

동폐수용액으로부터 수소환원법에 의한 동 회수

徐榮植 · 李鍾賢 · 元昌煥
忠南大學校 工科大學 金屬工學科

Recovery of Copper from Waste Water by H₂ Reduction

Young-Sik Seo, Jong-Hyeon Lee and Chang-Whan Won

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University

요 약

α -Etchant 부식액과 순수동액을 수소환원시킴으로 아래와 같은 결과를 얻었다.

- (1) 수소압 및 교반속도가 증가함에 따라 각각 300 psi, 500 rpm까지는 동 회수율은 증가하다가 그 이상에서는 오히려 감소하였으나, 반응온도에는 거의 영향을 받지 않았다. 이때 동 회수율은 순수동용액 및 α -Etchant 용액에서 최대 각각 약 90% 및 60%이었다. 또한 모든 실험에 있어 순수동용액이 α -Etchant 부식액에서 보다 약 30~40% 동 회수율이 증가하였다.
- (2) 반응시간이 증가하면 약 30분까지는 동 회수율이 증가하지만 그 이상에서는 거의 변화가 없었다. 이때 반응초기에는(30분까지) 침상형의 동분말이었지만 그 이상에서는 포도송이 모양의 nodule 형태로 성장되었고, 분말의 크기는 약 2~3 μ m이었다.

ABSTRACT

The recovery of copper from α -Etchant waste and pure copper solution was studied by the H₂ reduction process. The results of test were as following:

- 1) The recovery of copper was increased with increasing hydrogen pressure and stirring speed up to 300 psi and 500 rpm, respectively, and was decreased in the higher values. But the recovery of copper was not affected with reaction temperature. It was revealed that the maximum recoveries of copper from the fresh copper solution and α -Etchant solution reached 90% and 60%, respectively. And in all tests the copper recovery from pure copper solution is higher by 30~40% than that from α -Etchant solution.
- 2) The recovery of copper was increased up to 30 minute of reaction time, and after then it became constant. The copper particles prepared in the initial 30 min have the needle-like shapes and in the longer reaction time than 30 min the shape was changed into nodule-like form. The average particle size was about 2~3 μ m.

1. 서 론

α -Etchant 용액은 전자회사의 PC기판 회로 설정시 암모니아 수용액으로 동을 부식시킨 청색을 띤 폐기물이다. 이 폐기물 속에는 동(Cu)이 약 13~14% 정도 함유되어 있으므로 그 양은 상당하다 볼 수 있으며, 현장에서는 중화처리하여 그대로 방류하고 있는 실정이다. 따라서 본 실험에서는 자원재활용이라는 관점에서 이 폐액으로부터 수소환원법¹⁾을 이용, 동을 회수하고자 하며, 이때 같은 조건에서 순수 동 수용액으로부터 동을

회수하므로 그 회수율을 각각 비교 검토하여 보았다. 즉 각 반응에 대한 최적 조건을 구하기 위해 수소압력, 반응온도, 교반속도 그리고 반응시간의 영향을 조사하여 보았다.

본 연구에서는 상기 방법으로 동분말을 얻을 수 있으므로 항공기 및 자동차산업에 필수적인 Brake lining에 이용할 수 있어 그 응용이 기대된다. 아울러 이 기초 Data를 근거로 동도금 흑연분말을 제조하고자 한다. 상기 복합분말의 용도²⁾에 있어서 금속 카본 브러시는 흑연 18~35%, Cu잔부로 된 소결합금으로 대용량 회전

Table 1. The Composition of α -Etchant

Element	Cu	Ni	Pb	Fe	St	As
Content (wt%)	14	0.1	0.001	N.D.	N.D.	N.D.

변류기, 도금용 발전기, 고속 대용량 유도발전기, 자동차 시동용 전동기 등에 사용되고 있다. 이것은 예전부터 흑연분말과 Cu분말, 기타 분말을 혼합하여 성형한 후 소결되었으나 비중차가 심한 분말은 혼합이 어려우므로 조직상 균질한 제품을 제조하기 어렵다. 그러므로 흑연 분말에 Cu도금을 하든가 또는 Cu-Pb도금을 한 복합분말을 사용함으로써 좋은 결과를 얻고 있다. 또한 금속-세라믹 복합분말을 Al기 세라믹 복합재료로서 자동차, 항공, 전자산업 소재로서 널리 사용되고 있다^{3,4)}. 따라서 본 실험에서는 동 폐수용액으로부터 상기 복합 분말(동도금 흑연분말)을 제조하기에 앞서 수소환원법으로 동분말을 제조함에 따른 기초적 연구를 수행하고자 한다.

2. 시료 및 실험

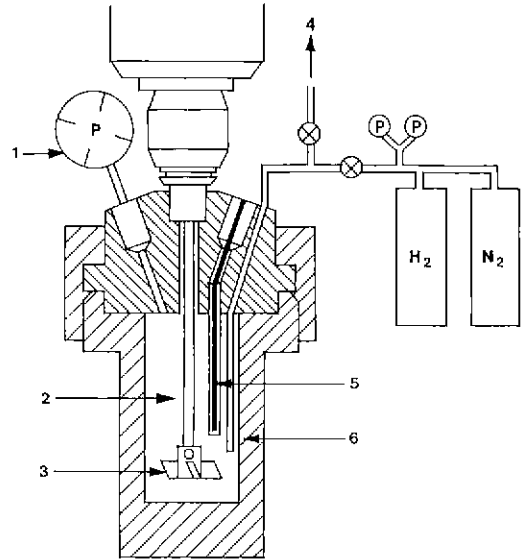
2.1. 시료

본 실험에 사용된 시료는 Table 1과 같이 14% 동이 함유된 α -Etchant 용액과 시판 특급시약 CuSO_4 용액을 적당량 희석하여 사용하였으며, 수소가스는 정제하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

실험은 소정의 동이 함유된 600 ml의 수용액을 Fig. 1과 같은 가압침출조의 반응용기에 넣은 후 가압침출조를 밀폐시킨다. 이어서 가압침출조의 가스 주입 및 방출 밸브를 열고 가압침출조내로 수소가스를 purging하여 반응용기내에 잔류하고 있던 공기를 방출시킨 후 밸브를 모두 잠그고 가열과 교반을 시작한다. 실험온도에 도달하면 가압침출조의 압력계이지에 용액의 증기압이 나타나게 되는데 이 압력에 실험조건에 필요한 수소압력이 더해질 때까지 가스주입 밸브를 통하여 수소가스를 주입한다. 이때를 반응시작으로 하여 일정시간 수소환원 반응을 진행시킨다. 일정시간 반응 후 가스 주입밸브를 잠그고 교반기의 작동을 중지시킨 후 가스방출 밸브를 열면 가압침출조내 압력이 감소하기 시작하여 이때를 반응종료시간으로 한다.

반종료 후 반응용기내의 용액(용액+동분말)을 고액분리하여 용액중의 잔류농도를 화학분석하였으며 고체(동분말)는 증류수로 깨끗이 세척하여 오븐에서 90℃의

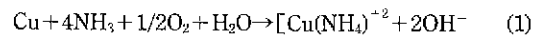
**Fig. 1.** Schematic diagram of experimental apparatus.

- 1) pressure gage
- 2) reaction vessel
- 3) stirrer
- 4) sampling out
- 5) temperature controller
- 6) heating element

온도로 건조시킨 후 SEM으로 관찰하였고, X-선 회절분석기로 성분분석하였다. 아울러 무게를 칭량함으로써 동 회수율을 정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

동에 대한 암모니아의 부식반응은 산소존재 하에서



와 같으며, 수용액의 암모니아 농도에 따라 여러종류의 동-아민 착이온을 형성하는 것으로 보고하고 있다⁵⁾. 본 실험에서 원료액으로 사용된 α -Etchant는 전자회사 PC 기판회로 설정시 암모니아 수용액으로 부식시킨 폐기물 이므로 상기식에 의한 동-아민 착이온 형태의 수용액으로 볼 수 있다. 상기 동이 함유된 수용액으로부터 수소환원법에 의한 동분말의 침전에 관한 배경은 다음과 같다⁶⁾. 즉, 금속염 수용액으로부터 수소가스로 금속을 환원, 침전시키는데는 반응온도와 수소압력의 영향이 큰 변수로 작용하며, 이때 반응식은



이때 평형 상수는

$$K = \frac{a_{H^+}^2}{a_{M^{2+}} \cdot a_{HSO_4^-}} \quad (3)$$

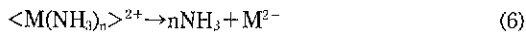
이다. 따라서

$$\log a_{M^{2+}} = -2pH - (\log K + \log a_{HSO_4^-}) \quad (4)$$

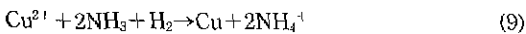
와 같은 관계가 성립되며 일정온도와 수소압력하에 침전이 일어남을 의미하며 평형상태에서 $\log a_{M^{2+}}$ 와 수용액의 pH의 관계는 직선관계이며 이 직선의 기울기는 2이다. 위의 식으로부터 보다 많은 금속을 침전시키기 위해서는 수소이온이 생성되자마자 제거하면 되는데 sulfate 이온을 첨가하여 아래와 같이 bisulfate를 형성하면 된다.



또 하나의 수소이온 제거방법은 알칼리 영역에서 침전이 이루어지도록 하는 것이다. 그러나 pH 7 이상에서는 수산화물이 생성되므로 침전을 방해하게 된다. 따라서 이와같은 침전을 방지하기 위해서는 금속이온을 complex (착화합물)로 만들어 주어야 한다. 그러나 이와 같은 착화반응이 너무 강하면 free 금속이온농도가 너무 낮아 환원이 일어나지 않으므로 적당한 양의 complexing agent를 첨가해야만 한다. 니켈염 수용액의 일반적인 complexing agent로서는 암모니아를 첨가하는데 다음과 같은 반응에 의해 금속이 침전된다.



위의 사실로부터 암모니아 농도가 증가하면 유리산의 중화작용으로 동이온의 침전은 촉진되지만 착화반응에 기인하여 환원될 수 있는 동이온의 감소 때문에 반응은 방해를 받게 된다. 따라서 최적조건의 NH_3/Cu^{2+} 몰비 값이 존재하게 된다. 이와 같이 Cu의 수소환원 침전 반응에서 암모니아의 작용은



와 같다.

또한 금속염 수용액으로부터 금속의 환원, 석출을 위한 핵생성 반응에는 두가지 종류가 있는데 첫째는 핵생성이 일어나기 위해서는 반드시 촉매역할을 하는 활성화된 고체표면을 필요로 하는 heterogeneous반응이며 다른

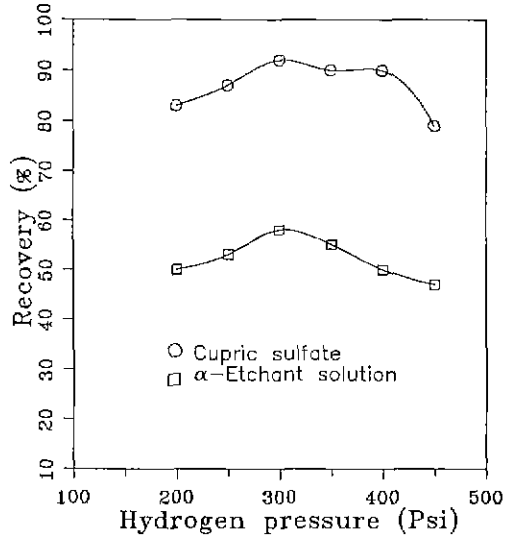


Fig. 2. Effect of hydrogen pressure on metallization of copper. (Cu initial conc : 11.5 g/100 ml. Temp. : 205°C, stirring speed : 500 rpm)

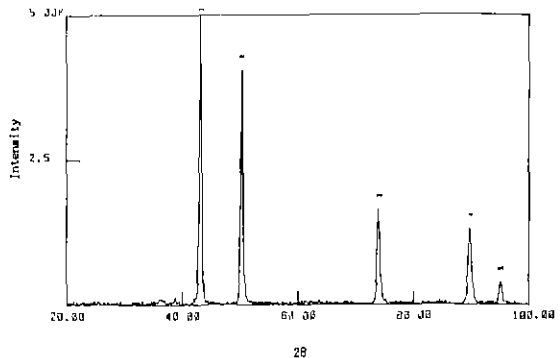


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of copper powder prepared.

하나는 고체 표면을 필요로 하지않고 수용액 중에서 핵생성이 일어나는 homogeneous반응이다.

Fig. 2는 동의 초기농도 11.5 g/100 ml, 반응온도 205°C, pH 8.6(자연 pH), 반응시간 1시간, 그리고 교반속도를 500 rpm으로 고정했을때 동의 회수율에 미치는 수소압의 영향을 나타낸 것이다. 이 그림에 의하면 순수 동용액과 α-Etchant 공히 수소분압이 300 psi까지는 동의 회수율이 증가하다가 그 이상에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. 여기서 순수 동용액의 회수율이 α-Etchant 용액에서 보다 35% 가량 높은 것은 식 (5)에서와 같이 H⁺이 SO₄²⁻와

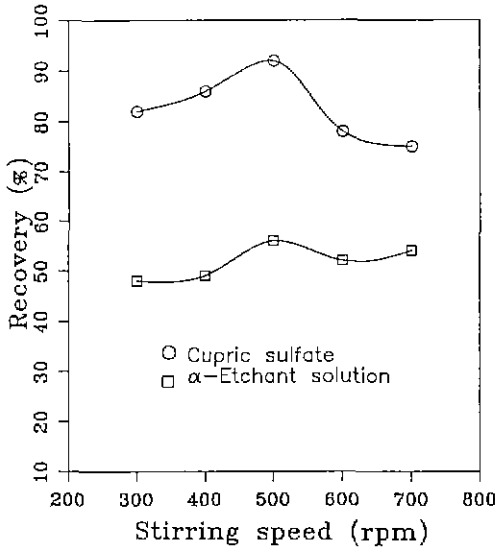


Fig. 4. Effect of stirring speed on metallization of copper.
(Cu initial conc. : 11.5 g/100 ml, Temp. : 205°C, Hydrogen pressure : 300 psi)

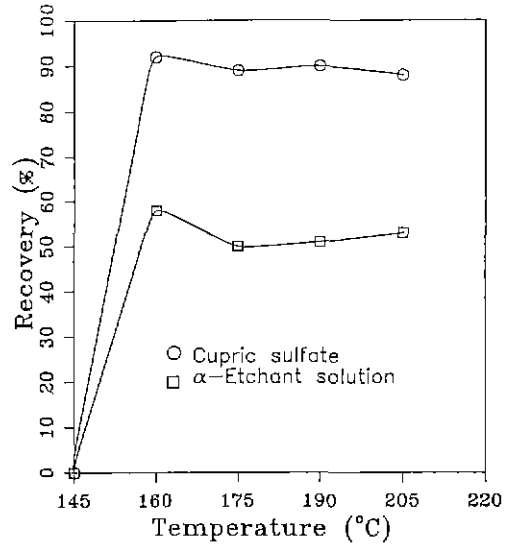


Fig. 5. Effect of temperature on metallization of copper.
(Cu initial conc. : 11.5 g/100 ml, stirring speed : 500 rpm, Hydrogen pressure : 300 psi)

작용하여 bisulfate를 형성하므로 H⁺을 감소시키므로 식 (2)에서 금속동의 환원이 증대되는 것으로 사료되며, 또한 식 (8)에서 언급한 바와 같이 NH₃/Cu⁻²의 최적비가 존재할 것이므로 NH₃의 농도가 이 조건을 만족시키지 못하기 때문이라 사료된다. 이 부분에 대해서는 차후 체계적으로 NH₃를 분석하여 밝히고자 한다. 이때 얻은 동분말에 대한 X-선회절 peak는 양쪽 공히 Fig. 3에서와 같이 순수한 동peak를 보였고, 역시 화학분석에서도 거의 순수한 동분말임이 확인되었다.

Fig. 4는 동이온 농도를 11.5 g/100 ml, 반응온도 205°C, pH 8(자연 pH), 반응시간 1시간, 그리고 수소압을 300 psi로 고정시키고 교반속도에 따른 동의 회수율을 조사한 것이다. 이 그림에서도 역시 순수 동용액을 사용할 때가 α-Etchant를 사용할 때보다 약 30% 가량 동의 회수율이 증가하고 대체로 Fig. 2와 같은 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 특히 500 rpm에서 공히 최대의 회수율을 보이고 있다.

Fig. 5는 동이온농도를 11.5 g/100 ml, 교반속도 500 rpm, pH 8(자연 pH), 반응시간 1시간, 그리고 수소압 350 psi로 고정시키고 동의 회수율에 미치는 반응온도의 영향을 조사한 것이다. 이 그림에 의하면 역시 Fig. 2.4에서와 같은 경향을 보이고 있으나 동의 회수율은 반응온도에 큰 영향을 받지 않음을 볼 수 있다.

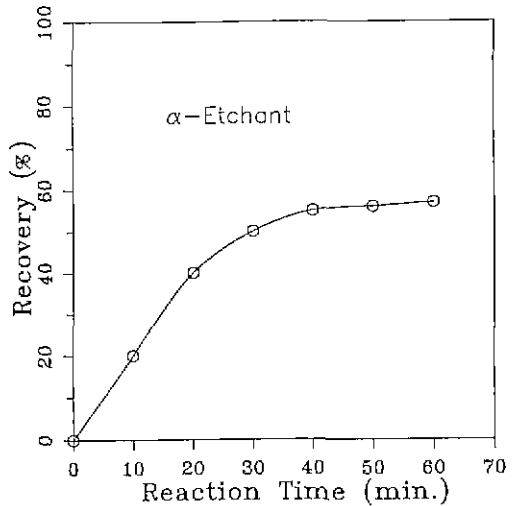


Fig. 6. Recovery of metallic copper as a function of reaction time.
(Cu initial conc. : 11.5 g/100 ml, stirring speed : 500 rpm, Hydrogen pressure : 300 psi, Temp. : 205°C)

Fig. 6은 동이온 농도 11.5 g/100 ml, 교반속도 500 rpm, 수소압 300 psi, pH 8.6(자연 pH), 그리고 반응온도를 205°C로 고정시키고 반응시간에 대한 동의 회수율을 조사한

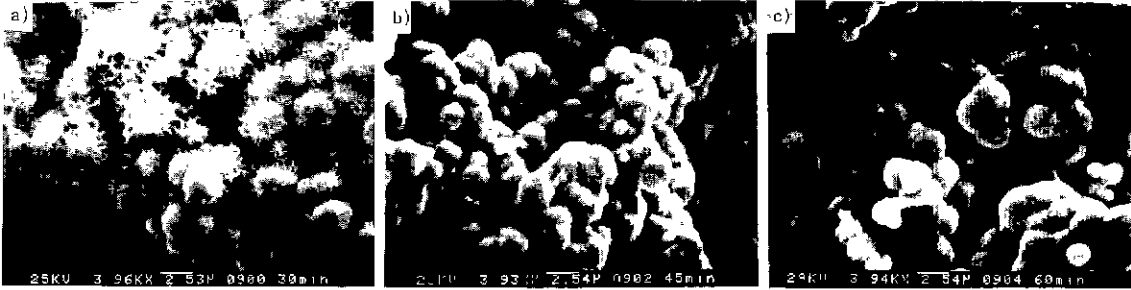


Photo. 1. SEM micrographs of Cu powders prepared by H₂ reduction at various reaction time.
 (a) 30 min (b) 45 min (c) 60 min

것이다. 이 그림에 의하면 반응초기에 급격히 회수율이 약 50%로 증가하다가 반응시간 30분이 경과하면 그 이상의 증가는 없는 것을 볼 수 있다. 이때 각 반응시간에 따른 동분말들의 전자현미경 관찰 결과는 Photo. 1과 같다. 즉 30분 이하의 반응시간에서는 Photo. 1-a)와 같이 동 이온은 핵생성 및 성장과정을 통하여 침상 모양의 동분말을 형성하다가 시간이 지남에 따라 입자 성장이 이루어져 45분 60분에서는 포도송이 모양의 nodule 형태로 성장됨을 보이고 있고, 이때 크기는 2~3 μm임을 알 수 있다.

4. 결 론

α-Etchant 부식액과 순수동용액을 수소환원시킴으로 아래와 같은 결과를 얻었다.

- (1) 수소압 및 교반속도가 증가함에 따라 각각 300 psi, 500 rpm 까지는 동 회수율은 증가하다가 그 이상에서는 오히려 감소하였으나, 반응온도에는 거의 영향을 받지 않았다. 이때 동 회수율은 순수동용액 및 α-Etchant 용액에서 최대 각각 약 90% 및 60%이었다. 또한 모든 실험에 있어 순수동용액이 α-Etchant 부식액에서 보다 약 30~40% 동 회수

회수율이 증가하였다.

- (2) 반응시간이 증가하면 약 30분까지는 동 회수율이 증가하지만 그 이상에서는 거의 변화가 없었다. 이때 반응초기에는(30분까지) 침상형의 동분말이었지만 그 이상에서는 포도송이 모양의 nodule 형태로 성장되었고, 분말의 크기는 약 2~3 μm이었다.

참고문헌

1. F. H. Habashi ; "Extractive Metallurgy" Gordon and Breach, Science Publishers, Inc. 256 (1969).
2. 문인형, 윤덕용, 이방식 ; 분말야금학, 대한금속학회편, 회중당, 38 (1987).
3. 김낙준, 이두영, 이성학, 안상호 ; 대한금속학회지, 28, 43 (1990).
4. J. S. Benjamin and M. J. Bomford ; Metal Trans. A. 8, 1301 (1977).
5. F. H. Habashi ; "Extractive Metallurgy" Gordon and Breach, Science Publishers, Inc. 47 (1969)
6. ibid ; "Extractive Merallurgy" Gordon and Breach, Science Publishers, Inc. 258 (1969).