低品位銅鉱のリーチング*

広 吉 直 樹**・恒 川 昌 美**
平 島 剛**

Leaching of Low Grade Copper Ore

Naoki HIROYOSHI, Masami TSUNEKAWA
and Tsuyoshi HIRAJIMA

1. は じ め に

銅は、青銅として最も古くから人類に利用されてきた金属であり、導電性、加工性、価格などの点で他に代え難い優れた性質を持つことから、合金材料、伸銅製品、電線材料など様々な用途に使用されている。このため、銅は、鉄やアルミニウムなどと共に現代文明を支える最も重要かつ基本的な金属のひとつに数えられ、その生産量は年々増加している。しかし、新規鉱床の深部化、鉱石の低品位化および発展途上国での消費の増加などから、比較的近い将来に供給障害が生じる可能性があると言われている。

従来、銅は、坑内掘りあるいは露天掘りで採掘された鉱石（原鉱）を粉碎し、これから浮選により得た銅精鉱を乾式精錬する方法で生産されてきたが、通常、この方法では銅品位0.5%以上の原鉱しか処理できない。他方、近年、従来法では処理できない低品位鉱から銅を回収するためにダンプリーチングやヒーブリーチングなどの方法が実施されるようになってきている。これらの方法により生産される銅量は、1994年の時点で世界の産銅量の9%以上を占め²⁾、さらに年々増加する傾向にある。また、これらの方法は、従来法と違って大気汚染物質であるSO_xを発生させないこともあり、銅の安定供給と環境に対する負荷低減の両面から、今後、ますます重要になってくるものと考えられる。しかし、最も重要な銅鉱物である黄銅鉱の浸出速度が遅いことから、その浸出性改善策を確立することが重要な課題となっている。

本稿では、低品位銅鉱のリーチングの原理と実施法に

ついて述べるとともに、黄銅鉱の浸出促進剤に関する研究について概観する。

2. 低品位銅鉱リーチングの原理と実施法

2.1 原理

低品位銅鉱中の銅は、従来、浸出—セメンテーションにより採取されていたが、近年、浸出—溶媒抽出—電解採取の3工程で採取するようになってきている²⁾。3工程の初めの浸出工程では、鉱石中の銅成分を硫酸酸性の浸出液に銅(II)イオンの形で溶出させる。この過程では鉄イオンなど銅以外の成分も溶出してくるので、次の段階では、銅(II)イオンを選択的に有機相に抽出した後、逆抽出により濃厚な硫酸酸性銅(II)溶液を得る。最後に、この溶液中の銅(II)イオンを電解還元し、金属銅（電解銅）とする。ここでは、銅鉱の浸出に関わる反応と現象について述べる。

次節で述べるようにリーチングに供される低品位銅鉱の中には、酸化銅鉱と硫化銅鉱が含まれている。主な酸化銅鉱は、珪孔雀石(CuSiO₃・2H₂O)、孔雀石(CuCO₃・Cu(OH)₂)および藍銅鉱(2CuCO₃・Cu(OH)₂)である。これら酸化銅鉱の浸出反応は酸消費反応であり、例えば、珪孔雀石の場合には次のように表される。

黄銅鉱(CuFeS₂)、輝銅鉱(Cu₂S)、銅藍(CuS)、班銅鉱(Cu₅FeS₄)などの硫化銅鉱から銅を溶出するためには、酸化剤が必要である。ダンプリーチングやヒーブリーチングでは、浸出液中に含まれる鉄(III)イオンや溶存酸素が酸化剤として働く。例えば、黄銅鉱は、鉄(III)イオンや溶存酸素により以下のように酸化浸出される。

* 平成10年10月15日本会第101回例会において発表

** 北海道大学大学院工学研究科
平成10年8月19日受理

図1 間接浸出機構と直接浸出機構（黄銅鉱の場合）

低品位銅鉱のリーチングの場合には種々の微生物が生息し、銅鉱の浸出に関与している³⁾。代表的な微生物は、鉄酸化細菌 *Thiobacillus ferrooxidans* と硫黄酸化細菌 *Thiobacillus thiooxidans* である。これらは、いずれも化学独立栄養細菌に属し、還元型無機物（*T. ferrooxidans* は鉄(II)イオンや元素硫黄、*T. thiooxidans* は元素硫黄など）を酸化する際に生じるエネルギーを利用して二酸化炭素を固定し、完全に無機的な環境下で生育できる。また、これらの細菌は、銀、水銀、すずを除くほとんどの重金属イオンに対して強い耐性を持つ⁴⁾。

鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌の硫化銅鉱浸出に対する関与は、間接浸出機構と直接浸出機構により説明されている（図1）。間接浸出機構は、鉄(III)イオンによる硫化銅鉱の酸化（例えば、式(2)）と次に示す鉄(II)イオンの酸化反応により表される。

T. ferrooxidans は、酸性条件下でこの反応の触媒として作用し、反応速度を無菌の場合の約50万倍にする⁵⁾。この反応により生成した鉄(III)イオンは、硫化銅鉱に対する酸化剤として作用し、鉱物から銅イオンを溶出させる（例えば、式(2)）。この過程で酸化剤である鉄(III)イオンは鉄(II)イオンに還元される。この鉄(II)イオンは、式(4)の反応により鉄(III)イオンに酸化され、硫化銅鉱に対する酸化剤として再び使われる。この機構が間接浸出機構と呼ばれるのは、鉄酸化細菌が鉄イオンを媒介として浸出に関与しているためである。

一方、鉱物の表面に付着した微生物が硫化銅鉱の酸素酸化（例えば、式(3)）を触媒する作用を持つことが報告されており、直接浸出機構と呼ばれている。しかし、この機構の詳細については十分に解明されていない。

T. ferrooxidans と *T. thiooxidans* は、酸素の存在下で次の反応により元素硫黄を硫酸に酸化する。

この反応は、式(1)や式(3)などの反応で消費されるプロトンを補給し、浸出液のpHを低く保つのに役立つ。また、この反応は、硫化銅鉱浸出の過程で鉱物表面に生成する元素硫黄（浸出液と鉱物の接触を妨げ、浸出速度低下の要因となる）を除去する役割も担っている。

また、*T. ferrooxidans* は、鉄(III)イオンの存在下では、次の反応により元素硫黄を硫酸に酸化する⁶⁾。

この反応も、浸出過程で鉱物表面に蓄積する元素硫黄を除去するのに役立つ。このため、鉄(III)イオン存在下における銅藍の浸出は、嫌気的条件下でも *T. ferrooxidans* により促進される⁷⁾。

低品位銅鉱中には、銅鉱物の他に黄鉄鉱（FeS₂）、閃亜鉛鉱（ZnS）、方鉛鉱（PbS）などが存在する。これらの鉱物や硫化銅鉱はいずれも半導体である。このため、硫化銅鉱が溶液中でこれらの鉱物と接触していると、静止電圧の高い鉱物をカソード、低い鉱物をアノードとするガルバニック電池が形成され、硫化銅鉱の浸出速度に影響を与える。例えば、黄鉄鉱と黄銅鉱が接触している場合（図2）、黄銅鉱がアノード、黄鉄鉱がカソードとなり、それぞれの表面で次の半電池反応が生じる⁸⁾。

このため、銅の溶出速度は黄銅鉱が単独で溶液中にあ

図2 黄銅鉱と黄鉄鉱のガルバニック相互作用

る場合よりも高くなり、黄鉄鉱の酸化溶解が抑制される。他方、黄銅鉱がより静止電圧の低い閃亜鉛鉱と接触している場合には、黄銅鉱の浸出は抑制され、閃亜鉛鉱の浸出が促進される⁹⁾。

2.2 実施法

ダンブリーチングやヒーブリーチングの対象となる低品位銅鉱は、主に、班岩銅鉱床の露天掘り採掘の際に生じる廃石である。班岩銅鉱床は、北米および南米大陸の太平洋岸、フィリピン、パプアニューギニア、ソロモン諸島の環太平洋造山帯、パキスタン、イラン、ブルガリア、ユーゴスラビア、ルーマニアのアルプス造山帯、中央アジア、モンゴル、中国揚子江流域、オーストラリア東部、北アメリカ大陸東部、アパラチア山脈など世界各地に存在し、銅鉱石の約50%がこのタイプの鉱床から産出されている¹⁰⁾。

典型的な班岩銅鉱床では、深度方向に鉱物組成が変化する。一番深度の深い部分は一次硫化帯 (primary zone) と呼ばれ、ここには熱水から沈殿した黄銅鉱や黄鉄鉱が存在する。最も深度の浅い部分には酸化帯 (oxidized zone) がある。酸化帯は、もともと存在していた黄鉄鉱や黄銅鉱が天水による侵食作用を受けて形成されたもので、酸化鉄鉱や酸化銅鉱を含んでいる。酸化帯と一次硫化帯の間には、しばしば、二次富化帯 (secondary enriched zone) が形成される。二次富化帯には、主に輝銅鉱、銅藍、班銅鉱が存在するが、これらは酸化帯から溶出してきた銅イオンと黄銅鉱が反応して形成されたものである。

班岩銅鉱床を上から見ると、中心部では銅品位が高く、その周辺部では銅品位が低くなっている。浮選に供されるのは中心部の鉱石であるが、これを採掘して地表へ運搬するためには、周辺部も剝土しなければならない。ダンブリーチングやヒーブリーチングに供されるのはこの剝土であり、黄銅鉱を主として含む部分はダンブリーチングに、酸化鉱や二次硫化鉱（輝銅鉱、銅藍、班銅鉱など）を主に含む部分はヒーブリーチングに供される。

図3にダンブリーチングの概念図を示す。採掘したままの鉱石の大塊を谷間などの斜面に堆積し、硫酸酸性の浸出液をスプリンクラーなどで堆積層の上から散布す

る。底部に浸透してきた浸出液は、ポンプでくみ上げて再び散布して循環させる。この過程で、鉱石中から浸出液にイオンの形で溶出してくる銅を溶媒抽出—電解採取などの方法で採取する。堆積される鉱石は10億 ton 以上になることもあり、層の高さは数 10 m に達する。この方法では、通常、数十年の期間をかけて10~40%程度の銅を回収する。

ヒーブリーチングはダンブリーチングと類似の方法であるが、鉱石は数 10 cm 以下まで粉碎した後に高密度ポリエチレンシートなどの不透水性パッド上に堆積される。堆積される鉱石の量は通常10万 ton 程度であり、層の高さは数 m 程度である。本法では、より小さな粒度に粉碎した鉱石を用いるので、数ヶ月程度の期間で50%以上の銅が浸出される。また、鉱石堆積層の規模が小さいので、浸出液漏洩などの環境汚染に対する対策も立て易い。

黄銅鉱もヒーブリーチングで処理することが望まれている。しかし、浸出速度が酸化銅鉱や二次硫化銅鉱のそれに比べて極端に遅いため、ヒーブリーチングを適用しても粉碎コストに見合うだけの銅浸出率を短期間に達成することができない。このため、黄銅鉱の浸出性改善策を確立することが低品位銅鉱のリーチングにおける最重要課題のひとつとなっている。

3. 黄銅鉱の浸出促進剤

3.1 銀イオン

銀イオンは、鉄 (III) イオンによる黄銅鉱酸化 (式 (2)) を促進することが知られており、そのメカニズムは次のように説明されている¹¹⁾。まず、銀イオンと黄銅鉱が次式に従って反応し、銅 (II) イオンと鉄 (II) イオンが溶出し、硫化銀が生成される。

次いで、黄銅鉱表面に生成した硫化銀が鉄 (III) イオンにより酸化溶解し、元素硫黄が生成する。

実際の浸出過程では、式 (10) の反応が完全には進行せず、黄銅鉱表面に Ag_2S と S^0 からなる反応生成物層が形成される。銀イオン無添加の場合、浸出の過程で黄銅鉱表面に緻密な元素硫黄層が形成され、これが物質の拡散を妨げて浸出を阻害する。しかし、銀イオンを添加した場合には、反応生成物層が多孔質となり、拡散が阻害されないため、浸出速度が向上する。さらに、 Ag_2S と黄銅鉱の間に生じるガルバニック相互作用も浸出促進に寄与するものと推察されている¹²⁾。

黄銅鉱浸出に対する銀イオンの触媒作用は *T. ferroox-*

図3 ダンブリーチングの概要

idans の存在下でも認められるが^{12,13)}、銀イオンを過剰に添加すると菌体の生育が阻害されるため、銅浸出量が低下する¹³⁾。銀イオンの他、水銀、コバルト、ビスマス、砒素およびルビジウムなどの金属イオンも、*T. ferrooxidans* による複雑硫化鉱からの銅浸出を促進する¹⁴⁾。これらの金属イオン、特に銀イオンが黄銅鉱浸出に及ぼす効果は著しいが、添加したイオンを完全に回収することが困難なため、現在のところ実操業には用いられていない。

3.2 界面活性剤

Duncan ら¹⁵⁾ は、Tween 20 が *T. ferrooxidans* による黄銅鉱浸出を促進することを報告している。彼らは、この原因について、Tween 20 が黄銅鉱表面への菌体の付着を促進し、直接浸出機構による浸出が活発になるためであろうと述べている。もし、この推察が正しければ、*T. ferrooxidans* 存在下での黄銅鉱酸素酸化に伴う酸素消費は Tween 20 の添加により促進されるはずである。しかし、Torma ら¹⁶⁾ は、Tween 20 が酸素消費を抑制することを明らかにし、Duncan らの報告に疑問を投げかけた。著者ら^{17,18)} は、Tween 20 の効果に関して間接浸出機構の立場から検討し、以下のことを明らかにした。この界面活性剤は鉱物表面への菌体の付着を妨げ、液相菌体数を増加させる。*T. ferrooxidans* の鉄 (II) イオン酸化活性は、固体表面に付着した時よりも液相に存在する時の方が高いので、Tween 20 の存在下では鉄 (II) イオン酸化 (式 (4)) が活発に進行するようになる。このため、Tween 20 の存在下では鉄 (III) イオン濃度が増加し、鉄 (III) イオンによる黄銅鉱酸化 (式 (2)) が進行して、銅溶出量が増大する。すなわち、Tween 20 の存在下では、間接浸出機構が活発になり黄銅鉱浸出が促進される。ただし、Tween 20 を過剰に添加すると、間接浸出機構の主要反応 (式 (2)、式 (4)) が抑制され、銅溶出量は

図4 *T. ferrooxidans* による黄銅鉱浸出に及ぼす各種界面活性剤の影響

減少する。Tween 20 の他、これと類似した化学構造を持つ数種の非イオン性界面活性剤についても検討したが¹³⁾、いずれの場合もある濃度範囲で浸出を促進する効果が認められた (図4)。しかし、溶媒抽出工程での油水分離に対する影響、長期間に渡る添加が微生物に及ぼす影響など、界面活性剤の実操業への適用に当たっては検討すべき課題が多い。

3.3 活性炭、鉄粉、ヘマタイト粉

Bryner ら¹⁹⁾ は、黄銅鉱と活性炭粒子をカラムに充填して浸出実験を行い、活性炭の添加が黄銅鉱の浸出を著しく促進することを報告している。最近、中澤ら²⁰⁾ は、このメカニズムについて検討し、黄銅鉱と活性炭とのガルバニック相互作用によるものであることを明らかにし

図5 黄銅鉱浸出に及ぼす鉄 (II) イオンと鉄 (III) イオンの影響

図6 黄銅鉱浸出に及ぼす *T. ferrooxidans* と鉄 (II) イオンの効果

- 0.00 mol dm⁻³ Fe²⁺, 0 cells cm⁻³, Initial pH 1.8
- 0.00 mol dm⁻³ Fe²⁺, 10⁸ cells cm⁻³, Initial pH 1.8
- △ 0.04 mol dm⁻³ Fe²⁺, 0 cells cm⁻³, Initial pH 1.8
- △ 0.04 mol dm⁻³ Fe²⁺, 10⁸ cells cm⁻³, Initial pH 1.8
- 0.04 mol dm⁻³ Fe²⁺, 0 cells cm⁻³, Initial pH 1.0

ている。一方, Sanchez らは, 鉄粉²¹⁾ やヘマタイト粉²²⁾ が黄銅鉱浸出を促進することを報告している。これらの促進剤は, いずれも固形物なので, ダンプリーチングやヒープリーチングなどに適用することは困難であろう。

3.4 鉄 (II) イオン

鉄 (III) イオンによる黄銅鉱酸化 (式 (2)) の速度は, 鉄 (III) イオン濃度が 0.02 mol dm⁻³ 以下の領域ではその濃度に比例して速くなる²³⁾。また, 反応生成物である鉄 (II) イオンはこの反応の速度を低下させる²⁴⁾。

一方, 最近, 著者らは, 黄銅鉱の酸素酸化 (式 (3)) が鉄 (II) イオンにより促進され, 鉄 (III) イオンにより抑制されることを見出した^{25,26)}。このため, 図5に示すように, 常温, 大気下の硫酸溶液中では, 鉄 (II) イオンの方が酸化剤である鉄 (III) イオンよりも黄銅鉱浸出に有効に働く。

図6は, 黄銅鉱浸出に及ぼす鉄 (II) イオンと鉄酸化細菌の効果を比較したものである^{27,28)}。初期 pH 1.8 の実験結果 (実線の結果) に示されるように, 鉄 (II) イオン無添加の場合, *T. ferrooxidans* が存在する時 (○) の方が無菌の時 (○) よりも銅溶出量が多い。この結果は, 間接浸出機構や直接浸出機構により説明できる。他方, 0.04 mol dm⁻³ の鉄 (II) イオンのみを浸出液に添加すると (△), 黄銅鉱の酸素酸化が促進され, 菌のみを添加した場合 (○) とほぼ等しい銅浸出量が得られる。しかし, さらに菌を接種すると (△), 浸出促進剤である鉄 (II) イオンが細菌により酸化・消費されるので, 銅溶出量が減少する。鉄 (II) イオン添加の効果は pH が低い時ほど顕著で, 初期 pH 1 の時 (図中の破線) に

は, 鉄酸化細菌のみを用いた場合と比べてはるかに高い銅浸出量が得られる。

従来, 黄銅鉱浸出に対する鉄酸化細菌や鉄 (III) イオンの有効性は, 多くの研究で確かめられてきた。一方, 鉄 (II) イオンは, 鉄酸化細菌のエネルギー源, 酸化剤である鉄 (III) イオンの供給源としての役割を果たすが, 直接には黄銅鉱の浸出に寄与しないものとされてきた。しかし, 図5, 図6に示したように, pH が低く, 溶存酸素が十分に存在する条件下では, 鉄 (II) イオンの方が鉄酸化細菌や鉄 (III) イオンよりも黄銅鉱浸出に有効に働く。

鉄 (II) イオンは, 浸出過程で黄銅鉱から溶出してくるので, 他の浸出促進剤と異なり外部から補給する必要がない。ただし, 鉄 (II) イオンを実操業で用いるためには, 酸素を十分に供給できる鉱石堆積層の構築法, 細菌の鉄 (II) イオン酸化活性を抑制する方法などを確立しなければならない²⁶⁾。

4. ま と め

低品位銅鉱のリーチングはすでに実操業に用いられ, 浸出に関わる反応や現象についてもかなりの部分が解明されてきている。低品位銅鉱のリーチングをより効率的なものにするためには, 黄銅鉱の浸出性改善法を確立する必要があり, 種々の浸出促進剤が提案されている。しかし, まだ実用化されたものはなく, さらなる研究の発展が待たれる。

参 考 文 献

- 1) 岩崎 巖: 資源と素材, 113, 884~888頁 (1997)
- 2) 高橋堅之, 木村悦治, 岩崎 巖: 資源処理技術, 41, 311~320頁 (1994)
- 3) 恒川昌美, 広吉直樹, 青木愛子: 微生物資源工学 (千田 信編), 55~59 および 74~83頁, コロナ社 (1996)
- 4) 今井和民: 微生物の生態 8 一極限環境の微生物— (微生物生態研究会編), 153~172頁, 学会出版センター (1980)
- 5) D. T. Lacey, F. Lawson: Biotechnol. Bioeng., 12, pp. 29~50 (1970)
- 6) 杉尾 剛: 微生物資源工学 (千田 信編), 59~74頁, コロナ社 (1996)
- 7) E. Donati, C. Pogliani, J. L. Boiardi: Appl. Microbiol. Biotechnol., 47, pp. 636~639 (1997)
- 8) V. K. Berry, L. E. Murr, J. B. Hiskey: Hydrometallurgy, 3, pp. 309~326 (1978)
- 9) A. P. Mehta, L. E. Murr: Biotechnol. Bioeng., 24, pp. 919~940 (1982)
- 10) 武内寿久禰: 現代資源論 (山口梅太郎編), 42頁, 日本放送出版協会 (1986)
- 11) J. D. Miller, H. Q. Portillo: 13th Inter. Min. Process. Congress Proceedings (Ed. J. Laskowski), Part A, pp.

- 851~901 (1979)
- 12) L. Ahonenn, O. H. Tuovinen: Hydrometallurgy, 24, pp. 219~236 (1990)
 - 13) L. B. Sukla, G.R. Chaudhury, R. P. Das: Trans. Inst. Min. Metals (Section C), 99, pp. C43-C46 (1990)
 - 14) M. E. Escudero, F. González, M. L. Blázquez, A. Ballester, C. Gómez: Hydrometallurgy, 34, pp. 151~169 (1993)
 - 15) D. W. Duncan, P. C. Trussell, C. C. Walden: Appl. Microbiol., 12, pp. 122~126 (1964)
 - 16) A. E. Torma, G. G. Gabra: Hydrometallurgy, 1, pp. 301~309 (1976)
 - 17) N. Hiroyoshi, T. Nakamura, M. Tsunekawa, T. Hirajima, M. Ito: Shigen-to-Sozai (J. Min. Materials Process. Inst. Japan), 111, pp. 943~948 (1995)
 - 18) N. Hiroyoshi, S. Nishida, M. Tsunekawa, T. Hirajima: 20th Inter. Min. Process. Congress Proceedings (Ed. H. Hoberg and H. von Blottnitz), 4, pp. 547~556 (1997)
 - 19) L. C. Bryner, R. B. Walker, R. Palmer: Trans. SME-AIME, 238, pp. 56~62 (1967)
 - 20) 中澤 廣, 佐藤敏人, 工藤靖夫: 資源・素材学会秋季大会講演要旨集 (資源と環境), 15~18頁 (1997)
 - 21) E. C. Sanchez, Y. Umetsu, F. Saito: J. Chem. Eng. Japan, 29, pp. 714~716 (1996)
 - 22) E. C. Sanchez, Y. Umetsu, F. Saito: Shigen-to-Sozai (J. Min. Materials Process. Inst. Japan), 113, pp. 631~634 (1997)
 - 23) J. E. Dutrizac, R. C. MacDonald: Minerals Sci. Eng., 6, pp. 59~100 (1974)
 - 24) J. E. Dutrizac, R. C. MacDonald, T. R. Ingraham: Trans. SME-AIME, 245, pp. 955~959 (1969)
 - 25) N. Hiroyoshi, M. Hirota, T. Hirajima, M. Tsunekawa: Hydrometallurgy, 47, pp. 37~45 (1997)
 - 26) N. Hiroyoshi, H. Maeda, H. Miki, T. Hirajima, M. Tsunekawa: Shigen-to-Sozai (J. Min. Materials Process. Inst. Japan), to be submitted
 - 27) 広吉直樹, 恒川昌美, 平島 剛, 廣田雅彦: 資源・素材学会春季大会講演要旨集, 25頁 (1997)
 - 28) N. Hiroyoshi, M. Hirota, T. Hirajima, M. Tsunekawa: Biotech. Bioeng., to be submitted