

구연산(Citric acid)을 이용한 전자스크랩중의 구리 침출 및 회수에 관한 연구

安在禹*·鄭鎮己**·李在天**

*大眞大學校 新素材工學科,

** 韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Recovery of Copper from Electronic scrap using Citric acid as a Leaching agent.

Jae-Woo Ahn^{*}, Jin-Ki Jeong^{**}, Jae-Chun Lee^{**}

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

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

1. 서 론

최근에 환경친화적인 금속제련기술의 요구와 저품위광이나 폐기물 등에서 금속 회수에 대한 관심이 고조되면서 미생물 침출법이 새로운 대안으로 떠오르고 있다. 그동안 미생물제련(biohydrometallurgy)분야에서는 주로 박테리아의 일종인 Thiobacillus를 이용한 기술이 많이 보고되고 있고 또한 실용화도 진행 되었는데, 이 경우 유독성인 황산이 생성되고 또한 침출잔사의 처리 등 많은 문제점이 있으나 곰팡이(Fungi)를 이용할 경우에는 곰팡이균의 신진대사 작용에 의해 비교적 환경친화적이라 할 수 있는 구연산이나 옥살산 등의 유기산이 생성되어 금속성분을 용해시킬 수 있는 능력이 알려지면서 새로운 응용분야로 떠오르고 있다.¹⁻⁵⁾ 이러한 구연산의 경우 특정 금속원소를 용해시킬 수 있는 능력이 있고 또한 각 금속과의 착물을 형성시킴으로써 용해도를 증가시키기 때문에 금속에칭공정에서 에칭제나 도금공정의 착화제로 사용되고 있다. 따라서 치즈제조폐액(whey permeate) 등의 유기성폐기물(organic wastes)이나 당밀(molasses) 등을 곰팡이균의 성장배지로 저렴하게 사용하여 유기산을 다량 생성 시킬 경우 박테리아 침출의 적용이 어려운 분야나 환경적, 경제적 그리고 기술적으로 기존의 리사이클기술의 적용이 어려운 분야에 적용이 가능하다고 할 수 있다.

이미 1단계 연구에서 곰팡이균(fungi)의 일종인 *Asperigillus niger*를 배양기술을 확립하고 또한 *Asperigillus niger*의 신진대사 작용에 의해 유기산의 일종인 구연산(citric acid)의

생성을 확인 하여 전자스크랩중의 Cu, Fe, Zn, Al, Sn, Pb, Co, Ni, Fe성분의 침출거동을 조사하였다.⁶⁾ 본 연구에서는 2단계 연구로 구연산을 이용하여 각 금속의 화학침출거동을 조사하고 또한 침출된 용액에서 Cu 등의 유가금속을 효과적으로 분리·회수를 할 수 있는 최적 추출제 선정 및 추출조건 등을 확립하여 공정 개발의 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 구연산에 의한 침출실험

구연산(Citric acid)에 의한 Cu, Fe, Ni, Zn, Al, Sn, Pb 및 Co 금속의 침출거동을 고찰하기 위하여 먼저 각 금속의 분말(99%이상, -100mesh)을 사용하여 일정농도의 구연산용액으로 침출실험을 실시하였고 이어서 전자스크랩 분쇄물(shreds)에 대한 침출실험을 실시하였다. 일정시간 침출반응 후 침출액의 pH를 측정하고 시료를 채취하여 금속이온의 농도를 ICP-AES를 이용하여 측정한 후 침출율을 구하였다. 실험에 사용한 전자스크랩 시료는 국내에서 발생된 페프린터를 1차적으로 국내의 R사에서 전처리를 거친 것으로 크기를 -35mesh로 체질하여 사용하였는데, 화학분석치는 Table 1과 같다.

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

Al	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
2,057	3,500	125	111.5	3,415	810	1,095	800

2.2 추출 실험

침출용액으로 부터 구리 등의 유가금속을 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 정치시켰다. 이 경우 예비실험 결과 10분정도면 추출평형에 도달하기 때문에 본 실험에서는 15분간 shaking을 하였고 완전한 상분리가 되도록 1시간정도 정치시켜 두상을 분리시킨 후 추출여액 중의 금속성분을 ICP-AES를 이용하여 각 금속성분의 농도를 구하였으며 초기 수용액상의 농도에서 추출후의 수용액상의 금속이온농도를 구하여 유기상으로의 추출율을 구하였다. 주요 실험변수로는 추출제농도, 침출액의 pH, citrate농도의 영향을 조사하고, McCabe-Thiele diagram으로부터 최적 추출단수를 조사하였다. 한편, 유기용매에 의해 추출된 유기상중의 구리이온을 탈거하기 위하여 황산을 이용하여 추출실험과 같은 방법으로 탈거(stripping)실험을 행하였으며 탈거율도 역시 추출률과 같은 방법으로 구하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 구연산(Citric acid)에 의한 금속 침출

Aspergillus niger에 의한 금속 침출반응은 Aspergillus niger의 신진대사 작용을 통해 생성된 유기산(Citric acid)에 의해 금속이 침출된다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 기초 연구의 일환으로 유기산에 의한 Cu, Fe, Zn, Co, Ni, Al, Pb, Sn의 침출거동을 조사하고자 Citric acid의 농도 변화에 따른 각 금속의 침출율을 고찰하였다.

Table 2는 전자스크랩중에 함유되어 있는 금속성분의 침출율을 고찰하기 위해 먼저 각 금속성분을 분말상태로 첨가하고, Citric acid를 0.05M에서 0.5M까지 변화시키면서 각 금속성분의 침출율을 조사한 것이다. 표에서 알 수 있듯이 Cu, Zn, Co, Fe, Pb, Sn의 침출율이 비교적 높게 나타났으며, Al 및 Ni의 경우는 침출율이 매우 낮았다. 한편 구리의 경우는 Citric acid의 농도 변화에 크게 영향을 받으며 0.1M에서 구리 침출율이 97.5%로 가장 양호하였다.

Table 2. Leaching test of metal powders at various citric acid concentration.
(25°C, 24 hour)

(unit : ppm)

Citric acid	Cu	Zn	Al	Co	Ni	Fe	Pb	Sn
Initial conc.	3,500	900	2,000	200	200	3,500	800	1,100
0.05M	1,647 (47.1)	900 (99.9)	33 (1.6)	197 (98.5)	3 (1.5)	2,915 (85.0)	656 (82.0)	997 (90.6)
0.1M	3,413 (97.5)	927 (99.9)	8 (0.4)	201 (99.9)	4 (2.0)	3,442 (98.3)	689 (86.1)	1,020 (92.7)
0.3M	3,367.5 (96.2)	860 (95.6)	5 (0.25)	180 (90)	5 (2.5)	3,244 (92.7)	724 (90.5)	1,048 (95.3)
0.5M	3,167 (90.5)	820 (91.1)	5 (0.25)	171.4 (85.7)	36 (18)	3,094 (88.4)	729 (91.1)	1,001 (99.7)

Table 3은 Citric acid를 0.05 M에서 0.3 M까지 변화시키면서 전자스크랩 분쇄물로부터 각 금속 성분의 침출율을 조사한 결과이다. 이 때 반응조건으로는 pulp density 50g/L, 침출반응온도 30°C, 그리고 반응시간은 30시간을 유지하였다. 여기에서 알 수 있듯이 각 금속성분의 침출율은 Citric acid 농도에 따라 증가하는 경향을 보이고 있으며 본 실험 결과 Citric acid 농도가 증가할수록 침출액중의 각 금속성분의 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 한편, 침출액중의 Cu농도는 2.4~ 2.9g/L로 존재하고 Fe가 1.0g/L 내외 그리고 Pb의 경우 0.9g/L 내외 Sn이 1.1-1.5g/L정도로 나타났다. 그 외의 금속성분들은 200ppm이하의 낮은 농도를 나타내고 있다.

Table 3. Leaching test of electronic scrap shreds at various citric acid concentration.
(25°C, Pulp density:50g/L, 30hour)

(unit:ppm)

Citric acid	Cu	Zn	Al	Co	Ni	Fe	Pb	Sn
0.05M	2,449	210	124	157	14	924	896	1094
0.1M	2,600	259	186	183	25	1,000	900	1,200
0.3M	2,880	273	239	186.3	50	1,208	954.7	1,516

3-2. 침출용액으로 부터 구리 추출

3-2-1 추출제 선정 실험

침출액에서 구리 성분의 선택적 추출을 위하여 LIX84, Alamine336, PC-88A, Cyanex272 등 4가지 추출제를 이용하여 추출실험을 실시하였다. 그 결과 PC-88A 및 Cyanex272의 경우는 상분리가 어려워 추출제로 적합하지 않다는 것을 확인하고 LIX84와 Alamine336을 이용한 추출 실험을 실시하였다.

Table 4. Solvent extraction of metal ions at various leach solution using LIX84.

(unit : ppm)

Citric acid	Materials	Initial pH	Eq. pH	Phase separation	Cu	Co	Zn	Al	Ni	Fe	Pb	Sn
0.05M	shreds	3.38	2.67	good	2,539	170	214	134	14	907	825	1208
					19(99.3%)	174	215	141	14	910	798	1209
0.1M	shreds	2.65	2.28	good	2,600	83	259	126	25	689	651	995
					5(99.8%)	81	253	125	24	657	621	945
0.3M	shreds	2.24	2.01	good	2,880	66	273	250	50	1208	954.7	1516
					23(99.2%)	70	292	267	51	1309	1021	1538
0.05M	powders	4.8	2.25	bad	1,647	197	926	33	3	2915	756	997
					-	-	-	-	-	-	-	-
0.1M	powders	3.68	2.02	bad	3,413	201	927	8	3	3442	669	788
					56(98.4%)	208	932	9	3	3416	669	779
0.3M	powders	2.04	1.95	good	3,367.5	180	860.2	5	5	3244	874	1048
					105(96.9%)	194	914	6	6	3476	932	1059
0.5M	powders	1.93	1.78	good	3,167.4	171.4	820	5	36	3094	709	1001
					290(90.8%)	186	873	17	46	3275	744	998

추출제로 LIX84를 kerosene에 희석하여 30% LIX84를 이용하여 여러 침출 시료에 대해 추출 실험을 실시한 결과를 Table 4에 나타내었다. 표에서 전자스크랩 분쇄물(shreds)의 침출 용액을 사용할 경우 상분리도 양호하고 또한 0.05M에서 0.3M 영역에서 침출율도 99%이상

높게 나타났다. 그러나 금속분말의 침출용액을 사용시 0.05M과 0.1M의 경우는 제3상 등의 형성으로 상분리에 어려움이 있었고 침출액중 Citric acid 농도가 증가할 수록 Cu의 추출율은 다소 감소하는 경향을 보였다. 한편, 본 실험결과 LIX84를 사용할 경우 Cu만 선택적으로 추출 가능하다는 것을 확인하였다.

음이온교환 추출제인 Alamine336을 크실렌(Xylene)에 희석하여 30% Alamine336을 사용하여 추출 실험한 결과를 Table 5에 나타내었다. 표에서 Citric acid의 농도가 낮을 경우 (0.1M 이하) 분쇄물이나 분말 모두 상분리가 어렵고 또한 추출율도 낮다. 그러나 Citric acid의 농도가 증가할 경우 상분리도 양호해지면서 Cu의 추출율도 증가하는데 이 경우 Cu 외에 Fe, Sn의 추출율이 매우 높아 Cu만의 선택적 분리는 어렵지만 Cu 외에 Sn의 회수도 가능하다는 것을 알 수 있다.

Table 5. Solvent extraction of metal ions at various leach solution using Alamine336.

(unit : ppm)

Citric acid	Materials	Initial pH	Eq. pH	Phase separation	Cu	Co	Zn	Al	Ni	Fe	Pb	Sn
0.05M	shreds	3.38	4.09	bad	2539	170	214	134	14	907	825	1208
					2255(11.1%)	167	199	136	14	561	682	922
0.1M	shreds	2.65	3.71	good	2,600	83	259	126	25	689	651	995
					1023(39.4%)	87	248	55	26	69(90%)	619	24(97.6%)
0.3M	shreds	2.24	3.01	good	2880	66	273	250	50	1208	954.7	1516
					845(70.7%)	65	272	3	42	5(99.6%)	969	2(99.9%)
0.1M	powders	3.68	4.25	bad	3413	201	927	8	3	3442	669	788
					3402(3.2%)	208	932	9	3	3221	662	759
0.3M	powders	2.04	3.01	good	3367.5	180	860.2	5	5	3244	874	1048
					515(84.7%)	191	804	-	6	6(99.8%)	788	2(99.9%)
0.5M	powders	1.93	2.76	good	3167.4	171.4	820	5	36	3094	709	1001
					797(74.8%)	183	835	-	40	4(99.9%)	718	1(99.9%)

3-2-2. LIX84에 의한 구리 분리 추출

1) 구연산(Citric acid) 농도 변화에 따른 구리의 추출율 조사

Citric acid 농도 변화에 따른 구리의 추출율을 조사하기 위해 초기 수상 중 구리농도를 2.0g/L으로 하고 pH를 2.5으로 조절한 후 상비(O/A) 1.0 에서 10% LIX84를 이용하여 추출 실험을 실시하여 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 Citric acid의 농도가 증가할 수록 구리의 추출율이 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 한편 추출 후 침출액의 pH를 측정한 결과 초기 pH보다 낮은 값을 나타냈는데 이것은 다음과 같은 반응식에 의해 유리 수소이온을 방출하기 때문으로 사료된다.

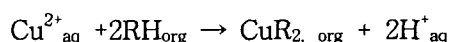


Table 6. Extraction percentage of Copper at various citric acid concentrations.

Citric acid	Initial Cu(g/L)	Final Cu(g/L)	Initial pH	Final pH	Extraction percentage(%)
0.05M	2.0	150	2.5	2.09	92.5
0.1M	2.0	131	2.5	2.10	93.5
0.2M	2.0	120.1	2.5	2.20	94.0
0.3M	2.0	96.0	2.5	2.29	95.2
0.5M	2.0	91.0	2.5	2.37	95.5

2) 침출액의 pH 변화 영향

0.1M 구연산을 이용하여 전자스크랩 분쇄물을 침출한 후 침출액의 pH를 조절하여 30 vol.% LIX84를 사용하여 침출액의 pH변화 영향을 고찰하였는데 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림으로부터 침출액의 구리 농도가 2.6g/L인 경우 pH가 증가함에 따라 구리의 추출율은 증가 경향을 보이고 있고 pH 3.0부근에서 99%이상의 추출율을 나타내고 그 이후에는 큰 변화가 없었다. 한편 이 경우 타 금속의 경우는 거의 추출되지 않고 구리만이 선택적으로 추출이 가능하였다.

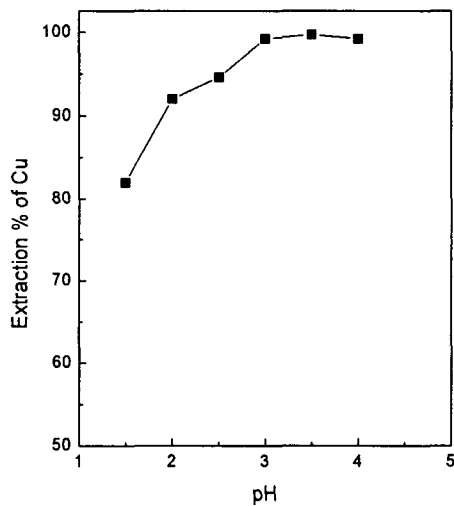


Fig. 1. Effect of initial pH on the extraction of Copper.

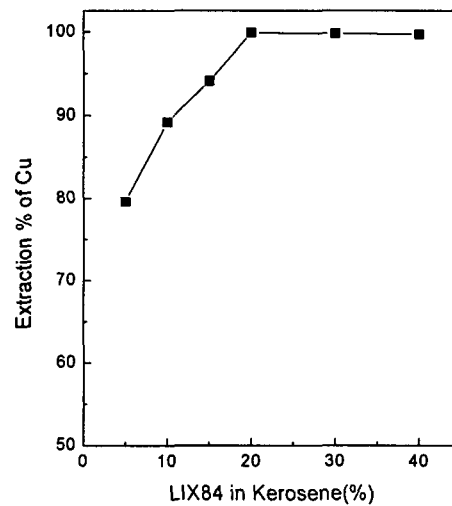


Fig. 2. Effect of LIX84 on the extraction of Copper.

3) LIX84 농도변화

0.1M 구연산을 이용하여 전자스크랩 분쇄물을 침출한 침출액을 이용하여 LIX84 농도변화에 따라 추출 실험을 실시한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 추출제의 농도가 증가

함에 따라 추출율이 증가하나 20%이후에는 99%이상으로 일정한 값을 나타내고 있어 추출제 농도는 20%가 적당하다는 것을 알 수 있다.

4) McCabe-Thiele Diagram

용매추출공정에서 Mixer settler에 의한 연속공정 조업시 최적 추출단수를 구하기 위해 추출등온곡선과 공정선(operating line)을 조합하여 이론적인 추출단수를 구하고자 도표를 이용하여 나타낸 그림이 McCabe-Thiele Diagram이다. Fig. 3에서 추출등온곡선은 10% LIX84를 이용한 실제 실험data로 표시하여 나타내었고 공정선(operating line)은 직선으로 표시하였다. 그림으로부터 10% LIX84를 이용하여 초기 구리농도가 2.5g/L인 침출용액의 경우 2단 조작에 의해 99%이상의 구리가 추출가능하다는 것을 알 수 있다.

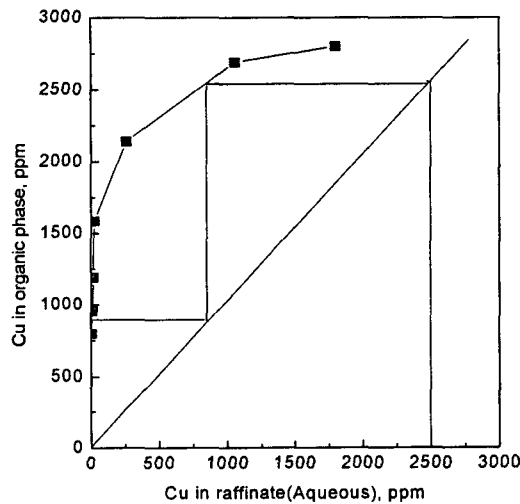
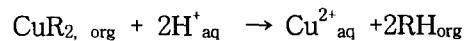


Fig. 3. McCabe-Thiele Diagram of Copper extraction.

3-2-3. 구리의 탈거 실험

1) 탈거액중 황산농도 영향

LIX84에 의해 추출된 구리이온을 금속 또는 화합물로 회수하기 위해서는 유기상으로 loading된 구리성분을 다시 순수한 용액으로 이동시키는 탈거공정이 필요하다. 이러한 탈거반응이 원활히 진행하기 위해서는 다음 식에서 알 수 있듯이 산이 필요하다.



10% LIX84에 의해 추출된 구리 성분을 황산을 사용하여 산도를 조절한 후 유기상과 수용액상의 비를 1:1로 하여 탈거 실험을 하였는데 이에 대한 결과를 Table 7에 나타내었다. 이 결과로부터 LIX84에 의한 탈거반응이 산도에 영향을 받는다는 것을 알 수 있었으며

150g/L H₂SO₄ 에서 탈거율이 82%이상 나타내고 있어 적정 산도임을 알 수 있다.

Table 7. Stripping percentage of Copper at various H₂SO₄ concentrations.

Stripping sol.	Cu in organic phase(ppm)	Cu in stripping solution(ppm)	Stripping percentage(%)
50g/L H ₂ SO ₄	1,852	1,405	75.9
100g/L H ₂ SO ₄	1,852	1,447	78.1
150g/L H ₂ SO ₄	1,852	1,530	82.6
200g/L H ₂ SO ₄	1,852	1,577	85.2
250g/L H ₂ SO ₄	1,852	1,595	86.1

2) 탈거시 상비 변화

구리가 추출된 10%LIX84 와 탈거액으로 150g/L H₂SO₄ 용액을 사용하여 상비변화에 따른 탈거율 및 탈거액중의 Cu 농도를 조사하여 Table 9에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 상비가 증가함에 따라 탈거율도 증가하고 상비가 10인 경우 탈거액중의 Cu농도가 16.8g/L로 농축됨을 알 수 있었다.

Table. 9 Stripping percentage and concentration effect at various phase ratio(O/A).

Phase ratio(O/A)	Cu in organic phase(ppm)	Cu in stripping solution(ppm)	Stripping percentage(%)
1.0 (10ml/10ml)	1,852	1,530	82.6
4.0 (40ml/10ml)	1,852	6,632	89.5
6.0 (60ml/10ml)	1,852	9,980	89.8
10.0 (100ml/10ml)	1,852	16,804	90.7

4. 결론

전자스크랩을 구연산을 이용하여 금속성분의 화학침출거동을 조사하고 또한 침출된 용액에서 구리 등의 유가금속을 효과적으로 분리·회수를 하고자 기초 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1). 각 금속성분을 분말상태로 첨가하고, Citric acid를 0.05M에서 0.5M까지 변화시키면서 금속의 침출율을 조사한 결과 Cu, Zn, Co, Fe, Pb, Sn의 침출율이 비교적 높게 나타났으며 Citric acid

- 의 농도가 0.1M에서 구리 침출율이 97.5%로 가장 높았다.
- 2) 전자스크랩 분쇄물 침출의 경우 Citric acid 농도가 증가할수록 각 금속의 침출율은 증가하는 경향을 보이고 있고 pulp density 50g/L에서 30일간 반응시 침출액중의 Cu 농도가 2.4~2.9g/L로 존재하고 Fe가 1.0g/L 내외 그리고 Pb의 경우 0.9g/L 내외, Sn이 1.1-1.5g/L 정도로 나타났다. 그 외의 금속성분들은 200ppm 이하의 낮은 농도를 나타내었다.
 - 3) 침출용액에서 유가금속을 회수하기 위해 여러 종류의 추출제를 시험한 결과, LIX84를 사용할 경우 구리만이 선택적으로 회수가 가능하고, Alamine336을 사용할 경우에는 Cu 외에 Sn의 회수도 가능하다.
 - 4) LIX64를 이용한 추출실험에서 pH 2.5-3.0부근에서 추출율이 가장 높았고, 10 vol% LIX84를 이용하여 초기 구리 농도가 2.5g/L인 침출용액의 경우 O/A비가 1.0에서 2단추출에 의해 99%이상의 구리가 추출가능하였다.
 - 5) LIX84에 의한 탈거반응이 탈거액중 황산농도에 영향을 받으며 150g/L H₂SO₄ 농도가 적정 산농도임을 알 수 있었고, 상비(O/A)를 10으로 탈거시 탈거액중 구리의 농도가 16.8g/L로 농축됨을 확인하였다.

감사의 글

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

참고문헌

1. H. Brandl, R. Bosshard, M. Wegmann 2001, "Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi" *Hydrometallurgy* **59**, 319-326.
2. Z. Golab and B. Orłowska, 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. L.B. Sukla and Vinita Panchanadikar, 1993, "Bioleaching of lateritic nickel ore using a heterotrophic micro-organism" *Hydrometallurgy*, **32**, 373-379.
5. K. D. Metha, B.D. Pandey and Premchand, 1999, "Bio-assisted leaching of Copper, Nickel and Cobalt from Copper Converter Slag" *Materials Transactions, JIM*, **40(3)**, 214-221.
6. 안재우, 정진기, 이재천, 김동진, 안중관 2005, "Aspergillus nigers를 이용한 전자스크랩의 미생물 침출 연구" 한국자원리사이클링학회 제25회 춘계 학술발표대회 논문집, 214-223.