

〈해설〉 細菌을 利用한 有用金屬 浸出研究의 動向

李 康 淳

原子力研究所 生物學研究室

(1971. 9. 2 접수)

序論

地下資源 鐵床의 形成 및 崩壞에 微生物이 關係하고 있음이 最近의 研究로 밝혀져 이들 微生物을 利用하여 石油의 2次回收나 燃料礦物로 부터의 脫硫研究, 石油, 天然gas礦床의 微生物探査研究 등으로 發展하고 있으며 이들 研究以外에도 硫化礦床의 形成이나 崩壞에 微生物이 重要한 役割을 하고 있음이 地質學이나 鐵山學 分野의 系統的인 研究로서 밝혀지고 있다.

周知의 사실이거나 鐵山에 있어서는 採掘한 鐵石을 選鐵하여 精鐵으로서 品位를 높힌 후 製鍊所에 보내져 製鍊하여 各種의 有用金屬이 만들어지고 있다.

選鐵후의 尾鐵은 廢滓로서 버려져 坑外에 堆積된다. 이들 廢滓中에도 微量의 有用金屬이 함유되어 있는 것이다. 또 採鐵에 있어서도 여러가지 事情으로 鐵床內의 鐵石을 全部 採掘할 수도 없는 것이며 低品位로서 經濟性이 없는 鐵石도 있다.

따라서 이들 廢滓, 坑內殘鐵, 低品位鐵에서 어찌한 方法으로 遺利를 回收할 수만 있다면 이들을 활용할 수 있는 것이다.

특히 우리 나라와 같이 天然地下資源이 貧弱한 나라에서는 遺利의 効果的인 回收方法이 要望되고 있다.

이러한 方法으로 外國에서는 無機榮養細菌의 生物學의 酸化力を 利用한 Bacterial leaching(細菌浸出法)이 開發되어 Uranium, 銅 및 Molybdenum 등 여러가지 有用金屬物 浸出을 實用化하고 있다. 특히 Uranium의 細菌浸出法에 관해서는 最近 美國, Canada 등에서 現場化하고 있으나 다음 機會에 紹介하도록 約束하고 本文에서는 銅의 Bacterial leaching의 動向을 기술해 볼까 한다.

1. Bacterial leaching의 概要

最近에 鐵物 또는 鐵石中의 有用金屬을 微生物을 利用하여 溶出하여 回收하는 技術이 開發되고 있다.

Leaching이란 말은 新しい 用語가 아니고 低品位鐵石

으로부터 有用金屬을 回收하는 하나의 濕式冶金術로서 外國에서는 鐵業方面에 널리 使用되는 말로서 鐵山酸性坑內水中에 潤息하고 있는 特殊한 微生物이 有用金屬物 Leaching에 効果的인 作用을 한다는 사실이 判明되어 각국에서 注目되어 종래의 순수한 Chemical leaching法에 사용하던 化學試藥 대신 미생물을 이용하여 仁位적으로 管理하면서 有用金屬의 浸出을 効果的으로 촉진시켜 回收하려고 하는 方法을 Bacterial leaching法이라고 부르고 있다.

Bacterial leaching의 시작은 이미 1670年경 Spain의 Rio-Tinto 鐵山에서 坑內水中에 銅이 溶解되어 있는 것 이 發見된 아래 Leaching法에 의한 沈澱銅回收에 경험

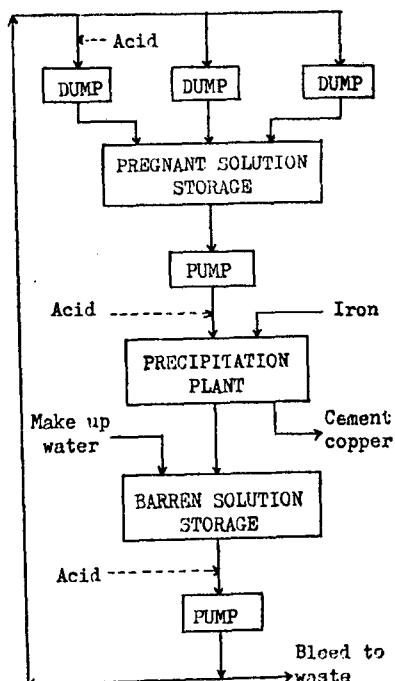


Fig. 1. Generalized flowsheet showing solution flow in a dump leaching system.

적으로 이용되어 왔다.

1958년에 Zimmerley¹⁾는 Bacterial leaching에 관련하여 특허를 획득하였다. 이 특허는 銅, Molybdenum, 亞鉛, Chrome 및 Titanium 등의 鐵石으로부터 이들 金屬을 浸出할 때 소비되는 浸出液을 細菌으로再生하여 反復使用하는 方法으로서 銅礦에 대한 應用例를 계통적으로 表示한 것이 第1圖이다.

世界 여러 나라의 鐵業事情은 各種 金屬類의 需要가 증가하는 반면 高品位鐵石은 不足한 背景에 있어 현재 사용되고 있는 우수한 選鐵技術로도 비용이 맞지 않아 低品位鐵石 및 残鐵石 또는 選鐵製鍊이 콘난한 鐵石에 대하여 後述하는 여러 가지 浸出法과 微生物의 작용에 관한 有用金屬을 용출하여 回收하고 있다.

銅의 경우 銅을 沈澱銅(70~90%의 金屬銅)의 형태로서 經濟的으로 回收하는 것이지만 이 分野는 鐵山學과 微生物學의 경계영역의 연구로 기초적 면에서나 응용적 면에서 앞으로 연구할 여지가 많다.

2. 關與하는 微生物

Bacterial leaching에 관하여는 微生物로 現在 알려져 있는 細菌은 硫黃酸化細菌(*Thiobacillus*) 및 鐵酸化細菌(*Ferrobacillus*)이 있다.

이들 細菌은 發育에 필요한 炭素源을 空氣中의 CO₂로부터 얻고 硫黃 및 硫黃化合物의 酸化 또는 第1鐵을 第2鐵로 酸化함으로서 遊離되는 Energy를 이용하여 炭素를 同化하여 生活하는 化學無機獨立栄養細菌에 屬한다.

이들의 共通的 特徵은 Gram染色에 陰性(單一極鞭毛

를 갖고 있다)으로서 胞子를 形成하지 않고 強酸性에서도 發育할 수 있는 크기 1.0~2.0μ의 桿菌이다.

Bergey²⁾의 分類에서 抽粹한 이들 細菌의 重要特性은 第1表에서 보는 바와 같다.

특히 *Th. thiooxidans*와 *Th. concretivorus*는 pH 1.0以下에서도 旺盛한 發育을 할 수 있는 놀라운 特性을 갖고 있다.

이러한 미생물의 발견은 Colmer 및 Hinkle(1947)³⁾ 등이 硫黃을 酸化하는 機能을 갖는 細菌과 第1鐵을 第2鐵로 酸化하는 特殊한 細菌이 酸性坑內水中에 棲息하고 있는 것을 확인함으로서 시작되었으며 그後 Temple 및 Colmer(1951)⁴⁾ 등이 第1鐵을 第2鐵로 酸化하고 Thio黃酸鹽을 黃酸鹽으로 변화하는데 관여하는 細菌을 分離하여 *Thiobacillus ferrooxidans*라 命名하였다. 또한 硫黃을 酸化하는 能力を 가진 細菌은 Waksman(1922)⁵⁾ 등에 의하여 분리된 *Th. thiooxidans*와 同一하다는 것이 判明되었다.

Leathen(1953)⁶⁾ 등은 黃酸 第1鐵을 黃酸 第2鐵로 酸化하는 細菌을 分離하여 *Ferrobacillus ferrooxidans*라 命名하였다.

다시 Kinsel(1960)⁷⁾, Kinsel 및 Umbreit(1964)⁸⁾ 등은 第1鐵을 第2鐵로 酸化하며 硫黃 등을 酸化하는 能力を 갖인 *F. sulfooxidans*를 분리하였고 Parker(1945)⁹⁾는 下川의 Concrete 부식부에서 *Th. concretivorus*를 분리하였다.

이러한 細菌과 酸化物과의 관계는 第2表에 보는 바와

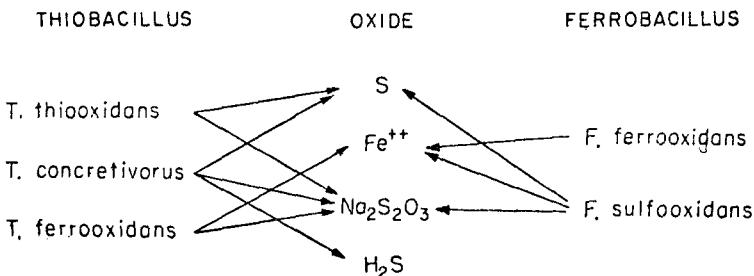
Table 1. Physiological characteristics of autotrophic bacteria in mine water*

Characteristics	Species	Thiobacillus			Ferrobacillus	
		<i>thiooxidans</i>	<i>concretivorus</i>	<i>ferrooxidans</i>	<i>ferrooxidans</i>	<i>sulfooxidans**</i>
Size(μ)		0.6x1.0	0.5x1.5~2.0	0.5x1.0	0.6~1.0x1.0~1.6	0.5x1.0~1.5
Mortality		+	+	+	+	+
Gram's stain		-	-	-	-	-
Optimum temperature(°C)		28~30	28	30	28	32
Optimum pH		2.0~3.5	2.0~4.0	2.5~3.8	3.5	2.85
Oxygen consumption		+	+	+	+	
Carbon source	CO ₂	+	+	+	+	
Nitrogen source	NH ₃ NO ₂	+	+	+	+	+
Energy source	S Fe ⁺⁺ Na ₂ S ₂ O ₃ H ₂ S	+	+	-	-	+
				+	+	+
				+	-	+

* Compiled from Bergey's manual of determinative bacteriology(1957)

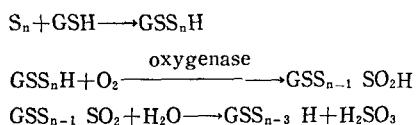
** Compiled from Kinsel(1960)

Table 2. Autotrophic bacteria and their oxide



같다.

Suzuki(1968)¹⁰⁾는 Th. thiooxidans를 利用하여 酵素系에 관한 연구결과 現在까지 알려진 酸化生成物은 Thiosulfate며 그 반응機轉은 다음과 같다고 報告하고 있다.



以上에서 記述한 바와 같은 細菌이 銅等의 Leaching에 관여하고 있다고 報告되고 있으나 이 以外에 Silverman(1964)¹¹⁾에 의하여 종합적으로 정리된 各種의 無機物質과 相互作用을 나타내는 微生物을 簡述하면 第 3 表와 같다.

Table 3. Microorganisms and their inorganic substances*

Microorganisms	Inorganic substances
Disulfovibrio	Ag, Ca, Mg, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, S, Zn
Micrococcus lactilyticus	As, Bi, Cu, Fe, Mn, Mo, S, Se, Te, U, V
Thiorhodaceae	Ca, Mg, P, S
Thiobacteriaceae	Ca, Mg, P, S
T. ferrooxidans	Cu, Fe, Mo, Ni, Sb, Zn
T. thiooxidans	Mn
F. ferrooxidans	Cu
Moulds	P, S, Si, Cu, Se, Te, V, Mn
Yeasts	Mn, S, Se, P
Bacteria	As, Ca, Mg, S, Fe, Mn, P, Si, Se, Te, V
Algae	Ca, Mg, Fe
Protozoa	Fe

* Compiled from Silverman(1964)

3. 外國의 現況

Bacterial leaching의 主要한 對象礦石으로는 銅含有

量 0.5% 前後의 莫大한 埋藏量 (美國에서는 0.86% 年平均礦石中의 銅 6,800萬 ton 과 또 0.47% 以下의 礦石中에 있는 銅 5,200萬 ton 이 對象이 되고 있다)이 있는 것으로 推定되는 低品位礦이다.

探掘한 후 残存하는 礦石, 完全히 回收하지 못한 礦石 또는 멀리 떨어져 있다던가 小礦床이여서 探礦이 不可能한 高品位礦石 등을 對象으로 하여 探礦한 후 低品位로 벼려지는 廢礦石, 採礦後의 尾礦(廢礦石粉) 또는 Slime(探掘, 粉粹에 依하여 生成되는 微細粉)등의 完全利用과 採礦을 거친 精礦에의 應用도 可能한 것으로 생각되고 있다.

(1) 浸出方法

礦物이나 礦石을 細菌으로 浸出시키는 方法은 積極的

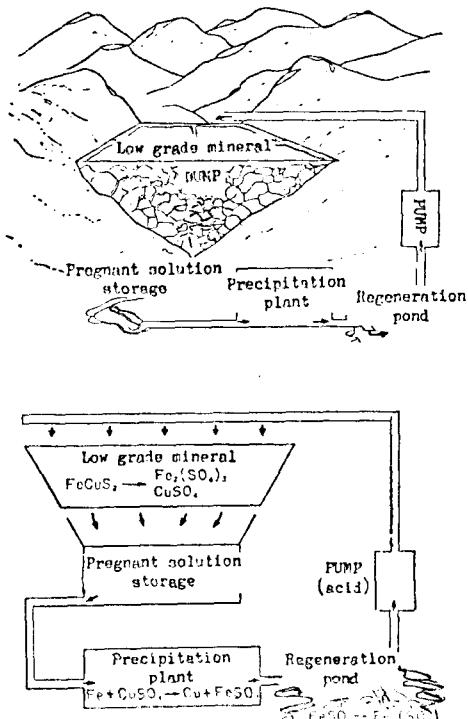


Fig. 2. Typical flowsheet of bacterial leaching system (Compiled from Beck, 1967)

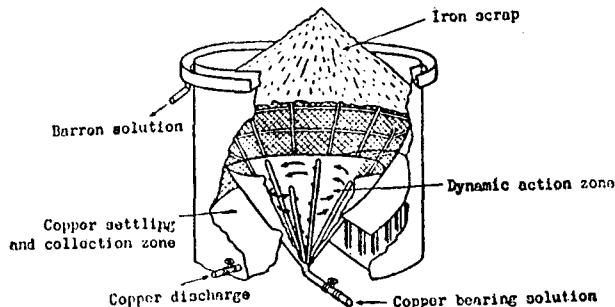


Fig. 3. Cone type precipitator(Kennecott Copper Corp.)

으로研究되고 있는分野로서礦床의特性에 따라各礦山마다方法을 달리하고 있다.

坑內掘或은露天掘의廢坑을 2次의으로處理하여有用金屬을溶出시켜銅을回收할目的으로礦床內浸出法(Leaching in place)이 많이利用된다.

이방법은設備費나操業費가 다른방법에비하여저렴한장점은 있으나採取率이낮은短點이 있다.

現在日本의小坂礦山에서도本法으로沈澱銅을年間1,200ton Cu를,土煙礦山에서도400ton Cu를各各採取하고 있다.

堆積浸出法(Dump leaching)은 가장오래전부터이용되는방법으로粗碎된殘礦石를第2圖와같은原理로銅을溶出시키는방법으로서美國의Utah州에있는Kennecott會社의Bingham Canyon礦山에서採用하고있는방법으로서本會社에서는堆積浸出法으로溶出한銅Ion을第3圖와같은Cone type precipitator를通過시켜沈澱銅으로回收하고 있다.

上記한것이외에도Percolation溶出法및Tank溶出法등이있는데,이방법들은一般的으로浸出率이좋은점은 있으나裝置의유지비및動力費등의高價로서값비싼礦石에利用하는傾向이 많다.

(2) 實施例

上述한바와같은浸出方法으로銅을回收하고있지만Bacterial leaching에依하여實際로操業하고있는現狀으로는美國의Kennecott copper corporation에서工業化하고있는例가世界的으로代表的인것이라하겠다.即Utah州에있는Bingham Canyon礦山에서數億ton의撰礦廢滓를對象으로Dump leaching으로200ton Cu/day(年72,000ton)의大規模計劃을세워實施中에있지만이에對한정보는不明하다.

그러나Zimmerley(1958)¹¹⁾의특허에의하여第1圖에서보는바와같이 $Fe_2(SO_4)_3$ 를含有하는浸出液을堆積礦山에散水하여下部로부터流出되는涌液에서銅을

回收하는것이나이때 $Fe_2(SO_4)_3$ 의還元反應에依하여生成된 $FeSO_4$ 含銅溶液은回收槽에서Iron scrap과置換됨으로서金屬인沈澱銅의形態로回收된다.

$FeSO_4$ 溶液은鐵酸化細菌(*Th. ferrooxidans*로생각됨)을通氣培養하고있는再生槽에注入되고이곳에서鐵酸化細菌에依하여 $FeSO_4$ 는 $Fe_2(SO_4)_3$ 로酸化되고다시堆積礦石에散水되는過程을反復하는것이다.

여러文獻을綜合하여外國에서Bacterial leaching法을실시하고있는代表의礦山의實態를第4~5表에紹介하였으나主로堆積浸出法으로坑內水나黃酸添加浸出液을散水하여沈澱銅을回收하는例들로서人爲의으로微生物을完全 관리는하지못하고거의自然의으로棲息하는微生物의作用에依한것으로생각된다.(이러한坑內水中에關與微生物의存在가確認되고있다)

Cooper(1968)¹²⁾에依하면Leaching에依하여生產되는銅은1960年에150,000ton으로總生產量(自由世界圖)의3%에達하여가장Leaching을大規模화하고있는美國에서는1965年國內銅生產量의10%에達했다고한다.

1975年에는아마1960年度生產量의5倍에達하는750,000ton이될것으로추산되고있다.

한편Leaching을成功시키는要因들을列舉하면

(1) Leaching하는礦石은Gangue(金通石,母岩)나鹽基性礦物을多量含有해서는안된다.

(2) 矿石에浸出液이接觸해야한다.

(3) 浸出을높히기爲하여高濃度의銅溶液을礦石中に溜置시켜서는안된다.

(4) 矿石表面은浸出液과酸素의接觸을增加시키기爲하여Wetted and dried하여야한다.

(5) 浸出液의酸濃度는鐵을最小限으로,銅을最大限으로溶解하도록調節할必要가있다.
등浸出效果를높이기爲한여러가지注意들이있다.

Table 4. Dump leaching details*

Plant	Solution to dump					Solution from dump				Soln. loss %	Pump head ft	Acid addn. lb/ton soln.
	pH	Cu g/l.	Fe ²⁺ g/l.	Fe ³⁺ g/l.	gal. per min.	pH	Cu g/l.	Fe ²⁺ g/l.	Fe ³⁺ g/l.			
Bagdad	2.0	0.02	4.0	0.2	3300	2.5	1.1	0.03	2.0	7	650	15
Cananea	2.75	0.15	20.0	2.2	1200	2.0	1.5	6.0	12.0	5		Nil
Chino	3.5	0.2	3.5	0.1	11000	2.5	2.0	0.9	0.8	6	650	3.3
Copper Queen	3.5	Nil	10	Nil	2100	2.0	1.4	3.5	3.0	1		Nil
Esperanza	3.5	Tr	1.3	0.1	1000	2.6	1.1	0.01	0.1	5		Nil
Inspiration	2.65	0.24	5.0	0.5		1.9	1.9	3.3	2.7	7		9.8
Ray	3.4	0.08	2.4	0.06	5000	2.4	1.0	0.7	1.3	10	475	n. a.
Silver Bell	3.3	0.01	1.7	0.04	900	2.4	1.1	0.01	0.6	5	250	n. a.
Utah	2.4	0.1	2.5	0.02	2000	2.5	1.2	1.0	1.0		500	

* Compiled largely from Beall(1965) and Argall(1964), together with other references cited in other paper. The figures published do not always agree and in that case an average or a judicious selection has been shown here.

Table 5. Details of some copper dump leaching companies¹⁾

Mine and company	Wast ton/day	Gangue	Dump assay % Cu	Main copper mineral ⁵	Cement copper ton/yr.	No. of leach and pptn. men ²
Bagdad Copper Corp.	36,000	Monzonite porphyry	0.25—0.75	Cc, Cp, Ox Cu	7,800	18 ⁴
Cia Minera de Cananea	49,000	Quartz, sericite	0.2—0.4	Cc	3,300	7
Chino(Kennecott Copper Corp.)	52,000	Quartz diorite, shales	0—0.5	Cc, Cp	27,000	23
Copper Queen (Phelps Dodge Corp.)	60,000	Quartz porphyry	0.3	Cc, Cp, Bn	5,400	
Esperanza (Duval Sulphur & Potash Corp.)	18,000	Quartz monzonite	0.15—0.4	Cc, Cp	2,000	3
Inspiration Copper Corp.	26,000	Schist, granite		Cc, Cp	3,800	6
Miami Copper Co.	28,000	Quartz monzonite, porphyry		Cc, Cp	13,000	
Ray Mines (Kennecott Copper Corp.)	50,000	Schist, diabase, porphyry	0.24	Cc, Cp	9,000	11
Silver Bell (Asarco)	20,000	Alaskite, dacite porphyry, monzonite		Cc, Cp, Ox Cu	2,400	4
Utah Mines (Kennecott Copper Corp.)		Quartzite		Cp, Cc	70,000 ³	31

1. Compiled from Beall (1965) and Argall(1964)

2. From Argall (1963), excluding supervision and part time operator

3. Estimated from Argall (1964)

4. Including acid plant operator

5. Cc: Chalcocite

Cp: Chalcopyrite

Bn: Bornite

Ox Cu: Oxide copper

4. 研究概要

Bacterial leaching은 많은 나라에서 실제로 이용되고 있으나 새로 개발된 分野이므로 응용면, 기초면의 연구는 未解决의 문제들이 많다.

報告되어 있는 연구 성과들은 그 대부분이 연구실내의 실험 결과들이 많으나 그 일부를 소개하면 세균을 培養하고 金屬을 浸出하는 實驗室的 裝置로는 Lundgren¹³⁾ 등이 발표한 Air-lift percolator가 많이 이용되고 있고 그 外에 Flask를 이용한 靜置法 및 振盪法 등도 이용된다.

이들 實驗결과의 一例를 第6表에 소개한다.

各 연구자들이 실험에 사용하는 鐵石名이 같드라도 그 品位, 成分, 粒度 등을 달리함으로서 比較 및 追試 등이 곤란한 傾向이 있다.

특출한 연구로선 1958年 Zimmerley¹⁴⁾가 획득한 특히 (Cyclic leaching process employing iron oxidizing bacteria)가 있고 이 특히의 내용에는 銅以外에 Molybdenum, 亞鉛, Chrome 및 Titanium 등 鐵石의 浸出 可能性도 시사하고 있다.

세균을 培養할 培地 成分에 對한 研究로는 Silverman¹⁴⁾

Table 6. Microbiological leaching of copper mineral

Mineral	Leaching day	Extraction rate (%)	Culture condition	Reference	Remark
Chalcopyrite	63	20	Percolator	Bryner, Anderson	
Chalcopyrite	60	25	Percolator	Razzell	
Chalcopyrite	480	60	Percolator	Malouf, Prater	
Chalcopyrite	50	40	Stationary	Razzell, Trussell	
Chalcopyrite	12	72			
Chalcopyrite	26	100			
Chalcopyrite	10	45~90	Gyratory shaker	Duncan, Trussell	High grade-325 mesh
Azurite	76	45			
Chalcocite	30	95			
Bornite	20	100			

등의 業績을 들수있다.

이들은 *F. ferrooxidans* 를 大量 培養하기 위하여 大量의 黃酸第1鐵을 含有하는 9K 培地(第7表)를 考案하고 또 Warburg 裝置등을 사용하여 세균의 生理에 對해 검토하였다.

Table 7. Composition of culture media
(gm/liter)

Media Constituent	Waksman*	Leathen**	9K***
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.2	0.15	3.0
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	—	0.01	0.01
KH_2PO_4	3.0	—	—
K_2HPO_4	—	0.05	0.5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5	0.5	0.5
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.01	1.0	44.34
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.25	—	—
KCl	—	0.05	0.1
Sulfur	1.0	—	—
pH	3.0	3.5	

* Waksman et al. (1922)

** Leathen et al. (1956)

*** Silverman et al. (1959)

細菌發育에 必要한 萊素源中 窒素源에 對해서는 Bryner¹⁵⁾ 등이 鐵酸化세균의 培養에 NH_4^+ 의 濃度를 여러 가지로 變化시켜 實驗하여 200~600 ppm N의 條件에서 菌의 증식이 가장 穎성함을 報告하였고 또 黃銅礦으로 부터 銅을 浸出할 때 NH_4^+ 첨가량과 銅 浸出量과의 관계를 實驗한 成績은 第4圖에서 보는 바와 같다.

Bacterial leaching에 있어 pH의 影響은 매우 크다. 여기에 관여하는 微生物은 最適 發育 pH의 범위가普

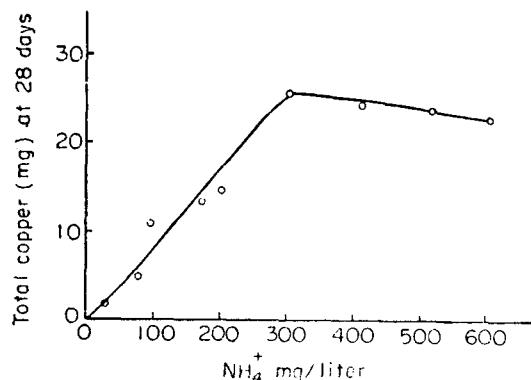
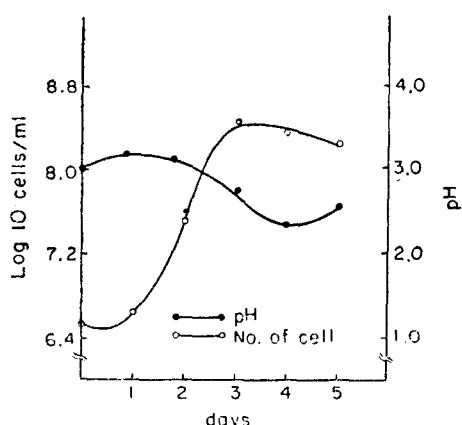


Fig. 4. Influence of ammonium ion concentration on biological oxidation of chalcopyrite

通의 微生物이 서식하기 어려운 強酸性 용액에서 잘 發育한다.

Silverman¹⁴⁾ o *F. ferrooxidans* 를 사용하여 發育과 pH의 관계를 實驗한 成績은 第5圖와 같다.

Fig. 5. Changes in pH of the modified medium during the growth of *F. ferrooxidans*

또 *Th. concretivorus*의 發育範圍에 對해서는 第6圖에 表示한 바와 같이 pH 7 以下인 中性 부근에선 세균이 發育하지 않음을 알 수 있다.

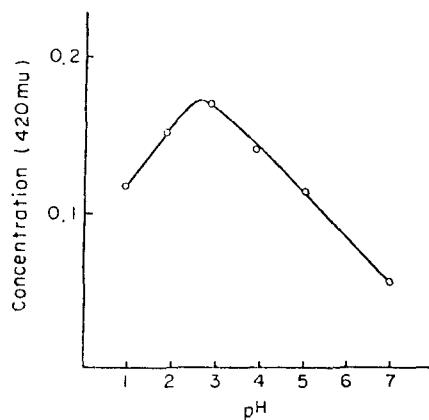


Fig. 6. Effect of pH on growth of *Th. concretivorus*

따라서 鹽基性 鐵物을 많이 含有하고 있는 鐵石의 浸出에 있어서는 微生物 發育이 억제되지 않도록 pH 을 調節하는 것이 浸出效果를 左右하는 要因이 된다.

세균의 發育에 미치는 温度의 影響에 관해 실험한 Malouf¹⁶⁾ 등의 보고를 例示하면 第7圖와 같이 最適 温度는 30~35°C로서 세균發育에 温度가 크게 左右함을 알 수 있고 實驗에 있어서 Uranium의 Bacterial leaching에서는 最低 18°C가 必要하며 이 以下의 温度에서는 浸出效果가 현저히 저하한다고 한다.

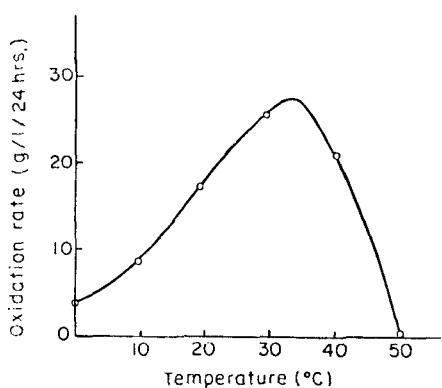


Fig. 7. Effect of temperature on iron oxidation

Bacterial leaching에 관여하는 微生物은 一般的의 微生物과는 달리 金屬 Ion에 對해 比較的 耐性을 갖는 것 같이 생각된다.

Zimmerley¹⁷⁾ 등은 세균의 금속 Ion 耐性을 實驗하여

Zn: 17g/l Cu: 12g/l

Al: 6.29g/l Ca: 49.7g/l

Mg: 2.4g/l Mn: 3.28g/l

Ma: 160 ppm

에 결단다고 하였고 *Th. ferrooxidans* 耐性의 限界를 實驗하여

Mo>40

Cu=50,000 ppm

Zn=30~50,000 ppm

U=200~4,500 ppm

Fe³⁺>15,000

Fe²⁺ Nil

라 報告하였다.

또 *Th. thiooxidans* 가 금속 硫酸鹽에 對한 耐性實驗에서

Unable to grow.....Hg⁺: 10⁻⁵M

Inhibited.....Sn²⁺: 10⁻⁴M, Cr³⁺: 5×10⁻³M, Co²⁺: 3×

10⁻²M, Zn²⁺: 5×10⁻²M, Cu²⁺: Ni²⁺: 10⁻¹M

Normally grow.....Cd²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Mg²⁺, Mn²⁺:
2×10⁻¹M, Li²⁺, Na⁺, K⁺, Zr²⁺: 5×10⁻¹M, Ba²⁺,
Ca²⁺: saturated

라 報告하였다.

Duncan¹⁷⁾ 은 *Th. ferrooxidans* 를 이용하여 35°C에서 Gyroratory shaker實驗을 실시하여 순도가 높은 黃銅礦과 또 다른 鐵石의 Leaching에 대한 각종 界面活性劑添加에 의한 영향을 검토하여 Tween 20 0.003~0.004 %/wt의 첨가가 가장 效果的이라고 하였으며 그 作用

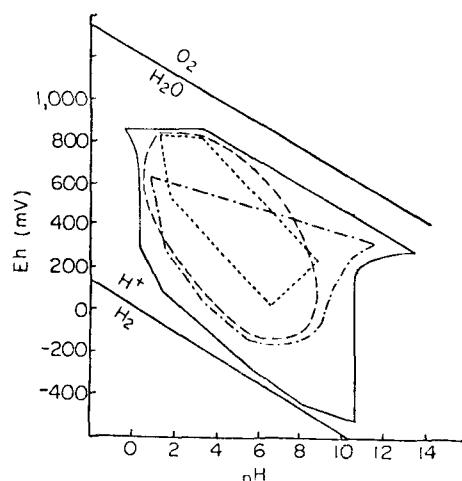


Fig. 8. Limitation of pH for the growth of bacteria

— Natural environment

— Algae and diatom

— Thiobacillus

..... Ferrobacillus

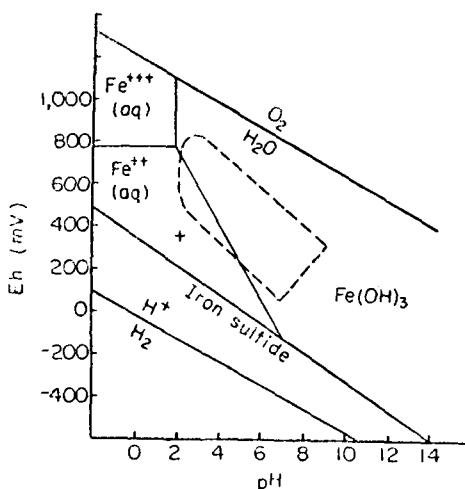


Fig. 9. Survival limitation of bacteria and iron system relationship

* Operating point of heap leaching at Rum Jungle

機轉에 대하여서는 活性劑 자신은 銅을 浸出하는 能力은 없으나 鐵石表面이 濕潤한 상태가 되어 細菌이 鐵石表面에의 接觸을 촉진함으로써 효과를 나타내는 것으로 추정한다고 하였다.

또 Nickel 鐵石에 대하여서도 같은 실험을 실시하여 鐵石에 따라서는 界面活性劑의 첨가가 유효함을 인정하고 있다.

Bryner는 硫化鐵物의 生物學的 酸化에 끼치는 活性炭의 첨가의 영향을 실험하여 活性炭은 2價의 鐵을 3價의 鐵로 空氣酸化할 때 調媒的作用을 갖음과 同時に 鐵物의 直接酸化에 영향을 주는 界面作用에 효과적이라고 보고하였다. 酸化還元電位의 관계에 대해서 Baas-Becking¹⁸⁾ 등은 Eh 와 pH의 見地에서 이를 환경조건에서 번식하는 Microflora와의 관계를 조사한 성적은 第8圖와 같고 Thiobacillus의 發育領域을 나타내는 Fe system의 成績은 第9圖와 같다.

5. 銅以外의 金屬에 대한 Bacterial leaching

Bacterial leaching이 가장 보편적으로 연구乃至 現場화되고 있는 것은 銅이나 銅以外의 金屬에도 Bacterial leaching의 可能성이 있다. 그 연구들을 簡単히 소개한다.

(1) Uranium

1959년에 Franklin²⁰⁾이 Portangal의 Urgerica에 있는 Uranium 鐵山에서 Bacterial leaching을 이용하여 Uranium 배장량의 60~80%를 채취한 報告가 있고 1965년에 Fisher²¹⁾은 Th. ferrooxidans를 사용하여 연구실 規模實驗 외에 Milliken에 있는 Uranium 鐵山에 실제應用 實驗을 實施하여 세균의 榮養源을 地表에 散

布함이 有利하고 冬期의 温度(14°C)는 夏期에 比해 微生物의 能力を 30~40% 低下시키고 Leaching에는 最低 18°C 의 温度가 必要함을 報告하였다.

1966年 Harrison²²⁾은 Canada의 Elliot Lake 地區의 坑內水中에 發育하고 있는 Ferrobacillus-Thiobacillus屬의 세균을 이용해서 Uranium 0.86~1.70%를 含有하는 鐵石으로부터 Uranium을 抽出하는데 鐵石의 粒度, 溶液中の 鐵濃度, pH 및 榮養源等을 實驗하여 Uranium 鐵石의 Bacterial leaching의 可能性을 認定하고 있다.

(2) Mangan

田野²³⁾는 1963年에 Th. thiooxidans를 이용하여 低品位 Mangan 鐵石으로부터 Mangan을 浸出하는 實驗을 實施하여 對照群에 比해 約 100倍量이나되는 69%를 浸出하는 成績을 얻고 있다.

(3) Molybdenum, 亞鉛, Nikel

前述한 Zimmerley¹¹⁾ 등에 依해서 Molybdenum, 亞鉛, Chrome 및 Titanium 등 金屬浸出의 特許가 있고 또 Duncan 등²⁴⁾은 1967年 銅 鐵石以外의 亞鉛 鐵石, 鐵 Molybdenum 鐵精礦, 硫化鉛 鐵石 및 硫化 Nickel 鐵石 등 各種 金屬의 浸出을 實驗하여 亞鉛, Nickel의 Leaching可能性을 認定하고 Molybdenum은 세균에 對한 固有의 毒性이 있고 鉛에 對해서는 浸出效果가 弱함을 報告하고 있다.

또 硫化銅 精礦 등이 0.3~0.5% 含有되어 있는 Bismas의 희수를 實驗하여 鐵酸化細菌을 이용한 二段處理 Bismas回收法에 依해 Bismas가 選擇的으로 回收可能함을 報告하였다.

또 獨立榮養細菌은 아니나 Pares²⁵⁾는 細菌에 依한 金의 溶解에 관해 報告하여 적당한 榮養環境에서 培養된 많은 自家榮養細菌으로 Leaching이 可能함을 認定하였고 그 中 特히 Aeromonas屬의 新種이 強한 浸出力を 나타내며 가장 좋은 성적은 51.9~82%의 抽出率의 成績을 얻었으나 中間 工業 試驗에서는 空氣中으로 부터의 雜菌오염에 依해서 活性微生物은 차차 소실되어 성공하지 못했다.

이以外에 Silverman 등²⁶⁾은 石炭으로 부터의 脫硫, Zarbiana²⁷⁾ 등은 Th. ferrooxidans를 이용해 石炭 中의 黃鐵礦의 27%를 제거하였다고 報告하였고 Duncan 등은 Th. ferrooxidans를 이용한 金屬硫化 鐵石의 酸化에 관한 報告를 하였다.

6. 우리나라에 있어서의 Bacterial leaching의 今後 課題

以上에서 Bacterial leaching에 관한 연구현황을 概說하였거니와 結論的으로 우리나라에 있어서 Bacterial leaching 연구에 대한 금후의 課題에 관해 저자의 의견을 정리해 볼까 한다.

Bacterial leaching에 관한 금후의 課題로서는 實用화

의促進이라 생각된다.

전술한 바와 같이 Bacterial leaching에 관여하는 細菌自體의 각종 연구나 또 이들 세균을 이용한 實驗室的 인浸出에 관한研究는 이미 외국에서 활발하게 實驗되어 여러가지 成果를 거두어 우리에게 유익한 자료를 제공하고 있다. 우리나라에서는 이들 지식을 최대한으로 이용함은 물론 실용화라는 견지에서 요망되는 기초적인 연구로 Bacterial leaching에 의한 浸出機轉의 보다 상세한 해명, 관여하는 세균의 大量증식법에 관한 연구를 통하여 현재 우리가 가지고 있는 지식이상으로 보다 명확한 機轉을 해명할 수 있다면 실용화의 방책수립이 용이하며 또 細菌의 効果의in 大量증식의 연구는 實用化의 與否를 좌우하는 효과적인 要件이 될것으로 생각되고 同時에 Bacterial leaching의 實用化로 향한 응용적인 연구도 이상의 기초적인 연구와 병행하여 수행할 필요성이 있을 것으로 생각된다.

우리나라에 있어서 유용광물의 매장량은 상당한 것으로 알려져 있으나 그 대부분이 低品位礦이 많아 종래의 채광신광 및 제련방식으로는 경제성이 박약하여 활발한 資源開發을 기대할 수 없는 형편이라 貧礦處理開發의 연구는 필요불가결한 것으로서 현재로서는 세균을 이용

한 Bacterial leaching 법이 가장 유망시 되고 있는 것이다.

著者の 연구실에서는 현재 低品位有用礦物을 開發할 목적으로 국내 광산에서 Bacterial leaching에 관여하는 細菌을 분리하는 연구를 진행중에 있으며 1970年^{28, 29)} 까지 국내광산의 坑內水中에 細菌이 서식하고 있음을 확인한 鐵山은 第10圖에서 보는 바와 같이 達城, 日光, 九龍 및 鐵馬礦山의 4個礦山으로서 1971年 현재까지 분리된 八公, 第一, 固城, 대신, 三加 및 金谷礦山을 합하여 計 10個所礦山에서 Bacterial leaching에 관여하는 세균을 分離하였다.

이것은 우리들이 모르고 있는 사이에 Bacterial leaching이 진행되고 있는 것을 암시하는 것으로서 현재의 자연조건 하에서 행해지고 있는 Leaching을 보다 신속하게 細菌類의增殖을可能하게 하는 최적 환경을 鐵床內에 人工的으로 만들어주는 과제가 남아 있으나 Bacterial leaching은 어느 鐵床이나 鐵床조건에 대해서 보편적으로 적용할 수 있는 것이 아니고 개개의 鐵床조건에 대응한 최적이라고 생각되는 방법을 獨自의in 입장에서 검토되어야 할 성격으로 Bacterial leaching 법을 실용화하기 위하여는 細菌學者와 광산학자간의 효과적인 공동의 目的下에 연구를 한다면 우리나라에서는 머지않은 장래에 Bacterial leaching 法이 실용화 될 것임을 확신하는 바이다.

References

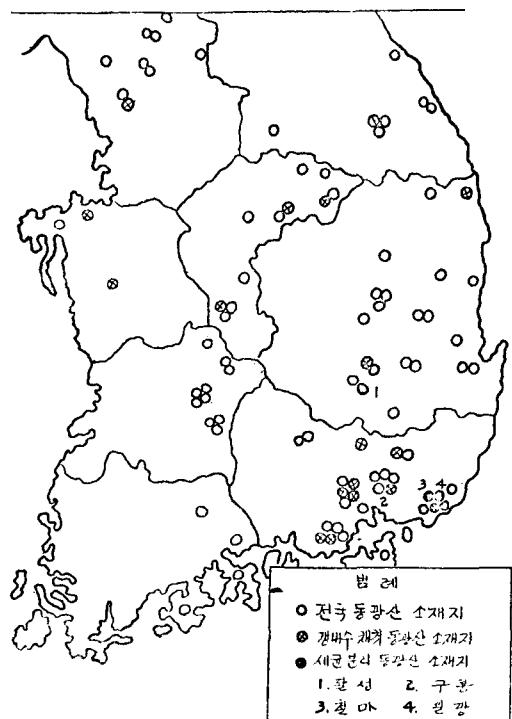


Fig. 10. 전국 동광산 분포도

- Zimmerley, S. R., Wilson, D. G. and Prater, J. D., Cyclic Leaching Process Employing Iron Oxidizing Bacteria, U.S. Patent, 2,829,964, April 8 (1958)
- Bergey's Manual of Determinative Bacteriology, Seventh Edition (1957)
- Colomer, A. R. and Hinkle, M. E., The Role of Microorganisms in Acid Mine Drainage, Science, 106, 253 (1947)
- Temple, K. L. and Colmer, A. R., The Autotrophic Oxidation of Iron by a New Bacterium; Thiobacillus ferrooxidans, J. Bacteriol., 62, 605 (1951)
- Waksman, S. A. and Joffe, J. S., Microorganisms Concerned in the Oxidation of Sulfur in the Soil, 2. Thiobacillus thioxidans, a New Sulfur-Oxidizing Organisms, ibid., 7, 239 (1922)
- Leaten, W. W., Braley, S. A. and McIntyre, L. D., The Role of Bacteria in the Formation of

- Acid from Certain Sulfuritic Constituents Associated with Bituminous Coal, 2. Ferrous Iron Oxidizing Bacteria, *Appl. Microbiol.*, **1**, 65 (1953)
- 7) Kinsel, N. A., New Sulfur Oxidizing Iron Bacterium; *Ferrobacillus sulfooxidans* SP. N., *J. Bacteriol.*, **80**, 628 (1960)
- 8) Kinsel, N. A. and Umbreit, W. W., Method for Electrolysis of Culture Medium to Increase Growth of the Sulfur-Oxidizing Iron Bacterium *Ferrobacillus sulfooxidans*, *ibid.*, **87**, 1243 (1964)
- 9) Parker, C. D. & Prisk, J., The Oxidation of Inorganic Compound of Sulfur by Various Sulfur Bacteria, *J. Gen. Microbiol.*, **8**, 344 (1953)
- 10) Suzuki Isamu, Oxidation of Elemental Sulfur by an Enzyme System of *Thiobacillus thiooxidans*, *Biochem. Biophys. Acta*, **104**, 357 (1968)
- 11) Silverman, M. P. and Ehrlich, H. L., Microbial Formation and Degradation of Minerals, *Adv. Appl. Microbiol.*, **6**, 153 (1964)
- 12) Cooper, F. D., Copper Hydrometallurgy, A Review and Outlook, U. S. Bureau of Mines I.C., 8394, Sept. 1(1968)
- 13) Lundgren, D. G. and Russell, R. T., An Air-Lift Laboratory Fermentor, *Appl. Microbiol.*, **4**, 31 (1956)
- 14) Silverman, M. P. and Lundgren, D. G., Studies on the Chemoautotrophic Iron Bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*, 1. An Improved Medium and a Harvesting Procedure for Securing High Cell Yields, *J. Bacteriol.*, **77**, 642 (1959).
- 15) Bryner, L. C. et al., Microorganisms in Leaching Sulfide Minerals, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2587 (1954)
- 16) Malouf, E. E. and Prater, J. D., Role of Bacteria in the Alteration Sulfide Minerals, *J. Metals*, **13**, May, 353(1961)
- 17) Duncan, D. W. and Trussell, P. C., Advances in the Microbiological Leaching of Sulfide Ores, *Canad. Metallurgical Quarterly*, **3**, 43 (1964)
- 18) Bass-Becking, L. G. M. et al., 37)
- 19) Moss, F. J. and Anderson, J. E., The Effects of Environment on Bacterial Leaching Rates. The Australian Institute of Mining and Metallurg., No. 225, March, 15 (1968).
- 20) Franklin, J. W., Bacterial Leaching Beats Low-Grade Ore, *Engineer and Mining J.*, **160**, 157 (1966)
- 21) Fisher, J. K., Bacterial Leaching of Elliot Lake Uranium Ore, *Canad. Mining and Metallurgical Bull.*, **59**, May (649), 588 (1966)
- 22) Harrison, V. F., Leaching of Uranium from Elliot Lake Ore in the Presence of Bacteria, *Canad. Mining J.*, **87**, 64 (1966)
- 23) 田野達男, 今井和民, 硫黄細菌の生理, *日農化誌*, **37**, 576 (1963)
- 24) Duncan, D. W., Walden, C. C. and Lowe, E. A., Recent Advances in the Microbiological Leaching of Sulfides, *Transactions of the Society of Mining Engineering*, **238**, No. 2, 122 (1967)
- 25) Pares, Y., Mise en Solution de l'Or par Voice Bacterienne. Etude Biologique de Phenomene. Problems d'Application Pratique. 8e Congres International De Preparation Des Minerais Leningrad, E-5, 1 (1968)
- 26) Silverman, M. P., Rogoff, M. H. and Wender, I., Bacterial Oxidation of Pyritic Materials in Coal, *Appl. Microbiol.*, **9**, 491 (1961)
- 27) Zarbiana, Z. M., Lyalikova, N. N. and Shmuk, Ye. I., Microbiological Studies on Oxidation of Coal Pyrite. Izv Akad Nauk SSSR, Otd Tekhn Nauk, Met Toplivo, No. 1, 117 (1959)
- 28) 李康淳, 梁在炫, 吳在賢: 低品位銅礦石의 細菌浸出에 關한 研究. I. 國內礦山 坑內水細菌特性에 關하여, 科學技術處, E 68-1 (1968)
- 29) 李康淳, 吳在賢, 姜雄基: 저品位동광석의 세균침출에 관한 연구, II. 침전동회수에 관한 기초 연구, 과학기술처, Most-R-70-70-MT (1970)