

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7462204号
(P7462204)

(45)発行日 令和6年4月5日(2024.4.5)

(24)登録日 令和6年3月28日(2024.3.28)

(51)国際特許分類	F I
C 2 2 B 3/18 (2006.01)	C 2 2 B 3/18
C 2 2 B 3/04 (2006.01)	C 2 2 B 3/04
C 2 2 B 3/06 (2006.01)	C 2 2 B 3/06
C 2 2 B 15/00 (2006.01)	C 2 2 B 15/00 1 0 5

請求項の数 3 (全10頁)

(21)出願番号 特願2020-2187(P2020-2187)	(73)特許権者 504145342 国立大学法人九州大学 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4
(22)出願日 令和2年1月9日(2020.1.9)	
(65)公開番号 特開2021-11630(P2021-11630A)	(73)特許権者 000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号
(43)公開日 令和3年2月4日(2021.2.4)	
審査請求日 令和4年11月4日(2022.11.4)	(74)代理人 110001704 弁理士法人山内特許事務所
(31)優先権主張番号 特願2019-13210(P2019-13210)	(72)発明者 沖部 奈緒子 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学 法人九州大学内
(32)優先日 平成31年1月29日(2019.1.29)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 小山 恵史 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立大学 法人九州大学内
(31)優先権主張番号 特願2019-132558(P2019-132558)	(72)発明者 高松 恭平
(32)優先日 令和1年7月18日(2019.7.18)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	
(出願人による申告)平成31年度、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、「銅原料中の不純物低	最終頁に続く
最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 硫砒銅鉱の浸出方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫砒銅鉱を含む原料に活性炭を添加して、鉄酸化細菌によるバイオリーチングを行うに

あたり、
前記活性炭の添加量を、浸出液の酸化還元電位が標準水素電極に対して650～700mVとなる期間が浸出期間中に含まれる量とする

ことを特徴とする硫砒銅鉱の浸出方法。

【請求項2】

前記活性炭の添加直後に酸を添加する
ことを特徴とする請求項1記載の硫砒銅鉱の浸出方法。

【請求項3】

前記活性炭は、薬品賦活法により製造されたものである
ことを特徴とする請求項1または2記載の硫砒銅鉱の浸出方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫砒銅鉱の浸出方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、バイオリーチングにより難溶解性鉱物である硫砒銅鉱から銅を溶解させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

銅の湿式製錬方法としてヒーブリーチングが知られている。ヒーブリーチングは採掘した鉱石を積み上げたヒーブの上部から希硫酸を散布することで銅を浸出する方法である。ヒーブリーチングは比較的容易に溶解する酸化銅鉱に適用するのが一般的である。一方、硫化銅鉱は、希硫酸を散布するだけでは銅が浸出されないか、浸出速度が遅い。そこで、硫化銅鉱を浸出する場合には、浸出速度の向上のため、鉄酸化細菌を用いたバイオリーチングを行う。

【0003】

特許文献1には、黄銅鉱を含む硫化銅をバクテリア浸出する方法が開示されている。特許文献1によれば、バクテリアの添加により浸出速度が一時的に上がるものの、生成した単体硫黄が黄銅鉱の表面を覆うため、銅の浸出率が低いうちに浸出が停滞してしまう。そこで、反応促進剤として活性炭を添加すると、単体硫黄が活性炭に吸着され、黄銅鉱のコーティングを防止でき、銅の浸出が進行する。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2003-73752号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

硫化銅鉱として黄銅鉱のほかに、硫砒銅鉱がある。硫砒銅鉱は黄銅鉱よりも溶解しにくいことが知られている。このような事情から、特許文献1を含め、バイオリーチングにより硫砒銅鉱を浸出できたとの報告例はない。

20

【0006】

本発明は上記事情に鑑み、バイオリーチングにより難溶解性鉱物である硫砒銅鉱を浸出する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

第1発明の硫砒銅鉱の浸出方法は、硫砒銅鉱を含む原料に活性炭を添加して、鉄酸化細菌によるバイオリーチングを行うにあたり、前記活性炭の添加量を、浸出液の酸化還元電位が標準水素電極に対して650～700mVとなる期間が浸出期間中に含まれる量とすることを特徴とする。

30

第2発明の硫砒銅鉱の浸出方法は、第1発明において、前記活性炭の添加直後に酸を添加することを特徴とする。

第3発明の硫砒銅鉱の浸出方法、第1または第2発明において、前記活性炭は、薬品賦活法により製造されたものであることを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、バイオリーチングにより難溶解性鉱物である硫砒銅鉱を浸出できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

40

【図1】浸出液の銅濃度および銅回収率の経時変化を示すグラフである。

【図2】浸出液の砒素濃度の経時変化を示すグラフである。

【図3】浸出液の鉄濃度、鉄回収率およびFe(II)濃度の経時変化を示すグラフである。

【図4】浸出液の酸化還元電位（標準水素電極基準）の経時変化を示すグラフである。

【図5】浸出液のpHの経時変化を示すグラフである。

【図6】浸出液の細胞密度の経時変化を示すグラフである。

【図7】図(A)は薬品賦活法により得られた活性炭のラマンスペクトルである。図(B)は水蒸気賦活法により得られた活性炭のラマンスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

50

つぎに、本発明の実施形態を説明する。

本発明の一実施形態に係る硫砒銅鉱の浸出方法は、硫砒銅鉱を含む原料を用いて鉄酸化細菌によるバイオリーチングを行い、銅を浸出する。

【0011】

原料として銅鉱石、銅精鉱などが好適に用いられる。原料には少なくとも硫砒銅鉱(enargite: Cu_3AsS_4)が含まれていればよい。原料は単体の硫砒銅鉱でもよいし、その他の銅鉱物が含まれてもよい。原料に含まれ得る銅鉱物として、黄銅鉱(chalcopyrite: $CuFeS_2$)、斑銅鉱(bornite: Cu_5FeS_4)、輝銅鉱(chalcocite: Cu_2S)、ゲール鉱(geerite: Cu_8S_5)、砒四面銅鉱(tennantite: $(Cu, Fe, Zn)_{12}(Sb, As)_4S_{13}$)、四面銅鉱(tetrahedrite: $Cu_{10}(Fe, Zn)_2Sb_4S_{13}$)が挙げられる。これらの鉱物のうち、硫砒銅鉱および黄銅鉱は難溶解性鉱物として知られている。また、硫砒銅鉱は黄銅鉱よりも溶解しにくいことが知られている。原料には銅鉱物以外の脈石が含まれてもよい。

10

【0012】

バイオリーチングとは細菌などの微生物の活性を利用して鉱石から目的金属を浸出する精錬法である。バイオリーチングは、例えば、採掘した鉱石を積み上げたヒープの上部から微生物を含んだ強酸性の液を散布し、目的金属が浸出された浸出液を回収する、いわゆるヒープリーチングにより行われる。回収した浸出液を循環し、ヒープの上部から散布してもよい。

【0013】

本実施形態では鉄酸化細菌によるバイオリーチングを行う。鉄酸化細菌は浸出液中の Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化する。 Fe^{3+} が酸化剤として働き、銅鉱物中の Cu が浸出される。 Cu の浸出反応により還元された Fe^{2+} は、再び鉄酸化細菌により酸化される。

20

【0014】

したがって、浸出液に Fe イオンが含まれる必要がある。通常、銅鉱石、銅精鉱には Fe が含まれているため特に鉄源を添加する必要はないが、必要に応じて鉄源を添加してもよい。なお、鉄源として硫酸鉄(II)($FeSO_4$)、硫酸鉄(III)($Fe_2(SO_4)_3$)、塩化鉄(II)($FeCl_2$)、塩化鉄(III)($FeCl_3$)などを用いることができる。

【0015】

細菌としては一般的にバイオリーチングで用いられている鉄酸化細菌であれば、特に限定なく用いることができる。馴養させた鉄酸化細菌、または同一環境に存在する鉄酸化細菌を用いることが好ましい。硫砒銅鉱を含む硫化鉱で馴養した鉄酸化細菌を用いれば良い。また、浸出液中の鉄酸化細菌の量は、特に限定されないが、 $1 \times 10^6 \sim 10^8$ cells/mLが一般的である。

30

【0016】

本実施形態では、原料を必要に応じて粉砕し、水と混合して得たパルプに、活性炭を添加する。活性炭を添加することにより難溶解性鉱物である硫砒銅鉱を浸出できるようになる。なお、活性炭は電子仲介媒体として働くと考えられる。すなわち、浸出液中では、活性炭表面で S および As が酸化され、これにより活性炭に電子が供給される。活性炭表面において Fe^{3+} に電子が供給され、 Fe^{3+} は還元されて Fe^{2+} となる。このように、活性炭が電子を仲介することで、 Fe^{3+} の還元反応が促進する。

40

【0017】

使用する活性炭の種類は特に限定されない。活性炭の粒度は細かい方が、比表面積が大きくなるので好ましい。活性炭の平均粒子径は、 0.5 mm以下が好ましく、 0.05 mm以下がより好ましい。

【0018】

活性炭として薬品賦活法により製造されたものを用いることが好ましい。活性炭の製造方法として薬品賦活法とガス賦活法とが知られている。薬品賦活法は、木質材料に繊維質を侵食する薬品(塩化亜鉛、リン酸など)を添加した後に、 $500 \sim 700$ で焼成して木質材料を炭化させて活性炭を得る方法である。ガス賦活法は、炭化した原料とガス(水

50

蒸気、二酸化炭素、空気、燃焼ガスなど)とを700~1,000 で反応させて活性炭を得る方法である。

【0019】

本願発明者らは、薬品賦活法により得られた活性炭(以下、活性炭Aと称する。)と水蒸気賦活法により得られた活性炭(以下、活性炭Bと称する。)について、ラマンスペクトルを取得して分析した。図7(A)に活性炭Aのラマンスペクトルを示す。図7(B)に活性炭Bのラマンスペクトルを示す。各ラマンスペクトルをフィッティングした後、グラフェン構造に由来するピーク(Gバンド)およびディフェクト構造に由来するピーク(Dバンド)のピーク強度(面積)を求めた。Gバンドのピーク強度に対するDバンドのピーク強度の比率(A_D/A_G)を求めたところ、活性炭Aは2.627であるのに対して、活性炭Bは3.119であった。

10

【0020】

A_D/A_G はグラフェン構造に対するディフェクト構造の存在比率であると考えられる。したがって、活性炭A(薬品賦活法)は活性炭B(水蒸気賦活法)に比べて、グラフェン構造が多く残っていると見える。この理由は必ずしも明らかではないが、薬品賦活法は原料を薬品で処理した後に炭化させるのでグラフェン構造が破壊されにくいのに対して、ガス賦活法は原料を炭化した後にガスで処理するのでグラフェン構造が破壊されやすいためと考えられる。

【0021】

以上のように、本願発明者らは薬品賦活法により製造された活性炭はグラフェン構造が多く残っているとの知見を得た。グラフェン構造が多く残っている活性炭は電気伝導率が高く、電子仲介媒体としての機能が高い。そのため、薬品賦活法により製造された活性炭は、鉄を還元しやすく、鉄酸化細菌と組み合わせて用いるのに適していると考えられる。

20

【0022】

活性炭の添加量に依存して、浸出液の酸化還元電位が変化する。活性炭の添加量を、浸出液の酸化還元電位が650~700mV(標準水素電極基準、以下同じ。)となる量とすることが好ましい。そうすれば、難溶解性鉱物である硫砒銅鉱から銅が溶解しやすい。

【0023】

一般に、浸出反応の進行に伴い、浸出液の酸化還元電位が変化する。浸出期間の全体に渡って、浸出液の酸化還元電位が上記範囲に維持されている必要はない。浸出液の酸化還元電位が上記範囲となる期間が浸出期間中に含まれていればよい。また、原料に硫砒銅鉱以外の銅鉱物が含まれている場合には、その鉱物の浸出に適した酸化還元電位が浸出期間中に含まれることが好ましい。そうすれば、原料全体として浸出率が向上する。

30

【0024】

その他の浸出条件は一般的なバイオリーチングと同様でよい。浸出液のpHは Fe^{3+} が沈殿せず、細菌による鉄酸化が可能な範囲であり、例えば、pH1~4が好ましい。浸出液の液温は、例えば、40~70 である。

【0025】

活性炭を添加すると、浸出液のpHが上昇することがある。pHが高くなりすぎると、細菌の育成が阻害される。そのため、pHの上昇がみられる場合には、活性炭の添加直後に硫酸などの酸を添加してpHを下げるのが好ましい。pH調整は、活性炭の添加前のpHに戻すよう行ってもよいし、pH1~4の範囲となるよう行ってもよい。

40

【実施例】

【0026】

つぎに、実施例を説明する。

(実施例1)

まず、銅精鉱を準備した。

M L A分析法により銅精鉱の鉱物組成を分析した結果、硫砒銅鉱が21%含まれることが確認された。また、銅精鉱には、硫砒銅鉱のほか、黄銅鉱、斑銅鉱、輝銅鉱、ゲール鉱、砒四面銅鉱、四面銅鉱、黄鉄鉱が含まれることが確認された。このうち、硫砒銅鉱、砒

50

四面銅鉱、四面銅鉱は、黄銅鉱よりも溶解しにくいことが知られている。ただし、砒四面銅鉱および四面銅鉱は銅精鉱にわずかに含まれているだけである。

【0027】

化学分析により銅精鉱の元素組成を分析した結果、Cuが29.6%、Asが4.16%含まれることが確認された。なお、銅精鉱に含まれるCuのうち、硫砒銅鉱に由来するCuは29%である。また、銅精鉱に含まれるAsのうち、硫砒銅鉱に由来するAsは97%である。

【0028】

また、化学分析の結果、銅精鉱は細菌の機能を阻害しうる有害物質、すなわち、As、Sb、Pb、Mo、Cdを含むことが確認された。

10

【0029】

500 mL容のフラスコに、硫酸を用いてpH 1.5に調整済みのHBS (Heterotrophic Basal Salt) 基本培地を200 mL、活性炭を0.1 g (HBS基本培地の体積に対する重量の比率: 0.05 w/v%) 加え、オートクレーブ滅菌を行った。なお、HBS基本培地は従属栄養細菌 (有機物を分解して炭素源を手に入れる細菌) の生育に適した基本培地である。

【0030】

活性炭として富士フィルム和光純薬株式会社の活性炭素 (Charcoal, Activated, Powder) を用いた。レーザ回折 / 散乱式粒度分布測定装置 (株式会社堀場製作所、LA-950Y) により測定した平均粒子径は46.5 μmである。全自動多検体比表面積測定装置 (日本ベル株式会社、BELSORP-MR6-MP-LN2) を用いたBET法により測定した比表面積は1.43 × 10³ m² / gである。

20

【0031】

活性炭を添加するとpHの上昇がみられた。そのため、活性炭の添加直後に硫酸を添加し、pHを1.5に調整した。

【0032】

オートクレーブの後、フラスコに精鉱を2.0 g (HBS基本培地の体積に対する重量の比率: 1.0 w/v%) 添加し、溶液のFe(II)濃度が5 mMとなるように硫酸鉄 (FeSO₄ · 4H₂O) を添加し、酵母エキスを0.01%となるように添加した。酵母エキスとしてBecton, Dickinson and CompanyのBacto™ Yeast Extract (型番: 212750) を用いた。その後、液温を45とし、150 rpmで振とう培養した。

30

【0033】

試験開始2日後に、溶液に硫酸を添加し、pH 1.5に調整した。その後、前培養したAcidimicrobium ferrooxidans strain ICP (鉄酸化細菌)、Acidiplasma sp. strain Fv-Ap (鉄酸化細菌)、Sulfobacillus sibiricus strain N1 (鉄硫黄酸化細菌)、およびAcidithiobacillus caldus strain KU (硫黄酸化細菌) をそれぞれ1.0 × 10⁷ cells / mLとなるように植菌した。

【0034】

定期的に液体サンプルを採取し、浸出液のCu、As、Fe、Fe(II)の濃度、酸化還元電位、pH、細胞密度を測定した。なお、Cu、As、Feの濃度の測定にはICP-OES (PerkinElmer、Optima 8300) を用いた。Fe(II)濃度の測定には吸光光度計 (Thermo Scientific、Multiskan GO) を用いた。酸化還元電位の測定には標準水素電極 (SHE) (TOA-DKK、PST-5821C) を用いた。pHの測定にはガラス電極式pH計 (TOA-DKK、GST-5841C) を用いた。細胞密度の測定は顕微鏡 (オリンパス、BX-51) 観察による計数により行った。試験開始2日後に加え、3日後にも溶液に硫酸を添加し、pH 1.5に調整した。

40

【0035】

(比較例1)

植菌をしなかったことを除き、実施例1と同様の手順、条件で試験を行った。

【0036】

50

(比較例 2)

活性炭を添加しなかったことを除き、実施例 1 と同様の手順、条件で試験を行った。

【0037】

(比較例 3)

活性炭を添加せず、植菌をしなかったことを除き、実施例 1 と同様の手順、条件で試験を行った。

【0038】

実施例 1 および比較例 1 ~ 3 における測定結果を図 1 ~ 6 に示す。

図 1 より、実施例 1 では 8 日目の銅回収率が 71% である。銅精鉱に含まれる Cu のうち、難溶解性鉱物である硫砒銅鉱に由来する Cu が 29% であることから、試験開始から 8 日で硫砒銅鉱以外の銅鉱物からの Cu の浸出がほぼ完了していると考えられる。

10

【0039】

この間、酸化還元電位 (標準水素電極基準、以下同じ。) は 527 mV から 718 mV に上昇している (図 4)。浸出液の酸化還元電位がこのように上昇する過程で、硫砒銅鉱以外の銅鉱物の浸出が進んでいるといえる。

【0040】

図 2 より、実施例 1 では、As 濃度が 6 日目から上昇している。銅精鉱に含まれる As のうち、硫砒銅鉱に由来する As が 97% であることから、6 日目から硫砒銅鉱の浸出が始まっていると考えられる。また、図 1 より、実施例 1 では 35 日目の銅回収率がほぼ 100% となっている。したがって、硫砒銅鉱は 6 日目から 35 日目の間で浸出されていると考えられる。

20

【0041】

図 1 より、硫砒銅鉱が浸出されていると考えられる期間 (6 日目から 35 日目) の Cu 濃度の推移をみると、6 日目から 8 日目にかけて Cu の溶解が進行し、8 日目から 10 日目の間は Cu の溶解が停滞している。その後、10 日目から 28 日目にかけて Cu の溶解が再び進行し、28 日目から 35 日目にかけて再び溶解が遅くなっている。

【0042】

図 4 より、同期間の酸化還元電位の推移をみると、6 日目から 8 日目にかけて 700 mV から 718 mV に上昇し、その後 10 日目まで 712 mV 以上を維持している。その後、712 mV (10 日目) から 664 mV (14 日目) まで下がり、664 mV (21 日目) から 702 mV (28 日目) まで上昇し、さらに 730 mV (35 日目) まで上昇している。

30

【0043】

このように、Cu の溶解が停滞している期間と、酸化還元電位が高い (700 mV 以上) 期間とが一致する。したがって、酸化還元電位の上昇により Cu の溶解が抑制され、酸化還元電位が低下することで Cu の溶解が進み、再び酸化還元電位が上昇することで Cu の溶解が抑制されたと考えられる。

【0044】

以上より、硫砒銅鉱を浸出するには、浸出液の酸化還元電位を 700 mV 以下とすることが好ましいといえる。また、浸出液の酸化還元電位が 650 mV 以上であれば、硫砒銅鉱の浸出が進行する。なお、酸化還元電位の調整は活性炭の添加量を調整することにより行うことができる。

40

【0045】

実施例 1 では Cu 回収率がほぼ 100% に達するにもかかわらず、As 回収率は最大でも 60% 程度である (図 2)。これより、硫砒銅鉱から溶解した As の一部は不動化していると考えられる。21 日目以降、酸化還元電位が上昇したのは、Fe-As 沈殿が生成されたためと考えられる。すなわち、活性炭の表面に Fe-As 沈殿が生成したため、酸化還元電位が上昇したと考えられる。

【0046】

28 日目以降の As 濃度の誤差が大きくなっている (図 2)。同様に、28 日目以降の

50

酸化還元電位の誤差が大きくなっている(図4)。Fe-As沈殿は酸化還元電位が700mVを超えると溶解することが確認されている。このことから、28日目以降、不動化していたFe-As沈殿が溶解したと考えられる。

【0047】

図2から分かるように、実施例1では時間の経過に伴いAs濃度が高くなる。これに対して、比較例1~3ではAs濃度の上昇があまり見られない。したがって、比較例1~3では硫砒銅鉍の浸出がほとんど進行していないと考えられる。

【0048】

図1より、活性炭を添加していない比較例2では、35日目においてもCu回収率が67%である。比較例2と実施例1(35日目のCu回収率がほぼ100%)との差分(33%)は活性炭の添加によるものといえる。すなわち、活性炭を添加することにより硫砒銅鉍を浸出できるようになり、Cu回収率が上昇したといえる。

10

【0049】

また、活性炭を添加せず、植菌をしなかった比較例3では、35日目におけるCu回収率が56%である。比較例3と比較例2との差分(11%)はバイオリーチングによる効果といえる。すなわち、鉄酸化細菌の働きにより、Cu回収率が上昇したといえる。

【0050】

図6より、実施例1および比較例2において、細菌の数はやや増加傾向にある。銅精鉍には有害物質(As、Sb、Pb、Mo、Cd)が含まれるものの、細菌への影響は確認されなかった。

20

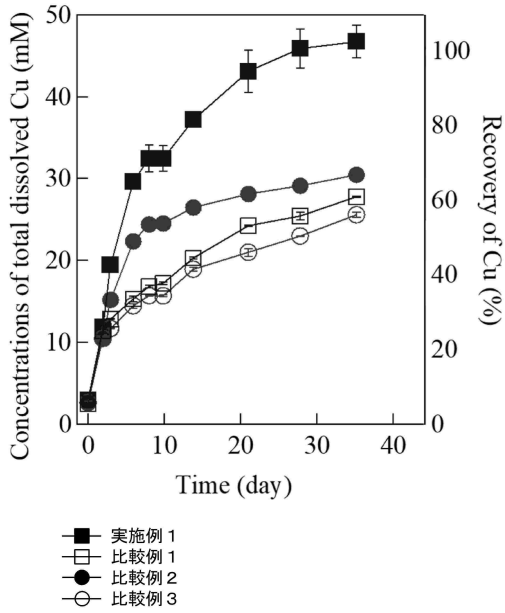
30

40

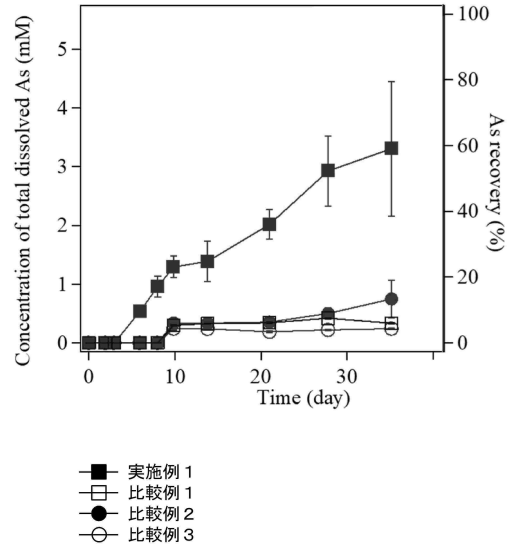
50

【 図 面 】

【 図 1 】



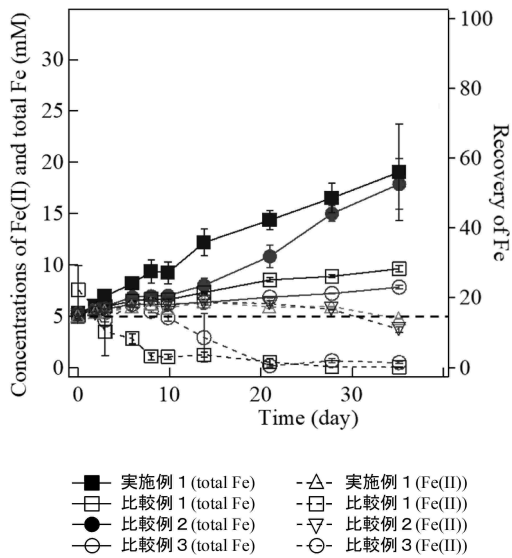
【 図 2 】



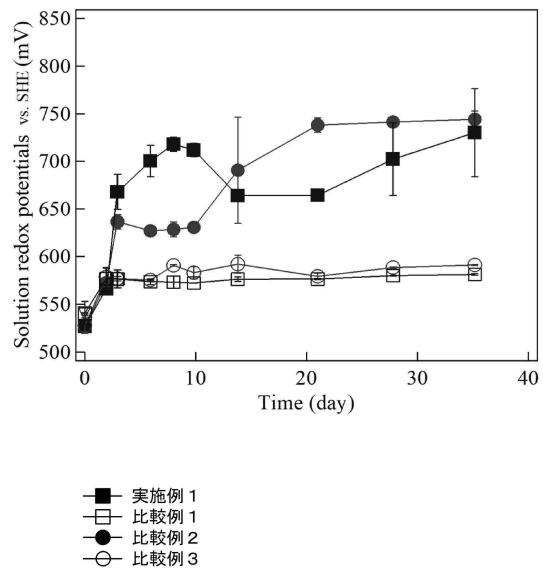
10

20

【 図 3 】



【 図 4 】

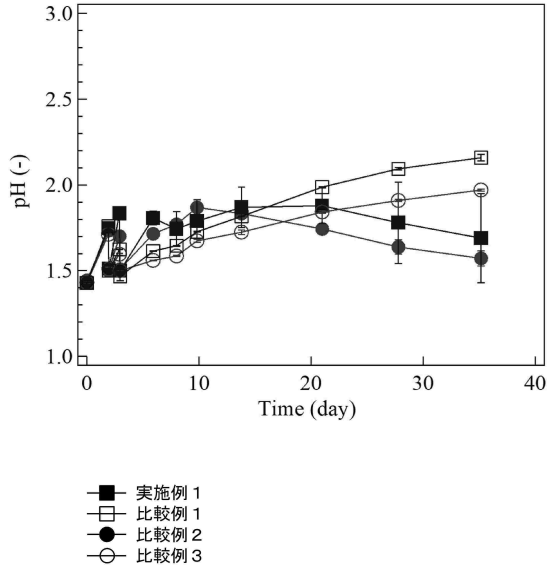


30

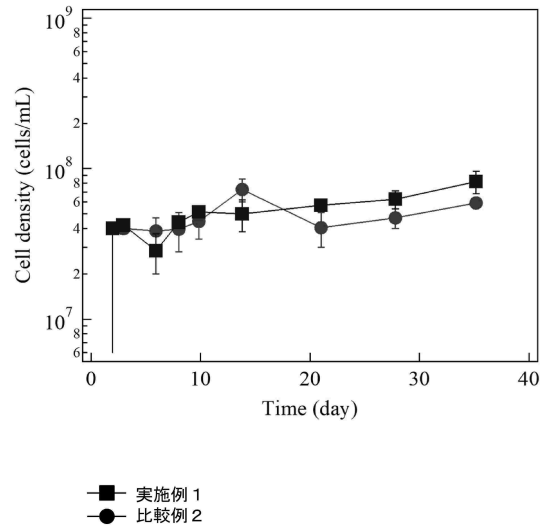
40

50

【 図 5 】



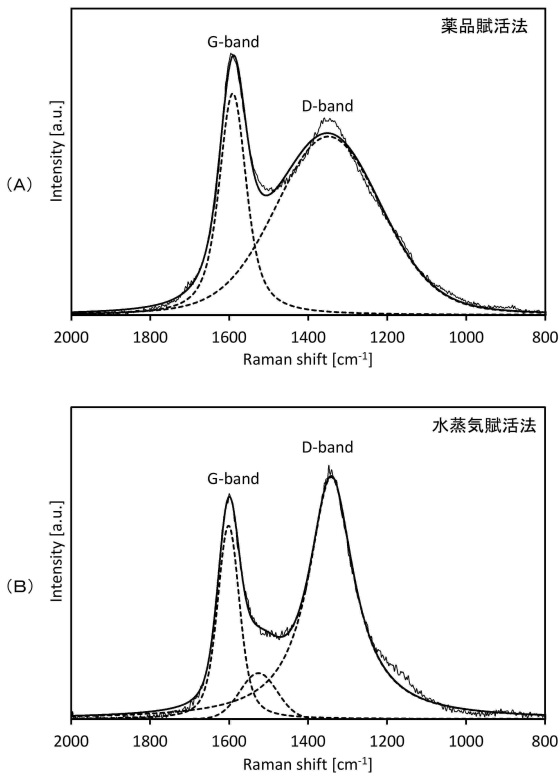
【 図 6 】



10

20

【 図 7 】



30

40

50

フロントページの続き

減技術開発事業」 / 実際の銅鉱石に適した高ヒ素含有鉱石分離プロセスおよび高ヒ素含有銅鉱石処理プロセスの開発に関する委託事業、産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願

福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 野口 晴生

福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 平島 剛

東京都港区新橋5-11-3 住友金属鉱山株式会社内

(72)発明者 中村 壮志

東京都港区新橋5-11-3 住友金属鉱山株式会社内

(72)発明者 黒岩 樹人

東京都港区新橋5-11-3 住友金属鉱山株式会社内

(72)発明者 青木 悠二

愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開2001-220626(JP, A)

特開2003-073752(JP, A)

特開2015-183251(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C22B 3/18

C22B 15/00