



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월29일  
(11) 등록번호 10-1100770  
(24) 등록일자 2011년12월23일

(51) Int. Cl.  
C22B 9/02 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01)  
B82Y 40/00 (2011.01)  
(21) 출원번호 10-2009-0032092  
(22) 출원일자 2009년04월14일  
심사청구일자 2009년04월14일  
(65) 공개번호 10-2010-0113678  
(43) 공개일자 2010년10월22일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR100502883 B1\*  
KR1020040005446 A\*  
JP2008127604 A  
KR1020060030380 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
전북대학교산학협력단  
전주시 덕진구 덕진동1가 664-14  
(72) 발명자  
윤영상  
전라북도 전주시 덕진구 송천동2가 송천주공아파트 122동 1030호  
원성욱  
전라북도 익산시 목천동 원주아파트 101동 906호  
(뒤편에 계속)  
(74) 대리인  
이준혁

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 강구환

(54) 유가금속의 회수방법

(57) 요약

본 발명은 표면개질된 세균 바이오매스를 이용하여 유가금속을 흡착, 회화 및 분리시키는 단계를 포함하는 유가금속의 회수방법에 관한 것으로, 본 발명에 의한 유가금속 회수방법은 시약이나 추출제를 사용하지 않고 표면개질된 바이오매스를 이용하여 친환경적, 경제적 및 인체에 무해한 방법으로 유가금속을 회수할 수 있다

대표도 - 도2



(72) 발명자

**마호 주엔**

전라북도 전주시 덕진구 덕진동1가 664-14 전북대  
학교 공대6호관 환경생물공학실

**최순범**

전라북도 전주시 덕진구 송천동1가 332-4

**김석**

전라북도 전주시 덕진구 송천동 서호아파트  
102-1101

**곽인섭**

전라북도 전주시 덕진구 송천동 주공아파트 125동  
402호

**박지영**

경기도 성남시 중원구 금광2동 2850번지

**송명희**

전라북도 부안군 동진면 안성 2구 811-1번지

**배민아**

전라북도 전주시 덕진구 호성동 유원아파트 2동  
1103호

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

유가금속 함유 용액에 표면개질된 세균 바이오매스를 투입하여 유가금속을 흡착시키는 단계 ;

상기 유가금속이 흡착된 흡착소재를 회화시키는 단계 ;

상기 회화단계에서 생성된 재(ash)와 유가금속을 상기 유가금속의 녹는점 이상으로 가열하여 상기 재(ash)로부터 상기 유가금속을 분리시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, 상기 세균 바이오매스는 그 표면에 가교된 아민기-함유 양이온성 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 3**

제 1항에 있어서, 상기 세균 바이오매스는 그 표면의 카르복실기가 알킬화, 사이클로알킬화, 아틸화 또는 아민화된 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 4**

제 1항에 있어서, 상기 세균 바이오매스는 그 표면에 카르복실기, 술폰산기 및 인산기 중 하나 이상을 구비하는 화합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 5**

제 1항에 있어서, 상기 세균 바이오매스는 양이온성 작용기인 아민기 또는 아미노기가 카르복실기, 인산기, 술폰산기 등의 음이온성 작용기를 갖는 화합물로 치환된 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 6**

제 1항에 있어서, 상기 유가금속이 금, 은, 팔라듐, 백금, 이리듐, 오스뮴, 로듐 및 루테튬으로 이루어지는 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 7**

제 1항에 있어서, 상기 유가금속 함유 용액은 상기 유가금속을 용해시키는 용해제로서 염산, 질산, 황수, 황산, 시안(CN) 및 할로젠 원소 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서, 상기 회화단계는 상기 유가금속 함유 흡착소재를 용액으로부터 분리시킨 후 20~100℃에서 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 9**

제 1항에 있어서, 상기 회화단계는 상기 유가금속의 녹는점 미만에서 상기 유가금속이 흡착된 흡착소재를 연소시키는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 10**

제 1항에 있어서, 상기 회화단계는 600 내지 1000℃로 상기 유가금속이 흡착된 흡착소재를 연소시키는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 11**

제 1항에 있어서, 상기 분리단계는 상기 재(ash)속에 포함된 유가금속을 상기 유가금속의 녹는점 이상으로 가열하여 녹이는 단계 ; 및 액상의 유가금속을 상기 재(ash)로부터 분리시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 12**

제 11항에 있어서, 상기 분리단계는 상기 유가금속을 유가금속의 녹는점 이상 3100℃ 이하로 가열하는 녹이는 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 13**

제 1항에 있어서, 상기 세균은 코리네박테리움 암모니아게네스(Corynebacterium ammoniagenes), 코리네박테리움 글루타미쿰(Corynebacterium glutamicum), 에스케리치아 콜라이(Escherichia coli), 바실러스 메가테리움(Bacillus megatherium) 및 세라샤 마르세센스(Serratia marcescens) 및 브레비박테리움 암모니아게네스(Brevibacterium ammoniagenes)로 구성되는 군에서 선택되는 세균인 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 14**

제 2항에 있어서, 상기 아민기-함유 양이온성 폴리머는 폴리에틸렌아민, 아민-터미네이티드 폴리에틸렌옥사이드, 아민-터미네이티드 폴리에틸렌/프로필렌 옥사이드, 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트의 폴리머 및 디메틸 아미노에틸 메타크릴레이트와 비닐피롤리돈의 코폴리머, 에피클로로히드린과 디메틸아민의 선형 폴리머, 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드, 폴리에탄올아민/메틸클로라이드 및 개질된 폴리에틸렌아민으로 구성되는 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 15**

제 3항에 있어서, 상기 알킬화, 사이클로알킬화, 아릴화는 카르복실기의 수소가 탄소수 1 내지 10개의 알킬기, 탄소수 3 내지 10개의 사이클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 15개의 아릴기로 치환된 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**청구항 16**

제 3항에 있어서, 상기 아민화는 카르복실기의 수소가 탄소수 1 내지 10개의 알킬기, 탄소수 3 내지 10개의 사이클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 15개의 아릴기를 포함하는 1차 아민으로 치환된 것을 특징으로 하는 유가금속 회수 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 표면개질된 바이오매스를 이용한 유가금속의 회수방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 표면개질된 세균 바이오매스를 이용하여 유가금속을 흡착, 회화 및 분리시키는 단계를 포함하는 유가금속의 회수방법에 관한 것이다.

[0002]

**배경기술**

[0003] 광물자원과 2차 자원(제조공정에서 발생하는 스크랩과 폐기물 그리고 사용 후 버리지는 폐제품 등)으로부터 백금족 금속을 회수하는 제련공정은 백금족 금속의 농축, 추출, 분리정제 그리고 회수공정으로 이루어져 있다.

[0004] 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 등 6개의 원소로 이루어진 백금족 금속은 화학적 특성이 다르기 때문에 각 원소의 분리정제도 다양한 방법으로 이루어지고 있다. 지난200년 동안 많은 방법들이 개발되었으며, 초기에 사용되었던 방법들이 아직도 분리정제공정에 있어서 중요한 위치를 점하고 있는 경우도 있다. 백금족 금속의 분리정제 방법은 출발용액의 조성, 최종산물의 순도 및 형태, 제련회사에 따라 조금씩 다르며 각 정련회사들은 know-how의 공개를 극히 꺼리고 있는 실정이다. 백금족 금속의 분리정제는 용액화학과 매우 밀접하게 연관되어 있으며, 널리 사용되고 있는 분리정제방법으로는 크게 화학침전 및 결정화법, 용매추출 및 이온교환법, 산화증류법, 전해정련법 등이 있다. 이 중 백금족 금속의 분리정제는 화학침전법 또는 용매추출법을 중심으로 이루어지고 있다.

[0005] 화학침전법에 의한 분리정제는 용해-조건부여-화학침전(결정화)등 일련의 공정으로 이루어져 있으나 분리도, 생산성, 조업의 복잡성 및 노동 집약성 등의 측면으로 평가할 때 효율적이지 않다. 화학침전을 이용하여 각 원소들을 효과적으로 분리하는 것은 매우 어려우며 이것은 각각의 금속 화합물의 침전 시 항상 다른 금속이 불순물로서 동반하기 때문이다. 이러한 화학침전에 의한 백금족 금속의 분리정제 방법은 분리도와 회수율이 낮을 뿐만 아니라 용해-조건부여-화학침전(결정화)을 반복적으로 수행함으로써 시약의 과다한 소모, 장기간 공정운영에 의한 공정비용 상승, 유독가스 배출에 의한 열악한 작업환경 등의 문제점을 갖고 있다.

[0006] 용매추출에 의한 분리정제는 백금족 금속의 용매추출은 대부분 염산용액에서 이루어지고 있으며 i) 백금과 팔라듐의 선택적 추출에 의한 분리, ii) 백금과 팔라듐의 동시추출 후 선택적 탈거에 의한 분리 등 두 공정으로 대별된다(Cox, 2004). 백금족 금속 이온종의 용매추출은 일반적으로 세 가지의 반응기구, 즉 화합물 형성(compound formation), 이온쌍 형성(ion-pair formation), 그리고 용매화(solvation)를 통하여 일어나며(Ritcey and Ashbrook, 1984), 추출제의 종류로는 alkyl sulfides, phosphine sulfide, hydroxyoximes, secondary and tertiary amines, ammonium salt, TBP 등이 있다.

[0007] 종래의 화학침전법을 용매추출법으로 대체함으로써 생산성, 조업환경, 환경친화 측면에서 많은 진보가 이루어졌다. 그러나 환경규제 및 작업조건의 인체 위해성에 대한 규제가 엄격하여짐에 따라 보다 환경친화적이고 안전한 조업을 보장할 수 있는 새로운 분리기술의 개발이 절실해지고 있다.

[0008]

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 하나의 기술적 과제는 친환경적이고 인체에 무해한 유가금속의 회수방법을 제공하는 것이다.

**과제 해결수단**

[0010] 본 발명의 하나의 양상은 유가금속 함유 용액에 표면개질된 세균 바이오매스를 투입하여 유가금속을 흡착시키는 단계 ; 상기 유가금속이 흡착된 흡착소재를 회화시키는 단계 ; 상기 회화단계에서 생성된 재(ash)와 유가금속을 상기 유가금속의 녹는점 이상으로 가하여 상기 재(ash)로부터 상기 유가금속을 분리시키는 단계를 포함하는 유가금속 회수 방법에 관한 것이다.

**효과**

[0011] 본 발명에 의한 유가금속 회수방법은 용매나 추출제, 환원제 등 화학물질을 사용하지 않고 표면개질된 바이오매스를 이용하여 친환경적, 경제적 및 인체에 무해한 방법으로 고체상의 농축된 유가금속을 회수할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

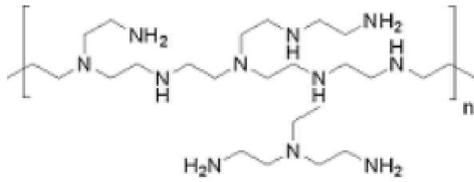
[0012] 이하에서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0013] 본 발명의 일구현에는 표면개질된 세균 바이오매스를 이용하여 유가금속을 흡착, 회화 및 분리시키는 단계를 포함하는 유가금속의 회수방법에 관한 것이다.

[0014] 본 발명의 일구현에는 유가금속 함유 용액에 표면개질된 세균 바이오매스를 투입하여 유가금속을 흡착시키는 단계 ; 상기 유가금속이 흡착된 흡착소재를 회화시키는 단계 ; 상기 회화단계에서 생성된 재(ash)와 유가금속을 상기 유가금속의 녹는점 이상으로 가하여 상기 재(ash)로부터 상기 유가금속을 분리시키는 단계를 포함한다.

- [0015] 먼저 본 발명의 유가금속 회수방법에 사용가능한 표면개질된 바이오매스에 대해 상술한다.
- [0016] 본 발명에서 “바이오매스(biomass)”라 함은 산업 생산에 사용될 수 있는 살아있거나 죽은 생물학적 재료 (biological material)를 의미하는 것으로, 특히 본 발명의 세균 바이오매스는 대장균 또는 코리네박테리움 등의 사멸된 세균 균체로 이루어진 바이오매스를 의미한다.
- [0017] 대장균이나 코리네박테리움과 같은 세균은 항생제, 항암제, 아미노산, 핵산 등의 물질을 생산하는 균주로 많이 이용되고 있는데, 사용된 후 사멸되어 고품질의 발효폐기물로 폐기된다.
- [0018] 도 1은 고품질폐기물인 세균 바이오매스가 수용액 중에 존재할 때의 주요 작용기의 구조를 나타낸 모식도이다. 도 1을 참조하면, 세균 바이오매스에는 음이온성 작용기(카르복실기 또는 인산기)와 양이온성 작용기(아민기)가 풍부하다.
- [0019] 본 발명에서는 용액에서 음이온성을 나타내는 유가금속을 흡착하기 위해 양이온성 작용기인 아민기를 다량 포함하는 양이온성 폴리머를 세균 바이오매스 표면에 추가로 도입하여 양이온성 작용기의 함량을 증대시키거나, 또는 음이온성 작용기가 봉쇄되거나 제거된 것을 사용할 수 있다.
- [0020] 상기 세균 바이오매스는 그 표면에 가교된 아민기-함유 양이온성 폴리머를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0021] 본 발명에서 “아민기-함유 양이온성 폴리머(cationic polymer)”라는 용어는 주쇄 또는 측쇄에 아민기를 포함하고 전체적으로 양전하를 띄는 폴리머를 의미한다. 본 발명의 아민기-함유 양이온성 폴리머는 하나 이상의 양이온성 모노머를 중합하거나, 하나 이상의 비이온성 모노머와 하나 이상의 양이온성 모노머를 중합하여 제조될 수 있다.
- [0022] 상기 세균 바이오매스에 아민기-함유 양이온성 폴리머를 가교시키는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 상기 아민기-함유 양이온성 폴리머가 아민 그룹 또는 히드록시 그룹에 의해 세균 바이오매스 표면에 가교되어 있는 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명에서 세균 바이오매스는 코리네박테리움(*Corynebacterium sp.*), 에스케리치아 (*Escherichia sp.*), 바실러스 (*Bacillus sp.*) 및 세라샤 (*Serratia sp.*)로 구성되는 균에서 선택되는 1종 이상의 세균 균체로 구성될 수 있다.
- [0024] 이러한 세균 바이오매스를 구성하는 세균의 비제한적인 예들은 코리네박테리움 암모니아게네스(*Corynebacterium ammoniagenes*), 코리네박테리움 글루타미쿰(*Corynebacterium glutamicum*), 에스케리치아 콜라이(*Escherichia coli*), 바실러스 메가테리움 (*Bacillus megatherium*) 및 세라샤 마르세센스(*Serratia marcescens*) 및 브레비박테리움 암모니아게네스(*Brevibacterium ammoniagenes*) 등의 세균을 포함할 수 있다.
- [0025] 상술한 세균 이외에도 코리네박테리움 베타이(*Corynebacterium betae*), 코리네박테리움 베티콜라 (*Corynebacterium beticola*), 코리네박테리움 보비스(*Corynebacterium bovis*), 코리네박테리움 칼루나이 (*Corynebacterium callunae*), 코리네박테리움 키스티티디스(*Corynebacterium cystitidis*), 코리네박테리움 디프테리아이(*Corynebacterium diphtheriae*), 코리네박테리움 에쿠이 (*Corynebacterium equi*), 코리네박테리움 파스키안스 (*Corynebacterium fascians*), 코리네박테리움 플라쿰파케엔스(*Corynebacterium flaccumfaci*), 코리네박테리움 플라베스켄스(*Corynebacterium flavescens*), 코리네박테리움 호아기(*Corynebacterium hoagii*), 코리네박테리움 일리키스(*Corynebacterium ilicis*), 코리네박테리움 인시디오숨(*Corynebacterium insidiosum*), 코리네박테리움 쿠트스케리(*Corynebacterium kutscheri*), 코리네박테리움 릴리움(*Corynebacterium lilium*) 등의 세균들도 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 사용가능한 상기 아민기-함유 양이온성 폴리머의 예들은 폴리에틸렌이민, 아민-터미네이트드 폴리 에틸렌옥사이드, 아민-터미네이트드 폴리에틸렌/프로필렌 옥사이드, 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트의 폴리머 및 디메틸 아미노에틸 메타크릴레이트와 비닐피롤리돈의 코폴리머, 에피클로로히드린과 디메틸아민의 선형 폴리머, 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드, 폴리에탄올아민/메틸클로라이드 및 개질된 폴리에틸렌이민으로 구성되는 균에서 선택될 수 있다.
- [0027] 상기 아민기-함유 양이온성 폴리머는 하기 화학식 1의 폴리에틸렌이민 호모폴리머 또는 개질된 폴리에틸렌이민 일 수 있다.

**화학식 1**



- [0028]
- [0029] 상기 식에서, n은 10 내지 500이다.
- [0030] 상기 아민기-함유 양이온성 폴리머는 70몰% 이상의 양전하(cationic charge)를 가질 수 있고, 상기 아민기-함유 양이온성 폴리머의 분자량은 특별히 제한되지 않으나, 일례로 1,000 내지 200,000의 범위 내일 수 있다.
- [0031] 상기 아민기-함유 양이온성 폴리머는 폴리에틸렌이민 호모 리머이고 상기 바이오매스는 코리네박테리움 글루타미쿰(Corynebacterium glutamicum)의 바이오매스일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 방법에 의해서 표면 개질된 세균 바이오매스를 제조하는 경우에는 먼저 건조된 세균 바이오매스를 아민기-함유 양이온성 폴리머 용액에 가하여 반응시킨다. 이어서 상기 세균 바이오매스와 아민기-함유 양이온성 폴리머 용액에 가교제를 가하여 반응시키고, 끝으로 바이오매스를 세정한 후 건조시켜 표면 개질된 세균 바이오매스를 제조할 수 있다.
- [0033] 상기 아민기-함유 양이온성 폴리머 용액은 용매로서 물, 알코올, 클로로포름, 피리딘로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 이 단계에서 상기 바이오매스를 충분한 양의 아민기-함유 양이온성 폴리머에 분산시키는 것이 바람직하고, 예를 들면, 바이오매스와 아민기-함유 양이온성 폴리머의 비율을 1 : 0.5~2(w:w), 바람직하게는 1 : 1~2(w:w)로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0034] 세균 바이오매스와 아민기-함유 양이온성 폴리머를 반응시키기 위한 온도는 특별히 제한되는 것은 아니나, 일례로 반응효율을 높이기 위해서 약 20도 내지 150℃의 온도에서 반응시킬 수 있다.
- [0035] 세균 바이오매스의 표면에 아민기-함유 양이온성 폴리머가 가교되면, 세균 바이오매스와 아민기-함유 양이온성 폴리머 사이의 화학적 결합을 공고하게 하기 위하여 가교제를 처리한다. 이때 가교제로는 글루타르알데하이드(glutaraldehyde), 이소시아나이드 유도체(isocyanide derivatives) 및 비스디아조벤지딘으로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0036] 도 2에 도시된 바와 같이, 가교제를 처리하는 경우에는 가교제를 용액상태로 바이오매스와 아민기-함유 양이온성 폴리머의 혼합액에 대하여 약 1 : 1 내지 10 : 1의 부피비로 혼합할 수 있고, 바람직하게는 약 5 : 1의 부피비로 혼합하는 것이 좋다.
- [0037] 본 발명에서 사용가능한 표면개질된 세균 바이오매스는 음이온성 착화물의 흡착능력 증대를 위해 표면상의 음이온성 작용기가 봉쇄되거나 제거된 것일 수 있다.
- [0038] 도 1에 도시된 바와 같이, 세균 바이오매스의 표면에 존재하는 카르복실기 및 인산기 등의 음이온성 작용기는 수중에서 음전하를 띤 상태로 존재하기 때문에 음이온성 유기금속 착화물과는 반발력이 작용하게 된다. 이런 반발력은 바이오매스와 음이온성 착화물과의 결합을 방해하는 역할을 한다.
- [0039] 상기 세균 바이오매스는 방해기 역할을 하는 음이온성 작용기인 카르복실기, 인산기, 술폰산기를 아민기 또는 아미노기 등의 양이온성 작용기를 갖는 화합물로 치환된 표면개질된 바이오매스를 사용할 수 있다.
- [0040] 상기 세균 바이오매스는 그 표면의 카르복실기, 인산기, 술폰산기가 알킬화, 사이클로알킬화, 또는 아릴화된 표면개질된 바이오매스를 사용할 수 있다.
- [0041] 상기의 표면개질된 바이오매스의 하나의 예로서 하기 화학식 2로 표시될 수 있는데, 상기 화학식 1은 상기 세균 바이오매스의 카르복실기 또는 인산기의 수소가 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기 또는 아민기로 치환된 구조이다.

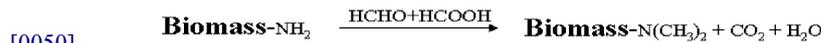
**화학식 2**

- [0042] **Biomass-COOR**
- [0043] 상기 식에서, R 은 탄소수 1 내지 10개의 알킬기, 탄소수 3 내지 10개의 사이클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 15

개의 아틸기이거나 NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>이다. 여기서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 각각 수소, 탄소수 1 내지 10개의 알킬기, 탄소수 3 내지 10개의 사이클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 15개의 아틸기이다.

- [0044] 상기 식에서 탄소수가 너무 많으면 상용화에 다소 어려움이 있을 수 있으므로 탄소수 1 내지 6개인 알킬기로 알킬화하는 것이 더욱 바람직하고, 메틸화하는 것이 가장 바람직하다.
- [0045] 상기 바이오매스의 아미노기를 알킬화, 사이클로알킬화, 아틸화시키는 방법은 상기 바이오매스를 알데히드와 카르복실산의 혼합 용액에 넣은 후 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 알데히드, 카르복실산, 바이오매스의 함량비에 제한이 반드시 있는 것은 아니지만, 바이오매스 1g 기준으로 알데히드 1ml~40ml, 카르복실산 1ml ~ 160ml의 혼합 용액에 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 함량에 있어서, 알데히드와 카르복실산의 부피비가 1 ~ 1/4인 것이 보다 바람직하다.
- [0048] 상기 알데히드와 카르복실산, 바이오매스의 함량비가 20ml:40ml:1g인 것이 가장 바람직하다.
- [0049] 상기 알데히드가 포름알데히드이고, 카르복실산이 포름산인 것이 환원성의 면에서 바람직하고, 이를 사용하여 바이오매스의 아미노기를 알킬화하는 방법을 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.

**반응식 1**



[0051] 상기 반응은 10 내지 100℃에서 1 내지 48시간 동안 반응시키는 것이 바람직하다. 상기 반응을 혼합반응기에서 10 내지 1000rpm으로 반응시킬 수 있다.

[0052] 이하에서 상기 표면 개질된 바이오매스를 이용하여 유가금속을 회수하는 방법에 대해 상술한다.

[0053]

[0054] 유가금속 흡착단계

- [0055] 상기 단계는 표면개질된 세균 바이오매스를 이용하여 유가금속 함유 용액에서 유가금속을 흡착시키는 단계이다.
- [0056] 상기 유가금속을 함유한 용액으로는 폐촉매, 폐스크랩, 폐건전지, 산업폐액, 전로 더스트, 폐캔 등의 비철금속을 함유 폐기물을 예로 들 수 있다.
- [0057] 유가금속이 함유되어 있는 산업폐액은 주로 화학공정에서 유가금속을 촉매로 사용하는 산업과 전기전자 산업에서 발생한다. 특히, 화학공장에서 발생하는 초산폐액에는 루테튬(Ru)과 이리듐(Ir)이 포함된 상태로 폐수가 발생하며, ICP 분석 폐수에는 다양한 유가금속종(특히, 백금, 로듐 등)이 포함되어 있다.
- [0058] 상기 유가금속은 금, 은, 팔라듐, 백금, 이리듐, 오스뮴, 로듐 및 루테튬으로 이루어지는 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0059] 상기 유가금속이 다양한 리간드와 배위착물들을 형성하도록 용해제를 사용하여 상기 유가금속을 용해하여 수용액으로 만드는 것이 바람직하다.
- [0060] 상기 용해제로는 상기 유가금속의 종류에 따라 공지된 용해제를 적절하게 선택할 수 있다. 상기 용해제로는 염산, 질산, 황수, 황산, 시안(CN) 및 할로젠 원소 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 할로젠 원소로는 플루오린(F)· 염소(Cl)· 브로민(Br)· 아이오딘(I)· 아스타틴(At)등이 있고, 바람직하게는 아이오딘 및 브로민 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0061] 일례로서, 산에 매우 난용성인 백금족 금속은 산화제의 존재하에 염산에 의하여 용해된다. 산화제로는 질산, 염소가스, 하이포염소산(HOCl), 차염소산소다(NaOCl), 차아염소산나트륨(NaClO3), 과산화수소(H2O2)등이 있다 (Bradford, 1975). 백금, 팔라듐 및 로듐은 염소계 산화제의 존재하에 염산에 의하여 각각 PtCl6<sup>-2</sup> PdCl4<sup>-2</sup> 와

RhCl<sub>6</sub><sup>-3</sup>으로 용해되어진다.

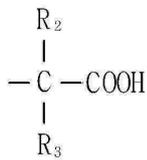
- [0062] 상기 용해제로는 황산을 사용할 수 있는데, 좀 더 구체적으로는 60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액+0.1 M 용액을 사용하여 백금족 금속을 용해할 수 있다.
- [0063] 상기 용해제로서 아이오딘/아이오딘화물을 사용할 수 있으며, 팔라듐의 용해가 바람직하다.
- [0064] 상기 용해는 시안(CN)을 사용하는 청화법을 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 용해제에 의해 용해되어 형성된 착화물의 구조로는 팔라듐(PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>), 금(Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>), 백금(PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PtCl<sub>6</sub><sup>4-</sup>) 등을 일례로 들 수 있다.
- [0066] 상기 유가금속 착화물은 전하를 띄는데 바람직하게는 음이온성을 나타낸다. 앞에서 상술한 양이온성 작용기의 함량이 증대되거나, 음이온성 작용기가 봉쇄된 세균 바이오매스는 정전기적 인력에 의해 상기 음이온성의 유가금속 착화물을 흡착할 수 있다.
- [0067] 한편, 유가금속 착화물이 양이온성을 띄는 경우에는 음이온성이 증대된 표면개질된 바이오매스를 사용할 수 있다. 상기 원료 바이오매스에 카르복실기, 술폰산기 및 인산기 중 하나 이상을 구비하는 화합물을 추가로 결합시켜 음이온성이 증대된 세균 바이오매스를 제조할 수 있다.
- [0068] 상기 원료 바이오매스에 추가로 결합된 카르복실기를 가지는 화합물이 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

**화학식 3**

[0069] R<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>-COOCH<sub>2</sub>-Biomass

[0070] 상기 식에서, R<sub>1</sub>은 카르복실기, 하나 이상의 카르복실기를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬기, 알케닐기 또는 알콕시기이고, 또는 하기 화학식 4로 표시된다.

**화학식 4**



[0071] 상기 식에서, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>이 각각 H, -OH, -COOH, -CH<sub>2</sub>-COOH이다.

상기 카르복실기를 가지는 화합물이 하기 화학식 5로 표시될 수 있다. 상기 화학식 5는 원료바이오매스의 아민기 또는 아미노기를 카르복실기를 가지는 화합물로 치환한 구조이다.

[0072] 삭제

[0073] 삭제

**화학식 5**

[0074] -NHR<sub>4</sub>COOR<sub>5</sub>

[0075] 상기 식에서, R<sub>4</sub>는 탄소수 1-10인 선형 또는 분지형 알킬렌기, 탄소수 2-10인 선형 또는 분지형 알케닐렌기이고

[0076] R<sub>5</sub>는 H, Na 또는 K이다.

- [0077] 또한, 상기 세균 바이오매스는 양이온성 작용기인 아민기 또는 아미노기를 카르복실기, 인산기, 술폰산기 등의 음이온성 작용기를 갖는 화합물로 치환시킨 표면개질된 바이오매스를 사용할 수 있다.
- [0078] 상기 화합물은 탄소수 1 내지 10개의 알킬기, 탄소수 3 내지 10개의 사이클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 15개의 아릴기인 것이 바람직하다. 탄소수 1 내지 6개인 알킬기로 알킬화하는 것이 더욱 바람직하고, 상기 바이오매스에 존재하는 아미노기를 메틸화하는 것이 가장 바람직하다.
- [0079] 상기 바이오매스의 아민그룹 또는 아미노기가 알킬화, 사이클로알킬화, 아릴화된 구조는 하기 화학식 6으로 표시될 수 있다. 아미노기를 알킬기로, 사이클로알킬기로, 아릴기로 치환된 것을 알킬화, 사이클로알킬화, 아릴화로 표현하기로 한다.

**화학식 6**

- [0080] **Biomass- N(R)<sub>2</sub>**
- [0081] 상기 식에서, R 은 탄소수 1 내지 10개의 알킬기, 탄소수 3 내지 10개의 사이클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 15개의 아릴기이다.

[0082] 삭제

[0083] 삭제

[0084] 삭제

[0085] 삭제

회화단계

- [0087] 상기 단계는 상기 유가금속이 흡착된 흡착소재를 회화시키는 단계이다.
- [0088] 상기 회화단계는 상기 유가금속 함유 흡착소재를 용액으로부터 분리시킨 후 20~100℃에서 건조시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 건조단계에서 흡착소재에 잔존하고 있는 물을 모두 제거할 수 있다.
- [0089] 이어서, 상기 회화단계는 상기 유가금속 함유 흡착소재를 300℃이상 상기 유가금속의 녹는점 미만에서 연소시킬 수 있다. 바람직하게는 600~1000℃, 가장 바람직하게는 800~1000℃에서 회화할 수 있다. 상기 온도가 약 900℃ 부근일 때 금속의 회수율 및 순도가 가장 높다.
- [0090] 상기 흡착소재인 세균 바이오매스는 일반적으로 600℃에서 점화되어 연소될 수 있으나 상기 유가금속은 상기 온도에서 녹거나 연소하지 않는다.

[0091] 삭제

[0092] 회화가 완료되면, 장치를 냉각시키고, 금속이 포함된 회를 수집한다.

분리단계

- [0094] 상기 분리단계는 상기 유가금속을 녹여 상기 재료로부터 분리하는 단계이다.
- [0095] 상기 단계는 상기 재(ash)속에 포함된 유가금속을 상기 유가금속의 녹는점 이상으로 가열하여 녹이고, 액상의

유가금속을 상기 재(ash)로부터 분리시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0096] 상기 유가금속중의 하나인 금의 녹는점은 1064℃이고, 백금의 녹는점은 1768.3℃이므로 상기 온도 이상으로 가열하면 유가금속을 녹일 수 있다. 바람직하게는 상기 가열 온도가 녹는점 이상 3100℃이하일 수 있다.

[0097] 이하에서, 실시예를 들어 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명할 것이나, 이들은 단지 본 발명의 바람직한 구현예를 예시하기 위한 것으로, 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0098] 제조예 1

[0099] 발효 공정으로부터 건조된 분말 형태로 수득한 발효폐기물인 코리네박테리움 글루타미쿰 바이오매스(*C. glutamicum* biomass)(대상(주) 군산공장, 전북 군산) 10g을 2.5ml의 피리딘(pyridine)과 95ml 클로로포름(chloroform)으로 이루어진 혼합용액에 넣고 상온에서 교반시켰다. 이어서, 혼합용액에 5 ml의 4-브로모부티릴 클로라이드(bromobutryl chloride)를 적가하여 밀봉된 상태에서 25도에서 12시간 동안 교반하면서 반응시켜 바이오매스를 아실화하였다. 아실화된 바이오매스를 클로로포름으로 세정하여 반응되지 않은 4-브로모부티릴 클로라이드를 제거하였다.

[0100] 이어서 10g의 폴리에틸렌이미드(중량평균분자량 25000g/l)와 0.1g의 KOH가 첨가된 90ml tert-아밀 알콜 용액에 전단계에서 얻은 바이오매스를 넣고 75에서 약 24시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후 바이오매스를 메탄올과 탈이온수로 여러 차례 세척한 후 동결건조하여 표면개질된 바이오매스를 수득하였다.

[0101] 제조예 2

[0102] 발효 공정으로부터 건조된 분말 형태로 수득한 발효폐기물인 코리네박테리움 글루타미쿰 바이오매스(*C. glutamicum* biomass)(대상(주) 군산공장, 전북 군산)을 1N HNO<sub>3</sub> 용액으로 24시간 동안 상온에서 산처리하였다. 이와 같이 산처리된 바이오매스는 증류수로 세척하는 과정을 3회 반복하고 60℃에서 24시간 동안 건조하였다. 상기 건조된 바이오매스 3 g을 무수 메탄올 300 mL에 분산시키고, 여기에 산 촉매인 HNO<sub>3</sub>을 첨가하여 최종 농도가 1M이 되도록 하였다. 이 후 이 혼합물을 상온에서 회전 교반기로 6시간 동안 160 rpm으로 교반시켜 반응시킨 후 카르복실 그룹이 제거된 바이오매스를 수득하였다.

[0103] 실시예 1

[0104] 주로 백금과 로듐을 포함하고 있는 ICP 분석 폐수를 대상으로 백금과 로듐을 회수하기 위하여, 상기 제조예 1에서 수득한 표면개질된 바이오매스 5g/L를 투입하고, pH -0.58조건에서 2시간 동안 교반하여 금을 흡착시켰다. 이어서, 백금과 로듐이 흡착된 바이오매스를 건조기에서 200~100℃로 가열하여 수분을 제거하였다. 상기 바이오매스를 연소로에서 약 600℃로 가열하였다. 연소에 의해 생성된 재와 백금, 로듐을 수집하여 건식으로 장치에서 약 1850℃로 가열하여 백금을 녹여 재료로부터 분리시켰고 약 2000℃로 가열하여 로듐을 녹여 재료로부터 분리시켰다.

[0105] 실시예 2

[0106] 금 혼합물(KAu(CN)<sub>2</sub>)에 용해제 염산을 넣어 금을 용해시킨 후, 상기 제조예 2에서 수득한 표면개질된 바이오매스 5g/L를 투입하고, pH 2.5조건에서 2시간 동안 교반하여 금을 흡착시켰다. 이어서, 금이 흡착된 바이오매스를 건조기에서 20~100℃로 가열하여 수분을 제거하였다. 상기 바이오매스를 연소로에서 약 600℃로 가열하였다. 연소에 의해 생성된 재와 금을 수집하여 건식으로 장치에서 약 1200℃로 가열하여 금을 녹여 재료로부터 분리시켰다.

[0107] 실시예 3

[0108] 금 혼합물(KAu(CN)<sub>2</sub>)에 용해제 염산을 넣어 금을 용해시킨 후, 활성탄(대정화금(주), 255C0075) 1g/L를 투입하

고, pH 2조건에서 2시간 동안 교반하여 금을 흡착시켰다. 이어서, 금이 흡착된 활성탄을 건조기에서 20~100℃로 가열하여 수분을 제거하였다. 상기 활성탄을 연소로에서 약 800℃로 가열하였다. 연소에 의해 생성된 재와 금을 수집하여 건식으로 장치에서 약 1200℃로 가열하여 금을 녹여 재료부터 분리시켰다.

[0109] 실시예 4

[0110] 팔라듐 용액(PdCl<sub>2</sub>)에 용해제 염산을 넣어 팔라듐을 용해시킨 후, 활성탄 2종류SPS-200(평균세공직경이 16-30Å), SPC-100(평균세공직경이 15-18Å)를 각각 1g/L를 투입하고, pH 3조건에서 2시간 동안 교반하여 팔라듐을 흡착시켰다. 이어서, 팔라듐이 흡착된 활성탄을 건조기에서 20~100℃로 가열하여 수분을 제거하였다. 상기 활성탄을 연소로에서 약 900℃로 가열하였다. 연소에 의해 생성된 재와 금을 수집하여 건식으로 장치에서 약 1800℃로 가열하여 금을 녹여 재료부터 분리시켰다.

[0111] 비교예 1

[0112] 발효폐기물인 코리네박테리움 글루타미쿰 바이오매스를 세척한 후 아무런 처리를 가하지 않은 상태로 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

[0113] 하기 표 1은 실시예 1 및 2에서의 유가금속의 흡착량과 순도를 나타낸다.

표 1

	유가금속	a) 흡착량(mg/g)	b) 순도(%)
실시예 1	백금	69.3	58.7
		63.0	59.9
실시예 2	금	63.5	58.9
		71.7	61.9

[0115] a) 흡착량은 흡착소재에 의해 유가금속이 흡착된 양을 나타내며, 회화 전 상태임.

[0116] b) 유가금속이 포함된 흡착소재를 회화한 후에 재 속에 포함된 유가금속의 %를 나타냄.

[0117] 
$$\text{흡착량 (mg/g)} = \frac{(\text{초기금속농도} - \text{최종금속농도})(\text{mg/l}) \times \text{부피 (l)}}{\text{흡착제의 양 (g)}}$$

[0118] 
$$\text{순도 (\%)} = \frac{\text{재속의 유가금속 무게 (g)}}{\text{재의 무게 (g)}}$$

[0119] 상기 표 1을 참조하면, 세균 바이오매스를 이용하여 금, 백금 등의 유가금속을 기존의 화학침전법이나 용매추출법에 비해 흡착/회화/분리방법의 간단한 공정을 거치면서도 인체에 무해한 방법으로 수득할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0120] 도 2의 상부 사진은 금이 흡착되지 않은 원료바이오매스와 이를 회화한 것을 나타내고, 하부 사진은 금이 흡착된 원료바이오매스와 이를 회화한 후의 금 함유된 흡착소재를 나타낸다(실시예 2의 경우). 상기 도 2의 하부 사진을 참조하면, 실시예 2의 경우에 바이오매스에 금이 상당량 흡착되어 있음을 확인할 수 있다.

[0121] 도 3은 실시예 2 및 비교예 1에 의한 금에 대한 바이오매스의 최대 흡착량을 나타낸 그래프이다. 상기 도 3을 참조하면, 비교예 1의 바이오매스의 최대 흡착량은 약 30mg/g에 불과하나 실시예 1의 경우에는 72mg/g으로서 2.4배의 흡착능의 향상이 있다.

[0122] 도 4는 실시예 3의 실험결과를 그래프로 나타낸 것이다. 도 4을 참조하면, 활성탄을 이용한 경우 금의 약 84%가 회수되었으며, 회수된 금의 순도는 약 97%이었다.

[0123] 도 5는 실시예 4의 실험결과를 그래프로 나타낸 것이다. 도 5를 참조하면, 활성탄 중 SPS-200은 100%에 가까운

팔라듐 회수율을 보였으며, SPC-100은 약 58%의 팔라듐 회수율을 보였다.

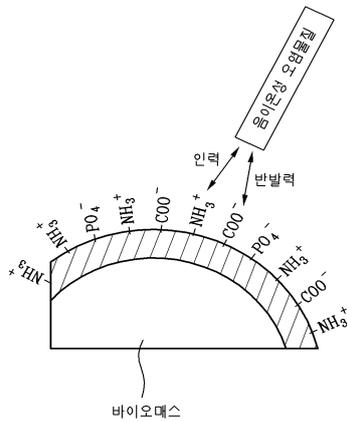
- [0124] 실시예 1, 2는 온도가 600도, 실시예 3은 800도, 실시예 4는 900도에서 회화한 것으로서 900도 근처에서 회화하는 것이 것이 가장 회수율과 순도가 높음을 확인할 수 있다.
- [0125] 또한, 도 5를 참조하면, SPS-200의 평균세공직경이 SPC-100보다 훨씬 크기 때문에 상대적으로 세공 안에 있던 팔라듐이 쉽게 분리되어 회수되었다고 판단된다.
- [0126] 이상에서 본 발명의 바람직한 구현예를 예로 들어 상세하게 설명하였으나, 이러한 설명은 단순히 본 발명의 예시적인 실시예를 설명 및 개시하는 것이다. 당업자는 본 발명의 범위 및 정신으로부터 벗어남이 없이 상기 설명 및 첨부 도면으로부터 다양한 변경, 수정 및 변형예가 가능함을 용이하게 인식할 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0127] 도 1은 세균 바이오매스가 수용액 중에 존재할 때의 주요 작용기의 구조를 나타낸 모식도이다.
- [0128] 도 2의 상부 사진은 금이 흡착되지 않은 원료바이오매스와 이를 회화한 것을 나타내고, 하부 사진은 금이 흡착된 원료바이오매스와 이를 회화한 후의 금 함유된 흡착소재를 나타낸다.
- [0129] 도 3은 실시예 2 및 비교예 1에 의한 금에 대한 바이오매스의 최대 흡착량을 나타낸 그래프이다.
- [0130] 도 4는 실시예 3의 실험결과를 그래프로 나타낸 것이다.
- [0131] 도 5는 실시예 4의 실험결과를 그래프로 나타낸 것이다.

**도면**

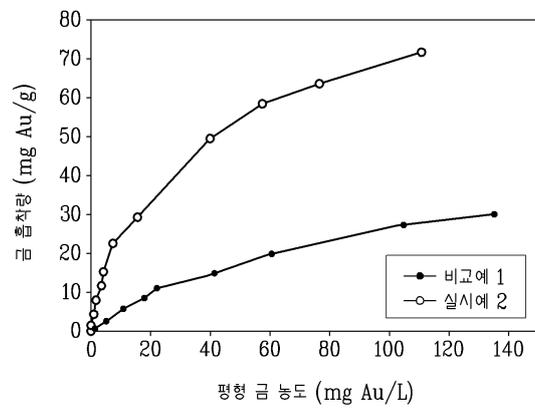
**도면1**



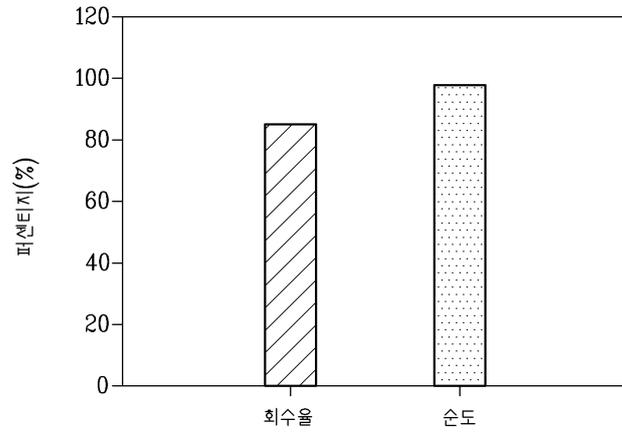
도면2



도면3



도면4



도면5

