



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월20일
 (11) 등록번호 10-1641074
 (24) 등록일자 2016년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C22B 59/00 (2006.01) C12N 1/20 (2006.01)
 C12P 3/00 (2006.01) C22B 3/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0051416
 (22) 출원일자 2014년04월29일
 심사청구일자 2015년02월24일
 (65) 공개번호 10-2015-0124657
 (43) 공개일자 2015년11월06일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101369338 B1
 JP2013001964 A
 JP06049466 A

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 신도연
 대전광역시 서구 문예로 16, 4동 504호 (탄방동, 한가람아파트)
 김병수
 전라북도 군산시 상신3길 19-6 (나운동) (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김순웅, 채희각

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이철환

(54) 발명의 명칭 **인산염 용해 미생물을 이용한 모나자이트의 생물학적 분해 기술**

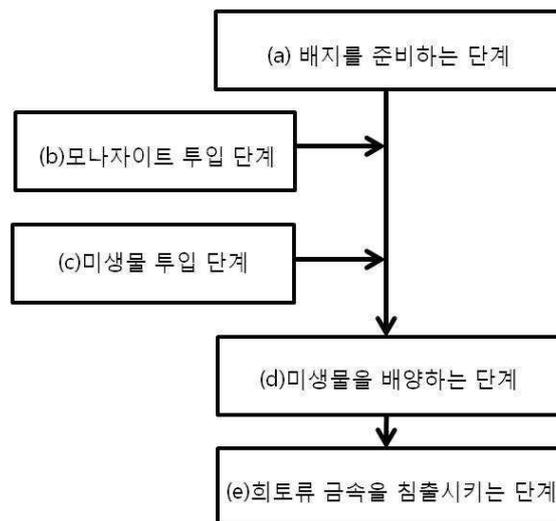
(57) 요약

본 발명은 인산염 용해 미생물을 이용하여 모나자이트를 생물학적으로 분해하여 회토류 금속을 회수하는 기술에 관한 것이다.

상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은, (a)배지를 준비하는 단계와 (b)상기 배지에 모나자이트를 투입시키는 단계와 (c)상기 (b)단계의 배지에 미생물을 투입시키는 단계와 (d)상기 (c)단계의 미생물을 배양시키는 단계 및 (e)상기 (d)단계의 배양된 미생물을 이용하여, 모나자이트로부터 회토류 금속을 침출시키는 단계를 포함하는 모나자이트에서 미생물을 이용하여 회토류 금속을 추출하는 방법을 제공한다.

본 발명에 따르면, 회토류 금속을 경제적으로 회수할 수 있으며, 기존 공정에 비해 공정을 간소화 하면서도, 환경오염을 시키지 않는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정진기

대전광역시 서구 괴정로 61 조이빌 401호 (괴정동)

이재천

대전광역시 유성구 배울2로 114, 1102동 403호 (용
산동, 대덕테크노밸리11단지아파트)

정찬혁

대전광역시 유성구 어은로 57, 116동 204호 (어은
동, 한빛아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 배지를 준비하는 단계;
- (b) 상기 배지에 모나자이트를 투입시키는 단계;
- (c) 상기 (b)단계의 배지에 *Azospirillum brasilense*, *Azospirillum lipoferum*, 및 *Acetobacter aceti*로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 인산염 용해 미생물을 투입시키는 단계;
- (d) 상기 (c)단계의 인산염 용해 미생물을 배양시키는 단계; 및
- (e) 상기 (d)단계의 배양된 인산염 용해 미생물을 이용하여, 모나자이트로부터 희토류 금속을 침출시키는 단계를 포함하는 모나자이트에서 인산염 용해 미생물을 이용하여 희토류 금속을 추출하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 (a)단계의 배지는 탄소원의 함량이 25g/L 내지 35g/L인 것을 특징으로 하는 모나자이트에서 인산염 용해 미생물을 이용하여 희토류 금속을 추출하는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 (c)단계의 미생물은 *Acetobacteraceti* DSM2002인 것을 특징으로 하는 모나자이트에서 인산염 용해 미생물을 이용하여 희토류 금속을 추출하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 (d)단계는 8 내지 10일 배양하는 것을 특징으로 하는 모나자이트에서 인산염 용해 미생물을 이용하여, 희토류 금속을 추출하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인산염 용해 미생물을 이용하여 모나자이트를 생물학적으로 분해하여 희토류 금속을 회수하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 희토류금속(rare earth metals)은 원자번호 57번인 란탄(La)부터 71번 루테튬(Lu)까지의 란탄족과 21번 스칸듐(Sc), 39번 이트륨(Y)을 포함하는 17종류의 원소를 총칭한다. 희토류금속들은 그 특유한 물리적, 화학적 성질 때문에 금속, 화학, 소재 등 모든 산업분야에 있어서 광학유리 및 연마제, 형광재료, 안료, 자성재료, 금속첨가물, 세라믹스 구조 등으로 매우 다양하게 쓰이며 첨단산업소재의 비타민이라고 불리고 있다.

[0003] 모나자이트(Monazite)는 세륨(Ce) 족 희토류 금속과 토륨(Th)이 인산염 형태로 존재하는 광물로서 부존량이 많

고 세계의 여러 지역에 널리 분포되어 있는 희토류 자원이다. 보통 모나자이트 내 희토류 산화물(REO) 비율은 20-30% Ce₂O₃, 10-40% La₂O₃, ~5% Y₂O₃, 4-12% Th 등으로 이루어져 있다. 모나자이트는 화학적 안정성으로 인해 희토류 회수를 위해서는 분해 기술이 선행되어야 하나 기존 모나자이트 분해 기술은 산/알칼리 분해법 외에 새로운 접근이 거의 없어 왔다.

[0004] 이와 관련된 기술로 대한민국 공개특허 제 10-2013-0076261호에서는 모나자이트로부터 원하는 특정한 희토류 원소를 효율적으로 분리 및 추출하는 방법에 관한 것으로서, 모나자이트 정광을 알칼리 분해 또는 산 분해하여, 희토류 원소 용액을 준비하는 단계; 상기 희토류 원소 용액 중 추출하고자 하는 희토류 원소를 산 용매로 추출하는 단계; 상기 산 용매 추출에 의해 희토류 원소를 포함하는 유기상과 수상이 분리되는 단계; 상기 유기상 중의 산과 추출대상 희토류 원소가 흡착되는 음이온교환수지를 사용하여 산과 추출대상 희토류 원소가 흡착되는 음이온교환수지를 사용하여 산과 상기 희토류 원소가 흡착된 이온교환수지 중 산을 제거하는 단계; 및 희토류 회수 용매를 사용하여 상기 산이 제거된 음이온교환수지에서 추출대상 희토류 원소를 회수하는 단계를 포함하는 모나자이트에서 희토류 원소를 추출하는 방법에 대해 개시하고 있다.

[0005] 또한 대한민국 등록특허 제 10-1058567호는 인산과 희토류 원소(rare earth element)가 내포되어 있는 모나자이트와 수산화나트륨의 혼합물을 복수의 불이 수용되어 있는 밀에 넣은 후, 불과 혼합물을 상호 충돌시켜 혼합물을 분쇄하여 파우더를 생성하며, 반복적인 충돌 과정에서 일어나는 메카노케미칼 효과(mechano-chemical effect)를 통해 상기 혼합물을 희토류수산화물과 인산나트륨으로 변화시켜 분쇄 변환시키는 분쇄 변환단계 및 파우더로부터 희토류 원소를 추출하는 추출단계(공지의 추출기술 이용)를 포함하는 기술에 대해 개시하고 있다.

[0006] 그러나 산을 사용하는 산분해법은 저가의 산을 사용한다는 장점이 있으나 설비의 부식이 크고 대량의 부식성 기체를 방출하여 환경오염을 유발한다는 단점이 있다. 또한 알칼리분해법은 분해 온도가 높지 않고 에너지 소모가 적으므로 작업 조건이 간편하고, 경제성과 분해율 면에서 장점이 있으나, (Gupta and Krishnamurthy, 2005) 환경오염을 유발한다는 단점이 있다.

[0007] 이밖에도, 희토류는 대개 이온화합물 등으로 존재하고 있기 때문에 별도의 정제과정을 거쳐야 하며, 상당한 기술을 요하기 때문에 매장량에 비해 정제량이 적은 단점 및 추출을 위해 강한 화학약품을 많이 사용하여, 추출과정에서 대량의 독성 폐수가 발생하고, 방사능원소와 함께 몰려있는 특성을 갖기 때문에 방사능 오염수도 대량으로 발생하게 된다. 즉 채굴과 추출과정에서 심각한 환경오염이 발생하고, 그 재처리 및 정화과정에 많은 비용이 들게 된다. 따라서 희토류금속의 안정적인 확보와 환경오염을 줄일 수 있는 새로운 희토류금속의 정제기술이 필요한 실정이다.

[0008] 이에 최근 저렴한 비용 및 비교적 간소화된 기술로 금속을 회수할 수 있으며, 환경을 오염시키지 않는 장점을 지니고 있는 바이오테크놀로지(Biotechnology)가 주목받고 있다. 바이오테크놀로지의 일례로 광석으로부터 금속을 생산하는 과정에서 미생물을 사용하는데 해조류(Algae)의 미생물, 박테리아, 곰팡이 효모(Yeast) 및 식품폐기물류를 이용하는 기술이 있다. 미생물을 이용하는 기술별로는 생물흡착(Biosorption), 바이오리칭(Bioleaching), 생광화작용(Biomineralization)이 있으며, 지금까지 희토류 금속 회수를 위해 주로 생물흡착 분야가 연구되어 왔다.(일본특허 특개 2013-1964호공보) 그러나 생물흡착 기술은 기존의 화학적물리적 방법을 이용하여 침출된 침출액을 대상으로 용존 상태의 금속을 회수하는 방법인 것에 반면 미생물을 이용하여 대상 광석에서 직접 희토류 금속을 침출시키는 기술은 거의 연구된 바 없다고 할 수 있다.

[0009] 본 발명은 고정화 되어 있는 인을 수용성 인으로 전환시키는 인 용해 미생물(phosphate solubilizing bacteria; PSB)을 이용한 희토류 침출 기술에 관한 것으로, 친환경적이고 경제적인 융합 기반기술 확보 측면에서 중요한 의미가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 모나자이트로부터 희토류 금속을 회수함에 있어, 인산염 용해 미생물을 이용한 생물침출법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은, (a)배지를 준비하는 단계와 (b)상기 배지에 모나자이트를 투입시키는 단계와 (c)상기 (b)단계의 배지에 미생물을 투입시키는 단계와 (d)상기 (c)단계의 미생물을 배양시키는 단계와 (e)상기 (d)단계의 배양된 미생물을 이용하여, 모나자이트로부터 희토류 금속을 침출시키는 단계를 포함하는 모나자이트에서 미생물을 이용하여 희토류 금속을 추출하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 희토류 금속을 경제적으로 회수할 수 있으며, 기존 산/알칼리 분해법에 비해 공정을 간소화하면서도 환경오염을 시키지 않는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에 따른 모나자이트 내 희토류 추출방법의 개략도이다.
 도 2은 브로모크레솔 그린(bromo cresol green)을 첨가한 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 탄소 원에 따른 투명대 형성 정도를 나타낸 도면이다.
 도 3는 인산칼슘(Calcium phosphate:Ca₃(PO₄)₂)첨가 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 미생물 종류별 인산염 용해능 및 총 인, 총 칼슘 용해능을 나타낸 도면이다.
 도 4은 인산알루미늄(Aluminum phosphate:AlPO₄)첨가 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 미생물 종류별 인산염 용해능 및 총 인, 총 알루미늄 용해능을 나타낸 도면이다.
 도 5는 인산철(iron phosphate:FePO₄)첨가 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 미생물 종류별 인산염 용해능 및 총 인, 총 철 용해능을 나타낸 도면이다.
 도 6은 인산염 용해 미생물에 의한 모나자이트에서의 희토류 용해 정도를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0015] 본 발명은 고정화 되어 있는 인을 수용성 인으로 전환시키는 인 용해 미생물(phosphate solubilizing bacteria; PSB)을 이용한 희토류 침출 기술에 관한 것으로서, 본 발명의 목적은 모나자이트로부터 인산염 용해 미생물을 이용한 생물 침출법을 제공하는 것이다.

[0016] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은, (a)배지를 준비하는 단계와 (b)상기 배지에 모나자이트를 투입시키는 단계와 (c)상기 (b)단계의 배지에 미생물을 투입시키는 단계와 (d)상기 (c)단계의 미생물을 배양시키는 단계와 (e)상기 (d)단계의 배양된 미생물을 이용하여, 모나자이트로부터 희토류 금속을 침출시키는 단계를 포함하는 모나자이트에서 미생물을 이용하여 희토류 금속을 추출하는 방법을 제공한다.

[0017] 본 발명에서 상기 희토류 금속은 스칸듐, 이트륨 및 원자번호 57에서 71인 란타넘 계열의 15원소를 합친 17원소를 총칭하는 것이며, 모나자이트 광석에는 세륨(Ce), 란타넘(La), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 사마륨(Sm)등이 포함되어 있다.

[0018] 이하 도면에 의거하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 모나자이트 내 회토류 추출방법의 개략도이다.
- [0020] 본 발명은 (a)배지를 준비하는 단계와 (b)상기 배지에 모나자이트를 투입시키는 단계와 (c)상기 (b)단계의 배지에 미생물을 투입시키는 단계와 (d)상기 (c)단계의 미생물을 배양시키는 단계와 (e)상기 (d)단계의 배양된 미생물을 이용하여, 모나자이트로부터 회토류 금속을 침출시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 (a)단계의 배지는 인 용해 미생물(phosphate solubilizing bacteria; PSB)을 배양하기 적당한 배지가 이용될 수 있다. 구체적인 예로 레이예스의 배지(Reyes minimal medium)가 이용될 수 있으며, 상기 레이예스 배지(Reyes minimal medium) 1L에 포함된 조성은 NH_4Cl 0.4 g; KNO_3 0.78 g; NaCl 0.1 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 mg; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.56 mg; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.40 mg 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 (a)단계의 배지는 탄소원의 함량이 25g/L 내지 35g/L인 레이예스 배지(Reyes minimal medium) 인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명에서 탄소원으로 수크로스(sucrose)나 글루코스(glucose)를 이용할 수 있으며, 바람직하게는 글루코스가 이용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 본 발명에서 상기 (b)단계의 본 발명에 회토류 원소를 포함한 금속 함유물은, 광석(모나자이트, 바스트네사이트, 제노타임 등)이어도 좋고, 회토류 원소를 포함한 제품(수소흡장합금, 2차 전지 원료, 광학 유리, 강력한 회토류 자석, 형광체, 연마재, 광디스크, 광자기디스크, 석유 정제 촉매, 자동차용 배기가스 정화 촉매등), 회토류 원소를 포함한 폐기물 등, 회토류 원소를 포함한 것이면 좋다. 또한, 회토류 원소를 포함한 금속 함유물은, 금속 이외의 성분(예를 들면, 금속 이외의 무기물이나 유기물 등)이 포함되어 있어도 된다. 회토류 원소를 포함한 금속 함유물에는, 1종 또는 2종 이상의 회토류 원소가 포함되어 있어도 된다.
- [0025] 상기 회토류 원소를 포함한 금속 함유물 중 바람직하게는 모나자이트가 이용될 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 회토류 원소를 포함한 금속 함유물은, 분쇄를 할 수 있다. 분쇄방법은 특히 제한되지 않고, 공지된 방법을 이용하여 분쇄할 수 있다. 구체적인 예로 롤러식 분쇄기, 진동 밀, 볼밀, 포트 밀 등을 이용할 수 있으나, 별도의 분쇄 없이도 적용이 가능하다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 (b)단계의 미생물은 인산염광 분해 미생물인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 인 용해 미생물(phosphate solubilizing bacteria; PSB)은 고정화 되어 있는 인을 수용성 인으로 전환시키는 미생물로서 tricalcium phosphate, dicalcium phosphate, hydroxyapatite, rock phosphate, iron and aluminum phosphates와 같은 불용성 무기 인산 화합물을 가용화 시키는 것으로 보고된 바 있다 (Chen et al., 2006; Jeong et al., 2012; Rodriguez and Fraga, 1999). 인이 가용화 되는 주요 기작은 PSB가 생산하는 유기산에 의해 이루어진다 (Goldstein et al., 1993; Reyes et al., 2002). 그러한 유기산으로는 glutamic, 2-ketogluconic, lactic, isovaleric, isobutyric, acetic, glycolic, oxalic, malonic, succinic acids 등이 있다. 유기산에 의한 토양의 pH 변화가 야기되고, 인과 킬레이트 화합물을 형성하고 있는 중금속을 용해시켜 결과적으로 고정화되어 있던 인을 가용화시키게 된다. 특히, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Rhizobium* 속에 속하는 PSB 들이 인산의 가용화 능력이 높은 것으로 알려져 있다 (Rodriguez and Fraga, 1999).
- [0029] 따라서 본 발명의 상기 인산염 용해 미생물로 (phosphate solubilizing bacteria; PSB)에는 *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Rhizobium*, *Paenibacillus*, *Ensifer*, *Azospirillum*, *Mesorhizobium*, *Acetobacter* 속에 속하는 박테리아가 이용될 수 있으며, 더욱 상세하게는 *Pseudomonas rhizosphaerae* DSM 16299, *Pseudomonas putida* DSM 291, *Pseudomonas fluorescens* DSM 50090, *Bacillus megaterium* DSM 32, *Paenibacillus polymyxa* DSM 36, *Ensifer meliloti* DSM 30135, *Azospirillum brasilense* DSM 1690, *Azospirillum lipoferum* DSM 1842, *Mesorhizobium cicero*, *Acetobacter aceti* DSM 2002 등이 이용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 *Acetobacter* 속에 속하는 박테리아를 이용할 수 있으며, 가장 바람직하게는 *Acetobacter aceti* DSM 2002가 이용될 수 있다.

- [0030] 본 발명에서 상기 (c)단계의 박테리아는 미리 배양된(Pregrown) 박테리아 인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 (d)단계는 인산염 용해 미생물 접종 후 8 내지 10일 배양하는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 상기 인산염 용해 미생물을 접종한 후 30, 180rpm의 속도로 인큐베이터(incubator)에서 9일간 배양하는 것을 특징으로 한다.
- [0032] (e)상기 (d)단계의 배양된 미생물을 이용하여, 모나자이트로부터 회토류 금속을 침출시키는 단계는 인 용해 미생물(phosphate solubilizing bacteria; PSB)이 고정화 되어 있는 인을 수용성 인으로 전환시켜 tricalcium phosphate, dicalcium phosphate, hydroxyapatite, rock phosphate, iron and aluminum phosphates와 같은 불용성 무기 인산 화합물을 가용화 함으로써 가능해진다. 이때 가용화 가능하게 하는 것은 PSB가 생산하는 유기산으로써, glutamic, 2-ketogluconic, lactic, isovaleric, isobutyric, acetic, glycolic, oxalic, malonic, succinic acids 등이 있다. 유기산에 의한 pH 변화가 야기되고, 인과 킬레이트 화합물을 형성하고 있는 중금속을 용해시켜 결과적으로 고정화되어 있던 인을 가용화시키게 되는 것이다.
- [0033] 이하 실시예로서 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0034] [실험예1]
- [0035] **회토류 분해를 위한 인산염 용해 미생물 적용 및 선별실험**
- [0036] 레이예스 최소 배지(Reyes minimal medium)에 브로모크레솔 그린(bromo cresol green : BCG)을 첨가하여 투명대 실험(clear zone assay)을 수행하였다. 사용한 미생물은 *Pseudomonas rhizosphaerae* DSM 16299, *Pseudomonas putida* DSM 291, *Pseudomonas fluorescens* DSM 50090, *Bacillus megaterium* DSM 32, *Paenibacillus polymyxa* DSM 36, *Ensifer meliloti* DSM 30135, *Azospirillum brasilense* DSM 1690, *Azospirillum lipoferum* DSM 1842, *Mesorhizobium ciceri*, *Acetobacter aceti* DSM 2002 로 총 10종이었다. 레이예스 최소 배지(Reyes minimal medium) 1L에 포함된 조성은 NH_4Cl 0.4 g; KNO_3 0.78 g; NaCl 0.1 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 mg; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.56 mg; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.40 mg 였다. 투명대가 형성되면 해당 미생물에 의해 불용성(insoluble) 인산염(PO_4)이 분해되어 용해성(soluble) 인산염(PO_4)이 되었다. 또한 브로모크레솔 그린(bromo cresol green : BCG)은 pH 지시약(indicator)으로서 미생물이 유기산을 형성하면 파란색에서 녹색, 노란색으로 변화하므로 유기산 생성 정도 또한 알 수 있다. 도 2은 브로모크레솔 그린(bromo cresol green)을 첨가한 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 탄소원에 따른 투명대 형성 정도를 나타낸 도면이다. 도 2에서 볼 수 있듯이 총 10종의 미생물 중 *P. fluorescens*, *P. putida*, *P. rhizosphaera*, *M. ciceri*, *B. megaterium*, *A. aceti*의 7종의 미생물의 경우 투명대를 형성하는 것을 확인하였다. 특히 *A. aceti*의 투명대가 제일 명확하게 형성된 것을 확인하였다. 즉 *A. aceti*의 인산가용화능(phosphate solubilizing ability)이 제일 높은 것으로 보여진다.
- [0037] [실험예2]
- [0038] **미생물에 따른 인산염(PO_4^{2-}) 용해도 분석**
- [0039] 인산칼슘(CaPO_4), 인산알루미늄(AlPO_4), 인산철(FePO_4)이 첨가된 레이예스 최소 배지(Reyes minimal medium)를 사용하여 인산(PO_4^{2-})의 용해 정도를 분석하였다. 실험 조건은 레이예스 최소 배지 30 mL에 글루코스(glucose)30g ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (5.39g/L) ; AlPO_4 (4.24g/L) ; or FePO_4 (5.24g/L) 50mL 코니컬 튜브(conical tube)에 담아 30C에서 180rpm으로 shaking incubator에서 배양하였다. 총 인(P)과 칼슘(Ca),알루미늄(Al), 철(Fe) 농도는 ICP(Inductively coupled plasma)장비를 사용하여 분석하였으며, 인산염의 (PO_4^{2-})농도는 IC(Ion

Chromatography) 장비를 이용하여 분석하였다.

[0040] 도 3은 인산칼슘(Calcium phosphate:Ca₃(PO₄)₂)첨가 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 미생물 종류별 인산염 용해능 및 총 인, 총 칼슘 용해능을 나타낸 도면이고, 도 4는 인산알루미늄(Aluminum phosphate:AlPO₄)첨가 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 미생물 종류별 인산염 용해능 및 총 인, 총 알루미늄 용해능을 나타낸 도면이며, 도 5는 인산철(Iron phosphate:FePO₄)첨가 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 미생물 종류별 인산염 용해능 및 총 인, 총 철 용해능을 나타낸 도면이다.

[0041] 실험 결과, 도 3 내지 5에서와 같이 인산염 침출 효율이 배양 2-3일 내에 최대를 보였으며, 그 후는 감소하였다.

[0042] 인산염 용해 미생물의 작용에 의해, 칼슘의 경우 *A. lipoferum*, *P. rhizospaera*, *B. megaterium*에 의해 약 6%의 칼슘이 용해된 것을 알 수 있다.(도 3)

[0043] 반면 알루미늄은 오직 *A. aceti*에 의해서만 약 3% 가량 용해되었다.(도 4)

[0044] 철의 용해 정도는 매우 적어 인산염 용해는 2~4%인 것에 비해 철은 거의 침출되지 않았는데(도 5), 그 이유는 침출된 철이 미생물에 의해 이용되어 침출되지 않은 것처럼 나타난 것으로 여겨진다.

표 1

[0045] 인산칼슘, 인산알루미늄, 인산철 첨가 레이예스 최소배지에서 배양 3일 후 미생물의 총 인산염, 칼슘, 알루미늄, 철 용해능 결과

No	미생물 명	용해도(%)					
		a1	a2	b1	b2	c1	c2
1	<i>Pseudomonas rhizosphaerae</i> DSM 16299	6.8	6.9	1.5	0.03	2.7	0.02
2	<i>Pseudomonas putida</i> DSM 291	6.3	3.6	0.2	0.3	3.2	0.02
3	<i>Pseudomonas fluorescens</i> DSM 50090	4.3	4.5	1.3	0.13	2.8	0.06
4	<i>Bacillus megaterium</i> DSM 32	5.7	7.5	0.7	0.07	3.5	0.01
5	<i>Paenibacillus polymyxa</i> DSM 36,	3.0	4.1	0.4	0.4	2.6	0.01
6	<i>Ensifer meliloti</i> DSM 30135	0.7	2.3	1.5	0.02	4.0	0.01
7	<i>Azospirillum brasilense</i> DSM 1690	0.4	1.9	1.2	0.01	2.4	0.03
8	<i>Azospirillum lipoferum</i> DSM 1842	3.7	6.4	0.8	0.03	3.9	0.03
9	<i>Mesorhizobium ciceri</i>	3.0	3.9	1.3	0.05	3.0	0.03
10	<i>Acetobacter aceti</i> DSM 2002	12.5	32.5	2.6	1.0	4.7	0.40

[0046] a1:인산칼슘(Calcium phosphate:Ca₃(PO₄)₂)첨가 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 총 인산염(PO₄²⁻) 용해능

[0047] a2:인산칼슘(Calcium phosphate:Ca₃(PO₄)₂)첨가 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 총 칼슘 용해능

[0048] b1:인산알루미늄(Aluminum phosphate:AlPO₄)첨가 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 총 인산염(PO₄²⁻) 용해능

[0049] b2:인산알루미늄(Aluminum phosphate:AlPO₄)첨가 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 총 알루미늄 용해능

[0050] c1:인산철(Iron phosphate:FePO₄)첨가 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 총 인산염(PO₄²⁻) 용해능

[0051] c2:인산철(Iron phosphate:FePO₄)첨가 레이예스 최소배지(Reyes minimal medium)에서 총 철 용해능

실시예 1

[0052] **모나자이트로부터 희토류 금속의 회수**

[0053] 위의 결과를 바탕으로 희토류 함유 광물인 모나자이트(monazite)에 인산염광 분해 미생물을 적용하여 희토류 금속을 회수하고자 하였다. 본 연구에서 사용된 모나자이트의 금속 함량은 표 2와 같다. 50 mL 코니컬 튜브(conial tube)에 글루코스(glucose) 30 g/L의 농도를 가지는 레이예스 최소 배지(Reyes minimal medium) 30mL를 넣고, 5g 모나자이트(monazite)를 넣은 후 3mL의 pregrown bacteria를 접종한 후 30, 180 rpm shaking incubator에서 9일간 배양하며, 독립적으로 시료를 채취하여 침출액 내 희토류 금속인 세륨과 란탄의 농도를 측정하였다. 세륨과 란탄의 농도는 ICP로 측정하였다. 도 6은 인산염 용해 미생물에 의한 모나자이트에서의 희토류 용해 정도를 나타낸 도면이다. *A. aceti*에 의해 약 6 mg/L의 세륨과 3 mg/L의 란탄이 모나자이트 원광에서 침출됨을 확인하였다(도 6 및 표 3). *A.brasilense*, *A.lipoferum*, *P.rhizospaera*, *M.ciceri*에 의해서는 약 0.5 1 mg/L의 세륨과 란탄이 모나자이트로부터 침출되었다.

표 2

모나자이트의 금속 함량

[0054]

	Element	Content (wt.%)
1	CeO ₂	3.41
2	La ₂ O ₃	2.06
3	Nd ₂ O ₃	0.78
4	Pr ₆ O ₁₁	0.27
5	SiO ₂	13.26
6	Al ₂ O ₃	0.99
7	Fe ₂ O ₃	36.66
8	CaO	9.92
9	MgO	7.5
10	K ₂ O	0.11
11	SrO	2.37
12	TiO ₂	0.09
13	MnO	2.6
14	P ₂ O ₅	6.36

표 3

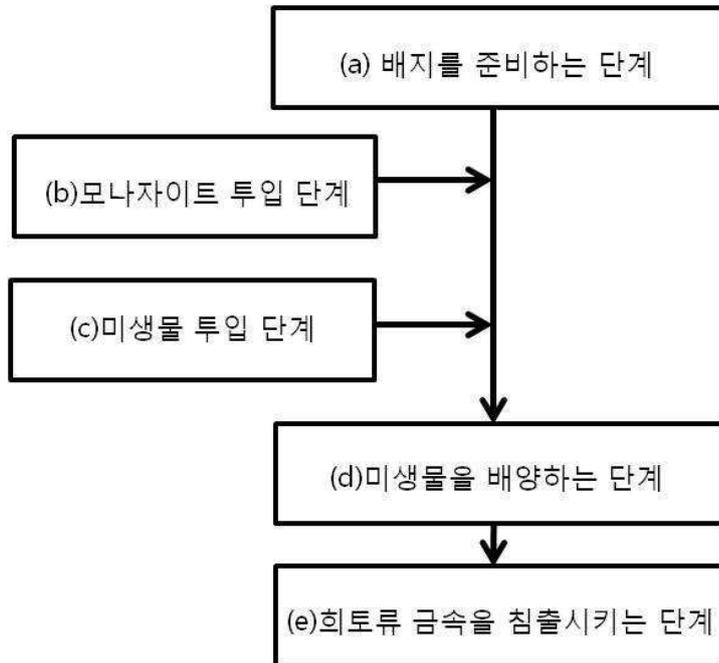
[0055] 모나자이트 첨가 레이예스 최소배지에서 배양 4일 후 미생물에 따른 희토류 원소(세륨, 란탄) 침출 결과

No	미생물 명	희토류 용해도(mg/L)	
		Ce(세륨)	La(란탄)
1	<i>Pseudomonas rhizosphaerae</i> DSM 16299	0.32	0.18
2	<i>Bacillus megaterium</i> DSM 32	0.23	0.17
3	<i>Mesorhizobium ciceri</i>	0.12	0.17
4	<i>Acetobacter aceti</i> DSM 2002	5.74	2.83

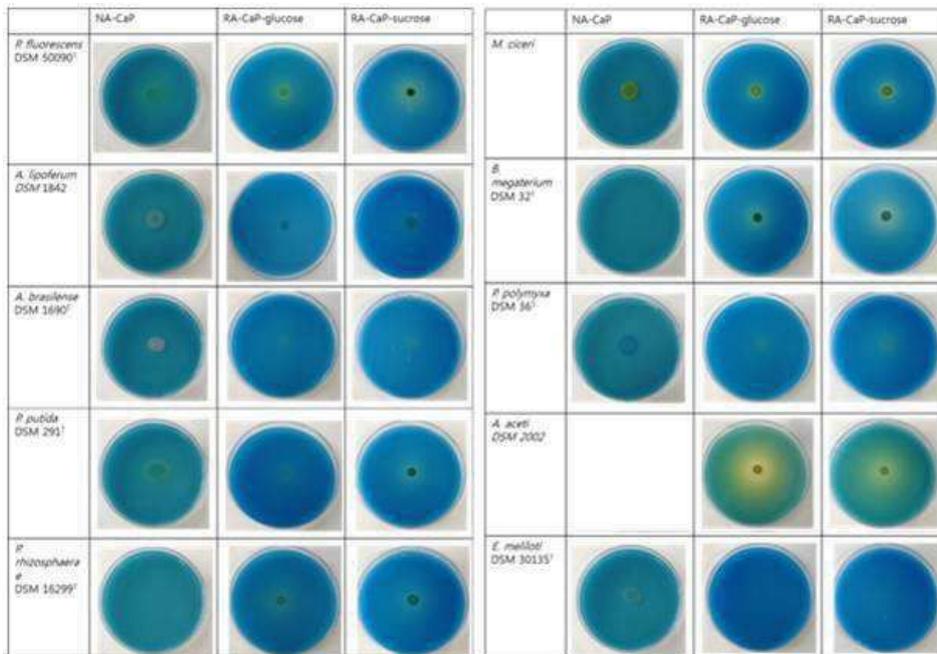
[0056] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 통상의 기술자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

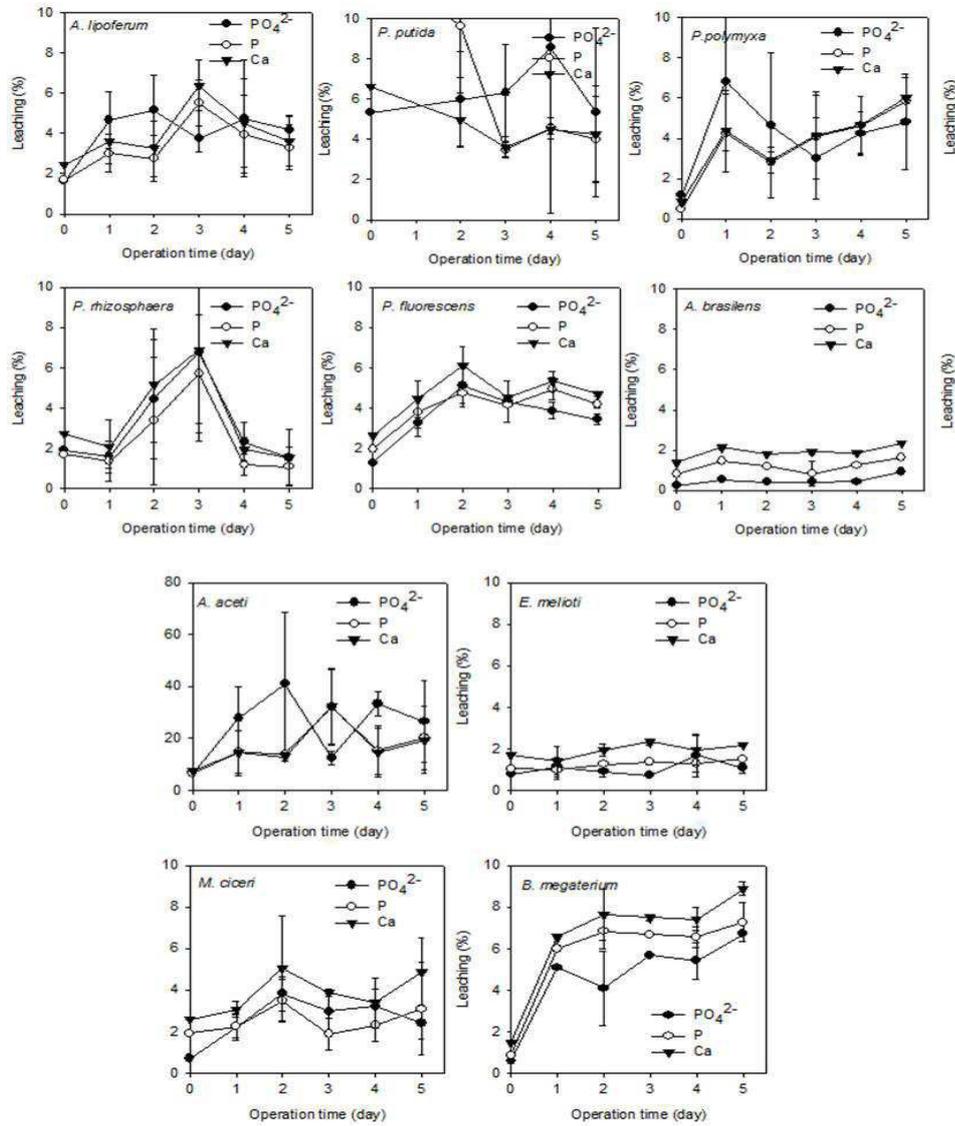
도면1



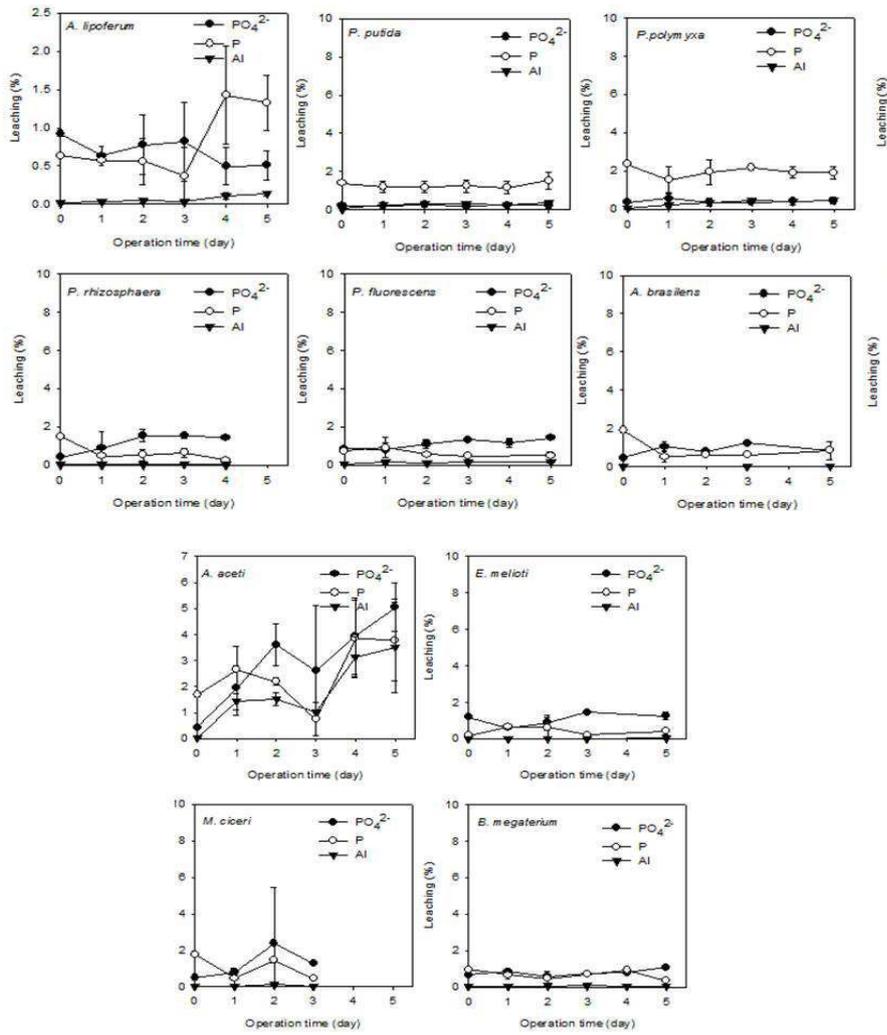
도면2



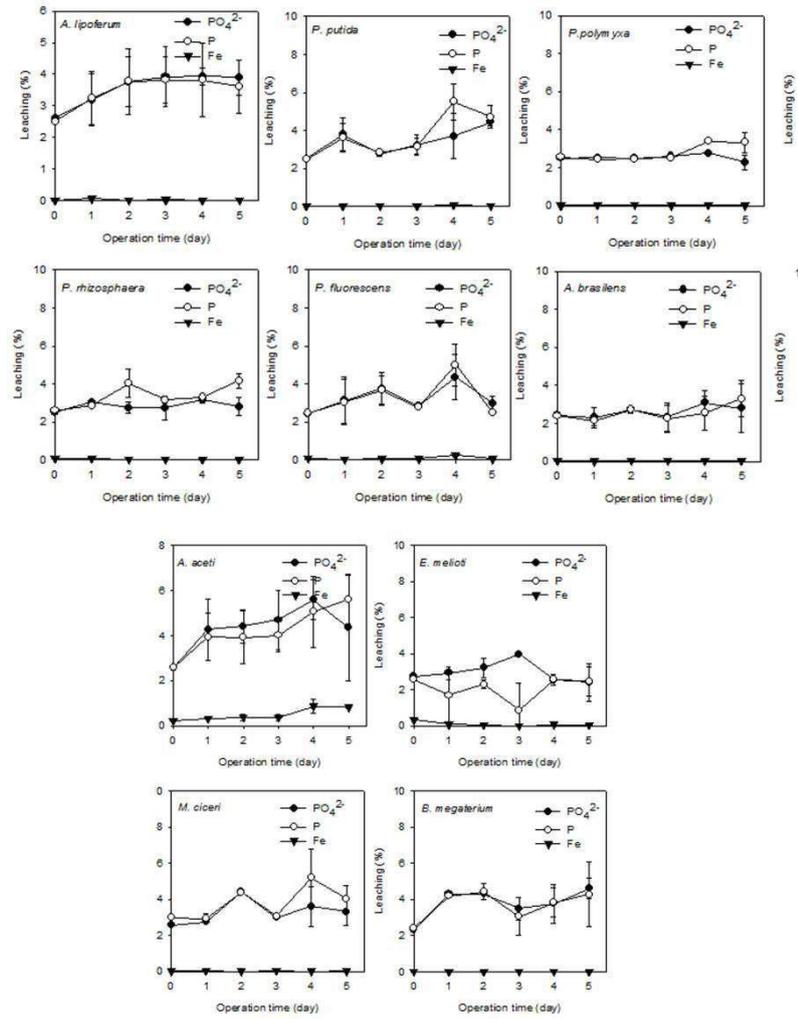
도면3



도면4



도면5



도면6

