

微生物による湿式製錬 バイオリーチング

中国、インド等による金属鉱物資源の需要拡大、国際メジャーによる寡占化の進展などにより高品位鉱が減少し、低品位鉱に対応可能な湿式製錬への移行が進んでいる。この湿式製錬に微生物を利用したバイオリーチング(Bio-leaching)が注目されている。微生物の働きによって、金属の回収効率向上が期待できるという。近年の低品位鉱の拡大に伴って、バイオリーチングの活発な研究が行われている。



鉄酸化微生物 *Acidithiobacillus ferrooxidans*

写真提供: 東北大学大学院環境科学研究科・須藤氏

低品位鉱の拡大で注目されるバイオリーチング

空気中、水中、地中、あらゆるところに微生物は存在している。酸素の存在しない環境や強い酸性、アルカリ性の環境、火山や温泉などの高温環境、極地の氷中などの低温環境、数百気圧もの圧力がかかる深海底や塩濃度の高い塩田などでも微生物は生育している。

人類と微生物との関わりは古く、その働きを巧みに利用してきた。微生物の働きを利用して、鉱石中の有価金属を回収する技術をバイオリーチングと呼んでいる。17世紀後半には大規模な銅の浸出技術がスペインのリオ・ティント鉱山で確立された。近代では世界各地で行われるようになっていく。このような銅の回収に微生物が関与していることが科学的に証明されたのは1947年で、米国の炭坑の酸性坑内水から鉄酸化微生物(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)を分離・同定したことによる。

微生物の働きが明らかとなると、微生物を積極的に金属回収に利用する研究が進展した。これまでの研究では、鉱物資源から銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、金、ウラン等の金属が微生物の作用で浸出されることが知られている。一時、米国では年間産銅量の15%をバイオリーチングによって生産していたこともある。

近年では南アメリカ、オーストラリア、アフリカの諸国等で銅や金を対象にしたバイオリーチングが実施されている。これまでバイオリーチングは主に硫化鉱から比較的高価な金属を回収することに利用されているため、鉄は対象となっていない。

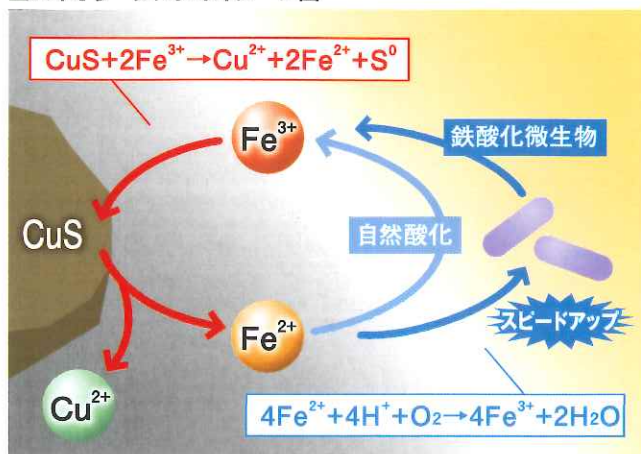
最近ではミャンマーやウズベキスタン、カザフスタン等のアジアでもバイオリーチングプラントが稼働しているが、世界各国でバイオリーチングプラントが建設されている背景として、低品位鉱の拡大が上げられる。

金属鉱物資源を取り巻く状況は、新興国における需要の拡大、国際メジャーによる寡占化が進展し、鉱床は奥地化、深部化が進み、鉱石は低品位化、砒素含有量の増加が顕著となるなど、高品位鉱の確保が困難となっている。このような状況を受けて、低品位鉱に対応可能な技術としてバイオリーチングが注目され、活発な研究開発が進められている。

バイオリーチングに利用される鉄酸化微生物の働き

鉄を酸化させることで、生命活動に必要なエネルギーを獲得する微生物が存在する。鉄酸化微生物と呼ばれるこの微生物は、無機物を栄養源として生きていくことができる。身近に豊富

■バイオリーチングのイメージ図

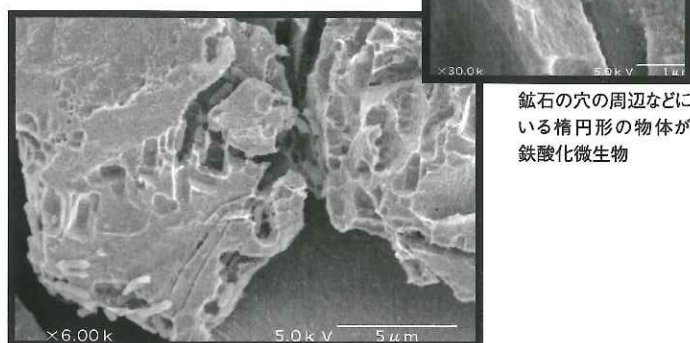


に存在する鉄は比較的高いイオン化傾向を有し、鉄イオンは電子の出し入れがしやすい。鉄酸化微生物は鉄イオンの電子エネルギーを取り込みながら生育し、この特性を利用したのがバイオリーチングである。

バイオリーチングが行われる硫化金属鉱山の坑内水は、強い硫酸酸性で高濃度の金属イオンを含む。鉄酸化微生物または硫黄酸化微生物はこのような過酷な環境下で活発に増殖することができる。

鉄酸化微生物がどのように金属の回収に寄与するかというと、例えば硫化鉱から銅を回収する場合、通常自然酸化でも銅の浸出は起こるが、多大な時間を費やす。そこで鉄酸化微生物を

鉄酸化微生物 *Acidithiobacillus ferrooxidans* を用いたバイオリーチングにおける黄鉄鉱表面の電子顕微鏡写真。鉱石表面に穴があいたり、隙間ができているのは微生物による浸出反応の結果となる。(資料提供: 東北大学大学院環境科学研究科・須藤氏)



大量に繁殖させると、銅の浸出が促進される。

その機構は諸説あるが、一般的には硫化鉱から銅が浸出する際、 Fe^{3+} が硫化鉱に対する酸化剤として働き、この時 Fe^{3+} は Fe^{2+} に還元される。そして Fe^{2+} は Fe^{3+} に自然酸化し、再び酸化剤として働く。この Fe^{2+} から Fe^{3+} への自然酸化は酸性条件下においてはきわめて緩慢に進行するが、ここに鉄酸化微生物が関与すると、鉄酸化反応速度は大幅に向上する(上図参照)。微生物が関与することで向上する鉄酸化反応速度は、無菌状態に比べ約50倍になるとも言われている。微生物によって鉄酸化反応速度が向上した結果、銅の浸出が促進され銅の回収が効率的に進むことになる。

環境浄化に役立てられる鉄酸化微生物

バイオリーチングで使用されている鉄酸化微生物は、汚染された環境の浄化にも利用されている。鉄酸化微生物は生物が生きられない強酸性下や重金属イオンが存在する環境下で生育可能なことから、水質浄化や土壌浄化等に利用されている。微生物の利用によって、薬品使用量が低減できたり、省エネルギーを図れることから環境にやさしい浄化技術として利用されている。

例えば岩手県の旧松尾鉱山では、坑廃水の中和処理に鉄酸化微生物を利用している。松尾鉱山はかつて東洋一の規模を誇った硫黄鉱山で、1972年に閉山したが、閉山後も坑廃水が流出して北上川を汚染し、社会問題となった。休廃止鉱山からの坑廃水による水質汚染を防ぐためには浄化処理が必要となるが、こうした処理は坑廃水の流出が続く限り、すなわち半永久的に継続しなければならず、膨大なコストがかかる。

酸性坑廃水の中和剤として一般的には消石灰が使用されているが、比較的高価なため大量の処理には大きなコストがかかる。代わりに安価な中和剤である炭酸カルシウムを使用するには、坑廃水中の Fe^{2+} を炭酸カルシウムと反応する Fe^{3+} に酸化させる必要がある。

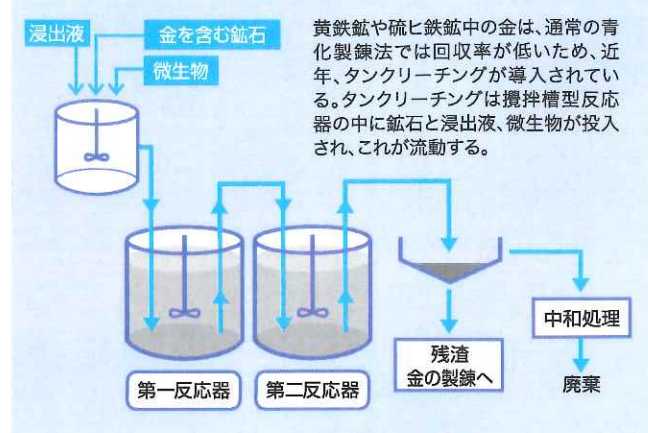


鉄酸化微生物を活用した旧松尾鉱山新中和処理施設
資料提供: (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構

その役割を担うのが鉄酸化微生物である。旧松尾鉱山新中和処理施設では、坑内水中の鉄酸化微生物を増殖させて鉄イオンを酸化させ、ここに炭酸カルシウムを投入し、空気を送り込みながら攪拌することで中和処理を効率良く行っている。

旧松尾鉱山から流出する坑廃水はpH2と強酸性だが、処理された水はpH4程度になる。かつて「死んだ川」と言われた北上川の水質は改善され、現在は清流が流れている。

■タンクリーチングのプロセス



微生物は鉄イオンを媒介として鉱物浸出に関与しているため、このような機構は間接浸出機構と呼ばれている。間接浸出機構では Fe^{3+} が酸化剤として不可欠であるが、天然の硫化鉱中に鉄が含有しているか、または鉄を含まない硫化鉱でも黄鉄鉱(FeS_2)が共存している場合が多いため、あえて鉄を添加する必要はない。この他、直接浸出機構も考えられているが、微生物による金属の浸出機構は未だ十分に解明されていない。

操業コストが低く、環境負荷の小さいプロセス

バイオリーチングのプロセスは、大別するとタンクリーチングとヒープリーチングで行われている。タンクリーチングとは円筒形の攪拌槽型反応器の中に、鉱石粒子と浸出液、微生物が投入され、これが流動する。タンクリーチングは浸出条件の最適化によって高い浸出率が達成できることから、金属品位の高い鉱石が対象となっており、金やコバルト等の回収に用いられている。浸出期間は1~2日程度となっている。

ヒープリーチングは粉碎した鉱石を不透水性シートの上に積み上げ堆積層(ヒープ)をつくり、上部から微生物を含む浸出液を散布する。堆積層を浸透した浸出液は、汲み上げて再び堆積層に散布し循環させる。浸出液の循環を繰り返すうちに微生物が増殖し、鉱石から銅が浸出する。タンクリーチングに比べ設備や運転にかかるコストが抑えられるため、金属品位の低い鉱石を対象に行われている。浸出期間は鉱石の粒度や種類によって大きく異なるが、硫化鉱の場合は200日程度となっている。

金属浸出に関与する鉄酸化微生物または硫黄酸化微生物はいずれも好気性(呼吸に酸素を必要とする)であり、活発に活動させるためには極力空気が入りやすいように堆積層の形状や鉱石の積み方、散水方法等について考慮する必要がある。堆積層中にパイプを埋設して空気を供給する場合もある。

鉄酸化微生物または硫黄酸化微生物は、無機物だけで生き

■ヒープリーチングのプロセス



られる微生物であるため、浸出液に栄養源を添加する必要はない。細胞合成には空気中の CO_2 が利用されるため、炭素源としての有機物も不要である。さらに強酸性で重金属イオンが存在する環境下では生育可能な生物は限られているため、外部からの雑菌の混入を妨げるような無菌装置等の設備が不要であったり、常温、常圧で処理するため高温・加圧処理等も必要ない。バイオリーチングプロセスは、設備・操業に要するエネルギーやコストが低いという特長がある。また CO_2 や SO_x 等を排出せず、環境負荷が小さいという利点もある。

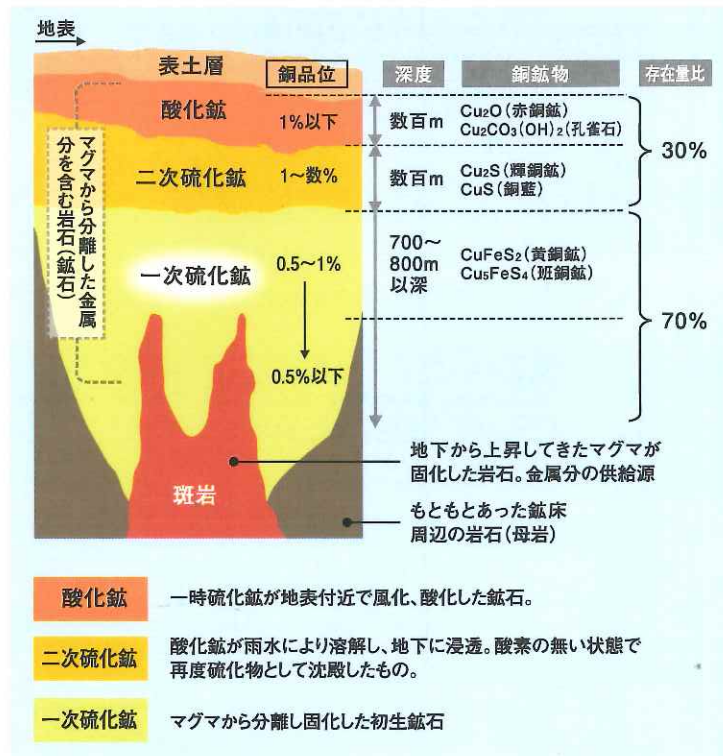
課題となる一次硫化鉱のバイオリーチング

世界でバイオリーチングの研究が活発となっている理由の一つに、一次硫化鉱の存在がある。

バイオリーチングは硫化鉱からの銅の回収に多く利用されているが、銅資源の主力となっている斑岩銅鉱床は、地表部から深くなるにつれて、酸化鉱、二次硫化鉱、一次硫化鉱という構成になっている。

現在、銅の製錬方式は乾式製錬が約8割、湿式製錬が約2割となっている。乾式製錬は経済的に優れているが、最近では

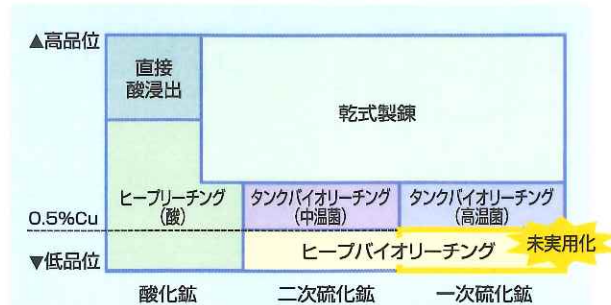
■銅鉱床の構成



低品位鉱に対応可能な湿式製錬の適用が増えている。湿式製錬は鉱石に硫酸液を散布して金属を溶かし出すが、一次硫化鉱(黄銅鉱等)は硫酸でも溶け出しにくい。指標の一つとして、予測される鉱石中の金属含有量がどれくらい溶け出したかを測る浸出率があるが、黄銅鉱の場合、10年経過後も浸出率は50%に満たないとされる。

今後、掘削対象となる銅資源のほとんどが硫化鉱であり、なかでも一次硫化鉱の存在量は70%を占めている。硫化鉱からいかに金属を回収するかは大きな課題となっており、このような硫化鉱の処理を目的として期待されているのが、バイオリーチングである。

■銅生産の方法



出典：M.E.Clark, J.Batty, C.van Buuren, D. Dew and M. Eamon : Proceedings, 16th International Biohydrometallurgy Symposium (2005)

これまでのバイオリーチングの研究では、鉄酸化微生物のなかでも、特に*Acidithiobacillus ferrooxidans*の働きが注目されてきた。これは培養が容易であることから、長年研究対象とされてきた細菌で、生育温度が10~37℃であることから中温性細菌と呼ばれている。しかし近年になって、より高温で活動する好熱性古細菌*Acidianus brierleyi*等が注目されている。この微生物の生育温度は45~75℃で、中温性細菌よりも大幅に高い浸出率を示すことが明らかとなっている。条件によっては好熱性古細菌を用いたバイオリーチングで、黄銅鉱が1か月間で100%の浸出率を示した例もある。そのため高い浸出能を持つ好熱性古細菌についての研究が活発に進められている(好熱性古細菌による黄銅鉱のバイオリーチングについては連携記事を参照)。

好熱性古細菌が浸出能を発揮するには高温環境が必要となるが、硫化鉱の酸化・浸出は一般に発熱反応で、操業中のヒープリーチング堆積層の中心部は50℃以上の高温となることから、この部分では好熱性古細菌がバイオリーチングに関与すると考えられている。

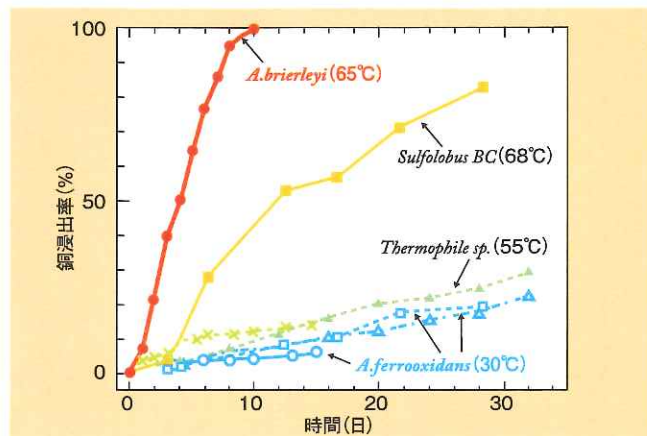
問題視される微生物による鉄腐食

鉄を酸化させる鉄酸化微生物の働きはバイオリーチングに利用されているが、一方でその働きは対処すべき問題ともなっている。微生物が関与する腐食は微生物腐食(Microbiologically Influenced Corrosion(MIC))と呼ばれる。これまでも微生物の関与による各種工業材料や製品の材質、性能が劣化する問題は経験的に知られてきたが、特に石油化学やガス工業などのプラントにおける配管で、微生物の影響により腐食が速い速度で進行することが問題となっている。

金属腐食の事例解析を行うと、多くの微生物が単離される。それらすべてが腐食に関与しているとは言えないが、単独では腐食の原因にならない微生物であっても、複数種が存在する条件下では腐食を発生させる可能性もある。

微生物腐食の原因菌や腐食の機構については不明な点が多い。そのため微生物腐食に関与すると思われる微生物の分離・同定、さらには腐食機構の解明をめざして研究が進められている。

呼吸に酸素を必要としない微生物を嫌気性微生物と呼ぶが、嫌気性微生物のうち硫酸塩還元菌による鉄腐食は、これまで油井など石油環境で問題になる場合が多く、研究が進んでいる。しかし硫酸塩還元菌以外の嫌気性微生物による鉄腐食については、嫌気性微生物の培養が容易ではないため、ほとんどわかっていない。そのため鉄腐食に関わる嫌気性微生物を調査対象としたプロジェクトも実施されている(嫌気性微生物による鉄腐食については連携記事を参照)。

■好熱性古細菌 *Acidianus brierleyi* による黄銅鉱のバイオリーチング試験

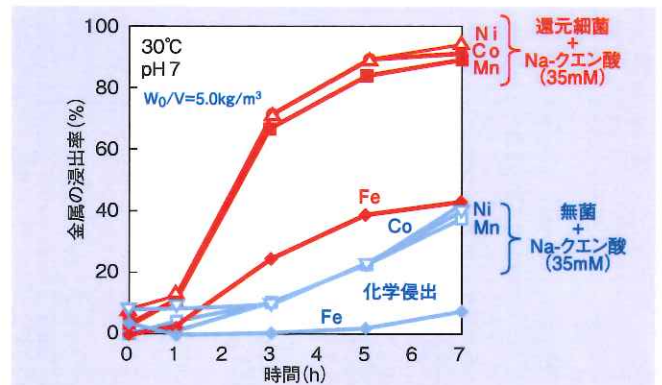
資料提供:大阪府立大学大学院工学研究科・小西氏

しかし実際には、タンクリーチング、ヒープリーチングともに外部からの微生物の混入が避けられず、特に野積みで行われるヒープリーチングは通気や浸出液の散布、温度、pHなどの条件が不均一であるため、どの微生物が有効に働いているか、あるいは幾つかの微生物の組み合わせが有効なのか、バイオリーチングに関与する可能性のある微生物は多数存在するため、十分明らかとなっていない。これまで経験的に進められてきたバイオリーチングは長い歴史を持つが、その研究開発の余地は多分に残されている。

最近では遺伝子解析技術を活用することで、従来多大な時間を要した微生物の単離・培養が効率的に進み、新たな知見が次々と発表されており、今後の研究成果が期待されている。



微生物を使った低品位銅鉱石からの生産技術開発が(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構で行われている。同機構の金属資源技術研究所においてバイオリーチング最適条件の把握や有効な微生物の探索・評価、反応機構の解明等が進められている。写真は浸出試験の様子。カラム(筒状の試験管)に鉱石を入れ、微生物を含んだ硫酸液を散布し、どのような条件で溶け出すかを調べている。
(資料提供:(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構)

■鉄還元微生物によるコバルト・リッチ・クラストのバイオリーチング試験
*Shewanella algae*を接種した浸出試験ではわずか3時間でニッケル、コバルト等の浸出率が70%に達している。

資料提供:大阪府立大学大学院工学研究科・小西氏

研究が進む深海底資源へのバイオリーチング利用

低コストで環境負荷の低いバイオリーチング技術を、深海底における資源の金属回収に役立てようという試みが進められている。

深海底にはマンガン団塊、コバルト・リッチ・クラスト鉱床、海底熱水鉱床が眠っている。このうちコバルト・リッチ・クラスト鉱床は、鉄とマンガンの酸化物を主成分とする深海底鉱物で、コバルト品位が高いことに加えて、白金品位が0.5ppm程度と比較的高いという特徴がある。コバルトや白金が、海底資源から高い効率で経済的に回収できる製錬技術の確立が望まれており、バイオリーチングの適用が検討されている。

(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構では、大阪府立大学との共同研究によってコバルト・リッチ・クラストへのバイオリーチングの適応可能性が検討されている。

陸上鉱物のバイオリーチングでは主に硫化鉱が対象とされているため、鉄酸化微生物や硫黄酸化微生物が利用されているが、コバルト・リッチ・クラストは酸化鉱であるため、還元能を有する微生物を利用することが有効と考えられた。本研究では鉄還元微生物である *Shewanella algae* に着目し、これをコバルト・リッチ・クラストのバイオリーチング試験に用いたところ、コバルト、ニッケル、マンガンの浸出が可能となるとともに、浸出速度を大幅に向上させることに成功した。また白金についても、本技術の適用によって濃縮・回収できる可能性が高いことがわかった。

自然界に存在する微生物のうち、人類が分離し培養することができているのは、1割程度と言われている。性能や機能まで判明しているのは、そのうちのごく一部である。バイオリーチングに関しても、どのような微生物が、どう働くかは十分解明されたとはいえない。今後の研究次第では、さらに多様で複雑な微生物の働きが明らかとなり、その性能や機能を生かし、眠っている手つかずの資源開発が促進されるかもしれない。