

*Aspergillus niger*를 이용한 전자스크랩의 미생물 침출 연구

安在禹* · 鄭鎮己** · 李在天** · 金東鎮** · 安種寬**

*大眞大學校 新素材工學科,

** 韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Bioleaching of electronic scrap using *Aspergillus niger*

Jae-Woo Ahn^{*}, Jin-Ki Jeong^{**}, Jae-Chun Lee^{**}, Dong-Gin Kim^{**},
Jong-Gwan Ahn^{**}

- 1) Dept. of Advanced Materials Sci. & Eng., Daejin University, Korea
- 2) Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Korea

Abstract

In order to recover valuable metals from fine-grained electronic waste, bioleaching of Cu, Zn, Al, Co, Ni, Sn and Pb were carried out using *Aspergillus niger* as a leaching microorganism in a shaking flask. *Aspergillus niger* was able to grow in the presence of electronic scrap. The formation of organic acids(citric and oxalic acid) from *Aspergillus niger* caused the mobilization of metals from waste electronic scrap.

In a preliminary study, in order to obtain the data on the leaching of Cu, Zn, Al, Co and Ni, the metal leaching behaviors were accomplished using Organic acid(Citric acid and Oxalic acid) instead of *Aspergillus niger*.

At the electronic scrap concentration of 50g/L, *Aspergillus niger* were able to leach more than 95% of the available Cu, Co. But Al, Zn, Pb and Sn were able to leach about 15-35%. Ni and Fe were detected in the leachate less than 10%.

1. 서론

기존에는 곰팡이(fungi)를 이용한 미생물 기술은 주로 antibiotics, enzymes 그리고 유기산 제조 부분에 적용되어 왔다. 그러나 최근에는 몇몇 곰팡이균이 고형물질에서 금속을 용해시킬 수 있다는 능력이 알려지면서 새로운 응용분야로 떠오르고 있다. 이러한 fungi를 침출기술에 적용한 사례로는 저품위 탄산염이나 광산폐기물, filter dust, slag, sewage sludge (하수슬러지), 석탄폐기물과 같은 중금속이 함유된 폐기물에서 중금속제거 분야 등에 응용이 시도되고 있다. 또한 기존의 건식제련공정 중 금속의 회수율을 높이기 위한 전처리 공정, 예를 들면 bauxite로부터 알루미늄 제련 공정, 철광석에서 인산염과 같은 불필요한 물질의 제거, Quartz sand에서 철성분의 제거 등 여러 분야에 응용이 가능하다고 보고되고 있다.¹⁾⁻¹⁰⁾

그동안 미생물제련(biohydrometallurgy)분야에서는 주로 박테리아의 일종인 Thiobacillus를 이용한 기술이 많이 보고되고 있고 또한 실용화도 진행되었는데, 곰팡이류(fungi)를 이용한 침출기술에 대해서는 비교적 소외시 되어 왔는데 이에 대한 요인으로는 다음과 같이 열거할 수 있다. 1) 유기생물(heterotrophic microorganism)은 성장하는데 많은 양의 유기탄소원이 필요하고 2) fungi에 의한 침출반응속도가 Thiobacillus ferrooxidans에 비해 느리며 3) 대부분의 미생물제련 학자들이 fungi를 취급하는데 익숙하지 않기 때문으로 분석할 수 있다. 그러나 최근에 Fungi에 의한 침출반응이 많은 장점이 있다고 부각되면서 많은 주목을 받고 있는데 이에 대한 이유로는 다음과 같다. 1) 대부분의 금속함유 물질은 침출용액의 pH를 증가시키는 요인이 되는데 pH가 증가할 경우 Thiobacillus균의 성장이 방해되어 침출효과를 감소시킬 수 있다. 그러나 Fungi에 의한 금속 침출반응은 유기산에 의해 진행되고 이 경우 유기산과 금속과의 착화합물의 형성으로 중성영역에서도 금속이온의 용해도를 증가시킬 수 있다. 2) 대부분의 금속함유물질의 경우 황이나 FeSO₄ 또는 황화합물 등 Thiobacillus가 성장할 수 있는 에너지원이 함유되어 있지 않다. 따라서 Thiobacillus의 지속적인 성장을 위해서는 황이나 FeSO₄ 또는 황화합물을 보충해야 한다. 3) 금속제련이나 폐금속의 리사이클링 기술에 점점 환경친화적인 기술이 요구되고 있는데 Fungi의 경우 무기산이 아닌 유기산을 생성하기 때문에 보다 환경친화적이다. 4) Fungi의 에너지원인 yeast등에 대해서 이미 잘 알려져 있고 많은 자료가 축적되어 있어 쉽게 적용이 가능하다.

이러한 이유에서 만일 유기성폐기물(organic wastes)의 일종인 치즈제조폐액(whey permeate)이나 당밀(molasses) 등을 fungi의 성장배지로 저렴하게 사용할 경우에 박테리아 침출의 적용이 어려운 분야나 환경적, 경제적 그리고 기술적으로 기존의 리사이클기술의 적용이 어려운 분야에 적용이 가능하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 fungi의 일종인 *Asperigillus niger*를 이용하여 폐전자기기 스크랩중 Cu, Zn, Al, Sn, Pb, Co, Ni, Fe 성분의 침출거동을 조사하여 Cu 등의 유가금속을 효과적으로 분리·회수를 하고자 하였으며, 먼저 유기산(Citric acid 및 Oxalic acid)을 이용한 화학적 침출법에 의해 각 금속의 침출거동을 조사하고 이어 *Asperigillus niger*를 이용하여 전자스�크랩에서 각 금속의 침출거동을 조사하여 최적 침출 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 균주배양

본 실험에서 사용한 곰팡이균은 *Asperigillus niger*(KCTC6982;ATCC 1015)를 구입하여 사용하였으며 균의 배양을 위해서 Sucrose medium을 사용하여 250ml Erlenmeyer flasks에서 30℃에서 180rpm으로 2-3일 배양하였다. Sucrose medium의 표준조성은 다음과 같다. Sucros (100g/L); NaNO₃ (1.5g/L); K₂HPO₄ (0.5g/L); MgSO₄·7H₂O (0.025g/L); KCl (0.025g/L); and yeast extract (1.6g/L).

2.2 침출실험

*Asperigillus niger*에 의한 Cu, Ni, Zn, Al, Sn, Pb 그리고 Co 금속의 침출거동을 고찰하기 위해 먼저 일정농도의 Citric acid 및 Oxalic acid를 이용하여 전자스크랩 분말의 화학적 침출 실험을 실시하였다. 그리고 *Asperigillus niger*에 의한 침출실험을 실시하였는데 실험방법으로는 250ml 삼각플라스크에 Sucrose medium를 100ml 첨가하고, 배양시킨 균체농축액을 접종한 후 일정량의 폐기물을 첨가하여 침출실험을 실시하였다. 침출은 Shaking incubater에서 30℃에서 180rpm으로 반응시켰다. 일정시간 반응을 시킨 후 침출액의 pH를 측정하고 시료를 채취하여 금속이온의 농도를 ICP-AES를 이용하여 측정하였다. 이때 사용한 전자스크랩 시료는 국내의 R사에서 전처리를 거친것으로 -35mesh로 체질하여 사용하였으며 분석치는 Table 1과 같다.

Table 1. Concentration of elements in samples (Unit : ppm)

Al	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
2,057	3,500	125	111.5	3,415	810	1,095	800

3. 실험결과 및 고찰

3.1 균주 배양

Sucrose medium을 사용하여 250ml Erlenmeyer flasks에서 30℃에서 180rpm으로 3일 배양한 결과 그림 1과 같은 균주를 배양할 수 있었는데 그림에서 알 수 있듯이 균주가 마치 포도송이 처럼 구형의 형태로 배양되었다. 또한 그림 2에는 300배로 확대하여 관찰한 균주를 나타내었는데 마치 미세한 실모양의 형태가 엮힌 듯한 형상을 보이고 있다. 한편 *Aspergillus niger* 가 배양됨에 따라 유기산(Citric acid 및 Oxalic acid)가 생성됨을 확인하였으며, 25일 경과 후에 약 0.005M의 Oxalate 와 0.2M의 Citrate가 생성되었는데 이수치는 H. Brandl¹⁾ 등의 연구결과와 유사하다.

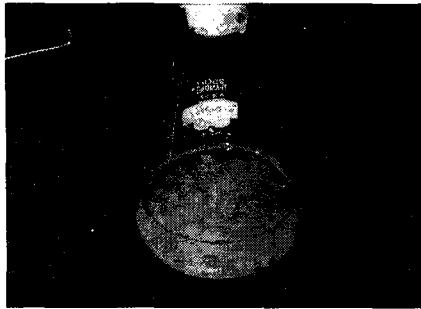


Fig.1 *Aspergillus niger* after 3days incubation.

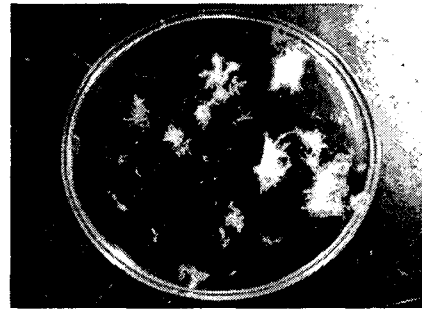


Fig.2 *Aspergillus niger's* Aggregated mycelium on plate. X300(Nikon Eclipse E600)

3.2 유기산에 의한 화학적 침출(Chemical leaching with organic acids)

3.2.1 Citric acid에 의한 침출

1) Citric acid 농도변화 영향

*Aspergillus niger*에 의한 금속침출반응은 *Aspergillus niger*의 신진대사 작용을 통해 유기산(Citric 및 Oxalic acid)을 생성하며, 이러한 유기산에 의해 금속이 침출된다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 기초 연구의 일환으로 각 유기산에 의한 금속 침출거동을 조사하고자 먼저 Citric acid의 농도 변화에 따른 각 금속의 침출율을 고찰하였다. 표 2에 고액 농도(Pulp density)가 50g/L로 유지하고 Citric acid를 0.01M에서 0.5M까지 변화시키면서 각 금속의 침출율을 조사한 결과를 나타내었다. 이때 침출반응온도는 30℃, 그리고 반응시간은 24시간을 유지하였다. 표에서 알 수 있듯이 각 금속의 침출율은 Citric acid 농도에 따라 증가하는 경향을 보이고 있으며 본 실험 결과 citric acid농도가 0.1M에서 Cu의 침출율이 가장 높게 나타났다. 한편 Co, Cu, Sn 그리고 Pb의 경우는 비교적 높은 침출율을 보이고 있으나 Al, Fe, Ni, Zn 등은 비교적 낮은 침출율을 보이고 있어 Co, Cu, Sn 등을 선택적으로 침출할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

Table 2. Leaching percent(%) of metal ions at different citric acid concentrations.

	Al	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
0.01M	3.1	6.7	67.2	5.9	7.5	6.2	18.2	10.0
0.025M	4.5	9.5	85.4	11.8	30.4	13.2	54.8	20.5
0.05M	4.9	14.5	96.0	12.5	44.5	15.1	88.3	45.3
0.1M	6.7	20.2	99.0	23.2	77.9	20.2	93.0	60.3
0.25M	8.5	25.3	98.5	27.0	67.1	24.4	94.7	71.0
0.5M	11.4	34.0	99.5	31.8	61.2	31.6	99.0	80.0

2) 고액농도(Pulp density) 변화 영향

표 3은 고액농도(pulp density) 변화에 따른 각 금속의 침출율을 조사하기 위하여 Citric acid 농도가 0.1M 이고 30℃에서 24시간 반응시킨 결과이다. 고액농도가 증가함에 따라 각 금속의 침출율은 감소하는 경향을 보이고 있는데 특히 Cu의 경우는 20g/L의 경우 80%의 침출율을 보이다가 100g/L에서는 24.7%로 급격히 감소하였으며, Pb의 경우는 침출율의 감소 경향이 현저하였다. 따라서 본 실험 결과 고액농도는 50g/L정도로 유지하는것이 적당하다는 것을 알 수 있었다.

Table 3. Leaching percent(%) of metal ions at different pulp density.

Pulp density	Al	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
20g/L	9.8	18.9	99.0	20.0	80.0	20.6	94.5	68.0
50g/L	6.7	20.2	99.0	23.2	77.9	20.2	93.0	60.3
75g/L	8.0	22.4	86.4	14.9	30.0	21.6	90.4	34.1
100g/L	8.0	20.0	81.2	12.6	24.7	18.7	84.1	10.8

3) 반응시간 영향

침출반응시간에 따른 각 금속의 침출율을 고찰하기 위해 고액농도 50g/L에서 0.1M Citric acid를 이용하여 30℃에서 반응시킨 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림으로부터 Al, Zn, Fe, Ni의 경우는 침출율이 20%이하이며 반응초기 침출율이 증가하여 거의 일정한 값을 보이고 있고, Cu, Co, Sn 그리고 Pb의 경우는 24시간 경과시까지는 침출율이 급격히 증가하다 그 이후에는 그다지 큰 변화가 없는 것으로 관찰 되었다. 따라서 본 실험 결과 반응시간은 24시간(1일) 정도가 적당함을 알 수 있었다.

4) 온도(Temperature) 영향

침출반응온도 변화에 따라 각 금속의 침출율을 고찰하기 위해 고액농도를 50g/L으로 유지하고 0.1M Citric acid를 이용하여 24시간 반응시킨 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림으로부터 침출반응온도가 증가함에 따라 Cu 및 Pb의 침출율은 감소하는 경향을 보이고 있어 온도 증가가 Cu 및 Pb의 침출에는 역효과가 있다는 것을 알 수 있었다. 한편 Al, Ni, Zn의 경우는 온도 증가에 따라 침출율이 증가하는 경향을 보이고 Co 및 Fe는 침출율에 큰 변화가 없다는 것을 확인 하였다. 따라서 본 실험 결과 Cu, Co, Sn 등의 유가금속 회수를 위한 침출시 반응온도는 30℃가 적당함을 알 수 있었다.

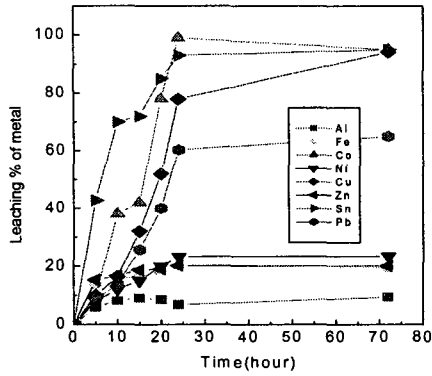


Fig. 3. Leaching percent(%) of metal ions at different reaction times.

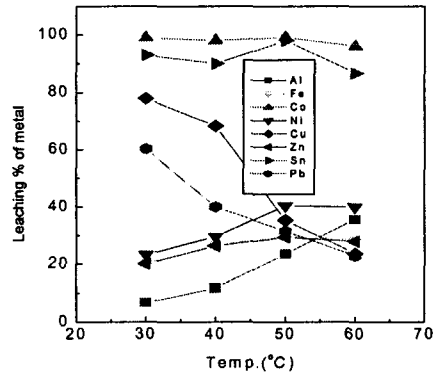


Fig. 4. Leaching percent(%) of metal ions at different temperatures.

3.2.2 Oxalic acid에 의한 침출

유기산의 일종인 Oxalic acid를 이용하여 각 금속의 침출거동을 조사하고자 고액농도 50g/L에서 Oxalic acid의 농도 변화에 따라 실험한 결과를 표 4에 나타내었다. 이때 반응온도는 30°C이고 반응시간은 24시간 유지하였다. 표에서 알 수 있듯이 0.5M Oxalic acid를 이용하여 침출할 경우 Al과 Sn의 침출율은 85%이상 가능하나 Cu 3.0%내외, Fe 3.5%, Co 6.9%, Pb 2.1%, Zn 및 Ni는 1%미만으로 침출율이 미미하였다. 따라서 Al과 Sn의 선택적 침출이 가능함을 알 수 있다. 그러나 회수를 목적으로 하는 Cu의 경우는 침출율이 매우 저조하기 때문에 회수가 어렵다는 것을 알 수 있었으며, Co의 경우는 안정한 코발트옥살레이트 화합물이 형성되기 때문에 침출율이 다소 낮게 나타나는 것으로 생각된다.

Table 4. Leaching percent(%) of metal ions at different Oxalic acid concentrations.

	Al	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
0.05M	4.3	0.4	8.0	nd	3.9	1.0	nd	nd
0.1M	23.2	1.4	6.2	nd	2.7	1.1	nd	nd
0.25M	72.9	8.7	16.0	nd	2.2	2.1	59.2	2.1
0.5M	85.3	3.5	6.9	nd	2.8	0.9	86.3	2.1

3.2.3 혼합산에 의한 침출

Aspergillus niger의 신진대사 작용을 통해 실제로 유기산(citric 및 oxalic acid)을 생성하게 되는데 이러한 Citric acid나 Oxalic acid가 단독으로 생성되는 것이 아니라 혼합산으로 생성이 되기 때문에 혼합산에 의한 각 금속의 침출거동을 조사하였다.

표 5는 0.1M Citric acid에 여러 가지 농도의 Oxalic acid를 혼합하여 침출 반응 결과를 나타낸 것이다. 표의 결과에서 알 수 있듯이 Oxalic acid의 농도가 증가함에 따라 Al의 침출율만 개선되고, Sn은 큰 효과가 없었으며 나머지 금속 성분의 침출율은 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서 Cu의 침출율을 높이기 위해서는 Citric acid가 단독으로 생성되는 조건이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

Table 5. Leaching percent(%) of metal ions at different organic acid mixtures.

(Pulp density : 50g/L , Temp: 30 C, Time : 24hr)

Oxalic acid	Al	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
0 M O.A	6.7	20.2	99.0	23.2	77.9	20.2	93.0	60.3
0.01M O.A	11.4	20.8	85.6	20.0	50.7	20.8	89.1	25.3
0.05M O.A	22.6	12.7	34.4	9.0	8.3	4.4	83.0	15.6
0.1 M O.A	37.6	8.5	27.2	5.4	3.4	3.1	87.2	8.9

3.3. Aspergillus niger에 의한 미생물 침출

3.3.1. 반응시간 영향

그림 5은 초기 고액농도가 50g/L, 30℃에서 Aspergillus niger를 접종시키 후 반응시간 변화에 따라 각 금속의 침출율의 거동을 조사한 것이다. 그림으로부터 각 금속의 경우 반응시간 경과와 함께 침출율은 증가하는 경향을 보이고 있는데, Co의 경우 25일 경과 후 90%이상의 침출율을 나타내고 Cu의 경우는 35일 이후에 90% 이상의 침출율을 보이고 있으며 50일 지난 후 Co 및 Cu의 경우는 95%이상의 침출율을 보이고 있다. 한편, 기타 금속의 경우 반응시간과 더불어 침출율의 증가 현상은 미미하였는데 Al, Pb, Sn의 경우 25-35%, Zn는 15.1% 그리고 Ni의 경우는 9%, Fe의 경우는 3%미만의 침출율을 나타냈다. 이러한 경향은 Citric acid를 사용한 화학적 침출 실험의 결과와 비슷한 경향을 보이고 있으나 Sn 및 Pb의 침출율이 다소 낮게 나타났다.

3.3.2 고액농도(Pulp density) 영향

고액농도 변화에 따라 각 금속의 침출율의 영향을 고찰하기 위해 고액농도를 70g/L까지 변화시키면서 50일간 침출 실험한 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림으로부터 Co 및 Cu의 경우 50g/L까지 95%이상의 높은 침출율을 나타내었으나 더 이상 폐기물양이 증가하면 오히려 침출율이 감소하는 경향을 보이고 있고 Sn의 경우도 30g/L까지는 침출율이 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있다. 한편 Pb 와 Al의 경우는 고액농도의 증가와 더불어 꾸준히 침출율이 증가하는 경향을 보이고 있으나 Ni의 경우는 반대로 감소하는 경향을 보이고

있다. 기타 Fe 및 Zn의 경우는 침출율에 큰차이가 없었다. 따라서 상기 결과로부터 Cu를 회수하는 데는 고액농도를 50g/L로 유지하는 것이 바람직하다고 생각한다.

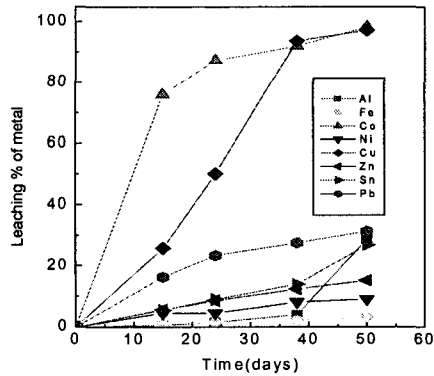


Fig. 5. Leaching percent(%) of metal ions at different reaction times.

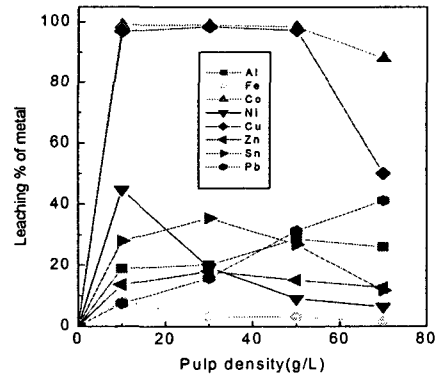


Fig. 6. Leaching percent(%) of metal ions at different pulp densities.

3.3.3 침출액의 pH 변화

*Aspergillus niger*를 집중시키고 배양하면서 고액농도를 변화시키면서 침출액의 pH 변화를 관찰하였는데 이에 대한 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림으로부터 초기 pH는 5.5~6.0 사이의 값을 나타내었 으며 반응개시후 3일까지는 pH가 감소하는 경향을 보이다가 다시 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 고액농도가 증가함에 따라 pH값이 많이 증가하는 경향을 보이고 있는데 이것은 폐기물중의 산화물의 영향이라고 생각된다.

3.4 침출잔사 분석

*Aspergillus niger*에 의한 전자스크랩의 침출반응 후에 침출잔사의 형태를 관찰하기 위하여 침전물을 여과하여 건조시킨 후 X-ray회절 실험결과를 그림 8에 나타내었다. 시료는 폐기물의 고액농도 50g/L에서 20일간 침출실험 결과인데 그림으로부터 침출잔사의 주성분으로는 Cu와 Fe 그리고 Ni의 화합물과 Sn, Pb, Al, Zn 등이 단독성분으로 존재하고 있는 것으로 관찰되었다.

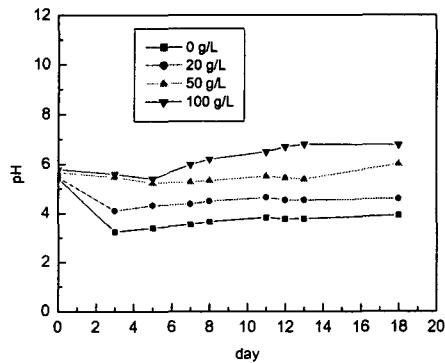


Fig. 7. Variation of pH in leaching solution with time at different pulp densities.(30°C)

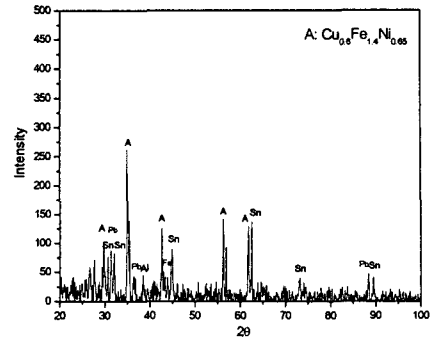


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of leaching residue.

4. 결론

전자스크랩에서 Cu, Co, Zn, Al, Ni, Sn, Pb 등의 유가금속의 침출거동을 고찰하기 위하여 Citric acid 및 Oxalic acid에 의한 화학적 침출 및 *Aspergillus niger*를 이용한 미생물 침출 실험을 실시하였는데, 이에 대해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) *Aspergillus niger*는 Sucrosus medium에서 30°C에서 2-3일 배양에 의해 균주를 얻을 수 있었으며 또한 신진대사 작용에 의해 유기산의 생성을 확인하였는데 25일 경과 후에 약 0.005M oxalate 와 0.2M citrate가 생성됨을 확인하였다.
- 2) 고액농도 50g/L, 30°C에서 30시간, 0.5M Citric acid를 이용하여 화학적 침출을 실시한 결과 Cu, Sn, Pb, Co의 침출율이 85%이상 가능하여 Cu외에 Sn 및 Pb의 회수도 가능하였는데 Citric acid 농도가 0.1M일 때가 가장 효과적임을 알 수 있었다.
- 3) Citric acid를 이용하여 화학적 침출시 침출반응온도가 증가함에 따라 Cu 및 Pb의 침출율은 감소하며, Al, Ni, Zn의 경우는 증가하고 Co 및 Fe는 큰 변화가 없었다. 또한 고액농도변화에 따라 각금속의 침출율은 영향이 있으며 Cu의 경우 50g/L까지 침출효과가 좋았으며 더 이상 폐기물양이 증가하면 오히려 침출율이 감소하였다.
- 4) 고액농도 50g/L에서 30°C에서 24시간, 0.5M Oxalic acid를 이용하여 화학적 침출을 실시한 결과 Al 과 Sn의 침출율은 85%이상이었고, Cu 3.0%내외, Fe 4.0%, Co 7.0%, Pb 3.0%, Zn 및 Ni은 1%미만 으로 침출율이 미미하였다. 따라서 Sn 및 Al을 회수시에는 Oxalic acid가 효과적이나 Cu, Co 등의 유가금속의 침출율은 낮았다.
- 5) 고액농도 50g/L에서 50일간 *Aspergillus niger*를 첨가하여 반응시킨 결과 Cu 및 Co의 경우 95%이상의 침출율을 보이고 있고 Al, Pb, Sn의 경우는 25-35%, Zn는 15.1% 그리고 Ni의 경우는 9%, Fe의 경우는 3%미만의 침출율을 나타냈다.

- 6) *Aspergillus niger* 에 의한 전자스크랩의 침출반응후의 침출잔사를 X-ray분석 결과 주성분으로는 Cu와 Fe 그리고 Ni의 화합물과 Sn, Pb, Al, Zn 등이 단독성분으로 존재하고 있는 것으로 관찰되었다.

참고문헌

1. H. Brandl, R. Bosshard, M. Wegmann 2001, "Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi" *Hydrometallurgy* 59, 319-326.
2. Z. Golab and B. Orłowska, 1988 "The effect of amino and organic acids produced by the selected microorganism on metal leaching" *ACTA MICROBIOLOGICA POLONICA* 37, 1, 83-91.
3. Wolfgang Burgstaller and Franz Schinner, 1993, "Leaching of metals with fungi" *Journal of Biotechnology*, 27, 91-116.
4. L.B. Sukla and Vinita Panchanadikar, 1993, "Bioleaching of lateritic nickel ore using a heterotrophic micro-organism" *Hydrometallurgy*, 32, 373-379.
5. K. D. Metha, B.D. Pandey and Premchand, 1999, "Bio-assisted leaching of Copper, Nickel and Cobalt from Copper Converter Slag" *Materials Transactions, JIM*, 40(3), 214-221.
6. A.E. Torma and A.K. Singh, 1993, "Acidolysis of coal fly ash by *Aspergillus niger*" *Fuel*, 72(12), 1625-1630.
7. I.M. Castro, J.L.R. Fietto, R.X. Vieira, M.J.M. Tropa, L.M.M. Campos, E.B. Paniago, R.L. Brandao, 2000, "Bioleaching of Zinc and nickel from silicates using *Aspergillus niger* cultures." 57, 39-49.
8. C. Acharya, R.N. Kar, L.B. Sukla, 2003, "Studies on reaction mechanism of bioleaching of manganese ore" 16, 1027-1030.
9. H. Strasser, Wolfgang Burgstaller and F. Schinner, 1994, "High yield production of oxalic acid for metal leaching processes by *Aspergillus niger*" *FEMS Microbiology Letters*, 119, 365-370.
10. C. Cameselle, M.T. Ricart, M.J. Numnez, J.M. Lema, 2003, "Iron removal from kaolin. Comparison between "in 나셔" and "two-stage" bioleaching processes" 68, 97-105.