

形狀分離法에 의한 廢 PCBs로부터 有價金屬의 回收研究

李在天 · 李敏溶* · 遠藤茂壽* · 申熙永

韓國資源研究所, 日本資源環境技術總合研究所*

Recovery of Metals from Printed Circuit Board Scraps by Shape Sorting Method

Jae-Chun Lee, Min-Yong Lee*, Shigehisa Endoh* and Hee-Young Shin

Korea Institute of Geology, Mining, and Materials, Taejon, Korea

Natioal Institute for Resources and Environment, Materials Processing Dept., Tsukuba-shi, Japan*

요 약

형상분리법을 이용하여 폐 PCBs로부터 금속성분을 회수하는 연구가 수행되었다. 기판에 붙어있는 모든 전자부품을 제거한 뒤 절단기 및 cutting mill을 사용하여 -3 mm이하로 조쇄하였다. 이 조쇄물을 충격형 분쇄기로 분쇄하여 금속성분들을 단체분리하였으며 햄머의 회전속도가 분쇄물의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 경사진동판을 사용하는 형상분리법을 이용하여 분쇄된 PCBs로부터 금속성분들을 분리회수하는 실험을 행하였으며 경사진동판의 진동강도 및 경사각이 분리효율에 미치는 영향을 검토하였다. 경사진동판의 최적 조업조건은 진동강도, $Kv=1.40$ 그리고 진동각, $\theta=10^\circ$ 이었다. 본 실험조건에서 회수율과 품위가 각각 90% 이상인 금속성분의 분리회수가 가능하였다.

ABSTRACT

The recovery of metals from printed circuit board(PCBs) scraps was investigated by utilizing a shape sorting method. After all electronic parts mounted on the board were removed, PCBs were pulverized to particles smaller than 1 mm by a swing hammer type impact mill in order to liberate metal components. Metals were separated from nonmetallic components by an inclined vibrating plate (IVP). The metal separation efficiency was measured as a function of vibration intensity and inclined angle. The maximum efficiency was obtained when IVP was operated at the vibration intensity(Kv) of 1.40 and the inclined angle of 10° . The grade of the metal components was recovered from PCBs exceeding 90% by using IVP.

1. 서 론

전자제품 생산량의 증가 및 관련산업의 급격한 발전으로 제품의 주기가 짧아짐에 따라서 해마다 막대한 양의 전자 스크랩들이 발생하고 있다. 전자 스크랩은 일반적으로 40%의 금속, 30%의 불용성 화합물, 30%의 플라스틱으로 구성되어 있으며 금, 은, 팔라듐 및 로듐 등과 같은 귀금속들도 함유되어 있다.^{1,2)} 스크랩의 리사이클링은 귀금속의 회수로부터 시작되었는데 현재 구리, 주석 등과 같은 유가금속들도 회수의 대상이다.

지금까지 전자 스크랩의 리사이클링에는 주로 고로 용련을 사용하는 건식법이 이용되어 왔다.^{3,4)} 이 공정은 다양한 종류의 전자부품들이 부착되어 있는 PCBs(Printed Circuit Boards)들로부터 귀금속 및 구리를 회수하는데 목표를 두고 있다. 건식야금법은 형태가 다양한 종류의 스크랩을 구별없이 처리할 수 있다는 장점이 있으나 대기오염, 귀금속의 손실, 상당량의 슬래크 발생 및 일반금속의 회수율이 낮다는 단점이 있다.

습식법은 플라스틱의 연소와 분진발생에 의한 공해를 유발하는 건식법보다 환경보호 측면에서 장점을 가지고 있다.

6.7) 따라서 앞으로 환경규제가 점점 더 엄격하여짐에 따라 습식법은 전자 스크랩으로부터 유가금속의 회수뿐만 아니라 유해원소의 제거에 의한 무해화 처리에 유력한 방법이 될 것이다.

전자 스크랩을 습식법^{6,8-10)}으로 처리하기 위하여 물리적 전처리공정이 선행되는데 이 공정이 효율적으로 확립되어 있으면 뒤 이온 유가금속의 추출 및 분리정제 공정이 훨씬 용이하여 진다. 특히 PCBs의 경우 산에 의한 금속의 직접 침출시 일부 유기화합물들이 동시에 용해되어 용액을 오염시켜 분리정제 공정을 어렵게 하는 경우가 종종 발생한다. 따라서 습식법으로 전자 스크랩을 처리하는 경우 먼저 물리적인 선별법으로 스크랩을 효율적으로 분리하는 것이 매우 중요하다.¹¹⁾

스크랩의 전처리 공정은 파쇄, 분쇄에 의한 스크랩 부피의 감소와 물리적 선별 공정 등으로 이루어져 있는데 비철 금속의 회수에 주로 이용되는 물리적 선별법은 비중선별법 또는 eddy current 분리법 등이다. 이 중에서 eddy current 분리법은 스크랩의 분쇄시 발생하는 작은입자에 적용할 수 없다는 단점이 있다.

Koyanaka 등은¹²⁾ 물리적 선별법을 이용하여 printed wiring board(PWB)로부터 구리를 분리, 회수하는 연구를 하였다. PWB 스크랩을 분쇄하여 구리성분들을 비금속 성분으로부터 단체분리한 뒤 각 성분들의 형상의 차이를 이용하는 형상분리법으로 경사진동판에서 구리입자들을 분리, 회수하였다.

본 연구에서는 경사진동판을 사용하는 형상분리법으로

폐 PCBs로부터 구리 및 납의 주성분인 주석과 납을 분리, 회수하고자 하였다. 충격형 분쇄기에 의한 PCBs의 분쇄시 햄머의 속도가 분쇄물의 특성과 형상분리시 금속입자의 분리에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 형상분리시 경사진동판의 경사각과 진동강도 등과 같은 조업변수가 금속성분의 분리에 미치는 영향도 검토하여 최적 조업조건을 결정하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 실험에 사용한 실험재료는 폐 PCBs로서 부착되어 있는 모든 전자부품들을 제거한 뒤 사용하였다. PCBs에서 주요 금속성분의 조성은 구리가 28.36%, 주석이 1.93% 그리고 납이 1.14% 정도 이었다. PCBs는 절단기로 2~3 cm로 절단한 뒤 cutting mill(Orient Co., Japan)을 이용하여 3 mm 이하로 조쇄하였다.

2.2. 금속의 단체분리

조쇄된 PCBs로부터 금속성분들을 단체분리하기 위하여 충격형 분쇄기(swing hammer type impact mill)를 이용하여 분쇄하였다. 이 때 스크린의 구멍크기는 1.0 mmφ, 햄머의 회전속도는 26.5~61.3 m/s(3,800~9,000 rpm) 이었다. 분쇄 산물로부터 금속성분의 분리는 acetylene tetrabromide(Sp. Gr. : 2.955~2.975)를 사용하는 중액분리법으로 수행하였다. 분리된 금속성분에 함유되어 있는 순수 금속을 화학분석하

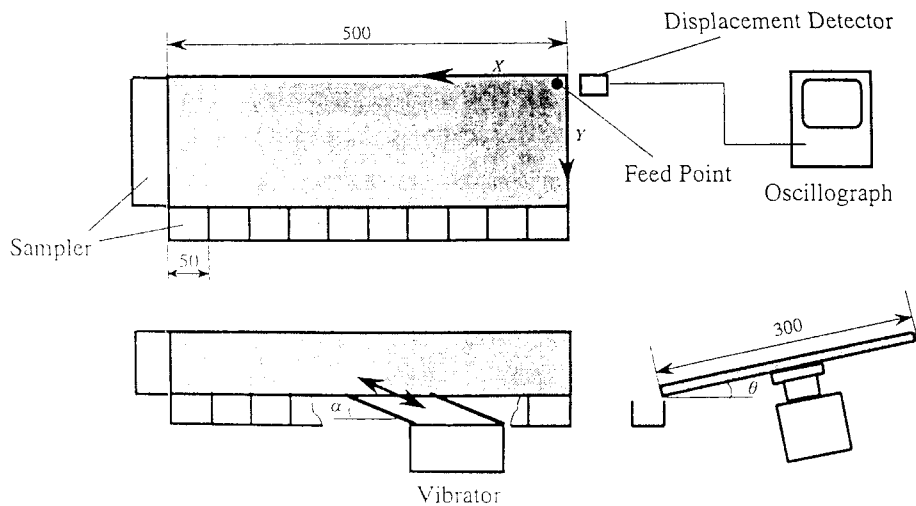


Fig. 1. Schematic of an inclined vibrating plate for shape sorting.

여 금속의 단체분리도를 측정하였다.

2.3. 분쇄물의 특성 조사

분쇄물의 입도분포는 JIS 표준체로 측정하였으며 금속성분들의 분포를 입도별로 조사하였다. 주사전자현미경(Scanning electron microscope)을 이용하여 금속입자들의 형태를 관찰하였다. 영상해석기(LA-555, PIAS, Japan)를 사용하여 +149 μm 금속입자들의 형상을 분석하였으며 anisometry(KI)와 space filling factor(φ) 값들을 구하였다.

2.4. 형상분리

분쇄물로부터 금속입자의 형상분리는 Fig. 1에서 보는바와 같은 경사진동판(Inclined vibrating plate)을 사용하여 수행하였다. 형상분리 실험은 분쇄물을 +297 μm 입자와 -297 μm~+149 μm 입자로 나누어서 실시하였다. Fig. 1에서 보는바와 같은 경사진동판은 수평방향에 대해 θ각으로 경사진 알루미늄 판(300×500×10 mm)으로 구성되어 있다. 진동기를 사용하여 정현진동을 진동판의 수평방향에 대해 α=30°의 방향, 각 진동수 100ms⁻¹로 경사판에 가하였다. 진동상태는 아래와 같이 진동강도, K,로 평가하였다.

$$Kv = c\omega^2 \sin\alpha / g \quad (1)$$

여기에서 c는 편진폭, ω는 각진동수, α는 진동각, g는 중력가속도이다. 경사진동판의 경사각을 조절한 뒤 일정한 진동을 가하면서 2 g/min.의 속도로 분쇄물을 공급하였다. 분

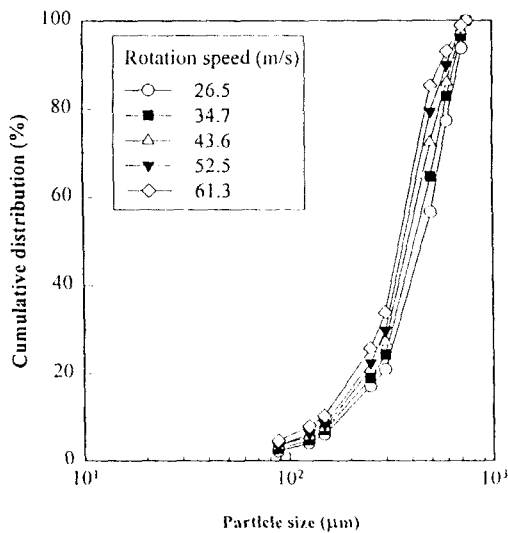


Fig. 2. The effect of rotation speed on particle size distributions of metallic particles in milled PCBs.

리되는 입자들은 시료의 공급점으로부터 수평방향으로 50 mm마다 설치되어 있는 회수병에 포집되었으며 중액분리법으로 금속과 비금속 입자를 분리하여 금속입자의 회수율과 Newton 분리효율(Newton's separation efficiency)를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. PCBs의 분쇄실험

금속성분들을 단체분리하기 위하여 스크린의 구멍크기가 1.0 mmψ인 충격형 분쇄기로 PCBs를 분쇄하였으며 얻어진 분쇄물중 금속입자들의 입도분포를 Fig. 2에 나타내었다. 햄머의 회전속도는 26.5~61.3 m/s이었다. 그림에서 보는바와 같이 햄머속도가 증가함에 따라 금속입자들의 입도가 약간씩 감소하였다. 햄머속도가 26.5 m/s일 때에 +297 μm 입자의 입도분포는 80%이었으나 햄머속도가 증가함에 따라 점점 감소하여 61.3 m/s에서 66.1%이었다. 그러나 햄머속도의 증가에도 불구하고 +149 μm 입자는 90% 이상이였다. 햄머속도가 증가함에 따라 금속들은 구부러지고 점점 작아지지만, 입자크기의 감소에 있어서 어떤 한계를 가지면

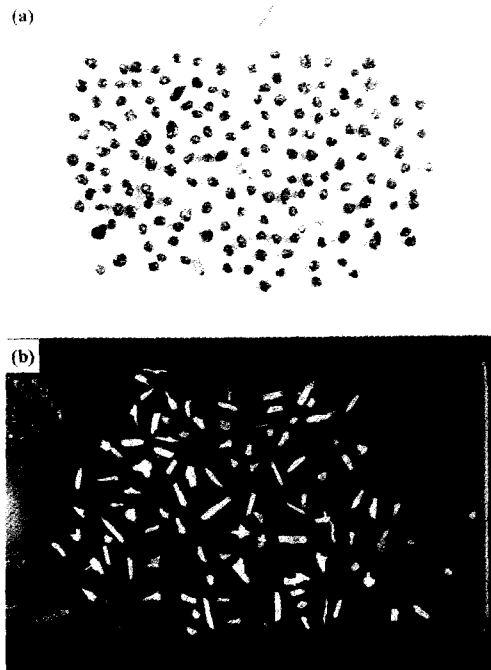


Fig. 3. Photographs of metallic and non-metallic particles after milling and heavy medium separation of PCBs. (a) metallic particles. (b) non-metallic particles.

서 더 이상의 감소가 일어나지 않는다.

Fig. 3은 43.6 m/s의 햄머속도로 PCBs를 분쇄하여 얻어진 분쇄산물의 모양을 나타내는 사진이다. Fig. 3(a)는 금속 입자들의 모양이다. 금속입자들은 구부러져서 둥근 형상을 갖고 있지만 Fig. 3(b)에서 보는바와 같이 PCBs의 비금속 성분들인 플라스틱과 유리강화섬유들은 길쭉하거나 불규칙한 형상을 하고 있다.

분쇄물중에서 몇몇 금속입자들을 선별하여 주사전자현미경으로 형태를 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 입자들에서 관찰할 수 있는 것처럼 분쇄과정에서 금속입자들이 구부러져 구형이될 때 PCBs의 비금속 성분들이 완전히 단체분리

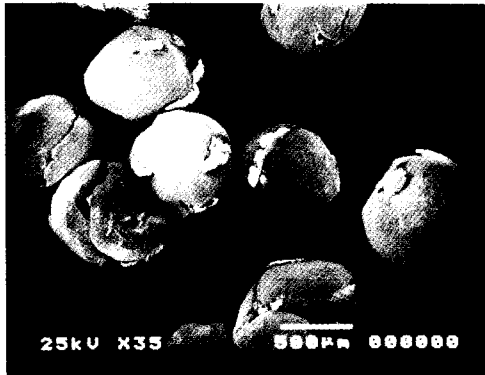


Fig. 4. SEM micrograph of metallic particles shown in Fig. 3(a).

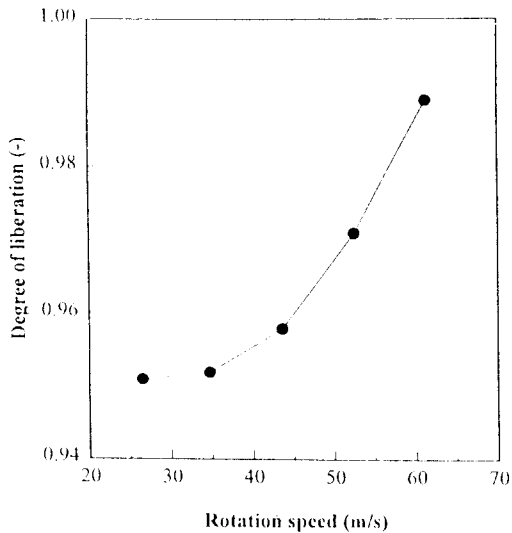


Fig. 5. The effect of rotation speed on liberation of metals from PCBs.

되지 않고 입자의 내부에 존재하는 것을 확인하였다.

Fig. 5는 햄머속도가 금속성분의 단체분리에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 금속성분의 단체분리도는 다음과 같이 계산하여 구하였다.

$$\text{단체분리도} = \frac{\text{순수금속의 무게}}{\text{중액분리에 의한 금속성분의 무게}} \quad (2)$$

금속성분의 단체분리도는 햄머속도가 증가함에 따라 증가함을 보여주며 61.3 m/s에서 거의 99%가 비금속 성분으로부터 단체분리 되었다.

Fig. 6은 영상해석기를 이용하여 관찰한 금속입자들의 형상을 측비(anisometry), KI와 space filling factor, ϕ_c 값들로 나타낸 그림이다.

KI와 ϕ_c 들은 다음과 같이 정의 된다.

$$KI = a/b (\leq 1) \quad (3)$$

$$\phi_c = \pi D^2/4S (\geq 1) \quad (4)$$

여기서 a와 b는 입자투영상을 관성타원으로 치환한 단축 및 장축, D는 입자투영상의 최대직경, S는 입자투영면적을 나타낸다. 이 정의에 따라서 입자가 구형일 때 KI와 ϕ_c 값은 1이다. 연성을 지닌 금속은 충격형 분쇄기에서 분쇄가 진행됨에 따라 구부러지고 구형이 된다. 그림에서 보는바와 같이 금속입자의 구형도를 나타내는 KI 값은 햄머속도가 증가함에 따라 약간씩 증가하다가 50 m/s 이상의 속도에서는 감소하였다. 그리고 ϕ_c 값은 반대의 경향을 나타내었다.

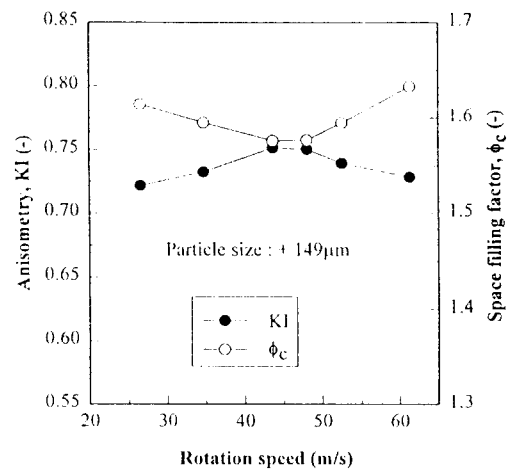


Fig. 6. The effect of rotation speed on anisometry KI and space filling factor ϕ_c of metal particles in metallic PCBs.

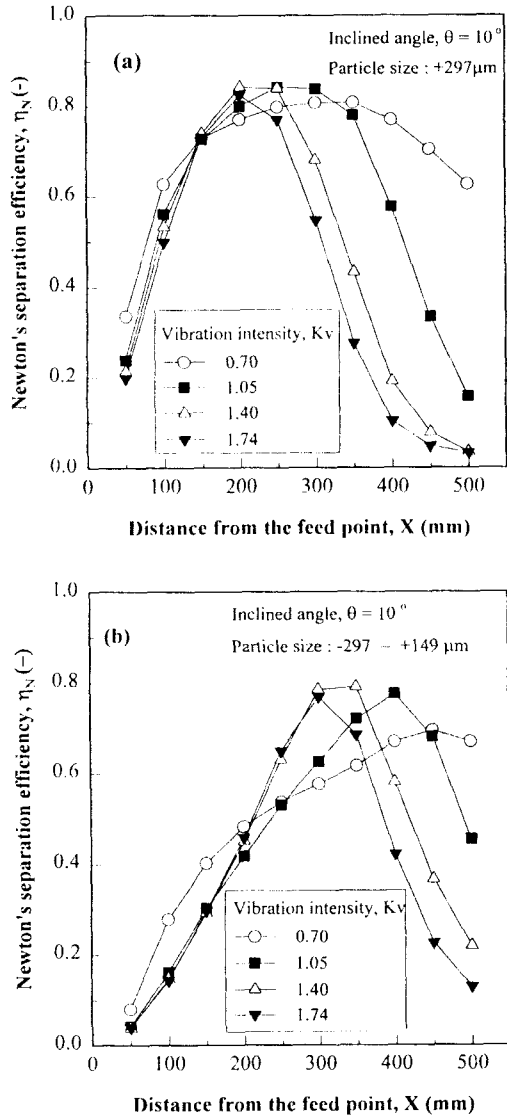


Fig. 7. The effect of vibration intensity on Newton's separation efficiency.
 (a) Shape sorting of milled PCBs over 297 μm .
 (b) Shape sorting of milled PCBs 149~297 μm .

이것은 40~50 m/s의 햄머속도에서 금속의 구형화가 가장 잘 이루어지는 것을 의미한다.

3.2. 형상분리실험

Fig. 7은 경사진동판의 경사각, $\theta=10^\circ$ 로 고정하고 진동강도, $K_v=0.7\sim 1.74$ 로 변화시키면서 48 m/s의 햄머속도에서 얻어진 분쇄물을 형상분리하였을 때 얻어진 결과를 회수위

치(공급점으로부터 수평방향)와 Newton 분리효율로 나타낸 그림이다. Fig. 7(a)는 분쇄물중에서 $+297 \mu\text{m}$ 입자를 형상 분리한 결과이다.

Newton 분리효율, η_N 은 다음과 같은 식으로부터 계산하여 구하였다.

$$\eta_N = r_m - (1 - r_n) \quad (5)$$

$$r_m = \sum_{i=1}^i r_{mi} \quad (6)$$

$$r_n = \sum_{i=j+1}^{11} r_{ni} \quad (7)$$

$$r_{mi} = w_i \cdot x_i / f \cdot x_i \quad (8)$$

$$r_{ni} = w_i(1 - x_i) / f \cdot (1 - x_i) \quad (9)$$

여기에서 f 는 주입입자의 중량, x_i 는 주입입자중에서 금속입자의 중량, w_i 는 i 번째 용기에서 회수되는 입자의 중량, x_{pi} 는 i 번째 용기에서 회수되는 금속입자의 중량비, r 은 회수율, m 과 n 은 각각 금속과 비금속 성분을 나타낸다.

그림에서 보는바와 같이 Newton 분리효율, η_N 은 회수위치가 길어짐에 따라 증가하다가 어느 지점이상에서는 감소하기 시작한다. 이것은 회수위치가 일정길이 이상으로 길어짐에 따라서 비금속 입자들이 더 많이 회수되기 때문이다. 그리고 K_v 가 커질수록 η_N 의 최대치를 나타내는 회수위치는 시료의 공급지점에 가까워졌다. 또한 K_v 가 커짐에 따라 금속입자들의 회수위치가 짧아졌다. $K_v=1.40$ 일 때 Newton 분리효율이 가장 컸으며 시료 공급점으로부터 200 mm의 회수위치에서 금속입자의 회수율은 86.3%, 품위는 99.3%이었다.

Fig. 7(b)는 동일한 조건에서 $-297\sim +149 \mu\text{m}$ 입자를 형상 분리하였을 때 얻어진 결과를 회수위치와 Newton 분리효율로 나타낸 그림이다. $+297 \mu\text{m}$ 입자들의 형상분리 실험에서 얻어진 결과와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 Newton 분리효율이 최대인 회수위치는 Fig. 7(a)와 비교하여 시료 공급점으로부터 멀어졌다. 이것은 $+297 \mu\text{m}$ 입자들에 비하여 $-297\sim +149 \mu\text{m}$ 입자들이 구형화가 덜 되었다는 것을 의미한다. 즉, 비교적 구형화가 잘된 큰 입자들은 시료 공급점으로부터 가까운 위치에서 회수되는 반면에 불규칙한 형상을 지닌 작은 입자들은 먼 위치에서 회수된다.¹³⁾ Newton 분리효율이 가장 큰 $K_v=1.40$ 에서 회수위치가 300 mm일 때 금속입자의 회수율은 83%, 품위는 90%이었다.

Fig. 8은 경사진동판의 진동강도, $K_v=1.40$ 에서 경사각, $\theta=$

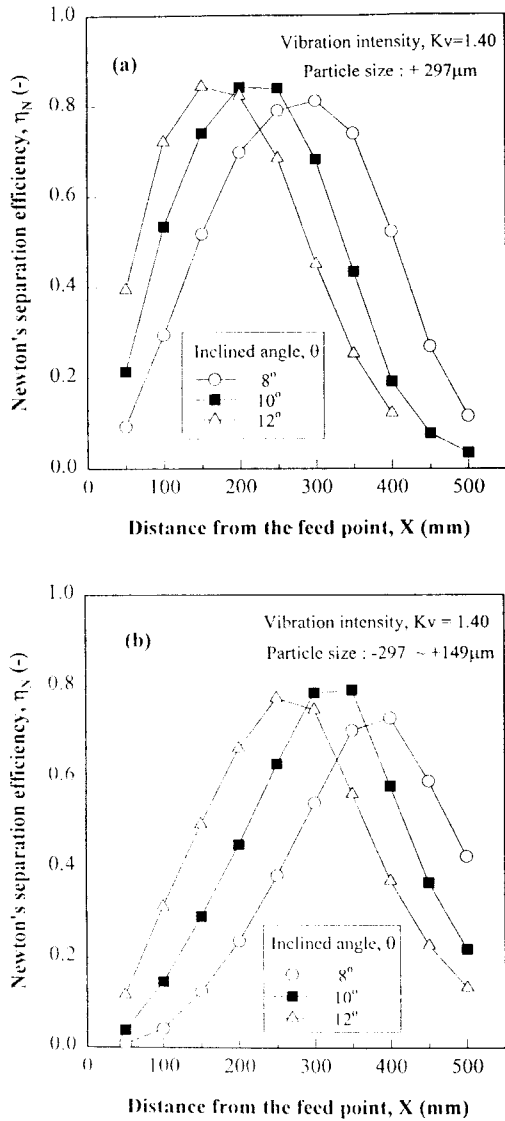


Fig. 8. The effect of inclined angle on Newton's separation efficiency.

- (a) Shape sorting of milled PCBs over $297\mu\text{m}$.
- (b) Shape sorting of milled PCBs $149\sim 297\mu\text{m}$.

$10^\circ\sim 12^\circ$ 로 변화시키면서 48 m/s의 햄머속도에서 얻어진 입자를 형상분리하였을 때 얻어진 결과를 회수위치와 Newton 분리효율로 나타낸 그림이다. 그림에서 보는바와 같이 입자를 형상분리하였을 때 진동판의 경사각이 커짐에 따라 Newton 분리효율을 나타내는 곡선들은 시료 공급점쪽으로 이동하였다. 이것은 경사각이 커짐에 따라서 입자들이 굴러내리는 속도가 빨라져서 공급점에서 가까운 위치에서 회수되기 때문

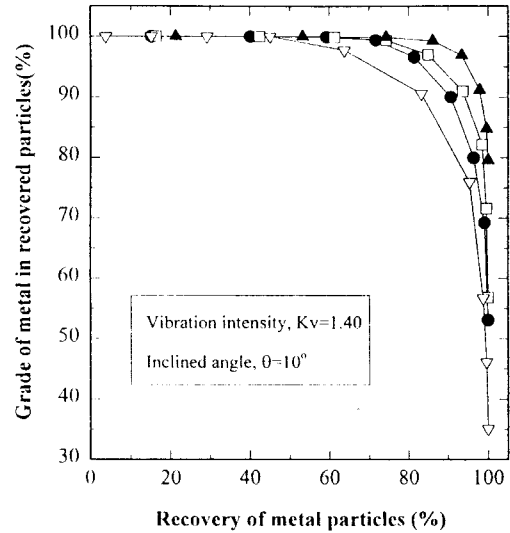


Fig. 9. Grade of metallic particles recovered by shape sorting of milled PCBs.

- ▲— PCBs of $+297\mu\text{m}$, —▽— PCBs of $-297\sim 149\mu\text{m}$
- PCBs of $+149\mu\text{m}$, —□— Calculated using individual data of $+297\mu\text{m}$ and of $-297\sim 149\mu\text{m}$.

이다. $+297\mu\text{m}$ 입자들의 경우 Newton 분리효율이 최대치를 나타내는 경사각은 12° 로서 150 mm의 회수위치에서 금속입자의 회수율이 88.1%, 품위가 97.9% 이었다. 그리고 $-297\sim 149\mu\text{m}$ 입자를 형상분리하였을 때 얻어진 결과도 $+297\mu\text{m}$ 입자에서 얻어진 결과와 유사한 경향을 나타내었으며 Newton 분리효율이 최대인 회수위치는 시료 공급점으로부터 멀어졌다. $-297\sim 149\mu\text{m}$ 입자의 경우 경사각이 10° 일 때 Newton 분리효율이 최대치를 나타내었다.

위의 실험을 통하여 PCBs 분쇄물로부터 금속입자의 형상분리를 위한 경사진동판의 최적 조업조건은 $K_v=1.40$, $\theta=10^\circ$ 이었다.

Fig. 9는 $K_v=1.40$, $\theta=10^\circ$ 에서 분쇄물을 $+297\mu\text{m}$ 와 $-297\sim 149\mu\text{m}$ 입자로 나누어서 각각 형상분리하였을 때와 나누지 않고 $+149\mu\text{m}$ 입자로 형상분리하였을 때의 결과로 회수율과 품위로 나타낸 그림이다.

분쇄물을 나누어서 형상분리를 하였을 때 $+297\mu\text{m}$ 입자의 경우 상당히 높은 품위를 유지하면서 금속입자를 분리, 회수할 수 있었는데 회수율이 97.9%일 때 얻어진 금속입자의 품위는 91% 정도이었다. $-297\sim 149\mu\text{m}$ 입자들은 그림에서 보는바와 같이 회수율을 높임에 따라 품위가 급격히 감소하였다. 분쇄물을 나누어서 형상분리를 하였을 때 얻어

진 결과를 종합하여 나누지 않고 형상분리를 행하여 얻은 결과와 비교하였다. 유사한 결과를 나타내었으며 나누어서 형상분리를 행하였을 때 동일한 품위에서 회수율이 3~4% 정도 높았다.

4. 결 론

폐 PCBs를 충격형 분쇄기로 분쇄하여 금속성분을 단체 분리한 다음 경사진동판을 사용하는 형상분리법으로 금속 성분을 회수하는 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 금속성분의 단체분리도는 햄머속도가 증가함에 따라 증가함을 보여주며 61.3 m/s에서 거의 99%가 단체분리 되었다.
2. 금속입자의 KI 값은 40~50 m/s의 햄머속도에서 최소 값을 나타내었으며 이것은 금속 입자의 구형화를 위한 최적 분쇄조건은 햄머속도가 40~50 m/s이라는 것을 의미한다.
3. PCBs 분쇄물로부터 금속입자의 형상분리를 위한 경사진동판의 최적 조업조건은 $K_v=1.40$, $\theta=10^\circ$ 이었다.
4. 형상분리를 이용하여 PCBs 분쇄물로부터 품위가 90% 이상인 금속산물을 90% 이상 회수하는 것이 가능하였다.

후 기

본 연구는 일본 통산성 신에너지개발기구(NEDO)의 지원 하에 일본자원환경종합연구소에서 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. J.E. Hoffmann : "Recovering Precious Metals from Electronic Scrap", JOM, 44(7), 43~48 (1992).
2. Elaine Y.L. Sun : "The Recovery of Metals from Electronic Scrap", JOM, 43(4), 53~61 (1991).
3. J.H. Setchfield : "Electronic Scrap Treatment at Engelhard", Precious Metals 1987, ed. G. Vermeyleylen and R. Verbeeck, 147~164, Allentown, PA : IPMI (1987).
4. L. Hedlund and L. Johansson : "Recycle and Secondary Recovery of Metals", ed. P.R. Taylor, H.Y. Sohn and N. Jarrett, 787~796, Warrendale, PA : TMS (1985).
5. J. Kaltenboeck, E. Sauer, H. Woebking and H. Woerz, Metall(Berlin), 39(11), 1047~1048 (1985).
6. B.W. Dunning, Jr. : "Precious Metals Recovery from Electronic Scrap and Solder used in Electronics Manufacture", Precious Metals Recovery Low Grade Resources, IC 9059(Washington, D.C. : U.S. Bureau of Mines), 44~56 (1986).
7. D. Krupka and B. Chelminski : Freiburger Forschungsh. B, B260, 88~91 (1987).
8. G. Edson : "Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap", Recovering and Refining of Precious Metals, Paper 10, Skytop, PA : IPMI (1981).
9. Y. Masuda, R. Miyabayashi and H. Yamaguch : Japan Kokai Tokkyo Koho, JP6311, 627 [8811, 627] (Cl. C 22B11/02) (1988).
10. J.G. Day : U.S. Patent 4, 427, 442 (1984).
11. K.I. Rhee, J.C. Lee and C.K. Lee et. al. : "A Recovery of Gold from Electronic Scrap by Mechanical Separation, Acid leaching and Electrowinning", Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineering Materials, ed. by P.B. Queneau and R.D. Peterson, TMS, 469~478 (1995).
12. S. Koyanaka, S. Endoh and H. Iwata : "The Recycling of Printed Wiring Board Scraps Using a Shape Sorting Technique", J. Soc. Powder Technol., Japan, 32, 385~391 (1995).
13. S. Endoh : Powder Technol., 50, 103 (1987).

1. J.E. Hoffmann : "Recovering Precious Metals from