



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

염산 및 암모니아 침출에 의한
폐 Sn-Bi-Cu 솔더페이스트로부터
Sn, Cu의 선택적 침출

The Selective Leaching of Sn, Cu
from Waste Sn-Bi-Cu Solder Paste
by Hydrochloric acid and Ammonia Leaching



2016년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

전 상 희

본 논문을 전상희의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장 윤 지 호 (인)

위 원 유 경 근 (인)

위 원 정 우 근 (인)

2015년 12월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vii
1. 서 론	1
1.1 연구배경	1
1.2 선행연구 및 연구목적	5
1.2.1 페솔더 내 금속(Metal)의 침출	5
1.2.2 페Sn-Bi-Cu 솔더 내 금속(Metal)의 선택적 침출	10
1.2.2.1 팽윤	10
1.2.2.2 Sn의 선택적 침출	12
1.2.2.3 Cu의 선택적 침출	14
2. 실험 방법	18
2.1 팽윤	18
2.2 침출	19
3. 연구결과 및 고찰	21
3.1 팽윤	21
3.2 침출	27
3.2.1 Sn의 선택적 침출을 위한 염산침출	27
3.2.1.1 Sn의 선택적 침출을 위한 산소 존재 하의 염산침출	27

3.2.1.2 Sn의 선택적 침출을 위한 질소 주입 하의 염산침출	32
3.2.2 Cu의 선택적 침출을 위한 암모니아 침출	40
4. 결론	47
감사의 글	52
참고문헌	54



List of Tables

Table 1 Definition of E-waste	1
Table 2 The type of solder	3
Table 3 Summary of experimental work carried out on different material/reagent for metals recovery from waste solder	9
Table 4 Composition ratio of waste Sn-Bi-Cu solder	10
Table 5 Thermodynamic data for various ammines	15
Table 6 Gibbs free energies for reactions between copper ion and ammonia	15
Table 7 Components of waste Sn-Bi-Cu Solder	21



List of Figures

Fig. 1 E-waste recycling world market	2
Fig. 2 Average monthly prices of Tin, Bismuth and Copper	4
Fig. 3 Swelling and dissolution of polymer chain	11
Fig. 4 Eh-pH diagram for Cu-NH ₃ -H ₂ O system	17
Fig. 5 Leaching equipment	20
Fig. 6 SEM(Scanning electron microscope) image before swelling	24
Fig. 7 SEM(Scanning electron microscope) image after swelling	24
Fig. 8 XRD results of metal after swelling	25
Fig. 9 FTIR(Fourier-transform infrared spectroscopy) analysis of resin after swelling	25
Fig. 10 The results of leaching efficiency compared to the results before and after swelling	26
Fig. 11 Effects of Sn ⁴⁺ addition on the leaching behavior of tin	28
Fig. 12 Effects of Sn ⁴⁺ concentration on the dissolution of tin, bismuth and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder	28
Fig. 13 The Eh-loga _{Cl⁻} diagram for the Cu ⁺ /Cu ²⁺ -Cl ⁻ -H ₂ O system	30
Fig. 14 Effects of leaching reagent on the dissolution of bismuth	31
Fig. 15 Effects of Sn ⁴⁺ concentration on the dissolution of tin, bismuth and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder	33
Fig. 16 Effects of HCl concentration on the dissolution of tin, bismuth and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder	34

Fig. 17 Effects of agitation speed on the dissolution of tin, bismuth and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder	35
Fig. 18 Coefficient of selectivity of tin	36
Fig. 19 Effects of pulp density on the dissolution of tin, bismuth and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder	37
Fig. 20 Effects of temperature on the dissolution of tin, bismuth and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder	38
Fig. 21 Effect of temperature on the selective extraction of tin from waste Sn-Bi-Cu solder	39
Fig. 22 XRD results of the residue after HCl leaching	39
Fig. 23 Effects of leaching agent on the dissolution of copper from the waste Sn-Bi-Cu solder	41
Fig. 24 Effects of agitation speed on the dissolution of tin, copper and bismuth from the waste Sn-Bi-Cu solder	42
Fig. 25 Effects of pulp density on the dissolution of tin and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder	43
Fig. 26 Effects of temperature on the dissolution of tin and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder	44
Fig. 27 Effects of ammonia concentration on the dissolution of tin and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder	45
Fig. 28 XRD results of the ammonia residue before and after leaching	46
Fig. 29 Overall flow chart expected from this study	51

The Selective Leaching of Sn, Cu from Waste Sn-Bi-Cu Solder Paste by Hydrochloride Acid and Ammonia Leaching

Jeon, Sang Hee

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



Abstract

The recycling market of waste electric and electronic equipment (WEEEs) is growing up in the world due to short life cycle. Printed circuit boards(PCBs) are found in most electronic items. Among them, solder integrates circuits and other electronic devices on PCBs.

Typically Sn-Pb solder has been widely used because of low melting point and outstanding solderability and reliability. The European Union Directive on the restriction of the use of hazardous substances in electrical and electronic equipment(RoHS) prohibited the use of lead in most electronics equipments produced in the EU after 2006. and it increased the use of lead-free solder.

Lead-free solders, generally, contain tin, copper, silver, bismuth, and other metals. Among them, Sn-Bi-Cu solder are widely used in TFT-LCD manufacturing due to relatively low melting point. More than 99% of Sn, Bi, Cu has been imported in Korea, so the present study is aimed at investigating recycling technologies for the recovery of each metals Sn, Bi, Cu from the e-waste solder.

Solder paste, used in the study, generally contains resin and metals. The resin was removed by swelling to leach metal components. The swelling process was conducted under the following conditions; reagent MEK(methyl ethyl ketone), pulp density 50g/L, temperature 25°C, agitation speed 200rpm (with magnetic bar) and swelling time 60minute. After swelling, selective leaching was carried out so as not to require further separation processes.

Ammonia was used to form the copper complex ions for the selective Cu leaching. The effects of leaching factors such as pulp density, agitation speed, temperature and ammonia concentration were investigated to establish the optimum leaching conditions. The leaching efficiency of copper increased with decreasing pulp density or increasing agitation speed. The temperature increase to 50°C enhances the leaching efficiency of Cu and further increase reduces the efficiency. The effects of ammonia concentration was negligible.

Hydrochloric acid with Sn^{4+} was used in order to selectively leaching of the Sn. The effects of Sn^{4+} concentration, HCl concentration, pulp density, agitation speed, temperature were examined. The leaching efficiency of Sn increased with increasing the concentration of Sn^{4+} or HCl and decreasing the pulp density. The leaching efficiency increased to 99% under the leaching conditions; 0.5M HCl concentration with 5000mg/L Sn^{4+} , 300rpm, 50°C, and 1% pulp density.

Therefore in this study, waste Sn-Bi-Cu solder paste can be separated into resin and metals. Tin and copper could be leached selectively by subsequent hydrochloric acid and ammonia leaching, respectively.

Key words : Swelling 팽윤; hydrochloride leaching 염산침출; Ammonium leaching 암모니아 침출; Tin 주석; Copper 구리.



제 1 장 서 론

1.1 연구배경

전기·전자 폐기물이라고 불리는 E-waste는 Table 1과 같이 다양하게 정의될 수 있다(Widmer et al., 2005). E-waste는 세계적으로 매년 2천 ~ 5천만 톤이 발생되고 있으며 최근 전자제품의 라이프 사이클 단축으로 인해 전 세계 E-waste 리사이클링 시장 규모는 2011년에 112.5억 달러에서 2017년 197.4억 달러 규모(CAGR(Compound annual growth rate) 9.3%)로 성장할 것으로 예상된다(Frost & Sullivan, 2013; SK C&C, 2014). Fig. 1은 세계 E-waste 리사이클링 시장 규모 변화를 나타낸 그래프이다.

Table 1 Definition of E-waste(Widmer et al., 2005)

출처	정의
EU WEEE Directive (EU, 2002)	폐기 시점에 제품의 일부였던 모든 부품, 하위 부품, 소모품을 포함하는 폐기물인 전기 혹은 전자제품
Basel Action Network (Puckett and Smith, 2002)	대규모 가전제품(냉장고, 에어컨), 이동전화, 개인음향기기, 가전, 컴퓨터 등을 포괄하는 지속적으로 증대하는 광범위한 전자 장비를 포괄
OECD (2001)	폐기단계에 이른 전력을 사용하는 모든 기기

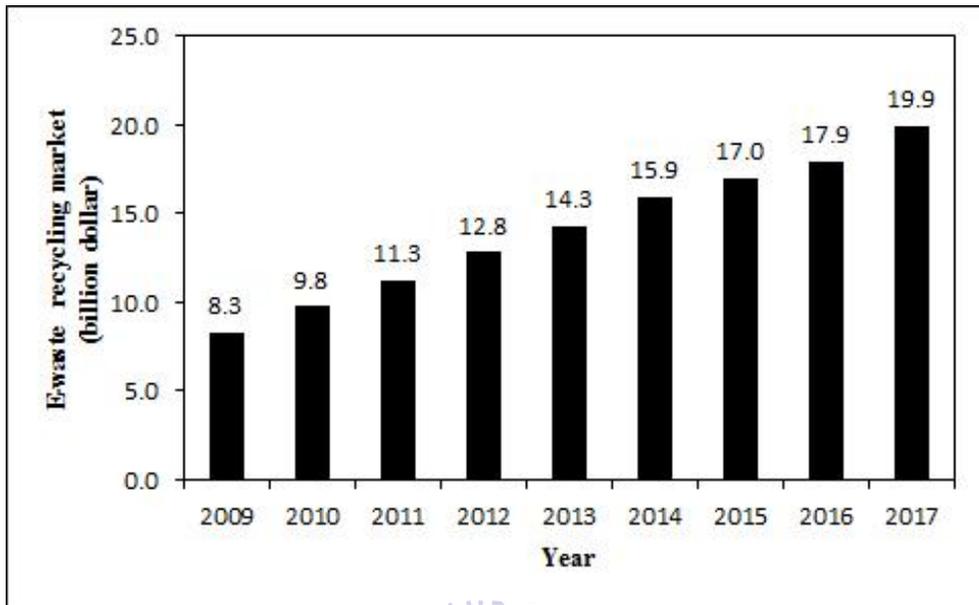


Fig. 1 E-waste recycling world market(Frost & Sullivan, 2013)

E-waste 내에는 인쇄회로기판(Printed Circuit Boards: PCB)이 포함되어 있으며, 이러한 PCB내에는 각 부품을 기계, 전기적으로 이어주기 위해 솔더(Solder)가 사용된다. 솔더는 용점이 90~450°C 범위에 있는 납땜용 합금을 의미하며 형태는 바(bar), 와이어(wire), 크림(cream), 볼(ball), 테이프(tape)등이 있다(Table 2). 국내 솔더 시장은 연간 약 320억 원이며, 전 세계적으로 약 2,100억 원대의 시장이 형성되어 있다(정우광 등, 2011).

2006년 이전에는 낮은 용점과 높은 강도로 인해 Sn-Pb계 솔더가 많이 사용되었다. 하지만 2006년 7월 1일 이후 EU에서는 생산된 전자제품 소비재에 유해물질 사용을 규제하는 RoHS(Directive on the restriction of the use of hazardous substances in electrical and electronic equipment)의 지침을 발효함에 따라 인체에 유해한 납을 사용한 제품뿐만 아니라 제품제조공정에서의 납성분의 사용을 법적으로 규제하고 있어 Pb를 포함하지 않는 무연 솔더가 상용화 되고 있다.

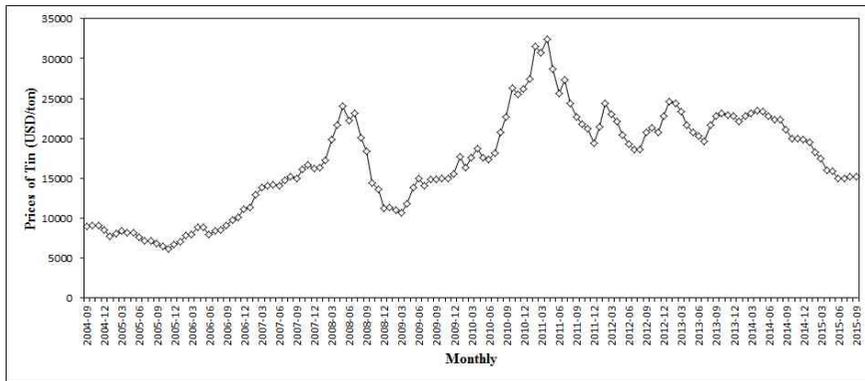
Table 2 The type of solder

Type	Purpose
Bar solder	막대모양의 솔더. 웨이브 납땜 기기(Wave soldering machine)에 사용
Wire solder	전자기기 조립 배선에 사용
Solder paste	표면 실장 기술 (SMT; Surface Mounter Technology)에 사용
Tape solder	실크 스크린(Silk-screen) 인쇄 배선 판 도포에 사용
Ball-type solder	BGA(Ball Grid Array)에 사용

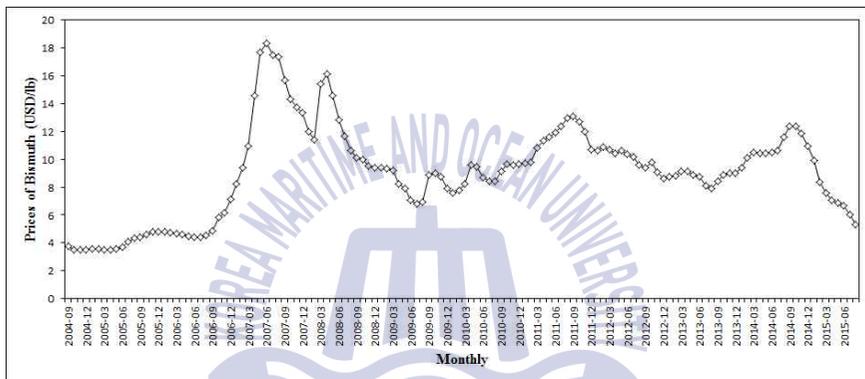
무연 솔더는 기관과 접합성을 좋게 하는 Sn이 주 성분이며 Sn에 In, Bi, Cu, Ag, Zn 등을 첨가시켜 생산한다(이호영, 2002). 그 중 Sn-Bi-Cu계 솔더는 용융점이 낮아 TFT-LCD 제조와 같은 저온실장이 요구되는 공정에 많이 사용되고 있다(GU & CHAN, 2008).

국내 Sn, Bi, Cu 등 대부분의 금속은 99% 이상 수입에 의존하고 있다. Fig. 2는 한국자원정보서비스(Korea mineral resources information service)에서 제공한 2004년도부터 2015년도까지 Sn, Bi, Cu 각 금속의 가격변화로서 Sn의 경우 2005년 톤당 6400달러에서 2011년도 32500달러까지 5배가량 가격변화가 일어난 것을 확인할 수 있다. Bi 또한 2004년에 비해 2007년도에 5배가량 가격변동이 있는 것을 확인할 수 있었으며 Cu 또한 가격이 3배가량 증가한 사례가 있음을 확인할 수 있었다.

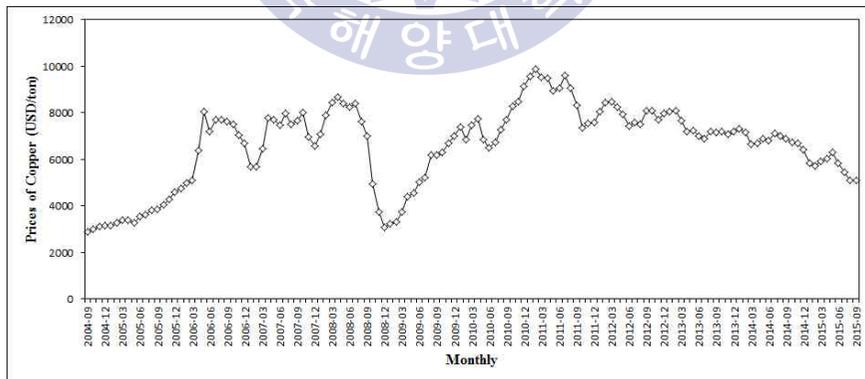
이에 본 연구는 수급불안 및 가격변동에 대처하기 위해 재자원화 기술개발이 요구된다고 판단하여 Sn, Bi, Cu 금속의 안정적인 수급확보 방안을 얻기 위해 E-waste내 존재하는 Sn-Bi-Cu솔더로부터 Sn, Bi, Cu 각 금속의 회수를 진행하고자 하였다.



(a) Price of tin



(b) Price of bismuth



(c) Price of copper

Fig. 2 Average monthly prices of tin, bismuth and copper (Korea mineral resources information service)

1.2 선행 연구 및 연구 목적

1.2.1 폐슬더 내 금속(metal)의 침출

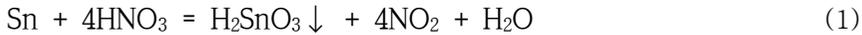
E-waste 내 존재하는 금속(metal)을 회수하기 위한 방법들로는 건식제련법(Pyrometallurgy)과 습식제련법(Hydrometallurgy) 등의 방법들이 존재하며 그 중 건식제련법이 일반적으로 적용되어 왔다(Akcil et al., 2009; Cui and Zhang, 2008; Tuncuk et al., 2012; Yazici and Deveci, 2009). 건식제련법의 경우 대량처리가 가능하다는 장점이 있으나 높은 열에너지 소비, 유해가스 배출, 대규모 설비 필요 및 일부 금속의 회수가 어려운 단점이 있다(이화조, 2003; Goosey & Kellner, 2013; Konishi et al., 2014; Yoo et al., 2012). 습식제련법은 건식제련법에 비해 적은 열에너지 소비, 소규모에서부터 필요에 따라 규모를 늘릴 수 있는 점 및 각 금속을 선택적으로 회수할 수 있다는 점에서 대안으로 적용할 수 있다(엄희택과 김수식, 1993; Tuncuk et al., 2012).

습식제련법이란 광석 또는 정광중의 목적금속을 적당한 수용액 용매로 녹여 내고 이 용액에서 화학적 또는 전기화학적으로 금속 이온을 환원하여 금속을 채취 혹은 목적금속의 순수한 화합물을 침전시키는 방법이다. 그 중 목적 금속을 적당한 용매에 녹여 그 용매에 맥석을 잔사(Residue)로 남기는 조작을 침출(Leaching)이라 한다. 침출은 습식제련의 대표적인 공정 중 하나로 용매는 화학적으로 안정하며 목적 금속을 선택적으로 빨리 용해하고 대상 염의 용해도가 크며 용액으로부터 금속을 쉽게 환원, 채취할 수 있는 것을 사용한다. 침출은 pH영역에 따라 알칼리 침출(Alkaline leaching), 산 침출(Acid leaching), 수 침출(Water leaching)으로 분류된다(엄희택과 김수식, 2002).

폐 Sn-Bi-Cu로부터 각 금속을 침출시킨 선행 연구는 진행된 바 없으나 다른 계의 폐슬더로부터 금속을 침출하는 연구는 진행되어 왔다.

폐 Sn-Pb 슬더로부터 금속(metal)을 회수하는 경우 붕불화수소산(HBF₄)으로 Sn, Pb 모두 용출 시킨 후 분리공정을 거치는 연구(Kamberovic et al., 2009)와 질산(HNO₃)을 사용하여 Pb만을 침출시키고 Sn은 식 (1)과 같이 질산과 반응하여 주석산(H₂SnO₃)으로 침전시킨 후 다시 염산(HCl)으로 재 침출 시키는 연구

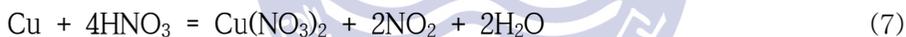
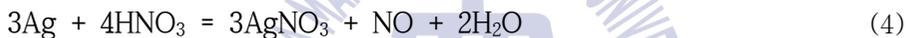
(식 (2)) 등이 수행되었다(Jha et al., 2012).



폐 Sn-Bi 솔더로부터 질산(HNO_3)을 침출제로 이용할 경우 Bi는 식 (3)에 의해 침출이 가능하며 Sn은 식 (1)과 같이 침전된다(Jeon et al., 2015).



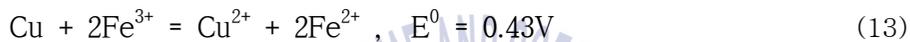
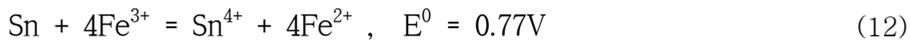
폐 Sn-Ag-Cu 솔더로부터 각 금속(metal)을 회수하는 경우는 질산(HNO_3)을 사용하여 식 (1)과 같이 주석산(H_2SnO_3)으로 침전시키고 식 (4)~(7)과 같이 은과 구리는 침출시켜 분리공정을 거치는 연구가 보고되었다(Amit chaurasia et al., 2013; Yoo et al., 2012).



폐 Sn-Ag-Cu 솔더를 염산(HCl)을 침출제로 사용할 경우 구리의 침출이 어려우므로 산화제인 과산화수소(H_2O_2)를 투입한 연구가 수행되었다(Kim et al., 2014). 과산화수소(H_2O_2)존재 하에 식(8), (9)와 같이 주석과 구리는 침출될 수 있으며 침출 후, 염산용액에 이온상태로 존재할 수 있다. 그러나 은의 경우에는 침출 후 은 이온(Ag^+)과 염소 이온(Cl^-)과 만나 염화은(AgCl)을 형성하여 고체상태로 침전되므로(식(10), (11)), 주석과 구리의 침출액과 염화은(AgCl)을 분리 후 다시 주석과 구리의 분리공정을 거치는 연구가 수행되었다.

산화제의 한 종류인 염화철(FeCl_3)을 투입하여 주석, 구리를 침출시킨 연구도 진행되었다(Lee et al., 2015). 침출제 내 산화제 역할을 지니는 염화철(FeCl_3)을 투입했을 경우 용액 내 3가 철 이온(Fe^{3+})이 존재하게 된다. 수행된 연구에서는 3가 철 이온(Fe^{3+})이 각 Sn, Ag, Cu 금속과 반응하는 식은 (12), (13), (14)와 같

다. 아래의 반응식에서 표준산화환원전위(Standard oxidation-reduction potential; E^0)가 양인 경우는 반응이 우측으로 진행되기 쉽다는 것을 의미하며, 음인 경우는 좌측으로 진행되기 쉽다는 것을 의미한다. 표준산화환원전위(E^0)를 확인하여 봤을 때 주석과 구리는 3가 철 이온과 만나 산화가 용이하나 은은 산화가 용이하지 않음을 확인할 수 있다. 따라서 은은 용매 내 고체 상태로 잔존된다.



산 침출 외에도 미생물 침출을 적용한 연구가 있다. 폐 Sn-Pb, Sn-Ag-Cu, Sn-Cu 솔더를 *Aspergillus niger*(이하 *A. niger*), *Acidithiobacillus ferrooxidans*(이하 *At. ferrooxidans*) 등을 사용하여 금속(metal)을 침출시켰다. *A. niger*을 사용했을 경우 Sn-Pb는 144시간에 99%의 금속이 침출됨을 확인할 수 있었으며 Sn-Ag-Cu는 60시간에 약 98%, Sn-Cu솔더는 96시간에 약 99%의 침출을 확인하였다. *At. ferrooxidans*으로 침출을 진행했을 경우 Sn-Pb솔더는 144시간에 4.2%의 금속의 침출율을 보인 반면 Sn-Ag-Cu와 Sn-Cu솔더는 96시간에 약 97%, 98%의 침출율을 확인하였다(Hocheng et al., 2014).

산 침출을 진행 할 경우 강산이 소비될 뿐만 아니라 침출 후 분리공정이 추가로 필요하다는 점이 있다. 또한 산화제를 투입할 경우에는 지속적인 고가의 산화제 투입으로 인해 공정의 경제성을 저하시킬 우려가 있을 뿐 아니라 과산화수소(H_2O_2)의 경우에는 분해 및 증발이 쉬워 공정의 안정성을 저하시키는 문제도 존재한다. 미생물 침출은 강산을 소비하지 않아 친환경적인 침출이 가능하나 분리공정이 추가로 요구된다는 점이 선행 연구들의 산 침출과 유사하다. 또한 금속들의 98%이상 침출율을 얻기 위해서는 약 60시간 이상의 침출시간이

소요됨을 확인할 수 있다.

따라서 본 연구는 폐 Sn-Bi-Cu솔더 내 각 금속의 선택적인 침출을 진행 하고자 하였으며 이와 더불어 강산 소비와 지속적인 산화제 투입 등의 문제를 해결하기 위한 침출 공정을 확립하고자 하였다.



Table 3 Summary of experimental work carried out on different material/reagent for metals recovery from waste solder

Solder Type	Leaching reagent	Recycled metals	References
Sn-Pb	HBF ₄	Sn(99%), Pb(99%)	Kamberovic et al. (2009)
	HNO ₃	Pb(99%)	Jha et al.(2012)
	<i>A. niger</i>	Sn, Pb(99%)	Hocheng et al. (2014)
	<i>At. ferrooxidans</i>	Sn, Pb(4.2%)	Hocheng et al. (2014)
Sn-Cu	<i>A. niger</i>	Sn, Cu(99%)	Hocheng et al. (2014)
	<i>At. ferrooxidans</i>	Sn, Cu(98%)	Hocheng et al. (2014)
Sn-Bi	HNO ₃	Bi(97%)	Jeon et al.(2015)
	<i>A. niger</i>	Sn, Ag, Cu(99%)	Hocheng et al. (2014)
	<i>At. ferrooxidans</i>	Sn, Ag, Cu(97%)	Hocheng et al. (2014)
Sn-Ag-Cu	HNO ₃	Ag(99%), Cu(99%)	유경근과 이재천(2011), Yoo et al.(2012), Chaurasia et al.(2013)
	HCl / H ₂ O ₂	Sn(>99%), Cu(>99%)	Kim et al, 2014
	HCl / FeCl ₃	Sn(>99%), Cu(>99%)	Lee et al., 2015

1.2.2 폐Sn-Bi-Cu솔더 내 금속(metal)의 선택적 침출

1.2.2.1 팽윤

솔더의 종류는 Table 2와 같이 여러 가지 종류의 솔더가 존재한다. 본 연구에서 사용된 폐Sn-Bi-Cu솔더는 합성수지와 금속이 함께 존재하는 ‘솔더 페이스트(Solder paste)’타입으로 일반적으로 합성수지와 금속이 함께 존재하며 주로 표면 실장 기술(Surface Mounting Technology; SMT)에 사용된다.

Table 4 Composition ratio of waste Sn-Bi-Cu solder.

Composition	Resin	Copper	Tin	Bismuth	Sum
Mass %	16	47	17	20	100

본 연구에서 사용된 폐Sn-Bi-Cu솔더의 조성비를 확인해 보면 합성수지가 약 16%, 금속이 약 84%가 존재하는 것을 볼 수 있다(Table 4). 본 샘플을 바로 침출을 진행할 경우 합성수지가 금속입자 표면을 감싸 침출제와의 접촉을 방해하여 침출 효율을 저하시킬 것을 우려하였다. 따라서 본 연구에서는 침출을 진행하기 전 합성수지와 금속을 분리하는 전처리 과정을 수행하고자 하였다.

기존엔 금속성분과 플라스틱 성분을 분리하기 위하여 물리적 선별법을 많이 사용하였다. 물리적 선별의 경우 공정이 간단하고 폐수발생이 없으나 분리효율이 낮으며 본 연구에서 사용된 솔더와 같이 플라스틱 성분 사이에 존재하는 금속성분은 회수가 어려워 금속의 손실률이 높아진다(이화조 & 이성규, 2003). 따라서 이러한 점을 개선하기 위한 방법으로 유기용매(Organic solvent)를 이용하여 금속과 비금속성분을 분리하는 화학적 처리를 진행하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이때, 비금속성분인 합성수지가 용매에 용해되는 현상을 팽윤(Swelling)이라 한다.

팽윤이란 물질이 용매를 흡수하여 부푸는 것으로 고분자 물질이 용해할 때 볼 수 있는 현상이다. Fig. 3처럼 고분자 물질은 본래의 상태에는 고분자사슬 사이의 상호작용이 강하지만 용매에 투입하게 되면 고분자사슬 사이에 용매분자가 들어가게 되어 부풀어 오르게 된다. 그 후 용매분자에 둘러싸인 고분자사슬이 하나씩 떨어져 용매 속에 분산, 용해되는 것을 팽윤이라 한다.

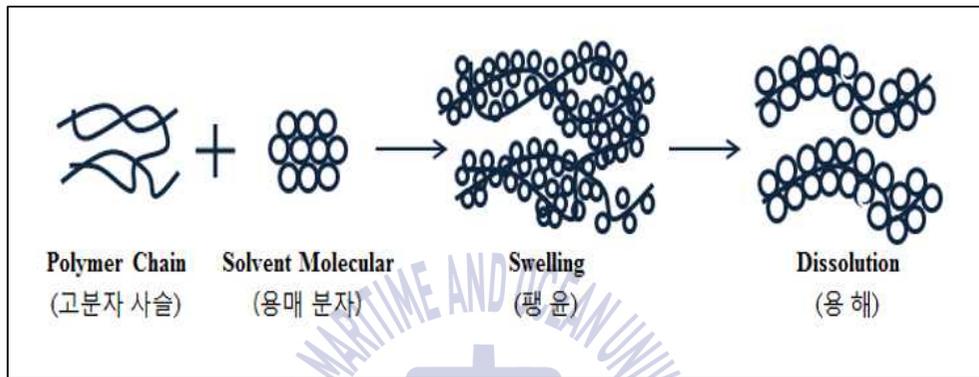


Fig. 3 Swelling and dissolution of polymer chain

Jha et al.,(2012)는 NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)를 이용하여 PCB내 금속과 고분자 수지를 분리한 바가 있다. 김종석 등(2012)은 WPCBs(Waste Printed Circuit Boards)에 존재하는 금속을 얻기 위해 금속에 접촉되어 있는 고분자 수지의 분리를 목적으로 Dimethylformamide(DMF) 용매와 어트리션 밀(Attrition mill) 반응기를 사용하여 반응조건의 변화를 통해 WPCBs에서 고분자 수지의 분리효율을 고찰하였다. 이재천과 유재민(2009)은 N, N-Dimethylformamide, Methyl ethyl ketone(MEK), Tetrahydrofuran(THF)등등의 유기용매를 사용하여 플라스틱과 금속과의 분리하고자 하였다. 결과적으로 금속의 회수율이 99%이상인 것을 확인할 수 있으나 진행한 유기용매의 종류에 대해선 확인할 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 유기용매를 사용하여 합성수지와 금속을 분리가능하다고 판단하여 팽윤공정을 진행하였으며 사용된 용매는 다른 유기용매에 비해 상대적으로 낮은 독성과 적은 비용이 드는 MEK을 선정하여 팽윤을 진행하였다 (Tsunekawa et al., 2008).

1.2.2.2 Sn의 선택적 침출

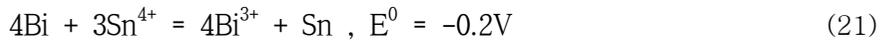
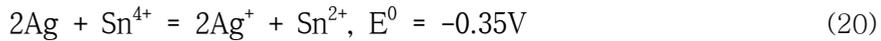
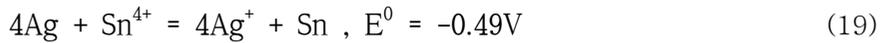
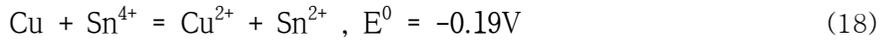
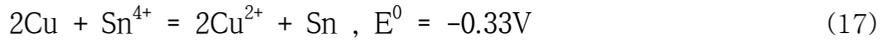
기존의 연구 중 Sn 침출에 관한 선행연구는 주로 염산 혹은 질산으로 수행되어 왔다. 염산으로 침출할 경우 주석의 침출율이 낮거나 혹은 침출율을 높이기 위하여 고농도 염산이 필요하다(식 (15)). 또한 질산으로 침출할 경우 순수한 주석형태가 아닌 앞의 식 (1)처럼 주석산 형태로 침출되어 재 침출하는 추가 공정이 필요하다(Havilk et al., 2010; Jeon et al., 2015; Mecucci & Scott, 2002). 이에 본 연구에서는 저농도 염산에서 주석을 침출시킬 뿐만 아니라 선택적으로 침출시키며 추가공정이 필요하지 않는 주석 회수를 하고자 하였다.



기존에 수행된 연구 중 염화주석(SnCl_4) 수용액을 사용함으로써 산화제 4가 주석 이온(Sn^{4+})이 존재하는 용매를 침출제로 사용하여 주석을 침출시킨 연구가 존재한다(유경근과 이재천, 2014a; 2014b). 본 선행 연구에서는 Sn, Ag, Cu 중 목적 금속인 주석을 용해시켜 액상으로 형성하고 비목적금속인 구리와 은은 용해되지 않고 고체 상태로 침전되도록 하였다. Sn^{4+} 에 대한 각 금속 Sn, Ag, Cu의 표준산화환원전위(E^0)를 확인해본 결과 구리와 은은 산화시킬 수 없지만(식 (17)~(20)) 주석은 산화시킬 수 있다(식 (16)). 따라서 이와 같은 방법으로 Sn만을 선택적으로 침출하였다.

위 연구를 적용하여 본 연구에서 Sn^{4+} 에 대한 Sn, Bi, Cu의 표준산화환원전위(E^0)를 확인해 봤을 때 Sn은 Sn^{4+} 이온과 반응하여 Sn^{2+} 로 용해되기 용이하나(식 (16)) Cu와 Bi의 경우에는 식 (17), (18), (21)과 같이 산화시키기 어려운 것을 확인할 수 있다. 즉, 폐Sn-Bi-Cu슬더 내 Sn을 선택적으로 용출시킬 수 있을 뿐만 아니라 비교적 저농도 염산에서 지속적인 산화제 투입이 필요 없이 주석을 선택적으로 침출이 가능하다고 판단하였으며 NO_x 등 유해가스가 발생되지 않아 친환경적인 공정을 기대할 수 있다. 또한 용출된 주석 2가 이온 중 일부는 환원을 시켜 금속을 얻을 수 있으며 일부는 산화를 시켜 산화제로써 침출제에 재투입이 가능하여 경제적으로 주석을 회수할 수 있다는 이점이 있다.

따라서 본 연구에서는 Sn을 선택적으로 침출하기 위해 염산에 산화제인 Sn⁴⁺를 투입한 침출제를 선택하여 실험을 진행하였다.



1.2.2.3 Cu의 선택적 침출

기존의 연구 중 E-waste로부터 Cu 침출에 관한 선행연구는 산화 분위기에서 산으로 침출시키는 연구(식 (22), (23), (24), (25))(Birloaga et al., 2013; Tuncuk et al., 2012; Yazici and Deveci, 2015) 혹은 암모니아 용액으로 침출시키는 연구(식 (26), (27)) 등이 수행되어 왔다(Koyama et al., 2006; Majima et al., 1993; Rudnik et al., 2014).



암모니아 용액에서 침출할 경우의 가장 큰 장점은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co) 등의 특정 금속이온과 착이온 형성능력이 높아 금속 이온의 용해도를 증가시켜 선택적인 침출이 가능한 것이 가장 큰 장점이다. 암모니아는 상온에서 무색이고 특유의 자극적인 냄새가 있는 기체로 물에 용해가 잘 일어나는 것으로 알려져 있으며 수용액에서 식 (28)와 같이 반응하여 암모늄 이온이 생성된다.



Table 5에는 구리와 암모니아가 반응하였을 때, 구리의 암모니아 착이온 종류와 표준조건에서의 표준 깁스 자유 에너지(Gibb's free energy)를 나타내었다. 구리와 암모니아가 반응을 할 시 Table 5와 나타난 바와 같이 구리 1가 이온(Cuprous ion, Cu^+), 구리 2가 이온(Cupric ion, Cu^{2+})이 각각 암모니아와 착이온을 형성하는 것을 볼 수 있다. Table 6에서는 구리와 착이온 형성 반응식에 대한 Gibbs free energy 계산 결과이다. 결과를 확인해 보면 대부분의 결과가 음수를 나타내어 구리와 착이온이 용이하게 이루어지는 것을 알 수 있다.

Table 5 Thermodynamic data for various ammines(Yoo & Kim, 2012)

Species	ΔG^0 kJ/mol	Species	ΔG^0 kJ/mol	Species	ΔG^0 kJ/mol
Cu^+	50.3	$\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$	-10.469	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	-30.486
Cu^{2+}	65.7	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	-65.285	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	-73.199
NH_3	-26.633	$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	15.578	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	-111.390

Table 6 Gibbs free energies for reactions between copper ion and ammonia(Yoo & Kim, 2012)

Species	Equation	ΔG^0 kJ/mol
$\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$	$\text{Cu}^+ + \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)^+$	-34.136
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	-62.319
$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	-23.489
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	-42.92
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	-59
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	-70.558

Fig. 4는 총 암모니아 농도가 7몰, 구리의 활동도가 0.5일 경우의 Eh-pH diagram으로 pH 8이상 11이하의 조건에서 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 와 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 이온의 지배적인 영역이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 따라서 식 (27)과 같이 알칼리 영역에서 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 은 구리금속(metal)의 산화제로서 작용 되어 Cu를 침출시키며 반응 생성물로서 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 이온이 생성될 수 있다.

암모니아 용액에서 구리를 침출할 경우의 또 다른 큰 장점은 침출된 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 이온은 일부 산화시켜 산화제로서 다시 침출제로 재투입이 가능하다는 점이다. 선행 연구들에서 Majima는 침출용액을 공기에 노출시켜 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 이온을 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 이온으로 산화시키는 것이 가능함을 확인하였으며 Zhou등 또한 지속적인 산화제를 얻기 위해 산소를 이용하여 식 (29)와 같이 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 이온을 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 이온으로 산화가 가능함을 확인하였다(Yoo & Kim, 2012).



즉, 암모니아는 물에 대한 용해도가 매우 클 뿐 아니라, Cu 이온과 선택적으로 착이온 형성능력도 높아 Cu의 침출율을 증가시키는 것이 가능하다. 뿐만 아니라 침출된 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 이온은 일부 산화시켜 산화제로서 다시 침출제로 재투입이 가능하여 경제성을 기대할 수 있으므로 본 연구에서는 Cu를 선택적으로 침출하기 위해 암모니아를 선택하여 실험을 진행하였다.

최종적으로 본 연구에서는 폐Sn-Bi-Cu슬러로부터 Sn, Bi, Cu 각 금속을 선택적으로 회수하기 위해 먼저 금속과 합성수지를 분리하는 전처리 과정인 팽윤을 거친 후 산화제인 Sn^{4+} 를 투입한 염산용액과 암모니아용액을 선정하여 Sn과 Cu를 선택적으로 침출시켜 마지막으로 Bi를 금속형태인 잔사로 잔존시키는 침출 공정을 확립하고자 하였다.

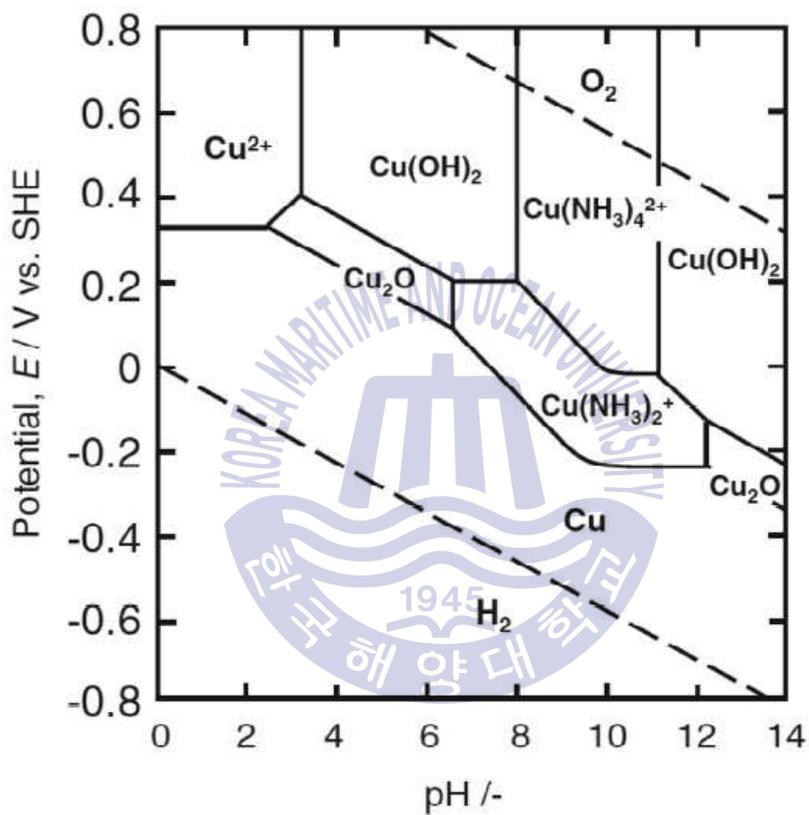


Fig. 4 Eh-pH diagram for Cu-NH₃-H₂O system (Temperature 25°C, Cu activity 0.5, Total concentration of the ammonia is 7mol/L) (Koyama et al., 2006)

제 2 장 실험방법

2.1 팽윤

Solder Paste 타입의 페Sn-Bi-Cu 솔더로부터 금속과 합성수지를 분리하기 위해 팽윤(Swelling)을 진행하였다. 본 실험에서 진행된 팽윤의 조건은 팽윤제 MEK(Methyl Ethyl Ketone), 광액농도 50g/L, 온도 25℃, 교반속도 200rpm, 팽윤 시간 60분으로 진행하였으며 막대자석(Magnetic bar)으로 교반시켜 팽윤을 진행하였다. MEK 유기용매(Organic solvent)의 경우 팽윤 중 증발의 우려가 있으므로 비커의 입구를 차단 후 팽윤을 진행하였다.

팽윤 진행 후에는 Sn, Bi, Cu가 존재하는 금속부분인 고체부분과 액체부분은 합성수지(Epoxy)가 팽윤되어 있는 액체부분으로 나뉘어진다. 고체(금속) 부분만을 얻기 위해 원심분리기(Centrifugal separator, Mega17R, HANIL)를 사용하여 고액분리(Solid-liquid separation)를 하였으며 작동 조건은 회전속도 6000rpm, 회전시간 15분으로 고체와 액체를 분리하였다.

2.2 침출

Fig. 5는 본 연구에서 사용한 침출 기기(Leaching equipment)로 반응기(Reactor)에 직접적으로 열을 가해 온도를 조절하는 Heating mantle 침출기기를 사용하였다. 반응기는 5구 500ml pyrex제품을 사용하였다. 정확한 교반속도로 진행하기 위해 교반기(Agitator)와 임펠러(Impeller)를 설치하여 광액을 교반하였다. 침출액의 온도를 확인하기 위해 반응기 내 온도센서(Temperature sensor)를 설치하였다. 또한 증발을 최소화하기 위해 응축기(Condenser)를 설치하여 침출을 진행하였다. 실험 중 질소를 주입할 경우에는 유량계(Flowmeter)를 설치하여 정량적으로 주입하였다.

Sn의 선택적 침출을 위한 염산 침출을 진행할 경우 산소투입여부, Sn^{4+} 농도, HCl 농도, 교반속도, 온도, 광액농도에 따라 진행하였으며 Cu의 선택적 침출을 위한 암모니아 침출을 진행할 경우엔 암모니아 농도, 광액농도, 교반속도, 온도에 따라 실험을 진행하였다. 샘플링은 침출 시간별 2ml씩 채취하였으며 Sn은 2.5M 염산으로, Cu와 Bi는 2% 질산으로 희석 후 Sn은 AAS(Atomic Absorption Spectrometer, AA-7000, Shimazu Co.)로, Cu와 Bi은 ICP(Inductively Coupled Plasma, OPTIMA 8300, Perkin Elmer)로 분석을 진행하였다.

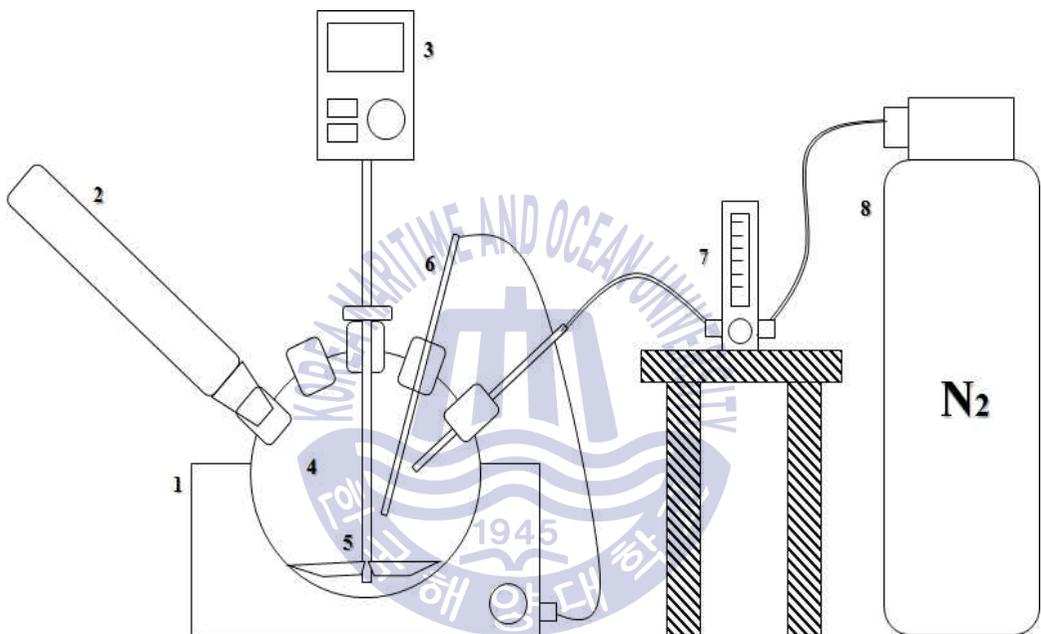


Fig. 5 Leaching equipment(1: Heating mantle, 2: Condenser
3: Agitator, 4: Reflector, 5: Impeller, 6: Temperature sensor,
7: Flowmeter, 8: Gaseous Nitrogen)

제 3 장 연구결과 및 고찰

3.1 팽윤

3.1.1 팽윤 전, 후 Sn-Bi-Cu솔더

본 연구의 샘플 폐Sn-Bi-Cu솔더 구성요소는 Table 7과 같다. 솔더 중 구리(Cu)가 약 47%, 주석(Sn)이 약 17%, 비스무스(Bi)가 약 20%로 즉, 금속이 약 84% 존재하고 있으며 합성수지 전체 중 약 16% 차지하고 있음을 알 수 있다. 이 폐Sn-Bi-Cu솔더의 샘플을 바로 침출을 진행할 시 합성수지가 금속 입자 표면을 덮어 금속의 침출을 방해할 우려가 있다고 판단하여 본 연구에서는 솔더의 약 16%를 차지하는 합성수지를 제거하기 위해 팽윤을 진행하였다.

Table 7 Components of waste Sn-Bi-Cu Solder

Components	Copper	Tin	Bismuth	Resin	Sum
Mass%	47	17	20	16	100

Fig. 6과 Fig. 7은 폐Sn-Bi-Cu솔더 팽윤 전과 후의 SEM(Scanning Electron Microscope, MIRA3, TESCAN) image 결과이다. 팽윤 전의 샘플은 전처리를 거치지 않고 SEM분석을 진행하였으며 팽윤 후 합성수지가 제거된 금속만의 샘플은 SEM 분석 전 입자가 뭉쳐지지 않도록 아세톤을 사용하여 샘플 입자를 분산시키는 전처리과정을 거친 후 분석을 진행하였다. 팽윤을 진행하기 전은 Fig. 6 결과와 같이 합성수지가 금속 입자를 감싸 안아 입자를 명확히 확인하기 어렵다. 하지만 팽윤 후에는 Fig. 7처럼 합성수지가 제거됨에 따라 판상형의 입자와 구형의 입자가 함께 존재하고 있는 금속의 입자를 명확히 확인 가능하였다.

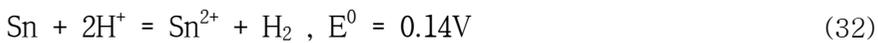
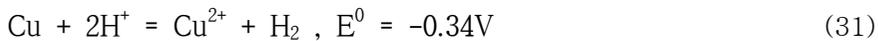
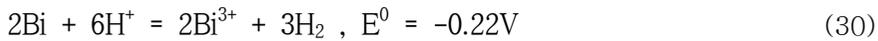
파란색의 판상형의 입자가 구리이며 분홍색과 노란색이 함께 존재하는 구형의 입자가 주석과 비스무스가 함께 존재하는 입자이다. 입자의 크기 또한 확인이 가능하였는데 대략 $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 크기의 입자가 존재함을 확인할 수 있었다.

금속 입자는 대부분 $10\mu\text{m}$ 이하인 미립자로 공기 중 상온(25°C)에서 보관을 할 시 산화의 우려가 있어 산화물의 여부를 판단하기 위해 XRD(X-ray Diffractometer, Smartlab, Rigaku) 분석을 진행하였다. 분석 전 샘플 입자를 약 $50\mu\text{m}$ 이하로 만들기 위해 막자사발을 이용하여 분쇄 하는 전처리 과정을 거친 후 XRD 분석을 진행하였다. Fig. 8은 팽윤 후 금속 부분의 XRD 분석 결과이다. 결과를 확인해 보면 산화물의 형태는 확인할 수 없었으며 각각 Sn, Bi, Cu 모두 금속 형태로 존재함을 확인할 수 있다.

팽윤을 진행한 다음 본 샘플을 구성하고 있는 합성수지의 종류를 확인하기 위해 FTIR(Fourier-transform infrared spectroscopy) 분석을 실시하였다. 팽윤 후 원심분리기를 이용하여 고액분리를 거치면 금속만이 존재하는 고체부분과 유기용매와 팽윤된 고분자 레진(Epoxy resin)이 존재하는 액체부분으로 나뉜다. 유기용매와 팽윤된 고분자 레진이 존재하는 액체부분에 물을 투입하게 되면 흰색 고체가 생성되는데 이는 유기용매에 의해 팽윤된 고분자가 물로 인해 재결합하는 성질 때문이라 판단된다. 이 재결합한 고분자의 종류를 확인하기 위해 고액분리를 거쳐 회수 후 FTIR 분석을 진행하였다. Fig. 9가 팽윤 후 금속을 제거한 합성수지의 FTIR 분석 결과이다. 피크를 확인한 결과 합성수지는 epoxy인 것을 확인할 수 있었다. 따라서 솔더 페이스트 타입의 페Sn-Bi-Cu 솔더를 팽윤 후 금속과 합성수지를 분리하게 되면 금속부분은 각 Sn, Bi, Cu 형태로 존재함을 확인할 수 있었으며 합성수지는 epoxy인 것을 확인 하였다.

팽윤 전 존재하는 합성수지가 침출에 영향을 미치는지를 확인하기 위해 팽윤 전 금속과 합성수지가 함께 있는 샘플과 팽윤 후 합성수지를 제거한 후 금속을 동일조건에서 침출을 진행하였다. 침출제는 1M 염산(HCl, Hydrochloric acid)에서 진행하였으며 광액농도 10g/L, 온도 50°C , 교반속도 300rpm, 침출시간 2시간으로 실행하였다. Fig. 10이 팽윤 전과 후의 침출율을 비교한 결과이다.

Sn의 침출율은 약 23%에서 약 80%까지 증가한 것을 볼 수 있으며 Bi와 Cu또한 침출율이 미미하게나마 증가한 것을 확인할 수 있다. 표준산화환원전위(E^0)를 확인해보면 Bi와 Cu의 경우 식 (30), (31)과 같이 염산에서의 영향이 적어 팽윤 전후의 침출율 변화가 미미하다고 판단된다. 하지만 Sn의 경우는 식 (32)와 같이 결과가 양수를 나타내어 염산에서의 침출이 용이하므로 침출율의 변화가 뚜렷이 나타남을 확인할 수 있다.



따라서 팽윤 후 각 금속의 침출율이 증가하는 것을 확인하였으므로 후의 실험에서는 모두 팽윤을 진행 시킨 시료를 사용하여 침출을 진행하였다.



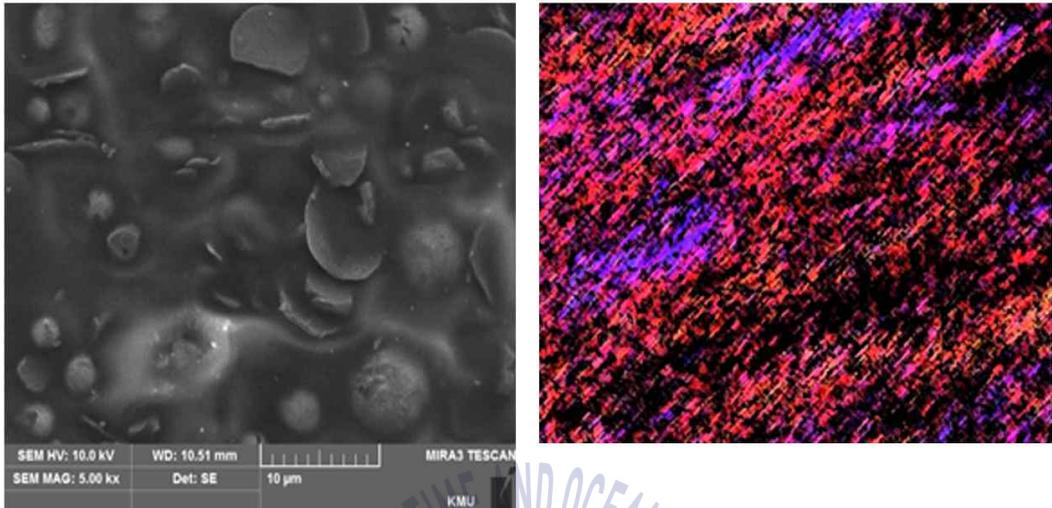


Fig. 6 SEM(Scanning electron microscope) image before swelling

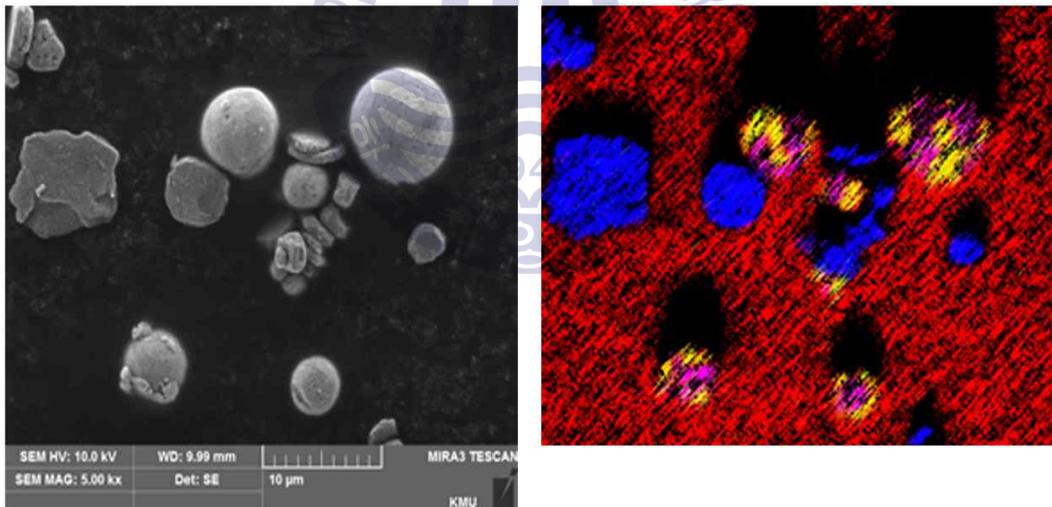


Fig. 7 SEM(Scanning electron microscope) image after swelling

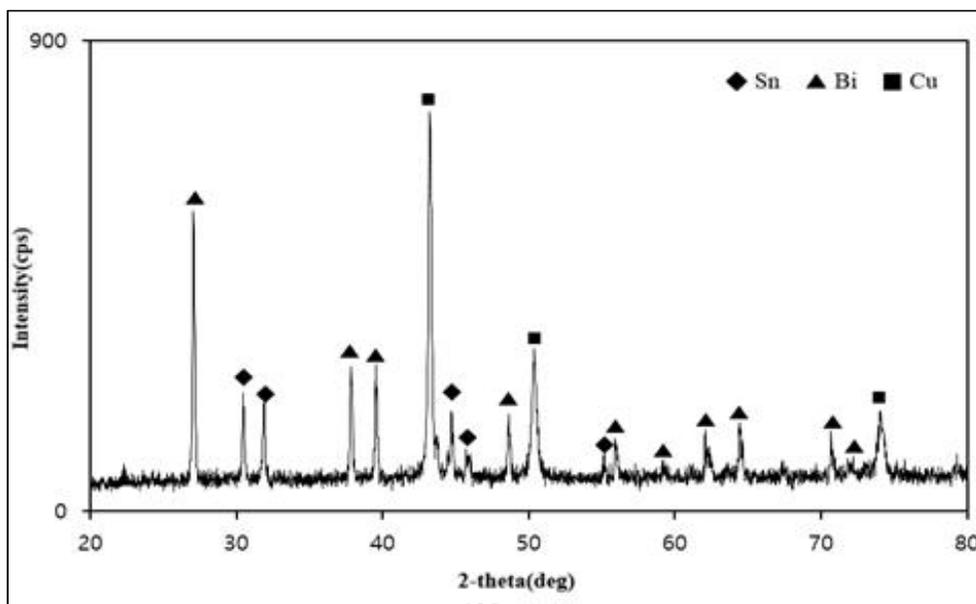


Fig. 8 XRD results of metal after swelling

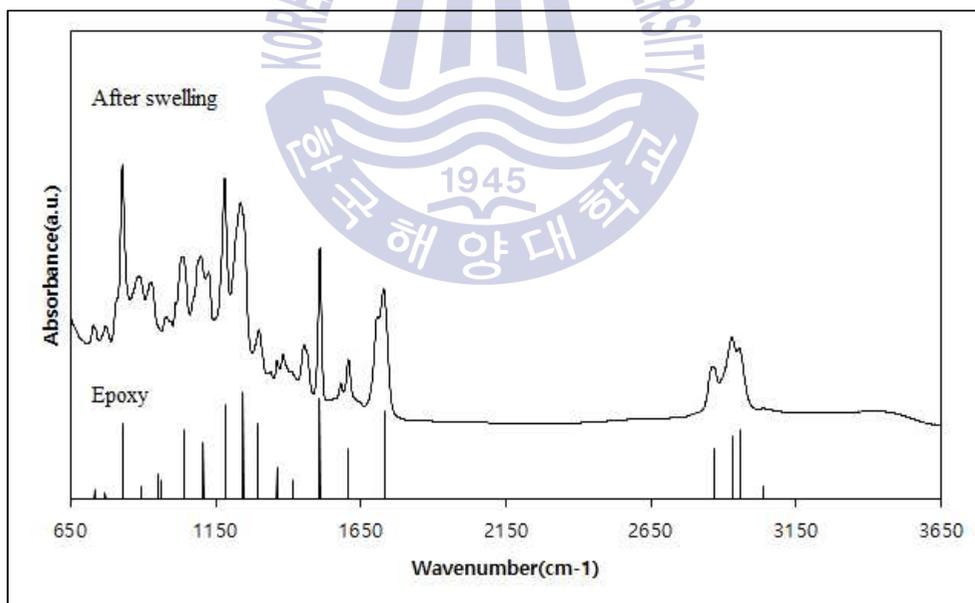


Fig. 9 FTIR(Fourier-transform infrared spectroscopy) analysis of resin after swelling

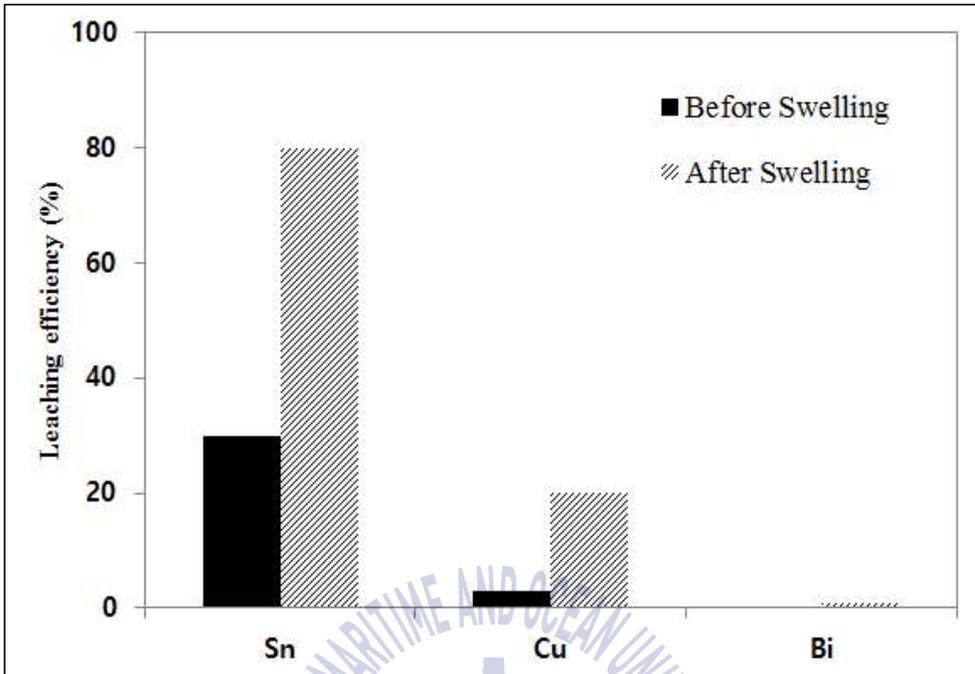


Fig. 10 The results of leaching efficiency compared to the results before and after swelling (Leaching agent: 1M HCl, pulp density 1%, temperature 50°C, agitation speed 300rpm, leaching time 2hours)

3.2 침출

3.2.1 Sn의 선택적 침출을 위한 염산 침출

3.2.1.1 Sn의 선택적 침출을 위한 산소 존재 하의 염산 침출

① Sn⁴⁺농도

금속 Sn, Bi, Cu 중 Sn만을 선택적으로 침출시키기 위해 염산용액 내 산화제 역할을 지니는 Sn⁴⁺를 투입한 침출제 사용하여 침출을 진행하였다. Sn⁴⁺가 Sn, Bi, Cu 각 메탈과의 반응성은 앞의 제 1장 서론에서 언급한 표준산화환원전위 (E⁰)을 이용한 식 (16)~(18), (21)을 통해 확인할 수 있다. Fig. 11은 Sn⁴⁺ 투입 여부에 따른 Sn의 침출경향을 나타낸 그래프이다. 점선은 Sn⁴⁺를 투입하지 않은 결과를 나타내고 있으며 실선은 Sn⁴⁺를 투입한 결과를 나타내고 있다. Sn⁴⁺를 투입하지 않았을 경우, 침출시간 180분까지 침출율이 5% 내외였으나 Sn⁴⁺를 투입했을 경우 침출시간 120분대에서 Sn이 약 99%이상 침출되는 것을 확인할 수 있었다.

본 실험에서는 0.5M 염산 내 산화제 Sn⁴⁺투입 농도를 1000, 3000, 5000mg/L으로 변화시켜 실험을 진행했으며 광액농도는 10g/L, 온도는 50℃, 교반속도는 300rpm으로 고정시켜 침출을 진행하였다. 침출시간 60분대에서 산화제 Sn⁴⁺ 1000mg/L~5000mg/L 모두 Sn이 99%이상의 침출율을 확인할 수 있었다. 하지만 Cu 또한 침출시간 60분대에서 Sn⁴⁺ 1000mg/L 투입 경우 약 30%, Sn⁴⁺ 3000mg/L 투입 경우에는 약 51%까지 침출됨을 확인할 수 있었으며 시간이 더 경과함에 따라 점차적으로 침출율이 상승하는 것을 확인하였다. Bi또한 Sn⁴⁺ 3000mg/L에서 약 17%까지 침출됨을 확인하였으며 전체적인 침출경향이 구리의 침출경향과 비슷한 경향을 보이는 것을 확인하였다.

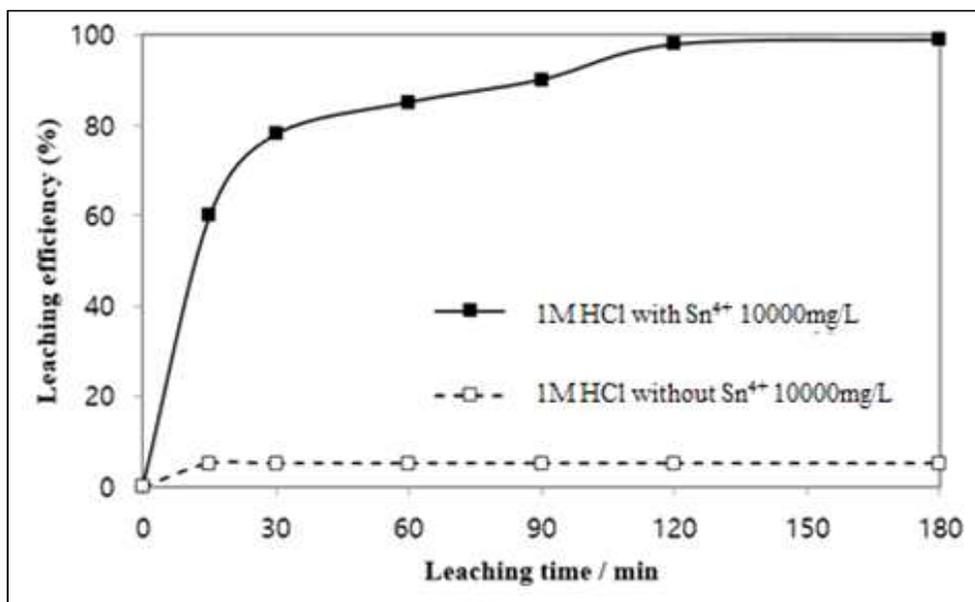


Fig. 11 Effects of Sn⁴⁺ addition on the leaching behavior of tin

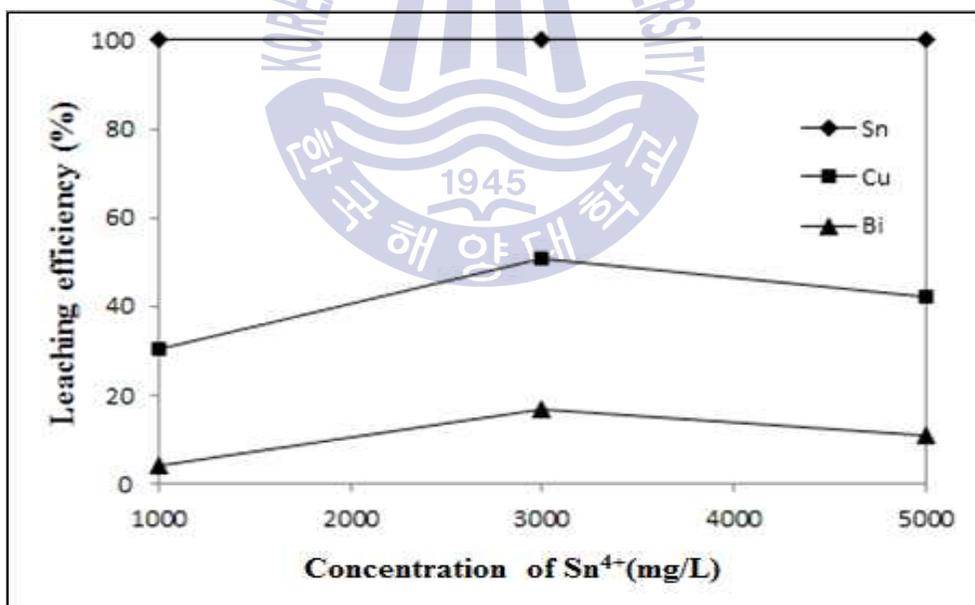


Fig. 12 Effects of Sn⁴⁺ concentration on the dissolution of tin, bismuth and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder (Conditions: agitation speed 300rpm, pulp density 10g/L, temperature 50°C)

Sn, Bi, Cu중 Sn만을 선택적으로 용해시키기 위해 산화제 역할을 하는 Sn⁴⁺를 투입하여 침출을 진행하였으나 Fig. 12의 결과처럼 Cu가 침출되는 결과를 확인하였으며 Bi또한 Cu의 침출경향과 비슷하게 침출되는 결과를 확인하였다. 이와 같은 결과는 식 (33)~(36)과 Fig. 13 그리고 Fig. 14를 통해 설명이 가능하다.



식 (34)~(37)처럼 Cu는 Cu²⁺와 염소이온(Cl⁻, Chloride ion) 이온을 만나 Cu⁺이온 형태로 침출이 가능하다. 이 때 침출된 Cu⁺이온은 불안정하나 용액 내 Cl⁻이온이 존재한다면 Cu⁺형태로 존재 가능하다. Fig. 13은 Cl⁻ 농도에 따른 Cu⁺/Cu²⁺ 존재 가능 형태의 diagram을 나타내고 있다. Cl⁻ 이온 농도가 높아짐에 따라 Cu의 침출이 더 용이해짐을 확인할 수 있다. 이때 용해된 Cu⁺ 이온은 식 (37)에서처럼 산소가 존재하게 되면 Cu²⁺로 산화 될 수 있다. 이 Cu²⁺는 식 (34)~(36)를 재형성하며 구리를 침출시키는데 사용이 가능하다. 따라서 Cl⁻ 이온이 존재하는 용액 내 산소가 존재하게 되면 Cu²⁺ 생성이 용이해지므로 구리는 연속적으로 침출이 가능하게 된다. 따라서 본 연구에서는 시간이 지남에 따라 구리의 침출율이 증가한다고 판단하였다.

결과에서 Cu의 침출경향과 Bi의 침출경향이 비슷한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 용액 내 Cu²⁺이온의 존재는 Bi의 용해와도 연관이 있다고 판단하여 이에 본 연구에서는 Cu²⁺이온과 Bi의 관계를 확인하기 위해 HCl, Cu²⁺, Sn⁴⁺와 Bi의 침출 실험을 진행하였다. Fig. 14는 HCl, Cu²⁺, Sn⁴⁺와 Bi의 반응성을 확인하기 위해 진행한 실험이다.

사용한 Bi 시약은 순도 99% Bi 금속을 사용하였으며 침출제는 각각 0.5M 염산(HCl), 산화제 Sn⁴⁺ 3000mg/L 투입 한 0.5M 염산, 산화제 Cu²⁺ 3000mg/L 투입 한 0.5M 염산(산소 주입), 산화제 Cu²⁺ 3000mg/L 투입 한 0.5M 염산(질소 주입)이며 침출온도 50℃, 교반속도 300rpm, 광액농도 5g/L이다. 결과에서 확인할 수

있듯이 Bi는 HCl과 Sn⁴⁺을 투입한 침출제에서는 침출시간 180분까지 침출율이 약 1%미만인 것을 확인할 수 있었으나 Cu²⁺가 존재하는 침출제에서는 침출율이 약 40%까지 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 Bi는 HCl과 Sn⁴⁺의 에 대한 영향은 매우 미미하나 Cu²⁺에 대해서는 큰 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 결과를 바탕으로 산소가 존재하게 되면 Cu의 침출이 용이해질 뿐만 아니라 생성된 Cu²⁺가 Bi의 침출에 또한 큰 영향을 미친다고 판단하였다. 따라서 산소를 차단하게 되면 Cu의 침출율이 떨어질 뿐만 아니라 Bi의 침출율 또한 떨어질 것이라 판단하여 후의 실험은 산소를 제거하기 위해 질소를 주입하면서 침출을 진행하였다.

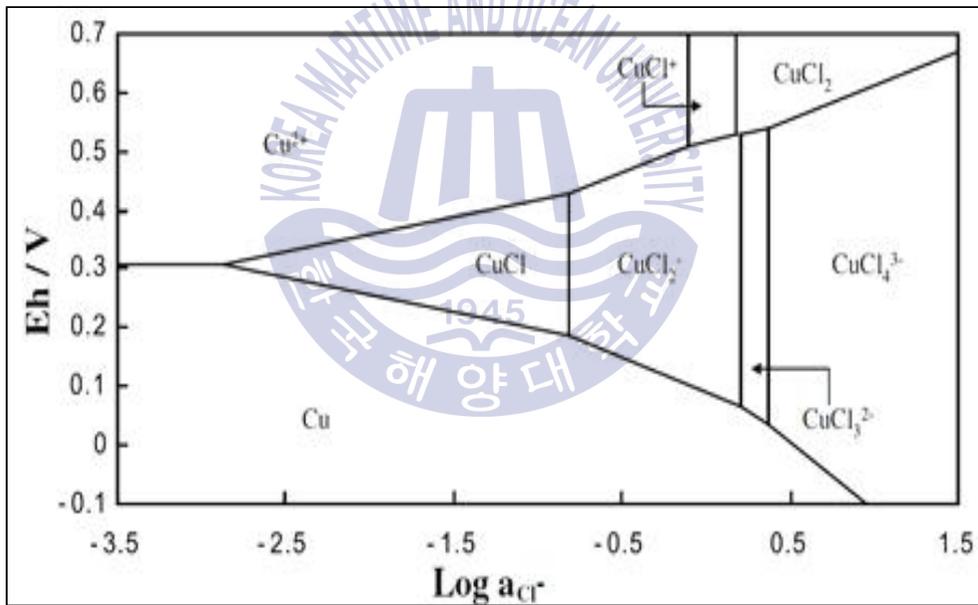


Fig. 13 The Eh-log_{aCl⁻} diagram for the Cu⁺/Cu²⁺-Cl⁻-H₂O system (Lin et al., 1991)

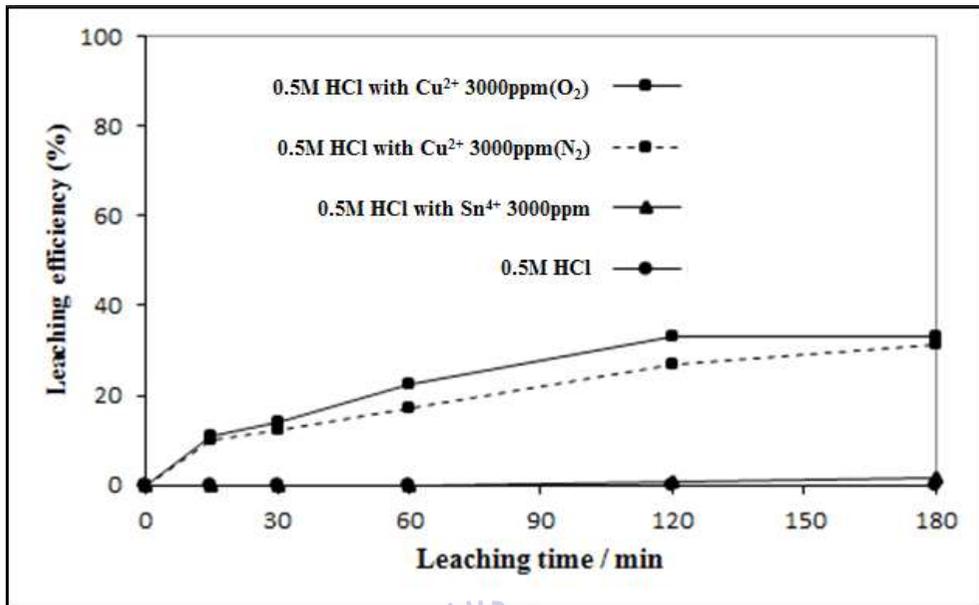
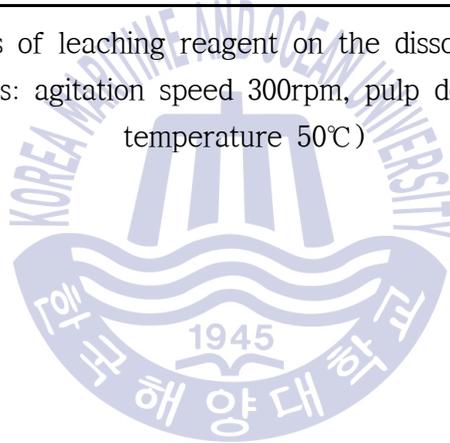


Fig. 14 Effects of leaching reagent on the dissolution of bismuth
 (Conditions: agitation speed 300rpm, pulp density 10g/L,
 temperature 50°C)



3.2.1.2 Sn의 선택적 침출을 위한 질소 주입 하의 염산 침출

① Sn⁴⁺농도

폐Sn-Bi-Cu슬러 중 Sn만을 선택적으로 침출시키기 위해 Sn⁴⁺를 투입한 염산 용액을 사용하여 침출을 진행하였으며 Cu와 Bi의 침출을 막기 위해 질소를 주입하면서 실험을 진행하였다. 정량적으로 주입하기 위해 유량계(Flowmeter)을 설치하였으며 50cc/min으로 주입하였다. 침출진행하기 전 2시간동안 주입을 먼저 진행하였으며 침출을 진행하면서도 동일 조건으로 주입하였다. 침출제 0.5M HCl에 Sn⁴⁺ 농도를 변화시킨 침출제, 광액농도는 10g/L, 온도는 50℃, 교반속도는 300rpm으로 고정시켜 침출을 진행하였다. 결과는 Fig. 15와 같다.

Fig. 14와 비교해 보았을 때 확실히 산소가 부재중일 경우 Cu의 침출율이 줄어드는 것을 확인할 수 있으며 이에 따라 비슷한 경향을 보이는 Bi의 침출율 또한 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 침출시간 60분대에서 Sn⁴⁺ 1000, 3000, 5000mg/L 농도에서 Bi는 침출율이 1%미만 이었으며 Cu의 경우는 Sn⁴⁺ 1000mg/L의 경우는 1%미만, 3000mg/L은 약 15%, 5000mg/L은 약 20%의 침출율을 확인할 수 있었다. Sn⁴⁺ 3000mg/L에서 산소가 존재했을 때와 비교했을 경우 침출율이 약 36% 감소함을 확인하였다. 하지만 질소를 주입했을 경우에도 Cu가 약 20% 침출됨을 확인할 수 있었는데 이는 침출제를 만들 때, 과량의 Cl⁻이온이 투입되었기 때문이라 판단하였다. 침출제 제조 시, 염산 내 Sn⁴⁺를 투입하기 위하여 SnCl₄ · 5H₂O(Tin(IV) chloride pentahydrate)를 용해시키게 되는데 이때 용해된 Cl⁻으로 인해 질소가 주입되었음에도 불구하고 약 20%의 구리가 침출되었다고 판단된다. Sn의 침출율의 경우, Sn⁴⁺ 5000mg/L의 경우는 차이가 거의 없으나 5000mg/L 이하의 농도에서는 산소가 존재했을 때 보다 침출율이 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 Cu²⁺가 Cu, Bi뿐만 아니라 Sn에도 산화제 역할을 하기 때문이라 생각된다.

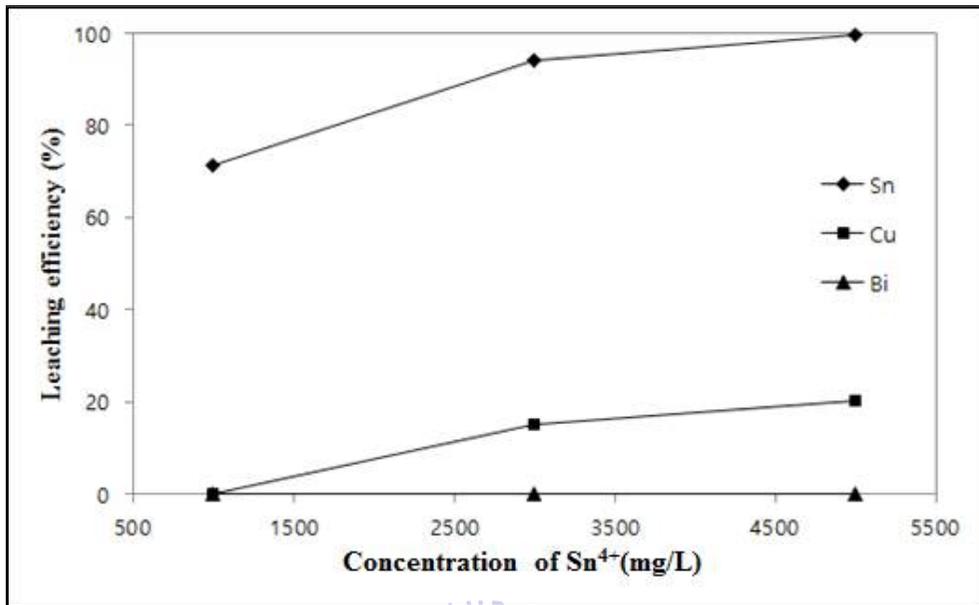


Fig. 15 Effects of Sn⁴⁺ concentration on the dissolution of tin, bismuth and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder (Conditions: agitation speed 300rpm, pulp density 10g/L, temperature 50°C)

② HCl 농도

다음은 염산(HCl)농도를 조절하며 침출을 진행한 결과이다. 염산농도는 다음과 같이 0.1M, 0.5M, 1M, 2M로 변화시켜 가며 실험을 진행하였으며 외의 조건은 동일하게 진행하였다. 결과는 Fig. 16과 같다.

염산농도 0.1M에서는 모든 금속에서의 침출율이 미미한 것을 확인할 수 있었으며 0.5M이상부터 HCl농도가 높아짐에 따라 Sn의 침출율이 증가함을 확인하였다. 침출시간 60분대에서 0.5M HCl에서는 약 72%, 1M HCl에서는 약 75%, 2M HCl에서는 약 89%의 침출율을 확인하였다. 0.1M HCl에서의 모든 금속의 침출율이 미미한 이유는 반응하기 충분한 Cl⁻이온이 공급되지 않아 다음과 같은 결과가 된다고 판단된다.

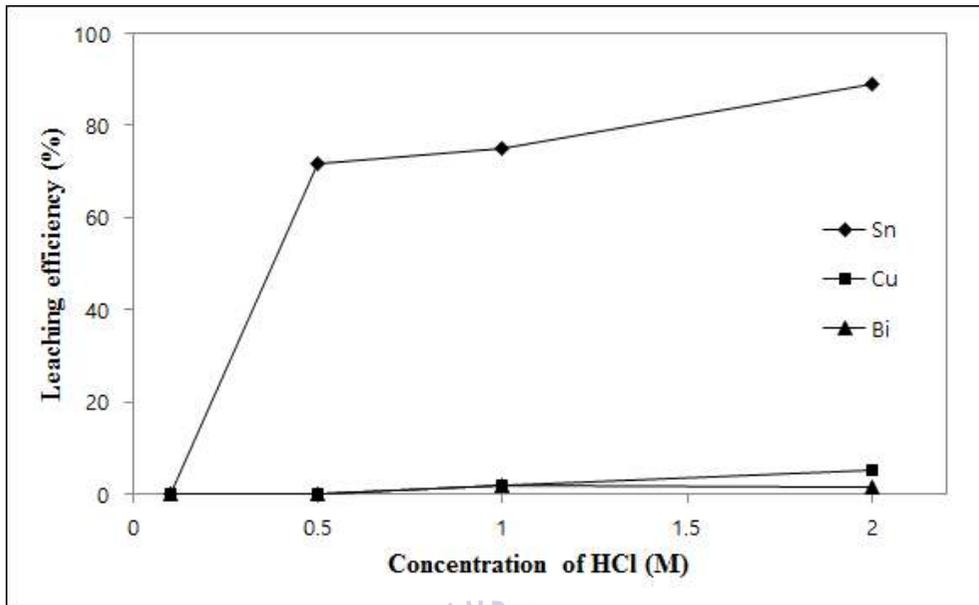


Fig. 16 Effects of HCl concentration on the dissolution of tin, bismuth and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder (Conditions: oxidant concentration 1000mg/L, agitation speed 300rpm, pulp density 10g/L, temperature 50°C)

③ 교반속도

다음 Fig. 17은 교반속도에 따른 침출결과이다. 교반속도는 200, 300, 400, 600rpm으로 진행하였으며 다른 조건은 모두 동일하게 진행하였다. 침출시간 60분대에서 Sn의 침출율은 200rpm 약 93%, 300rpm 약 99%이상, 400rpm 약 94%, 600rpm 약 40%를 나타내고 있다. 300rpm까지 증가하는 경향을 보이다 그 이후 줄어드는 경향을 확인할 수 있다. 이는 교반속도 증가에 따라 용액 내의 용존 산소량이 증가하여 산소에 의해 주석이 산화되어 SnO₂를 형성하기 때문이라 판단된다(식 (37)). Cu또한 교반속도가 증가할수록 용존산소의 양이 증가하여 질소를 주입하였음에도 불구하고 식 (33)~(36)을 통해 Cu²⁺의 형성이 용이해져 Cu의 침출율이 높아진다고 판단하였으며 Cu²⁺의 영향을 많이 받는 Bi또한 비슷한 경향을 나타낸다고 판단하였다.



Cu에 대한 Sn의 선택성을 확인하기 위해 선택추출계수(Coefficient of selectivity)를 구하였다. 아래 식 (38)을 통하여 선택추출계수를 구할 수 있으며 Bi는 Cu와 비슷한 경향이므로 Cu에 대한 Sn의 선택추출계수를 중심으로 확인하였다. 여기서 E_{Sn} 은 Sn의 침출율, E_{Cu} 는 Cu의 침출율을 나타낸다. 본 실험에서의 침출실험 결과로부터 구한 Sn의 선택추출계수를 Fig. 18에 나타내었다. 그래프에서 보는바와 같이 교반속도가 증가함에 따라 Sn의 선택추출계수는 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 교반속도가 200rpm일 경우 S_{Sn} 은 약 6이었으나 600rpm으로 높아짐에 따라 약 0.9까지 감소하였다. 따라서 Sn의 침출율은 300rpm에서 가장 높으나 선택추출계수를 구해 보았을 경우 교반속도 200~600rpm중 200rpm에서 Sn의 선택성이 높다고 판단할 수 있다.

$$S_{\text{Sn}} = E_{\text{Sn}} / E_{\text{Cu}} \quad (38)$$

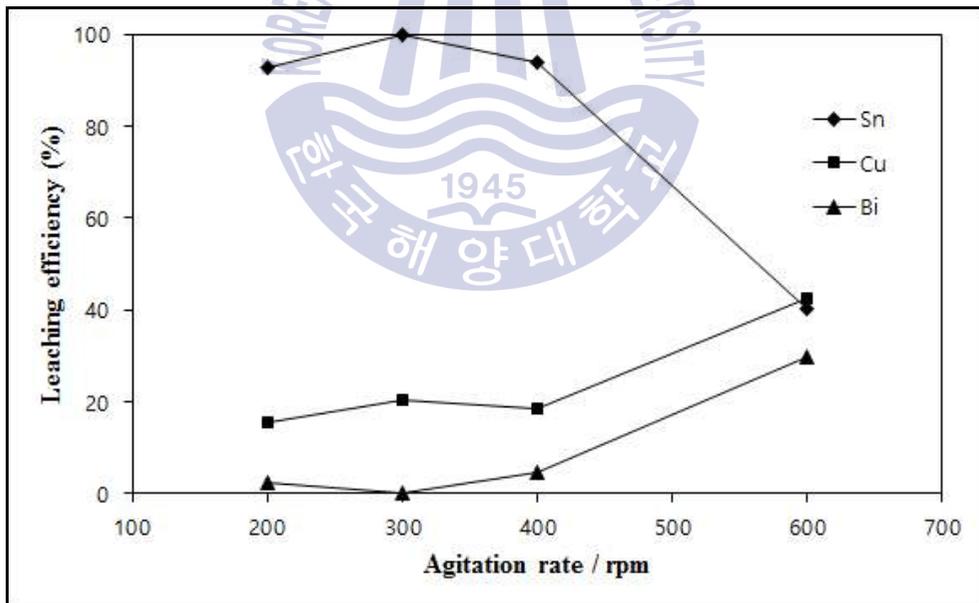


Fig. 17 Effects of agitation speed on the dissolution of tin, bismuth and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder (Conditions: leaching agent 0.5M HCl with Sn^{4+} 5000mg/L, pulp density 10g/L, temperature 50°C)

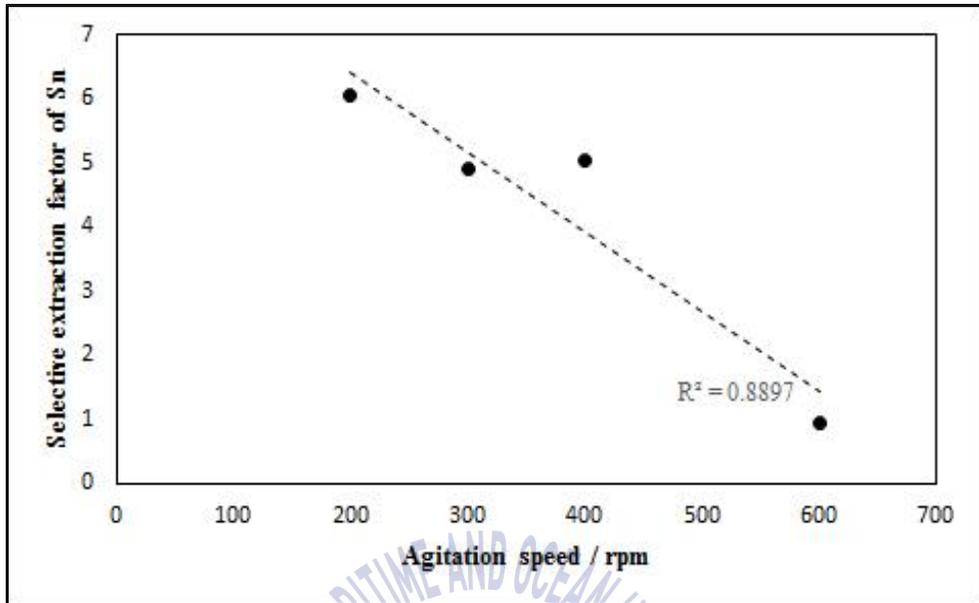


Fig. 18 Coefficient of selectivity of tin

④ 광액농도

다음은 광액농도에 따른 침출결과이다. 광액농도는 10, 20, 30, 50g/L로 진행하였으며 나머지 조건은 동일하게 진행하였다. Fig. 19에서 확인할 수 있듯이 침출시간 60분대 기준으로 광액농도가 증가함에 따라 각 금속의 침출율은 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 광액농도 10g/L일 경우 Sn의 침출율은 약 99%, Cu의 침출율은 약 20%, Bi의 침출율은 약 0.1% 이었으며 광액농도가 50g/L일 경우는 Sn은 약 55%, Cu는 약 0.1%인 것을 확인할 수 있었다.

Sn의 선택추출계수를 구한 결과 광액농도가 증가할수록 선택추출계수는 증가하는 경향을 확인하였으며 광액농도 5%일 때 가장 선택추출계수가 높음을 확인하였다.

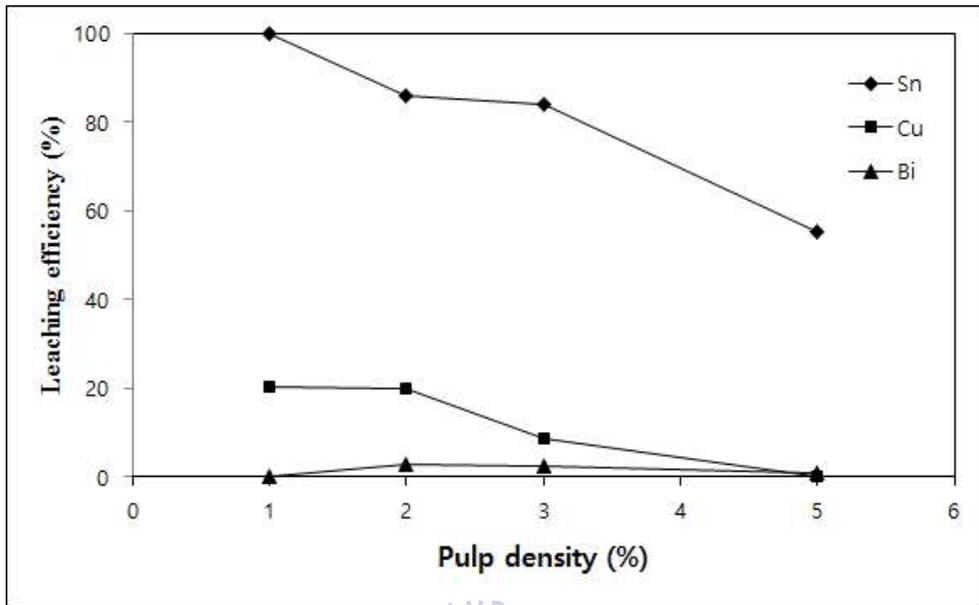


Fig. 19 Effects of pulp density on the dissolution of tin, bismuth and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder (Conditions: leaching agent 0.5M HCl with Sn^{4+} 5000mg/L, pulp density 10g/L, temperature 50°C)

⑤ 온도

다음은 온도에 따른 침출결과이다. 온도는 30, 50, 70, 90°C로 변화를 시켰으며 나머지 침출조건은 동일이 하여 진행하였다. Fig. 20을 보면 50°C까지는 온도가 증가할수록 Sn의 침출이 증가하는 것을 확인할 수 있으나 그 이후의 온도에서는 Sn의 침출율이 급격히 저하되는 것을 확인할 수 있다. 이는 Sn의 경우 공기 중에서 가열하게 되면 산화주석(SnO_2)이 생성되는 경향이 있어 식 (38)을 형성하며 침전되기 때문이라 생각된다(식품의약품안전청, 2010). Cu의 침출율의 경우 70°C까지 침출율이 점차적으로 증가하여 약 40%까지 침출됨을 확인할 수 있었으나 그 이상의 온도에서는 침출율이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. Bi는 모든 온도에서 침출율이 5%미만임을 확인할 수 있었다.

본 실험에서의 침출실험 결과로부터 Cu에 대한 Sn의 선택추출계수를 Fig. 20에 나타내었다. 그래프에서 보는바와 같이 온도가 증가함에 따라 Sn의 선택추출계수는 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 따라서 Sn 침출을 자체는 50°C에서 가장 높으나 선택추출계수만을 보았을 땐 30°C에서 Sn의 선택성이 높다고 판단할 수 있다. Fig. 22은 본 염산 침출 후 잔사를 XRD 분석한 결과이다. 염산 침출 후 잔사에서는 결정형이 변화하지 않은 금속 형태인 Bi와 Cu가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이는 즉, 염산 침출 후 잔사를 2차 침출을 진행하여도 무방한 것을 의미한다.

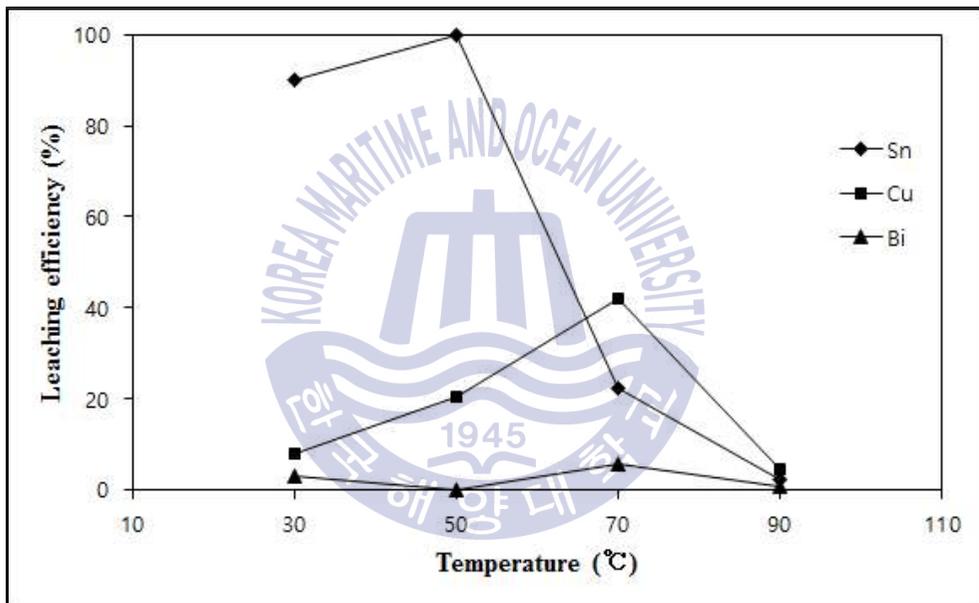


Fig. 20 Effects of temperature on the dissolution of tin, bismuth and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder (Conditions: Leaching agent 0.5M HCl with Sn^{4+} 5000mg/L, pulp density 10g/L, agitation speed 300rpm)

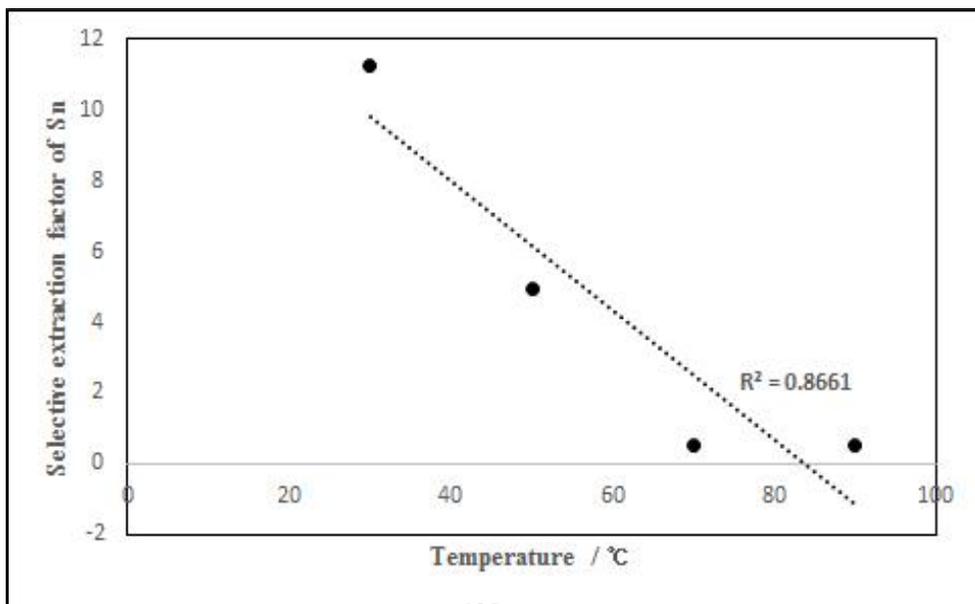


Fig. 21 Effect of temperature on the selective extraction of tin from waste Sn-Bi-Cu solder

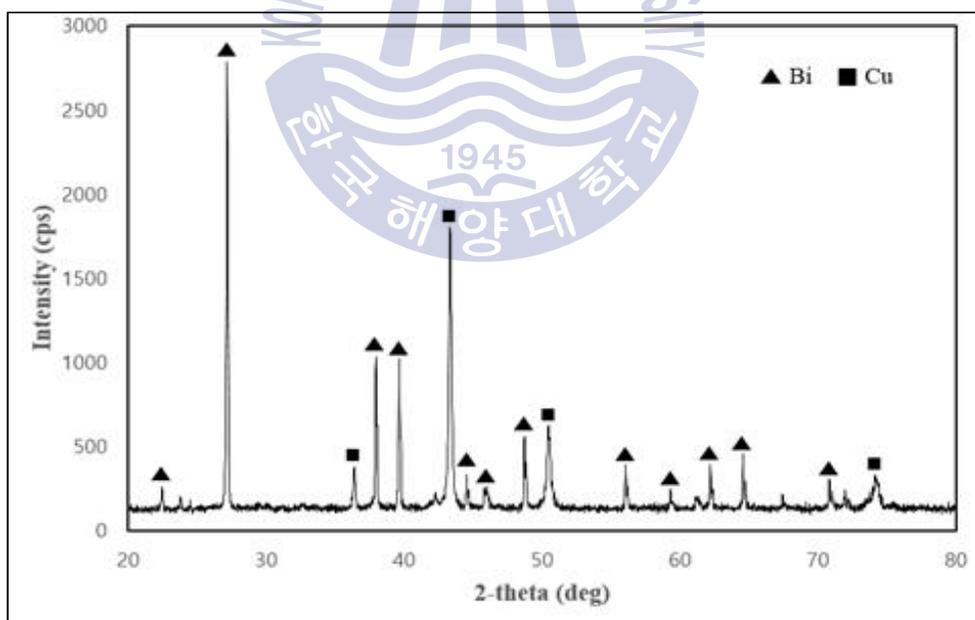


Fig. 22 XRD results of the residue after HCl leaching

3.2.2 Cu의 선택적 침출을 위한 암모니아 침출

① 침출제

폐Sn-Bi-Cu슬더 내 존재하는 Cu만을 선택적으로 침출하기 위해 암모니아 침출을 진행한 결과이다. 먼저 침출 시약에 따라 구리의 침출을 비교를 위해 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Ammonium sulfate), 염화암모늄(NH_4Cl , Ammonium chloride), 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Ammonium carbonate)에서 암모니아 침출을 진행하였다. 조건은 침출온도 50°C , 교반속도 400rpm, 광액농도 10g/L 이며 결과는 Fig. 23과 같다. 기존 연구에 따르면 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), 염화암모늄(NH_4Cl), 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 순으로 침출율이 높다고 보고된 바 있다(Bari et al., 2009). 하지만 본 연구에서 폐Sn-Bi-Cu슬더로 탄산암모늄, 염화암모늄, 황산암모늄으로 침출을 진행했을 시 침출시간 15분대에서 탄산암모늄과 황산암모늄의 침출율은 98% 이상으로 차이가 미미한 것으로 확인되었으며 염화암모늄이 약 93%의 침출율이 나타남을 확인하였다. 이는 시약이 용액에 1M 투입될 시 NH_4^+ 가 2M이 생성되는 황산암모늄과 탄산암모늄과는 달리 염화암모늄은 1M NH_4^+ 해리되어 다음과 같은 결과가 나온다고 생각된다. 그러나 침출시간 60분 이후에서는 모든 시약에서 99%이상의 침출율을 확인하였다.

동일 침출 조건, 동일시간대에서 탄산암모늄과 황산암모늄의 결과는 매우 미미한 차이가 있으나 Cu에 대한 탄산암모늄의 침출율이 0.4% 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 탄산암모늄, 황산암모늄, 염화암모늄 중 탄산암모늄을 선택하여 실험을 진행하였다.

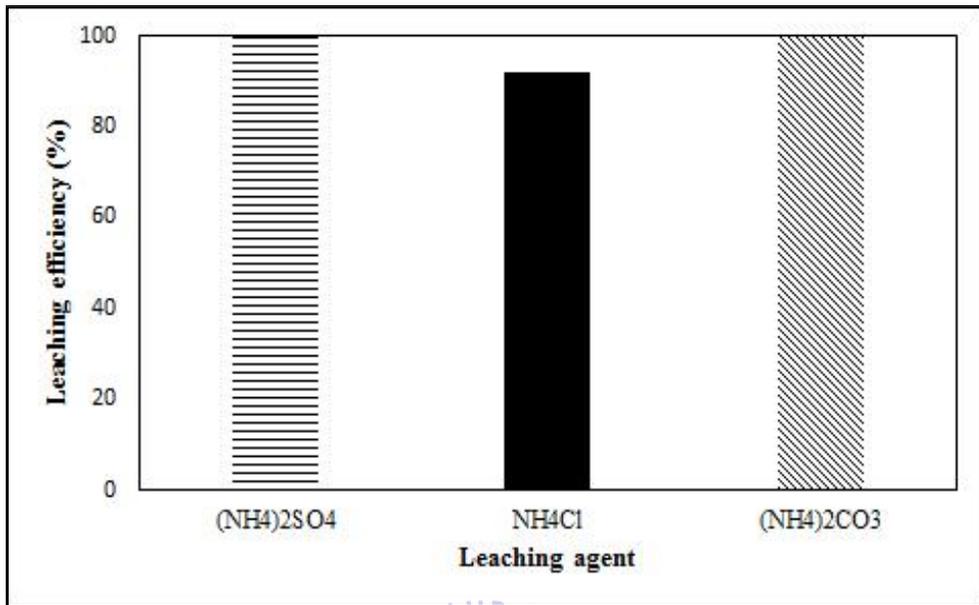


Fig. 23 Effects of leaching agent on the dissolution of copper from the waste Sn-Bi-Cu solder (Conditions: temperature 50°C, pulp density 10g/L, agitation speed 400rpm)

② 교반속도

다음 Fig. 24는 교반속도에 따른 결과이다. 교반속도는 200, 400 600rpm까지 변화시켜 침출하였으며 나머지조건은 침출제 5M NH₃, 1M (NH₄)₂CO₃, 0.1M CuCO₃, Temperature 50°C, Pulp density 10g/L 동일하게 하여 진행하였다.

침출시간 15분대에서 교반속도 200rpm에서는 Cu의 침출율이 약 86%, 400rpm에서는 약 97%, 600rpm에서는 약 99% 이상으로 교반속도가 증가함에 따라 구리의 침출율이 증가하는 경향을 확인하였다. 이는 교반속도가 증가함에 따라 용존산소량이 많아져 Cu의 침출이 용이해졌다고 판단하였다. 암모니아 침출을 진행할 시 Cu만을 착이온을 형성하며 용출되어 Sn과 Bi는 모두 침출율이 1% 미만임을 확인하였다.

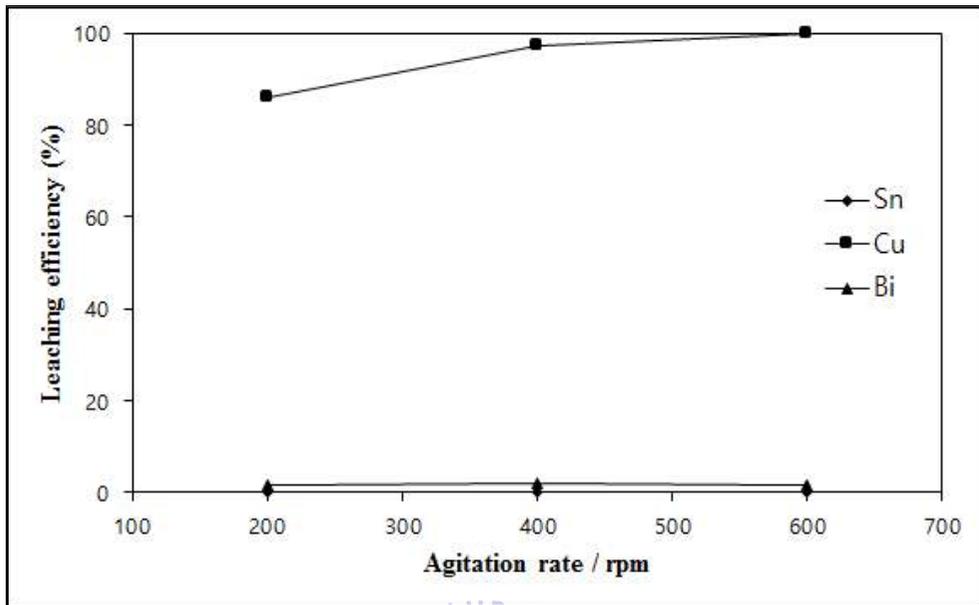


Fig. 24 Effects of agitation speed on the dissolution of tin, copper and bismuth from the waste Sn-Bi-Cu solder (Conditions: leaching agent 5M NH₃, 1M (NH₄)₂CO₃, 0.1M CuCO₃ temperature 50°C, pulp density 10g/L)

③ 광액농도

다음은 광액농도에 따른 결과이다. 광액농도는 10g/L(1%)에서 30g/L(3%)까지 변화시켜 침출을 진행하였으며 다른 침출조건은 침출제 5M NH₃, 1M (NH₄)₂CO₃, 0.1M CuCO₃, 온도 50°C, 교반속도 400rpm으로 동일하게 진행하였다. 침출시간 15분대에서 광액농도 10g/L에서는 구리의 침출율이 약 94%, 20g/L에서는 약 81%, 30g/L에서는 약 80% 즉, 광액농도가 증가할수록 침출율이 감소하는 경향을 확인하였다. 그러나 20g/L와 30g/L에서 침출시간 30분 이상에서는 두 광액농도 모두 침출율 약 88%로 차이가 미미해짐을 확인하였다. 진행시킨 모든 광액농도에서 Bi와 Cu는 침출시간 180분 까지 침출율이 1%미만인 것을 확인하였다.

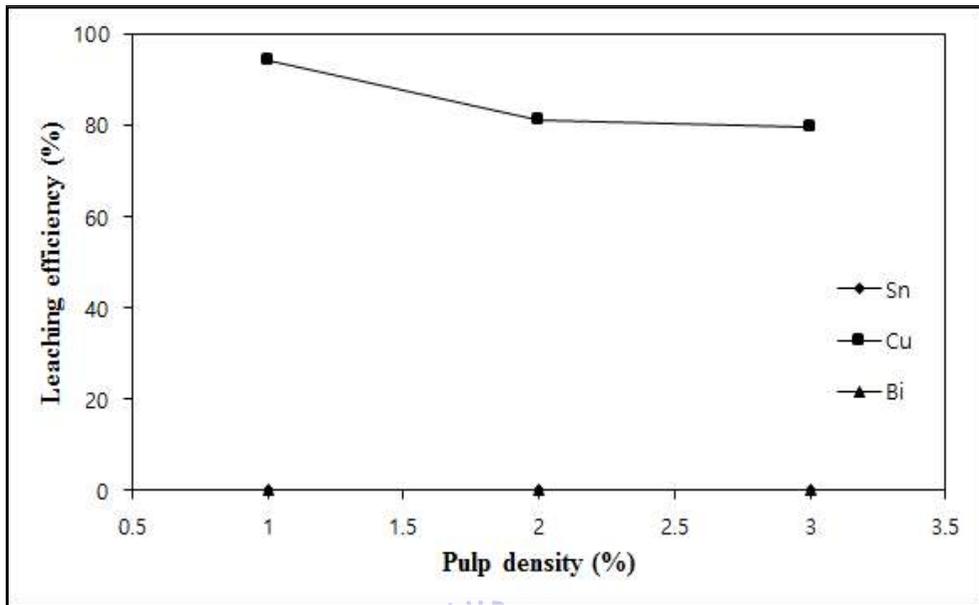


Fig. 25 Effects of pulp density on the dissolution of tin and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder (Conditions: leaching agent 5M NH₃, 1M (NH₄)₂CO₃, 0.1M CuCO₃ temperature 50°C, agitation speed 400rpm)

④ 온도

다음은 온도에 따른 암모니아에 대한 구리의 침출을 변화를 나타내고 있다. 한 연구에서 진행된 결과에 의하면 15~50°C 온도범위에서 암모니아 침출을 진행할 경우 온도가 증가함에 따라 Cu의 침출율이 증가한다고 보고하였다(Sedzimir & Bujanska, 1980). 본 연구에서 다음의 조건으로 침출실험을 진행하였을 경우, 선행연구와 비슷한 경향을 확인할 수 있었다.

침출조건은 온도변화를 30, 50, 70°C로 진행하였으며 침출제 5M NH₃, 1M (NH₄)₂CO₃, 0.1M CuCO₃, 교반속도 400rpm, 광액농도 10g/L로 동일하게 진행하였다. 침출결과 50°C 까지 온도가 증가할수록 Cu의 침출율이 증가하는 경향을 확인하였다. 하지만 50°C 이상 온도에서 침출을 진행했을 경우 Cu의 침출율이 미미하게 줄어드는 경향을 확인하였다. Fig. 26 침출결과를 확인해보면, 침출시

간 15분대에서 구리의 침출율이 30°C에서는 약 88%의 침출율을 50°C에서는 약 99%이상을 확인할 수 있었다. 그러나 70°C에서는 약 98%의 침출율로 50°C 그 이상의 온도에서는 Cu의 침출율이 미미하게 줄어드는 경향을 확인하였다. 이는 암모니아수의 끓는점은 약 25°C임으로 응축기를 설치하여 침출을 진행하였으나 부득이하게 증발된 암모니아로 인해 침출율이 줄어들었다고 판단하였다. Sn과 Bi는 침출시간 60까지 모든 온도에서 침출되지 않음을 확인하였다. 따라서 암모니아 침출의 적정온도는 30°C~50°C 사이에서 적용됨이 바람직하다고 판단된다.

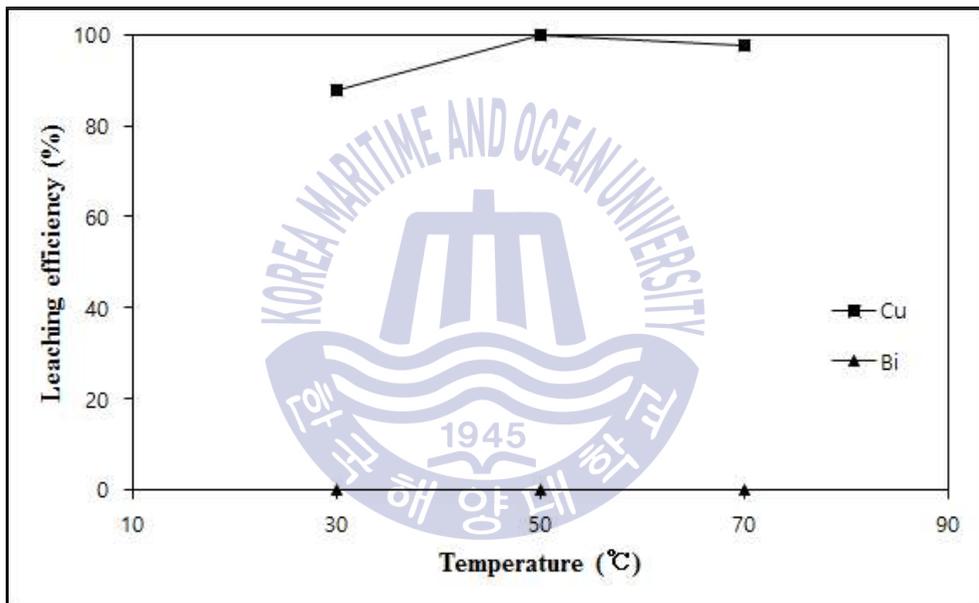


Fig. 26 Effects of temperature on the dissolution of tin and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder (Conditions: leaching agent 5M NH₃, 1M (NH₄)₂CO₃, 0.1M CuCO₃, agitation speed 400rpm, pulp density 10g/L)

⑤ 암모니아 농도

한 선행연구에서 암모니아의 농도는 침출속도에 큰 영향을 미치지 않는다고 보고한 바 있다(Sedzimir & Bujanska, 1978). 본 연구에서도 1M에서 5M까지 암모니아 농도의 영향은 매우 미미한 것을 확인할 수 있다. 침출시간 15분대에서 암모니아 1M, 3M, 5M에서 구리의 침출율은 모두 99% 이상임을 확인하였다. 또한 Bi와 Sn은 모든 암모니아 농도에서 침출율이 1% 미만임을 확인하였다.

Fig. 28는 암모니아 침출 전 금속의 결정성과 암모니아 침출 후의 잔사의 결정성을 확인하기 위해 진행한 XRD 분석의 결과이다. 침출 전은 앞서도 확인하였듯이 Sn, Bi, Cu가 각각 금속형태로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 암모니아 침출 후에도 금속의 결정성이 변하지 않은 것을 확인할 수 있었다. 또한 암모니아 침출 후 Cu만이 침출이 되어 Cu peak만이 없어진 것을 확인할 수 있었다. 이는 암모니아 침출 후 잔사를 2차 침출을 진행하여도 무방한 것을 의미한다.

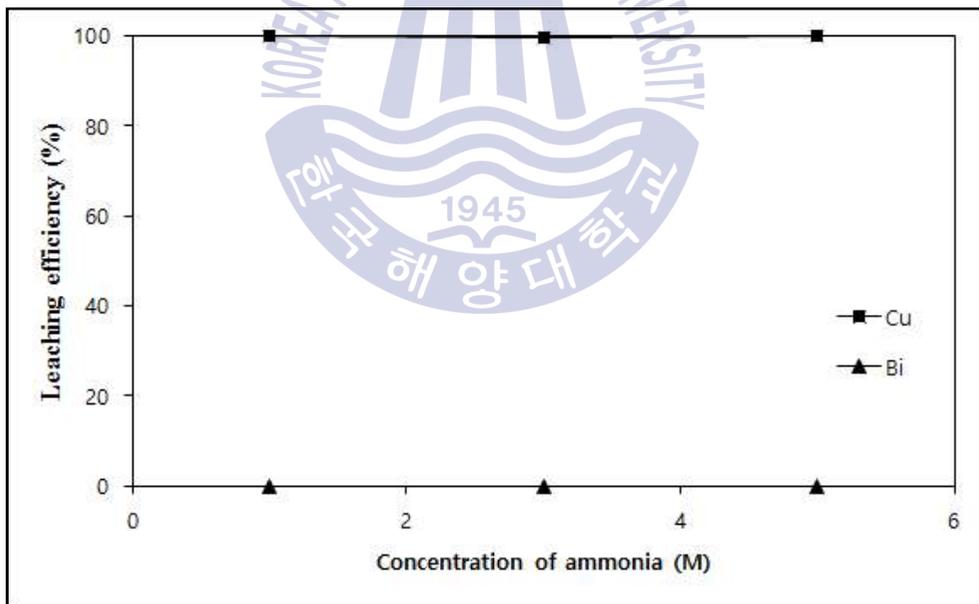


Fig. 27 Effects of ammonia concentration on the dissolution of tin and copper from the waste Sn-Bi-Cu solder (Conditions: agitation speed 400rpm, pulp density 10g/L, temperature 50°C)

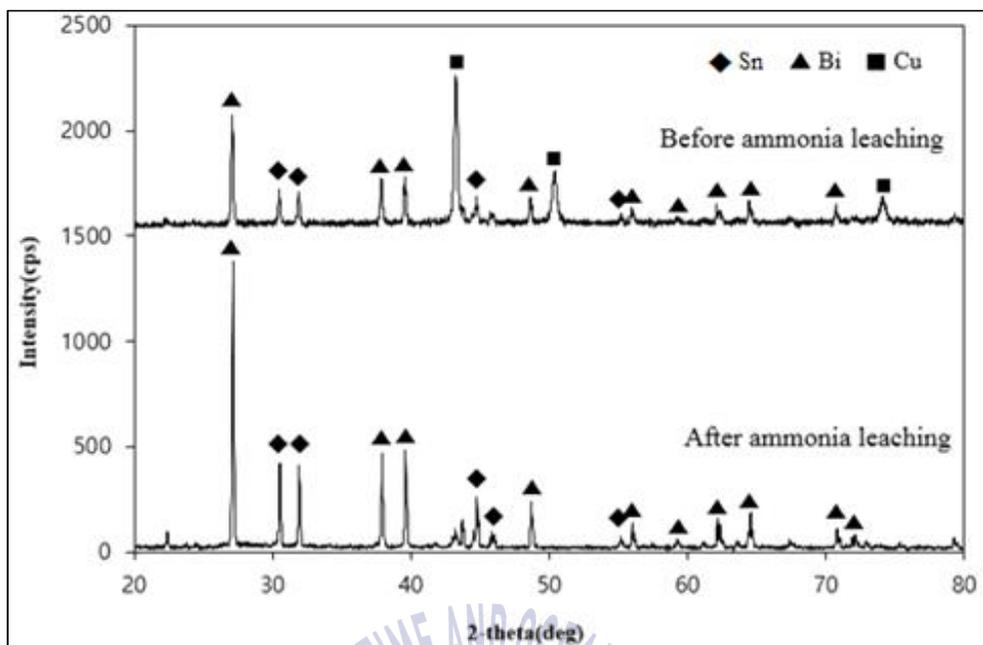


Fig. 28 XRD results of the ammonia residue before and after leaching



제 4 장 결론

본 연구에서는 솔더 페이스트 타입인 페 Sn-Bi-Cu 솔더로부터 각 금속을 선택적으로 침출하는 연구를 진행하였다.

본 연구에서 사용한 샘플의 타입은 솔더 페이스트로 일반적으로 합성수지와 금속이 함께 존재한다. 합성수지가 포함된 솔더를 바로 침출을 진행할 경우 합성수지가 금속입자 표면을 지배하여 금속의 침출을 방해하여 금속의 침출율이 저조할 것을 우려하여 침출을 진행하기 전 합성수지와 금속을 분리하는 팽윤을 진행하였다.

① 팽윤

본 실험에서 진행된 팽윤의 조건은 팽윤제 MEK(Methyl Ethyl Ketone), 광액 농도 50g/L, 온도 25℃, 교반속도 200rpm, 팽윤시간 60분으로 진행하였으며 비커와 막대자석(Magnetic bar)을 사용하여 팽윤을 진행하였다. MEK 유기용매의 경우 증발성이 있어 팽윤 중 증발의 우려가 있으므로 비커의 입구를 차단 후 팽윤을 진행하였다. 팽윤 결과, 금속과 합성수지가 분리 가능한 것을 확인 할 수 있었으며 금속은 XRD 분석을 통해 Sn, Bi, Cu 형태로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 팽윤 후 원심분리기를 통해 금속부분인 고체부분과 용해되어 있는 합성수지와 유기용매가 함께 존재하는 액체부분으로 고액분리를 거칠 수 있었다. 또한 합성수지는 FTIR 분석을 통해 에폭시 수지(Epoxy)인 것을 확인할 수 있었다.

② Sn의 선택적 침출 위한 염산침출

팽윤 후 Sn을 선택적으로 침출하기 위해 산화제 Sn^{4+} 를 투입한 염산 침출을 진행하였다. 먼저 산소가 존재 하에서 Sn^{4+} 1000, 3000, 5000mg/L 농도를 변화시켜 가며 실험을 진행했을 때 모든 Sn^{4+} 농도에서 Sn이 99%이상 침출됨을 확인하였으나 Cu가 51% Bi는 17%까지 침출됨을 확인하였다. 이는 산소가 존재할 시 Cu^{2+} 의 발생이 용이해져 Cu의 침출율이 증가한다고 판단하였다. 또한 침출 결과에서 Cu와 Bi는 비슷한 침출 경향을 확인할 수 있었는데 이는 Bi가 Cu^{2+} 영향을 받아 침출율이 증가하였다고 판단하였다. 따라서 이 이후에 Cu^{2+} 의 발생을 억제하기 위해 질소를 주입하여 Sn^{4+} 농도, 염산농도, 광액농도, 교반속도, 온도를 변화시키며 진행하였다.

질소를 주입하며 침출을 진행하였을 경우 Sn^{4+} , 염산농도가 높아질수록, 광액농도가 낮아질수록 Sn의 침출율은 증가하는 경향을 보였으며 Cu와 Bi의 침출율은 전 실험에 비해 줄어드는 것을 확인하였다. 이에 본 연구에서는 Sn이 침출된 정도를 정량적으로 확인하기 위하여 Cu에 대한 Sn의 선택추출계수를 구하였다. Bi의 경우 Cu와 비슷한 경향을 보여 Cu에 대한 선택추출계수를 구하였다. 교반속도는 300rpm의 경우 Sn의 침출율이 가장 높으나 Cu에 대한 Sn의 선택추출계수를 구해 보았을 때 200rpm이 가장 Sn의 선택추출계수가 높은 것을 확인할 수 있었으며 온도의 경우 50°C에서 가장 Sn의 침출율이 높았으나 30°C에서 Sn의 선택추출계수가 높은 것을 확인할 수 있었다.

염산침출을 진행한 뒤 잔사를 XRD분석 결과 금속형태인 Cu와 Bi가 남는 것을 확인할 수 있었다. 이의 결과로 염산침출을 진행한 뒤 침출공정을 한번 더 진행할 수 있다고 판단하였다.

③ Cu의 선택적 침출 위한 암모니아 침출

폐 Sn-Bi-Cu 솔더로부터 Cu를 선택적으로 침출을 하기 위해 암모니아 침출을 진행하였다. 암모니아 침출 시약, 암모니아 농도, 광액농도, 교반속도, 온도를 변화시키며 진행하였다.

침출 시약에 따라 구리의 침출을 비교를 위해 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Ammonium sulfate), 염화암모늄(NH_4Cl , Ammonium chloride), 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Ammonium carbonate)에서 침출을 진행하였으며 같은 침출 시간이었을 때 탄산암모늄을 사용하였을 경우 Cu의 침출율이 상대적으로 가장 높은 것을 확인하였다. 따라서 이 이후의 침출제는 탄산암모늄을 사용하여 침출을 진행하였다. 나머지 변수에서는 광액농도가 낮아질수록 교반속도가 증가할수록 Cu의 침출율이 높은 것을 확인하였으며 온도는 50°C 일 때 Cu의 침출율이 높은 것을 확인하였다. 그러나 암모니아 농도에 대한 영향은 미미한 것을 확인할 수 있었다.

암모니아 침출 후 남은 잔사를 XRD분석 결과 금속형태인 Sn과 Bi만이 남는 것을 확인할 수 있었다. 이의 결과로 암모니아 침출을 진행한 뒤 2차 침출을 진행할 수 있다고 판단하였다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 한 공정도를 제시할 수 있었다. 공정도는 Fig 29와 같다.

먼저 폐 Sn-Bi-Cu 솔더 페이스트를 금속과 합성수지(epoxy)를 분리하기 위한 팽윤을 진행하게 되었다. 팽윤 후 고액분리를 거치게 되면 고체부분엔 금속형태인 Sn, Bi, Cu가 존재하게 되고 액체부분엔 팽윤 된 epoxy와 유기용매가 존재하게 된다. epoxy와 유기용매가 함께 존재하는 액체부분에 물을 투입하게 될 시 용해된 고분자가 다시 재결합 하여 epoxy가 형성 되는데 이 epoxy는 고액분리를 거쳐 회수 후 재사용이 가능할 것이라고 예상하고 있다. 또한 epoxy를 회수 후 존재하는 액체에는 물과 유기용매가 함께 존재하는데 물과 유기용매를 공정을 거쳐 분리 후 유기용매 또한 팽윤공정에 재투입이 가능할 것이라고 예상하고 있다.

고체부분에는 Sn, Bi, Cu 금속이 존재한다. 그중 먼저 Cu만을 선택적으로 침출시키기 위해 암모니아 침출을 제안할 수 있다. 다음의 침출조건인 광액농도 1%, 침출제 5M NH₃ - 1M (NH₄)₂CO₃ - 0.1M CuCO₃, 침출온도 50°C, 교반속도 400rpm에서 Sn, Bi, Cu중 Cu만이 99%이상 침출 될 수 있다. 이때 침출된 Cu(NH₃)₂⁺ 중 일부는 산소 등을 이용하여 Cu(NH₃)₄²⁺로 산화시켜 산화제로서 다시 재투입이 가능하다고 예상하고 있으며 일부는 환원시켜 구리금속으로 회수가 가능하다고 예상하고 있다.

암모니아 침출을 진행한 뒤에는 Cu만이 제거되고 금속형태인 Sn과 Bi이 남게 된다. 이후 잔사 중 Sn만을 선택적으로 침출하기 위해 Sn⁴⁺를 투입한 염산침출을 진행할 수 있다. 잔사를 이용하여 침출을 진행하진 않았으나 다음의 침출조건인 광액농도 1%, 침출제 0.5M HCl with Sn⁴⁺ 5000mg/L, 침출온도 50°C, 교반속도 300rpm에서 Sn, Bi중 산화제 Sn⁴⁺ 영향을 받지 않는 Bi는 남고 Sn만이 99%이상 침출 될 수 있고 예상한다. 또한 염산 침출로 인해 침출된 Sn²⁺로부터 일부를 산화시켜 Sn⁴⁺로 변화시킨 후 다시 산화제로써 재투입이 가능하며 일부의 Sn²⁺는 환원시켜 주석금속으로 회수 가능할 것이라 예상하고 있다.

결과적으로 본 연구를 통해 팽윤공정을 거친 후 1차 암모니아 침출, 2차 염산침출을 진행하여 각각 Cu와 Sn을 선택적으로 침출 후 마지막 잔사로 Bi만을 남길 뿐 아니라 산화제는 연속해서 재사용 가능한 침출공정을 제시할 수 있었다.

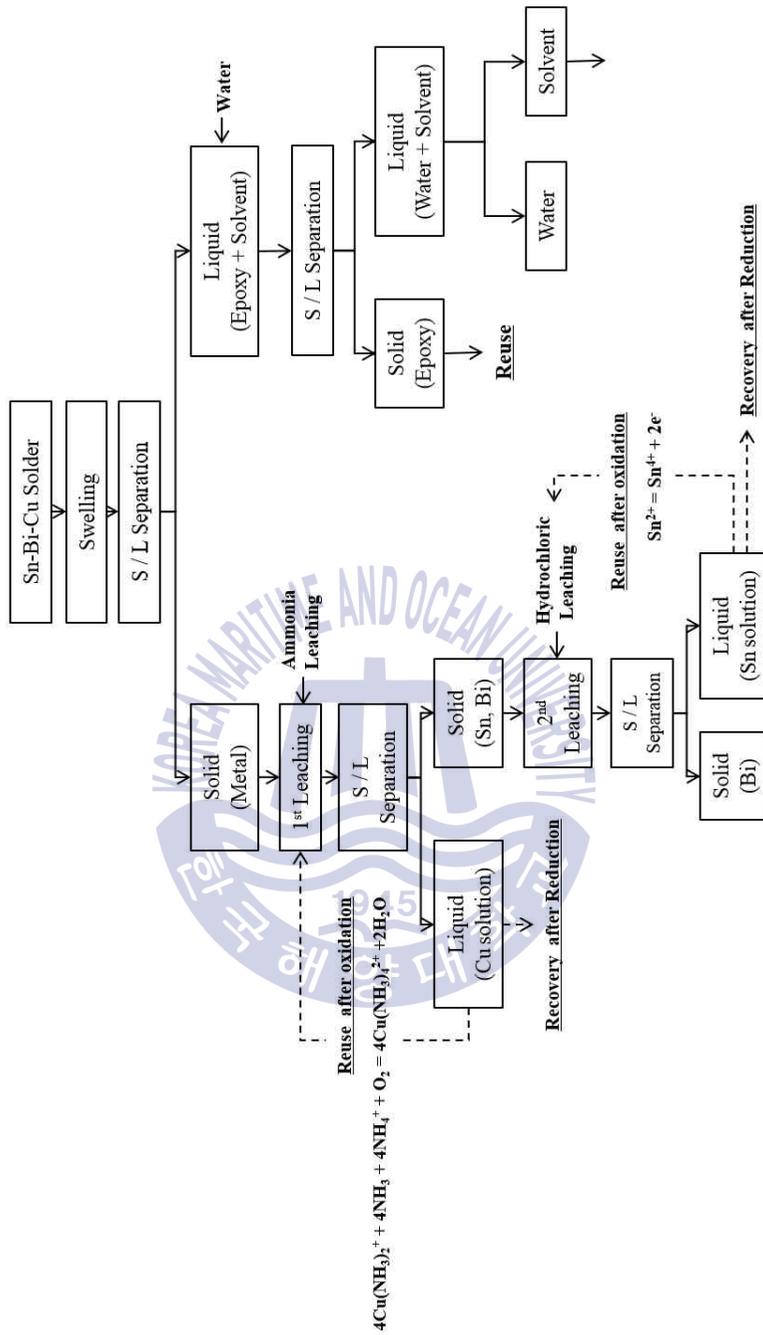


Fig. 29 Overall flow chart expected from this study

감사의 글

엣그제 대학원을 들어온 것 같은데 벌써 대학원 2년이 끝나갑니다. 석사 2년 동안 저에게 많은 것을 가르쳐주시고 느낄 수 있도록 도움을 주신 분들이 많습니다. 아쉬움이 많은 졸업논문이지만 도움을 주신 많은 분들께 이 자리를 빌려 감사의 말씀을 드리고 싶습니다.

가장 먼저 저의 상담교수님이자 지도교수님이신 유경근 교수님께 감사의 말씀을 드리고 싶습니다. 교수님은 학부 때부터 쭉 저의 상담교수님이자 지도교수님이셨습니다. 학부 땐 제가 옳은 선택을 할 수 있도록 지도해주셨으며 대학원 땐 부족한 저를 항상 보듬어 주시고 이끌어 주셨습니다. 뿐만 아니라 여러 가지 경험을 할 수 있도록 기회도 주셨습니다. 교수님 덕분에 많은 것을 배울 수 있었으며 느낄 수 있었습니다. 여기에 표현되지 못할 만큼 진심으로 감사드립니다.

뿐만 아니라 저는 이곳에서 많은 교수님들께 가르침을 받았습니다. 먼저 인자하신 장원일 교수님. 학과 MT때 마다 저희에게 좋은 말씀 해주시는 모습이 잊히지 않습니다. 10학번들에게는 저희들의 할아버지셨습니다. 저희에게 해주신 좋은 말씀 항상 마음 깊이 새기겠습니다. 진심으로 감사드립니다. 항상 따뜻한 미소로 좋은 말씀 해주시는 신성렬 교수님. 마지막으로 찾아뵈었을 때 어디 가서든 열심히 하고 건강 하라는 말씀 진심으로 감사합니다. 학생들을 위해 정열적으로 강의하시던 멋있는 임종세 교수님. 마주칠 때마다 이뻐해주시고 좋은 말씀 해주셔서 정말 감사드립니다. 바쁘신 와중 졸업논문을 검토해 주신 윤지호 교수님. 진심으로 감사합니다. 마지막으로 항상 정말 친근하게 인사해주시며 웃으시면서 좋은 말씀 해주시는 포근하신 정우근 교수님. 교수님만 뵈면 마음이 따뜻해집니다. 진심으로 감사드립니다.

다음으로 연구실 사람들에게 감사의 말씀을 드리고 싶습니다. 먼저 저와 같은 대학원 생활을 한 선배님들 경배오빠, 용훈오빠, 준섭오빠, 오혁오빠, 종걸오빠.

처음 시작하는 연구실 생활에 어려움이 많았을 때 항상 먼저 도움을 주고 가르쳐 주셨습니다. 덕분에 연구실 생활을 하면서 많은 것을 배우고 느꼈습니다. 감사합니다.

잊을 수 없는 추억들을 준 대학원 동기들에게도 감사의 말씀을 전하고 싶습니다. 멋있고 재밌는 병현오빠, 이쁘고 똑 부러지는 경혜언니, 우리 귀엽고 착한 혜진이 그리고 제가 대학원 2년 동안 정말 많이 의지한 일환오빠. 모두 같이 고생하고 즐거워했습니다. 모두에게 진심으로 감사의 인사를 전하며 앞으로 더욱더 잘되도록 진심으로 기원하겠습니다.

그리고 현재 우리 연구실 만이 대학원생 상현이, 은옥이. 묵묵하게 고생이 많습니다. 고맙습니다. 그리고 바로 밑에 있는 우리 경남이, 현지. 바쁜 와중에 항상 실험 먼저 도와주고 잘 따라줘서 너무 고맙습니다. 그리고 존재만 해도 웃음을 준 학부 동기 지훈이. 덕분에 많이 웃었습니다. 고맙습니다. 같이 연구실 생활을 못해서 너무 아쉬운 문철오빠 그리고 우리 연구실 막둥이들 창표 주미 모두들 앞으로 좋은 일만 있도록 진심으로 기원하겠습니다.

마지막으로 빼놓을 수 없는 진심으로 사랑하는 아버지 어머니 그리고 내 동생. 항상 믿고 사랑한다는 말씀을 해주시는 아버지, 어머니 그리고 힘들 때 응원해준 내동생의 아낌없는 성원이 있었기에 지금의 결과를 만들 수 있었습니다. 진심으로 사랑하고 감사합니다.

한정된 지면으로 인해 일일이 언급을 하진 못했지만 그동안 많은 응원을 해주신 모든 분들께 다시 한 번 감사의 인사를 드립니다.

이렇게 많은 분들의 도움이 있었기에 저의 석사 2년이 있을 수 있었습니다. 이러한 도움이 더욱더 빛나도록 앞으로도 최선을 다하겠습니다. 모두들 진심으로, 감사드립니다.

참고 문헌

- 김종석, 이재천, 정진기, 2012. 어트리션밀과 DMF 용매를 이용한 폐 인쇄회로 기판에서 분리된 재생 유리섬유의 재활용. *Korean Chemistry Engineering Resources*, 50(5), pp.894-899.
- 식품의약품안전청, 2010. 주석, 식품의약품안전청: 식품의약품안전청
염희택과 김수식, 2002. 일반금속제련. 문운당
- 이호영, 2002. 무연솔더 합금. *한국표면공학회지*, 35(4), pp.218-231.
- 이화조, 2003. 인쇄회로기판으로부터 땀납 제거방법에 관한 연구, *한국정밀공학 회지*, 20(8), pp.76-85
- 이화조 & 이성규, 2003. 인쇄회로기판으로부터 땀납 제거방법에 관한 연구. *한 국정밀공학회지*, 20(8), pp.76-85.
- 정우광, 김병수, 이재천, 2011. 솔더 스크랩의 재생을 위한 전처리 공정. *한국재 료학회지*, 21(12), pp.673-678
- 한국지질자원 연구원, 2009. *유기용액을 이용한 폐인쇄회로기판으로부터 금속회 수하는 방법*, 한국지질자원연구원.
- 한국해양대학교 산학협력단, 2014. *다중 결합 금속 내 주석의 분리회수방법*, 한 국해양대학교 산학협력단.
- 한국해양대학교 산학협력단, 2014. *폐무연솔더 내 유용 금속 분리회수방법*, 한 국해양대학교 산학협력단.
- Akcil A. E. Y. et al., 2009. E-wastes: mines of future - Waste management. *Recycling and Environmental Technologies Magazine*, 10, pp.243-248.

- Amit chaurasia, K.K. Singh, T.R., 2013. Extraction of Tin and Copper by Acid Leaching of PCBs. *International Journal of Metallurgical Engineering*, 2(2), pp.243-248.
- 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 Magnet*, 33(4), pp.945-941.
- Bari, M. F. et al., 2009. *Selective leaching for the recovery of copper from PCBs*, Selective leaching for the recovery of Copper from PCB. [Online; UniMAP Library DIGITAL REPOSITORY] (Updated 1 December 2009) Available at: <http://dspace.unimap.edu.my/xmlui/handle/123456789/7476> [Accessed 08 December 2015].
- Cui, J. and Zhang, L. 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2), pp.228-256.
- Frost & Sullivan, 2013. *High Demand for e-Waste Recycling in Europe*. [Online] Available at: <http://www.frost.com/prod/servlet/press-release.pag?docid=285641398>. [Accessed 5 September 2015]
- Goosey, M. & Kellner, R. 2013. Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs). *Circuit World*, 29(3), pp.33-37.
- GU, X. & CHAN, Y. C., 2008. *Electromigration in Line-Type Cu/Sn-Bi/Cu Solder Joints*. 37(11), pp.1721-1726
- Havilik, T. et al., 2010. Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1), pp.866-873.
- Hocheng, H. Hong, T. Jadhav, U., 2014. Microbial leaching of waste solder for recovery of metal. *Appl Biochem Biotechnol*, 173, pp.193-204.

- Jeon, S. Park, I. Yoo, K. & Ryu, H. et al., 2015. The effects of temperature and agitation speed on the leaching behaviors of tin and bismuth from spent lead free solder in nitric acid leach solution. *Geosystem Engineering*, 18(4), pp.213-218.
- Jha M.K. et al., 2012. Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards(PCBs). *Hydrometallurgy*, 121(124), pp.28-34.
- Jha, M.K. et al., 2012. Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards(PCBs). *Hydrometallurgy*, 121(124), pp.28-34.
- Kamberovic, Z. et al., 2009. Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste-part I: Material characterization and process option selection. *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, 15(4), pp.231-243.
- Kim, S. et al., 2014. Separation of Tin, Silver and Copper from Waste Pb-free Solder Using Hydrochloric Acid Leaching with Hydrogen Peroxide. *Materials Transactions*, 55(12), pp.1885-1889.
- Konishi, J. et al., 2014. History of Japanese Literature. 3. princeton University Press.
- Koyama, K., Tanaka, M. Lee, J. 2006. Copper leaching behavior from waste waste printed circuit boards. *Material Transaction*, 47(7), pp.1788-1792.
- Lee, S. Yoo, K. Jha, M.K. & Lee, J., 2015. Separation of Sn from waste Pb-free Sn-Ag-Cu solder in hydrochloric acid solution with ferric chloride. *Hydrometallurgy*, 154, pp.184-187.
- Majima, H. et al., 1993. Dissolution of Copper With Aqueous Cupric Ammine Solution. I. Studies on the Selective Recovery of Copper and Iron From Motor Scrap. *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, 109(3), pp.191-193.

- Mecucci, A. & Scott, K. 2002. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, pp.449-457.
- Rudnik, E. Pierzynka, M. 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.
- Sedzimir, J. & Bujanska, M., 1980. The corrosion of copper in copper (II)-Ammonium sulphate solutions: the influences of ammonia concentration, of temperature and of the substitution of sulphates by carbonates. *Corrosion Science*, 20(8), pp.1029-1040.
- SK C&C, 2014. *국내외 e-waste 관리 현황*. [Online] Available at: <http://skccblog.tistory.com/1880>. [Accessed 5 September 2015]
- Tsunekawa, M. et al., 2008. Dispersion-Flocculation behavior of fine lead particles in an organic solvent. *Material Transaction*, 49(9), pp.2119-2123.
- Tuncuk A. et al., 2012. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, 25(1), pp.28-37.
- Yazici, E. Y. & Deveci, H. 2009. Recovery of metals from e-waste. *Madencilik*, 48(3), pp.3-18.
- Yazici, E. Y. & Deveci, H. 2015. Cupric chloride leaching (HCl-CuCl₂-NaCl) of metals from waste printed circuit boards (WPCBs). *International Journal of Mineral Processing*, 134(10), pp.89-96.
- Yoo, K. et al., 2012. Recovery of Sn, Ag and Cu from Waste Pb-Free Solder Using Nitric Acid Leaching. *Materials Transactions*, 53(12), pp.2175-2180.
- Yoo, K. & Kim, H., 2012. Development of Ammoniacal leaching process; A Review, *Journal of Korean Institute of Resources Recycling*, 21(5), pp.3-17.

Widmer, R. et al., 2005. Global perspectives on e-waste. *Environmental and Social Impacts of Electronic Waste Recycling*, 25(5), pp.436-458.

Zhou, K. Shnme, K. and Anezaki, S., 1996. Measurment of Copper Dissolution Rates in Aqueous Ammonia Solutions with Oxygen Circulating Ammonia Leaching Method, *Metallurgical Review of MMIJ*, 13(1), pp. 62-75.

