

低品位 銅鑛石의 細菌浸出에 關한 研究(第5報)

— 沈澱銅 回收에 대하여 —

閔鳳熙 · *朴元玖 · 李康淳

(韓國原子力研究所, 放射線生物學研究室 · *韓國科學技術研究所)

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

— Recovery of Cement Copper from Pregnant Solution —

MIN, Bong Hee, Won Koo PARK, and Kang Soon RHEE

(Radiation Biology Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute.

*Korea Institute of Science and Technology)

ABSTRACT

It was convinced that with a relatively small capital investment and with a low operating cost, appreciable amounts of cement copper could be produced from low-grade minerals by the application of a bacterial leaching method.

For the recovery of cement copper from the impure pregnant solution, direct precipitation of copper with tin plates by a bacterial leaching method was feasible.

The results obtained were as follows:

- 1) In order to remove the cement copper from the reducing metal, aeration and agitation method were more effective and economic than shaking method.
- 2) The rate of copper recovery from the pregnant solution was accelerated according to increasing quantities of reducing metal. However, the excess of reducing metal reduced the grade of cement copper.
- 3) Among the comparative experiments of copper recovery at each reaction temperature of 10°C, 20°C, and 30°C, the recovery rate of copper at 30°C from the pregnant solution was highest.
- 4) Direct cementation method on iron-containing metal was an excellent method for the recovery of cement copper in bacterial leaching.

緒 論

細菌에 의하여 鑛山의 鑛石을 効果적으로 浸出하고 回收하는 問題는 아직도 細菌浸出法의 큰 難題로 남아 있으며 이에 대한 研究가 活潑히 遂行되고 있다.

Pregnant solution으로 부터 金屬銅을 回收하는 方法으로는 electrowinning(Walden *et al.*, 1959), solvent extraction(Agers *et al.*, 1965, 1966), ion exchange(Quarm,

1954), segregation(Jacobi, 1963) 및 chemical precipitation(Keller, 1965) 등 여러 가지 方法이 있으나 銅含量이 적고 不純物이 多量 存在하는 銅含有坑內水의 沈澱方法으로는 回收率도 낮으며 經濟性이 없기 때문에 이들 方法들의 適用은 困難하며 銅과 鐵의 ion化 傾向差를 利用한 cementation (precipitation) 方法이 크게 實用化되고 있다.

Pregnant solution으로 부터 沈澱銅을 回

收하는 방법은回收하고자 하는金屬의種類, 그金屬의濃度, 다른不純物의性狀 및濃度에 따라 다르지만 現在 cementation 방법을利用하여沈澱銅을回收하고 있는沈澱銅回收槽로는日本小坡鑛業所의laundry type(阿部政雄, 1968), 美國 Kennecott copper corporation의 cone type(Spedden *et al.*, 1966) 및 Pelphs Dodge corporation의 V-trough precipitator(Hogue, 1967) 등 여러가지形態의回收槽가 있다.

Laundry type의回收槽는製造가簡單하며維持費가적게所要되는利點이 있으나 많은人力을 필요로하고比較的品位가 낮은沈澱銅을生産하는短點이 있으며 이를改良한 cone type의回收槽는回收率 및沈澱銅의品位는 높으나 그施設이複雜하고 많은維持費가消耗되기 때문에 쉽게適用할 수 없다.

著者들은低品位銅鑛石으로부터細菌을利用한銅浸出 및回收를目的으로鑛山과 같은特殊環境에棲息하며有用金屬浸出에關與하는細菌 *Ferrotacillus ferrooxidans*를分離同定(Rhee *et al.*, 1970)한 바 있으며 이들細菌의生理的特性(Rhee *et al.*, 1970), 分布(Rhee *et al.*, 1970) 및銅鑛石浸出能(Rhee *et al.*, 1970) 등에 관한結果를 이미報告한 바 있다.

그러하여著者들은細菌에 의하여浸出되는銅含有坑內水로부터沈澱銅을效果的으로回收코자國內製造가簡單하고經濟的으로回收할 수 있는小規模 cementation 裝置를設計製造하여 여러가지回收方法에 따른沈澱銅回收率 및回收된沈澱銅의品位등을比較實驗하였던 바若干의成績을 얻었기에報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. Pregnant solution의 製造

滅菌한 9K培養液(Silverman and Lundgren, 1959)에接種細菌液(Rhee *et al.*, 1970)을 1/100量接種하여 23°C 恒溫培養室에서通氣培養한 후 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 800

ppm Cu 되도록加하여 pregnant solution으로使用하였다.

2. 還元金屬

還元金屬으로는 tin plate(3cm×6cm×0.05cm, 6.40gm)을製造使用하였으며 cementation에 필요한還元金屬의量은表面積을 계산하여回收槽에 넣었다.

3. 沈澱銅回收實驗

2,000ml容 round bottom flask(shaking用) 및 直徑 8cm, 길이 11cm의 유리 jar(aeration 및 agitation用)에 pregnant solution 1000ml를 넣고還元金屬을增減하여 넣은 후 25°C 恒溫室에서 shaking(134 rev/min, shaking distance 7cm), aeration(air 3000ml/min) 및 agitation(1,500rpm) 방법으로 2時間 동안回收하였다.

4. 分析方法

反應時間이經過함에 따라 20分 간격으로 barren solution을少量採取하여 1,500rpm에서 10分間遠心分離(International centrifuge, FR-1) 한 후上清液의 pH, Fe^{++} 및 Fe^{+++} 量, Cu^{++} 量 등을測定하였으며反應終了後沈澱銅을採取乾燥하여銅含量을測定하였다.

pH測定은 Beckman pH meter, Model 72를使用하였고浸出液中の Fe^{++} 및 Cu^{++} 測定은 Beck(1960) 및 Mehlig(1941)에 의한比色法을利用하여 Beckman spectrophotometer, Model B type을使用하여測定하였다.

結果 및 考察

1. 回收方法에 따른沈澱銅回收實驗

沈澱銅回收에 있어서還元金屬表面에生成되는沈澱銅을除去하기 위하여 shaking, aeration 및 agitation 方法등을實施하여各方法에 따른沈澱銅回收率을比較한結果는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 aeration 및 agitation 상태에서 높은回收率을 나타내었다.

또한 shaking, aeration 및 agitation 方法에 의하여生成된沈澱銅의銅品位는各

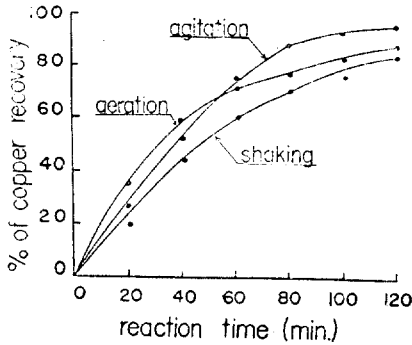


Fig. 1. Recovery rates of copper from pregnant solution by shaking, aeration, and agitation type precipitators

各 55.61%, 81.19% 및 85.86%로서 aeration 및 agitation 方法에 의한 沈澱銅 回收가 優秀한 것으로 나타났다.

그러나 實際로 沈澱銅 回收를 위한 回收槽 構造로서 agitation 方法은 製造의 複雜性 내지 高度의 維持費를 필요로 하기 때문에 實用化하기 困難하나 aeration 方法은 다른 方法에 비하여 回收率 및 沈澱銅의 品位가 높으며 더욱이 製造가 簡單하고 低廉하여 實用化할 수 있기 때문에 回收槽裝置로서 쉽게 使用할 수 있다.

現在 日本 小坡鑛業所에서 使用하고 있는 laundry type(阿部政雄, 1968)의 回收槽는 人工의으로 製造한 iron scrap에 pregnant solution을 流入시키고 있으며 附着되는 沈澱銅의 除去裝置가 未備하여 cementation에 所要되는 時間이 길며 沈澱銅 回收에 상당한 勞動力을 필요로 하지만 本 實驗에 使用한 回收槽는 이를 改良 變造하여 製造한 것으로서 高壓의 空氣를 注入시키어 附着된 沈澱銅을 除去할 수 있어 回收時間을 短縮하였으며 生成된 沈澱銅은 除去되는 즉시 重力에 의하여 一定 部位에 集積되기 때문에 沈澱銅의 回收가 容易한 利點이 있다.

그러나 이같은 方法은 還元金屬의 添加, 沈澱銅 洗滌 및 最終產物의 取扱問題등 상당한 難點이 있으며 따라서 이들 短點을 고 려하여 開發된 回收槽가 cone type의 回收

槽이다.

이 cone type의 回收槽는 圓筒形 tank속 에 還元金屬을 넣은 cone을 倒立 設置하고 回收槽 下部로부터 高度의 推進力을 利用하여 pregnant solution을 還元金屬에 反應시킴으로써 回收時間을 短縮하고 品位 높은 沈澱銅을 回收할 수 있도록 設計 製造한 것이다.

더욱이 沈澱銅 回收率 및 品位는 還元金屬에 따라 差異를 나타내고 있으며 일반적으로 ion化 傾向, 純粹性 및 經濟性등에 의하여 使用이 크게 制限을 받게 된다.

最近 많이 使用되고 있는 還元金屬으로는 iron scrap, tin plate 및 sponge iron(Klein, 1966; Annon, 1966)등이 있으나 우리나라에서 쉽게 利用할 수 있는 還元金屬으로는 ion scrap 또는 tin plate등이 있다.

2. 沈澱銅 回收實驗

Aeration 方法에 의한 沈澱銅 回收에 필요한 還元金屬의 量은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 還元金屬의 量을 增加하여 줌으로써 銅回收率은 比例의으로 增加하였으며 또한 shaking, agitation 方法에 의한 沈澱銅 回收에 있어서도 還元金屬量 增加에 따라 程度의 差異는 있으나 같은 傾向을 나타내었다.

한편, 이때 生成되는 沈澱銅의 品位는

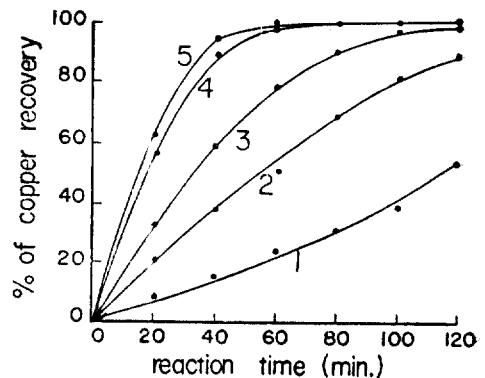


Fig. 2. Effect of iron amounts on the recovery of copper.

Surface area of iron scrap(mm²)

- 1. 900, 2. 2700, 3. 4500, 4. 6300, 5. 8100

Table 1. Copper contents of cement copper from shaking, aeration, and agitation precipitators.

| Tin plate (mm ²) | Copper contents, % | | |
|---------------------------------|--------------------|----------|-----------|
| | Shaking | Aeration | Agitation |
| 900 | 8.51 | 29.27 | 82.84 |
| 2,700 | 55.61 | 31.19 | 85.86 |
| 4,500 | 74.15 | 34.81 | 84.63 |
| 6,300 | 67.91 | 55.11 | 47.76 |
| 8,100 | 61.92 | 83.26 | 37.08 |

Table 1에서 보는 바와 같이 shaking 및 agitation 方法에서는 還元金屬量의 增加에 따라 沈澱銅의 品位가 上昇하다가 다시 低下하는 傾向을 나타내었으나 aeration 方法에 있어서는 계속 品位가 上昇하였다.

이같은 沈澱銅 品位의 低下는 反應時間의 延長, 還元金屬量의 過多, 또는 沈澱銅 除去時 不必要한 還元金屬의 消耗등, 여러가지 要因을 들 수 있으나 本實驗에 있어서는 沈澱銅 除去方法에 따른 還元金屬의 不必要한 消耗로 因한 品位의 低下로 推測된다.

특히 aeration 方法에 있어서는 還元金屬量의 增加에 따라 沈澱銅 品位의 低下는 없는 것으로 미루어 過量의 還元金屬의 存在 下에서도 還元金屬의 消耗는 極少할 것으로 推測된다.

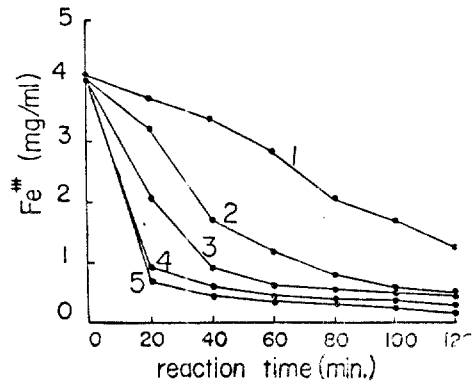
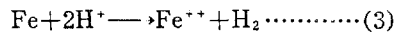
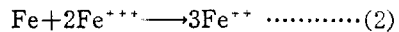
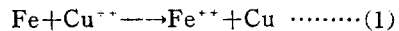


Fig. 4. Reduction of ferric iron to ferrous iron in aeration type precipitator.
Surface area of iron scrap(mm²)
1. 900 2. 2700 3. 4500 4. 6300 5. 8100

한편 aeration 方法에 의한 回收槽內에서의 pH變化는 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 還元金屬量의 增加 및 反應時間의 經過에 따라 계속 上昇하였으므로 反對로 Fe⁺⁺⁺ 量은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 계속 低下하였다.

Wartman and Robertson(1944)에 의하면 이같은 回收槽에 의한 沈澱銅 回收에 있어서는 다음과 같은 主要反應이 일어난다고 한다.



反應(1)이 沈澱銅 生成反應이고 反應(2)에 의하여 Fe⁺⁺⁺의 還元現象이 일어나 Fe⁺⁺가 增加하며 反應(3)에 의하여 酸의 消耗가 일어난다.

本實驗에 있어서는 上記 反應 (1), (2) 및 (3)이 同時に 誘發되어 pregnant solution의 化學的인 變化가 일어나는데 aeration type precipitator 內에서의 Cu⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ 및 pH의 變化는 Fig. 5에서 보는 바와 같다.

Fig. 5에서와 같이 銅濃度의 變化는 反應(1)에 의하여 反應時間이 經過함에 따라 거의 一定한 比로 低下하였으며 反應(2)에 의한 Fe⁺⁺⁺의 還元 및 反應(3)에 의한 pH의 上昇을 볼 수 있었다.

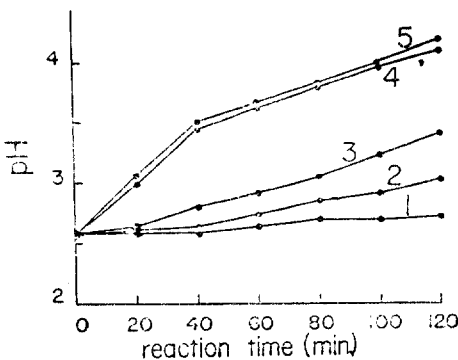


Fig. 3. Consumption of acid in aeration type precipitator.

Surface area of iron scrap(mm²)
1. 900, 2. 2700, 3. 4500, 4. 6300,
5. 8100

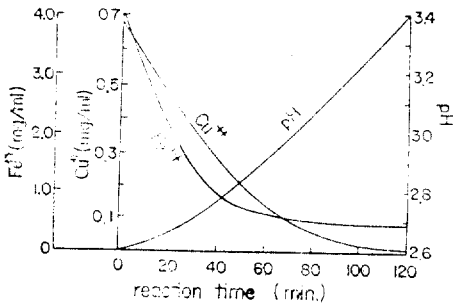


Fig. 5. Cementation curves in aeration type precipitator

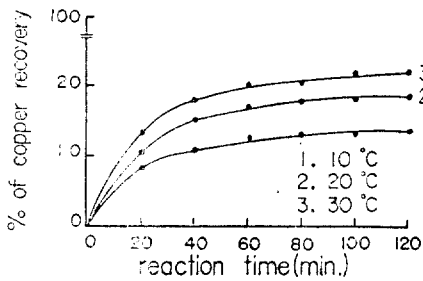


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the recovery of copper

이 cementation curve는 Taylor and Whelan(1943)이 報告한 Rio Tinto 鑛山의 cementation plant에서의 變化와 類似하였으며 Fe⁺⁺⁺의 低下率은 Cu⁺⁺의 低下率에 비하여 높았는데, 이는 反應 (2)의 進行이 活潑하였다는 사실을 暗示하고 있다.

反應 (2)가 活潑함에 따라 不必要한 Fe의 消耗을 誘發하고 그 結果 沈澱銅의 品位가 低下하기 때문에 反應 (2)의 進行을 低下시키기 위하여 SO₂의 注入(Taylor and Whelan, 1943) 및 pregnant solution의 flow

rate 增加(Spedden, Malouf, and Prater, 1966; Monninger, 1963) 등이 利用되고 있다.

한편 酸化 還元反應에 있어서 反應速度에 미치는 反應溫度의 影響은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 反應溫度가 높음에 따라 그 反應速度는 增加하여 銅回收率은 上昇하였다.

前記한 沈澱銅 回收反應에서 일어나는 反應 (1), (2) 및 (3)의 反應速度는 Cu⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ 및 H⁺의 3 ion의 濃度에 따라 差異가 있으나 Nadkarni *et al.*(1967)은 反應 (1)이 first order reaction이라고 報告하였다.

$$\frac{d(\text{Cu}^{++})}{dt} = -S(\text{Cu}^{++})k$$

S=Surface area of iron

Cu⁺⁺=Copper concentration

k=Specific rate

여기서 k는 Arrhenius의 理論에 따라 다음과 같은 溫度의 函數로 表示된다.

$$k = Ae^{-\frac{AE}{RT}}$$

A=Constant

AE=Activation energy

T=Absolute temperature

以上에서 보는 바와 같이 反應溫度가 上昇함에 따라 k값은 增加하고 따라서 反應速度는 增加하여 銅回收가 增加된다.

또한 Spedden, Malouf 및 Prater(1966) 등도 反應溫度를 15°C에서 35°C로 上昇하여 줌으로써 反應速度의 顯著한 增加를 報告한 바 있으나 細菌의 活性을 고려하여 反應溫度 35°C 以上에서의 銅回收는 意義가 없는 것으로 생각된다.

摘 要

細菌에 의하여 鑛山 坑內水에 浸出되는 黃酸銅으로부터 沈澱銅(金屬銅)을 經濟的이며 效果的으로 回收할 수 있는 最適條件을 究明하고자 batch test를 實施한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 還元金屬 表面에 附着하는 沈澱銅의 除去로는 aeration, agitation 등의 方法이 優秀하였으나 aeration 方法이 經濟的이며 效果的이었다.
2. Cementation에 필요한 還元金屬量의 增加는 銅回收率을 上昇시켰으나 還元金屬의 過量存在는 不必要한 還元金屬의 消耗을 誘發하여 沈澱銅의 品位를 低下시켰다.
3. 細菌이 活潑할 수 있는 溫度 範圍內에서의 沈澱銅 回收率은 30°C, 20°C, 10°C의 순서로 높았다.

4. 細菌의 酸化로서 生成되는 Fe^{+++} 는 沈澱銅 回收槽에서 還元金屬과 反應하여 Fe^{++} 로 還元되어 細菌의 energy 源이 되기 때문에 이같은 還元金屬에 의한 沈澱銅 回收方法은 細菌浸出法에 있어서 效果的인 回收方法이라 생각된다.

引 用 文 獻

1. Agers, D.W., House, J.E., Swanson, R.R., and Drobnick, J.L., 1965. A new reagent for liquid ion exchange recovery of copper. *Min. Engng.*, **17**, 76—80.
2. Agers, D.W., House, J.E., Swanson, R.R., and Drobnick, J.L., 1966. Copper recovery from acid solutions using liquid ion exchange. *Trans. Soc. Min. Engrs. A.I.M.E.* **235**, 191—198.
3. Anon, 1966. Precipitation of copper from dilute solution; Where Engineering study can make important savings. *Min. Engng.*, **18**, 70—74.
4. Beck, J.V., 1960. A ferrous ion-oxidizing bacterium, I. Isolation and some general physiological characteristics. *J. Bacteriol.*, **79**, 502—509.
5. Hogue, W.G., 1967. Use of sponge iron in the V-trough precipitator. *Min. Congr. J.*, **53**, 17—20.
6. Jacobi, J.S., 1963. The recovery of copper from dilute process streams. *Min. Engng.*, **15**, 56—62.
7. Keller, C.H., 1965. U.S. Patent. 2,390,540. Recovery of copper from copper-bearing solutions, assigned to the Dow Chemical Co.
8. Klein, L., 1966. Sponge iron from copper matte. *J. Metals*, **18**, 923—931.
9. Malouf, E.E., and Prater, J.D., 1962. New technology of leaching waste dumps. *Min. Congr. J.*, **48**, 82—85.
10. Mehlig, J.P., 1941. Colorimetric determination of copper with ammonia. *Ind. Eng. Chem., Analytical edition*, **13**, 533—535.
11. Monninger, F.M., 1963. Precipitation of copper on iron. *Min. Congr. J.*, **49**, 48—51.
12. Nadkarni, R.M., and Wadsworth, M.E., 1968. Kinetic study of the cementation of copper with iron. *Advances in extractive metallurgy. The Institution of Mining and Metallurgy, London.*
13. Power, K.L., 1963. Copper dump leaching at Asarco's Silver Bell unit. Paper presented at International Symposium on Unit Processes in Hydrometallurgy, Dallas.
14. Quarm, T.A.A., 1954. Recovery of copper from mine drainage water by ion exchange. *Instn. Min. Metall.*, **64**, 109—117.
15. 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.
16. 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.*, **77**, 642—647.
17. Spedden, H.R., Malouf, E.E., and Prater, J.D., 1966. Use of cone type precipitators to recovery copper from copper-bearing solutions. *J. Metals*, **18**, 1137—1141.
18. Spedden, H.R., Malouf, E.E., and Prater, J.D., 1966. Cone type precipitators for improved copper recovery. *Min. Engng.*, **18**, 57—62.
19. Woodcock, J. T., 1967. Copper waste dump leaching. *Proc. Aust. Inst. Min. Met.*, **224**, 47—66.
20. 阿部政雄, 1968. 小坡鑛山における銅鑛のリーチングの成績と實施上の問題點. Bacterial Leaching研究會, 第五回研究討論會 要旨集.