

토착박테리아를 이용한 광산찌꺼기 황철석으로부터 유용금속 이온 용출 특성: 상온에서 칼럼 용출

Bioleaching for Mine Waste of Pyrite by Indigenous Bacteria: Column Bioleaching at Room Temperature

박 천 영(Cheon-Young Park)* · 조 강 희(Kang-Hee Cho)

조선대학교 공과대학 에너지자원공학과
(Department of Energy and Resource Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea)

요약 : 광산찌꺼기로 방치되어 있는 황철석으로부터 유용금속이온을 효과적으로 용출시키기 위하여 황산을 첨가하지 않고 실험실온도에서 칼럼 미생물용출 실험을 수행하였다. 칼럼 미생물용출 실험 결과 2차 생성물의 형성을 발견할 수 없었고, 비교시료보다 박테리아 시료에서 Fe 이온 함량이 14배 이상으로 높게 용출되었다. SO_4^{2-} 함량은 비교시료보다 박테리아 시료에서 약 2.99배 이상으로 높게 용출되었다. XRD 분석결과, 황철석의 (111), (200), (220), (311), (222), (230), (321) 결정면에 해당되는 강도가 비교시료에서 보다 박테리아 시료에서 감소하였고, (210)와 (211) 결정면의 강도가 박테리아 시료에서 증가하였다.

주요어 : 칼럼미생물용출, 토착호산성박테리아, 황철석, 광산폐석

ABSTRACT : A column bioleaching experiment at room temperature with no addition of sulfuric acid was effectively carried out to leach the valuable elements from pyrite, which is common mine waste. The Fe concentration of pyrite leachate from bioleaching column was 14 times higher than that of the control leachate, and secondary minerals were not formed. The SO_4^{2-} concentration of the pyrite leachate was 2.99 times higher. The XRD intensity of the (111), (200), (220), (311), (222), (230) and (321) planes of pyrite decreased, whereas the intensity of (210) and (211) increased after column bioleaching.

Key words : Column bioleaching, indigenous acidophilic bacteria, pyrite, mine waste

서 론

지금까지의 광산 활동은 고품위광석을 찾아 채굴하다 보니 점점 심부 지층으로 들어가게 되었고, 심부지하에서 채광활동으로 인하여 채광경비가 막대하게 증가하는 요인이 되었다. 굴진광석 또는 고품위광석으로부터 유용광석을 회수하고 남은 광산

찌꺼기가 지표에 많은 양으로 방치되어 있다. 많은 양의 광산찌꺼기에는 아직도 소량의 황화광물들이 포함되어 있으며, 강수 및 공기와의 접촉으로 인하여 고농도의 중금속이 용해되어 산성광산배수가 생성되고 있다. 산성광산배수 속에 용해되어 있는 Fe 이온은 산화되어 황갈색의 철수산화물이 침전되며 수서생물의 생존을 위협하고 경관을 황폐화시키고 있다.

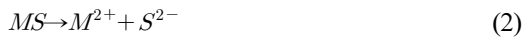
강산성의 산성광산배수에는 황산화박테리아 또

*교신저자: cybpark@chosun.ac.kr

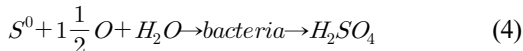
는 철산화박테리아가 생존하고 있다(박천영 외, 2009b). 이들 박테리아는 황화광물의 산화에너지를 활용하고, 산성광산배수 중에 소량으로 용해되어 있는 N, P, Mg, Ca 등과 같은 무기성분, 그리고 대기 중의 CO_2 을 이용하여 생존한다. 황과 철의 산화 에너지, 무기성분, 대기 중의 CO_2 를 활용하기 때문에 이들 박테리아를 화학무기자가영양체라 부른다. 화학무기자가영양체들은 특별한 서식 환경을 조성 해주지 않아도 현장에서 잘 생존한다. 물론 최적의 온도 및 pH 조건, 충분한 영양성분이 공급되어야 일정한 개체수를 유지하며 생존한다. S^0 와 Fe^{2+} 을 활용하는 토착 호산성박테리아들을 광산찌꺼기의 황화광물에 접촉한다면 광산찌꺼기의 황화광물로부터 유용금속 이온이 식 (1)과 같이 용액 속으로 용출된다(Torma, 1977; 박천영 외, 2010). 박테리아가 황화광물 표면에 직접 부착하여 효소적으로 산화시키는 방법을 직접산화작용(direct oxidation)이라 한다(Sand et al., 2001).



여기서 MS는 황화광물을 나타내며 M은 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} 와 같은 2가 상태의 유용금속 이온들을 나타낸다. 황화광물이 박테리아에 의하여 산화되면 식 (2)와 같이 된다.



황화광물과 결합되어 있던 S는 박테리아의 산화작용에 의하여 S^{2-} 혹은 S^0 상태로 배양용액 속으로 방출된다(Torma, 1988; Bevilaqua et al., 2007). S^{2-} 혹은 S^0 상태의 S는 식 (3) 혹은 (4)와 같이 박테리아의 에너지원으로 활용된다. 물론 Fe^{2+} 도 식 (5)와 같이 박테리아의 에너지원으로 활용된다.

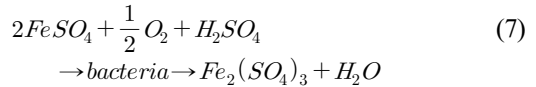
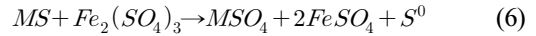


원소 황이 박테리아에 의해 산화되어 H_2SO_4 을 형성한다.



Fe^{3+} 이온 또는 ferric sulfate ($Fe_2(SO_4)_3$)는 강력

한 산화제로 작용하여 황화광물을 화학적으로 산화시켜 Fe^{2+} 와 S^0 를 생성한다. Fe^{3+} 이온 또는 $Fe_2(SO_4)_3$ 에 의한 화학적 산화작용을 간접적 산화작용(indirect oxidation)이라 한다(Sand et al., 2001).



황화광물에 박테리아를 접종하면 직접산화작용과 간접적산화작용이 동시에 일어나 유용금속이온이 용출된다. 이와 같이 박테리아를 황화광물에 접종하여 유용금속이온을 용출시키는 연구는 기존의 유용금속 회수방법에 비하여 경비가 절감되고 SO_2 와 같은 가스가 방출되지 않아 환경문제가 발생하지 않는다. 그리고 박테리아는 일반적으로 크기($0.5 \times 1 \mu m$)가 매우 작기 때문에 수 μm 크기의 광미에 함유된 소량의 황화광물도 산화시킬 수 있다. 이러한 능력을 이용하여 저품위 동광석으로부터 Cu 이온을 회수하고 있다(Ehrlich and Fox, 1967; Berry and Murr, 1978; Brierley and Brierley, 1978; 김동진 외, 2003). 현재 우리나라의 광산폐석 및 광미와 같은 광산찌꺼기에는 소량의 황화광물이 함유되어 있다. 이 소량의 황화광물이 산화되어 산성광산배수가 형성되며 토양과 지표수가 심각하게 오염되고 있다. 그러므로 어떠한 방법을 동원해서라도 광산찌꺼기에 함유되어 있는 소량의 황화광물을 처리해야 환경문제가 해결된다. 예를 들어, 막대한 양으로 방치되어 있는 광산찌꺼기에 토착박테리아를 접종한다면 유용금속 이온을 회수할 수 있고 동시에 환경문제도 해결할 수 있을 것으로 기대된다(고명수 외, 2009).

그러나 황화광물에 함유된 유용금속을 박테리아를 이용하여 용출시키려면 박테리아가 최적으로 생존할 수 있는 조건들을 갖추어 주어야 한다. 황동석이나 섬아연석과 같은 황화광물로부터 유용금속 이온을 용출시킬 수 있는 박테리아의 최적 온도 범위는 $32^\circ C$ 에서 $35^\circ C$, 최적의 pH 조건은 2.3에서 2.5로 알려져 있다(Torma, 1977; Brierley, 1978a). 그러나 방대한 양으로 방치되어 있는 광산 찌꺼기의 온도를 $32^\circ C$ 혹은 $35^\circ C$ 범위로 맞추어 주기 위해서는 막대한 경비가 소요되고, pH 조건을 2.3에서 2.5로 맞추어주기 위해서는 많은 양의 황산이 소비될 것이다.

한편, 황철석에 포함된 Fe, S, Zn 및 Cu와 같은 유용금속을 박테리아를 이용하여 이온 상태로 용출시키는 것이 본 연구의 목적이다. 박테리아의 산화작용에 의하여 황화광물에 포함되어 있던 불용성의 유용금속이 용해성의 이온 상태로 용출될 때, 물과의 가수분해로 철수산화물(Brierley, 1978a)과 jarosite (Garcia *et al.*, 1995a)가 생성되고 또한 황산염과 결합하여 석고(박천영 외, 2010)와 $PbSO_4$ (Garcia *et al.*, 1995b)와 같은 2차생성물이 형성된다. 이와 같은 2차 생성물이 황철석 표면을 피복하기 때문에 박테리아의 용출율이 감소되는 주요 요인이 되고 있다. 특히 2차 생성물은 배양용액이 정체되어 있는 batch bioleaching 실험에서 많이 생성된다(Harder *et al.*, 1977; 노열과 문희수, 2001; 노열 외, 2007a). Batch bioleaching은 일정한 체적의 배양용액을 장시간 동안 박테리아에 반응시키는 방법이다. 따라서 일정한 배양용액이 장시간 반응하기 때문에 박테리아의 적응기, 지수성장기, 정체기, 사멸기 등이 잘 나타난다. 배양액의 먹이고갈과 노폐물의 생성으로 박테리아의 정체기와 사멸기가 나타나는 것은 일반적인 사실이다. 박테리아의 정체기와 사멸기가 나타나지 않고 지수성장기가 장시간 유지되도록 박테리아를 배양하는 것이 연속배양이다(Rojas-Chapana and Tributsch, 2004). 먹이고갈이 일어나지 않도록 신선한 배양액을 연속적으로 공급하고, 박테리아의 대사물질인 노폐물이 축적되지 않도록 반응용액을 연속적으로 제거해주면 박테리아의 성장률이 최대가 될 것이다(Gormelym *et al.*, 1975). 신선한 배양용액을 상부에서 계속 공급하고 박테리아에 반응된 반응용액을 연속적으로 하부에서 제거해주는 칼럼용출을 적용한다면 2차 생성물에 의한 용출 제한도 최소가 될 것이다. 방대한 양으로 방치되어 있는 광산찌꺼기로부터 유용금속 이온을 효과적으로 용출하기 위해서는 batch bioleaching 보다 연속적으로 가동되는 column bioleaching이 더 적합하다. 연속적으로 가동되는 column bioleaching을 이용하여 황철석으로부터 유용금속 이온을 용출시킬 수 있다면 column bioleaching 조건과 유사한 vat bioleaching을 적용하고 또한 더 나아가 heap bioleaching이나 dump bioleaching을 이용하여 방대한 양으로 방치되어 있는 광산찌꺼기로부터 유용금속이온을 회수할 수 있을 것이다(Bryner and Anderson, 1957; Brimhall and Wadsworth, 1973; Groudev and Groudeva, 1993; Bhakta and Arthur, 2002; Brierley, 2003).

따라서 본 연구의 목적은 방대한 양으로 방치되어 있는 광산찌꺼기로부터 유용금속이온을 회수하기 위해서 광산찌꺼기인 황철석을 칼럼에 충전하고 토착박테리아를 이용하여 유용금속 이온을 용출하고자 하였다. 이때 황산을 첨가하지 않고, 실험실 온도에서 유용금속 이온이 용출되도록 하였다. 칼럼에서 배출되는 미생물 반응용액에 대하여 유용금속 이온 함량 변화를 시간에 대하여 고찰하였다. 실험실 온도인 상온에서, 황산을 첨가하지 않은 조건으로, 그리고 토착박테리아를 이용하여 광산찌꺼기로부터 유용금속 이온이 효과적으로 용출된다면 방대한 양으로 방치되어 있는 광산찌꺼기로부터 유용금속 이온을 회수하는데 heap leaching이나 dump leaching도 적용 가능하리라 본다.

시료채취 및 분석방법

토착호산성박테리아 채취

토착호산성박테리아는 한국의 산성광산배수(AMD; 광양, 도계, 상동, 화순1, 화순2, 화순3, 화순4, 해남), 광산폐석도양(MWS; 광양), 폐석탄(CW; 화순) 등에서, 그리고 일본 온천수(HT; 후쿠오카, 핫초바루, 벳부) 등에서 12개를 채취하였다(표 1). 12개 지역의 산성광산배수와 온천수 10 ml를 성장-배양액에 접종하고 32°C 배양기(HB-201SFO)에 배양하였다. 광산폐석도양과 폐석탄 500 g을 500 ml 증류수에 1시간 이상 진탕하고 상등액 10 ml를 채취하여 성장-배양액에 접종하고 32°C 배양기에 배양하였다.

성장-배양액 조성

토착박테리아가 성장하는 성장-배양액(150 ml)의 조성은 무기성분과 에너지원으로 구성하였다. 성장-배양액의 무기성분은 $(NH_4)_2SO_4$ 0.2 g/L, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g/L, $CaCl_2$ 0.25 g/L 및 KH_2PO_4 3.0 g/L을 초순수 3차 증류수 1.0 L에 용해시켜 제조하였다. 에너지원은 원소 황 분말 1.0 g/L과 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 5.0 mg/L을 사용하였다. 초순수 3차 증류수는 3차 증류장치(Vivagen, EXL-3)에서 Pre filter, DI Cartridge, UV lamp, Final filter를 통해서 제조하였다. 이때 초순수 3차 증류수가 제조되는 과정에서 공기 중의 CO_2 가 증류수에 용해되기 때문에 증류수의 pH는 5.4가 되었다.

Table 1. The subculture for indigenous acidophilic bacteria in the growth-medium at 32°C

Country	Sample	1 ^a		2		3		4		5		6	
		09.12.28 ^b		10.01.27		10.02.24		10.03.29		10.04.29		10.05.31	
		pH	Eh ^c	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh
Korea	Kangyang AMD	1.85	502	1.94	505	1.9	501	1.94	500	1.98	476	1.99	488
	Kangyang MWS	1.66	508	1.9	475	1.88	492	1.86	496	1.89	501	1.92	506
	Dogye AMD	2.08	497	1.99	508	2.16	470	2.06	481	2.07	490	2.12	470
	Sangdong AMD	1.89	512	2.07	521	2.01	490	2.01	490	2.9	521	3.02	460
	Haenam AMD	1.93	400	1.95	500	1.92	511	1.9	520	2.1	480	2.2	482
	Hwasun AMD1	1.87	501	2.03	520	2.04	486	2.02	492	2.04	496	2.02	482
	Hwasun CW	1.77	430	1.94	468	1.87	506	1.89	501	1.86	511	1.9	508
	Hwasun AMD2	2.03	246	2.03	400	2.04	484	2.07	476	2.09	451	2.14	490
	Hwasun AMD3	2.3	511	2.2	501	2.23	480	2.2	482	2.4	477	2.6	472
	Hwasun AMD4	2.2	477	2	507	2.02	492	2.01	494	1.98	503	1.99	501
Japan	Fukuoka HT	2.15	500	2.06	521	2.19	440	2.03	460	2.6	468	2.62	462
	Hatchobaru HT	1.84	507	1.94	520	1.87	521	1.86	530	1.88	520	1.87	512
	Beppu HT	2.11	420	2.17	489	2.12	482	2.02	492	2.04	482	2.02	486

a; The numbers of subculture. b; The date of subculture (year.month.day). c: Unit in mV. AMD; acid mine drainage, MWS; mine waste soil, CW; coal waste, HT; hot spring.

계대배양

12개 지역에서 채취한 토착호산성박테리아를 성장-배양액에서 32°C로 성장시켰다. 이 토착박테리아들은 성장-배양액에 포함된 무기성분인 N, P, Mg 및 Ca 성분을 이용하고, 에너지원인 원소 황과 Fe^{2+} 이온의 산화에너지를 이용하여 성장하였다. 박테리아가 성장함에 따라 성장-배양액 속의 박테리아는 적응기, 지수 성장기, 정체기, 그리고 사멸기를 거쳐 사멸한다. 이와 같이 박테리아들이 사멸하는 원인은 성장-배양액 속에 포함된 영양성분의 고갈로 인하여, 그리고 박테리아들에 의하여 생성된 노폐물의 축적에 의해서 일어난다. 그러므로 박테리아를 계속하여 성장시키려면 박테리아들에게 새로운 영양성분을 제공하고 노폐물을 제거해줘야 한다. 즉 박테리아를 새로운 성장-배양액에 옮겨 성장-배양하는 것을 계대배양이라 한다. 토착박테리아가 30일 동안 배양된 성장-배양액 10 ml를 채취하여 새로운 성장-배양액에 접종하고 32°C로 유지시켰다. 이와 같은 계대배양을 30일 주기로 실시하였으며, 12개 지역의 토착박테리아를 6번 계대배양 하였으며, 이들 자료를 표 1에 정리하였다. 계대

배양을 하고 남은 성장-배양액을 황철석 칼럼 용출 실험에 이용하였다.

황철석 칼럼 용출-배양액 조성

토착박테리아를 이용하여 칼럼에 충전된 황철석으로부터 유용금속 이온을 용출시키기 위하여 계대배양된 토착박테리아를 접종하였다. 황철석 칼럼 용출-배양액의 조성은 $(NH_4)_2SO_4$ 0.2 g/L, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g/L, $CaCl_2$ 0.25 g/L, KH_2PO_4 3.0 g/L 및 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 5.0 mg/L 등을 증류수 1.0 L에 용해시켜 제조하였으며(Rouf and Stokes, 1964), 이때 에너지원인 원소 황은 제외하였다.

황철석 시료

칼럼에 충전한 황철석은 전남 광양시 광양읍 사곡리 광양금광산 폐석장에서 채취하였다. 이 폐석장에는 광산폐석이 약 $559 m^2$ ($43 \times 13 m$) 면적으로 약 760톤 정도 방치되어 있다(박천영 외, 2009a). 이 광산폐석에는 금속광택을 띠는 입방체의 자형 황철석 덩어리, 석영-황철석 덩어리, 그리고 황갈색

으로 심하게 변색된 황철석 덩어리들이 포함되어 있었다. 석영-황철석 덩어리들은 풍화에 의하여 부분적으로 황철석이 빠져나가고 석영 맥이 잘 보존된 경우도 있으며, 석영-황철석 덩어리들은 약한 충격에도 쉽게 부서지는 특성이 있었다. 광산폐석이 방치된 주변의 토양은 분말화된 황철석 입자들이 분산되어 있고 황갈색으로 심하게 변색되어 있었다.

칼럼(column) 제작 및 황철석 칼럼 용출 실험

칼럼(Column)은 외경 80 mm, 내경 직경 70 mm, 높이 20 mm로 투명 아크릴로 제작하였다. 배수로는 내경 6 mm, 길이는 8 mm로 제작하였고, 배수로 안쪽에는 직경 2 mm의 screen을 설치하였다. Screen 위에 Whatman No. 1 여과지를 깔고 -80 mesh 황철석 입자 60 g을 충전하였다. 박테리아가 포함된 성장-배양액 30 ml (표 1)와 신선한 배양액(황철석 칼럼 용출-배양액) 30 ml를 혼합하여 황철석이 충전된 칼럼에 첨가하였다(이하 박테리아 시료). 박테리아가 포함된 성장-배양액이란 12개 지역의 토착박테리아가 32°C에서 28일 동안 배양된 것을 말한다. 표 1에 기록된 토착박테리아 순서대로 미생물용출실험을 실시하였다. 즉, 광양산성광산배수(Kangyang AMD)로부터 배양된 박테리아 용액 30 ml와 신선한 배양액 30 ml를 황철석이 충전된 칼럼에 첨가하고 2일 동안 실험실 온도에서 반응시켰다. 광양산성광산배수(Kangyang AMD)의 박테리아 용액이 칼럼 용출실험에 다 소비되면 표 1에서 그 다음 순서인 광양 광산폐석토양(Kangyang MWS)의 박테리아 용액을 사용하였다. 이와 같이 12개 지역의 토착박테리아를 표 1의 순서대로 첨가한 이유는 heap leaching이나 dump leaching의 적용가능성을 칼럼 용출실험에서 확인하고자 하였기 때문이다. Heap leaching이나 dump leaching은 노천에서 수행되므로 그 현장에 적용된 여러 종류의 토착박테리아가 황화광물 용출에 참여할 것이기 때문이다(Brimhall and Wadsworth, 1973; Schippers *et al.*, 1995; Bhakta and Arthur, 2002). 비교시료는 60 g의 황철석이 충전된 칼럼에 3차 증류수 30 ml와 용출-배양액 30 ml를 혼합하여 첨가하였다(이하 비교시료). 박테리아가 접종된 황철석 칼럼 시료와 비교시료는 실험실 온도로 유지시켰다(Lizama and Suzuki, 1989). 실험실 온도에서 2일 동안 반응시킨 후 60 ml 용액시료를 채취하였다. 60 ml 용액시료

는 칼럼 배수로를 통해 채취하였다. 다시 토착박테리아가 포함된 성장-배양액 30 ml와 신선한 배양액 30 ml를 박테리아 칼럼 시료에 보충하고 실험실 온도에서 2일 동안 반응시키는 실험을 반복하였다(Bryner and Anderson, 1957). 비교칼럼에는 3차 증류수 30 ml와 성장-배양액 30 ml를 다시 충전하였다. 칼럼실험은 실험실 온도로 4월 2일부터 4월 29일까지 실시하였다. 이 기간 중 실험실 온도는 평균 11.3°C 이었다(기상청, 2010).

토착박테리아가 접종된 칼럼 시료에 황산을 첨가하여 pH 조정을 하지 않았다. 황산으로 pH 조정을 하지 않은 이유는 최적의 pH 조건이 아니어도, 그리고 실험실 온도 조건에서도 토착박테리아가 황철석으로부터 유용금속 이온을 용출시킬 수 있는지 를 확인하기 위해서였다.

분석방법

성장-배양액에서 성장하는 토착박테리아를 확인하기 위하여 성장-배양액 10 ml를 0.1 µm 여과지로 여과하였다. 여과지 위에 2.5%의 글루타르알데히드(glutaraldehyde)를 첨가하고 75, 85, 95, 100%의 에틸 알콜(ethyl alcohol)로 탈수시켰다(Sabatini *et al.*, 1963). 탈수된 여과지는 양면테이프로 고정된 후 금 및 백금 코팅하여 주사전자현미경(SEM, Japan, Hitachi, S4800)으로 관찰하였다.

토착박테리아가 접종된 황철석 칼럼과 비교시료 칼럼에서 2일 간격으로 각각 60 ml 용액시료를 채취하였다. 채취된 60 ml 용액시료에 대하여 pH와 Eh를 측정하였다. 용액시료는 0.45 µm 여과지로 여과한 후 진한 질산을 가해 산처리하였다. 산처리된 시료에 대하여 Cu, Zn, As, Fe 이온 함량을 ICP-MS (Perkin Elmer, ELAM DRC II s/n i24050402 ICP-MS DRCII)를 이용하여 분석하였다. 칼럼의 황철석 표면에 부착한 토착박테리아를 관찰하기 위하여 황철석 입자를 채취하였다. 채취된 황철석에 2.5%의 글루타르알데히드를 첨가하고 75, 85, 95, 100%의 에틸 알콜로 탈수시켰다. 탈수된 황철석 입자는 양면테이프로 고정된 후 금 및 백금 코팅하여 SEM으로 표면을 관찰하였다. 토착박테리아에 의해 황철석으로부터 용출된 황산염을 IC (DX-120, DIONEX-2)를 이용하여 측정하였다. 0.45 µm 여과지로 여과된 용액시료 2.0 ml를 IC를 이용하여 황산염 함량을 측정하였다. 박테리아 시료와 비교시료의 pH 및 Eh 변화는 pH 메타(Eijelkam, multi-pa-

rometer analyser, Belgium)로 시간별로 측정하였다.

토착박테리아에 반응시키기 전의 황철석, 박테리아에 28일 동안 반응시켰던 황철석, 그리고 28일 동안 비교시료로 사용되었던 황철석 시료에 대하여 XRD (Rigaku, Geigerflex D/max rA) 분석을 실시하였다. XRD분석 조건은 Cu-K α 선을 이용하여 가속전압 40 kV, 전류 30 mA, 주사속도 2°/min으로 3°~70°의 2 θ 구간을 분석하였다. 토착박테리아에 반응시키기 전의 황철석, 박테리아에 반응시켰던 황철석, 그리고 비교시료로 사용되었던 황철석의 X-선 회절선의 강도를 서로 비교하기 위하여 가속전압과 전류 세기를 동일하게 실시하였다. 황철석 시료에 대하여 연마편을 제작하여 편광현미경 (Leitz, Othoplan-pol)에서 감정하였고 EPMA (EPMA-1600, Shinadzwand Genesis XM2 EDX)분석으로 황철석 표면을 정량분석하였다.

결 과

토착박테리아의 계대배양

한국과 일본지역의 광산산성배수(AMD), 광산폐석토양(MWS), 폐석탄(CW), 온천수(HT)에 서식하는 토착박테리아들을 채취하여 성장-배양액에서 32°C로 배양하였다(표 1). 30일 주기로 계대배양할 때 측정된 pH 및 Eh 값을 표 1에 정리하였다. 계대배양은 30일 주기로 실시하였으며, 토착박테리아가 배양된 성장-배양액 10 ml를 채취하여 새로 조제한 성장-배양액 150 ml에 접종하였다. 이때 토착박테리아가 포함된 10 ml 용액을 150 ml의 성장-배양액에 접종하였을 때의 초기 pH는 대부분 4.2에서 3.4 범위로 측정되었다. 초기 pH가 4.2에서 3.4로 측정되었던 성장-배양액은 토착박테리아가 30일 동안 성장함에 따라 언제나 초기 pH 보다 낮게 측정되었다. 6번째 계대배양된 성장-배양액의 pH는 1.87에서 3.02 범위로 측정되었다(표 1). 그리고 계대배양 된 성장-배양액의 초기 Eh는 언제나 320 mV에서 350 mV 범위로 측정되었다. 그러나 토착박테리아가 성장함에 따라 Eh 값 역시 초기 Eh 값 보다 높게 측정되었다. 6번째 계대배양 된 성장-배양액의 Eh 값은 460 mV에서 512 mV범위로 측정되었다(표 1).

그림 1은 광양광산폐석토양에 채취되었던 토착호산성박테리아(표 1의 Kangyang MWS)가 성장-배양액에 성장함에 따라 변화하는 pH와 Eh 변화를

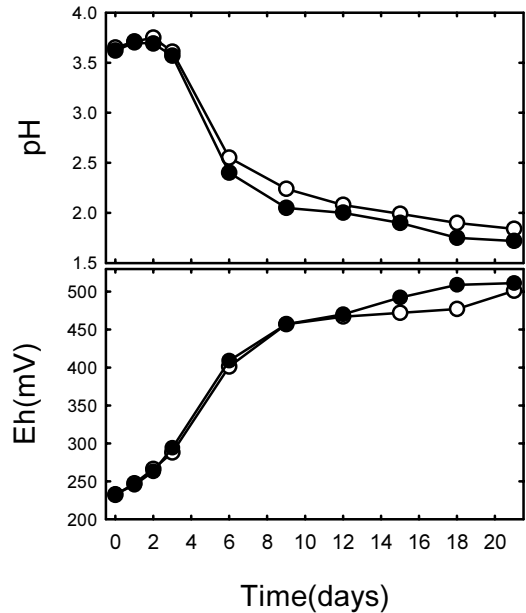


Fig. 1. Variation of pH and Eh vs. time in the growth medium at 32°C (○; 60 rpm, ●; 120 rpm).

나타낸 것이다. 그림 1에서 성장-배양액의 초기 pH는 3.65 (60 rpm)와 3.62 (120 rpm)이었고 Eh는 232 mV (60 rpm)와 233 mV (120 rpm)로 측정되었다. 그러나 토착박테리아가 성장함에 따라 성장-배양액의 pH는 점점 감소하고 Eh는 증가하였다. 배양 21일에는 pH가 1.84 (60 rpm)와 1.72 (120 rpm)로 감소하였고 Eh는 501 mV (60 rpm)과 511 mV (120 rpm)으로 증가하였다.

그림 2는 성장-배양액에서 시간에 따라 성장하는 토착박테리아를 SEM에서 관찰한 것이다. 그림 2a는 화순온천수에서 채취한 토착박테리아(표 1의 Hwasun AMD 3)가 성장-배양액에서 14일 동안 성장한 모습이다. 길이가 약 1.19 μ m에서 1.84 μ m 범위인 막대 모양의 박테리아들이 관찰되었다. 그림 2b는 일본 핫초바루 지열발전소의 온천수에서 채취한 토착박테리아들로서, 접종 2일째이며 길이가 약 4.25 μ m에서 4.44 μ m로 측정되었다. 그림 2c는 광양광산폐석 토양에서 채취한 박테리아(표 1의 Kangyang MWS)들로서 18일 성장한 것이다. 배양 18일이 경과되자 많은 개체수의 박테리아들이 관찰되었다. 그림 2d는 강원도 도계 산성광산배수에서 채취한 박테리아(표 1의 Dogye AMD)들로 12일 배양된 것이다.

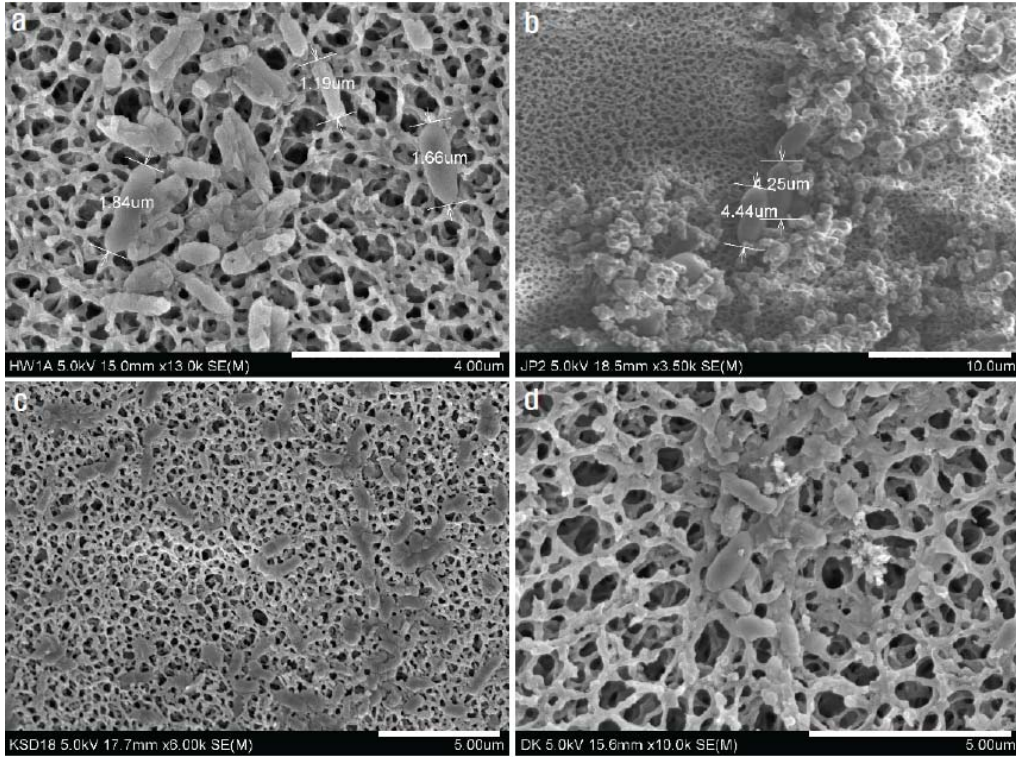


Fig. 2. SEM images of indigenous bacteria in the growth medium at 32°C. (a) 14 days (Hwasun AMD1), (b) 2 days (Hatchobaru), (c) 18 days (Kangyang MWS), and (d) 12 days (Dogye AMD) after inoculation. Scale bar is 4.0 μm in (a), 10.0 μm in (b), and 5.0 μm in (c) and (d).

황철석 칼럼 용출액의 pH 및 Eh 변화

황철석이 충전된 칼럼에 표 1의 토착박테리아를 접종하고 1일 동안 반응시켰다. 반응 1일 간격으로 칼럼 용출액을 채취하였고 칼럼 용출액의 pH 및 Eh 변화를 시간별로 나타내었다(그림 3). 토착박테리아가 접종되고 1일 경과되었을 때 용출액의 pH는 2.37이었고 Eh는 397 mV로 나타났다. 21일 동안 토착박테리아가 황철석을 반응시키는 동안 용출액의 pH는 최저 2.24 (17일)에서 최고 2.66 (16일) 범위로 측정되었다. 그러나 비교시료의 pH는 최저 3.02 (8일)에서 최고 4.33 (6일)으로 측정되었다. 21일 동안 pH 값은 비교시료에서보다 박테리아 시료에서 매우 낮게 유지되었다. 이와 같이 박테리아 접종 1일부터 비교시료보다 박테리아 시료에서 pH 값이 낮게 유지된 원인은 박테리아가 포함된 성장배양액 30 ml를 매일 첨가하였기 때문이다. 따라서 Eh도 비교시료에서보다 박테리아 시료에서 항상 일정하게 높게 유지되었다. 이와 같이 낮은 pH 환

경과 높은 Eh 환경이 유지되었기 때문에 토착박테리아가 실험실 온도에도 불구하고 생존할 수 있었던 것으로 판단된다.

토착박테리아의 황철석 표면 부착

그림 4는 표 1의 토착박테리아를 황철석이 충전된 칼럼에 접종하고, 각각 6일, 14일, 21일 경과되었을 때 황철석 입자 표면에 부착된 토착박테리아를 SEM에서 관찰한 것이다. 길이가 약 3.3 μm (그림 4a), 2 μm (그림 4b), 7.5 μm (그림 4c) 되는 박테리아들이 관찰되었다. 이들 박테리아들의 길이는 일반적인 박테리아의 길이인 0.5 × 1 μm 혹은 0.5 × 1.5 μm 범위를 크게 벗어나고 있다(Norris, 1990).

토착박테리아에 의한 황철석의 XRD 변화

박테리아에 21일 동안 반응시켰던 황철석, 비교시료, 반응시키기 전 황철석에 대하여 XRD분석 결

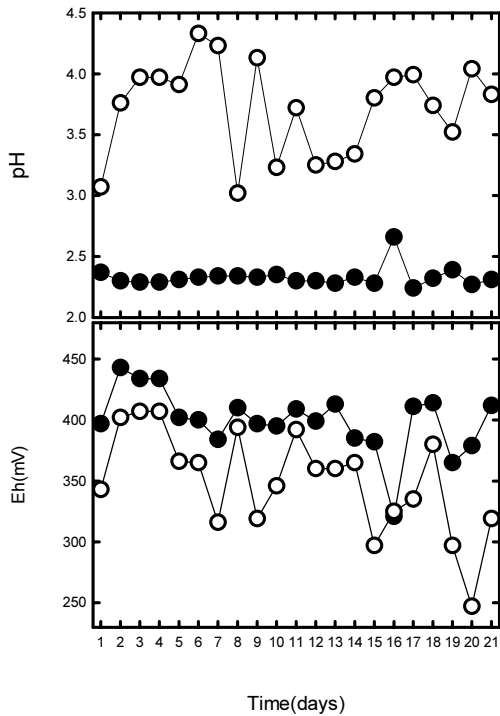


Fig. 3. Evolution of pH and Eh values for pyrite column bioleaching at room temperature (●; bacteria, ○; control).

과를 나타내었다(그림 5). 그리고 XRD분석 결과에 대한 d 값(d-spacing), 강도(height), 반가치폭(FWHM), 상대강도(RI)를 표 2에 정리하였다. 황철석 시료들 사이의 회절선 크기를 상대적으로 비교하기 위하여 XRD 분석은 동일한 전력과 전압으로 실시하였다. XRD분석 결과 황철석과 석영에 해당되는 X-선 회절선들이 나타났다. 반응시키기 전 황철석의 X-선 회절패턴(그림 5a)에서는 나타나지 않았던 석영의 회절선이 비교시료(그림 5b)와 박테리아 시료(그림 5c)에서 나타났다. 특히 석영에 해당되는 2.45, 2.28, 2.12 Å의 회절선은 박테리아 시료에서만 나타났다. 황철석에 해당되는 대부분의 X-선 회절선들, 특히 (111) ($d=3.127 \text{ \AA}$), (200) ($d=2.707 \text{ \AA}$), (220) ($d=1.916 \text{ \AA}$), (311) ($d=1.633 \text{ \AA}$), (222) ($d=1.563 \text{ \AA}$), (230) ($d=1.502 \text{ \AA}$), (321) ($d=1.447 \text{ \AA}$)에 해당되는 X-선 강도가 반응 전 시료에서보다 비교시료에서 상대적으로 감소하였고, 비교시료에서보다 박테리아 시료에서 더 크게 감소하였다. 반대로 비교시료에서보다 박테리아 시료에서 증가된 X-선 회절선은 (210) ($d=2.420 \text{ \AA}$)과 (211) ($d=$

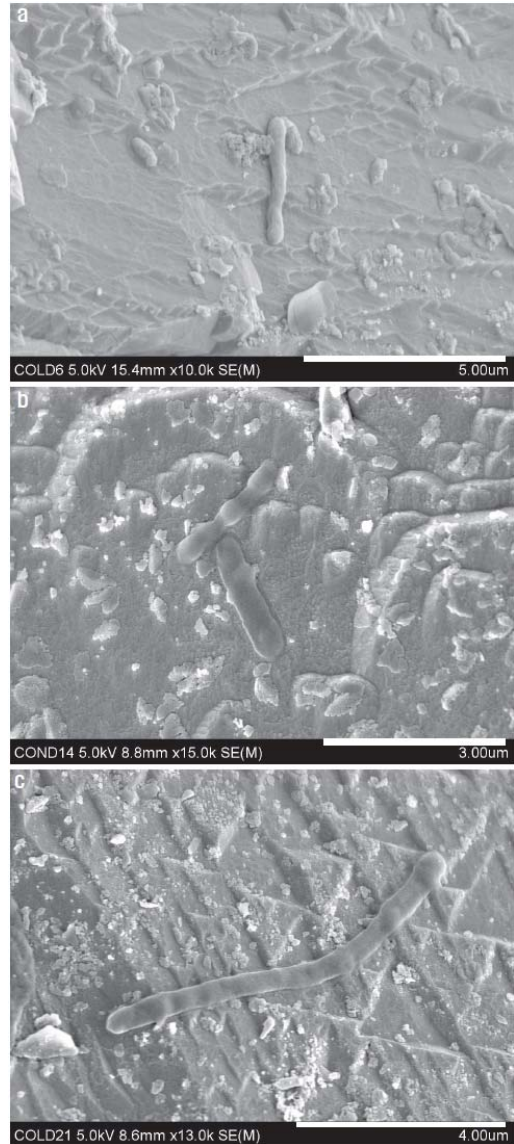


Fig. 4. SEM images of indigenous bacteria attached on the surface of pyrite at room temperature. (a) 6 days, (b) 14 days, and (c) 21 days after bioleaching in the pyrite column at room temperature. Scale bar is 3.0 μm (b), 4.0 μm (c), and 5.0 μm (a).

2.211 Å)이다.

박테리아에 의한 황철석의 용출 특성

황철석 입자 표면에 대하여 EPMA 정량분석을 실시한 결과 Fe 45.64 wt% S 50.34 wt%, Zn 0.03

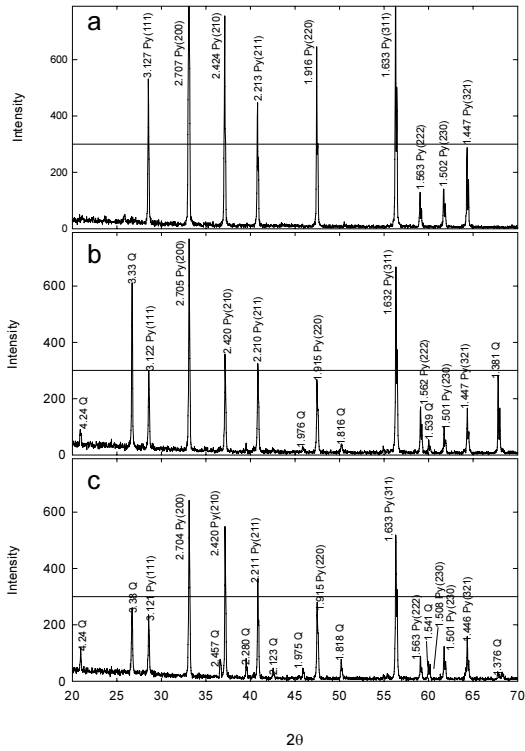


Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of the pyrite untreated (a), control (b), and inoculated with indigenous bacteria (c). Q; quartz, P; pyrite.

wt%, Cu 0.01 wt%로 나타났다. 이들 EPMA 정량 분석은 황철석 입자 표면을 5개 선정하여 한 입자에 대하여 각각 5지점을 분석하고 이들을 평균치로 나타낸 것이다. 황철석에 대한 EPMA 분석 결과에서와 같이 황철석에 포함된 Fe, S, Zn, Cu와 같은 유용금속을 용해성의 금속이온으로 용출시키고자 하였다.

그림 6은 황철석이 충전된 칼럼에 토착박테리아를 접종하여 실험실 온도에서 반응시켰을 때, 용출액에 용출된 Fe, Zn, Cu 이온의 함량을 반응 시간 별로 나타낸 것이다. Fe 이온 함량은 반응 21일 동안, 박테리아 시료에서 15.18 mg/l가 용출되었고 비교시료에서는 1.048 mg/l가 용출되었다. 이는 14배 이상으로 Fe 이온 함량이 비교시료보다 박테리아 시료에서 높게 용출된 것이다. Zn 이온 함량은 비교시료에서 5.07 mg/l로 용출되었고 박테리아 시료에서 9.10 mg/l, 그리고 Cu 이온은 비교시료에서 1.19 mg/l로 용출되었고 박테리아 시료에서는 1.24 mg/l로 용출되었다. Zn 이온과 Cu 이온 함량은 비

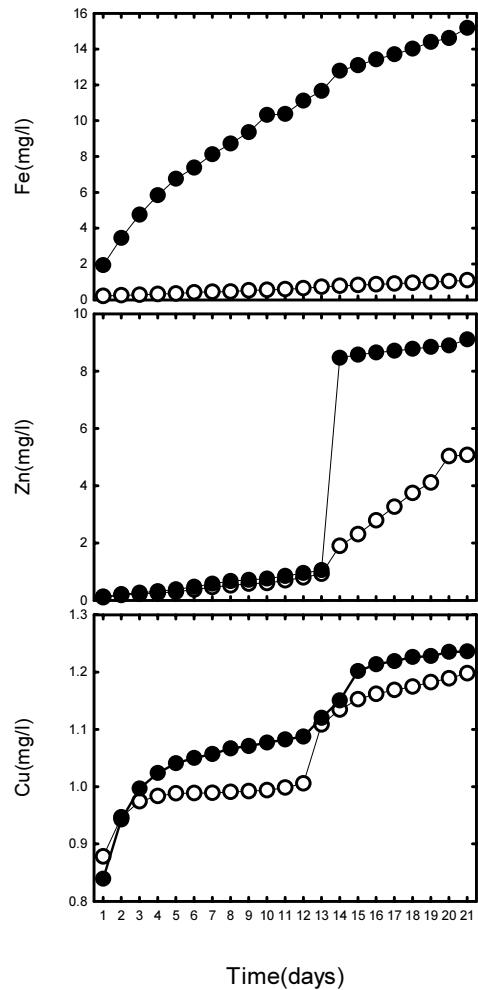


Fig. 6. Evolution of Fe, Zn, and Cu concentration of the leachate from pyrite bioleaching column at room temperature (●; bacteria, ○; control).

교시료보다 박테리아 시료에서 상대적으로 높게 용출되었지만 그 차이는 크지 않았다. Zn 이온과 Cu 이온이 비교시료와 박테리아 시료에서 용출되는 함량이 차이가 적게 나타난 원인은 EPMA 분석 결과에서도 알 수 있듯이 황철석에 포함된 함량이 매우 낮기 때문이다. 21일 동안 배출된 칼럼 용출액을 IC로 분석한 결과, 비교시료에서 SO_4^{2-} 함량은 6717.5 mg/l이었고 박테리아 시료에서는 20101.25 mg/l가 용출되었다(그림 7). 이는 비교시료에서보다 박테리아 시료에서 약 2.99배 이상으로 SO_4^{2-} 가 높게 용출된 것이다. 황철석으로부터 용출된 SO_4^{2-} 함량은 식 (17) 혹은 (19)에 의한 결과로 해석된다.

Table 2. The results of XRD analysis for column bioleaching with pyrite

<i>d</i> -spacing (Å)	Before pyrite			Control sample			Bacterial sample			
	Height (cts)	FWHM (°2θ)	RI (%)	Height (cts)	FWHM (°2θ)	RI (%)	Height (cts)	FWHM (°2θ)	RI (%)	
4.24	Q			44.58	0.1771	5.95	81.19	0.1181	13.17	
3.33	Q			568.50	0.1181	75.86	224.50	0.1181	36.41	
3.12	P	506.45	0.1476	40.49	274.85	0.1476	36.68	179.81	0.1181	29.16
2.70	P	1250.71	0.1476	100.0	749.42	0.1476	100.0	616.55	0.1476	100.0
2.45	Q						56.63	0.1771	9.19	
2.42	P	607.77	0.1476	48.59	351.88	0.1771	46.95	56.63	0.1771	9.19
2.28	Q						69.51	0.1181	11.27	
2.21	P	410.12	0.1476	32.79	309.23	0.2066	41.26	333.35	0.1476	54.07
2.12	Q						24.91	0.1771	4.04	
1.97	Q				13.57	0.3542	1.81	28.62	0.2362	4.64
1.91	P	645.53	0.0886	51.60	267.56	0.0886	35.70	268.08	0.1476	43.48
1.81	Q				29.42	0.1771	3.93	66.19	0.1181	10.74
1.67	Q				10.50	0.3542	1.40			
1.633	P	896.99	0.0720	71.72	637.05	0.1080	85.01	524.88	0.0886	85.13
1.632	P	422.98	0.0720	33.82	332.70	0.1080	44.39			
1.56	P	119.13	0.1080	9.52	164.28	0.1080	21.92	83.77	0.0886	13.59
1.54	Q				31.85	0.2880	5.25	61.95	0.1080	10.05
1.50	P	137.09	0.1080	10.96	88.65	0.1080	11.83	112.06	0.1080	18.18
1.44	P	264.32	0.1080	21.13	138.74	0.1080	18.51	145.01	0.1080	23.52
1.38	Q				279.72	0.1080	37.32	11.63	0.5760	1.89

Å; angstrom, Height; intensity (counts), FWHM; full width at half maximum, RI; relative intensity, Q; quartz, P; pyrite

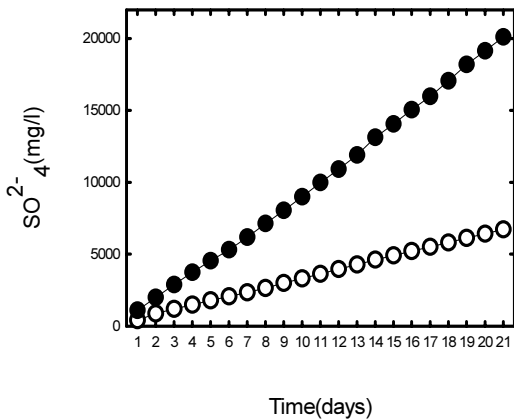
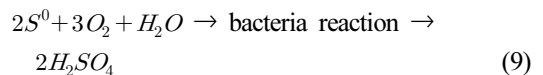
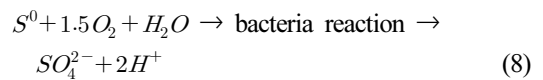


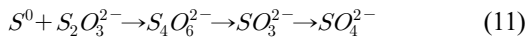
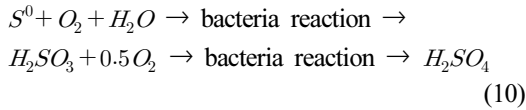
Fig. 7. Evolution of SO_4^{2-} (mg/l) concentration of the leachate from pyrite bioleaching column at room temperature (●; bacteria, ○; control).

고 찰

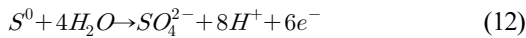
토착박테리아가 포함된 10 ml 용액은 150 ml의 성장-배양액과 비교하면 6.6%에 해당된다. 150 ml 성장-배양액의 pH가 감소하고 Eh가 증가하는 원인은 10 ml (6.6%)에 포함된 토착박테리아가 에너지 원으로 첨가한 원소 황(S^0)을 산화시켜 황산염(SO_4^{2-}), 수소이온(H^+), 그리고 전자(e^-)를 생성하기 때문이다(Schippers, 2007).



또한 원소 황이 토착박테리아에 의해 산화되어 sulfite (SO_3 , S^{4+}), thiosulfate (S_2O_3 , S^{2+}), 혹은 tetrathionate (S_4O_6 , $\text{S}^{2.5+}$)와 같은 황의 중간산물이 형성되고, 중간산물의 황은 또 토착박테리아에 의해 산화되어 식 (10)과 같이 최종 산물인 H_2SO_4 을 생성하였기 때문에 생각한다(Leduc and Ferroni, 1994). 이때 원소 황은 식 (11)과 같이 중간 산물이 만들어지고 최종적으로 황산염이 형성된다. 황산염이 생성 될수록 성장-배양액의 pH가 감소되었다.



박테리아가 배양됨에 따라 성장-배양액의 Eh가 증가한 것은 에너지원으로 첨가한 황이 식 (12)와 같이 전자공여체로 작용하여 전자를 발생하여 전자 수용체인 산소로 이동되기 때문이다.



식 (12)에서 Gibbs의 자유에너지 변화인 $\Delta G_R^0 = +48.998 \text{ kcal}$ 이고, 표준전위, $E^0 = +0.354 \text{ V}$ 이다. 식 (12)를 Nernst 식으로 나타내면

$$\text{Eh} (V) = 0.354 + \frac{0.05916}{6} \log[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^8 \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{Eh} (V) = \\ 0.354 + \frac{0.05916}{6} \log[\text{SO}_4^{2-}] + \frac{0.05916}{6} \log[\text{H}^+]^8 \end{aligned} \quad (14)$$

배양용액에 포함된 원소황이 박테리아에 활용되어 H^+ 이온과 SO_4^{2-} 이온이 생성된다(Faure, 1991).

토착박테리아가 성장함에 따라 pH가 감소하고 Eh가 증가한 원인은 에너지원으로 첨가한 원소황이 식 (8) 및 (9)와 같이 산화되었기 때문이다. 그림 1에서 성장-배양액을 60 rpm과 120 rpm으로 교반시켰을 때, pH 값이 60 rpm보다 120 rpm에서 약간 낮게 측정되었고 Eh 값은 60 rpm보다 120 rpm에서 약간 높게 측정되었다. 이는 60 rpm보다 120 rpm의 교반속도에서 토착박테리아들이 더 잘 성장하였기 때문으로 해석된다.

그림 2에서 관찰되는 막대 모양의 박테리아들은 성장-배양액에 첨가한 원소 황을 활용하여 pH를 감소시키고 Eh를 증가시키는 것으로 보아 모두 화학자가무기영양체에 해당되는 것으로 판단된다. 성장-배양액에 포함된 무기성분에는 질소, 마그네슘, 칼슘, 인산 등이 포함되어 있고 탄소가 포함되어 있지 않기 때문이다. 12개 지역에서 채취된 토착박테리아가 실험실의 성장-배양액에서 28일 주기로 겨우 6번째 계대배양 되었다(표 1). Jones *et al.* (2003)은 14년 동안 유비철석에 계대배양된 박테리아를 이용하여 유비철석 용출실험에 적용하였으며, Rodriguez-Leiva와 Tributsch (1988)은 1974년부터 계대배양 된 박테리아를 합성황철석에 이용한 연구들이 있다.

황철석 칼럼 용출액의 pH 및 Eh 변화에서 박테리아 접종 1일부터 비교시료보다 박테리아 시료에서 pH 값이 낮게 유지된 원인은 박테리아가 포함된 성장-배양액 30 ml를 매일 첨가하였기 때문이다. Eh도 비교시료에서 보다 박테리아 시료에서 항상 일정하게 높게 유지되었다. 이와 같이 낮은 pH 환경과 높은 Eh 환경이 유지되었기 때문에 토착박테리아가 실험실 온도에도 불구하고 생존할 수 있었던 것으로 판단된다. 배양용액이 정제되어 있는 batch test에서 2차 광물인 자철석(노열과 문희수, 2000, 2001; 노열 외, 2007b), 철수산화물과 석고 등이 생성되었다(박천영 외, 2009b; 박천영과 조강희, 2010; 박천영 외, 2010). 황화광물을 batch bioleaching으로 수행할 때, 반응 초기에는 많은 양의 유용금속 이온이 용출되고 있으나 반응 후기로 갈수록 용출되는 유용금속 이온 함량이 현저히 감소하였다. 이들 실험에서 용출실험 후기로 갈수록 용출되는 유용금속 이온의 함량과 토착박테리아들이 황화광물 표면에 부착하는 정도가 동시에 감소하였다. 또한 용출실험 후기로 갈수록 2차 생성물의 생성이 증가되었다. Batch bioleaching 실험에서 황화광물로부터 용출되는 이온이 감소되기 시작하는 시기와 2차 생성물의 생성이 증가되기 시작하는 시기가 잘 일치하는 연구를 Kingma and Silver (1980)가 수행한 바 있다. Rojas-Chapana and Tributsch (2004)는 지수성장기가 장시간 유지되도록 박테리아를 연속 배양하였다. 그러므로 배양용액이 정제되어 있는 batch bioleaching 방법에서 배양용액이 연속적으로 교환되는 칼럼용출실험으로 변환한다면(Lizama and Suzuki, 1989; Ahonen and Tuovinen, 1992), 지속적인 유용금속 이온의 용출

과 2차 생성물의 생성도 상대적으로 감소시킬 수 있을 것으로 예상되었다. 따라서 칼럼 용출실험에서 배양용액이 연속적으로 교환되도록 박테리아가 포함된 배양액 30 ml와 신선한 배양액 30 ml를 주입하였다. 1일 동안 토착박테리아를 황철석에 반응시키고 60 ml를 모두 배수시켰다. 이와 같이 21일 동안 배양용액이 연속적으로 교환되도록 하였다.

그림 4에서 황철석 표면에 부착한 박테리아의 길이 일반적인 박테리아의 길이 약 1 μm 를 크게 벗어나는 원인은 이들 토착박테리아들이 산성광산 배수 환경에 서식했던 박테리아이기 때문으로 생각된다. 특히 3.3에서 7.5 μm 범위 크기의 박테리아들은 일본 산성 온천수에 서식했던 박테리아들로 사료된다. 일반적인 박테리아 길이를 크게 벗어나는 박테리아들이 42°C의 황철석 표면에 부착되었다는 연구(박천영 외, 2010)에서와 같이, 일본 핫초바루 지열발전소에서 채취된 토착박테리아(표 1의 Hatchobaru HT)를 황철석 칼럼 실험에 사용하였기 때문으로 판단된다. 박천영 외(2010)에 의하면 42°C에서 황철석 용출실험을 실시한 결과 길이가 4.92 μm 에서 10.0 μm 범위의 filament-shaped 박테리아들이 황철석 표면에 부착한 연구 결과가 있다. 일반적인 박테리아의 크기를 크게 벗어나는 변종 박테리아들이 산성 온천수(Marsh and Norris, 1983; Norris and Barr, 1985), 동광석적지장(Brierley, 1978b), 폐석탄적지장(Norris *et al.*, 1986) 등지에서 분리 배양된 바 있다.

XRD 분석에서 비교시료와 박테리아시료에서 석영의 회절선이 나타나는 원인은 광산찌꺼기로 사용한 60 g의 황철석이 불균질한 시료이기 때문일 것이다. 또한 석영의 회절선이 나타나는 원인은 Viera *et al.* (2007)와 Shi and Fang (2004)이 연구한 것처럼 21일 동안 박테리아의 산화작용으로, 그리고 무기적 산화작용으로 인하여 많은 양의 황철석이 용해되어서 적은 함량으로 들어있던 석영이 농축되어 회절선으로 나타난 것으로 사료된다. Viera *et al.* (2007)은 박테리아에 황철석, 섬아연석, 자류철석 등을 반응시켜 XRD분석을 실시하자 황철석, 섬아연석, 자류철석의 회절선 강도는 감소하지만 석영의 회절선 강도는 증가하였다. Shi and Fang (2004)는 박테리아에 합철 섬아연석 변종인 marmatite ((Zn, Fe)S)를 반응시키고 원시료, 반응 5일 시료, 10일 시료, 15일 시료를 각각 XRD분석을 실시하였다. 박테리아에 반응시킨 기간이 증가한 시료 일수록 석영에 해당되는 회절선 강도가 증가하였고,

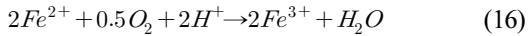
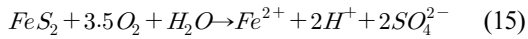
15일 동안 박테리아에 반응시킨 시료에서는 marmatite에 해당되는 회절선이 완전히 사라지는 것을 확인하였다. Miller and Risatti (1988)은 자류철석을 박테리아에 반응시켜 XRD분석을 실시한 결과 반응 전 시료와 비교시료에 비하여 박테리아 시료에서 자류철석의 이중 회절선(43.7° 2 θ 와 43.3° 2 θ)의 강도가 현저하게 감소한 결과를 얻었다.

황철석에 해당되는 특정 회절선들의 강도가 반응 전 시료에서보다 비교시료에서, 그리고 박테리아 시료에서 더 감소하는 이유는 박테리아의 산화작용에 의한 결과로 사료된다. 이는 풍화작용이 진행될수록 특정 광물의 XRD 회절선 강도가 감소하는 연구 결과와 유사하다(이석훈과 김수진, 2000, 2004). 따라서 비교시료에서보다 박테리아 시료에서 회절선의 강도가 감소된 결정면들은 박테리아에 의해 산화작용이 잘 일어나는 결정면으로 해석되고 반대로 비교시료에서보다 박테리아 시료에서 회절선 강도가 증가된 결정면들은 산화작용이 잘 일어날 수 없는 결정면으로 사료된다.

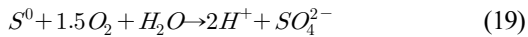
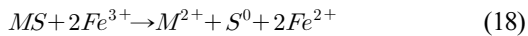
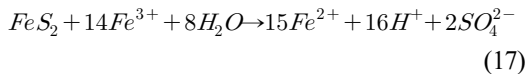
토착박테리아를 황철석이 충전된 칼럼에 접종하고 박테리아가 최적으로 생존할 수 있는 pH 환경을 조성하지 않았다. 대부분의 황화광물 용출실험에서 박테리아가 최적으로 생존할 수 있도록 인위적으로 황산을 첨가하여 준다(Jones *et al.*, 2003; Garcia *et al.*, 1995a). 본 칼럼용출 실험에서 인위적으로 황산을 첨가하지 않은 이유는 야외 현장에서 진행되는 heap bioleaching이나 dump bioleaching에 유사한 용출 조건을 실험실에서 재현하기 위해서이다. 따라서 칼럼에서 연속적으로 용출되는 이들 이온들은 황산 첨가에 의한 무기적 산화작용으로 용출된 이온으로 해석하지 않아도 될 것이다. 순수한 미생물 용출에 의해서 14배 이상으로 Fe 이온이 비교시료 보다 박테리아 시료에서 높게 용출되고, Zn 이온과 Cu 이온 역시 상대적으로 박테리아 시료에서 높게 용출되는 것은 토착박테리아를 이용하여 heap bioleaching이나 dump bioleaching으로 광산찌꺼기인 황철석으로부터 유용금속이온을 회수할 수 있는 가능성을 제시한 것으로 사료된다. Zn과 Cu 이온이 황철석(FeS_2)으로부터 용출되는 원인은 토착박테리아가 그림 4와 같이 산화에너지를 얻기 위하여 황철석 표면에 부착하여 직접적인 산화작용이 일어날 때 황철석에 불순물로 포함되어 있던 Cu 및 Zn이 동시에 배양용액 속으로 방출되기 때문이다.

그림 4에서와 같이 토착박테리아가 황철석 표면에 부착한 원인은 황철석의 산화 에너지를 활용하

기 위해서이다(Sand *et al.*, 2001). 박테리아가 황철석의 산화에너지를 이용하기 위해서는 황철석(FeS_2) 표면에 물리적으로 부착해야 한다(Silverman, 1967; 박천영과 조강희, 2010). 박테리아가 황철석 표면에 직접 부착하여 산화작용을 다음과 같이 일으켜 2가의 유용금속 이온들이 용출된다(Sand *et al.*, 2001).



그리고 Fe^{3+} 이온에 의한 간접적 산화작용이 일어난다.



여기서 M^{2+} 는 Zn과 Cu와 같은 유용 금속이온이다. 황철석은 금(gold)을 포함하는 대표적인 저항성 광석(refractory ore)으로 알려져 있으며(Robinson, 1983; Marsden and House, 1992; Brierley, 2003), 황철석 결정 내부에 Au, Ag, Zn, As, Pb, Mn, Cu 등의 금속원소들이 불순물로 포함되어 있다(Roberts, 1982; Savage *et al.*, 2000; 김영호 외, 2006).

결 론

황철석에 포함된 Zn, Cu와 같은 유용금속을 토착박테리아를 이용하여 용출시키고자 하였다. Heap bioleaching이나 dump bioleaching과 유사한 조건을 칼럼 용출실험에서 재현하고자 하였다. 따라서 상온에서 황산을 첨가하지 않은 조건으로 미생물 칼럼용출 실험을 수행하였다. 순수한 미생물 용출에 의하여 Fe 이온은 비교시료에 비하여 박테리아 시료에서 14배 이상으로 높게 용출되고, Zn 이온과 Cu 이온 역시 상대적으로 박테리아 시료에서 높게 용출되었다. 또한 황철석으로부터 용출된 SO_4^{2-} 이온도 비교시료보다 박테리아 시료에서 약 2.99배 이상으로 높게 용출되었다. 이는 토착박테리아를 heap bioleaching이나 dump bioleaching에 확대 적용한다면 방대한 양으로 방치되어 있는 황철석으로부터 Zn과 Cu와 같은 유용금속이온을 회수할 수

있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- 고명수, 박현성, 이종운 (2009) 황산화균 *Acidithiobacillus thiooxidans*를 이용한 폐금광산 광미에서의 중금속 용출. 한국지구시스템공학회지, 46, 239-251.
- 기상청 (2010) 관측자료. http://www.kma.go.kr/weather/observation/past_cal.jsp.
- 김동진, 조경숙, 안종관, 박경호, 손정수, 정현생 (2003) *Thiobacillus ferrooxidans*에 의한 황동석 정광의 침출 반응. 한국지구시스템공학회지, 40, 89-96.
- 김영호, 황길찬, 조현구 (2006) FeS_2 의 압축성 연구. 한국광물학회지, 19, 189-195.
- 노열, 문희수 (2000) 철 환원 박테리아를 이용한 자철석 합성. 한국광물학회지, 13, 65-72.
- 노열, 문희수 (2001) 미생물을 이용한 나노입자의 코발트로 치환된 자철석의 합성. 한국광물학회지, 14, 111-118.
- 노열, 오종민, 서재용, 장희동 (2007b) 미생물을 이용한 신메미 자철광으로부터 철 침출에 관한 연구. 한국광물학회지, 20, 357-366.
- 노열, 박병노, 이재현, 오종민, 이승희, 한지희, 김유미, 서현희 (2007a) 전남 무안 갯벌 퇴적물에 관한 광물학적 및 생지구화학적 연구. 한국광물학회지, 20, 47-60.
- 박천영, 조강희 (2010) 토착호산성박테리아의 황철석 표면 부착과 용출 특성. 한국지구시스템공학회지, 47, 51-60.
- 박천영, 김순오, 김봉주 (2010) 42°C에서 토착호산성박테리아의 황철석 표면에 대한 선택적 부착과 용출 특성. 자원환경지질, 43, 109-121.
- 박천영, 한오형, 신대운, 홍영의 (2009a) 광양 폐금광산에서 생성되는 산성광산배수와 황갈색 철수산화물의 지화학적 성분에 대한 계절적 변화 특성. 한국지구시스템공학회지, 46, 190-206.
- 박천영, 정경훈, 김계민, 홍영의, 조강희 (2009b) 화산 광산배수에 서식하는 토착 호산성 박테리아를 이용한 황철석의 용출 특성. 한국지구시스템공학회지, 46, 521-535.
- 이석훈, 김수진 (2000) 유구지역 화강암질 편마암의 풍화작용에 의한 광물 조성의 변화. 한국광물학회지, 13, 121-137.
- 이석훈, 김수진 (2004) 주기적으로 침수되는 퇴적암의 풍화특성. 한국광물학회지, 17, 23-35.
- Ahonen, L. and Tuovinen, O.H. (1992) Bacterial oxidation of sulfide minerals column leaching experiments at suboptimal temperatures. Applied and Environmental Microbiology, 58, 600-606.
- Berry, V.K. and Murr, L.E. (1978) Direct observations of bacteria and quantitative studies of their catalytic role in the leaching of low-grade, copper-bearing waste. In:

- Murr, L.E., Torma, A.E., and Brierley, A. (eds.), *Metal Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*, Academic Press, New York, 103-136.
- Bevilaqua, D., Acciari, H.A., Benedetti, A.V., and Garcia, J.R. O. (2007) Electrochemical techniques used to study bacterial-metal sulfides interactions in acidic environments. In: Donati, E.R. and Sand, W. (eds.), *Microbial processing of metal sulfides*, Springer, 59-76.
- Bhakta, P. and Arthur, B. (2002) Heap bio-oxidation and gold recovery at Newmont mining: first year results. *J Met*, 31-34.
- Brierley, C.L. (1978a) Bacterial leaching. *Critical Reviews in Microbiology*, 6, 207-262.
- Brierley, J.A. (1978b) Thermophilic iron-oxidising bacteria found in copper leaching dumps. *Applied and Environmental Microbiology*, 36, 523-525.
- Brierley, J.A. (2003) Response of microbial systems to thermal stress in heap-biooxidation pretreatment of refractory gold ores. *Hydrometallurgy*, 71, 13-19.
- Brierley, J.A. and Brierley, C.L. (1978) Microbial leaching of copper at ambient and elevated temperatures, In L.E. Murr, A.E. Torma, and J.A. Brierley (eds.), *Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*, Academic Press, New York, 477-490.
- Brimhall, D.B. and Wadsworth, M.E. (1973) Oxygen consumption in dump leaching. *American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 254, 68-75.
- Bryner, L.C. and Anderson, R. (1957) Microorganisms in leaching sulfide minerals. *Industrial and Engineering Chemistry*, 49, 1721-1724.
- Ehrlich, H.L. and Fox, S.L. (1967) Environmental effects on bacterial copper extraction from low grade copper sulphide ores. *Biotechnology and Bioengineering*, 9, 471-485.
- Faure, G. (1991) *Principles and applications of inorganic geochemistry*. Macmillan Publishing Company, 626p.
- Garcia, O. Jr., Bigham, J.M., and Tuovinen, O.H. (1995a) Sphalerite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. *Canadian Journal of Microbiology*, 41, 578-584.
- Garcia, O., Jr. Bigham, J.M., and Tuovinen, O.H. (1995b) Oxidation of galena by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. *Canadian Journal of Microbiology*, 41, 508-514.
- Gormely L.S., Duncan, D.W., Branion, R.M.R., and Pinder, K.L. (1975) Continuous culture of *Thiobacillus ferrooxidans* on a zinc sulfide concentrate. *Biotechnology and Bioengineering*, 17, 31-49.
- Groudev, S.N. and Groudeva, V.I. (1993) Microbial communities in four industrial copper dump leaching operations in Bulgaria. *FEMS Microbiology Reviews*, 11, 261-268.
- Harder, W., Kuenen, J.G., and Matin, A. (1977) A review microbial selection in continuous culture. *Journal of Applied Bacteriology*, 43, 1-24.
- Jones, R.A., Koval, S.F., and Nesbitt, H.W. (2003) Surface alteration of arsenopyrite (FeAsS) by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 955-965.
- Kingma, Jr. J.G. and Silver, M. (1980) Growth of iron-oxidizing Thiobacilli in the presence of chalcocopyrite and galena. *Applied and Environmental Microbiology*, 39, 635-641.
- Leduc, L.G. and Ferroni, G.D. (1994) The chemolithotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *FEMS Microbiology Reviews*, 14, 103-120.
- Lizama, H.M. and Suzuki, I. (1989) Bacterial leaching of a sulfide ore by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. Part 2. column leaching studies. *Hydrometallurgy*, 22, 301-310.
- Marsden, J. and House, I. (1992) *The chemistry of gold extraction*. Ellis Horwood, 597p.
- Marsh, R.M. and Norris, P.R. (1983) The isolation of some thermophilic, autotrophic iron-and sulfur-oxidising bacteria. *FEMS Microbiology Letters*, 17, 311-315.
- Miller, K.W. and Risatti, J.B. (1988) Microbial oxidation of pyrrhotites in coal chars. *Fuel*, 67, 1150-1154.
- Norris, P.R. (1990) Acidophilic bacteria and their activity in mineral sulfide oxidation. In: Ehrlich, H.L. and Brierley, C.L. (eds.), *Microbial mineral recovery*, McGraw-Hill Publishing Company, 3-27.
- Norris, P.R. and Barr, D.B. (1985) Growth and iron oxidation by acidophilic moderate thermophiles. *FEMS Microbiology Letters*, 28, 221-224.
- Norris, P.R., Parrott, L.M., and Marsh, R.M. (1986) Moderately thermophilic mineral-oxidizing bacteria. In: Ehrlich, H.L. and Holmes, D.S. (eds.), *Biotechnology for the Mining, Metal-Refining, and Fossil Fuel Processing Industries*, Biotechnology and Bioengineering Symp. No.16 Wiley, New York.
- Roberts, F.I. (1982) Trace element chemistry of pyrite: a useful guide to the occurrence of sulfide base metal mineralization. *Journal of Geochemical Exploration*, 17, 49-62.
- Robinson, P.C. (1983) Mineralogy and treatment of refractory gold from the Porgera deposit, Papua New Guinea. *Transaction of Institution of the Mining and Metallurgy*, 92, 83-89.
- Rodriguez-Leiva, M. and Tributsch, H. (1988) Morphology of bacterial leaching patterns by *Thiobacillus ferrooxidans* on synthetic pyrite, *Archives of Microbiology*, 149, 401-405.

- Rojas-Chapana, J.A. and Tributsch, H. (2004) Interfacial activity and leaching patterns of *Lptospirillum ferrooxidans* on pyrite. *FEMS Microbiology Ecology*, 47, 19-29.
- Sabatini, D.D., Bensch, K., and Barnett, R.J. (1963) Cytochemistry and electron microscopy, the preservation of cellular ultrastructure and enzymatic activity by aldehyde fixation. *The Journal of Cell Biology*, 17, 19-58.
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G., and Schippers, A. (2001) (Bio)chemistry of bacterial leaching - direct vs indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59, 159-175.
- Savage, K.S., Tingle, T.N., Day, P.A., Waychunas, G.A., and Bird, D.K. (2000) Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode gold district, Tuolumne county, California. *Applied Geochemistry*, 15, 1219-1244.
- Schippers, A. (2007) Microorganisms involved in bioleaching and nucleic acid-based molecular methods for their identification and quantification. In: Donati, E.R. and Sand, W. (eds.), *Microbial processing of metal sulfides*, Springer, 3-25.
- Schippers, A., Hallmann, R., Wentzien, S., and Sand, W. (1995) Microbial diversity in uranium mine waste heap. *Applied and Environmental Microbiology*, 61, 2930-2935.
- Shi, S.-Y. and Fang, Z.-H. (2004) Bioleaching of marmatite flotation concentrate by *Acidothiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 75, 1-10.
- Silverman, M.P. (1967) Mechanism of bacteria pyrite oxidation. *Journal of Bacteriology*, 94, 1046-1051.
- Torma, A.E. (1977) The role of *Thiobacillus ferrooxidans* in hydrometallurgical process. *Adv. Biochem. Eng.*, 6, 1-37.
- Torma, A.E. (1988) Leaching of metals. *Biotechnology*. Vol. 6B, 367-399.
- Viera, M., Pogliani, C., and Donati, E. (2007) Recovery of zinc, nickel, cobalt and other metals by bioleaching. In: Donati, E.R. and Sand, W. (eds.), *Microbial processing of metal sulfides*, Springer, 103-119.

접수일(2010년 6월 30일), 수정일(1차 : 2010년 9월 1일, 2차 : 2010년 9월 17일), 게재확정일(2010년 9월 17일)