

銅電解鍍金工場 Sludge로부터 銅의 回收

黃龍吉 · 金蓮洙 · 金宰逸

東亞大學校 金屬工學科

Recovery of Copper from Sludge of Copper Electro-Plating Plant

Young-Gil Hwang, Youn-Soo Kim and Jae-II Kim

Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University

ABSTRACT

The metallic copper was recovered from sludge of the copper electro-plating plant by pyrometallurgical process. The reducing agent was Pyrolyzed from waste tires and the flux was a mixture Na_2CO_3 , NaB_4O_7 and glass. The green sludge contained 87.5% moisture and 12.5% solid with 56.5% Cu and 1.59% Fe. The sludge dried at 100°C was analyzed to be $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CuO by XRD analysis. The former was 84% and the latter 16%. However, the calcined sludge at 500°C was 49% $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ and 51% CuO . The sludge could be smelted at 1100°C for two hours with 6 to 8 moles carbon with respect to copper to produce metallic copper (> 90%) with recovery of 9% or above.

1. 서 론

전해채취법에 의한 동박판제조 공장이나 동전기도금공정에서 발생하는 sludge와 동가공공장에서 산세처리를 하여 생성된 폐산 등을 알카리 중화해서 용액을 폐기하고 남은 sludge는 폐기물 처리하거나 일부 회수 처리하고 있는 실정이다. 이 sludge는 산업폐기물로서 매립이나 다른 방법에 의해 폐기 처리할 경우 환경오염문제를 야기하고 있는 실정이다. 그래서 이 sludge를 이용하여 유가금속인 동을 회수함에 있어서 환원제로서 페타이어 건류탄¹⁻³⁾을 사용하며 flux의 일부로 파유리를 사용하여, 제련함으로써 페타이어와 파유리가 환경오염에 미치는 영향을 조금이나마 해소하고 동시에 환원실험에서 생성하는 slag를 flux로 재사용함으로써 폐기물을 감소시키고자 하는 목적으로 기초실험을 하였다.

2. 실험방법

실험할 시료는 sludge를 100°C 에서 건조한 시료와 500°C 에서 가열처리한 시료로써 물리, 화학적특성을 조사하기 위하여 화학분석 및 X-선회절분석과 전자현미경으로

조사하고 EDX분석을 하였다. 이러한 시료의 물성을 조사한 후 환원제로 페타이어 건류탄(C: 90%)을 준비하였다. 그리고 flux는 저온에서 제련할 목적으로 파유리와 붕사(NaB_4O_7)와 공업용 소다회(Na_2CO_3)를 준비하여 소정의 배합비로 배합한 후에 muffle로에서 1100°C 에서 2시간 유지하여 환원실험을 하였다¹⁾. 실험에 사용한 각 flux²⁾의 조성을 Table 1에 제시하였다. 또 제련시 회수한 slag를 폐기함으로써 유발하는 환경문제를 방지함과 동시에 flux로 사용한 붕사와 소다회가 비교적 고가이므로 이들 flux를 사용하여 생성된 slag를 재활용하는 목적으로 recycling하여 실험하였다.

Table 1. Composition of various fluxes (Wt%)

	Na_2CO_3	Glass	NaB_4O_7	Slag I+II+III+IV
Flux I	67	-	33	-
Flux II	-	50	50	-
Flux III	-	67	33	-
Flux IV	-	76	25	-
Slag for recycling	-	-	-	100

3. 실험결과 및 검토

3.1. Sludge의 물성과 화학적 성질

Sludge을 100°C에서 건조한 결과 고체는 12.5%이고 휘발분(주로 H₂O)은 87.5%이었다. 이 건조 sludge의 화학분석결과 Cu가 56.5%, Fe가 1.59%가 함유되어 있었다. 그리

고 다른 조성을 알아 보기 위해 EDX로 분석한 결과는 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 동 이외에도 주로 S, O, C, Fe 등을 함유하고 있었다. 이 시료의 X-선 회절분석결과를 Fig 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 건조 sludge는 주로 Cu₂SO₄(OH)₂ · 2H₂O와 CuO의 형태의 황산염과 산화물로 구성되어 있었다. 또 이 시료가 이 두가지 물질로만 구성되어 있다고 가정할 때 화학분석결과와 X-선회절분석 결과로부터 계산한 결과 Cu₂SO₄(OH)₂ · 2H₂O가 84.53% CuO가 15.47%이었다. 또 이 건조한 시료를 하소하기 위하여 500°C까지 가열처리한 시료의 X-선회절분석결과를 Fig. 2에 실었다. 500°C에서는 그림에서 보는 바와 같이 Cu₂O(SO₄)와 CuO로 변화되었다. 이것은 제 1식과 같이 열분해되어 Cu₂O(SO₄)와 CuO가 생성되었다고 생각된다. 이것 또한 화학분석결과와 X-선회절분석 결과를 토대로 계산한 결과 CuO가 51%, Cu₂O(SO₄)가 49%로 되어 있음을 알 수 있었다.

Table 2. EDX analysis of dried sludge

Element	Weight %	Error	Atomic %	Error
O	17.66	0.195	42.13	0.454
Si	1.87	0.037	2.54	0.251
S	13.00	0.092	15.47	0.706
Cl	0.21	0.012	0.23	0.085
Ca	0.41	0.018	0.39	0.111
Fe	3.25	0.079	2.22	0.205
Ni	0.45	0.038	0.29	0.059
Cu	59.42	0.521	35.69	0.571
Zn	0.89	0.075	0.52	0.060

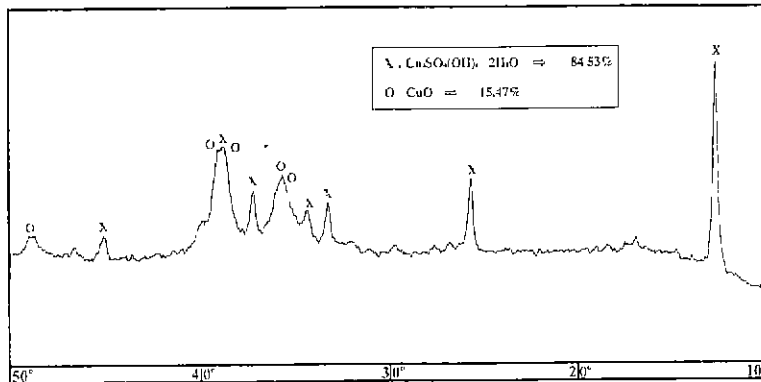


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the sludge dried at 100°C

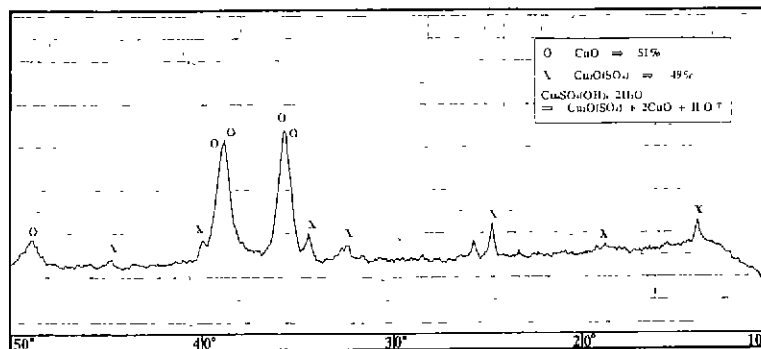
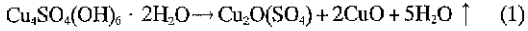


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the sludge calcined at 500°C.

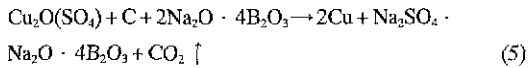
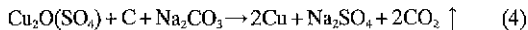


3.2. Flux 종류와 탄소첨가량별 환원실험

Sludge를 건조한 시료와 페타이어 건류탄 및 각 종 flux를 배합하여 소정의 양을 porcelain crucible에 장입하고 뚜껑을 닫은 후 muffle노에 장입하여 1100°C에서 2시간동안 반응시킨 결과 다음 제 (2)식, (3)식과 같이 반응이 진행되어 동이 환원되었다고 추측된다.⁶⁻⁸⁾



또 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 제 (1)식에서와 같이 가열하면 열분해되어 CuO와 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ 가 생성되었으므로 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ 는 다음 제 (4)식과 (5)식에 의해 환원되었다고 생각됨으로 이 (2)~(5)식을 기초로 건류탄과 flux를 배합하여 실험한 결과를 Fig. 3~6에 제시하였다. 실험에서 생성된 slag는 Na^+ , $(\text{SiO}_3)^{2-}$, $(\text{B}_2\text{O}_7)^2$, $(\text{SO}_4)^2$ 계의 화합물로 생각된다.



이상과 같은 이론하에서 Flux I을 시료당 20 wt%첨가하고 탄소 배합변화량에 따라 실험한 결과를 Fig. 3에 제시하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 건류탄 4~6 mol 사용할 때에 동의 회수율은 80%이상에 도달하였고, 7 mol 이상에

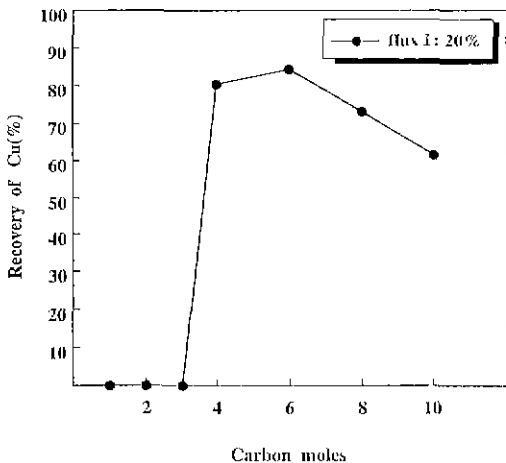


Fig. 3. Recovery of metallic Cu with carbon with respect to copper in sludge using flux I at 1100°C.

서는 회수율이 감소되는 경향을 보였다. 이것은 탄소가 많이 함유되면 slag의 유동성이 감소되기 때문에 동의 응집, 침강을 저해함으로 동의 회수율이 감소된 것으로 생각된다⁹⁾.

Flux II를 사용하였을 때 탄소사용량 변화에 따라 환원실험한 결과를 Fig. 4에 제시하였다. Fig. 4에서 보여주는 바와 같이 탄소 7 mol에서 회수율이 최고임을 보여주었고 탄소 사용량이 적을 때와 많을 때는 회수율이 감소되는 경향을 보였다. 이 이유는 적을 때는 환원제 부족으로 생각되고 많을 경우는 slag의 유동성을 저해하기 때문이라 생각된다.

Fig. 5는 flux III를 사용했을 때의 결과인데 Flux III을 사용했을 때에도 역시 탄소 7 mol에서 가장 양호한 회수율을

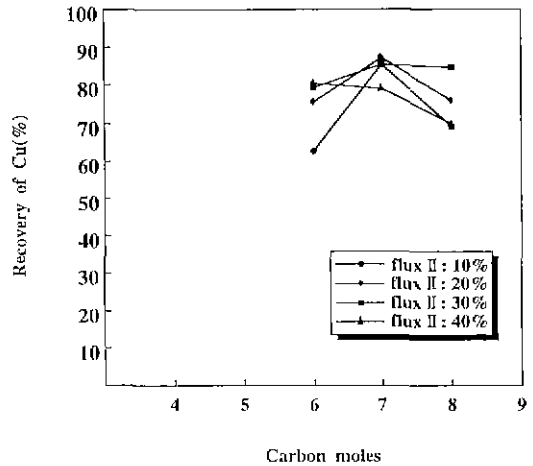


Fig. 4. Recovery of Cu with carbon in flux II at 1100°C.

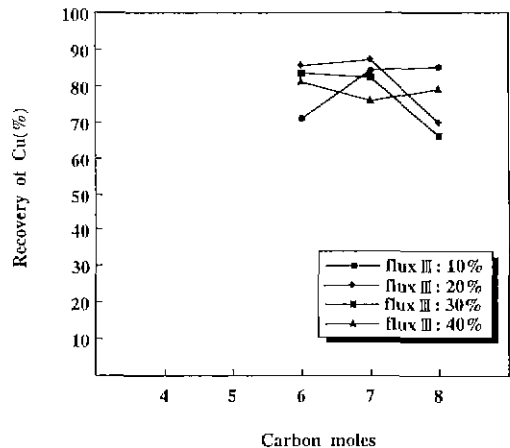


Fig. 5. Recovery of Cu with carbon in flux III at 1100°C.

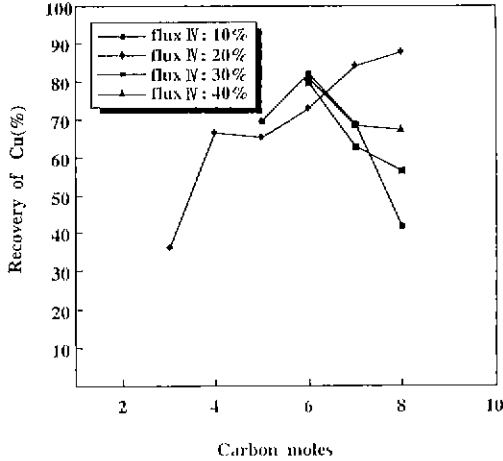


Fig. 6. Recovery of Cu with carbon used flux IV at 1100°C.

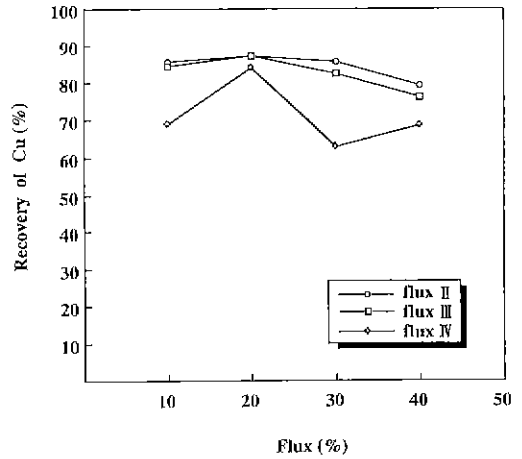


Fig. 8. Recovery of Cu with various of fluxes containing 7 moles at 1100°C

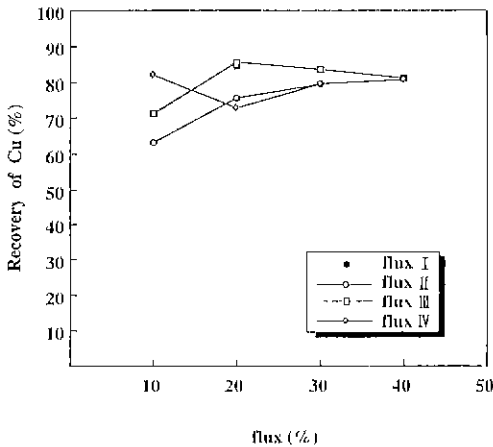


Fig. 7. Recovery of Cu with various flux contents containing 6 moles carbon at 100°C.

나타내고 있다. Flux IV를 첨가하여 환원실험을 하였을 때는 탄소 6 mol에서 가장 양호한 회수율을 보이고 있으나 예외적으로 20%를 첨가하였을 때는 8 mol까지 첨가하여도 회수율은 계속 증가하는 경향을 보이고 있다. 그리고 이 flux는 탄소첨가가 증가됨에 따라 급격한 회수율 감소를 보이고 있는데 이것은 유리가 많이 첨가되어짐에 따라서 slag의 유동성이 크게 떨어지기 때문인 것으로 추측된다. 이러한 것은 회수된 동시편을 보면 환원은 되었지만 나쁜 유동성으로 인해 용해 침강되지 못한 동분말들을 볼 수가 있었다.

Fig. 7은 탄소 6 mol첨가시 flux종류별 첨가량별 환원결과이다. 그림에서 보듯이 첨가량이 20%일 때 양호한 회수

율을 나타내었고 6 mol에서 flux가 많이 첨가되어도 회수율에는 큰 영향이 없는 것을 알 수 있었다. Fig. 8은 탄소 7 mol를 첨가했을 때 flux종류별 첨가량별 회수율을 본 것인데 이것 또한 flux첨가량 20%일 때 양호한 회수율을 나타내었고 flux III, flux IV로 갈수록 즉, 유리가 많이 첨가되어진 flux일수록 회수율이 떨어지는 것을 알 수 있었다.

그리고, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 및 파유리롤 Flux로 사용하여 생성된 slag는 주로 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계의 다성분계로 조성된 slag이고 이 slag에는 Fig 9에서 보여주는 바와 같이 환원되지 못한 CuO , Cu_2O 가 생성slag와는 화학적으로는 안정하게 존재하고 있다.그러므로 이 들 slag를 혼합하여 Flux로 재활용함으로써 고가인 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 과 Na_2CO_3 를 절감하고 slag폐기를 발생량을 최대한 감소시키고 동시에 Cu회수율을 증가시키기 위한 목적으로 flux의 recycling공정을 확립하고자 실험한 결과를 Fig. 10에 제시하였다.

Fig. 10은 탄소첨가량별로 flux대용으로 slag를 20%, 40% 첨가하여 1100°C에서 2시간동안 Muffle노에서 환원실험한 결과 탄소가 5 mol, flux 40%를 사용했을 때 Cu의 회수율이 90%에 도달하였으며, 대략 환원제용 탄소 5~7 mol 사용하고, slag를 20%, 40%사용한 범위에서 Cu의 회수율이 비교적 양호한 결과를 얻었다. 각 조건별로 환원실험하여 회수한 동의 품위는 94.4%~96%범위였다.

그리고, 100°C로 건조한 sludge와 500°C로 가열처리한 sludge를 환원실험해서 회수한 동의 형상과 조직을 조사하기 위하여 전자현미경으로 조사한 결과를 Photo 1에 제시하였다. Photo. 1에서 보는 바와 같이 Photo. 1의 (a)는 100°C에서 건조한 sludge이며 이것은 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

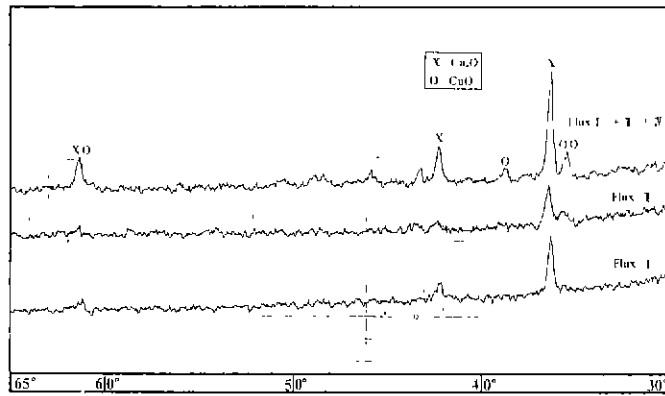


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of slags.
 Flux II → Na₂B₄O₇ : glass = 1 : 1
 Flux III → Na₂B₄O₇ : glass = 1 : 2
 Flux IV → Na₂B₄O₇ : glass = 1 : 3
 Flux II + III + IV : recycling of slag

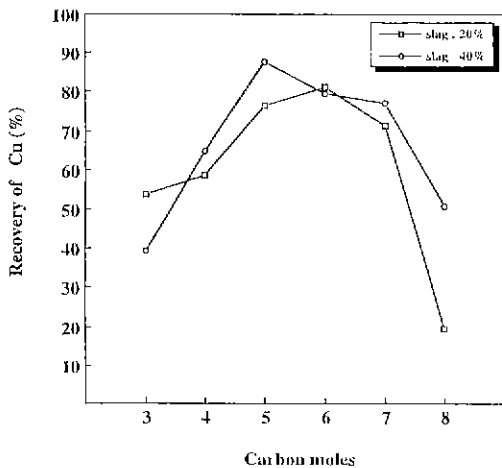


Fig. 10. Recovery of Cu with carbon in recycled slag instead of flux at 1100°C.

와 CuO로 구성된 미립자이고 Photo 1의 (b)는 sludge를 500°C로 가열처리한 사진이며 이것은 Cu₂O(SO₄)와 CuO가 거의 1 : 1 비율로 구성된 입자들이다. Photo. 1의 (c)는 회수한 동(Cu : 94.4%, 화학분석)의 조직인데 사진에서 보는 바와 같이 불순물이 grain-boundary에 모이고 grain내부에도 분포하며 matrix에는 산재되어 있음을 보여 주고 있다. 이들 불순물의 종류를 조사하고자 matrix, grainboundary, grain내부의 불순물들의 성분을 EDX분석한 결과를 Table 3에 제시하였다. Table 3에서 (A)는 matrix이며 이 중에는 불순물로 Si가 0.9%정도 포함되어 있고 (B)는 grain-boundary

Table 3. EDX analysis of matrix and inclusions

	Element	Weight %	Error	Atomic %	Error
(A)	Si	0.90	0.022	2.01	0.203
	Cu	99.10	0.513	97.99	0.966
(B)	C	9.45	0.559	30.84	0.084
	O	4.64	0.077	11.38	0.300
	S	7.84	0.054	9.59	0.730
	Cu	78.07	0.439	48.18	0.889
(C)	O	2.91	0.063	9.60	0.229
	Si	0.54	0.017	1.02	0.163
	S	11.27	0.069	18.55	0.914
(D)	Si	1.47	0.030	3.26	0.248
	Cl	0.68	0.018	1.20	0.189
	Cu	97.84	0.535	95.55	0.914

dary내에 있는 불순물 분포이고 (C)는 grain내부에 분포하는 불순물이며 (D)는 matrix에 산재되어 있는 불순물을 조사한 결과이다. 이들 EDX분석결과에서 보는 바와 같이 환원된 동은 grain-boundary에는 응집현상으로 함입되고 matrix에는 산재된 현상으로 분포되어 있으며 불순물 종류는 S, O, C, Si 등이 주를 이루고 있다.

4. 결 론

동전해도금 공장의 sludge중의 동을 회수하기 위하여 기

초실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sludge는 물을 87.5%를 함유하고 solid 성분은 12.5% 이었다.
2. 화학분석결과 건조시료중에는 Cu는 56.5%, Fe가 1.59%가 함유되어 있었다.
3. X-선회절분석과 화학분석한 결과로부터 sludge중에는 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 84%, CuO가 16%정도의 비율로 되어 있었고, 또 500°C까지 가열한 시료는 Cu_2O (SO_4)가 49%, CuO가 51%의 비율로 되었다.
4. Sludge를 Na_2CO_3 와 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 가 2:1인 비율로 섞은 flux와 환원제로서 페타이어 건류탄(C: 90%이상) 6 mol를 사용하여 1100°C에서 2시간 동안 환원시켜 84%까지 동을 회수할 수 있었다. 또 이 회수된 동의 순도는 94.4%이었다.
5. Sludge를 페타이어 건류탄 7 mol과 유리화 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 2:1로 섞은 flux 20 wt%를 사용하여 1100°C에서 2시간 동안 환원시킨 결과 동의 회수율이 87%까지 도달하였다.
6. 건류탄 6 mol, sludge를 환원실험하여 얻은 slag를 flux로 재사용하여 제련 한 결과 동이 90%회수 되었다.
7. 환원된 동에서 불순물(S, O, C, Si등)은 주로 입계에 모이는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 동아대학교 학술연구 보조비에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 황용길, 이상화, 이성룡 : 한국자원리싸이클링학회지, Vol. 4, No. 4, 1995, PP. 59-69.
2. 노갑주, 서형석 : 한국자원리싸이클링학회지, Vol. 4, No. 4, 1995, PP. 37-58.
3. T. Suzuki and M. Moto : AIME, December, 3rd, 1979 PP. 271-292.
4. M. P. Amsden, R. H. Sweetin and P. G. Treilmard : J. of Metals, June, 1978, P. 298.
5. A. И. ПОГОРЬЕВЫЙ 著, 領木陸三 譯 : "製鍊法の理論", 아그네(1973), PP. 81-91.
6. 講座. 現代의金屬學 製鍊法2 : "非鐵金屬의製鍊", 日本金屬學會(1970), PP. 7-10.
7. Terkel Rosenqvist : "Principle of Extractive Metallurgy", McGraw-Hill Book Company. New York(1972), PP. 264-267.
8. Bray : "Nonferrous Production Metallurgy", John Willey & Sons. (1963), P. 201.
9. T. Shibusaki and Y. Tosa : Isa Transaction, Vol. 17, No. 2, (1977), PP. 225-232.