

廢電氣電子機器 스크랩으로부터 貴金屬 및 有價金屬 回收를 위한 乾式工程 技術 現況[†]

[‡]金炳洙 · 李在天 · 鄭鎮己

韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部 金屬回收研究室

Current Status on the Pyrometallurgical Process for Recovering Precious and Valuable Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment(WEEE) Scrap[†]

[‡]Byung-Su Kim, Jae-chun Lee and Jin-ki Jeong

*Metal Recovery Group, Mineral Resources Research Division,
Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources(KIGAM), Yuseong-ku, Daejeon 305-350, Korea*

요 약

각종 전기전자제품의 제조과정 또는 사용 후 해체 과정에서 배출되는 폐전기전자기기(WEEE) 스크랩으로부터 금, 은, 팔라듐 등 귀금속과 구리, 주석, 니켈 등 유가금속의 회수는 금속 재활용 측면뿐만 아니라 환경 유해물질 저감의 측면에서도 매우 중요하다. 일반적으로 WEEE 스크랩은 여러 종류의 금속과 합금뿐만 아니라 내화 산화물과 플라스틱 성분 등으로 구성된 복합물질이다. WEEE 스크랩에 함유된 귀금속과 유가금속은 가스휘발공정, 건식공정 또는 습식공정으로 회수될 수 있다. 그러나 가스휘발공정과 습식공정은 아직 기초연구단계에 머물고 있는 실정으로, 현재 WEEE 스크랩으로부터 금, 은, 팔라듐 및 구리 등을 회수하기 위한 상업적인 플랜트의 대부분은 건식공정으로 이루어지고 있다. 따라서 본 논문에서는 WEEE 스크랩으로부터 귀금속 및 유가금속을 회수하는 건식공정에 대하여 소개하고, 폐동슬래그를 슬래그 형성제로 활용하여 WEEE 스크랩으로부터 귀금속 및 유가금속을 회수하기 위한 규모 확대 실험에 대한 결과를 제시한다.

주제어 : 폐전기전자기기(WEEE) 스크랩, 재활용, 건식공정, 습식공정, 가스휘발공정, 폐동슬래그

Abstract

In terms of resources recycling and resolving waste disposal problems, it is very important to recover precious metals like Au, Ag and Pd and valuable metals like Cu, Sn and Ni from the scraps of waste electrical and electronic equipment(WEEE) that consists of detective electrical and electronic parts discarded during manufacturing electrical and electronic equipments and waste electrical and electronic parts generated during disassembling them. In general, the scraps of WEEE are composed of various metals and alloys as well as refractory oxides and plastic components. Precious and valuable metals from the scraps of WEEE can be recovered by gas-phase-volatilization, hydrometallurgical, or pyrometallurgical processes. However, the gas-phase-volatilization and hydrometallurgical processes have been suggested but not yet commercialized. At the present time, most of the commercial plants for recovering precious and valuable metals from the scraps of WEEE adopt pyrometallurgical processes. Therefore, in this paper, the technical and environmental aspects on the important pyrometallurgical processes through literature survey are reviewed, and the scale-up result of a new pyrometallurgical process for recovering the precious and valuable metals contained in the scraps of WEEE using waste copper slag is presented.

Key words : Waste electrical and electronic equipment(WEEE) scrap, Recycling, Gas-phase-volatilization process, Hydrometallurgical process, Pyrometallurgical process, Waste copper slag

[†] 2009년 6월 8일 접수, 2009년 7월 17일 1차수정,

2009년 7월 23일 수리

[‡] E-mail: bskim@kigam.re.kr

1. 서 론

최근에 정보통신 기술과 신소재 제조 기술의 급속한 발전으로 하루가 다르게 새로운 기능이 추가된 다양한 전기전자제품이 출시됨에 따라서 일반 가정에서 사용되고 있는 전기전자제품의 교체주기가 점점 짧아지고 있는 추세이다.¹⁾ 현재 폐전기전자제품의 발생량은 전 세계적으로 매년 2~5천만 톤 정도가 발생되고 있는 것으로 보고되고 있다.²⁾ 반면에 국내적으로는 2005년 추정치를 근거로 대략 29만 톤 정도의 폐전기전자제품이 발생되고 있는 것으로 추산 된다.³⁾

일반적으로 폐전기전자기기(WEEE) 스크랩이란 전기전자제품 제조과정에서 발생하는 부품의 불량품과 일반 가정 등에서 사용 후 버려지는 컴퓨터, 텔레비전, 세탁기, 냉장고, 비디오, 오디오, 휴대폰 등 각종 폐전기전자제품의 해체 과정에서 발생하는 부품을 총칭한다. WEEE 스크랩은 여러 종류의 금속과 합금뿐만 아니라 내화 산화물과 플라스틱 성분 등으로 구성된 복합물질로 구성되어 있는데, 현재 WEEE 스크랩은 납, 카드뮴, 브롬 등 환경 유해물질들을 다량 함유하고 있어 산업폐기물로 지정되어 엄격히 관리되고 있다. 그럼에도 불구하고 WEEE 스크랩은 금, 은, 팔라듐, 구리, 주석, 니켈, 이연 및 철 등의 유가금속을 상당량 함유하고 있어 이미 오래 전부터 도시 광석(urban ore)이라 불리고 있다. 특히 WEEE 스크랩중 PCB 기판에는 발생원과 제조시기에 따라서 약간의 차이가 있지만 구리가 약 20% 이상으로 가장 많이 함유되어 있는 것으로 보고되고 있다.^{4,5,6)} Fig. 1은 2004년 국제연합환경프로그램(UNEP)의 발표 자료에 있는 WEEE 스크랩의 발생원과 구성성분을 나타낸 것이다.²⁾ 이와 같은 이유로 오래전부터 선진국에서는 가스휘발공정, 건식공정 또는 습식공정을 활용하여 WEEE 스크랩으로부터 금, 은, 팔라듐 및 구리 등을 회수하여 재활용할 뿐만 아니라 환경오염 문제 등을 해결하고 있다.

현재 WEEE 스크랩으로부터 금, 은, 팔라듐 및 구리 등을 회수하기 위한 상업적인 플랜트의 대부분은 기존 연 및 구리 등의 비철제련공정을 활용한 건식공정으로 이루어지고 있다. 건식공정이 WEEE 스크랩으로부터 귀금속 및 유가금속을 회수하기 위하여 주로 사용되는 중요한 이유는 앞에서 설명한 바와 같이 발생원과 제조시기에 따라서 구성성분이 달라지는 WEEE 스크랩을 선별공정 없이 처리가 가능하며 또한 대량처리가 가능하기 때문이다. 이 밖에 주목할 만한 건식공정에는 가장

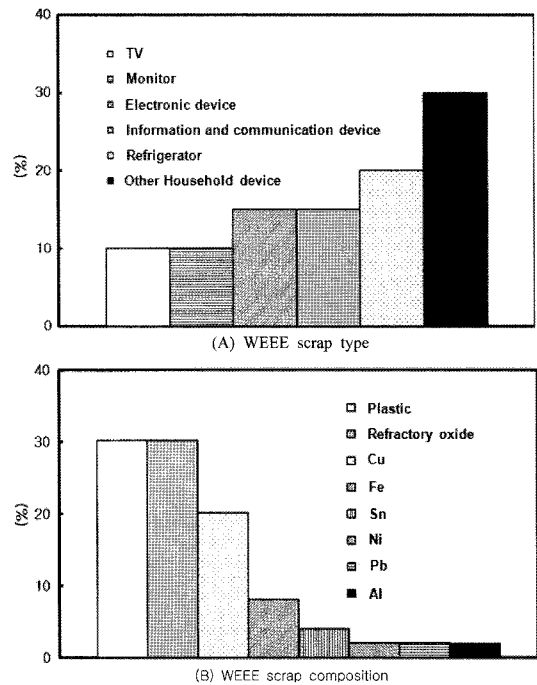


Fig. 1. Waste electrical and electronic equipment(WEEE) scrap type and composition.²⁾

최근에 보고된 동제련시 발생하는 폐동슬래그를 활용한 WEEE 스크랩으로부터 귀금속 및 유가금속을 회수하는 공정이다. 이 공정은 WEEE 스크랩을 선별공정 없이 처리가 가능하며 또한 대량처리가 가능하고, 용제로서 폐동슬래그를 활용하는 장점이 있는 공법으로 알려져 있다. 반면에 WEEE 스크랩으로부터 유가금속을 회수하기 위한 가스휘발공정과 습식공정은 불순물에 많은 영향을 받을 뿐만 아니라 대량 처리가 곤란하기 때문에 현재 기초연구단계에 머물고 있는 실정이다. 특히 습식공정은 공정효율을 높이고 금속성분을 노출시켜 침출이 용이하도록 하고, 불순물의 영향을 최소화하기 위하여 선별공정이 반드시 필요하며 또한 이차 폐기물인 대량의 슬러지와 폐수를 배출한다.

본고에서는 문헌을 통하여 조사된 건식공정들을 간략히 소개하고, 또한 가장 최근에 본 연구자들에 의해서 수행된 폐동슬래그를 활용한 WEEE 스크랩 처리 기술의 규모 확대 실험 결과를 간략히 소개하고자 한다.

2. 건식 공정의 개념

일반적으로 WEEE 스크랩에 함유된 금, 은, 팔라듐

및 구리, 주석, 니켈 등 귀금속과 유가금속을 회수하기 위한 건식공정은 WEEE 스크랩을 적절한 용재와 함께 용융하는 과정 그리고 동시에 용융 금속상 또는 금속간 화합물상과 금, 은, 팔라듐 및 구리, 주석, 니켈 등을 함유한 용융슬래그상간의 접촉 과정을 포함한다. 용융 금속 또는 금속간 화합물은 WEEE 스크랩에 함유된 귀금속을 효율적으로 농축분리회수하기 위하여 사용되는 금속 또는 금속간 화합물로서 포집금속(collector metal)이라 불린다. 일반적으로 포집금속은 액상에서 귀금속의 포집능력과 용융온도 및 슬래그로의 포집금속성분 손실 등을 고려하여 선택되는데 주로 납, 구리 또는 구리매트 등이 사용된다. 분리회수된 귀금속과 유가금속을 함유한 포집금속은 각기 금속성분들을 분리하고 고순도화 하기 위하여 습식정제(hydro-refining) 공정과 전해정련(electro-refining) 공정으로 추가적으로 처리된다.

건식공정에는 연정광, 구리정광 또는 비철제련 중간산물과 함께 WEEE 스크랩을 기존 비철제련공정에 직접 투입함으로써 고온 용융하여 귀금속과 유가금속을 농축분리 회수하는 방법과 WEEE 스크랩만을 단독 처리하기위한 전용로를 이용하여 WEEE 스크랩을 여러 첨가물(flux)과 혼합 용융처리 하여 귀금속과 유가금속을 농축분리 회수하는 방법으로 크게 두 가지 공법으로 나누어진다.

3. 비철제련공정 활용 공법

비철제련활용 공정은 WEEE 스크랩을 적당한 크기로 절단하여 기존 비철제련 로에 직접 투입함으로써 귀금속과 유가금속을 용융비철금속 또는 매트 상으로 농축분리 회수하는 방법으로 크게 연제련 활용법과 구리제련 활용법이 있다.

3.1. 연제련 활용법⁷⁻¹²⁾

연제련법을 이용한 WEEE 스크랩으로부터 귀금속과 유가금속의 회수는 용융 연을 이들 금속의 포집금속으로 활용하는 것이 특징이다. 즉, 연정광과 함께 WEEE 스크랩을 용융로에 장입하여 C와 CO(g)에 의하여 PbO를 용융 환원함과 동시에 WEEE 스크랩에 함유된 귀금속과 유가금속을 용융 연에 농축분리회수하는 것이다. 연제련 공정은 크게 용융환원-건식정제-전해정련 공정으로 구성되어 있다. 용융환원 공정에서 연정광과 함께 용융로에 투입된 WEEE 스크랩은 용융하게 되며, 이 과정에서 WEEE 스크랩에 함유된 유가금속과 귀금속이

용융 연으로 포집된다. 다음에 건식정제 공정에서 용융 연에 포집된 구리가 copper dross로 분리회수되게 된다. 그렇지만 이와 같은 용융환원 공정과 건식정제 공정에서도 회수되지 않고 슬래그상으로 손실되는 구리는 다시 연제련 공정에 발생하는 슬래그의 재처리공정인 fuming 공정에서 copper speiss로 최종적으로 분리 회수된다. 여기서 Copper speiss는 귀금속과 구리가 농축된 유화물의 일종이다. 일반적으로 연제련 공정에서 발생하는 전형적인 슬래그 조성은 10~15% CaO, 30~35% FeO, 2~4% Al₂O₃, 15~20% SiO₂, 14~16% Zn 이다. 따라서 연제련 공정에서 발생하는 슬래그에는 아연이 14~16% 정도로 상당량이 함유되어 있기 때문에 fuming 공정을 통하여 아연이 회수되는데 이 공정에서 앞에서 설명한 copper speiss가 회수되게 된다. 한편, 연제련 공정에서는 슬래그상에 Al₂O₃의 품위를 10% 미만 정도로 유지하고 있으며, 이는 슬래그상에 Al₂O₃의 품위가 10% 이상일 경우 슬래그의 유동성이 현저히 저하되어 귀금속의 회수율을 저하시키기 때문이다.

용융환원 공정과 건식정제 공정을 통하여 얻어진 연을 조연(lead bullion, 98%~99% Pb) 이라고 하며, 이 조연 중에는 WEEE 스크랩에 함유된 귀금속이 다량 농축되어 있다. 따라서 전해정련 공정에서는 조연에 농축된 귀금속을 조연으로부터 분리하여 고순도의 연을 생산하는 공정으로 이 공정에서 WEEE 스크랩에 함유된 귀금속들이 anode slime으로 분리 회수되게 된다. 끝으로 분리 회수된 copper dross와 copper speiss는 구리제련소에 보내져 고순도의 구리로 제조되고, 귀금속을 다량 함유한 anode slime은 추가적인 정제 공정을 통하여 고순도의 귀금속으로 제조된다.

따라서 위에서 설명된 연제련 활용법은 초기 투자비용을 들이지 않고 기존 설비를 활용하여 WEEE 스크랩으로부터 금, 은, 팔라듐 및 구리 등을 회수할 수 있다는 장점이 있으나, 연정광 용융로에 WEEE 스크랩의 장입량이 증대됨에 따라서 배출가스 오염과 발생량의 증가로 황산 제조 공정에 문제를 야기하고 또한 배출가스를 재처리해야 하는 단점이 있다. 현재 연제련 공정에서 WEEE 스크랩의 장입량은 연정광 대비 대략 0.4~0.7% 정도로 매우 미미하게 투입되는 것으로 추측된다. Figs. 2와 3은 전형적인 연속 연제련로인 QSL 제련로와 슬래그 fuming로의 개략적인 그림이다.

3.2. 구리제련 활용법^{7,9,12,13,14,15,16,17)}

구리제련법에서 WEEE 스크랩으로부터 귀금속과 유

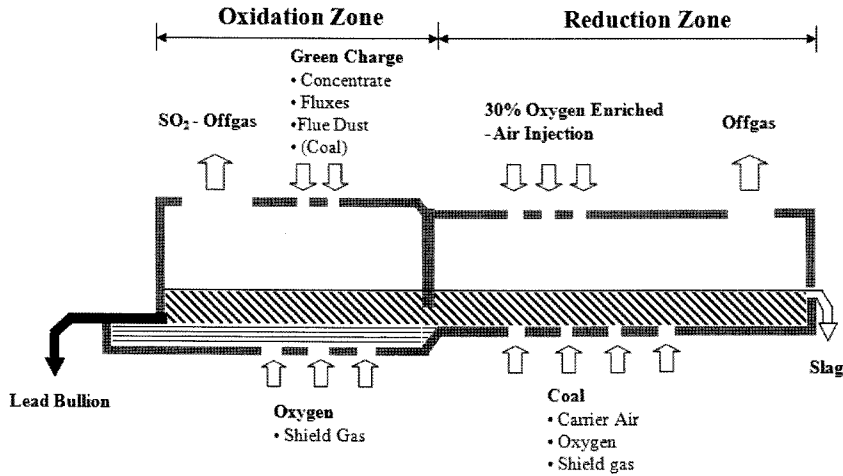


Fig. 2. Schematic diagram of QSL lead smelter¹⁰⁾.

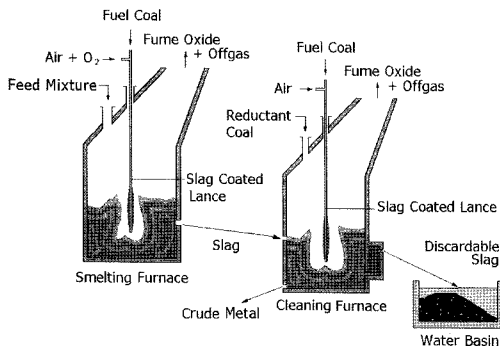


Fig. 3. Slag fuming smelter flow diagram.¹¹⁾

귀금속의 회수는 매트제련 공정과 전로공정에서 이루어진다. 매트제련 공정에서는 매트를, 전로공정에서는 용융 구리를 귀금속과 구리의 포집금속으로 활용하는 것이 특징이다.

구리제련 공정은 크게 매트제련-전로공정-전해정련 공정으로 구성되어 있다. 매트제련은 구리정광(Cu_2S , CuS , $CuFeS_2$ 함유)을 여러 용제와 산소부화 공기와 함께 용융로에 투입함으로써 구리정광과 산소와 반응에 의하여 발생하는 격렬한 산화반응 열을 이용하여 구리매트로 제조하는 공정이다. 일반적으로 구리매트는 구리 67~68%, Fe 6~7%, S를 22% 정도 함유한다. 이 매트제련 공정에 WEEE 스크랩을 투입함으로써 WEEE 스크랩에 함유된 귀금속과 유가금속이 구리매트에 농축분리회수되어진다. 이것은 매트상으로부터의 구리와 귀금속의 분배비가 매우 크기 때문이다. 전로공정은 매트제련에서 생산된 구리

매트로부터 조동(blister copper, 98~99% Cu)을 제조하기 위하여 산소를 주입하여 탈황하는 공정이다. 따라서 이 공정에서는 황의 산화반응에 의한 다량의 열이 발생하기 때문에 과잉의 열을 냉각하기 위하여 여러 냉각재가 사용된다. 따라서 이 공정에 WEEE 스크랩을 장입함으로써 로의 온도를 냉각함과 동시에 WEEE 스크랩에 함유된 금, 은, 팔라듐 및 구리 등을 조동에 농축분리회수한다. 전해정련 공정에서는 전로공정을 통하여 생산된 조동에 농축된 귀금속을 조동으로부터 분리하고 고순도의 전기동(99.99% Cu)을 생산하는 공정으로 이 공정에서 WEEE 스크랩에 함유된 귀금속들이 anode slime으로 분리회수 된다. 분리회수된 anode slime은 일련의 정련과정을 통하여 각기 고순도의 귀금속으로 회수된다.

Nagamori 등은 매트상과 슬래그상 및 조동과 슬래그상간의 금, 은, 팔라듐 등 귀금속의 분배율이 매우 작아 대부분의 귀금속은 매트상과 구리상으로 포집된다고 보고하고 있다.^{14,15)} 그러나 현재 구리제련소에서는 WEEE 스크랩을 매트제련공정과 전로공정에 투입하여 처리하고 있으나 귀금속과 유가금속의 정확한 회수율은 아직 정확히 밝혀지지 않고 있다. 또한, 최근의 김 등의 연구에 의하면 매트제련 공정과 전로공정에서 WEEE 스크랩의 투입에 따른 구리의 회수율을 조사한 결과 매트제련 공정에서 WEEE 스크랩을 투입하는 것이 구리의 회수율이 더 좋은 것으로 보고하고 있다.¹⁶⁾ 이것은 전로 공정에서의 산소포텐셜이 매트제련 공정에서의 산소포텐셜보다 크기 때문인 것으로 조사되었다. 전형적인 매트 슬

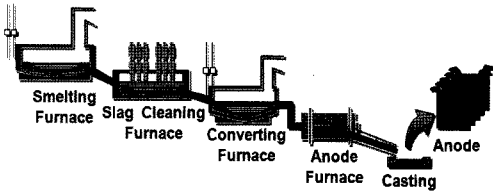


Fig. 4. Mitsubishi copper smelter flow diagram¹⁶⁾.

래그의 조성은 FeO 46~52%, SiO₂ 31~35%, CaO와 Al₂O₃가 각각 4% 정도 이고, 전로 슬래그 조성은 FeO 49~53%, CaO 16% 정도 이다. Fig. 4는 Mitsubishi 구리제련의 개략적인 공정도를 나타낸 것이다. 현재 매트 제련공정에서 WEEE 스크랩의 장입량은 구리 정광 장입량 대비 0.6% 정도로, 전로공정에서는 그 보다도 적은 매트 장입량 대비 0.1% 정도로 투입되는 것으로 추측된다.

이 공법은 연제련 활용 공법과 같이 초기 투자비용을 들이지 않고 기존 설비를 활용하여 WEEE 스크랩으로부터 금, 은, 팔라듐 및 구리 등을 회수할 수 있다는 장점이 있으나, WEEE 스크랩의 장입량이 증대됨에 따라서 구리제련 공정에서 부산물로 회수되는 황산공정에 많은 문제점을 야기하고, 배출 가스의 재처리를 해야 하는 단점이 있다.

4. 전용로 활용 공법

이 장에서는 아직 실용화단계는 아니지만 실험실 규모인 WEEE 스크랩만을 처리하기 위한 전용로를 이용하여 WEEE 스크랩으로부터 귀금속 및 유가금속을 회수하기 위하여 개발된 전기아크로 용융법, 고주파유도로 용융법, 탐브로잉법, 귀금속 동시농축 회수법 및 폐동슬래그 활용공법 등 건식공정들에 대하여 설명할 것이다. 이와 같은 공법들은 앞에서 설명한 기존 비철제련공정 활용 공법들과 비교하여 공통적으로 WEEE 스크랩에 함유된 금, 은, 팔라듐 및 구리뿐만 아니라 니켈, 주석 등의 유가금속을 동시에 회수할 수 있다는 장점이 있으나, 반면에 초기 투자비용이 많이 든다는 단점이 있다. 또한 2장에서 설명한 바와 같이 이들 공법들로부터 분리회수한 귀금속과 유가금속을 함유한 합금상은 각기 금속성분들을 분리하고 고순도화 하기 위하여 습식정제 공정과 전해정련 공정으로 추가적으로 처리하여야 한다. Fig. 5는 전용로를 활용한 WEEE 스크랩으로부터 귀금속과 유가금속 회수 공법에 관한 개념도를 나타낸 것이다.

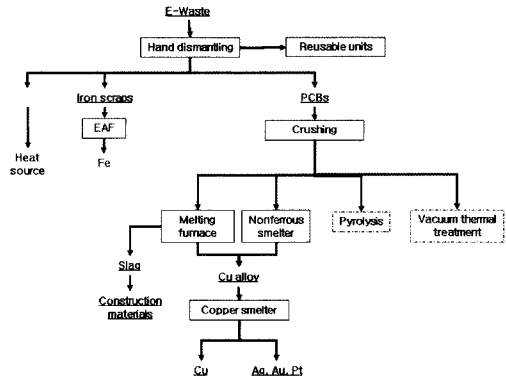


Fig. 5. The general concept for recycling WEEE scrap by using melting furnaces.

전용로 활용 공정에서는 슬래그 조성이 WEEE 스크랩으로부터 귀금속 및 유가금속의 회수율과 로백 침식에 중요한 변수로 작용한다. 따라서 이 공법을 이용하여 WEEE 스크랩에 함유된 귀금속과 유가금속을 효율적으로 회수하기 위해서는 WEEE 스크랩의 주 슬래그 구성물을 고려하여 적절한 슬래그계가 선택되어야만 한다. 좋은 슬래그로써 갖추어야할 성질은 크게 다음과 같다.

- 1) 용융온도가 낮을 것
- 2) 점성이 낮을 것
- 3) 표면장력이 클 것
- 4) 밀도가 작을 것
- 5) 로백 침식이 적을 것
- 6) 귀금속 및 유가금속의 포집능력이 작을 것

이와 같은 성질을 갖춘 슬래그는 일반적으로 유동성이 매우 양호하여 슬래그상에 혼재되어 있는 귀금속과 유가금속의 포집금속상으로 이동을 용이하게 하여 높은 회수율을 나타낸다. 한 예로 WEEE 스크랩의 구성물 중 폐 PCB(printed circuit board)로부터 귀금속과 유가금속을 회수하기 위한 기술개발에서 슬래그 조성 선택 과정을 설명하면 다음과 같다. 먼저 폐 PCB의 화학분석을 통하여 슬래그성분을 사전 분석하고 그에 대한 주 3원계 조성을 3원계 슬래그 상태도에 Fig. 6과 같이 표시하여 용융온도를 조사한다. Fig. 7은 폐 PCB의 주 3원계 슬래그성분에 대한 조성과 1400°C 등온선을 나타낸 것이다.¹⁸⁾ 이것으로부터 폐 PCB의 용점은 1400°C 이상인 것으로 분석된다. 이것은 폐 PCB로부터 유가금속을 회수하기 위해서는 많은 용융에너지가 필요할 뿐

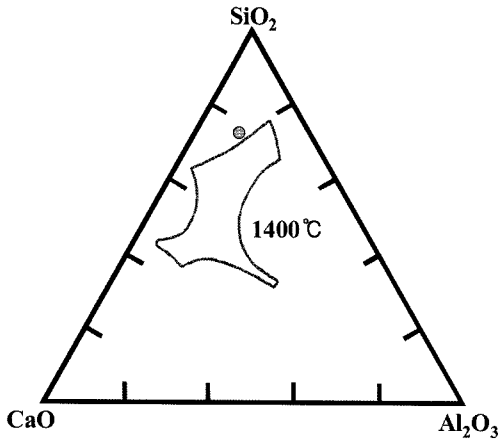


Fig. 6. Isothermal line of 1400°C in SiO₂-CaO-Al₂O₃ slag system used to predict melting temperature of waste PCB(wt%).¹⁸⁾

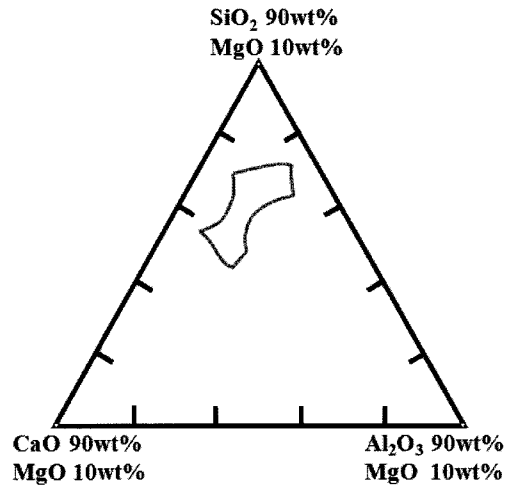


Fig. 8. Isothermal line of 1300°C in Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO slag system(wt%).¹⁸⁾

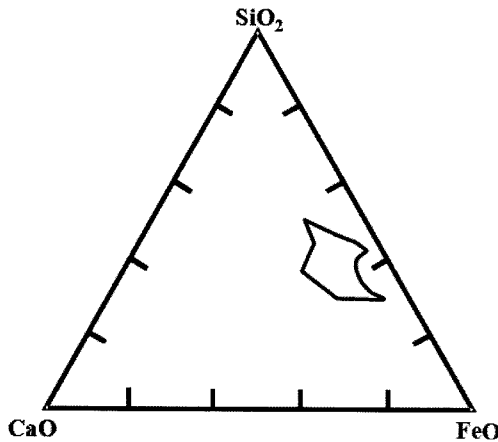


Fig. 7. Isothermal line of 1150°C in FeO-SiO₂-CaO slag system(wt%).¹⁸⁾

만 아니라 슬래그의 점성이 높아 폐 PCB로부터 유기금속을 회수하기 위한 충분한 유동성 확보가 필요하다는 것을 의미한다. 따라서 용융에너지를 낮추고 슬래그의 유동성을 증대시키기 위해서는 적절한 용제들을 첨가하여 폐 PCB의 용융온도를 낮추어야 한다. 반면에 첨가되는 용제량이 증가할수록 발생하는 슬래그의 양과 사용되는 용제의 비용 등이 증가하기 때문에 용제 첨가량의 최소화가 요구된다. 이러한 관점에서 폐 PCB로부터 유기금속을 회수하기 위해서는 폐 PCB에 함유된 슬래그 조성분의 조성을 고려하여 슬래그의 용점이 낮고 첨가되는 용제량이 가급적 적은 FeO-CaO-SiO₂계와 Al₂O₃-

CaO-MgO-SiO₂계의 슬래그계가 적절한 것으로 선택되어지게 된다. Figs. 7과 8은 FeO-CaO-SiO₂ 슬래그계와 Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ 슬래그계에 대한 선택된 슬래그 조성 영역인 1150°C와 1300°C에서의 등온선을 각각 나타낸 것이다.¹⁸⁾ 한편 일반적으로 용융 슬래그상에 슬래그 network breaker제인 CaO, MgO, FeO 또는 CaF₂ 등을 적당량 첨가하는 것은 슬래그의 유동성을 증진시키는 효과가 있으며, 반면에 슬래그 network former제인 SiO₂ 또는 Al₂O₃의 과다한 첨가는 슬래그의 유동성을 저해하는 효과가 있다.

4.1. 전기 아크로 용융법^{19,20)}

전기아크로 용융법은 전기 아크열에 의한 WEEE 스크랩을 용융하여 귀금속과 유가금속을 분리 회수하는 공법이다. 반 등은 구리제련 공정에서 발생하는 폐동슬래그와 철강 제련에서 발생하는 폐전기로 슬래그 또는 전로 슬래그를 용제 대체용으로 활용하여 WEEE 스크랩과 슬래그의 염기도를 0.7~1.3 정도로 유지하도록 혼합한 다음 전기아크로에 장입하여 1100°C~1300°C에서 용융한 후, 금, 은 등을 함유한 합금상을 슬래그상으로부터 분리 회수하는 공정을 개발하였다.¹⁹⁾ 또한 Reddy와 Mishra은 CaO, FeO, CaF₂ 등의 용제와 WEEE 스크랩을 적절히 혼합한 다음 전기아크로에 장입하여 1400°C~1550°C에서 용융한 후, 금, 은 등을 함유한 합금상을 슬래그상으로부터 분리 회수하기 위한 공정을 개발하였다.²⁰⁾ Fig. 9는 전기아크로 제련에 사용되는 전형

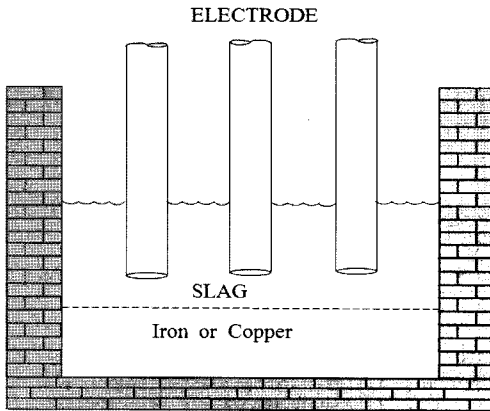


Fig. 9. Schematic diagram of submerged arc furnace.

적인 submerged arc furnace의 개략적인 그림을 나타낸 것이다. 이 공정의 기본적인 원리는 기저금속을 이용한 전기아크열을 발생시켜 WEEE 스크랩을 용융하고 귀금속과 유가금속을 기저금속상으로 포집하는 것이다. 이 공정은 WEEE 스크랩을 용융하기 위하여 전기 아크열을 이용하기 때문에 파쇄된 WEEE 스크랩이 너무 작을 경우 비산의 문제가 발생하며 또한 아크열을 발생하기 위하여 구리 또는 철 등의 기저금속을 사용해야만 하는 단점이 있다.

4.2. 고주파 유도로 용융법²¹⁾

고주파유도로 용융법은 고주파 저항열을 이용하여 WEEE 스크랩으로부터 귀금속과 유가금속을 분리 회수하는 공법이다. 이 공법은 WEEE 스크랩을 적당한 크기로 절단하여 대기 중에서 6~7시간 정도 소각 처리하여 각종 유기물을 휘발제거한 후 20 mesh 이하로 파쇄하여 슬래그의 염기도를 0.7~1.33 정도로 유지하도록 적절한 용재와 혼합하여 1300°C~1500°C에서 용융한 후, 금, 은, 구리 등을 함유한 합금상을 슬래그상으로부터 분리회수하는 것이다. Fig. 10은 고주파유도로 용융법의 개략적인 공정도를 나타낸 것이다. 이 공정은 기존 공정과는 다르게 고주파에 의한 용탕의 교반효과 때문에 귀금속과 유가금속의 회수율이 비교적 높은 반면에, WEEE 스크랩을 용융하기 위하여 고주파 저항열을 이용하기 때문에 구리와 같은 기저금속 또는 보조가열도가니를 사용해야만 하고 또한 대량 처리가 곤란하다는 단점이 있다.

4.3. 산화/환원 탑브로잉 용융법²²⁾

산화/환원 탑브로잉(top blowing) 용융법은 연제련과

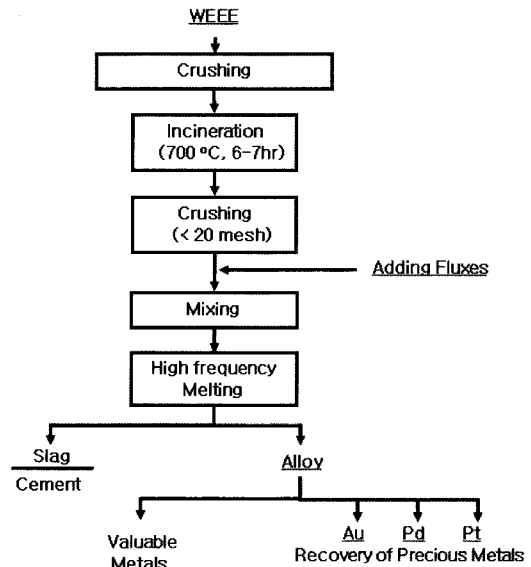


Fig. 10. Flow sheet of a high frequency melting method²¹⁾.

아연제련 등 각종 비철제련 공정에서 배출되는 부산물로부터 아연, 구리, 납 등 유가금속을 회수하는 top submerged lance(TSL) 공법과 유사한 공법으로 화석연료와 WEEE 스크랩에 함유된 탄소성분을 열원으로 하여 WEEE 스크랩에 함유된 귀금속과 유가금속을 포집금속을 사용하지 않고 회수하는 공법이다. 산화/환원 탑브로잉 공법은 WEEE 스크랩을 적절한 용재와 혼합하여 700°C 정도에서 소각하고 이어서 1250°C 정도에서 산화용융과 환원 공정을 거쳐 귀금속과 유가금속을 합금상으로 회수하는 공법이다. 산화용융 공정에서는 납과 아연을 환원 휘발하여 기상으로 분리회수를 목적으로 하며, 환원 공정에서는 슬래그의 유동성과 합금의 회수율을 증대시키기는 것을 목적으로 한다. 배출되는 슬래그는 SiO₂, Al₂O₃, CaO와 MgO를 주로 포함한다. 이 공법은 금, 은, 팔라듐 등 귀금속의 포집금속을 사용하지 않지만 용재의 사용량이 다른 공법에 비하여 많다는 단점이 있다. Fig. 11은 전형적인 산화/환원 탑브로잉로를 나타낸 것이다.

4.4. 귀금속 동시 농축 회수 공법²³⁾

귀금속 동시 농축 회수 공법은 최근에 김 등이 개발한 WEEE 스크랩과 자동차 폐촉매를 이용하여 단일 공정으로 WEEE 스크랩과 자동차 폐촉매에 함유된 귀금속과 유가금속을 합금상으로 분리하여 농축회수하는 공법이다.²³⁾ 이 공법은 포집금속을 투입하지 않고 WEEE

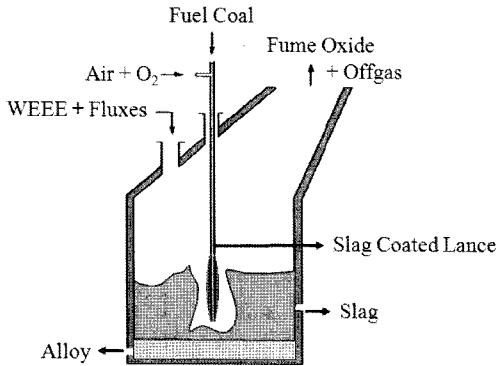


Fig. 11. Schematic diagram of oxidizing/reducing top blowing furnace²²⁾.

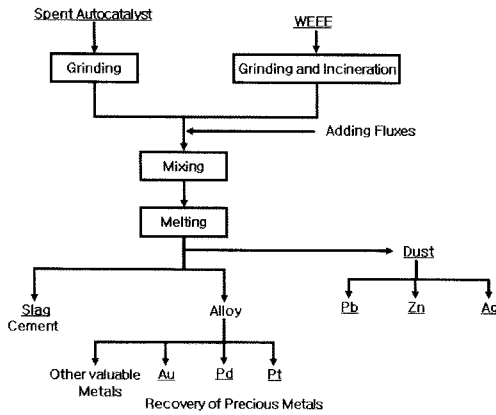


Fig. 12. Flow sheet of a precious simultaneous concentration and recovering method²³⁾.

스크랩 중에 함유된 구리, 주석 및 니켈 등 금속성분을 용융 환원하여 금, 은, 팔라듐, 백금, 로듐 등 귀금속의 포집금속으로, 그리고 자동차 폐촉매의 담체성분을 용제 대체용으로 활용하는 것이다. 이 공법의 장점은 용제의 투입량이 비교적 적고, WEEE 스크랩뿐만 아니라 폐자동차 촉매에 함유된 금, 은, 팔라듐, 백금, 로듐 등 귀금속과 WEEE 스크랩에 함유된 구리, 주석, 니켈 등 유가금속을 단일공정으로 동시에 회수할 수 있다는 것이다. 반면에 배출되는 슬래그의 체적량이 증가한다는 단점이 있다. Fig. 12는 이 공법의 개략적인 공정도를 나타낸 것이다.

4.5. 폐동슬래그 활용 공법²⁴⁾

폐동슬래그 활용 공법은 폐동슬래그를 슬래그 형성제로 활용하여 WEEE 스크랩으로부터 귀금속과 유가금속

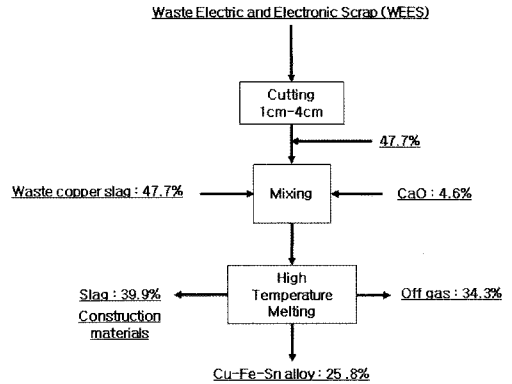


Fig. 13. Material balance for the waste-copper-slag-use method²⁴⁾.

을 회수하기 위한 새로운 공법이다. 이 공법은 슬래그 형성제로 동 제련소에서 배출되는 폐동슬래그를 재활용하기 때문에 부 원료비를 절감할 수 있다는 장점이 있다. 규모 확대 실험에서 WEEE 스크랩은 대략 1250°C ~1300°C 부근에서 완전히 용융되어 슬래그상과 합금상으로 분리되는 것이 관측되었다. 폐 휴대폰에서 발생된 WEEE 스크랩 5 kg과 폐동슬래그 5 kg 그리고 첨가제로 CaO 0.5 kg를 혼합하여 카이본 도가니에 장입한 후 대기 중 1350°C에서 30분 동안 고온 용융한 결과 합금상이 대략 1.7 kg 정도 회수되었으며, 회수된 합금상에는 구리, 철, 주석, 니켈이 각각 70%, 12%, 3%, 2% 정도 함유되었고, Au는 대략 9000 ppm, Ag는 대략 20000 ppm 정도 함유되었다. 일반적으로 WEEE 스크랩이 고온용융되는 경우 합금상과 슬래그상 그리고 기상으로 분리된다. Fig. 13은 실험실 규모로 확인된 폐동슬래그 활용 공법에 의한 WEEE 스크랩의 고온용융 처리시 물질수지를 나타낸 것이다. Fig. 13에서 알 수 있는 바와 같이 장입된 WEEE 스크랩의 25.8%는 합금상으로, 39.9%는 슬래그상으로 그리고 나머지 34.3%는 가스상으로 분배되는 것으로 나타났다.

5. 결 론

WEEE 스크랩에 함유된 귀금속과 유가금속은 크게 가스회발공정, 건식공정, 습식공정으로 회수될 수 있다. 그러나 가스회발공정과 습식공정은 아직 기초연구단계에 머물고 있는 실정으로, 현재 WEEE 스크랩으로부터 금, 은, 팔라듐 및 구리 등을 회수하기 위한 상업적인 플랜트의 대부분은 건식공정으로 이루어지고 있다. 따라

서 폐전기전자기기로부터 귀금속 및 유가금속의 회수 기술에 관한 조사를 바탕으로 향후 폐전기전자기기로부터 금, 은, 팔라듐 등 귀금속과 폐전기전자기기에 가장 많이 함유된 구리와 같은 유가금속 회수는 기존의 연 및 구리제련 설비를 활용하는 건식공정인의 하나인 비철제련공정 활용 공법이 더욱더 많이 이루어질 것으로 판단된다. 또한 금, 은, 팔라듐 및 구리와 더불어 폐전기전자기기에 상당량 함유된 주석, 니켈 등 유가금속의 회수기술은 자동차 폐축매 같은 귀금속 및 유가금속을 함유한 각종 폐기물 그리고 폐동슬래그 같은 비철제련 부산물들과 함께 동시에 처리할 수 있는 효율적이면서 환경친화적인 기술 개발이 앞으로 활발히 진행될 것으로 예측된다.

사 사

본 연구는 21세기 프론티어자원재활용기술개발사업단의 지원으로 이루어졌으며, 한국지질자원연구원에서 수행되고 있는 21세기 프론티어자원재활용기술개발사업중 '폐OA 기기 토탈처리 기술 개발'과제에서 얻어진 연구 결과의 일부입니다.

참고논문

1. 산업자원부, 2004: 청정생산기술개발보급사업, 국내의 자원순환시스템 현황 및 개선방안 사업보고서
2. UNEP report, 2004: E-waste, the hidden side of IT equipment manufacture and use, http://www.grid.unep.ch/product/publication/download/ew_ewaste_en.pdf
3. 한국전자산업환경협회의 내부자료
4. Jae-chun Lee, Jin-ki Jeong, Jung-il Yang, Hun-Sang Chung, 1998: Technology for Recovering Valuable Metals from Printed Circuit Boards (PCBs) of the Used Personal Computer, J of Korean Inst. of Resources Recycling, 7(3), pp. 58-66.
5. Elaine. Y. L. Sun, 1991: The Recovery of Metals from Electric Scrap, JOM, 43(4), pp. 53-61.
6. J. E. Hoffmann, 1992: Recovering Precious Metals from Electric Scrap, JOM, 44(7), pp. 43-48.
7. L. Hedlund, and L. Johansson, 1985: Recent Developments in the Boliden Lead Kaldö Plant, Recycle and Secondary Recovery of Metals, ed. P. R. Taylor, H. Y. Sohn and N. Jarrett, Warrendale, PA: TMS, pp. 787-796.
8. Private communication Korea-Zinc Incorporation, Ulsan, Ulsan, Korea, August, 2005.
9. R. Verbeeck, F. Lauwersand, and G. Vermeylen, 1986: The Recycling and Recovery of Precious Metals Integrated in MHO's Smelters, Platinum Group Metals Seminar, Washington D.C., pp. 3-12.
10. Y. Lee, N. Moon, and C. Choi, 1995: Behavior of Lead and Zinc in Non-ferrous Bath Smelting, Proceedings of the 2nd International symposium on quality in non-ferrous pyrometallurgy, M. A. Kozlowski, R. W. McBean and S. A. Argyropoulos(Ed.), Vancouver, Canada, pp. 358.
11. Chang Young Choi, and Yong Hack Lee, 1999: Treatment of Zinc Residues by Ausmelt Technology at Onsan Zinc Refinery, Proceedings of the "Rewas'99: Global symposium on recycling, Waste treatment and clean technology, I. Gaballah, J. Hager and R. Solozabal(Ed.), San Sebastian, Spain, pp. 1613.
12. C. Hageluku, 2006: Recycling of Electronic Scrap at Umicore's Integrated Metals Smelter and Refinery, *Erzmetall* 59(3), pp. 152-161.
13. Private communication LS-Nikko Copper Incorporation, Ulsan-gun, Ulsan, Korea, September, 2006.
14. M. Nagamori, P. J. Mackey, 1978: Thermodynamics of Copper Matte Converting, *Metall. Trans. B.*, 9(B), pp. 567-579.
15. M. Nagamori, and P. C. Chaubal, 1982: Thermodynamics of Copper Matte Converting, *Metall. Trans. B.*, 13(B), pp. 331-338.
16. 김병수 등, 2007: 동제련로를 활용한 폐PCB로부터 구리 회수, 한국자원리사이클링학회 제27회 학술발표대회, pp. 61.
17. Technical information of Mitsubishi continuous process at LS-Nikko Copper Smelter: http://www.lsnikko.com/tech/tech_jea_lg.aspx
18. Verein Deutscher Eisenhttenleute(Ed.), 1995: Slag Atlas 2nd Edition, p. 105, 126, 160, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, Germany.
19. B. C. Ban, C. M. Kim, Y. I. Kim, and D. S. Kim, 2002: Recovery of Precious Metals from Waste PCB and Auto Catalyst Using Arc Furnace, J of Korean Inst. of Resources Recycling, 11(6), pp. 3-11.
20. R. G. Reddy, and R. K. Mishra, 1986: "Recovery of Precious Metals by Pyrometallurgical Processing of Electronic Scrap, Proceedings of 10th IPMI Conference", Precious Metals 1986, ed U. V. Rao, Lake Tahoe, NV, pp. 135.
21. Eui-Hyuk Kwon *et al.*, 2005: Melting of PCB Scrap for the Extraction of Metallic Components, *Kor. J. of Materials Research*, 15(1), pp. 31-36.
22. A. Bernardes *et al.*, 1997: Recycling of Printed Circuit Boards by Melting with Oxidising/Reducing Top Blowing Process, EPD Congress, Brajendra Mishra(Ed.), TMS, Warrendale, PA, pp. 363.
23. Byung-Su Kim *et al.*, 2004: A Process for Extracting

Precious Metals from Spent Printed Circuit Boards and Automobile Catalysts, JOM, 56(12), pp. 55-58.

기전자 스크랩으로부터 유기금속 고온용융추출 공정 개발, 자원리싸이클링, 16(3), pp. 27-33.

24. 김병수, 이재천, 이광호, 2007: 폐동슬래그를 활용한 폐전

金炳洙

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제13권 1호 참조

李在天

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 본 학회지 제10권 6호 참조

鄭鎮己

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 본 학회지 제10권 6호 참조

학회지 광고게재 안내

격월로 년간 6회 발간되는 한국자원리싸이클링 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.