



동 도금 수세 폐수로부터 구리 분말 제조에 관한 연구

김영석*, 한성호

한국생산기술연구원

A Study on the Manufacture of the Cu Powder from Electrochemical Recovery of Waste Rinse Water at the Cu Electroplating Process

Y.S. Kim*, S.H. Han

Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 404 - 254, South Korea

(Received 5 March 2003 ; accepted 18 March 2003)

Abstract

Polarization measurements were performed to investigate the electrochemical behavior of copper ions and limiting current density in waste rinse water from copper electroplating processes. A newly designed cyclone type electrolyzer was tested to recover the copper powder. Synthetic solutions were prepared using analytical grade CuSO_4 to the desired waste water concentration and pH was adjusted with H_2SO_4 . Electrowinning was performed at room temperature and the solution was cycled with a pump. Results showed that more than 99 percent of Cu was recovered and the size of the recovered Cu powder ranges from 0.1 - 0.5 μm . The chemical composition of the Cu powder mainly consists of Cu_2O and Cu and can be easily reduced to pure Cu powder.

Keywords : Polarization measurement, Electroplating, Waste rinse water, Cu powder, Cu_2O

1. 서 론

폐기물, 즉 폐액을 많이 발생시키는 업종으로는 공정 특성상 물을 많이 사용하는 도금 (습식 표면 처리), 염색, 피혁, 습식 제련, 기타 화학 공업 등을 들 수 있다. 이 중에서 특히 도금은 탈지, 에칭 등 전처리 폐액, 노후 도금액, 수세 폐수 등 거의 모든 공정 단계에서 다양한 형태의 폐액을 발생시킨다. 전국적으로는 약 1500~2000 정도의 도금 업체가 분포하고 있으며 일일 5톤 이하의 폐수 발생 업체가 다수를 차지하고 있으며 이것은 그만큼 영세한 소규모 업체가 많기 때문에 폐수 처리와 관련된 기술 개발 능력도 매우 열악한 실정이다.

도금 폐액 중의 유가 금속을 회수하는 방법으로는 막 분리 (전기투석, 확산투석, 역삼투, 여과

등), 이온 교환, 증발 농축, 전기분해 등 다양한 물리화학적 단위 기술의 단독 또는 복합적 사용이 가능하다. 그 중에서도 전기 분해법은 도금 공정과 동일한 기술적 배경을 가지므로 도금 공장에 in-line으로 설치 운영하기에 가장 적합하며, 회수의 형태에 있어서도 순수한 형태의 금속을 얻는 것이 가능하다.

도금 폐액 중금속의 농도는 노후 도금액의 경우에 수십십 g/l, 수세 폐수의 경우에 보통 수십주백 ppm의 범위이다. 후자의 경우는 피도금물의 단순 세척에 의한 것이므로 상대적 농도는 낮으나 도금 시 연속적으로 발생하게 되어 도금 공장 폐수의 대부분을 차지하게 된다. 따라서 도금 공장에서 외부로 배출되어 매립되는 슬러지 형태의 금속 폐기물을 줄이기 위해서는 특히 저 농도 수세 폐수 중에서 유가 금속의 회수 기술 개발이 우

* Corresponding author. E-mail : kimtree@kitech.re.kr

선적이다.

본 연구에서 다루고자 하는 전기 분해법은 회수 금속의 종류에 따라서 결과가 크게 달라지는데, 동과 같이 전기화학적으로 안정한 금속의 경우에는 비교적 저 농도에서도 고효율을 유지할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그리고 전해 회수조의 경우도 본 연구에서는 구리 이온이 함유되어 있는 수세 폐수로부터 전해 채취로 구리를 회수할 때, 전류효율을 향상시키고 조업시간을 단축할 수 있는 사이클론 형태의 전해조^{1, 2)}를 개발하였다. 유가 금속을 경제적으로 회수하여 재이용할 수 있는가의 여부는 회수 대상 금속의 고유 가치는 물론, 농도, 오염도 등 폐액의 발생 상태 등에 크게 달려 있으므로, 본 연구에서는 전기화학적인 방법을 적용하여, PCB 전해 동 도금 공장에서 흔히 발생하는 수세 폐수를 대상으로 금속 구리보다는 보다 더 고부가가치의 구리 금속 분말 형태의 회수 및 재활용에 대한 기초 실험을 진행하여 수세 폐수를 처리함으로써 환경부담을 저감 시킬 뿐만 아니라 구리 분말을 제조하는 환경 친화적 공정 및 장치 개발의 가능성을 보여주고자 하였다.

2. 실험방법

가해진 전류밀도에 의해 구리의 음극 상에 전착되어지는 형태가 결정되는데, 본 연구에서는 기초 실험으로 주어진 전해액 조건에서 구리의 전착 거동에서 가장 중요한 한계전류밀도를 알기 위하여 programmable Potentiostat/Galvanostat과 반응조로 구성된 장치를 사용하여 여러 조건에서 동전위 분극곡선 실험을 수행하였다. 작업 전극(working electrode), 기준 전극(reference electrode), 상대 전극(counter electrode)의 3전극계에서 작업 전극은 실험 조건을 정량적으로 분석할 수 있는 회전 원판 전극을 사용하였다. 작업 전극의 재료로는 cyclone 전해조의 음극으로 사용한 것과 동일한 SUS316을 사용하였다. 상대 전극은 흑연(graphite)을 사용하였고 기준 전극은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다.

cyclone 전해조를 사용한 구리 분말 제조 실험에서 음극의 전류 밀도를 10mA/cm²에서 35mA/

cm²으로 변화시키면서 전해 회수 실험을 하였다. 구리의 농도는 PCB 전해 동 도금 수세 폐수의 평균 농도인 100ppm으로 하였고, 전해조 내로의 유속은 선속도로 5m/sec 이상을 유지하여 전해조 내에서 난류를 형성하였다. 각 반응 인자들의 변화에 따라 회수된 구리 분말들의 특성 변화는 XRD (SIMENS-D50050D)에 의한 생성물들의 상 분석, 입도분석기 (Photal Otsuka Electronic Co. ELS8000) 및 FESEM (Philips SIRION)에 의한 입도 및 입자 형태 분석을 통하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 PCB 전기동도금 수세 폐수의 조성 분석 및 cyclone형 전해조의 전해 조건에 의해 폐수 내 구리이온의 제거 속도, 회수되는 구리의 형태, 분말의 물리적 특성 등이 받는 영향을 고찰하였다.

3.1 전해 동도금 수세폐수 및 Cyclone형 전해조의 특성

전해 동도금 폐수 내에는 무전해 동도금 폐수의 경우처럼 첨가제로 EDTA나 주석산과 같은 안정한 착화제의 혼입이 없이 순수한 구리 이온만이 존재하기 때문에 전기화학적인 방법으로 처리 시 공정이 간단하고 폐수 방출의 규제치를 쉽게 달성할 수가 있다. 그러나 수세 폐수의 농도가 100 ppm 정도의 저 농도이기 때문에 기존의 전기화학적인 처리 방법으로는 효율의 저하를 가져올 수 있다. 기존 전해조의 구성은 cell 내에 다수의 극판을 병렬 배치하고 직류 전원이 극판에 부착되어 전극 작용이 효율적이지 못하고 물질전달에 대한 과전압이 높아 전류효율이 낮고 반응속도가 느리다는 문제점이 있었다. 그러나 본 연구에서 제작 개발된 cyclone형 전해조는 처리 대상 폐수를 선속도 5m/sec 이상의 고속으로 전해조 내에 투입하기 때문에 난류가 형성되어 물질전달 속도가 증가하기 때문에 전류효율 및 전극 반응속도를 상당히 향상시킬 수 있다.

폐수 중에 존재하는 구리이온을 음극에서 석출시킬 때 2가지 단계를 수반하는데 핵 생성과 그 다음 특정 격자를 지닌 결정으로의 성장이다. 시

간이나 전하의 이동 과정으로 볼 때, 전착과정은 거의 2번째 단계로 이루어지나, 초기단계 또한 매우 중요한데, 이들이 primary layer의 구조를 결정하며, 마지막 전착구조의 특성과 함께, 전극과의 접착력에도 영향을 주기 때문이다.

핵 생성과정은 초기에 큰 과전압에 의해 전극표면에서 생성되며, 핵 생성 밀도는 전해액의 조건에 의존하며, 전극 전위와 전류 밀도에 매우 민감한 것으로 알려져 있다. 그 중에서도 전착과정에서 가장 중요한 인자는 한계전류밀도에 대한 상대전류밀도이며, 한계전류밀도의 60%이하인 낮은 상대전류밀도에서는 표면 확산이 전자수수반응보다 빠르기 때문에 흡착원자는 격자에서 유리한 위치로 확산하여 screw dislocation과 같은 구조를 쉽게 형성함을 보이는 반면, 한계전류밀도의 60-80% 정도의 높은 전류밀도에서는 용액 중에서의 물질 전달효과가 지배적으로 작용하며, 에너지밀도가 높고 양극과의 iR drop을 최소화하는 tip을 형성하게 된다. 따라서 이곳에서 계속적으로 전착이 일어나게 되며, 이때, 전착된 구리의 형태는 수지상(dendrite), 또는 whisker 형태를 가지게 된다. 전류밀도가 한계전류밀도의 80%를 넘어서게 되면 구리이온은 전극 표면에 아주 약하게 부착되어 있는 구리 분말 형태로 회수가 되며 한계전류밀도를 넘어서게 되면, 수소발생 반응이 수반되면서 Cu₂O와 같은 구리 산화물 분말 형태로 회수된다.

cyclone형 전해조는 전해액이 전극 표면을 고속으로 지나가면서 표면에 약하게 부착된 분말 형태의 구리를 탈착시켜 구리 분말로의 회수를 용이하게 한다. 그리고 기존 전해조와는 달리 연속 공정이 가능하기 때문에 분말 제조에 있어서는 아주 효율적인 전해조라 할 수 있다.

3. 2 동 전위 분극 곡선 실험

그림 1은 pH 변화 및 농도 변화에 따른 구리이온의 환원 거동을 나타낸 그림이다. pH가 3에서 1로 감소할 경우 그리고 농도가 증가할 경우, 한계 전류밀도는 10배 이상 증가하며 실험 결과에서 알 수 있듯이 분말 회수 효율을 높이고자 하는 경우 pH는 3 정도에 저 농도를 유지하는 것이 가장 적당하다. 수세 폐수는 pH가 약 3정도이며, 농도는

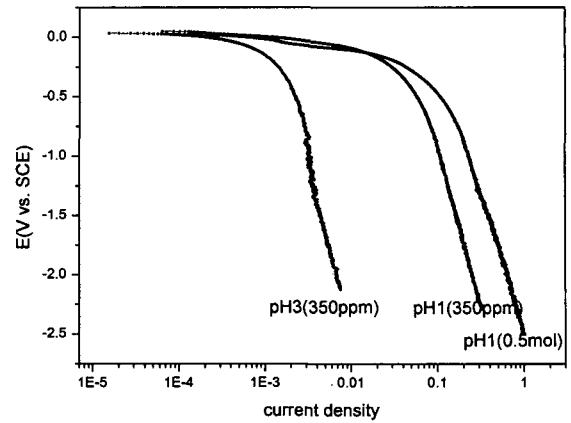


Fig. 1. Polarization curve for cathodic reaction of the SUS316 in electroplating waste rinse water according to the variation of pH and Cu conc.

100ppm 정도로 분말 회수에 있어서는 아주 이상적인 용액 상태임을 알 수 있다. 그림 2는 전극의 회전속도에 따른 구리이온의 환원거동을 나타내는 실험 결과인데 이때 구리이온의 농도는 100ppm이며 pH는 3이다. 회전속도가 900에서 1200rpm으로 증가하더라도 한계전류밀도는 20mA/cm² 정도로 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 전해조 내로의 수세 폐액의 투입속도는 난류를 형성시킬 정도의 속도이면 충분하며, 전류밀도는 18mA/cm² 이상을 유지하면 분말로서 회수가 가능하다는 것을 알 수 있다. 그러나 cyclone형 전해조는 용액이 고속으로 회전하면서 전극 표면에 물리적인 충격효과도 있기 때문에 더 낮은 전류밀도에서도 분말로의 회수가 가능하다.

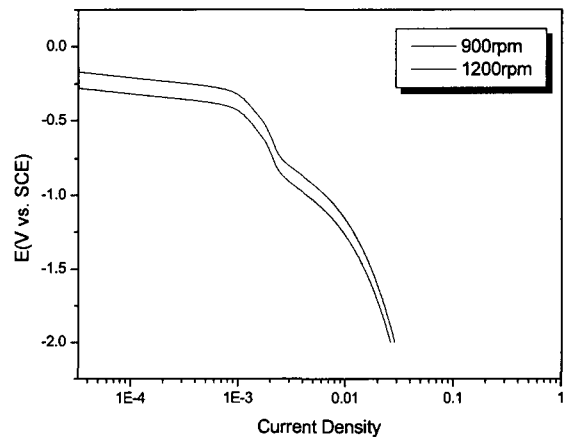


Fig. 2. Polarization curve for cathodic reaction of the SUS316 in electroplating waste rinse water according to the rpm of electrode.

3.3 전류밀도 변화에 따른 구리회수 실험

그림 3은 전류밀도 변화에 따른 cyclone 전해조의 구리회수 실험 결과를 나타낸 그림이다. 실험 조건은 Cu 농도가 100ppm이며 pH는 3인 500 liter 수세 폐수를 대상으로 음극 면적이 1,230cm²의 cyclone 전해조를 사용하였다. 전류밀도를 25mA/cm² 이상으로 할 경우 7시간 내에 구리이온의 90% 이상이 제거됨을 알 수 있다. 특히 전류밀도가 40mA/cm² 일 경우 6시간 만에 95%까지 제거됨을 알 수 있다. 같은 면적의 평판 전극이 같은 수준으로 처리할 경우 72시간 이상이 걸리는 것과 비교하면 상당히 빠른 처리 속도임을 알 수 있다.

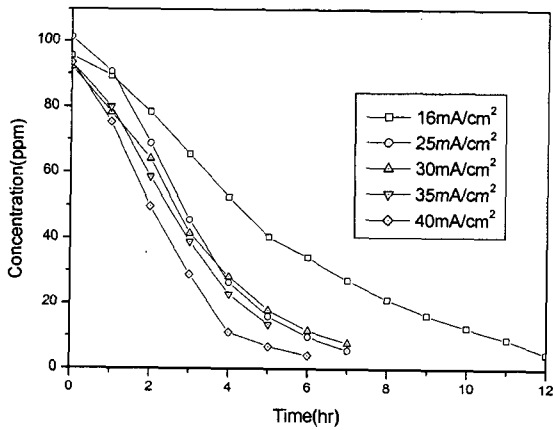


Fig. 3. Copper content with variation of the applied current density (pH 3, room temperature, Cu 100ppm).

그림 4는 전류밀도가 15mA/cm²인 경우 회수된 분말의 SEM 사진을 나타낸 그림이며, 그림 5는 형성된 분말의 입도분석을 한 결과이다. 생성된

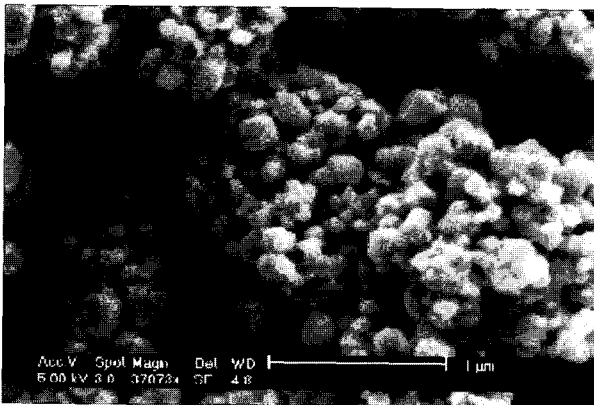


Fig. 4. SEM photographs of produced powder (pH 3, room temperature, Cu 100ppm, current density 15mA/cm²).

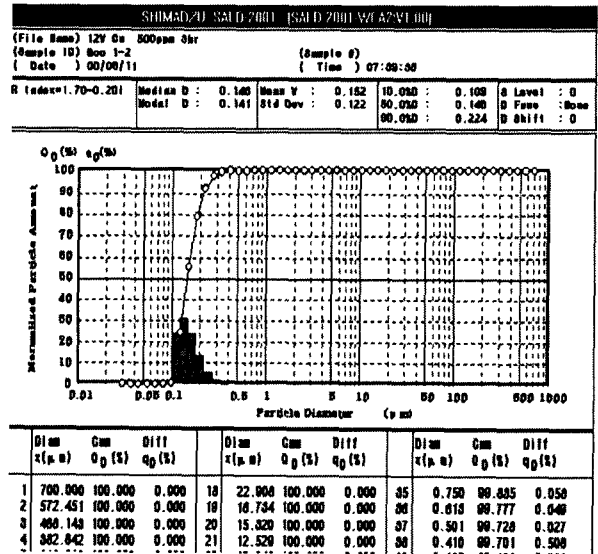


Fig. 5. Results of particle size analysis (pH 3, room temperature, Cu 100ppm, current density 15mA/cm²).

분말은 평균 입도가 0.146 µm로 미립의 구형에 가까운 일정한 형상을 하고 있다. 입도 분포도 0.1 µm-0.5µm 이내에 거의 95% 이상 분포하고 있어, 입자 크기가 매우 고른 분포를 보이고 있는 것을 알 수 있다. 이상의 입도와 입도 분포를 가진 입자는 10µm 이상의 입도를 가진 입자에 비해 가격이 수십 배의 차이를 보이기 때문에 상당히 경쟁력 있는 공정이라고 생각되어진다.

그림 6은 전류밀도가 25mA/cm²인 경우 형성된 분말 입자의 형상을 SEM에 의해 나타낸 결과이다. 전류밀도가 증가함에 따라 입자의 형상이 구형에서 정육면체 형태로 바뀌고 입자의 크기도 작아짐을 알 수 있다. 그림 7은 전류 밀도가 35mA/

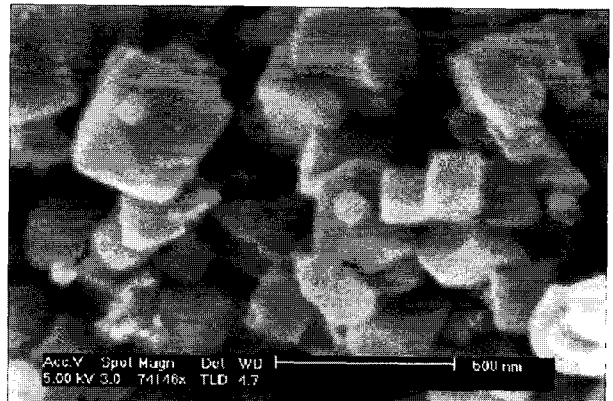


Fig. 6. SEM photographs of produced powder (pH 3, room temperature, Cu 100ppm, current density 25mA/cm²).

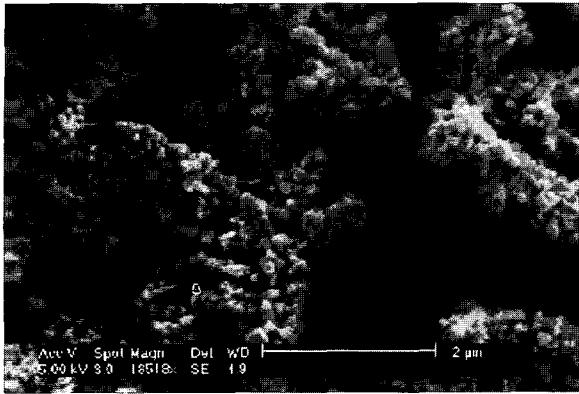


Fig. 7. SEM photographs of produced powder (pH 3, room temperature, Cu 100ppm, current density 35mA/cm²).

cm²인 경우로 입자의 크기는 더욱 작아지지만 수지상으로 결정 성장하는 것을 볼 수 있다. 한계전류밀도의 60% 이상부터 구상(nodule), whisker 및 수지 성장을 하는 것으로 되어 있지만 본 전해조에서는 한계전류밀도 이상에서 수지상 성장을 하는 것을 볼 수 있다. 분말이 수지상일 경우 구형에 비해 단가가 3-4배 정도 차이가 나기 때문에 전류밀도를 변화시키면서 입자의 형태를 조절할 수 있고 수지상으로 회수하여 고가의 분말을 제조할 수도 있다.

그림 8부터 그림 10은 전류밀도 변화에 따른 형성된 분말들의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것인데, 모든 경우에 있어서 Cu₂O 및 Cu 상들이 공존하고 있는 것으로 나타나고 있다. 전류밀도 10mA/cm²인 경우 Cu 상이 주 peak를 나타내고 있지만 전류밀도가 증가할수록 Cu₂O 상이 주된

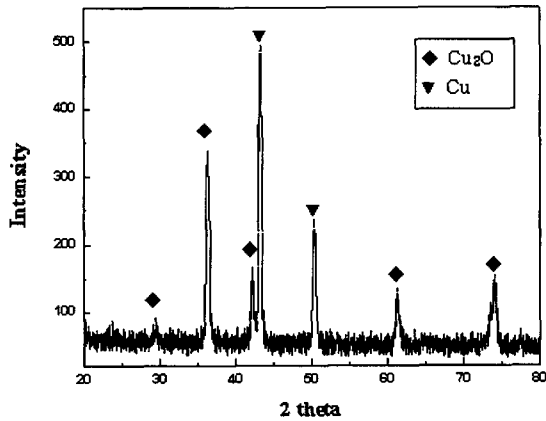


Fig. 8. XRD patterns of produced powder (pH 3, room temperature, Cu 100ppm, current density 10mA/cm²).

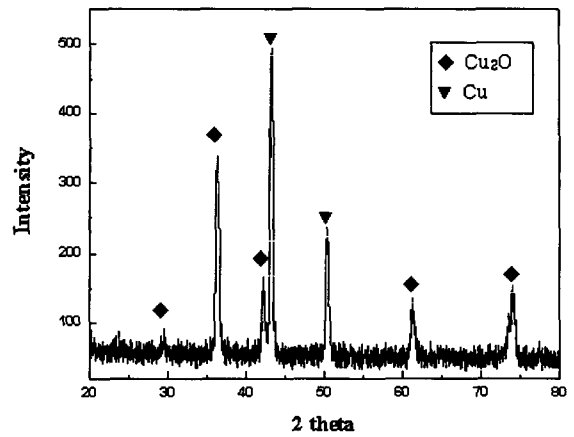


Fig. 9. XRD patterns of produced powder (pH 3, room temperature, Cu 100ppm, current density 20mA/cm²).

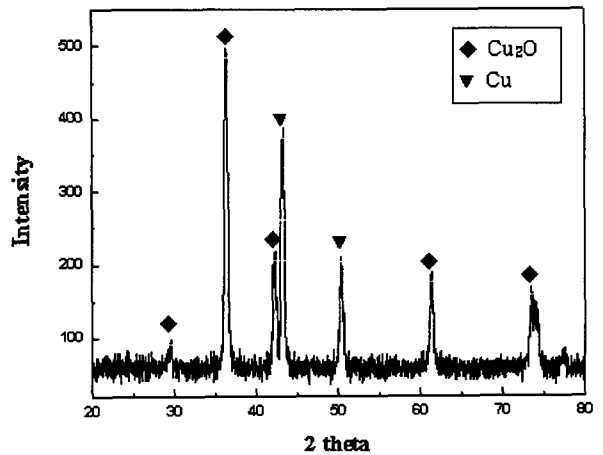
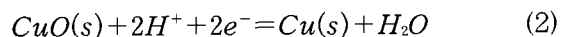
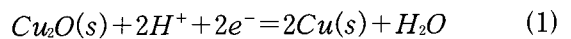


Fig. 10. XRD patterns of produced powder (pH 3, room temperature, Cu 100ppm, current density 35mA/cm²).

peak를 나타내고 있다. 음극 상에 환원 전착이 될 경우 구리 이온은 금속 구리 형태이지만 분말을 회수하는 과정에서 용존 산소가 많은 용액이나 공기 중에 노출 되면 분말의 표면이 쉽게 산화가 되어 버리게 된다. 전류밀도가 증가할수록 분말 입자의 크기가 작아지며 표면적이 증가하게 되고 저 전류밀도 보다 쉽게 산화가 일어나는 것으로 여겨지며, 따라서 높은 전류밀도에서 Cu₂O가 주된 peak를 나타내는 것으로 생각된다. 구리의 산화물은 CuO와 Cu₂O 두가지 형태가 존재하게 되는데 아래의 전기화학반응에 의해 진행되는 것으로 생각된다.



반응(1)의 산화환원전위는 0.471V vs. NHE 이며 반응(2)는 0.558V vs. NHE로서 반응(1)에 비해 귀한 전위에 위치해 있다. 따라서 반응(2)는 반응(1)에 비해 보다 귀한 전위에 위치해 있기 때문에 반응이 일어나기 위해서는 더 많은 과전압을 필요로 하며 반응(1)이 우선적으로 일어나기 때문에 일어나기가 어렵다. 본 실험의 결과에서도 대부분 Cu_2O 의 형태로 산화가 진행되어 있는 것을 볼 수 있어 위 가설을 뒷받침 하고 있다.

4. 결 론

PCB 전기 동도금 수세 폐액은 무전해 동도금 수세 폐수와는 달리 구리 이온만이 존재하는 간단한 조성을 가지고 있다. 수세 폐수는 그 양이 상당히 약품 처리 후 배출되는 슬러지의 양을 상당히 증가시키기 때문에 수세 폐수 내 구리이온의 제거는 폐수 처리에 있어서 상당히 중요하다. 본 연구에서는 수세 폐수 내 구리이온의 제거 및 구리 분말 회수를 동시에 행할 수 있는 cyclone형 전해조를 자체 개발하였고 이를 이용하여 수세 폐수를 처리한 결과 평판형 전해조보다 처리속도가 10배 이상 빠른 것을 알 수 있었다.

cyclone형 전해조는 처리액의 빠른 이동 속도로 인한 전극 표면의 물리적 충격 효과로 낮은 전류 밀도에서도 분말 형태로 구리 회수가 가능하며 음극의 전류밀도를 변화시켜 회수되는 구리 분말의 성상을 조절할 수가 있었다. 전류밀도가 증가할수

록 분말 중의 Cu_2O 상이 주 peak를 차지하며 이는 구리분말 표면적의 증가와 산화환원전위의 차이에 기인한다. 또한 평균 입도는 감소하며 입도 분포는 더욱 균일하게 나타나고 입자들의 표면도 매우 치밀한 조직을 나타낸다. 분말의 결정 성장은 구형에서 정육면체형태 그리고 수지상 형태로 변하게 된다. 수지상으로 형성시킨 구리 분말은 고가의 제품으로 상당한 경제성을 가지고 있다.

본 연구에서 개발한 Cyclone 전해조를 이용한 폐수처리 공정은 기존 전해조의 가장 큰 단점인 저 농도에서의 전류효율 및 처리 속도의 저하를 극복하여 기존 폐수 처리에 사용할 경우 추가적인 약품사용이나 환경 배출물이 생겨나지 않는 환경 친화적인 공정을 이룩할 수 있고, 기존 전해조에 서처럼 bulk 형태의 구리 회수가 아닌 평균 입도가 나노 크기에 가까운 분말 형태의 구리를 회수할 수가 있어 환경 친화성과 경제성을 두루 갖춘 공정이라고 생각된다.

참고문헌

1. K.T. Hsieh, R.K. Rajamani, *AIChE Journal*, 37(5) (1991) 735-746.
2. 손헌준 외 3인, 대한민국 특허 제160564호, (1998).
3. K.-I. Rhee, et. al., *Third Int'l Symp. on Recycling of Metals & Engineered Materials*, TMS, Alabama, USA, Nov. 12-15 (1995) 469.