

鉄酸化細菌によるマンガノジュールの浸出速度の向上

甲斐 敬美・谷口 周作・池田 修一・高橋 武重
(受理 平成5年5月31日)

INCREASE IN THE LEACHING RATE OF MANGANESE NODULE BY IRON OXIDIZING BACTERIA

Takami KAI, Syusaku TANIGUCHI,
Syu-ichi IKEDA and Takeshige TAKAHASHI

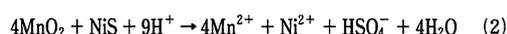
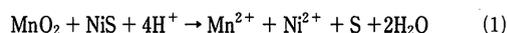
The deep-sea manganese nodule contains valuable elements such as Mn, Cu, Ni, and Co. In this study, the effect of iron oxidizing bacteria on the leaching of a manganese nodule was studied. Although the manganese nodule was not leached in a 0.01 N sulfuric acid solution, the extraction was increased by adding ferrous ion as a reducing agent. As the iron oxidizing bacteria can utilize ferrous ion as a substrate, the leaching of the manganese nodule was carried out in the presence of ferrous ion and the iron oxidizing bacteria. The results show that the extraction of a manganese nodule increased with the initial cell concentration. In the oxidative-reductive leaching of a manganese nodule and nickel sulfide, the leaching rates of these two materials increased. In addition, we also investigated the effect of the bacteria in oxidative-reductive leaching. The increase in the extraction was also observed in the bacterial leaching system.

緒 言

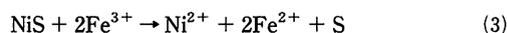
マンガノジュールは水深4000~6000mの深海底の堆積物の上に分布する同心円上層状構造を呈する平均直径数センチの塊で、鉄、マンガンを含み、また銅、ニッケル、コバルトなどの重金属も含んでいる¹⁾。さらに他にも多種の有価金属が含まれるため、将来の資源として注目されており、また金属の回収方法についても高温加圧下での酸浸出、アンモニウム塩による浸出、第一鉄イオンによる浸出および二酸化硫黄等の還元剤を使用した還元浸出など様々な方法が検討されている²⁾。

マンガノジュールの金属成分は主に酸化物や水酸化物として存在するため、還元剤によって浸出速度は高められる。そのため、単体硫黄³⁾や金属硫化物の存在下で鉄酸化細菌を利用したマンガノジュールの浸出が考えられる。湿式法においては硫化鉱物と同時に浸出して、硫化鉱物の浸出の際の酸化剤としてノ

ジュールを利用するとともに硫化鉱物の還元作用によってジュールの溶解を促進するという酸化還元浸出法⁴⁾が適用できる。たとえばジュールの主成分に近い組成である MnO_2 と硫化ニッケルとの同時浸出を例にとれば次のような反応式で表わすことができる⁴⁾。

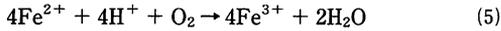


これらの式で表されるように酸化還元浸出によってマンガノジュールおよび硫化ニッケルのいずれも浸出速度が高められる。またマンガノジュールは鉄分を含むために次式のような反応で浸出が促進される。

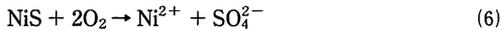


このように鉄イオンの酸化還元によって繰り返し利用されるため、両成分の浸出は進む。

酸化還元浸出の系に鉄酸化細菌を添加すると、この細菌は主に第一鉄を酸化することによってエネルギーを得るので、第一鉄の酸化反応が次式のように進む。



この反応は第二鉄イオン濃度を上げるので、硫化ニッケルの浸出を促進すると考えられる。また、鉄酸化細菌は硫化ニッケルを基質とすることもできるので、細菌自身による直接作用として次のような反応も存在する⁵⁾。



これらの式からわかるように硫化ニッケルの浸出に対して鉄酸化細菌は促進作用をもつ。しかしながらマンガノジュールの浸出に対しては MnO_2 の還元反応も鉄酸化細菌いずれも硫化ニッケルおよび第一鉄イオンを消費するため競争相手となる。しかし Eqs. (1) および (3) で生成する元素硫黄は、鉄酸化細菌によって酸化され亜硫酸イオンとなりマンガノジュールの浸出を促進することも考えられる³⁾。このように酸化還元浸出における鉄酸化細菌の効果は予測できない。

本研究ではマンガノジュールと硫化ニッケルの同時浸出において鉄酸化細菌の存在が浸出率に与える効果について検討することを目的として実験を行った。

1. 実験

1.1 試料

試料として用いたマンガノジュールは太平洋中部の海底から採取されたものである。使用したノジュールとの主な金属含有量はマンガ23.1%、鉄13.6%、ニッケル0.724%、銅0.600%、コバルト0.286%である。採取された場所によって組成は多少異なるが、文献に報告されている結果と大体同様の傾向⁶⁾を示す。浸出の実験においては150メッシュ以下に粉碎、分級したものを使用した。

1.2 バクテリア

本実験で使用したバクテリアは、岡山県桐原鉱山の坑内水から採取して分離、培養をした鉄酸化細菌であり *Tiobacillus ferrooxidans* が主成分である。培養および浸出に使用した培地は無機塩の水溶液である 9 K

培地⁷⁾である。培地の pH は硫酸を用いて2.0に調整した。バクテリアの濃度測定は Torma の血球計算盤を用いて光学顕微鏡により行った。

1.3 浸出実験

300 ml 褐色三角フラスコに 9 K 培地を入れ、マンガノジュール1.0 g と実験条件に応じて所定量の第一鉄イオン、第二鉄イオンを硫酸塩として加え、また酸化還元浸出の場合には硫化ニッケルを加えた。さらに細菌を利用する場合には所定の初発菌体濃度になるように鉄酸化細菌を含む培地溶液を加え、水溶液の全量が100 ml になるように調整し、pH を2.0に調整した。フラスコは密栓をせずに、ガーゼで封をして、30℃に設定した振盪恒温槽内に設置して浸出を行った。一定の時間間隔で溶液のサンプリングを行い、各金属イオンの濃度を原子吸光分析によって測定した。また、細菌の馴養によって特にニッケルイオンに対する耐性のある菌を使用した。

2. 結果と考察

2.1 硫酸による浸出

硫酸酸性溶液における浸出のようすを Fig.1 に示す。この図は硫酸濃度を変えて浸出した場合の浸出開始後100 h の浸出率を表している。ニッケル、鉄、銅は比較的浸出しやすく、硫酸濃度を高くすることによって浸出率はほぼ100%に近づく。コバルトは浸出し難いが10 N の濃度になれば90%程度の浸出率とな

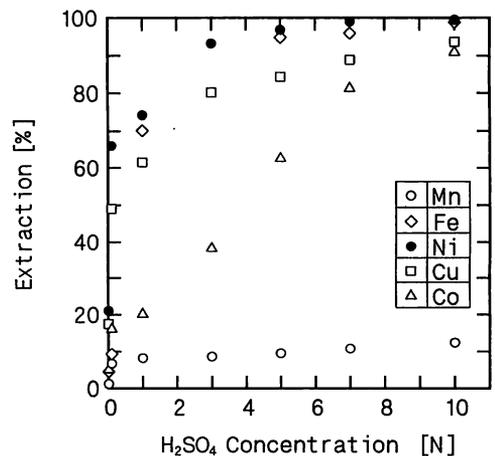


Fig. 1 Influence of acidity strength on the extraction of manganese nodule.

る。しかしマンガンは酸濃度に影響されず、その浸出率も低く10%程度である。

鉄酸化細菌は pH=2 の硫酸酸性溶液でよく活動するが、この酸濃度は0.01 Nであり、Fig. 1 の最も左の点となる。図から分るようにこの濃度でいずれの金属も浸出率は低く、特にマンガンでは1.2%と極めて浸出率は低い。

2. 2 鉄イオンの効果

酸濃度が pH=2 において鉄イオンを添加すること⁸⁾により、浸出率がどれほど向上するか調べた。その結果、第二鉄イオンの濃度が高いほどマンガノジュールの浸出率も高くなることが分った。MnO₂ を例にすると Eq.(4)で示す反応で浸出が促進されることが考えられる。

Fig. 2 は全鉄イオン濃度を 8 kgm⁻³ と一定にした場合に第一鉄イオンと第二鉄イオンの割合を変化させた場合の結果を示す。浸出率は24 h 後にはほぼ一定となったので24 h のデータを示す。第二鉄イオンのみの場合も銅とニッケルについては浸出の促進作用が見られる。第一鉄イオンの割合が大きくなるにともない分析した全ての金属について浸出率の向上が見られ、Eq.(4)で示すような第一鉄イオンによる還元作用が確かめられた。しかし第一鉄イオンのみの場合よりも第二鉄イオンが含まれていた方が浸出率は弱冠高い結果となった。

Fig.3 は第一鉄イオン濃度を変化させて浸出を行った場合に鉄イオンが酸化されるようすを示す。これは

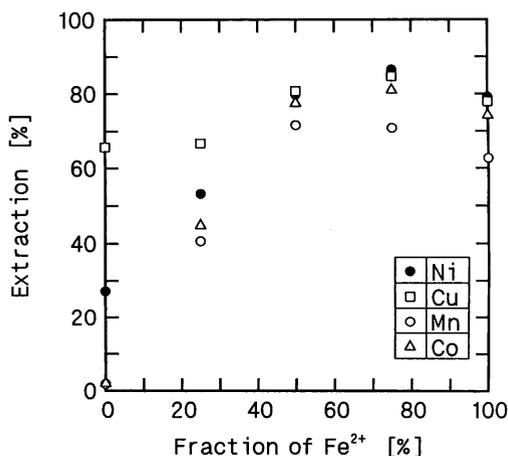


Fig. 2 Relationship between the extraction and the fraction of ferrous ion.

マンガノジュールを還元することによって起るもので、約20 h 後には大きな変化は見られなくなっている。

2. 3 硫化ニッケルとの酸化還元浸出

硫化ニッケルとの酸化還元浸出でマンガノジュールの浸出率がどれほど向上するかを調べた。マンガノジュール 1 g に対して硫化ニッケル添加量を0.25 g から1.0 g まで変化させた場合の24 h での浸出率を Fig. 4 に示す。マンガノジュールよりも硫化ニッケルのほうがニッケルの含有量は多いので溶出するニッ

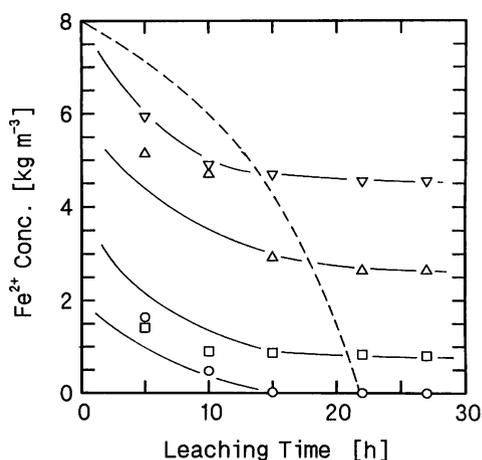


Fig. 3 Oxidation of ferrous ion to ferric ion by the reduction of manganese nodule.

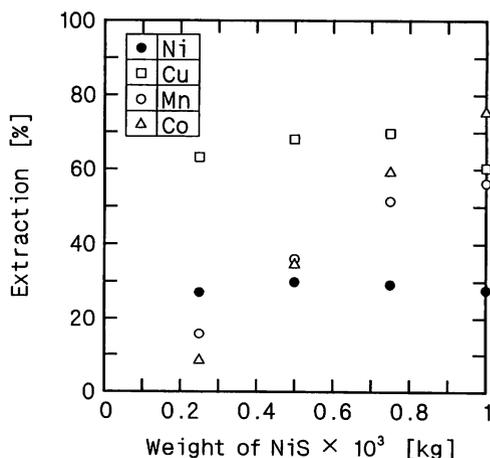


Fig. 4 The effect of the weight of nickel sulfide on the extraction in the oxidative-reductive leaching.

ケルイオンは硫化ニッケルから溶解したものが大部分と考えてよい。この図から明らかなように硫化ニッケルの還元作用によってマンガンノジュール中のマンガンおよびコバルトの浸出率は高くなることがわかる。銅は硫化ニッケルが0.25 g以上であれば、あまり影響を受けていない。

また硫化ニッケルの硫酸浸出における、pH=2という同一条件での24 h後のニッケル浸出率は18%の浸出率⁹⁾であるのに対して、酸化還元浸出ではいずれの条件においても約30%の浸出率となった。このことから、硫化ニッケルもマンガンノジュールの存在によって浸出が促進されており、酸化還元浸出が有効であることが分る。

2.4 バクテリアの効果

硫化ニッケルを加えない第一鉄イオン 8.0 kgm^{-3} 、鉄酸化細菌接種の条件でマンガンノジュールの浸出を行った結果を Fig. 5 に示す。この結果は浸出開始後24 hのものである。初発菌体濃度を高くするといずれの成分についても浸出率が高くなることがわかる。

マンガンノジュールの浸出に対して促進効果をもつ第一鉄イオンは鉄酸化細菌も利用するため、初発菌体濃度が高いほど、マンガンノジュールの浸出は不利になるはずであるが、結果は逆になっている。先ほど述べたように、第一鉄のみよりも第二鉄が多少存在したほうが浸出率が高くなったことと関連しているのかもしれないが、正確なメカニズムは不明である。

本研究で使用した *Tiobacillus ferrooxidans* につい

ては、30℃における菌体収率は $2.0 \times 10^{13} \text{ kg}^{-1}$ 、比増殖速度は 0.10 h^{-1} であることが分っている。従って、Fig.5に示す結果で最も菌体数の多い場合の初発菌体濃度 $2.0 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$ で第一鉄イオンの酸化を行う場合には第一鉄イオンの反応率 X は時間 t の関数として次式で表される。

$$X = [\exp(0.1 t) - 1] / 8 \quad (7)$$

この式より計算される第一鉄イオン濃度を Fig.3の破線として示す。この場合の初期濃度は 8 kgm^{-3} である。第一鉄とバクテリアが共存する状態でマンガンノジュールの浸出を行うと、浸出の初期においては第一鉄は主にマンガンノジュールによって消費されることがわかる。

Fig.6には酸化還元浸出において鉄酸化細菌を接種した場合の結果を示す。同じ条件の無菌対象の結果を Fig.7に示す。鉄酸化細菌を添加した場合には浸出率は非常に高くなり、特にマンガンとコバルトに効果が見られた。コバルトについては浸出率がほぼ100%に達している。第一鉄イオンがマンガンノジュールを還元するとともに、鉄酸化細菌によって速やかに第二鉄イオンに酸化されるために、硫化ニッケルの浸出を促進してニッケルの浸出率は高くなったと考えられる。またこの時に生成される元素硫黄を鉄酸化細菌が亜硫酸イオンに酸化して、亜硫酸イオンの還元作用によってマンガンノジュールの浸出も促進されたと考えられる。

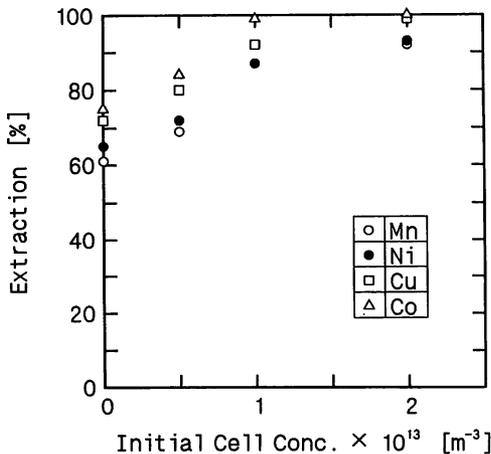


Fig. 5 The effect of the initial cell concentration in biological leaching of manganese nodule.

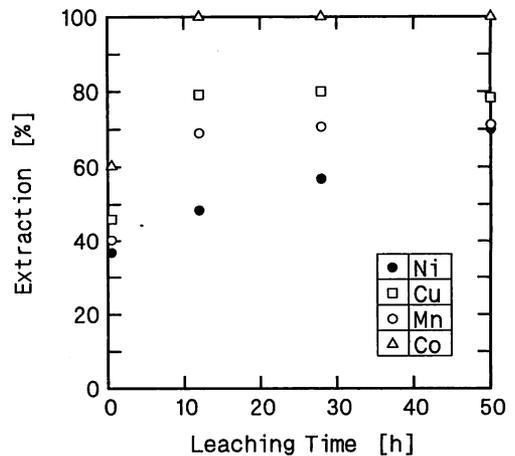


Fig. 6 Application of the bacteria in the oxidative-reductive leaching.

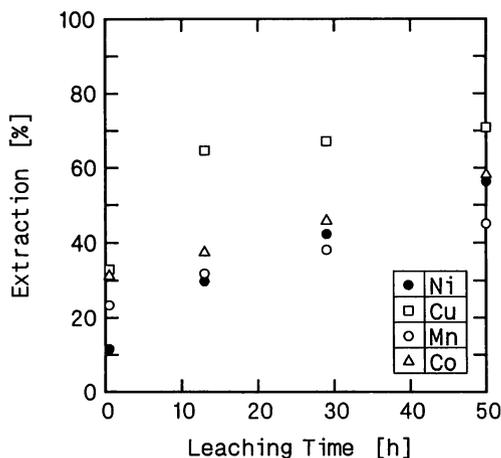


Fig. 7 The extraction in the oxidative-reductive leaching with ferrous ion.

結 言

海洋性マンガノジュールの硫酸による浸出において、鉄酸化細菌の添加による浸出率向上の効果について調べた。マンガノジュールは0.01 Nの硫酸ではほとんど浸出されないが、還元剤として第一鉄イオンを添加することにより、浸出率は非常に高くなった。また鉄酸化細菌も第一鉄イオンを基質とするため、マンガノジュールに第一鉄イオンおよび鉄酸化細菌を加えて浸出を行った。この結果、初発菌体濃度が高いほどマンガノジュールの浸出率も高くなることがわかった。

さらに硫化ニッケルを還元剤として加えた酸化還元浸出においては、マンガノジュールおよび硫化ニッケルの双方の浸出率が向上した。本研究では酸化還元浸出に鉄酸化細菌を添加した。その結果バクテリアを添加することによって、特にマンガノジュールとコバルトの浸出率が大きく向上することが分かった。

[謝 辞]

本研究は平成4年度文部省科学研究費補助金の援助を得て行ったものの一部である。ここに記して謝意を表します。また鉄酸化細菌を提供して下さい同和工業(株)柵原鉱業所およびマンガノジュールを提供して下さい資源環境技術総合研究所に感謝いたします。

Literature Cited

- 1) 竹内寿久祿：化学工学，55,348(1991).
- 2) 浜田善久：化学工学，55, 360(1991).
- 3) 中澤，工藤，陳，佐藤：資源・素材，No. 1, 16-19(1988).
- 4) 岩井，奥井，新井，位崎，栗倉，真嶋：日本金属学会誌，51, 432-438(1987).
- 5) Donati, E. R., P. H. Tedesco, *Biorecovery*, 1, 303 (1990).
- 6) 鳥誠：“海のマンガノジュール”，海洋出版，(1976).
- 7) Silverman, M. P. and Lundgren, D. C., *J. Bacteriol.*, 77, 642 (1959).
- 8) 藤井，溝田，河野：山口大学工学部研究報告，35, 43-50(1984).
- 9) 甲斐，西，西山，高橋：鹿児島大学工学部研究報告，34, 69-72(1993).