다. 반면, 알칼리 분위기의 암모니아 용액에서는 Fig. 2에 나타나는 바와 같이 암모니아 용액 중에서는 2가 동 이온 외에 1가 동 이온이 안정하게 존재하고 있다. 1가 동 이온으로부터 전해를 하면 2가 이온으로부터의 동 전해와 비교하여 동

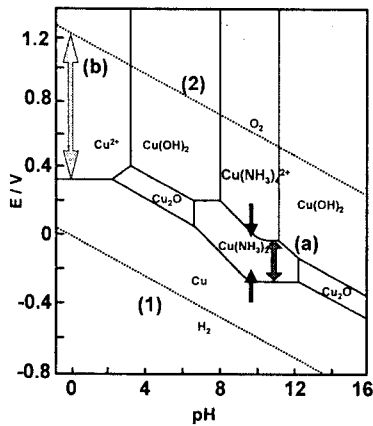


그림 2. Cu-NH₃-H₂O계의 전위-pH⁴⁾

일한 생산량에 대하여 필요한 전기량은 이론상 1/2 이 된다. 즉, 소비전력을 반 이상으로 줄일 수 있다. 또한, 더불어 전해전압의 절감도 기대할 수 있다.

3. 실험

실험에 앞서 전해조는 5mm의 아크릴을 이용하여 140 x 60 x 100 mm의 규격으로 제작하였고, 셀 중간에는 ion exchange membrane을 이용하여 역류가 적은 막을 부착시켰다. 전류밀도의 변화실험과 니켈농도의 변화실험에서는 표 2와 같은 실험 조건에서 전류를 변화시켜 전해실험을 하였고, 니켈농도의 변화실험은 500A/m²(50mA/cm²)의 전류에서 NiCl₂ 농도를 변화시켜 실험 한 뒤 채취된 동의 순도를 분석하였다.

표 2. 전류밀도 및 니켈농도의 변화 실험 조건

	전류밀도 변화실험	니켈농도의 변화 실험
Temp.	Room Temp.	Room Temp.
Time	40Hrs	40Hrs
Cu(I)	1M, 14.3g	1M, 14.3g
NH ₃	5M, 72ml	5M, 72ml
NH ₄ Cl	4M, 43g	4M, 43g
NiCl ₂	0.1M, 2.59g	0.05M-0.5M
Current density	100-1500A/m ²	500A/m ²
Cell voltage	1.5-2.5V	1.8-3.2V

4. 결과 및 검토

전류밀도 및 니켈함유량의 실험을 한 결과 표 3과 같이 채취된 동을 분석한 결과 기준치인 1ppm을 초과한 경우가 있었다. 전류밀도가 100A/m²와 1000A/m²이상 일 경우에는 동 중의 니켈함유량이 1ppm 이하로써 기준치 이내의 적정 값을 유지하고 있어 채취된 동의 순도가 양호한 편이었으나, 200~700A/m²에서는 기준치를 넘어 3ppm 정도까지 나타났다. 또 NiCl₂ 농도에 따른 실험에서는 0.1mol/L까지는 기준치에 적합하였으나 0.2mol/L이상에서는 기준치를 훨씬 넘어 850ppm정도까지 나타났다.

표 3. 전류밀도 및 니켈농도 변화 실험 결과

NO	Ni(mol/L)	Cu(I) (mol/L)	I(A/m ²)	Voltage	Ni 분석 (ppm)
1	0.1	1	100(10mA)	1.46-1.64	0.868
2	0.1	1	200(20mA)	1.70-1.78	1.517
3	0.1	1	700(70mA)	1.94-2.08	3.281
4	0.1	1	1000(100mA)	2.02-2.18	0.152
5	0.1	1	1500(150mA)	2.18-2.39	0.116
6	0.05	1	500(50mA)	1.92-2.00	0.124
7	0.1	1	500(50mA)	1.88-1.98	0.774
8	0.2	1	500(50mA)	1.92-1.99	104
9	0.3	1	500(50mA)	1.84-1.93	849
10	0.5	1	500(50mA)	1.85-2.31	635

5. 결론

본 연구에서는 폐PCB(printed circuit board)를 침출용 해하고, 이 침출 용액에 함유된 금속 중에서 동(Cu)을 전해채취하는 재활용기술로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 동 전해채취 시 기존방식의 황산용액에서의 방법보다 암모니아 용액에서의 전해채취 방법은 전력소모량이 훨씬 줄어들기 때문에 에너지를 절약 할 수 있다.
2. 전류밀도에 따른 실험 결과 니켈함유량이 1ppm 이하의 기준치 이내의 값을 유지하기 위해서는 전류밀도가 1000A/m²(100mA/cm²)이상 되어야 한다.
3. NiCl₂ 농도에 따른 실험에서는 0.1mol/L까지는 기준치에 적합하였으나 0.2mol/L이상에서는 기준치를 훨씬 넘어 850ppm정도까지 나타났다. 그러므로 이 실험에서는 NiCl₂ 농도가 0.1mol/L까지가 가장 적당하다고 생각한다.

참고 문헌

- [1] 仁後悟, 真嶋宏, 平藤哲司, 栗倉泰弘, 岩井正雄 : 資源과素材, 109(1993), 337.
- [2] 周康根, 真目薫, 姉崎正治 : 資源과素材, 111 (1995), 49.
- [3] 周康根, 真目薫, 姉崎正治 : 資源과素材, 111 (1995), 55.
- [4] Marcel pourbaix, 1974 : "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", pp. 384-392.
- [5] 小山和也, 田中幹也 등, 2005 : "New energy saving copper recovery process by using ammoniacal alkaline solution containing", 한국자원리싸이클학회 학술발표회, pp. 197.