

폐전자스크랩으로부터 미생물에 의한 금속 침출특성 고찰

안재우, 김명운*, 정진기**, 이재천**, 김동진**, 안종관**

대진대학교 신소재공학과 * 대진대학교 환경공학과

** 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Microbial leaching of metals from electronic scrap.

Jae-Woo Ahn, Myeong-Woon Kim*, Jin-Ki Jeong**, Jae-Chun Lee**, Dong-Gin Kim**,
Jong-Gwan Ahn**

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

* Dept. of Environmental Eng., Daejin University

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

1. 서론

최근 전자산업의 발달과 함께 폐전자스크랩(electronic scrap)의 발생량이 급격히 증가하고 있어 이에 대한 적절한 처리 방안을 해결되지 않을 경우, 향후 심각한 환경오염을 유발할 가능성이 있어 환경친화적인 처리방안이 절실히 요구되고 있다. 또한 폐전자스크랩은 도시광석(urban ore)이라 할 정도로 Au, Ag 등의 귀금속 뿐만 아니라 Cu, Fe, Ni, Al, Sn 등도 다량 함유하고 있어 이들 금속이 중요한 리사이클링 대상이 되고 있다. 전자산업이 일찍부터 발달한 외국에서는 폐전자스크랩의 리사이클링에 대한 연구를 오래 전부터 행하여 왔다. 그동안은 주로 금, 은 등의 귀금속을 회수대상으로 주목하였는데 최근에는 Cu, Zn, Sn, Ni 등의 일반 비철금속까지 리사이클링의 범위를 확대하고 있다. 이러한 폐전자스크랩의 처리법으로는 건식 및 습식법 그리고 전기화학법 등이 있는데 각 공정마다 장단점^{1), 2)}이 있으나 이들 공정 모두 또다른 환경문제를 유발할 가능성이 크고 경제성면에서도 고려를 해야하기 때문에 보다 경제적이면서 환경친화적인 회수공정 개발이 요구되고 있다.

1674년 레벤 혹에 의하여 번식력과 생존력이 우수한 미생물의 존재가 확인된 이래 온도, 습도 등 번식 환경만 맞으면 순식간에 수십 배로 늘어나는 미생물의 생물학적 대사작용을 이용하여 1950년대부터 황화물 광석, 광미 또는 폐기물로부터 유가금속을 회수하는 미생물 침출기술이 개발되어 상용화되기 시작하였다. 미생물 침출법은 미생물의 직·간접 반응기구에 의해 금속광석의 물리·화학적 성질을 변화시켜 금속을 이온상태로 침출시키는 공정으로 금속함량이 낮아 기존의 건식 및 습식공정으로 처리하기에 부적합한 저품위 광석이나 소량의 금속이 분산되어 있는 폐기물로부터 유가금속을 회수할 수 있는 경제적인 처리법으로 평가되고 있다. 또한 에너지 사용량이 작고 SO₂ 가스가 방출되지 않기 때문에 환경문제를 일으키지 않으며, 초기 투자비가 작고 공정이 간단하고 고도의 기술적 지식을 필요로 하지 않는 특징을 갖고 있다. 저품위 황화광을 침출처리하거나 황철광계 금광석 또는 정광의 전처리에

박테리아를 이용하여 구리, 금, 우라늄 등의 회수를 위한 상업플랜트가 가동 중에 있다. 현재 구리의 경우 전체 생산량의 25% 이상이 미생물 침출법으로 회수되고 있으며 다른 황 화물 또는 산화물로부터 아연, 니켈, 코발트, 그리고 몰리브덴 회수와 저품위 광물자원의 품 위향상 및 불순물 제거를 위하여 미생물을 이용한 기술개발이 진행 중에 있고, 최근에는 전 자스크랩 등의 폐기물에서도 유가금속을 회수하기 위한 연구가 시작되고 있다.³⁾⁻⁶⁾

본 연구에서는 최근 다량 발생되고 있는 폐전자스크랩으로부터 구리 등 유가금속을 회 수하기 위하여 그 기초연구 단계로 미생물 제련에 많이 이용되고 있는 *Thiobacillus ferrooxidans*를 이용하여 폐전자스크랩에 많이 함유되어 있는 Cu, Al, Zn, Ni, Co 등의 금 속의 생물학적 침출거동을 고찰하고자 하였으며 그 첫단계로 금속 분말을 이용하여 각 금 속의 침출거동을 고찰하고 나아가 폐전자스크랩을 대상으로 각 금속의 침출율을 조사하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 균주 배양 및 배지

본 연구에서 사용한 균주는 *T. ferrooxidans* (KCTC 2677)로, 성장 배지로는 Silverman 의 9K배지를 사용하였다. 9K배지는 MS(mineral salt)배지와 에너지원인 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 으로 구성되어 있다. 배지의 pH는 1N H_2SO_4 로 약 2.0으로 조절하였고 균주 배양은 28℃에서 Incubater에서 3~4일간 배양하여 얻은 배양액을 여과하여 침전물을 제거한 후, 8,000 rpm 에서 20분간 원심분리기에서 고액분리하여 균체를 회수하였고, 회수한 균체는 MS배지에 현 탁하여 균체 농축액을 준비하였다.

2.2 실험 방법

폐전자스크랩중에 함유되어 있는 금속성분의 침출거동을 고찰하기 위해서 Cu, Ni, Zn, Al, Sn, Pb 그리고 Co 금속에 대하여 *T. ferrooxidans*에 의하여 어떠한 침출거동을 나타내 는지에 대하여 고찰하고자 각 금속분말(99%이상, -100mesh)을 이용하여 침출실험을 실시하 였다. 실험방법으로는 250ml 삼각플라스크에 100ml mineral salts를 첨가한 후 배양균을 600nm 흡광도에서 0.1값이 되도록 접종한 후 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 초기 pH를 2.0부근 으로 조절한 후에 일정량의 금속분말을 각각 첨가하여 침출실험을 실시하였다. 침출은 shaking incubater에서 반응온도 30℃로 180rpm에서 반응 시켰으며 일정시간 반응 후 침출 액의 pH 및 ORP(mV)를 측정하고 시료를 샘플링하여 Fe^{2+} 및 T-Fe 농도 그리고 각 금속 이온 농도를 측정하였다. 한편, 폐전자스크랩중의 금속 침출거동을 조사하기 위해서는 분쇄 된 폐전자스크랩(-35mesh)을 이용하여 단독 금속원소의 침출방법과 같은 방법으로 실시하 였는데 폐전자스크랩의 분석치는 Table 1과 같다.

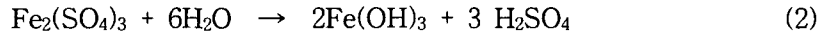
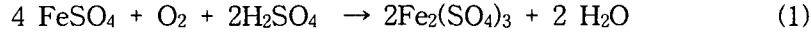
Table 1. Concentration of elements in samples (ppm: mg/kg)

Sample	Al	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
Conc.	41,143.8	72,177.4	2,151.5	2,230.5	68,280.3	16,240.7	21,908.5	734.4

3. 결과 및 고찰

3.1 *T. ferrooxidans*에 의한 철(Fe^{2+})산화율의 영향 조사

*T. ferrooxidans*를 이용한 금속 침출 반응은 배지에 첨가된 Fe^{2+} 가 균주에 의하여 Fe^{3+} 로 산화되고, Fe^{3+} 가 산화제로 작용하여 불용성의 금속을 가용성의 형태로 변환시키는 것이다. 따라서 생물학적 침출공정에 있어 침출율을 향상시키기 위해서는 적당한 기질이 요구되며 기질로 $FeSO_4$ 가 첨가될 경우 다음과 같은 반응에 의해 진행된다.



*T. ferrooxidans*에 의한 Fe^{2+} 의 Fe^{3+} 로 산화는 pH 1-3 이하에서 화학적 산화보다 10^5-10^6 배정도 빠르다. 또한 상기 반응에 의해 *T. ferrooxidans*에 의해 Fe^{2+} 이 산화됨으로써 Redox potential도 증가하게 된다. 그리고 (2)식과 (3)식에 의해 황산이 생성됨으로써 금속의 침출이 일어나게 된다. Fig. 1은 *T. ferrooxidans*를 접종한 후 배양온도 변화에 따른 Fe^{2+} 의 산화율을 조사하였는데 9K 배지에서 40시간 배양하여 철산화율을 측정된 결과 20°C, 30°C, 40°C, 50°C에서 각각 85%, 99%, 58%, 23%가 산화되었다. 따라서 *T. ferrooxidans*는 적정 성장온도가 30~35°C임을 알 수 있었다. Fig. 2는 배양액의 초기 pH에 따라 균체의 성장 및 철산화율을 조사하기 위해 배양액의 pH를 1.5, 1.8, 2.0, 2.5, 3.0으로 조절한 다음 30°C, 200rpm에서 30시간 배양한 결과 pH의 증가에 따라 산화율이 증가하였는데 pH 2.0부근에서 철산화율이 가장 높은값을 나타냈다. 따라서 초기 산도는 pH 2.0으로 유지하는 것이 바람직하다는 것을 확인하였다.

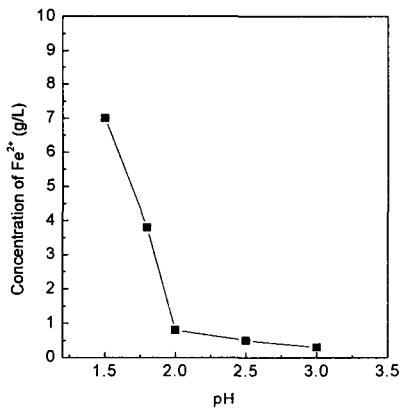
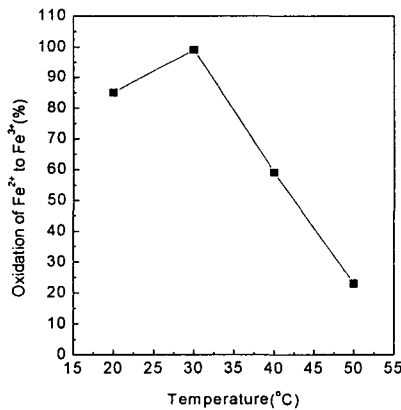


Fig.1. Oxidation percentage of ferrous ion to ferric ion. Fig. 2. Changes of Fe^{2+} with initial pH of solution.

3.2 단독 금속분말을 이용한 미생물 침출 실험

Cu, Al, Zn, Ni, Co, Sn-Pb alloy 등의 금속분말을 단독으로 사용하여 *T. ferrooxidans*를 이용한 미생물 침출 실험을 실시하였다. Fig. 3은 구리분말의 농도를 30g/L까지 변화시키면서 침출한 실험 결과로 Fe^{2+} 의 산화율과 구리의 침출율을 나타낸 그림이다. 구리농도가 5g/L이하인 경우 Fe^{2+} 의 산화율이 비교적 빠르나 10g/L이상인 경우에는 거의 비슷한 산화

을 보이고 있다. 구리의 침출율의 경우 5g/L이하일 경우에는 거의 95%이상의 침출율을 보이고 있고, 10g/L인 경우에는 50-55%, 30g/L인 경우에는 침출율이 10%내외로 비교적 낮은 값을 보이고 있다.

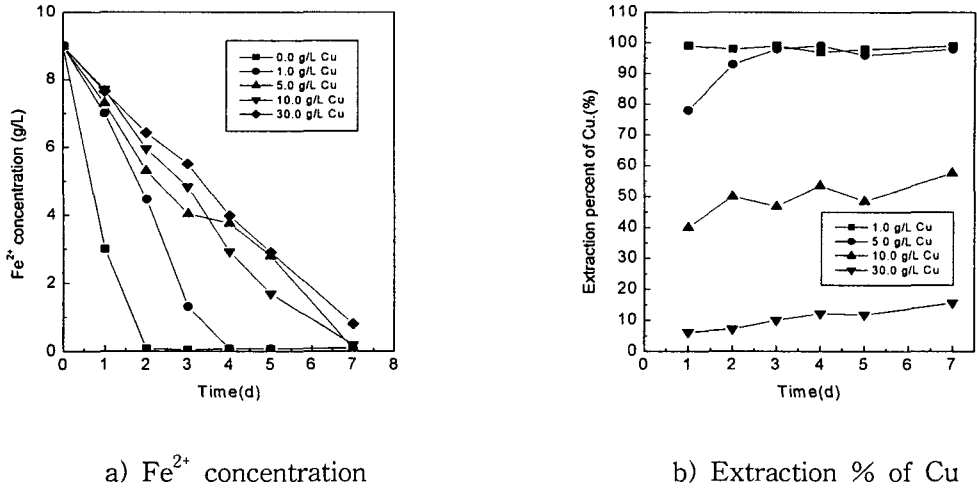


Fig. 3. Changes of Fe^{2+} concentration and extraction % of Cu with time at various initial copper concentrations.

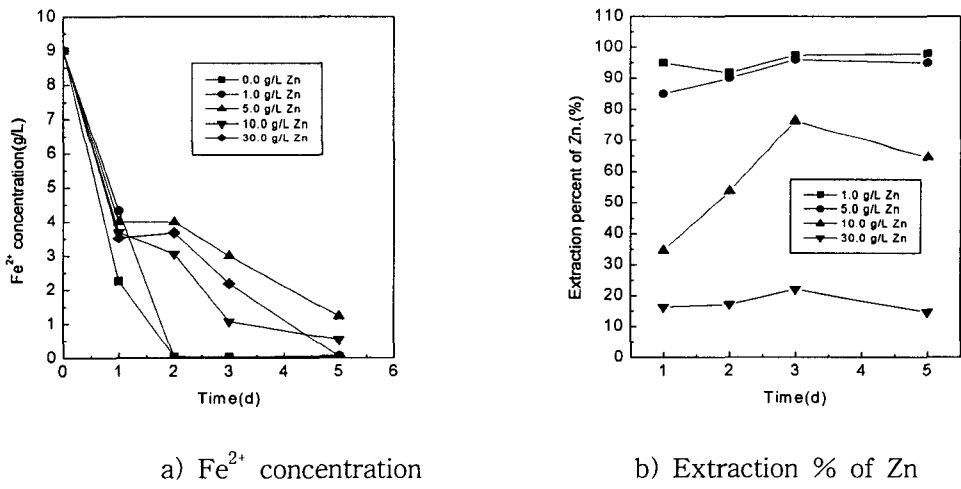


Fig. 4. Changes of Fe^{2+} concentration and extraction % Zn with time at various initial Zinc concentrations.

Fig. 4는 Zn 분말을 침출거동을 나타낸 그림이다. Zn분말의 농도가 1g/L이하인 경우 Fe^{2+} 의 산화율이 비교적 빠르나 10g/L에서는 오히려 산화율이 낮게 나타났다. 이것은 초기 균주와 아연분말을 첨가한 용액의 pH가 2.3을 나타내었으나 아연분말의 양을 증가시키기에 따라 pH는 증가하여 5.0g/l 경우 2.37, 10g/l인 경우 2.51, 30g/l인 경우에는 4.51까지 증가하여 10g/l와 30g/l인 경우에 pH값을 2.0으로 보정 후 실험을 실시하여 오히려 철산화율이 5.0g/L에서 나제 나타난 것으로 생각된다. 한편, Zn의 침출율의 경우 5g/L이하일 경우에는 거의 90%이상의 침출율을 보이고 있고, 30g/L인 경우에는 침출율이 20% 이내로 비교적 낮은 값을 보이고 있다. Fig. 5는 Al 분말을 침출거동을 나타낸 그림이다. Al분말의 농도가 증

가하여도 Fe^{2+} 의 산화율은 비교적 높아 3일 후에는 거의 99%이상 산화가 진행되는 것을 알 수 있다. Al의 침출율의 경우 5g/L이하일 경우에는 5일 후 거의 95% 이상의 침출율을 보이고 있고, 그러나 10g/L인 경우에는 침출율이 50% 이고, 30g/L인 경우에는 10%이하의 비교적 낮은 값을 보이고 있다.

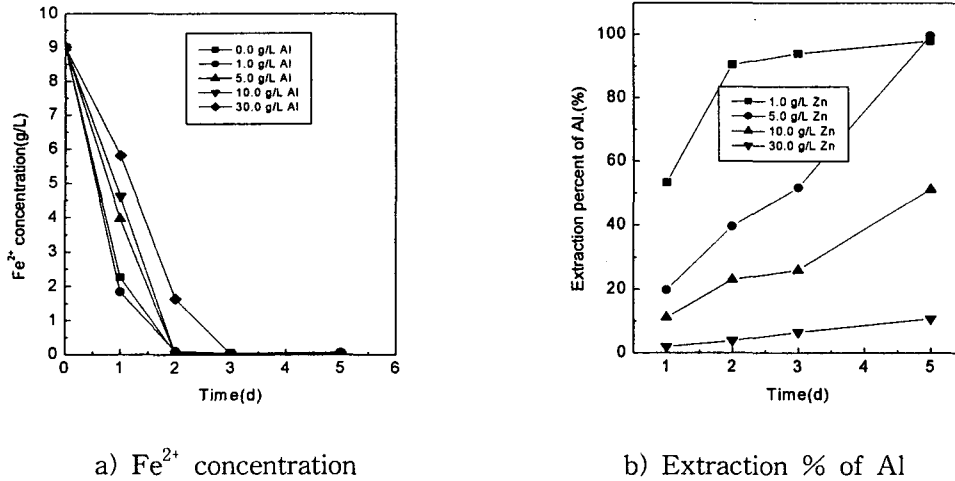


Fig. 5. Changes of Fe^{2+} concentration and extraction % of Al with time at various initial Al concentrations.

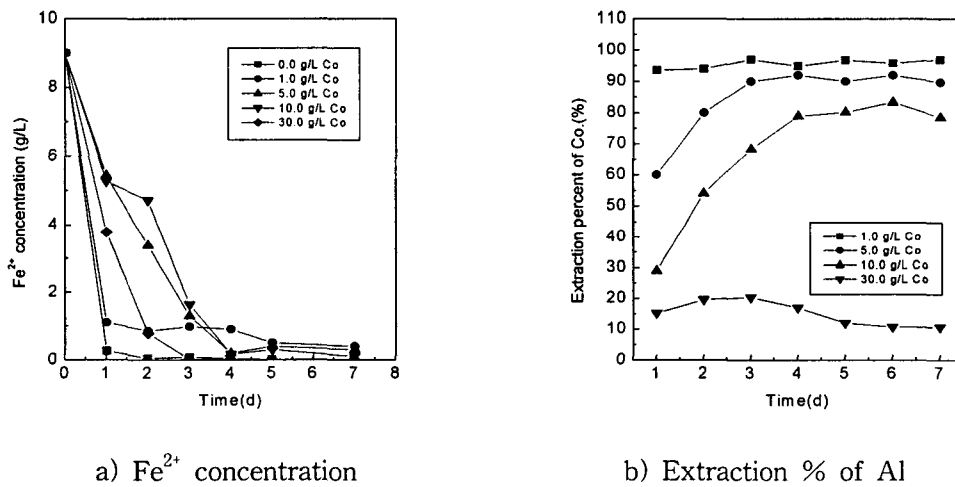
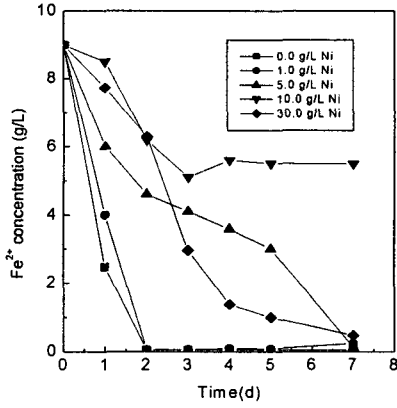


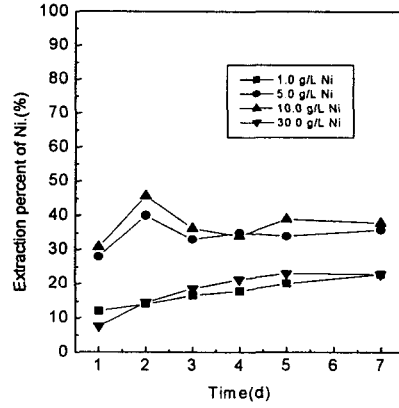
Fig. 6. Changes of Fe^{2+} concentration and extraction % of Co with time at various initial Co concentrations.

Fig. 6은 Co 분말의 침출거동을 나타낸 그림이다. Co분말의 농도가 증가함에 따라 Fe^{2+} 의 산화율은 비교적 감소하나 5일 후에는 95%이상 산화가 진행되는 것을 알 수 있다. Co의 침출율의 경우도 5g/L이하일 경우에는 5일 후 거의 90% 이상의 침출율을 보이고 있고, 그러나 10g/L인 경우에는 침출율이 80% 이고, 30g/L인 경우에는 10%이하의 비교적 낮은 값을 보이고 있다. Fig. 7은 Ni분말의 침출거동을 나타낸 그림이다. Ni분말의 농도가 1.0g/L인 경우에는 Fe^{2+} 의 산화율은 급격히 증가하나 5.0g/L이후에는 산화율이 비교적 타 금속에 비해

느리게 진행되는 것으로 나타났다. 따라서 Ni의 침출율은 5g/L이하일 경우에도 5일 후 35-40%의 낮은 침출율을 보이고 있고, 10g/L이상에서는 20%이내의 비교적 낮은 침출율을 보이고 있다.



a) Fe²⁺ concentration



b) Extraction % of Ni

Fig. 7. Changes of Fe²⁺ concentration and extraction % of Ni with time at various initial Ni concentrations.

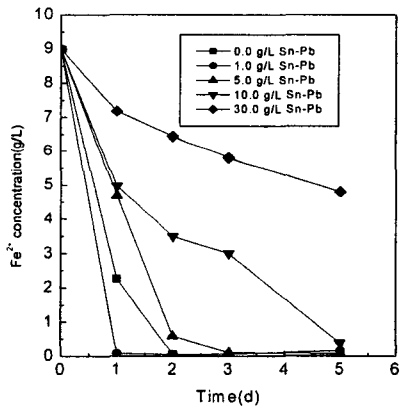


Fig. 8. Changes of Fe²⁺ concentration at various initial Pb-Sn concentrations.

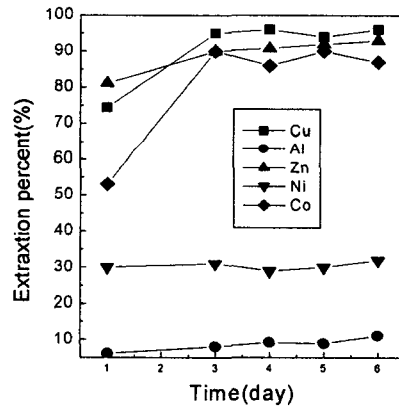


Fig. 9. Extraction % of metal ions with time without *T. ferrooxidans*. (Initial metal concentration : 5g/L)

Fig. 8은 Pb 및 Sn의 침출거동을 조사하기 위해 실험한 결과로 Pb-Sn solder 분말의 양이 5g/L인 경우 철산화물이 급격히 증가하나 10g/L이상에서는 비교적 느리게 나타나고 있다. 한편, Sn 및 Pb의 경우는 Pb의 경우는 PbSO₄ 형태로 Sn의 경우는 SnO의 형태로 침전물중에 존재하기 때문에 침출액중에는 1%이하의 적은 양이 검출 되었다.

3.3 무균 금속분말 침출 실험

Fig. 9는 초기 각 금속분말의 농도가 각각 5g/L인 침출액에 MS와 FeSO₄를 첨가하고 *T. ferrooxidans*를 첨가하지 않은 상태에서 각 금속분말의 침출거동을 고찰하기 위한 실험을 실시하였다. 그럼으로부터 Cu 및 Co 그리고 Zn의 경우는 *T. ferrooxidans*를 첨가한 실험

결과와 유사하게 첨가하지 않은 상태에서도 80%이상의 높은 침출율을 보이고 있다. 또한 니켈의 경우는 30%내외의 침출율을 보이고 있고 알루미늄은 비교적 낮은 10% 이내의 침출율을 나타내고 있다. 이상의 결과로부터 *T. ferrooxidans*를 첨가하지 않아도 단순히 $FeSO_4$ 의 산화에 의해 침출반응이 일어날 수 있다는 것을 알 수 있다.

3.4 폐전자스크랩을 이용한 침출 실험

*T. ferrooxidans*에 의한 폐전자스크랩 분말의 침출 거동을 고찰하였는데 폐기물의 양이 증가함에 따라 pH는 증가하고 ORP는 감소하는 경향을 보이기 때문에 금속성분을 침출하는데 다소 저해 요인으로 작용된다. Fig. 10은 폐기물의 양에 따라 철산화율의 변화를 나타낸 것으로, 폐기물을 10.0 g/L을 첨가할 경우에는 철산화율이 급격히 증가하는 현상을 볼 수 있다. 그러나 30.0 g/L 이상 첨가할 경우에는 철산화율이 급격히 감소하는 현상을 보이고 있다. 이에 대한 원인으로서는 pH값이 3.0이상으로 증가하여 균주의 활성이 떨어지고 또한 폐기물양이 증가할 경우 용액중에서 폐기물에 의한 산소 등의 물질전달을 방해하기 때문으로 생각된다. 이와 유사한 결과로 *A. ferrooxidans*를 이용하여 광석에서 금속을 침출할 경우 Clay minerals에서 철성분의 제거 그리고 coal desulfurization시에도 보고되고 있다.

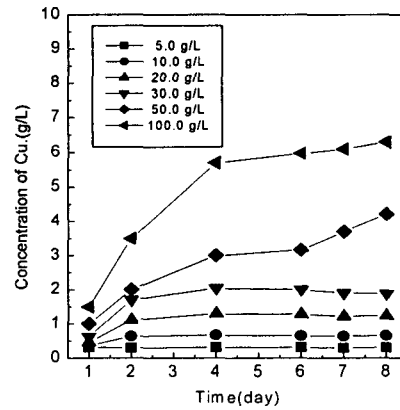
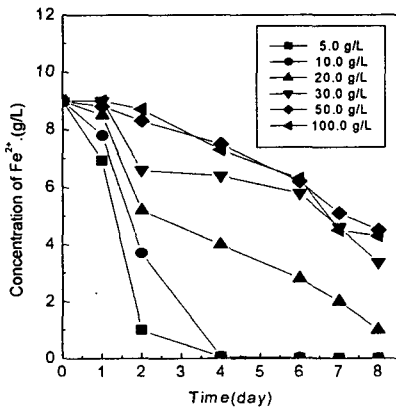


Fig.10. Oxidation percentage of ferrous ion to ferric ion. Fig.11. Concentration of Cu at various pulp density.

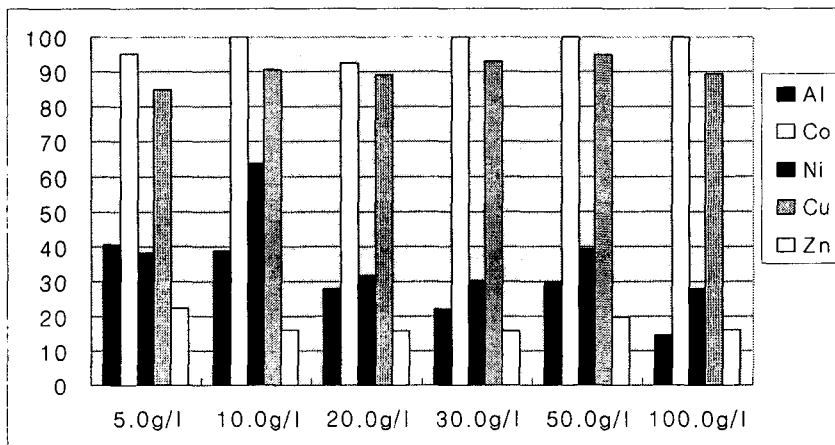


Fig. 12. Leaching of Al, Cu, Zn, Co, Ni from different concentrations of wasted electronic scrap at 30°C for 7days.

한편, 폐전자스크랩에서 폐기물의 고액농도(Pulp density) 변화에 따른 Cu 성분의 침출율을 고찰한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 그림으로부터 고액농도(Pulp density)가 증가함에 따라 구리의 침출량은 증가하여 고액농도(Pulp density)가 100g/L인 경우 침출액중의 구리 농도는 약 6.0g/L 정도로 나타났다. Fig. 12는 폐기물의 고액농도(Pulp density) 변화에 따라 각 금속성분들의 침출율의 거동을 고찰한 것으로 그림으로부터 코발트의 추출율이 가장 높아 95% 이상 추출되고 다음으로는 구리가 90% 내외의 높은 침출율을 보이고 있으며 Al, Ni, Zn의 경우는 40% 이하의 비교적 낮은 침출율을 보이고 있다.

4. 결론

- 1) *Thiobacillus ferrooxidans*의 철(Fe^{2+})산화율의 영향 조사에서 배양온도 및 pH 변화에 따른 철(Fe^{2+})산화율을 측정된 결과 30°C, pH 2.0 부근에서 철산화율이 99% 정도로 가장 높았다.
- 2) 단독 금속원소별 미생물 침출 거동을 고찰한 결과 고형물질농도(pulp density)에 따라 침출율이 큰 차이를 보이고 있으며 Cu, Co, Zn의 경우 비교적 높은 침출율을 보이고 있으나 Ni 및 Al의 침출율은 다소 낮았으며 Sn 및 Pb의 경우 침출율이 1% 미만으로 나타났다.
- 3) *Thiobacillus ferrooxidans* 폐전자스크랩을 침출시 Pb 및 Sn의 경우는 침출되지 않고 침출잔사에 존재하기 때문에 Cu, Ni, Zn, Al과 분리 침출이 가능하다.
- 4) 폐전자스크랩의 미생물 침출시 Co의 추출율이 가장 높아 95% 이상 추출되고 다음으로는 Cu가 90% 내외의 높은 침출율을 보이고 있으며 Al, Ni, Zn의 경우는 40% 이하의 비교적 낮은 침출율을 보이고 있다.

참고문헌

1. Sum, E.Y.L., 1991, "The recovery of metal from electronic scrap." JOM, Vol.43, No.4, p53-61.
2. Hoffman, J.E., 1992, "The recovery of metal from electronic scrap." JOM, Vol.44, No.7, p43-48.
3. D.E. Rawlings, 1998, "Industrial practice and the biology of leaching of metals from ores." J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 20, p168-274.
4. Brierley, J.A. and Brierley, C.L. 2001, Present and future commercial applications of biohydrometallurgy, Hydrometallurgy, 59, p233-239.
5. 최문성, 조경숙 2001, Bioremediation에 사용되는 *Thiobacillus ferrooxidans*의 철산화 속도에 미치는 금속이온의 영향, 한국생물공학회지, 16, p54-60.
6. Corale, L.B. 1999, Thermophilic microorganism in extraction of metals from ores, J. of Industrial microbiology & Biotechnology, 22, p349-360.