

## 당밀배지에서 *Aspergillus niger* 균주에 의한 구리 및 코발트의 미생물 침출 거동

안효진 · \*안재우 · 류승형

대진대학교 신소재공학과

### Bioleaching Behavior of Cu and Co by *Aspergillus Niger* Strains from Molasses Culture

Hyo-Jin Ahn, \*Jae-Woo Ahn and Seong-Hyung Ryu

Department of Material Sci. & Eng., Daejin University, Korea

#### 요 약

코발트 정광으로부터 코발트와 구리의 회수를 위한 기초 연구로 *Aspergillus* 균주를 사용하여 당밀 배지에서 Co, Cu, Fe, Mg, Al 등의 미생물 침출 거동을 조사하였다. 실험의 주요 변수로는 균주 종류 및 당밀의 당도, 고액농도(pulp density), 반응시간 등의 영향에 대해 고찰하였다. 실험결과 당밀의 농도가 증가할수록 코발트 및 구리의 침출율이 증가하는 경향을 보였으며 적정 당도는 4% 이었다. 한편, *Aspergillus niger* KCTC 6985의 경우 당도 4%, 고액농도가 10 g/L인 조건에서 21일 경과 후 코발트는 최대 90%, 구리의 경우는 최대 70%의 침출율을 나타내었고, *Aspergillus niger* KCTC 6144의 경우는 당도 4%, 고액농도가 5 g/L에서 코발트 및 구리가 각각 90%의 최대 침출율을 나타내었다.

**주제어** : 곰팡이, 미생물 침출, 코발트, 구리

#### Abstract

For the recovery of Co and Cu, bioleaching behavior of Co, Cu, Fe, Mg, Al by *Aspergillus niger* culture from the molasses growth medium was investigated. Series of leaching tests have been conducted by varying *Aspergillus niger*'s type, molasses concentration in the growth medium, pulp density and reaction time. The results showed that increase of the molasses concentration in the growth medium from 1% to 4% increased the leaching percentage of Co and Cu and the optimal molasses concentration was found to be 4% in the growth medium. Maximum 90% of Co and 70% of Cu were dissolved from the leaching test at the 10 g/L pulp density, 4% of molasses concentration in the growth medium after 21 days by *Aspergillus niger* KCTC 6985. But in case of using *Aspergillus niger* KCTC 6144, the maximum leaching percentage of Co and Cu was reached 90% respectively at a pulp density 5 g/L and 4% of molasses concentration.

**Key words** : *Aspergillus niger*, bioleaching, cobalt, copper

\* Received : December 30, 2013 · Revised : January 27, 2014 · Accepted : February 10, 2014

\*Corresponding Author : Jae woo Ahn (E-mail : jwahn@daejin.ac.kr)

Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Hoguk-ro 1007, Pocheon-si, Gyeonggi-do, 487-711, Korea  
Tel : +82-31-539-1982 / Fax : +82-31-539-1980

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

기존의 습식제련기술의 경우 광석이나 폐기물에서 금속을 회수하기 위한 공정으로 먼저 1차적으로 금속을 침출하기 위하여 대부분 무기산 ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ )을 사용하여 침출하고 있는데 이 경우  $Cl_2$ ,  $SO_x$  그리고  $NO_x$  gas 등이 발생되어 환경 문제를 야기시키고 있다. 따라서 이러한 유독성인 무기산류를 대체하여 유기산(Organic acid)을 침출제로 사용할 경우 환경 친화적이면서, 선택적으로 금속을 침출할 수가 있다는 장점이 있다. 그러나 유기산의 높은 가격에 의한 경제성 문제로 비교적 저가로 유기산을 생성할 수 있는 미생물을 이용하고자 하였다. 이 경우 미생물로 곰팡이(Fungi)를 이용하면 곰팡이균의 신진대사 작용에 의해 구연산(citric acid), 옥살산(oxalic acid), 말릭산(malic acid) 등의 유기산이 생성된다. 따라서 이렇게 생성된 유기산을 사용할 경우 특정 금속성분의 선택적 침출이 가능하다. 최근에는 비황화광인 저품위 라테라이트광이나<sup>1-3)</sup> 이와 유사한 광물학적 형태를 나타내는 저품위 코발트 산화광이나 복합광 그리고 여과재(filter dust), 슬래그(slag), 하수슬러지(sewage sludge), 전자스크랩, 석탄폐기물과 같은 중금속이나 유기금속이 함유된 폐기물에서 이들 금속의 제거 및 회수 분야와 기존의 건식제련공정 중 금속의 회수율을 높이기 위한 전처리공정, 예를 들면 보오크사이트로부터 알루미늄 제련 공정, 철광석에서 인산염과 같은 불순물 제거, Quartz sand에서 철성분의 제거 등과 같이 여러 분야에 응용이 가능하다고 보고되고 있으며 연구가 활발히 진행 중에 있다.<sup>4-11)</sup>

그러나 상기 유기산 생성 미생물을 사용한 침출 공정 시 미생물의 성장배지의 가격이 고가라는 것이 실용화를 하는데 다소 부담이 되고 있다. 따라서 치즈제조폐액(whey permeate) 등의 유기성폐기물(organic wastes)이나 당밀(molasses) 등을 곰팡이균의 성장배지로 사용하여 저렴하게 유기산을 생성하는 기술을 개발할 경우에 더욱 응용이 확대될 것으로 기대되고 있다.

따라서 본 연구에서는 경제성 문제를 고려하여 저가 배지를 사용한 금속의 침출공정을 개발하고자 하였으며, 이에 대한 기초 연구로 전 연구 단계에서 성장배지로 당밀을 사용한 유기산 생성을 확인한 바 있다.<sup>10-12)</sup> 본 연구에서는 미생물로 곰팡이의 일종인 *Aspergillus niger*(이하 *A. niger*) 균주를 사용하고 성장배지는 당밀을 사용하여 코발트 및 구리의 침출거동에 미치는 인자 즉, 균주 종류, 당밀 농도, 고액농도 및 반응시간 등의 영향을 고

찰하여 미생물 침출 공정 개발의 기초 data를 얻고자 하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 균주 및 배양

본 실험에서 사용한 곰팡이 균으로는 *A. niger* KCTC 6985, *A. niger* KCTC 6144 등 2종류를 구입하여 사용하였다. 균의 배양을 위해 사용한 배지로는 malt extract broth(Difco사)를 사용하였다.

균주 배양을 위해서 *A. niger* 균주를 먼저 고체배지를 이용하여 1차 배양한 후 액체 배지액(malt extract broth 15 g/L)에서 72시간 동안 2차 배양을 실시하였다. 이후 당밀 배지액을 이용하여 3차 계대 배양을 실시한 후 침출 실험을 진행 하였다.

### 2.2. 침출 실험

침출실험으로는 500 ml 삼각플라스크에 당밀 배지액을 300 ml 첨가하여 초기 pH를 3.5로 조절 한 다음, 24°C에서 180 rpm으로 3일간 배양시킨 배지액에 일정량의 코발트 정광을 투입하여 침출실험을 실시하였다. 침출실험은 Shaking incubator에서 24°C, 180 rpm으로 같은 조건으로 하였다. 일정시간 반응 시킨 후 샘플을 채취하여 여과를 한 후에 침출액의 pH를 측정하고, Micro syringe filter(cellulose acetate, 0.45  $\mu$ m)를 이용하여 2차 여과 후 침출액 중의 금속이온의 농도를 ICP-OES(Perkin Elmer/ Optima 2000DV)를 이용하여 분석한 후 각 금속의 침출율을 구하였다. 한편 실험에 사용한 코발트 정광은 콩고에서 입수한 것으로 화학조성은 Table 1와 같으며 코발트가 약 9.68%, 구리가 17.05% 이고, 광물의 형태는 주로 산화물과 탄산염의 복합 형태를 나타내었다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 당밀 농도 영향

균주의 성장 배지로 당밀을 사용하여 농도를 2.0%, 3.0%, 4.0%로 조절한 배양액에 두 종류의 균주를 각각

Table 1. Concentration of elements in sample

Elements	Mg	Fe	Al	Co	Cu
Wt %	13.74	4.02	11.16	9.68	17.05

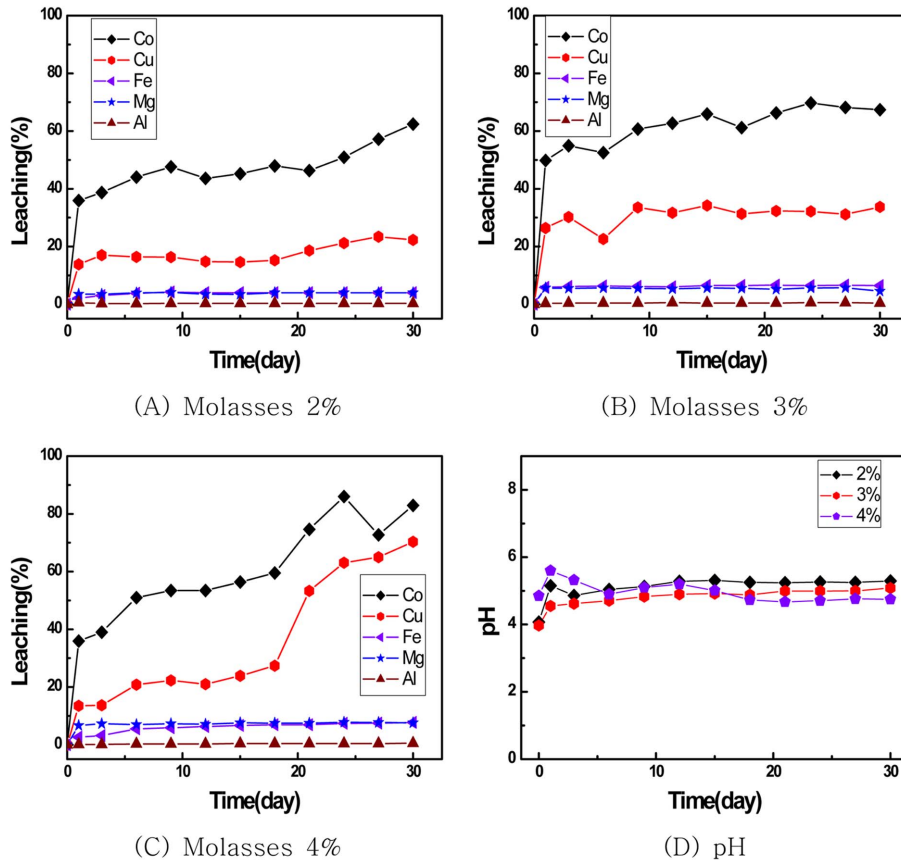


Fig. 1. Effect of Molasses concentration (*A. niger* KCTC 6144 / Pulp density 10 g/L / 24°C / 180 rpm).

접종 한 후, 코발트 정광을 사용하여 고액농도 10 g/L로 조절하여 균주별로 코발트와 구리 등 금속성분의 침출 거동을 조사하였다. Fig. 1은 *A. niger* KCTC 6144 균주를 사용한 경우로 당밀 농도 증가에 따라 코발트 및 구리의 침출율이 증가하며 당밀농도 4%에서, 코발트의 경우 24일 경과 후 90%의 침출율을 보였고, 구리는 60%의 침출율을 보였다. 한편, 마그네슘, 철, 알루미늄의 경우는 당밀의 농도 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 보이나 전체적으로 5%이하의 낮은 침출율을 나타내었다. 따라서 상기 균주를 사용할 경우 코발트와 구리를 선택적으로 침출시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 한편, 침출액의 pH를 측정된 결과를 Fig. 1(D)에 나타내었는데 그림으로부터 반응 초기 pH값이 약간 증가하나 이후 완만히 감소하는 경향을 보였고 전반적으로 pH 4~6사이의 영역을 유지 하였다. 그러나 반응개시 18일 이후에 당밀 농도가 증가함에 따라 pH값이

감소하는데 이것은 구연산 등의 유기산 생성량이 증가하기 때문이며 이로 인하여 코발트 및 구리의 침출율이 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 2는 *A. niger* KCTC 6985 균주를 사용한 결과로, 당밀 농도 증가에 따라 침출율이 증가 하였으며, 당밀 농도 4%인 경우 고액농도 10 g/L에서 코발트는 최대 90%, 구리는 최대 70%의 침출율을 나타냈고, 당밀 3%의 경우에는 6일 경과 시점에서 코발트 60%, 구리 40%의 최대 침출율을 보인 후 급격한 감소를 보였다. 한편, 이 경우에도 마그네슘, 철, 알루미늄의 경우는 당밀의 농도 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 보이나 전체적으로 5%이하의 낮은 침출율을 나타내고 있어 코발트와 구리의 선택적 침출이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 한편, pH 측정 결과, 반응초기에 일시적으로 증가하다 이후 지속적으로 감소하는 경향을 보였으며 당밀 3%에서 특히 pH가 감소하는 경향이 크게 나타났다.

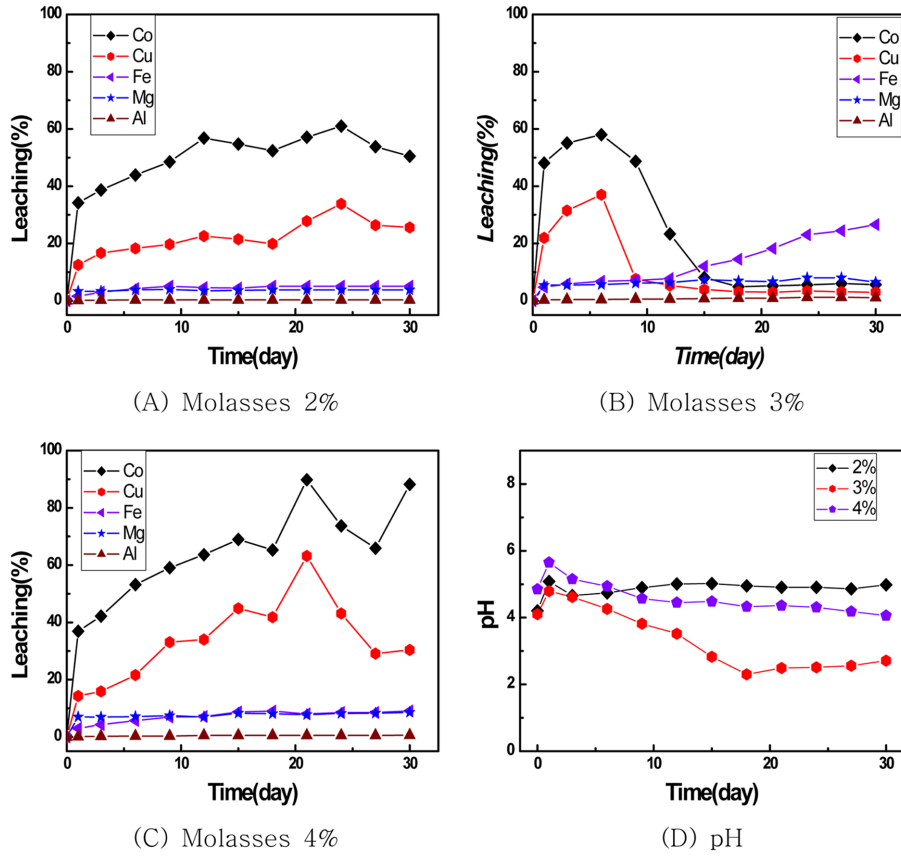


Fig. 2. Effect of Molasses concentration (*A. niger* KCTC 6985 / Pulp density 10 g/L / 24°C / 180 rpm).

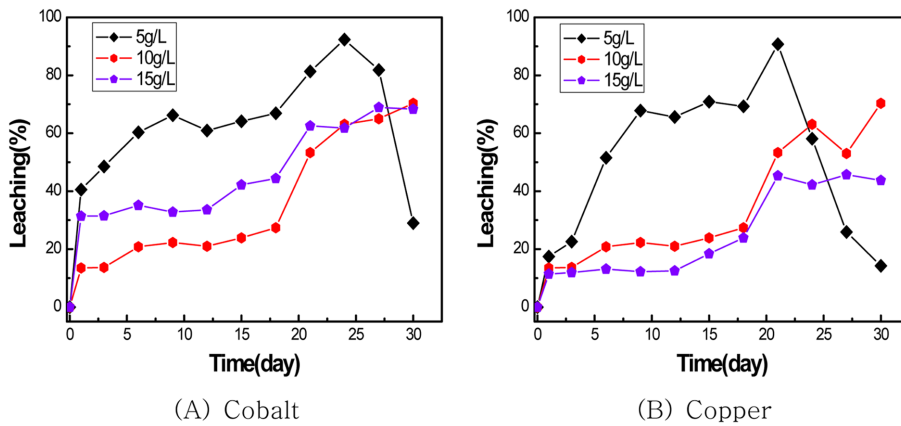


Fig. 3. Effect of pulp density on bioleaching (*A. niger* KCTC 6144 / 24°C / Molasses 4% 180 rpm).

따라서 상기 두 균주를 비교할 경우 코발트 및 구리를 침출할 경우에는 *A. niger* KCTC 6985를 사용하는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

### 3.2. 고액농도 (Pulp density) 영향

Fig. 3에 *A. niger* KCTC 6144 사용하여 고액농도 변화에 따른 코발트 및 구리의 침출율을 조사한 결과를

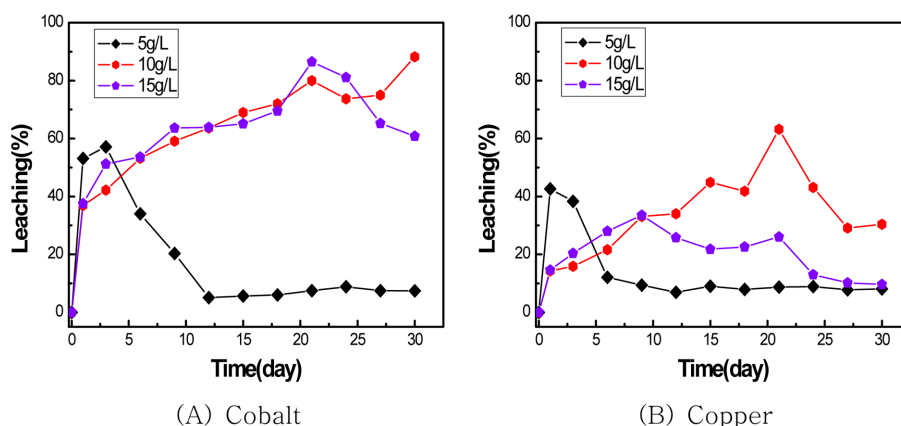


Fig. 4. Effect of pulp density (*A. niger* KCTC 6985 / 24°C / Molasses 4% 180 rpm).

나타내었다. 고액농도비가 증가할수록 두 금속의 침출율이 낮아지는 경향을 보이고 있고, 당밀농도 4%, 고액농도 5 g/L에서 21일 경과 후 코발트 및 구리의 침출율이 각각 90% 이상을 나타내었다. Fig. 4는 *A. niger* KCTC 6985 사용한 경우의 실험 결과를 나타낸 결과로, 고액농도비가 증가할수록 두 금속의 침출율이 낮아지는 경향을 보이고 있고, 당밀 농도 4%인 경우 고액농도 10 g/L에서 21일 경과 후 코발트는 최대 90%의 침출율을 나타내었다. 그러나 이 경우 구리의 침출율은 70%로 다소 낮은 값을 나타내었다. 한편, 이 경우 고액농도 5 g/L에서는 초기 침출율은 증가하나 2-3일 경과 후에 침출율이 급격히 감소하는 경향을 보이는데 이것은 초기 생성된 유기산과의 반응에 의해 침전물이 형성된 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

저가배지로 당밀을 사용하여 코발트 및 구리의 미생물 침출 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 당밀 농도가 높을수록 금속의 침출율이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 당밀 4% 이상에서는 용액의 점도 증가문제로 고액분리에 어려움이 많아 최적 당밀 농도는 4% 이었다.

2) *A. niger* KCTC 6144 및 *A. niger* KCTC 6985의 경우 마그네슘, 철, 알루미늄의 경우 침출율이 낮아 코발트와 구리의 선택적 침출이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

3) 코발트 정광을 이용한 침출 실험에서 고액농도가 증가함에 따라 코발트 및 구리의 침출율은 감소하는 경

향을 보이고 있고, *A. niger* KCTC 6144의 경우 당밀 농도 4%, 고액농도 5 g/L에서 21일 경과 후 코발트 및 구리의 침출율이 각각 90% 이상을 나타내었다. 그러나 *A. niger* KCTC 6985의 경우는 당밀 농도 4%, 고액농도 10 g/L에서 21일 경과 후 코발트는 최대 90%의 침출율을 보였으나, 구리의 침출율이 70%로 다소 낮았다.

4) 고액농도가 감소할수록 침출율은 증가하나 너무 낮은 경우에는 효율성에 문제가 있어 침출반응과 효율성을 고려하여 선정 할 필요가 있으며, 코발트 추출의 경우에는 *A. niger* KCTC 6985를 사용하는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업인 “친환경 제련공정을 활용한 광석내 코발트 기초 소재화 기술” 지원 사업으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Geoffrey S. Simate, Sehliselo Ndlovu, Lubinda F. Walubita, 2010 : The fungal and chemolithotrophic leaching of nickel laterites - Challenges and opportunities, Hydrometallurgy, 10, pp. 1-8.
2. J.A. Tang, M. Valix, 2006 : Leaching of low grade limonite and nontronite ores by fungi metabloic acids, Minerals engineering, 19, pp. 1274-1279.
3. S. Mohapatra, N. Pradhan, S. Mohanty, L.B. Sukla, 2009 : Recovery of nickel from laterite nickel ore using *Aspergillus niger* and optimization of parameters, Minerals

- engineering, 22, pp. 311-313.
4. Catherine N. Mulligan, Mahtab Kamali, Bernard F. Gibbs, 2004 : Bioleaching of heavy metals from a low-grade mining ore using *Aspergillus niger*, J. of Hazardous Materials, 110, pp. 77-84.
  5. F. Anjum, H. Nawaz B.M. Asgher, M. Shahid, 2010 : Leaching of metal ions from black shale by organic acids produced by *Aspergillus niger*, Applied Clay Science, 47, pp. 356-361.
  6. Orquidea Coto, Fedrico Galizia, Ianeya Hernandez, et al., 2008 : Cobalt and nickel recoveries from laterite tailings by organic and inorganic bio-acids, Hydrometallurgy, 94, pp. 18-22.
  7. Khin Moh Moh Aung, Yen-Peng Ting, 2005 : Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger*, Journal of Biotechnmology, 116, pp. 159-170.
  8. I.M. Castro, J.L.R. Fietto, R.X. Vieira, et al., 2000 : Bioleaching of zinc and nickel from silicates using *Aspergillus niger* cultures, 57, pp. 39-49.
  9. 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.
  10. A.E. Torma and A.K. Singh, 1993, "Acidolysis of coal fly ash by *Aspergillus niger*" Fuel, 72(12), 1625-1630.
  11. Jae-Woo Ahn, Jin-Ki Jeong, Jae-Chun Lee, Dong-Gin Kim, 2005 : Bioleaching of valuable metals from electronic scrap using fungi(*Aspergillus niger*) as a microorganism, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 14(5), pp. 24-31.
  12. Jae-woo Ahn, Hyo-Jin Ahn, Meong-Woon Kim, 2011 "Chemical Leaching of Co, Cu, Ni, Al, Fe by Organic acid from Cobalt Concentrate" J. of Korean inst. of Resources Recycling, 20(6), pp. 63-70.
  13. Hyo-Jin Ahn, Jae-Woo Ahn, Duk-ki Bang, Meong-Woon Kim, 2013 "A Study on the Bioleaching of Cobalt and Copper from Cobalt Concentrate by *Aspergillus niger* strains" J. of Korean inst. of Resources Recycling, 22(2), pp. 44-52.
  14. Hyo-Jin Ahn, Jae-Woo Ahn, Duck-Ki Bang, Meong-Woon Kim, 2013 "Microbial Extraction of Co and Cu from Cobalt Concentrates using *Aspergillus niger*" The 12th International Symposium on East Asia Resources Recycling Technology, Nov. 3-5, Zhangjiajie, China.

---

안 호 진

- 대진대학교 신소재공학과 학사
- 현재 대진대학교 신소재공학과 대학원

---

안 재 우

- 현재 대진대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조

---

류 승 형

- 대진대학교 신소재공학과 학사
  - 현재 대진대학교 신소재공학과 대학원
-