

Cu Etching 폐액의 전해회수공정 조건 연구

이창현·위정일·문재열·장시성*·이중배**·한성호***·황운석

인하대학교 공과대학 재료공학부·*재능대학 표면처리학과·**강릉대학교 치의학과·***한국생산기술연구원

Electrochemical Recovery Process of Spent Cu Etching Solution

Chang-Hyun Lee, Jung-Il Wyi, Jae-Yeol Moon, *Si-Sung Jang,
Chung-Bae Lee, *Sung-Ho Han, Woon-Suk Hwang*

Division of Materials Science and Engineering, Inha Univ.

**Dept. of Surface Treatment, Jaenung College*

***School of Dentistry, Kangnung National Univ.*

****Korea Institute of Industrial Technology*

Wastewaters from the metal plating, finishing and extracting industries contain many metallic ions which are very harm to human body and environmentally hazardous. Therefore, many researches have been performed to develop economical and effective wastewater treatment systems. The recovery of metallic ions from industrial wastewaters using an electrochemical method had an advantage over other methods with respect to the pollution prevention and recycling of valuable metals. In this process, the recovery of copper from PCB wastewaters was investigated using the electrochemical method. At first, the electrochemical behavior of the wastewater was evaluated by cathodic polarization characteristics with pH and initial copper concentration in the spent Cu etching solution. And it was concluded that the reduction process of copper was accomplished by two steps from Cu(II) via Cu(I). From the recovery experiments at various conditions which did not occur the chloride gas evolution, the highest recovery efficiency was obtained in the current density of $3.5\text{A}/\text{dm}^2$, the pH of 1.85 and the initial copper concentration of 32,000ppm.

Keywords: Electrochemical recovery process, Printed circuit boards, Cu Etching solution, Cathodic polarization, Limited diffusion current density

1. 서 론

도금폐수중에는 중금속류, 시안화합물, 크롬화합물 등이 포함되어 있어 이를 무해화 또는 환경법에 고시된 배출 허용기준치 이하로 줄이기 위해서는 엄청난 비용을 들여 각각 처리하여야 하며, 슬러지

처리 등 2차 공해의 부담도 가중되고 있는 실정이다.¹⁻⁴⁾ 이들 환경처리비용을 1994년 한국도금공업현황(한국도금공업협동조합 노병호)의 자료로부터 추정해보면, 연간 약 1,000만톤의 도금폐수가 배출되고, 그 처리비용도 약 1,000억원에 달하고, 이는 도금공업 전체 매출액의 약 10%에 해당된다(일본의

경우 평균 업체당 2~3%임).

기존 도금공정에서의 환경문제대응은 화학약품처리에 의한 수산화침전처리를 기본 개념으로 하고 있으나, 이는 폐수중의 함유성분별로 정확히 분리되어야 하는 점과 처리후에 발생하는 슬러지의 취급에 따르는 문제점이 존재하여 한계에 도달한 상황이다. 따라서 공정목적의 달성도와 소요비용이라는 검토기준이외에 공정배출물의 처리, 자원으로서의 재활용도, 환경적 배려 등을 동시에 검토하지 않으면 안된다.⁵⁾

특히 프린트배선판은 컴퓨터분야를 필두로 통신기기, 계측기와 같은 산업용 전자기기에 광범위하게 사용되고 있으며, 최근에는 카메라형VTR, 전화기, 완구에도 적용되는 등 응용제품이 광범위하다. 이는 고객이 요구하는 회로를 형성하는 수주제품이라는 점에서 다른 전자제품과 구별되고 있으며, 여기에 대한 세계시장은 2000년 기준으로 400억불정도로 예상되고 있다. 프린트배선판 제조과정은 일차적으로 무전해동도금과 전해동도금을 수행하고 이어서 회로를 형성시키기 위한 Etching Resist 동도금, 단자도금, Bonding용도금, 전기접점용도금, 납땜용도금 등 다양한 공정으로 구성되어 있다.⁶⁾ 프린트배선판 생산과정에서 동폐액이 발생하는 주된 공정은 무전해동도금과 전해동도금, 그리고 Etching공정이며, 여기에 사용되는 약품의 종류도 매우 다양하다. 그러나, 사용하고 있는 처리액의 성분 및 조성은 주성분 이외에는 대부분 사용자측에 알려져 있지 않다. 특히 COD 및 BOD의 부하에 관계하는 유기계 약품, 계면활성제 등의 각종 첨가제의 경우, 종류가 많고 또한 성분조성이 불분명한 약품이 사용되어 이것이 도금폐수중에 혼입되므로, 고도의 COD 및 BOD처리가 요구되는 경우에는 한 가지의 처리법으로 폐수의 규제치를 달성하는 것은 곤란하며 다른 처리의 병용하는 경우가 많다. 특히, 무전해동도금의 폐수처리의 경우는 폐액중의 EDTA나 주석산과 같은 안정한 착화제의 혼입으로 기존의 폐수처리방법으로는 COD규제치를 만족하기 어렵고 가능하더라도 상당량의 약품이 필요하다.

약품을 사용하지 않는 처리방법중 도금공장에서 응용가능한 전해방법이 오래전부터 시도되어 왔으나, 폐수배출 허용기준을 만족시키지 못하여 아직까

지도 이 기술을 적용하는 데에 많은 문제점이 있다. 기존의 전해처리 방법은 전해조내에 다수의 극판을 병렬배치하고 전원으로 직류전원을 사용하고 있으나, 작업시 발생하는 가스가 극판에 부착된 상태에서 신속하게 이탈되지 못하는 등의 전극작용이 효율적이지 못하고 전력소비 또한 크다는 문제점이 있다.

본 연구에서는 Cu Etching 폐액으로부터 전기분해법에 의한 유가금속 회수에 대한 연구를 수행하기 위한 1차적인 단계로서 전해반응의 전기화학적인 기초특성을 조사하였다. 특히 전해과정에서의 염소기체의 발생은 효율저하와 더불어 작업환경을 크게 해치므로 염소기체가 발생하지 않는 범위에서 Etching 폐액을 전류밀도, pH, 농도등을 변수로 하여 분극시험을 수행하고 정전류 시험을 통하여 Cu 회수의 최적 전해공정조건 확립을 위한 기초적인 변수의 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1 음극분극실험장치

음극분극시험은 HOKUTO DENKO사의 POTE NTIOSTAT/GALVANOSTAT HAB-151를 이용하여 시험하였다. 전극으로는 $1 \times 2 \text{cm}^2$ Pt를 사용하였으며, 대극으로는 나선형 Pt선재를 이용하였다. 기준전극은 SCE를 사용하여 전극사이의 거리는 3cm로 일정하게 유지하였다. pH -1.09~1.85, Cu초기농도 32,000~128,000ppm의 조건에서 동전위분극속도를 -50mV/min 로 하여 시험을 수행으며, 전해조의 온도는 30°C 로 일정하게 유지하였다.

2.2 정전류전해실험

정전류전해 실험장치로 백산오엠비사의 DUTY REC COM7 RECTIFIER를 사용하였다. 양극과 음극은 STS 304 $13.5 \times 7.5 \text{cm}^2$ 판재로 제작하여 사용하였다. 또한 양극과 음극사이에 단락되는 것을 방지할 목적으로 아크릴판 ($9.5 \times 11.5 \text{cm}^2$, 직경 1.5mm 구멍 562개)을 전극사이에 설치하여 실험을 수행하였다. 실험에 앞서 전처리 과정으로서 양극과 음극시편을 60°C 알칼리 탈지액에서 5분간 초음파탈지하여 수세한 후, 10wt.% H_2SO_4 용액에서 5초간 활성화

화처리를 수행하였다. 전해조건은 전류밀도 0.9 ~ 3.5A/dm², pH -1.09~1.85, Cu 초기농도 32,000 ~ 128,000ppm의 범위내에서 조절하여 전해반응을 진행시켰으며 이에 따른 Cu의 잔류농도의 분석은 미국 Thermo Jarrell Ash사의 AA-Scan1을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Etching 폐액에서의 음극분극특성 분석

Fig. 1은 Cu폐액의 pH에 따른 침지전위 변화를 나타낸 결과이다. pH 0.01~1.85범위에서는 pH에 관계없이 0.5V로 일정하게 유지되었다. 그러나, pH -1.09에서는 0.63V로 다소 높은 전위를 보였다.

Etching 폐액의 pH를 -1.09, 0.01, 0.93, 1.85로 변화시켜 분극속도 -50mV/min으로 각각의 침지전위로부터 음극분극시험을 수행한 결과를 Fig. 2에

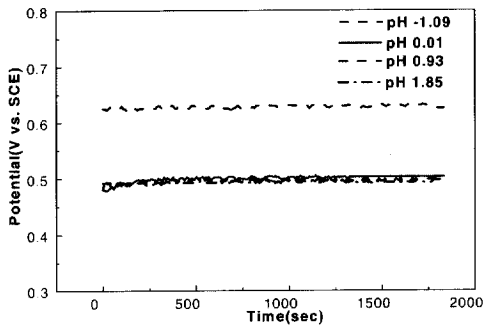


Fig. 1. potential-time curves at different pH of spent etching solution

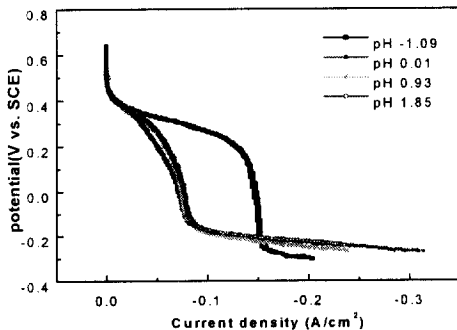


Fig. 2. Cathodic polarization curves for various pH

나타내었다. pH -1.09에서는 0.4V에서 0.2V의 전위범위에서 전류밀도가 급격히 증가한 후 한계확산 전류상태를 보이다가 -0.3V 근처에서 전위강하에 따라 전류밀도가 급격히 증가하였다. pH 0.01이상의 폐액에서도 유사한 전위-전류 변화 곡선을 나타내었으나, 한계확산전류밀도가 약 75mA/cm²으로, pH -1.09에서 보다 반정도의 값을 나타내었다. pH -1.09의 용액에서 실험한 경우 Pt전극 표면에 Cu의 부착이 확인되지 않았다. 강산의 고농도 Cu용액에서 Pt전극에서의 수소발생은 -0.5V이하에서 일어나는 것으로 알려져 있으며 본 연구에서 -0.3V까지의 분극에서도 수소기체의 발생이 없었다. 따라서 이런 결과를 정리해볼 때 -0.3V 근처에서의 전류밀도의 급격한 증가는 $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$ 의 환원반응에 의한 것으로 판단된다.

Cu Etching폐액의 초기농도에 따른 침지전위의 경시변화를 Fig. 3에 나타내었다. Cu농도를 32,000, 42,000, 64,000, 128,000ppm으로 선정하여 시험한 침지 전위 모두 전위의 경시변화는 거의 없었다. 32,000ppm ~64,000ppm의 Cu농도에서는 침지전위가 0.55V로 나타난 반면, 128,000ppm에서는 다소 높은 0.63V가 얻어졌다.

Etching 폐액에서 초기 Cu농도를 변화시켜 분극속도 50mV/min로 음극분극시험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Cu의 초기농도에 따라 분극곡선은 서로 다른 형태로 나타나고 있다. Cu 128,000ppm의 경우는 앞의 Fig.14에서의 결과와 같은 경우이며 초기Cu농도 64,000ppm 이하에서는 0.1V이하의 전위에서 -0.15V근처까지 cathode 전류의 감소현상이 일어나며, 이 현상은 64,000ppm에서 두드러지게 나타났다.

-0.15V이하에서는 다시 전류밀도가 급격히 증가하고 -0.2V에서 불연속적인 변화를 보이며 전류밀도가 계속 상승하는 경향을 보인다. 64,000ppm이하에서는 모든 전극에서 Cu의 전착이 발생한 것과 전술한 내용을 종합하여 볼 때 음극분극곡선의 거동은 다음과 같이 해석이 가능하다.

Cu초기농도 64,000ppm이하의 경우에서 0.1V이하에서 나타나는 전류감소현상의 $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$ 반응의 평형전위가 0.153V vs. SHE(-0.088V vs SCE)인 것으로부터 Cu^+ 이온의 Cu^{2+} 이온으로의

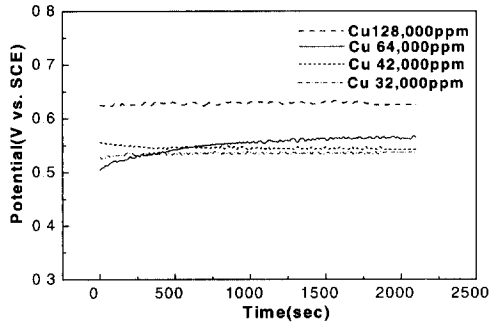


Fig. 3. Potential-time curves for various Cu concentrations

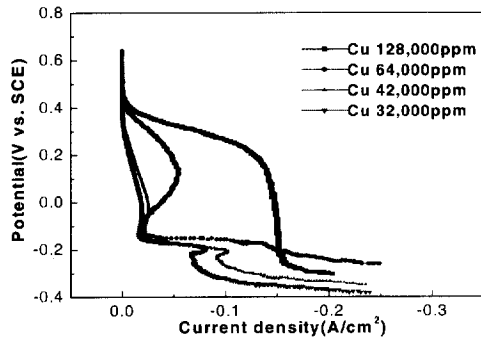


Fig. 4. Cathodic polarization curves for various Cu concentration

산화반응^{7,8)}에 의한 것으로 판단된다. 또한 $-0.15V$ 이하에서의 전류밀도의 상승은 위 반응의 역반응인 $Cu^{2+} + e^{-} \rightarrow Cu^{+}$ 의 환원반응^{7,8)}에 의한 것으로 생각되며, $-0.2V$ 부근에서 전류밀도의 변화가 불연속적으로 다시 증가하는 것은 $Cu^{+} + e^{-} \rightarrow Cu$ 에 의해 Cu의 전착이 발생하는 것으로 분석할 수 있다.

이들을 종합하면 Cu의 환원전착은 $Cu^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}$ 의 레닥스 반응과 $Cu^{+} + e^{-} \rightarrow Cu$ 의 반응이 단계적으로 일어나며, 이 반응속도는 용액중의 Cu^{2+}/Cu^{+} 의 농도비에 의존하는 것으로 판단된다.

3.2 정전류 전해에서의 전류밀도의 영향

에노드를 STS304로 사용할 때의 침지전위를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. STS304에서는 기존에 사용한 Pt 전극의 침지전위 $0.63V$ 보다 낮은 $-0.22V$ 가 얻어졌다.

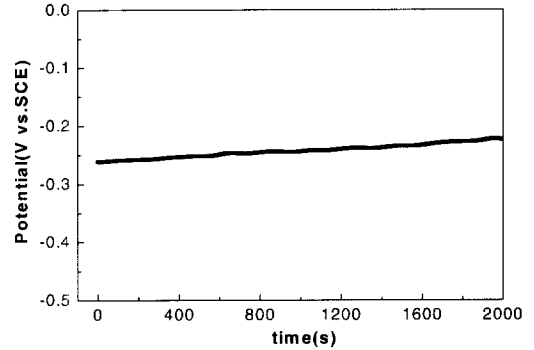


Fig. 5. Potential-time curves of 304 stainless steel in spent etching solution

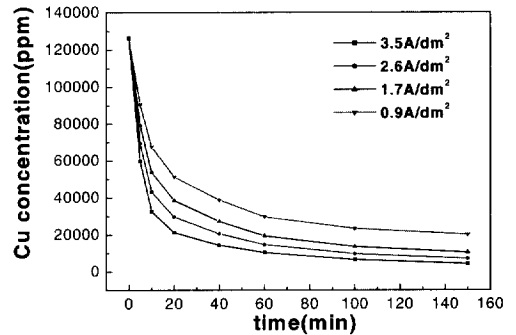


Fig. 6. Variation of Cu concentration with time at different current density

전류밀도 변화에 따른 Etching 폐액중의 Cu회수율을 분석하기 위해 폐액중의 Cu초기 농도를 128,000ppm으로 일정하게 유지하고 전류밀도 0.9, 1.7, 2.6, 3.5A/dm²의 조건에서 정전류 전해실험을 수행하였다. 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

모든 전류밀도조건에서 시간에 따른 폐액중의 Cu잔존농도를 분석한 결과, 전해시간 10분까지는 급격히 감소하였으며, 10분 경과 후부터는 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 전류밀도가 증가함에 따라 회수율도 증가하였으며, 9000s후의 폐액의 잔존Cu농도는 0.9A/dm²에서 20,100ppm, 3.5A/dm²에서 4,500ppm이 얻어졌다.

3.3 초기Cu농도의 영향

폐액 중 Cu의 초기농도가 회수율에 미치는 영향을 분석하기 위하여 Cu의 초기농도를 변화시켜 정

전류 전해실험을 수행하였다. 폐액중의 Cu 초기농도는 각각 32,000, 42,000, 64,000, 128,000ppm으로 설정하여 실험을 하였다. Cu농도변화에 따른 전해실험의 결과를 Fig.7에 나타내었다. 9000s후 폐액의 잔존Cu농도는 초기농도 128,000ppm에서 4,500ppm, 초기농도 32,000ppm에서는 1,100ppm이 얻어졌으며, 회수율은 초기Cu농도가 작을수록 증가하는 결과가 얻어졌다.

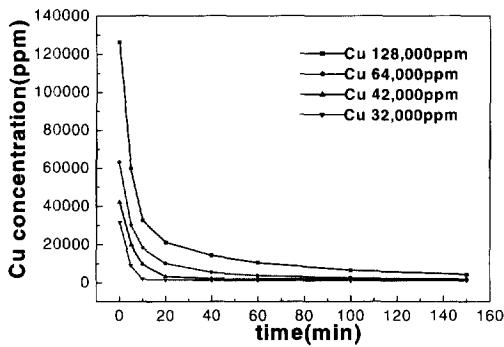


Fig. 7. Effect of Cu concentration in spent etching solution at the recovery of copper

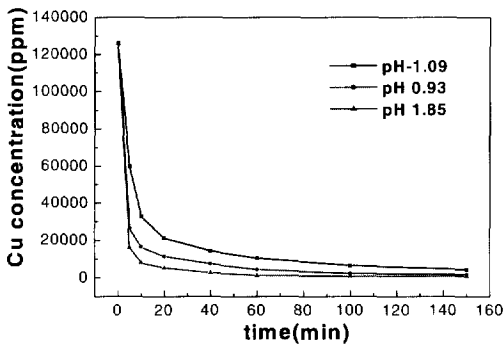


Fig. 8. Variation of Cu concentration with time at different pH

3.4 pH변화에 따른 회수율

최적공정조건확립의 일환으로 동일한 전류밀도에 서 pH변화에 따른 폐액중의 Cu 회수잔존농도를 분석하였다. 실험은 전류밀도 3.5A/dm²에서 pH를 -1.09, 0.93, 1.85으로 변화시켜 수행하였으며, 이 결

Fig. 9. Shape of precipitated Cu on the cathode

과를 Fig.8에 나타내었다. 9000s후의 폐액의 잔존 Cu농도는 pH -1.09에서 4,500ppm, pH 1.85에서 800ppm이 얻어졌으며, 회수율 또한 pH가 상승할수록 높은 것으로 나타났다.

전착된 Cu의 형상을 Fig. 9에 나타냈었는데, 전착이 수지상으로 성장하는 것을 알 수 있으며 따라서 저pH 용액에서는 전착된 수지상의 Cu가 다시 용액중으로 용출되는 양이 많기 때문에 용액중의 잔류농도가 높은 것으로 생각된다. 또한 pH 1.85이상의 고pH에서는 CuO등의 침전이 발생하기 때문에 pH 1.85가 최적 pH인 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) Etching 폐액에 대하여 pH와 초기 Cu농도를 변수로 하여 음극분극곡선을 작성하였다. 이들을 종합한 결과 Cu의 환원전착은 $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ 의 레탁스 반응과 $Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$ 의 반응이 단계적으로 일어나며, 또한 환원전착 반응속도는 용액중의 Cu^{2+}/Cu^+ 의 농도비에 의존하는 것으로 판단된다.

2) Etching 폐액에서 Cu회수를 위하여 전해실험을 수행하였다. 전해실험시 인가한 전류밀도가 높을수록, 그리고 초기Cu농도가 낮을수록 Cu회수율이 증가하는 경향이 나타났다.

3) pH가 증가할수록 Cu회수율은 직선적으로 증가하였다. 이는 저pH 용액에서는 전착된 수지상의 Cu가 다시 용액중으로 용출되는 양이 많아 용액중

의 잔류농도가 상승하는 것으로 생각된다. 또한 pH 1.85 이상의 고pH에서는 CuO등의 침전이 발생하기 때문에 pH 1.85가 용액의 최적 pH인 것으로 판단된다.

4) PCB Cu폐액에서 전기분해방법으로 Cu를 회수하는데 있어 가장 우려가 되는 것은 염소가스 발생이다. 본 연구는 염소가스 발생전위 이하의 조건으로 한정하여 염소가스발생을 억제한 상태에서 수행하였으며 높은 Cu회수율을 얻는 기본공정조건이 도출되었다.

후 기

이 연구는 과기부 산업폐기물재활용기술개발사업단의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. H. S. Altundoğan, and F. Tümen, *Hydrometallurgy*, **44**, 261(1997)
2. K. Dimitrov, S. Alexandrova, L. Boyadzhiev, S. Ruellan, M. Burgard, *Separation and Purification Technology*, **12**, 165(1997)
3. Arne Petersen and Eberhard Steckhan, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **7**, 2203(1999)
4. V. W. D. Chui, K. W. Mok, C. Y. Ng, B. P. Luong, and K. K. Ma, *Environment International*, **22**, 463(1996)
5. Woon Suk Hwang, *this Journal*, **26**, 209(1997)
6. D. H. Cheng, W. Y. Xu, Z. Y. Zhang, and Z. H. Yiao, *METAL FINISH*, **95**, 34(1997)
7. S. C. Nam, C. W. Nam, Y. S. Tak, and S. M. Oh, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**, 161(1997)
8. S. C. Nam, C. W. Nam, Y. S. Tak, and S. M. Oh, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **19**, 773(1997)

1. H. S. Altundoğan, and F. Tümen, *Hydromet-*