微生物を使った鉱物処理

高 森 隆 勝*

は じ め に

自然界における諸元素の循環径路に微生物が深く関与していることは良く知られているが、鉄や硫黄のような無機元素も例外ではない。古く、ベルナドスキーは、その著書「地球化学」で、鉱床の生成などへの微生物の寄与を評価している。昨年訪問する機会を得たキャンベラの国立 Baas Becking Geobiological Laboratory では、地質学における微生物の寄与や、地殻での微生物の諸作用などについて研究を行っている。このように、自然界では無機物に密接に依存して生育している微生物は少なくない。1922年には、ある独立栄養細菌により低品位の硫化物鉱石から経済的に金属を浸出し得る可能性が指摘された⁽¹⁾。硫化物の酸化に寄与している微生物 *Thiobacillus ferrooxidans* が、炭鉱の酸性排水からはじめて分離同定され、1947年にその報告⁽²⁾がなされてから、鉱物処理への微生物利用の実用化の研究が始まった。またこれに関与し得る多く微生物が分離・同定され、実用化と利用分野拡大への努力が払われ今日に至っている。この分野の国際会議も活発であり、昨年イタリアのカリアリで開催された会議では、この分野を Biohydrometallurgy と呼ぶことが提案された。

ここでは、紙数の制約もあるので、*Thiobacillus ferrooxidans* に特に注目し、基礎的な問題のなかから若干のものを取りあげて述べることにする。

Thiobacillus ferrooxidans について

Thiobacillus ferrooxidans は硫黄や硫黄化合物また二価鉄イオンを代謝的に酸化し、そこで解放されるエネルギーを利用する能力を持っている微生物である。この化学的エネルギーは酸化的磷酸化によって ATP に転換される。また、最終電子受容体として酸素を、細胞物質の生合成のための炭素源として二酸化炭素をそれぞれ必要とする。その生育環境は酸性領域 (pH 1.0~5.0) であり、高濃度の金属イオン雰囲気においても生育する。その許容濃度 (kg/m³) については、Zn : 120, Ni : 72, Co : 30, U₃O₈ : 12, Cu : 55, Fe : 160 などの報告がある。

Thiobacillus ferrooxidans の培養には、一般に 9 K 培地⁽³⁾が用いられる。その培地組成 (kg/m³) は、(NH₄)₂SO₄ : 3.0, K₂HPO₄ : 0.5, KCl : 0.1, MgSO₄·7H₂O : 0.5, Ca(NO₃)₂ : 0.01, FeSO₄·7H₂O : 44.78 であり、硫酸により pH を 2.0~2.3 に調節する。

この微生物の形状は 0.5 μm × (1.0~1.5) μm の短桿状で、1本の鞭毛を有する。北海道にある硫化物および硫黄鉱床からの酸性水について、著者らが調査したところ、すべてから同菌が検出された。

硫化物から金属を微生物により浸出する過程は、微生物の触媒作用による生化学的酸化過程として理解することができる。

微生物による浸出機構

無機硫化物の硫酸への酸化は単純には次のように表わされ得る。

* 北海道大学教授；工学部

Microbiological Treatment of Mineral ; Takakatsu Takamori (Faculty of Eng. Hokkaido Univ. Sapporo)

Keywords : thiobacillus ferrooxidans, sulfur, sulphide, ferrous iron, metabolic oxidation, Monod's equation, bacterial leaching

1985年1月7日受理

この反応が示すように、8つの電子を基質(微生物が生育する培地を構成している栄養物質)から得ることができるから、無機硫化物は微生物にとって、有効なエネルギー源であることが分かる。この反応過程において形成される一連の中間生成物のうち多くのものは極めて不安定であり、生理学的条件下では限られたものしか存在し得ないであろうとされている。多くの測定値に基づき、*Thiobacillus ferrooxidans* による硫化物の酸化について次のような経路が考えられている。

Thiobacillus ferrooxidans による二価鉄イオンの酸化には、最初に、銅を必須成分とする鉄酸化酵素——ルスチシアニン⁽⁴⁾——が関与し、次の電子伝達系が考えられている。

このように、*Thiobacillus ferrooxidans* は、種々の酵素を媒介として無機物からエネルギーを得、増殖、生育する微生物である。

この微生物が鉱物から金属を浸出する機構には、間接浸出機構と直接浸出機構が考えられている。先に述べたように、この微生物は酸性条件下で第1鉄イオンを酸化する。そこに形成された第2鉄イオンは酸化剤として鉱物に作用し、金属が浸出される。一方、この反応で還元された鉄イオンは、再び微生物により酸化される。このような過程においては微生物は間接的に浸出作用に寄与しており、これを間接機構と呼んでいる。代表的な例は、4価ウラン鉱物の処理であり、その反応は次式により示される。

黄鉄鉱を含むウラン鉱石の場合には、その浸出

系内で硫酸と第2鉄イオンが供給され得る。

直接機構が特に注目されてきたのは比較的新しい。微生物による処理系において、硫化物鉱物表面に付着している沢山の微生物が、また、鉱物表面に微生物の形状の食孔が、それぞれ走査型電子顕微鏡により観察され⁽⁵⁾、直接機構を実証するものとせられた。しかし、この機構については、未だ十分には解明されていない。

今井は、硫化コバルト(99.9%試薬)について行った実験結果に基づいて、次のように述べている⁽⁶⁾。「鉄酸化細菌による硫化コバルトの溶出は、反応系中に高濃度の2価鉄イオンが存在すると、主として間接機構のみが作用し、鉄イオンが存在しなければ直接機構のみが作用する。一方、低濃度の鉄イオンが存在すると、間接機構と直接機構の両者が作用するので、コバルトの溶出は極めて効果的である。2価鉄イオンが高濃度に存在すると、鉄酸化細菌は硫化金属のサルファイド部分をエネルギー源として利用しなくなる理由は、還元鉄イオンによるサルファイド酸化酵素の阻害であろう。」

微生物による処理の速度論的取扱い

回分系における微生物の増殖パターンは、図1に示すように、A：誘導期、B：対数増殖期、C：静止期、D：減衰期よりなっていることが観察される。誘導期には菌体質量は増加するが菌体数は増加しない。対数増殖期には細胞分裂が一定の時間間隔で起っている。静止期には等しい速度で増殖と死滅が進んでいる。減衰期では死滅する速度が増殖する速度を上回っている。微生物による鉱物処理の速度は、微生物の増殖速度と密接に

図1 微生物の増殖パターン。

関係しているから、この対数増殖期における速度論的取り扱いの若干を次に紹介する。

一般に、微生物が関与する反応過程には多くの異なった代謝経路と副反応が含まれており、その詳細については未だ明らかにされていない部分が極めて多い。そこで、速度論的解析には、微生物が関与する反応系に対して適合性が良いとされている Monod 式⁽⁷⁾が広く用いられている。この式は酵素反応と反応速度の一般理論より展開された Michaelis-Menten 式⁽⁸⁾を変形して得られた式である。ある基質濃度 S が菌体の増殖速度 $V (=dX/dt)$ を律している時、回分系における増殖速度は次式で表わされるとした。これが Monod 式である。

$$V = V_m \frac{S}{(K_s + S)} \quad (5)$$

ここで、 V_m は最大増殖速度 (s^{-1})、 K_s は飽和定数と呼ばれている定数、 X は菌体濃度 [菌体数/ m^3] である。基質が粉体である場合、 S は表面積によって表わし得る⁽⁹⁾。

単位菌体量当りの増殖速度、すなわち比増殖速度 μ は次式の関係となる。

$$\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \quad (6)$$

ここに μ_m は最大比増殖速度である。

また、菌体濃度が 2 倍になるに要する時間、すなわち世代時間 G は、 $G = \ln 2 / \mu$ となる。

単槽連続処理における菌体増殖速度 dX/dt と基質消費速度 $-dS/dt$ は、槽が完全混合槽であると、物質収支より次の関係が得られる。

$$\frac{dX}{dt} = (\mu - D) X \quad (7)$$

$$\frac{dS}{dt} = D(S_0 - S) - \frac{1}{Y} \mu X \quad (8)$$

ここに、 D は希釈率で、平均滞留時間の逆数である。 S_0 は流入する液中の基質濃度、 Y は増殖収率 ($dX/-dS$) である。

定常状態においては、それぞれ次の関係が成立する。

$$\mu = D \quad (9)$$

$$Y = \frac{X}{S_0 - S} \quad (10)$$

また、単位菌体量当りの基質消費速度 ν は、次式

により与えられる。

$$\nu = \frac{D(S_0 - S)}{X} \quad (11)$$

式 (9) の関係は、給液量が異なる時、菌体の比増殖速度 μ が変化することを意味し、 μ の制御が可能であることを示している。

実験結果の一例⁽¹⁰⁾を図 2 に示す。

図 2 基質濃度と比増殖速度 (a) および鉄酸化速度 (b) との関係。

- (a) $\mu_m = 49.2 \times 10^{-6} s^{-1}$
 $K_s = 0.936 kg/m^3$
 $K_d = 2.04 \times 10^{-7} mol O_2/m^3 \cdot s \cdot Pa$
 (b) $V_{Fe}^{++} \approx 0.2 g/m^3 \cdot s$
 $K_d = 2.04 \times 10^{-7} mol O_2/m^3 \cdot s \cdot Pa$

酸素と二酸化炭素の影響

酸素と二酸化炭素の供給速度は、律速要因となる可能性が大きく、二酸化炭素の付加や通気条件の改善により顕著な効果を生ずる場合がある⁽¹³⁾。回分式実験結果の一例⁽¹⁰⁾を表 1 に示す。同表において、 K_d は酸素吸収速度 [$mol O_2/m^3 \cdot s \cdot Pa$][†]、 K は酸化速度定数 [s^{-1}] である。

[†] $1 mol O_2/cm^3 \cdot min \cdot atm = 0.1645 mol O_2/m^3 \cdot s \cdot Pa$

表 1 回分実験結果の 1 例.

条 件			結 果	
Fe(II) (kg/m ³)	CO ₂ (%)	K _d (10 ⁻⁶)	$10^{-6} \mu$ [h ⁻¹]	$10^{-6} K$ [h ⁻¹]
4.5	0.03	0.20	41.7[0.15]	21.7[0.078]
4.5	0.03	2.01	47.3[0.17]	25.6[0.092]
4.5	1.0	2.01	130.7[0.47]	37.8[0.136]

異種鉱物接触電気化学相互作用 の一例

複雑な鉱石の場合、複数の鉱物が互いに密に組み合わされていることが多い。ここに述べる例⁽¹¹⁾は、黄銅鉱・キューバ銅鉱、ペントランド鉱、磁硫鉄鉱の組み合わせの系である。鉄を含まない pH 2.5 の 9K 培地での静止電位 (NHE) は、黄銅鉱：+500 mV、ペントランド鉱：+360～+430 mV、磁硫鉄鉱：+360 mV～+370 mV であり、キューバ銅鉱のそれは、黄銅鉱よりやや低く、他の二者より高いことが認められている。微生物が関与している系と、していない系について浸出処理を行い、電子顕微鏡により表面の浸食状態が観察され、両者にやや差違があるものの、電位測定結果から期待される傾向が明らかに認められた。浸出速度は微生物が関与すると数倍増加した。これらの結果より、次の電気化学的反応が考えられる。

$$\text{FeS} = \text{Fe}^{2+} + \text{S}^0 + 2e^- \text{ (磁硫鉄鉱のアノード溶解)}$$

$$(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_9\text{S}_8$$

(ペントランド鉱のアノード溶解)

微生物の関与により、鉱石に含まれている硫化物のすべてが酸化されたが、ニッケルと鉄は銅よりもより早期に溶出され、かつ浸出速度もより大であった。また、酸化により鉱物表面に形成された元素硫黄は、微生物によって酸化される。

微生物を利用する処理技術の現状

我が国において開発された技術として注目されるものは、第一鉄イオンを含む酸性水の処理技術である。*Thiobacillus ferrooxidans* は酸性領域で効率良く第一鉄イオンを酸化するので、塩基性硫酸鉄と石膏を分別沈殿することが可能であり、それ

それを商品化することに成功している⁽¹²⁾。また、これを基に技術的展開が計られている。

高品位鉱石が世界的に枯渇してきているため、微生物を利用し低品位鉱を処理する技術が注目されている。バクテリア・リーチングなどと呼ばれ、主として銅とウランの処理に用いられている。全世界で産出する銅の約 20%，ウランの相当の割合のものが、これによって得られている。この処理の仕方は 3 種類に分類される。その 1 つはダンブリーチングである。鉱石を 4×10^9 トン程度までの大きな堆積物とし、酸性水を散布循環し、浸出液中の銅を屑鉄により沈殿銅として回収する。比較的速度は遅く効率は良くないが、米国においては年間約 20 万トンの銅が、これにより採取されている。これと類似のやり方のものにヒープ・リーチングがある。約 10 cm 以下に粉碎された低品位鉱あるいは酸化鉱と硫化鉱の混合鉱が、不透水性の面に 10 万トン程度以下に堆積され、制御された条件下で浸出処理される。堆積層は質的に比較的均質であり、表面積/体積が大となるから、通気性、浸出水の層内分布も共に良好である。ダンブの場合より速度は早くかつ、より完全な浸出が可能である。他の 1 つは鉱体内リーチングであり、ウランの浸出に用いられている。鉱体の自然透水性により、あるいは水圧破碎などによって鉱体に多くのき裂を形成し、浸出液を循環させる方式である。

装置工業化への努力がなされているが、現在のところ未だ採用されるには至っていない。加圧下での処理、珪酸塩鉱物の処理のための微生物の選択とその実験、あるいは加圧下で、高温で、また高温-高圧下での処理のための微生物の検索なども行なわれており、地道な研究が進められている。

文 献

- (1) W. Rudolfs : Soil. Sci., **14** (1922), 135 および 459.
- (2) A.R. Colmer and M.E. Hinkle : Science, **106** (1947), 253.
- (3) M.P. Silverman and D.G. Lundgren : J. Bacteriol., **77** (1959), 642.
- (4) J.C. Cox, D.G. Nicholls and W. Ingledew : Biochem. J., **178** (1979), 195.
- (5) J.C. Bennett and H. Tritutsh : J. Bacteriol., **134** (1978), 310.

- (6) 今井和民：科学と工業, **57**[10](1983), 368.
- (7) J.Monod : Ann. Review of Microbiol., **3**(1949), 371.
- (8) レーニンジャー：生化学, 共立出版社, (1975), 139.
- (9) A.E.Torma, G.Legault, D.Kougioumoutzakakis and R.Ouellet : Can.J.Chem.Eng., **52**(1974), 515.
- (10) 高森隆勝：科学研究費補助金(一般研究B)研究成果報告書, (1982), 15.
- (11) K.A.Natarajan, I.Iwasaki and K.J.Reid : *Recent Progress in Biohydrometallurgy*, Ed.by G.Rossi and A.E.Torma, A. M. S. 09016 Iglesias-Italy, (1983), 169.
- (12) 小原芳夫, 福田勉丈：日本鉱業会誌, **92**(1976), 306.
- (13) T.Takamori, H.Kakuta and M.Sumiya : *Recent Progress in Biohydrometallurgy*, Ed. by G.Rossi and A.E.Torma, A.M.S.09016 Iglesias-Italy, (1983), 679.

「日本金属学会誌」ならびに「Trans. JIM」への 投稿のすすめ

“投稿から掲載までわずか90日”

本会の会誌および Trans. JIM は、現在のところ論文の滞積も少なく、特に内容に問題がなければ投稿から掲載までの所要日数は約3~4カ月と早期発表が可能となっております。

今がチャンスです。ふるって投稿されることをおすすめいたします。

(投稿規定は本誌24巻4号会告頁に掲載)