



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

염산용액에서 산소와 텔루륨 4가 이온
첨가에 의한 텔루륨 침출 개선

Leaching Improvement of Tellurium by Addition of Oxygen
and Te^{4+} in Hydrochloric Acid Solution



지도교수 유 경 근

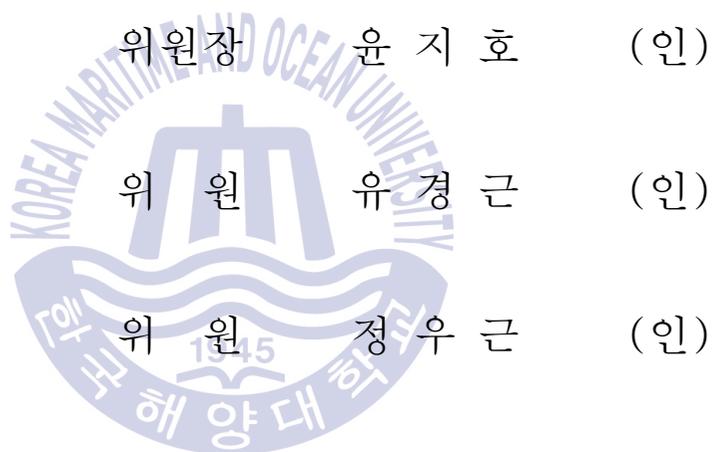
2018년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

노 경 남

본 논문을 노경남의 공학석사 학위논문으로 인준함.



2018년 02월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vii

제 1 장 서론	1
1.1 연구배경	1
1.2 Tellurium	5
1.3 선행 연구	7
1.4 연구 목적	9
제 2 장 Te granule 침출 거동	10
2.1 실험이론	10
2.1.1 침출(Leaching)	10
2.1.2 염산에서의 Te 침출	11
2.2 실험 방법 및 분석 방법	13
2.3 시료 특성	15
2.4 실험 결과	17
2.4.1 분쇄 직후 시료(virgin sample)	17

2.4.1.1 교반속도에 의한 영향.....	17
2.4.1.2 Air 주입량에 의한 영향.....	19
2.4.1.3 Te^{4+} 농도에 의한 영향.....	21
2.4.1.4 염산농도에 따른 영향.....	23
2.4.1.5 온도에 따른 영향.....	24
2.4.1.6 광액농도에 따른 영향.....	25
2.4.2 분쇄 후 시간이 지난 시료(partly oxidized sample).....	26
2.4.2.1 Air 주입에 의한 영향.....	26
2.4.2.2 Te^{4+} 농도에 의한 영향.....	28
제 3 장 열전소자 침출거동 및 세멘테이션.....	29
3.1 실험이론.....	29
3.2 실험 배경 및 방법.....	31
3.3 시료 특성.....	32
3.3.1 열전소자.....	32
3.3.2 모사샘플.....	33
3.4 실험 결과.....	34
3.4.1 산소 존재할 때 Te^{4+} 유무에 의한 영향.....	34
3.4.2 산소 존재하지 않을 때 Te^{4+} 유무에 의한 영향.....	39
3.4.3 상온에서의 Te^{4+} 유무에 의한 영향.....	41
제 4 장 결론.....	43
감사의 글.....	45
참고문헌.....	47

List of Tables

Table 1	Type of Energy Harvesting	2
Table 2	The number of patents by technology sector	4
Table 3	Standard gibbs free energy changes of formation	11
Table 4	Leaching condition	14
Table 5	Electrochemical reaction of the thermoelement	29
Table 6	Chemical composition of the thermoelement	33



List of Figures

Fig. 1 Energy Harvesting world market.....	2
Fig. 2 Global tellurium reserves	6
Fig. 3 Global consumption estimates of tellurium by end use.....	6
Fig. 4 Schematic diagram of leaching experimental equipment.....	13
Fig. 5 The XRD pattern of virgin sample.....	16
Fig. 6 The XRD pattern of partly oxidized sample.....	16
Fig. 7 The Effect of agitation speed on the leaching of Te.....	18
Fig. 8 The effect of N ₂ , Air, O ₂ purging on the leaching of Te.....	20
Fig. 9 The effect of air flow rate on the leaching of Te.....	20
Fig. 10 The effect of Te ⁴⁺ addition on the leaching of Te.....	22
Fig. 11 The effect of Te ⁴⁺ concentration on the leaching of Te.....	22
Fig. 12 The effect of HCl concentration on the leaching of Te.....	23
Fig. 13 The effect of temperature on the leaching of Te.....	24
Fig. 14 The effect of pulp density on the leaching of Te.....	25
Fig. 15 The effect of N ₂ , Air purging on the leaching of Te.....	26
Fig. 16 The effect of sample condition.....	27
Fig. 17 The XRD results of Te residue	27
Fig. 18 The effect of Te ⁴⁺ concentration on the leaching of Te.....	28
Fig. 19 The thermoelectric material' s overall flow chart expected from this study.....	30

Fig. 20 (1) The design of the thermoelectric material (2) Separation of the thermoelectric material	32
Fig. 21 The XRD result of the thermoelectric material	33
Fig. 22 The leaching efficiency of the thermoelectric material with air purging and Te^{4+} addition	35
Fig. 23 The leaching efficiency of the thermoelectric material with air purging and without Te^{4+}	35
Fig. 24 The leaching efficiency of Cu, Sb, Bi from the thermoelectric material with air purging	36
Fig. 25 The leaching efficiency of the copy sample with air purging and Te^{4+} addition	38
Fig. 26 The leaching efficiency of the copy sample with air purging and without Te^{4+}	38
Fig. 27 The leaching efficiency of the thermoelectric material with N_2 purging and Te^{4+} addition	40
Fig. 28 The leaching efficiency of the thermoelectric material with N_2 purging and without Te^{4+}	40
Fig. 29 The leaching efficiency of the thermoelectric material without purging and Te^{4+} addition	42
Fig. 30 The leaching efficiency of the thermoelectric material without purging and without Te^{4+}	42

Leaching Improvement of Tellurium by Addition of Oxygen and Te^{4+} in Hydrochloric Acid Solution

Noh, Kyung Nam

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

초록

텔루륨(Te)은 박막태양전지(CdTe)와 열전소자(Bi_2Te_3)의 주원소로, 신재생에너지가 개발됨에 따라 Te에 대한 수요는 급격히 증가하고 있다. 그러나 Te 공급량은 수요량에 비해 부족해질 전망이므로 Te을 함유한 폐자원으로부터 재활용 공정이 개발되어야 한다. 그러나 국내외로 Te에 관한 연구가 많이 이루어지지 않아 자료가 부족한 상태이다. 그러므로 본 연구에서는 Te granule을 이용하여 염산에서 Te 침출 거동을 확인한 후, 이러한 성질을 토대로 폐열전소자에 적용하여 열전소자로부터 Te의 침출 거동을 알아보고자 하였다.

Te은 염산으로부터 침출되기 어렵지만 산소가 존재할 경우 침출이 가능해진다. 그러나 산소만 주입시켜줄 경우 금속형태의 Te이 이온화되는데 시간이 오래걸리므로, 산소에 Te^{4+} (텔루륨 4가 이온)을 추가로 넣어주게 되면 침출 반응 속도가 빨라졌다.

Te granule은 75 μ m 이하로 분쇄한 뒤 체질을 통해서 75 μ m 이하의 샘플만 채취하여 침출실험에 사용하였다. 침출반응 인자로 가스 주입의 영향(산소, 공기, 질소), 염산농도, Te⁴⁺의 농도, 온도, 교반속도, 고액비에 따른 영향을 알아보았다.

Te 침출율은 공기 주입량, 염산농도, Te⁴⁺의 농도, 온도가 높아질수록, 교반속도가 빨라질수록 향상되는 반면, 고액비가 증가함에 따라 감소하였다.

Te 침출의 최적의 조건은 4000ppm Te⁴⁺이 존재하는 5M HCl, 온도 90 $^{\circ}$ C, 교반속도 600rpm, 고액비 1% (2g/200mL), 공기주입량 200cc/min으로, Te은 240분내에 99%이상의 침출율을 보였다.

열전소자의 경우, Te⁴⁺을 넣어주었을 때 Te 세멘테이션 현상이 발생했다. 이는 Te⁴⁺이 Te보다 표준 전극 전위가 낮은 원소들 Sn, Sb, Cu, Bi를 이온화시키는데 먼저 사용되었기 때문이다. 그 결과, 4000ppm의 Te⁴⁺이 존재하는 5M HCl, 온도 90 $^{\circ}$ C, 교반속도 600rpm, 고액비 1%, 공기주입량 200cc/min 조건에서 5분 이내에 Sn, Sb, Cu, Bi는 99% 이상의 침출율을 보였고 Te은 15분 이후에 침출되기 시작했다.

산화제로 산소와 Te⁴⁺을 사용하게 되면, Te의 세멘테이션 현상으로 열전소자에 포함된 다른 원소들로부터 Te을 분리하는 것이 용이할 것으로 사료되어진다.

Abstract

Tellurium(Te) is a main element used in thin-film solar cells(CdTe) and thermoelectric materials (Bi_2Te_3), and the demand for tellurium is rapidly increasing as renewable energy develops. Since tellurium supply is expected to be insufficient compared to demand, a recycling process must be developed from waste materials containing tellurium. However, there have been a few studies on the tellurium recycling. Therefore, in the present study, leaching the behaviors of tellurium in granule and waste thermoelectric materials were investigated in hydrochloric acid solution.

It has been found that tellurium is difficult to leach in a hydrochloric acid solution. Although it is possible to dissolve tellurium in hydrochloric acid with oxygen, the reaction is slow. It was expected the leaching rate could be accelerated by adding Te^{4+} ion and the oxygen. Tellurium granule was ground to less than $75\mu\text{m}$ and then used in the leaching tests. The effect of gas type(nitrogen, air, oxygen), hydrochloric acid concentration, temperature, agitation speed, pulp density was investigated. The leaching efficiency of tellurium increased with increasing air flow rate, agitation speed, Te^{4+} ion concentration, hydrochloric acid concentration, temperature whereas it decreased with increasing pulp density.

Optimum condition of tellurium leaching was that 5M HCl with 4000mg/L Te^{4+} , 90°C , 600rpm, 1% pulp density, air flow rate 200cc/min where the leaching efficiency of tellurium was 99% within 240min.

In the case of the leaching test using thermoelectric materials, when Te^{4+} was added, tellurium precipitated by cementation reaction. Because Te^{4+} was first used to dissolve Sn, Sb, Cu, and Bi with lower standard redox potential than Te. As a result, Sn, Sb, Cu, Bi were leached over 99% whereas Te was not dissolved within 5min and was

leached after 15min under the leaching condition; 5M HCl with 4000mg/L Te^{4+} , 90°C, 600rpm, 1% pulp density, air flow rate 200cc/min. Therefore, by using oxidizing agents of oxygen and Te^{4+} , tellurium was possible to separate from other elements contained thermoelectric materials.

KEY WORDS: Tellurium 텔루륨; Oxygen 산소; Te^{4+} 텔루륨 4가 이온; Thermoelectric material 열전소자; Hydrochloric acid 염산



제 1 장 서론

1.1 연구배경

현재까지 석유, 천연가스, 석탄 등의 화석연료를 중심으로 에너지 자원 확보를 통해 산업과 사회를 성장시켜왔다. 전력 생산에서는 석탄이 41%, 수송에서는 석유가 93%를 차지하고 있다. 그러나 이러한 활동들은 환경오염 및 기후변화 등의 문제를 일으켜 인류의 생존에 위협적인 요인으로 평가되고 있다(엘지 비즈니스 인사이트, 2016).

세계 각국은 화석연료에 의한 온실가스 감축을 위해 저탄소 연료 및 대체에너지원 확보를 위한 많은 연구를 행하고 있다. 그 중에서도 에너지 하베스팅(Energy Harvesting)은 대표적인 친환경 대체 에너지 중 하나로써, 주변 환경에서 버려지는 에너지를 이용하여 비용 소모가 거의 없다는 장점이 있어 많은 관심을 받고 있다(김윤희, 2015).

에너지 하베스팅은 태양광, 열에너지, 바람에너지, 진동에너지와 같이 우리 주변에서 흔히 접할 수 있는 에너지들을 수확하여 이를 쓸 수 있는 전기에너지로 변환하여 이용하는 기술을 의미한다. 에너지 하베스팅 기술은 Table 1과 같이 태양열, 압전 재료, 마찰 전기, 열전 재료 등에 사용되는 에너지에 따라 분류된다. 대표적으로 태양에너지로부터 전기에너지를 얻는 태양전지, 온도차를 이용해 전기에너지를 얻는 열전소자, 운동에너지로부터 전기에너지를 얻는 압전 소자 등이 있다(조병진, 2012).

국내에서 에너지 하베스팅 기술은 한국과학기술정보연구원(KISTI)에서 발표한 ‘미래기술백서 2013’의 미래기술 500선에 선정되어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있고, 세계적으로는 에너지 하베스팅 시장이 2012년에 70,060만 달러에서 2022년에 528,070만 달러 규모로 성장할 것으로 예상된다(강중윤과 정우석, 2014). Fig. 1은 세계 에너지 하베스팅 시장 전망을 나타낸 그래프이다.

Table 1 Type of Energy Harvesting(융합연구정책센터KIST, 2015)

	태양열	압전 재료	마찰 전기	열전 재료
기술 성숙도	O	X	X	X
효율	10~24%	25~50%	30~60%	5~10%
출력값	100W~300W	1 μ W~20mW	~1W	0.5mW~10mW
응용 분야	태양 전지	체내 삽입 의료기기 무선 센서 노드 웨어러블 소자	자기 발전 센서	웨어러블 소자(스마트 워치, 구글글래스 등) 경보센서

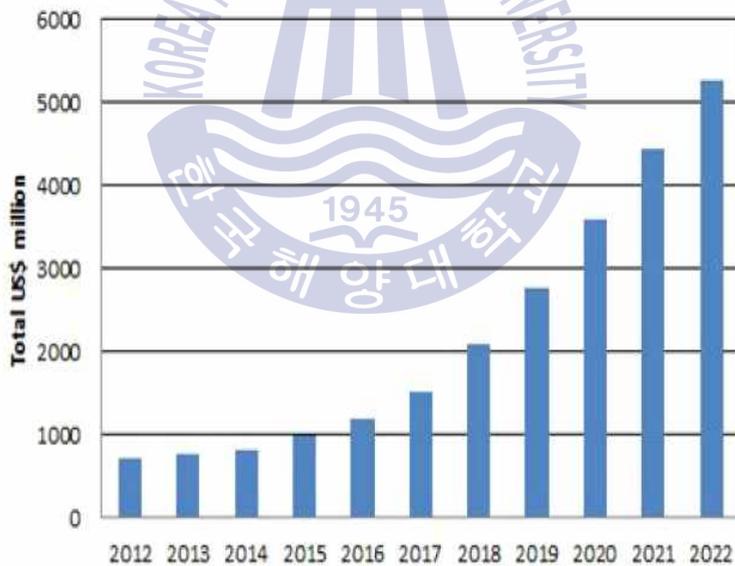


Fig. 1 Energy Harvesting world market(강종윤과 정우석, 2014)

에너지 하베스팅 기술 중 태양전지의 경우, 시장의 주종이 결정질 실리콘 기판을 이용한 태양전지로 90%이상 차지하지만 기판 소재 비용이 전체 가격에 대비하여 차지하는 비중이 크고, 복잡한 공정을 거쳐야 한다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하고자 실리콘 기판 대신 박막을 이용한 박막 태양전지를 대안으로 하고 있다. 박막 태양전지는 유리 기판이나 금속 기판 위에 반도체 박막을 장착하여 제작되는 것으로 광흡수층 소재에 따라 실리콘 박막, 화합물 박막 태양전지로 구분되며 화합물 박막 태양전지에는 Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) 박막 태양전지와 CdTe 박막 태양전지, GaAs 등이 있다. 이 중에서 CdTe 박막 태양전지 기술은 상대적으로 쉬운 제작공정과 낮은 제조 단가, 높은 효율이 입증되어 이미 많은 태양전지 시장을 선점한 상용화된 기술이다. CdTe 박막태양전지는 일반적으로 두 가지 다른 화합물 반도체층(CdS, CdTe)과 투명전극(ITO) 및 금속 전극(In, Cu/Au)으로 구성된다(강중윤과 정우석, 2014; 한국방송통신전파진흥원, 2014; 한국환경산업기술원, 2016).

열전소자(Thermoelectric Material)는 온도차를 이용하여 열에너지를 전기에너지로, 전기에너지를 열에너지로 직접 변환하는데 사용되는 소자로 폐열, 인체열, 지열 등 주변에서 에너지를 쉽게 사용할 수 있다는 장점이 있다. 열전소자는 Bi_2Te_3 , PbTe, Zn_4Sb_3 , CsBi_4Te_6 등 다양한 열전재료들로 개발되어 왔으나, 이 중에서 Bi_2Te_3 가 타 열전재료에 비해 저온영역에서 높은 전기전도도와 낮은 열전도도를 가지고 있어 Bi_2Te_3 를 중심으로 개발이 활발히 진행되고 있다. 이러한 재료를 열전발전시스템에 적용시키면 구조가 간단하고 무소음이며 정밀한 온도제어가 가능하여 반도체 사업, 우주·항공산업 등의 첨단산업분야, 소형 가전제품의 냉각시스템 등에 이르기까지 그 응용분야가 매우 넓어질 것으로 기대된다(한국전자통신 연구원, 2008; 조병진, 2012; 박명하, 2004).

박막 태양전지, 열전소자는 Cd, Cu, Te, Se, Bi 등의 중금속으로 구성되어 있으며, 그 중에서도 Te, Se, Bi 등의 희소금속을 포함하고 있다. 희소금속은 세계적으로 공급량이 극히 한정돼 있거나 한정된 일부 국가에만 매장되어 있는 광물을 지칭하는 것으로, 산업의 비타민으로 불릴 정도로 IT와 자동차 등 다양한 분야에서 고기능성 재료 및 부품을 개발하는 데 사용되므로 희소금속을 확보하는 것이 중요하다.

희소금속 중에서도 특히 Te(텔루륨)은 Fe, Cu 등의 야금 합금용, 반도체, 태양

전지판 등 다양한 분야에서 필수 소재로 주목받고 있고 에너지 하베스팅이 개발된 이후 Te의 수요량이 매년 증가하고 있다. 현재 Te이 함유된 박막 태양전지 및 열전소자의 기술과 시장은 초기단계로 아직 개발 중에 있으며, Table 2에서 보듯이 태양광과 관련된 기술은 타국과 비교했을 때 상위에 위치하지만 열전소자 관련 기술은 현저히 떨어진다. 그러나 열전소자는 2000년에 들어와서 나노기술을 기반으로 녹색 에너지로서 미래지향적인 특성을 가지고 있어 세계적으로 집중 투자 받으며 고효율 열전소자 개발을 활발히 추진 중에 있다. 열전소자 시장은 2012년 3,168만 달러에서 2017년 1억 8,100만 달러로 증가하고 2022년에는 7억 4,600만 달러로 연평균 37.1% 성장할 전망이다(김대기 등, 2014; 강중윤과 정우석, 2014)

그러나 Te의 소비량은 박막 태양전지 및 열전소자와 관련하여 점차 증가할 전망이다지만 소비량에 비해 자원의 희소성, 지역적 편중성, 공급 불안정 등의 자원적 문제를 가지고 있고 국내 일부업체에서 동제련 부산물 Anode-Slime(아노드 슬라임)을 통해 생산하는 것 외에는 대부분 수입에 의존하고 있어 가격상승의 가능성이 매우 높다. 그러므로 이러한 공급불안정성을 피하고 안정적인 공급을 하기 위해서는 해외자원개발 뿐만 아니라 폐기물을 이용한 자원의 순환을 통해 대체 공급원을 활용할 수 있어야 한다(한국과학기술정보연구원, 2014; 김효섭과 홍순직, 2012).

이에 본 연구는 앞으로 활발히 연구가 진행될 열전소자로부터 Te을 확보하기 위해 Te 침출 거동과 관련된 성질을 알아보고자 한다.

Table 2 The number of patents by technology sector(2003~2012, 10년)

기술분야	한국	미국	일본	유럽	중국	합계
에너지 하베스팅	977	908	1212	309	299	3705
열전	18	126	46	7	39	236
압전	149	250	72	23	92	586
태양광	115	70	180	2	30	397

1.2 Tellurium

Te(tellurium, 원자번호 52)은 16족에 속하는 산소족 원소 중 하나로 금속의 성질과 비금속의 성질을 가진 준금속에 해당한다. Te은 은회색의 금속성 광택을 띠고 비교적 무르며 깨지기 쉽다. 화학적으로는 Se 이나 S과 비슷하며, 공기 또는 산소 중에 타고 물에 녹지 않으나 질산과 왕수에 녹아 아텔루르산(H_2TeO_2)으로 산화되고 일부 알칼리에도 녹는다. 고온에서 대부분의 금속과 반응하여 텔루르화물을 생성하며, 금속과의 화합물에서는 Bi_2Te_3 , $PbTe$ 처럼 -2의 산화형태로 존재한다. 그 외에 비금속과의 화합물에서는 +2, +4, +6의 산화상태로 존재할 수 있고, 주 산화 형태는 +4이다.

Te은 지구내에 약 0.002ppm로, 존재량이 Au(0.0031ppm), Pt(0.0037ppm)보다 희귀한 73번째 원소로, 주로 금과의 화합물 형태로 칼라베라이트(calaverite, $AuTe_2$), 펠자이트(petzite, Ag_2AuTe_2) 등으로 존재하며 Ag, Cu, Pb, Bi 광석에 화합물 형태로 존재하기도 한다. 그러나 Te 광석은 희귀하여 Te 생산에 거의 사용하지 않고, Te의 90% 이상이 Cu나 Pb 제련 공정 과정 중에 생산되는 부산물인 아노드 슬라임을 통해서 얻는다.

Te의 세계 매장량은 USGS(United States Geological Survey)에 의하면 페루(14%), 미국(14%), 캐나다(3%) 상위국 3개를 중심으로 편재되어 있고(Fig. 2), 생산량 또한 일본, 러시아, 캐나다를 중심으로 소수 국가에 의해 한정되어 있다.

Te은 기존에 전체 소비량의 75%가 철강 산업에서 철, 구리와 의 합금형태로 주로 사용되었고 그 외에 화학공업 및 촉매산업에 사용되었다. 최근에는 에너지 하베스팅 시장이 활성화 되면서 Bi_2Te_3 , $PbTe$ 의 형태의 열전분야와 CdTe의 태양전지 재료에 전체 소비량의 70%가 사용되어지고 있다. 그 외에도 Se-Te-Sb, Te-Ge-Sb 합금 형태의 컴팩트 디스크와 같은 전자사업에 사용되고 있다(Fig. 3).

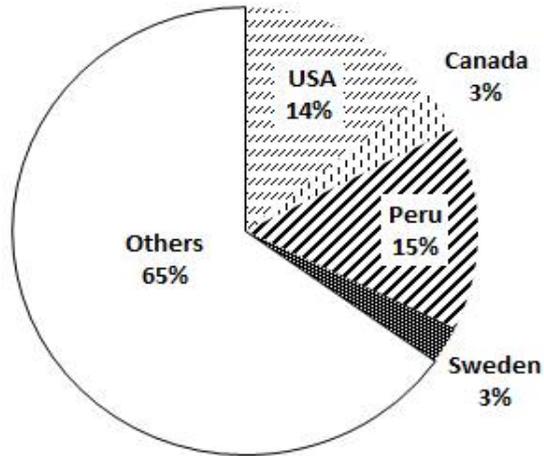


Fig. 2 Global tellurium reserves(USGS, 2017)

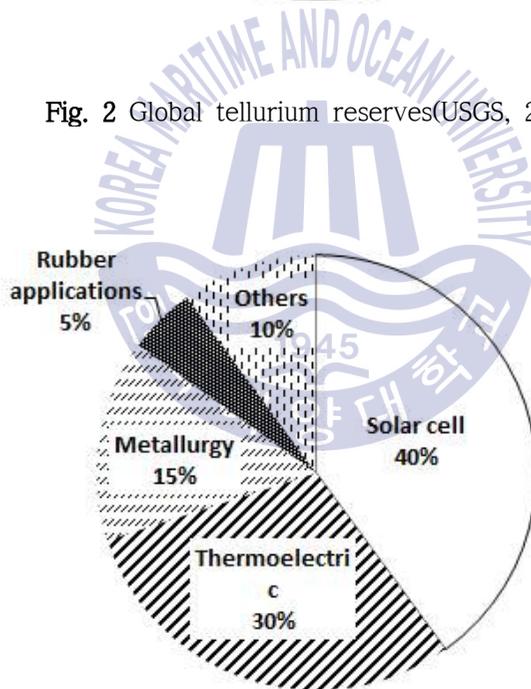


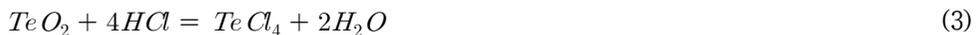
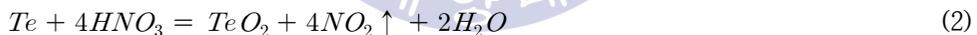
Fig. 3 Global consumption estimates of tellurium by end use(USGS, 2017)

1.3 선행 연구

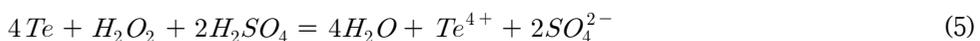
폐열전소자로부터 Te을 회수하는 선행연구는 진행된 경우가 거의 없으나 다른 형태의 Te 화합물로부터 Te을 회수하는 연구가 진행되어 왔다.

Te 회수는 침출, 침전, 전해정련 과정을 통해서 이루어진다. 침출은 pH에 따라 산 침출, 수 침출, 알칼리 침출로 분류되는데 그 중 Te은 대부분이 알칼리 침출을 통해서 연구가 이루어졌다. Fan et al. (2013)은 동계련 과정 중 발생한 부산물인 Anode-Slime로부터 Te을 선택적으로 추출하기 위해 고압 침출기를 이용하여 산화력을 조절함으로써 최적의 침출 조건을 도출하였다. Anode-Slime은 Cu 50%, Te 40%, Se 6% 그 외 Bi, Ag 등이 포함된 물질이다. 최적의 침출 조건은 시료 크기 200mesh 이하, 온도 $120 \pm 5^\circ\text{C}$, 용액 30-40g/L NaOH, 광액비 6:1, 교반 속도 400rpm, 전체 공기 압력 1 MPa, 침출 시간 6시간이다. 그 결과, Te은 TeO_3^{2-} 로 용액 속에 용해되고 Cu는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 로 침전하여 잔사로 존재하였다. Te과 Cu의 침출율은 각각 91.74%, 1% 미만의 침출율을 보였다.

Zhao-ming and Ya-jie(2010)은 약 Te 63%과 Cu 22%가 포함되어있는 raw sample로부터 Te 침출 실험을 진행하였다. 질산(HNO_3)을 이용하여 식 (1)~(2)과 같이 Cu만 용해시키고 Te은 TeO_2 로 침전시킨 뒤 식 (3)과 같이 다시 염산(HCl)으로 재 침출시키는 연구를 수행하였다.



Tolley and Palmer(1995)은 산화제 H_2O_2 를 이용하여 박막 태양전지로부터 Te 침출 실험을 진행하였다. 2.2N 황산(H_2SO_4)에 H_2O_2 (30% v/v)를 첨가해주고, 온도 100°C 에서 30분 동안 침출을 진행한 결과 Cd과 Te이 98% 이상 침출되었다(식(4) - 식(6)).



Hait et al. (2002)은 황산에 산화제 MnO_2 , $NaCl$ 을 첨가했을 경우 상온(room temperature)임에도 불구하고 넣지 않았을 때보다 Te 의 침출 속도가 증가하는 것을 확인하였다.

알칼리 침출, 산 침출 외에도 미생물 침출을 이용한 연구가 있다. Ningfei and Hongguan(2012)은 Te 이 약 1% 함유되어 있는 낮은 품위의 Te 황화물로부터 미생물 W-18(주로, *A. ferrooxidans*와 *A. thiooxidans*로 구성)과 PD-2를 이용하여 황산에서 Te 추출 실험을 진행하였다. W-18을 이용했을 경우 pH1.5에서 30일 이후 76.3%의 침출율을, PD-2는 pH2에서 30일 이후 67.8%의 침출율을 보였다.



1.4 연구 목적

Fan et al. (2013)이 수행한 알칼리 침출의 경우, NaOH를 이용하여 Cu, Se로부터 Te을 선택적으로 침출할 수 있었다. 이는 Te만 용액으로 용해되고 Se과 Cu는 용해되지 않고 잔사로 존재하는 것을 의미한다. 하지만 이러한 상태로 존재할 수 있는 범위가 상당히 좁아 일정한 pH로 맞춰 줘야 하지만 pH를 조절하기가 어렵다. 그러므로 안정적인 더 넓은 범위로 존재하기 위해서는 Te과 Se 모두를 용액으로 용해시킨 후 따로 분리하는 방법이 있지만 Te과 Se은 같은족이므로 화학적 성질이 비슷하기 때문에 분리시키는 것이 어렵다.

Tolley and Palmer (1995)은 산화제로 H_2O_2 를 이용하여 Te 침출 실험을 진행하였다. H_2O_2 를 사용할 경우, 산화력이 강하여 Cd과 함께 Te이 모두 침출되기 때문에 침출 후 추가로 분리공정을 거쳐야 한다. 또한 H_2O_2 는 고가인데 지속적으로 넣어주게 됨으로써 공정의 경제성이 저하될 수 있으며, 분해 및 증발이 쉬워 공정의 안정성을 저하시키는 문제가 존재한다.

현재까지 Te 침출에 관한 연구는 알칼리침출에 관한 연구가 대부분이고 산 침출 중 황산, 질산을 이용한 연구를 제외하고는 침출과 관련된 자료가 부족한 실정이다. 실제로 CdTe 박막태양전지에 관한 침출 연구는 황산을 이용한 것 외에는 자료 찾기가 어렵다. 그러므로 황산, 질산 외 염산을 이용하여 Te의 침출 거동을 알아보려고 한다.

본 연구에서는 염산에서의 Te 침출 거동에 관한 자료가 거의 존재하지 않기 때문에, 우선 Te granule을 이용하여 염산에서의 Te의 침출 거동을 확인한 후 이를 바탕으로 Te이 함유된 폐열전소자에 적용하여 열전소자에서의 Te 침출 거동을 알아보려고 한다.

제 2 장 Te granule 침출 거동

2.1. 실험이론

2.1.1. 침출(Leaching)

침출은 습식제련 공정 중 일부로 목적금속을 적당한 용매로 녹여서 맥석 및 용매에 난용성의 불순물을 잔재로서 남기는 조작을 의미한다(염희택과 김수식, 1962).

고체의 용해과정은 반응물질이 고체표면에 확산되어 표면에서 반응물질과 화학 반응을 함으로서 발생한다. 고체의 화학반응의 속도는 2가지 원인에 의해 결정된다. 한가지는 여러 반응단계 중 어느 한단계의 과정에 확산과 같은 물리적 현상이 전체의 반응을 지배하는 확산율속(diffusion control)이고 다른 하나는 물리적 현상과는 상관없이 화학반응 자체의 속도가 전체의 반응속도를 지배하는 화학반응율속(chemical reaction control)이다.

습식제련의 경우 수용액에서 화학반응이 상당히 빠르기 때문에 반응물질의 확산이 율속이 된다. 식(7)은 단위시간 dt 에 따른 반응물질의 양 dn 으로, 고체의 용해속도를 의미한다. 고체의 용해속도를 증가시키기 위해서 고체표면적(S), 확산계수(D), 반응물질농도(C)를 크게 하고 확산층의 두께 δ 를 작게 할 필요가 있다. 확산층의 두께는 반응물질이 이를 통과하여 표면으로 확산되기 때문에 작을수록 속도가 증가하게 된다. 일반적으로 침출속도를 크게 하기 위해서 고체를 미립 분쇄하고(S 크게), 온도를 높이고(D 크게), 용매농도를 크게($C-C_s$ 크게) 하고 충분히 교반(δ 작게)시켜 준다(염희택과 김수식, 2012).

$$\frac{dn}{dt} = S \cdot D \frac{(C - C_s)}{\delta} \quad (7)$$

C_s : 화학반응 후 고체 표면의 농도

2.1.2. 염산에서의 Te 침출

용액에서의 금속 침출의 가능성은 ΔG^0 (Standard gibbs free energy)를 통해서 확인할 수 있다. ΔG^0 은 일정한 압력과 온도를 유지하는 조건 아래 화학 반응의 평형 조건 및 정반응이 자발적인지 비자발적인지 계산을 통해 알 수 있다. ΔG^0 의 값에 따른 반응의 방향은 $\Delta G^0 < 0$ 의 경우 정반응이 자발적인 반응이고, $\Delta G^0 = 0$ 의 경우 평형인 상태, $\Delta G^0 > 0$ 의 경우 역반응이 자발적인 반응이 된다.

Te이 염산과 반응하였을 때, ΔG^0 은 식(8)~(9)와 같다. 식(8)은 H^+ 에 의한 Te 침출 반응식으로, $\Delta G^0 > 0$ 이므로 역반응이 자발적인 반응임을 확인할 수 있다. 즉, 염산에서 Te의 침출은 불가능함을 의미한다.

Te은 수소보다 귀한 금속이기 때문에 수소이온과의 치환으로는 용해되지 않으므로 용해시키기 위해서 수소이온보다 강한 산화제를 써야한다. 강한 산화제로 산소를 이용할 경우, 식(9)에서 보듯이 $\Delta G^0 < 0$ 이므로 정반응이 자발적으로 발생하여 침출이 가능한 것을 확인할 수 있다. Table 3은 열역학적 데이터이다(Bard, et al., 1985).



Table 3 Standard gibbs free energy changes of formation(Bard, et al., 1985)

Substance	Te	Te ⁴⁺	H ⁺	H ₂	O ₂	H ₂ O
ΔG^0 (kJ/mol)	0	219.16	0	0	0	-237.17

그러나 염산에서 산소만으로 금속 Te을 이온화 시키는데는 반응속도가 느리므로 산소 외 산화제 TeCl₄를 함께 투입함으로써 침출 효율을 높일 수 있다. 이는 침출대상과 동일한 원소의 산화제를 넣어줌으로써 침출반응이 빨라지게 되는 것이다.

Jeon et al. (2017)은 염산에서 Sn 침출 시, 산화제 SnCl₄를 사용하여 식(10)과 같이 반응하여 Sn²⁺(주석 2가 이온)으로 용해되기 쉬워져 5% 내외의 Sn 침출율이

99% 이상으로 향상되었다.



Park et al. (2017)은 황산에서 불안정한 Cu^+ (구리 1가 이온)에 의해 형성된 금속 Cu를 산화제로 산소를 넣어줌으로써 황산에서 안정적인 Cu^{2+} (구리 2가 이온)으로 산화시켜 55%의 Cu 침출을 99%이상으로 침출율을 향상시켰다(식(11) - 식(12)).



Te 침출을 위해서 염산에 산화제로 산소와 $TeCl_4$ 를 넣어줄 경우, 금속형태의 Te이 $TeCl_4$ 와 먼저 반응을 하게 되어 Te^{2+} (텔루륨 2가 이온)이 생성된다. 그러나 Havezon and Jordanov (1974)에 따르면 Te^{2+} 은 수용액에서 불안정하여 불균화 반응(disproportionate)에 의해서 식(13)와 같이 원래 상태로 되돌아가게 된다. 불균화 반응은 둘 이상의 동종 반응물이 동시에 산화·환원 반응이 일어나 산화된 형태와 환원된 형태의 생성물을 만드는 반응을 의미한다. 이때 환원된 형태인 금속 Te은 염산에서 더 이상 침출되지 않으므로 침출 효율이 떨어지게 된다. 그러나 금속 Te으로 되돌아가기 전 Te^{2+} 이 함께 넣어준 산소와 반응하게 되면 식(14)과 같이 염산에서 안정적인 Te^{4+} (텔루륨 4가 이온)형태로 존재할 수 있기 때문에 침출 효율이 증가하게 될 것이다.



본 연구에서는 염산에서 Te 침출 시, 산화제로 산소와 $TeCl_4$ 를 함께 넣어줌으로써 Te의 침출 반응 속도를 향상시키고자 한다.

2.2 실험 방법 및 분석 방법

본 연구에서는 Fig. 4와 같은 기기를 이용하여 침출 실험을 진행하였다. 히팅 멘틀(Heating mantle)에 설치한 반응구(reactor)는 500ml pyrex 제품을 사용하였고, 온도를 측정하기 위해 온도센서를, 용액과 시료를 교반시켜 주기 위해서 교반기(agitator)와 임펠러(impeller)를, 침출액의 증발을 억제하기 위해서 응축기(condenser)를 설치하였다. 또한, 실험 중 일정한 가스량을 주입시키기 위해 유량계를 설치하여 실험을 진행하였다.

침출제로는 염산을 사용하였고, 침출 실험 영향 인자로 교반속도, Air양, 산화제 Te^{4+} 의 농도, 염산의 농도, 반응 온도, 광액 농도를 조절하여 주었다. 침출 조건은 Table 4과 같다. 침출 실험은 시료를 넣기 전 Te^{4+} 을 용해시킨 염산에 Air 또는 N_2 가 안정적으로 포화될 수 있도록 2시간 동안 준비시간을 주었고 온도가 설정온도에 도달했을 때 시료를 투입하여 6시간 동안 가스를 계속해서 넣어주면서 침출 실험을 수행하였다.

분석방법은 일정 시간 간격으로 용액을 실린지로 채취하여 1M HCl으로 희석한 뒤 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer; Optima 8300, Perkin elmer)로 용액 중 금속농도를 분석하였다.

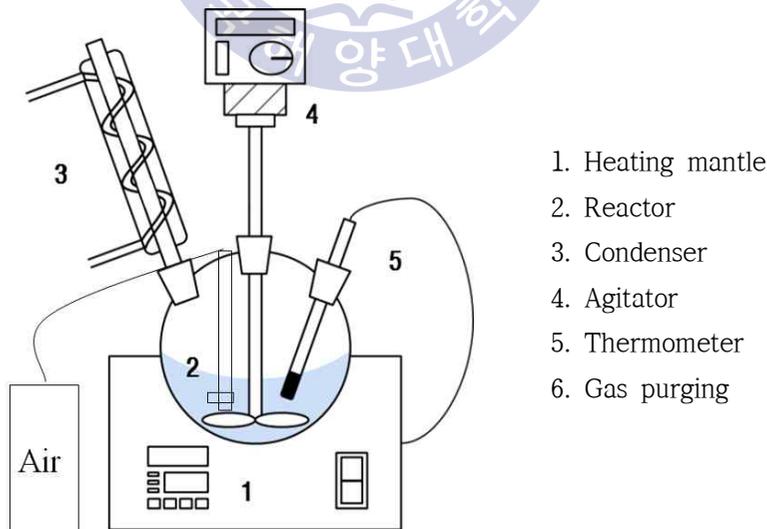


Fig.4 Schematic diagram of leaching experimental equipment

Table 4 Leaching condition

Leaching condition	
Leaching solution	1M ~ 5M HCl
	0ppm ~ 10000ppm Te^{4+}
Aigtation speed	200rpm ~ 700rpm
Temperature	50°C ~ 90°C
Pulp density	2g/200ml(1%) ~ 6g/200ml(3%)
Leaching time	360 min
Gas purging	with N_2 / 0 ~ 400cc/min Air



2.3 시료 특성

염산 내의 Te 침출 거동을 알아보기 위해 시료로 순도 99.99% Te granule을 이용하였다. 시료의 표면적을 증가시켜 침출 속도를 향상시키기 위해 Mixer Mill을 이용하여 분쇄하였고, -200mesh($75\mu m$)로 체질된 시료만을 사용하였다.

본 연구에서는 Te granule을 이용한 실험으로는 총 2가지 경우로 나뉘어 실험을 진행해주었다. 첫 번째로는 분쇄 직후(virgin sample) 침출에 바로 사용한 경우이고 두 번째로는 분쇄 후 장기간 상온에 방치한 후(partly oxidized sample) 침출에 사용한 경우이다.

Fig. 5과 Fig. 6은 XRD 분석결과이다. 이를 통해서 두 번째 시료의 경우, 첫 번째 시료와는 달리 금속형태 외에 부분적으로 산화물이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 금속형태의 Te이 공기 중 산소와 반응하여 산화하려는 경향이 크기 때문인 것으로 사료되어 진다. 이처럼 Te은 산소의 영향을 많이 받기 때문에 부분적으로 산화물이 존재할 경우 Te 침출 반응 속도에 영향을 줄 것이라 판단하였기 때문에 2가지 경우로 나누어 실험을 진행해주었다. 두 시료 모두 Table 4의 침출 조건하에 동일하게 실험을 진행해 주었다.

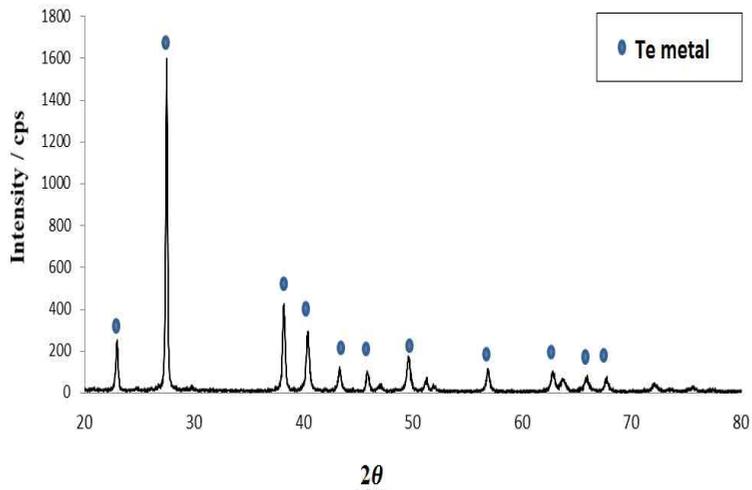


Fig. 5 The XRD pattern of virgin sample

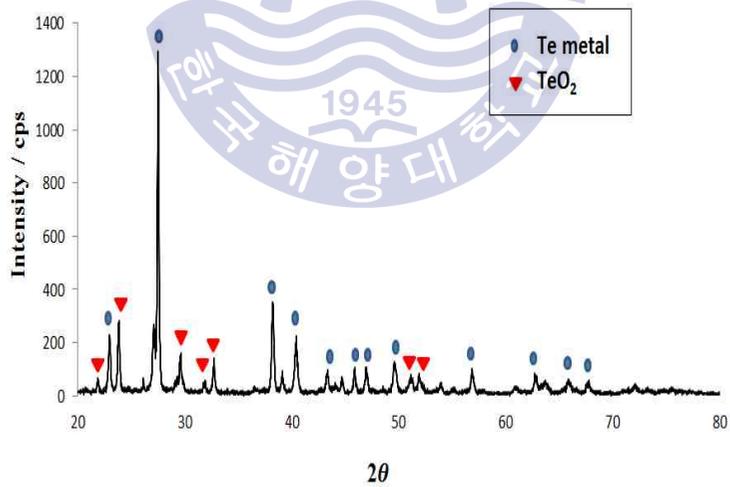


Fig. 6 The XRD pattern of partly oxidized sample

2.4 실험 결과

2.4.1 분쇄 직후 시료(virgin sample)

2.4.1.1 교반속도에 의한 영향

교반은 고체입자를 분산시켜 침출제와의 접촉을 용이하게 하므로 반응속도를 증가시킨다. 교반속도 증가에 따라 반응속도가 증가하다 일정한 교반속도에 도달하게 되면 반응속도 또한 일정해진다. 이는 침출액과 고체입자가 충분히 반응이 되었다는 것을 의미하므로, 교반속도에 의한 영향이 더 이상 존재하지 않는 구간까지 실험을 진행한 뒤 화학적 경향인 온도 및 농도에 따른 반응속도의 영향을 알아보아야 한다.

Fig. 7은 교반속도에 따른 실험 결과로, 염산농도 5M, 온도 90°C, 광액농도 10g/L, Air 주입량 200cc/min 조건하에서 교반 속도를 200rpm에서 700rpm까지 조절하여 시간에 따른 침출율을 알아보았다. 200rpm의 경우 360분대에서 약 40%의 침출율을 보였으나 400rpm이후부터 Te의 침출율이 99% 이상되는 것을 확인할 수 있다. 600rpm의 경우 400rpm에 비해 2시간이 단축된 240분내에 Te이 99% 이상 침출되는 것을 확인할 수 있다. 이는 교반속도가 증가함에 따라 용존산소의 양이 증가하여 반응속도가 향상된 것으로 사료되어진다. 600rpm 이후로는 반응속도의 차이가 미미하므로 600rpm을 고정하여 이후 실험을 진행하였다.

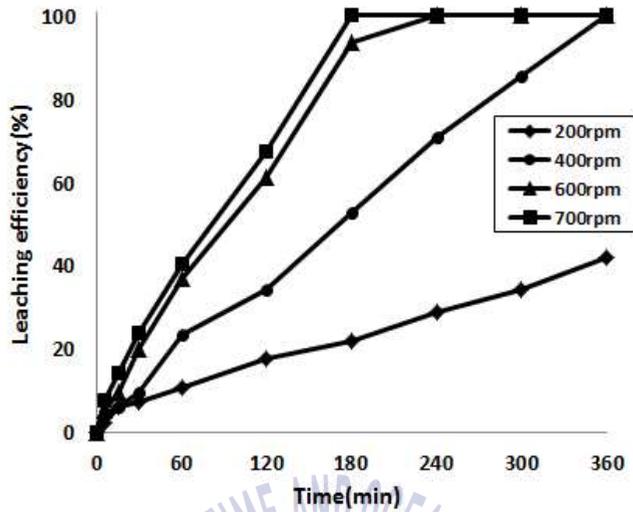
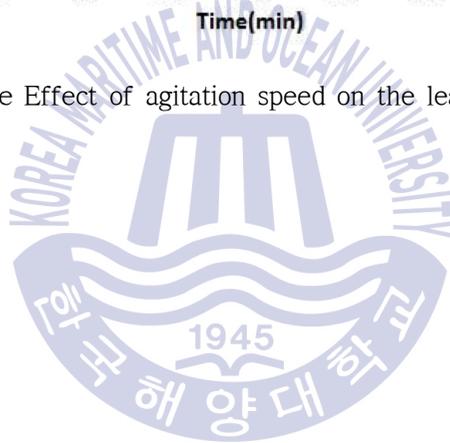


Fig. 7 The Effect of agitation speed on the leaching of Te



2.4.1.2 Air 주입량에 의한 영향

Te은 식(9)에서 보았듯이, 염산에 산소가 존재할 경우 침출이 가능한 것을 확인하였다. 그러므로 Te 침출에서의 산소의 영향력을 알아보기 위해 산소가 존재하지 않는 환경과 산소가 존재한 환경으로 나누어 실험을 진행하였다. 산소가 존재하지 않는 환경을 만들어주기 위해서 질소를 주입시켜주었고 산소가 존재하는 환경으로는 공기를 주입한 경우와 산소를 주입한 경우로 2가지 실험을 진행하였다. 추가로 아무것도 넣어주지 않은 상온상태(습식제련에서는 100℃ 이하의 온도 상태를 의미함)에서도 실험을 진행해주었다. 이는 실제공정에서 가스를 주입하기에 어려움이 있기 때문이다.

Fig. 8는 염산농도 5M, 온도 90℃, 광액농도 10g/L, 교반속도 600rpm 조건하에서 질소, 공기, 산소 주입에 따른 침출 실험 결과로, 산소가 존재하지 않는 상태에서는 360분대에 초기 침출율과 거의 일정한 값으로 침출이 거의 이루어지지 않는 것을 확인할 수 있었다. 공기를 주입하였을 때, 5분대에 약 5%의 침출율을 보였으나 산소가 Te의 침출을 활성화시켜 주어 180분대에 약 90%의 침출을 보이면서 240분대에 99%이상의 침출율을 보였다. 산소를 주입하였을 때는 5분대에 약 20%의 침출율을 보였고 180분대에 99% 이상의 침출을 보였다.

공기를 넣어주었을 때보다 산소를 넣어주었을 때 초기 침출율이 약 4배 이상의 차이를 보이며 반응 속도가 더 빠른 것을 확인할 수 있다. 이는 공기의 경우 산소 함량이 약 21%로, 질소 및 기타 기체들이 산소의 활동을 억제시켜 산소 함량이 100%로 구성된 경우보다 반응속도가 느린 것으로 사료되어진다. 이를 통해 산소의 양이 많을수록 반응속도가 증가하는 것으로 판단되어 공기 주입량에 따른 침출 실험을 진행하였다. Fig. 9은 공기 주입량에 따른 실험 결과로, 50cc/min에서 400cc/min까지 조절하여 실험을 진행하였다. 그 결과, 공기 주입량이 50cc/min과 100cc/min의 경우 360분대에서 약 90%의 침출율을 보였으나 200cc/min의 경우, 산소가 고체입자와 반응할 만큼 충분히 주입되어 240분 이내에 약 99%이상의 침출율을 보였고 200cc/min 이상에서는 침출율의 차이가 미미한 것을 확인할 수 있었다.

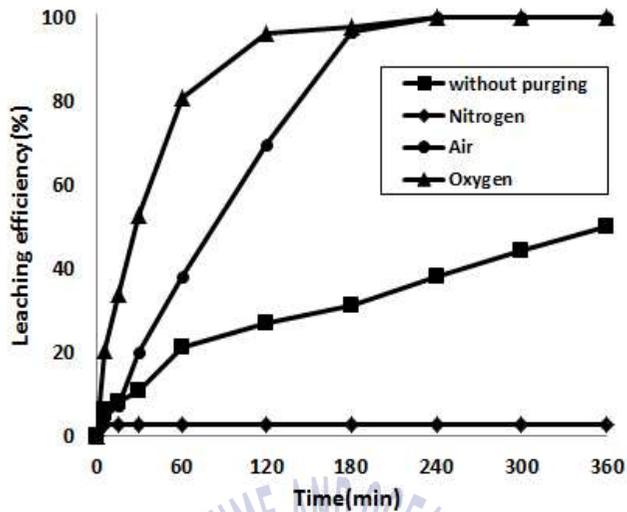


Fig. 8 The effect of N_2 , Air, O_2 purging on the leaching of Te

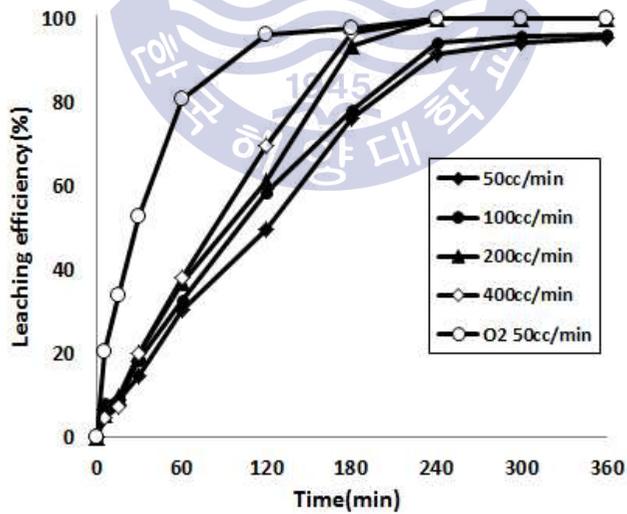
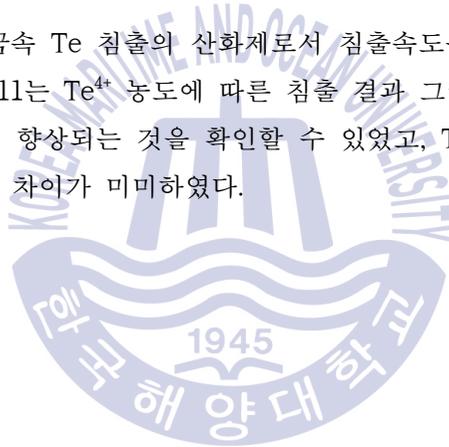


Fig. 9 The effect of air flow rate on the leaching of Te

2.4.1.3 Te^{4+} 농도에 의한 영향

염산에 산화제 Te^{4+} 을 투입하여 침출을 진행하였다. Fig. 10은 염산농도 5M, 온도 90°C, 광액농도 10g/L, 교반속도 600rpm, Air 주입량 200cc/min 조건하에서 Te^{4+} 의 투입여부에 따른 침출 결과 그래프이다. Te^{4+} 을 투입하지 않았을 경우, 360분대에 약 99%의 침출율을 보이는 반면 금속 Te이 Te^{4+} 과 1:1로 반응한다는 가정 하에 10000ppm의 Te^{4+} 을 투입해주었을 경우, 240분내에 99% 이상의 침출율을 보였다. 이는 제 2장 이론부분에서 말했듯이 산화제로 산소만을 넣어줄 경우 (Te^{4+} 을 첨가하지 않은 상태) 금속 Te이 이온화상태로 존재하려면 시간이 오래 걸리는 반면 산소에 Te^{4+} 이 더해지면 산화제의 기능이 향상되어 이온화되는 반응속도가 빨라지는 것으로 사료되어 진다.

이를 통해 Te^{4+} 이 금속 Te 침출의 산화제로서 침출속도를 증가시키는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 11는 Te^{4+} 농도에 따른 침출 결과 그래프로, Te^{4+} 농도가 증가함에 따라 침출율이 향상되는 것을 확인할 수 있었고, Te^{4+} 의 농도가 4000ppm 이상일 경우 침출율의 차이가 미미하였다.



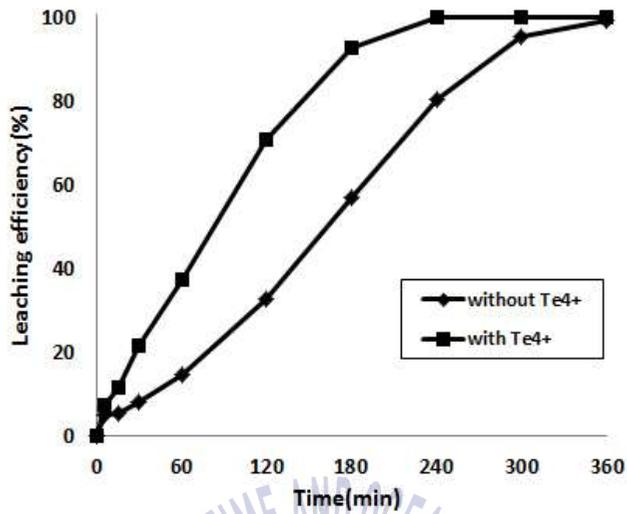


Fig. 10 The effect of Te⁴⁺ addition on the leaching of Te

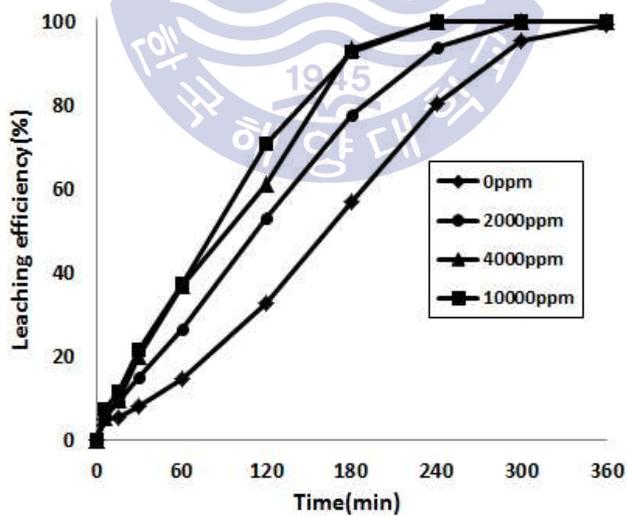


Fig. 11 The effect of Te⁴⁺ concentration on the leaching of Te

2.4.1.4 염산농도에 따른 영향

Fig. 12은 온도 90℃, 광액농도 10g/L, 교반속도 600rpm, Air 주입량 200cc/min 조건하에서 염산농도에 따른 침출 결과 그래프이다. 염산농도는 1M에서 5M로 변화시켜 실험을 진행해주었다. 1M과 3M의 경우 360분대에서 각각 약 4%, 약 10%의 침출율을 보였고, 5M의 경우 240분내에 99%이상의 침출율을 보였다. 이는 식 (15)처럼 Te이 염산과 반응하여 안정적인 형태인 $TeCl_4$ 로 존재하기 위해서는 Cl^- 의 양이 충분히 있어야 하지만 1M과 3M의 경우 Cl^- 의 양이 부족하였기 때문에 침출이 거의 이루어지지 않은 것으로 사료되어진다.

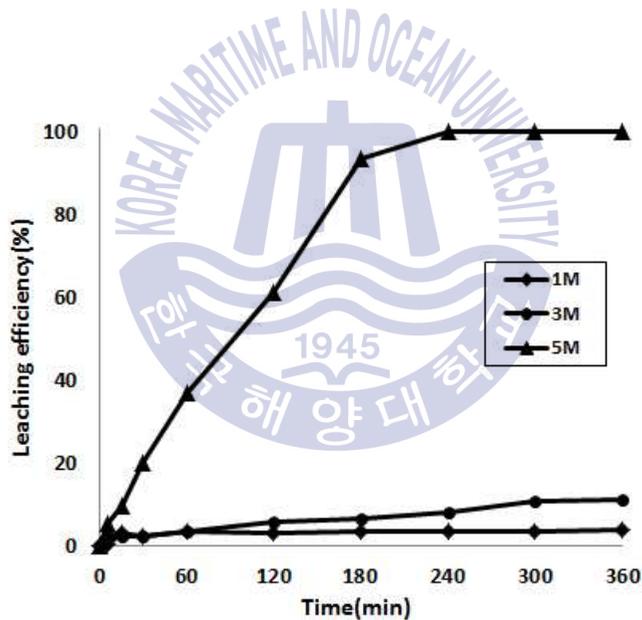


Fig. 12 The effect of HCl concentration on the leaching of Te

2.4.1.5 온도에 따른 영향

Fig. 13는 염산농도 5M, 교반속도 600rpm, Air 주입량 200cc/min, 광액농도 10g/L 조건하에서 온도에 따른 침출 결과 그래프이다. 온도는 50℃에서 90℃로 조절하여 실험을 진행한 결과, 50℃의 경우 360분대에서도 초기 침출율과 차이가 없는 것으로 침출이 이루어지지 않는 것을 확인할 수 있었고 70℃의 경우 약 40%의 침출율을, 90℃에서 240분 내에 99%이상의 침출율을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

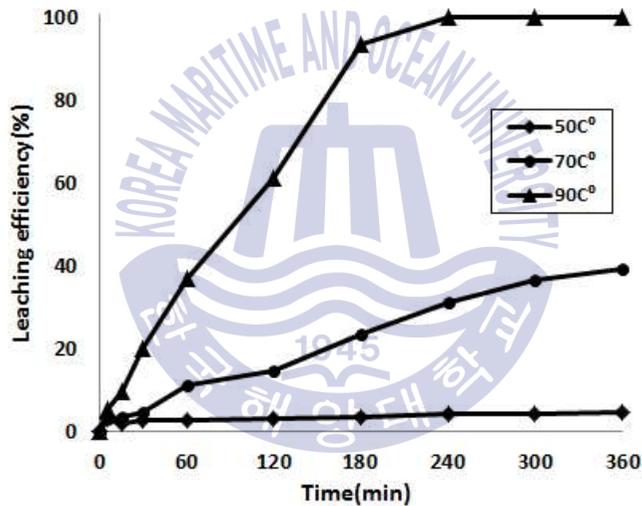


Fig. 13 The effect of temperature on the leaching of Te

2.4.1.6 광액농도에 따른 영향

Fig. 14는 염산농도 5M, 온도 90℃, 교반속도 600rpm, Air 주입량 200cc/min, 조건하에서 광액농도에 따른 침출 결과 그래프이다. 광액농도는 10g/L, 20g/L, 30g/L로 설정하여 실험을 진행하였다. 광액농도 20g/L(2%), 30g/L(3%)의 경우 360분대에서 각각 약 65%, 약 80%의 침출율을 보였고, 10g/L(1%)의 경우 240분대에 99%이상의 침출율을 보였다. 이는 투입된 시료의 양이 반응하는 용액에 비해 초과되어 이온화되지 못한 채 금속형태로 잔사에 잔존하는 것으로 사료되어진다.

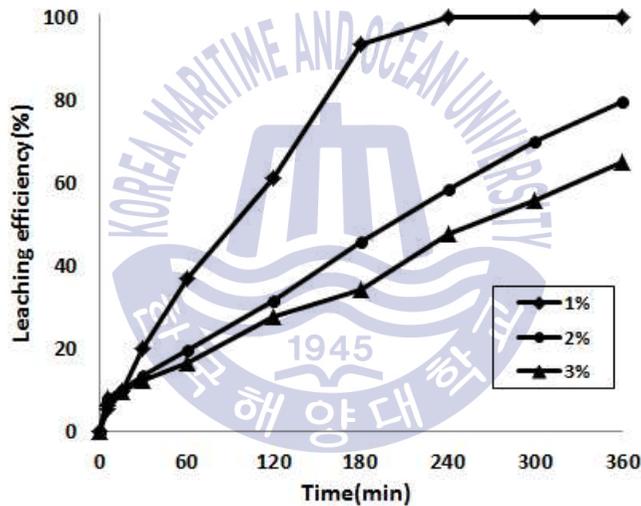


Fig. 14 The effect of pulp density on the leaching of Te

2.4.2 분쇄 후 시간이 지난 시료(partly oxidized sample)

2.4.2.1 Air 주입에 의한 영향

Fig. 15은 염산농도 5M, 온도 90°C, 교반속도 600rpm, 광액농도 10g/L 조건하에서 Air 유무에 따른 침출 결과 그래프이다. 분쇄 직후 시료 결과와 마찬가지로 산소가 존재하지 않는 경우 침출이 거의 이루어지지 않았고 산소가 존재하는 환경에서는 120분내에 99% 이상의 침출율을 보였다. 반면, Fig. 16에서 보듯이 초기 침출율은 분쇄 직후 시료 결과에 비해 약 30% 이상의 높은 침출율을 보였다. 이는 XRD 결과 그래프(Fig. 17)를 통해서 확인할 수 있다. 산소가 존재하지 않는 환경에서 금속 Te과 TeO₂ 산화물로 구성되어있던 시료가 침출 후 TeO₂ 산화물만 용액 내에 침출되고 금속 Te은 잔사로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이는 부분적으로 존재하는 TeO₂ 산화물이 초기에 3000ppm 이상의 Te⁴⁺으로 이온화되었기 때문에 금속 Te만으로 구성된 분쇄 직후 시료에 비해서 초기 침출율이 높은 것으로 사료되어 진다.

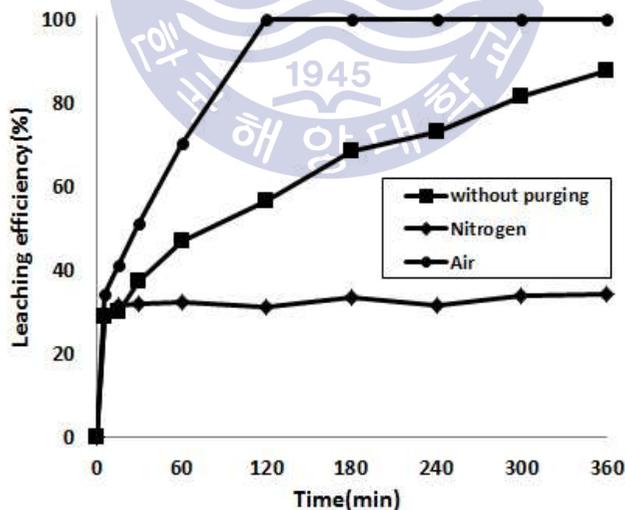


Fig. 15 The effect of N₂, Air purging on the leaching of Te

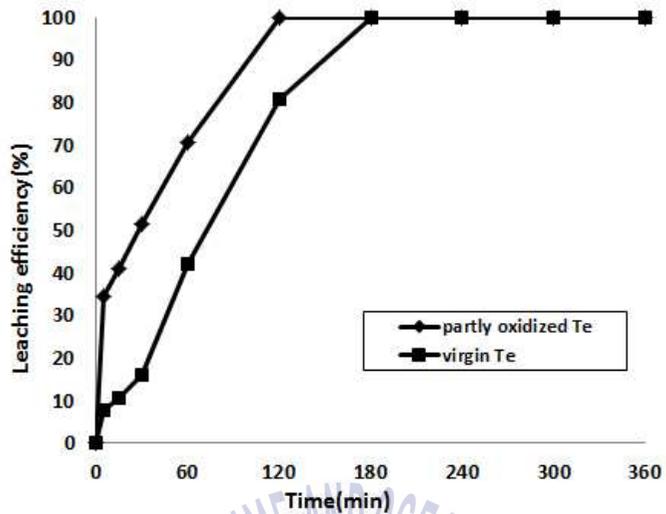


Fig. 16 The effect of sample condition

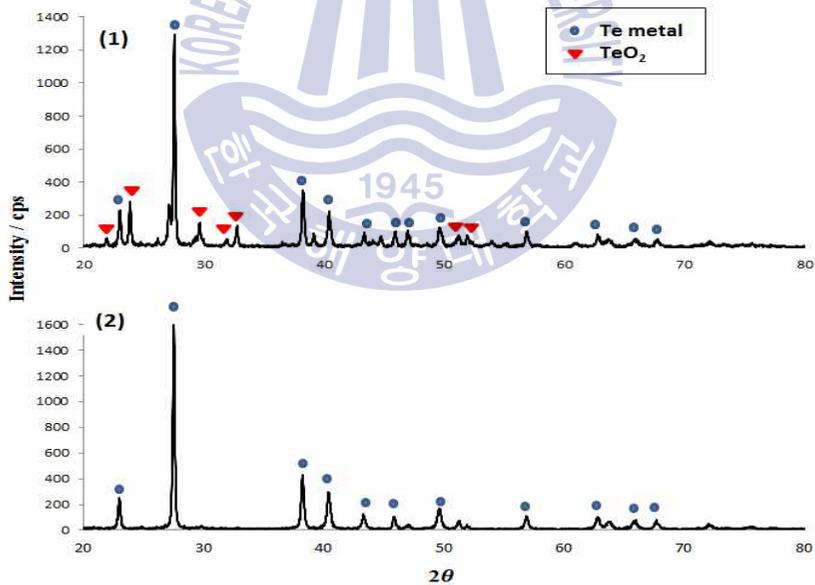


Fig. 17 The XRD results of Te residue

(1) Before leaching (2) After leaching with N_2 purging at 360min

2.4.2.2 Te⁴⁺ 농도에 의한 영향

Fig. 18는 염산농도 5M, 온도 90°C, 교반속도 600rpm, 광액농도 10g/L, Air 주입량 200cc/min 조건하에서 Te⁴⁺ 농도에 따른 침출 결과 그래프이다. 분쇄직후의 시료 결과와는 달리, Te⁴⁺의 농도가 증가했음에도 불구하고 침출율의 차이가 미미하였다. 이는 Air주입에 의한 영향에서 말했듯이, 초기에 TeO₂ 산화물이 용해되어 3000ppm 이상의 Te⁴⁺으로 이온화 되어, 추가로 넣어준 Te⁴⁺의 농도 0ppm, 2000ppm, 4000ppm의 경우 초기에 용해된 3000ppm의 Te⁴⁺이 더해져 3000ppm, 5000ppm, 7000ppm이 된다. 이는 금속 Te이 산화제 Te⁴⁺과 반응하기에 충분한 양의 Te⁴⁺이 존재하기 때문에 Te⁴⁺이 증가함에도 불구하고 더 이상 침출율이 증가되지 않는 것으로 사료되어진다.

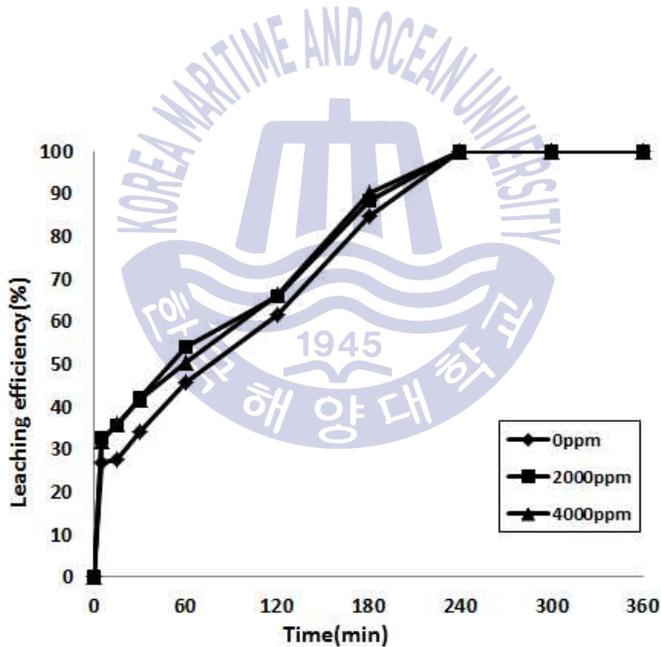


Fig. 18 The effect of Te⁴⁺ concentration on the leaching of Te

제 3 장 열전소자 침출거동 및 세멘테이션

3.1 실험이론

세멘테이션(Cementation)

세멘테이션 반응은 비금속에 의해 수용액 중에 용해된 더욱 귀한 금속을 환원하여 석출시키는 공정을 뜻한다. 식(16)은 Zn을 예시로 세멘테이션이 발생하는 반응을 보여주는 식이다. 이는 표준 전극 전위(E^0 , Standard Electrode Potential)차를 구동력으로 한 자발적인 반응으로써 전기화학적으로 표준 전극 전위가 낮은 금속을 보다 높은 전극 전위를 가진 금속 이온이 용해되어 있는 용액에 가함으로써 금속 이온을 환원하여 석출시키는 것을 말한다. E^0 의 값이 +로 커질수록 안정적이고, -로 커질수록 불안해져 산화되기 쉬운 성질을 가지게 된다.



Table 5은 열전소자의 구성원소인 Te, Bi, Sb, Cu, Sn의 E^0 값을 나타낸 표이다. 열전소자를 구성하는 원소들은 세멘테이션 현상에 의해 용액 중 Sn>Sb>Bi>Cu>Te 순으로 산화가 이루어지게 된다. 즉, E^0 값이 가장 작은 Sn이 먼저 이온화가 이루어지고 난 뒤 Sn 다음으로 E^0 값이 작은 원소들이 순서대로 이온화가 이루어지고 마지막으로 Te이 이온화가 이루어지는 것을 의미한다.

Table 5 Electrochemical reaction of the thermoelement

Electrochemical reaction	E^0 (V)
$Te^{4+} + 4e^- = Te$	+0.568
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0.337
$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	+0.215
$Sb^{3+} + 3e^- = Sb$	+0.152
$Sn^{4+} + 4e^- = Sn$	+0.01

Fig. 19은 염산에 넣어준 Te^{4+} 에 의한 세멘테이션 현상을 이용한 폐열전소자의 침출 공정도이다. 이를 통해서 Te을 다른 원소들로부터 분리시키는 과정에서 경제적인 공정 운영이 가능할 것으로 판단된다. 염산에 넣어준 Te^{4+} 에 의한 세멘테이션 현상으로 Te은 잔사로 존재하고 나머지 원소들은 용해되어 용액상으로 존재하게 되어 고액분리에 의해 Te 대부분을 분리할 수 있게 된다. 이때, Te 잔사에는 용해되지 못하고 잔사에 소량으로 존재하는 원소들이 있을 수 있기 때문에 Te의 순도를 더 높이기 위해 2차 염산 침출을 거치게 된다. 2차 염산 침출과정에서 잔사로 존재하던 Te은 최종적으로 Te^{4+} 로 이온화 되어, Te^{4+} 중 일부는 전해 채취와 같은 환원작용을 통해 Te을 금속상태로 채취할 수 있고 나머지 일부는 산화제 Te^{4+} 으로 염산 침출 시 재사용할 수 있어 경제적인 공정 운영이 가능할 것으로 사료되어진다.

따라서 본 연구에서는 폐열전소자를 이용하여 염산에 넣어준 Te^{4+} 유무에 따른 침출거동 및 세멘테이션 현상을 알아보고자 한다.

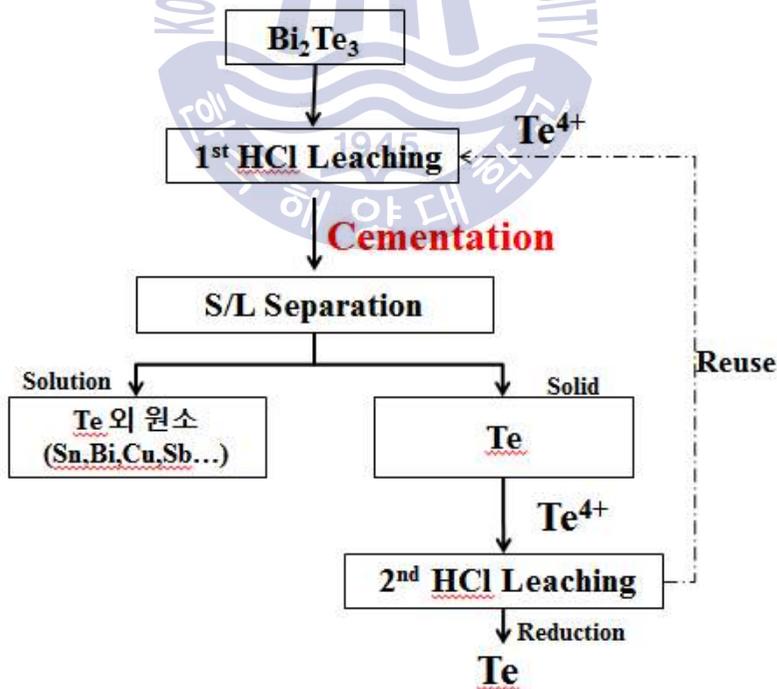


Fig. 19 The thermoelectric material's overall flow chart expected from this study

3.2 실험 배경 및 방법

제 2장에서 Te granule을 이용하여 염산에서의 금속 Te 침출거동에 관한 성질을 알아보았기 때문에 이러한 성질을 바탕으로 폐열전소자에 적용하여 열전소자를 구성하는 원소들의 침출 거동이 어떠한지 알아보려고 한다. 실험 방법은 제 2장에서 진행한 침출요소와 동일한 조건으로 ① Te^{4+} 과 산소가 모두 존재하는 경우 ② Te^{4+} 만 존재하는 경우 ③ 산소만 존재하는 경우 ④ Te^{4+} 과 산소 모두 존재하지 않는 경우 총 4가지로 나누어 실험을 진행해주었다.

분석방법은 일정 시간 간격으로 용액을 실린지로 채취하여 열전소자의 구성요소 중 약 1% 이상으로 존재하는 원소를 중심으로 분석해주었다. Te, Sb, Sn은 1M HCl으로 희석하였고, Bi, Cu는 2% HNO_3 로 희석하였다. 희석한 용액은 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer; Optima 8300, Perkin elmer)를 통해서 용액 중 금속 농도를 분석하였다.



3.3 시료 특성

3.3.1 열전소자

본 연구에서는 차량용 냉각/온열 좌석 시트에 사용되었던 폐열전소자를 시료로 이용하였다. 열전소자는 절연층, 전도체, 반도체로 구성된다. 금속들은 전도체와 반도체에 존재하므로 절연층을 전도체와 반도체로부터 분리하여 금속들이 존재하는 부분만 -200mesh로 분쇄하여 이용해주었다(Fig. 20). 열전소자를 구성하는 원소들의 화학적 조성은 ICP 분석 결과 Table 6와 같다. 열전소자 중 Te이 약 31%, Bi가 약 21%, Sb가 약 8%로 전체 중 60%를 차지하고 있었다. 그 외에는 Cu, Sn, Fe 등이 미량 존재하였다. Fig. 21은 열전소자의 XRD 분석결과로, Bi와 Te이 Bi_2Te_3 형태 또는 Sb가 포함되어 있는 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 화합물 형태로 존재하고 있었다. 일반적으로 Te은 대부분이 4가 Te 이온 형태로 존재하지만, 열전소자와 같이 다른 금속들과 화합물형태로 존재할 경우, -2가 Te 형태로 존재하게 된다.

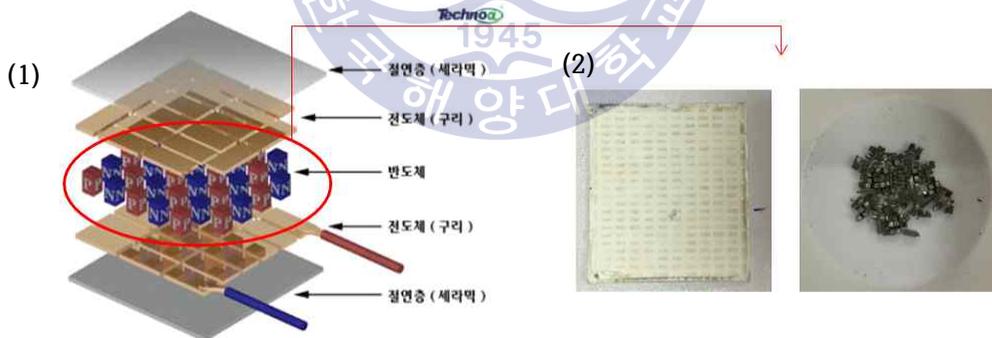


Fig. 20 (1) The design of the thermoelectric material

(2) Separation of the thermoelectric material

a. Insulator b. conductor and semiconductor

Table 6 Chemical composition of the thermoelectric material

Element	Te	Bi	Sb	Cu	Sn	Fe	Se	Pb	Ets
Content (wt.%)	31.03	21.31	7.79	2.79	1.2	0.77	0.59	0.53	33.99

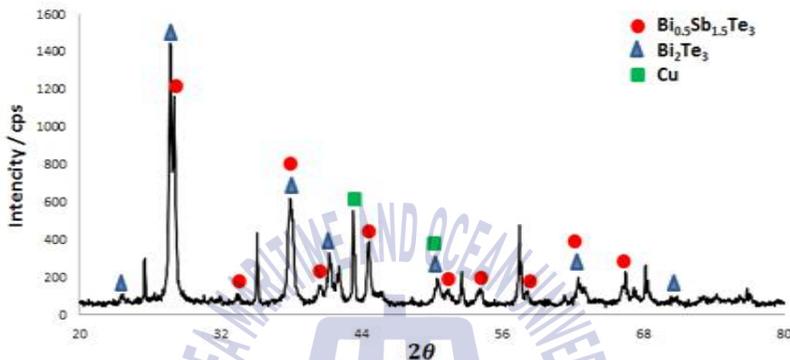


Fig. 21 The XRD result of thermoelectric material

3.2.2 모사샘플

열전소자의 침출과정에서 발생하는 세멘테이션(Cementation) 현상을 구체적으로 알아보기 위해서 주요 원소들을 중심으로 열전소자의 같은 구성 비율로 양을 늘려 모사샘플을 만들어 주었다. 모사샘플은 열전소자 구성원 중 1% 이상 차지하는 원소 Te, Bi, Sb, Cu 4가지 원소를 중심으로 만들었다. Sn의 경우 양이 작아 5분 이내에 용해되기 때문에 다른 원소들의 침출 거동에 영향을 주지 않는 것으로 판단되어 Sn을 제외시켰다. 모사샘플에 사용된 시약은 Te granule(99.99%), Bi granule(99.99%, JUNSEL), Cu powder(99.85%, KANTO), Sb power(99.5%, Alfa Aesar)이고 열전소자와 같은 크기로 각각 -200mesh로 분쇄하여 체질해주었다.

3.4 실험 결과

3.4.1 산소 존재할 때 Te^{4+} 유무에 의한 영향

Fig. 22과 Fig. 23는 염산농도 5M, 온도 90°C, 교반속도 600rpm, 광액농도 10g/L, Air 주입량 200cc/min 조건하에서 Te^{4+} 농도에 따른 침출 결과 그래프이다.

Fig. 22은 산소와 Te^{4+} 모두 존재할 때의 그래프이다. 15분대까지 Te이 침출되지 않는 동안, Te 외 다른 원소들이 99% 이상 침출되는 것을 확인할 수 있고, Te은 120분대에 99% 이상 침출되는 것을 확인할 수 있다. Bi와 Cu의 경우 30분대 이후로 침출율이 감소하는 경향이 있지만 침출율이 약 97% 이상으로 침출율 차이가 미미하였다.

Fig. 24은 Fig. 22과 Fig. 23를 종합한 그래프로, Sn과 Te을 제외한 원소들의 침출율을 나타낸 그래프이다. Sn과 Te의 경우 침출율 차이가 미미하므로 제외시켰다. Fig. 24은 산소 존재 시 Te^{4+} 의 유무에 따른 원소들의 침출율 차이를 나타낸 것으로 Te^{4+} 이 존재할 경우 침출 반응 속도가 더 빠른 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 반응은 넣어준 Te^{4+} 에 의해 세멘테이션 현상이 발생하여 Te 보다 낮은 표준 전극 전위를 가지는 원소들이 Te이 환원되는 동안 산화환원 반응에 의해 산화되려는 경향이 더 커져 침출율이 더 높은 것으로 사료되어진다. 이러한 결과는 채취한 시료에 따른 오차일 수도 있기 때문에 일정한 양의 모사샘플을 이용하여 Te의 세멘테이션 현상이 맞는지 확인해보았다.

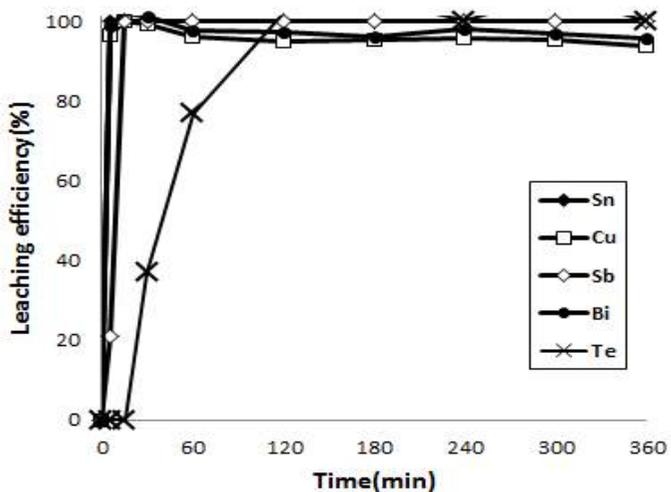


Fig 22 The leaching efficiency of the thermoelectric material with air purging and Te^{4+} addition

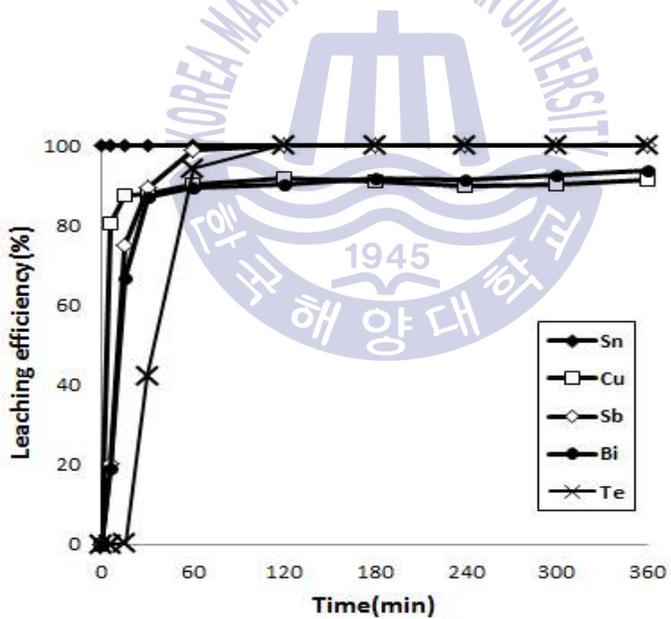


Fig 23 The leaching efficiency of the thermoelectric material with air purging and without Te^{4+}

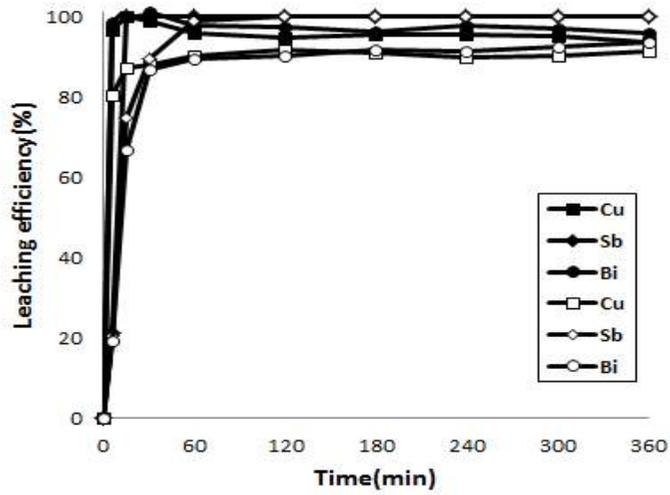


Fig. 24 The leaching efficiency of Cu, Sb, Bi from the thermoelectric material with air purging

(A) Black color ; adding Te^{4+} (B) White color ; no adding Te^{4+}

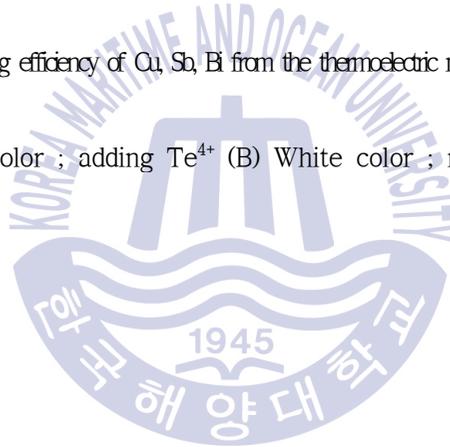


Fig. 25와 Fig. 26은 모사샘플을 이용하였을 때의 침출을 그래프로, 침출 조건은 열전소자의 침출조건과 동일하게 진행해주었다. Fig. 25는 산소와 Te^{4+} 모두 존재할 때의 경우로, 30분 내에 Te를 제외한 모든 원소들이 침출이 되고나서야 Te이 침출되기 시작했다. 이는 산화되는 경향이 $Sb > Bi > Cu > Te$ 순으로 제 3장 이론에서 언급한 Te의 세멘테이션 현상에 적합한 것을 확인할 수 있었다(Table 5 참조). Te의 세멘테이션 현상은 식(17)~식(19)과 같이 나타낼 수 있다.



Fig. 26는 Te^{4+} 을 넣어주지 않았을 때의 그래프로, Fig. 25에 비해 상대적으로 침출 반응 속도가 느려 60분대에 Sb, Bi, Cu 모두 99% 이상의 침출율을 보였고 Te의 경우 90분대에 99% 이상의 침출율을 보였다. Sb, Bi, Cu의 침출 반응은 식(20)~식(24)을 통해서 설명이 가능하다.



식(20)~식(22)은 Sb의 침출과정으로, 염산에 산소가 존재할 경우 Sb가 산소와 반응하여 용해되기 쉬운 형태인 Sb_2O_3 산화물 형태로 전환되어 염산에 침출이 가능해진다(Anderson, 2012). 이와 마찬가지로, Bi와 Cu 역시 산소와 반응하여 염산에 침출이 가능해진다(식(23) - 식(24)).



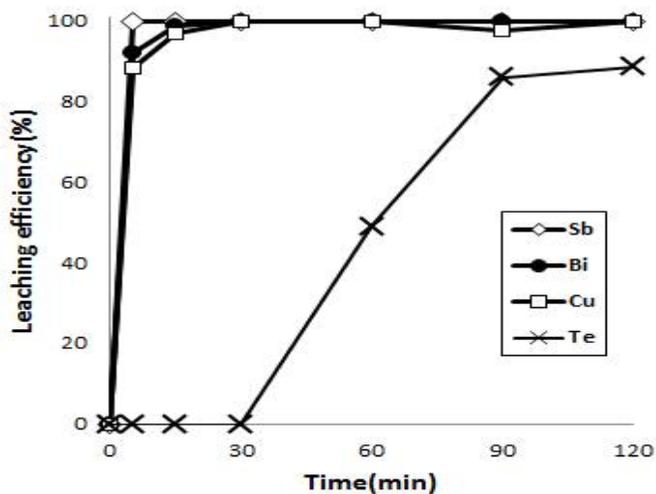


Fig. 25 The leaching efficiency of the copy sample with air purging and Te^{4+} addition

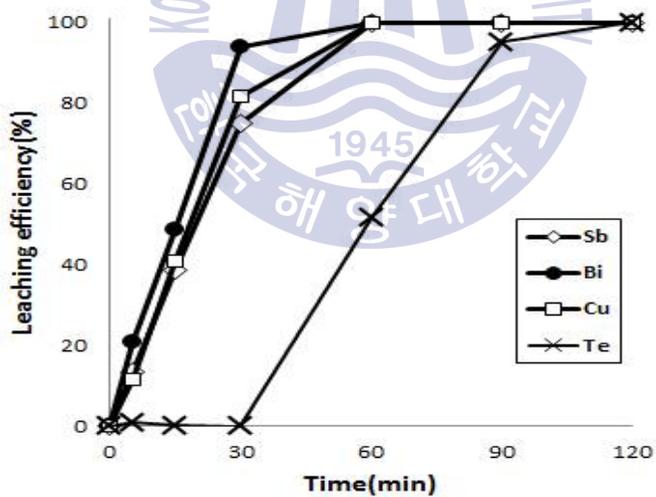


Fig. 26 The leaching efficiency of the copy sample with air purging and without Te^{4+}

3.4.2 산소 존재하지 않을 때 Te^{4+} 유무에 의한 영향

Fig. 27과 Fig. 28는 염산농도 5M, 온도 90°C, 교반속도 600rpm, 광액농도 10g/L, 질소 주입량 200cc/min 조건하에서 Te^{4+} 에 따른 침출 결과 그래프이다.

Fig. 28은 Te^{4+} 과 산소 모두 존재하지 않을 때의 그래프로, Sb, Bi, Te는 침출이 거의 발생하지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 Tibor (2002)에 따르면 Sb와 Bi은 비산화성 산(nonoxidizing acid)에서는 용해되지 않고 산화성 산(oxidising acid)에서 용해되기 때문이라고 한다. 비산화성 산이란 염산과 황산처럼 산의 음이온이 H^+ 보다 더 약한 산화제를 의미하고, 산화성 산은 비산화성산과는 반대의미로 질산과 같은 용액을 의미한다. Te의 경우 제 2장에서 보았듯이 Fig. 8을 통해 산소가 존재하지 않는 환경에서는 침출이 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다. Cu의 경우, Sb, Bi처럼 산소가 존재하지 않을 경우 염산에 용해되지 않는 원소이지만 약 10%의 침출율을 보인 것은 양이 작아 온도에 의해 침출이 이루어진 것으로 사료되어진다.

Fig. 27은 Te^{4+} 을 넣어준 경우로, 산소가 존재하지 않을 경우 침출이 잘 되지 않았던 Bi, Cu는 5분 이내에 99% 이상의 침출율을 보였고, Sb의 경우 360분대에서 86%의 침출율을 보였다. 이와 같은 결과는 Te의 세멘테이션 현상에 의해 침출이 가능해진 것으로 사료되어진다.

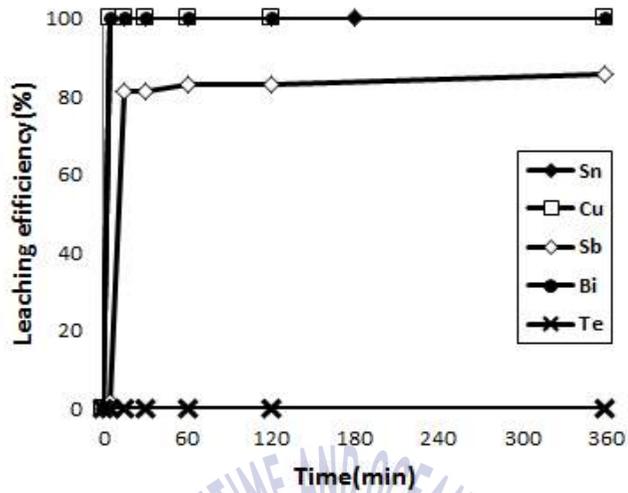


Fig 27 The leaching efficiency of the thermoelectric material with N_2 purging and Te^{4+} addition

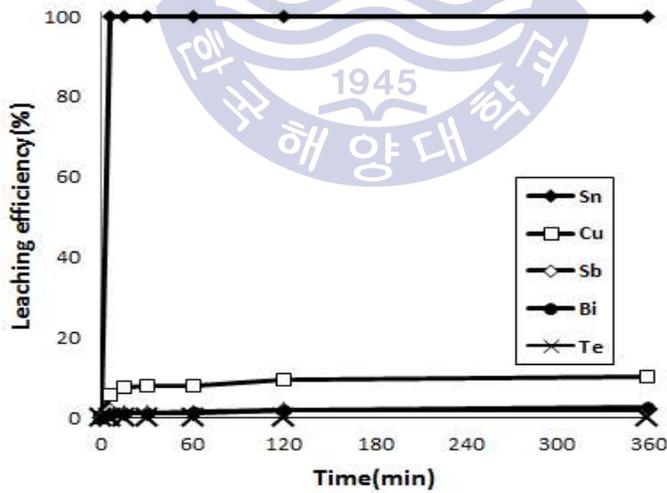


Fig 28 The leaching efficiency of the thermoelectric material with N_2 purging and without Te^{4+}

3.4.3 상온에서의 Te^{4+} 유무에 의한 영향

Fig. 29과 Fig. 30은 염산농도 5M, 온도 90°C , 교반속도 600rpm, 광액농도 10g/L 조건하에서 Te^{4+} 농도에 따른 침출 결과 그래프이다. Fig. 29은 상온에서 Te^{4+} 이 존재할 때의 경우로 Fig. 22와 마찬가지로 Te의 세멘테이션 현상이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 Fig. 22에 비해서 Bi, Cu가 5분대에 99% 이상의 침출율을 보이던 것이 360분 동안 약 90%로 일정한 침출율을 보이는 것을 확인할 수 있다. 또한, Te도 60분대에서 침출율이 약 78%를 보이던 것이 상온에서는 약 31%의 침출율을 보였다. 이를 통해 공기를 넣어준 것에 비해서 상온에서 침출 반응 속도가 더 느린 것을 확인할 수 있었다. 이는 상온에 비해 공기를 주입해줄 경우 존재하는 산소의 양이 많아져 시료 속 Te과 반응하는 양이 상대적으로 많아져 넣어준 Te^{4+} 외에도 시료로부터 얻어진 Te^{4+} 이 더해지면서 Te 보다 표준 전극 전위가 낮은 다른 원소들을 산화시키는 속도를 증가시켜 주었기 때문에 공기를 주입해준 것에 비해서 상온의 경우 침출 반응 속도가 느린 것으로 사료되어진다.

Fig. 30은 Te^{4+} 을 넣지 않은 그래프로, Fig. 29에 비해 침출 반응 속도가 느려 Bi의 경우 240분대에서 99%이상의 침출율을, Sb의 경우 60분대에서 약 90% 이상의 침출율을, Te의 경우 360분대에서 약 84%의 침출율을 보였다.

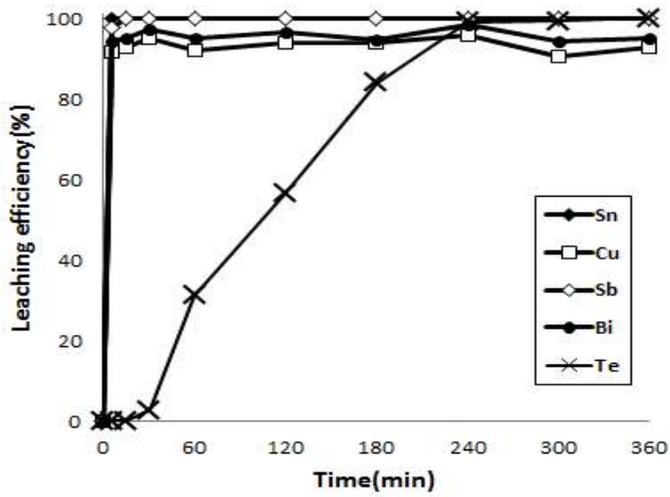


Fig. 29 The leaching efficiency of the thermoelectric material without purging and Te^{4+} addition

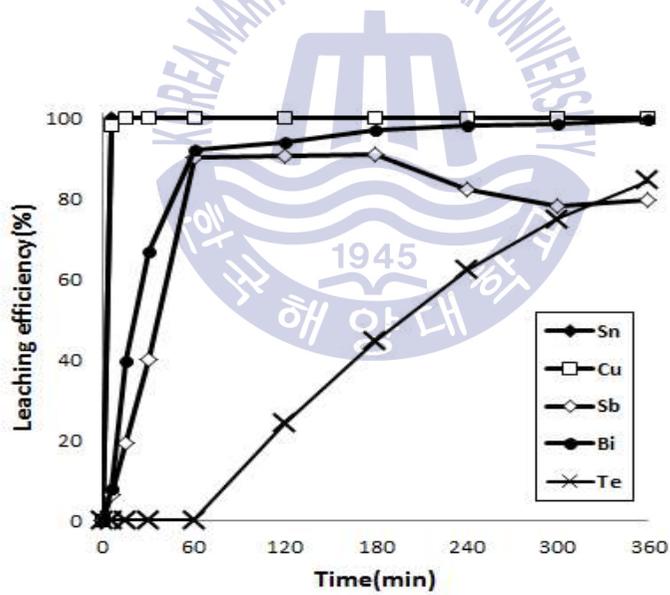


Fig. 30 The leaching efficiency of the thermoelectric material without purging and without Te^{4+}

제 4 장 결론

본 연구에서는 Te에 관한 성질을 알아보기 위해서 Te granule을 이용하여 염산에서의 Te 침출거동을 확인한 뒤, 폐열전소자에 적용시켜 폐열전소자를 구성하는 Te와 Sn, Sb, Bi, Cu의 침출거동을 확인해보았다.

1. 금속 Te은 염산에서 침출이 되지 않지만 산소가 존재할 경우 침출이 가능해진다. 염산에 질소를 주입 하여 산소를 차단시켜 준 결과, 360분 동안 침출이 이루어지지 않았으나 산소가 존재할 경우 99% 이상의 침출율을 보였다.

2. 금속 Te은 상온에 장시간 방치시킬 경우 공기 중 산소와 반응하여 부분적으로 TeO₂ 형태의 산화물이 존재하기 때문에 Te granule을 분쇄 직후 침출에 사용한 샘플에 비해서 분쇄 후 상온에 방치시킨 뒤 침출에 사용한 샘플의 초기 침출율이 약 30% 이상 높았다.

3. 금속 Te은 주입시켜준 공기의 함량에 비례하여 침출 반응 속도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 50cc/min만큼 산소를 주입시켜주었을 때 400cc/min만큼 공기를 넣어준 것에 비해서 침출 반응 속도가 더 빠른 것을 확인할 수 있었다. 이는 공기의 경우 산소가 약 21%로 구성되어 있고 그 외 질소 및 다른 기체들이 존재하여 Te와 산소와의 반응을 방해하기 때문에 공기에 비해서 산소만 주입시켜준 경우의 침출 반응속도가 빠른 것으로 판단된다.

4. 금속 Te은 산소 존재 시 침출이 가능하지만 이온화되는 속도가 느리기 때문에 산화제 Te⁴⁺을 추가로 넣어주면 침출 반응 속도가 더 빨라진다.

산소가 존재 시, 산화제 Te⁴⁺을 넣어주지 않을 경우 360분대에 99% 이상의 침출율을 보이는 반면 Te⁴⁺을 넣어줄 경우 240분대에서 99% 이상의 침출율을 보여 시간이 단축되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Te⁴⁺과 산소가 동시에 주입될 경우 시너지 효과로 침출 반응 속도가 더 빨라졌기 때문이다.

5. 금속 Te은 교반속도가 빨라질수록, 산화제 Te⁴⁺의 농도, 온도와 염산의 농도가 증가할수록, 광액농도가 감소할수록 침출 반응속도가 빨라지는 것을 확인하였다.

염산에서 금속 Te 침출의 최적의 조건은 염산농도 5M, 반응온도 90℃, 교반속도 600rpm, 공기 주입량 200cc/min, 광액농도 10g/L이다.

6. 폐열전소자의 경우, 산화제 Te^{4+} 에 의해 세멘테이션 현상이 발생하여 Te이 환원되는 동안 Sn, Cu, Bi, Sb는 산화되어 침출되는 것을 확인하였다. 산소와 Te^{4+} 가 모두 존재할 때, 5분대에서 Sn, Cu, Bi, Sb가 모두 99%이상의 침출율을 보이는 반면 Te은 30분대 이후로 침출되기 시작했다. 이는 산화제 Te^{4+} 가 Te보다 낮은 표준 전극 전위를 가지는 원소들을 먼저 산화시키는데 사용되었기 때문에 산화환원반응에 의해 Te은 침출되지 않고 환원된 것으로 판단된다.

폐열전소자의 Te^{4+} 의 세멘테이션 현상을 이용한 Te 분리 공정의 최적의 조건은 염산 용액 5M, 반응온도 90℃, 교반속도 600rpm, 광액농도 10g/L, 공기 주입량 200cc/min 으로 5분 이내로 다른 원소들로부터 Te을 분리할 수 있다.



감사의 글

석사의 길을 택할 당시만 해도 과연 내가 할 수 있을까? 라고 겁부터 먹던 제가 졸업을 하게 되었습니다. 이는 주위의 도움이 없었다면 졸업을 성공적으로 끝마치지 못했을 거라 생각이 듭니다.

2학년때 유경근 교수님의 일반화학 수업을 시작으로 자원처리공학 수업 등을 들으면서 자처리 실험실에 대한 관심을 가지게 되었고, 4학년 때 자처리 실험실에서 캡스톤을 계기로 대학원이라는 길을 택하게 되었습니다. 대학원생활 동안, 유경근 교수님 덕분에 평소 해보지 못할 값진 경험들을 할 수 있었고 전공에 대해서 많이 부족한 지식들을 교수님의 조언과 가르침으로 채울 수 있었습니다. 부족한 저를 받아주셔서 정말 감사드립니다.

또한, 학부생 시절 현실적인 조언을 해주신 상담 교수님 윤지호 교수님께도 감사드립니다. 또한, 많이 바쁘실텐데 논문을 꼼꼼하게 봐주신 정우근 교수님께도 감사드립니다. 교수님들 덕분에 무사히 졸업을 할 수 있게 되었습니다. 진심으로 감사드립니다.

그리고, 대학원생활을 함께 보낸 1살 어린 동생이지만 배울점이 많았던 언니같은 우리 현지, 현실적인 조언을 많이 해준 문철이 오빠, 친구 같은 상현이 오빠, 만언니 은옥 언니 덕분에 힘든 대학원 생활을 즐겁고 행복하게 보낼 수 있었습니다. 또한, 우리 실험실 막내 귀염둥이 수진이, 인도에서 함께 어려운 시간을 보낸 주미, 실험실은 다르지만 힘들 때 마다 옆에 있어 주는 우리 예술이, 함께 밥을 먹으며 재밌는 대화를 나눴던 물담 친구들 수윤이 오빠, 다운이, 예리에게도 감사드립니다. 또한, 저희들을 위해서 항상 뒤에서 도와주시는 안숙현 조교언니와 김민혜 사업단언니에게도 감사드립니다.

마지막으로, 제가 끝까지 대학원생활을 마칠 수 있도록 옆에서 항상 응

원해주고 힘들때나 슬플때 투정을 부려도 다 받아주었던 우리가족 엄마, 아빠, 오빠에게도 감사드립니다.

대학원생활을 하면서 힘들 때도 있었으나 주위의 좋은 사람들 덕분에 금세 극복할 수 있었습니다. 그분들께 머리 숙여 다시 한번 감사의 인사를 전달하고 싶습니다. 그분들의 고마움을 잊지 않을 것이며, 그 은혜에 보답할 수 있는 더욱더 성장한 노경남이 되어 뵙도록 하겠습니다.



참고문헌

- 강중윤, 정우석, 2014. 2014년 에너지 하베스팅 산업화 동향: 세라미스트, 17(2), pp.38-41.
- 김대기, 이필우, 김재성, 2014. 특허정보를 활용한 에너지 하베스팅 기술의 기술 경쟁력 분석: 한국, 미국, 일본, 중국을 중심으로: 기술혁신학회지, 17(1), pp.25-44.
- 김운호, 2015. 차세대 에너지 하베스팅 기술에 대한 고찰 [Online] Available at : <https://www.cheric.org/files/research/ip/p201502/p201502-101.pdf> [Accessed 23 Novemver 2017]
- 김효섭, 홍순직, 2012. 텔레늄 소재의 현황 및 재자원화 기술동향. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 19(3), pp.232-238.
- 박명하, 2004. 분말야금법으로 제조된 Bi_2Te_3 계 열전재료에 관한 연구. 석박사학위논문. 인천: 인하대학교.
- 신·재생에너지 센터, 2016. 2016 신·재생에너지 백서, 대구: 한국에너지공단.
- 엘지 비즈니스 인사이트, 2016. 그린에너지 시대의 새로운 자원 전쟁, 서울: 엘지 경영개발원.
- 엄희택, 김수식, 2012. 일반금속제련. 문운당: 서울
- 윤재호, 2008. 화합물 박막 태양전지: 물리학과 첨단기술, 17(7/8), pp.20-24.
- 융합연구정책센터 KIST, 2015. 차세대 에너지 하베스팅 기술, 서울: 융합연구정책센터 KIST.
- 조병진, 2012. 국내·외 열전소자 연구동향: 전기전자재료, 25(2), pp.38-47.
- 최한신, 김용환, 지울권, 2010. 희유금속산업 및 자원순환 동향: 한국공업화학회, 13(1), pp.20-29.
- 한국방송통신전파진흥원, 2014. CIGS 박막 태양전지 기술 동향과 전망, 서울: 한국방송통신전파진흥원.
- 한국전자통신 연구원 ETRI, 2008. 고효율 열전소자 기술, 대전: 한국전자통신 연

구원.

한국환경산업기술원, 2016. *CdTe 박막 태양전지의 기술 동향*, 서울: 한국환경산업 기술원.

Anderson, C.G., 2012. The metallurgy of antimony. *ELSEVIER*, *Chemie der Erde*72(2012)S4, pp.3-8.

Bard, A.J., Parsons, R. & Jordan, J., 1985. *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Marcel Dekker: The United States of America.

Tibor, P., 2002. The Group Va Elements(N, P, As, Sb, Bi) and Their Principal Anions and Cations [Online](Update 20 February 2007) Available at: <http://www.inc.bme.hu/en/subjects/inchem/syllabus/36-77.pdf> [Accessed 27 October 2017]

Hait, J., et al., 2002. Some studies on sulfuric acid leaching of anode slime with additives, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.41, No.25, 6593-6599, 2002.

Have, I. & Jordanov, N., 1974. Separation of tellurium(IV) by solvent extraction methods, *ELSEVIER*, *Talanta*, Vol 21, pp. 1013-1024.

Park, I.H., et al. 2017. Leaching of Copper from Cuprous Oxide in Aerated Sulfuric Acid. *J-STAGE*, 58(2017), No. 10, pp.1500-1504.

Pilgaard, M., 2016. Antimony Chemical reactions [Online](Update 24 April 2017) Available at: <https://pilgaardelements.com/Antimony/Reactions.htm> [Accessed 20 October]

Mohammad, 2014. *Kinetics of selenium and tellurium removal with cuprous ion from copper sulfate-sulfuric acid solution*, Ph.D. Vancouver: British Columbia. [Wien] 1976 II, pp. 225-232.

Ningfei, L., & Hongguan, X., 2012. Bioleaching of Low Grade Tellurium Sulfide Mineral, *ELSEVIER*, *Energy Procedia* 16(2012), pp. 946-951.

Jeon, S.H., Yoo, K.K. & Alorro, R.D., 2017. Separation of Sn, Bi, Cu fromm

Pb-free solder paste by ammonia leaching followed by hydrochloric acid leaching, *ELSEVIER, Hydrometallurgy* 169(2017), pp. 26-30.

Sargar, B.M., & Anuse, M.A., 2001. Liquid-liquid extraction study of tellurium(IV) with N-n-octylaniline in halide medium and its separation from real samples, *ELSEVIER, Talanta* 55(2001), pp. 469-478.

United States Department Of The Interior, 1995. *Recovering Cadmium and Tellurium From Thin-Film Photovoltaic Device Scrap*, United States: BUREAU OF MINES.

United States Geological Survey (USGS), 2017. *Selenium and Tellurium Statistics and Information* [Online] (Updated 11 April 2017) Available at : <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/selenium/> [Accessed 25 October 2017]

Zanotti, L., & Licci, F., 1976. Determination of Chloride and Bromide in Lead Telluride and Bismuth Telluride Systems. *Springer-Verlag, Mikrochimica Acta* [Wien] 1976 II, pp. 225-232.

Zhao-min, S., & Ya-jie, Z., 2011. Preparation of high pure tellurium from raw tellurium containing Cu and Se by chemical method. *ELSEVIER, Nonferrous Met. Soc. China* 21(2011), pp.665-672.