

## 学位論文題名

# 硫酸溶液中における黄銅鉱の浸出機構と 浸出性改善に関する研究

## 学位論文内容の要旨

近年、従来法(採鉱-選鉱-乾式精錬)では処理できない低品位鉱石から銅を採取するためにダンプリーチングやヒープリーチングなどの方法が用いられるようになってきている。これらの方法は、不透水性斜面上に積み上げた鉱石堆積層の頂部から硫酸酸性の浸出液を散布して鉱石中の銅分をイオンの形で溶出させた後、溶媒抽出/電解採取などの方法で金属銅を回収するものであり、今後、銅の需要を支える上でその重要性はますます高ま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( $\text{CuFeS}_2$ )の浸出速度は遅く、その改善が課題となっている。合理的な浸出性改善策を確立するためには黄銅鉱の浸出機構を知る必要があるが、黄銅鉱浸出には種々の化学反応や鉄酸化細菌などの微生物が関与しており、不明な点が多い。

このような背景から、本研究では、硫酸溶液中での黄銅鉱浸出に関わる物理化学的、微生物学的要因を系統的に検討して浸出機構を明らかにすると共に、この知見に基づき黄銅鉱の新しい浸出性改善法を提案した。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、8章より構成した。以下に各章の概略を述べる。

第1章では、本研究の背景と目的、関連する従来の研究と当面する課題および本論文の構成について述べた。

第2章と第3章では、黄銅鉱浸出に及ぼす浸出液組成の影響について検討した。第2章では、溶存酸素の影響を避けるために窒素雰囲気下で浸出実験を行い、 $\text{Fe(III)}$ による黄銅鉱酸化に及ぼす $\text{Fe(II)}$ と $\text{Cu(II)}$ の影響について検討した。本反応は、十分な濃度の $\text{Cu(II)}$ の存在下では $\text{Fe(II)}$ により促進されるが、 $\text{Cu(II)}$ 濃度が低いと $\text{Fe(II)}$ により抑制された。本反応に対する $\text{Fe(II)}$ の効果については、従来、反応を促進するという報告と抑制するという報告とがあったが、これらの相反する報告は上に述べた結果に基づき矛盾なく説明することができた。

第3章では、窒素雰囲気下と大気下で浸出実験を行い、黄銅鉱浸出に及ぼす溶存酸素の寄与を評価すると共に、黄銅鉱酸化に伴う溶存酸素の消費速度を測定して、黄銅鉱の酸素酸化に及ぼす $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Fe(II)}$ および $\text{Cu(II)}$ の影響を検討した。本反応は、 $\text{Fe(III)}$ により抑制されたが、 $\text{Fe(II)}$ により促進された。ただし、本反応が $\text{Fe(II)}$ により促進されるのは、十分な濃度の $\text{Cu(II)}$ が存在する場合だけであり、 $\text{Cu(II)}$ 濃度が低い場合、 $\text{Fe(II)}$ の添加により本反応は抑制された。

第4章では、第2章と第3章で見出された現象を説明する反応モデルを提案し、その

妥当性を実験で確かめた。このモデルによると、十分な濃度のCu(II)とFe(II)の存在下では、黄銅鉱が還元されて反応中間体Cu<sub>2</sub>Sが生成し、これが溶存酸素やFe(III)により酸化浸出される。Fe(II)とCu(II)の存在下で黄銅鉱の浸出が促進されるのは、Cu<sub>2</sub>Sの酸化速度が黄銅鉱のそれよりも高いためである。過剰なFe(III)の存在下では、黄銅鉱の還元が阻害されてCu<sub>2</sub>Sが生成されなくなるため、浸出速度は低くなる。このモデルについて熱力学的観点から考察したところ、黄銅鉱の浸出速度は溶液電位 (Fe(III)とFe(II)の活量により定まる) がCu<sub>2</sub>S生成の臨界電位 (Cu(II)とFe(II)の活量により定まる) よりも卑な場合に高くなることが予想された。Fe(III)、Fe(II)およびCu(II)濃度を種々変化させて浸出実験を行い、黄銅鉱浸出に及ぼす溶液電位の影響について検討したところ、実験結果は上記の予想とよく一致し、本モデルの妥当性が確認された。

第5章では、黄銅鉱の浸出に及ぼす鉄酸化細菌*T. ferrooxidans*の影響を検討した。浸出実験は、浸出液にFe(II)を添加した場合と無添加の場合とについて行った。Fe(II)無添加の場合、浸出液に菌を接種するとCu溶出量は増大した。従来、本菌は、Fe(II)の酸化を触媒して酸化剤であるFe(III)を生成させることから、黄銅鉱の浸出を促進するものとされており、上述の結果はこの知見と一致する。しかし、Fe(II)溶液中では、鉄酸化細菌の接種により黄銅鉱の浸出が著しく抑制された。前章で提案したモデルに基づき、浸出過程における溶液電位と臨界電位の挙動について検討したところ、鉄酸化細菌が存在しない場合、溶液電位は臨界電位より低いのが、菌を接種するとFe(II)が急速にFe(III)へと酸化されるため、溶液電位が臨界電位よりも高くなることが判明した。このことから、Fe(II)の存在下に鉄酸化細菌を接種すると、反応中間体Cu<sub>2</sub>Sが生成されなくなり、浸出速度が低下するものと理解された。

第6章では、鉄酸化細菌から液相中に放出される細胞外放出りん脂質が黄銅鉱浸出に及ぼす影響について調べた。りん脂質としては、phosphatidylglycerol (PG) と phosphatidylethanolamine (PE) を用いた。PGは、鉄酸化細菌の生育・Fe(II)酸化活性やFe(III)による黄銅鉱酸化を抑制し、鉄酸化細菌存在下の黄銅鉱浸出を抑制した。一方、PEは、本菌の生育・Fe(II)酸化活性やFe(III)による黄銅鉱酸化に顕著な影響を及ぼさず、本菌存在下の黄銅鉱浸出にもその添加の影響は見られなかった。

第7章では、前章までに得られた知見に基づき、低品位鉱中の黄銅鉱の浸出性改善法として、Fe(II)を促進剤として用いて黄銅鉱を酸素酸化浸出する方法を提案した。この方法を実用化するためには、促進剤であるFe(II)が消費されないように鉄酸化細菌の生育・活性を抑制する必要がある。このことを勘案し、鉄酸化細菌に対する生育抑制剤としてラウリル硫酸ナトリウム、タンニン酸および高濃度硫酸を用い、Fe(II)と*T. ferrooxidans*の存在下で黄銅鉱の浸出実験を行った。ラウリル硫酸ナトリウムとタンニン酸は、鉄酸化細菌の生育とFe(II)酸化活性を抑制したが、同時に黄銅鉱の酸素酸化も抑制し、Cu溶出量を低下させた。一方、0.05 mol dm<sup>-3</sup>以上の硫酸を浸出液に添加すると、鉄酸化細菌の活動が抑制されると同時に黄銅鉱の酸素酸化も促進されて、Cu溶出量が顕著に増大した。

第8章は、結論であり、本研究で得られた成果について総括した。

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	恒川昌美
副査	教授	中島巖
副査	教授	大橋弘士
副査	教授	大塚俊明
副査	助教授	平島剛

## 学位論文題名

# 硫酸溶液中における黄銅鉱の浸出機構と 浸出性改善に関する研究

近年、従来法（採鉱－選鉱－乾式精錬）では処理できない低品位鉱石から銅を採取するために、ダンプリーチングやヒープリーチングなどの方法が用いられるようになってきている。これらの方法は、不透水性斜面上に積み上げた鉱石堆積層の頂部から硫酸酸性の浸出液を散布して鉱石中の銅分をイオンの形で溶出させた後、溶媒抽出/電解採取などの方法で金属銅を回収するものである。しかし、最も重要な銅鉱物である黄銅鉱（ $\text{CuFeS}_2$ ）の浸出速度は遅く、その改善が課題となっている。合理的な浸出性改善策を確立するためには黄銅鉱の浸出機構を知る必要があるが、黄銅鉱浸出には種々の化学反応や鉄酸化細菌などの微生物が関与しており、不明な点が多い。

このような背景の下、本研究では、硫酸溶液中での黄銅鉱浸出に関わる物理化学的、微生物学的要因を系統的に検討してその浸出機構を明らかにすると共に、黄銅鉱の新しい浸出性改善法を考案している。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、以下の8章より構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的、関連する従来の研究と当面する課題、本論文の構成について述べている。

第2章と第3章では、黄銅鉱浸出に及ぼす浸出液組成の影響について調べている。第2章ではFe(III)による黄銅鉱酸化に及ぼすFe(II)とCu(II)の影響について、また、第3章では溶存酸素による黄銅鉱酸化に及ぼすFe(III)、Fe(II)、Cu(II)の影響について検討し、いずれの反応も十分な濃度のCu(II)の存在下ではFe(II)により促進されるが、Cu(II)濃度が低いとFe(II)により抑制されることを見出している。

第4章では、第2章と第3章で見出された現象を説明する反応モデルを提案し、熱力学的計算と浸出実験から黄銅鉱の高速浸出が起こる条件を明らかにしている。この

モデルによると、十分な濃度のCu(II)とFe(II)の存在下で黄銅鉱の浸出が促進されるのは、Fe(II)により黄銅鉱が還元されて、浸出速度の速い反応中間体Cu<sub>2</sub>Sが生じるためである。中間体Cu<sub>2</sub>Sは、溶液の酸化還元電位 (Fe(III)とFe(II)の活量により定まる) が臨界電位 (Cu(II)とFe(II)の活量により定まる) よりも低い場合に生じ、Fe(III)や溶存酸素により酸化浸出される。溶液電位が臨界電位よりも高い場合には、Cu<sub>2</sub>Sが生成しないので浸出速度は遅い。

第5章では、黄銅鉱浸出に及ぼす鉄酸化細菌*T. ferrooxidans*の影響を検討している。本菌は、低品位銅鉱リーチングの場に生息する微生物であり、Fe(II)の酸化を触媒して酸化剤であるFe(III)を生成させることから、従来、黄銅鉱の浸出を促進するものとされてきた。しかし、浸出実験の結果は、高濃度のFe(II)を含む浸出液に鉄酸化細菌を接種すると黄銅鉱の浸出が抑制されることを示した。この原因について前章で提案されたモデルに基づいて考察し、鉄酸化細菌の存在下では、Fe(II)の酸化に伴って溶液電位が臨界電位よりも高くなり、反応中間体Cu<sub>2</sub>Sが生成されなくなるため、浸出が抑制されることを明らかにしている。

第6章では、鉄酸化細菌が細胞外に放出するりん脂質のうちで最も代表的なphosphatidylglycerolとphosphatidylethanolamineについて、それらの黄銅鉱浸出に及ぼす影響を調べている。前者は、間接浸出機構の主要反応(Fe(II)の微生物酸化とFe(III)による黄銅鉱酸化)を抑制して鉄酸化細菌存在下の黄銅鉱浸出を阻害するが、後者は間接浸出機構の主要反応や黄銅鉱浸出に顕著な影響を与えない。

第7章では、前章までに得られた知見に基づき、黄銅鉱の浸出性を改善するために、低電位領域で黄銅鉱を浸出する方法を考案している。低電位領域で黄銅鉱を浸出するためには、鉄酸化細菌の活動を抑制してFe(II)の濃度を高く保つ必要がある。そこで、生育抑制剤としてラウリル硫酸ナトリウム、タンニン酸あるいは高濃度の硫酸を用いてFe(II)と*T. ferrooxidans*の存在下で浸出実験を行い、生育抑制剤添加の効果を調べている。ラウリル硫酸ナトリウムとタンニン酸は、鉄酸化細菌の活動を抑制するが、黄銅鉱の酸素酸化も抑制して、Cu(II)の溶出を抑制する。一方、高濃度(0.05 mol dm<sup>-3</sup>以上)の硫酸は、菌の活動を抑制すると同時に黄銅鉱の酸素酸化を促進して、浸出性を著しく向上させる。

第8章は、結論であり、本研究で得られた成果について総括している。

これを要するに、著者は、硫酸溶液中における黄銅鉱の浸出について詳細に検討し、従来知られていなかった現象を見出してそのメカニズムを明らかにするとともに、新しい浸出性改善法を考案しており、鉱物処理工学および湿式冶金工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。