

폐솔더 박리액에서 주석, 구리, 납 및 질산의 회수

Recovery of Sn, Cu, Pb and HNO₃ from the spent solder stripping solutions

안재우*, 류승형, 김태영, 강명식, 안낙균
대진대학교 신소재공학과(E-mail: jwahn@daejin.ac.kr)

초 록 : 인쇄회로기판 패턴도금 박리과정 중 발생하는 폐솔더 박리액은 주석, 구리, 철, 납 등 유가금속이 함유된 질산계 폐액이다. 본 연구에서는 이러한 폐솔더 박리액에서 질산과 유가금속을 체계적으로 회수하는 기술을 개발하고자 하였다. 먼저 폐액을 80°C에서 3시간 정도 반응시켜 주석을 SnO₂ 상태로 90% 이상 회수가 가능하였다. 주석이 회수되고 구리, 철, 납만이 존재하는 질산계 폐솔더 박리액에서 확산투석을 이용하여 질산을 94% 이상 회수가 가능하였고 회수된 질산의 농도는 5.1 N 이었다. 질산을 추출한 폐액에서 침전제로 옥살산(Oxalic acid)을 사용하여 구리를 구리옥살레이트 상태로 침전시켜 타금속이온과 선택적으로 분리하였다. 마지막으로 폐액 중 용해되어있는 납을 65°C 이상에서 철 스크랩을 이용한 세멘테이션을 통하여 회수하였다.

1. 서론

최근 국내외적으로 환경오염에 대한 관심이 고조되고 있어 특정폐기물을 단순매립방법이 아닌 재활용을 통하여 환경오염방지 및 자원재활용을 할 수 있는 청정기술개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 중금속이 함유된 폐기물(폐액)의 경우 중금속의 함유량에 따라 재자원화 할 수 있는 양이 다양으로, 현재는 단순 폐기되고 있어 이에 대한 근본적인 대책이 요구되고 있다. 이중 하나가 PCB(인쇄회로기판) 패턴 도금공정에서 박리과정 중 다량 발생되고 있는 질산계 Solder-stripper이다. 이 폐액중에는 구리(Cu), 납(Pb), 주석(Sn) 등의 중금속과 질산성분이 다량 함유되어 있어 특정폐기물로 취급되고 있으며 이러한 폐기물은 PCB업체에서 처리하지 못하고 고비용을 지불하고 위탁처리업체에 맡겨야 하기 때문에 업체로서는 원가상승의 부담이 되고 있다. 또한 수거를 해가는 특정폐기물업체에서도 특별한 처리 방안이 없이 단순 중화침전법등에 의해 처리하여 침전물을 매립 하고 있다. 그러나 이러한 침전물의 경우 중금속이 다량 함유된 상태이어서 매립시에는 오히려 환경오염을 유발할 수 있기 때문에 큰 문제로 지적되고 있다. 더욱이 이러한 폐기물 중에는 구리성분이 5.0 ~ 10 g/L, 주석 10 ~ 30 g/L, 납 5.0-20 g/L, 철 5.0 ~ 10 g/L 정도로 함유되어 있으며, 질산도 250 g/L이상 함유되어 있기 때문에 단순 폐기한다는 것은 환경오염 측면 뿐만 아니라 자원재활용 측면에서 바람직하지 않다. 이미 선진국에서는 이에 대한 독자적인 처리방안이 개발되어 질산 및 유가금속 성분들을 일부 회수하고 있다. 그러나 국내의 경우는 아직까지 연구조차 미진한 상태이어서 향후 이들 폐기물이 다량 발생할 경우 큰 문제시 될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위한 신공정개발의 일환으로 폐솔더 박리액으로부터 가열 침전에 의해 폐액 내의 주석을 주석산화물로 침전시켜 회수하고 이어서 잔류 폐액에서 확산투석에 의해 질산을 분리·회수한 후 구리와 납을 회수하는 공정을 개발하고자 하였다.

2. 본론

본 연구에서는 폐솔더 박리액으로부터 주석, 질산, 구리, 납을 효과적으로 회수할 수 있는 공정을 개발하고자 하였다. 먼저 주석을 가열침전법을 사용하여 침전시킨 후 SnO₂로 회수하였으며, 이 경우 반응온도 80°C에서 3시간 정도 반응시킬 경우 약 90%의 주석이 선택적으로 침전되었고, 이 침전물을 수세한 후 여과하여 건조시켜 회수하였는데 XRD 분석 결과 대부분이 SnO₂, Sn의 함유량은 51.44%이었다. 주석이 제거된 폐액에서 확산투석기를 사용하여 질산을 회수하였는데 질산의 회수율은 약 94%이었다. 단 유리질산농도가 낮아질 경우 가수분해로 침전물이 형성되어 확산투석막의 성능저하가 일어나기 때문에 적절한 산의 회수율이 고려되어야 한다. 폐솔더 용액에서 주석을 침전시킨 후 여과액을 확산투석을 거쳐 질산성분을 제거하면 구리, 철, 납이 함유된 용액이 존재한다. 이러한 용액에서 구리를 회수하기 위하여 옥살산을 사용한 침전법을 사용하였다. 반응온도 60°C, 30 min. 조건에서 옥살산/구리 당량비 2.0에서 90% 이상의 구리가 침전되었으며 이때 철의 경우 2% 내외, 납의 경우는 4% 이내, 나트륨의 경우는 침전되지 않아 선택적으로 구리성분이 침전되었으며 이 침전물을 건조하여 copper oxalate(CuC₂O₄)로 회수가 가능하였다. 마지막으로 구리가 제거된 용액에서 납을 회수하기 위하여 철 스크랩을 사용하여 65°C에서 치환반응을 이용하여 납을 금속으로 회수할 수 있었다. 이에 대한 처리 공정도를 다음 그림 1에 나타내었다.

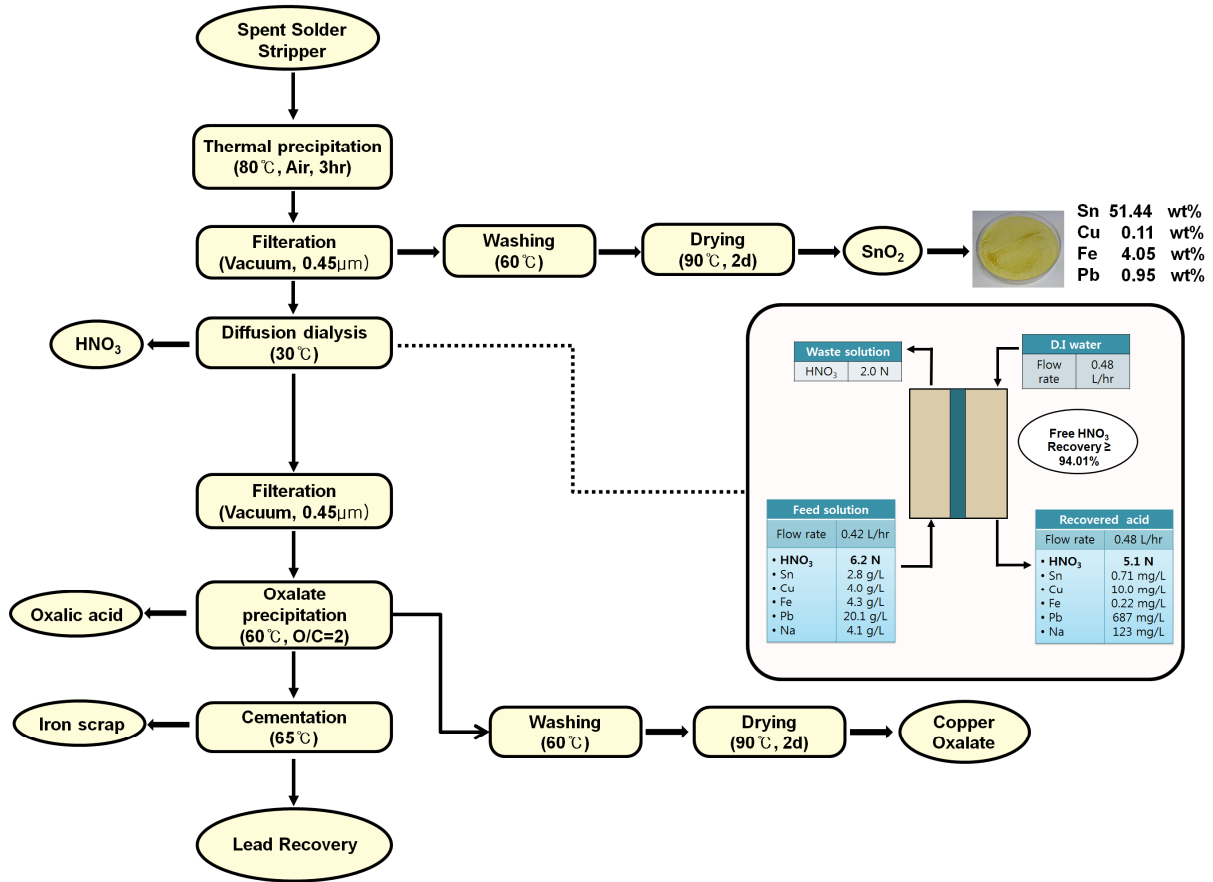


Fig. 1. Flowsheet for recovery of Sn, Cu, Pb and Nitric acid from the spent solder stripper.

3. 결론

질산계 폐솔더 박리액에서 유가금속과 질산의 회수를 위한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 폐액을 80°C에서 3시간 정도 반응시켜 주석을 SnO₂ 상태로 90% 이상 회수가 가능하였다.
- 2) 주석을 회수하고 난 후 확산투석법을 이용해 질산을 94.01% 정도 회수가 가능하였다.
- 3) 옥살산 침전법에 의해 구리를 구리옥살레이트 상태로 약 98%이상 회수가 가능하였다.
- 4) 철 스크랩을 이용한 세멘테이션을 통하여 납을 약 95%이상 회수가 가능하였다.

참고문헌

1. T. Keskitalo, J. Tanskanen, T. Kuokkanen, *Resources, Conservation and Recycling*, 49 (2007), 217.
2. Scott K, Chen X, Atkinson JW, Todd M, Armstrong RD, *Resources, Conservation and Recycling*, 20 (1997), 43.
3. M.S. Lee, J.G. Ahn, J.W. Ahn, *Hydrometallurgy*, 70 (2003), 23.
4. J.W. Ahn, J. G. Ahn, M.S.Lee, *Korean J. Met. Mater.* 40 (2002), 116.
5. Charlie Kerr, *Circuit world*, 30 (2004), 51.
6. H.M. Zhang, D.L. Li, D.B. Li, S. Cao, L.J. You, *Membr. Sci. Technol.* 26 (2006), 86.