

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0022720 (43) 공개일자 2008년03월12일
(51) Int. Cl. C22B 7/00 (2006.01) H05K 3/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2006-0086245 (22) 출원일자 2006년09월07일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교 (72) 발명자 한정환 경기 성남시 분당구 수내동 푸른마을신성아파트 301-1102 박성한 서울 관악구 봉천5동 관악드림타운아파트 131동 1603호 장성환 서울 구로구 개봉1동 70-12 동도센트리움 1101호 (74) 대리인 특허법인 씨엔에스·로고스

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 인쇄 회로 기판으로부터 유가금속 회수방법

(57) 요약

본 발명은 인쇄 회로 기판(Printed Circuit Board, 간단히 PCB)으로부터 유가금속을 회수하는 방법에 관한 것으로서, 슬래그로부터 유가금속을 용이하게 회수할 수 있는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 방법은 인쇄 회로 기판을 소각하는 단계; 상기 소각되어 잔류하는 인쇄 회로 기판의 잔류물에 플럭스를 첨가하고 가열하는 단계; 상기 플럭스와 잔류물의 혼합물을 상기 가열온도에서 유지하여 슬래그화 시키면서 유가금속을 침적시키는 단계; 상기 슬래그를 냉각시키는 단계; 및 상기 냉각된 슬래그로부터 유가 금속을 회수하는 단계;로 이루어진 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의한 경우, 슬래그로부터 유가금속을 용이하게 회수할 수 있는 방법을 제공할 수 있으며, 본 발명에 의해 제공된 방법에 의해 유가 금속을 회수할 경우 95%에 달하는 높은 유가 금속 회수율을 얻을 수 있다.

대표도 - 도2a



특허청구의 범위

청구항 1

인쇄 회로 기판을 소각하는 단계;

상기 소각되어 잔류하는 인쇄 회로 기판의 잔류물에 플럭스를 첨가하고 가열하는 단계;

상기 플럭스와 잔류물의 혼합물을 상기 가열온도에서 유지하여 슬래그화 시키면서 유가금속을 침적시키는 단계;

상기 슬래그를 냉각시키는 단계; 및

상기 냉각된 슬래그로부터 유가 금속을 회수하는 단계;로 이루어진 것을 특징으로 하는 유가금속 회수방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 인쇄 회로 기판을 소각하는 단계 이전에 상기 인쇄회로 기판을 파쇄 또는 분쇄하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 인쇄 회로 기판을 소각하는 단계는 기판 1톤당 900~1200 cc/min 유량으로 공기를 주입하면서 950~1050℃의 온도에서 7시간 이상 유지하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 소각되어 잔류하는 인쇄 회로 기판의 잔류물에는 탄소가 0.31중량% 이하로 포함되는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 플럭스를 투입한 후 슬래그의 염기도는 0.4~1.0인 것을 특징으로 하는 유가금속 회수방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 슬래그 중 MgO의 함량은 8~12중량%인 것을 특징으로 하는 유가금속 회수방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 슬래그 중 Al_2O_3 의 함량은 18~22중량%인 것을 특징으로 하는 유가금속 회수방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 플럭스는 소각한 후 얻어지는 잔류물 1 톤당 SiO_2 : 0~256kg, CaO : 25~252kg, Al_2O_3 : 0~11kg 및 MgO : 58~116kg의 범위에서 투입되는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 플럭스 중 SiO_2 와 CaO양의 합은 131~341kg이며, 상기 SiO_2 와 CaO양의 차의 절대값은 0~171kg인 것을 특징으로 하는 유가금속 회수방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 슬래그와 잔류물의 혼합물을 가열하는 온도는 1200~1500℃인 것을 특징으로 하는 유가금속 회수방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 슬래그화 시키면서 유가금속을 침적시키는 단계는 상기 슬래그와 잔류물의 혼합물을 가열하는 온도범위에서 30분 이상 유지하는 것으로 이루어지는 것을 특징으로 하는

유가금속 회수방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <3> 본 발명은 인쇄 회로 기판(Printed Circuit Board, 간단히 PCB)으로부터 유가금속을 회수하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 다양한 유가금속을 포함하는 인쇄 회로 기판에 대하여 여러 가지 화학적, 물리적 조작을 실시함으로써 불필요한 성분들을 유가금속과 분리시킴으로써 용이하게 유가금속을 회수할 수 있는 방법에 관한 것이다.
- <4> 지식 정보화 사회로 진입함에 따라 여러 가지 전자 기기가 산업 및 가정에서 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 전자기기에는 필수적으로 전자기기의 기능을 수행시키기 위해서 다양한 칩이 회로를 이루면서 설치된 인쇄 회로 기판이 포함된다. 전자기기의 노후화에 따라 수명을 다한 전자기기는 각 부위의 재료별로 회수되거나 폐기되게 된다.
- <5> 특히, 전자기기를 이루는 알루미늄, 철, 구리 등의 금속은 유용한 재활용 대상으로서 상기 전자기기에서 분리되어 각각의 재활용 공정에 재투입될 수 있다. 그러나, 과거에는 상기 인쇄 회로 기판은 특별한 전처리 과정 없이 버려지거나, 소각될 뿐 전혀 재활용되고 있지 못하는 실정이었다. 이렇게 버려지거나 소각되는 인쇄 회로 기판은 환경적으로 문제가 될 뿐만 아니라, 상기 인쇄 회로 기판 내에 포함되는 많은 종류의 고가의 유가금속도 같이 폐기되기 때문에 자원 손실까지 초래하고 있었다.
- <6> 이러한, 문제는 전자기기의 라이프 싸이클이 짧고 사용량이 증가함에 따라 더욱 크게 부각되었는데, 전세계 각국에서는 이러한 버려지는 인쇄 회로 기판의 문제를 해결하기 위하여 다양한 노력을 행하였다.
- <7> 그 중 하나가 습식법에 의한 인쇄 회로 기판의 회수방법으로서, 스크랩을 분체로 파쇄한 다음 산이나 가성 소오다에 용해하고난 이후, 용매추출, 화학침전, 시멘테이션, 이온 교환법 등으로 목적 금속을 분리 농축하는 것이 그것이다.
- <8> 그 중 미국의 Bureau of Mines에서 개발된 방법은 3단계의 침출공정으로 이루어져 있는데, 먼저 고장력(high-tension)분리기로 금과 은이 함유된 스크랩을 분리한 다음, 가성 소오다를 사용하여 알루미늄을 용해하여 제거하고, 남은 잔사는 황산으로 용해하여 니켈과 동을 침출 회수하며, 최종 잔사에 남아 있는 은과 금은 먼저 질산으로 은을 추출한 다음 왕수로 금을 용해하여 회수하는 것이 그것이다.
- <9> 또한 Zarkrewski 등은 폴란드 특허 PL146,269호에서 전자스크랩 중 특히 트랜지스터로부터 금, 니켈을 추출, 회수하는 공정을 제안하였다. 이 방법은 니켈, 코발트, 철을 황산과 과산화수소의 혼산을 이용하여 추출하고 잔사에 함유되어 있는 금은 왕수로 용해한 다음 Na_2SO_3 로 치환하여 분말로 회수하는 과정으로 이루어진다.
- <10> 이러한 습식법은, 그러나, 전자 스크랩 중에서도 비교적 복잡한 구조를 가지는 인쇄 회로 기판을 처리하기에는 적합하지 않다. 그 이유는 인쇄 회로 기판에는 플라스틱 등의 많은 불용성 물질들이 포함되어 있는데, 이러한 불용성 물질들은 다른 가용성 물질이 용액에 용해되는 것을 방해하는 장벽의 역할을 하기 때문이다. 따라서, 상기 가용성 물질과 용액과의 접촉기회를 증가시키기 위하여 습식 처리전에 기계적인 처리가 요구된다. 또한, 다양한 물질들이 포함되어 있기 때문에 효율적인 화학적 처리에도 한계가 있다. 그 밖에도 사용된 침출액 부피가 크고 부식성과 독성이 있다는 문제도 가지고 있다.
- <11> 따라서, 이러한 문제를 유발하지 않는 또다른 방법으로서 건식법을 고려할 필요가 있다.
- <12> 건식법은 유기물질을 분리하기 위한 산화제 및 유가금속을 회수하기 위한 포집금속을 스크랩과 함께 장입하여 고온에서 반응시켜서, 유기물질을 연소시키고 남은 슬래그와 금속중에서 금속을 분리한 후, 상기 분리된 금속에 대하여 2차 분리, 정제 과정을 거쳐서 필요한 유가금속을 얻는 방법이다.
- <13> 이러한, 건식법은 모든 형태의 인쇄 회로 기판 스크랩을 처리할 수 있으며, 인쇄 회로 기판의 물리적인 형태가 습식법에서 요구되는 것처럼 중요하지 않으므로 처리전에 기계적인 처리 등이 반드시 필요하지는 않다는 장점이

있다.

- <14> 그러나, 건식법에 의할 경우 유가금속을 슬래그로부터 분리하는 것이 용이하지 않아 유가금속 분리에 많은 시간이 소요되거나, 유가금속의 분리 실수율이 낮아진다는 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <15> 본 발명은 상기한 건식법의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 슬래그로부터 유가금속을 용이하게 회수할 수 있는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <16> 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 방법은 인쇄 회로 기판을 소각하는 단계; 상기 소각되어 잔류하는 인쇄 회로 기판의 잔류물에 플럭스를 첨가하고 가열하는 단계; 상기 플럭스와 잔류물의 혼합물을 상기 가열온도에서 유지하여 슬래그화 시키면서 유가금속을 침적시키는 단계; 상기 슬래그를 냉각시키는 단계; 및 상기 냉각된 슬래그로부터 유가 금속을 회수하는 단계;로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- <17> 이때, 상기 인쇄 회로 기판을 소각하는 단계 이전에 상기 인쇄회로 기판을 파쇄 또는 분쇄하는 단계를 더 포함할 수도 있다.
- <18> 그리고, 상기 인쇄 회로 기판을 소각하는 단계는 기판 1톤당 900~1200 cc/min 유량으로 공기를 주입하면서 950~1050℃의 온도에서 7시간 이상 유지하여 이루어지는 것이 효과적이다.
- <19> 그리고, 상기 소각되어 잔류하는 인쇄 회로 기판의 잔류물에는 탄소가 0.31중량% 이하로 포함되는 것이 바람직하다.
- <20> 또한, 상기 플럭스를 투입한 후 슬래그의 염기도는 0.4~1.0인 것이 바람직하다.
- <21> 또한, 상기 슬래그 중 MgO의 함량은 8~12중량%인 것이 바람직하다.
- <22> 그리고, 상기 슬래그 중 Al₂O₃의 함량은 18~22중량%인 것이 바람직하다.
- <23> 또한, 상기 플럭스는 소각한 후 얻어지는 잔류물 1 톤당 SiO₂ : 0~256kg, CaO : 25~252kg, Al₂O₃ : 0~11kg 및 MgO : 58~116kg의 범위에서 투입되는 것이 좋다.
- <24> 또한, 상기 플럭스 중 SiO₂와 CaO양의 합은 131~341kg이며, 상기 SiO₂와 CaO양의 차의 절대값은 0~171kg인 것이 보다 바람직하다.
- <25> 그리고, 상기 슬래그와 잔류물의 혼합물을 가열하는 온도는 1200~1500℃인 것이 효과적이며, 30분 이상 유지하는 것이 바람직하다.
- <26> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <27> 본 발명의 발명자들은 상기 건식법에 의할 경우 유가금속의 회수에 많은 시간이 소요되거나 유가금속의 분리 실수율이 낮아지는 이유에 대하여 면밀히 검토한 결과, 상기 슬래그로부터 유가금속이 침적되는데 과도한 시간이 소요되기 때문이며, 이는 분리온도에서의 슬래그의 점도가 과도하게 높기 때문이라는 것을 알 수 있었다.
- <28> 즉, 슬래그로부터 고상 또는 액상의 유가 금속이 회수되는 과정은 고온의 용융 슬래그 보다 비중이 높은 유가 금속이 침강되어 상기 용융 슬래그 하부에 침적된 후 포집금속에 의해 포집되거나 자신들끼리 결합하여 보다 큰 크기를 형성한 후 회수 되는 방식으로 이루어지는데, 상기 용융 슬래그의 점도가 높을 경우 상기 유가 금속의 침적속도가 늦어져서 완전히 침적되는데 과도한 시간이 소요되기 때문인 것이다. 다시 말하면, 유가금속이 슬래그 내에 존재한다 하더라도 그 크기가 매우 미세하기 때문에 포집금속에 의해 포집되거나 아니면 자신들끼리 결합하여야 슬래그와 분리가 용이한데, 그러하기 위해서는 슬래그 하부로 상기 유가금속들이 침강할 필요가 있다는 것이다.
- <29> 일반적으로 유체중에서 입자가 부상하거나 침강하는 속도는 하기 수학적 식 1로 표시되는 Stokes 식에 의해 표현될 수 있다.

수학식 1

$$V_t = \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho_s - \rho) g \frac{1}{6\pi\mu R}$$

<30>

<31>

단, 여기서 V_t 는 입자의 부상 또는 침강속도, R 는 입자의 반경, ρ_s 는 입자(여기서는 유가금속)의 밀도, ρ 는 유체(여기서는 슬래그)의 밀도, 그리고 μ 는 유체의 점도를 의미한다.

<32>

상기 수학식 1에서 나타낸 Stokes' law는 유체중의 입자의 부상 또는 침강속도(V_t)를 나타내는 것이다. 입자의 밀도가 유체의 밀도보다 높을 경우에는 입자는 침강하고, 반대로 입자의 밀도가 유체의 밀도보다 낮을 경우에는 입자는 부상하게되는데, 본 발명에서 대상으로 하는 바와 같이 슬래그로부터 유가금속을 회수하는 과정에서는 유가금속의 밀도가 슬래그의 밀도보다 높기 때문에 침강현상이 일어난다.

<33>

수학식 1에서 확인할 수 있듯이, 상기 유가 금속의 침강속도에 영향을 미치는 인자는 입자의 크기(R), 입자 및 슬래그의 밀도(ρ_s 및 ρ) 및 슬래그의 점도이다. 그런데, 제조과정이 유사할 경우 상기 유가금속 입자(또는 액적)의 크기나 유가금속 및 슬래그의 밀도 등은 크게 변화하지 않는다는 것이 본 발명의 발명자들의 연구결과이고 따라서, 본 발명은 상기 슬래그의 점도를 조절함으로써 유가금속의 침강속도를 조절하는 것을 그 핵심사상으로 한다.

<34>

즉, 상기 수학식 1로부터 슬래그의 점도와 유가금속의 침강속도는 서로 반비례하는 관계이므로, 상기 슬래그의 점도를 낮춤으로써 유가금속의 침강속도를 최대화 시키고자 하였다.

<35>

또한, 상술한 슬래그의 점도 이외에도 슬래그의 용점도 유가금속의 회수율에 큰 영향을 미칠 수가 있다. 즉, 본 발명의 발명자들의 연구 결과에 따르면 상기 슬래그의 용점이 슬래그의 점성에 미치는 효과는 물론이고 상기 슬래그의 점성과는 별도로 유가 금속의 회수에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

<36>

따라서, 본 발명은 상기 슬래그의 점도를 감소시키기 위하여 전처리 전, 후 또는 별도의 가열공정에서 플럭스를 첨가하는 것을 그 특징으로 한다.

<37>

상기 플럭스는 인쇄 회로 기판의 소각 후 발생하는 슬래그와 반응하여 상기 슬래그의 조성을 저융점 조성으로 변경시킴과 동시에 점도를 감소시킬 수 있도록 조성설계된다. 따라서, 상기 플럭스의 조성을 이해하기 위해서는 우선 아무런 플럭스 투입을 행하지 않았을 경우 인쇄 회로 기판을 소각시킨 후의 잔류물 중 슬래그 조성을 확인할 필요가 있다.

<38>

인쇄 회로 기판을 소각시킨 후 얻어진 물질의 함량을 하기 표 1에 나타내었다. 상기 소각 후 생성물은 인쇄 회로기판 1톤당 평균 682 kg정도 얻을 수 있었다.

표 1

구분	산화물					금속성분							C	S	잔류물
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	기타	Cu	Sn	Pb	Fe	Ag	Ni	기타			
함량 (중량%)	30.6	19.3	14	1.1	1.37	21.1	3.24	0.39	0.35	0.21	0.13	0.21	0.31	0.24	7.45
	66.37(총합계)					25.63(총합계)									

<39>

<40>

상기 표 1 중 산화물의 기타성분은 BaO, TiO₂, P₂O₅, Fe₂O₃ 및 MnO 등을 의미하고, 금속성분 중 기타성분은 Cr, Co, Au, Rh 및 Pt를 의미한다.

<41>

상기 표 1 중 산화물과 금속은 혼합되지 않는 상이므로 두상이 혼재할 수는 있으나 완전한 조성물을 이루지는 않는다. 따라서, 두 상은 별도의 조성물로 생각할 수 있는데, 그 중 산화물의 조성의 합을 100%로 환산하여 살펴보면 하기 표 2와 같다.

표 2

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	기타
함량(중량%)	46.1	29.1	21.1	1.6	2.1

<42>

- <43> 상기 표 2의 조성을 가지는 슬래그는 일반적으로 전기저항로나 유도용해로를 이용하여 용이하게 처리가능한 온도의 상한인 1500℃에서의 점도가 100P로서 매우 높은 점도값을 나타내며, 용점도 1700℃ 정도로 높아 처리하기가 곤란하다. 따라서, 상기와 같이 높은 점도와 용점을 나타내는 슬래그로부터 유가금속이 침강되어 회수되는 것은 매우 어렵다.
- <44> 본 발명의 발명자들은 상기와 같은 고용점, 고점도 슬래그를 저용점, 저점도 슬래그로 개질하기 위하여 하기와 같은 실험을 행하였다.
- <45> 1. 출발 성분계를 상술한 표 2의 성분계로 정한다.
- <46> 2. 상기 출발성분계에서 Al_2O_3 함량과 MgO 함량을 고정시키고 염기도($(wt\%SiO_2)/(wt\%CaO)$)를 변화시키면서 적절한 점도와 용점을 통하여 충분한 유가금속 회수율을 확보할 수 있는 염기도 영역을 찾는다.
- <47> 3. 상기 출발성분계에서 Al_2O_3 함량은 여전히 고정시키고 MgO 함량은 다른 함량으로 변경한 후 또다시 염기도를 변화시키면서 충분한 유가금속 회수율을 확보할 수 있는 염기도 영역을 찾는다.
- <48> 4. 상기 염기도와 MgO 를 고정시킨 후 Al_2O_3 를 변화시키면서 적절한 Al_2O_3 의 함량범위를 도출한다.
- <49> 5. 상기 결과에 따라 적절한 염기도, MgO 함량 및 Al_2O_3 함량의 범위를 도출한다.
- <50> 상술한 방법에 의하여 구해진 슬래그 중 MgO 의 함량 범위는 8~12 중량%, 염기도는 0.4~1.0 이며, Al_2O_3 의 함량은 18~22중량%인 것이 가장 바람직하였다. 상기 성분계를 벗어나면 유가 금속 회수온도인 1200~1500℃에서의 점도가 10 Poise 이상으로 되어 유가금속이 침강하여 포집되는데 불리하다.
- <51> 따라서, 슬래그 조성을 상술한 조성으로 변경시킬 필요가 있으며 이를 위하여 적절한 조성의 플럭스를 적절한 양으로 상기 인쇄 회로 기판 스크랩 처리과정에 투입할 필요가 있다.
- <52> 상기 슬래그 조성을 제어하는 방법은 두가지가 있을 수 있다.
- <53> 첫번째는, 인쇄 회로 기판을 소각한 후 얻어지는 잔류물 1 톤당 SiO_2 : 0~256kg, CaO : 25~252kg, Al_2O_3 : 0~11kg 및 MgO : 58~116kg을 플럭스로 투입하는 방법이다. 상기 SiO_2 와 CaO 는 슬래그의 염기도를 적정범위로 제어하기 위한 것이며, Al_2O_3 는 Al_2O_3 의 함량을 높이기 위한 것이고, MgO 는 슬래그 중 MgO 의 함량을 적정범위로 제어하기 위한 것이다. 상기 SiO_2 , CaO , Al_2O_3 및 MgO 로 이루어진 플럭스는 프리멜트(premelt)된 형태, 단순 혼합된 형태 및 각각을 개별적으로 투입하는 형태 중 어떤 형태로도 투입가능하다.
- <54> 상기 표 2에 기재된 슬래그 조성을 상술한 바람직한 조성범위로 제어하기 위하여 투입하는 플럭스 양을 계산한 일례를 하기 표 3에 나타내었다. 표 3에 기재된 플럭스 양은 인쇄 회로 기판을 소각한 후 잔류하는 양 1 ton을 기준으로 한 것이다. 다만, 플럭스 조성은 해당 처리분 별로 약간씩 달라질 수 있으므로 필요 투입량은 하기 표 3에 기재한 양으로부터 약간은 벗어날 수 있다. 그러나, 상술한 플럭스 투입량의 범위 이내에서는 적절한 조절이 가능하다는 것을 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 용이하게 알 수 있을 것이다.

표 3

구분	목표 조건			플럭스 투입량(kg)					
	염기도	wt% MgO	wt% Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	(SiO_2+CaO)	$ SiO_2-CaO $
예시 1	0.4	8	18	256	85	74	0	341	171
예시 2	1	8	18	89	252	74	0	341	163
예시 3	0.4	12	18	226	73	116	0	299	153
예시 4	1	12	18	68	231	116	0	299	163
예시 5	0.4	8	22	130	35	58	0	165	95
예시 6	1	8	22	1	164	58	0	165	163
예시 7	0.4	12	22	106	25	93	0	131	81

예시 8	1	12	21.1	0	163	97	0	162	163
예시 9	1	12	22	0	163	98	11	162	163
예시 10	0.654	8	18	170	170	74	0	340	0
예시 11	0.638	12	18	149	149	116	0	298	0

- <56> 보다 정확한 투입량 제어를 위해서는 상기 표 3의 결과를 주목할 필요가 있다. 즉, 표 3에는 플럭스 중 SiO_2 와 CaO 양의 합 및 차의 절대값을 나타내었는데, 상기 합 및 차의 절대값을 이용하면 상술한 각 플럭스의 투입량에 의한 슬래그 조성제어를 보다 정확하게 할 수 있다. 상기 표 3에 나타내었듯이 플럭스 중 SiO_2 와 CaO 양의 합은 인쇄 회로 기판을 소각하고 남은 잔류물 1 ton당 131~341kg 범위로 하는 것이 보다 바람직하며, SiO_2 와 CaO 양의 차의 절대값은 0~171kg의 범위내로 하는 것이 보다 바람직하다.
- <57> 두번째는, 인쇄 회로 기판 1 톤당 상기 첫번째 과정에서 투입한 플럭스로 조성이 변경된 슬래그를 다시 플럭스로 투입하는 것이다. 이러한 경우 상기 슬래그 함량을 분석하여 이를 SiO_2 , CaO , MgO 및 Al_2O_3 양으로 분석하여 상술한 기준과 비교하여 상기 첫번째 과정의 슬래그만 투입할 경우 모자라는 양만큼의 SiO_2 , CaO , MgO 및 Al_2O_3 를 플럭스로 추가 투입하면 된다.
- <58> 또한, 본 발명자들은 상술하였듯이, 슬래그의 용점과 점도를 제어함으로써 유가 금속의 회수율을 높이는 것 이외에 유가 금속의 회수율에 영향을 미칠 수 있는 또다른 조건에 대하여 검토한 결과 소각후 잔류하는 잔류물 중 탄소 함량이 유가 금속의 회수율에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 즉, 탄소함량이 높을 경우 유가 금속의 회수율은 현저하게 낮아져서 적절한 양의 유가 금속을 회수하기 어려운데, 안정적인 회수율을 얻기 위해서는 상기 탄소 함량은 0.31중량% 이하인 것이 바람직하다.
- <59> 따라서, 본 발명의 유가 금속 회수방법은 다음과 같은 과정에 의해 이루어질 수 있다.
- <60> 우선 인쇄 회로 기판에 존재하는 유기물질들을 가능한 한 많이 제거하기 위하여 인쇄 회로 기판을 소각할 필요가 있다. 상기 소각은 통상의 방법으로 하면 되지만, 본 발명자들의 연구결과에 따르면 인쇄 회로 기판에 잔류하는 유기 성분을 가능한한 완전히 제거하기 위해서는 인쇄 회로 기판 1톤당 900~1200 cc/min 유량으로 공기를 주입하면서 950~1050℃의 온도에서 7시간 이상 유지하는 것이 바람직하다. 공기의 유량이 적을 경우에는 충분한 연소가 일어나지 않으며, 반대로 유량이 너무 많을 경우에는 연소물질/공기의 비율이 낮아져서 온도가 감소할 수 있다. 또한, 온도가 너무 낮을 경우에는 연소가 촉진되지 않으며, 반대로 온도가 너무 높을 경우에는 과연소 되어 PCB 기판이 녹아 응고되므로 불리하다. 상기 소각 전 전처리로서 인쇄 회로 기판 스크랩을 파쇄 또는 분쇄하는 단계가 선행될 수 있다.
- <61> 이후 상기 소각된 인쇄 회로 기판의 반응 생성물에 상술한 용량의 플럭스를 첨가하고 가열하는 과정이 후속된다. 소각된 인쇄 회로 기판은 냉각 후 첨가된 플럭스와 함께 재가열되어 처리될 수도 있고 냉각하지 않은 상태에서 정해진 량의 플럭스만 첨가한 후 가열하는 방법도 있을 수 있다. 열간에서도 충분히 소각하고 남은 잔류물의 양은 평량 가능하고 또한 여러번의 실험으로부터 잔류량을 예측하는 것도 가능하므로 플럭스의 열간 투입은 문제되지 않는다. 다만, 소각후 잔류하는 잔류물의 현열만으로는 플럭스가 용해되는데 충분하지 않으므로 어느 경우에도 슬래그와 상기 잔류물을 가열하는 가열과정이 동반될 필요가 있다. 가열온도는 1200~1500℃이 바람직하다. 상기 가열온도보다 낮을 경우에는 슬래그의 점도가 상승하여 유가금속이 회수되기 불리하며, 반대로 상기 가열온도보다 높을 경우에는 특별한 효과의 상승은 얻기 힘든 반면 에너지 비용이 상승하여 불리하다.
- <62> 이후, 상기 가열온도에서 플럭스가 혼합된 잔류물을 유지하면서 플럭스가 혼합된 잔류물이 충분히 저융점, 저점도화 되도록 슬래그화(slag-making)시키면서 유가금속을 침적시키는 단계가 후속된다. 상기 슬래그화 단계는 아무런 처리 없이 충분한 시간만 유지하여도 구현가능하나 보다 빨리 투입된 플럭스가 슬래그화 되도록 하기 위해서는 상기 플럭스 및 잔류물을 기계적으로 교반하거나 또는 가스 버블링 등의 처리를 통한 교반을 실시하는 것이 바람직하다. 가스 버블링은 선단에 노즐이 형성된 랜스를 상기 플럭스와 잔류물의 혼합물 속에 침지한 후 가스를 공급함으로써 실시될 수 있으며, 기계적 교반은 스크류 형상 또는 봉상 등의 형상을 가진 교반기를 상기 혼합물 속에 침지한 후 회전시키거나 저어줌으로써 실시될 수 있다. 상기 슬래그화가 진행되면서 유가 금속이 침적되기 시작한다. 슬래그가 유가금속을 회수하는데 최적의 조건을 가질 경우에는 본 침적과정은 슬래그화와 거의 동시에 일어날 수도 있다. 유가금속은 상술한 바와 같이 슬래그보다 비중이 높기 때문에 슬래그 바닥으로

침강되어 침적되며 침강 또는 침적 과정 중에 유가금속끼리 응집되어 보다 큰 형태를 가진다. 따라서, 유가 금속 회수가 완료되는 시점은 플럭스를 투입하고 상기 온도 적정 처리 온도범위에서 30분 이상 정도의 시간이 필요하게 된다. 처리시간이 상기 적정 처리온도에서 30분 미만일 경우에는 유가금속 회수율이 충분하지 않다.

<63> 유가 금속이 침적된 이후에는 이를 냉각한 후 회수하는 단계가 필요하다. 큰 덩어리로 냉각된 유가 금속은 슬래그로부터 쉽게 분리되므로 슬래그를 파쇄한 후 비중분리, 시브(sieve)를 이용한 분리 등과 같은 여러가지 분리 방법을 통하여 용이하게 분리될 수 있다.

<64> 상술한 본 발명의 바람직한 방법은 비록 1톤 규모의 설비에 대하여 기재한 것이지만 처리 규모나 용량은 본 발명의 실시예에 큰 영향을 미치지 않는다. 즉, 인쇄 회로 기판을 소각하고 남은 잔류물은 수 그램에서 수백톤 이상까지 다양하기 적용될 수 있으며, 다만, 상술한 플럭스의 양만 거기에 비례하여 증가 또는 감소시키면 되는 것이기 때문이다.

<65> (실시예)

<66> 전처리 및 소각

<67> 인쇄 회로 기판 30 g을 볼 밀(ball mill)을 이용하여 파쇄한 후, 1000 cc/min 공기를 주입하면서 1000℃에서 7시간 소각하여 잔류물 약 20.46 g을 얻을 수 있었다. 소각 전 파쇄된 인쇄 회로 기판과 소각 후의 잔류물의 형상을 도 1에 나타내었다.

<68> 플럭스 투입 실시예

<69> 실시예

<70> 상기 잔류물 20.46g 에 SiO₂ 1.61g, CaO 2.30g 및 MgO 1.72g을 플럭스로 투입한 후 1300℃에서 유지하면서 봉상의 스테리(stirrer)로 상기 잔류물과 플럭스의 혼합물을 교반하여 슬래그 형성을 유도하였다. 플럭스 투입 후 약 4시간 30분의 시간이 경과한 후에 플럭스가 완전히 슬래그에 용해되어 저융점 슬래그를 형성하고 있는 것을 확인한 후 추가로 30분 유지하여 완전히 유가 금속이 침강 및 침적되도록 유도한 후 냉각하여 회수하였다.

<71> 비교예2

<72> 소각 후 잔류물에 투입하는 플럭스의 양을 CaO 0.22g, MgO 1.72g으로 한 것 이외에는 상기 실시예와 동일한 조건으로 유가금속을 회수 하였다.

<73> 상기 실시예와 비교예에 의해 처리된 슬래그의 대략적인 조성을 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

구분	wt% SiO ₂	wt% CaO	wt% MgO	wt% Al ₂ O ₃	염기도((wt%CaO)/(wt%SiO ₂))
실시예	40	30	10	20	0.75
비교예	32	38	10	20	1.2

<75> 상기 표 1에 기재되었듯이, 실시예에 의할 경우 염기도가 0.75로서 본 발명에서 정의하는 범위에 해당하는 반면 비교예에 의할 경우에는 염기도가 1.2로서 본 발명에서 정의하는 범위를 상회한다.

<76> 상기 실시예 및 비교예에 의해 처리되고 냉각된 슬래그/유가금속 혼합물의 형상을 도 2에 나타내었다. 도 2a는 실시예에 의해 처리된 경우로서 유가 금속이 크게 뭉쳐져 있는 것을 알 수 있다. 그에 비하여 도 2b는 비교예에 의해 처리된 경우로서 유가 금속의 응집크기가 작으며 분산되어 많은 갯수가 분산되어 있는 것을 알 수 있다.

<77> 그 결과 실시예에 의해 처리된 경우에는 유가 금속의 회수율이 95%에 달하는 반면 비교예에 의할 경우에는 그 회수율이 88%에 그치는 것을 확인할 수 있었다. 상기 유가 금속 회수율은 다양한 방법으로 측정할 수 있는데, 그 중 하나를 예로 들면 습식 분석 등을 통하여 회수되지 않고 잔류되어 있는 유가 금속의 농도를 측정하고, 이로부터 잔류되어 있는 유가 금속의 양을 계산한 후 회수된 양과 합하여 전체 유가 금속양과 회수율을 구할 수 있다.

<78> 따라서, 본 발명의 유리한 효과를 확인할 수 있었다.

발명의 효과

<79> 본 발명에 의한 경우, 슬래그로부터 유가금속을 용이하게 회수할 수 있는 방법을 제공할 수 있으며, 본 발명에 의해 제공된 방법에 의해 유가 금속을 회수할 경우 95%에 달하는 높은 유가 금속 회수율을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 인쇄 회로 기판을 소각하기 전과 소각한 후의 형상을 나타내는 사진, 그리고
- <2> 도 2는 플럭스를 투입한 후 냉각된 슬래그의 형상을 나타내는 사진으로서, 그 중 도 2a는 실시예를 나타내고 도 2b는 비교예를 나타낸다.

도면

도면1

연소실험 전	연소실험 후
	
연소조건	
온 도 : 1000℃ 주입량 : 1000cc/min (대기연소) PCB 스크랩 장입량 : 30g 유지시간 : 7hr	

도면2a



도면2b

