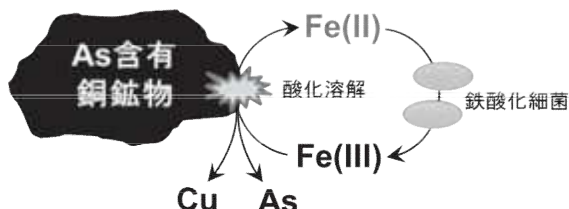


# 微生物を用いた天然資源からの金属抽出および不純物低減化

小山 恵史

九州大学 工学府 地球資源システム工学専攻

近年、鉱石中の銅品位は低下傾向にあり、これに加え、enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ )を代表とする砒素含有銅鉱物などの不純物の割合が増加傾向にある。そのため、将来的にはこの砒素含有銅鉱物からも効果的に銅回収を行う必要性が示唆されており、銅-砒素分離を伴



う新規銅開発技術が熱望されている。期待される技術の一つとしてバイオリッチングが挙げられる。バイオリッチングでは鉄酸化微生物が2価鉄イオンを酸化剤として働く3価鉄イオンに永続的に酸化することにより、対象鉱物の酸化溶解を促進することができ、酸浸出等の化学反応単体より高速な銅浸出を可能とする(図参照)。また、バイオリッチング反応の要である3価鉄イオンは砒酸イオンと共沈しやすく、溶出した砒素を砒酸鉄沈殿として固体残渣中に固定化することができ、砒素含有銅鉱物の処理に最適な技術であるといえる。

しかし、enargiteに関する先行研究においてバイオリッチング適応下においても、依然として銅浸出速度に課題があることが報告されており、触媒等反応促進要因の必要性が示唆されている。本研究では、硫化銀を擬似触媒として添加することにより、バイオリッチング条件下でのenargiteの溶解促進に及ぼす影響を評価した。

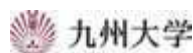
硫化銀の添加に伴い銅浸出率の向上が確認され、硫化銀無添加系では72日で43%に留まった最終銅浸出率が0.04% (w/v) 添加系では96%を達成した。これと同時に、硫化銀無添加系では一度溶出した砒素の再不動化が15%に留まったのに対し、0.04%添加系では53%と砒素不動化を著しく促進させることに成功、銅-砒素分離プロセス実現の可能性が示唆された。

砒素の不動化挙動を調べるため、XAFS分析を用いたところ、固体残渣の吸収端エネルギーが実験前試料より大きく増大し、enargite由来の3価砒素が、溶解に伴い5価へと酸化されることが確認された。また、EXAFS分析により、enargite中のAs-S結合および砒酸鉄中のAs-O結合に由来する振動が確認され、不動化した砒素の大部分が砒酸鉄の形態で存在していることが確認された。

実験過程において赤色沈殿の析出が確認されたため、これを選択的に回収し、XAFS分析を行ったところ、XANESより沈殿中の砒素が3価で存在していること、EXAFSよりenargiteの銅が銀で置換された形態で存在していることが判明した。このことから、enargite中の銅イオンが溶液中に存在する銀イオンによって置換され、赤色沈殿を形成、これが溶解することによって砒素を溶液中に放出し、酸化された後に砒酸鉄として再度不動化されるというメカニズムによって、enargiteの溶解および砒素不動化が促進されていることを明らかにすることができた。

# 微生物を用いた天然資源からの 金属抽出および不純物低減化

九州大学大学院 工学府  
博士3年 小山恵史



KYUSHU UNIVERSITY 銅(Cu)資源とその埋蔵量 1

**銅(Cu)**  
人類の生活に必要な不可欠なベースメタル

都市鉱山からのリサイクル  
未利用資源のための新規技術開発

KYUSHU UNIVERSITY 銅(Cu)資源の存在形態 2

鉱種	Cu品位	Cu含有鉱物	存在比
酸化鉱	>1%	Cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) Malachite ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ )	30%
二次硫化鉱	1~3%	Chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) Covellite ( $\text{CuS}$ )	
一次硫化鉱	0.5~1%	Chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) Enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ )	
	<0.5%	・銅低品位化 ・砷素(As)含有割合増	70%

母岩

KYUSHU UNIVERSITY 乾式製錬と湿式製錬 3

**乾式製錬**

高熱溶融  
**高**  
高品位鉱石のみ適応可

抽出効率  
高

砷素含有銅鉱物 (e.g. enargite) → 溶鉱炉 → 砷素有毒ガスの発生 → 大気汚染

**湿式製錬**

酸浸出  
**低**  
低品位鉱石にも適応可

抽出効率  
低

コスト  
低

硫酸を散布 スプリンクラー  
砷素含有銅鉱物 (e.g. enargite) → ヒープ → 浸出液 → 銅を回収  
砷素が液中でより安定に存在

KYUSHU UNIVERSITY 難溶性鉱物enargiteのバイオリッチング 4

超好酸性硫黄酸化細菌 *Acidithiobacillus thiooxidans* による  $\text{S}^0$  被膜の除去

酸化剤として作用する  $\text{Fe}^{3+}$  による enargite の酸化溶解

鉄酸化細菌による  $\text{Fe}^{2+}$  から  $\text{Fe}^{3+}$  への持続的酸化

超好酸性鉄酸化細菌 *Leptospirillum ferrooxidans* による  $\text{O}_2$  の生成

銅および砷酸の溶出

砷酸と鉄の高い親和性による砷酸鉄沈殿の形成

液層に銅を選択的に抽出し、固相に砷素を不動化することが可能

KYUSHU UNIVERSITY 課題と目的 5

**現状の課題**

- バイオリッチング適応下でも依然として遅い銅浸出速度
- 添加剤として触媒等の必要性

**本研究の目的**

- 先行研究により有用性が示唆されている銀の影響評価
- メカニズムの解明 → 代替触媒発見への足掛かり

6 実験方法

enargite精鉱 ( $P_{90} = 90 \mu\text{m}$ ) 2.0 % (w/v)  
 Fe(II) 5.0 mM  
 初期細胞密度  $4.0 \times 10^7$  cells/mL  
 Ag<sub>2</sub>S 0 % (w/v), 0.005 % (w/v), 0.01 % (w/v), 0.02 % (w/v), 0.03 % (w/v), 0.04 % (w/v)

フィルターろ過 & サンプルング  
 凍結乾燥 (day 72)  
 200 mL 培地 ( $\Delta 500$  mL)  
 45°C, 150 rpm, 72日間振とう培養

細菌		Opt. pH	Opt. Temp.
Fe酸化細菌	<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i> strain ICP	2.0	45°C
Fe-S酸化菌	<i>Sulfobacillus sibiricus</i> strain N1	2.0	45°C
S酸化菌	<i>Acidithiobacillus caldus</i> strain KU	2.5	45°C
古細菌			
Fe酸化菌	<i>Ferroplasma acidiphilum</i> strain Y	1.7	35°C

7 銀添加によるenargiteからの銅浸出促進

銅浸出率 (%)  
 時間 (days)  
 96%  
 43%  
 0%  
 0.04%

As  
 浸出率 (%)  
 時間 (days)  
 不動化率  
 52%  
 14%  
 0%  
 0.04%

Intensity (a.u.)  
 2θ (degree)  
 T: Trisilver arsenic sulfide ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$ )  
 En: Enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ )  
 Py: Pyrite ( $\text{FeS}_2$ )  
 Q: Quartz ( $\text{SiO}_2$ )

バイオリーチング後固体残渣

8 残渣中砒素存在形態のXAFS分析

0.04% Ag<sub>2</sub>S存在下  
 バイオリーチング固体残渣  
 大部分がAs(V)として存在  
 → 砒酸鉄( $\text{FeAs}^{\text{V}}\text{O}_4$ )沈殿由来

赤色沈殿  
 吸収端がAs(III)寄り  
 →  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$ 中の砒素がAs(III)である可能性

赤色沈殿には $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$ 由来のAs-S結合と $\text{FeAs}^{\text{V}}\text{O}_4$ 由来のAs-O結合が存在  
 赤色沈殿中の $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$ にはAsが3価で結晶構造中存在

$\text{Cu}_3\text{As}^{\text{III}}\text{S}_4$      $\text{Ag}_3\text{As}^{\text{III}}\text{S}_4$

10 EPMAによる $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$ 生成メカニズムの解明

Cu	Ag	As	S
3.2	0.1	1.0	4.3
2.3	1.0	1.0	4.2
0.3	2.4	1.0	3.5

3.0 : 1.0 : 4.0 \*atomic ratio

Trisilver arsenic sulfide  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$   
 Intermediate layer  $(\text{Cu,Ag})_3\text{AsS}_4$   
 Enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ )  
 Cu(II)  
 Ag(I) 銀イオンの浸透  
 銅浸出の促進

11 結論

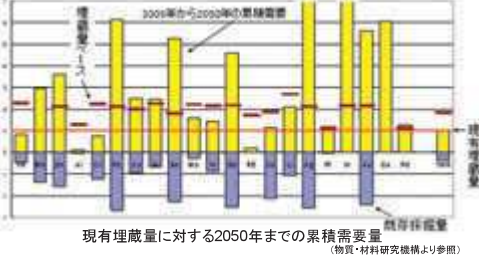
- Ag<sub>2</sub>Sの添加に伴うenargiteバイオリーチングでの銅浸出の促進が確認された。
- $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$ の生成が確認され、XAFS分析によりその結晶中のAsが3価であること、enargiteと形態が類似した鉱物であることが判明した。同時に砒素の大部分が砒酸鉄として不動化されていることが確認された。
- 銀イオンがenargite結晶中に浸透する過程で $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$ を生成しており、これによって銅浸出が促進されていることが明らかとなった。

Acknowledgement  
 九州シンクロトロン光研究センター    九州大学グリーンアジア国際戦略プログラム

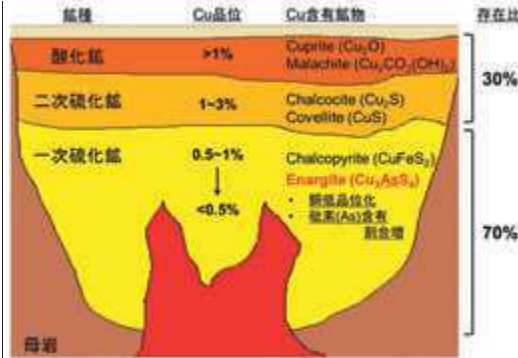
## Introduction

### 銅(Cu)

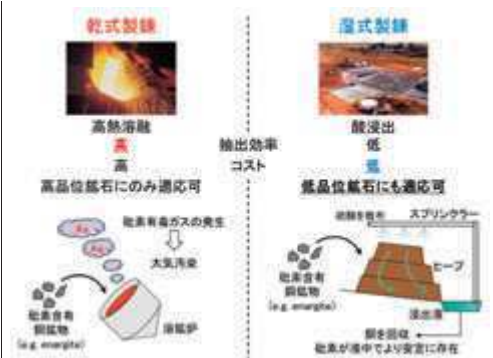
人類の生活に必要不可欠なベースメタル



- 2050年までには現有埋蔵量(現在の技術で利用できる資源の埋蔵量)、さらには埋蔵量ベース(世界に存在するすべての資源埋蔵量)でさえも需要量が上回ってしまう → 銅資源の枯渇の懸念
- 都市鉱山のリサイクル・未利用資源のための新規技術開発の必要性



- 高品位な酸化鉱、二次硫化鉱は世界的に採掘し尽くされている
- 低品位であるが存在比率の高い一次硫化鉱に注目が集まる
- しかし、品位の低さに起因する経済的処理の難しさ、近年の砒素含有率の上昇により、現在廃石として処理



- 従来銅製錬で主流であった乾式製錬は経済的問題により低品位鉱石には適用不可、砒素含有銅鉱物は砒素ガス発生危険性
- 酸浸出を利用する湿式製錬は低品位鉱石にも適用可、溶出した砒素もより安全な形態でコントロール可能だが、浸出効率が悪いことが課題

## Materials & Methods



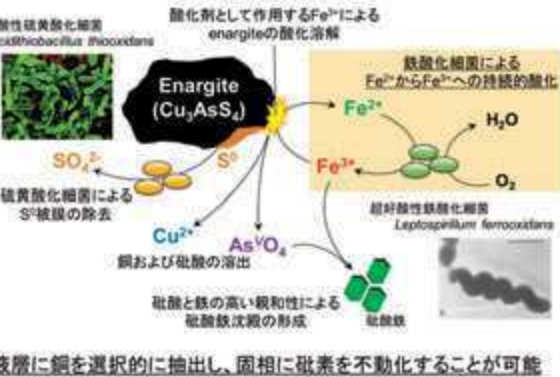
200 ml 基本培地 pH 2.0  
45°C 150 rpm (72日間振とう培養)

- 2.0% (w/v) enargite精鉱 (P<sub>80</sub> = 90μm)
- 5.0 mM Fe(II)
- 4.0 × 10<sup>7</sup> cells/mL 細菌
- 0 - 0.04% (w/v) 砒化銀 (Ag<sub>2</sub>S)

固体分析 XRD: 結晶相同定, XAFS: 価数分析、結合状態解析、EPMA: 形態観察、元素定性・定量

溶液分析 細胞密度、pH、Eh、Fe(II)・As(III)濃度、吸光光度法、全Fe・Cu・As濃度; ICP-OES

細菌		Opt. pH	Opt. Temp.
Fe酸化細菌	<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i> strain ICP	2.0	45°C
Fe・S酸化菌	<i>Sulfobacillus sibiricus</i> strain N1	2.0	45°C
S酸化菌	<i>Acidithiobacillus caldus</i> strain KU	2.5	45°C
古細菌			
Fe酸化菌	<i>Ferroplasma acidiphilum</i> strain Y	1.7	35°C

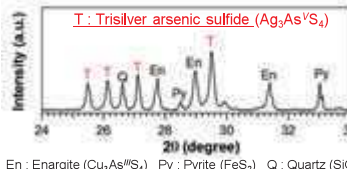
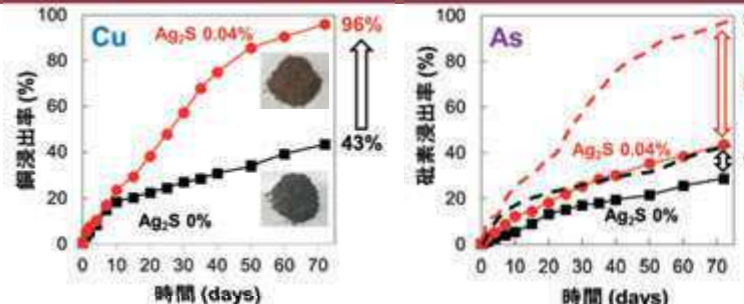


- バイオリーチングを適応することにより、湿式製錬の効率向上が見込める
- 鉄酸化細菌が鉄イオンを酸化することにより酸化剤として作用するFe<sup>3+</sup>を持続的に供給、鉱物の酸化溶解を促進
- 硫化鉱物の溶解に伴い生成した元素硫黄を硫酸酸化菌が酸化除去、被膜の抑制と酸性環境維持に貢献
- バイオリーチングの要として働くFe<sup>3+</sup>は、溶出した砒酸イオンと高い親和性を示し砒酸鉄として沈殿 → 理論上銅のみを選択的に浸出することが可能、砒素含有銅鉱物の開発に最適な方法
- しかし、バイオリーチング適応下でも銅の浸出速度が課題

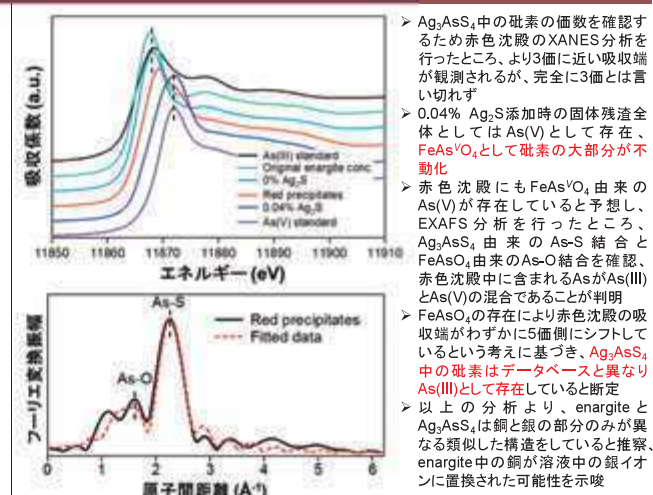
### 本研究の目的 Enargiteのバイオリーチングにおける銅浸出促進添加剤の探求

先行研究で有用性が示唆されている銀の影響評価、代替触媒探求のためのメカニズム解明

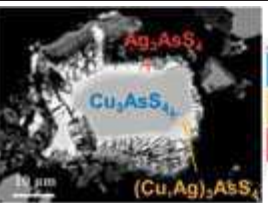
## Results & Discussion



- Ag<sub>2</sub>S無添加では43%であった銅浸出率が、0.04%のAg<sub>2</sub>Sの添加により96%まで向上し、ほぼすべて銅をenargiteから溶出することに成功
- 砒素不動態率も14%から52%へと上昇、銅浸出選択性の向上を実現
- Ag<sub>2</sub>S添加系において赤色沈殿の生成を確認、XRD分析により trisilver arsenic sulfide (Ag<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>)というenargiteの銅部分が銀によって置換されたような鉱物と同定
- しかし、データベース上でのAg<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>の砒素の価数(5個)がenargite(3個)と異なり、enargite中の銅が溶液中の銀イオンに置換されたことによりAg<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>が生成したのか判定できず



- Ag<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>中の砒素の価数を確認するため赤色沈殿のXANES分析を行ったところ、より3個に近い吸収端が観測されるが、完全に3個とは言えない
- 0.04% Ag<sub>2</sub>S添加時の固体残渣全体としてはAs(V)として存在、FeAs<sub>2</sub>O<sub>4</sub>として砒素の大部分が不動態化
- 赤色沈殿にもFeAs<sub>2</sub>O<sub>4</sub>由来のAs(V)が存在していると思われ、EXAFS分析を行ったところ、Ag<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>由来のAs-S結合とFeAs<sub>2</sub>O<sub>4</sub>由来のAs-O結合を確認、赤色沈殿中に含まれるAsがAs(III)とAs(V)の混合であることが判明
- FeAs<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の存在により赤色沈殿の吸収端がわずかに5個側にシフトしているという考えに基づき、Ag<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>中の砒素はデータベースと異なりAs(III)として存在していると断定
- 以上の分析より、enargiteとAg<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>は銅と銀の部分のみが異なる類似した構造をしていると推察、enargite中の銅が溶液中の銀イオンに置換された可能性を示唆



	Cu	Ag	As	S
Enargite	3.2	0.1	1.0	4.3
Ag <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	2.3	1.0	1.0	4.2
(Cu,Ag) <sub>3</sub> As <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	0.3	2.4	1.0	3.5

3.0 : 1.0 : 4.0 \*atomic ratio



- EPMAによる鉱物中元素定量の結果、enargite粒子周辺にAg<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>の生成を、enargiteとAg<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>の間に銅と銀を共に含有する中間層(Cu,Ag)<sub>3</sub>As<sub>3</sub>S<sub>4</sub>の存在を確認
- Enargite粒子周辺において銀濃度の勾配が存在したことより、enargite中の銅が溶液中の銀イオンによって置換され、Ag<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>が生成されていることをXAFS分析同様確認
- このenargite粒子への銀の浸透が銅浸出を促進、結果的に高い銅浸出率へと繋がったと推察
- 全ての銀をAg<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>へと変換することにより、銀を回収・再利用できる可能性

## Conclusions

- Ag<sub>2</sub>Sの添加に伴うenargite/バイオリーチングでの銅浸出の促進が確認された。
- Ag<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>の生成が確認され、XAFS分析によりその結晶中のAsが3個であること、enargiteと形態が類似した鉱物であることが判明した。同時に砒素の大部分が砒酸鉄として不動態化されていることが確認された。
- 銀イオンがenargite結晶中に浸透する過程でAg<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>を生成しており、これによって銅浸出が促進されていることが明らかとなった。