金川鉱山産銅ニッケル鉱石の バクテリアリーチングについて*

中 澤 廣¹ 小 泉 政 己² 佐 藤 敏 人³

Bacterial Leaching of Copper-nickel Sulfide Ores from Jinchuan Mine, China

by Hiroshi NAKAZAWA¹, Masami KOIZUMI² and Hayato SATO¹

1. Faculty of Engineering, IWATE University, Ueda, Morioka 020
2. Chichibu Concrete Inc.

Copper-nickel sulfide ores from Jinchuan mine in China contain pentlandite, chalcopyrite and pyrrhotite as major sulfide minerals with serpentine and olivine as gangue minerals. Since it is difficult to yield high grade copper and nickel concentrate with low content of magnesium oxide by present bulk flotation, researches for suitable processes to extract copper and nickel from the ores are required. In this study, bacterial leaching of copper-nickel sulfide ores was investigated by using *Thiobacillus ferrooxidans* isolated from acid mine water.

As copper-nickel sulfide ores have an acid buffering capacity, the optimum initial pH of the leach solution was about 1.0. At the initial stage of the leaching, pyrrhotite was dissolved rapidly by acid.

The extraction of nickel over 90 percent could be achieved, but the extraction of copper was about 30 percent for 34 days of the bacterial leaching. The dissolution of copper was improved by neither using an adapted strain on copper-nickel sulfide ores, nor a Cu-tolerant strain of *T. ferrooxidans*.

KEY WORDS: Chalcopyrite, Pentlandite, Pyrrhotite, Bacterial Leaching, *Thiobacillus ferrooxidans*

1. 緒 言

中国甘肃省金川鉱山は、黄銅鉱、ペントランド鉱などからなる銅ニッケル鉱石を産出し、年産2万tに及ぶ電解ニッケルの生産が行われているが、極めて複雑な性状を有する硫化鉱石であるため、現行の処理プロセスであるバルク浮選、溶融製錬では、Ni-Cu混合精鉱品位から判断して、(1) Cu-Ni品位が低く、処理量が多い、(2) MgOが高く、溶錬が困難、(3) Cuの回収率が低いなどの問題点が指摘されており¹⁾、新しい選鉱、製錬プロセスの開発が望まれている。このため、山本ら²⁾は、新しい浮選プロセスについて検討を行っている。

低品位銅鉱石からのCuの回収が化学合成無機栄養菌の *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* を利用したバクテリアリーチングによりすでに行われており、米国の銅生産量の約1割がこの方法により生産されている。本研究は、金川鉱山産銅ニッケル鉱石へのバクテリアリーチングの適用について検討するため、バクテリアリーチングに及ぼす初期pH、菌体濃度、接種菌の種類の影響などについて実験を行った。

2. 試料および試験方法

実験に用いた中国金川鉱山産銅ニッケル鉱石の主要鉱物は磁硫鉄鉱 (Fe_{1-x}S)、ペントランド鉱 ($(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$)、黄銅鉱 (CuFeS_2)、蛇紋石 ($\text{Mg}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、かんらん石 ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$)

などである。実験には、鉄分の混入と酸化を避けるため乾式で磁製ミルにより粉碎し、-200meshに整粒したものを用いた。試料の化学分析値は、Cu: 0.87% Ni: 1.57% Fe: 15.47%であった。以下、この-200meshの金川鉱山産銅ニッケル鉱石試料をCu-Ni鉱石と略記する。

実験に用いたバクテリアは旧松尾鉱山新中和処理施設より採取し、 Fe^{2+} を基質としてシリカゲル平板法³⁾によるいわゆる単離操作を2回行った後、9K培地で数回分培養したもので、*T. ferrooxidans*が主体である。この菌を Fe^{2+} あるいは S^0 を基質として継代培養し、それぞれ鉄基質菌、硫黄基質菌と呼ぶこととした。浸出実験は次のように行った。まず、 Fe^{2+} あるいは S^0 を基質として、鉄基質菌あるいは硫黄基質菌を増殖させ、培養液をNo.2ろ紙でろ過し、ろ液を遠心分離機(14,000rpm, 4℃, 30分)にかけ、菌体を濃縮した後、洗浄の目的でpH1.5の硫酸溶液を加え、再度上記の条件で遠心分離し、濃縮した。これを菌濃縮液と呼ぶこととした。300mlの三角フラスコにpHを調節した200mlの浸出液(Fe^{2+} を含まない9K培地+菌濃縮液^{a)})を加え、更にCu-Ni鉱石を4g添加し、130rpm、振幅30mmの条件^{b)}で振盪攪拌し、所定時間毎に浸出液を15ml抜き取り、ろ過し、ろ液のpH、各金属イオン濃度を測定した。抜き取り、あるいは蒸発による減量分は、それぞれのpHに調節した Fe^{2+} なしの9K培地を加え補った。Cu, Ni濃度は原子吸光法、全Fe濃度および Fe^{2+} 濃度はフェナントロリン吸光光度法⁴⁾により測定した。また、鉄基質菌による Fe^{2+} の酸化実験においては、過マンガン酸カリ滴定法⁵⁾に

* 1991年9月18日受付 1992年6月30日受理

1. 正会員 工博 岩手大学助教授 工学部建設環境工学科

2. 岩手大学学生(現 秩父コンクリート(株))

3. 正会員 岩手大学助教授 工学部建設環境工学科

キーワード: 黄銅鉱, ペントランド鉱, 磁硫鉄鉱, バクテリアリーチング, *Thiobacillus ferrooxidans*

a) 初期菌体濃度が 10^7 オーダー cells/ml になるように菌濃縮液添加量を調節した。

b) 試料の粗粒の部分が三角フラスコ底部に堆積したが、今回は振盪条件について検討を行わなかった。

より Fe^{2+} 濃度の測定を行った。菌体濃度は、600倍顕微鏡下でエーラム計数盤を用いて測定した。 S° は市販1級試薬(粉末)を用いた。

3. 実験結果および考察

図1は、初期pHを1.0として鉄基質菌を用いてバクテリアリーチングを行った場合のpHの経時変化、全Fe濃度と Fe^{2+} 濃度の経時変化、CuとNiの浸出率の経時変化を示したものである。Cuは、1日目で著しく溶出し、その後浸出率が緩やかに増加した。Niについては、1日目での著しい溶出は認められないが、徐々に浸出率が増加し、31日目で66%溶出した。全Fe濃度は4日目までは増加する傾向にあるが、その後著しく濃度が低下した。Feはほとんど Fe^{3+} として存在しており、塩基性硫酸鉄として沈澱したものと考えられる。浸出初期段階において、Feの溶出量は、Cu、Niに比べ著しく高く、試料に含まれる磁硫鉄鉱が溶解したものと考えられる。接種せず同じ条件で行った浸出実験では、全Fe濃度は1日目で801 mg/l(Fe^{2+} 濃度742 mg/l)、4日目で907 mg/l(Fe^{2+} 濃度858 mg/l)であった。このことより、磁硫鉄鉱は主に硫酸により溶解し、溶出した Fe^{2+} がバクテリアにより酸化されたものと推察される。

次に、Cu-Ni 鉱石のバクテリアリーチングにおよぼすpHの影響について検討した。図2、3は、浸出液の初期pHを1.0, 1.3, 1.7, 2.0, 3.0に調整して鉄基質菌を用いてバクテリアリーチングを行ったときのpHの経時変化、CuとNiの浸出率の経時変化を示したものである。pHは1日目において著しく増加し、特に初期pHが3.0の場合はpH6以上に増加した。これは蛇紋石などの塩基性鉱物が溶解したためと考えられる。Cu浸出率の経時変化をみると、初期pHが1.0, 1.3の場合、Cu浸出率は1日目で著しく増加し、その後緩やかに増加する傾向が認められた。初期pHが1.7, 2.0の場合は急激な浸出は認められず、初期pHが2.0の場合では7日目以降より溶出が認められ、初期pHが1.0, 1.3の場合より溶出速度が大きくなっている。黄銅鉱のバクテリアリーチングにおいては、黄銅鉱の酸化により表面に S° 層が生成し、Cuの溶出速度

Fig. 1 Bacterial leaching of copper-nickel sulfide ores.

が低下することが報告されており⁶⁾、初期pHが低い場合は、浸出初期段階でCuが著しく溶出し黄銅鉱表面に S° 層が形成されたため、溶出速度が低下したものと推察される。Niの浸出の経時変化については、初期pHが3.0以外の初期pHにおいて、浸出率が緩やかに増加し、Cuに比べて浸出率が著しく高い。初期pHが3.0の場合は、Cu、Niの浸出は認められなかった。これは、pHが6以上に増加しており、このpH領域ではバクテリアが増殖できないためと考えられる。初期pHが1.7, 2.0の場合は、1日目以降、pHが3.0以上になっている。このpH領域では、バクテリアの酸化により生成した Fe^{3+} が水酸化鉄(溶解度積 $10^{-38.86}$ ⁷⁾)として沈澱するため、 Fe^{3+} による酸化反応は起こらず、主に直接酸化機構により鉱石の溶解が進行するものと推測される。初期pHが1.0において、もっとも高いNiの浸出率が得られたので、以下の実験では初期pHを1.0として行った。

図4は、菌体濃度を変化させたときのCuとNiの浸出率の経時1日目変化を示したものである。Cu浸出率の経時変化をみると、菌を接種しない場合、Cu浸出率は、はじめ硫酸による溶解により著しく増加するが、その後緩やかに低下する傾向が認められた。33日目の浸出率は、菌を接種した場合の約1/3である。接種した場合では、1日目においても無菌の場合よりも、Cu浸出率が高いことより、硫酸による溶解とともに Fe^{3+} および菌による酸化作用が関与しているものと推測される。また、Cuは浸出時間34日で約30%溶出するが、菌体濃度による差はあまり認められなかった。次に、Ni浸

Fig. 2 Effect of the initial pH on the change in pH value and the extraction of Cu from copper-nickel sulfide ores by bacterial leaching.

Fig. 3 Effect of the initial pH on the extraction of nickel from copper-nickel sulfide ores by bacterial leaching.

Fig. 4 Effect of the cell number on the extraction of copper and nickel from copper-nickel sulfide ores.

出率の経時変化をみると、菌を接種しない場合は、Niは緩やかに溶出し、33日目で浸出率は19%になった。菌を接種した場合は、菌体濃度が 2.7×10^7 cells/mlのときが最も高く、浸出時間34日で約90%以上溶出しており、菌によりNiの溶出が著しく促進されることがわかる。接種することにより、CuとNiの浸出率に大きな差が生じており、Niの選択的な溶出が進行するものと考えられる。また、1日目において、硫酸により磁硫鉄鉱が溶解し、 Fe^{2+} が多量(742mg/l)に溶出し、バクテリアが Fe^{2+} を酸化し増殖するため^{c)}、CuとNiの溶出速度に及ぼす初期菌体濃度の影響が少ないものと推察される。

バクテリアによる硫化鉱物の酸化速度は、同一鉱物で前培養することにより増大することが報告⁹⁾されている。そこで、異なる基質で前培養した菌を用いてバクテリアリーチングを行った。用

Fig. 5 Effect of the preculture of the strain on the bacterial leaching of copper-nickel sulfide ores. (○: strain adapted on copper-nickel sulfide ores, △: strain grown with Fe^{2+} , □: strain grown with elemental sulfur, ▽: mixed culture of strains grown with Fe^{2+} and with elemental sulfur)

c) 増殖収率を 2.1×10^{12} cell/mol⁸⁾とすると、約 2.8×10^7 cells/ml増殖したことになる。

Fig. 6 Effect of the medium on the bacterial leaching of copper-nickel sulfide ores.

いた菌は、鉄基質菌、硫黄基質菌、鉄基質菌と硫黄基質菌の混合菌(以下、混合菌と呼ぶ)、鉄基質菌をCu-Ni鉱石を含む培地で培養した菌(以下、馴化菌と呼ぶ)である。その結果を図5に示した。初期pHを1.0にして行ったが、いずれの場合もpHは6日目までに2付近まで増加し、それ以後は一定であった。Cu浸出率は馴化菌を用いた場合が最も高いが、接種菌によるCu浸出率の差はあまり認められず、38日間の浸出で24~27%であった。Ni浸出率の経時変化をみると、浸出時間38日では、馴化菌が一番高く、浸出率が90%であるのに対し、硫黄基質菌は浸出率が70%であった。これは、長期間硫黄基質で培養した後も、*T. ferrooxidans*は鉄酸化活性を有するが、鉄酸化活性は Fe^{2+} を基質として培養した菌に比べ小さいため¹⁰⁾と考えられる。

次に、浸出液として、9K培地、4倍希釈9K培地、蒸留水を用いて鉄基質菌によるバクテリアリーチング実験を行った。Niの浸出率の経時変化を図6に示した。いずれの浸出液を用いてもNiの溶出傾向はほとんど同じであった。またCuについても浸出液による浸出率の差は認められなかった。これは、鉱石の溶解によりバクテリアに必要なK、P、N等の元素が供給されるためと考えられる。

Natarajanら¹¹⁾は、黄銅鉱、キューバ鉱、ベントランド鉱を含む銅・ニッケル精鉱の*T. ferrooxidans*によるバクテリアリーチングについて検討し、馴養によりCu耐性を高めた*T. ferrooxidans*はCuを、またNi耐性を高めた*T. ferrooxidans*はNiを選択的に溶出させることを報告しており、次にCu耐性あるいはNi耐性を高めた鉄基質菌を用いてリーチングを行った。耐性菌の馴養は以下のように行った。硫酸銅($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)、硫酸ニッ

Fig. 7 Comparison of Fe^{2+} oxidation rate with Cu tolerant strain and unadapted strain in the 9K medium containing 2.05×10^{-1} mol/l of Cu. (□: unadapted strain, △: Cu tolerant strain, ○: unadapted strain in the 9K medium without Cu addition)

Fig. 8 Comparison of Fe^{2+} oxidation rate with Ni tolerant strain and unadapted strain in the 9K medium containing 1.70×10^{-1} mol/l of Ni. ($\square$: unadapted strain, $\triangle$: Ni tolerant strain, $\circ$: unadapted strain in the 9K medium without Ni addition)

ケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を用いて、9K 培地中の Cu, Ni 濃度を順次高めながら鉄基質菌の継代培養を行った。そして、Cu 濃度 2.05×10^{-1} mol/l (13 g/l), あるいは、Ni 濃度 1.70×10^{-1} mol/l (10 g/l) の 9K 培地中でも高い鉄酸化活性を持つ菌を培養し、それぞれ Cu 耐性菌, Ni 耐性菌と呼ぶこととした。

まず、Cu 耐性菌と Ni 耐性菌の Fe^{2+} 酸化活性を調べた。

図 7 は、9K 培地中の Cu 濃度を 2.05×10^{-1} mol/l とし、Cu 耐性菌と鉄基質菌の Fe^{2+} 酸化率の経時変化を示したものである。比較のため、9K 培地中に Cu を含まない場合における鉄基質菌の Fe^{2+} 酸化率も示した。Cu が存在しない場合と Cu 耐性菌の場合では 3 時間後から Fe^{2+} の酸化が始まるが、馴養を行っていない鉄基質菌では Fe^{2+} の酸化が始まるのに 12 時間以上要しており誘導期が長くなっている。 Fe^{2+} を 90% 酸化するのに要する時間について Cu²⁺ を含まない場合と比較すると、Cu 耐性菌は 18 時間、鉄基質菌は 44 時間それぞれ多く必要とする。Cu 2.05×10^{-1} mol/l 存在下においてバクテリアの Fe^{2+} 酸化能力は阻害作用を受けるが、馴養によりその阻害作用を少なくすることが可能である。

図 8 は、9K 培地中の Ni 濃度を 1.70×10^{-1} mol/l とし、Ni 耐性菌と鉄基質菌の Fe^{2+} 酸化率と時間の関係を示したものである。比較のため、9K 培地中に Ni を含まない場合における鉄基質菌の Fe^{2+} 酸化率も示した。馴養を行っていない鉄基質菌では誘導期が長くなっており、90% 酸化するのに Ni を含まない場合より 10 時間多く要した。一方、Ni 耐性菌では Ni を含まない場合とほぼ同じ酸化速度を示し、バクテリアが馴養により Ni に対する耐性を獲得したものと考えられる。

図 9 は、鉄基質菌, Cu 耐性菌, Ni 耐性菌を接種した場合の Cu, Ni 浸出率の経時変化を示したものである。Ni の浸出については、Cu 耐性菌, Ni 耐性菌より馴養を行っていない鉄基質菌の方が浸出率が高かった。Cu 浸出率の経時変化をみると、各接種菌による Cu 浸出率の差は認められず、浸出時間 39 日で約 28% であり、耐性菌による選択的な浸出は認められなかった。

以上のように、Cu-Ni 鉱石のバクテリアリーチングでは、Ni は 90% 以上溶出するが、Cu 浸出率は 30% 程度にしかならなかった。また、馴化菌を用いて 80 日間バクテリアリーチングを行ったが、60 日以降 Cu の溶出量はほとんど増加せず、長期間リーチングを行っても Cu を十分に溶出させることは困難であった。

高森¹²⁾は、黄銅鉱のバクテリアリーチングにおいて、*T. ferrooxidans* 単一菌で行うよりも *T. ferrooxidans* と *T. thiooxidans* の混合菌で行った方が効率的な銅イオンの浸出を

Fig. 9 Bacterial leaching of copper-nickel sulfide ores with Cu tolerant strain, Ni tolerant strain, and unadapted strain.

達成することができることを示し、その理由として黄銅鉱表面に形成された S^0 層が *T. thiooxidans* によって効果的に酸化溶解されるためと推察した。本研究では、硫黄基質で長期間培養した *T. ferrooxidans* を用いてリーチング実験を行ったが Cu の溶出は促進されなかった。この理由として、 Fe^{2+} と S^0 が共存している系では *T. ferrooxidans* は Fe^{2+} を優先的に酸化することが報告¹⁰⁾されており、 Fe^{2+} が多量に存在する系においては硫黄培養菌も Fe^{2+} を優先的に酸化し S^0 を効果的に酸化できないことが考えられる。

Cu²⁺ は、磁硫鉄鉱のザンセート浮選において活性剤として用いられている。これは、磁硫鉄鉱表面において式(3)のような置換反応が起こり¹³⁾¹⁴⁾、Cu²⁺ が磁硫鉄鉱表面に置換吸着することを応用したものである。Cu-Ni 鉱石には磁硫鉄鉱が含まれており、Cu イオンの挙動を調べるため吸着実験を行った。吸着実験は、7 個の 100ml 三角フラスコそれぞれに Cu-Ni 鉱石 1.6 g, pH 1.0 に調節した Cu 濃度 18 mg/l (2.83×10^{-4} mol/l) の溶液 80 ml を加え、菌を接種せず、振盪機で攪拌し、所定時間毎に振盪機から三角フラスコを一個ずつ抜き取り、溶液をろ過し、ろ液の pH, Ni, Cu, 全 Fe 濃度の測定を行った。金属イオン濃度の経時変化を図 10 に示した。Ni 濃度は時間の経過とともに増加した。全 Fe 濃度ははじめ著しく増加したのち、微増する傾向が認められた。Cu 濃度は、浸出実験初期においては硫酸による溶解により増加するが、次第

Fig. 10 Relation between the concentrations of metal ions and leaching time without inoculation. (initial Cu concentration 18 mg/l (2.83×10^{-4} mol/l))

に減少する傾向が認められた。 Cu^{2+} はCu-Ni 鉱石に含まれる磁硫鉄鉱に吸着したものと推察される。バクテリアリーチング実験においても溶出した Cu^{2+} が磁硫鉄鉱表面に吸着し、Cuの溶出量を低下させる原因の一つと考えられるが、CuSは*T. ferrooxidans*¹⁵⁾あるいは Fe^{3+} ¹⁶⁾によって酸化溶解されることが報告されており、磁硫鉄表面に形成されるCuSについての検討が必要である。

Cu-Ni 鉱石は蛇紋石やかんらん石を含んでおり、pH緩衝力が強く、浸出液をバクテリアの増殖に最適なpHにするには多量の硫酸が必要と考えられる。今後、バクテリアの硫酸生成機能を利用してpHを低下させてリーチングを行う方法、すなわち S^0 が共存する系におけるリーチングや*T. thiooxidans*を用いたリーチングについての検討を進めたい。

4. 結 論

中国甘粛省金川鉱山銅ニッケル鉱石(Cu 0.87% Ni 1.57%)は極めて複雑な性状を有する硫化鉱石であるため、現行の処理プロセスであるバルク浮選、溶融製錬では、精鉱のCu-Ni品位が低く、MgOを多く含む溶錬が困難等の問題があり、新しいプロセスの確立が望まれている。本研究では、旧松尾鉱山中和处理場より採取し、分離した鉄酸化菌(主体は*T. ferrooxidans*と考えられる)を用いて、このCu-Ni 鉱石のバクテリアリーチングの可能性について検討した。

Cu-Ni 鉱石は、蛇紋石等の塩基性鉱物を含むためpH緩衝作用が強く、効果的なバクテリアリーチングのためには、浸出液の初期pHを1.0程度にしなければならない。浸出初期段階においては、磁硫鉄鉱が硫酸により溶解し、溶出した Fe^{2+} を鉄酸化菌が酸化することが認められた。Cuは、初期段階において急速に溶出するが、3日目以降溶出速度が低下し、34日間で30%程度溶出した。Niの溶出は、鉄酸化菌により著しく促進され、90%以上溶出した。Cuの溶出を改善するため、Cu-Ni 鉱石を基質として培養した馴化菌、また、漸次Cu濃度を高めた9K培地で培養しCuに対する耐性を強めたCu耐性菌を用いて浸出実験を行ったが、Cuの溶出

は促進されなかった。

謝辞 本研究を行うにあたりご支援賜りました東北大学名誉教授矢澤 彬工学博士、東北大学名誉教授臼井進之助工学博士、東北大学助教授山本泰二工学博士に謝意を表する。また、本論文の構成について両査読委員に懇切なご指摘・ご助言を頂いた。併せて、感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 矢澤 彬・呉振東・臼井進之助：日本鉱業会昭和63年度春季大会講演要旨集，193～194，(1988)
- 2) 山本泰二・呉振東・張礼強：日本鉱業会昭和63年度春季大会講演要旨集，197～198，(1988)
- 3) 山口宗男：日本鉱業会昭和61年度秋季大会分科研究会資料[H] 5～7，(1986)
- 4) 日本工業規格：工場廃水試験 JIS K-0102，190 (1966) 日本規格協会 (東京)
- 5) 高木誠司：定量分析の実験と計算 2.容量分析法，367，(1971) 共立出版 (東京)
- 6) 高森隆勝・笹木圭子・恒川昌美・平島 剛：資源・素材学会誌，106 [4]，173～179，(1990)
- 7) Butler, J. N.: Ionic Equilibrium, 364 (1964) Addison-Wesley Publishing Co. (Massachusetts)
- 8) Macdonald, D. G. and Clark, R. H.: Canadian J. Chem. Eng., 48, 669～676, (1970)
- 9) Bryner, L. C. and Anderson, R.: Ind. Eng. Chem., 49, 1721～1724, (1957)
- 10) 木野邦器・杉本信幸・宇佐見昭次：醸酵工学，59 [5]，415～420，(1981)
- 11) Natarajan, J. A. and Iwasaki, I.: Microbiological Effects on Metallurgical Processes, (J. A. Clum and L. A. Haas, Editors), 1～11, (1985) The Metallurgical Society, AIME (New York)
- 12) 高森隆勝・山本琢也・笹木圭子・恒川昌美・平島 剛：資源・素材学会誌，106 [10]，611～616，(1990)
- 13) 真宮三男：日本鉱業会誌，83 [948]，651～655，(1967)
- 14) Bushell, C. H. G., Krauss, C. J. and Brown, G.: Can. Mining Met. Bull., 55, 244～251, (1961)
- 15) Imai, K.: Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena (L. E. Murr, A. E. Torma and J. A. Brierley, Eds.), 275～295 (1978) Academic Press (New York)
- 16) Dutrizac, J. E. and Mac Donald, R. J. C.: Minerals Sci. Eng., 6, 59～100, (1974)