



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.

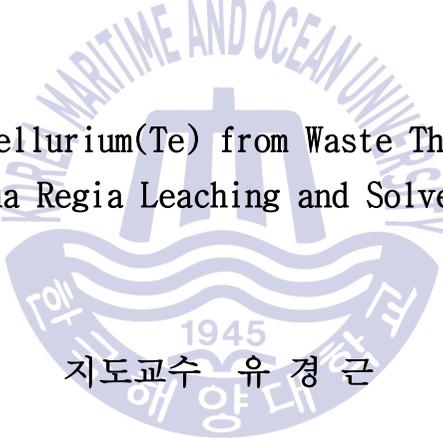
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

폐 열전모듈의 왕수침출과 용매추출에
의한 텔루륨(Te)의 회수

Recovery of Tellurium(Te) from Waste Thermoelectric
Modules by Aqua Regia Leaching and Solvent Extraction



지도교수 유 경 근

2018년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

한 병 규

본 논문을 한병규의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 윤 지 호 (인)

위 원 유 경 근 (인)

위 원 정 우 근 (인)



2018년 2월

한국해양대학교 대학원

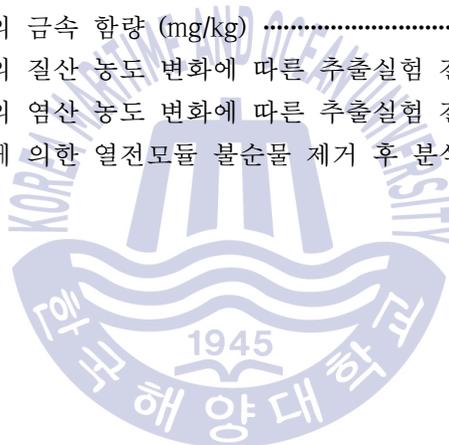
목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vii
제 1 장 서 론	1
1.1 연구배경 및 개요	1
1.2 연구내용	4
제 2 장 이론적 배경	5
2.1 열전소자	5
2.2 파·분쇄(Comminution)	6
2.2.1 파·분쇄 이론	6
2.3 침출(Leaching)	8
2.3.1 침출의 정의	8
2.3.2 침출제의 조건	9
2.4 용매추출(Solvent Extraction)	10
2.4.1 추출제(Extractants)	12
2.4.2 희석제(Diluent)	14
2.4.3 추출기구(Extraction Mechanism)	14
제 3 장 실험재료 및 실험방법	17

3.1 실험 시료	17
3.2 함량 분석	18
3.3 파·분쇄 및 선별 실험	19
3.3.1 파·분쇄	19
3.3.2 입도 분급	20
3.4 침출	21
3.4.1 실험 장치	21
3.4.2 실험 방법	21
3.5 용매추출	23
3.5.1 실험 장치	23
3.5.2 실험 방법	23
제 4 장 실험결과	25
4.1 절단 파쇄 (Cut crusher)	25
4.2 분쇄 (Milling)	26
4.3 입도 분급	27
4.4 침출	28
4.4.1 염산을 이용한 선택적 침출에 의한 불순물 분리	29
4.4.2 염산 침출 잔사의 왕수 침출	34
4.5 용매추출 실험	35
4.5.1 모의용액의 용매추출	36
4.5.2 폐 열전모듈 침출액의 용매추출	41
4.6 텔루륨 중화침전	47
4.7 텔루륨 회수공정도	49
제 5 장 결론	50
참고문헌	52

List of Tables

Table 1 Classification of Extractants.	13
Table 2 Elements composition of the waste thermoelectric modules. (wt.%)	17
Table 3 폐 열전모듈 파·분쇄 후 입도 분급 결과	27
Table 4 분쇄 및 입도분급 후 금속의 분포	27
Table 5 After selective leaching, metal content in the leachate of the thermoelectric modules residue. (wt.%)	34
Table 6 Chemical and physical properties of TBP.	35
Table 7 초기 수용액상의 금속 함량 (mg/kg)	41
Table 8 왕수 침출액속의 질산 농도 변화에 따른 추출실험 결과 추출율(%)	42
Table 9 왕수 침출액속의 염산 농도 변화에 따른 추출실험 결과 추출율(%)	44
Table 10 4단 용매추출에 의한 열전모듈 불순물 제거 후 분석 결과 (ppm)	46



List of Figures

Fig. 1	World production forecast of tellurium.	2
Fig. 2	Annual production change with tellurium recycling.	3
Fig. 3	Thermoelectric modules structure.	5
Fig. 4	Thermoelectric modules inside view.	6
Fig. 5	Flow sheet of solvent extraction.	11
Fig. 6	The photograph of thermoelectiric modules.	17
Fig. 7	The photograph of ICP-AES.	18
Fig. 8	Comminution experimental apparatus.	19
Fig. 9	Thermoelectric module before shredding.	19
Fig. 10	Sieve shaker	20
Fig. 11	Schematic diagram of leaching test system.	22
Fig. 12	Solvent extraction experimental apparatus.	23
Fig. 13	Crushed product of thermoelectric module.	25
Fig. 14	Thermoelectric module milling powder.	26
Fig. 15	Effects of agitation speed on the dissolution of metal from thermoelectiric modules.	29
Fig. 16	Effects of HCl concentration on the dissolution of metal from thermoelectiric modules.	30
Fig. 17	Effects of pulp density on the dissolution of metal from thermoelectiric modules.	31
Fig. 18	Effects of temperature on the dissolution of metal from thermoelectiric modules.	32
Fig. 19	Leaching rate of hydrochloric acid leaching optimum condition.(%)	33
Fig. 20	After selective leaching, metal content in the leachate of the themoelectric modules residue. (mg)	34
Fig. 21	Effect of reaction time on the extraction of Te.	36
Fig. 22	Effect of pH on the extraction of Te.	37
Fig. 23	Effect of the concentration TBP on the extraction of Te.	38
Fig. 24	Effect of O/A ratio on the extraction of Te.	39
Fig. 25	Effect of the Te initial concentration on the extraction of Te.	40

Fig. 26 Extraction rate of each element according to TBP concentration.(%) 41

Fig. 27 Extraction rate according to the concentration of nitric acid in the aqua-regia leachate.(%) 43

Fig. 28 Extraction rate according to the concentration of hydrochloric acid acid in the aqua-regia leachate.(%) 44

Fig. 29 Potential-pH equilibrium diagram for the system tellurium-water, at 25°C ·47

Fig. 30 The photograph of TeO₂ precipitate. 48

Fig. 31 XRD of TeO₂ precipitate. 48

Fig. 32 Flow sheet for the recovery of Tellurium from waste thermoelectric modules 49



Recovery of Tellurium(Te) from Waste Thermoelectric Modules by Aqua Regia Leaching and Solvent Extraction

Han, Byeong Kyu

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



Abstract

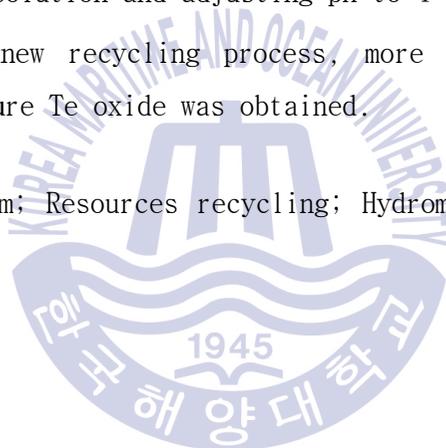
This study is aimed at developing a hydrometallurgy technology for recovering and recycling tellurium from waste thermoelectric modules. The thermoelectric module powders were classified into $\pm 1\text{mm}$ after comminution, and the weight ratios were separated into 47.0% and 52.9% for oversize and undersize, respectively. The contents of Te and Cu showed 0.1% of Te and 48.6% of Cu in + 1mm, and Te 21% and Cu 2.3% in -1mm. This result indicates that the tellurium in the thermoelectric module could be concentrated and separated from the main impurity Cu by comminution followed by sieving.

The HCl leaching test results showed that 98% of Cu, Fe, Ni, Pb, and Sn was extracted. The leaching efficiencies of Al, Sb and Bi were 96%, 85% and 73%, respectively, while Se and Te were leached less than 1%.

Aqua-regia leaching was chosen to recover Te from the leach residue, and Te, Bi, Sb, and Cu were dissolved in the leaching solution. The metal concentration in the solution was Te 78%, Bi 18%, Sb 3% and other metals were less than 1%. The solvent extraction of tellurium in simulated solution showed that more than 99% of Te was extracted at 30% TBP, O / A ratio of 1:1, pH = -1.3 and reaction time of 5 min. It was confirmed that Te and Bi could be separated by adding nitric acid. Te and Sb could be separated by adding hydrochloric acid. Tellurium ion precipitated as tellurium oxide powder by adding water to the purified tellurium solution and adjusting pH to 4-7.

Finally, by the new recycling process, more than 98% of Te was recovered and the pure Te oxide was obtained.

KEY WORDS: Tellurium; Resources recycling; Hydrometallurgy; Leaching; Solvent extraction



폐 열전모듈의 왕수침출과 용매추출에 의한 텔루륨(Te)의 회수

한 병 규

한국해양대학교 대학원 해양에너지자원공학과

초 록

이 연구는 폐열전모듈로부터 텔레륨을 회수하기 위한 습식제련공정을 개발하기 위하여 수행되었다. 폐열전모듈은 분쇄된 후 1 mm 이상과 이하로 분리되었고 무게비는 1 mm 이상이 47.0% 그리고 이하가 52.9%로 나타났다. 텔레륨과 구리의 함량은 1 mm 이상에서 각각 0.1%와 48.6%이었으며 1 mm 이하의 시료에서는 텔레륨과 구리 함량이 21%와 2.3%로 분쇄후 체질에 의해서 텔레륨 성분이 농축되고 주요 불순물인 구리가 분리되는 것이 확인되었다.

염산침출결과는 구리, 철, 니켈, 납과 주석이 98% 침출되고 알루미늄과 안티모니, 비스무스는 각각 96%, 85%, 73% 침출되는 것으로 나타났다. 이에 비하여 셀레늄과 텔레륨은 1% 이하의 침출율을 나타내어 다른 성분에 비하여 잔사에 농축되었다.

왕수침출이 텔레륨을 침출잔사로부터 회수하기 위해 수행되었다. 이 용액에 텔레륨, 비스무스, 안티모니, 구리가 존재하며, 농도는 각각 78%, 18%, 3%, 나머지는 1% 이하였다. 텔레륨 용매추출실험은 모의 용액을 이용하여 수행되어 30% TBP, O/A ratio 1:1, pH = -1.3 그리고 반응시간 5분에서 99%의 텔레륨이 추출되는 것을 확인하였다. 텔레륨과 비스무스는 질산 첨가에

의해 분리되고, 텔레륨과 안티모니는 염산 첨가에 의해 분리되는 것이 확인되었다. 중화침전으로 텔루륨을 분말로 회수하기 위해 정제된 텔루륨 수용액에 물을 첨가하여 pH를 4~7사이의 중성 영역으로 조절하여 산화텔루륨 침전물로 회수하였다.

당 연구에서 개발된 공정에 의해 98%의 텔레륨이 회수되고, 순수한 산화텔레륨이 회수되는 것이 확인되었다.

키워드: 텔루륨; 자원재활용; 습식제련; 침출; 용매추출



제 1 장 서 론

1.1 연구배경 및 개요

텔루륨(Tellurium)이란 원자번호 52번의 원소로, 원소기호는 Te이다. 주기율표에서 산소(O), 황(S), 셀레늄(Se), 폴로늄(Po)과 함께 16족(6A 족)인 산소족에 속하며, 칼코젠 원소의 하나이고, 금속과 비금속의 중간 성질을 보이는 준금속이다. 텔루륨은 산업적 수요에 비해 지각 내 존재량이 적어 희소금속으로 분류되고 용도는 특수 철강분야에서 합금용으로 주로 쓰이며, 화합물은 반도체와 전자 산업의 소재, 신재생에너지 분야, 유리 착색제, 섬유 생산의 촉매, 고무 경화제 등 다양한 용도로 중요하게 사용된다.

최근에 텔루륨은 비스무스와의 합금 형태인 Bi_2Te_3 와 납과의 합금인 PbTe의 형태로 전자산업과 열전 분야(Thermoelectric field) 시장의 약 15%를 차지하고 있고 수요가 지속적으로 증가하고 있다(허기수, 2007; 김효섭과 홍순직, 2012). 텔루륨의 매장량은 2008년 기준 약 47,000톤으로 추정되고 미국, 페루 그리고 캐나다의 상위 3개 국가가 매장량의 20% 이상을 점유하고 있다. 생산량은 연간 약 220~240톤으로 추정되고 있다. 미국, 캐나다, 일본, 페루 순서로 상위 국가가 전체 생산량의 50% 이상을 점유하고 있어 자원의 지역 편중성이 매우 높은 원소라 할 수 있다(김효섭과 홍순직, 2012).

텔루륨은 자연에서 원소 상태로 발견되기도 하나, 대개 금이나 다른 금속과 화합물 형태로 발견되는 경우가 많으며 주로 구리 생산 공정의 부산물로 생산된다. 구리 광석 1000톤을 처리하면 약 1kg의 텔루륨이 얻어지는데, 전 세계 연간 생산량은 약 200톤에 불과하다. Fig. 1에서와 같이 최근의 텔루륨의 수요 급증과 가격 폭등의 상황을 고려하여 앞으로 텔루륨 금속의 생산량을 예측하여 보면 재활용 없이 계속해서 소비만 하는 경우 텔루륨의 생산량은 시간이 지날수록 급격히 감소하여 200년 안에 모두 고갈될 것으로 예상하고 있다(Roper, 2010).

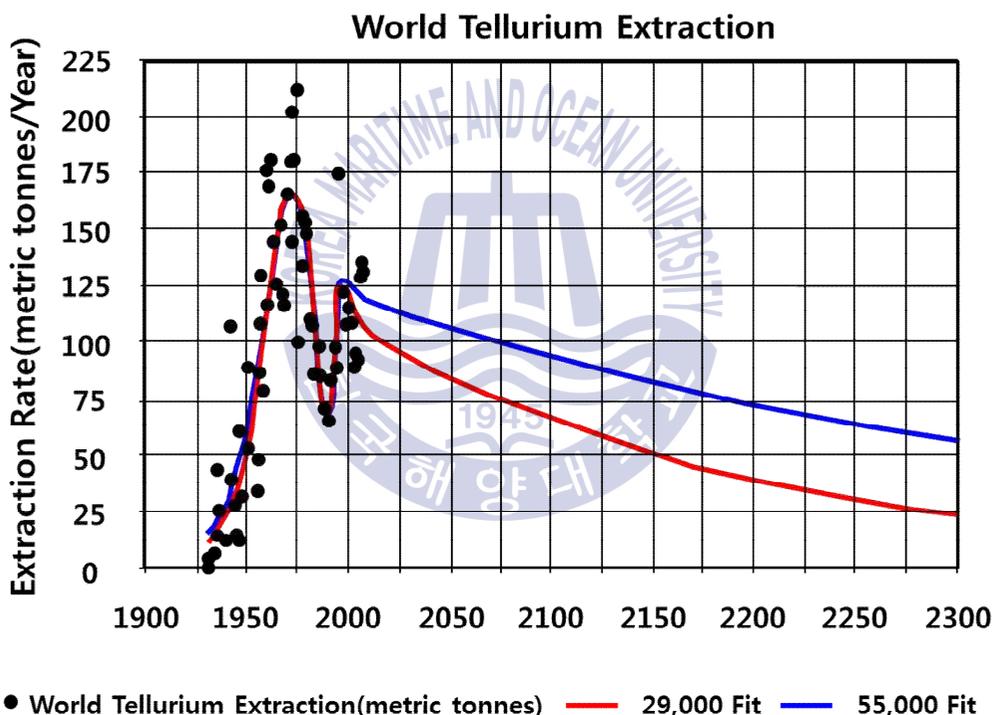


Fig. 1 World production forecast of tellurium.

따라서 이러한 텔루륨 자원의 고갈을 막기 위해서는 텔루륨 재활용이 반드시 필요한 상황이며, 만약 사용 후 텔루륨 소재를 지속해서 재활용할 경우 Fig. 2와 같이 앞으로 2500년까지 지속해서 텔루륨 공급량을 유지하여 급격한 고갈 없이 사용 가능할 것으로 예측되고 있다(Roper, 2010).

이러한 측면에서 최근 선진국을 중심으로 폐기물이나 공정스크랩으로부터 발생하는 텔루륨의 유효 자원을 효과적으로 회수하기 위한 다양한 공정 개발이 활발히 이루어지고 있다. 하지만 국내에서는 텔루륨의 재활용 기술 개발이나 연구 실적이 매우 적은 상황이므로 이에 대한 대책이 시급히 요구되고 있다(김효섭과 홍순직, 2012).

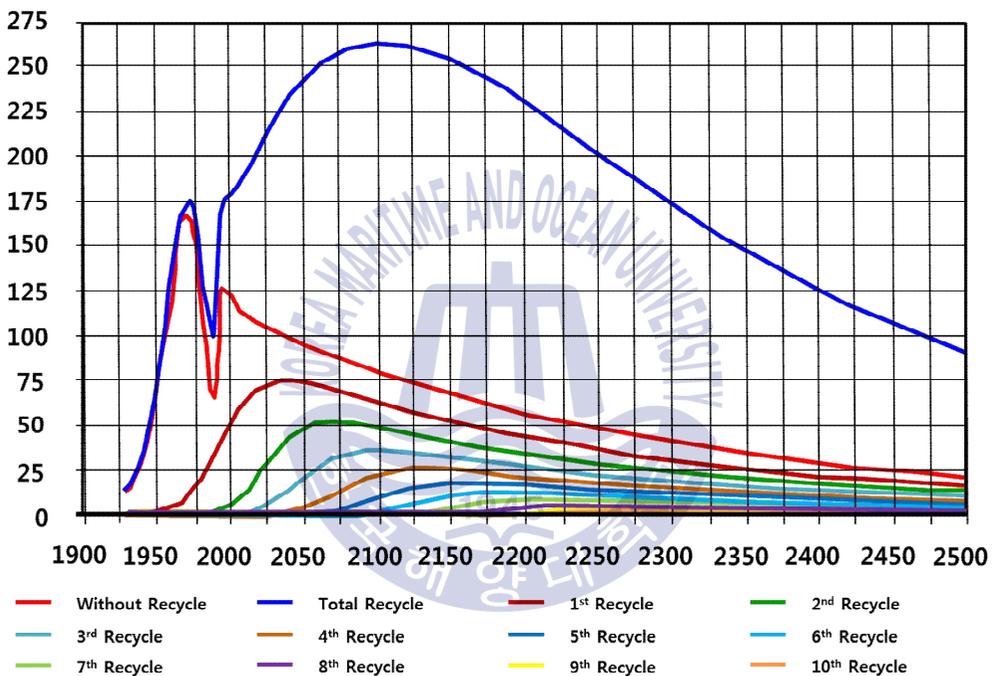


Fig. 2 Annual production change with tellurium recycling.

1.2 연구내용

본 연구의 목적은 현재 사용 후 버려지고 있는 폐 열전 모듈로부터 전량 수입에 의존하고 있는 텔루륨을 회수하여 재활용할 수 있는 습식제련기술을 개발하고자 한다.

열전 모듈에 들어가는 열전소자는 구리가 주요 금속이고 텔루륨과 비슷한 성질을 가지고 있는 셀레늄, 비스무스를 비롯하여 여러 금속이 포함되어 있어 단일 공정으로는 텔루륨의 회수가 어렵다. 따라서 폐 열전 모듈에 함유되어있는 텔루륨을 재활용하기 위해 물리적 전처리를 통해 농축시키고 화학적 처리인 침출과 용매추출방법을 통해 열전 모듈로부터 텔루륨 회수기술을 확립하고자 하였다.

폐 열전 모듈 중 텔루륨의 회수율을 높이기 위해 Cut crusher와 Pin mill을 이용하여 분쇄를 한 후 체 망을 이용해 입도 분급을 하였다. 입도 분급을 통해 얻어진 분쇄 산물은 분석하여 텔루륨의 함량을 확인하여 텔루륨을 농축시킬 수 있었고 텔루륨이 농축된 분쇄 산물은 왕수로 침출을 하였다. 침출 실험은 교반 속도, 광액 농도, 온도, 농도, 침출 시간을 실험 변수로 정하여 침출 최적조건을 도출하였다. 텔루륨의 용매추출거동을 파악하기 위해 Na_2TeO_3 시약으로 모의 용액을 제조하여 텔루륨 용매추출 실험을 실시하고 실험 샘플 분석은 ICP분석을 통해 확인하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 열전소자

열전 소자란 서로 다른 전압이 양단에 가해지면 온도차이가 발생하여 한 면은 냉각이 되고 반대쪽 면은 발열이 동시에 일어나도록 한 장치를 총칭한다. 열전모듈은 세라믹기판과 납 그리고 도체의 역할을 하는 N형, P형 소자의 배열로 이루어져 있다. 열전 모듈의 구조를 Fig. 3에 나타내었다.



Fig. 3 Thermoelectric modules structure.

Fig. 4는 실제 열전 소자의 모습을 나타내었다. 열전소자는 자동차 온도조절 시트(Climature Control), 반도체(순환기, 냉각판), 바이오(혈액분석기, PCR, 시료온도싸이클 테스트기), 이학분야(스펙트로포토미터), 광학분야(CCD 쿨링, 적외선센서 냉각, 레이저다이오드 냉각, 포토다이오드 냉각, SHG 레이저 냉각), 컴퓨터(CPU 냉각), 가전제품(김치냉장고, 소형냉장고, 냉온수기, 와인냉장고, 쌀통, 제

습기 등), 발전(폐열발전기, 리모트 파워발전) 등 다양한 분야에 적용되고 있다 (전황수와 장문규 2014). 따라서 친환경 기술이 주도하게 될 미래 산업에서 중요한 위치를 차지하게 될 가능성이 크다고 볼 수 있다.

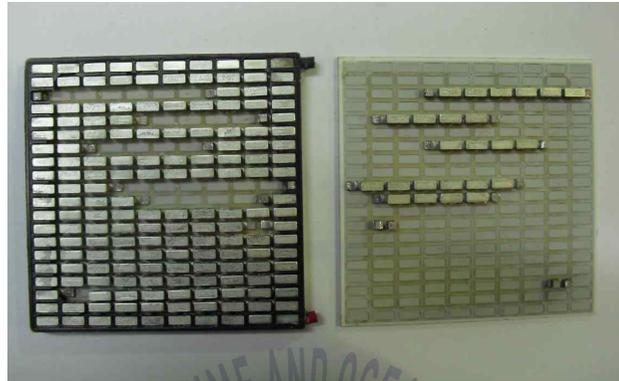


Fig. 4 Thermoelectric modules inside view.

2.2 파 · 분쇄(Comminution)

파·분쇄는 기계를 이용한 물리적인 힘에 의하여 광석의 입자크기(Particle size)를 축소시키는 공정으로 일반적으로 파·분쇄공정은 분쇄효율을 높이고 과분쇄 방지를 위해 다단계로 실시하며 파·분쇄 공정은 에너지를 대량으로 소비하는 공정으로 총 선광비용의 50%이상을 차지한다.

파 · 분쇄의 목적은 다음과 같다.

- 가) 광석광물과 맥석의 단체분리
- 나) 지속적인 처리공정(선별공정)에 적합한 입도제조
- 다) 화학반응의 촉진을 위한 비표면적 증대
- 라) 사용목적(최종산물)에 적합한 입도제조

2.2.1 파·분쇄 이론

어떤 물체에 힘을 가하면 물체에는 그 힘에 따라 변형이 일어나고 물체 내에는 응력이 생긴다. 이 때, 힘을 크게 하면 이 응력도 크게 되어 어느 한계선에

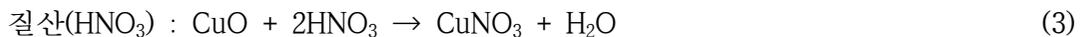
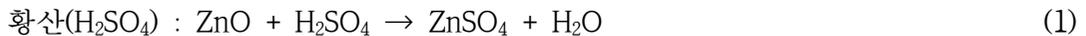
달하면 그 물체는 부서진다. 이 경우 일의 양에 대하여 중요한 세 가지 이론이 있다. 첫째, 분쇄에 필요한 일의 양은 분쇄 결과 새로 생긴 면의 넓이에 비례한다는 리팅거(Rittinger)이론, 둘째 분쇄에 필요한 일의 양은 그 물체의 부피에 비례하여 변화한다는 킥(Kick)의 이론, 셋째 분쇄에 필요한 일의 양은 분쇄된 광립의 크기(지름)의 제곱근에 반비례한다는 본드(Bond)의 이론 등이다.



2.3 침출(Leaching)

2.3.1 침출의 정의

광석이나 정광 중의 목적 금속을 산 및 알칼리류 등의 적당한 용매로 녹여서 특정 성분을 용해하여 맥석 및 이 용매에 난용성의 불순물을 잔사(residue)로서 남기는 공정으로 습식제련의 필수적인 공정 중 하나이다. 침출은 용매의 종류, 온도, 압력에 따라 실제 조작이 다양한데 일반적으로 수침출, 산침출, 알칼리침출 등으로 분류한다. 산침출의 경우 H_2SO_4 , HCl , HNO_3 등 무기산류를 주로 이용하지만 HCl 은 장치의 부식을 야기하며, HNO_3 은 산화력이 강하여 은까지 산화시킬 정도이며 이와 같은 이유로 침출 효율이 가장 우수하지만 침출과정 중에 NO_x 가 발생하여 H_2SO_4 가 일반적인 침출제로 가장 많이 사용되어 진다. 일반적인 무기산류에 의한 침출 반응식은 식(1)~식(3)에 나타내었다. 알칼리침출의 경우에는 NH_3 , $NaHS$ 및 $NaOH$ 등이 보편적으로 사용되어 지며, 암모니아의 경우 금속 이온들과 안정한 수용성의 염을 형성하기 때문에 가장 많이 사용된다. 또한 $NaHS$ 는 금속이온과 수용성의 황화물을 형성하기 때문에 황화광의 침출에 주로 사용된다.(이용조, 1985) 한편, 수침출(Water leaching)의 경우에는 단가가 저렴하고 부식성이 없기 때문에 이상적인 침출방법으로 꼽히고 있으나, 적용할 수 있는 금속의 종류가 거의 없기 때문에 사용이 매우 제한적이다. 또한 침출은 목적에 따라 두 가지로 나눌 수도 있는데 목적 금속을 선택적으로 침출시켜 분리하는 경우 및 불순물을 선택적으로 침출시켜 제거하는 경우로 나눌 수 있다.



2.3.2 침출제의 조건

침출시 광석이나 정광으로부터 침출에 의하여 목적 금속을 용해할 경우, 목적 금속 또는 불순물 성분을 선택적으로 침출할 수 있는 침출제를 선정하여야 한다. 금속에 대하여 큰 용해도(Solubility)를 갖는 침출제가 침출에 효과적이고 침출 반응이 빠른 시간 내에 완료가 되어야 한다. 부식성(Corrosivity)이 강한 침출제를 사용할 경우, 침출탱크의 부식문제를 야기하기 때문에 침출탱크의 부식을 발생시키지 않는 침출제를 사용하여야 한다. 침출제의 가격(Cost)이 비쌀 경우, 원료의 가격 상승으로 인한 최종 제품 가격의 상승으로 이어지기 때문에 경제성이 감소하므로 가격이 저렴한 침출제를 사용하는 것이 효과적이다. 침출제 및 광석의 종류에 따라 침출제의 재활용성이 다소 차이가 있는데, 침출반응이 완료된 후, 침출에 사용한 침출제의 재사용이 용이한 침출제를 선정하여야 한다.



2.4 용매추출(Solvent Extraction)

용매추출법은 액체의 용매를 사용하여 액체 속에서 어떤 특정한 물질을 용해·분리하는 조작으로 혼합물 속에서 산·알칼리에 의한 반응 또는 킬레이트 생성과 같은 화학반응에 의해서 추출하거나 용매만 이용하여 추출한다.

용매추출은 일명 액-액추출(Liquid-Liquid extraction, LIX)이라고도 부른다. 어떤 금속화합물은 특히 양이온은 유기용매에 높은 용해도를 가지며 동시에 그 선택도도 높게 되어 여러 금속이온 사이에 분리를 가능하게 한다. 분리하려고 하는 용질은 보통 수용액 중에 포함되어 있으므로 추출제는 물에 용해도가 극히 적은 유기 용매를 사용한다.

이와 같은 수용액과 유기용매를 잘 혼합시킨 다음 정지에 두면 수용액과 유기용매상이 밀도차이에 의해 상하로 분리되고 이때 목적성분은 두개의 상 사이에서 일정한 비율로 분배된다. 일반적으로 목적성분이 수상에서 유기상으로 이동할 수 있는 조건을 선택하여 이른바 추출(extraction)을 실시한다. 다음 단계로 추출된 성분을 품고 있는 유기용매 중에 목적금속이외에 다른 불순물을 제거하는 단계를 세정(scrubbing)이라고 하며 불순물이 극히 적을 경우 생략 가능하다. 마지막 단계로는 적당한 수용액을 선택하고 적당한 조건을 유지하면 목적성분이 다시 수용액상으로 되돌아오는 탈거(stripping) 또는 역추출(back-extraction)과정을 거치게 된다. 이와 같은 추출과 탈거과정에서 수용액중의 목적금속의 분리 및 정제를 시킬 수 있다.

Fig. 5에 용매추출공정의 일반적인 개략도를 그렸다. 보는 바와 같이 탈취된 유기용매는 다시 추출에 재사용되므로 처리비용이 매우 저렴하다.(이용조,1999)

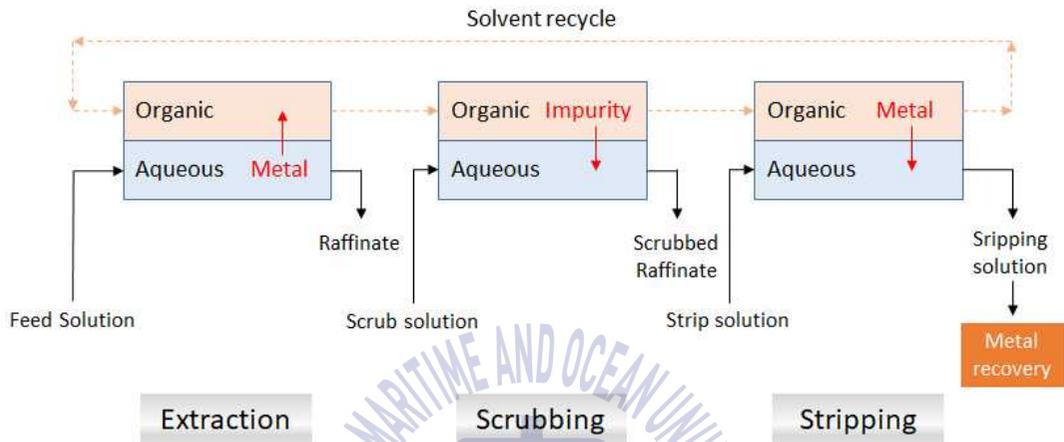
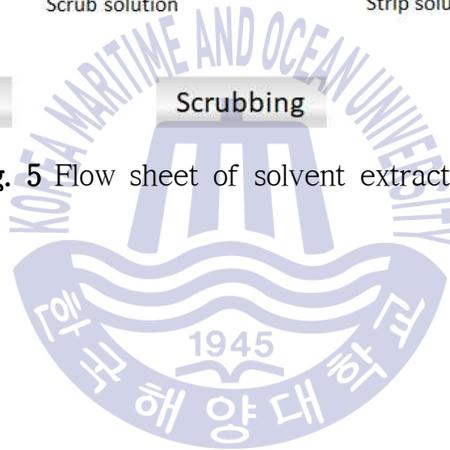


Fig. 5 Flow sheet of solvent extraction.



2.4.1 추출제(Extractants)

유기용매는 금속과 화학반응을 일으켜 금속을 추출하는 물질로 순수한 형태로는 거의 사용되지 않고 값싼 희석제와 혼합하여 사용한다. 추출제는 수용액 중 추출종에 따라서 선정을 하여야 하는데, 대표적으로 양이온 교환계, 음이온 교환계, 킬레이트계 등으로 구분될 수 있으며 종류에 따른 대표적인 추출제는 Table 1에 나타내었다.

추출제는 순수한 형태로서는 거의 사용되지 않고 값싼 유기용제로써 희석시켜 점성, 용도 등의 물리적 성질을 개선시킨다. 이 유기용제를 희석제(diluent)라고 부르며, 불활성으로서 금속 이온을 추출할 능력이 없다. 희석제도 역시 물에 용해하지 않아야 하며 보통 탄화수소계열의 용제를 많이 사용한다.

이상적인 추출제의 조건은 다음과 같다.

- 목적성분에 대한 선택성,
- 추출능력이 높을 것,
- 쉽게 탈취될 수 있을 것,
- 수상과의 용이한 분리, 즉 비중 차이가 클 것,
- 낮은 점도, 높은 표면장력을 가질 것,
- 취급이 용이성, 즉 무해성, 불연성, 비휘발성일 것,
- 산 또는 알칼리와 접촉할 때 안정하고 값이 저렴할 것

그러나 이 모든 구비조건을 갖추는 추출제는 없으며, 이와 같은 요구에 어느 정도 근접한 시약을 사용하게 된다.

Table 1 Classification of Extractants.

Classification	Extractants		Metals
Neutral extractants	TBP	Tri-butyl-phosphate ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_3\text{PO}$)	U, Fe, HNO_3 , HF
	MIBK	Methyl-iso-butyl-keton ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$)	Zr, HF
Organic acid extractants	D2EHPA	Di-2-ethylhexylphosphoric acid	Zn, Ni, Co, Be, V, Rare metal
	Versatic acid	Carboxylic acids	Cu, Ni, Rare metal
	PC88A	2-ethylhexylphosphoric acid-mono-2-ethylhexyl ester	Co, Ni, Rare metal
Chelate extractants	LIX 54	β -diketon (1-phenyl-1,3-decanedione)	Cu, Ni, Zn
	LIX 64	Mixing LIX65N with LIX63	Cu
	LIX 84	2-hydroxy-5-nonylaceto-phenone oxime	Cu, Ni
Basic extractants	Alamine 336	Tri-n-octylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{N}$)	U, W, V, Co, Mo
	Aliquat 336	Tri-(C_8 - C_{10})methyl-ammonium chloride	Re

2.4.2 희석제(Diluent)

희석제 자체는 수용액상으로부터 금속이온을 직접적으로 추출할 능력은 없으나 용매의 추출거동에 미치는 영향은 크다. 희석제와 추출제 간에 일어날 수 있는 상호작용이 존재하기 때문에 추출중의 추출거동에 다소 영향을 미친다. 또한 유기상의 점도, 비중 등의 물리적 성질을 개선하며, 용매추출의 주요 인자인 추출제의 농도를 조절하는데 유용하게 사용되어지고 있다. 이상적인 희석제로써 갖추어야 할 조건은 다음과 같다.

- 추출제와 서로 용해될 것.
- 표면장력이 작고, 수용액에 대하여 용해도가 작을 것.
- 낮은 휘발성 및 높은 인화점을 가질 것.

2.4.3 추출기구(Extraction Mechanism)

2.4.3.1 추출>Loading)

용매추출은 수상과 유기상의 계면을 통한 수상으로부터 유기상으로 물질이 이동하는 현상에 기초를 두고 있다. 수상으로부터 유기상으로의 금속이온 이동은 추출분배계수 D 로써 측정된다. 식(4)의 추출계수는 수용액중의 금속이온이 유기용매에 추출되는 척도를 표시하는 계수로서 평형 시 D 값이 높을 수록 금속이온의 추출 효율이 높다.

$$\text{Distribution coefficient } D = \frac{\sum [M]_{\text{organic}}}{\sum [M]_{\text{aqueous}}} \quad (4)$$

$[M]_{\text{organic}}$ = Total concentration of metal in the organic phase

$[M]_{\text{aqueous}}$ = Total concentration of metal in the aqueous phase

대부분의 경우 용매추출은 화학반응에 일어나며 다음 3가지 형태로 나눌 수 있다.

가) 이온쌍이동(Ion-pair transfer)

전기적으로 중성인 분자가 추출제와 반응하여 다른 화합물을 형성한다. 이런 반응을 하는 추출제로써는 한 쌍의 전자와 함께 산소원자를 갖는 것으로서, 예를 들면 에스테르, 알코올 및 중성인산 에스테르이다.

나) 이온 교환(Ion-exchange)

수용액상으로부터 금속이 단순한 이온으로서 이동하고 동시에 추출제로부터 이온 이 수용액상으로 화학당량적으로 이동한다.

(1) 양이온 교환(cation exchange) : 추출되는 종이 양(+)으로 하전되고 추출제는 산이다. 유기 용매내의 수소이온이 수상의 금속 양이온과 치환하는 형태를 나타낸다.

(2) 음이온 교환(anion exchange) : 추출되는 종이 음(-)으로 하전되고 추출제는 염기이다.

다) 킬레이트 추출(chelate extraction)

수용액 중에서는 불용성이나 회석제 중에서는 쉽게 용해되는 전기적으로 중성인 금속 킬레이트를 형성하는 것이다. 이 부류에 속하는 추출제는 diketones, oximes, oxine, nitrosonaphthols, cupferron과 dithizone이다.

2.4.3.2 역추출(Stripping)

역추출은 유기용매로부터 추출된 유가금속을 다시 수용액상으로 역추출하는 공정이다. 유기상으로부터 금속을 회수하고 재순환하기 위한 추출제의 재생에 목적을 두고 있다. 또한 역추출은 유기용매를 역세척하는 방법이나 유기상으로부터 금속을 직접 침전시키는 방법, 유기상에 금속이 2종 이상 있을 때 1종을 선택적으로 역추출하여 금속을 회수하는 세 가지 방법 중에 하나를 선택하여 수행할 수 있다. 역추출 정도를 나타내는 역추출계수는 D' 로 정의한다. 평형 시 D' 의 값이 클수록 금속이온이 수상으로 이동되는 경향이 크며, 식(5)로써 추출계수 D 의 역수임을 알 수 있다.

$$D = \frac{\sum [M]_{org}}{\sum [M]_{aq}} \quad (5)$$

[M]org : Total concentration of metal in the organic phase

[M]aq : Total concentration of metal in the aqueous phase



제 3 장 실험재료 및 실험 방법

3.1 실험 시료

본 실험에서는 국내 C사에서 발생된 폐열전모듈을 시료로 사용하였으며 열전 모듈은 다양한 크기로 사용되고 있고 제조업체마다 성분이 약간씩 차이가 있으며 모듈의 크기에 따라서도 약간의 차이가 있다. 그 사진을 Fig. 6에, 성분분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 열전모듈의 크기에 따라서 Te 및 기타 성분의 함량이 다소 차이가 있었으며 Te 경우 약 8~13% 함유되어 있음을 알 수 있었다.

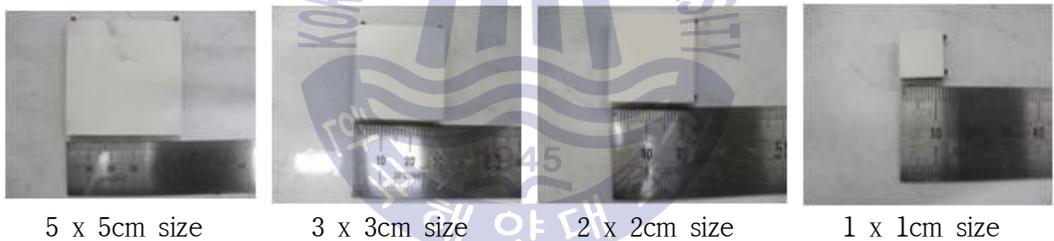


Fig. 6 The photograph of thermoelectiric modules.

Table 2 Elements composition of the waste thermoelectiric modules. (wt.%)

샘플명	Cu	Bi	Pb	Se	Te
5 x 5	25.1	8.0	1.3	0.1	11.4
3 x 3	29.3	7.2	1.3	0.3	12.7
2 x 2	28.0	6.1	1.5	0.2	9.4
1 x 1	25.2	5.7	2.0	0.2	8.1

3.2 합량 분석

본 연구에서 발생하는 모든 실험 샘플에서 텔루륨을 비롯한 금속이온의 정량 분석은 유도결합플라즈마-원자방출분광광도계 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer, iCAP 6300 DUO SERIES ICP spectrometer Thermo Fisher SCIENTIFIC)를 통해 확인하였다. ICP는 RF필드와 이온화된 아르곤(Ar)가스의 상호작용에 의해 유지되는 아르곤 플라즈마이다. ICP는 10,000K까지 온도를 올림으로써 5,500K에서 8,000K 사이의 유용한 온도를 시료분석에 사용한다. 이러한 온도는 시료 내의 목적원소의 완벽한 원자화와 화학적 간섭효과를 최소화 할 수 있다. Fig. 7에 ICP분석기기 모습을 나타내었다.

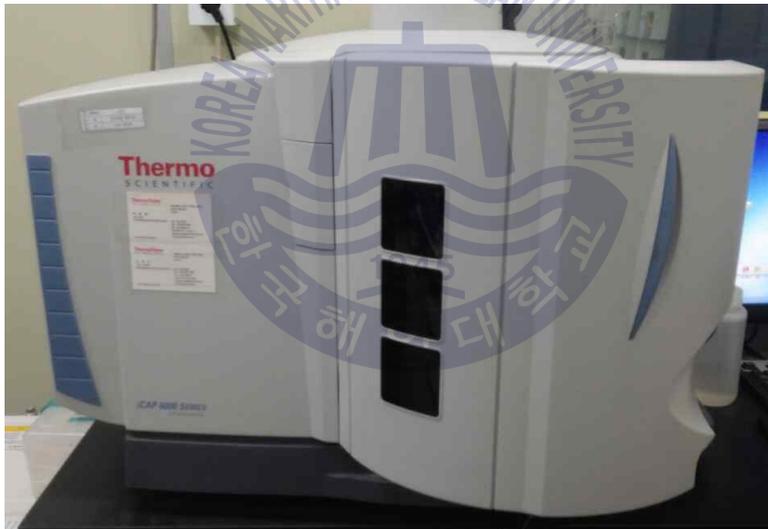


Fig. 7 The photograph of ICP-AES.

3.3 파·분쇄 및 선별 실험

3.3.1 파 분쇄

폐 열전모듈의 파쇄, 분쇄 및 입도 분급을 행하였으며 실험에 사용한 장치를 Fig. 8에 나타내었다. 파쇄 실험에 컷 크라셔(Cut Crusher)를 이용하여 폐 열전 모듈을 파쇄함으로써 열전 모듈의 크기를 감소시키는 공정으로 크기는 1~2cm 정도로 감소시킨다. 분쇄 실험에 핀 밀(Pin mill)을 이용하여 후 공정을 용이하게 하기 위하여 파쇄 산물의 크기를 더욱 감소시키기 위해 분쇄를 행하였다. 분급실험에 시브-셰이크를 사용하였다. 폐 열전모듈을 절단 파쇄한 후 파쇄산물을 2차로 핀 밀(Pin Mill)을 이용하여 분쇄 작업을 하였다. Fig. 9는 파쇄 전 열전모듈의 모습을 나타내었다.



Fig. 8 Comminution experimental apparatus.



Fig. 9 Thermoelectric module before shredding.

3.3.2 입도 분급

물리적 전처리로 얻은 분쇄산물을 Fig. 10의 진동 체질기(Vibratory sieve shaker, Model J-VSS, JISICO, KOREA)를 사용하여 입도 분급한 다음 입도별 무게비와 각 입도별 금속함량을 분석하였다. 회수하고자 하는 목적 금속이 어느 한 입도구간에 농축되어 그 입도만을 침출하면 후처리 공정인 화학적 처리에서 효율이 높아지고 화학약품의 사용량도 줄일 수 있을 것이다.

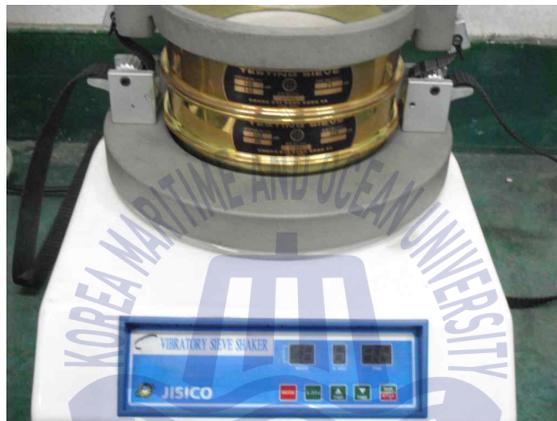


Fig. 10 Sieve shaker

3.4 침출(Leaching)

3.4.1 실험장치

침출 실험은 폐 열전모듈의 분쇄물을 사용하여 산 침출실험을 실시하였으며 실험장치는 1000ml의 5구 플라스크를 사용하고 용액의 증발로 인한 부피 감소를 최소화하기 위해 환류응축기 (reflux condensor)를 설치하였다. 용액 교반을 위해 교반기와 임펠러를 설치하였다. 침출용액의 온도를 확인 및 조절하기 위해 온도센서를 설치하고 침출온도 조절은 Heating matle을 사용하여 급속으로 용액을 가열시킨 후 고체 시료를 투입하여 실험을 진행하였다. Fig. 11은 열전모듈 분쇄물을 침출시키기 위한 lab-scale의 침출반응장치의 구성요소를 표시한 것이다.

3.4.2 실험방법

Te를 제외한 불순물 금속을 제거하기 위한 선택적 침출 시에는 용매는 염산(HCl)을 사용하였고 염산의 농도, 교반속도, 온도, 광액농도를 실험의 변수로 설정하였다. 반응이 진행되는 동안 시료를 적정시간 간격으로 주사기를 사용하여 채취하고 주사기 필터(syringe filter)를 이용하여 고체입자와 분리시켰으며 실험 종료 후 잔사분석을 통해 침출율을 구하였다.

고체 잔사에 남은 Te를 침출하기 위한 실험에서 용매는 왕수(Aqua regia)를 사용하였다. (HCl : HNO₃ = 3:1)을 혼합하여 왕수 100%용액을 만들었으며 고체 잔사 내 금속이 전부 용해될 수 있도록 온도 가열 및 교반을 시켜주었다. 침출 완료 후 용액 내 금속함량을 분석하였다.

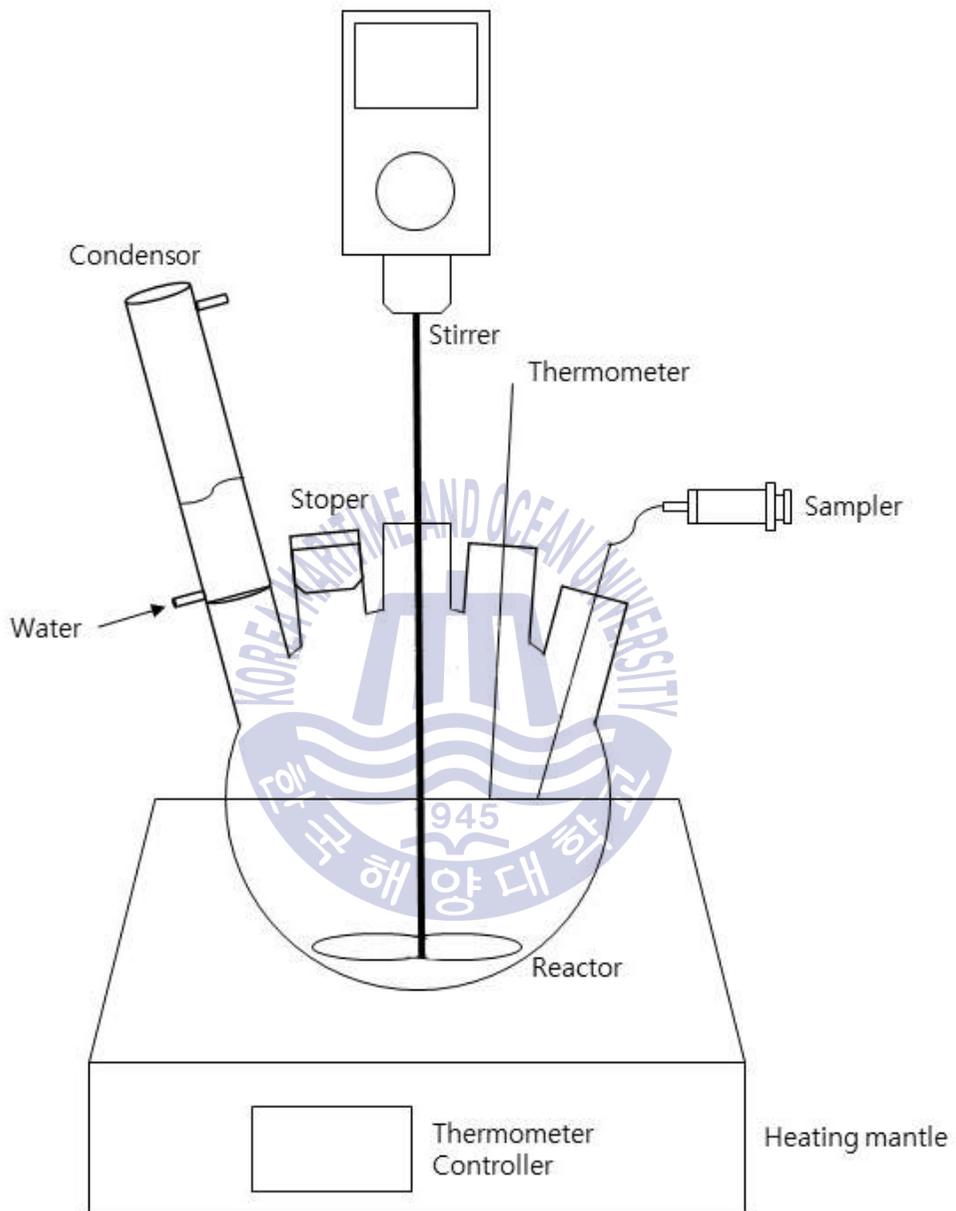


Fig. 11 Schematic diagram of leaching test system.

3.5 용매추출

3.5.1 실험 장치

수용액의 pH는 pH meter (SP-701, SUNTEX)를 사용하여 측정하였으며, 유기상과 수상을 바이알 또는 분별깔때기에 주입하여 소량 추출 실험을 진행할 경우엔 spring wire rack을 장착시킨 orbital shaker (SH-30, 한양사이언스)에 진탕하였고, 용액 부피가 큰 경우 분액여두 진탕기 (RS-1, 한국과학상사)를 이용하였다. 용매추출 실험 장치를 Fig. 12에 나타내었다.

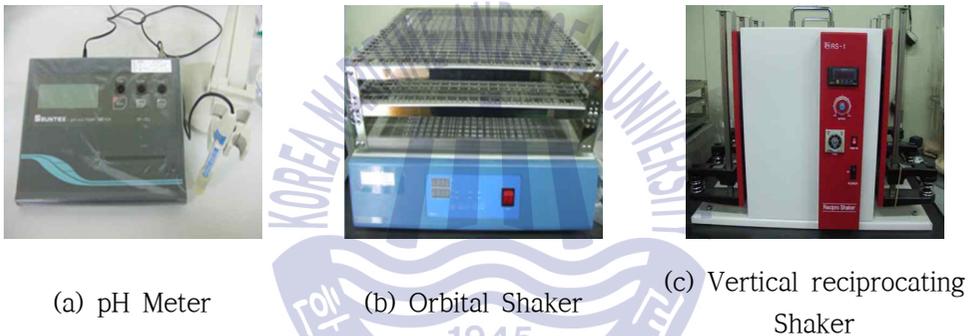


Fig. 12 Solvent extraction experimental apparatus.

3.5.2 실험 방법

용매추출 기초실험의 일환으로 텔루륨의 용매추출 거동에 대한 기초자료를 얻기 위하여 모의용액을 조제하여 사용하였는데 Aldrich 사의 Na_2TeO_3 를 염산 용액에 녹여 산도를 조절하여 사용하였다. 추출용매인 TBP(Tri-n-Butyl Phosphate)는 Escaid-110을 사용하여 일정농도로 희석하여 사용하였다. 실험 변수로는 TBP농도, 유기상과 수상의 비율 O/A비, 반응 시간, pH, 초기 Te의 농도 변화에 따른 Te 추출을 변화를 확인하였다. 또한 실제 폐열전모듈의 왕수침출액을 이용한 용매추출 실험을 진행하고 각 실험샘플은 유기상과 수용액상이 완전히 분리된 후 수용액의 텔루륨을 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma

Atomic Emission Spectrophometer)를 이용하여 분석하였다. 추출실험 전 초기 수용액의 금속농도에서 추출 후 수용액에 남아있는 잔류농도를 뺀 값으로 유기상으로 추출된 금속량을 구하였다. 이와 같이 식 (6)에 의하여 텔루륨의 추출율 (Extraction percentage)을 구하였다.

$$\text{Extraction (\%)} = \frac{[M]_{\text{Initial aqueous}} - [M]_{\text{Raffinate aqueous}}}{[M]_{\text{Initial aqueous}}} \times 100 \quad (6)$$



제 4 장 실험결과

4.1 절단 파쇄(Cut crushing)

폐열전모듈로부터 텔루륨을 회수하기 위해 폐열전모듈의 부피를 감소시키고 목적금속의 분리를 용이하게 하기 위한 물리적 전처리로서 폐열전모듈을 파쇄하여야 한다. 컷크러셔(Cut crusher)에 Opening size 21mm의 메쉬 스크린(mesh screen)을 장착하여 열전모듈 약 2000g의 파쇄(crushing)실험을 행하였다. 파쇄 산물을 Fig. 13에 나타내었으며 커버의 경우 큰 입자로 분쇄되었으며 전극이 많이 붙어있었음을 관찰 할 수 있었다.



Fig. 13 Crushed product of thermoelectric module.

4.2 분쇄(Milling)

1차 파쇄 후 조대한 입자의 경우 커버부분의 전극이 분리 되지 않았기 때문에 핀밀(pin mill)을 사용하여 분쇄실험을 행하였다. 이 때 분쇄조건은 opening size 3mm의 screen을 사용하였고 핀 12개, 회전속도 5000 rpm이었다. 분쇄산물을 Fig. 14에 나타내었으며 커버가 더 미세하게 분쇄되었고 커버와 전극이 잘 분리되었음을 육안으로 확인할 수 있었다.



Fig. 14 Thermoelectric module milling powder.

4.3 입도 분급

폐 열전 모듈 2094.6g을 파·분쇄 후 회수된 폐 열전모듈 분쇄산물을 sieve shaker에 넣어 +1mm와 -1mm로 분급한 결과를 Table 3에 나타내었다. +1mm는 984.2g회수되어 47wt.% 정도로 분급되었고 -1mm는 1108.6g회수되어 53wt.%로 분급 되었다. 회수된 입도 구간의 분말을 정량분석하여 Table 4에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 -1mm 입자에 폐 열전모듈의 Te이 99% 이상 함유되어 있어 파·분쇄 및 분급을 통해 두 배가량 농축 시킬 수 있는 것을 알 수 있다. 또한 1mm 스크린을 통해 주요 불순물인 Cu를 Te와 효율적으로 분리 할 수 있음을 알 수 있었다.

Table 3 폐 열전모듈 파·분쇄 후 입도 분급 결과

샘플명	무게(g)	무게비(wt.%)
원시료 무게	2094.6	100%
파·분쇄 후 +1mm	984.2	47.0%
파·분쇄 후 -1mm	1108.6	53.0%

Table 4 분쇄 및 입도분급 후 금속의 분포

element	Te	Sb	Bi	Cu	Sn	Se	Ni	Pb	Al
+1mm	0.10	0.005	0.0	48.6	3.1	0.002	0.4	2.5	26.5
-1mm	21.0	4.0	14.5	2.3	1.7	0.5	0.2	0.8	0.00

4.4 침출

텔루륨은 산화수(Oxidation Number)에 있어서 -2, +4 및 +6등의 다양한 산화수를 갖는 것이 특징이며 이 가운데 +4의 형태가 가장 안정한 것으로 알려져 있다.

모듈 분쇄물에 함유되어 있는 금속들을 침출하여 분리·정제할 경우 Te외 9종의 금속이 공존하므로 분리·정제 공정이 매우 복잡하고 고순도 Te를 제조하는 것이 어려울 것으로 판단된다. 따라서 Te으로부터 공존하는 금속을 분리하기 위해 염산을 이용해 선택적 침출 실험을 수행하였다.



4.4.1 염산을 이용한 선택적 침출에 의한 불순물 침출

1) 교반속도에 따른 침출거동

Fig. 15는 교반속도에 따른 침출결과이다. 교반속도는 500, 1000, 1500rpm으로 진행하였으며 다른 조건은 광액농도 500g/L, 염산농도 12M, 반응시간 3시간, 온도는 70°C로 고정하였다. X축은 교반속도, Y축은 각 금속의 침출율을 나타낸다. 텔루륨과 셀레늄은 1500rpm에서도 침출되지 않았고 그 외 금속들은 교반속도가 증가함에 따라 침출율이 증가하여 1500rpm일 때 Bi는 약 88% 침출되었고 Al, Sb는 81~85% 침출되었다. 그 외 Cu, Fe, Ni, Pb, Sn은 97%이상 침출되었다.

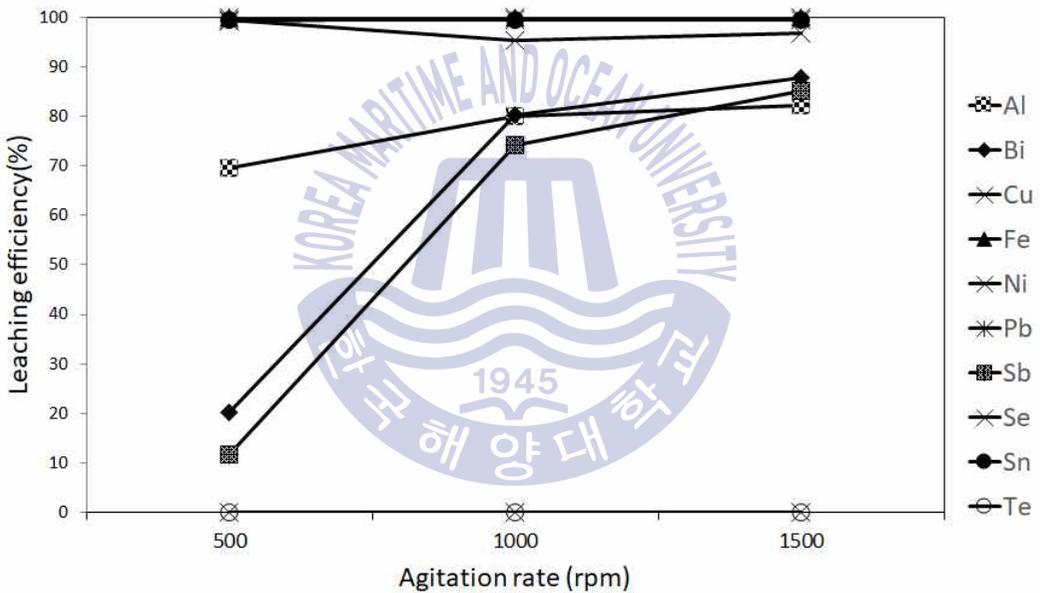


Fig. 15 Effects of agitation speed on the dissolution of metal from thermoelectric modules. (Conditions: leaching agent 12M HCl, pulp density 500g/L, temperature 70°C, Reaction times 3hr)

2) 염산농도에 따른 침출 거동

Fig. 16은 염산(HCl)농도를 조절하며 침출 실험을 진행한 결과이다. 염산 농도는 3M, 6M, 8M, 12M로 변화시키며 진행하였고 그 외 조건으로는 광액농도 200g/L, 온도 60°C, 반응시간 3시간, 교반속도는 500rpm으로 고정하였다. 12M의 염산을 이용한 실험에서도 텔루륨과 셀레늄은 침출되지 않았고 Sb는 68%, Bi는 72%, Al은 94%의 침출율을 보였다. 그 외 Cu, Fe, Ni, Pb, Sn은 99%이상 침출되었다.

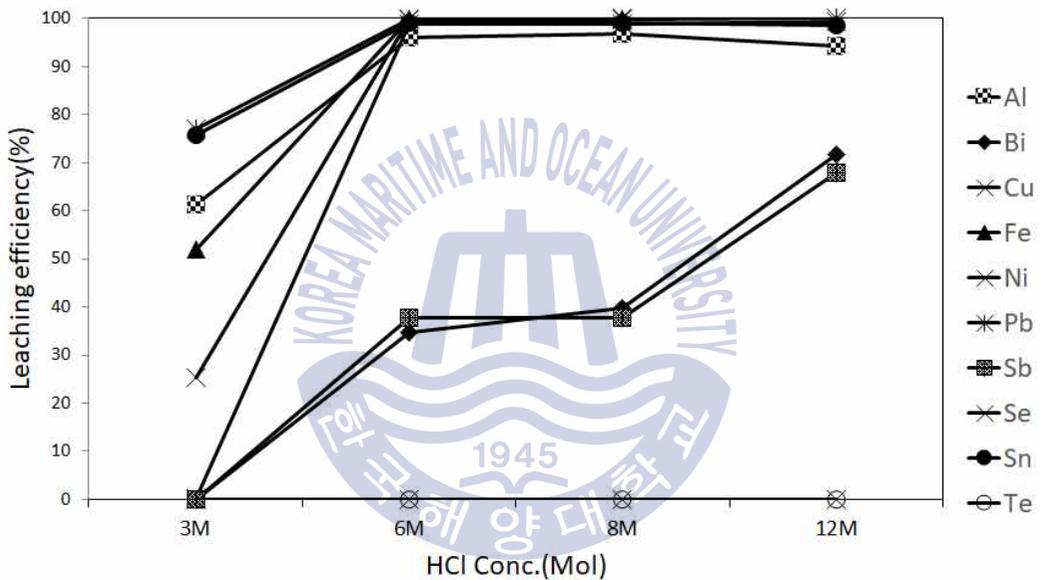


Fig. 16 Effects of HCl concentration on the dissolution of metal from thermoelectric modules. (Conditions: pulp density 200g/L, temperature 60°C, Reaction times 3hr, agitation speed 500rpm)

3) 광액농도 변화에 따른 침출 거동

Fig. 17은 광액농도 변화에 따른 침출결과이다. 광액농도는 100g/L(10%), 200g/L(20%), 500g/L(50%)로 진행하였으며 교반속도는 600RPM, 온도 70°C, HCl 12M에서 3시간 반응시키며 진행하였다. 광액농도가 증가함에 따라 각 금속의 침출율은 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 광액농도가 100g/L일 경우 Te의 침출율이 약 22%였으며 200g/L 이상부터는 침출율이 0%인 것을 확인 하였다.

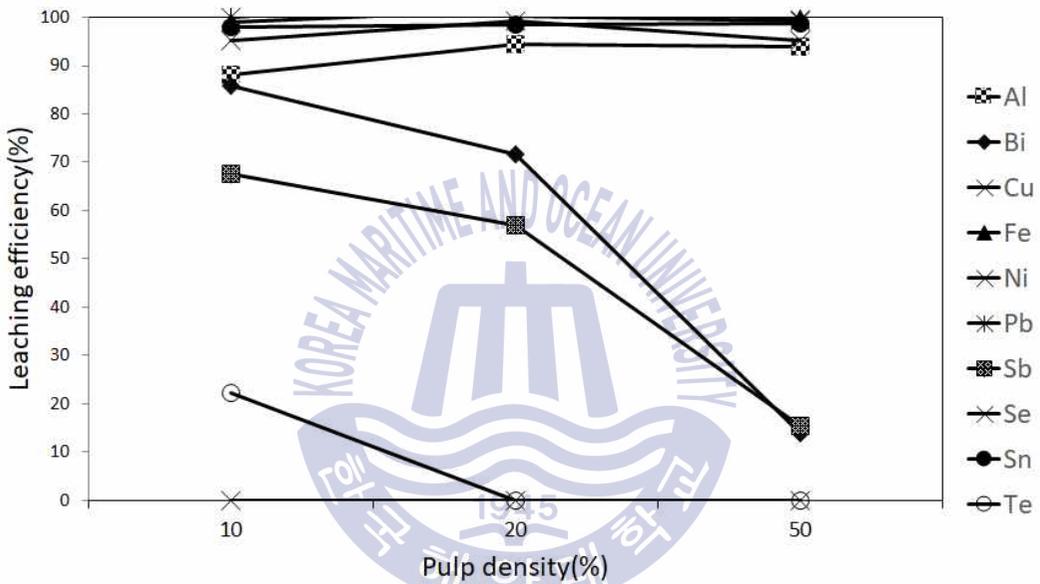


Fig. 17 Effects of pulp density on the dissolution of metal from thermoelectric modules. (Conditions: leaching agent 12M HCl, agitation speed 600rpm, temperature 70°C, Reaction times 3hr)

4) 온도 변화에 따른 침출 거동

Fig. 18은 온도 변화에 따른 침출결과이다. 실험 조건은 온도를 60, 70, 80°C로 변화시키며 진행하였으며 광액농도는 500g/L(50%)로 진행하였으며 교반속도는 500RPM, HCl 12M, 반응시간은 90분에서의 침출율을 나타내었다. Ni, Cu를 제외하고는 온도변화에 침출율변화가 크지 않음을 알 수 있었다. Ni은 60°C일 때 침출율 65%에서 70°C 때 96%로 증가하였다. Cu는 70°C 까지 약 60%의 침출율을 유지하다가 80°C 일 때 80%로 증가하였다. Te, Se, Sb은 침출율 0%를 유지하였으며 Bi는 약 7%, Al은 약 90%, Sn, Fe, Pb은 약97%이상을 유지하였다.

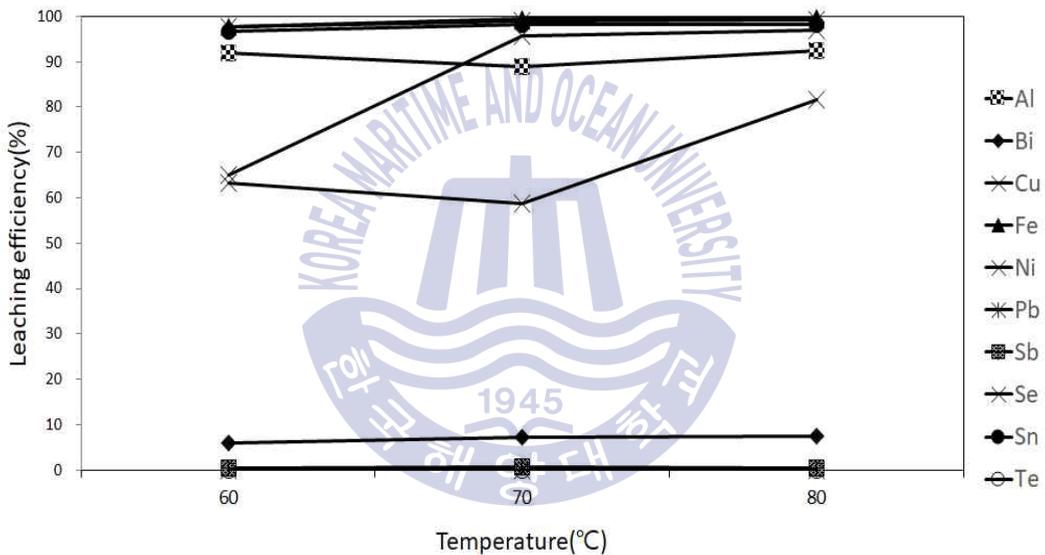


Fig. 18 Effects of temperature on the dissolution of metal from thermoelectric modules. (Conditions: leaching agent 12M HCl, agitation speed 500rpm, pulp density 500g/L, Reaction times 90min)

5) 불순물 분리를 위한 최적 조건에서 선택적 침출

Fig. 19는 선택적 침출을 위한 최적조건 염산 12M, 광액농도 200g/L, 교반속도 500rpm, 반응온도 60°C, 반응시간 3시간 동안 침출실험 한 결과를 나타낸다. 폐열전모듈에서 Te 분리를 위해 불순물의 제거를 목적으로 수행하였으며 그 결과 Cu, Fe, Ni, Pb, Sn이 98% 이상 용해되었고 Al 96%, Sb 85%, Bi 73% 용해되었다. Se와 Te는 1% 이내로 용해되어 서로 분리되지 않았다.

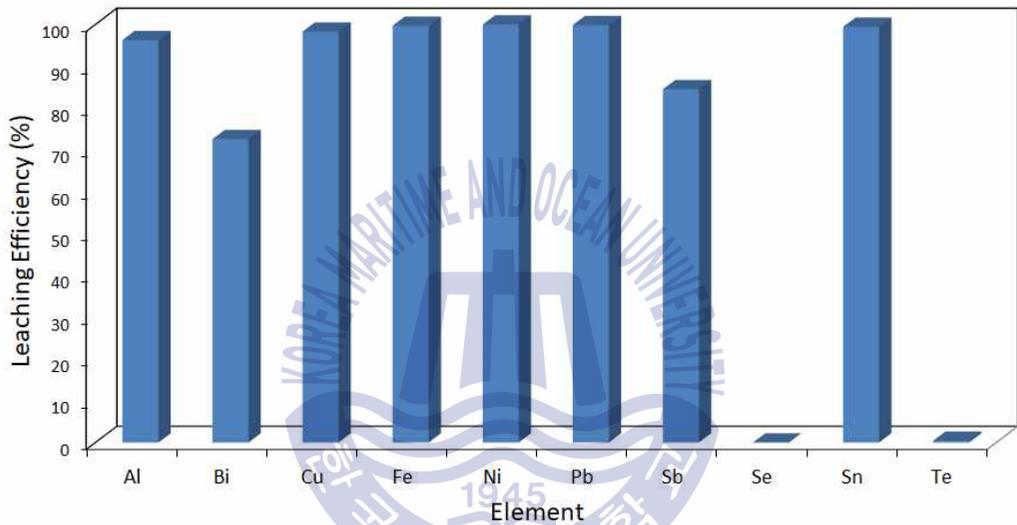


Fig. 19 Leaching rate of hydrochloric acid leaching optimum condition.(%)

4.4.2 염산 침출 잔사의 왕수 침출

최종적으로 폐열전모듈 분쇄물 -1mm 분말을 염산 침출 후 Te이 농축되어 있는 침출 잔사를 왕수(HCl : HNO₃ = 3:1)에 침출시킨 후 ICP분석하여 Fig. 20에 금속무게로 나타내었다. Te, Bi, Sb가 주요 성분으로 남아있고 그 외 공존 금속들은 미량 함유되어 있음을 확인하였다. Table 5는 무게 비율을 나타낸 것으로 금속 무게 합계 23,131mg 중 Te이 78%를 차지하였고 Bi 18%, Sb 3% 그 외 금속들은 1% 미만으로 나타났다.

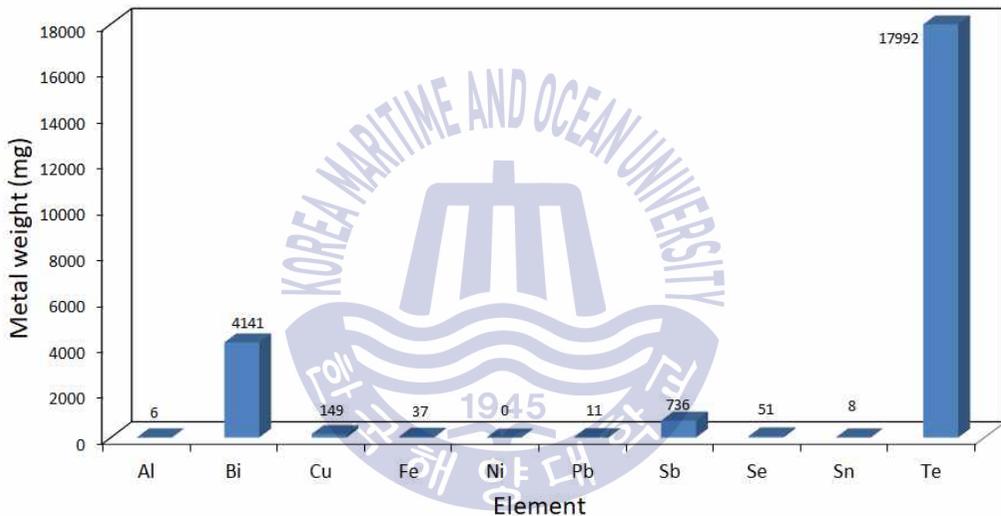


Fig. 20 After selective leaching, metal content in the leachate of the thermoelectric modules residue. (mg)

Table 5 After selective leaching, metal content in the leachate of the thermoelectric modules residue. (wt.%)

Al	Bi	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Te
0	18	1	0	0	0	3	0	0	78

4.5 용매추출 실험

4.5.1 모의용액의 용매추출

침출 수용액속의 Te을 회수하고 불순물을 효과적으로 분리할 수 있는 방안에 대한 연구를 실시하였다. 우선 모의 시료(Na_2TeO_3 , Alfa Aesar, 99.5%)를 사용하여 Te의 용매추출거동을 파악하기 위한 실험을 수행하였다. Te 용매추출실험 추출제로는 중성 추출제인 TBP(Tri-n-Butyl Phosphate, Yakuri pure Chemical Co.)를 사용하였다. Table 6에 물리화학적 특성을 나타내었다. 희석제로는 Escaid 110을 사용하였다.

Table 6 Chemical and physical properties of TBP.

Appearance	Colorless(yellowish when impure)
Chemical formular	$C_{12}H_{27}O_4P$
Density	0.9727 g/cm ³
Average molecular Weight	266.32 g/mol
Boiling point	289°C
Solubility	1mL/165mL of water

1) 반응시간에 따른 Te 추출율

Fig. 21은 Te초기농도 1000ppm, 50% TBP in Escaid110, O/A 1:1, pH -1.36 ~ 0.5 조건에서 시간경과에 따른 Te의 추출실험결과를 보여주며 추출시간 시험한 pH영역에서 추출시간 5분 이내에 평형에 도달하였으며, pH가 낮아질수록 Te추출율이 높아졌으며 pH -0.5이하에서 Te추출율이 99%이상 됨을 알 수 있었다.

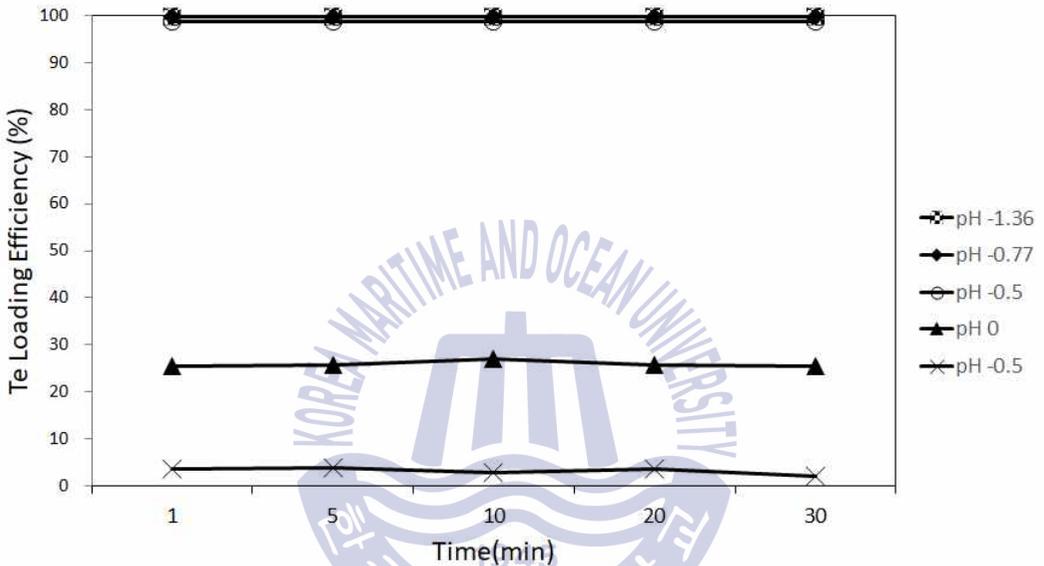


Fig. 21 Effect of reaction time on the extraction of Te. (condition: Te 1000ppm, TBP 50% in Escaid 110, O/A=1:1)

2) pH변화에 따른 Te 추출율

Fig. 22에 pH변화에 따른 Te추출 특성을 나타내었다. Te초기농도 1000ppm, 50% TBP in Escaid110, O/A 1:1, 추출시간 5분에서 pH -1.36 ~ 0.5 변화에 따른 Te의 추출실험결과를 보여주며 pH -0.5이하에서 Te추출율이 99%이상임을 알 수 있었다.

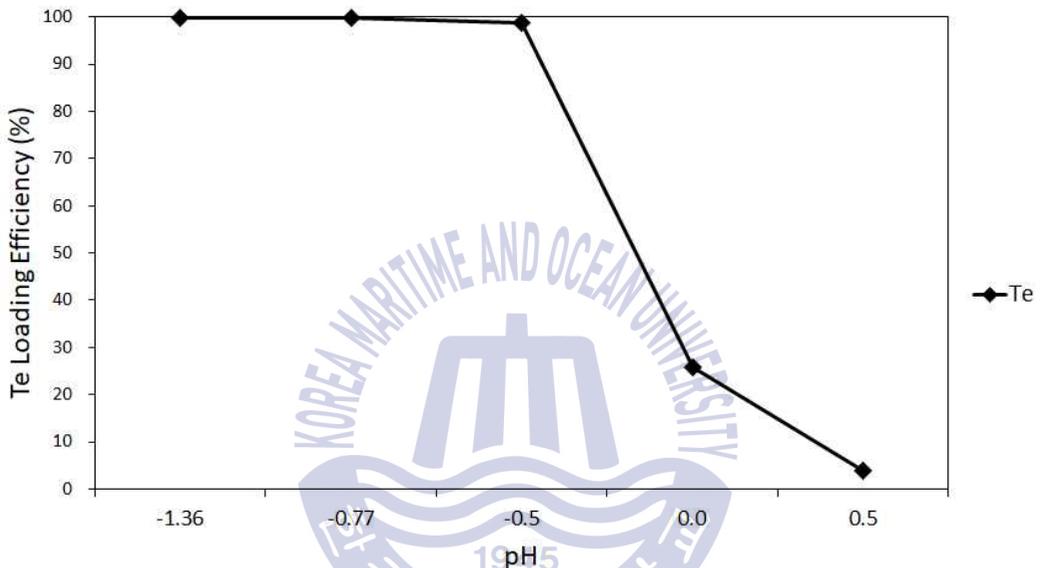


Fig. 22 Effect of pH on the extraction of Te. (condition: Te 1000ppm, TBP 50% in Escaid 110, O/A=1:1)

3) TBP농도 변화에 따른 Te 추출율

Fig. 23은 TBP농도변화에 따른 Te추출율을 나타내었다. Te초기농도 1000ppm, O/A 1:1, 추출시간 5분에서 TBP농도변화에 따른 Te의 추출실험결과를 보여주며 TBP농도 30%이상에서 Te추출율이 95%이상임을 알 수 있었다.

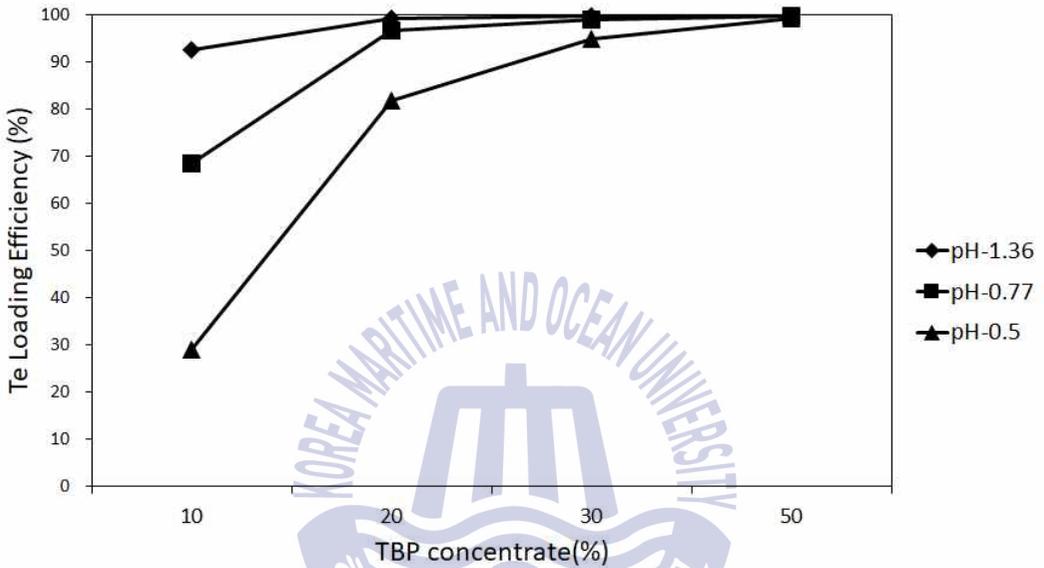


Fig. 23 Effect of the concentration TBP on the extraction of Te. (condition: Te 1000ppm, TBP 50% in Escaid 110, O/A=1:1)

4) O/A비 변화에 따른 Te 추출율

Fig. 24는 O/A비 변화에 따른 Te추출율을 나타내었다. Te초기농도 1000ppm, 30% TBP, 추출시간 5분에서 O/A비 변화에 따른 Te의 추출실험결과를 보여주며 O/A비 1이상에서 Te추출율이 95%이상임을 알 수 있었다.

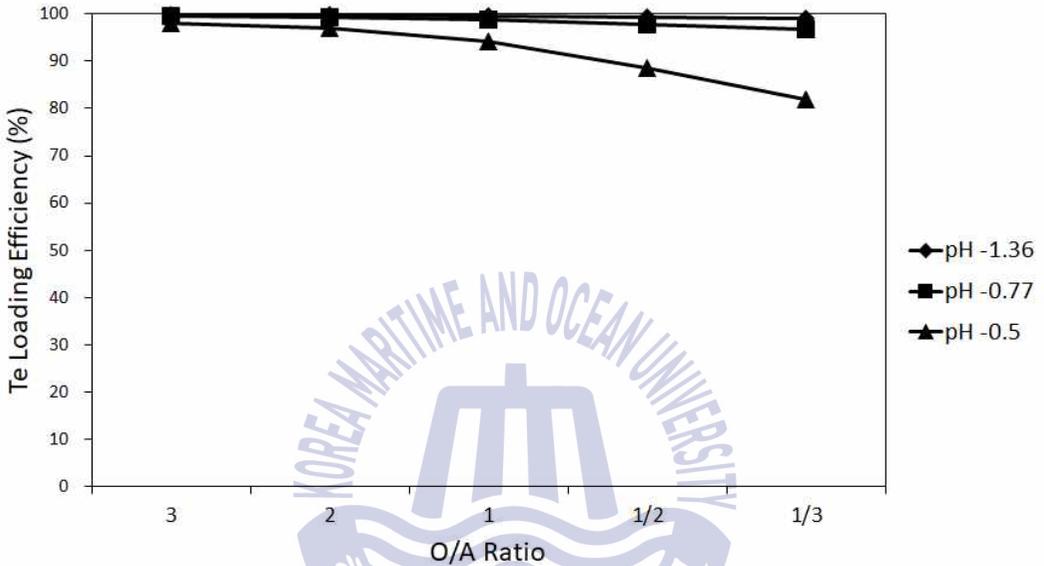


Fig. 24 Effect of O/A ratio on the extraction of Te. (condition: Te 1000ppm, TBP 30% in Escaid 110, Time 5min)

5) Te 초기 농도변화에 따른 추출율

Fig. 25에 Te초기농도의 변화에 따른 Te추출 특성을 나타내었다. 30% TBP, 추출시간 5분, O/A 1:1, pH -1.36에서 Te초기농도의 변화에 따른 Te의 추출실험결과를 보여주며 Te초기농도가 증가하여도 Te추출율의 감소는 미미하였다.

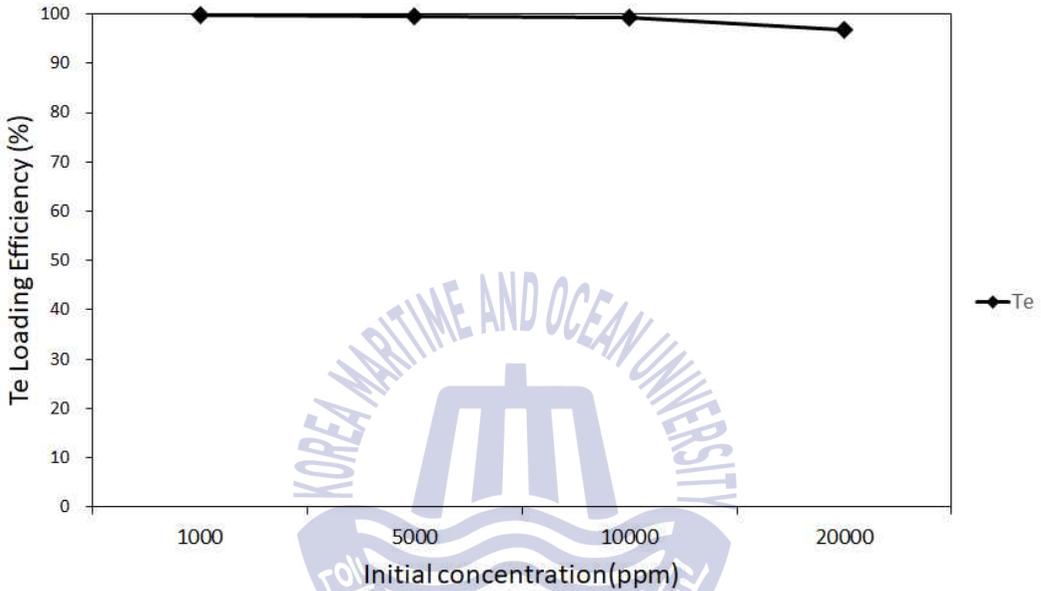


Fig. 25 Effect of the Te initial concentration on the extraction of Te.
(condition: pH -1.36, TBP 30% in Escaid 110, O/A=1:1, Time 5min)

4.5.2 폐열전모듈 침출액의 용매추출

1) 폐 모듈침출액의 TBP 농도별 추출실험

실제 폐열전모듈을 염산으로 불순물을 제거하고 고체잔사를 왕수로 침출한 용액에서 Te의 회수 및 불순물을 제거시킬 방법으로 용매추출법을 이용하였다. 초기 침출액의 금속 성분은 Table 7과 같고 Fig. 26에 각 원소의 추출율을 나타내었다. 실험결과 TBP 50%에서 Te의 추출율은 약 22% 였으나 TBP 100%에서는 85%까지 증가하였다. Sb와 Fe는 TBP 25%이상의 농도로 추출시 90%이상 추출율을 보였다.

Table 7 초기 수용액상의 금속 함량 (mg/kg)

element	Al	Bi	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Te
ppm	18.5	49945	374	36	72	18	16530	1712	173	72300

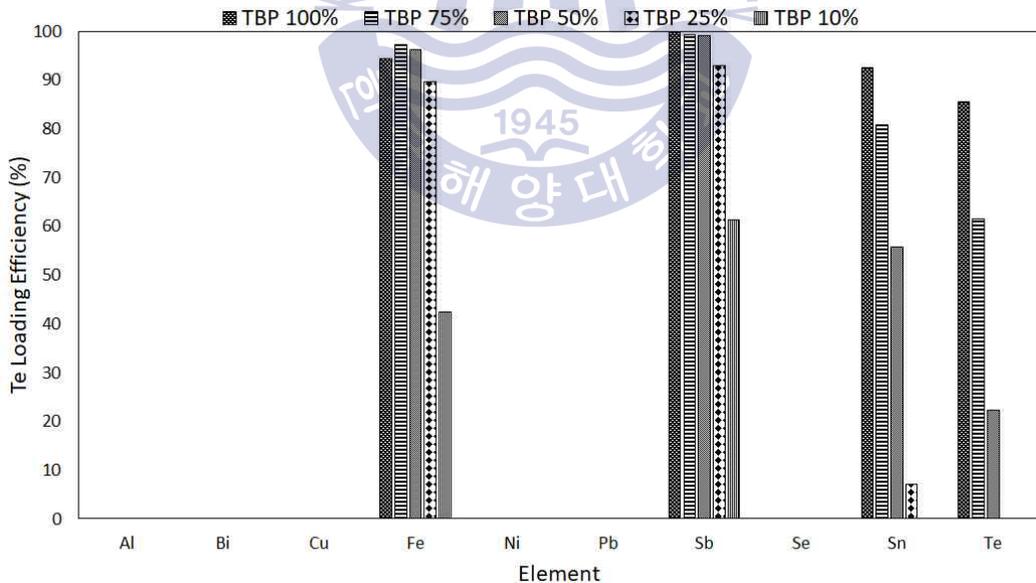


Fig. 26 Extraction rate of each element according to TBP concentration.(%)

2) 침출액속의 질산 농도 변화에 따른 추출실험

Table 8과 Fig. 27은 유기상을 50% TBP로 사용하여 수용액상에 질산을 일정 농도로 첨가 한 후 추출 실험 한 결과를 나타내었다. 실험결과 질산 농도가 높아질수록 Te 추출율은 감소하고 질산농도가 25%이상일 경우 추출이 되지 않음을 알 수 있었다.

한편 Sb는 질산 농도가 높아짐에 따라 추출율이 증가 하였는데 질산 43%일 때 추출율이 약 95%가 되었다. 용매추출실험 결과 Sb가 주 불순물로 존재하여 용매추출 실험에서는 왕수 침출액의 HNO₃ 및 HCl 농도를 조절하여 주요 불순물인 Sb를 제거하였다. 따라서 실험결과를 바탕으로 초기 왕수 침출액에 질산을 첨가하여 50%이하의 TBP를 이용한 추출로 주 불순물중 하나인 Sb를 제거할 수 있음을 확인 하였고 Sb가 제거된 수용액에 염산을 첨가하여 Te 추출율을 증가시킬 수 있었다.

Table 8 왕수 침출액속의 질산 농도 변화에 따른 추출실험 결과 추출율(%)

element HNO ₃	Al	Bi	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Te
HNO ₃ 43.3(%)	0	0	0	49.3	0	0	94.7	0.8	25.3	0.0
HNO ₃ 25.8(%)	0	0	0	68.2	0	0	66.9	2.3	41.5	0.4
HNO ₃ 20.3(%)	0	1.3	0	64.7	0	0	58.6	2.3	64.2	13.2
HNO ₃ 14.5(%)	0	0.6	1.2	84.9	0	0	39.1	11.5	41.8	37.2

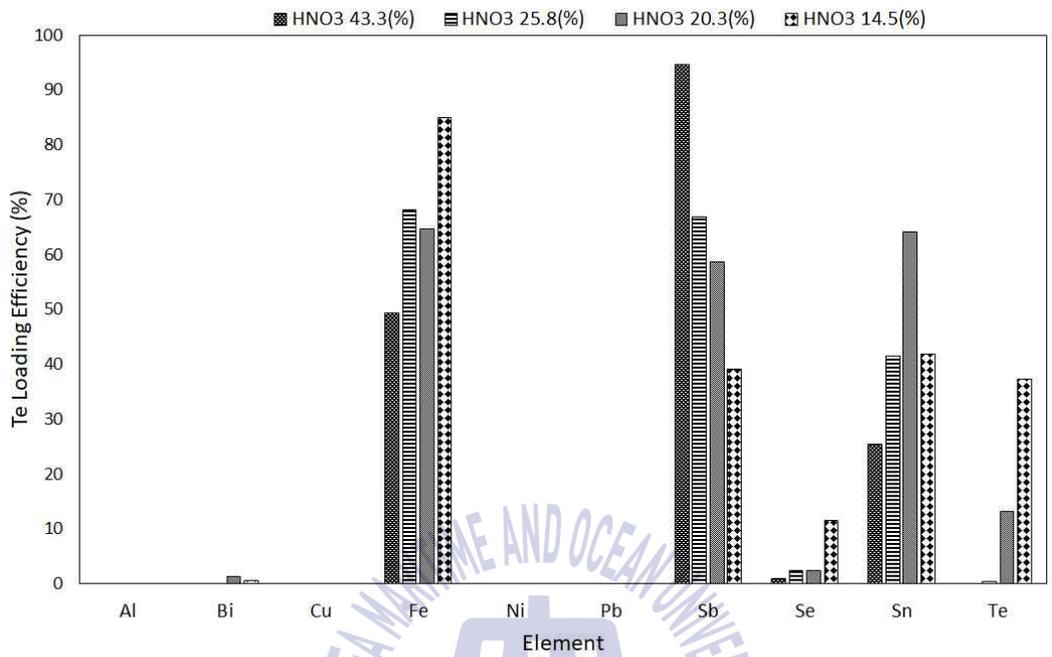
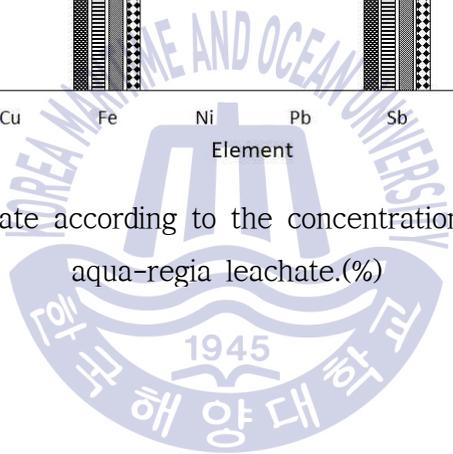


Fig. 27 Extraction rate according to the concentration of nitric acid in the aqua-regia leachate.(%)



3) 침출액속의 염산 농도 변화에 따른 추출실험

Table 9와 Fig. 28은 유기상을 50% TBP를 사용하고 수용액상에 염산을 일정 농도로 첨가 한 후 추출 실험 한 결과를 나타내고 있다. 같은 농도의 TBP로 추출했을 때 Te 추출율이 염산농도에 따라서 74 ~ 90%까지 증가하였음을 알 수 있었다. Sb와 Fe는 염산 농도 변화에 큰 영향을 받지 않는 것으로 보이며 Bi, Se는 미세하게 추출율이 증가 하였다.

초기 수용액중 주요 불순물인 Bi와 Sb중 Bi는 염산농도 31.5%일때 Te과 분리 시킬 수 있었으나 Sb는 분리가 되지 않았다.

질산첨가 실험과는 달리 염산을 첨가하였을 때는 염산 농도가 낮을수록 Te 추출이 일어나지 않았는데 이것은 Te이 수용액중에서 음이온인 Cl^- 와는 쉽게 리간드 화합물을 형성하여 추출에 적합한 중성 분자로 존재하나, NO_3^- 와는 리간드 화합물 형성이 어렵다는 사실을 말해준다. 따라서 Te을 추출하고자 하는 경우에는 매개체로 염산 수용액을 사용하여야 한다는 것을 알 수 있었다.

Table 9 왕수 침출액속의 염산 농도 변화에 따른 추출실험 결과 추출율(%)

element HCl	Al	Bi	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Te
HCl 31.5%	0	0	0	96.4	0	0	100.0	56.1	89.0	90.2
HCl 22.5%	0	0.9	0	99.4	0	0	99.8	3.5	91.3	80.1
HCl 19.5%	0	1.5	0	96.3	0	0	97.8	2.4	92.3	76.9
HCl 18%	0	2.8	0	94.2	0	0	93.6	4.0	91.2	74.6

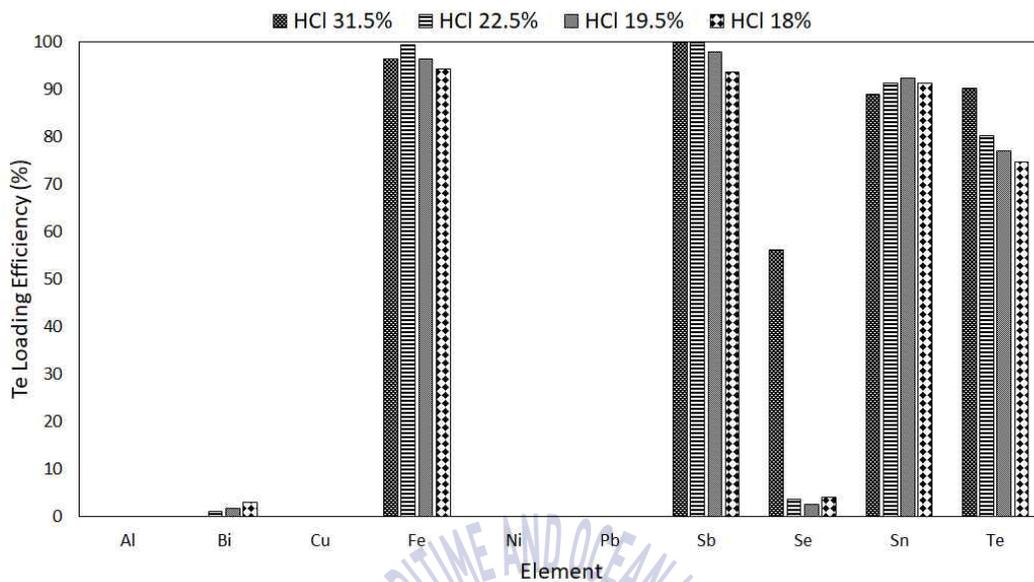
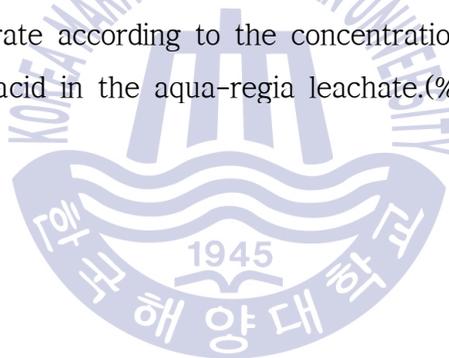


Fig. 28 Extraction rate according to the concentration of hydrochloric acid in the aqua-regia leachate.(%)



4) 용매추출을 이용한 Te 고순도화

폐열전모듈을 HCl 침출한 후 잔사를 왕수로 침출하여 침출액에 함유되어 있는 Te와 불순물을 분리하기 위해 용매추출 실험을 수행하였다. 추출용매로 TBP를 사용하였고 탈거액으로 HCl을 사용하였다. 용매추출 조건은 모의시료를 사용하여 용매추출 최적조건인 30% TBP, O/A비율 = 1, pH = -1.00 이었으며, 탈거액은 10% HCl 용액을 사용하였다. 30% TBP를 사용하여 추출실험을 수행한 결과 Te와 Sb의 추출율이 90%이상으로 2성분이 분리되지 않았으나 주요 불순물인 Bi, Cu, Se의 추출율이 1% 미만으로 나타나 효과적으로 분리되었음을 확인하였다. Te과 함께 추출된 Sb는 10% HCl의 탈거 공정에서 탈거되지 않아 Te와 분리되었다. Table 10은 TBP 4단 추출 후 성분 분석 결과를 나타내며 액상 내 Te 순도가 99.9% 이상임을 확인하였다.

Table 10 4단 용매추출에 의한 열전모듈 불순물 제거 후 분석 결과 (ppm)

Te	Bi	Sb	Sn	Cu	Pb	Se	Ni	Al
3376	0.53	1.2	0	1.42	0	0	0	0



4.6 텔루륨 중화침전

Fig. 29의 텔루륨 Eh-pH diagram과 같이 Te은 pH 4~7사이의 중성 영역에서만 침전물이 형성되고, 산성 혹은 알칼리 영역에서는 용해되는 특징을 알 수 있다. Fig. 30은 용매추출 후 정제된 수용액의 pH를 증가시켜 중성영역에서 형성된 침전물을 여과 건조 시켜 얻어진 TeO₂ 텔루륨 산화물 모습이다. Fig. 31은 침전물의 XRD 회절분석결과로써, 침전물이 TeO₂라는 것을 알 수 있었다. H₂O 첨가에 의해 텔루륨이 침전되는 반응은 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

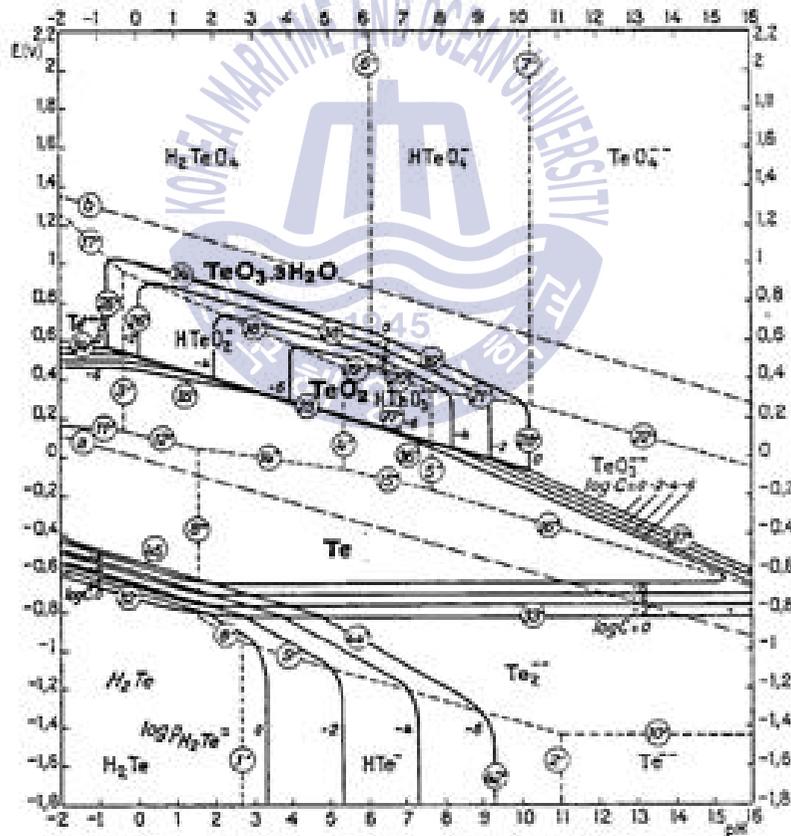


Fig. 29 Potential-pH equilibrium diagram for the system tellurium-water, at 25°C



Fig. 30 The photograph of TeO₂ precipitate.

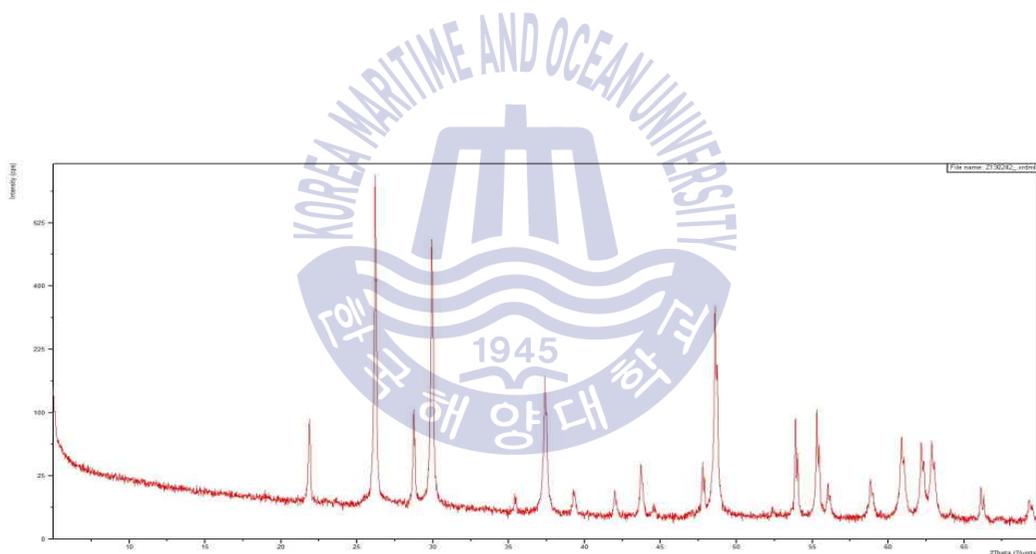


Fig. 31 XRD of TeO₂ precipitate.

4.6 텔루륨 회수공정도

폐 열전모듈로부터 텔루륨을 회수하기 위해서 파분쇄, 산 침출, 용매추출의 처리가 필요하며 Fig. 32에 회수공정도를 나타내었다.

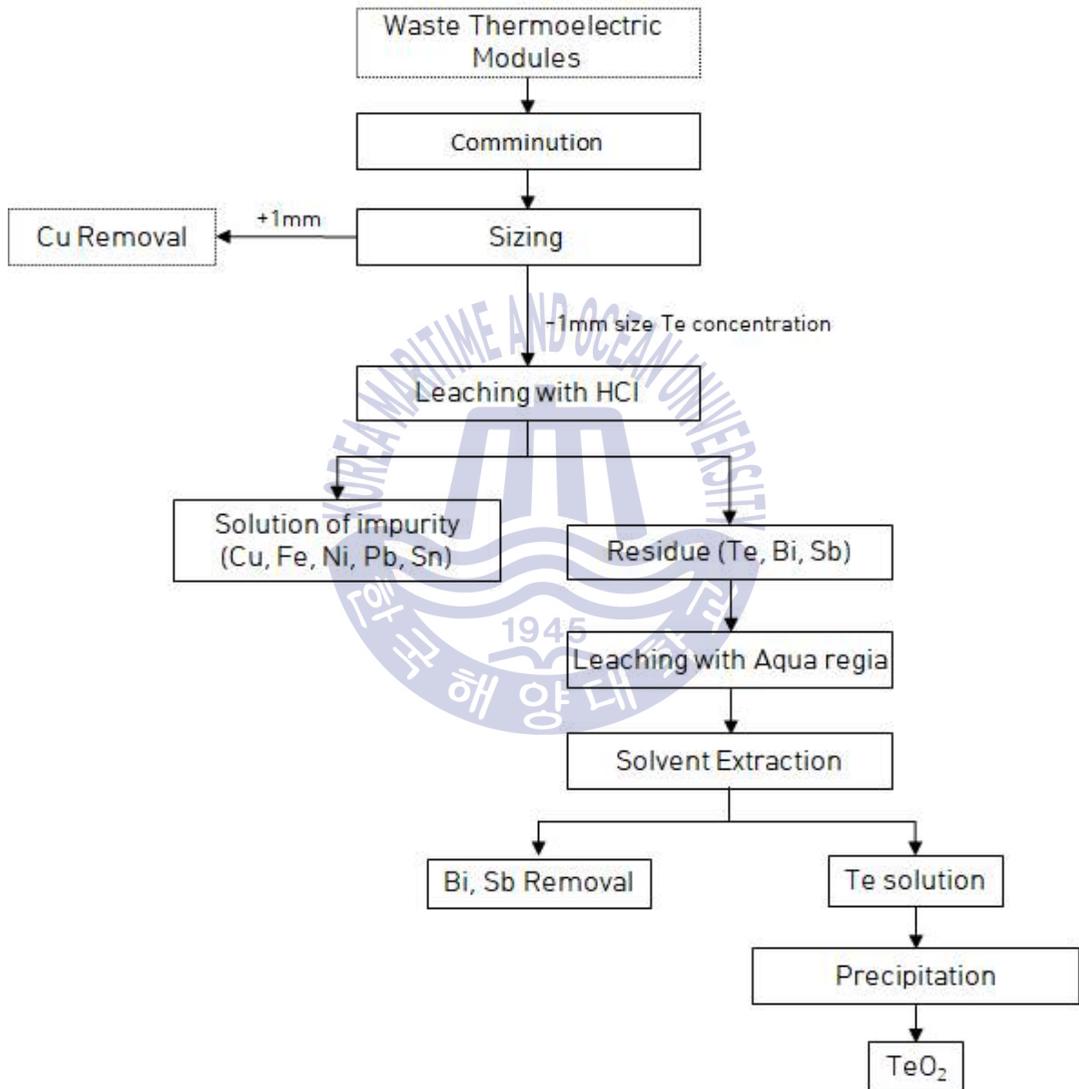


Fig. 32 Flow sheet for the recovery of Tellurium from waste thermoelectric modules

제 5 장 결 론

본 연구에서는 폐열전모듈을 파·분쇄하여 물리적 농축을 시킨 후 산 침출제를 사용하여 텔루륨을 침출시켰다. 텔루륨 침출용액의 모의 용액을 만들어 TBP를 이용한 용매추출실험을 진행하였다. 파분쇄를 통해 텔루륨을 농축시키고 입도분급을 통해 구리를 제거하였다. 염산 침출을 통해 구리, 철, 니켈, 납, 주석을 용해시키고 고액분리를 통해 잔사에 남은 텔루륨, 비스무스, 셀레늄을 분리시켰다. 침출 잔사에 존재하는 텔루륨을 용해시키기 위해 왕수 침출을 실시하고 침출액의 용매추출 공정에서 텔루륨의 순도를 99%이상으로 정제하였다. 액상으로 존재하는 텔루륨을 고체화시키기 위해 중화침전을 이용해 산화텔루륨 분말을 얻을 수 있었다.

1. 분쇄 및 입도 분급에 의해 Te를 -1mm 분쇄물에 약 100%농축시켰고, 또한 주요 불순물인 Cu를 Te로부터 분리시킬 수 있었다.

2. HCl을 사용한 선택적 침출에 의해 최적조건 염산 12M, 광액농도 200g/L, 교반속도 500rpm, 반응온도 60°C에서 3시간 침출 시 Cu, Fe, Ni, Pb, Sn이 98% 이상 용해되었고 Al 96%, Sb 85%, Bi 73% 정도 침출 제거시킬 수 있었다. Se와 Te는 1% 이내로 침출되었다.

3. 염산침출 잔사를 왕수용해 시 용액내 금속 함량은 Te 78%, Bi 18%, Sb 3% 그 외 금속은 1%이하로 나타났다.

4. 모의용액시료를 이용한 Te 용매추출 실험 결과 30% TBP, O/A비율 1:1, pH=-1.3, 반응시간 5min 조건에서 Te이 99%이상 추출되는 것을 확인하였다.

5. 폐열전모듈 왕수침출액의 용매추출시 질산을 첨가함에 따라 Te과 Bi의 분리가 가능해지고 염산을 첨가하여 Te과 Sb의 분리가 가능함을 확인하였다.

6. 폐열전모듈의 물리적 전처리 및 선택적 침출, 왕수 침출을 통해 98% 이상

Te을 회수하였고 용매추출을 통해 Te의 순도 99.9%로 분리·정제하였다.

현재 열전모듈로부터 텔루륨의 회수 연구가 전무한 상황에서 본 연구를 통해 습식제련 공정을 개발하였고 연구 결과 텔루륨이 염산에 용해되지 않는 특성을 이용해 선택적 침출을 통해 Te을 제외한 Pb, Ni, Sn, Sb를 99% 이상 제거함으로써 고체 잔사에 남은 텔루륨을 회수하는데 용이하였다. 수용액상에 녹아 있는 금속 원소가 많을수록 용매추출공정은 복잡해지는데 선택적 침출을 통해 분리정제 공정을 간소화할 수 있었다.



참고문헌

- 김태영, 2015. *유기산 용액에서 용매추출을 이용한 구리 및 코발트 회수*. 석사학위논문. 포천:대진대학교.
- 김효섭, 홍순직, 2012. 텔레늄 소재의 현황 및 재자원화 기술동향. *한국분말야금학회*, 19(3), pp.232-238.
- 산업통상자원부, (in press). *텔레늄(Te) 재활용 및 고순도화 기술*, 세종:산업통상자원부.
- 염희택, 김수식, 2002. *일반금속제련*. 문운당.
- 이성훈 등, 2012. 황산용액에서 해사 티탄철석내의 티타늄 침출거동. *한국지구시스템공학회지*, 49(3), pp.299-308.
- 이용조, 1985. *습식제련공학*. 문운당.
- 전황수, 장문규, 2014. 열전소자 시장 및 개발동향. *전자통신동향분석*, 29(6), pp.104-112.
- 정인상, 2014. *노트북 PCBA로부터 Au회수에 관한 연구*. 석사학위논문. 서울:한양대학교
- 최정오, 2002. *폐PCBs로부터 귀금속(Au, Ag등)의 선택적 침출공정*. 석사학위논문. 광주:전남대학교.
- 하운철, 1999. *습식제련법을 이용한 텔루륨의 회수에 관한 연구*. 석사학위논문. 서울대학교.
- 허기수, 2007. *동 전해 부산물로부터 고순도 텔루륨(Te) 회수에 관한 연구*. 석사학위논문. 울산대학교

- Balasaheb M. Sargar, Sandip V. Mahamuni, Mansing A. Anuse, 2011. Sequential separation of selenium(IV) from tellurium(IV) by solvent extraction with N-n-octylaniline Analysis of real samples. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15, pp.177-185.
- B.M. Sargar, M.A. Anuse, 2001. Liquid-liquid extraction study of tellurium(IV) with N-n-octylaniline in halide medium and its separation from real samples. *Talanta*, 55, pp.469-478.
- Churl Kyoung Lee, Kang-In Rhee and Hun-Joon Sohn, 1997. The recovery of tellurium from copper anode slimes by hydrometallurgical processes. *Journal of Korean Institute of Resources Recycling*, 6(3), pp.41-45.
- Dilip Kumar Mandal, Badal Bhattacharya, Raj Dulal Das, 2004. Recovery of tellurium from chloride media using tri-iso-octylamine. *Separation and Purification Technology*, 40, pp.177-182.
- Hyunsung Jung, Nosang V. Myung, 2011. Electrodeposition of antimony telluride thin films from acidic nitrate-tartrate baths. *Electrochimica Acta*, 56, pp.5611-5615.
- Kang-In Rhee, Churl Kyoung Lee, Yoon-Cheol Ha, Goo-Jin Jeong, Han-Soo Kim, Hun-joon Sohn, 1999. Tellurium recovery from cemented tellurium with minimum waste disposal. *Hydrometallurgy*, 53, pp.189-201.
- L. David Roper, 2010. *Tellurium Depletion Including Recycle*. [Online] Available at: <http://www.roperld.com>. [Accessed 4 September 2017].
- Lei Zhang, Min Zhang, Xingjia Guo, Xueyan Liu, Pingli Kang, Xia Chen, 2010. Sorption characteristics and separation of tellurium ions from aqueous solutions using nano-TiO₂. *Talanta*, 83, pp.344-350.
- Madhusree Bandyopadhyay, Siddhartha Datta, Shyamal K. Sanya, 1996. Correlation of mass transfer coefficients for tellurium (IV) extraction with

- instantaneous reaction in a modified Lewis cell. *Hydrometallurgy*, 42, pp.115-123.
- M. Bandyopadhyay, S. Datta, S.K. Sanyal, 1996. A mass transfer model for the hydrometallurgical extraction of Te(IV) by tri-n-butyl phosphate. *Hydrometallurgy*, 43, pp.175-185.
- Madhusree Roy Chowdhury and Shyamal K. Sanyal, 1994. Diluent effect on extraction of tellurium (IV) and selenium (IV) by tri-n butyl phosphate. *Hydrometallurgy*, 34, pp.319-330.
- Madhusree Roy Chowdhury and Shyamal K. Sanyal, 1993. Separation by solvent extraction of tellurium(IV) and selenium(IV) with tri-n butyl phosphate some mechanistic aspects. *Hydrometallurgy*, 32, pp.189-200.
- Madhusree Roy Chowdhury and Shyamal K. Sanyal, 1994. Diluent effect on extraction of tellurium (IV) and selenium (IV) by tri-n butyl phosphate. *Hydrometallurgy*, 34, pp.319-330.
- Octave Levenspiel, 1998. *Chemical Reaction Engineering*. 3rd Edition. WILEY
- Pascal V. Grundler, Joe "l Brugger, Barbara E. Etschmann, Lothar Helm, Weihua Liu, Paul G. Spry, Yuan Tian, Denis Testemale, Allan Pring, 2013. Speciation of aqueous tellurium(IV) in hydrothermal solutions and vapors, and the role of oxidized tellurium species in Te transport and gold deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120, pp.298-325.
- Runu Chakraborty, Siddhartha Datta, 1996. Extraction of Te (IV) by liquid surfactant membrane. *Hydrometallurgy*, 43, pp.169-174.
- SUN Zhao-ming, ZHENG Ya-jie, 2011. Preparation of high pure tellurium from raw tellurium containing Cu and Se by chemical method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21, pp.665-672.

Shijie Wang, 2011. Tellurium, Its Resourcefulness and Recovery. *JOM*, 63(8), pp.90-93.

Wenming Wang, Vasilis Fthenakis, 2005. Kinetics study on separation of cadmium from tellurium in acidic solution media using ion-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, B125, pp.80-88.



감사의 글

대학원 입학 후 오랜 시간 끝에 드디어 석사 졸업을 하게 되었습니다. 아직 연구원으로서 배울 점이 더 많지만 석사학위논문이라는 결과물을 이렇게 낼 수 있게 돼서 감사합니다. 논문을 써놓고 보니 부족하고 아쉽기도 하지만 완성되기까지 도움 주신 분들께 감사한 마음을 이렇게 지면으로나마 표현합니다.

가장 먼저 논문 완성까지 많은 지도를 해주신 유경근 교수님께 깊은 감사의 마음을 드립니다. 처음 자원처리공학이라는 수업을 듣고 흥미로워서 실험실로 무작정 찾아 갔을 때 따뜻하게 받아주셔서 실험실 생활을 시작하게 되었습니다. 교수님을 만난 것이 큰 행운이라고 생각하고 있습니다. 교수님이 가르쳐 주신 연구에 대한 자세와 조언 잊지 않고 항상 교수님께 실망시키지 않는 제자가 되겠습니다.

다음으로 최준철 박사님께 감사의 말씀 전하고 싶습니다. 박사님과 함께 일하면서 부족하지만 항상 믿어주시고 제가 능력을 발휘할 수 있도록 이끌어주셔서 감사합니다.

바쁘신 와중에도 논문심사를 맡아주신 윤지호 교수님과 정우근 교수님 정말 감사합니다. 그리고 장원일 교수님, 신성렬 교수님, 임종세 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

대학원 진학부터 졸업까지 많은 도움을 주신 자원처리공학연구실 선배님들 광석이형, 평기형, 홍기형, 경배형, 광훈이형 감사합니다. 학부 때 실험실 생활을 시작 할 수 있게 용기를 주신 의창이형, 동기로서 항상 의지하게 되는 종걸이, 이번학기 논문작성 기간 동안 각종 행정 서류 대신 제출해주느라 고생한 문철이, 경남이, 현지 감사합니다. 이외에도 같이 연구실 생활은 못했지만 도움을 주시는 자원처리공학연구실 선배님들에게도 감사하다는 말씀 전합니다.

그리고 항상 아들 걱정하시면서도 믿어주시는 아버지, 어머니 동생 혜지 감사하고 사랑합니다. 그리고 귀한 따님과 의 결혼을 흔쾌히 허락하여 주시고 부족한 사위를 관심을 갖고 지켜봐 주시는 장인어른 김덕명 님, 장모님 이영선 님, 처제 김정운 감사합니다.

마지막으로 2018년 2월 세상에 나오게 될 아들 사랑하고, 제 인생의 목표를 가지게 해주고 언제나 용기와 믿음을 주는 사랑하는 나의 아내 김정화에게 진심으로 감사의 말을 전합니다.

