

## ***Thiobacillus* Bacterial Leaching of Copper from Solid Waste**

Yoon-Hee Lee, Eunkyung Cho, Namjun Cho\*

Dept. of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education

Tel : +82-41-560-1342 , FAX : +82-41-560-1224(조남준)

Maximum adsorption amount of the mixed culture,  $2.06 \times 10^{11}$  cells/g is closed to the sum of that of each bacterial component:  $1.39 \times 10^{11}$  cells/g for *T. ferrooxidans* and  $1.08 \times 10^{11}$  cells/g for *T. thiooxidans*. These indicate that the two bacterial species have almost independent preferential adsorption sites on furnace dust. However, the efficiency of leaching, 35% for mixture, 45% for *T.f.* and 30% for *T.t.*, was not linearly related to the ratio of adsorption in three different systems even though it was increased in parallel with the bacterial adsorption in the same system.

### 서 론

환경적으로 해로운 중금속을 제거하거나 광물에서 Cu, Au, U 등 귀금속을 회수 하는데 미생물에 의한 분리공정이 유용하게 이용된다. *T.f.*와 *T.t.*는 구리의 황화물 광석에서  $\text{Cu}^{2+}$ 를 용해시키는데 사용되었다.<sup>1)</sup> 두 박테리아는 흡착능력이나 침출 메카니즘이 다르지만 자연광산에 두 종류가 종종 함께 존재한다. Dugan & Apel은 두 종의 혼합한 배양균은 황철광 용해에 상승효과를 가짐을 보고했다.<sup>2)</sup> 반면 Donati 등은 Covellite 용해에 있어 효과적인 단일 배양균보다 혼합배양균이 결코 효과적이지 않다고 보고했다.<sup>3)</sup> Shrihari 등은 *T.f.*에 의한 황동광의 침출에 있어 세포의 흡착이 매우 중요한 역할을 한다고 보고하였다.<sup>4)</sup> 본 연구에서는 구리를 함유한 재생로의 분진으로부터 구리 회수의 가능성을 조사하기 위해 *T.f.*와 *T.t.*의 순수 및 혼합 배양균이 기질에 흡착하는 정도와 침출효율 간의 상관관계를 조사하였다.

## 재료 및 방법

박테리아 흡착을 위한 기질로는 고철 구리 용해로에서 발생한 분진을 사용하였다. 원자흡수분광계와 원소분석기 (Fision EA 1110 CHNS-O)를 이용하여 분진의 주요 성분을 분석하였다. 주성분은 C (24%), Cu (9.57%), Pb (8.24%), Sn (6.17%), S (2.55%), Cd (0.37%) 및 Fe (0.18%) 등이고, 그 외 성분은 산화물이나 수화물 및 미량성분이다. *T.f.*와 *T.t.*은 Korean Collection for Type Cultures에서 구했고, *T.f.* 배양균은 리터당 3.0g의  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.1g의 KCl, 0.5g의  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0.5g의  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 10mg의  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 1.0ml의 5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  및 44g의  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 수용액에 접종하였으며, *T.t.*의 경우는 0.1g의  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3.0g의  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0.1g의  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.14g의  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  및 10g의 황가루를 사용하였다.<sup>5)</sup> 배양액에서 박테리아의 성장이 exponential phase에 도달한 후, 1700G에서 10분간 원심분리하여 불용성 제2철 화합물을 제거하였다. *T.f.*의 상층액은 pore size 0.45 $\mu\text{m}$ 의 멤브레인을 통과시켜 세포를 포집한 후, pH2의 황산용액으로 두 번, 철이 없는 매질용액으로 두 번 씻었다. *T.f.*와 *T.t.*는 각각 철 또는 황이 없는 성장 배양액에 분산시켰다. 10ml의 박테리아 분산용액( $7 \times 10^7 \sim 2 \times 10^9$  cells/ml)에 0.1g의 분진을 첨가한 후 200rpm에서 10분간 진탕하여 흡착평형에 도달시켰으며, 상층액에 남아있는 세포수는 깊이 0.1mm, 면적 1/400mm<sup>2</sup>의 hemocytometer로 직접 계수하여 측정하였다. 침출실험은  $1 \times 10^7$  cells/ml의 박테리아 분산액과 10%(w/v)의 분진을 포함한 100ml의 용액을 250ml의 플라스크에 넣고 35°C에서 200rpm으로 진탕하며 수행하였으며, 매 24시간마다 소량의 시료용액을 채취하여 구리함량을 분석하였다.

## 결과 및 고찰

박테리아에 의한 침출공정에서 박테리아의 기질흡착은 중요한 단계로 고려되어 왔다. 따라서, *T.f.*와 *T.t.*의 순수 및 혼합 배양균의 흡착 특성을 조사하였다. 박테리아 흡착에 대한 정량적인 분석을 위해 Langmuir 등온식을 사용하여 흡착량 등 흡착매개변수를 결정하였다. 박테리아의 흡착은 Langmuir 등온식에 의해 다음과 같이 묘사된다.

$$X_A = K_A X_{Am} X_L / (1 + K_A X_L) \dots\dots\dots (1)$$

여기서,  $X_A$ 과  $X_{Am}$ 은 각각 분진질량 당 흡착량 및 최대흡착량이다.  $X_L$ 은 흡착평형에서 액상에 유리된 세포의 농도이고  $K_A$ 은 흡착평형상수이다. (1)식을 다시 정리하면,  $X_L/X_A = X_L/X_{Am} + 1/X_{Am}K_A$ 이 된다.  $X_L/X_A$ 을  $X_L$ 에 대해 도시한 그래프는 그림 1에서 보듯이 직선이며, 최소자승법을 사용해  $K_A$ 와  $X_{Am}$ 를 결정할 수 있다. 이는 *T.f.*와 *T.t.* 및 혼합 배양액의 흡착이 Langmuir 등온식에 잘 맞음을 의미하며, Konishi 등도 비슷한 결과를 보고하였다.<sup>6)</sup> 혼합배양액의  $X_{Am}$ 은  $2.06 \times 10^{11}$  cells/g으로 순수 배양균인 *T.f.* 및 *T.t.*의 값,  $1.39 \times 10^{11}$  및  $1.08 \times 10^{11}$  cells/g 보다 훨씬 크며, 두 값의 합보다는 약간 작다. 이것은 분진입자에 *T.f.*와 *T.t.*의 흡착자리가 일부 경쟁적 자리도 존재하지만, 서로 독립적이고 선택적인 자리가 존재함을 시사한다. Berry와 Murr는 저품위 구리광석에 *T.f.*의 흡착연구를 통해 *T.f.*가 선택적인 흡착자리를 가짐을 보고했다.<sup>7)</sup>

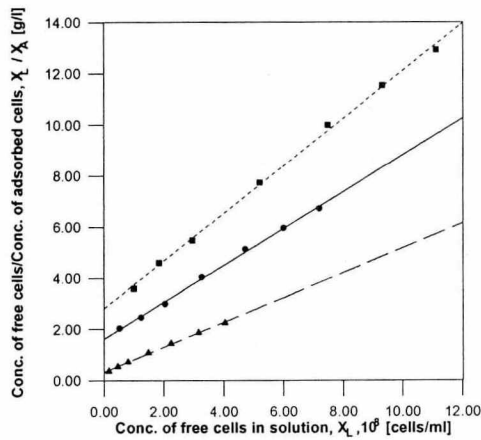


그림 1. Langmuir plots for the adsorption isotherm of *T.t.* (■), *T.f.* (●) and their mixture(▲) at 35°C.

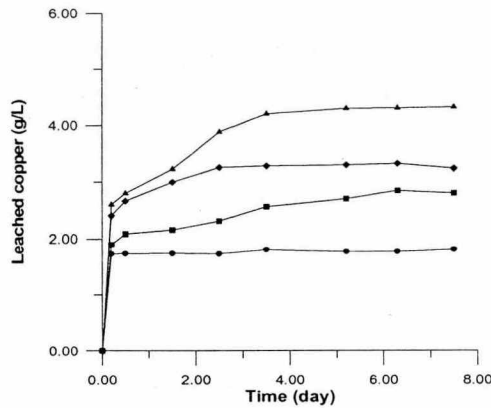


그림 2. Copper extraction from the furnace dust by *T.t.* (■), *T.f.* (▲), mixed culture (◆) and sterile system (●).

그림 2는 순수 및 혼합 배양균에 의해 분진으로부터 용출된 구리농도의 시간에 따른 변화를 보여준다. 각각의 배양액에서 용출된 Cu의 농도는 *T.f.*에 의한 것이 가장 높고 *T.t.*에 의한 것이 가장 낮다. Curutchet 등은 *T.t.*는 가용성 황화물은 산화할 수 있지만 철이 없이는 CuS와 같은 불용성 황화물은 산화할 수 없다고 보고하였는데,<sup>8)</sup> 이는 불용성 재생로의 분진에서 *T.t.*에 의해 소량의 Cu만 용해된 결과와 일치되는데, 재생로의 분진에 존재하는 미량(0.18%)의 철이 촉매 역할을 했기 때문으로 추정된다. *T.f.*에 의해 높은농도의 Cu가 용출된 것은 흡착된 *T.f.*에 의한 직접적인 Cu 용해와 *T.f.*의 철 산화에 의해 초래된 Fe<sup>3+</sup>에 의한 간접적인 Cu 산화 두 가지 기작이 모두 관련된 것으로 추정된다. 혼합배양균은 가장 높은 흡착을 보였지만 용출효율은 *T.f.*와 *T.t.*의 중간 정도의 결과를 보였다. Donati 등도 철과 황이 없는 경우 *T.f.*와 *T.t.*의 혼합 배양액보다 *T.f.* 배양액에서 covellite 용해가 더 잘 된다는 비슷한 결과를 보고하였다.<sup>3)</sup> 혼합배양액에 의한 침출과정 동안 시간에 따른 분진입자의 형태변화를 전자현미경으로 관찰한 결과 침출이 진행됨에 따라 분진입자가 부서지는 것을 관찰하였으며, 4일 후에는 더 이상 진행되지 않았다. 다른 기질에 비해 분진입자에서 빠른 침출속도를 보인 것은 분진입자의 부서지기 쉬운 성질 때문으로 추정된다. 분진입자의 크기를 직경 45 $\mu$ m 이하, 45~74 $\mu$ m, 75~149 $\mu$ m의 세 부류로 분리한 후 박테리아의 흡착 정도와 침출효율을 측정된 결과, 입자의 크기가 감소할수록 흡착 및 침출 정도가 증가하였다. 이는 입자가 작을수록 유효한 비표면적이 증가하므로 당연한 결과라 생각된다.

## 요 약

*T.f.* 및 *T.t.* 박테리아의 흡착정도와 침출효율 간에 선형적인 비례관계는 관찰되지 않았다. 동일 배양균에서 재생로의 분진 즉 기질입자의 크기가 감소함에 따라 박테리아의 흡착정도와 Cu의 추출속도는 분명하게 선형적으로 증가했다. 다른 종류의 기질에 비해 재생로 분진에서 침출속도가 빠른 것은 주로 분진입자의 부서지기 쉬운 성질 때문으로 추정된다.

## References

1. Porro S., Ramirez S., Reche C., Curutchet G., Alomso R. S., Donati E. (1997), *Process Biochem.* **32**, 573.
2. Dugan P. R. and Apel W. A. (1978), Academic Press Inc. New York, 223.
3. Donati E., Curutchet G., Pogliani C., Tedesco P. (1996), *Process Biochem.* **31**, 129.
4. Shrihari K. R., Gandhi K. S., Natarajan K. (1991), *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **36**, 278.
5. Park Y. H. and Bae K. S. (1996), *Korean Collection for Type Cultures*, 176.
6. Konishi Y., Asai S., Noriaki Y. (1995), *Appl. Environ. Microbio.* **61**, 3617.
7. Berry V. K. and Murr L. E. (1976), *Hydrometallurgy* **2**, 11.
8. Curutchet G., Pogliani C., Donati E. (1995), *Biotechnol. Lett.* **17**, 1251.