

인쇄회로기판 제조과정에서 발생하는 동폐액의 용매추출에 의한 재활용

문영환

삼성지구환경연구소, 서울시 중구 태평로 2가 250번지 삼성본관 15층

Recovery of Copper from Spent Copper Solution of Printed Circuit Board Process by Solvent Extraction Method

Young-Hwan Moon

Samsung Global Environment Research Center,
15th Fl, 2-Ka, Taepyung-Ro, Chung-Ku, Seoul, Korea

요 약

인쇄회로기판(Printed Circuit Board) 생산 공정에서 발생하는 동폐액을 재활용, 재이용하기 위하여 유기 용매 추출법을 이용하였으며 유기용매로 Lix 64 N을 사용하였다. 산성인 동폐액과 염기성인 동폐액을 혼합하여 pH=2에서 부피 비율로 30%인 Lix 64 N은 17.1gr/l의 동을 추출하였다. 벤치 규모의 연속공정에서 추출단 4단, 세척단 4단, 역추출단 2단이 사용되었다. 회수된 동은 유산동으로 재활용되고 추잔액은 동부식액으로 재이용되었으며 동의 회수율과 유산동의 순도는 모두 99.9% 이상이었다.

ABSTRACT : The solvent extraction method was applied on a spent solution containing copper, which was produced in a printed circuit board process, to recover copper and to reuse the etching solution. Lix 64 N (α -Hydroxyoxime + β -Hydroxybenzophenone Oxime) was used as a solvent. The acidic spent copper solution was mixed with and alkaline copper solution to pH=2. The solvent including 30 volume% of Lix 64 N extracted 17.1gr/l of copper from the mixed spent copper solution. In the continuous bench scale experiment, 4 stages for extraction, 2 stages for stripping and 4 stages for washing were used. Recovered copper was recycled as copper sulfate and the raffinate was reused as copper etchant. The percentage of copper recovery and the purity of copper sulfate were higher than 99.9%, respectively.

1. 서론

산업활동은 필수적으로 공해를 유발시키게 되고 근대에 이르러 급속한 산업화에 따른 자연의 자정능력 상실로 공해문제는 더욱 심각하게 되었다. 더욱이 쾌적한 환경 속에서 살려고 하는 인간의 욕구가 커

짐에 따라 공해 방지, 공해 사전 억제가 중요한 사회문제로 대두되고 있다. 더욱이 전자제조업이 발달함에 따라 PCB(Printed Circuit Board : 인쇄회로기판)의 생산이 급증하고 PCB 기판 중 회로가 되는 동판 부분은 플라스틱 수지로 보호하고 회로가 되지 않는 동판은 산이나 알칼리 용액으로 용해하여 동폐

액으로 녹여 낸다. 순수 동판을 용해할 경우 염산이 사용되고 이 때 발생하는 폐액을 염화동이라 하며, 합금된 동판을 용해할 경우 암모니아수를 사용하게 되며 이때 발생하는 폐액을 알파인이라 칭한다. 국내에서 발생하는 동폐액은 염화동의 경우 연간 3,000톤, 알파인의 경우 연간 2,500톤이 발생한다. 이들 동폐액은 동의 함량이 약 120gr/liter 정도로 아주 높고 염화동의 경우 염산 함량이 약 95gr/liter, 알파인의 경우 암모니아 함량이 약 82gr/liter 으로 적절히 처리되지 않을 경우 심각한 공해를 유발하므로 동을 회수하고 2차 폐액을 재이용하는 청정생산기술이 절실히 필요하다.

동폐액에서 동을 회수하는 방법으로 국내 특허에 많이 발표되어 있고 동폐액에 철판을 녹여서 동이 석출되는 치환법(Cementation)[1,2], 알파인과 염화동을 섞어 pH=3~4 정도에서 중화하여 염기성 염화동을 석출시키고 이를 다시 소성 하여 산화동을 얻는 방법[3,4,5] 등의 재래식 법이 있다. 기존의 폐수 및 폐기물에서 중금속 오염을 방지하는 방법으로 소각법, 흡착 및 이온교환법, 중화법, 치환법(Cementation), 전기채취법(Electrowinning), 용매추출법 등이 사용되어지고 있다.

용매추출은 우라늄이나 희토류 금속을 분리하기 위해 많이 연구되어져 왔으나 현재 중금속 분리에도 많이 이용되고 있다. 용매추출의 원리는 수용액상에 함유되어 있는 중금속을 분액 깔때기를 사용하여 유기용매와 격렬히 접촉시키면 수용액상의 중금속이 유기용매 쪽으로 이동한다. 분액 깔때기에서 하부에 있는 수용액(추출액: Raffinate)을 제거하고 다시 유기용매에 무기산이 함유된 수용액(역추출액: Stripping Solution)을 넣고 격렬히 흔들면 유기상의 중금속이 무기산 용액으로 이동되고 유기용매는 재생된다. 처음의 무기산 용액을 계속 사용하고 이와 같은 방법을 계속하면 원 시료(폐수)에서 중금속이 무기산 용액에 농축되고, 무기산 용액에서 중금속이 축적되면 중금속의 결정 형태로 회수한다. 실험실에서는 이와 같이 회분식으로 실험을 행하는 경우가 많으나 공업적으로 혼합분리조(Mixer Settler)를 이용하여 연속적으로 조업하고 있다. 실제 재활용 업체에서 이와 관련된 특허를 보유하고 조업에 적용하고 있다[6,7]. 그러나 이 특허는 다량으로 발생하는 염화동 처리가

불가능한 단점이 있다.

국내에서 중화법, 치환법 등의 재래식 방법으로 실제 영세 업체에서 행하여지고 있으며 일부 업체에서는 알파인을 용매 추출하는 업체도 있다. 본 연구는 기존의 알파인만을 강한 알칼리 용액에서 용매추출 공정과는 달리 알파인과 염화동을 pH=2에서 중화하여 동시 처리하고 약한 산성 용액에서 옥심계 용매를 사용하여 동을 회수하고 동 에칭액을 재이용하는 연구로서 청정생산기술의 대표적인 예라고 할 수 있다.

2. 실험

2.1 분액깔때기 실험(회분식 실험)

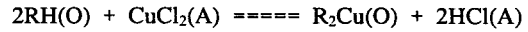
유기용매로써 Lix 64 N(α -Hydroxyoxime+ β -Hydroxy benzophenone Oxime)을 사용하였다. 분액깔때기 실험에 사용된 동폐액은 삼성전기 조치원 공장에서 발생하는 것으로 염화동 160ml에 알파인을 80ml를 첨가하여 pH=2 부근으로 맞추어 실험하였으며 동폐액의 혼합 시 염화암모늄이 결정으로 석출하는 것을 방지하기 위해서 증류수 60ml를 첨가하여 혼합 동폐액 300ml를 만들어 사용하였다. 조제된 동폐액의 동 농도는 85.3gr/l 이었다. 이때 pH=3 이상이 되면 동이 염기성 염화동의 침전이 생김으로 pH=3 이상을 넘기지 말아야 한다. 실험에 사용된 염화동과 알파인 원액의 조성을 각각 Table 1에 나타내었다. Lix 64 N은 부피비율로 30%, 희석제(이소데칸올)는 30%, 석유는 40%로 혼합하여 유기용매를 제조하여 사용하였다. 일반적으로 Lix 64 N은 10%정도로 사용하나 혼합 동폐액의 동 농도가 높아 Lix 64의 부피비율을 30%로 높게 하였다.

조제된 유기용매 300ml와 혼합 동폐액 300ml를 1리터 분액깔때기에 넣고 격렬히 2분간 흔들 다음 5분간 방치하면 수용액상과 유기용매상이 분리된다. 수용액상을 분액깔때기로 분리하고 남은 유기용매를 세척하기 위해 증류수 300ml를 넣고 격렬히 흔들 다음 세척액(증류수)과 유기용매를 분리한다. 세척된 유기용매에 부피비율로 30%의 황산 농도를 가진 용액 300ml를 넣고 격렬히 2분간 흔들어서 유기용매에 함유된 동이 황산 용액으로 역추출되게 한다. 3분간 방치하여 유기용매와 황산 용액의 상 분리가 일어나

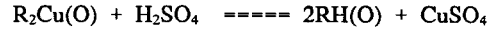
면 황산 용액을 분리해 낸다. 유기용매는 산이 묻어 있기 때문에 증류수로 세척하여 유기용매를 처음의 상태로 재생한다.

이 단계에서 실험의 오차가 많이 발생하므로 용매 상에 액상이 혼입되지 않도록 하며 용매에 묻어 있는 산을 완전 제거해야 한다. 이와 같은 방법을 반복하여 혼합 동폐액에서 동을 추출하고 추출액은 알칼리 동 에칭액으로 재이용한다. 분액깔때기 실험에서 pH 변화, 액상에서의 동 농도, 유기용매의 함량 영향 등을 조사하였다. 모든 실험은 상온에서 행하였고 동 분석은 원자흡광분석기를 이용하였다.

추출(Extraction) :



역추출(Stripping) :



R : Lix 64 N (α -Hydroxyoxime + β -Hydroxybenzophenone Oxime)

O : Organic Phase,

A : Aqueous Phase

Table 1. The concentration of alpaime and spent copper chloride solution

	Copper	NH ₄ Cl	free NH ₃	HCl
Alpaime	130gr/l	260gr/l	82gr/l	-
Copper chloride soln.	112gr/l	-	-	95gr/l

2.2 혼합분리조 실험(연속 실험)

혼합분리조(Mixer-Settler)를 이용한 벤치 규모의 연속 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 동 용액은 분액 깔때기 실험과 동일하며 동 농도가 약 85gr/l 로 함량이 높기 때문에 Lix 64 N의 부피비율을 30v/v%로 하였다.

혼합분리조는 추출조 4단, 세척조 2단, 역추출조 2단, 세척조 2단으로 구성되어 있으며 O/A (용매상/액상) 비율을 5/1로 유지하고 O/A의 흐름은 향류식으로 행하였다.

혼합조에서의 체류 시간은 1분으로 고정하였으며 추출조 각단은 pH=2를 유지하기 위해 암모니아수가 정량펌프로 주입되었다. 각 단에서 혼합조의 크기는 가로 10cm, 세로 10cm, 높이 10cm 이었으며 분리조는 세로 70cm로 같이 붙어 있다.

3. 결과 및 검토

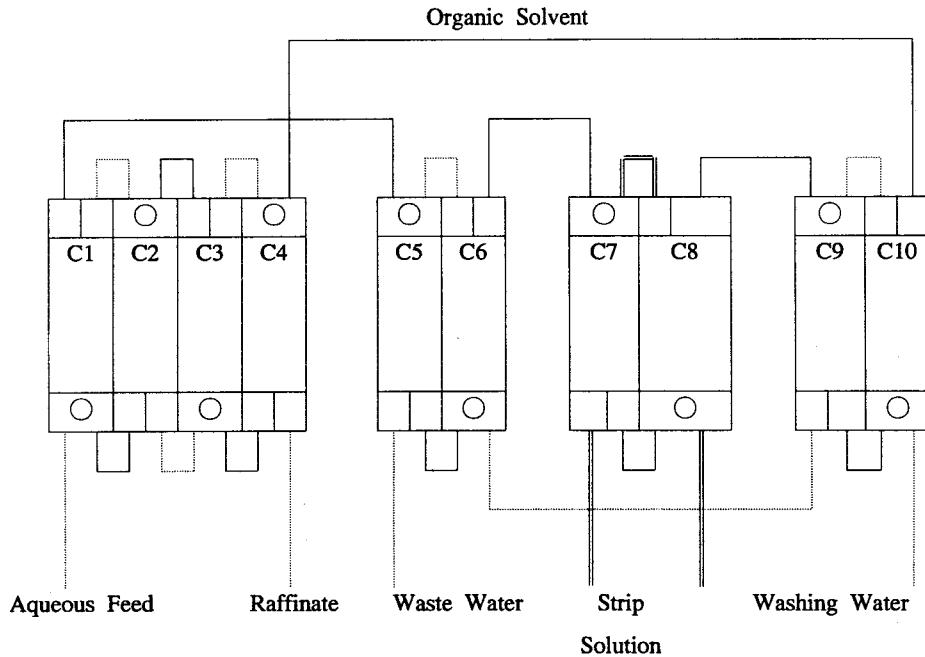
유기용매에 금속이 추출되는 분리기구[11]는 이온교환, 착화물(Complex), 수화(Solvation)등이 있으며 Lix 64 N은 동을 이온교환형으로 분리하며 추출, 역추출하는 반응식은 다음과 같다.

3.1 분액깔때기 실험 결과

분액깔때기 실험에서 액상에서 동 농도가 4, 10, 16, 24gr/l 등으로 변할 때 pH 변화에 따른 평형추출량을 Fig. 2에 나타내었다. Lix 64 N의 동 추출 능력은 pH에 아주 많은 영향을 받으며 pH=1에서 추출이 일어나기 시작하였고 pH=2.5 에서 최고 추출율을 나타내었다. 용액 중에 동 농도가 낮을 경우 대부분 용매상에 추출되고 동 농도가 진할 경우 포화추출량에 가까워 상대적으로 동 추출량이 감소하고 용액상에 동 농도가 아주 높을 경우 동 추출량은 포화되어 증가가 없다. Fig. 3에서 pH=2일 때 10v/v%의 유기용매에서 5.7gr/l의 추출량을 나타내었고 Lix 64 N의 부피비율에 따라 동 추출량은 선형적으로 증가하였으며 Lix 64 N의 부피비율이 30%인 유기용매에서 평형 추출량은 17.1gr/l 이었다. 그러나 pH =3 이상에서는 염기성 염화동 침전이 생긴다. 또한 동 추출량은 액상에서의 동 농도에 따라 달라지며 pH=2 에서의 평형추출곡선을 구하였으며 전형적인 Langmuir-Hinshelwood 형태의 흡착곡선과 같다(Fig. 4). 염화동과 알파인을 혼합한 동폐액은 Lix 64 N으로 pH=2에서 동 추출이 용이하고, 역추출이

황산 용액으로 용이하게 행하여 졌다.

에서의 동 농도를 Table 2 에 나타내었다.



- C1, C2, C3, C4 : Extraction stage
- C5, C6 : Washing stage
- C7, C8 : Stripping stage
- C9, C10 : Washing stage

Fig. 1. Flow diagram of solvent extraction for spent copper solution.

3.2 혼합분리조 실험 결과(연속실험 결과)

분액깔때기 실험의 기초자료를 토대로 혼합분리조 (연속실험) 실험을 행하였다. Huges[10]는 유기용매 상의 중금속 농도와 추잔액의 중금속 농도를 추출 평형곡선과 O/A 비율의 자료를 이용하여 컴퓨터 시뮬레이션으로 구하는 기법을 논문에 소개하고 있다. 그러나 본 연구에서는 각단의 유기상과 액 상의 농도를 직접 실험으로 구하였다. Fig. 4 에서 알 수 있듯이 McCabe-Thiele 방법의 삼각형이 조작선(Operating Line)에 인접함으로써 거의 이론치와 유사하여 혼합조에서 동 의 추출이 거의 평형 추출에 달함을 알 수 있다.

Table 2.에서 알 수 있듯이 동 의 추출은 추출단이 3단이면 액상에서의 동 의 농도가 0.1gr/l 정도로 거의 99% 이상 추출될 수 있으며 본 실험에서는 추 잔액에서 동 의 농도를 최대한 낮추기 위해서 추출 단을 4단 사용하였다. 추출단에서 유기상과 액상

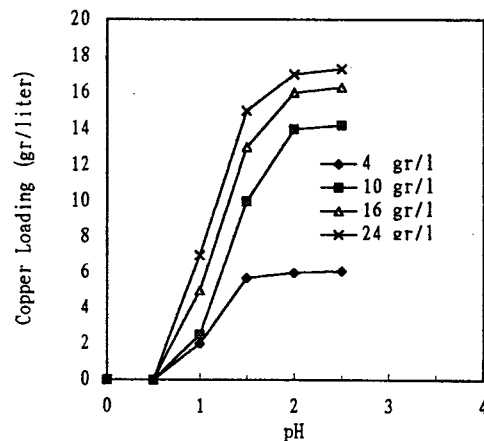


Fig. 2. Copper loading variation with pH and copper concentration in aqueous phase on lix 64 N of 30v/v%.

Table 2. The copper concentration at each extraction stages

	Aqueous Feed	Stage #1	Stage #2	Stage #3	Stage #4	Organic Feed
Organic Phase	-	16gr/l	4gr/l	0.5gr/l	20ppm	0.0
Aqueous Phase	85.3gr/l	17gr/l	4gr/l	0.1gr/l	5ppm	-

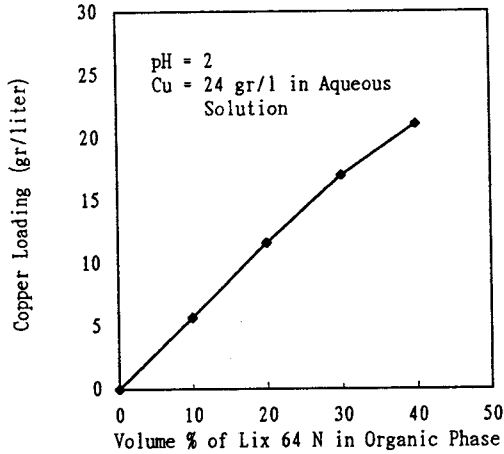


Fig. 3. Increase of copper loading with volume% of lix 64N in organic phase.

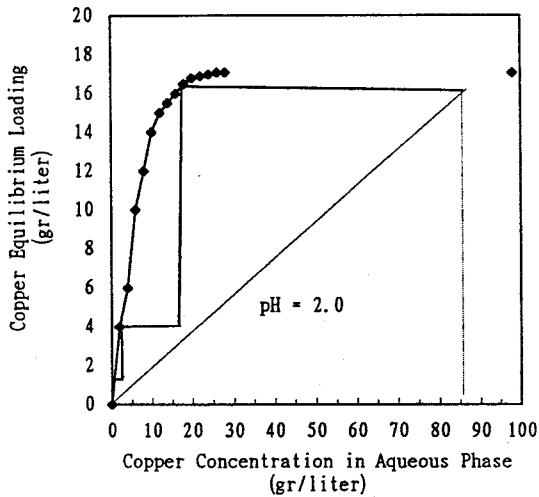


Fig. 4. Equilibrium extraction of copper in lix 64N.

Table 2에 나타난 추출 4단 추잔액의 동 농도에서 알 수 있듯이 최종 추잔액에서 동의 농도가 5ppm으로 현행 방류수에서 동의 법적 규제치 3ppm 이상이 지만, 이 추잔액이 방류수로 방류되지 않고 동 에칭액으로 재이용됨으로 다소 동의 포함되어 있어도 무방하다. 그러나 동의 농도를 법적 규제치 이하로 낮추어야 할 경우 NaSH를 첨가하여 동이온을 황화동으로 침전시켜 동의 농도를 1ppm 이하로 낮출 수 있다. 혼합분리조에서 용매상/액상 분리는 용이하게 이루어 졌으며 이는 알파인과 염화동을 혼합하여 생기는 염화암모늄이 다량 함유되어 있어 액상의 전해질 농도가 높기 때문이라 생각된다.

Table 3. The composition of recovered coppersulfate (CuSO₄·5H₂O)

Cu	Fe	Zn	As	Ni, Ca, Na, Sn, Cd
25.61 %	2 ppm	3 ppm	0.1 ppm	trace

농축된 역추출액(Stripping Solution)에 다량의 황산을 가하면 염석출(Salting Out)현상이 일어나 유산동이 석출된다. 석출된 유산동은 약간의 세척을 한 다음 원심분리기로 산을 제거하고, 건조 후 순도가 99.9 % 이상인 유산동 상품으로 판매된다. 본 실험에서 회수된 유산동의 조성을 위 Table 3에 나타내었다. 순수 유산동(CuSO₄·5H₂O)의 경우 동의 무게%는 25.451이나 실제 분석 결과 동의 무게%가 25.61로 이론량 보다 약간 높다. 이는 유산동을 건조하는 과정에서 결정수가 일부 탈수되었기 때문이라 생각되고 유산동의 순도는 불순물의 함량으로 알 수 있다.

황산이 다량 첨가된 역추출액에 물을 가하여 역추출액으로 다시 사용한다. 또한 용매추출 후 발생하는 최종 추잔액(Raffinate)은 고농도의 염화암모늄을 함유하고 있어 이 용액에 과산화수소와 암모니아수를 첨가하여 알칼리도와 부식도가 높은 에칭액(부식액)으로 재이용됨으로 동폐액에 관하여 무방류 시스템

을 만들 수 있다.

4. 결 론

인쇄회로기판에서 발생된 염화동과 알파인의 혼합 용액은 Lix 64 N의 유기용매로 pH=2에서 동의 회수가 가능하며 역추출은 황산용액으로 하였다.

동의 회수율은 99% 이상이었으며 회수된 동은 99.9%의 순도를 갖는 유산동 제품으로 재활용되어 질 수 있고 추잔액은 동부식액 원료로 재이용될 수 있다. 실제 벤치 규모의 연속 혼합 분리조 실험에서도 공업적 이용이 가능함을 확인하였다. 이 방법은 기술적, 경제적으로 타당성이 있어 상업화를 앞두고 있다.

참고 문헌

- 1) 유영근 : 한국특허 공개번호 92-2809
- 2) 유영근 : 한국특허 공개번호 92-2808
- 3) 이일연 : 한국특허 공개번호 91-18562
- 4) 이일연 : 한국특허 공고번호 93-4476
- 5) 유영근 : 한국특허 공개번호 88-5037
- 6) 오기식, 백귀종 : 한국특허 공개번호 95-7914
- 7) 김병남 : 한국특허 공고번호 94-7179
- 8) 문영환 : 그린삼성, 12, 45(1995)
- 9) 신정호, 정갑섭, 김현진, 박상욱, 박대원: 화학공학, 31(4), 466(1993).
- 10) Hughes, M.A. and Parker, N.: J. Chem. Tech. and Biotech., Chem. Tech. 35A(5), 255(1985)
- 11) Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W. : Solvent Extraction (Principles and Applications to Process Metallurgy Part (I), Elsevier Scientific Publishing Company (1979)