

# 低濃度 As(III)含有銅製錬廃液からのバイオスコロダイト生成に関する研究

九大院・工 ○田中雅仁、平島剛、笹木圭子、沖部奈緒子

## 1. 序論

世界的な銅資源の需要増加に伴う銅鉱床の低品位化・深部化により、銅製錬過程にて発生する As(III)含有製錬廃液の処理が課題としてある。製錬廃液中の As(III)はその毒性の高さより、系内からの As(III)不動化技術の開発が課題となっている。As(III)は As(V)へと酸化されることで毒性が低下し、また沈殿形成しやすい形態となる[1]。そのため、一般的な As 処理として、強力な酸化剤による As(III)酸化プロセスを経て Fe と共に不動化される。Fe(III)と As(V)から成るスコロダイト ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) は安定性、高密度性、低 Fe 要求性といった点から有効な As 不動化形態であると言える[2]。当研究室では好熱・好酸性鉄硫黄酸化古細菌 *Acidianus brierleyi* の微生物学的 Fe(II)および As(III)酸化能を利用することにより、Fe(II)、As(III)をそれぞれ数千 ppm 含有し、pH 1.0–2.0、温度 60–70°C を想定した模擬銅製錬廃液から微生物学的に結晶性バイオスコロダイトを生成することに成功している[3]。

銅製錬廃液はそのプロセスによって条件が大きく異なり、一般に低濃度領域でのスコロダイト生成は困難であるとされる。より広範囲のヒ素含有廃液に対して実用化を目指す場合、更なる条件検討が必要である。そこで本研究では、より広範囲の As(III)含有銅製錬廃液に対して本アプローチの有効性を検証するため、低濃度領域におけるバイオスコロダイト生成実験を行い、バイオスコロダイト生成の効率化に影響を及ぼす要素を評価することを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1. バイオスコロダイト生成実験

500 ml 三角フラスコに 9K 基本培地、As(III) 350 ppm (4.7 mM)、Fe(II) 200–525 ppm (3.6–9.4 mM)、yeast

extract 0.02% (w/v)、バイオスコロダイトまたは化学合成スコロダイト種結晶 0.015–0.2% (w/v)を添加し、全量 200 ml となるように調整した (pH 1.2–1.5 with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )。 *Ac. brierleyi* の初期細胞密度を  $1.0 \times 10^7$  cells/ml とし、70°C、100 rpm で 30 日間振盪した。定期的に採取した液体サンプルについて、細胞密度、pH、Eh、Fe(II)濃度 (*o*-phenanthroline 法)、As(III)濃度 (stripping voltammetry 法)、全 Fe、全 As 濃度 (ICP-OES) の経時変化を測定した。回収した二次鉱物は、凍結乾燥後、XRD による結晶相同定、また SEM による表面および断面の形態観察を行った。

### 2.2. ゼータ電位測定

.....

## 3. 結果および考察

### 3.1. Fe(II)/As(III)モル比 1.3 でのスコロダイト生成

まず、初期 Fe(II)/As(III)モル比 1.3、初期 pH 1.5、バイオスコロダイト種結晶 0.015% (w/v)の場合、*Ac. brierleyi* によって Fe(II)および As(III)は速やかに酸化され、day 26 までに Fe が全量不動化された。しかし、As は一部溶液中に残存し、day 30 における As 不動化率は 70%であった。XRD 結果より、生成した二次鉱物はバイオスコロダイトであることが確認された。Fe(II)/As(III)モル比 1.3 は、As(III) 500–1000 ppm におけるバイオスコロダイト生成の最適条件[3]であったが、低濃度領域では As 不動化率改善の余地があると

考えられる。そのため、次に Fe(II)/As(III)モル比や pH、種結晶添加量などの条件を変更し、バイオスコロダイト生成実験を行った。

### 3.2. 条件を変更した場合のスコロダイト生成

初期 Fe(II)/As(III)モル比を 0.8、初期 pH 1.36、バイオスコロダイト種結晶 0.2% (w/v)とした。これは先行研究[3]にて、As(III)濃度が 1000 ppm から減少し、350 ppm に達した地点での各種条件を再現したものである。初期 Fe(II)/As(III)モル比を 1.3 から 0.8 へ減少させた場合、As 不動化率も 71%から 34%へと減少した。これより、低濃度領域における As 不動化率向上には Fe(II)/As(III)モル比を 1.3 以上に設定する必要があると推測される。

上記の結果を踏まえ、・・・・・・・・

Fig. 1 .....

Fig. 2 .....

Table 1 .....

Table 2 .....

## 4. 結論

低濃度領域においても、結晶性バイオスコロダイトが生成可能であることが示された。その際、初期 Fe(II)/As(III)モル比を 1.3 以上に設定することで As 不動化効率が最適化され、系内より 91–98%の As が不動化された。pH は反応速度に影響を及ぼし、初期 pH を 1.5 以下に設定することで反応時間が短縮された。また、種結晶を添加することにより、バイオスコロダイトの密度が改善した。種結晶はスコロダイト結晶生成の核として機能し、新たなバイオスコロダイトの結晶成長を促進したと考えられる。

## 参考文献

- [1] Matschullat J. *Sci. Total Environ.* 249: 297 (2000).
- [2] Langmuir D, Mahoney J, Rowson J. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 2942–2956 (2006).
- [3] Okibe N, Koga M, Morishita S, Tanaka M, Heguri S, Asano S, Sasaki K, Hirajima T. *Hydrometallurgy* 143: 34-41 (2014).