

## 資 料

553.04+.43

### カウンラート鉱床バランスシート外鉱石の銅のバクテリア リーチング実用化試験\*

A. N. ILYALETIDINOV\*, . Z. KREINES, M. R. KAMALOV

岸本文男\*\*訳

Cu, Zn, Ni, Mo などのような多くの高い価値を持った金属元素は天然には硫化物の形で産出する。

長い間、硫化物の酸化は純粹に化学的な作用とみなされてきた。最初に、硫化物の酸化と溶脱の中でバクテリアが果している役割について示唆が得られたのは無機物で養われる微生物 *Th. ferrooxidans* の発見からで、それを最初に分離したのはアメリカの科学者 Colmer と Hinkle (1947) である (炭鉱の酸性排水から)。

最近、アメリカ、カナダなどの国々では、普通の化学的な酸化に比べて硫化物鉱物の酸化速度を数10倍も早める *Th. ferrooxidans* を利用して、Cu のような価値の高い金属元素が低品位鉱から地下・集中リーチング方式で抽出・回収されている。

ソ連では、最近、チオニンバクテリアを用いたバランスシート外鉱石の金属元素リーチング法の開発研究が行われた (A. I. Golomzik, G. I. Karavaiko, V. S. Filipenko, 1965, 1967; G. I. Karavaiko, 1968; S. I. Kuznetsov, 1968)。

カザフ共和国には、豊かな銅、亜鉛、モリブデンその他価値の高い金属の鉱床がある。それらの鉱床の鉱石処理によってバランスシート外鉱石の研や選鉱尾鉱が大量にたまってきた。たとえば、現在、カウンラート鉱山では研の中に平均 Cu 品位0.3%のバランスシート外鉱石が数1,000万 t 賦存し、パルハシュ探鉱・冶金コンビナートの尾鉱ダムには Cu その他の金属元素を含んだ選鉱尾鉱が2億 t 以上たまっている。

普通の方法では安く処理できないカウンラート鉱山廃石中に Cu 品位の低い鉱石が大量に蓄積されていることはわれわれにそのリーチングについての研究を促がさずにはおれないのである。カウンラート鉱山坑内の酸化低品位鉱石から硫酸溶液によって銅をリーチングする研究は D. M. Yukhtanov (1941), Kh. K. Avetisyan と V. D. Ponomarev (1942) がすでに行っている。現在、その酸化鉱帯は採掘済みであり、大部分のバランスシート外鉱石の鉱石鉱物は硫化物の形で賦存している。

周知のように、硫化物鉱化体から銅をリーチングする場合、効果的な溶媒となるのは硫酸溶液ではなく、第2酸化鉄の酸性硫酸塩溶液である (V. I. Smirnov, 1947)。バクテリア *Th. ferrooxidans* が銅の硫化物を直接鉱体中で硫酸塩に変え、硫酸第1鉄を硫酸第2鉄に変え、その硫酸第2鉄が新たに銅の硫化物と反応し合うことを考えれば、カウンラート鉱床のバランスシート外鉱石から銅をリーチングする有望な方法の一つとなり得るのがバクテリア *Th. ferrooxidans* を加えた硫酸第2鉄溶液によって集中リーチングする方法といえる。

この報告では、カザフ共和国科学アカデミー微生物学・ビールス学研究所と全ソ有色金属探鉱冶金科学研究所の研究者が共同して行った、カウンラート鉱床の廃石低品位鉱からバクテリア *Th. ferrooxidans* を用いて銅をリーチングする大規模室内研究の結果が述べられている。

### 研 究 試 料 と 方 法

\* A. N. Ильялетдинов, P. З. Крейнс, М. Р. Камалов (1973): Укрупненно-лабораторный опыт по бактериальному выщелачиванию меди из забалансовых руд Коунрадского месторождения: Хабаршысы Вестник, No. 11, стр. 38-44.

\*\* 鉱床部

タンク内のバクテリア *Th. ferrooxidans* の培養には次のような化学成分 (mg/l) の水道の水を用いた。  
 $SO_4$ —290.9, 総 S—107.6, Ca—52, Mg—24.5, Zn—0.4, 乾涸残渣—0.348, pH—6.9.

培養水中の磷酸塩とアンモニウム塩の存在はバクテリアの 2 価鉄酸化速度に影響しないので, *Th. ferrooxidans* の培養テストでは水道水中に窒素と磷を加えることはしなかった。当該バクテリアは 20 l 入りの水槽で培養した。テストの変形としてバクテリア液中に工業塩  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (ソ連国家規格-6981-54) を加えた場合には, 液は攪拌機で攪拌された。本テストはカウンラート鉱床の坑内水から分離し, 媒体中の金属品位と硫酸濃度の高さに順応した *Th. ferrooxidans* の増殖バクテリア群を用いて行った。

参考液としては, 防腐剤チモールを加えた無菌  $Fe_2(SO_4)_3$  溶液と  $H_2SO_4$  溶液が用いられた。

本テストでは, 原料として次のような組成のカウンラート鉱山露天掘の研の低品位鉱石試料が用いられた。すなわち, 総 Cu—0.41%, 初成硫化物としての Cu—0.03%, 2 次硫化物としての Cu—0.25%, 酸化遊離 Cu・結合 Cu 総量—0.11% である。その Cu は大部分が輝銅鉱, 銅藍, 斑銅鉱といった 2 次硫化物の形で存在している。テストは高さ 3,000 mm, 直径 300 mm のパーコレータを使用し, 同パ

第 1 表 コウンラート鉱床研低品位鉱からの Cu の

実験の種類	液 量 (l)		液 中 の 含 有 率					
			総 Fe		Fe <sup>2+</sup>		Cu	
	リーチング		リーチング		リーチング		リーチング	
	前	後	前	後	前	後	前	後
水 洗	20	14.7	—	—	—	—	—	0.3
再生バクテリア液散水	10	7.3	5.20	0.88	0.14	0.28	—	2.32
“	10	8.6	5.11	1.67	0.84	0.70	—	1.93
水 洗	20	17.5	—	0.08	—	—	—	0.68
再生バクテリア液散水	10	8.0	5.20	2.82	—	0.28	—	1.51
“	10	8.15	4.94	3.46	1.90	0.89	—	1.75
“	10	8.5	4.67	3.09	2.38	0.84	—	1.92
“	10	7.5	5.20	3.88	2.38	0.81	0.25	1.75
“	5	3.5	4.78	5.52	0.16	0.83	0.54	3.62
硫酸散水	5	3.27	—	3.70	—	0.33	—	4.56
再生バクテリア液散水	5	3.5	4.98	7.51	0.05	0.22	0.43	8.92
“	5	3.4	4.98	8.84	0.05	0.10	0.43	5.92
“	7	5.5	4.49	6.53	0.03	0.11	0.27	5.58
水 散 水	5	3.0	—	2.72	—	—	—	4.44
再生バクテリア液散水	5	3.5	4.86	7.17	0.33	0.11	—	5.14
水 散 水	7	5.25	—	2.88	—	0.11	—	3.41
再生バクテリア液散水	5	4.25	5.03	5.27	0.03	0.03	—	2.59
水 散 水	7	6.6	—	2.97	—	1.04	—	2.31
再生バクテリア液散水	5	3.2	4.8	7.09	0.5	0.6	—	3.37
水 散 水	10	9.0	—	2.22	—	0.11	—	1.87
再生バクテリア液散水	7	6.35	5.44	5.5	0.11	0.06	—	1.72
水 散 水	7	6.1	—	3.21	—	0.05	—	2.8
“	5	4.7	—	3.0	—	0.06	—	1.2
“	5	3.7	—	1.54	—	0.16	—	1.2
再生バクテリア液散水	5	4.3	5.13	4.88	0.55	0.6	—	1.28
計	200	159.37						

カウンラート鉱床バランスシート外鉱石の銅のバクテリア リーチング実用化試験(岸本文男訳)

ーコレータに最大粒径 75 mm に破碎した試料鉱石 250kg をつめ、同パーコレータを特殊な支架にセットした。その試料は、各 5 g/l の鉄と硫酸を含んだ水 10 l ずつを手で散水した。

テストの最後に、透過後の溶液から銅を沈殿させるために鉄粉によるセメンテーションも 2・3 行ってみた。そして溶液から Cu を除去した後、その液を再生槽に送り、第 1 酸化鉄を Th. ferrooxidans によって酸化させた。

この低品位鉱のリーチング・テストでは、Cu その他の成分の含有率に対する化学分析も出発試料の化学分析も、全ソ有色金属探鉱冶金科学研究所の化学分析研究室と湿式冶金研究室で行われた。

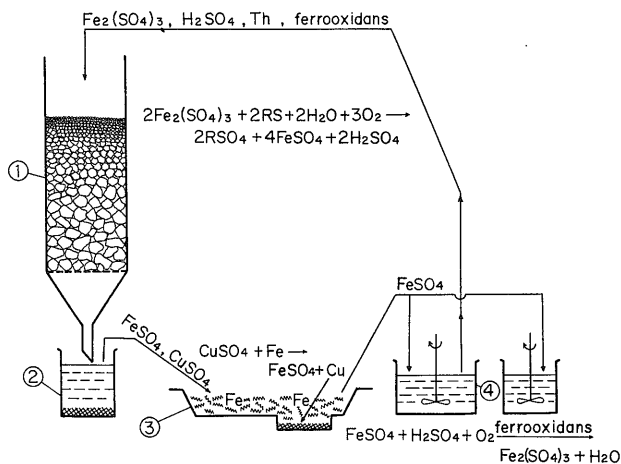
Th. ferrooxidans の量計算はレーセンの液体無機媒体を用いた 10 回反覆分離法で行った。微生物の増殖については、顕微鏡観察と媒体中での赤褐色沈殿物の出現から判断した。

研究の結果

この大規模室内実験は基礎室内実験の場合 (M. R. Kamalov, R. Z. Kreines, A. N. Ilyaletdinov, 1969) と同じ低品位鉱で行ったが、試料重量は 10 倍にふやし、パーコレータには粒径最大 75 mm の試

バクテリア リーチング (大規模室内実験の結果)

(g/l)		液中の Th. ferrooxidans の量 (kl/ml)		液への Cu 抽出量 (mg)	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 消費量 (g)	同 Fe 換算量 (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 消費量 (g)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		リーチング					
前	後	前	後				
pH 6	pH 7	—	—	4,410	—	—	—
4.8	0.05	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	16,936	228	45.6	47.63
4.5	0.08	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	16,593	184	37.0	44.31
pH 4	pH 4	—	10 <sup>2</sup>	11,900	-7	-1.4	-0.087
5.05	0.5	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	12,080	147.2	29.4	45.0
4.7	0.5	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	14,292	106.3	21.1	42.9
5.2	0.6	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	16,320	107.5	21.5	46.9
5.2	0.5	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	10,620	64.5	12.9	46.25
4.8	0.55	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	9,935	22.9	4.58	22.08
19.7	11.4	—	10	14,910	-59.5	-11.9	61.2
5.2	0.5	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	28,450	-7	-1.4	24.25
4.6	0.5	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	28,450	-7	-1.4	21.8
5.4	1.0	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	28,772	-22.5	-4.5	32.3
pH 6	0.25	—	10 <sup>3</sup>	13,320	-40.8	-8.16	0.75
5.2	0.5	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	17,990	-4.0	-0.8	24.25
pH 6	0.5	—	10 <sup>3</sup>	17,900	-76.65	-15.13	-2.62
4.7	0.5	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	11,000	14.0	2.8	21.38
pH 6	0.05	—	10 <sup>3</sup>	15,250	-98.0	-19.6	-0.33
5.3	1.5	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10,780	7.0	1.4	21.7
pH 6	0.05	—	10 <sup>3</sup>	16,830	-99.5	-19.9	-0.45
4.8	0.5	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10,920	15.5	3.1	30.4
pH 6	0.25	—	10 <sup>3</sup>	17,080	-97.5	-19.5	-1.52
pH 6	0.05	—	10 <sup>3</sup>	5,640	-70.0	-14.0	-0.23
pH 6	0.02	—	10 <sup>3</sup>	4,440	-28.5	-5.7	-0.09
5.4	0.5	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	5,504	-23.25	-4.65	24.85
				349,830	239	47.76	551.6



第 1 図 大規模室内実験の概念図

- 1 : 試料鉱石をつめたパーコレータ
- 2 : 沈殿容器
- 3 : セメンテーション装置
- 4 : 再生槽

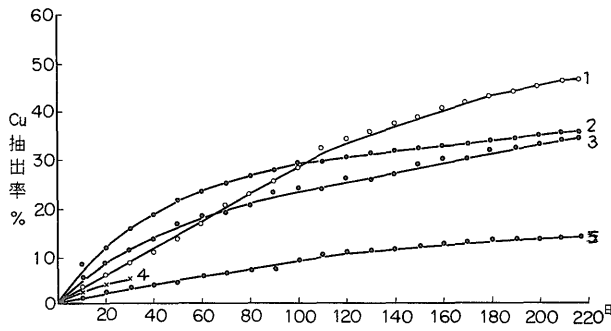
第 2 表 セメンテーション法による Cu の沈殿

液量 (l)		沈殿量 (g)	多重度	溶液中の含有率 (g/l)								作用時間 (分)	沈殿銅量 (%)
				Cu		Fe		Fe <sup>2+</sup>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
前	後			セメンテーション前	セメンテーション後	セメンテーション前	セメンテーション後	セメンテーション前	セメンテーション後	セメンテーション前	セメンテーション後		
7.5	7.5	30	1 : 3.5	1.16	0.95	0.71	1.24	0.50	1.03	0.4	0.3	30	20
8.0	8.0	25	1 : 1.8	1.71	1.22	2.40	3.39	1.40	3.08	0.3	0.2	45	30
7.0	7.0	50	1 : 4.6	1.41	0.85	2.47	3.73	0.42	0.84	0.5	pH 5	30	40
7.0	7.0	50	1 : 4.6	1.41	0.24	2.47	4.59	0.42	4.48	0.5	pH 6	60	83
7.0	7.0	60	1 : 3.7	2.32	0.31	0.88	2.11	0.28	1.96	0.05	pH 5	60	83
8.5	8.5	100	1 : 15	0.76	0.23	1.67	3.35	0.70	2.94	0.05	pH 5	60	71
7.5	7.5	60	1 : 5.3	1.51	0.23	2.82	5.20	0.28	4.76	0.5	pH 5	60	85
7.0	7.0	60	1 : 5	1.75	0.82	3.88	5.75	0.81	5.32	0.5	pH 5	60	53

料鉱石が 250kg つめられた (テストの概念図は第 1 図に示した通り)。

テストの開始に当たって、総 Fe 含有量の 65-100% の Fe<sup>3+</sup> を含み、10<sup>-6</sup> kl/ml の Th. ferrooxidans を含んだ溶液を準備した。それによる鉄の酸化速度は 1 昼夜で 0.8-1 g/l であった。試料鉱石に Fe<sup>2+</sup> 0.14 g/l、総 Fe 5.2 g/l、硫酸 4.8 g/l、Th. ferrooxidans 10<sup>6</sup> kl/ml を含んだ水溶液を散水すると、その水溶液中に 16,936 mg の Cu が移動した。その際、45.6 g の鉄 (228 g の FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) と 17.6 g の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が消費された。ひきつづいて散水すると、その水溶液中の Cu 含有量は次第に増大していった (第 1 表)。

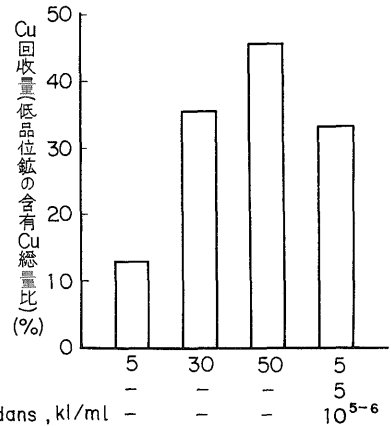
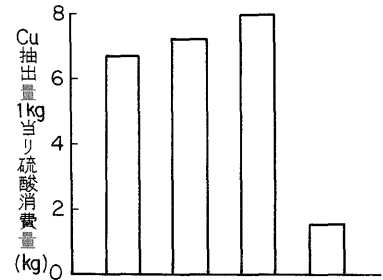
すべてのテストの中で、散水後の水溶液中の総 Fe 量はほとんど半分近く減少したが、これは Fe が水酸化鉄の形で試料鉱石の表面に沈殿したためと解される。しかし、8 回散水を繰り返すと、水溶液中の Fe 量は上昇し始めた。とくに試料鉱石を水と酸で洗った後はこのことが顕著である。さらに散水を続けると、テストのすべてのサイクルでパーコレータから出てくる水溶液は主に第 2 酸化鉄 (90-95%) を含むようになった。そして、硫酸含有率は最大 1.5 g/l となった。さらに平均 Cu 含有率は 2.89 g/l、第 2 酸化鉄は 3.85 g/l、第 1 酸化鉄は 0.33 g/l、硫酸イオンは 16 g/l、アルミニウムは 0.8 g/l、カルシウムは 0.5 g/l、マグネシウムは 28 mg/l、モリブデンは 7 mg/l、亜鉛は 5 mg/l、銀は 0.3 mg/l、砒素は 0.2 mg/l、塩素は 0.1 mg/l であった。Th. ferrooxidans の量は 10<sup>4-5</sup> kl/ml で、機械的損失量は 20% に達している。それぞれの散水後に、水溶液から銅をセメンテーション法によって沈殿させた (第 2 表)。



第2図 コウンラート鉱床バランスシート外  
鉱石からの銅の抽出 (粒度<75mm)

溶媒:

- 1: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 g/l
- 2: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 g/l
- 3: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 g/l + Fe<sup>3+</sup> 5 g/l + Th. ferrooxidans 10<sup>5-6</sup> kl/ml
- 4: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 g/l + Fe<sup>3+</sup> 5 g/l
- 5: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 g/l



第3図 各種溶媒によるカウンラート鉱床バランスシート外鉱石からのCuのリーチング

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/l	Fe <sup>3+</sup> , g/l	Th. ferrooxidans, kl/ml
5	-	-
30	-	-
50	-	-
5	5	10 <sup>5-6</sup>

それから、水溶液に新しいバクテリアの液を加えて再生し、Th. ferrooxidans の働きによって7-10日間にすべての Fe が1昼夜 0.5-1 g/l の速度で酸化し、その際の Th. ferrooxidans の量は 10<sup>5-6</sup> kl/ml に達していた。

以上のようにして、217日(25サイクル)の実験終了時には、水溶液に Cu が 349,830 mg、すなわち 34.1%の銅が移動していた。加えて、239 g の FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (Fe 換算47.76 g) と 551.6 g の硫酸が消費された。すなわち、硫酸第1鉄の消費は Cu 1 単位当たり 0.68 単位 (Fe に換算すると 0.13 単位)、硫酸の場合は 1.57 単位であった。

第2図、第3図と第3表に示したのは Cu 抽出の相対的な結果で、これらから明らかなように、硫酸 5 g/l を含んだバクテリア液で217日間ブリーチングすると、同液に全部で 133,700 mg の銅が、すなわち 13.5%の銅が抽出され、その際、907.02 g の硫酸が、すなわち抽出 Cu 量 1 単位当たり 6.72 単位の硫酸が消費された。硫酸 30 g/l を加えた水溶液でブリーチングした場合には、217日間で 359,800 mg の Cu が、すなわち 35.1%の Cu が同液に抽出され、1,990.56 g の硫酸が、あるいは抽出 Cu 量 1 単位当

第3表 各種溶液によるカウンラート鉱床研低品位鉱の Cu リーチング

	実 験 番 号					
	1	2	3	4	5	6
溶液中の出発 Fe 含有率 (g/l)	5	5	5	—	—	—
溶液中の出発硫酸含有率 (g/l)	5	5	5	5	30	50
試料鉱石の粒径 (mm)	<75	<75	<75	<75	<75	<75
リーチング日数	30	30	217	217	217	217
リーチングサイクル数	8	8	25	25	25	25
Th. ferrooxidans 群	—	+	+	—	—	—
溶液の Cu 抽出量 (g)	40.36	103.1	349.8	133.7	359.8	472.8
溶液の Cu 抽出率 (%)	3.9	10.4	34.1	13.5	35.1	46.0
硫酸第1鉄塩 (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) の消費量 (g)	472.75	830.7	239	—	—	—
同上消費量の Fe 換算値 (g)	94.55	162.1	47.76	—	—	—
リーチング Cu 量 1 kg 当たり FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 消費量 (kg)	11.7	8.6	0.68	—	—	—
同 Fe 換算 (kg)	2.34	1.72	0.13	—	—	—
リーチングでの硫酸消費量 (g)	233.2	273.12	551.6	907.0	1,990.5	3,735.7
リーチング Cu 量 1 kg 当たり 硫酸消費量 (kg)	5.75	2.5	1.57	6.78	7.2	7.9

たり7.2単位の硫酸が消費された。硫酸含有量を 50 g/l としたテストの場合には、同液に 472,880 mg の銅が、すなわち46%の銅が移動し、3735.752 g の硫酸、すなわち抽出 Cu 量 1 単位当たり 7.9 単位の硫酸が消費された。

溶媒として 5 g/l (Fe 換算) の鉄塩と 5 g/l の硫酸を用いたバクテリア液テストでは、前記テストと同一期間・同一条件下で液中に 349,830 mg の銅 (銅の34.1%), すなわち硫酸 30 g/l 溶液を用いたテストの場合とほとんど同量の銅が移動するのに対し、硫酸の消費は 1/4.5 ですむ。そのほか、微生物の存在下での硫酸第1鉄塩の消費は、349,830 mg の銅が抽出される場合に FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 239 g (Fe換算47.76g), プリーチング銅量 1 単位当たりの FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.68 単位 (Fe 換算0.13単位) と少ない。

以上の結果を比較し、筆者らは約75%の Cu が硫化物の形で存在するカウンラート鉱床の研の低品位鉱から Cu をプリーチングするために効果的な溶媒となるのがバクテリア Th. ferrooxidans と組合せた酸性3価鉄塩であるという結論に達した。硫酸溶液は高濃度 (30-50 g/l) であっても、硫酸の消費がバクテリア液の場合よりも5-7倍大きいので、本タイプの鉱石から Cu をプリーチングするには適当でない。

鉄粉を用いれば、30-60分で溶液から最高85%の Cu を沈殿させることができる。セメンテーション後の溶液は5-7日で Th. ferrooxidans の適応群によって簡単に再生できる。