

低品位 銅鑛石의 細菌浸出에 關한 研究(第 4 報)

— *Ferrobacillus ferrooxidans*의 銅鑛石 浸出實驗 —

*朴元玖·李康淳

(*韓國科學技術研究所·韓國原子力研究所, 放射線生物學研究室)

A Study on Bacterial Leaching of Low-Grade Copper Mineral (IV)

— Leaching of Copper Mineral by *Ferrobacillus ferrooxidans* —

*PARK, Won Koo, and Kang Soon RHEE

(*Korea Institute of Science and Technology ·

Radiation Biology Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute)

ABSTRACT

With the gradual expansion of copper demands, the utilization of enormous ton-nages of waste copper mineral containing up to 0.5% copper becomes available.

In order to investigate the possibilities on the application of bacterial leaching method to waste dumps or abandoned mines, the authors had carried out microbial leaching of copper minerals by *F. ferrooxidans* isolated from the Dalsung copper mine water.

The results obtained were as follows:

1. The copper extraction rate from the Dalsung chalcopyrite has been a little accerelated by using flasks in place of percolators.
2. The percentage of copper extracted from the Dalsung chalcopyrite sample was 100% in 30 days in the presence of iron-oxidizing bacteria *F. ferrooxidans* while 9.27% in the absence of bacteria.
3. *F. ferrooxidans* was capable of producing sufficient quantities of ferric sulfate and sulfuric acid from ferrous iron to bring about the dissolution of 100% of copper from the Dalsung chalcopyrite.

緒 論

Chalcopyrite와 같은 一次 硫化銅鑛은 浮遊度와 疎水性이 크고 酸 또는 알카리에 溶解도가 比較的 작아 浮遊選鑛法이 適當하지 만 bornite, covellite 등과 같은 二次銅鑛이나 malachite, azurite 등과 같은 酸化銅鑛은 一次 硫化銅鑛과는 正反對의 性質을 가지고 있어 酸 또는 알카리性 浸出液을 利用한 化學的處理法으로 쉽게 處理할 수 있다.

이같은 化學的處理方法의 하나로서 特殊 細菌을 利用한 細菌浸出法이 研究 開發되었

으며 이는 細菌이 代謝過程中에 黃酸第 2 鐵 및 黃酸을 生成하여 이들 生成物이 銅鑛石 浸出劑로 作用하여 黃酸銅을 浸出시키는 原理를 利用한 方法이다.

銅鑛石 浸出에 關與하는 浸出劑로는 NaCN, Ca(CN)₂ 및 aero brand cyanide 등과 같은 알카리性 浸出劑 또는 HNO₃ 및 H₂SO₄ 등과 같은 酸性 浸出劑 등이 있으나 細菌浸出에 있어서 主要한 酸化劑로는 酸素, 黃酸第 2 鐵 및 細菌등(Woodcock, 1967)을 들 수 있다.

이들 細菌이 銅鑛石으로부터 黃酸銅을 浸出시키는데는 鑛石의 銅含量 및 性狀, 浸出

液의 酸度, Fe^{++} 및 Fe^{+++} 의 含量, 溶存酸素量, 細菌의 活性 및 營養등 여러 要因들이 關與하고 있기 때문에 지금까지 報告된 浸出成績들도 報告者에 따라 다르다.

Sullivan(1933)은 黃酸第2鐵에 의한 銅鑛石 浸出實驗에서 15日間 浸出し킴으로써 bornite 99%, chalcocite 96%, chalcopyrite 22% 및 covellite 37%의 銅浸出率을 各各實驗하여 報告한 바 있다.

한편 Russell and Trussell (1963) 및 Sutton and Corrick (1964) 등은 細菌을 利用한 chalcopyrite 浸出에서 50日間の 浸出로서 40%의 浸出率을 얻은바 있으나 Duncan and Trussell(1964) 등은 12日間の 浸出로서 56% 그리고 26日間の 浸出로서 100%의 浸出率을 各各 報告한 바 있다.

이같은 銅鑛石 浸出率의 差異는 細菌의 活性, 細菌培養方法(靜置培養 또는 振盪培養), 浸出方法(flask 浸出 또는 percolator 浸出) 등 實驗條件의 差異에 크게 起因되며 더욱이 界面活性劑(Duncan, Trussell, and Walden, 1964) 및 浸出抑制因子(Razzell and Trussell, 1963) 등도 重要한 浸出率 增減要因으로 報告되고 있다.

우리나라에 있어서의 銅鑛石 浸出에 관한 研究로는 孫(1969) 등의 H_2SO_4 溶液을 溶劑로 使用한 酸化銅鑛의 處理報告, 李(1970) 등의 國內 銅鑛山으로부터 分離한 鐵酸化細菌에 의한 銅鑛石 浸出 報告 및 孫(1971) 등의 $NaCN$ 溶液을 利用한 酸化銅鑛의 浸出 報告가 있을 뿐이다.

著者들은 國內 銅鑛山 坑內水로부터 分離 同定한 鐵酸化細菌 *F. ferrooxidans*의 銅鑛石 浸出能을 實驗하여 다음과 같은 成績을 얻었기에 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 鑛石試料

達城 및 馬山鑛山에서 採取한 銅鑛石을 ball mill로 粉碎하여 U.S. standard sieve (The W.S. Tylor Co. 製造)에 넣고 sieve shaker(Soil Test Inc. U.S.A.)에 攪拌하여

-100+150mesh 및 -325mesh의 原鑛石을 얻어 實驗에 使用하였다.

2. 接種 細菌液

達城鑛山 坑內水로부터 分離 同定한 鐵酸化細菌 *F. ferrooxidans*, R-1 (Rhee *et al.*, 1973)을 9K培養液(Silverman and Lundgren, 1959)에 5日間 培養하여 Lazaroff (1963) 方法에 依하여 12,000 rpm에서 30分間 遠心分離(International centrifuge, PR-2)하고 묽은 黃酸溶液(pH 2.5)으로 2回 洗滌한 후 100倍 濃縮하여 最終 接種試料로 使用하였다.

3. 浸出實驗

(1) 黃酸第2鐵에 依한 浸出

150ml 容 round flask에 一定濃度의 浸出液($Fe_2(SO_4)_3$ 溶液) 100ml를 넣은 후 고르게 混合된 鑛石試料 一定量을 加하여 攪拌(Griffin flask shaker, Griffin & George Ltd.) 하였다.

(2) 細菌에 依한 浸出

500ml 容 滅菌 flask 및 percolator(直徑 5cm, 길이 30cm)에 9K 培養液(salt media, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 添加하지 않음) 500ml씩을 넣은 후 鑛石試料 8gm씩을 各各의 浸出容器에 넣고 濃黃酸溶液으로 pH 2.5~2.6으로 調整한 후 여기에 接種細菌溶液 5ml씩을 接種하여 28°C 恒溫培養室에서 4週間 通氣(350ml/min) 培養하였다.

上記 實驗에서 最適 浸出條件을 얻은 후 本實驗을 實施하였다.

即 2,000ml 容 volumetric flask에 9K 培養液(salt media) 2,000ml씩을 넣고 達城鑛石試料 20gm 加하여 pH 3.0으로 固定한 후 實驗群에는 接種細菌溶液 20ml를, 對照群에는 滅菌한 接種細菌溶液 20ml를 各各 接種하여 28°C 恒溫培養室에서 30日間 通氣(800ml/min) 培養하였다.

4. 分析方法

一定時間 攪拌 또는 通氣培養하여 浸出し킨 후 浸出液을 2,000rpm에서 10分間 遠心分離(International centrifuge, PR-1)하여 上清液을 採取하여 分析하였다.

pH 測定은 Beckman pH meter, Model 72를 使用하였고 浸出液中の Fe⁺⁺⁺, Fe total 및 Cu⁺⁺ 測定은 Beck(1960) 및 Mehlig (1941)에 依한 比色法을 利用하여 Beckman spectrophotometer, Model B type 를 使用하여 測定하였다.

結果 및 考察

1. 黃酸第2鐵에 의한 浸出率

本 浸出實驗에 使用한 達城 및 馬山鑛山 原鑛石의 銅 및 鐵含量을 化學 分析한 成績은 Table 1과 같이 馬山鑛山 原鑛石의 銅 및 鐵의 含量이 共히 높았다.

Table 1. Copper and iron contents of ore samples

Mine	Component(%)	
	Cu	Fe
Dalsung	3.02	9.24
Masan	14.77	28.29

이들 鑛石을 마쇄기로 粉碎한 것을 희석 濃度를 달리한 黃酸第2鐵溶液에 浸出시켜 pH의 變化 및 銅溶出을 實驗한 成績은 Table 2에서 보는 바와 같다.

Table 2. Leaching of copper mineral by ferric sulfate solution

Leaching solution		Ore sample	Pregnant solution after 2 hrs extraction		
%	pH		pH	Copper extracted	
				mg/ml	%
0	5.80	Dalsung	6.35	0.035	0.529
		Masan	6.60	0.069	0.546
0.5	2.05	Dalsung	4.23	0.182	2.750
		Masan	4.80	0.205	1.617
1.0	1.80	Dalsung	3.05	0.190	2.871
		Masan	3.78	0.932	7.359
1.5	1.65	Dalsung	2.12	0.200	3.022
		Masan	3.59	1.104	8.717
2.0	1.58	Dalsung	1.92	0.212	3.203
		Masan	2.70	1.442	11.387
2.5	1.55	Dalsung	1.86	0.193	2.916
		Masan	2.52	1.600	12.632
3.0	1.54	Dalsung	1.84	0.184	2.780
		Masan	2.48	1.590	12.555
3.5	1.54	Dalsung	1.83	0.178	2.680
		Masan	2.46	1.562	12.335

Leaching conditions : Ore sample size —325 mesh
 Leaching solution Fe₂(SO₄)₃
 Leaching pulp density 10%
 Leaching temperature Room temperature
 Leaching time 2 hrs

馬山鑛石에서는 2.5% 黃酸第2鐵 浸出液에서 12.632%, 達城鑛石에서는 2.0% 黃酸第2鐵 浸出液에서 3.203%로 各各 가장

높은 浸出率을 나타내었으며 일반적으로 馬山鑛石이 達城鑛石에 비하여 높은 浸出率을 나타내었다.

Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 2時間 浸出後 達城鑛石에서는 pH가 약간 上昇 하였으나 馬山鑛石에서는 相當한 pH의 上昇을 나타내어 銅浸出率의 低下를 誘發할 것으로 期待되나 오히려 높은 浸出率을 나타내었다.

더우기 黃酸第 2 鐵의 濃度가 增加할수록 浸出率도 上昇하여 達城鑛石에서는 2.0% 浸出液에서, 馬山鑛石에서는 2.5% 浸出液에서 各各 가장 높은 浸出率을 나타내었으며 그 以上の 浸出液에서는 오히려 若干씩 低下하는 傾向으로보아 浸出液의 pH와 銅浸出率間에 比例性을 認定할 수 없었다.

Wartman and Roberson(1944)에 의하면 浸出液內에 存在하는 Fe⁺⁺⁺ 및 H⁺는 原鑛石中에 存在하는 Fe와 反應하여 Fe⁺⁺로의 還元 및 酸의 消耗을 誘發하여 Table 1에서 보는 바와 같이 馬山鑛石은 達城鑛石에 比하여 多量의 Fe를 含有하고 있기 때문에 pH의 上昇이 큰 것으로 생각된다.

이같은 Fe⁺⁺⁺의 還元 및 酸의 消耗는 浸出液의 solvent power를 低下시키며(Taylor and Whelan, 1943) 그 結果 浸出率의 低下

를 招來하는 것이 보통이나 達城鑛石에서 보다 馬山鑛石에서 보다 높은 浸出率을 나타낸 것은 馬山鑛石이 高品位의 銅鑛石이며 또한 黃酸第 2 鐵에 의하여 쉽게 溶解되는 chalcocite 및 bornite를 主成分으로 하고 있는 反面 達城鑛石은 低品位이며 또한 chalcopyrite로 이루어져 있기 때문인 것으로 생각된다.

2. 細菌에 依한 浸出率

F. ferrooxidans 에 依한 銅鑛石 浸出率을 實驗하기 爲해 接種한 細菌溶液의 分析 成績은 Table 3과 같이 全鐵量 8.9mg/ml, pH 2.2 및 細菌數 7.1×10⁷cell/ml 로서 이

Table 3. Chemical analysis of inoculum

Component(mg/ml)				pH	No. of cell (× 10 ⁷ cell/ml)
Cu	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Fe total		
0	0	8.9	8.9	2.2	7.1

溶液 5ml를 9K培養液 500ml를 含有한 percolator 와 flask에 各各 接種하여 浸出容器를 달리한 銅鑛石 浸出率을 比較 實驗한 成績은 Table 4 및 5에서 보는 바와 같다.

Table 4. Copper extraction from copper minerals by *F. ferrooxidans* in percolator leaching

Leaching time (day)	pH			No. of cell (x10 ⁵ cell/ml)			Extraction of copper (mg/ml, %)				Extraction of iron (mg/ml)				
	0	14	28	0	14	28	14		28		14		28		
							mg/ml	%	mg/ml	%	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	
Dalsung	-100+150	2.6	3.05	3.18	1.0	39.2	86.2	0.160	39.72	0.194	48.15	0	0.014	0	0.145
	-325	2.6	2.91	2.94	1.0	172.4	164.4	0.194	48.15	0.212	52.66	0	0.015	0	0.146
Masan	-100+150	2.6	2.68	2.80	1.0	32.5	68.7	0.380	19.30	0.484	24.58	0	0.232	0	0.584
	-325	2.6	2.48	2.50	1.0	84.8	114.2	0.463	23.51	0.630	32.00	0	0.312	0.160	0.817

Table 5. Copper extraction of copper minerals by *F. ferrooxidans* in flask leaching

Leaching time (day)	pH			No. of cell (x10 ⁵ cell/ml)			Extraction of copper (mg/ml, %)				Extraction of iron (mg/ml)				
	0	14	28	0	14	28	14		28		14		28		
							mg/ml	%	mg/ml	%	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	
Dalsung	-100+150	2.5	2.98	2.83	1.0	24.6	98.8	0.115	23.81	0.218	45.13	0	0	0	0.058
	-325	2.5	2.72	2.68	1.0	13.6	111.2	0.255	52.80	0.367	75.98	0.006	0.023	0.020	0.292
Masan	-100+150	2.5	2.58	2.38	1.0	21.2	134.4	0.104	4.40	0.159	6.73	0	0	0	0.044
	-325	2.5	2.68	2.40	1.0	13.0	151.6	0.521	22.05	0.737	31.19	0	0.044	0	0.423

Table 4 및 5에서 볼 수 있는 바와 같이 percolator 및 flask 浸出에서 다같이 14日 까지 pH가 上昇하였으며 그후 浸出日이 經過함에 따라 percolator에서는 pH가 계속 上昇하였으나 flask에서는 漸次 低下하였다.

浸出日이 經過함에 따라 菌體數 및 銅浸出率의 增加를 나타내었으며 鑛石 試料의 크기가 작은 實驗群에서 보다 높은 浸出率을 나타내었다.

또한 鐵浸出에 있어서는 浸出日이 經過함에 따라 Fe⁺⁺의 含量은 全無하거나 微量으로 存在하였으나 Fe⁺⁺⁺의 含量은 계속적으로 增加하여 全鐵量의 大部分이 Fe⁺⁺⁺의 形態로 存在하고 있어 細菌에 의한 Fe⁺⁺의 酸化를 認識할 수 있었다.

Table 4 및 5에서 보는 바와 같이 銅浸出率에 있어서는 達城鑛石 試料는 flask 浸出에서, 馬山鑛石 試料는 percolator 浸出에서 若干의 높은 浸出率을 나타내었으며 一般의 達城鑛石 試料가 馬山鑛石 試料에 比하여 顯著하게 높은 浸出率을 나타내었다.

前述한 바와 같이 黃酸第2鐵에 의한 銅浸出率은 Table 2에서 보는 바와 같이 浸出液의 pH가 2.0 以上에서는 達城鑛石 試料가, 浸出液의 pH가 1.0 以下에서는 馬山鑛石 試料가 各各 높은 浸出率을 나타내었으나 細菌에 의한 銅鑛石 浸出은 Table 4 및 5에서와 같이 浸出液의 pH가 2.40~3.18 로서 達城鑛石 試料가 높은 銅浸出率을 나타내었다.

이로서 達城鑛石 試料는 비교적 弱酸性 浸出液에서 쉽게 浸出되는 鑛石으로 構成되어 있으며 馬山鑛石 試料는 弱酸性 浸出液에 難溶인 鑛石으로 이루어져 있음을 推測할 수 있었다.

本實驗 結果 細菌에 의한 浸出率이 높은 達城鑛石(-325 mesh) 試料를 使用하여 2,000 ml 容 flask 浸出 實驗成績은 Fig. 1에서 보는 바와 같다.

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 銅浸出

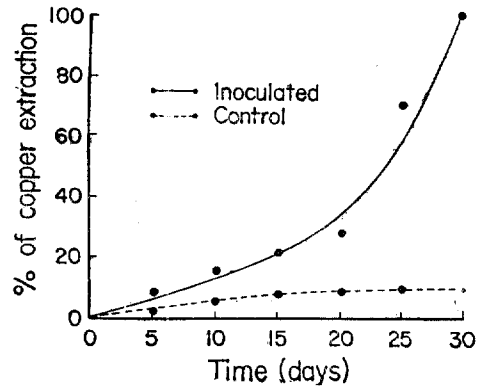
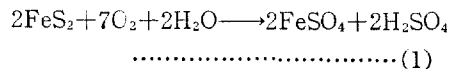


Fig. 1. Copper extracted from the Dalsung ore (-325 mesh) by *F. ferrooxidans*.

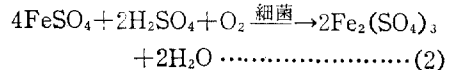
率은 30日間 浸出로서 對照群 9.27%에 比하여 細菌接種群은 100%의 浸出率을 나타내었다.

Ferric sulfate는 copper sulfide의 有效한 浸出劑로 使用되고 있으며 더우기 이 ferric sulfate는 普通 堆積 自體內에서 細菌에 의하여 生成되는 利點이 있어 經濟的인 浸出劑의 하나이다.

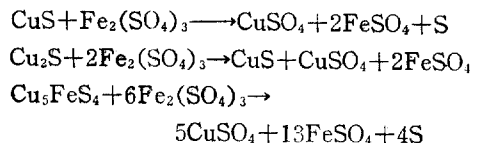
銅鑛石 浸出劑인 酸素, 黃酸第2鐵 및 細菌등에 의한 浸出機轉에 관한 Sutton and Corrick(1964)의 報告에 의하면 反應(1)에 의하여 pyrite는 酸素 및 물의 存在下에서 黃酸第1鐵 및 黃酸으로 서서히 酸化된 후

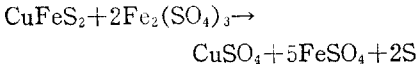


反應(2)와 같이 鐵酸化細菌이 이들 生成物을 黃酸第2鐵로 酸化하는데 觸媒의 作用하여



生成된 黃酸第2鐵은 다음과 같은 反應에 의하여 covellite, chalcocite, bornite 및 chalcopyrite 등의 銅鑛石을 浸出한다고 한다.





Kuznetsov, Ivanov and Lyalikova (1963) 등은 細菌에 의한 硫化銅鑛石 浸出實驗에서 covellite, chalcocite, chalcopyrite, bornite 의 순서로 細菌에 의한 酸化能이 크다고 하였으며 Razzell and Trussell (1963) 등은 細菌에 의한 chalcopyrite 浸出에서 不溶의 copper-iron complex 가 形成되어完

全 浸出이 不可能하였다고 報告한 바 있으나 Duncan and Trussell (1964) 등은 100%의 浸出率을 얻었다고 한다.

以上の 成績으로 보아 著者들이 達城鑛山 坑內水로부터 分離한 鐵酸化細菌 *F. ferrooxidans* 는 비교적 높은 銅鑛石 浸出活性度를 나타내었으며 따라서 우리나라에서도 細菌浸出에 의한 低品位 銅鑛石의 浸出이 可能할 것으로 생각된다.

摘 要

慶北 達城郡 所在 達城鑛山 坑內水로부터 分離 同定한 鐵酸化細菌 *F. ferrooxidans* 를 利用하여 銅鑛石 浸出實驗을 實施하였던 바 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 銅鑛石 浸出率은 鑛石試料의 크기에 따라 顯著한 差異를 나타내어 -100+150 mesh 의 鑛石試料보다 -325 mesh 鑛石試料에서, 높은 浸出率을 나타내었다.
2. 馬山鑛石 試料는 percolator 浸出에서 達城鑛石 試料는 flask 浸出에서 各各 比較的 높은 浸出率을 나타내었다.
3. 細菌에 의한 達城鑛石 chalcopyrite 의 浸出率은 30日間 浸出로서 100% 浸出되었으나 對照群에서는 9.27%에 불과하였다.

REFERENCE

1. Beck, J.V., 1960. A ferrous-ion oxidizing bacterium, I. Isolation and some general physiological characteristics. *J. Bacteriol.*, **79**, 502-509.
2. Breed, R.S., Murray, E.G.D., and Smith, N. R., 1957. *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*. 7th ed., p.85.
3. Duncan, D.W., and Trussell, P.C., 1964. Advances in the microbiological leaching of sulfide ores. *Can. Metall. Quart.*, **3**, 43-55.
4. Kuznetsov, S. I., Ivanov, M. V., and Lyalikova, N.N., 1963. Introduction to geological microbiology, p.252, McGraw-Hill, N.Y.
5. Lazaroff, N., 1963. Sulfate requirements for iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *J. Bacteriol.*, **85**, 78-83.
6. Mehlig, J.P., 1941. Colorimetric determination of copper with ammonia. *Ind. Eng. Chem.*, Analytical edition, **13**, 533-535.
7. Park, C.H., and Sohn, B.C., 1966. A study on the treatment of copper oxides of Kirido mine. *J. Kor. Inst. Min.*, **6**, 5-14.
8. Razzell, W.E., and Trussell, P.C., 1962. Microbiological leaching of metallic sulfides. *Appl. Microbiol.*, **11**, 105-110.
9. Razzell, W.E., and Trussell, P.C., 1963. Isolation and properties of an iron-oxidizing *Thiobacillus*. *J. Bacteriol.*, **85**, 595-603.
10. Rhee, K. S., Min, B.H., and Chang, C.S., 1970. A study on bacterial leaching of low-grade copper mineral, II. The fundamental research on the recovery of cement copper. MOST-R-70-70-MT.
11. Rhee, K. S., Min, B.H., and Chang, C.S., 1973. A study on bacterial leaching of low-grade copper mineral, III. A survey on the distribution of *Ferrobacillus ferrooxidans*. *Kor. J. Microbiol.*, **11**, 69-78.
12. Silverman, M. P., and Lundgren, D.G., 1959. Studies on the chemosynthetic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*, I. An improved medium and harvesting procedures for securing high cell yields. *J. Bacteriol.*, **7**, 642-647.

13. Sohn, B.C., and Park, C. H., 1971. Copper recovery from low-grade copper oxides. *J. Kor. Inst. Min.*, 8, 77-82.
14. Sullivan, J.D., 1933. Chemical and physical features of copper leaching. *Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs.*, 106, 515-546.
15. Sutton, J.A., and Corrick, J.D., 1963. Leaching copper sulfide minerals with selected autotrophic bacteria. U.S. Bureau of Mines, Rept. Invest., 6423, 1-23.
16. Woodcock, J.T., 1967. Copper waste dump leaching. *Proc. Aust. Inst. Min. Met.* 224, 47-66.
17. Taylor, J.H., and Whelan, P.E., 1943. The leaching of cupreous pyrites and the precipitation of copper at Rio Tinto, Spain. *Trans. Instn. Min. Metall.* 52, 35-71.