

구리 함유 폐에칭액의 시멘테이션 반응 시 구리 회수에 미치는 초음파 에너지의 영향

김보람* · 장대환* · §김대원* · 채병만** · 이상우**

*고등기술연구원 신소재공정센터, **㈜케이엠씨

Effect on Copper Recovery by Ultrasonic Energy during Cementation Reaction from Copper-contained Waste Etching Solution

Boram Kim*, Dae-Hwan Jang*, §Dae-Weon Kim*, Byung-Man Chae** and Sang-Woo Lee**

*Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea

**KMC Co., LTD

요 약

본 연구에서는 약 3.5% 구리 함유 폐에칭액으로부터 구리를 회수하기 위한 철 샘플에 따른 시멘테이션 반응 시 초음파 에너지 인가에 의한 반응 속도와 구리 회수율에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 단순 교반 공정에 비해 시멘테이션 반응이 효과적으로 일어나 같은 시간 대비 높은 구리 회수율을 나타냈다. 단순 교반과 초음파에너지를 가하였을 때를 비교해보면, 25분 반응에 따라 철 샘플 형태가 plate 를 사용하였을 때, 약 9.5%가 56.6%로 향상되었으며, chip은 약 14.0%에서 46.1%, powder는 약 41.9%에서 77.2%로 증가하였다. 이는 시멘테이션 반응으로 생성되어 철 표면을 덮고 있던 구리가 탈착되며 연속반응이 유도되었고, 구리 회수율은 약 2배에서 6배까지 증가하였으며, 회수된 구리의 입자 크기 또한 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.

주제어 : 폐에칭액, 구리회수, 시멘테이션, 초음파에너지, 전위차

Abstract

In this study, effects of ultrasonic energy on the cementation reaction and copper recovery rate were investigated for different types of iron samples, such as plate, chip, and powder, for recovering copper from waste etchant, which contained ~3.5% copper. The cementation reaction using the ultrasonic energy was more effective than the simple stirring reaction, with the former exhibiting a high copper recovery rate than the latter for the same time interval. When cementation was performed for 25 min with ultrasonic treatment, rather than simple stirring, the copper recovery rate of the plate, chip, and powder improved from 7.0% to 12.0%, 14.0% to 46.1%, and 41.9% to 77.2%, respectively. Therefore, the use of ultrasonic energy could detach the copper recovered by the cementation reaction from the surface of the iron samples, thereby increasing the copper recovery rate. Owing to the use of ultrasonic energy, the copper recovery rate increased by 2–6 times, and the recovered copper exhibited a decreased particle size compared to that obtained via simple stirring.

Key words : Waste etching solution, copper recovery, cementation, ultrasonic energy, potential difference

· Received : July 27, 2022 · Revised : July 29, 2022 · Accepted : August 1, 2022

§ Corresponding Author : Dae-Weon Kim (E-mail : mdsimul@naver.com)

Advanced Material & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, 178-25, Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17180 Korea

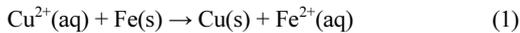
©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

폐금속 자원 재활용은 폐전기·전자제품, 폐자동차, 폐촉매 및 폐액 등에 함유된 금속 자원을 추출하는 산업을 일컫는다. 현재 사용되는 금속 자원 회수기술은 폐가전제품 등으로부터 금속을 회수하기 위해 전처리 및 분리선별, 건·습식 공정의 금속 회수, 마지막으로 분리정제를 통한 고순도화로 크게 3단계로 나눌 수 있다. 이러한 과정에서 필수불가결하게 금속 함유 폐액이 발생하며, 본 연구에서 대상으로 한 디스플레이 습식 에칭 공정 중 발생하는 폐액도 폐금속 자원 함유 폐액에 해당된다. 이러한 폐액은 인체에 해로운 금속이온들이 함유되어 있기에 배출 시 처리가 필요하며, 금속 자원을 회수함으로써 자원 확보로 이익도 얻을 수 있어, 기술 발전과 함께 다양한 분야에서 지속적으로 연구가 진행되고 있다¹⁻⁵⁾.

또한 상기 폐액은 일반적으로 낮은 pH로 강한 산성을 나타내며, 폐액 처리 시 이온교환, 침전, 멤브레인 및 흡착 등의 방법이 사용되고 있다⁶⁻¹¹⁾. 멤브레인과 같은 흡착 공정의 경우 비용이 많이 들며, 반응 효율이 떨어져 처리량이 적은 문제점이 있으며, 침전 공정은 화학반응을 통해 회수하고자하는 이온을 침전시키는 방법으로 pH를 조절하여 철을 침전시켜 회수하는 방법이 대표적이다⁶⁾.

본 저자들은 이전 연구에서 금속 치환방법으로 디스플레이 산업에서 에칭 후 발생한 구리를 다량 포함하고 있는 폐에칭용액으로부터 구리를 회수하기 위해 구리(0.34V)와 철(-0.44V)의 전위차로 구리 이온이 금속 상태로 환원되고, 철 금속은 이온화되는 아래 식 (1)과 같은 시멘테이션 반응을 사용하였다¹²⁾.



이때 투입되는 철 샘플의 형태 및 구리와 철의 몰 비가 회수율에 미치는 영향을 확인하였다. 그러나 그 과정에서 철의 표면에서 반응하는 시멘테이션으로 생성된 구리가 철 샘플의 표면을 덮어, 시간이 지남에 따라 반응효율이 떨어지는 문제가 발생하여, 본 연구에서는 구리와 철 계면 간 분리를 유도하고 구리 회수율 효과를 증대시키기 위해 초음파 에너지를 사용하여 영향을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

약 3.5% 구리가 함유된 폐에칭용액을 사용하였으며, 3종의 철 샘플로 시멘테이션 반응시켰다. 철 샘플은 Plate (30×30×1 mm), Chip(3×3×1 mm) 그리고 Powder(Kanto, $D_{50}=117.2 \mu\text{m}$)를 사용하였다. 시멘테이션 반응 시, 철 샘플에 구리가 흡착되어 비표면적에 따라 구리 회수에 영향을 미치므로 3종의 철 샘플의 비표면적을 분석하였다. powder와 chip 형태의 철 샘플은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로 장비(TrixtarII, Micromeritics)를 통해 비표면적을 측정하였으며, plate의 경우 BET 셀 크기보다 샘플의 크기가 크므로 측정이 불가해 겉면적 및 무게를 측정하여 비표면적을 산출하였다. 3종의 철 샘플은 폐액 내 구리 함량 기준으로 몰 비 1:1로 조절하여 투입하였고, 단순 교반과 초음파 에너지를 가하였을 때의 회수되는 구리 분말의 형상 차이를 비교하였다.

단순 교반은 속도 500 rpm으로 상단 교반으로 상온에서 반응시켰다. 초음파공정(Series 4000, Germany, Operating frequency; 20 kHz)은 TiAl6V4 재질의 초음파 프로브를 이용하여 25분 동안 3s, 2s 간격으로 약 98.3 kJ 에너지를 조사하였으며, 일정 반응 시간마다 용액 내 구리의 함량을 유도결합플라즈마분광기(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP, 4200 MP-AES, Agilent Tech.)로 측정하였다. 시멘테이션 후 30분 초음파 세척으로 회수된 구리분말과 미반응된 철 시편을 탈착시켰고, 체 분리로 회수 구리와 철 샘플을 분리하였다. 고상으로 회수된 구리 샘플은 FE-SEM(scanning electron microscope, SEM, Mira3, TESCAN)과 XRD(X-ray diffraction spectroscopy, XRD, XRD-6100, Shimadzu)을 통해 형상 및 결정상을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

폐에칭액으로부터 구리를 회수하기 위한 시멘테이션에 사용한 철 샘플의 순도는 약 97%이다. 시멘테이션은 전위차에 의한 표면반응으로, 철 샘플의 비표면적 차이에 따라 구리의 회수율에 영향을 미친다. 그래서 철 샘플 3종류의 비표면적 값을 측정하여, Fig. 1에 철 샘플 사진과 함께 나타냈다. 비표면적 분석 결과, 철 분말은 $0.5640 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 칩 샘플에 비해 약 8배, 철 플레이트에 비해서는 약

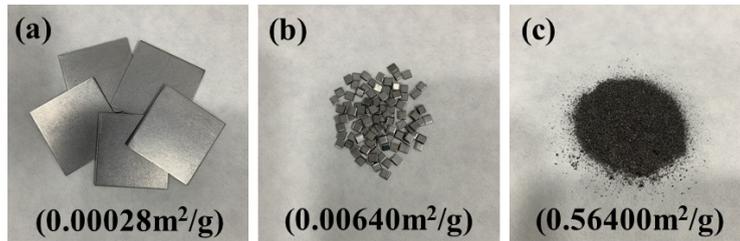


Fig. 1. Photograph and specific surface area of iron samples (a: plate, b: chip, c: powder).

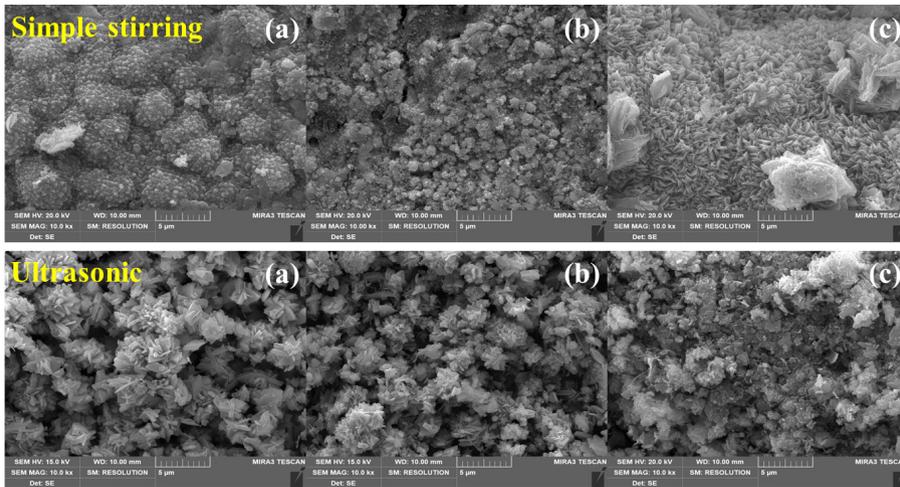


Fig. 2. SEM images of recovered powder for each type of iron sample according to the stirring method (a: plate, b: chip, c: powder).

2,000배로 현저히 높은 값이다.

Fig. 2는 각 철 샘플에 따라 회수된 구리 분말의 SEM 이미지이다. 단순 교반하여 철 plate와 chip으로 회수한 분말의 입자 형태는 둥근 입자들이 뭉쳐져 있었다. 이는 Murr et al. 연구 결과와 마찬가지로 조밀한 포도송이 형상의 구리 침전물로 철과 구리의 시멘테이션 반응으로 핵형성 연구 결과와 일치하였다. 또한 회수된 구리 입자의 크기는 plate보다 chip을 사용했을 때, 상대적으로 작았다. 이는 chip 샘플은 plate 샘플을 절단하여 준비하였는데, 이 과정에서 새로운 표면을 생성하면서 잔류응력 및 격자결함이 증가하여 철 샘플 표면에서 구리 입자가 형성될 때 영향을 미친 것으로 사료된다²⁾. 마지막으로 powder로 회수한 구리 분말의 형태는 니들 형상으로 나타났다. 단순 교반과 달리 초음파에너지를 가하여 회수한 분말은 전반적으로 판상이 뭉쳐져 있는 것으로 확인되었다. Fig. 3은 powder 철 샘플을 사용하여 회수된 분말의 EDS 맵핑 이미지이다. 철 분말을 사용할 경우, 교반 방법에 상관없이 회수된

분말은 구리와 미반응된 철이 혼재되어 있어 분리가 어려운 문제점이 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 시멘테이션 반응 시간에 따라 용액 내 구리 농도 변화를 $\log [C_t]/[C_0]$ 에 대한 시간의 그래프로 나타내었다. C_0 는 반응 초기 용액 내 구리의 농도(ppm)이며, C_t 는 반응 시간(t, min) 후의 용액 내 구리의 농도를 나타내며, 기울기의 절대 값이 커질수록 시간에 따른 농도 차이가 큰 것을 나타낸다. 따라서 시간에 따른 농도 차이가 크다는 것은 반응속도가 빠르다고 판단할 수 있다. 철 샘플의 비표면적이 높을수록 구리 농도 감소량이 크게 증가하였고, 이는 반응 초반에서 높은 비표면적에 의한 것이다. 또한 단순 교반과 달리 초음파 에너지를 가하였을 때와 비교해보면, 초음파는 액상 내에서 기포 핵 생성(nucleation), 기포 핵의 성장(bubble growth) 및 불안정한 상태에서의 기포의 붕괴(collapse)가 연속적으로 진행된다. 따라서 초음파를 가하였을 때, 공동(cavity)이 생성되고, 성장 후 붕괴 단계에서 내부는 약 3,000 °C, 100 atm, 계면에서는 약 2,000 °C

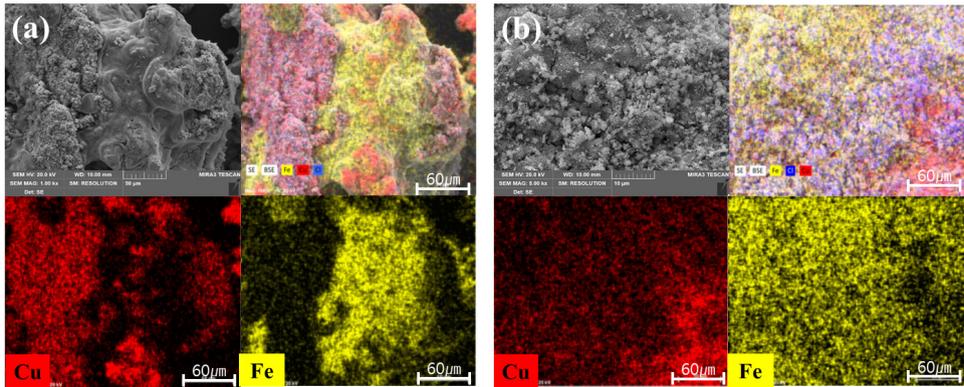


Fig. 3. EDS mapping image of recovered powder (a: simple stirring, b: ultrasonic).

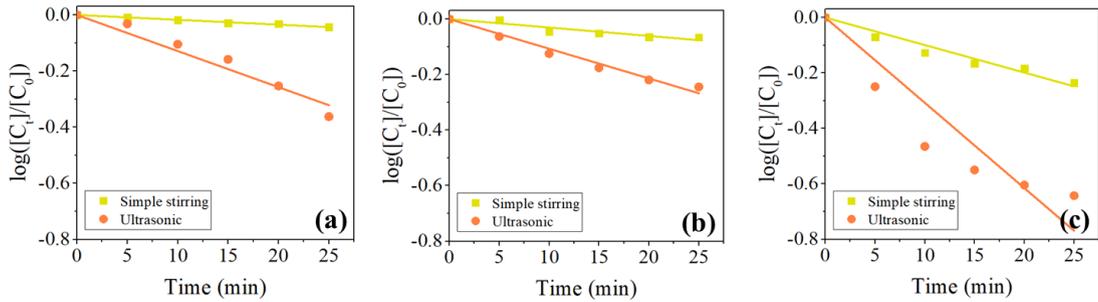


Fig. 4. Variation of $\log [C_{u_t}] / [C_{u_0}]$ ratio with time for cementation according to iron sample types and stirring method (a: plate, b: chip, c: powder).

Table 1. Copper content of solution by cementation time according to stirring method and iron sample type (ppm)

Time(min)	Simple stirring			Ultrasonic		
	Plate	Chip	Powder	Plate	Chip	Powder
0	13,742			13,742		
5	13,443	13,613	11,700	12,778	11,889	7,736
10	13,180	12,383	10,260	10,807	10,318	4,709
15	12,843	12,206	9,396	9,541	9,177	3,875
20	12,780	11,839	9,019	7,677	8,293	3,417
25	12,443	11,818	7,987	5,968	7,825	3,129

의 고온과 강한 충격파가 반복적으로 반응에 기여하게 된다^{13,14)}. 따라서 공동현상(cavitation)에 의한 유효충돌빈도를 증가시켜, 철 샘플 표면에 붙어 있는 구리 입자들을 떨어뜨리고 새로운 표면을 노출시킬 수 있었다. 이로 인해 철과 구리의 시멘테이션 반응이 연속적으로 유도되었음을 그래프를 통해 확인할 수 있으며, 또한 반응 종료 후 plate 형태의 철 샘플로 시멘테이션 시 단순 교반을 통해

회수된 구리는 한 겹으로 철 plate를 덮고 있는 형상이었지만, 초음파 에너지를 사용하여 회수된 구리는 여러 겹의 층으로 철 plate에 붙어있는 형태로 회수되었다.

Table 1에 반응 시간에 따른 용액 내 구리 함량을 ICP로 분석한 결과를 나타내었고, Fig. 5는 실험 조건 별 시간에 따른 구리의 회수율 그래프이다. 철 plate로 25분 반응 시, 구리 회수율은 각각 단순 교반은 약 9%, 초음파 에너

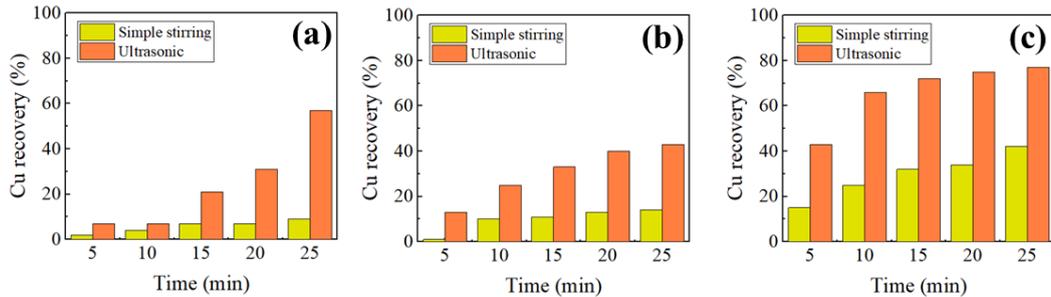


Fig. 5. Copper recovery of cementation by iron sample type and time (a: plate, b: chip, c: powder).

지는 약 57%이다. 이와 마찬가지로 단순 교반 및 초음파 에너지를 가하였을 때 chip을 사용하면 각각 약 14%, 43%로 구리가 회수되었으며, powder는 각각 약 42%, 77%로 회수되었다. 또한 특히 powder를 사용하여 초음파 에너지를 가하였을 때, 10분에 회수율이 급증하다가 그 이후에는 점차 반응 속도가 감소하였다. 최종적으로 단순 교반으로 구리 회수하는 것보다 초음파 에너지를 가함으로써 회수율이 plate는 약 6배 증가하였고, chip은 약 3배 그리고 powder는 약 2배 증가하였다. 이는 초음파 에너지를 가함으로써 plate가 chip보다 철 샘플에 전착되어 있는 구리를 분리시키는데 적은 에너지가 소모되어 쉽게 탈착된다고 유추할 수 있다.

4. 결 론

폐에칭용액(구리 약 3.5%)으로부터 철 샘플(plate, chip, powder)과의 전위차를 이용하여 단순 교반과 초음파 에너지를 가하면서 구리를 회수하였다. 철 샘플의 비표면적이 높은 powder, chip 및 plate 순으로 교반 조건과 상관없이 구리의 회수율이 증가하였다. 단순 교반으로 plate는 약 9%, chip은 약 14%, 그리고 powder는 약 42% 회수할 수 있었다. 다만 철 powder의 경우 미반응 철 분말이 회수되는 구리 분말과 함께 협착되어 있어 최종적으로 구리를 회수하기에는 어려움이 있었다.

시멘테이션 반응 특성 상, 표면에서 치환 반응이 일어나므로 생성된 구리가 철 샘플에 전착되어 반응을 저해시키게 된다. 이에 단순 교반 방법이 아닌 초음파 에너지를 가하여 철 샘플에 붙어있는 구리를 탈착시킴으로써 연속적으로 시멘테이션 반응이 일어날 수 있도록 하여, 빠른 시간 내 구리의 회수 효율을 높이고자 하였다. 철 plate를

사용하였을 때, 구리의 회수율은 약 57%, chip은 약 43%, 그리고 powder는 약 77%로 회수할 수 있었다.

본 연구를 통해 회수율과 회수되는 구리 분말의 형태를 고려하면, 단순 교반과 달리 초음파 에너지를 가함으로써 연속적인 금속 치환을 통해 회수율을 향상시킬 수 있었으며, 회수율 및 회수되는 구리를 미반응 철과의 분리효율까지 고려하였을 때 철 plate를 사용하여 초음파 에너지를 가하는 조건이 적합하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 중소벤처기업부의 재원으로 중소기업기술정보진흥원(TIPA)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(중소기업기술혁신개발사업 No. S2962230).

References

- Dean, J. G., Bosqui, F. L., and Lanouette, K. H., 1972 : Removing heavy metals from waste water, *Environmental Science & Technology*, 6(6), pp.518–522.
- Filice, S., D'Angelo, D., Scarangella, A., et al., 2017 : Highly effective and reusable sulfonated pentablock copolymer nanocomposites for water purification applications, *RSC Adv.*, 7, pp.45521–45534.
- Molinari, R., Poerio, T., and Argurio, P., 2008 : Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process, *Chemosphere*, 70, pp.341–348.
- Azarudeen, R. S., Ahamed, M. A. R., Subha, R., et al., 2014 : Heavy and toxic metal ion removal by a novel polymeric ion-exchanger: Synthesis, characterization, kinetics and equilibrium studies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 90, pp.2170–2179.

5. Moon, H. S., Song, S. J., Tran, T. T., et al., 2022 : Separation of Co (II), Ni (II), and Cu (II) from Sulfuric Acid Solution by Solvent Extraction, Resources Recycling, 31(1), pp.21–28.
6. Li, X., Zhang, Q., and Yang, B., 2020 : Co-precipitation with CaCO₃ to remove heavy metals and significantly reduce the moisture content of filter residue, Chemosphere, 239, pp.124660.
7. Vamvakidis, K., Kostitsi, T. M., Makridis, A., et al., 2020 : Diverse surface chemistry of cobalt ferrite nanoparticles to optimize copper (II) removal from aqueous media, Materials, 13(7), pp. 1537.
8. Walsh, F. C., and Reade, G. W., 1994 : Electrochemical techniques for the treatment of dilute metal-ion solutions, Studies in Environmental Science, 59, pp.3–44.
9. Kim, S. E., Lee, S. L., Kang, S. C., et al., 2012 : A Study on Electrochemical Regeneration of Waste Iron-chloride Etchant and Copper Recovery, Clean Technology, 18(2), pp.183–190.
10. Lin, J., Huang, J., Wang, J., et al., 2021 : High-performance porous anion exchange membranes for efficient acid recovery from acidic wastewater by diffusion dialysis, Journal of Membrane Science, 624, pp.119116.
11. Regel-Rosocka, M., 2010 : A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing, Journal of Hazardous Materials, 177(1-3), pp.57–69.
12. Kim, B. R., Jang, D. H., and Kim, D. W., 2021 : A Study on the Cementation Reaction of Copper-containing Waste Etching Solution to the Shape of Iron Samples, Clean Technology, 27(3), pp.240–246.
13. Kim, S., Kim, Y. J., Seo, J. H., et al., 2021 : Effect of Ultrasound Irradiation during Cementation Process for Recovery of Iridium, Resources Recycling, 30(6), pp.61–67.
14. Kim, D., Kim, Y., and Lee, J., 2010 : Decomposition of ethylene vinyl acetate by using ultrasonic treatment, Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers, 47(5), pp.647–652.

김보람

- 한양대학교 자원환경공학과 석사
- 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 연구원
- 당 학회지 제28권 6호 참조

장대환

- 한양대학교 나노공학과 박사수료
- 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 선임연구원

김대원

- 동경공업대학 재료과학과 박사
- 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 수석연구원
- 당 학회지 제26권 2호 참조

채병만

- 금오공과대학교 박사
- 현재 (주)케이엠씨 연구소 팀장

이상우

- 홍익대학교 학사
 - 현재 (주)케이엠씨 연구소장
 - 당 학회지 제29권 6호 참조
-