creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

폐인쇄회로기판 재활용 공정에서 회수된 산화구리(I) 분말의 황산침출

Sulfuric Acid Leaching of Cuprous Oxide Powder Recovered from Waste PCBs Recycling Process

지도교수 유 경 근

2016년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

박 일 환

본 논문을 박일환의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 윤 지 호 (인)

위 원 유 경 근 (인)

위 원 정 우 근 (인)

2015년 12월

한국해양대학교 대학원

dCollection

목 차

List of Tables ····· iv
List of Figures ····· vi
Abstract ····· ix

제 1 장 서 론 ····· 1
1.1 연구 배경 ····· 1
1.2 선행 연구 ····· 9
1.3 연구 목적 ····· 13

제 2 장 이론적 배경 ····· 15
2.1 불균화 반응 (Disproportionation) ····· 15
2.2 속도론적 해석 (Kinetic study) ····· 18

제 3 장 실험 방법 ····· 24
3.1 실험 재료 ····· 24
3.2 침출 실험 ····· 24

제 4 장 연구 결과 ····· 27
4.1 Cu_2O 침출 ····· 27
4.1.1 N_2 / Air / O_2 주입의 영향 ····· 27
4.1.2 광액농도의 영향 ····· 32
4.1.3 교반속도의 영향 ····· 35
4.1.4 황산농도의 영향 ····· 37

dCollection

4.1.5 반응온도의 영향 ····· 43
4.2 음극 전착물 침출 ····· 50

제 5 장 결론 ····· 55

감사의 글 ····· 57

참고문헌 ····· 60

KOREA MARITIME AND OCEAN UNIVERSITY
한국해양대학교
1945

dCollection

List of Tables

Table 1 Legislations relating to electronic waste ····· 2

Table 2 Weight versus value distribution in E-wastes ····· 3

Table 3 General printed circuit boards composition ····· 4

Table 4 Summary of previous studies on the leaching of PCBs ····· 7

Table 5 Impact of a 20% metal loss in WPCBs recycling process ····· 8

Table 6 Summary of previous studies on the cuprite leaching ····· 12

Table 7 Rate equations of shrinking core model and shrinking particle model according to rate determining step ····· 23

Table 8 Chemical composition of cathode electrodeposit ····· 25

Table 9 Experimental conditions ····· 26

Table 10 Spontaneity of reaction by value of ΔG^0 ····· 27

Table 11 Standard gibbs free energy changes of formation for the species involved in eq. (22) and (23) ····· 28

KOREA MARITIME AND OCEAN UNIVERSITY 1945 한국해양대학교

dCollection

Table 12 Standard gibbs free energy changes of formation for the species involved in eq. (27) ····· 38

Table 13 Coefficient of determination on the shrinking particle model at various temperatures ····· 48

KOREA MARITIME AND OCEAN UNIVERSITY
1945
한국해양대학교

Collection

List of Figures

Fig. 1 Global quantities of e-waste generated in year 2010-2018 ····· 1

Fig. 2 Flow sheet of waste PCBs recycling process developed in Korea ····· 8

Fig. 3 Schematic diagram of leaching reaction of Cu_2O in oxyacid solution (a) Wadsworth and Wadia (1956), (b) Magima et al. (1989) ····· 10

Fig. 4 Mechanism of radical disproportionation ····· 16

Fig. 5 Disproportionation of alkyl radical ····· 17

Fig. 6 Schematic diagram of shrinking core model ····· 18

Fig. 7 Schematic diagram of shrinking particle model ····· 20

Fig. 8 Schematic diagram of shrinking core model on the concentration gradient of reactants and products ····· 21

Fig. 9 Schematic diagram of shrinking particle model on the concentration gradient of reactants and products ····· 22

Fig. 10 XRD pattern of the cathode electrodeposit ····· 25

Fig. 11 Schematic diagram of leaching experimental apparatus ····· 26

KOREA MARITIME AND OCEAN UNIVERSITY 1945 한국해양대학교

dCollection

Fig. 12 Effect of N_2, Air, O_2 introduction on the leaching of Cu from Cu_2O 29

Fig. 13 XRD patterns of Cu_2O reagent and leach residue introduced N_2 gas 30

Fig. 14 SEM images of Cu_2O reagent and leach residue introduced N_2 gas 30

Fig. 15 Effect of air flow rate on the leaching of Cu from Cu_2O 31

Fig. 16 Effect of pulp density on the leaching of Cu from Cu_2O 33

Fig. 17 Variation of Cu^{2+} concentration and pH with time 34

Fig. 18 Effect of agitation speed on the leaching of Cu from Cu_2O 36

Fig. 19 Effect of H_2SO_4 concentration on the leaching of Cu from Cu_2O 39

Fig. 20 Variation of Cu^{2+} concentration and pH with time in 0.5M H_2SO_4 40

Fig. 21 XRD pattern of leach residue in 0.5M H_2SO_4 41

Fig. 22 Eh-pH diagram for Cu-SO_4^{2-}-H_2O system 41

Fig. 23 XRD pattern of leach residue in 5.0M H_2SO_4 42

KOREA MARITIME AND OCEAN UNIVERSITY 1945 해양대학교
Collection

Fig. 24 Eh-log a[SO_4^{2-}] for Cu-SO_4^{2-}-H_2O system ····· 42

Fig. 25 Effect of temperature on the leaching of Cu from Cu_2O ····· 45

Fig. 26 Plot of $1-(1-X)^{2/3}$ vs time at various temperature ····· 46

Fig. 27 Plot of $1-(1-X)^{1/3}$ vs time at various temperature ····· 47

Fig. 28 Arrhenius plot for leaching of Cu_2O ····· 49

Fig. 29 Concentration of Cu in solution as a function of leaching time on the leaching of cathode electrodeposit ····· 51

Fig. 30 Concentration of Ni in solution as a function of leaching time on the leaching of cathode electrodeposit ····· 52

Fig. 31 Concentration of Fe in solution as a function of leaching time on the leaching of cathode electrodeposit ····· 53

Fig. 32 Concentration of Sn in solution as a function of leaching time on the leaching of cathode electrodeposit ····· 54

KOREA MARITIME AND OCEAN UNIVERSITY 1945 한국해양대학교

Collection

Sulfuric Acid Leaching of Cuprous Oxide Powder Recovered from Waste PCBs Recycling Process

Park, Il Hwan

Department of Ocean Energy & Resources Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

This study was aimed at investigating the leaching behavior of Cu_2O (cuprite) powder, in sulfuric acid solution, obtained in waste printed circuit boards (WPCBs) recycling process. Some conventional studies about Cu_2O leaching reported that cuprous ions changed into metallic copper and cupric ion by disproportionation reaction during Cu_2O leaching in oxyacid solution without oxidant such as oxygen and ferric ion. Therefore, leaching tests using Cu_2O reagent were carried out with air introduction to prevent the suppression of further leaching by metallic copper formed on the Cu_2O particle.

The effects of N_2/air/O_2 introduction, air flow rate, pulp density, agitation speed, sulfuric acid concentration, and temperature were investigated in details. Consequently, leaching efficiency of Cu increased with increasing air flow rate and agitation speed whereas it decreased with increasing pulp

Collection

density. The precipitates of $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ were observed in 0.5M H_2SO_4 solution due to increase of pH value over 4.0. The leaching rate decreased with increase concentration of H_2SO_4 from 1 M to 5 M, and the precipitates of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ was observed in 5.0M H_2SO_4 because Cu^{2+} ion reacted with high concentration of HSO_4^- and SO_4^{2-}. The effect of temperature was found that leaching rate was proportional to temperature.

A kinetics study was conducted based on shrinking particle model about leaching of Cu_2O, the rate determining step was determined to be film diffusion than chemical reaction and the activation energy (E_a) was calculated to be 2.7kJ/mol.

KEY WORDS: Sulfuric acid leaching 황산침출; Waste printed circuit boards 폐인쇄회로기판; Cuprite 산화구리(I); Disproportionation 불균화 반응; Kinetics study 속도론적 해석

Collection

제 1 장 서 론

1.1 연구 배경

최근 첨단기술의 성장으로 새로운 기능을 탑재한 제품의 출시가 가속화되어 전기·전자제품의 수명이 단축되고, 이로 인해 폐전기·전자제품 (waste electric and electronic equipments, WEEEs)의 발생량이 증가하고 있다. Fig. 1은 UNU-IAS (United Nations University Institute for the Advanced Study of Sustainability)에서 조사한 E-waste (electronic waste) 발생량 추이로 2010년에 3,380만톤의 E-waste가 발생하였으며 2018년에는 47% 상승하여 4,980만톤의 E-waste가 발생할 것으로 예상된다 (Baldé et al., 2015; StEP Initiative, 2015).

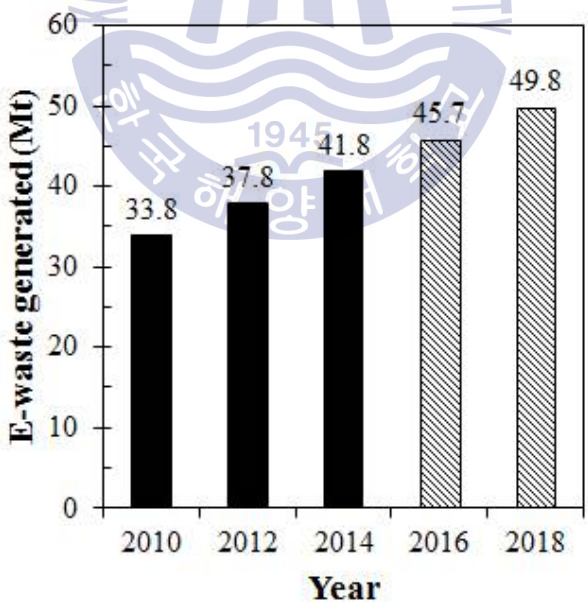

Fig. 1 Global quantities of e-waste generated in year 2010-2018 (Baldé et al., 2015)

Collection

폐전기·전자제품에는 Au, Ag, Pd, Pt 등의 유용금속과 함께 Pb, Cr, Cd, Hg 등의 유해 중금속이 함유되어 있어 금속 자원 확보와 환경보호 측면에서 재활용이 요구된다. 폐전기·전자제품을 바로 매립 (landfill)이나 소각 (incineration) 등의 방법으로 처리할 경우, 함유되어 있는 유해 중금속에 의한 토양오염과 소각 시 발생하는 PBDDs (polybrominated dibenzo-p-dioxins)와 PBDFs (polybrominated dibenzo furans)에 의한 대기오염 등 다양한 경로로 환경오염을 일으킨다 (이성호, 2000; Hong et al., 2015; Li et al., 2014; Xu et al., 2014). EU는 폐전기·전자제품에 의한 환경오염을 방지하기 위해 2003년에 WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) & RoHS (Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment) 지침을 시행하여 폐전기·전자제품의 의무재활용과 전기·전자제품 내 유해물질 사용을 제한하고 있으며, 국내에서도 2003년 생산자책임재활용제도 (Extended Producer Responsibility, EPR)를 통해 폐전기·전자제품의 재활용을 촉진시키고 있다 (Table 1).

폐전기·전자제품은 유해 중금속 외에 Au, Ag, Pt, Pd 등의 귀금속 (noble metals) 또한 함유되어 있으며 일본에서는 폐전기·전자제품을 도시에 매장되어 있는 광석이라는 뜻의 '도시광석 (urban ore)'으로 정의할 만큼 경제적 가치가 큰 자원으로 평가하고 있다 (김병수 등, 2012; 유경근 등, 2009). 일본 물질·재료연구기구 (National Institute for Materials Science, NIMS)에 의하면 일본 내 매장되어 있는 도시광석의 매장량이 세계 금속의 매장량과 비교하여 Au 16%, Ag 22%, In 61%, Sn 11%, Ta 10% 라고 한다 (NIMS, 2008).

Table 1 Legislations relating to electronic waste (한국환경공단, 2003; European commission, 2003)

지침	시행국가	내용
WEEE	EU	생산자의 폐전기·전자제품에 대한 회수와 품목별 재활용 목표를 의무화하는 폐기물 처리 지침
RoHS	EU	전기·전자제품에 납, 카드뮴, 수은, 크롬, 브롬화난연제 등의 유해물질 사용을 제한하는 지침
EPR	한국	재활용 가능한 폐기물의 일정량 이상을 재활용하도록 생산자에게 의무를 부여하고, 재활용 의무를 이행하지 못할 경우 실제 재활용에 소요되는 비용 이상을 징수하는 제도

Collection

도시광석 가운데 Au, Ag, Pt, Pd 등의 귀금속이 가장 많이 함유되어 있는 것은 폐휴대폰이다 (Lee et al., 1998 cited in 김병수 등, 2014; Hagelüken, 2006). Table 2는 E-waste 품목 별 금속 함량과 각 금속의 가치를 나타내고 있으며, E-waste 중 휴대폰에 약 2,000mg/L 가량의 귀금속이 함유되어 있는 것을 알 수 있다. 국내에서는 연간 1,000만 대 이상의 폐휴대폰이 발생하고 있을 뿐 아니라 2,000~4,500만대 이상이 가정에 보관되어 있는 것으로 추정되고 있어 폐휴대폰으로부터 유용금속을 회수할 경우 약 150~370억 원 정도의 경제적 가치가 있는 것으로 분석되고 있다 (김병수 등, 2014). 따라서 폐휴대폰을 포함한 폐전기·전자제품을 재활용함으로써 금속광물의 매장량이 전무한 국내의 금속자원 수입 의존도를 낮춤과 동시에 EU에서 시행하는 WEEE & RoHS 지침에 대한 대처도 가능할 것으로 기대되므로 폐전기·전자제품의 리싸이클링을 위한 기술의 개발이 필요한 시점이다.

Table 2 Weight versus value distribution in E-wastes (Hagelüken, 2006)

weight	Fe	Al	Cu	plastic	Ag [mg/L]	Au [mg/L]	Pd [mg/L]
TV-board	28%	10%	10%	28%	280	20	10
PC-board	7%	5%	20%	23%	1000	250	110
mobile phone	5%	1%	13%	56%	1380	350	210
portable audio	23%	1%	21%	47%	150	10	4
DVD-player	62%	2%	5%	24%	115	15	4
calculator	4%	5%	3%	61%	260	50	5
value share	**Fe**	**Al**	**Cu**	**sum PM***	**Ag**	**Au**	**Pd**
TV-board	4%	11%	42%	43%	8%	27%	8%
PC-board	0%	1%	14%	85%	5%	65%	15%
mobile phone	0%	0%	7%	93%	5%	67%	21%
portable audio	3%	1%	77%	20%	4%	13%	3%
DVD-player	13%	4%	38%	48%	5%	37%	5%
calculator	0%	5%	11%	84%	7%	73%	4%

Collection

폐전기·전자제품의 재활용 연구는 대부분 인쇄회로기판 (printed circuit boards, PCBs)을 대상으로 수행되어 왔다. 대부분의 전기·전자제품에 내재되어 있는 인쇄회로기판은 제조사 및 제조연도에 따라 조성이 다르지만 일반적으로 Table 3과 같이 금속성분이 30~40% 정도 차지하며 그 중 Au, Ag, Pd, Pt 등의 귀금속 또한 함유되어 있다 (김민석 등, 2012; Cui & Zhang, 2008; Hoffmann, 1992; Kumar et al., 2010; Sum, 1991). 오재현과 강남기 (2013)에 따르면 소형가전제품에 내재되어 있는 PCB가 전체가치의 98%를 차지할 만큼 경제적 가치가 크다고 보고하였다. 폐PCBs에 존재하는 유용금속을 회수하기 위한 공정은 건식제련공정과 습식제련공정으로 구분되지만 대부분의 상용공정은 건식제련법에 의해 이루어지고 있다 (김병수 등, 2003; 김민석 등, 2012; Cui & Zhang, 2008; Hagelüken, 2006; Sum, 1991). 건식제련공정은 고온으로 폐PCBs를 용융시켜 슬래그와 금속합금을 분리하고, 유가금속이 농축된 합금상을 정제하여 고순도의 금속을 회수하는 방법이다. 건식제련공정의 경우 금속성분과 플라스틱, 세라믹 등이 복합적으로 섞여 성분이 복잡한 PCBs의 대량처리가 가능하지만, 고온조작으로 인한 에너지 소모율이 높고 Sn, Pb의 회수율이 낮으며 Al, Zn 등 일부 유가금속의 회수가 불가능하다는 단점이 있다 (김민석 등, 2012; 김은영 등, 2008; 이재천 등, 2010; Cui et al., 2008).

Table 3 General printed circuit boards composition (Sum, 1991)

Metal	max 40%	Refractory	max 30%	Organic	max 30%
Cu	20	SiO_2	15	Polyethylene (PE)	9.9
Fe	8	Al_2O_3	6	Polypropylene (PP)	4.8
Sn	4	Alkaline & Alkaline		Polyesters	4.8
Ni	2	earth oxides	6	Expoxies	4.8
Pb	2	Titanates, mica, etc.	3	Polyvinilchloride (PVC)	2.4
Al	2			Polytetrafluorethane	2.4
Zn	1			(PTFE)	
Sb	0.4			Nylon	0.9
Ag	0.2				
Au	0.1				
Pd	0.005				

Collection

이러한 건식제련법의 문제점으로 인해 소규모 공정운영이 가능하고 대부분의 유가금속을 분리·회수할 수 있는 습식제련법이 대안으로 제시되어 연구가 활발히 진행되고 있다. 폐PCBs 중의 유용금속 회수를 위한 습식제련 연구는 질산 (HNO_3), 염산 (HCl), 황산 (H_2SO_4)을 용매로 사용하는 산 침출 (acid leaching)과 시안 (NaCN), 암모니아 (NH_3)등을 용매로 사용하는 알칼리 침출 (alkaline leaching)등이 수행되어 왔다. 지금까지 대표적으로 수행된 폐PCBs의 습식제련 연구를 Table 4에 요약하였다 (유경근 등, 2012; Birloaga et al., 2013; Ficeriová et al., 2011; Fogarasi et al., 2015; Havlik et al., 2010; Jha et al., 2011; Jha et al., 2012; Koyama et al., 2006; Le et al., 2008; Lim et al., 2013; Montero et al., 2012; Oishi et al., 2007; Rudnik et al., 2014; Yazici & Deveci, 2014;).

습식제련의 첫 단계인 침출공정의 효율을 향상시키기 위해서는 세라믹과 플라스틱으로부터 금속성분을 노출시키는 단체분리 (liberation)를 위한 파·분쇄 공정과 금속 성분을 농축시키는 자력선별 (magnetic separation), 와전류선별 (eddy current separation), 비중선별 (gravity separation) 등의 전처리 공정 (pretreatment process)이 수행되어야 한다. 벨기에의 E-waste 리싸이클링 업체인 Umicore에서 조사한 내용에 따르면 여러 단계의 전처리 공정을 거치면서 E-waste 중의 귀금속이 약 20% 정도가 손실된다고 보고하였으며, Table 5에서 보는 바와 같이 휴대폰을 1ton 처리할 때 약 $1600가 손실되는 것으로 확인되었다 (Hagelüken, 2006).

폐PCBs 중의 귀금속의 손실을 최소화하기 위해 한국지질자원연구원에서 Fig. 2와 같은 폐PCBs 리싸이클링 공정을 개발하였다. 이 공정은 건식제련공정과 습식제련공정을 연계 적용하여 각 공정의 단점을 상호보완한 공정이다. 본 공정은 용융환원 공정을 단순화하여 에너지 소모율을 감소하였고, 비철제련공정에서 배출되는 폐비철 슬래그를 활용하여 용제 (flux) 사용량을 감축시키는 등 기존 건식공정의 단점을 보완하였다. 그 뿐만 아니라 폐PCBs와 함께 폐자동차 촉매를 같이 공정에 투입하여 폐자동차 촉매 내 존재하는 Pt, Pd, Rh 등의 PGMs (platinum group metals) 또한 회수 가능하다 (김병수 등, 2003; 김병수 등, 2014; Kim et al., 2013).

구체적인 공정은 먼저 폐PCBs와 폐자동차 촉매, 그리고 폐비철 슬래그를 단

Collection

일공정으로 용융시키고, 폐PCBs에 함유된 Cu, Fe, Sn, Ni과 폐비철 슬래그에 함유된 Fe가 용융되어 생성된 용융합금을 귀금속의 포집금속으로 사용하여 Au, Ag, Pt, Pd, Rh 등의 귀금속을 합금상으로 회수한다. 그런 다음 귀금속이 포집된 합금상을 전해정련 (electro-refining)하여 반응성이 적은 귀금속 성분들은 양극 슬라임 (anode slime)으로 농축·회수하고, 그 외의 비금속 (base metal)은 음극에 전착되어 음극 전착물 (cathode electrodeposit)로 회수한다.

음극 전착물은 대부분 Cu로 구성되며 그 외에도 경제적 가치가 큰 Sn과 Ni 또한 미량 함유되어 있다. 그리고 음극 전착물은 분말상태로 회수되기 때문에 대기 중에서 산화가 진행되어 대부분을 구성하는 Cu는 Cu_2O (cuprite)로 산화된 상태로 존재한다.

건식제련법을 통해 음극 전착물 중의 유가금속을 회수할 경우, 음극 전착물이 분말상태이기 때문에 소결 (sintering), 단광 (briquetting), 펠레타이징 (pelletizing) 등 전처리 공정이 필수적으로 요구되며, 미량 존재하는 Sn과 Ni의 회수에 어려움이 있다. 그러나 습식제련법을 적용할 경우 분말상태의 음극 전착물은 비표면적이 크기 때문에 반응성 향상을 기대할 수 있고, 미량 존재하는 Sn과 Ni의 회수도 가능하다.

따라서 음극 전착물 중의 유가금속을 성분별로 회수하기 위해서는 습식제련법의 적용이 유리하므로, 본 연구에서는 황산을 침출제로 사용하여 습식제련의 첫 단계인 침출에 대해 연구하였다. 음극 전착물의 대부분을 구성하는 Cu_2O의 침출 거동을 조사하기 위해 먼저 Cu_2O 시약을 대상으로 침출을 수행하였으며, 그 후 음극 전착물을 대상으로 Cu, Ni, Fe, Sn의 황산침출 거동도 확인하고자 하였다.

Collection

Table 4 Summary of previous studies on the leaching of PCBs

Medium	Summary	Reference
HNO_3	Leaching efficiency of Cu was increased with increasing of temperature and acid concentration. Sn was precipitated as H_2SnO_3 in HNO_3.	김민석 등, 2012 Jha et al., 2012 Le et al., 2008
HCl	98% of Cu was dissolved by converting Cu to CuO with pyrolysis at 900℃.	Havlik et al., 2010
	Increasing the initial concentrations of Cu^{2+} to >79mM improved the extraction of metals such as Cu, Ag, Ni over 98% in cupric chloride system.	Yazici and Deveci, 2014
H_2SO_4	Ferric sulphate or hydrogen peroxide as an oxidant was necessary to enhance leaching efficiency of Cu.	김민석 등, 2012 Yazici and Deveci, 2014
	97% of copper recovery was obtained at 150℃ with 2M H_2SO_4 containing 15% H_2O_2, under oxygen pressure of 20 bars and pulp density 30g/L.	Jha et al., 2011
NaCN	Only 48% of Au, 52% of Ag was leached during 15days due to the consumption of CN^- to dissolve Cu. 95% of gold was recovered by cyanidation after H_2SO_4 leaching with H_2O_2 to remove base metals.	Cui and Zhang, 2008 Montero et al., 2012
NH_3	Cu was leached by Cu(II) ammine to produce a Cu(I) ammine solution without dissolution of Fe, Al.	유경근과 김현중, 2012 Koyama et al., 2006 Oishi et al., 2007

Collection

Table 5 Impact of a 20% metal loss in WPCBs recycling process (Hagelüken, 2006)

	gross intrinsic value [US$/ton]	value share per metal			
		Ag/Au/Pd	Cu	Al	Fe
TV-board	1100	43%	42%	11%	4%
PC-board	6700	85%	14%	1%	0%
mobile phone	8000	93%	7%	0%	0%
metal loss 20%	total loss [US$/ton]	loss per metal in US$/ton			
		Ag/Au/Pd	Cu	Al	Fe
TV-board	220	95	92	24	9
PC-board	1340	1139	188	13	0
mobile phone	1600	1488	112	0	0

*Metal prices of Feb. 2006 (rounded): in US$/Troz: Ag 9.8; Au 550; Pd 290
in US$/ton: Cu 4800; Al 1300; Fe 150

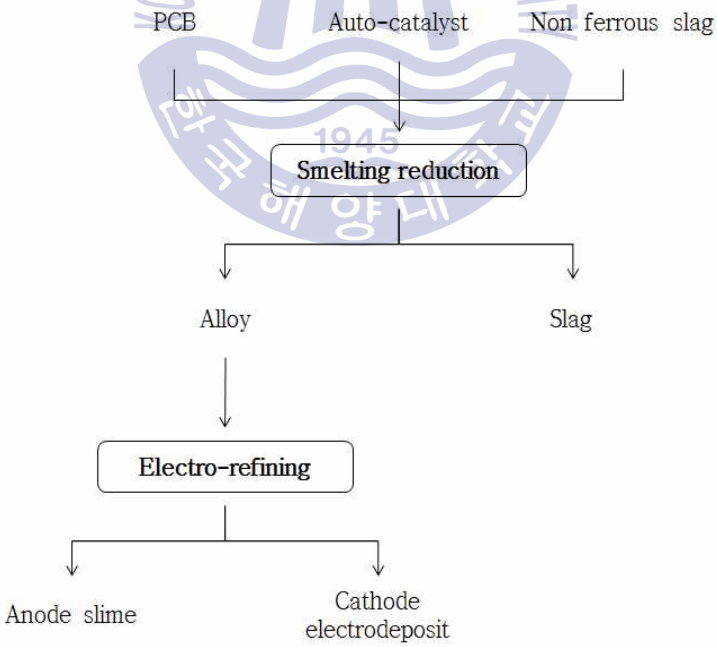

Fig. 2 Flow sheet of waste PCBs recycling process developed in Korea

Collection

1.2 선행 연구

Cu_2O 침출에 관한 선행연구는 주로 Oxyacid를 이용하여 침출 메커니즘을 규명하기 위한 연구가 수행되어 왔다. Sullivan and Oldright (1929)는 황산 용액과 황산철 (ferric sulfate) 용액을 침출제로 사용하여 천연 Cu_2O 광석을 대상으로 광석의 입자크기, 침출제 농도, 산소 차단 여부에 따른 침출 연구를 수행하였다. 입자크기가 작을수록, 침출제 농도가 높을수록 침출 효율 및 속도가 상승하는 것으로 확인되었고, 산소가 차단된 계 (system)에서는 불균화 반응 (disproportionation)이 일어나 약 50% 정도의 Cu_2O 만이 침출된다고 하였다 (식 (1)). 불균화 반응에 의해 생성된 Cu는 황산으로 침출이 불가능하므로 Cu의 침출을 위해서 산소나 Fe^{3+} 이온과 같은 산화제가 요구된다고 하였다 (식 (2) - (3)).

$$Cu_2O + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu^0 + H_2O \quad (1)$$

$$Cu + 2H^+ + 1/2\,O_2 \rightarrow Cu^{2+} + H_2O \quad (2)$$

$$Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+} \quad (3)$$

Wadsworth and Wadia (1956)는 plate 형태의 Cu_2O 샘플을 대상으로 산소를 차단한 상태에서 황산 농도와 온도에 따른 침출 연구를 수행하여 Cu_2O의 침출 반응속도에 대해 조사하였다. 산소를 차단한 상태에서 황산에 의한 Cu_2O의 침출 반응은 식 (1)과 같이 불균화 반응이 일어나고, 생성된 Cu는 Cu_2O 표면에 코팅되어 Cu 피막을 형성한다. 이때의 반응 속도는 선형 속도 법칙 (linear rate law)으로 확인되었는데, 이는 불균화 반응에 의해 생성되는 Cu가 다공성 (porous)이므로 Cu_2O의 용해를 억제하지 않는 것으로 해석된다. Cu_2O의 침출 반응속도는 표면에 흡착된 H_2SO_4의 가수분해 (hydrolysis), Cu_2O 표면과 H^+ 이온의 반응 등 두 개의 동시 속도 반응에 의해 정량적으로 표현된다고 하였다.

Magima et al. (1989)는 황산과 과염소산 ($HClO_4$, perchloric acid) 용액으로 산소를 차단한 상태에서 Cu_2O의 불균화 반응에 대해 조사하였다. Cu_2O의 침출 반응 속도를 조사한 결과, 초기 침출반응은 선형 관계를 보였으나 시간이 경과함에 따라 침출 속도가 감소하는 것을 확인함으로써 불균화 반응에 의해 Cu_2O

Collection

표면에 생성되는 Cu 금속이 침출을 억제하는 것으로 확인되었다. 그리고 20~50℃까지 온도를 조절한 침출 결과를 통해 활성화 에너지 (activation energy)를 구한 결과, 0.003M 황산 및 과염소산 용액에서는 14.7~24.9kJ/mol, 0.1M에서는 29.7~52.0kJ/mol로 나타났다. 이를 통해 Majima et al. (1989)는 저농도 산 용액에서는 물질 이동 (mass transfer)이, 고농도 산 용액에서는 화학 반응 (chemical reaction)이 Cu_2O의 침출 반응을 지배한다고 하였다. Fig. 3은 Wadsworth and Wadia (1956)와 Magima et al. (1989)가 설명한 Cu_2O의 침출 반응을 나타내고 있다.

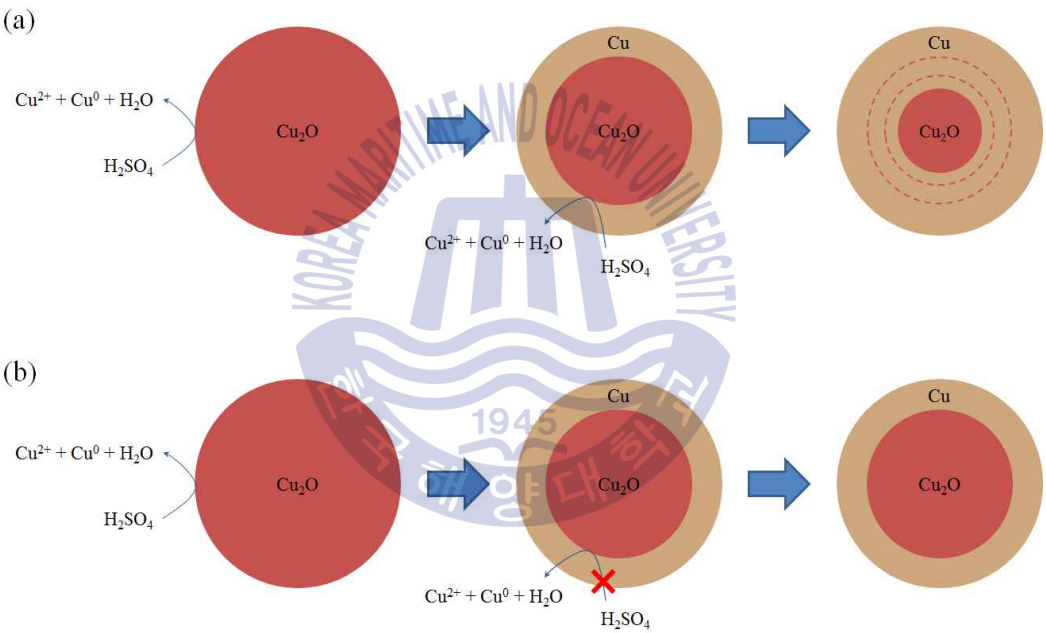

Fig. 3 Schematic diagram of leaching reaction of Cu_2O in oxyacid solution (a) Wadsworth and Wadia (1956), (b) Magima et al. (1989)

Oxyacid 이외에 다른 침출제를 사용한 연구는 Youzbashi and Dixit (1993)가 수행한 연구로 SO_2 수용액을 침출제로 사용하여 Cu_2O의 침출 거동을 조사하였다. SO_2 수용액의 경우 강한 환원력과 여러 종의 아황산염 (sulfite complex)을 형성하는 화학적 특성으로 인해 침출제로써 많이 연구되어 왔다 (Hansen et

Collection

al., 1985; Elizabeth & Clifford, 2007; Senanayake et al., 2015; Sun et al., 2013; Naik et al., 2000). SO_2 수용액에서의 Cu_2O 침출 반응은 식 (4)와 같이 Cu^+ 이온과 SO_3^{2-} 이온이 착이온 (complex ion)을 형성하여 용해된다.

$$Cu_2O + 2SO_2 + H_2O \rightarrow 2CuSO_3^- + 2H^+ \quad (4)$$

SO_2 수용액에 의한 Cu_2O의 침출 결과, 교반속도에 의한 영향은 미미하였으며 초기 입자의 크기가 감소함에 따라 침출 속도가 상승하였다. 그리고 온도에 따른 침출 결과를 바탕으로 활성화 에너지를 구한 결과 21.61 kJ/mol로 Youzbashi and Dixit (1993)는 침출 속도가 표면 반응 (surface reaction)에 의해 지배된다고 하였다.

SO_2 수용액의 경우 pH가 중요한 변수로 침출된 $CuSO_3^-$ 이온은 pH 1.8 이상에서 Chevreul's salt ($CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot 2H_2O$) 형태로 침전되는 것으로 확인되었다. pH, SO_2 농도, 온도, Cu^{2+} 농도가 증가할수록 Chevreul's salt의 형성이 촉진되었으나, sulfate 농도가 증가했을 때는 $CuSO_4$의 높은 용해도로 인해 침전물 생성이 억제되었다. 이러한 SO_2 수용액의 특성으로 침출 후 존재하는 여러 이온들 중 Cu를 선택적으로 침전시켜 Cu의 분리·회수가 가능하다.

현재까지 수행된 Cu_2O 침출에 대한 연구들을 Table 6에 요약하였다.

dCollection

Table 6 Summary of previous studies on the cuprite leaching

Material	Medium	Results	Reference
Natural crushed cuprite	H_2SO_4 $Fe_2(SO_4)_3$	The disproportionation reaction was occurred in H_2SO_4 solution when oxygen or ferric ion was absence.	Sullivan and Oldright (1929)
Synthetic cuprite sample	H_2SO_4	The disproportionation dissolution was described quantitatively by H^+ and hydrolytic adsorption of H_2SO_4.	Wadsworth and Wadia (1955)
Synthetic cuprite sample	H_2SO_4 $HClO_4$	Metallic copper formed by disproportionation reaction suppressed further leaching reaction.	Majima et al. (1989)
Cuprite reagent	Aqueous SO_2 solution	The dissolution of cuprite is controlled by surface reaction. The precipitation of copper as Chevreul's salt was generated at pH value higher than 1.8.	Youzbashi and Dixit (1993)

Collection

1.3 연구 목적

Youzbashi and Dixit (1993)가 수행한 연구에서 알 수 있듯이 SO_2 수용액을 침출제로 사용할 경우 Cu^+ 이온이 SO_3^{2-} 이온과 Sulfite complex를 형성하여 Cu_2O의 효과적인 침출이 가능하다. 그 뿐만 아니라 pH 1.8 이상에서 Chevreul' s salt로 침전되는 특성을 이용하여 회수공정에 적용할 수 있다. 그러나 SO_2 수용액의 제조를 위해 사용되는 SO_2 가스는 인체에 유입될 경우 점막을 자극하여 기관지염을 일으키고 심한 경우 폐렴에 이르는 등 인체에 유해한 유독가스이다. 그 뿐만 아니라 SO_2 가스는 NO_X 가스와 함께 산성비의 원인 물질로서 대기는 물론 토양과 수질오염까지 초래할 수 있다.

Sullivan and Oldright (1929)와 Wadsworth and Wadia (1955), Majima, et al. (1989) 등은 황산 용액에서의 Cu_2O 침출 연구를 수행하였다. 여러 침출제 가운데 황산은 건식제련소에서 황화광을 처리할 때 부산물로 회수되어 다른 산과 비교하여 가격이 저렴하고, 침출 후 전해회수 공정에서 판상으로 고르게 전착되는 특성과 염산과 질산 등의 다른 무기산에 비해 부식성이 적어 많은 상용공정에서 침출제로 사용되고 있다 (유경근 등, 2008; Tuncuk, et al., 2012; Yazici, 2014). 그러나 Cu_2O를 황산으로 침출하게 되면 불균화 반응에 의해 생성되는 Cu 금속의 침출이 불가능하여 효율이 떨어지게 된다 (Sullivan and Oldright, 1929; Wadsworth & Wadia, 1955; Majima, et al., 1989). 현재까지 진행된 황산을 이용한 Cu_2O 침출에 대한 연구는 불균화 반응의 메커니즘을 규명하기 위해 산소를 차단한 상태에서 수행되어 왔다.

본 연구의 목적은 음극 전착물 중 Cu, Ni, Sn 등 유용금속의 효율적인 침출공정을 확립하는 것이다. 먼저 음극 전착물의 대부분을 구성하는 Cu_2O의 침출거동을 확인하기 위해 Cu_2O 시약을 대상으로 황산 침출을 수행하였다. 황산 침출 시 발생하는 불균화 반응에 의한 침출 효율 저하를 방지하기 위해 산화제로써 공기를 공급하였으며 공기 주입량, 반응온도, 황산 농도, 교반속도 그리고 광액 농도가 Cu_2O 침출에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 본 연구의 침출 결과를 반응 속도 모델식에 적용하여 침출 반응 메커니즘에 대해서 확인하였으며, 이후 Cu_2O 시약의 침출 결과를 바탕으로 음극 전착물의 황산 침출을 수행하여

Collection

Cu, Fe, Ni, Sn의 침출 거동까지 확인하였다.

Collection

제 2 장 이론적 배경

2.1 불균화 반응 (Disproportionation)

불균화 반응은 둘 이상의 동종 반응물이 동시에 산화·환원반응이 일어나 산화된 형태와 환원된 형태의 생성물을 만드는 반응이다 (Mittal, 2011). 아래 식 (5)는 산화·환원반응에 의해 일어나는 일반적인 불균화 반응의 화학식을 나타내고 있으며 n은 이동한 전자수를 가리킨다.

$$2A \rightarrow A^{+n} + A^{-n} \quad (5)$$

처음으로 확인된 불균화 반응은 1788년에 Johan Gadolin에 의해 Sn^{2+} 이온이 동시에 산화·환원되어 Sn^{4+} 이온으로 산화되고 Sn으로 환원되는 불균화 반응을 확인하였다 (식 (6)).

$$2Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + Sn^{0} \quad (6)$$

그 밖의 산화·환원반응에 의한 불균화 반응의 예를 식 (7) - (11)에 나타내었다 (Dorozhkin, 2001; Los Alamos National Laboratory, 1998; Mittal, 2011).

$$3Cl_2 + 6OH^- \rightarrow 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O \quad (7)$$

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (8)$$

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O \quad (9)$$

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \quad (10)$$

$$2UO_2^+ + 4H^+ \rightarrow U^{4+} + UO_2^{2+} + 2H_2O \quad (11)$$

대부분의 불균화 반응은 산화·환원반응에 의해 일어나지만, 그 외에 산-염기 불균화 반응 (acid-base disproportionation)과 같이 산화·환원반응 외에도 불균화 반응이 일어날 수 있다. 식 (12)는 물의 자동 이온화 (autoionization)를

Collection

나타내고 있는데 물이 자체적으로 이온화되어 H_3O^+ 이온과 OH^- 이온이 생성되는 불균화 반응이다. 이는 산화·환원에 의한 것이 아니라 수소 이온을 주고받는 산-염기 반응에 의해 발생하는 불균화 반응이다. 물의 자동 이온화 외 식 (13)과 식 (14) 또한 산-염기 불균화 반응의 예이다.

$$2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^- \quad (12)$$

$$2HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2CO_3 \quad (13)$$

$$2H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_3PO_4 \quad (14)$$

산화·환원, 산-염기 반응 이외에 라디칼 불균화 반응에 의해 불균화 반응이 일어날 수 있다 (Lazar et al., 1989). 라디칼은 전자 궤도함수에 쌍을 이루지 않은 전자를 가지는 원자를 가리키는 것으로, 쌍을 이루지 않은 전자로 인해 불안정하고 반응성이 큰 상태로 존재한다. 이로 인해 라디칼은 안정적인 상태를 유지하기 위해 Fig. 4와 같이 불균화 반응이 일어나게 된다 (Gibian and Corley, 1973; Kelley and Klein, 1974).

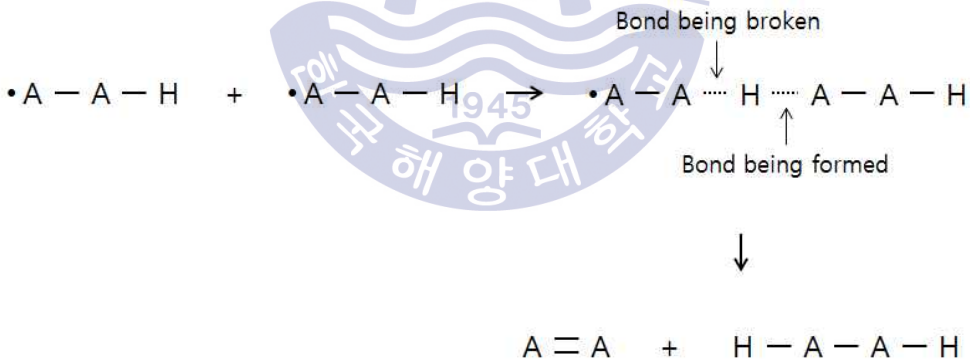

Fig. 4 Mechanism of radical disproportionation (Kelley and Klein, 1974)

Fig. 5는 알킬기 (alkyl radical)의 라디칼 불균화 반응으로 하나의 알킬기는 수소 수용체 (hydrogen acceptor), 다른 하나는 수소 공여체 (hydrogen donor)로 작용하여 각각 알케인 (alkane), 알켄 (alkene)을 형성한다 (Gibian and Corley, 1973).

Collection

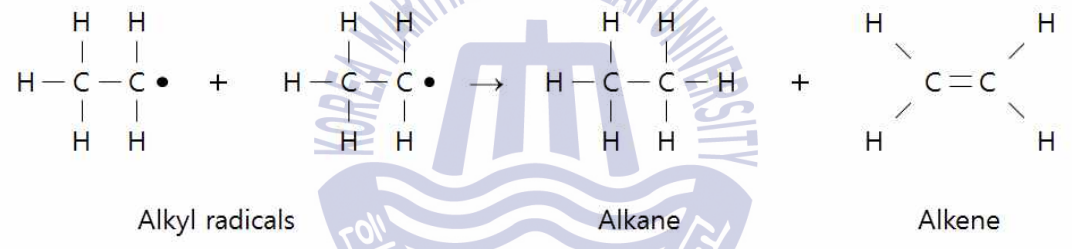

Fig. 5 Disproportionation of alkyl radical (Gibian and Corley, 1973)

Collection

2.2 속도론적 해석 (Kinetic study)

침출 (leaching)은 산이나 알칼리 등의 적당한 용매 (solvent)를 사용하여 광석 (ore) 또는 정광 (concentrate) 중의 목적 금속을 용해시키고 난용성의 불순물 및 맥석 (tailing)을 잔사로 남겨 목적금속과 맥석을 분리하는 조작을 말한다 (이응조, 1985). 침출 공정을 설계할 때 광석 입자와 용매 즉, 고체와 액체의 계면에서 일어나는 침출 반응속도 (leaching kinetic)의 이해는 매우 중요하다. 침출 반응속도를 통해 온도, 침출제 농도, 교반속도, 광액농도 등 특정 침출 조건에서 목표치까지 침출하기 위한 반응시간을 예상할 수 있고, 반응시간에 의해 처리량이 결정되며, 처리량을 바탕으로 침출 반응기의 설계까지 고려된다. 그 뿐만 아니라 침출 반응의 메커니즘을 규명하기 위해서도 반응속도의 이해는 필수적이다.

침출 반응속도는 그 반응을 잘 표현하는 반응 모델을 적용시켜 그 모델의 반응속도식을 통해 구할 수 있다. 기존에 대표적으로 적용되어 왔던 모델로는 수축 핵 모델 (shrinking core model, SCM)과 수축 입자 모델 (shrinking particle model, SPM) 등이 있다 (이응조, 1985; Burkin, 2001). 수축 핵 모델은 고체-액체 계면에서의 반응이 고체 표면에서 일어나 미반응핵 (unreacted core)이 점점 축소하는 동시에 고체 반응 생성물이 생성되어 입자 크기가 유지되는 모델이다 (Fig. 6).

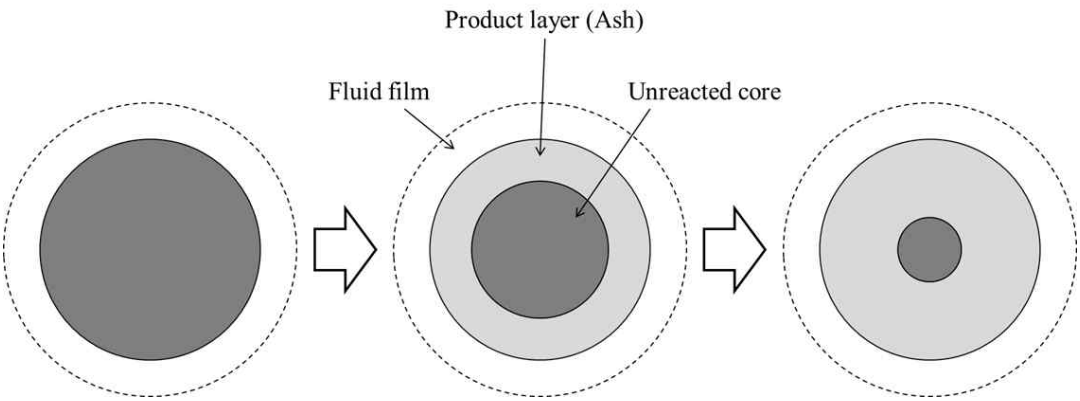

Fig. 6 Schematic diagram of shrinking core model (이응조, 1985)

Collection

이 모델은 Yagi and Kunii (1955)에 의해 개발된 모델로 식 (15)와 같은 고체-액체간의 반응은 아래와 같이 5단계 걸쳐 진행된다 (Fig. 8).

$$A_{(f)} + bB_{(s)} = R_{(f)} + sS_{(s)} \quad (15)$$

① 1단계 : 확산층 (diffusion layer)의 유체 반응물 A가 고체입자를 둘러싸고 있는 유체 피막 (fluid film)을 통해 고체 표면까지 확산

② 2단계 : 유체 반응물 A가 재층 (ash layer)을 통해 미반응핵까지 확산

③ 3단계 : 유체 반응물 A가 미반응핵의 표면에서 화학반응

④ 4단계 : 생성물 유체 R이 재층을 통해 외부로 확산

⑤ 5단계 : 생성물 유체 R이 유체 피막을 통해 외부로 확산

수축 핵 모델은 입자를 둘러싸고 있는 유체피막 또는 반응과 동시에 생성되는 생성물 층을 통한 반응물의 확산, 미반응 핵 표면에서 반응물과의 화학반응 등이 단일 또는 복합적으로 반응의 저항체로 작용하는 것을 기반으로 개발되었다. 위의 각 단계 중에 가장 큰 저항으로 작용하는 단계를 율속단계 (rate determining step)라고 하며 유체피막확산, 생성물 층 확산, 화학반응이 율속단계일 때의 반응속도식은 아래와 같다 (식 (16) - (18)).

유체피막 확산이 율속단계일 때,

$$kt = X \quad (16)$$

생성물 층 확산이 율속단계일 때,

$$kt = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \quad (17)$$

화학반응이 율속단계일 때,

$$kt = 1 - (1-X)^{1/3} \quad (18)$$

k: 속도상수, t: 반응시간, X: 침출율

Collection

그러나 모든 고체-액체 반응에서 고체생성물이 생성되는 것은 아니다 (식 (19)). 이러한 경우에는 위 5단계 중 생성물 층 생성에 관한 2단계, 4단계는 저항체가 아니므로 다음과 같이 3단계에 의해 반응이 진행된다 (Fig. 9).

$$A_{(f)} + bB_{(s)} = rR_{(f)} \tag{19}$$

① 1단계 : 확산층 (diffusion layer)의 유체 반응물 A가 고체입자를 둘러싸고 있는 유체 피막 (fluid film)을 통해 고체 표면까지 확산

② 2단계 : 유체 반응물 A가 미반응핵의 표면에서 화학반응

③ 3단계 : 생성물 유체 R이 유체 피막을 통해 외부로 확산

이처럼 반응이 진행됨에 따라 생성물 층이 생기지 않고 미반응 핵이 지속적으로 축소하여 결국 소멸되는 입자에 대한 반응을 설명하는 모델이 바로 수축입자 모델이다 (Fig. 7). 수축 입자 모델의 율속단계는 유체피막확산과 화학반응으로 각각의 반응속도식은 아래와 같다 (식 (20) - (21)).

유체피막 확산이 율속단계일 때,

$$kt = 1 - (1 - X)^{2/3} \tag{20}$$

화학반응이 율속단계일 때,

$$kt = 1 - (1 - X)^{1/3} \tag{21}$$

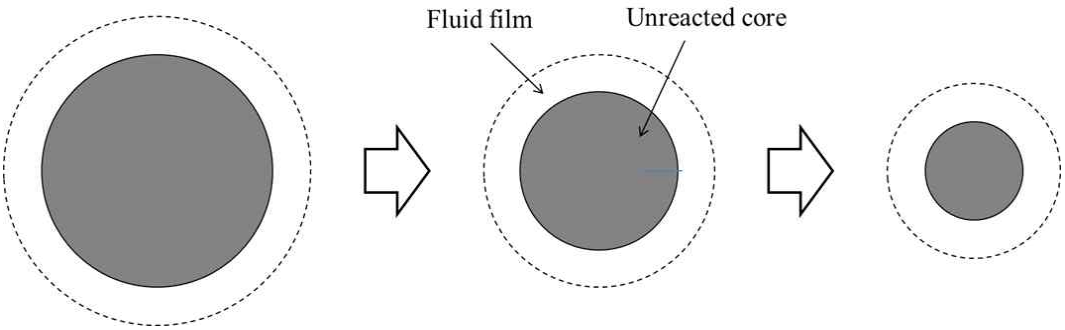

Fig. 7 Schematic diagram of shrinking particle model (이응조, 1985)

Collection

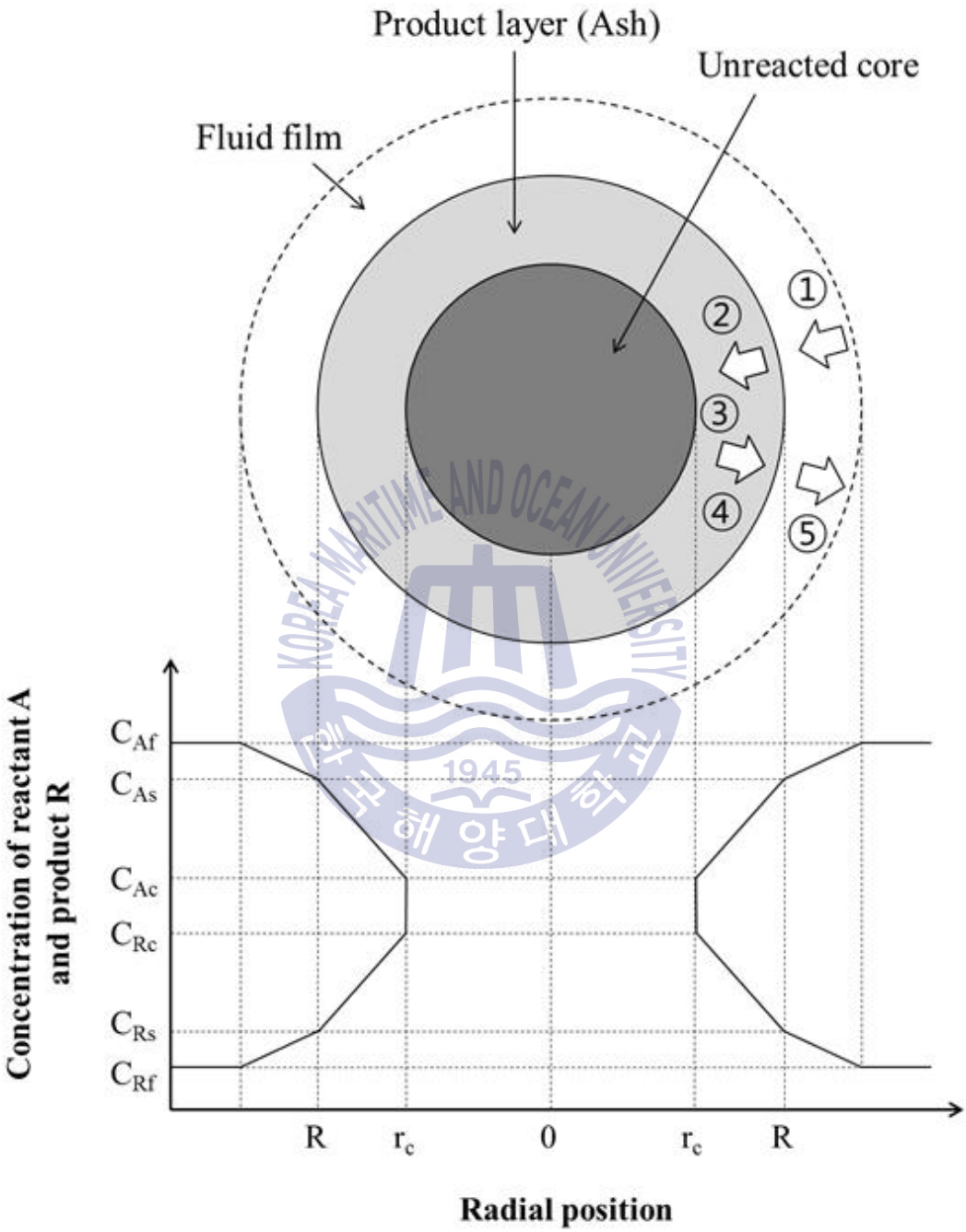

Fig. 8 Schematic diagram of shrinking core model on the concentration gradient of reactants and products (이응조, 1985)

dCollection

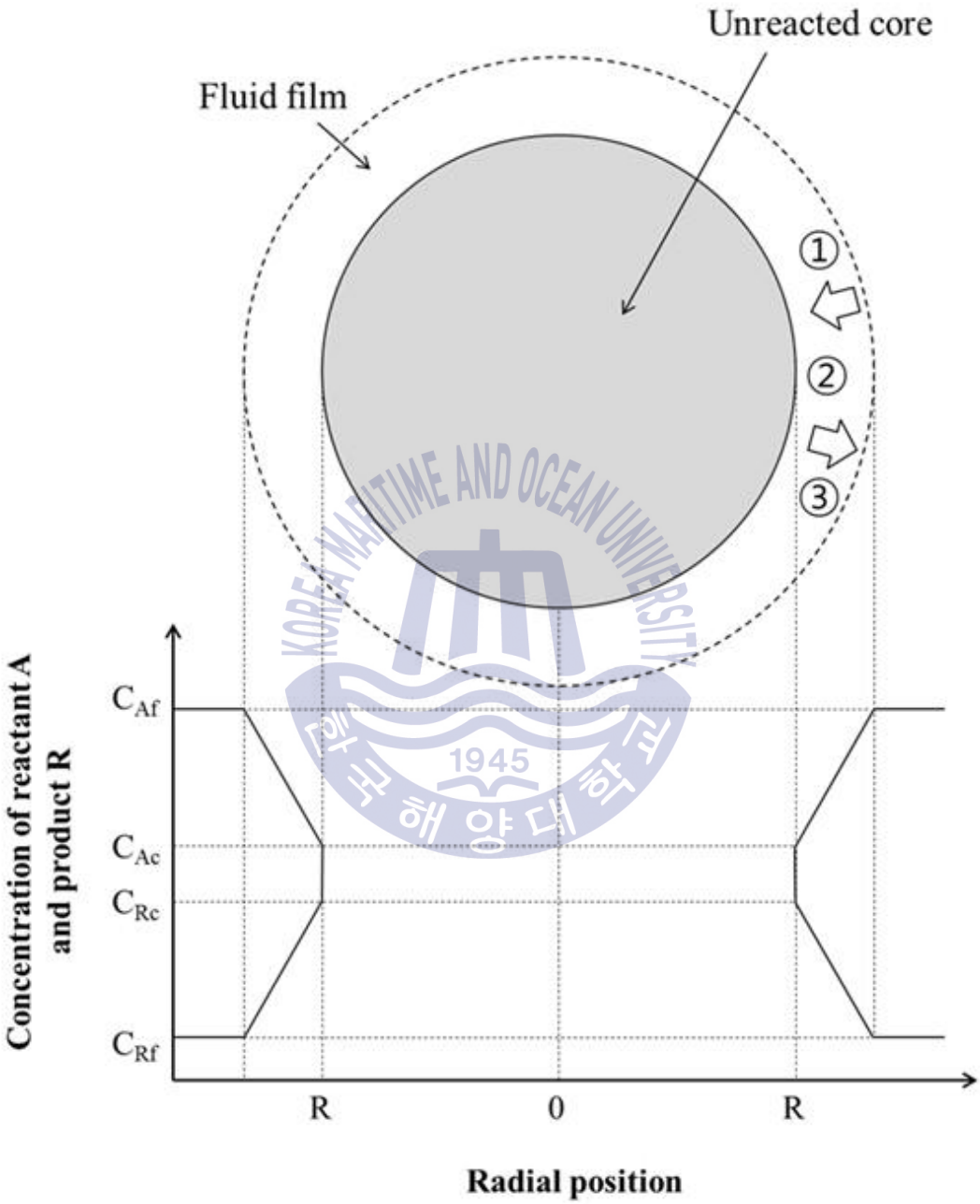

Fig. 9 Schematic diagram of shrinking particle model on the concentration gradient of reactants and products (이응조, 1985)

Collection

Table 7 Rate equations of shrinking core model and shrinking particle model according to rate determining step

Kinetic model	Rate determining step	Rate equation
Shrinking core model	Film diffusion	$X = kt$
	Ash diffusion	$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = kt$
	Chemical reaction	$1 - (1-X)^{1/3} = kt$
Shrinking particle model	Film diffusion	$1 - (1-X)^{2/3} = kt$
	Chemical reaction	$1 - (1-X)^{1/3} = kt$

Collection

제 3 장 실험 방법

3.1 실험 재료

본 연구에서 사용한 음극 전착물 시료는 한국지질자원연구원으로부터 공급받은 것으로, 알루미나 막자사발로 분쇄 후 200mesh 체를 사용하여 통과한 시료를 본 실험에서 사용하였다. 침출제인 황산과 Cu_2O 시약은 Junsei chemical의 제품으로 모두 시약급 시약을 사용하였다. 시료의 광물학적 특성 평가를 위해 X선 회절분석기 (XRD, X-Ray Diffractometer, Smartlab, Rigaku)와 전자주사현미경 (SEM, Scanning Electron Microscope, MIRA-3, Tescan)으로 분석을 수행하였다. 그리고 음극 전착물의 화학조성을 알기 위해 왕수 (aqua regia)로 용해시킨 뒤, 유도 결합 플라즈마 발광 분석기 (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, OPTIMA 8300, Perkin Elmer)로 금속이온의 농도를 분석하였다. 음극 전착물의 화학조성은 Table 8과 같으며 약 90% 정도가 구리로 구성되었고 그 밖에 철, 주석, 니켈, 납, 아연 등이 미량 존재하였다. Fig. 10은 음극 전착물의 XRD 결과로 90%의 구리는 대부분 Cu_2O로 산화된 형태로 존재하고 있으며 일부 금속형태로 존재하고 있다.

3.2 침출 실험

침출실험에는 500ml의 5구 pyrex 반응기 (reactor)를 사용하였고, 고온에서 용액의 증발을 방지하기 위해 응축기 (condenser)를 부착하여 수행하였다. 온도는 히팅맨틀 (heating mantle)을 사용하여 조절하였으며, 기계식 교반기 (overhead stirrer)에 임펠러 (impeller)를 장착하여 용액을 교반하였다. 침출제로는 황산을 사용하였고 황산 농도 0.5~5.0M, 반응온도 30~90℃, 교반속도 100~1000rpm, 광액 농도 10~100g/L까지 조절하여 실험을 수행하였다. 먼저 농도가 조절된 황산

Collection

용액 200ml를 반응기에 투입한 뒤 가열과 교반을 진행하였다. 용액의 온도가 설정온도에 도달했을 때 시료를 투입하여 2시간 동안 침출을 수행하였으며, 일정시간 간격으로 용액을 채취하여 0.1M 질산으로 희석한 뒤 원자흡광분광광도계 (AAS, Atomic Absorption Spectrometer, AA-7000, Shimazu Co.)와 ICP로 용액 중 금속이온의 농도를 분석하였다. Fig. 11는 본 연구에서 사용한 침출실험 장비 모식도를 나타내고 있고, Table 9에 침출 조건을 정리하였다.

Table 8 Chemical composition of cathode electrodeposit

Element	Cu	Fe	Sn	Ni	Zn	Pb	Co
Content (wt.%)	89.40	2.32	0.90	0.77	0.51	1.82	<0.004

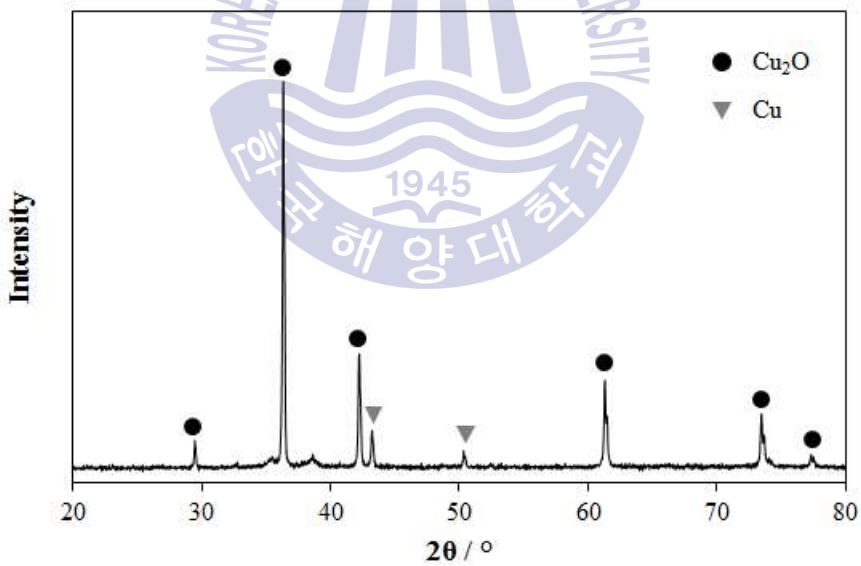

Fig. 10 XRD pattern of the cathode electrodeposit

Collection

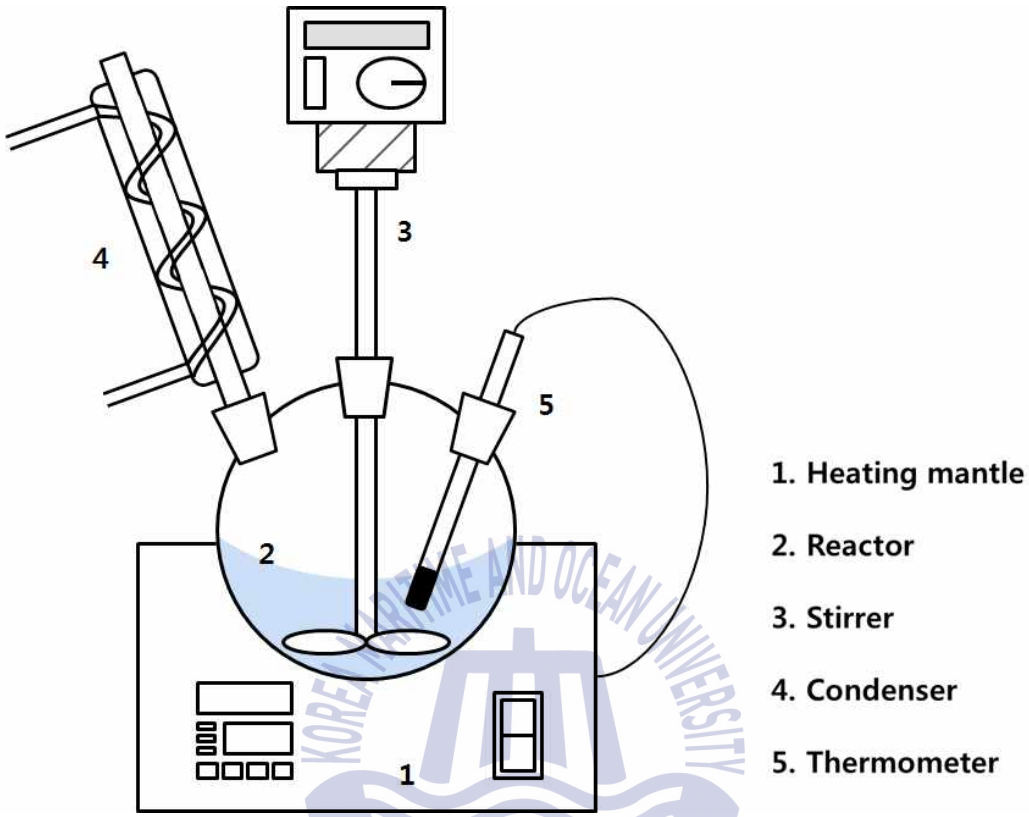

Fig. 11 Schematic diagram of leaching experimental apparatus

Table 9 Experimental conditions

Leaching conditions	
Introduced gas	N_2, Air, O_2
Air flow rate	10-1000cc/min
Temperature	30-90℃
H_2SO_4 concentration	0.5-5.0M
Agitation speed	100-1000rpm
Pulp density	10-100g/L

Collection

제 4 장 연구 결과

4.1 Cu_2O 침출

4.1.1 N_2 / Air / O_2 주입의 영향

Cu_2O는 황산 용액으로 침출할 때 불균화 반응을 보인다고 전술하였다. Magima et al. (1989)에 따르면 불균화 반응에 의해 생성되는 Cu 금속이 Cu_2O 표면을 코팅하여 침출 반응을 억제한다고 하였다. 이는 Cu_2O 표면에 코팅된 Cu 금속이 H^+ 이온에 의해 산화되지 않아 황산 용액으로 침출이 불가능하기 때문이다. 황산에 의해 Cu 금속의 침출이 불가능하다는 것을 ΔG^0 (Gibbs free energy)를 통해 확인할 수 있다. ΔG^0는 어떤 계의 일정 온도, 일정 압력이 유지된 상태에서 반응의 자발성을 평가할 수 있는 열역학적 함수로 ΔG^0의 값에 따른 반응의 방향은 Table 10와 같다. 아래 식 (22)은 H^+ 이온에 의한 Cu의 침출 반응식으로 Table 11의 열역학적 데이터를 이용하여 계산한 결과 ΔG^0 값이 양수이므로 반응이 역방향으로 자발적임을 알 수 있다. 그러나 식 (23)과 같이 산소가 반응에 참여할 경우 ΔG^0 값은 음수로 침출이 가능하다.

$$Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2 \qquad \Delta G^0 = 65.7kJ/mol \qquad (22)$$

$$Cu + 2H^+ + 1/2\,O_2 \rightarrow Cu^{2+} + H_2O \qquad \Delta G^0 = -171.5kJ/mol \qquad (23)$$

Table 10 Spontaneity of reaction by value of ΔG^0

ΔG^0	Reaction under standard state conditions
Negative	Proceeds spontaneously in the forward direction
0	Equilibrium with no change of reactants and products
Positive	Proceeds spontaneously in reverse

Collection

Fig. 12는 질소, 공기, 산소 주입에 따른 Cu_2O의 침출 결과로 질소를 공급하여 산소를 차단한 상태에서는 5분 만에 약 55%의 Cu가 침출되어 침출 시간 120분까지 변화 없이 일정한 침출율을 보였다. 이는 Magima et al. (1989)가 제시한 침출 메커니즘과 잘 부합되는 결과로 불균화 반응에 의해 생성되는 Cu 피막이 Cu_2O의 침출을 억제하는 것을 알 수 있다. 질소를 주입한 침출 잔사(residue)의 XRD 및 SEM 분석 결과를 Fig. 13와 Fig. 14에 나타내었다. Fig. 13에서 볼 수 있듯이 침출 후 잔사에서는 Cu_2O peak뿐만 아니라 Cu peak 또한 같이 검출되었으며, Fig. 14의 SEM Image로부터 침출 반응을 거치면서 둥근 형상의 Cu_2O 입자가 각진 형태로 전환되었고 입자 크기 또한 커지는 것으로 확인되었다. 이는 불균화 반응에 의해 생성되는 Cu 금속이 XRD 결과에서 Cu peak로 검출되었고, 생성된 Cu 금속은 Cu_2O 표면을 코팅하여 형상 및 크기가 변하는 것으로 판단된다.

공기 또는 산소를 주입했을 때는 질소의 경우와는 달리 Cu_2O의 침출 반응이 억제되지 않고 지속적으로 진행되었다. 식 (23)에서 계산한 ΔG^0의 값과 일치하는 결과로 Cu_2O 표면의 Cu 피막이 산소를 주입함으로써 침출되어 반응이 계속 진행되는 것으로 생각된다. 그리고 산소와 공기를 주입했을 때 99% 이상 침출하기 위해 소요되는 시간은 각각 15분, 60분으로 산소를 주입했을 때 침출 속도가 확연히 향상되었다. 이는 침출 속도가 주입되는 산소 양에 비례하는 것으로 사료되어 이를 확인하기 위해 공기 주입량을 10cc/min에서 1000cc/min까지 조절하여 침출을 수행하였다. Fig. 15에서 보는 바와 같이 공기 주입량이 증가할수록 침출 반응속도가 향상되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 공기를 1000cc/min으로 주입했을 때보다 산소를 50cc/min으로 주입했을 때 침출 속도가 더 빨랐는데, 이론적으로 공기 중의 산소 함량이 약 21%로 분당 1000cc를 주입했을 때 약 210cc의 산소가 주입되지만 790cc의 질소 및 다른 기체가 입자와 산소의 접촉을 방해하여 효율이 떨어지는 것으로 판단된다.

Table 11 Standard gibbs free energy changes of formation for the species involved in eq. (22) and (23) (Bard et al., 2007)

Substance	Cu	Cu^{2+}	H^+	H_2	O_2	H_2O
ΔG^0 (kJ/mol)	0	65.7	0	0	0	-237.2

Collection

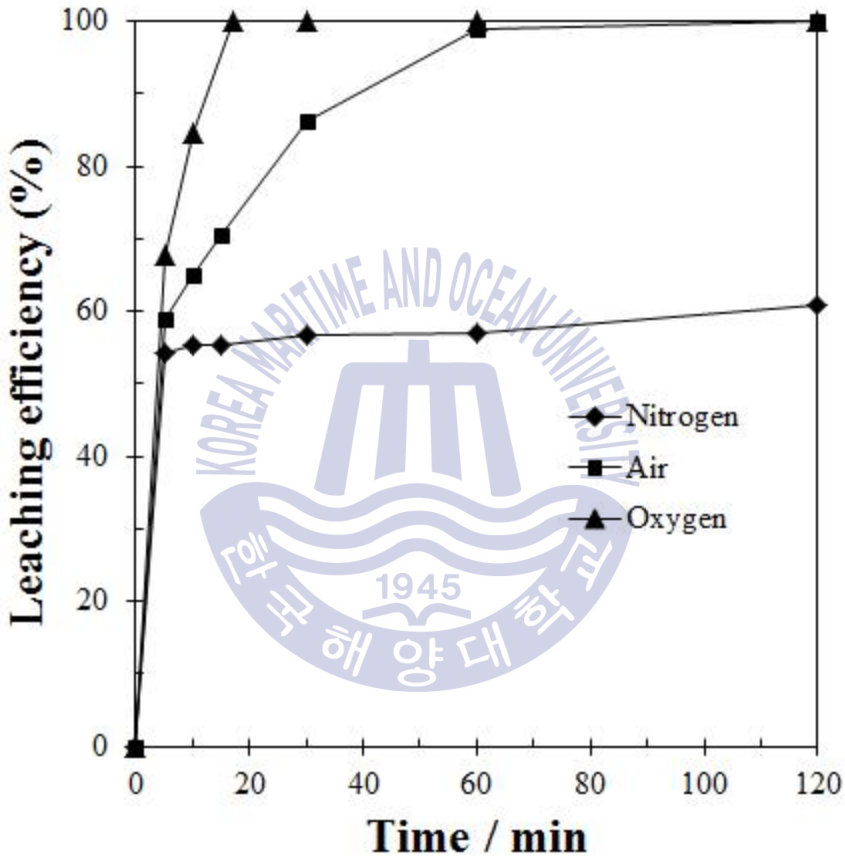

Fig. 12 Effect of N_2, Air, O_2 introduction on the leaching of Cu from Cu_2O

dCollection

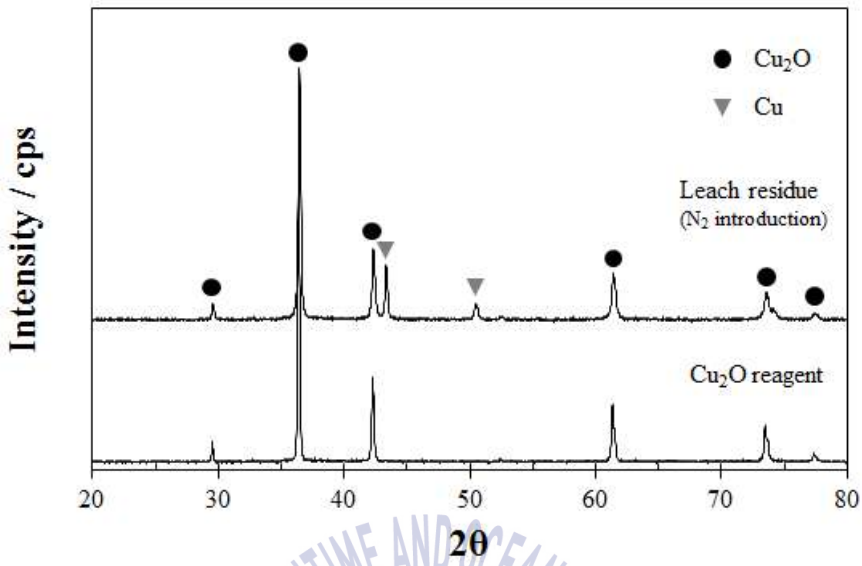

Fig. 13 XRD patterns of Cu_2O reagent and leach residue introduced N_2 gas

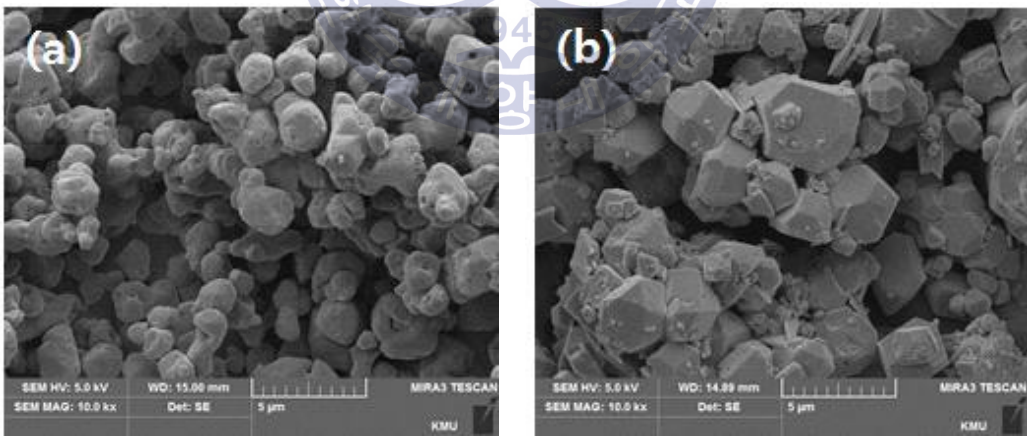

Fig. 14 SEM images of Cu_2O reagent and leach residue introduced N_2 gas
(a) Cu_2O reagent, (b) leach residue introduced N_2 gas

Collection

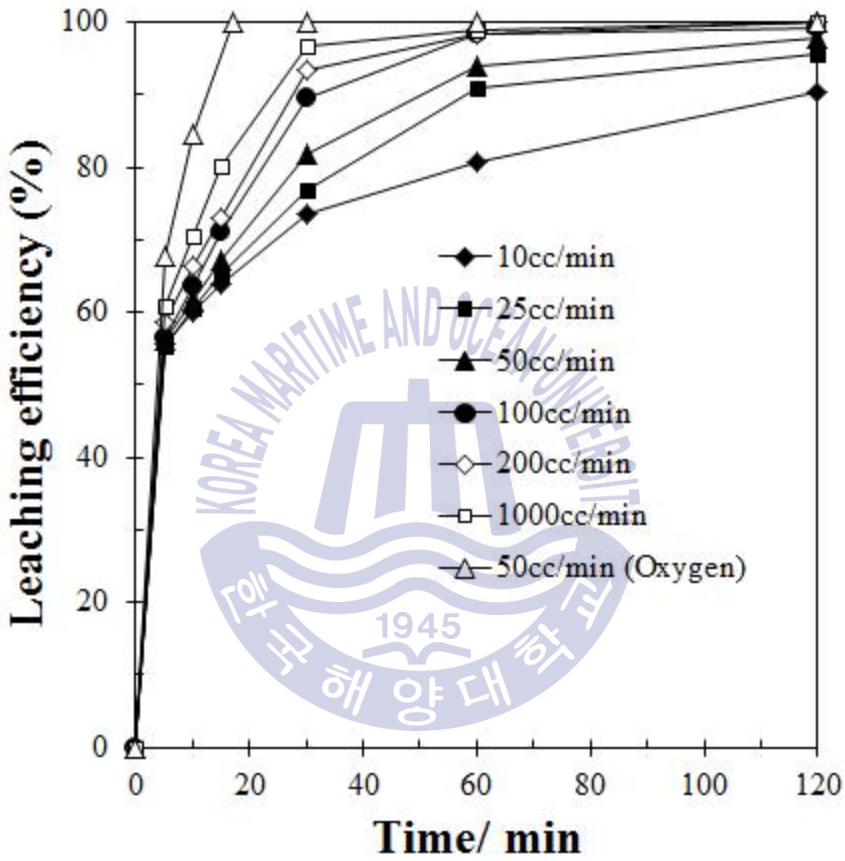

Fig. 15 Effect of air flow rate on the leaching of Cu from Cu_2O

dCollection

4.1.2 광액농도의 영향

Cu_2O의 황산 침출에서 광액농도 (pulp density)의 영향을 알아보기 위해 광액농도를 10g/L에서 100g/L까지 조절하여 실험을 수행하였다. 침출 조건은 황산농도 1M, 반응 온도 30℃, 교반속도 400rpm, 공기 주입량 1L/min으로 설정하였으며 결과를 Fig. 16에 나타내었다. Fig. 16에서 보는 바와 같이 광액농도가 증가함에 따라 침출 속도가 감소하였으며, 광액농도 10g/L에서 50g/L까지는 당 조건에서 60분 만에 98%이상 침출되는 것으로 확인되었다. 그러나 광액농도 100g/L에서는 침출 시간 120분까지 70% 미만의 구리가 침출되었다. Cu_2O의 황산 침출 반응식은 산소가 공급될 때 다음과 같이 표현된다 (식 (24)).

$$Cu_2O + 4H^+ + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + 2H_2O \quad (24)$$

위 반응식에서 Cu_2O를 침출하기 위해서 수소 이온이 1:4의 몰 비 (molar ratio)로 소비된다. 황산의 경우 아래 식 (25)와 식 (26)과 같이 수소이온을 내놓기 때문에 이론적으로 1M의 황산 용액 1L로는 약 70g의 Cu_2O까지 침출 가능하다.

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^- \quad (25)$$
$$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-} \quad (26)$$

Fig. 17는 반응 시간에 따른 Cu^{2+} 이온의 농도와 pH를 나타내는 것으로, 시간이 경과함에 따라 Cu_2O가 침출되어 Cu^{2+} 이온의 농도가 증가하는 동시에 수소이온이 소비되어 pH가 상승하였으며, 반응 시간 120분에서는 pH가 3.5까지 상승하였다. 따라서 1M 황산용액으로 광액농도 100g/L를 침출하기 위해서는 수소이온이 부족하므로 향후 실험은 광액농도를 50g/L로 고정하여 다른 침출 조건에 의한 영향을 조사하였다.

Collection

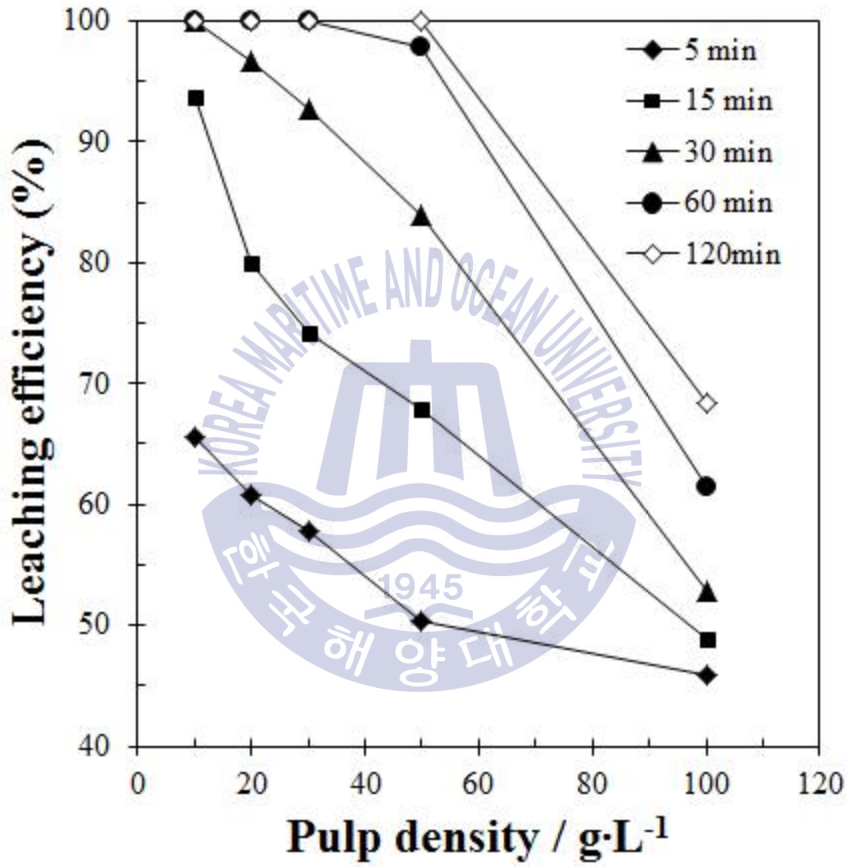

Fig. 16 Effect of pulp density on the leaching of Cu from Cu_2O

dCollection

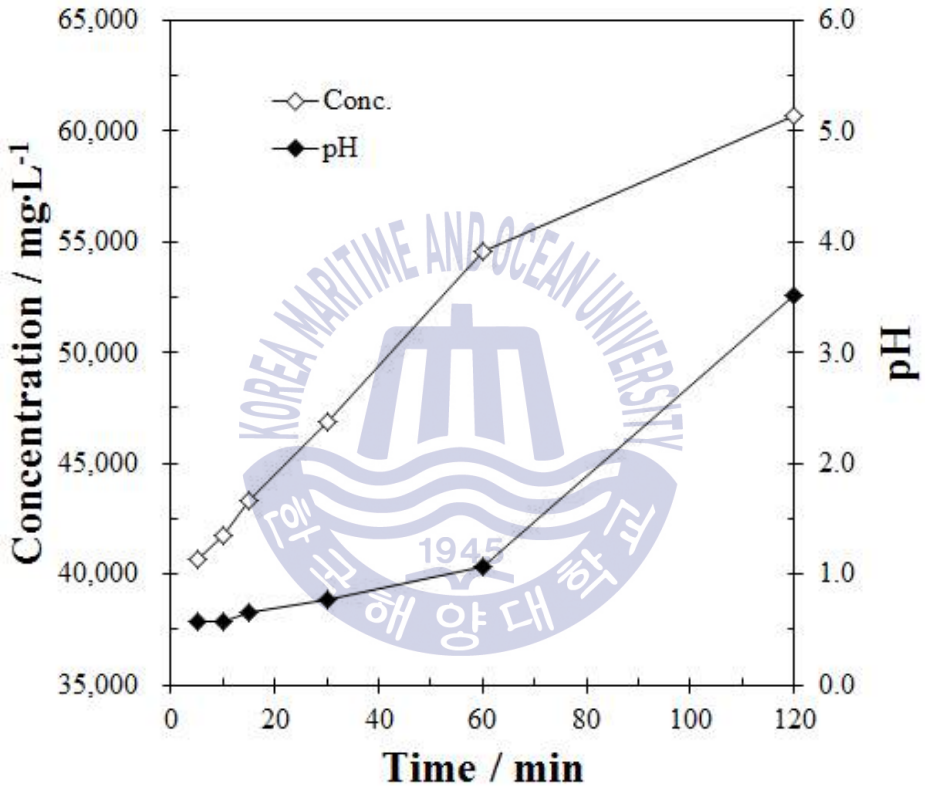

Fig. 17 Variation of Cu^{2+} concentration and pH with time

dCollection

4.1.3 교반속도의 영향

침출에 있어서 교반의 역할은 고체입자를 분산시켜 침출제와의 접촉을 용이하게 하고, 고체입자 표면을 둘러싸고 있는 유체피막의 두께를 감소시켜 고체입자 표면으로 침출제의 침투를 용이하게 하여 반응속도를 향상시킨다. 일반적으로 교반속도가 증가함에 따라 침출 속도가 같이 증가하다가 일정 교반속도에 이르면 큰 변화 없이 대체로 일정한 경향을 보인다. 이는 고체입자의 분산이 효과적으로 되어 더 이상 교반속도의 영향이 없는 것으로 온도, 침출제 농도 등 화학적인 요인의 영향을 확인하기 위해서는 교반의 영향이 없는 교반속도를 찾는 것은 필수적이다.

Cu_2O의 황산 침출에서 교반속도의 영향을 알아보기 위해 교반속도를 100rpm에서 1,000rpm까지 조절하였으며 침출 조건은 황산 농도 1M, 반응온도 30℃, 광액농도 50g/L, 공기 주입량 1L/min으로 설정하였다. Fig. 18는 교반속도에 따른 침출 결과로 100rpm에서 400rpm까지 교반속도가 증가할수록 침출 속도가 증가하였으며, 400rpm 이상에서는 교반속도에 의한 영향이 감소하는 것으로 확인되었다. 따라서 400rpm 이상에서 분산이 효과적으로 이루어지는 것으로 판단하여 이후 실험에서는 안정적인 반응을 위해 교반속도를 1,000rpm으로 고정하여 수행하였다.

Collection

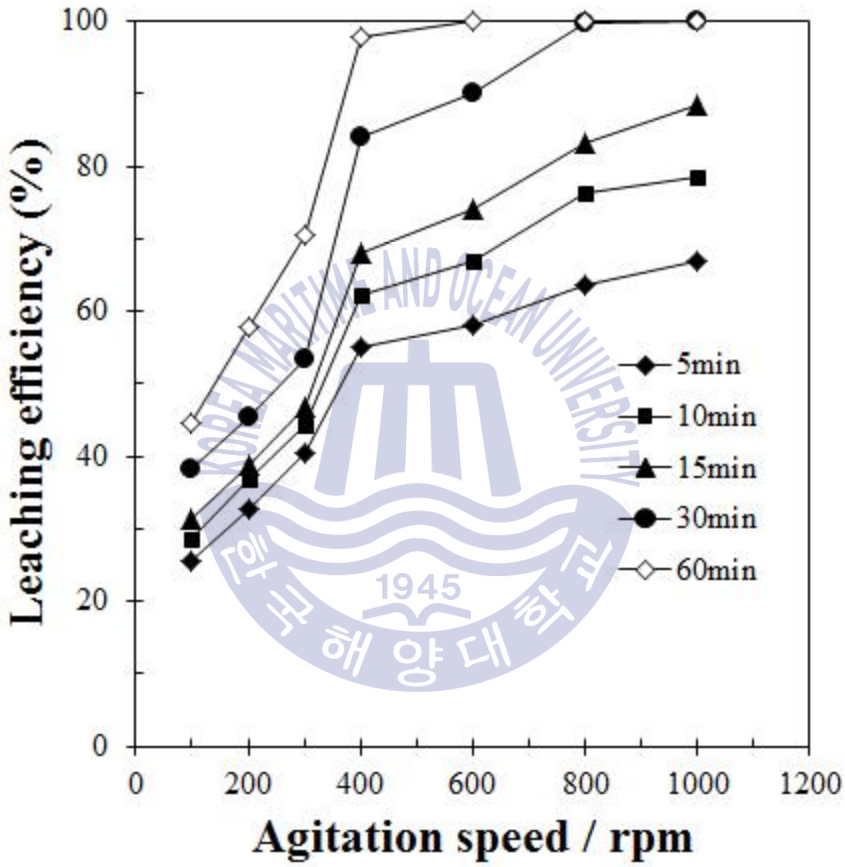

Fig. 18 Effect of agitation speed on the leaching of Cu from Cu_2O

dCollection

4.1.4 황산농도의 영향

황산 농도에 따른 Cu_2O의 침출 거동을 확인하기 위해 0.5M에서 5.0M까지 황산 농도를 조절하여 실험을 수행하였다. 침출 조건은 반응온도 30℃, 교반속도 1000rpm, 광액농도 50g/L, 공기 주입량 1L/min으로 설정하였다. Fig. 19는 황산 농도에 따른 침출 결과로 0.5M 황산 용액에서는 반응 시간 8분 만에 약 75%의 구리가 침출된 후 시간이 경과함에 따라 침출율이 감소하는 경향을 보였다. Fig. 20는 시간에 따른 Cu^{2+} 농도와 pH 변화 양상으로 구리가 침출되면서 pH가 같이 상승하다가 pH 4를 넘어가면서 Cu^{2+} 농도가 감소하기 시작했으며, 잔사를 XRD 분석한 결과 $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ (Brochantite)로 침전물이 생성된 것으로 확인되었다 (Fig. 21). 이는 pH가 상승함에 따라 Cu^{2+} 이온이 가수분해 (hydrolysis)에 의해 수산화물 형태로 침전되는 것으로 Table 12의 표준깁스자유에너지를 이용하여 계산한 결과 K_{sp}가 4.3×10^{-20}으로 pH가 4 이상으로 증가함에 따라 $Cu(OH)_2$가 생성되는 것을 알 수 있다 (식 (27) - (32)). Fig. 22는 Act2 program (Geochemist's workbench 10)을 사용하여 나타낸 Cu^{2+}-SO_4^{2-}-H_2O system의 Eh-pH diagram이다. Eh-pH diagram은 금속이나 금속이온이 안정하게 존재하는 Eh와 pH의 관계를 나타낸 diagram으로, 이를 통해 Eh와 pH 조건에서 대상물질의 존재형태를 파악할 수 있다. Fig. 22에서 보는 바와 같이 pH4 이상에서 Antlerite 및 Brochantite가 생성되는 것을 확인할 수 있다.

$$Cu(OH)_2 = Cu^{2+} + 2OH^- \qquad \triangle G^0 = 110.5kJ/mol \tag{27}$$

$$\triangle G = \triangle G^0 + RTlnK \qquad K = 4.3 \times 10^{-20} \tag{28}$$

$$K_{sp} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 \tag{29}$$

$$K_{sp} = [Cu^{2+}]\frac{K_w^2}{[H^+]^2} \tag{30}$$

$$[H^+]^2 = [Cu^{2+}]\frac{K_w^2}{K_{sp}} \tag{31}$$

$$pH = -\frac{1}{2}log[Cu^{2+}] + 4.3 \tag{32}$$

Collection

황산 농도가 1M에서 5M까지 증가함에 따라 Cu_2O의 침출 속도는 반대로 감소하는 경향을 보인다. 보통 일반적인 침출 반응의 경우 침출 속도 및 효율이 침출제 농도에 비례하는 것으로 알려져 있지만 Cu_2O의 경우 이에 배치되는 결과를 보였다. 식 (33)에서 보듯이 Cu_2O의 침출 반응에서 수소 이온이 1:4의 몰비로 소비된다. 따라서 Cu_2O 50g/L (0.35M)를 침출하기 위해서는 1.4M의 수소 이온이 필요하며 황산의 경우 수소 이온을 2개 내어 놓으므로 0.7M의 황산 용액으로 침출 가능한 것을 알 수 있다.

$$Cu_2O + 4H^+ + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + 2H_2O \quad (33)$$

Cu_2O 중 Cu의 산화수 (oxidation number)는 +1이므로 Cu^{2+}나 Cu^0로 산화·환원되어 안정적인 상태를 유지하려는 성질이 강하기 때문에 침출제 농도에 의한 영향이 적은 것으로 확인되었다. Fig. 19에서 보는 바와 같이 1M에서 5M로 황산 농도가 증가함에 따라 침출 속도가 오히려 감소하였다. 이는 황산 농도의 증가와 함께 용액의 점도 또한 높아져 고체입자와 수소이온, 유체생성물의 확산에 영향을 미칠 수 있으며, SO_4^{2-} 이온의 농도 또한 같이 증가하여 고체입자와 수소 이온의 접촉을 방해하거나 고체입자 또는 Cu^{2+} 이온과 SO_4^{2-} 이온이 반응함으로써 오히려 침출 속도가 감소하는 것으로 판단되다. 특히 황산 농도 5M에서는 15분 동안 약 60%의 구리가 침출된 후 침출율이 감소하여 반응 시간 30분에서는 약 50%의 구리만이 침출되었다. 5M 황산 용액에서 침출 후 회수된 잔사를 XRD 분석한 결과 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Chalcanthite)이 생성되었으며 이로 인해 과잉으로 존재하는 SO_4^{2-} 이온에 의해 황산염으로 침전되는 것으로 확인되었다 (Fig. 23). Fig. 24는 Cu^{2+}-SO_4^{2-}-H_2O system의 Eh-log a[SO_4^{2-}] diagram으로 SO_4^{2-} 이온의 활동도가 증가함에 따라 Chalcanthite가 생성되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 Cu_2O의 침출에 있어서 고농도의 침출제보다는 광액농도에 맞춰서 적정 농도의 침출제를 사용하는 것이 효과적인 것으로 확인되었다.

Table 12 Standard gibbs free energy changes of formation for the species involved in eq. (27) (Bard et al., 2007)

Substance	$Cu(OH)_2$	Cu^{2+}	OH^-
ΔG^0 (kJ/mol)	-359.4	65.7	-157.3

Collection

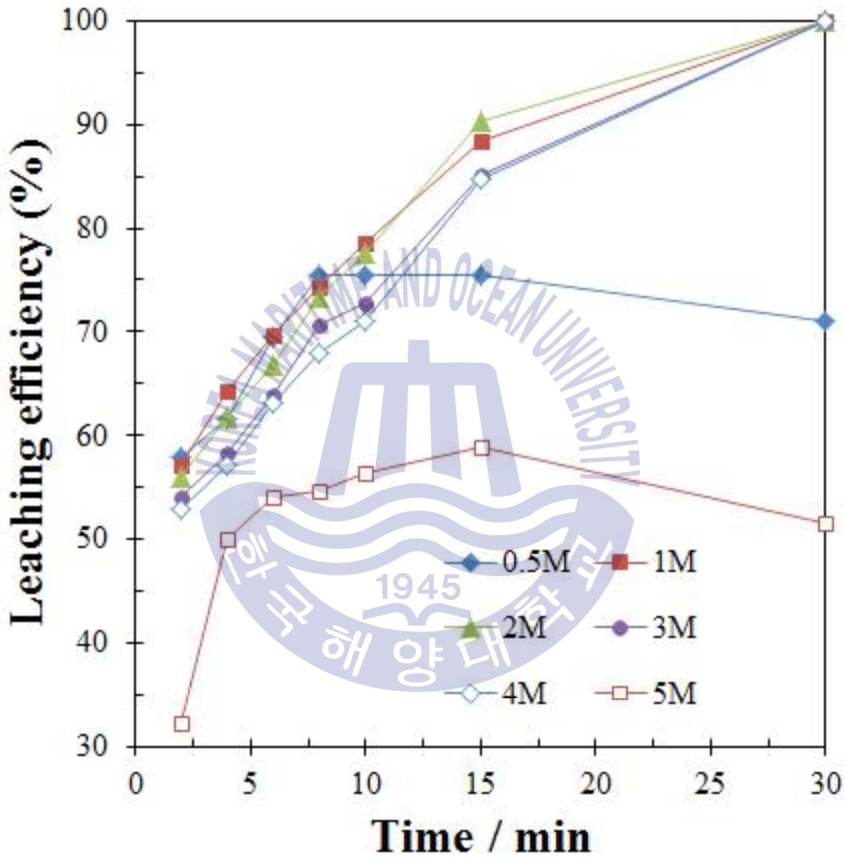

Fig. 19 Effect of H_2SO_4 concentration on the leaching of Cu from Cu_2O

dCollection

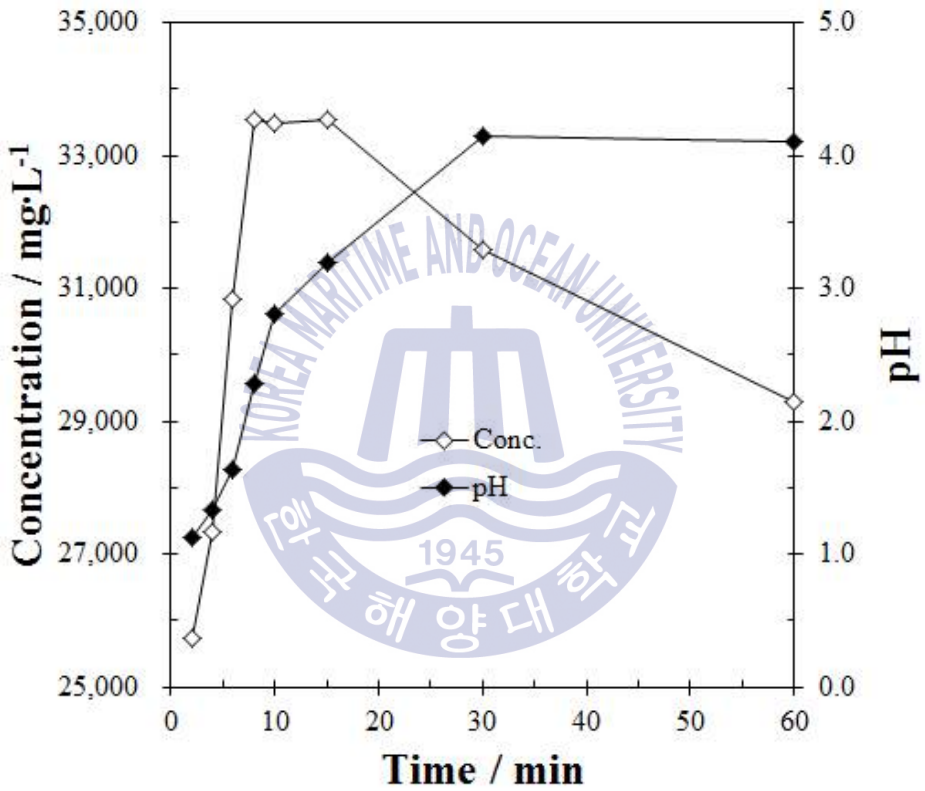

Fig. 20 Variation of Cu^{2+} concentration and pH with time in 0.5M H_2SO_4

Collection

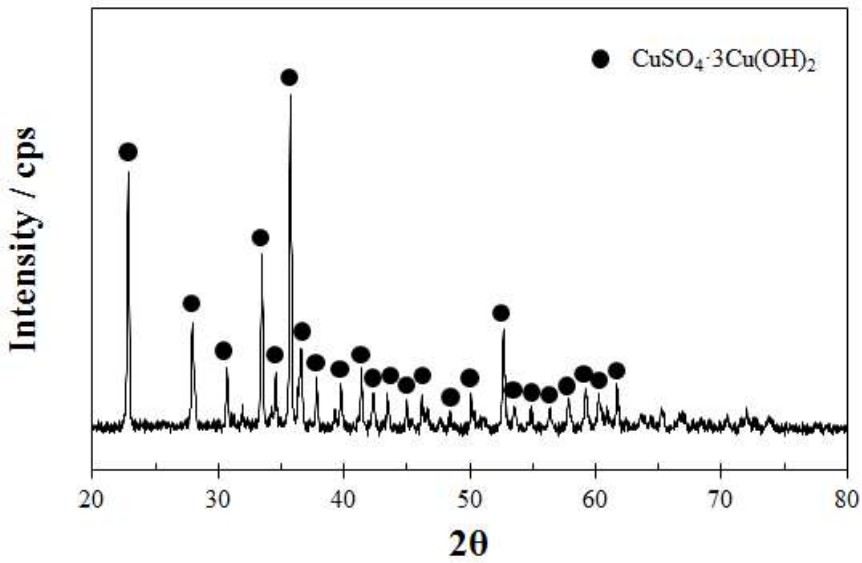

Fig. 21 XRD pattern of leach residue in 0.5M H_2SO_4

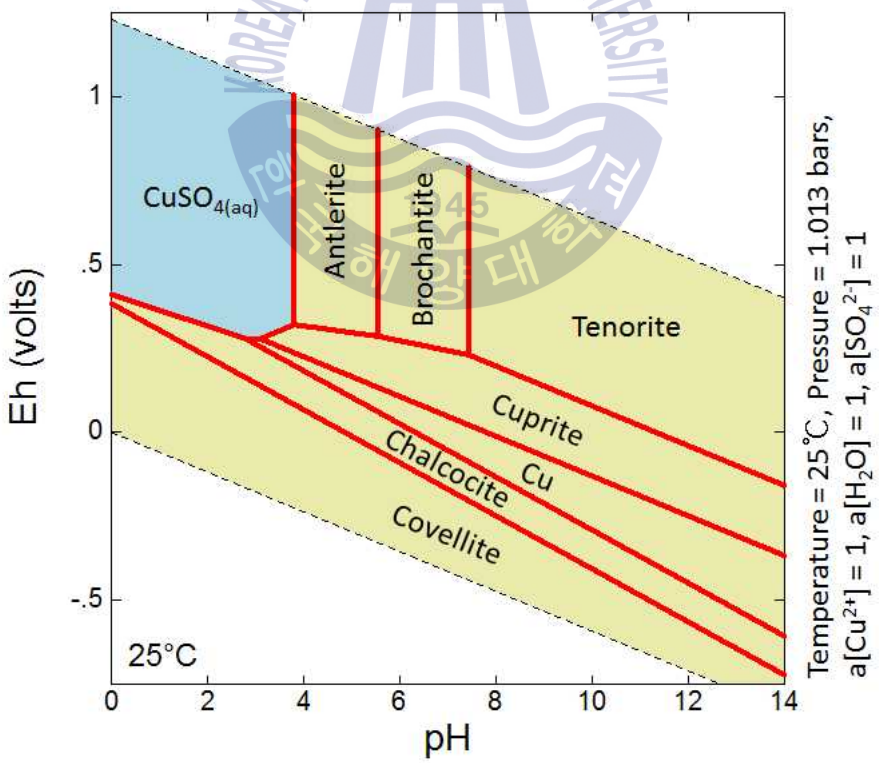

Fig. 22 Eh-pH diagram for Cu-SO_4^{2-}-H_2O system

dCollection

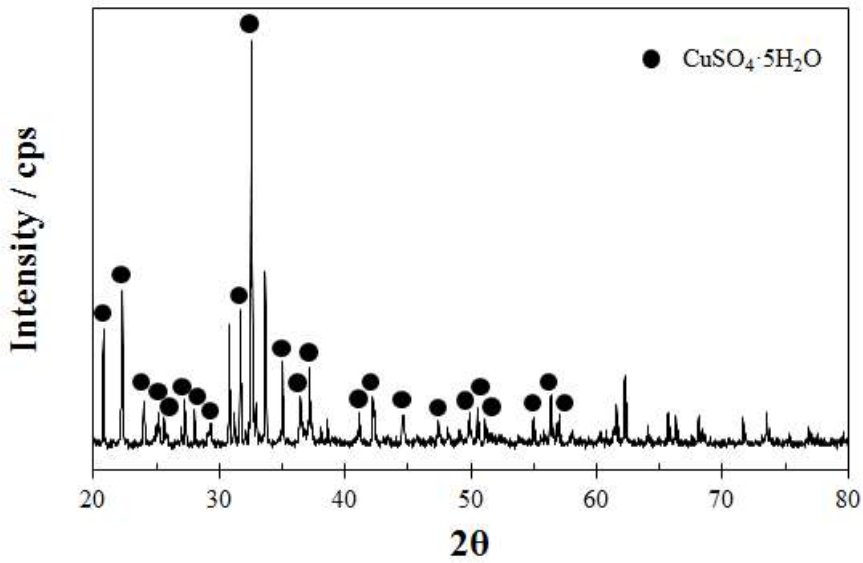

Fig. 23 XRD pattern of leach residue in 5.0M H_2SO_4

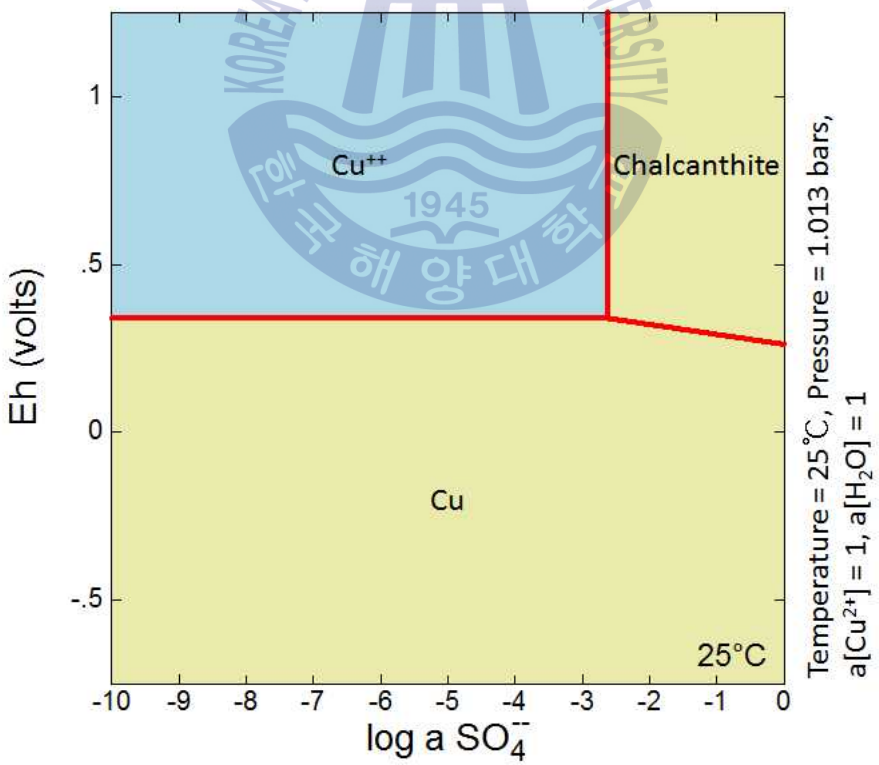

Fig. 24 Eh-log a[so_4^{2-}] for Cu-SO_4^{2-}-H_2O system

Collection

4.1.5 반응온도의 영향

반응온도에 따른 Cu_2O의 침출거동을 확인하기 위해 황산 농도 1.0M, 교반속도 1000rpm, 광액농도 50g/L, 공기 주입량 1L/min의 조건에서 반응온도를 30~90℃까지 조절하여 실험을 수행하였으며 결과를 Fig. 25에 나타내었다. Fig. 25에서 보는 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 Cu_2O의 침출 속도가 미세하게 증가하였다. 당 조건에서 15분 동안 침출하였을 때 반응온도 30℃, 90℃에서 Cu_2O의 침출율은 각각 90.1%, 99.9%로 10% 이내의 침출율 차이를 보였으며, 이는 Fig. 19의 황산 농도에 따른 침출 결과와 마찬가지로 Cu_2O와 황산의 침출반응이 활발하여 화학적 요인에 의한 영향이 미미한 것으로 판단된다.

황산용액에 의한 Cu_2O의 침출거동을 해석하기 위해 속도론적 해석을 수행하였다. Cu_2O의 침출반응은 불균화반응에 의해 Cu 금속이 생성되는 단계와 Cu_2O 표면에 생성된 Cu 금속이 침출되는 단계로 나뉜다. 초기 침출단계인 불균화반응은 앞에서 전술한 바와 같이 Cu_2O가 불안정한 상태로 존재하고 있어 안정적인 상태를 유지하기 위해 불균화반응이 활발하게 일어난다. Fig. 25에서 볼 수 있듯이 모든 온도구간에서 반응시간 2분 만에 약 55% 내외의 구리가 침출되므로 2분 이내에 불균화 반응이 완료되는 것으로 판단된다. 이처럼 초기 침출반응은 2분 이내에 급격하게 완료되므로 속도론적 해석을 수행하기에 어려움이 있다. 따라서 불균화반응이 완료된 이후의 침출반응에 대해 속도론적 해석을 수행하였다.

불균화반응에 의해 Cu 금속이 생성된 후 침출이 진행됨에 따라 고체 생성물이 생성되지 않고 입자가 소멸되었으므로 수축입자모델을 적용하여 침출거동을 해석하였다. 수축입자모델은 침출 반응의 율속단계를 유체피막에서의 확산과 입자 표면에서의 화학반응으로 설명하는 모델이다. 수축입자모델 중 유체피막 확산이 율속단계일 때의 반응속도식은 식 (34)와 같고, 화학반응이 율속단계일 때의 반응속도식은 식 (35)와 같이 표현된다. 아래 식에서 k는 속도상수, t는 반응시간, X는 침출율을 의미하며 각 모델의 적합성은 결정계수 (coefficient of determination, r^2)로 평가하였다.

Collection

$$kt = 1-(1-X)^{2/3} \quad (34)$$

$$kt = 1-(1-X)^{1/3} \quad (35)$$

반응온도에 따른 침출 결과를 피막확산지배 반응속도식에 적용시킨 결과를 Fig. 26, 화학반응지배 반응속도식에 적용시킨 결과를 Fig. 27에 나타내었으며 각 모델의 결정계수를 Table 13에 정리하였다. 유체피막확산이 율속단계일 경우에 결정계수는 모든 온도에 대해 0.98이상으로 침출반응을 잘 표현하였지만, 화학반응이 율속단계일 때는 결정계수가 0.88~0.98로 화학반응지배 반응속도식으로 침출거동을 해석하는 것은 적합하지 않았다. 그러나 고체입자의 분산에 영향을 미치지 않는 교반속도에서 침출을 수행한 경우 유체피막확산에 의해 반응속도가 지배되지 않는 것이 일반적이다.

교반속도에 따른 침출 결과 (Fig. 18)에서 보듯이 교반속도 400rpm 이상에서 침출속도 차이가 완만해 지는 것으로 확인되어 분산의 영향이 미미한 것으로 사료된다. 그리고 본 실험에서 사용한 Cu_2O 시약의 입자크기가 200mesh 이하인 것을 고려하면 교반속도 1000rpm에서 고체입자의 분산이 침출반응의 저항으로 작용하지 않을 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 유체피막확산이 율속단계인 것은 교반속도가 증가함에 따라 공기가 용액 내로 유입되거나 고체입자와 산소의 접촉을 용이하게 하여 Cu_2O의 침출반응을 향상시키기 때문으로 사료된다. Fig. 15의 공기 주입량에 따른 결과에서 공기 주입량 및 고체입자와 산소의 접촉은 Cu_2O 침출에 큰 영향을 주는 것으로 확인되었다. 따라서 교반속도를 1000rpm 이상으로 증가시킬 경우 반응속도가 더 향상될 수 있으므로 침출반응이 유치피막확산에 지배되는 것으로 판단된다.

Fig. 25에서 각 온도에 대한 속도상수를 구하여 Arrhenius 식 (식 (36), (37))에 대입하여 절대온도의 역수와 속도상수에 대해 Arrhenius plot을 수행하여 활성화에너지를 구한 결과 2.7kJ/mol로 확인되었다 (Fig. 28).

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (36)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (37)$$

k: 속도상수, A: 빈도인자, Ea: 활성화에너지, R: 기체상수, T: 반응온도

Collection

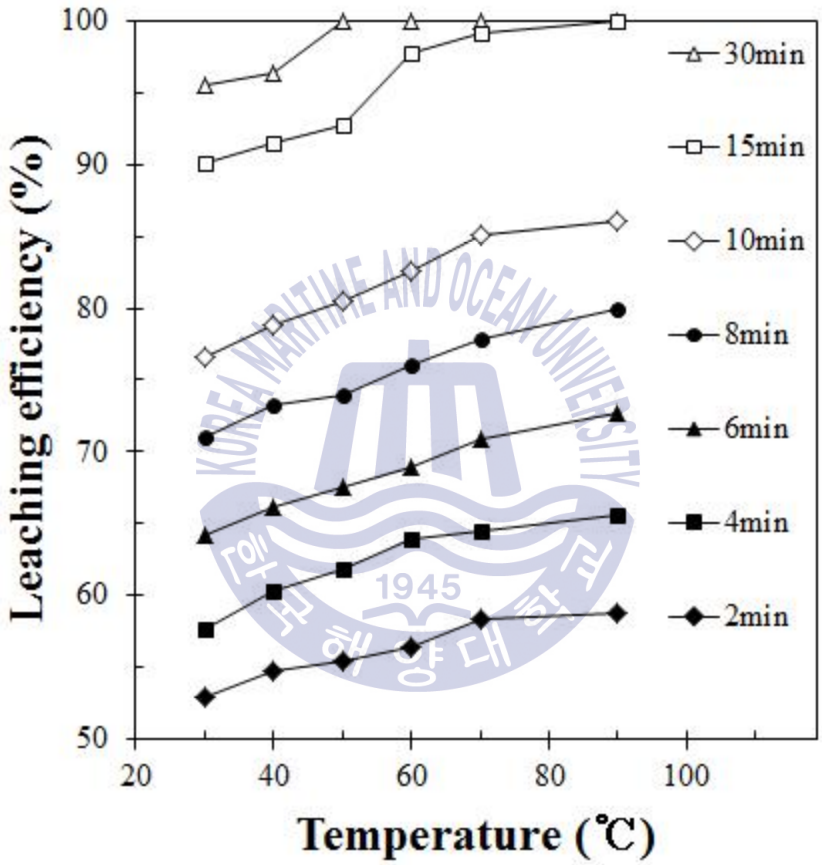

Fig. 25 Effect of temperature on the leaching of Cu from Cu_2O

dCollection

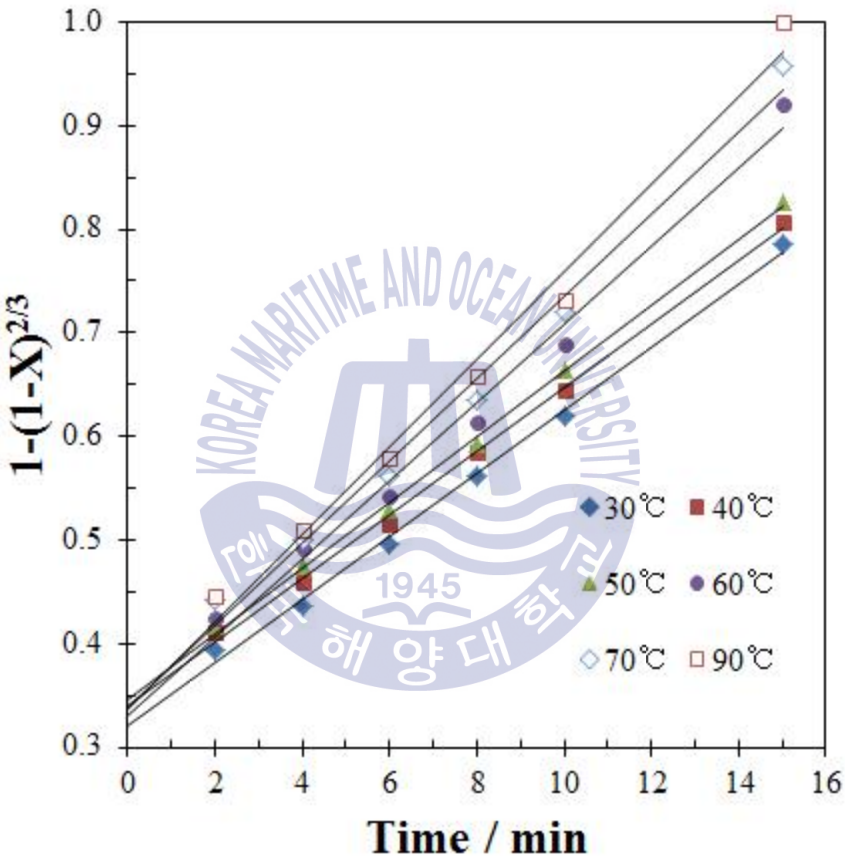

Fig. 26 Plot of $1-(1-X)^{2/3}$ vs time at various temperature

Collection

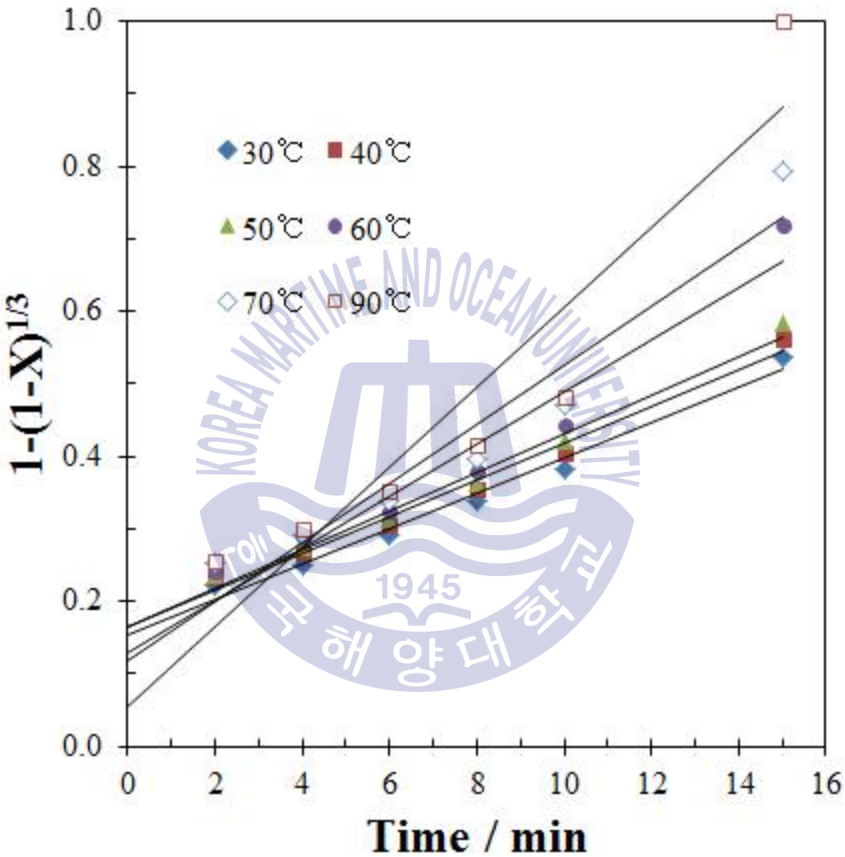

Fig. 27 Plot of $1-(1-X)^{1/3}$ vs time at various temperature

Collection

Table 13 Coefficient of determination on the shrinking particle model at various temperature

Temperature (℃)	Shrinking particle model	
	Film diffusion controlled	Chemical reaction controlled
30	0.9963	0.9827
40	0.9979	0.9852
50	0.9983	0.9849
60	0.9870	0.9425
70	0.9881	0.9329
90	0.9864	0.8770

Collection

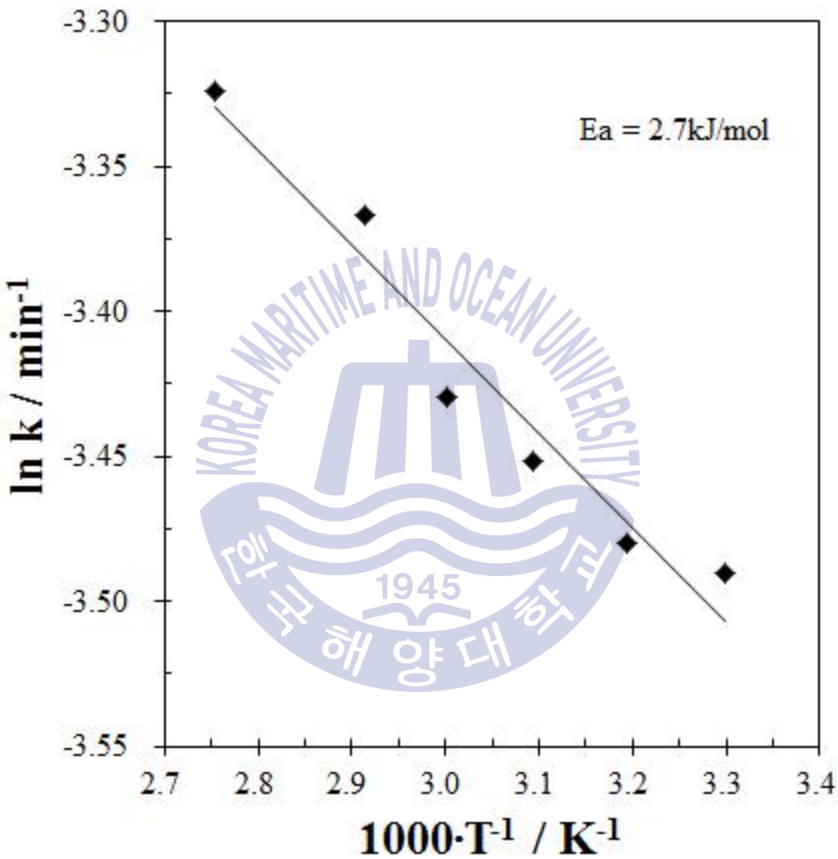

Fig. 28 Arrhenius plot for leaching of Cu_2O

dCollection

4.2 음극 전착물 침출

지금까지 Cu_2O 시약을 대상으로 수행한 결과를 바탕으로 음극 전착물의 황산 침출을 수행하였으며 Cu와 함께 미량 존재하는 Ni, Fe, Sn의 침출 거동도 함께 확인하였다. 침출 조건은 1.0M 황산, 반응온도 50℃, 교반속도 1000rpm, 광액농도 50g/L, 공기 주입량 1L/min으로 설정하였다.

Fig. 29-32은 음극 전착물의 황산침출 결과로 각각 침출 시간에 따른 Cu, Ni, Fe, Sn의 농도를 나타내고 있다. Fig. 29에서 보는 바와 같이 음극 전착물 중의 Cu는 Cu_2O 시약의 침출 결과와 마찬가지로 침출 시간 2분 만에 약 60% 정도 침출된 후 지속적으로 침출이 진행되었고, 침출 시간 10분 만에 침출이 완료되어 일정한 농도를 보였다. Fig. 30과 Fig. 31는 Ni과 Fe의 침출 결과로 2분 만에 대부분 침출이 완료되어 시간이 경과함에 따라 농도 차이를 보이지 않았다. Ni과 Fe의 경우 함량이 적을 뿐 아니라 본 실험에서 사용한 음극 전착물의 입자 크기는 -75㎛로 비표면적이 크기 때문에 침출 속도가 빠른 것으로 판단된다.

Fig. 32은 Sn의 침출 결과로 침출 시간 2분 만에 43mg/L까지 Sn의 농도가 증가한 후 시간이 경과함에 따라 Sn 농도가 감소하였으며 침출 시간 60분에서 Sn의 농도는 18mg/L까지 감소하였다. 기존에 수행된 Sn 침출 연구에 따르면 Sn은 염산 용액으로 침출이 가능하지만 황산과 질산으로는 침출이 불가능한 것으로 알려져 있다 (김민석 등, 2012; Oliveira et al., 2009; Jha et al., 2012). Jha et al. (2012)는 Sn-Pb solder를 대상으로 5.5M 황산 용액으로 침출을 수행하여 Sn이 황산 용액에서 거의 침출되지 않는 것을 확인하였다. 본 연구에서 사용된 음극 전착물은 미립이기 때문에 반응성이 크므로 초기에 주석이 용해되었다가 황산 용액에서 용해도가 낮아 시간이 경과하면서 다시 석출되는 것으로 사료된다.

Collection

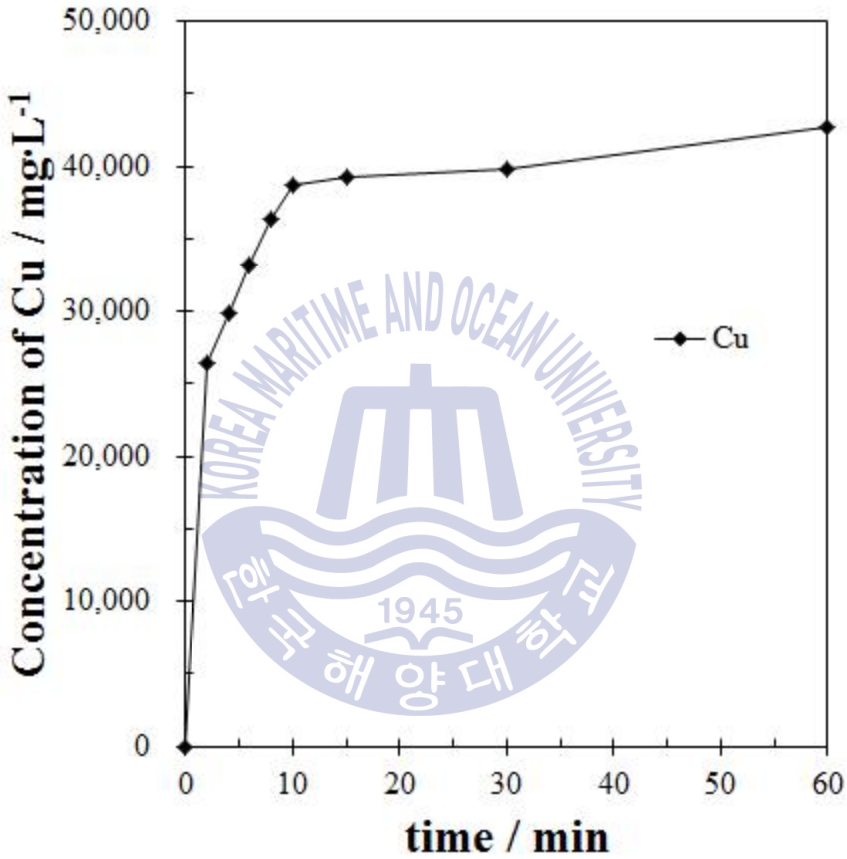

Fig. 29 Concentration of Cu in solution as a function of leaching time on the leaching of cathode electrodeposit

dCollection

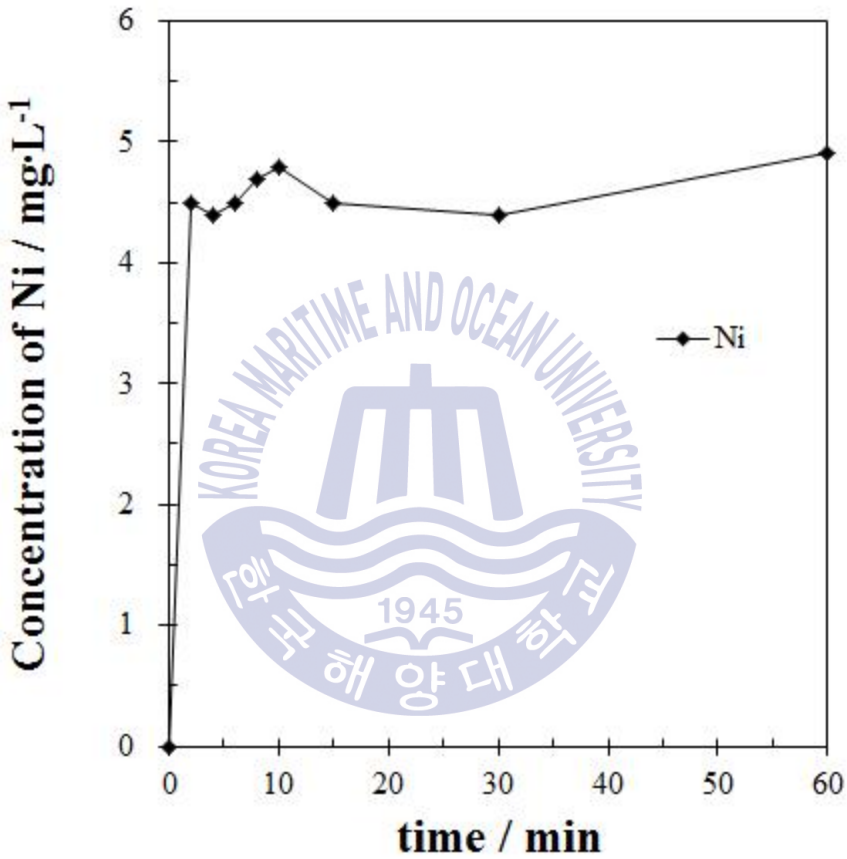

Fig. 30 Concentration of Ni in solution as a function of leaching time on the leaching of cathode electrodeposit

Collection

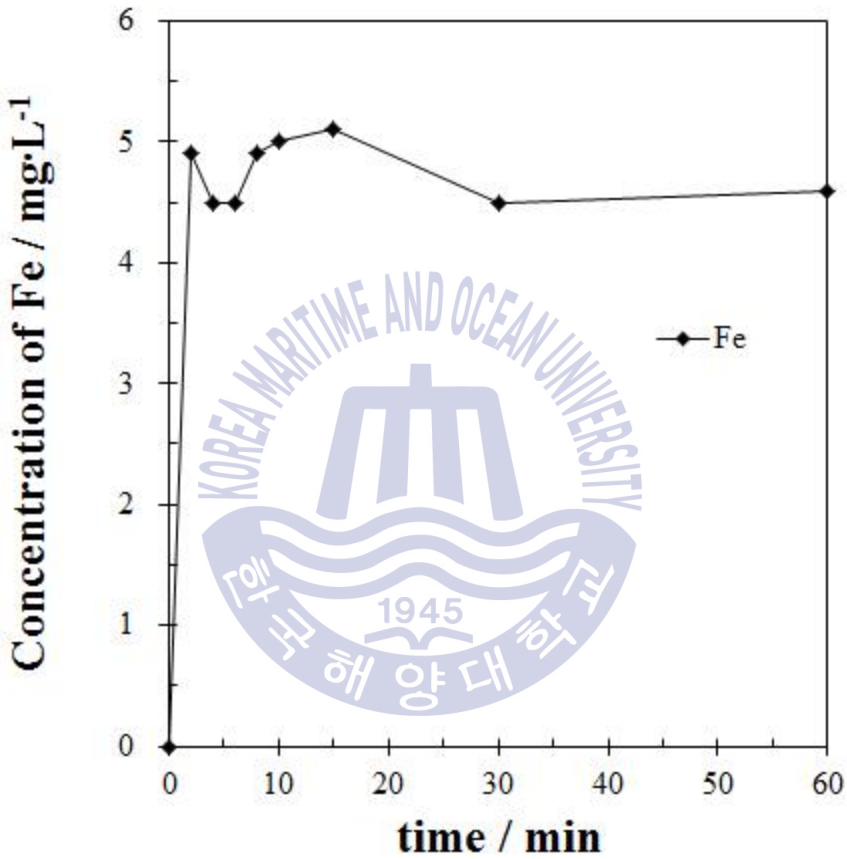

Fig. 31 Concentration of Fe in solution as a function of leaching time on the leaching of cathode electrodeposit

Collection

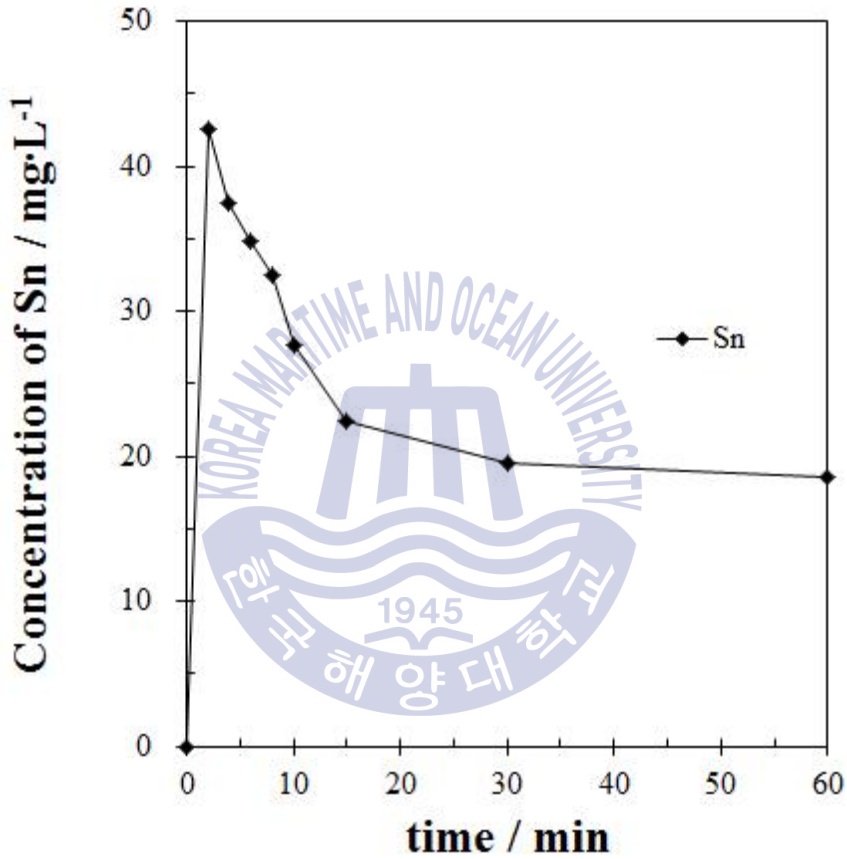

Fig. 32 Concentration of Sn in solution as a function of leaching time on the leaching of cathode electrodepositF

dCollection

제 5 장 결 론

본 연구에서는 폐 PCBs 리싸이클링 공정에서 회수되는 음극 전착물 중 대부분을 구성하는 Cu_2O의 침출거동에 관한 연구를 수행하였다. 기존에 수행된 Cu_2O 침출 선행연구에 따르면 Oxyacid에서의 Cu_2O의 침출 반응이 불균화반응에 의해 생성되는 Cu 금속으로 코팅되어 침출이 억제되었다. 따라서 본 연구에서는 불균화반응에 의한 침출이 억제되는 것을 방지하기 위해 산화제로써 공기를 주입하면서 침출을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 질소를 주입하여 산소를 차단한 상태에서 침출을 수행한 결과, 5분 만에 약 50%의 Cu_2O가 침출된 후 더 이상 침출되지 않고 일정한 경향을 보였다. 질소 주입 하에서 회수되는 침출 잔사를 XRD 분석한 결과 Cu peak가 검출되었으며, SEM 분석을 통해 입자의 형상 및 크기가 변화하였다. 이는 불균화반응에 의해 Cu 금속이 생성되기 때문이다.
2. 공기나 산소가 공급될 경우 침출 반응이 정지되지 않고 지속적으로 Cu_2O의 침출이 이루어졌으며, 침출 속도는 주입되는 산소 함량에 비례하는 것으로 확인되었다. 그러나 공기를 1000cc/min으로 주입했을 때보다 산소를 50cc/min 주입했을 때 침출 속도가 빨랐는데, 이는 공기를 주입할 때 산소와 함께 존재하는 질소에 의해 입자와 산소의 접촉을 방해하기 때문으로 판단된다.
3. Cu_2O의 침출에 있어서 광액농도와 교반속도의 영향은 광액농도가 감소할수록, 교반속도가 증가할수록 침출 속도가 증가하는 것으로 확인되었다. 교반속의 경우 100rpm에서 400rpm으로 상승함에 따라 침출 속도가 급격히 상승하였지만, 400rpm 이상에서는 교반속도의 영향이 감소하는 것으로 확인되었다.

Collection

4. 산소 존재 하에서 Cu_2O의 침출반응식에 의하면 광액농도 50g/L를 침출하기 위해서는 0.7M의 황산이 요구되었다. 0.7M 이하의 황산 농도에서는 침출이 진행됨에 따라 pH가 상승하여 수산화물로의 침전이 발생하였고, 0.7M 이상으로 황산 농도가 증가함에 따라 침출 속도가 감소하였으며 황산 농도 5.0M에서는 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$로 침전이 발생하였다. 이는 황산 농도가 증가함에 따라 점도가 높아져 입자 및 이온의 확산에 영향을 미치거나, 고농도의 SO_4^{2-} 이온과 반응함에 따른 결과로 판단된다.

5. 침출 반응에서 반응온도에 의한 영향은 미미하였으며, 수축입자모델을 통해 속도론적 해석을 수행한 결과 Cu_2O의 침출 반응은 피막확신지배 반응속도식에 부합되었다. 이는 고체입자의 분산에 의한 영향이 아니라 교반속도가 증가할수록 대기 중의 산소 유입 및 고체 입자와 산소의 접촉을 향상시킴에 의한 결과로 사료된다.

6. 온도에 따른 침출결과를 바탕으로 Arrhenius plot을 통해 활성화에너지를 구한 결과 2.7kJ/mol로 계산되었다.

7. 음극 전착물을 대상으로 황산 농도 1.0M, 반응온도 50℃, 교반속도 1000rpm, 광액농도 50g/L, 공기 주입량 1L/min의 조건에서 침출을 수행한 결과 Cu, Ni, Fe의 경우 10분 내 대부분 침출이 완료되었으나 Sn의 경우 시간이 경과함에 따라 침출율이 감소하였다.

Collection

감사의 글

2014년 3월, 설레는 마음으로 대학원 생활을 시작한 것이 엊그제 같은데 벌써 2년의 시간이 흘러 졸업을 바라보고 있습니다. 석사과정을 잘 마무리하고 지금의 제가 있을 수 있도록 그동안 많은 도움을 주신 주위의 분들에게 고마운 마음을 전합니다.

먼저 부족한 저를 지도하느라 고생하신 유경근 교수님께 마음 깊이 감사의 말씀을 전합니다. 유경근 교수님은 학부 2학년 때 '공학수학'이라는 강의를 통해서 처음 뵈었는데, 수업이 약간 어려워 힘들어 하는 저희를 볼 때면 당황하지 말라는 말과 함께 세세하게 알려주신 모습이 5년이 지난 지금도 생생히 기억납니다. 3학년 2학기 때 연구실에 들어와 대학원까지 4년 정도 교수님의 지도를 통해 아직 부족하지만 이렇게 성장할 수 있었던 것 같습니다. 그리고 항상 잦은 출장으로 바쁘신 와중에도 연구 및 논문을 열정적으로 지도해주셔서 정말로 감사드립니다. 교수님을 만난 것은 저의 대학생활 6년 중 가장 큰 행운인 것 같습니다.

대학생활 6년 동안 많은 가르침을 주신 모든 교수님께 감사의 말씀을 전합니다. 학부 및 대학원 생활동안 아낌없이 가르침을 주신 장원일 교수님과 신성렬 교수님 정말 감사합니다. 그리고 학부 3학년까지 저를 지도해주셨던 임종세 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 상담 때 저에게 필요한 것과 해야 할 것에 대해 따끔하게 지도해주셔서 지금의 제가 있는 것 같습니다. 그리고 바쁘신 와중에 저의 논문을 심사해주신 윤지호 교수님과 정우근 교수님께도 감사의 말씀을 전합니다. 구술 면접 때 해주신 말씀들 가슴에 잘 새기도록 하겠습니다. 그리고 학부 때 많은 가르침을 주셨던 김성윤 교수님, 김종열 교수님, 이강우 교수님께도 감사드립니다.

Collection

제가 연구실에 들어왔을 때 졸업하여 같이 생활하진 못했지만 항상 따뜻한 조언과 후배들에게 아낌없이 베푸는 광석이형과 홍기형 감사합니다. 겉모습은 무뚝뚝하지만 속마음은 누구보다 깊고 따뜻한 경배형 감사합니다. 실질적으로 연구실 생활을 형에게 다 배운 것 같습니다. 그리고 여러 가지로 닮고 싶은 용훈이형, 같이 오래 생활하지 못해 아쉽습니다. 멕시코 파견동안 건강하게 잘 마무리하고 돌아오길 바랍니다. 그리고 준섭이형, 멕시코 파견 중에 휴가 때마다 학교에 와줘서 진심으로 고맙게 생각하고 있습니다. 형과도 같이 연구실 생활을 못해서 많이 아쉽습니다. 2년 동안 같이 동고동락했던 오혁이형, 형 덕분에 대학원 생활 재밌었습니다. 형의 눈물 잊지 않겠습니다. 그리고 종걸이형, 회장 출신의 리더십 정말 멋있었고 배우고 싶었습니다.

그리고 대학원 동기들에게도 감사의 마음을 전합니다. 학부 때부터 대학원까지 6년 동안 같이 지내온 병헌이, 덕분에 연구실 분위기가 항상 화기애애했던 것 같고 좋은 추억들 만들어줘서 고맙게 생각합니다. 항상 맡은 일 꿋꿋하게 잘 해내는 경혜, 많이 놀려서 조금 미안한 마음도 있지만 항상 밝은 미소를 보여주는 혜진이, 제가 힘들 때면 항상 힘이 되어주고 위로해준 상희까지 동기들 덕분에 대학원 생활 재밌게 마무리 할 수 있었습니다.

지금 선배 없이 고생하고 있을 대학원생 상현이와 은옥이, 이제 곧 대학원생 될 문철이형, 지훈이, 경남이, 현지, 그리고 이제 4학년이 되어 졸업논문으로 바빠질 창표와 주미에게도 감사의 마음을 전합니다. 다들 무뚝뚝한 저를 잘 따라줘서 정말 고마웠습니다. 마지막 학기에 개인적으로 조금 바빠서 많이 신경 써주지 못한 부분 미안하게 생각하고 있습니다. 다들 현재의 위치에서 열심히 해서 좋은 결실 거두길 기원하겠습니다.

제가 연구실에 들어오기 전에 먼저 취업하신 평기형, 광훈이형, 덕곤이형, 병규형, 학부 4학년 때 같이 연구실 생활을 했던 재욱이형, 아라, 혜민이, 후배지만 먼저 취업한 재경이, 혜지, 은미에게도 감사의 말을 전합니다. 그리고 대학생활에 많은 도움을 주신 안숙현 조교선생님과 사업단 김민혜 선생님, 암석역학실험실, 물리탐사공학연구실, 석유공학연구실, 친환경에너지공학연구실, 응용지구물리탐사실험실까지 모두 고마웠습니다.

Collection

마지막으로 27년 동안 항상 저를 믿고 응원해준 가족들에게도 진심으로 감사의 말을 전합니다. 가족들의 성원에 보답할 수 있도록 더욱 열심히 하겠습니다.

이외에도 언급하지 못했지만 도움을 주신 많은 분들에게도 감사하다는 말씀을 전하며 이만 줄이도록 하겠습니다. 감사합니다.

KOREA MARITIME AND OCEAN UNIVERSITY
1945
한국해양대학교

Collection

참고문헌

김민석 등, 2012. 폐인쇄회로기판으로부터 구리 산침출 거동의 비교연구. *한국지구시스템공학회지*, 49(4), pp.479-486.

김병수, 이재천, 서승필, 2003. 용융환원에 의한 폐PCBs로부터 귀금속 농축 회수. *한국지구시스템공학회지*, 40(3), pp.184-190.

김병수 등, 2012. 도시광석 재자원화를 위한 건신공정의 현황. *한국자원리싸이클링학회지*, 21(2), pp.3-8.

김은영 등, 2008. 전해생성염소에 의한 폐인쇄회로기판으로부터 구리 침출. *한국자원리싸이클링학회지*, 17(6), pp.24-33.

오재현, 강남기, 2013. E-waste recycling의 경제성 고찰. *한국자원리싸이클링학회지*, 22(4), pp.12-21.

유경근, 이재천, 정진기, 손정수, 2008. 염산용액에서의 황동광 침출에 대한 산화환원전위의 영향. *한국지구시스템공학회지*, 45(1), pp.1-7.

유경근, 이재천, 정진기, 강경석, 2009. 특허검색에 의한 폐전기·전자기기 재활용 기술동향. *한국자원리싸이클링학회지*, 18(4), pp.70-81.

유경근, 김현중, 2012. 암모니아 침출공정 기술개발 동향. *한국자원리싸이클링학회지*, 21(5), pp.3-17.

이성호, 2000. 구식PC에 함유된 유해물질에 관한 고찰. *한국산업정보학회논문지*, 5(4). pp.47-54.

이응조, 1985. *습식제련공학*. 문우당

한국지질자원연구원, 2010. *폐전기·전자기기의 토탈 리싸이클링 기술 개발*, 서울: 교육과학기술부; 과천: 환경부.

Collection

한국지질자원연구원, 2014. *전략금속 고순도화 및 응용기술개발 - 희유금속 [백금족 (Pt, Pd, Rh), Co, Ni, Sn] 재자원화를 위한 하이브리드 공정 개발*, 과천: 미래창조과학부; 대전: 한국지질자원구원.

한국환경공단, 2003. *생산자책임재활용제도*. [Online] Available at: http://www.keco.or.kr

Kumar, V., 이재천, 정진기, 김병수, 2010. 사용 후 전기・전자기기로부터 금속성분의 회수를 위한 기계적 리사이클링에 대한 고찰. *한국지구시스템공학회지*, 47(5), pp.593-608.

Le, L.H., 유경근, 정진기, 이재천, 2008. 핸드폰 기판으로부터 구리와 은의 질산 침출 연구. *한국자원리싸이클링학회지*, 17(3), pp.48-55.

Bard, A.J., Parsons, R. and Jordan, J., 2007. *Standard Portentials in Aqueous Solution*. Marcel Dekker Inc: New york, Basel.

Birloaga, I. et al., 2013. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management*, 33, pp.935-941.

Burkin, A.R., 2001. *Chemical hydrometallurgy*. Imperical college press: London.

Cui, J. and Zhang, L., 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158, pp.228-256.

Dorozhkin, S.V., 2001. System of chemical equations as reasonable reaction mechanisms. *Journal of Chemical Education*, 78(8), pp.917

European commission, 2003. *Waste electrical & electronic equipment (WEEE)*. [Online] (Updated 12 November 2015) Available at: http://ec.europa.eu/environment/waste/

Ficeriová1, J., Baláž, P. and Gock, E., 2011. Leaching of gold, silver and accompanying metals from circuit boards (PCBs) waste. *Acta Montanistica Slovaca*, pp.128-137.

Fogarasi, S. et al., 2015. Eco-friendly copper recovery process from waste printed circuit boards using Fe^{3+}/Fe^{2+} redox system. *Waste Management*, 40, pp.136-143.

Gibian, M.J. and Corley, R.C., 1973. Organic radical-radical reactions. Disproportionation vs. combination. *Chemical reviews*, 73(5), pp.441-464.

Collection

Hagelüken, C., 2006. Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling. *Institute of Electrical and Electronics Engineers*, pp.218-223.

Havlik, T. et al., 2010. Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 183, pp.866-873.

Ho, E.M. and Quan, C.H., 2007. Iron(II) oxidation by SO_2/O_2 for use in uranium leaching. *Hydrometallurgy*, 85, pp.183-192.

Hoffmann, J.E., 1992. Recovering precious metals from electronic scrap. *JOM*, 44(7), pp.43-48.

Hong, J. et al., 2015. Life cycle assessment of electronic waste treatment. *Waste Management*, 38, pp.357-365.

Jha, M.K. et al., 2011. Pressure leaching of metals from waste printed circuit boards using sulfuric acid. *JOM*, 63(8), pp.29-32

Jha, M.K. et al., 2012. Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (PCBs). *Hydrometallurgy*, pp.28-34.

Jha, M.K. et al., 2012. Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap. *Waste Management*, 32(10), pp.1919-1925.

Kelley, R.D. and Klein, R., Cross disproportionation of alkyl radicals. *The Journal of Physical Chemistry*, 78(16), pp.1586-1595.

Kim, B.S. et al., 2013. A novel process for extracting presious metals from spent mobile phone PCBs and automobile catalysts. *Materials Transactions*, 54(6), pp.1045-1048.

Koyama, K., Tanaka, M. and Lee, J.C., 2006. Copper leaching behavior from waste printed circuit board in ammoniacal alkaline solution. *Materials Transactions*, 47(7), pp.1788-1792.

Lazar, M. et al., 1989. *Free radicals in chemistry and biology*. CRC press: United states.

Li, Y. et al., 2014. Polybrominated diphenyl ethers in e-waste: Leavel and transfer in a typical e-waste recycling site in Shanhai, Eastern China. *Waste Management*, 34, pp.1059-1065.

Collection

Lim, Y., Kwon, O., Lee, J. and Yoo, K., 2013. The ammonia leaching of alloy produced from waste printed circuit boards smelting process. *Geosystem Engineering*, 16(3), pp.216-224.

Los Alamos National Laboratory, 1998. *Transpassive electrodissolution of depleted uranium in alkaline electrolytes*, New Mexico: Los Alamos National Laboratory.

Majama, H. et al., 1989. Kinetic study of the dissolution of cuprite in oxyacid solutions. *Metallurgical Transaction B*, 20B, pp.573-580.

Mittal, S., 2011. *Mole concept for IIT-JEE (Includes Equivalent Concept and Redox Titration)*. Tata McGraw Hill Education Private Limited: New Delhi.

Montero, R., Guevara, A. and Torre, E., 2012. Recovery of gold, silver, copper and niobium from printed circuit boards using leaching column technique. *Journal of Earth Science and Engineering*, pp.590-595.

Naik, P.K., Sukla, L.B. and Das, S.C., 2000. Aqueous SO_2 leaching studies on Nishikhal manganese ore through factorial experiment. *Hydrometallurgy*, 54, pp.217-228.

National Institute for Materials Science, 2008. *Japan's "Urban Mines' are Comparabel to the World's Leading Resource Nations*. [Online] (Updated 11 January 2008) Available at: http://www.nims.go.jp

Oishi, T. et al., 2007. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 89, pp.82-88.

Oliveira, P.C. et al., 2009. Leaching studies for metals recovery from printed circuit boards scrap. In: Electronics & Battery Recycling' 09, *Proceedings of 2nd International Conference*.

Rudnik, E., Pierzynka, M. and Handzlik, P., 2014. Ammoniacal leaching and recovery of copper from alloyed low-grade e-waste. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, pp.1-11.

Senanayake, G. et al., 2015. Reductive atmospheric acid leaching of lateritic smectite/nontronite ores in H_2SO_4/Cu(II)/SO_2 solutions. *Hydrometallurgy*, 152, pp.44-54.

Solving the E-waste Problem, 2015. *Step e-waste world map*. [Online] (Updated 23 April 2015) Available at: http://www.step-initiative.org

Collection

Sum, Elaine Y.L., 1991. The recovery of metals from electronic scrap. *JOM*, 43(4), pp.53-61.

Sun, W.Y., Su, S.J., Wang, Q.Y. and Ding, S.L., 2013. Lab-scale circulation process of electrolytic manganese production with low-grade pyrolusite leaching by SO_2. *Hydrometallurgy*, 133, pp.118-125.

Tuncuk, A. et al., 2012. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, 25, pp.28-37.

United Nations University Institute for the Advanced Study of Sustainability (UNU-IAS), 2015. *The Global E-waste Monitor 2014*, United Nations University Institute for the Advanced Study of Sustainability (UNU-IAS).

United States Bureau of Mines, 1929. *The dissolution of cuprite in sulphuric acid and ferric sulphate solution*, Washington, D.C.: U.S. Dept. of Commerce, Bureau of Mines.

Wadsworth, M.E. and Wadia, D.R., 1956. Reaction rate study of the dissolution of cuprite in sulphuric acid. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 203, pp.755-759.

Xu, P. et al., 2014. Association of PCB, PBDE and PCDD/F body burdens with hormone levels for children in an e-waste dismantling area of Zhejiang. *Science of the Total Environment*, 499, pp.55-61.

Yazici. E.Y. and Devici, H., 2014. Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit boards. *International Journal of Mineral Processing*, 133, pp.39-45

Youzbashi, A.A. and Dixit, S.G., 1993. Leaching of Cu_2O with aqueous solution of sulfur dioxide. *Metallurgical Transactions B*, 24B, pp.563-570.

Collection