

## *Thiobacillus ferrooxidans*에 의한 우라늄 침출과 이중기포탑 반응기에서의 동특성

이현섭 · 표관웅 · 유연우 · 김 철\*

이주대학교 공과대학 화학 · 생물공학부  
(1995년 9월 4일 접수, 1996년 8월 10일 채택)

## Uranium Leaching by *Thiobacillus ferrooxidans* and Dynamic Characteristics in Draught-Tube Reactor

Hyeon-Sup Lee, Kwan-Woong Pyo, Yeon-Woo Ryu and Chul Kim\*

Division of Chemical Engineering and Biotechnology, College of Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea  
(Received 4 September 1995; accepted 10 August 1996)

### 요 약

본 연구는 이중기포탑 반응기에서 저품위 우라늄광으로부터 우라늄의 세균 침출에 대한 실험과 침출반응 기작을 제안하고 반응기의 동특성을 규명하였다. *Thiobacillus ferrooxidans*에 의한 이중기포탑 반응기에서 우라늄의 침출률은 90% 이상을 얻었으며, 우라늄 침출의 기작은 세균증식에 따른 자동 촉매반응이며, 율속단계는 세균에 의한  $Fe^{2+}$ 의 산화속도가 우라늄 침출속도를 지배하였다. 또한  $Fe^{2+}$ 의 전화를  $X_R$ 를 구한 후 이를 이용하여 우라늄 침출 속도식을 도출한 결과 우라늄 침출의 실험값이 이론값과 잘 일치하였다. 이중기포탑 반응기는 플러그 흐름(plug flow)으로 재순환되는 N-tanks-in-series model로 나타낼 수 있었고, 폭기관에서의 체류시간  $t$ 와 순환관에서의 체류시간은 각각 1.88 sec와 2.50 sec였으며, variance는 0.05이었다.

**Abstract**—Biological leaching of uranium from low-grade uranium ore was conducted in a draught-tube reactor to establish the rates of oxidation of ferrous iron and leaching of uranium, and the identification of dynamic characteristics. Overall uranium leaching process includes a sequence of two steps, the biological and the chemical processes, in which the biological step is the rate limiting. In the leaching by using a microorganism, *Thiobacillus ferrooxidans*, over 90% of uranium was leached from low-grade uranium ore within 14 days. An autocatalytic kinetic mechanism was proposed for the overall leaching process. Based on the proposed kinetic mechanism, the change in fractional conversion of ferrous iron and the overall rate expression in terms of fractional conversion of uranium were derived. The conversion of uranium predicted by these equations was in good agreement with the experimental data. The N-tanks-in-series model with plug flow recycle was employed to depict the dynamic characteristics of the draught-tube reactor. The residence times in the N-tanks-in-series and plug flow regions were found to be 1.88 sec and 2.50 sec, respectively with a variance of 0.05.

**Key words:** Biological Leaching, *Thiobacillus ferrooxidans*, Draught-Tube Reactor

### 1. 서 론

우리 나라에서는 2000년대에 소요 전력의 약 50% 이상을 원자력 발전으로 공급할 예정이므로 핵 에너지의 원료인 우라늄의 소요도 점차적으로 증가될 것으로 예상된다. 현재 핵에너지 원료의 전량을 수입에 의존하고 있으므로 앞으로 원자력 발전사업의 성공적인 추진을 위해서는 국내 우라늄 자원의 개발이 당연한 과제라 하겠다. 국내에는 대전과 옥천지방에 평균 우라늄 함량이 250-350 ppm인 저품위 우라늄 광석이 널리 분포되어 있다[1]. 이러한 저품위 우라늄 광석으로부터 핵에너지의 원료인 산화우라늄( $U_3O_8$ , yellow-cake)을 생산하는 것은 핵에너지 원료의 안정된 공급을 위한 국내 자원개발이라는 측면에서 매우 중요하다. 현재 사용하고 있는 화학적인 우라

늄 추출방법은 우라늄 함량이 1000 ppm 이상인 고품위 광석으로부터의 우라늄 추출시에는 경제성이 있으나 저품위 우라늄 광석으로부터의 우라늄 추출시에는 경제성이 매우 적다.

유용 금속들의 침출에 관여하는 주요 세균인 *Thiobacillus ferrooxidans*는 탄소원으로  $CO_2$ 를 이용하고, 철이온을 산화시켜 에너지를 얻는 호기성 독립영체의 세균이다[2]. 이들 세균에 의한 우라늄의 침출은 두 단계로 나눌 수 있다. 첫번째 단계는 세균이 에너지를 얻기 위하여 2가의 철이온( $Fe^{2+}$ )을 3가의 철이온( $Fe^{3+}$ )으로 산화시키는 생물학적 과정이며, 두번째 단계는 세균의 에너지 대사산물인 3가의 철이온이 우라늄 광석에 존재하는 불용성인 4가의 산화우라늄( $UO_2$ )과 화학반응하여 수용성인 6가의 우라늄( $UO_2^{2+}$ )으로 산화되어 용출되고 3가의 철이온은 다시 2가의 철이온으로 환원되는 화학반응에

의하여 이루어진다. 이때 *T. ferrooxidans*는 용액상의  $Fe^{3+}$  이온과  $UO_2^{2+}$  이온의 농도 증가에 의하여 균체의 성장이 억제된다는 보고가 있다[3,4].

*T. ferrooxidans*를 이용한 우라늄 침출 연구에서 Miller 등[5]은 자연침출을 통하여 140일만에 80%의 우라늄을 회수할 수 있었으며 Duncan과 Bruynestein[6]은 연속 회수공정으로 90% 이상의 우라늄을 회수하였다. Brierley[7]는 여과 반응기(percolator reactor)를 이용하여 42일만에 90% 이상의 우라늄을 회수하였으며 air sparged column을 이용하여 구리의 침출률을 높인 연구 결과를 발표한 바 있다. 또한 Atkins 등[8]도 여과 반응기에 air를 sparging시켰을 경우에 구리의 침출률이 가장 높았음을 보고하였다.

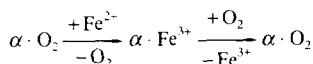
이와 같이 기포탑 반응기는 단위 부피당 용액의 접촉면적 및 열전달 면적이 넓어 물질이동 및 열전달속도가 크며, 별도의 동력 이용이 없어 경비가 적게 드는 장점들을 가지고 있다[9, 10]. 특히 이중기포탑 반응기는 폭기관과 순환관사이의 기체 유량의 차이에 의한 밀도 차이에 의하여 유체의 순환이 자연적으로 유발된다. 이러한 이중기포탑에서 기체의 채유량과 물질전달에 대한 실험 및 이론적인 연구결과가 보고되었으며[11, 12], 특히 Ho 등[13]은 생물반응기로서의 이중기포탑에 대한 설계 및 운전에 관한 모사 등을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 이중기포탑 반응기를 이용한 우라늄의 세균침출에 대한 실험을 수행하였으며, 실험결과를 이용하여 우라늄 침출속도를 지배하는 2가 철이온의 산화속도식에 의한 우라늄 침출 속도식을 도출하였고, 또한 추적자 실험을 통하여 이중기포탑의 동특성을 규명하였다.

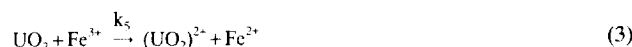
## 2. 이 론

### 2-1. 우라늄 침출

본 연구에서는 다음과 같이 Fe의 순환과정(cyclic progression)에 의한 균체 증식을 제안하고 이를 기본으로 우라늄 침출 속도식을 도출하였다.



여기서  $\alpha \cdot O_2$ 는 세균의 활성표면(active site)에 산소분자가 포화된 형태이며  $\alpha \cdot O_2$ 가 필수 기질인  $Fe^{2+}$ 를 산화시키면서 중간복합체를 형성하고, 이때 발생하는 에너지로 세균이 성장하게 된다. 또한 산화된  $Fe^{3+}$ 가  $UO_2$ 를 산화하여  $UO_2^{2+}$ 가 용출되며  $Fe^{3+}$ 는  $Fe^{2+}$ 로 환원된다. 이 두 과정을 식으로 나타내면,



와 같고, 각 과정에 대한 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

생물학적 과정의 각 반응 단계를 기본반응(elementary reaction)이라고 보면 다음과 같이 반응속도식을 쓸 수 있다.

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = -k_1[\alpha \cdot O_2][Fe^{2+}] + k_2[\alpha \cdot Fe^{3+}][O_2] \quad (4)$$

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = k_1[\alpha \cdot Fe^{3+}][O_2] - k_2[Fe^{3+}][\alpha \cdot O_2] \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\alpha \cdot Fe^{3+}]}{dt} &= k_1[\alpha \cdot O_2][Fe^{2+}] - k_2[\alpha \cdot Fe^{3+}][O_2] \\ &\quad - k_3[\alpha \cdot Fe^{3+}][O_2] + k_4[Fe^{3+}][\alpha \cdot O_2] \end{aligned} \quad (6)$$

화학적 과정은 간단한 멍법칙 모델(power law model)을 적용하여,  $UO_2$  및  $Fe^{3+}$  농도에 대한 반응차수  $\gamma$ 와  $\lambda$ 로 다음과 같이  $UO_2$ 의 반응 속도식을 쓸 수 있다.

$$-\frac{d[UO_2]}{dt} = k_5[UO_2]^\gamma [Fe^{3+}]^\lambda \quad (7)$$

중간생성물인  $[\alpha \cdot Fe^{3+}]$ 에 대해 의정상상태(pseudo steady state)를 가정하면,

$$[\alpha \cdot Fe^{3+}] = \frac{k_1[\alpha \cdot O_2][Fe^{2+}] + k_4[Fe^{3+}][\alpha \cdot O_2]}{k_2[O_2] + k_3[O_2]} \quad (8)$$

와 같고, (8)식을 이용하면 식 (4)는

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \frac{[\alpha \cdot O_2]}{k_2 + k_3} \{-k_1 k_1 [Fe^{2+}] + k_2 k_4 [Fe^{3+}]\} \quad (9)$$

와 같이 된다.

$CO_2$ 와  $O_2$  공급이 충분하다고 볼 때 균체수의 증가는 필수기질인  $Fe^{3+}$ 의 농도에만 의존하게 되므로  $Fe^{2+}$ 의 농도에 선형적으로 비례한다고 보면, 균체수는

$$[\alpha \cdot O_2] = a[Fe^{2+}] + b = a[Fe^{2+}]_0 (1 - X_{Fe}) + b \quad (10)$$

으로 나타낼 수 있다. 여기서  $X_{Fe}$ 는  $Fe^{2+}$ 의 전환율이고  $[Fe^{2+}]_0$ 는 초기의 2가 철이온 농도이며, a, b는 상수이다.

식 (10)을 식 (9)에 대입하여 정리하면,  $Fe^{2+}$ 의 산화속도는

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = -aA \left\{ [Fe^{2+}] + \frac{b}{a} \right\} \{ [Fe^{2+}] + BF_0 \} \quad (11)$$

으로 나타낼 수 있다. 여기서 A, B 및  $F_0$ 는 각각 다음과 같다.

$$A = \frac{k_1 k_1 + k_2 k_4}{k_2 + k_3}, \quad B = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_1 + k_2 k_4}, \quad F_0 = [Fe^{2+}]_0 + [Fe^{3+}]_0$$

초기 조건( $X_{Fe}=0$  at  $t=0$ )을 적용하면 식 (11)로부터  $Fe^{2+}$ 의 전환율  $X_{Fe}$ 는

$$X_{Fe} = \frac{S_1 \{1 - \exp[-A_1(S_1 - S_2)t]\}}{1 - (S_1/S_2) \exp[-A_1(S_1 - S_2)t]} \quad (12)$$

를 얻는다. 적분과정에서 나타나는 상수  $A_1$ ,  $S_1$  및  $S_2$ 는 실험치와 비교하여 결정하였다. 또한,  $[UO_2] = [UO_2]_0(1 - X_U)$ ,  $[Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]_0 X_{Fe}$ 로 두면 식 (7)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX_U}{dt} = \delta(1 - X_U)^\gamma X_{Fe}^\lambda \quad (13)$$

여기서,  $\delta = \delta = [UO_2]_0^\gamma [Fe^{3+}]_0^\lambda$ 로 표시되는 상수이고  $X_U$ 는 우라늄의 전환율이다.

### 2-2. 반응기 model

이중기포탑 반응기는 크게 폭기관과 순환관으로 나눌 수 있으며 순환관에서의 혼합은 폭기관에서의 혼합에 비해 매우 적다. 따라서 Gianetto와 Cazzulo[14] 그리고 Khang과 Levenspiel[15]의 재순환모델이 적합하며 폭기관은 연속 혼합조 흐름(tanks-in-series), 순환관은

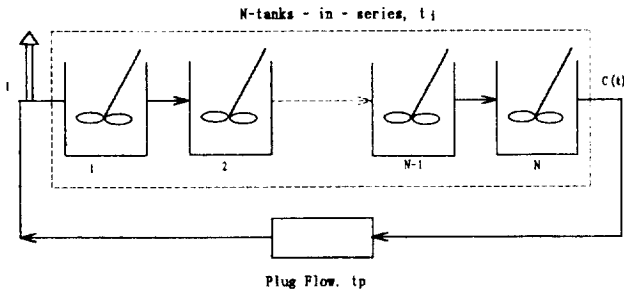


Fig. 1. Flow characteristics in a draught-tube reactor.

플러그 흐름(plug flow)으로 반응기 모델을 설정할 수 있다(Fig. 1).

N-tanks-in-series 모델에서의 impulse 입력에 대한 전달함수는

$$G(t) = \frac{1}{t_i^N} \frac{t^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-t/t_i) \quad (14)$$

로 나타낼 수 있고[16], Fu 등[17]은 일반적인 입력  $f_m(t)$ 와 출력  $f_{out}(t)$ 의 관계를 입력과 전달함수의 convolution으로 연관지었다.

$$f_{out}(t) = \int_0^t G(t-\tau) f_m(\tau) d\tau = G(t) * f_m(t) \quad (15)$$

추적자가 처음 폭기관을 거쳐 나오는 농도를  $C_1(t)$ 이라 하고 순환관을 지나 나오는 농도를  $C_2(t)$ ,  $C_3(t)$ 라 하면 전체추적자 곡선  $C(t)$ 는

$$C(t) = C_1(t) + C_2(t) + C_3(t) + \dots \\ = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{t_i^{mN}} \frac{[t - (m-1)t_p]^{mN-1}}{(mN-1)!} \exp\{-[t - (m-1)t_p]/t_i\} \quad (16)$$

가 된다[17-19]. 여기서  $t_i$ ,  $t_p$  및  $N$ 은 각각 폭기관에서의 체류시간, 순환관에서의 체류시간 그리고 tank수를 나타낸다. 그러나 시간이 커질 경우 계산이 불가능하게 되므로 Fu 등[17]은 N-tanks-in-series 모델에 대해 impulse response와 전달함수를

$$\frac{Y(S)}{T} = \frac{F(S)}{1 - F(S)} \quad (17)$$

$$F(S) = \frac{1}{[(T/P)S + 1]^N} \quad (18)$$

과 같이 나타냈고, 따라서

$$Y(S) = \frac{T}{[(T/P)S + 1]^N - 1} \quad (19)$$

이 된다. 이를 역 Laplace 변환하면

$$y(t) = 1 + 2 \exp\left(-\frac{2\pi^2}{NT} t\right) \cos\left(\frac{2\pi}{T} t + \frac{2\pi}{N}\right) \quad (20)$$

가 되고 N-tanks-in-series에 대한 variance

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{T^2} = \frac{1}{N} \quad (21)$$

을 이용하면,

$$y(t) = 1 + 2 \exp\left(-\frac{2\pi^2 \sigma_\theta^2}{T} t\right) \cos\left(\frac{2\pi}{T} t + 2\pi \sigma_\theta^2\right) \quad (22)$$

가 된다[15]. 여기서  $T=t+t_p$ 이고  $\sigma_\theta^2$ 는 variance이다.

### 3. 실험방법 및 장치

#### 3-1. 배지 및 배지조성

균주는 달성 동광산의 갱내수로부터 분리 동정한 *Thiobacillus ferrooxidans*를 사용하였으며, 원광석은 우라늄 함량이 350 ppm인 보성탄광의 광석을 ball mill을 이용하여 200 mesh 이하의 크기로 분쇄한 분말을 사용하였다[1].

균주 보관용 사면배지는 독립영양세균의 증식을 위한 9K배지[20]에 1.5% agar를 첨가한 slant를 제조하여 사용하였다. 9K배지는 44.3 g/l  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 3 g/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.1 g/l KCl, 0.5 g/l  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0.5 g/l  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  및 0.01 g/l  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 구성되어 있으며,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  용액은 철이온의 열에 의한 산화를 방지하기 위하여 모든 실험에서 membrane filter(Millipore, 0.2  $\mu\text{m}$ )로 여과하여 멸균하였다. 우라늄 침출실험용 액체배지의 초기 pH는 황산을 이용하여 2.5로 조정하였다. 균주의 보관은 slant에 균을 접종시켜 30 °C에서 5일간 배양한 후에 4 °C에 보관하면서 사용하였으며, 3주마다 동일한 배지의 slant에 옮겨주었다.

접종용 균주의 배양은 500 ml 삼각 flask에 9K 배지 100 ml를 넣고 멸균한 후 균을 접종하여 30 °C에서 5일간 150 rpm으로 진탕배양하여 사용하였다.

#### 3-2. 실험장치 및 우라늄 침출 실험

이중기포탑 반응기(draught-tube reactor)의 장치는 Fig. 2에 나타내었다. 반응기의 재질은 아크릴로서 직경이 각각 56 mm와 110 mm이고 길이가 각각 0.50 m와 1.0 m인 두 개의 원통으로 이루어져 있으며, 큰 원통의 하단부는 cone형으로 제작하여 분말 원광석의 순환과 분산이 잘 되고 침전이 생기지 않도록 하였다. 공기분사기는 직경 56 mm의 아크릴 원관에 직경 3 mm의 구멍 25개를 방사형으로 뚫어 이중기포탑 하단의 공기주입부에 부착하여 주입된 공기가 분산이 잘 되도록 하였다. 온도 조절은 항온조를 사용하여 온도 조절기를 통하여 온도를 유지시켰다. 이중기포탑 반응기를 이용한 실험은 5 L 반응기에 200 mesh 이하로 분쇄한 우라늄 원광석 300 g이 포함된 9K 배지를 넣고 멸균한 후에 접종용 균주 80 ml를 첨가하여 4 L가 되도록 하였으며, 이때 배지의 초기  $\text{Fe}^{2+}$  농도는 8.6 g/l였다. 실험은 30 °C에서 2.0 vvm의 공기를 sparger를 통하여 통기하였다.

#### 3-3. 분석방법

$\text{Fe}^{2+}$  및  $\text{Fe}^{3+}$ 의 농도 측정은 배양액 5 ml를 채취하여 Beck 방법[21]에 의한 비색법을 이용하여 460 nm에서 spectrophotometer(Hitachi Model 220-20)로 측정하였다. 우라늄의 농도는 Arsenazo III 방법[22, 23]에 의한 비색법을 이용하여 655 nm에서 spectrophotometer로 측정하였으며, 표준용액으로는  $\text{UO}_2$ 를 이용하였다. 균체수는 Hemacytometer(Leitz DIALUX, 400배)로 측정하였고 pH측정은 pH meter(TOA HSS/HTS-10A, Cole Palmer chemostat)를 이용하였다.

#### 3-4. 추적자 실험

반응기에 4 L의 증류수를 채우고 공기를 유량계로 조절해 유입시킨 다음 약 5-10분이 경과한 후 정상 상태에 도달했을 때 conductivity meter와 기록계를 작동시키고 10 ml의 포화 KCl 용액을 impulse로 주입시켰다. 기록계의 attenuation은 0.1 V이고 chart speed는 20 cm/sec로 하여 추적자가 완전히 분산되어 수평선을 그릴 때까지 계속 기록하였다.

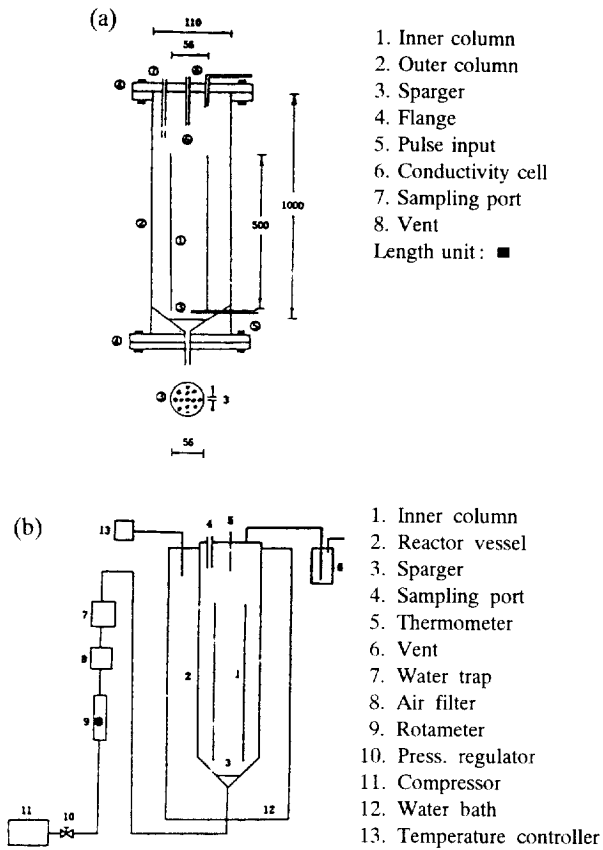


Fig. 2. Experimental apparatus. (a) Draught-tube details and sparger, (b) Schematic diagram.

## 4. 결과 및 검토

### 4-1. 이중기포탑 반응기에서 우라늄 침출

이중기포탑 반응기에서 *T. ferrooxidans*의 성장 특성과  $Fe^{2+}$ 와  $Fe^{3+}$ 의 농도변화를 검토하기 위하여 순수 9K 배지를 이용한 실험을 3회 수행한 결과를 평균하여 Fig. 3에 나타내었다. 세균의 증식은 접종 후 1일부터 시작되어 6일 배양에서 정지기에 도달하였다. 세균의 최대 비성장속도는  $0.11 \text{ hr}^{-1}$ 이고 최대 세균수는 6일 배양시에  $1.2 \times 10^{10} \text{ cells/ml}$ 을 나타내었다. 철이온의 농도변화는 균체수가 크게 증가하는 배양 2일부터 6일까지에  $Fe^{2+}$ 가  $Fe^{3+}$ 로 산화되면서  $Fe^{2+}$  양은 급속히 감소하고 이에 따라  $Fe^{3+}$ 는 증가하였다. 이때 세균에 의한  $Fe^{2+}$ 의 산화속도는 균체수의 증가와 비례하였다. 배양액의 pH는 균체수의 증가가 가장 높은 배양 2일에서 4일 사이에 크게 저하되었는데, 이는  $Fe^{2+}$ 가 물과 반응하여  $Fe(OH)_2$ 와 수소이온( $H^+$ )을 생성하기 때문으로 사료된다. 문헌에 의하면 이때  $Fe(OH)_2$ 에 의하여 jarosite  $[H_2Fe_2(SO_4)_4 \cdot Fe(OH)_6]$ 라는 적갈색의 침전물이 생성되기 시작하며 [24], 이에 따라 총 철이온의 농도는 약간씩 감소하였다.

우라늄 원광석이 포함된 9K 배지를 이용하여 이중기포탑 반응기에 의한 우라늄의 세균침출에 대한 5회의 실험을 동일조건에서 실시하여 얻은 평균값에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 균체수의 증가는 접종 후 배양 2일에서 7일 사이에 크게 증가하였다. 이때 세균의 최대 비성장속도  $0.10 \text{ hr}^{-1}$ 이고 최대 균체수는 7일 배양시에  $1.0 \times 10^{10} \text{ cells/ml}$ 로서 순수 9K 배지에서 보다 약간 낮았으며, 세포 성장을 위한 유도기(lag phase)도 9K 배지에서 보다 길었다. 이는 반응기내에 불용성인 원광석에 의한 산소의 전달속도가 낮아졌기 때문으로 사료된다. 그러나 배양 7일 이후부터는 균체수의 증가없이

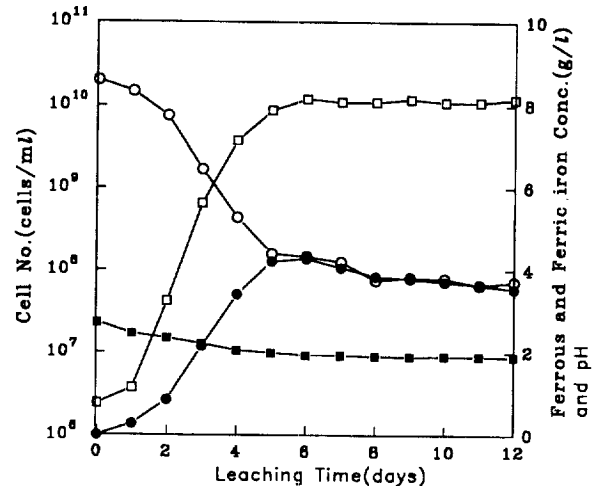


Fig. 3. Changes of Fe concentration, cell number and pH for the culture of *T. ferrooxidans* in 9K medium without uranium ore: (○) ferrous iron, (●) ferric iron, (□) cell number and (■) pH.

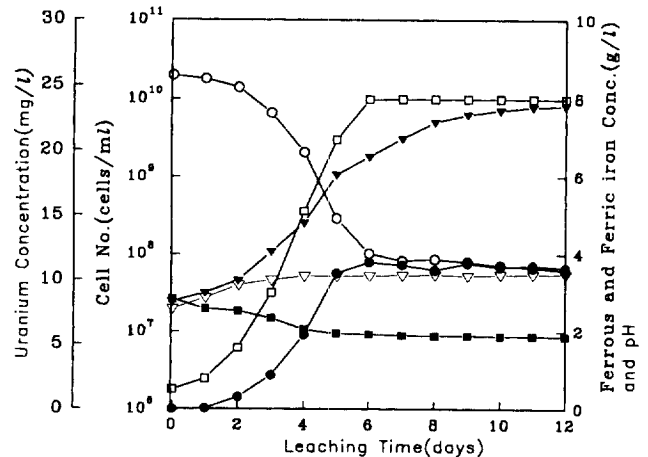


Fig. 4. Changes of Fe concentration, cell number and pH for the culture of *T. ferrooxidans* in 9K medium containing uranium ore: (○) ferrous iron, (●) ferric iron, (▼) uranium concentration, (▽) uranium concentration of blank, (□) cell number and (■) pH.

일정한 값을 유지하였는데, 이는 *T. ferrooxidans*가 용액상의  $Fe^{2+}$  이온과  $UO_2^{2+}$  이온의 농도 증가에 의하여 균체의 성장이 억제되기 때문으로 사료된다[3, 4].

철이온의 농도 변화에서도  $Fe^{2+}$ 의 농도는 균체수에 비례적으로 증가하여 6일 배양시에 최대 3.80 g/l가 된 후에 서서히 감소하였으며,  $Fe^{3+}$ 의 농도는 균체수의 증가에 따라 6일 배양시까지 급격히 감소하다가 6일 배양 이후부터는 서서히 감소하였다. 따라서 6일 배양이내에서는  $Fe^{2+}$ 의 산화속도가 균체수 증가에 비례하였다. 반면 배양 6일 이후부터는 침전에 의하여 총 철이온의 농도가 약간씩 감소하였으나,  $Fe^{2+}$ 와  $Fe^{3+}$ 의 농도비는 거의 일정하게 유지되었는데, 이는 세균에 의하여  $Fe^{2+}$ 가  $Fe^{3+}$ 로 산화되는 반면 우라늄이 침출되면서  $Fe^{3+}$ 가  $Fe^{2+}$ 로 환원되기 때문이다.

우라늄의 침출도 균체수의 증가가 가장 높은 배양 3일부터 7일 사이에 가장 높았으며, 이때의 우라늄 농도 증가는  $Fe^{2+}$ 의 농도 증가와 마찬가지로 균체수의 증가에 비례함을 알 수 있었다. 그러나 배양 7일 이후부터는 우라늄의 농도가 서서히 증가하여 14일 배양시에

최대 23.71 mg/l로 약 91 %의 침출물을 얻었으며, 이는 여과반응기에서 우라늄의 침출률이 90 % 이상이었다는 보고[7]와 거의 동일한 결과를 얻었다. 배양초기에  $\text{UO}_2^{2+}$ 의 농도가 8.35 mg/l로 나타났는데, 이는 원광석에 존재하는 수용성 우라늄과 일부는 산에 의하여 용출된 것으로 추정된다. 또한 균을 접종하지 않은 경우(blank)에는 반응 시간에 따라 우라늄의 침출량이 거의 증가하지 않았다.

배양액의 pH 변화는 순수 9K 배지에서와 마찬가지로 균체수의 증가가 높은 배양 초기에 크게 낮아졌다. 즉 초기 pH 2.85에서부터 배양시간에 따라 감소하여 14일 배양시에 pH 1.86까지 감소하였으며, 또한 적갈색의 침전물도 관찰되었다. 결과적으로 세균에 의한 우라늄의 침출에서 균체수는 순수 9K 배지와 우라늄 원광석을 첨가한 배지 모두에서  $\text{Fe}^{2+}$ 의 전환율  $X_{Fe}$ 에 비례하였으며, 이는  $\text{Fe}^{2+}$ 가 세균증식에 필수적인 기질임을 알 수 있었다. 또한 우라늄의 침출은 산화된  $\text{Fe}^{3+}$ 에 의한 화학반응에 의하여 이루어짐을 알 수 있었다.

#### 4.2. 이론식에 실험결과와의 적용

상수  $A_1$ 을 구하기 위해  $\text{Fe}^{2+}$ 의 전환율에 따른 전환속도를 Fig. 5에 나타내었으며, 전환율에 따른  $(dX_{Fe}/dt)/dX_{Fe}$ 와  $X_{Fe}$ 의 관계를 Fig. 6에

나타내었다. Fig. 6에서  $(dX_{Fe}/dt)/dX_{Fe}$ 와  $X_{Fe}$ 의 관계가 직선으로 나타나는 것으로 보아 도출한  $\text{Fe}^{2+}$ 의 산화속도식이 타당함을 알 수 있다. 이 직선의 기울기로부터 최소자승법을 이용하여  $A_1=0.8434$ 를 얻었고, 실험결과로부터 최적 회귀분석법을 이용하여 최적  $S_1$ ,  $S_2$ 를 구했으며,  $S_1=1.001$ ,  $S_2=-0.015$ 를 얻었다.

Fig. 7은 침출시간에 따른  $\text{Fe}^{2+}$ 의 전환율을 이론치와 실험치를 비교한 결과로써 잘 일치함을 보여준다. 식 (21)을 Euler's method를 이용하여 수치적분하여 침출시간에 따른  $\text{UO}_2$ 의 전환율을 구했으며 상수들은 최적회귀분석법을 이용하여  $\beta=1.63$ ,  $\gamma=2$  그리고  $\lambda=1$ 을 얻었다. Fig. 8에는 침출 시간에 따른 우라늄의 전환율을 이론치와 실험치를 도식하여 비교한 결과 역시 잘 일치함을 보여주고 있다.

#### 4.3. 추적자 곡선 해석

Fig. 9는 추적자 곡선을 나타낸 것이다. 이 추적자 곡선을 보면 각 peak간의 간격이 거의 일정함을 보아 peak간의 간섭이 거의 일어나지 않음을 알 수 있으며 따라서 폭기관에서의 체류시간을  $t_1$ , 순환관에서의 체류시간을  $t_2$ 라 할 때 n번째 peak에 대한 시간  $t_n$ 은 식 (23)으로 나타낼 수 있다.

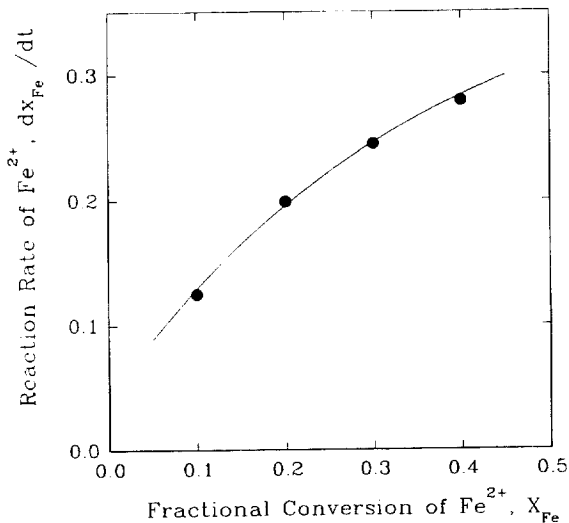


Fig. 5. Reaction rate vs. fractional conversion of  $\text{Fe}^{2+}$ .

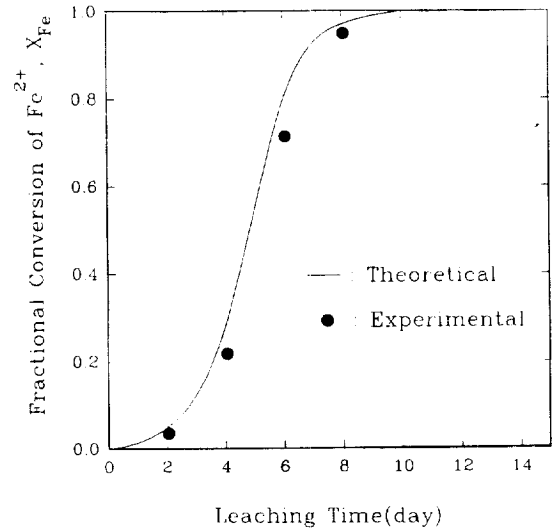


Fig. 7. Fractional conversion of  $\text{Fe}^{2+}$  vs. leaching time.

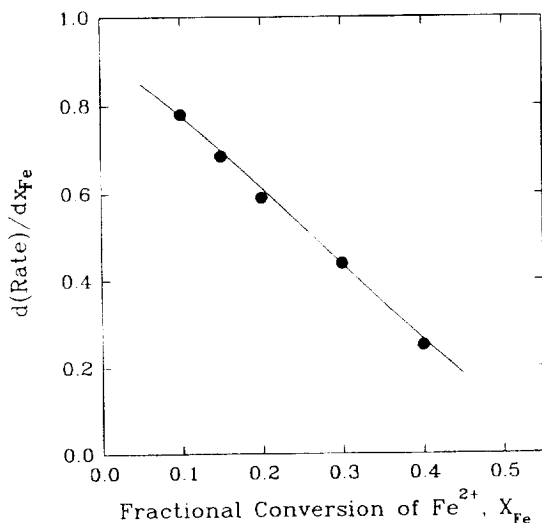


Fig. 6.  $d(\text{rate})/dX_{Fe}$  vs. fractional conversion of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $X_{Fe}$ .

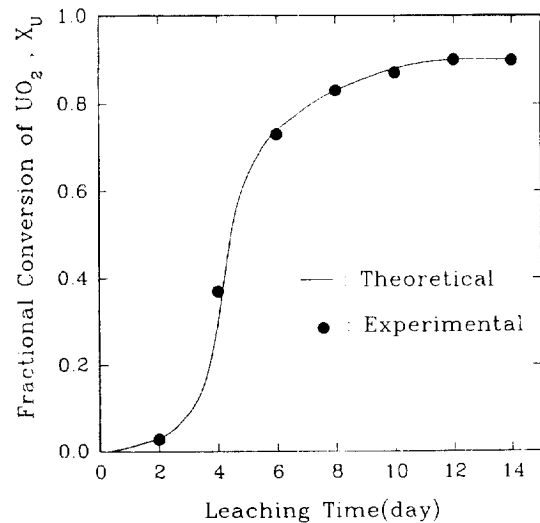


Fig. 8. Fractional conversion of  $\text{UO}_2$  vs. leaching time.

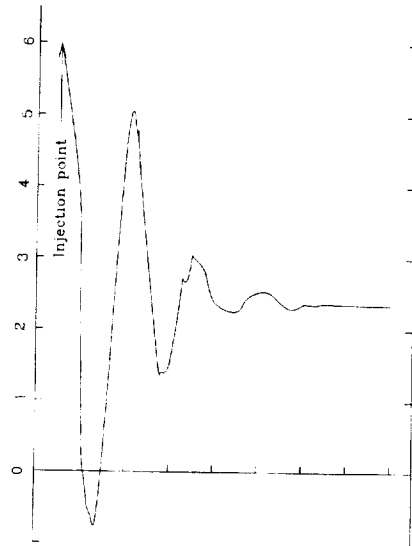


Fig. 9. Tracer response curve.

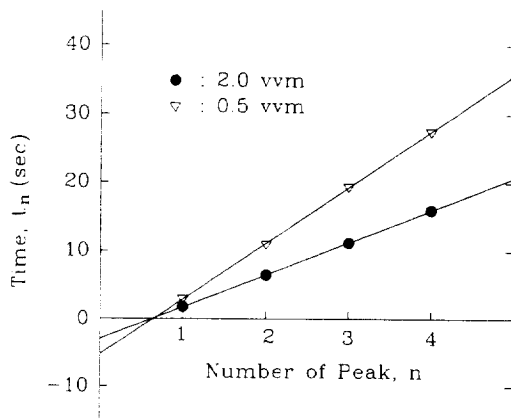


Fig. 10. Peak time vs. peak number.

$$t_n = (t_i + t_p)n - t_p \quad (23)$$

Fig. 10에  $t_n$ 과  $n$ 의 관계를 도식하여 직선을 얻었으며 이 직선의 절편으로부터  $t_p$ 를 구했고 기울기로부터  $t_i$ 를 구한 결과 통기량 2.0 vvm에서,  $t_i$ 와  $t_p$ 는 각각 1.88 sec와 2.5 sec이었다.

추적자 실험에서 얻은 Fig. 9의 추적자 곡선을 정규화(normalization)하고 (9)식을 각각 다른 variance에 대해 시간에 따라 도식하여 서로 일치하는 curve를 찾아 variance를 구했으며 이때의 variance,  $\sigma_a^2=0.05$ 이었다.

Fig. 11에  $\sigma_a^2=0.05$ 일 때의 impulse response에 대한 실험치와 계산치를 비교하였다.

## 5. 결 론

(1) *Thiobacillus ferrooxidans*에 의한 저품질 우라늄광석의 세균침출에서 이중기포탑 반응기를 이용해 2주만에 약 90% 이상의 우라늄을 회수할 수 있었다.

(2) 침출시간에 따른  $Fe^{2+}$ 의 산화율과 우라늄의 침출속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$X_{Fe} = \frac{S_1 \{1 - \exp[-A_1(S_1 - S_2)t]\}}{1 - (S_1/S_2) \exp[-A_1(S_1 - S_2)t]}, \quad \frac{dX_{U}}{dt} = \delta(1 - X_U)^2 X_{Fe}$$

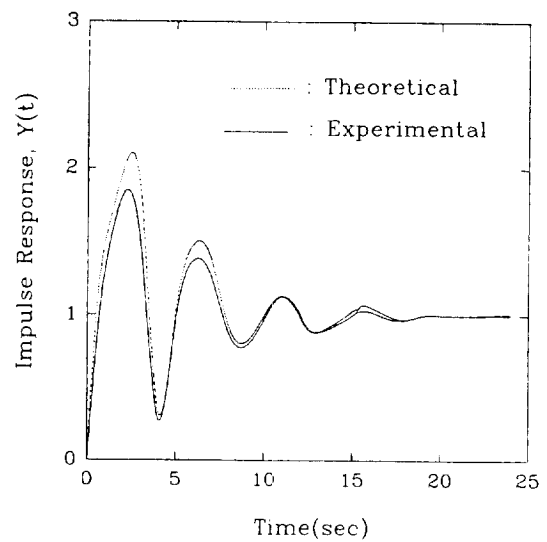


Fig. 11. Impulse response as a function of time.

$$A_1=0.8434, S_1=1.001, S_2=-0.015, \delta=1.63$$

(3) 순수 9K 배지와 우라늄 광석이 포함된 배지에서 균주의 최대 비성장속도는 각각 0.11 hr<sup>-1</sup>과 0.10 hr<sup>-1</sup>이고, 최대 균체수는 각각  $1.2 \times 10^{10}$  cells/ml과  $1.0 \times 10^{10}$  cells/ml이다.

(4) 이중기포탑 반응기는 PFR로 재순환되는 N-tanks-in-series 모델로 잘 나타낼 수 있으며 폭기관에서의 체류시간  $t_r$ 와 순환관에서의 체류시간  $t_p$ 는 각각 1.88 sec와 2.5 sec이고 variance는 0.05이었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 농업생물신소재 연구센터의 일부 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 이용훈, 이현섭, 김 철: 화학공학, **30**(2), 182(1992).
- Cruger, W. and Cruger, A.: "Biotechnology: A Text Book of Industrial Microbiology", 2nd ed, Sinauer Associates, Inc., 326 (1989).
- Razzell, W.E. and Trussell, D.C.: *Appl. Microbiol.*, **11**, 105 (1963).
- Tuorien, O. H. and Kelly, D. P.: *Int. Met. Rev.*, **19**, 21(1974).
- Miller, R. P., Napier, E. and Wells, R. A.: *Trans. Inst. Min. Meta.*, **72**, 217(1963).
- Duncan, D.W. and Bruynestein, A.: *Can. Met. Quart.*, **10**, 57 (1971).
- Brierley, C.L.: *Crit. Rev. Microbiol.*, **6**, 207(1978).
- Atkins, S.S., Pooley, F.D. and Townsley, C.C.: *Process Biochem.*, **Feb.**, 3(1972).
- Fair, J.R.: *Chem. Eng.*, **3**, 67(1967).
- Mashelkar, R. A.: *Brit. Chem. Eng.*, **15**, 1297(1970).
- Chakravaty, M., Begum, S., Singh, H.D., Baruah, I. and Hyengar, M. S.: *Biotech. and Bioeng. Symp.*, **4**, 363(1973).
- Gesner, L.L.: *Biotech. Bioeng.*, **16**, 1179(1974).
- Ho, C.S., Erickson, L.E. and Fan, L.T.: *Biotech. Bioeng.*, **19**, 1503(1977).
- Gianetto, A. and Cazzulo, F.: *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 938(1968).

15. Khang S. J. and Levenspiel, O.: *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 569(1976).
16. Kunni, D. and Levenspiel, O.: "Fluidization Engineering", John Wiley and Sons, New York, 326(1962).
17. Fu, B., Weinstein, H., Bernstein, B. and Shaffer, A. B.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des.*, **10**, 501(1971).
18. Buffman, B. A. and Gibilaro, L. G.: *AIChE J.*, **14**, 805(1968).
19. Turner, J. C. R.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 549(1971).
20. Silverman, M. P. and Lundgren, D. G.: *J. Bacteriol.*, **77**, 642 (1959).
21. Beck, J. V.: *J. Bacteriol.*, **79**, 502(1960).
22. Perez-Bustamant, J. A. and Delgado, F. P.: *Analyst.*, **90**, 407 (1971).
23. 천정조 : 한국에너지연구소회보, **2**(1), 111(1982).
24. Guay, R., Silver, M. and Torma, A. E.: *Biotech. Bioeng.*, **19**, 727(1977).