

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5832665号
(P5832665)

(45) 発行日 平成27年12月16日(2015.12.16)

(24) 登録日 平成27年11月6日(2015.11.6)

(51) Int.Cl.		F I			
C 2 2 B	11/00	(2006.01)	C 2 2 B	11/00	1 0 1
C 2 2 B	1/02	(2006.01)	C 2 2 B	1/02	
C 2 2 B	3/04	(2006.01)	C 2 2 B	3/04	

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-545997 (P2014-545997)	(73) 特許権者	502362758
(86) (22) 出願日	平成25年4月10日 (2013.4.10)		J X 日鉱日石金属株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/060794		東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(87) 国際公開番号	W02014/132458	(74) 代理人	110000523
(87) 国際公開日	平成26年9月4日 (2014.9.4)		アクシス国際特許業務法人
審査請求日	平成26年9月19日 (2014.9.19)	(72) 発明者	波多野 和浩
(31) 優先権主張番号	特願2013-37786 (P2013-37786)		茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱
(32) 優先日	平成25年2月27日 (2013.2.27)		日石金属株式会社技術開発センター内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	青砥 由樹
			茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱
		(72) 発明者	日石金属株式会社技術開発センター内
		(72) 発明者	勝川 浩至
			茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱
			日石金属株式会社技術開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黄鉄鉱を含有する金鉱石からの金の浸出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

黄鉄鉱を含有する金鉱石を準備する工程1、及び、当該金鉱石を450以上に加熱し、当該金鉱石中の黄鉄鉱を硫化鉄(II)及び単体硫黄に熱分解する工程2を含む前処理工程と、

前処理後の金鉱石を硫酸、塩酸、及びFe³⁺塩水溶液から選択される何れか一種以上を含有する鉄浸出液に接触させて、当該鉱石中の鉄成分を浸出し、次いで鉄浸出後液と残渣に固液分離する工程3と、工程3で得られた残渣を、ハロゲン化物イオン、銅イオン及び鉄イオンを含有する金浸出液に酸化剤の供給下で接触させて、当該残渣中の金成分を浸出する工程4を含む浸出工程と、

工程3で得られた鉄浸出後液から鉄分をオキシ水酸化鉄の形態で沈澱除去する鉄浸出液再生工程5と、

を含む金の浸出方法。

【請求項2】

工程3における固液分離は、Feの浸出率が70%以上であって、鉄浸出液の酸化還元電位(参照電極Ag/AgCl電極)が530mV未満のときに実施する請求項1に記載の金の浸出方法。

【請求項3】

鉄浸出液は銅イオンを含有しない請求項1又は2に記載の金の浸出方法。

【請求項4】

工程 5 で得られた鉄浸出液を鉄浸出液として工程 3 に繰り返すことを含む請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の金の浸出方法。

【請求項 5】

工程 2 が非酸化性雰囲気下で行われる請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の金の浸出方法。

【請求項 6】

金浸出液が塩化物イオン及び臭化物イオンを含有する請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の金の浸出方法。

【請求項 7】

工程 2 における熱分解は前記金鉱石を 600 ~ 750 で 5 ~ 60 分保持する条件下で行われる請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の金の浸出方法。

10

【請求項 8】

金鉱石中の黄鉄鉱の含有量が 5 ~ 80 質量%である請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載の金の浸出方法。

【請求項 9】

工程 2 で発生する気体状の単体硫黄は金鉱石から固気分離により除去される請求項 1 ~ 8 の何れか一項に記載の金の浸出方法。

【請求項 10】

工程 2 で発生する硫化鉄 (II) 及び単体硫黄は冷却して共に固体状で回収され、前処理後の金鉱石と共に工程 3 を受けることを含む請求項 1 ~ 8 の何れか一項に記載の金の浸出方法。

20

【請求項 11】

金浸出液の pH を 2.0 以下に保持して金の浸出工程 4 を実施する請求項 1 ~ 10 の何れか一項に記載の金の浸出方法。

【請求項 12】

工程 3 で得られた鉄浸出後液に対して、工程 5 を実施する前に、鉄浸出後液中の鉄以外の少なくとも一種の有価金属を回収する操作を行う請求項 1 ~ 11 の何れか一項に記載の金の浸出方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は黄鉄鉱を含有する金鉱石からの金の浸出方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金を含有する硫化鉱物から金を回収する方法として、湿式法を利用した技術が知られている。伝統的には、硫化鉱物中の金を溶液中への浸出は、シアン、チオ尿素、チオ硫酸、ハロゲンガスといった薬品を使用することにより行われてきた。最近では、より毒性の低い浸出剤として、特開 2008 - 106347 号公報 (特許文献 1) や特開 2009 - 235525 号公報 (特許文献 2) に記載されるような、塩化物イオン、鉄イオン、銅イオン、及び臭化物イオンを利用した金浸出液を使用することも提案されている。

40

【0003】

また、硫化鉱物から金を浸出しやすくするための前処理として、硫化鉱物を酸化焙焼する方法が知られており、近年では酸化焙焼にその他の工程を組み合わせた前処理も提案されている。例えば、特開 2010 - 235999 号公報 (特許文献 3) では、硫化銅鉱物を硫黄の融点以下の温度で浸出し、得られた浸出残渣から微細な粒状となった硫黄及び浸出されずに残留した硫化物の粒子を、その他の酸化鉄や脈石成分との疎水性の違いを利用して浮上させる一方、酸化鉄や脈石成分などを沈降、もしくは沈鉱として分離させることにより、浸出残渣中に含まれる金を濃縮する。その後、濃縮された金を含む成分は、硫黄を除去してから酸化焙焼して鉄成分を酸化鉄 (ヘマタイト) とし、その後硫酸を用いて溶解することによって、金が濃縮された残渣が回収される。

50

【0004】

もしくは黄鉄鉱に限っては、非酸化性雰囲気下で550以上に加熱すると酸に易溶の磁硫鉄鉱と硫黄に分解することが知られており、この反応を利用して黄鉄鉱含有の硫化銅鉱浸出残渣から黄鉄鉱を除き、その中に含まれる貴金属の含有比率を上げ、濃縮する方法が特開2005-042155号公報(特許文献4)提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-106347号公報

【特許文献2】特開2009-235525号公報

10

【特許文献3】特開2010-235999号公報

【特許文献4】特開2005-042155号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特開2009-235525号公報(特許文献2)に記載の方法は、毒性の高いシアン、チオ尿素、チオ硫酸、ハロゲンガスといった薬品を使用することなく金を容易に浸出できるので、硫化銅鉱中の金の浸出には極めて実用性が高いが、これを黄鉄鉱に適用した場合には、金浸出速度が不十分である。

【0007】

20

そのため、特開2010-235999号公報(特許文献3)に記載されるような酸素を供給して行う酸化焙焼を利用した前処理を行うことで予め硫黄を除き、鉄の浸出を容易にする方法も考えられる。

【0008】

しかしながら、特許文献3に記載の方法も含めて硫化鉱物を酸化焙焼する方法を採用すると、 $2\text{CuS} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{SO}_2$ や、 $2\text{CuFeS}_2 + 6\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + 4\text{SO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及び $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ のような化学反応が優先的に起こるので、環境汚染物質として知られる二酸化硫黄(SO_2)が大量発生することになる。金の浸出速度を高めるための前処理については、安全性や環境面の観点からは金浸出のための鉱物処理過程で発生する二酸化硫黄を低減し、安全性を高め、環境に与える影響を低いものとするのが望ましい。

30

【0009】

更に、黄鉄鉱を含有する金鉱石から金浸出する過程では、鉄分が多量に副産物として生じることになるが、金浸出液を再利用することを考えると、その分離についても考慮した金浸出方法が確立されることが望まれる。

【0010】

この点、特許文献4は、貴金属を湿式法で回収する方法では問題があることに鑑みて、貴金属を乾式処理により回収することを前提としたプロセスであり、貴金属を湿式で浸出処理することは想定されていない(特許文献4の段落0007~0008、0078等参照)。また、湿式処理によってどのような効果が得られるのかも何ら示唆されていない。

40

【0011】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、黄鉄鉱を含有する金鉱石からの金の浸出方法において、二酸化硫黄の発生を抑制しながらも金の浸出速度を向上させ、更には金浸出液の再利用を可能とする方法を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は一側面において、黄鉄鉱を含有する金鉱石を準備する工程1、及び、当該金鉱石を450以上に加熱し、当該金鉱石中の黄鉄鉱を硫化鉄(II)及び単体硫黄に熱分解する工程2を含む前処理

50

工程と、

前処理後の金鉱石を硫酸、塩酸、及び Fe^{3+} 塩水溶液から選択される何れか一種以上を含有する鉄浸出液に接触させて、当該鉱石中の鉄成分を浸出し、次いで鉄浸出後液と残渣に固液分離する工程 3 と、工程 3 で得られた残渣を、ハロゲン化物イオン、銅イオン及び鉄イオンを含有する金浸出液に酸化剤の供給下で接触させて、当該残渣中の金成分を浸出する工程 4 を含む浸出工程と、

工程 3 で得られた鉄浸出後液から鉄分をオキシ水酸化鉄の形態で沈澱除去する鉄浸出液再生工程 5 と、
を含む金の浸出方法である。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る金の浸出方法の一実施形態においては、工程 3 における固液分離は、 Fe 浸出率が 70% 以上であって、鉄浸出液の酸化還元電位（参照電極 $Ag / AgCl$ 電極）が 530 mV 未満のときに実施する。

【 0 0 1 4 】

本発明に係る金の浸出方法の別の実施形態においては、鉄浸出液は銅イオンを含有しない。

【 0 0 1 5 】

本発明に係る金の浸出方法の更に別の実施形態においては、工程 5 で得られた鉄浸出液を鉄浸出液として工程 3 に繰り返すことを含む。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る金の浸出方法の更に別の実施形態においては、工程 2 が非酸化性雰囲気下で行われる。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る金の浸出方法の更に別の実施形態においては、金浸出液が塩化物イオン及び臭化物イオンを含有する。

【 0 0 1 8 】

本発明に係る金の浸出方法の更に別の実施形態においては、工程 2 における熱分解は前記金鉱石を 600 ~ 750 で 5 ~ 60 分保持する条件下で行われる。

【 0 0 1 9 】

本発明に係る金の浸出方法の更に別の実施形態においては、金鉱石中の黄鉄鉱の含有量が 5 ~ 80 質量% である。

【 0 0 2 0 】

本発明に係る金の浸出方法の更に別の実施形態においては、工程 2 で発生する気体状の単体硫黄は金鉱石から固気分離により除去される。

【 0 0 2 1 】

本発明に係る金の浸出方法の更に別の実施形態においては、工程 2 で発生する硫化鉄 (II) 及び単体硫黄は冷却して共に固体状で回収され、前処理後の金鉱石と共に工程 3 を受けることを含む。

【 0 0 2 2 】

本発明に係る金の浸出方法の更に別の実施形態においては、金浸出液の pH を 2 . 0 以下に保持して金の浸出工程 4 を実施する。

【 0 0 2 3 】

本発明に係る金の浸出方法の更に別の実施形態においては、工程 3 で得られた鉄浸出後液に対して、工程 5 を実施する前に、鉄浸出後液中の鉄以外の少なくとも一種の有価金属を回収する操作を行う。

【発明の効果】

【 0 0 2 4 】

黄鉄鉱を含有する金鉱石に対して、本発明に係る前処理方法を施した後に、金浸出を特定の浸出液を用いて行うことにより、有害な酸化硫黄の発生を抑制しながらも飛躍的に改善された金浸出速度を得ることができる。そして、金浸出の前に予め鉄成分を除去するこ

10

20

30

40

50

とで、金の逸損を抑制しながら鉄浸出液を再利用することが可能となる。すなわち、本発明によれば、安全性及び環境保全性に優れた実用性の高い金の浸出方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明に係る金浸出方法に従った処理フローの一例である。

【図2】実施例で行った試験について、浸出時間と残渣中のAu品位の関係を示すグラフである。

【図3】実施例で行った試験について、浸出時間と金の浸出率の関係を示すグラフである。

【図4】実施例で行った試験について、浸出時間と鉄の浸出率の関係を示すグラフである。

【図5】実施例1で使用した摩鉱後の黄鉄鉱精鉱に対し、窒素雰囲気下での熱分析したときのTG/DTA曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明を詳しく説明する。

【0027】

1. 前処理

本発明に係る金鉱石の前処理方法の一実施形態においては、黄鉄鉱を含有する金鉱石を準備する工程1と、当該金鉱石を非酸化性雰囲気下で450以上に加熱し、当該金鉱石中の黄鉄鉱を硫化鉄(II)及び単体硫黄に熱分解する工程2とを含む。

【0028】

(1) 工程1

工程1では黄鉄鉱を含有する金鉱石を準備する。というのは、本発明では難溶性で金浸出率の低い黄鉄鉱中の金の浸出率を高めることを目的とするからである。しかしながら、それ以外の要件、例えば、鉱石中の金の濃度の大小は問わない。本発明の処理対象となる金鉱石は、浮遊選鉱や比重選別といった慣用の選鉱処理を経たものとすることもできる。粉碎摩鉱して鉱石の粒径を小さくし、金浸出液が鉱石内部の金に接触しやすいようにすることもできる。金鉱石中の金濃度は典型的には0.1~100質量ppm程度であり、より典型的には1~20質量ppm程度である。

【0029】

金鉱石は黄鉄鉱を含有する他、黄銅鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱、硫砒鉄鉱、輝安鉱、磁硫鉄鉱などを含有していてもよいが、本発明の典型的な実施形態においては黄鉄鉱が5質量%以上含まれる金鉱石を使用し、本発明のより典型的な実施形態においては黄鉄鉱が30質量%以上含まれる金鉱石を使用する。このような金鉱石を使用することで、本発明による前処理の効果が顕著に発揮される。金鉱石の黄鉄鉱の含有量には特に上限はなく、100質量%でもよいが、典型的には80質量%以下である。

【0030】

(2) 工程2

従来技術では酸素や空気の下で酸化焙焼していたため、硫化鉱物中の硫黄が酸素と結合して酸化硫黄が生じていた。本発明においてはそのような酸化焙焼は実質的に行わない。その代わりに、本発明では工程2において当該金鉱石を450以上に加熱し、当該金鉱石中の黄鉄鉱を硫化鉄(II)及び単体硫黄に熱分解する。このときの化学反応は次式： $FeS_2 \rightarrow FeS + S$ で表される。硫黄酸化物の発生抑制の観点からは、工程2は酸素の混入が抑制された条件下で実施することが好ましく、非酸化性雰囲気で行うことがより好ましい。本発明において酸素の混入が抑制された条件というのは、黄鉄鉱に対する酸素供給量のモル比が酸素：黄鉄鉱=1：2以下のことを指す。また、非酸化性雰囲気というのは黄鉄鉱に対する酸素供給量のモル比が酸素：黄鉄鉱=1：5以下のことを指し、黄鉄鉱に対する酸素供給量のモル比は1：10以下であることが好ましい。

【0031】

10

20

30

40

50

酸素の混入が抑制された条件下であれば、硫黄酸化物の発生量は少なく、それを処理するために別途硫酸製造設備を設置する必要はない。シャワー塔で十分除去可能である。非酸化性雰囲気であれば、更にシャワー塔の設置も不要になり得る。

【 0 0 3 2 】

当該熱分解を経た後の金鉱石は、熱分解を経ない場合に比べて、後述する金浸出液に対する溶解性が格段に向上し、金の浸出速度が約 10 倍も上昇し得る。本発明で行う熱分解法では黄鉄鉱 (FeS_2) の大部分はヘマタイト (Fe_2O_3) へ変化せずに硫黄との化合物である硫化鉄 (II) に変化するため、金の浸出率が不十分であると思われたことから、このような結果が得られたことは極めて驚くべき事であった。

【 0 0 3 3 】

熱分解を実施する際、非酸化性雰囲気としては、アンモニア、一酸化炭素、硫化水素などの還元性雰囲気の他、アルゴンやヘリウムのような希ガス雰囲気、窒素雰囲気や二酸化炭素雰囲気等の不活性雰囲気が挙げられるが、予想外の反応が生じるのを防止する観点では不活性雰囲気が好ましい。もしくは熱分解に使用した排ガスを循環して使用してもよい。

【 0 0 3 4 】

熱分解時、金鉱石の温度を 450 以上に保持する必要がある。これは、450 未満では黄鉄鉱の熱分解が進行しにくいからである。好ましくは、熱分解は金鉱石の温度を 550 以上に保持して実施するのが好ましく、650 以上に保持して実施するのがより好ましい。また、熱分解は保持温度を 5 分以上継続するのが好ましく、15 分以上継続するのがより好ましい。これは熱分解反応を十分に進行させるためである。但し、金鉱石の温度を過剰に高くすると昇温に必要なエネルギーと処理時間が大きくなるおそれがあるので、保持温度は 800 以下とするのが好ましく、750 以下とするのがより好ましい。同様に、保持温度を維持する時間も 120 分以下とするのが好ましく、60 分以下とするのがより好ましい。

【 0 0 3 5 】

熱分解を実施するための加熱炉の種類には特に制限はないが、例えば管状炉、ロータリーキルンを使用することができる。

【 0 0 3 6 】

熱分解によって発生する単体硫黄は、高温の炉内でガス化しているので、金鉱石から固気分離可能である。そして、雰囲気ガスと共に排気系へと送ることが可能である。しかしながら、単体硫黄を排気系に送った時、温度の低下と共に硫黄が析出してガス道の閉塞等の不具合を生じさせるため、湿式スクラバーなどで回収することが望ましい。別法としては、ガス化した単体硫黄を工程 2 で発生する硫化鉄 (II) と共に冷却して共に固体状で回収し、これらを一緒に金浸出工程に送ることも可能である。金の浸出工程で単体硫黄は金の浸出を阻害することなく浸出残渣として分離される。この場合、湿式スクラバーが不要になるため、経済的に有利になる。

【 0 0 3 7 】

操業上の制約等によっては、熱分解工程を経た金鉱石と熱分解工程を経ない金鉱石を混合して鉄浸出工程及びその後の工程を実施する場合もあると思われるが、その場合であっても、少なくとも熱分解工程を経た金鉱石が含まれることから、そのような実施形態も本発明の技術的範囲に属する。

【 0 0 3 8 】

2. 浸出工程

本発明に係る金浸出方法の一実施形態においては、前処理後の金鉱石を硫酸、塩酸、及び Fe^{3+} 塩水溶液から選択される何れか一種以上を含有する鉄浸出液に接触させて、当該金鉱石中の鉄成分を浸出し、次いで鉄浸出後液と残渣に固液分離する工程 3 と、工程 3 で得られた残渣を、ハロゲン化物イオン、銅イオン及び鉄イオンを含有する金浸出液に酸化剤の供給下で接触させて、当該残渣中の金成分を浸出する工程 4 を含む浸出工程を実施する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

鉄と金を一緒に浸出した場合、浸出後液を繰り返し使用するためには、予め浸出した金を回収した後、一部の鉄を水酸化鉄沈殿として除く必要がある。工程 2 を経ずに鉄と金を一緒に浸出する場合、浸出中に一部の鉄の沈殿反応が進行し、その時に金も共沈して逸損してしまうという問題が生じる。これを防止するためには、浸出液に酸を添加して pH を約 1.5 以下に保ち、次いで鉄沈殿操作時にアルカリを加えて pH を上げ、浸出後液を繰り返し使用するために再び酸を添加して pH を下げる必要があるが、薬品コストの増加と浸出液中の塩濃度の上昇を招き、好ましくない。従って、浸出工程を実施する前に工程 2 を予め実施しておくことが有利である。

【 0 0 4 0 】

一方、工程 2 で生ずる硫化鉄 (II) は酸に溶解しやすいのでこのような問題は解消される。しかしながら、硫化鉄 (II) を除去せずに金浸出を行うと金浸出後液中に鉄成分が混入しやすくなるという問題が新たに発生する。そこで、硫化鉄 (II) を含めた鉄成分を金浸出の前に除去しておくことが、金の浸出速度を高める、さらには金の純度を高める観点から好ましい。

【 0 0 4 1 】

(1) 工程 3

工程 3 では、前処理後の金鉱石を硫酸、塩酸、及び Fe^{3+} 塩水溶液から選択される何れか一種以上を含有する鉄浸出液に接触させて、当該鉱石中の鉄成分を浸出し、次いで鉄浸出後液と残渣に固液分離する。鉄浸出液と金鉱石の接触方法としては特に制限はなく、撒布や浸漬などの方法があるが、反応効率の観点から、浸出液中に金鉱石を浸漬し、攪拌する方法が好ましい。鉄浸出は酸素供給源、例えば空気や酸素を供給しながら行うことが、硫化鉄 (II) の溶解効率に対してより好ましい。鉄浸出液の種類としては、 Fe^{3+} 塩水溶液が浸出液の繰り返し利用が可能であるためより好ましい。

【 0 0 4 2 】

その他、鉄浸出を行う際、浸出を速やかに行うためには液温は 60 以上が好ましく、70 以上がより好ましい。但し、液温を高くし過ぎると浸出液の蒸発や過剰な鉄沈殿が生成して後工程の金浸出を阻害することから、100 以下が好ましく、90 以下がより好ましい。また、銅イオンが鉄浸出液に含まれていると金の浸出が促進されるため、鉄浸出液は銅イオンを含有しないことが好ましい。但し、ここでいう銅イオンは鉄浸出液由来の銅イオンであって、鉱石由来の銅イオンが存在する場合を発明の範囲から除外するものではない。

【 0 0 4 3 】

固液分離の方法としては、濾過、圧搾、デカント、遠心分離などの公知の方法が挙げられ、特に制限はないが、操作が容易で低含水率の残渣にすることができるフィルタープレスが好ましい。

【 0 0 4 4 】

鉄浸出工程の終点について説明する。鉄が浸出されると、金は浸出液に暴露されるが、酸化還元電位が低い状況では金浸出がほとんど生じないことが分かっている。典型的には、鉄浸出液の酸化還元電位 (参照電極 Ag / AgCl 電極) は当初 700 mV 以上あるが、鉄浸出が始まると硫化鉄が Fe^{2+} と S^{2-} に分解されることから酸化還元電位は 500 mV 以下まで急激に低下する。そして、鉄の浸出がある程度進行したところで更に浸出液に酸化剤を供給し続けると徐々に酸化還元電位が上昇し、金の浸出が進行していく。つまり、鉄の浸出が急速に進んだ場合には、酸化還元電位は大きく低下し、金は浸出され難くなるため、酸化還元電位が低い間に固液分離することにより、金の逸損を可及的に抑制しながら鉄を除去することが可能となる。経験的には、Fe 浸出率が 70% 以上であって、浸出液の酸化還元電位 (参照電極 Ag / AgCl 電極) が 530 mV 未満にあるときに鉄除去を実施することが好ましく、Fe 浸出率が 75% 以上であって、浸出液の酸化還元電位 (参照電極 Ag / AgCl 電極) が 500 mV 未満にあるときに鉄除去を実施することがより好ましく、Fe 浸出率が 80% 以上であって、浸出液の酸化還元電位 (参照電極 Ag

10

20

30

40

50

/ AgCl 電極) が 450 mV 未満にあるときに鉄除去を実施することが更により好ましい。

【0045】

(2) 工程 4

続いて、工程 3 で得られた残渣を、ハロゲン化物イオン、銅イオン及び鉄イオンを含有する金浸出液に酸化剤の供給下で接触させて、当該残渣中の金成分を浸出する工程 4 を実施する。

【0046】

金の浸出は、溶出した金がハロゲン化物イオン、特に塩化物イオン又は臭化物イオンと反応し、金のハロゲン化物錯体、特に金の塩化錯体又は金の臭化錯体を生成することにより進行する。金浸出液中のハロゲン化物イオンとしては塩化物イオンのみでも構わないが、塩化物イオンと臭化物イオンを併用することで、より低電位の状態で錯体を形成するため、金の浸出効率の向上を図ることができる。また、鉄イオンは酸化剤の供給下で酸化した 3 価の鉄イオン又は当初より 3 価の鉄イオンが、金を酸化する働きをする。金浸出液は銅イオンを含有することが好ましい。銅イオンは直接反応に関与しないが、銅イオンが存在することで鉄イオンの酸化速度が速くなるからである。

【0047】

塩化物イオンの供給源としては、特に制限はないが、例えば塩化水素、塩酸、塩化金属及び塩素ガス等が挙げられ、経済性や安全性を考慮すれば塩化金属塩の形態で供給するのが好ましい。塩化金属塩としては、例えば塩化銅(塩化第一銅、塩化第二銅)、塩化鉄(塩化第一鉄、塩化第二鉄)、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム)の塩化物、アルカリ土類金属(ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム)の塩化物が挙げられ、経済性や入手容易性の観点から、塩化ナトリウムが好ましい。また、銅イオン及び鉄イオンの供給源としても利用できることから、塩化銅及び塩化鉄を利用することも好ましい。

【0048】

臭化物イオンの供給源としては、特に制限はないが、例えば臭化水素、臭化水素酸、臭化金属及び臭素ガス等が挙げられ、経済性や安全性を考慮すれば臭化金属塩の形態で供給するのが好ましい。臭化金属塩としては、例えば臭化銅(臭化第一銅、臭化第二銅)、臭化鉄(臭化第一鉄、臭化第二鉄)、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム)の臭化物、アルカリ土類金属(ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム)の臭化物が挙げられ、経済性や入手容易性の観点から、臭化ナトリウムが好ましい。また、銅イオン及び鉄イオンの供給源としても利用できることから、臭化銅及び臭化鉄を利用することも好ましい。

【0049】

銅イオン及び鉄イオンは、これらの塩の形態で供給するのが通常であり、例えばハロゲン化塩の形態で供給することができる。塩化物イオン及び/又は臭化物イオンの供給源としても利用できる観点から銅イオンは塩化銅及び/又は臭化銅、鉄イオンは塩化鉄及び/又は臭化鉄として供給されるのが好ましい。塩化銅及び塩化鉄としては酸化力の観点から塩化第二銅($CuCl_2$)及び塩化第二鉄($FeCl_3$)を使用するのがそれぞれ望ましいが、塩化第一銅($CuCl$)及び塩化第二鉄($FeCl_2$)を使用しても浸出液に酸化剤を供給することで、塩化第二銅($CuCl_2$)及び塩化第二鉄($FeCl_3$)にそれぞれ酸化されるため、大差はない。

【0050】

工程 4 で使用する金浸出液中の塩化物イオンの濃度は、 $30\text{ g/L} \sim 180\text{ g/L}$ であることがより好ましい。工程 4 で使用する金浸出液中の臭化物イオンの濃度は、反応速度や溶解度の観点から、 $1\text{ g/L} \sim 100\text{ g/L}$ であることが好ましく、経済性の観点から、 $10\text{ g/L} \sim 40\text{ g/L}$ であることがより好ましい。そして、金浸出液中の塩化物イオンと臭化物イオンの合計濃度は、 $120\text{ g/L} \sim 200\text{ g/L}$ であることが好ましい。また、金の浸出効率の観点からは、金浸出液中の塩化物イオンに対する臭化物イオンの重量

10

20

30

40

50

濃度比が1以上であることが好ましい。

【0051】

工程4の開始時(浸出液と鉱石を接触させる直前)における浸出液の酸化還元電位(参照電極Ag/AgCl電極)は、金浸出を促進する観点から550mV以上とするのが好ましく、600mV以上とするのがより好ましい。また、金の浸出中は550mV以上に維持するのが好ましく、600mV以上に維持するのがより好ましい。また、3価の鉄を浸出液中に存在させて金の浸出を促進させる観点から、金浸出液のpHは2.0以下に維持するのが好ましく、1.8以下にするのがより好ましい。金浸出液の温度は、金の浸出速度を高める観点から45以上とするのが好ましく、60以上とするのがより好ましいが、高すぎると浸出液の蒸発や加熱コストの上昇があるので、95以下とするのが好ましく、85以下とするのがより好ましい。

10

【0052】

従って、本発明の好適な実施形態においては、工程4における金浸出液として、塩化物イオン及び臭化物イオンの両方を含有するように選択することを条件に、塩酸及び臭素酸の少なくとも一方と、塩化第二銅及び臭化第二銅の少なくとも一方と、塩化第二鉄及び臭化第二鉄の少なくとも一方と、塩化ナトリウム及び臭化ナトリウムの少なくとも一方とを含む混合液を使用することができる。

【0053】

工程4の金浸出工程は酸化剤を供給しながら実施することで、酸化還元電位を管理する。酸化剤を添加しなければ途中で酸化還元電位が低下してしまい、浸出反応が進行しない。酸化剤としては特に制限はないが、例えば酸素、空気、塩素、臭素、及び過酸化水素などが挙げられる。極端に高い酸化還元電位をもつ酸化剤は必要なく、空気ですべてである。経済性や安全性の観点からも空気が好ましい。

20

【0054】

前処理を実施した後、金浸出工程4を実施する前に、金鉱石中の不純物を除去するための各種処理を行うことも可能である。例えば、単体硫黄は、前処理後の金鉱石を単体硫黄が溶解するのに十分な温度に加熱し、濾別して金と単体硫黄を分離することが可能である。

【0055】

金の浸出反応後、固液分離することによって得られた金溶解液から、金を回収することができる。金の回収方法としては特に制限はないが、活性炭吸着、電解採取、溶媒抽出、還元、セメンテーション及びイオン交換などを利用することができる。硫黄成分は浸出液中で硫酸塩、硫化物及び単体イオンなどの形態で存在するが、金の浸出反応後の固液分離や、金回収操作時に分離可能である。

30

【0056】

また、浸出反応の途中で金を回収することで浸出反応液中の金濃度を低下させ、金の浸出率を高めることも有効な手法である。これは例えば、浸出反応中の金浸出液に活性炭あるいは活性炭と硝酸鉛を投入することで行うことができる。

【0057】

3. 鉄浸出液再生工程

40

本発明に係る金浸出方法の一実施形態においては、工程3で得られた鉄浸出後液から鉄分をオキシ水酸化鉄の固体形態に変化させて固液分離し、次いで鉄分が除去された鉄浸出後液を鉄浸出液として工程3に繰り返す工程5を実施する。但し、鉄浸出の際に金、銀などの有価金属が僅かながら浸出されて鉄浸出後液に含まれている場合がある。これらは回収することが経済的に有利である。そこで、鉄浸出後液の酸化に先立ち、鉄浸出の際と一緒に浸出した金、銀などの有価金属を活性炭吸着、電解採取、溶媒抽出、セメンテーション及びイオン交換などを利用して回収する操作を実施してもよい。

【0058】

鉄浸出後液中には、主に硫化鉄(II)(FeS)が溶解しており、鉄分がFe²⁺として存在している。これを酸化してFe³⁺とし、pHを約1.5以上、好ましくはpHを2

50

～ 3 に調整することで $Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow FeO(OH) + 3H^+$ の反応式によってオキシ水酸化鉄（ゲーサイト）の沈澱が生成する。これを固液分離することで、鉄浸出液を再生することが可能となる。すなわち、鉄浸出液は繰り返し利用することが可能となるので、経済的に有利である。得られた鉄浸出液中の Fe 濃度は、鉄浸出効率の観点から 50 g/L 以下とすることが好ましく、30 g/L 以下とすることがより好ましい。固液分離の方法としては、濾過、圧搾、デカント、遠心分離などの公知の方法が挙げられ、特に制限はないが、操作が容易で低含水率の残渣にすることができるフィルタプレスが好ましい。

【実施例】

【0059】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例で用いた金属の分析方法は、ICP-AES にて行った。但し、金の分析では、灰吹法（JIS M8111）にて試料中の金を析出させた後、ICP-AES にて定量分析を行った。

【0060】

1. 熱分解

黄鉄鉱精鉱（パプアニューギニア国産）を準備した。この黄鉄鉱精鉱中の黄鉄鉱の含有量を XRD と化学分析により算定したところ、17 質量%であった。黄鉄鉱精鉱をボールミルで粉碎摩鉱して、累積重量粒度の分布曲線において累積重量が 80% となる粒径（d80）を 50 μm に調整した。d80 は、レーザ回折式粒度分布測定装置（島津製作所社型式 SALD 2100）で 3 回測定したときの平均値とした。

【0061】

次いで、摩鉱後の黄鉄鉱精鉱（1.5 kg）を管状炉に装入し、窒素雰囲気下で 1 時間かけて 700 °C まで昇温（昇温速度 = 10 °C/min）した後、1 時間加熱した。室温まで放冷後、加熱処理前後の XRD 解析により、元鉱中に含まれていた FeS_2 のピークが消失し、 FeS のピークが生じたことを確認した。

【0062】

2. 浸出処理

次いで、熱処理後の精鉱に対して、浸出処理を行った。また、比較のために、摩鉱後の黄鉄鉱精鉱に対して熱処理を行わないでそのまま浸出処理も行った。

(1) 鉄浸出

まず、表 1 に記載の組成を有する塩酸酸性の鉄浸出液を用いて表 2 の条件下で、浸出処理中は空気の吹き込み（浸出液 1 L に対して 0.1 L/min）及び攪拌を継続しながら、鉄浸出を実施し、最後に固液分離して残渣と鉄浸出液に分けた。結果を表 3 に示す。熱分解を行った例においては、鉄の浸出が促進されていることが分かる。

なお、比較例においては実質的な「鉄浸出」は認識できないが、便宜的に「鉄浸出」と呼ぶこととする。

【0063】

なお、Au 浸出率及び Fe 浸出率は共に以下の方法で測定した。

適当量の浸出液を分取し、希塩酸で適当量に希釈した後に ICP-AES で濃度を測定する。ICP-AES の定量下限を下回るときはスラリーとして分取し、5C のろ紙で濾別した後に乾燥させて残渣を回収して重量を測定し、過酸化ナトリウム - 炭酸ナトリウム溶解法で分解する。これを溶出して塩酸で規正し、ICP-AES で Au 又は Fe 濃度を測定する。浸出率は次式で求められる。なお、当然のことながら、浸出液中に当初から含まれる Au 及び Fe は控除して浸出率の計算を行う。

浸出率 (%) = (浸出液に溶解した Au 又は Fe 重量) ÷ (浸出処理に供する精鉱に含まれる Au 又は Fe 重量) × 100

浸出液に溶解した Au 又は Fe 重量は次式で求めることが可能である。

浸出液に溶解した Au 又は Fe 重量 = 測定された Au 又は Fe 濃度 (g/L) × 希釈率 (倍) × 浸出液量 (L)

10

20

30

40

50

浸出処理に供する精鉱に含まれるAu又はFe重量は次式で求めることが可能である。
 浸出処理に供する精鉱に含まれるAu又はFe重量
 = 熱処理前の精鉱中のAu又はFe品位(重量%) × 浸出に供する熱処理前の精鉱量(g)
) [比較例] 及び
 = 熱処理後の精鉱中のAu又はFe品位(重量%) × 浸出処理に供する熱処理後の精鉱量(g) [実施例]

【0064】

【表1】

	鉄浸出液
FeCl ₃ ・6H ₂ O(g/L)	10
CuCl ₂ ・2H ₂ O(g/L)	48
NaCl(g/L)	25
NaBr(g/L)	103
全塩化物イオン(g/L)	40
全臭化物イオン(g/L)	80
初期ORP(mV) (vs Ag/AgCl)	717
pH	1.52

10

【表2】

パルプ濃度(g/L)	100
液温(°C)	85
浸出時間(h)	6

20

【0065】

【表3】

	熱処理無し	熱処理有り
Fe浸出率	0% (検出不能*)	81.3%
固液分離直前ORP(mV) (vs Ag/AgCl)	562	402
Au浸出率	40.2%	8.1%

30

* 熱処理なし鉄の浸出率は浸出液に含まれていたFe³⁺が加熱されてジャロサイト沈殿を生じたため算出不能。鉄はほとんど溶解しなかったと考えられるので、0%とみなした。

【0066】

なお、鉄浸出後液に対しては、pHを1.9~2.5に調整した後にエアレーション、場合によっては加熱も併用して鉄分をオキシ水酸化鉄の形態で沈澱させ、濾過によって除去した。得られた処理後液はpHが1.8以下で鉄濃度が2g/L以下となり。再び鉄浸出液として利用できる組成を有していた。なお、鉄浸出後液に金の一部が浸出されていたので、pH調整の前に浸出液を活性炭に通すことで、金を回収した。活性炭カラムに通液した結果、金濃度は0.05mg/L以下であった。

40

【0067】

(2) 金浸出

次に、鉄浸出後の残渣に対して金浸出を行った。

金浸出の条件について説明する。表1に記載の組成を有する塩酸酸性の金浸出液を用い

50

てパルプ濃度 100 g / L とし、液温 85 で浸出処理を行った。浸出処理中は空気の吹き込み（浸出液 1 L に対して 0.1 L / min）及び攪拌を継続し、酸化還元電位（ORP : vs Ag / AgCl）を 550 mV 以上に維持した。また、浸出中は、金浸出液の pH が約 1.1 を維持するように塩酸を適宜添加した。浸出処理中は、6 時間毎に濾過を行い、残渣を新しい浸出液中で処理することを繰り返した。

【0068】

浸出試験中、定期的に浸出残渣のサンプルを採取し、残渣中の Au 品位及び Fe 品位を測定した。図 2 に、当該試験の結果から得られた、浸出時間と残渣中の Au 品位の関係を示す。図中の浸出時間は鉄浸出からの累計時間である。他の図においても同様である。図 2 中、「熱処理無し」のプロットから、熱分解を実施しない場合、残渣中の金品位が 1.0 g / t 程度にまで低下するのに約 70 時間要していることが分かる。一方、「熱処理有り」のプロットから、熱分解を実施した場合は Au 品位が低下する速度が極めて大きくなり、わずか 12 時間で 0.6 g / t まで残渣中の Au 品位が低下したことが分かる。また、図 4 に、当該試験の結果から得られた、浸出時間と鉄の浸出率の関係を示す。図 4 中、「熱処理有り」のプロットから、熱分解を実施した場合、鉄の浸出が大幅に向上することが分かる。

10

【0069】

また、浸出試験中、定期的に浸出液のサンプルを採取し、液中の金属濃度を測定して Au 浸出率を算出した。算出方法は先述した通りである。結果を図 3 に示す。熱分解を実施することで、Au の浸出速度は当初は遅いものの、鉄を除去してから急激に上昇することが分かる。なお、臭化物イオンを含まない金浸出液を使用した場合、Au の浸出速度は臭化物イオンを含む場合よりは遅いものの、概ね同様の結果が得られた。

20

【0070】

< 熱分解条件が与える XRD における FeS₂ 及び FeS のピーク変化 >
 上記試験で使用した摩鋳後の黄鉄鉱精鉱（1.5 kg）に対して、表 4 に記載のように保持温度及び保持時間を変化させたときの XRD 解析における FeS₂ 及び FeS の回折強度変化を調査した。実験は管状炉を使用し、窒素雰囲気下で行った。熱分解により生成する単体硫黄は蒸発させて窒素気流により除いた。昇温速度はすべて 10 / min とした。冷却は室温になるまで放冷することにより行った。XRD 解析はリガク社製型式 RINT2200 ultimate を使用した。FeS₂ は 2θ = 32.98° と 56.15°、FeS は 2θ = 43.67° と 33.78° に特徴的なピークをもつのでこれらの入射角に着目した。結果を表 4 に示す。

30

【0071】

【表 4】

加熱条件		FeS ₂ 強度(CPS)		FeS強度(CPS)	
保持温度(°C)	保持時間(min)	32.98°	56.15°	43.67°	33.78°
熱処理前		250	170	ND	ND
550	60	270	250	ND	ND
550	120	60	60	ND	ND
600	5	ND	ND	100	120
600	30	ND	ND	150	100
600	60	ND	ND	120	130
650	60	ND	ND	180	130
700	60	ND	ND	350	190

40

ND 定量下限以下を示す

【0072】

表 4 の結果から、600 以上に加熱すれば黄鉄鉱由来のピークは確実に消失すること

50

が分かり、これは結晶性黄鉄鉱が熱分解されたことを示し、保持温度及び保持時間はそれぞれ650以上で60分以上の条件とすると明瞭なFeSのピークが出現することから最も好ましいことが分かる。

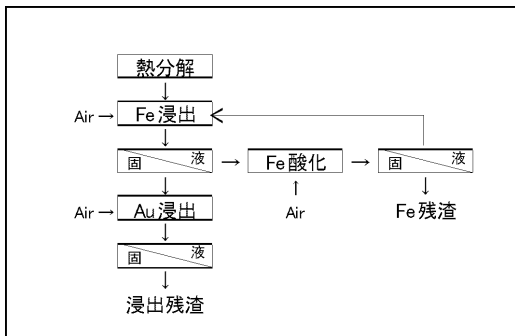
【0073】

< 熱分解の生じる温度についての試験 >

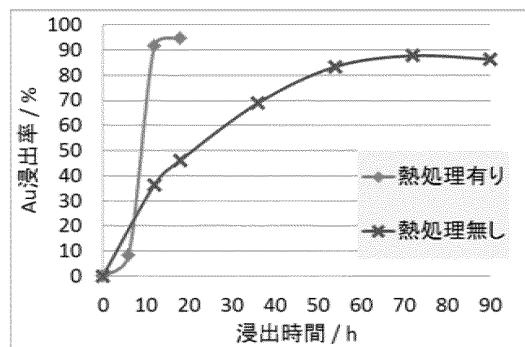
上記試験で使用した摩鉱後の黄鉄鉱精鉱に対し、窒素雰囲気下での熱分析（セイコー社製型式TG/DTA6300）により、各温度における重量変化と吸熱 - 発熱を調査した。昇温速度は毎分20とした。結果を図5に示す。450で質量の減少が始まり、同時に発熱量の減少が見られることから黄鉄鉱の分解が始まっていることが判る。窒素雰囲気下では最低でも450まで昇温しなければ黄鉄鉱の熱分解は生じない。ただし、上述したXRD解析の結果からみると、450付近では熱分解に長時間を要すると考えられ、600以上の加熱処理が望ましい。

10

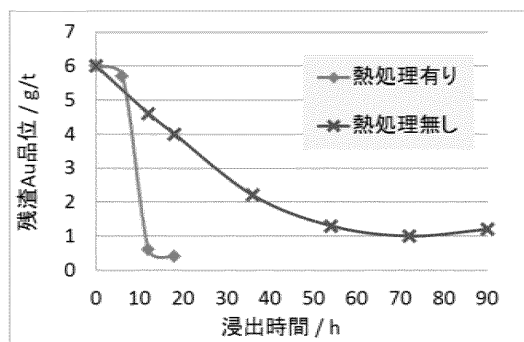
【図1】



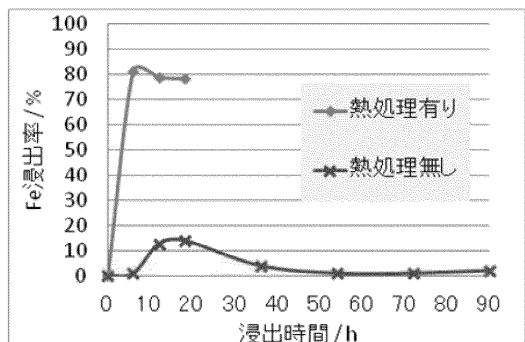
【図3】



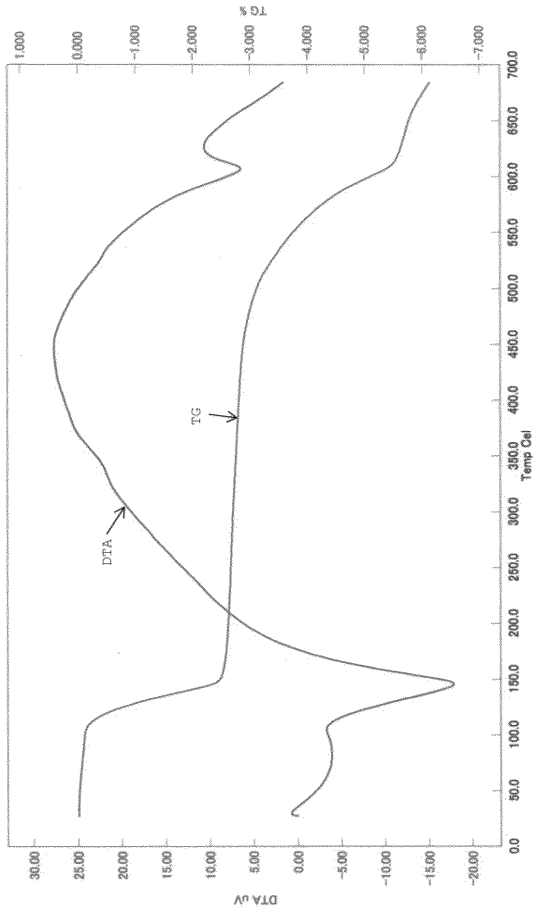
【図2】



【図4】



【 5 】



フロントページの続き

審査官 酒井 英夫

- (56)参考文献 特開2005-042155(JP,A)
特開2012-184462(JP,A)
特表2009-526912(JP,A)
DUNN, J. G. et al., PYROLYSIS OF ARSENOPYRITE FOR GOLD RECOVERY BY CYANIDATION, *Minerals Engineering*, 1995年, vol.8, No.4/5, p. 459-471

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C22B 1/00-61/00,
JSTPlus(JDreamIII)