

# 金鉱石のチオ尿素浸出における鉄酸化細菌の効果

甲斐 敬美・山崎 研市・高橋 武重

(受理 平成 3 年 5 月 31 日)

## EFFECTS OF IRON OXIDIZING BACTERIA IN THIOUREA LEACHING OF GOLD ORES

Takami KAI, Ken-ichi YAMASAKI,

and Takeshige TAKAHASHI

### ABSTRACT

Bacterial leaching was combined with thiourea method for the gold leaching from ores. For gold bearing pyrites, biological pre-oxidation has been generally performed. In the present study, we carried out the biological treatment to the high silicate bearing ores by using the iron oxidizing bacteria, *Thiobacillus ferrooxidans*. The recovery of gold and silver was enhanced by the biological pre-treatment, while the effects of the treatment was influenced by the types of gold ores. Since the biological treatment was carried out in sulfuric acid solution, the results were compared with that of chemical treatment. The extraction of gold from the Hishikari ore with the bacteria was 10 to 20 % higher than that from the ore only chemically treated. On the other hand, the extraction of silver only slightly increased with the biological treatment. In addition, *Thiobacillus ferrooxidans* was directly inoculated in the thiourea leach solution for gold dissolution. About 20 % increase in the extraction of gold was observed for the Hishikari ore.

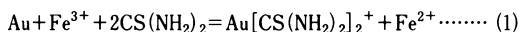
### 1. 緒 言

鉄酸化細菌とよばれるある種のバクテリアは第一鉄イオンを酸化することによって生活エネルギーを得ており、黄鉄鉱のような金属硫化物の浸出において促進作用を与える。そのため、銅鉱石やウラン鉱石の浸出においては広く工業的に利用されている。黄鉄鉱中には金や銀の含まれるものもある。そのような鉱石の金、銀は微粒子の状態や、マトリックス中に固溶した状態で産出する。このような鉱石に対しては、鉄酸化細菌を利用した前処理により、他の金属硫化物をまず取除くことにより、その後の金、銀の浸出において高い抽出率をあげることができる<sup>1,4,7,10)</sup>。

本研究においては鹿児島県内で産出する金鉱石の浸出において、鉄酸化細菌の効果について調べた。鹿児島県で産出する鉱石は主にケイ酸質脈状鉱石であり、金属硫化物は非常に少ない。このような鉱石に対して

も鉄酸化細菌の前処理が効果あるかどうかを検討することが本研究の目的である。

また金、銀の溶出においてはチオ尿素法を用いた。この方法は青化法に代る方法として近年研究が進められている<sup>2,3,5,9)</sup>。チオ尿素は酸化剤として第二鉄イオンを用いた場合には(1)、(2)式で表されるように酸性溶液中で金、銀とチオ尿素錯体を生成する。



さらに鉄酸化細菌を前処理でなくチオ尿素法と同時に組合せる<sup>10)</sup>ことも検討した。その場合には、(1)、(2)式で生成した第一鉄イオンはバクテリアによって第二鉄イオンに酸化される。酸化された鉄イオンはふたたび(1)、(2)式に従って金、銀の抽出を行なうために使われる。このように鉄イオンはバクテリアのエネルギー源となると同時にその逆反応過程ではチオ尿素

が金や銀と反応して錯体を形成するための酸化剤となる。この方法は二段のプロセスを一段に簡易化できるという魅力があるが、チオ尿素のバクテリアに対する毒性や鉄イオン濃度の最適な条件などが検討されなければならない。

## 1. 実験

### 1. 1 試料

鉱石試料は菱刈、岩戸、赤石(いずれも鹿児島県)の各鉱山産のものを使用した。これらの鉱石は粉碎、ふるい分けを行ない、粒径が $177\sim 500\mu\text{m}$ のものを使用した。使用した各鉱石の品位を調べた結果をTable 1に示す。従来研究の対象となっているパイライトを主成分とした鉱石の場合には鉱石中の不溶分は50%程度で鉄分は10%以上である。しかし本研究で使用した鉱石はケイ酸質脈状鉱石であり、不溶分の割合は90%以上と大きいのが特徴である。

Table 1 Chemical characteristics of ores

Test Ore		Hishikari	Akeshi	Iwato
Au	[g/ton]	16.8	15.2	4.96
Ag	[g/ton]	11.8	4.65	3.49
Fe	[wt %]	0.18	2.96	0.95
Insoluble	[wt %]	95.6	95.5	97.0

### 1. 2 バクテリア

本実験で使用したバクテリアは岡山県柵原鉱山で採取され分離培養した鉄酸化細菌であり、*Thiobacillus ferrooxidans* がその主成分である。使用した培地は無機塩の水溶液である9K培地<sup>8)</sup>である。9K培地は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ などの無機塩の硫酸酸性水溶液である。培地のpHは硫酸によって2.0にコントロールした。また菌体数はTormaの血球計算盤を用いて光学顕微鏡により直接測定を行なった。

### 1. 3 実験方法

1) チオ尿素法による金、銀の浸出 300mlの三角フラスコに蒸留水70mlとチオ尿素、硫酸及び硫酸第二鉄を所定量添加した後、鉱石試料20.0gを加え、30℃の恒温槽内で所定時間振盪した。本実験におけるチオ尿素及び第二鉄イオンの最小濃度は鉱石20.0g中の金、銀を完全に浸出するのに必要な理論量を越えるようにした。抽出液中の金、銀の濃度は原子吸光分析により求めた。

2) バクテリアによる前処理 チオ尿素法による金

の抽出を行なう前にバクテリアにより前処理を行なった。300mlの褐色三角フラスコに9K培地100mlと鉱石試料20.0g, および硫酸第一鉄を所定量入れた。初発菌体濃度は $1.0\times 10^{13}\text{ cells m}^{-3}$ とした。この際、バクテリアは好気性であるので密栓はせずにガーゼを被せた。前処理時間と第一鉄イオン濃度を変化させ、金の抽出率に与える影響を調べた。前処理が終了した後、固体と液体を分離し、鉱石は水洗、乾燥の後、チオ尿素法によって金、銀の抽出を行なった。

3) チオ尿素法とバクテリアリーチングの組合せ チオ尿素浸出液に鉄酸化細菌を接種して、同時にバクテリアリーチングを行なった。300mlの褐色三角フラスコにチオ尿素0.1 wt%, 硫酸1.0 wt%, 第一鉄イオン0.05wt%の浸出液を作り、バクテリアを接種した。無菌対照試料にはチモールメタノール溶液を添加して、混入したバクテリアの増殖を防いだ。所定時間の抽出を行なった後、固体と液体を分離して液中の金、銀の濃度を測定した。

## 2. 結果と考察

### 2. 1 チオ尿素法による浸出

チオ尿素法による金鉱石の浸出についてはGotoら<sup>5)</sup>が串木野鉱石のものを使用して詳しく行なっている。しかし、鉱石の産地が異なればその特性も異なってくると考えられるため、本研究でもGotoらと同様の実験を行なった。

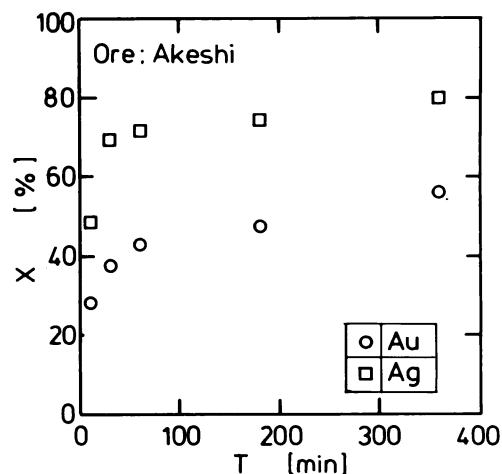


Fig. 1 Change of the gold and silver extraction with time in the thiourea method

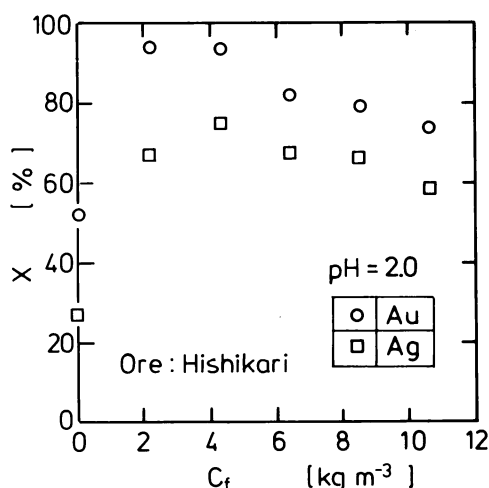


Fig. 2 Influence of ferric ion concentration on the gold and silver extraction

Fig. 1 には赤石鉱石の金および銀の抽出率に対するチオ尿素による浸出時間の影響を示す。この場合、第二鉄イオンは0.05 wt%，硫酸濃度は1.5 wt%である。鉱石試料の大きさが弱冠大きいので、同条件でのGotoら<sup>5)</sup>の結果に比べると見かけの浸出速度が金については約30%低くなったが、銀の抽出率はほぼ同程度である。本実験における抽出率の値も銀のほうが金のよりも大きくなっているが、これはGotoらの結果と逆である。これは鉱石の違いによるものと考えられるが、詳しい理由は不明である。

Fig. 2 には第二鉄イオン濃度の抽出率に対する影響を示す。鉱石は菱刈鉱石で、チオ尿素濃度が1.0 wt%，浸出時間は24hである。第二鉄濃度が0の場合においても抽出が進行しているが、これは鉱石中の鉄分が関係していると思われる。特に鉄分の多い赤石鉱石においては、添加した第二鉄の濃度が低くとも抽出は進行している。また、第二鉄イオン濃度が $4\text{kgm}^{-3}$ あたりをピークにして抽出率が低下しているが、これは第二鉄イオンとチオ尿素が反応して安定な錯体を生成するため<sup>5)</sup>と考えられる。最も抽出率の高い濃度 $4\text{kgm}^{-3}$ は鉄酸化細菌を培養するさいの鉄イオン濃度に大体一致しており、バクテリアの存在下でチオ尿素法を行なう場合にも都合がよいことがわかった。

## 2. 2 バクテリアによる前処理

菱刈鉱石の場合の金抽出率の結果をFig.3に、銀抽出率の結果をFig.4に示す。金抽出率について赤石鉱

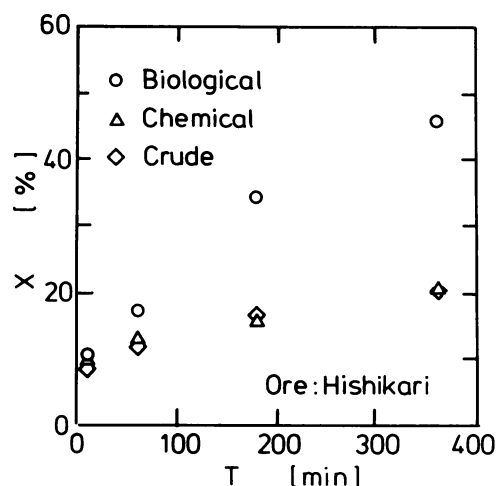


Fig. 3 Effect of biological pre-oxidation of Hishikari ore on the gold extraction

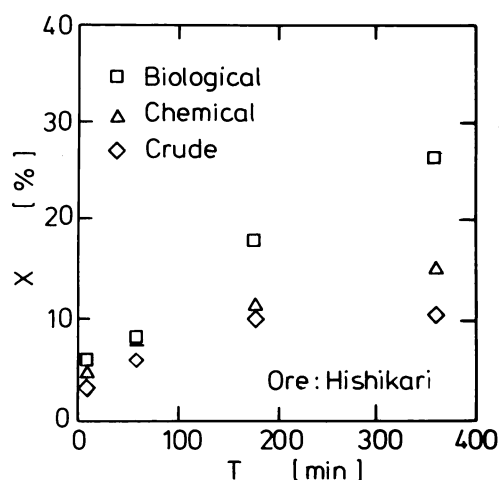


Fig. 4 Effect of biological pre-oxidation of Hishikari ore on the silver extraction

石および岩戸鉱石の結果をそれぞれFigs.5 and 6に示す。前処理の時間は7dである。金、銀の抽出においては、いずれの実験もチオ尿素濃度0.1wt%，第二鉄イオン濃度0.05wt%，硫酸濃度1.5wt%と、条件としては比較的厳しい条件で行なった。

バクテリアの前処理の効果がもっとも現れたのは菱刈鉱石であった。前処理を行わない場合と酸による

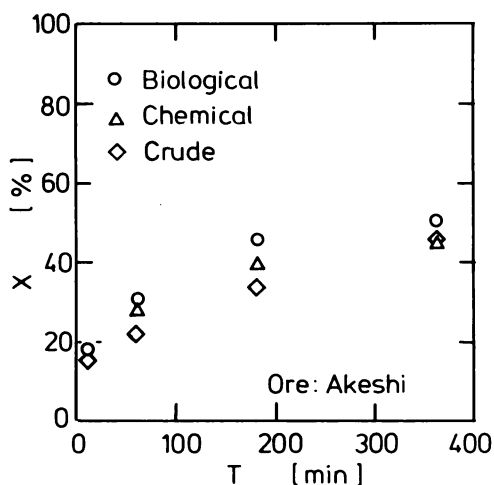


Fig. 5 Effect of biological pre-oxidation of Akeshi ore on the gold extraction

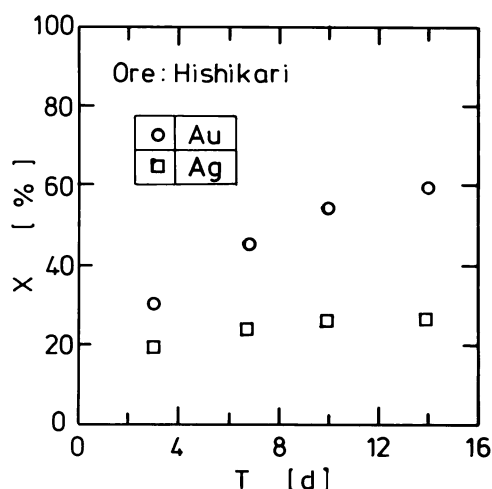


Fig. 7 Increase in the gold and silver extraction with time of the biological pre-oxidation

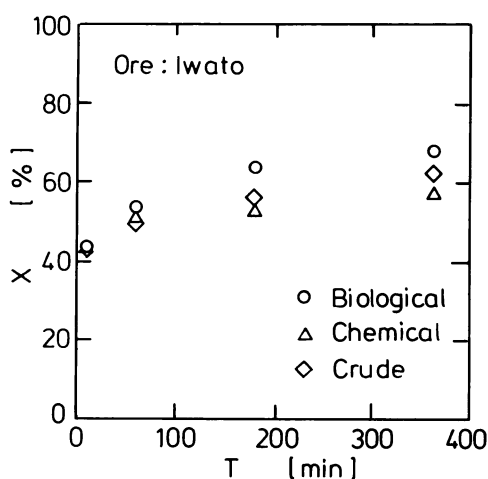


Fig. 6 Effect of biological pre-oxidation of Iwato ore on the gold extraction

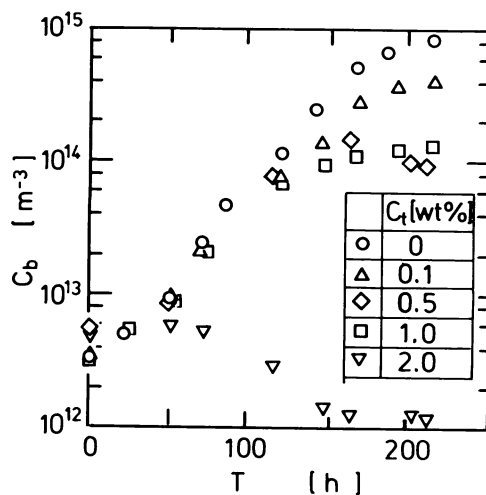


Fig. 8 Inhibition effect of thiourea on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*

化学的浸出を行なった場合の差は少ないが、バクテリアによる前処理を行なうと抽出率が10~20%高くなることがわかる。しかし岩戸鉱石および赤石鉱石においては、その効果は微少である。

Fig. 7には菱刈鉱石について前処理の日数と抽出率との関係を示す。チオ尿素浸出時間は360 minである。銀の抽出率には大きな影響はないが、前処理時間が長

くなるほど金の抽出率は高くなっている。なぜ金と銀で効果の程度が異なるかは不明であるが、チオ尿素で浸出する場合には、時間などの条件が金、銀で同様には影響せず、鉱石中の形態が異なっていることなどが関係あるのではないと思われる。

### 2. 3 チオ尿素法におけるバクテリアの利用

チオ尿素は鉄酸化細菌の増殖を阻害する。Fig. 8に

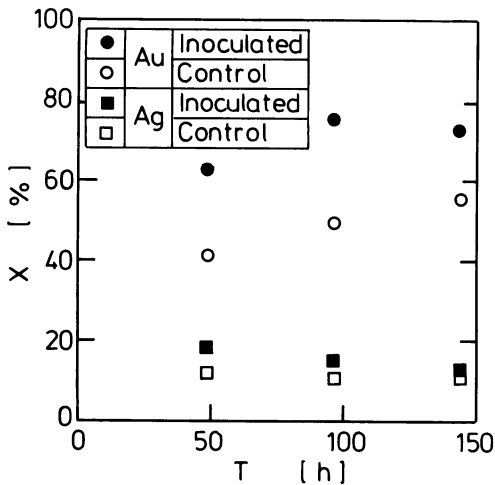


Fig. 9 The gold and silver extraction of Hishikari ore by the combination of the thiourea method with bacterial leaching

は菌体濃度に対するチオ尿素濃度の影響を示す。この実験に使用した菌体はチオ尿素に対する耐性のない場合の菌体でチオ尿素濃度が2.0wt%を越えると増殖に著しく影響を及ぼすことが分る。

バクテリアの存在下でチオ尿素法による鉱石の浸出を行なった結果をFig. 9に示す。無菌の場合と比較すると、金については約20%の抽出率の上昇が見られる。しかし、銀については多少効果が見られるもののあまり抽出率は高くなっていない。また浸出時間が長くなると金の抽出率は高くなるが、銀については減少している。これと同様の減少は金については Goto ら<sup>5)</sup>の報告にもあるが、原因は不明である。

これらの鉱石はアルカリ成分を含むため、浸出時にpHが上昇し、バクテリアを利用する場合には前もって鉱石の酸処理をしなければならなかった。したがって、これらの鉱石のバクテリアリーチングを行なうためにはプロセス全体の効率について検討する必要がある。

## 結 言

鹿児島県産の金鉱石、菱刈、赤石、岩戸鉱石の浸出

において、チオ尿素法を用い、鉄酸化細菌の効果を調べた。その結果、ケイ酸質脈状鉱石であっても、鉱石の種類によって程度は異なるが、バクテリアリーチングによる前処理の効果があることがわかった。また菱刈鉱石についてチオ尿素法を行なうさいに、同時にバクテリアを接種した場合にも、金抽出率が向上することがわかった。

## 〔謝辞〕

本研究を行なうにあたって、鉱石試料を提供していただいた住友金属鉱山(株)、三井串木野鉱山(株)および鉄酸化細菌を提供して下さった同和工業(株)柵原鉱業所に感謝致します。また、本研究の一部は平成2年度文部省科学研究費の援助のもとで行なわれた。ここに付記して謝意を表します。

## Nomenclature

$C_b$ = cell concentration	$[m^{-3}]$
$C_f$ = concentration of ferric ion	$[kgm^{-3}]$
$C_t$ = weight percent of thiourea	$[-]$
$X$ = extent of extraction	$[-]$
$T$ = time	$[s]$

## Literature cited

- 1) Attia, Y. A. and M. E. Zeky, SME Annual Meeting, 24 (1987).
- 2) Deschenes, G., CIM Bulltain, No.895, 76 (1986).
- 3) Deschenes, G. and E. Ghali, Hydrometallurgy 20, 179 (1988).
- 4) Gilbert, S. R., C. O. Bounds and R. R. Ice, CANN-MET Rept., 86, 53 (1987).
- 5) Goto, S., O. Ogawa, I. Asakura and S. Nakamura, Nippon Kogyokaishi, 101, 76 (1985).
- 6) Groenewald, T., Hydrometallurgy, 1, 227 (1976).
- 7) Lawrence, R. W. and A. Bruynesteyn, CIM Bulletin, No.857, 107 (1983).
- 8) Silverman, M. P. and D. C. Lundgren, J. Bacteriol., 78, 326 (1959).
- 9) Schulze, R. G., Erzmetall, 39, 57 (1986).
- 10) Torma, A. E., CANMET Rept., 86, 3 (1987).