

## 電解生成된 염소에 의한 구리의 침출 舉動†

†金銀暎\*\*\* · 金珉奭\*\* · 李在天\*\* · 鄭鎮己\*\*

\*科學技術聯合大學院大學校 資源循環工學專攻, \*\*韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

### Leaching behavior of copper using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution†

†Eun-young Kim\*\*\*, Min-seuk Kim\*\*, Jae-chun Lee\*\* and Jin-ki Jung\*\*

\*Resources Recycling, University of Science & Technology, Daejeon, Korea

\*\*Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon, Korea

#### 요 약

폐 PCBs중 구리의 효율적이고 친환경적인 회수기술을 개발하려는 목적으로, 염산 용액 내에서 전해 생성된 염소를 이용하여 구리의 침출거동에 관한 연구를 수행하였다. 염산농도 1M, 교반속도 400 rpm, 용액온도 25°C, 전류밀도 10 mA/cm<sup>2</sup>에서 전해 생성된 염소의 반응초기(구리이온 농도<3.6 g/L) 침출반응 이용효율은 거의 100% 이었다. 침출의 진행으로 용액 내 구리 이온의 농도가 3.6 g/L에 도달하면 전기화학적 산화종이 Cl<sup>-</sup>에서 침출반응으로부터 생성된 Cu<sup>+</sup> 이온으로 바뀌어 전극 전위의 급격한 감소가 관찰되었다. 또한 1M 염산 침출 용액 내 구리 이온의 농도가 CuCl의 용해도 한계인 5.2 g/L에 도달하면 침출속도가 초기침출속도보다 약 0.5배정도 감소하였다. CuCl의 용해도 한계가 높은 Cl<sup>-</sup>의 농도가 3M인 조건에서는 이러한 침출속도의 감소가 일어나지 않았으며 이는 구리 표면에 CuCl<sub>2</sub>층 생성이 침출반응에 큰 영향을 주는 것을 의미한다.

**주제어** : 전해생성, 염소, 구리, 침출, Cu<sup>+</sup> 이온

#### Abstract

Leaching behavior of copper using electro-generated chlorine was investigated in hydrochloric acid solutions. When leached copper concentration was lower than 3.6 g/L, the utilization efficiency of the electro-generated chlorine was close to 100% at 10 mA/cm<sup>2</sup>, 25°C, 400 rpm in 1M HCl solutions. The concentration of the leached copper over 3.6 g/L caused the electrode potential to drop quickly, leading to a change of leaching mechanism. The leaching rate of copper began to decrease at the concentration of copper 5.2 g/L. This is probably due to the formation of a layer of CuCl on Cu metal in 1M HCl solutions. The leaching rate, however, was not retarded in a solution of high chloride concentration. The high solubility of CuCl in the solution may prevent the formation of CuCl on Cu metal.

**Key words** : electro-generated, chlorine, copper, leaching, cupric

#### Nomenclature

[Cu]<sub>total</sub> 용액 내 총 구리 농도 (g/L)

[Cl<sub>2</sub>]<sub>residual</sub> 용액 내 잔존하는 염소의 농도 (M)

[Cl<sup>-</sup>] 염화 이온의 농도 (M)

Cu<sub>cal</sub> 전자 2M을 소모하고 생성된 산화제에 의해 Cu<sup>+</sup> 이온 상태로 침출되는 구리의 농도를 이론적으로 계산 값 (M)

† 2006년 8월 11일 접수, 2006년 11월 13일 수리

\*E-mail: redkms@kigam.re.kr

## 1. 서 론

최근 전자산업의 발달과 함께 전자제품의 제품주기가 짧아지고 이에 따른 폐기물의 발생량도 급격하게 증가하였다. 또한 전 세계적으로 전자폐기물 관련 규제가 구체적으로 강화되고 있으므로 이에 따른 대책 마련이 절실한 실정이다. 대표적인 전자폐기물 중 하나인 프린트인쇄회로기판(PCBs: Printed Circuit Boards)은 세탁기, TV, 냉장고, 에어컨, 컴퓨터 등 모든 가전제품에 포함되어있고 Au, Ag, Cu, Sn, Zn 등 유가금속이 다량 함유되어 있다.<sup>1)</sup>

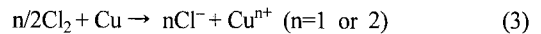
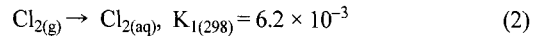
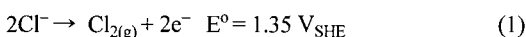
폐 PCBs내에 함유된 금속 중 Au, Ag 등 고가의 귀금속 회수는 많은 연구가 수행되어 왔지만<sup>2,3)</sup> 금속성분의 약 32%를 차지하는 구리의 회수에 관련된 연구는 아직 미비한 실정이다. 구리는 산화환원 전위가 높아서 황산이나 염산 침출은 용이하지 않다. 또한 높은 산화력을 가진 질산으로 침출할 경우 환경 규제 대상물질인 총질소와 산성 폐수가 다량 발생하는 단점이 있다.

본 연구실에서는 폐 PCBs 내의 구리 재활용을 위한 새로운 친환경적 기술로서 전해 생성된 염소를 이용한 구리침출공정을 제시한 바 있다.<sup>4,5)</sup> 이러한 공정의 효율 향상 및 최적화를 위해서는 침출반응 기구에 대한 추가적인 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는, 대기 중으로의 염소의 방출 없이 구리회수 시 효율저하를 일으키지 않는 최적의 침출공정을 개발하고자, 전해 생성된 염소에 의한 구리의 침출반응 기구에 대하여 체계적으로 조사하였다.

## 2. 이론적 배경

본 공정은 염산 용액 내에서 전기화학적 방법으로 발생시킨 염소를 구리의 침출에 이용하는 것이다. 발생된 염소는 구리를 침출하는 반응에 의해 다시 Cl<sup>-</sup>로 환원되기 때문에 추가적인 염소원의 공급 없이 계 내에서 염소성분이 순환되어 이론상으로는 폐수의 발생이 거의 없는 환경 친화적인 공정이다. 또한 본 공정은 침출된 구리를 별도의 추가 에너지 공급 없이 간단히 음극에서 회수할 수 있는 장점을 가지고 있다.

염산 용액을 양극 전해액으로 사용하고 이로부터 염소를 전해 생성시켜 동을 침출하는 반응기구는 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>4,7)</sup>



염산 용액에서 전류를 인가하면 양극실의 anode에서 (1) 식에서와 같이 용액중의 Cl<sup>-</sup>가 전자를 잃고 산화되어 염소기체가 발생한다. 발생된 염소는 (2) 식과 같이 수용액에 용해되는 과정에서 pH에 따라서 Cl<sub>2</sub>, HClO, ClO<sup>-</sup>, Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 등 여러 이온 종류로 존재하는데 본 실험조건인 1M 염산용액에서는 70%정도가 Cl<sub>2</sub>로 존재하며 약 30%가 Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 형태로 존재하는 것으로 보고되고 있다.<sup>6,7)</sup> 염소에 의한 구리의 침출반응은 구리의 산화상태(n=1 혹은 2)에 따라서 변화되므로 (3) 식과 같이 나타낼 수 있다. (3) 식에 의해 Cl<sub>2</sub>는 다시 Cl<sup>-</sup>로 환원되므로 염소성분의 비가역적 소모는 발생하지 않는다.

습식침출법들 중 Cl<sup>-</sup>를 함유한 용액을 사용하는 침출은 황동광으로부터 구리를 침출하는 공정 개발을 위해 많은 연구가 이루어져 왔다.<sup>8-12)</sup> 이 공정은 황산침출보다 비철금속과의 착염형성으로 침출이 용이하고 용액의 전도성도 크기 때문에 각광 받고 있다.<sup>11)</sup> 또한 Cl<sup>-</sup> 용액에서 구리는 1가 이온 상태로 안정하게 존재할 수 있으며 이는 황산침출보다도 구리를 회수할 때 전력량이 절감되므로 경제적이다. Cl<sup>-</sup> 용액 내에서 침출하는 공정들로 CLEAR, CUPREX, Cymet 등이 보고되고 있다.<sup>8)</sup> 이 공정들은 침출, 용매추출과 전해석출 과정을 거쳐서 구리를 회수한다. 이런 침출공정들은 침출과정 동안 시료 표면의 부동태 층의 형성과 구리가 미분말이나 수지상으로 회수되는 문제가 있다. 최근에 개발된 Cl<sup>-</sup>용액 내 침출공정 중 INTEC과 HydroCopper<sup>TM</sup>는 수지상의 구리를 재 용융하거나 산화물형태로 침전시켜 회수하여 이러한 문제점을 해결하였다.<sup>10)</sup> 이상의 연구들은 산화제로써 Cu<sup>2+</sup>와 산소를 사용하였으며 본 공정에서와 같이 염소를 직접 산화제로 사용한 연구 결과는 드물다. 염소를 산화제로 이용한 방법으로 Herreros *et al.*<sup>13)</sup>(1999)에 의해 수행된 구리의 침출 연구가 보고된 바 있다. 이 연구에서 염소는 NaClO와 염산을 이용하여 화학적인 방법으로 생성시킨 조건에서 실험하였으며, 구리의 침출은 염소의 공급이 율속인 것으로 보고되었다. 구리의 침출 이외의 분야에 염소를 산화제로 이용한 연구도 Hiroshi *et al.*<sup>6)</sup>(1990)과 Vinals *et al.*<sup>7)</sup>(1986) 등에 의해 보고된 바 있다. 염소를 산화제로 이용할 경우 Cu<sup>2+</sup>에 의한 침출공정에 비해서 침출은 용이하지만 대기 중으로 유독한 염소기체의 누출과 침출 후 용액 내 잔존하는 염소로 인해서 구리의 회수 과정에서 효율이

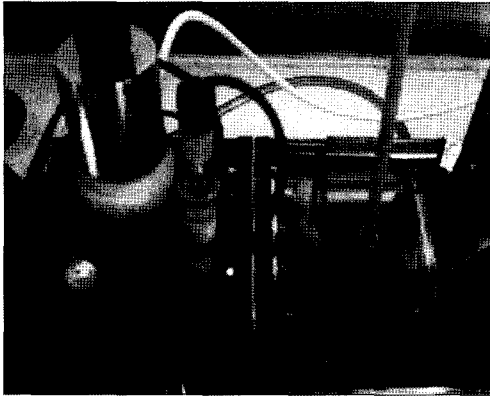


Fig. 1. Photograph of the leaching reactor using electro-generated chlorine.

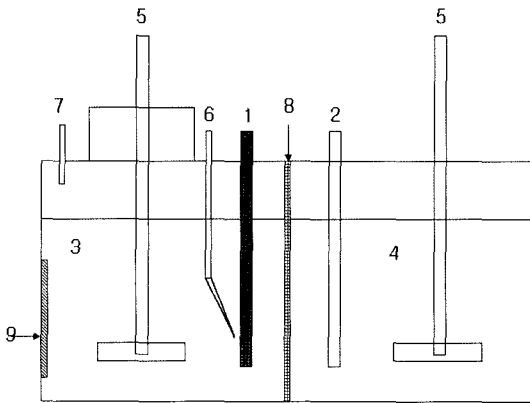


Fig. 2. Schematic view of leaching reactor.  
 1. Anode (graphite), 2. Cathode (Pt), 3. Anode compartment (leaching reactor), 4. Cathode compartment, 5. Stirrer, 6. Reference electrode (SCE), 7. Sampling tube, 8. Anion exchange membrane, 9. Cu plate (5×5cm<sup>2</sup>, 3ea)

떨어지는 문제점이 있다.

### 3. 재료 및 실험방법

실험에는 양극실(침출반응조)과 음극실로 분리된 아크릴재질의 반응조를 사용하였다(Fig. 1, 2). 양극실과 음극실은 음이온 교환막(Tokuyama, Neosepta AMX)을 사용하여 분리하였다. 고순도 흑연과 Pt를 각각 작업전극과 대전극으로 사용하였고, 기준전극은 SCE (Saturated Calomel Electrode)를 사용하였다. 용액교반을 위해 반응조가 밀봉되는 PTFE 재질의 교반봉을 설

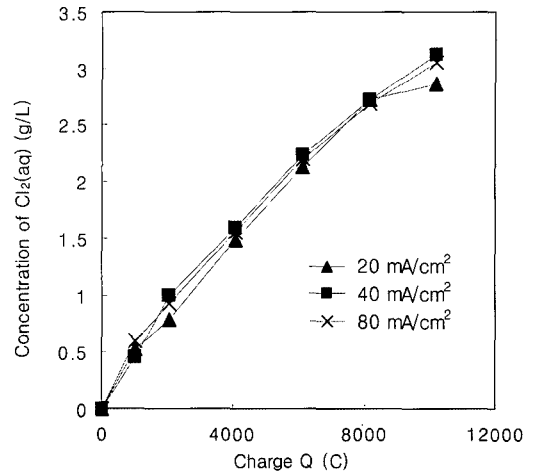


Fig. 3. Concentration of chlorine vs. charge Q at various current densities (25°C, 400 rpm, 1M HCl).

치하였으며 반응온도는 반응조를 항온조 내에 설치하여 일정온도로 유지하였다. 전해질 용액으로 양극실과 음극실에 1M HCl 용액을 각각 600 mL씩 주입하였으며 구리판(>99.9%)을 침출실험의 시료로 사용하였다. 전해액의 [Cl<sup>-</sup>]는 HCl농도를 1M로 일정하게 유지하고 부가적으로 NaCl을 첨가하여 조절하였다.

침출실험은 구리판을 5×5cm<sup>2</sup> 면적으로 노출시켜 양극실의 3면에 부착한 후 전해질 용액을 주입하여 25°C로 조절된 온도에서 실시하였다. 일정속도로 용액을 교반하면서 흑연전극에 산화전류를 인가하여 염소를 전해 생성하였다. 일정시간 간격으로 매회 5 mL씩 시료 채취하여 구리이온의 농도와 반응 후 잔존 염소와 Cu<sup>2+</sup> 이온의 총량을 분석하였다. 반응 전후 구리판의 무게를 측정하여 침출된 구리의 총량을 계산하였다. 용액 내 구리의 총 농도는 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, Jobin Yvon JY 38plus)를 이용하여 분석하였으며 잔존 염소의 양과 Cu<sup>2+</sup> 이온의 총량은 요오드 적정법(Iodide-thiosulphate method)으로 분석하였다. 본 연구에서 사용된 모든 용액의 제조에는 15MOcm이상의 초순수를 사용하였다.

전류밀도의 변화에 따른 염소의 전해생성 효율은 요오드 적정법(Iodide-thiosulphate method)으로 분석하였으며, 발생효율 측정결과는 100±3%로 산소 발생 반응의 영향은 거의 없는 것을 확인하였다. 본 실험조건(1M HCl, 25°C)에서 전류밀도 변화에 따른 용액 내 Cl<sub>2(aq)</sub> 농도의 증가양상은 Fig. 3과 같다.

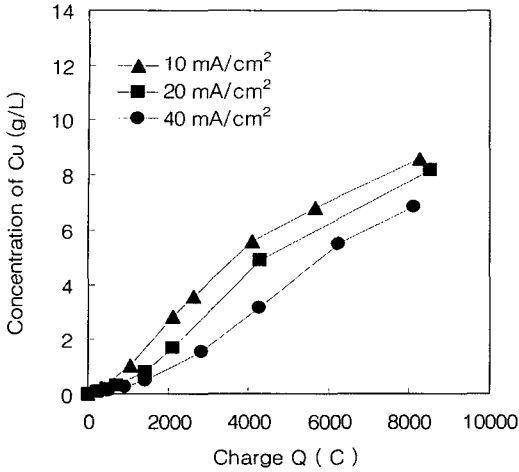


Fig. 4. Leached amount of copper vs. charge Q at various current densities (1M HCl, 25°C, 400 rpm).

4. 실험 결과 및 고찰

Fig. 4는 인가 전류밀도에 따른 전해액 내 구리 농도의 변화를 나타낸 것이다. 침출조건은 1M HCl, 25°C, 400rpm이었다. 인가 전하량이 동일한 경우 전류밀도가 증가할수록 침출되는 구리의 양이 감소하였다. 이것은 전류밀도 10mA/cm²가 40mA/cm²에 비해 생성된 염소량이 같은 조건 즉, 동일 전하량에 대해 구리와 반응할 수 있는 시간이 4배정도 길기 때문에 침출효율이 향상된 것으로 생각된다. 공정의 효율성을 고려한다면 전해 생성된 염소의 구리 침출반응에 대한 이용률이 높아야 한다. 본 연구에서 염소의 발생효율 측정결과 산소 발생반응에 의한 영향이 없는 것으로 나타났으므로 염소의 전해생성 시 인가 전류효율을 100%로 가정하였다. 구리의 침출속도의 둔화가 없는 구간인 전하량 2600C을 기준으로 염소의 발생량을 산정한 후 염소에 의한 구리의 침출반응에서 구리는 1가 이온으로 침출된다고 가정하여 염소의 이용률을 계산하였다. 전류밀도가 40, 20, 10 mA/cm²로 감소할수록 염소의 이용률은 64.7%, 94.7%, 100%로 증가하였다. 전류밀도 40 mA/cm²의 경우 염소의 이용률이 감소한 이유는 본 실험조건의 구리 시료 반응 표면적을 고려 시 염소에 의한 구리의 침출속도보다 염소의 발생속도가 빠르기 때문이다. 또한 전류밀도에 관계없이 구리이온 농도 5.2 g/L 부근에서 구리의 침출속도가 둔화되는 경향을 나타내었다. 25°C, 1M [Cl] 조건에서 열역학적으로 안정한 구리화합종은 2가 화합물 형태는 CuCl<sup>+</sup>, CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CuCl<sub>2</sub> 등이 있으며 1가 화합

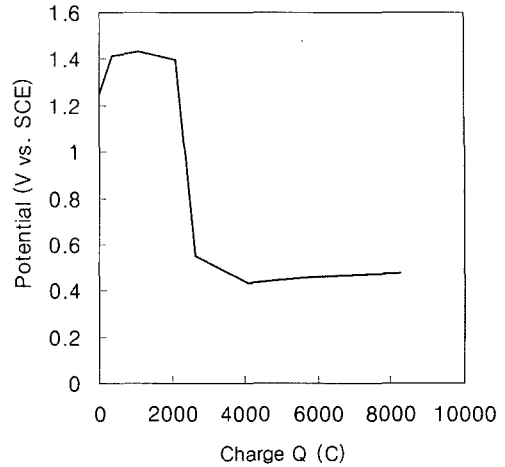
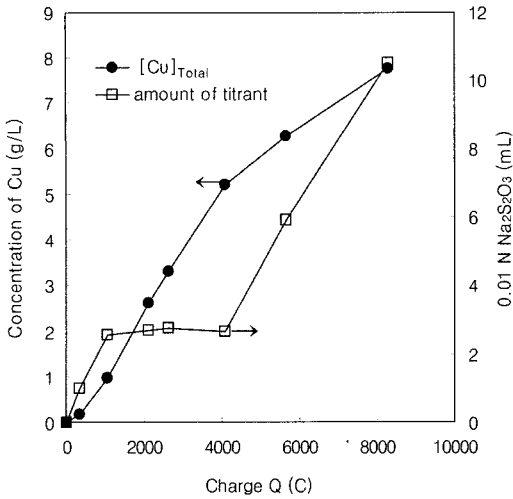


Fig. 5. Electrode potential vs. charge Q at 10mA/cm², 25°C, and 400 rpm in 1M HCl solution.

물 형태로 CuCl, CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup> 등이 있다.<sup>11,14,15)</sup> 이들 중 구리의 용해도와 관련된 화합물은 CuCl<sub>2</sub>와 CuCl이다. CuCl<sub>2</sub>의 경우 용해도가 충분히 커서<sup>11)</sup> 이온 상태로 안정하게 존재한다. 1M HCl, 25°C, 400 rpm 조건에서 반응 완료 후 최종 침출액에서 백색 침전이 관찰된 것으로 보아 CuCl<sub>(s)</sub>가 생성된 것으로 생각된다. 상기 조건에서 CuCl의 용해도는 0.082M이며<sup>14)</sup> 구리이온 농도 약 5.2 g/L에 해당되는 양이다. 따라서 본 실험조건에서 CuCl의 용해도 부근인 구리이온 농도 5.2g/L에 도달하면 CuCl<sub>(s)</sub>층이 구리표면에 형성되어 구리침출 반응속도를 저해<sup>16)</sup>하는 것으로 생각된다. 이는 Herreros *et al.*<sup>16)</sup>(2005)에 의해서도 보고된 바 있다.

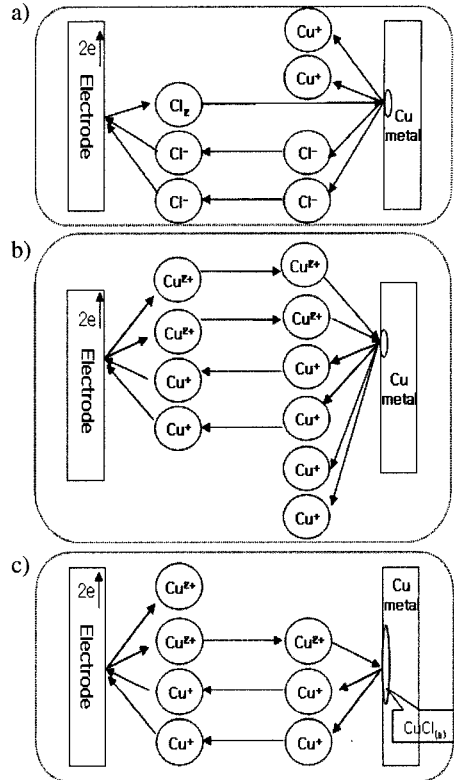
Fig. 5는 전류밀도 10 mA/cm² 일 때 공급 전하량에 따른 작업전극의 전위변화를 나타낸 그림이다. 전극전위가 1.4V<sub>SCE</sub>로 시작해서 전하량 2600C 부근에서 0.55V<sub>SCE</sub>로 급격하게 낮아진다. 염소가 발생되기 위해서는 염소발생 전위인 1.35V<sub>SHE</sub>(1.11V<sub>SCE</sub>) 보다 높은 전압이 요구되므로 전하량 2600 C 이후부터는 염소가 발생될 수 없다. 이와 같은 전극전위의 변화는 전극표면에서의 전기화학 반응종이 염소에서 다른 화학종으로 변화되었음을 의미한다.

Fig. 6은 전류밀도 10 mA/cm², 1M [Cl] 조건에서 ICP로 분석한 총 구리의 농도와 적정액인 0.01N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소모량을 전하량에 따라 나타낸 것이다. 적정 반응 중 Cu<sup>2+</sup> 이온과 염소기체가 요오드화 반응으로 동시에 I<sub>2</sub>를 석출시킨다. 이때 석출된 I<sub>2</sub>의 양을 0.01N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 정량하였다. 0.01N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 mL는



**Fig. 6.** Relation between leached Cu concentration and consumed amount of 0.01N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1M HCl, 25°C, 400 rpm, 10 mA/cm<sup>2</sup>), Sampled amount of solution for titration was 2 mL.

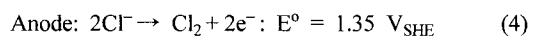
0.635 mg Cu<sup>2+</sup>, 0.3546 mg Cl<sub>2</sub>와 당량 반응한다. 적정에 사용된 0.01N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소모량은 용액 내 잔존 염소 및 Cu<sup>2+</sup> 이온과의 반응에 의해 소모되는 양의 합과 같다. 그림에서 적정액의 소모량에 따라 세부분으로 구분할 수 있다. 즉, 반응초기인 구리이온 농도와 적정액의 소모량이 꾸준히 증가하는 구간, 두 번째로 구리이온 농도 5.2 g/L부근까지 총 구리의 농도는 지속적으로 증가하지만 적정액의 소모량은 일정한 구간, 마지막으로 구리 농도 5.2 g/L 이후부터 다시 총 구리 농도와 적정액의 소모량이 증가하는 구간이다. 두 번째 구간에서 적정액의 소모량이 일정하게 유지되는 조건은 1) 전하량은 전류밀도에 따라 일정하게 공급되므로 염소의 발생량도 일정하다는 가정 하에서 염소의 발생속도와 염소의 소모속도가 같은 경우, 2) 염소의 발생량은 점차 감소하고 용액 내 Cu<sup>2+</sup> 이온의 농도가 증가하는 경우로 나눌 수 있다. 1)의 경우는 일정속도로 염소가 공급되어야 하지만 전극전위가 Fig. 5에서 보는 바와 같이 전하량 2600C 이후부터는 염소가 발생되지 않는 전위로 변화되므로 적절하지 않다. 2)는 anode에서 염소기체의 발생반응 대신 Cu<sup>+</sup> 이온이 Cu<sup>2+</sup>이온으로 산화되는 반응으로 전환될 경우에 해당될 수 있다. 전해 생성된 1M의 Cu<sup>2+</sup> 이온이 구리를 침출하여 2M의 Cu<sup>+</sup> 이온을 형성하므로 최종적으로 소비된 전자 1M당 구리이온 1M이 생성된다. 이 구간에서 0.01N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소모량이 일정하게 유지되는 것은 Cu<sup>2+</sup> 이온이 anode



**Fig. 7.** Schematic diagrams of copper leaching mechanism at 25°C, 1M HCl. (a) [Cu]<sub>Total</sub> < 3.6 g/L, (b) 3.6 g/L < [Cu]<sub>Total</sub> < 5.2 g/L, (c) [Cu]<sub>Total</sub> > 5.2 g/L.

에서 발생하는 반응이 지배적 반응을 의미한다. 마지막 구간은 염소기체의 발생 반응이 없는 영역이므로 이 구간에서 적정액의 소모량 증가는 Cu<sup>2+</sup> 이온 농도의 증가를 의미한다.

위의 결과들을 종합해 보면 전해 생성된 염소에 의한 구리의 침출반응 기구를 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. Fig. 7은 본 연구에서 제시한 침출반응 기구를 나타낸 것이다. 반응초기는 Fig. 7(a)에서 보는 바와 같이 anode에서 (4) 식에 의해 염소가 전해 생성되어 (5) 식과 같이 염소에 의한 구리의 산화반응에서 Cu<sup>+</sup> 이온으로 용액 내로 침출된다.



용액 내 구리이온의 농도가 점차 증가하여 전극전위가 급격히 낮아지는 지점인 전하량 2600C (구리 농도 3.6 g/L)부근에서 anode에서의 반응은 Cu<sup>+</sup> 이온의 산화

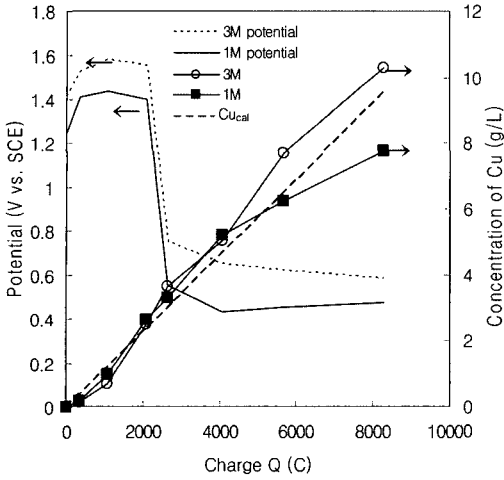
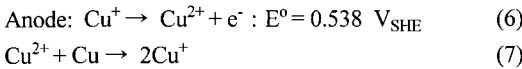


Fig. 8. Electrode potentials and concentrations of Cu vs. charge in HCl solutions with various chloride concentrations. (25°C, 400 rpm, 10 mA/cm<sup>2</sup>).

반응인 (6) 식으로 변화된다(Fig. 7 (b)). Anode에서 생성된 Cu<sup>2+</sup> 이온은 (7) 식에 의해 구리와 반응하여 Cu<sup>+</sup> 이온 상태로 침출시킨다. 마지막으로 구리이온 농도 5.2 g/L에 도달하면 구리의 침출 속도가 둔화되는 구간이 나타난다(Fig. 7 (c)). 이 구간에서 Cu<sup>2+</sup> 이온이 생성되는 속도는 일정하지만 구리의 침출속도는 둔화되었다. 이는 용액 내 CuCl의 용해도 한계에 기인한 구리 표면의 CuCl<sub>(s)</sub>층의 형성 또는 구리의 용해반응속도 저하에 의해 (7) 식의 Cu<sup>2+</sup> 이온에 의한 침출 반응을 방해하여 침출속도가 둔화된 것으로 생각된다.



제시된 모델에서 구리의 침출속도의 둔화 원인이 CuCl의 용해도와 관련되므로 CuCl의 용해도를 높이면 침출속도가 증가할 것으로 예상되었다. 일반적으로 CuCl의 용해도는 같은 농도의 HCl 용액에서보다 NaCl 용액에서 용해도가 높으며 또한 [Cl<sup>-</sup>]가 증가할수록 용해도는 증가한다.<sup>14)</sup> Fig. 8은 Cl<sup>-</sup> 농도를 증가시킨 3M [Cl<sup>-</sup>]조건에서 구리의 침출 실험을 수행하여, 1M [Cl<sup>-</sup>]의 경우와 비교한 그림이다. 그림에서 Cu<sub>cal</sub>은 전자 2M을 소비하고 생성된 산화물에 2M의 Cu<sup>+</sup> 이온이 생성된다고 가정할 때 침출용액 내의 구리이온 농도를 이론적으로 계산한 것이다. 3M [Cl<sup>-</sup>]의 경우 침출 용액 내의 구리 농도는 Cu<sub>cal</sub>과 유사한 경향을 나타내며 지속적으로 증가한다. 반면 Cl<sup>-</sup>의 농도가 낮은 1M의 경우, 구

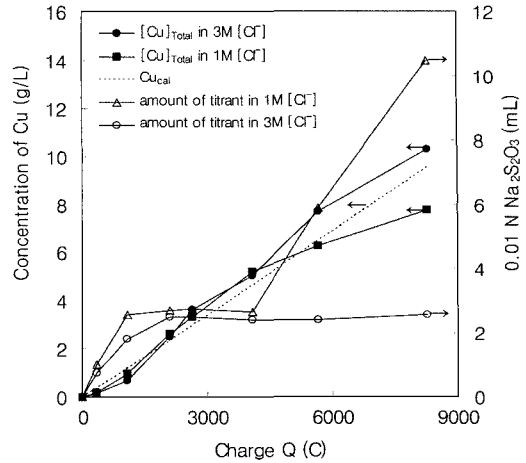


Fig. 9. Relation between leached copper concentration and consumed amount of 0.01N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in hydrochloric acid solutions with various chloride ion concentrations (25°C, 400 rpm, 10 mA/cm<sup>2</sup>), Sampled amount of solution for titration was 2 mL.

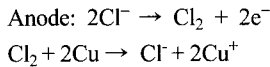
리 농도 5.2 g/L까지는 구리의 침출량이 동일하지만 그 이상의 농도로 증가하면 구리의 침출속도가 둔화되는 경향을 보이고 있다. 전극전위는 [Cl<sup>-</sup>]에 관계없이 구리 이온 농도 3.6g/L부근에서 낮아졌다. 이는 용액 내 Cu<sup>+</sup> 이온이 일정농도에 도달하면 전기화학적 산화종이 Cl<sup>-</sup>에서 Cu<sup>+</sup> 이온으로 변하는 것을 뒷받침한다.

Fig. 9는 시료 내의 총 구리농도와 [Cl<sub>2</sub>]<sub>residual</sub> + [Cu<sup>2+</sup>]를 정량분석하기 위하여 사용한 0.01N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 적정액의 소모량을 나타낸 그림이다. 1M [Cl<sup>-</sup>]와 달리 용해도 한계에 도달하지 않은 3M [Cl<sup>-</sup>]의 경우 총 구리농도는 지속적으로 증가하지만 분석에 사용된 시료 2 mL 당 적정액의 소모량은 2.6 mL로 일정하게 유지된다. 이 구간에서 [Cl<sup>-</sup>]에 관계없이 anode에서 Cu<sup>2+</sup> 이온이 전해 생성되어 공급되는 속도는 동일하다. 구리이온 농도 5.2 g/L에서 CuCl의 용해도 한계에 도달한 1M [Cl<sup>-</sup>]의 경우, 구리 표면에 생성된 CuCl<sub>(s)</sub>층이 Cu<sup>2+</sup> 이온에 의한 구리 침출반응을 방해하여 침출속도가 둔화된 것으로 생각된다. 한편 3M [Cl<sup>-</sup>]의 경우 anode에서 Cu<sup>2+</sup> 이온의 발생속도와 침출반응에 의한 Cu<sup>2+</sup> 이온의 소모속도가 동일하기 때문에 그림에서 적정액의 소모량이 2.6 mL로 일정하게 유지되는 것으로 생각된다. 이 결과들로부터 침출속도를 반응초기와 같이 높게 유지하려면 [Cl<sup>-</sup>]를 증가시키거나 구리이온 농도가 5.2 g/L보다 높아지지 않도록 조절해야 함을 알 수 있다.

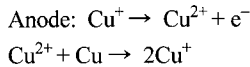
### 5. 결 론

염산 용액 내에서 전해 생성된 염소를 이용한 구리의 침출연구를 통해 다음과 같은 침출모델을 제시하였다. 본 연구에서 제시된 모델은 1M 염산 용액 내 구리이온의 농도([Cu]<sub>Total</sub>)에 따라 3단계로 나누어진다.

I 단계: 염소에 의한 구리의 침출 ([Cu]<sub>Total</sub> < 3.6g/L)  
전해 생성된 염소에 의해 구리가 침출되며, 침출속도가 빠르다.



II 단계: Cu<sup>2+</sup> 이온에 의한 구리의 침출 (3.6 g/L < [Cu]<sub>Total</sub> < 5.2 g/L)  
전기화학적 산화종이 Cl<sup>-</sup>에서 Cu<sup>+</sup> 이온으로 바뀌며, 전해 생성된 Cu<sup>2+</sup> 이온에 의해 침출 반응이 진행된다.



III 단계: 구리의 침출반응속도 둔화 구간 ([Cu]<sub>Total</sub> > 5.2 g/L)

1M 염산용액의 CuCl 용해도 한계에 해당하는 구리 이온 농도이며, 침출반응기구는 II 단계와 동일하나 구리의 침출속도가 둔화된다.

본 연구에서 얻어진 실험결과들은 상기의 침출모델에 의해 매우 잘 설명되었다. 또한 침출속도의 둔화가 CuCl의 용해도와 연관되어 있음을 실험적으로 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 자원재활용기술개발사업단으로부터 연구비를 지원받아 수행 중인 “폐전기·전자기기의 토탈리싸이클링 기술개발” 사업에서 얻어진 연구결과와 일부입니다. 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 이재천 외 1996: 形狀分離法에 의한 廢 PCBs로부터 有價金屬의 回收研究, 자원리싸이클링학회지, 5(3), pp. 37-43.

2. 정진기 외, 2005: 페프린터 기관으로부터 유기금속화수를 위한 침출실험, Applied Chemistry, 9(2), pp. 269-272.

3. 오치정 외, 2001: 폐 PCBs로부터 귀금속(Au, Ag 등)의 선택적 침출공정, 자원리싸이클링학회지, 10(5), pp. 29-35.

4. 김민석 외, 2005: 전해생성된 염소에 의한 폐인쇄회로기판으로부터 동의 침출, 자원리싸이클링학회지, 5(14), pp. 45-53.

5. E-Y Kim et al., 2006: Leaching of copper from waste printed circuit boards using electrogenerated chlorine in hydrochloric acid solution, Proceedings of TMS2006 135th annual meeting & exhibition, pp. 929-933, TMS, Henry B. Gonzalez Convention Center, San Antonio, Texas, 12-16 March 2006, USA.

6. Hiroshi, M. et al., 1990: Fundamental studies on chlorine behavior as related to zinc electrowinning from aqueous chloride electrolytes, Metallurgical Transactions B, 21B, pp. 251-258.

7. Vinals, J., Olivera, J., and Nunez, C., 1986: Leaching kinetics of natural cobalt triarsenide in chlorine solutions, Metallurgical Transactions B, 17B, pp. 629-637.

8. Dalton, R.F. et al., 1991: The Cuprex metal extraction process: recovering copper from sulfide ores, JOM, 43(8), pp. 51-56.

9. Hoffmann, J.E., 1991: Wining copper via chloride chemistry-an elusive technology, JOM, 43(8), pp. 48-50.

10. Wang, S., 2005: Copper leaching from chalcopyrite concentrates, JOM, 57(7), pp. 48-51.

11. Winand, R., 1991: Chloride hydrometallurgy, Hydrometallurgy, 27, pp. 285-316.

12. Hubli, R.C., et al., 1995: Kinetics of millerite dissolution in cupric chloride solutions, Hydrometallurgy, 38, pp. 149-159.

13. Herreros, O., Quiroz, R., Vinals, J., 1999: Dissolution kinetics of copper, white metal and natural chalcocite in Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> media, Hydrometallurgy, 51, pp. 345-357.

14. Fritz, J.J., 1982: Solubility of cuprous chloride in various soluble aqueous chlorides, Journal of Chemical and Engineering Data, 27(2), pp. 188-193.

15. Lin, H.K., Wu, X.J., and Rao, P.D., 1991: The electrowinning of copper from a cupric chloride solution, JOM, 43(8), pp. 60-65.

16. Herreros, O. et al., 2005: Dissolution kinetics of metallic copper with CuSO<sub>4</sub>-NaCl-HCl, Hydrometallurgy, 77, pp. 183-190.



**金 銀 暎**

- 1996년 경상대학교 지질학과 졸업
- 2001년 경상대학교 지구환경과학과 대학원 졸업
- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학전공 박사과정 재학

**金 珉 奭**

- 연세대학교 금속공학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실 선임연구원

**李 在 天**

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 부장 (책임연구원)
- 본 학회지 제11권 2호 참조

**鄭 鎭 己**

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실 책임연구원
- 본 학회지 제10권 6호 참조

**학회지 광고게재 안내**

격월로 연간 6회 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※Film을 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.