

電子스크랩의 微生物 浸出液으로부터 구리 및 주석의 회收到에 관한 研究†

†安在禹·金明云*·鄭鎮己**·李在天**

大眞大學校 新素材工學科, *大眞大學校 環境工學科, **韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Recovery of Cu and Sn from the Bioleaching Solution of Electronic Scrap†

†Jae-Woo Ahn, Meong-Woon Kim*, Jin-Ki Jeong** and Jae-Chun Lee**

Dept. of Advanced Materials Sci. & Eng., Daejin University, Korea

*Dept. of Enviromental Eng., Daejin University, Korea

**Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Korea

요 약

미생물 침출과 용매추출 기술을 이용하여 전자스크랩중의 구리 및 주석의 회수에 관한 연구를 실시하였다. *Aspergillus niger*를 이용한 미생물 침출시 신진대사 작용에 의해 구연산(citric acid)이 생성되며 이러한 구연산에 의해 전자스크랩중의 구리, 철, 주석, 납 등의 성분이 침출된다. 이러한 침출용액으로부터 먼저 10 vol.% LIX84를 이용하여 선택적으로 구리를 추출할 수 있었고, LIX84에 의해 추출·분리된 구리는 전해채취공정을 거쳐 99.9%의 금속 구리로 회수가 가능하였다. 한편, 구리가 추출·분리된 침출여액에서 주석을 회수하기 위해서 10% Alamine336을 이용하여 철 및 주석을 추출하고, 철 및 주석이 추출된 유기상을 NaCl용액을 탈거제로 사용함으로써 순수한 철 및 주석의 혼합용액을 얻었다. 이러한 혼합용액에서 침분말을 이용한 치환법으로 주석을 금속상태의 침전물로 회수가 가능하였다.

주제어 : 전자스크랩, 구연산, 미생물침출, 곰팡이균, 구리, 주석

Abstract

A study for recovering of copper and lead from electronic scraps has been carried out using a combination of bioleaching and solvent extraction. It was found that the citric acid generated by *Aspergillus niger* could be an imporant leaching agent acting in the solubilization of copper, iron, lead and tin from the electronic scrap. Copper could be selectively extracted by 10% LIX84 from the leaching solution and it recoved 99.9% of metallic copper by electrowinning process. Tin and iron were extracted from the remaining solution by 10% Alamine336 and stripped by NaCl solution. Finally, tin could be recovered as a metallic precipitates from the mixed solution of tin and iron by cementation with iron powder.

Key words : electronic scrap, citric acid, bioleaching, *Aspergillus niger*, Copper, Tin

1. 서 론

최근에 환경친화적인 금속제련기술의 요구와 저품질광이나 폐기물 등에서 금속 회수에 대한 관심이 고조되면서 미생물 침출법이 새로운 대안으로 떠오르고 있다.¹⁻²⁾

그동안 미생물제련(biohydrometallurgy)분야 에서는 주로 박테리아의 일종인 *Thiobacillus*를 이용한 기술이 많이 보고되고 있고 또한 실용화도 진행 되었는데, 이 경우 유독성인 황산이 생성되고 또한 침출잔사의 처리 등 많은 문제점이 있어 적용하는데 한계가 있다. 그러나 곰팡이(Fungi)를 미생물로 이용할 경우, 곰팡이균의 신진대사 작용에 의해 비교적 환경친화적이라 할 수 있는 구연산이나 옥살산 등의 유기산이 생성되며 이러한 유

† 2006년 10월 10일 접수, 2006년 11월 15일 수리

* E-mail: jwahn@daejin.ac.kr

기산에 의해 금속성분의 용해가 가능하다. 특히 유기산의 경우 특정 금속원소만을 용해시킬 수 있는 능력이 있고 또한 각 금속과의 착화합물을 형성하여 금속의 용해도를 증가시키기 때문에 금속에칭공정의 에칭액이나 도금공정의 착화제로 사용되고 많이 사용되고 있다. 그러나 금속 침출 반응시 반응속도가 다소 낮다는 것과 성장배지의 가격이 고가라는 것이 실용화를 하는데 다소 부담이 되고 있다.³⁾ 이러한 곰팡이균을 금속 침출기술에 적용한 사례로는 저품질 탄산염이나 광산폐기물, 여과재(filter dust), 슬래그(slag), 하수슬러지(sewage sludge), 석탄폐기물과 같은 중금속이 함유된 폐기물에서 중금속제거 분야와 기존의 건식제련공정 중 금속의 회수율을 높이기 위한 전처리 공정, 예를 들면 보오크사이트로부터 알루미늄 제련 공정, 철광석에서 인산염과 같은 불필요한 물질의 제거, Quartz sand에서 철성분의 제거 등과 같이 여러 분야에 응용이 가능하다고 보고되고 있으며 연구가 활발히 진행중에 있다.⁴⁻¹⁰⁾ 이러한 이유에서 만일 유기성폐기물(organic wastes)의 일종인 치즈제조폐액(whey permeate)이나 당밀(molasses) 등을 곰팡이균의 성장배지로 저렴하게 사용할 수 있는 기술이 개발될 경우 박테리아 침출의 적용이 어려운 분야나 환경적, 경제적 그리고 기술적으로 기존의 리사이클기술의 적용이 어려운 분야에 적용이 가능하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 환경친화적인 금속 회수기술의 개발 일환으로 곰팡이균(fungi)의 일종인 *Asperigillus niger*를 이용하여 폐전자스크랩중의 유기금속의 침출과 이러한 침출액으로부터 구리 및 주석 등의 유기금속을 회수하는 기초 연구를 실시하였다. 이미 전보에서 곰팡이균(fungi)의 일종인 *Asperigillus niger*의 배양기술 확립과 *Asperigillus niger*를 이용한 전자스크랩중의 Cu, Fe, Zn, Al, Sn, Pb, Co, Ni, Fe성분의 침출거동을 조사하였다.¹¹⁾ 따라서 본 연구에서는 이러한 유기금속이 침출된 용액으로부터 구리 및 주석을 효과적으로 분리·회수를 위한 공정을 개발하고자 기초 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 침출액 조성

실험에 사용한 전자스크랩 시료는 국내에서 발생된 페프린터를 1차적으로 국내의 R사에서 전처리를 거친 것으로 크기를 -35mesh로 체질하여 사용하였다. 침출반응은 고액농도(pulp density) 50 g/L에서 30°C로 50일간 *Asperigillus niger*를 이용하여 미생물침출을 실시한 후

Table 1. Concentration of elements in samples (unit : ppm)

Al	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
186	1,000	183	25	2,600	259	1,200	900

pH를 2.5부근으로 조절하여 사용하였는데 침출액 조성은 Table 1과 같다.

표에서와 같이 Cu와 Sn의 농도가 각각 2.6 g/L와 1.2 g/L로 높고 그 외에 Fe 1.0 g/L, Sn이 Pb 0.9 g/L이었고, Al, Co, Ni, Zn 등이 미량으로 존재하고 있다. 한편, *Asperigillus niger*가 배양됨에 따라 침출액에는 유기산(구연산 및 옥살산)이 생성되는데, HPLC를 이용하여 침출액을 분석 결과 약 0.008 M의 옥살산과 0.4 M의 구연산이 생성됨을 확인하였다.

2.2. 추출 및 회수 실험

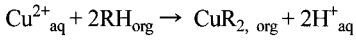
침출용액으로부터 구리 등의 유기금속을 추출·분리하기 위해 추출용매로 LIX84(Henkel Co.)를 등유(Kerosene)에 희석한 유기상과 Alamine336(Henkel Co.)을 크실렌(Xylene)에 희석한 유기상을 사용하였다. 실험방법으로는 유기상과 침출용액을 각각 일정량씩을 취하여 분액여두(Separatory funnel)에서 shaking을 한 다음 상분리가 되도록 약 1시간 정도 정치시켰다. 두상을 분리시킨 후 추출여액 중의 금속성분을 ICP-AES를 이용하여 각 금속성분의 농도를 구하였으며 초기 수용액상의 농도에서 추출후의 수용액상의 금속이온농도를 구하여 유기상으로의 추출율을 구하였다. 한편, 유기용매에 의해 추출된 유기상중의 구리이온을 탈거하기 위하여 황산을 이용하여 추출실험과 같은 방법으로 탈거(stripping)실험을 행하였으며 탈거율도 역시 추출률과 같은 방법으로 구하였다. 구리를 추출 분리한 용액으로부터 구리를 금속으로 회수하기 위해 전해채취(Electrowinning)법을 이용하여 금속으로 회수하였다. 한편, 구리가 제거된 침출액으로부터 주석을 회수하기 위해서 Alamine336에 의한 용매추출 공정과 치환법(Cementation)을 이용하여 주석을 회수하는 방안을 고려하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. LIX84에 의한 구리(Cu)의 분리·회수

유기금속이 침출된 용액으로부터 먼저 구리를 선택적으로 분리·회수하기 위해 용매추출 기술을 적용하였는데 이때 추출제로는 구리에 대한 선택적인 추출능력이

있는 것으로 알려져 있는 LIX84를 사용하였다.¹²⁾ LIX84에 의한 추출반응식은 다음과 같으며 반응식으로부터 침출액중의 산도(pH)가 반응에 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다.



따라서 침출액중의 산도(pH) 변화에 따른 구리의 추출율의 변화를 고찰하였는데 이에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림으로부터 침출액중의 초기 구리 농도가 2.6 g/L인 경우, 침출액의 pH가 증가함에 따라 구리의 추출율은 증가 경향을 보이고 있고 pH 3.0부근에서 99%이상의 추출율을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 한

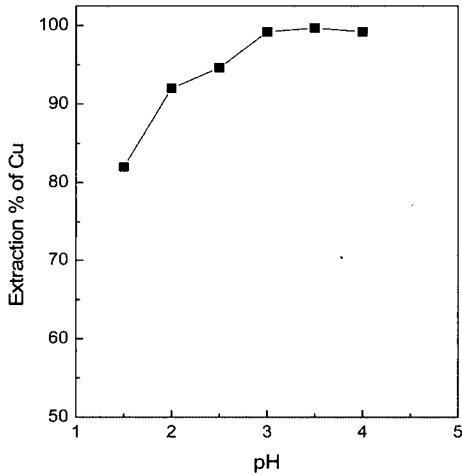


Fig. 1. Effect of initial pH on the extraction of Copper.

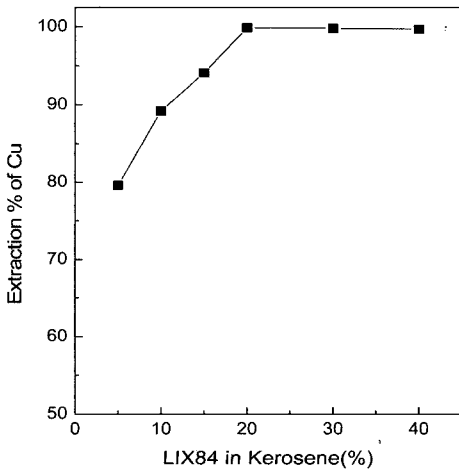


Fig. 2. Effect of LIX84 on the extraction of Copper.

편 이 경우 타금속의 경우는 거의 추출되지 않고 구리만이 선택적으로 추출됨을 확인 하였다.

Fig. 2는 추출제인 LIX84 농도변화에 따라 구리의 추출 실험을 실시한 결과를 나타낸 그림이다. LIX84의 농도가 증가함에 따라 추출율이 증가하나 20%이후에는 99%이상으로 일정한 값을 나타내고 있어 추출제 농도를 20% 이하로 유지하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 mixer settler를 이용한 연속공정 조업시 이론적인 최적 추출단수를 구하는데 사용되는 McCabe-Thiele Diagram이다. 이 그림은 추출등온곡선과 공정선

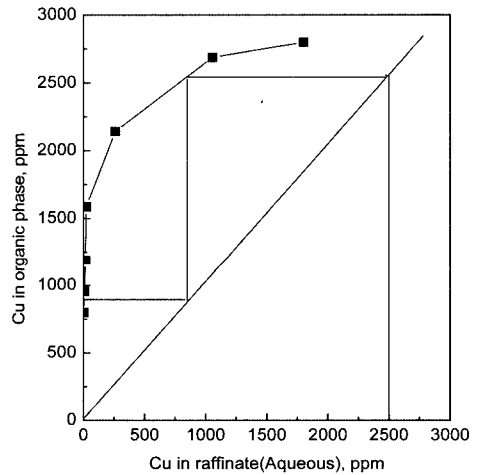


Fig. 3. McCabe-Thiele Diagram of Copper extraction.

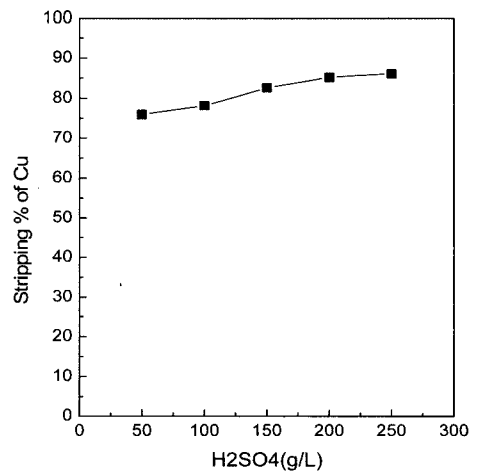
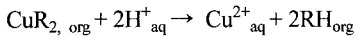


Fig. 4. Stripping percentage of Cu at various H₂SO₄ concentrations.

(operating line)을 조합하여 도표에 같이 표시하여 나타냈는데 그림으로부터 10% LIX84를 이용하여 초기 구리농도가 2.5 g/L인 침출용액의 경우 이론적으로 상비 1에서 2단 조작에 의해 99%이상의 구리가 추출가능하다는 것을 알 수 있다.

한편, LIX84에 의해 추출된 구리이온을 금속 또는 화합물로 회수하기 위해서는 유기상으로 추출된 구리성분을 다시 순수한 용액으로 이동시키는 탈거공정이 필요하다. 이러한 탈거반응이 원활히 진행하기 위해서는 다음과 같은 탈거 반응식에서 알 수 있듯이 산이 필요하다.



따라서 10% LIX84에 의해 추출된 구리 성분의 탈거 거동을 고찰하기 위해 황산 농도를 변화시키면서 탈거 실험을 실시하였는데 이에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 결과로부터 LIX84에 의한 탈거반응의 경우 황산 농도가 증가함에 따라 탈거율이 증가한다는 것을 알 수 있었으며 150 g/L H₂SO₄ 에서 탈거율이 82%이상 나타내고 있어 적정 산도임을 알 수 있었다.

한편, 구리가 추출된 10% LIX84 와 탈거액으로 150 g/L H₂SO₄ 용액을 사용하여 상비변화에 따른 탈거율 및 탈거액중의 Cu의 농축효과를 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 상비가 증가함에 따라 탈거율이 증가하고 있고 상비가 10인 경우 탈거액중의 Cu농도가 16.8 g/L로 농축됨을 알 수 있었다.

3.2. 구리 추출여액에서 주석 (Sn) 의 회수

미생물 침출용액에서 구리를 선택적으로 추출·분리

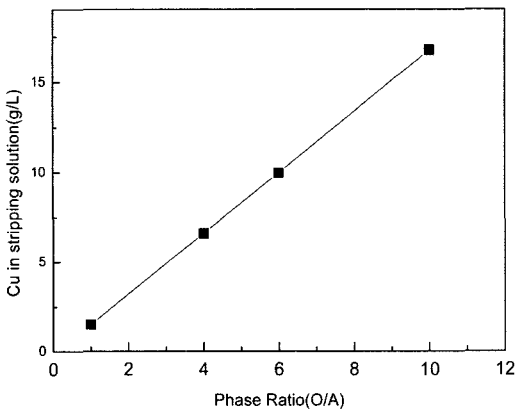


Fig. 5. Concentration of Cu in stripping solution at various phase ratio(O/A).

하고 남은 추출용액 중에는 Al, Fe, Sn, Pb, Co, Ni, Zn 등이 혼합된 상태로 존재한다. 따라서 이 혼합용액에서 Sn을 회수하기 위해 추출제로 Alamine336을 사용하였다. Fig. 6에 Alamine336 농도 변화에 따른 각 금속의 추출 거동을 실험하여 결과를 나타낸 그림이다. 표에서 알 수 있듯이 Sn의 경우 초기 농도가 1,401 ppm인 경우 Alamine336의 농도에 관계없이 99.9% 이상이 추출되는 것을 알 수 있고, Fe의 경우는 초기농도가 515 ppm인 경우 10% Alamine336인 경우 96.5%의 추출율을 보이고 있으나 Alamine336의 농도가 증가함에 따라 추출율이 점점 감소하는 경향을 보이고 있다. 한편 Pb의 경우 초기농도가 812 ppm인 경우 10% Alamine336에는 추출율이 낮으나 Alamine336의 농도가

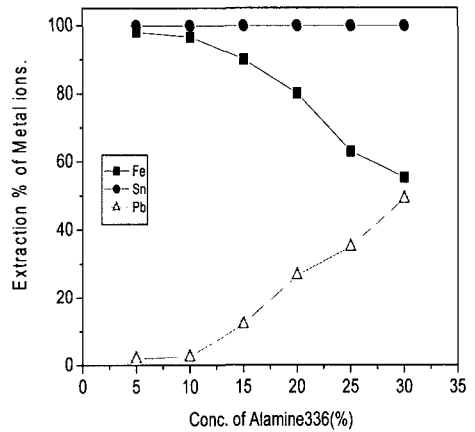


Fig. 6. Extraction % of metal ions at various leach solution using Alamine336.

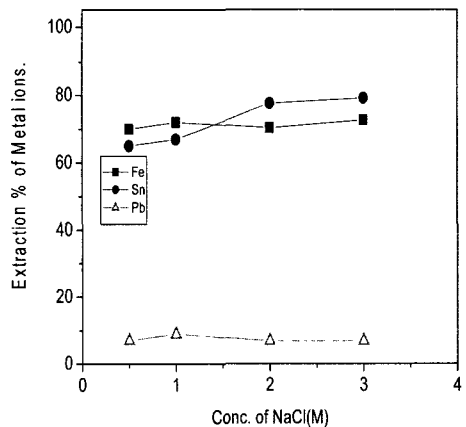


Fig. 7. Stripping % of metal ions from loaded organic phase.

Table 2. Stripping percentage of metal ions from loaded organic phase at various stripping agents

Metal ions in Organic phase		Fe (ppm)	Sn (ppm)	Pb (ppm)
		266	1,097	41
Stripping agent	Pure water	2.5(0.9%)	2.2(0.2%)	6.7(16.3%)
	1.0M Citric acid	4.8(1.8%)	1.8(0.16%)	6.8(16.6%)
	1.0M NaOH	140(52.6%)	789(71.9%)	4.0(1.0%)
	1.0M NaCl	198(74.4%)	734(66.9%)	3.7(9.0%)

증가함에 따라 추출율이 증가하는 경향을 보이고 있다. 그 외의 다른 금속의 경우는 추출율이 미미하였다. 따라서 5-10% Alamine336을 추출제로 사용할 경우 Fe와 Sn 만을 선택적으로 추출하고, Pb와 기타 성분들을 추출여액중으로 남김으로써 분리가 가능하다는 것을 알 수 있었다.

Alamine336에 추출된 금속을 회수하기 위해서는 탈거공정을 거쳐야 하는데 Alamine336에는 Sn과 Fe 그리고 일부 공추출된 Pb가 존재한다. 따라서 먼저 이들 3성분에 대한 탈거 거동을 조사하기 위해 탈거제 종류에 따른 탈거율 조사를 하였다. 탈거제로는 증류수 및 Citric acid, NaOH, NaCl의 4가지 종류에 대하여 기초 실험을 실시하였는데 이에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다.

표에서 알 수 있듯이 탈거제로 증류수 및 Citric acid를 사용할 경우 Sn, Fe, Pb 모두 탈거율이 매우 저조하였다. NaOH용액을 사용할 경우 Fe와 Sn의 탈거는 잘되었으나 수용액중에 침전물이 형성되어 적합하지 않다는 것을 확인하였다. NaCl용액을 탈거제로 사용할 경우, 유기상중의 Fe, Sn 및 Pb농도가 각각 266 ppm, 1,097 ppm 및 47 ppm인 경우 1.0M NaCl에서 O/A=1, 1단으로 74.4%의 Fe와 66.9%의 Sn의 탈거가 가능하였고 Pb의 경우는 탈거율이 미미하였다. 따라서 상기 4가지 탈거제 중에서 가장 적합함을 알 수 있었다. Fig. 7은 탈거제로 NaCl을 사용할 경우, NaCl농도 변화에 따라 각 금속의 탈거율을 나타낸 그림이다. 그림으로부터 NaCl농도 증가와 함께 Fe와 Sn의 경우는 탈거율이 증가하는 경향을 보이고 있고, Fe의 경우는 70% 정도의 탈거율을 보이나 Pb의 경우는 10% 이내에서 큰 변화가 없다는 것을 알 수 있었다.

한편, Sn 및 Fe가 탈거된 탈거용액에서 주석을 회수하기 위하여 철분말을 이용한 치환법을 이용하였다. 이와 유사한 성분의 혼합물에서 Sn을 회수하는 공정이 이미 소개되어 있으며¹³⁾ 회수방법은 다음과 같다. 먼저 Sn 및 Fe 혼합용액의 pH를 1.4-1.6으로 조절한 후

Autoclave와 같은 밀폐용기에 넣은 다음, Sn 몰비의 2.0-3.5몰 정도의 저탄소함량의 Fe분말(-100 mesh)을 첨가한 후에 115-150에서 약 1시간 정도 반응시키면 치환반응에 의해 Sn을 금속상태의 침전물로 회수가 가능하다. 이때 침전된 금속의 순도는 90-99% 정도이다. 이에 대한 내용은 추후 상세 실험을 통해 조건을 확립할 계획이다.

3.5. Aspergillus niger를 이용한 미생물 침출액중 구리 및 주석 회수 공정도

Aspergillus niger를 이용하여 전자스크랩중의 Cu, Sn 등의 유가금속을 침출시킨 후 이러한 침출액으로부터 구리 및 주석을 회수하기 위한 기초 연구를 실시한 결과 Fig. 8과 같은 공정 흐름도를 제시하였다. 그림으로부터 구리 등의 유가금속이 함유된 침출액으로부터 LIX84에 의해 구리 성분을 선택적으로 추출하고 세정 및 황산에 의한 탈거공정을 거쳐 구리가 농축된 용액을 얻을 수 있다. 이러한 탈거액은 바로 전해채취 공정의 전해액으로 사용할 수 있으며 전해공정을 거쳐 99.9% 순도를 갖는 구리로 회수가 가능하다. 한편, 구리가 추출·제거된 추출여액에서 주석을 회수하기 위해서는 먼저 음이온교환계 추출제인 Alamine336을 이용하여 주석과 철을 선택적으로 추출·분리하고, NaCl에 의한 탈거공정을 거쳐 주석과 철만이 함유된 혼합용액을 얻을 수 있다. 이러한 용액에서 최종적으로 철분말을 이용하여 치환법에 의해 금속 주석으로의 회수가 가능하다.

4. 결 론

전자스크랩중의 유가금속을 미생물 침출법에 의해 침출시킨 용액에서 구리 및 주석을 효과적으로 분리·회수를 하고자 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Aspergillus를 이용한 침출용액에서 구리를 회수하기 위해 여러 종류의 추출제를 시험한 결과, LIX84를

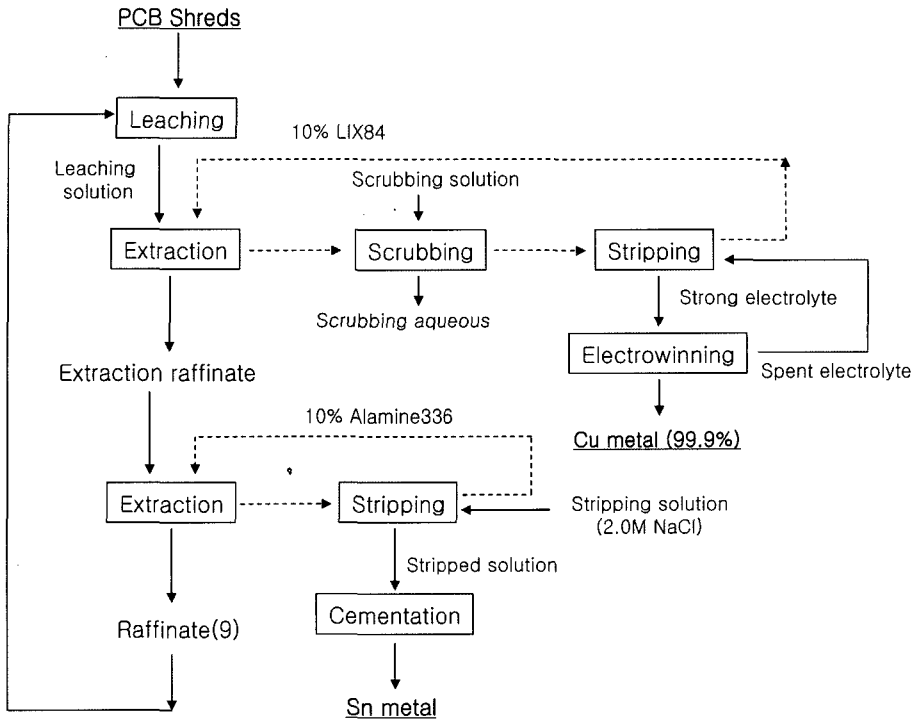


Fig. 8. Flow sheet for recovery of Cu and Sn from the bioleaching solution.

사용할 경우 구리만이 선택적으로 회수가 가능하고, 10 vol% LIX84를 이용하여 초기 구리농도가 2.5 g/L인 침출용액의 경우 O/A비가 1.0에서 2단추출에 의해 99% 이상 구리의 추출이 가능하였다.

한편, LIX84에 의해 구리가 추출된 유기상의 탈거액으로는 150~180g/L H₂SO₄ 농도가 적정 산농도임을 알 수 있었고, 탈거용액을 이용하여 전해채취공정을 거쳐 금속 구리로 회수가 가능하였다.

(2) 구리가 추출·분리된 침출액에서 주석을 회수하기 위해서 먼저 10% Alamine336을 이용하여 철 및 주석을 추출하고, 철 및 주석이 추출된 유기상을 NaCl용액을 탈거제로 사용하여 순수한 철 및 주석의 혼합용액을 얻었다. 이러한 혼합용액에 철분말에 의한 치환법으로 주석을 금속상태의 침전물로 회수가 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어연구개발사업 중 자원재활용기술개발사업의 일환으로 수행된 결과물입니다. 연구비를 지원해 주신 관계자 여러분께 깊이 감사드립니다.

참고문헌

1. Brandl, H., Bosshard, R., and Wegmann, M. 2001, "Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi" *Hydrometallurgy* **59**, 319-326.
2. Golab, Z. and Orłowska, B. 1988 "The effect of amino and organic acids produced by the selected microorganism on metal leaching" *Acta microbiologica polonica* **37(1)**, 83-91.
3. Wolfgang Burgstaller and Franz Schinner, 1993, "Leaching of metals with fungi" *Journal of Biotechnology*, **27**, 91-116.
4. Sukla, L. B. and Vinita Panchanadikar, 1993, "Bioleaching of lateritic nickel ore using a heterotrophic microorganism" *Hydrometallurgy*, **32**, 373-379.
5. Metha, K. D., Pandey, B. D., and Premchand, 1999, "Bio-assisted leaching of Copper, Nickel and Cobalt from Copper Converter Slag" *Materials Transactions, JIM*, **40(3)**, 214-221.
6. Torma, A. E. and Singh, A. K. 1993, "Acidolysis of coal fly ash by *Aspergillus niger*" *Fuel*, **72(12)**, 1625-1630.
7. Castro, I. M., Fietto, J. L. R., Vieira, R. X., Tropa, M. J. M., Campos, L. M. M., Paniago, E. B., and Brandao, R. L. 2000, "Bioleaching of Zinc and nickel from silicates using

- Aspergillus niger cultures.” 57, 39-49.
8. Acharya, C., Kar, R. N., and Sukla, L. B. 2003, “Studies on reaction mechanism of bioleaching of manganese ore” 16, 1027-1030.
 9. Strasser, H., Wolfgang Burgstaller and Schinner, F. 1994, “High yield production of oxalic acid for metal leaching processes by Aspergillus niger” FEMS Microbiology Letters, 119, 365-370.
 10. Cameselle, C., Ricart, M. T., Numnez, M. J., and Lema, J. M. 2003, “Iron removal from kaolin. Comparison between “in situ” and “two-stage” bioleaching processes” 68, 97-105.
 11. 안재우, 정진기, 이재천, 김동진, 2005, “곰팡이균 (Aspergillus niger)을 이용한 전자스크랩중 유가금속의 미생물 침출 연구” 한국자원리싸이클링학회지 14(5), 24-31.
 12. Henkel Corporation catalogue, “Solvent extraction using Henkel liquid ion exchange reagents”.
 13. Jackson Jenkins, William G. Davenport, Brain Kennedy, Tim Robinson, 1999, “Electrolytic copper-leach, solvent extraction and electrowinning world operating data” Proceedings of copper99-cobre99 International conference volume VI-Hydrometallurgy of Copper, 493-566.
 14. Fitzhuge, E. F. Jr. and Seidel, D. C. 1970, “Tin recovery” U.S. Patent 3, 499,756.

安 在 禹

- 현재 대전대학교 신소재공학과 교수
- 본 학회지 제11권 6호 참조

金 明 云

- 현재 대전대학교 환경공학과 부교수

鄭 鎭 己

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실 책임연구원
- 본 학회지 제10권 6호 참조

李 在 天

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 부장 (책임연구원)
- 본 학회지 제11권 2호 참조