

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360406

研究課題名(和文)都市鉱山からの白金族金属のバイオ分離・濃縮・素材化システム

研究課題名(英文)Biotechnological recycling system of platinum group metals from urban mine

研究代表者

小西 康裕 (Konishi, Yasuhiro)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90167403

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円、(間接経費) 4,260,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオン還元細菌(Shewanella属細菌)によるバイオミネラリゼーションを導入した白金族金属(PGM)回収プロセスを創案し、この低エネルギー型プロセスが使用済み自動車触媒からのPGM(白金、パラジウム、ロジウム)リサイクルに有効であることを各種実験によって明らかにした。新規バイオ湿式法では、従来の乾式法に比べて小規模設備を用いて、簡便な方法で高効率にPGMの分離・濃縮・素材(ナノ粒子)化が迅速に完了した。これらの特長を備えた新規バイオ技術は、使用済み製品が集積する地域においても、PGMリサイクル事業を起こすビジネスチャンスを拓くものと期待できる。

研究成果の概要(英文)： We have focused on Shewanella bacteria that are able to separate and concentrate platinum group metals (PGMs), namely palladium, platinum and rhodium, from solution into microbial cells. In the process, we have found that the microorganism can then be processed to generate metallic nanoparticles. When processing the acid leachate of used automotive catalysts, the Shewanella bacteria were able to allow complete reduction and deposition of PGMs ions at room temperature within a short operation period of 120 min.

Our proposed eco-friendly method enables the rapid and highly efficient recovery of PGMs utilizing microbial reactions at room temperature. Moreover, as this highly efficient process is achievable in small, compact units, it can potentially be introduced at every collection point for post-consumer products, operating as a regionally distributed recycling technology that will contribute to the formation of a PGMs recycling system

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：廃棄物再資源化 都市鉱山 リサイクル 白金族金属 レアメタル バイオミネラリゼーション ナノ粒子 金属イオン還元細菌

1. 研究開始当初の背景

白金族金属は、自動車触媒、燃料電池触媒、電子機器の製造において必須元素である。湿式法による白金族金属のリサイクルには、乾式(熔錬)法に比べて、小規模設備で処理ができるので地域ごとで実施可能で、エネルギーコストが低く、CO₂発生量が非常に少ない等の利点が期待できる。

従来の湿式技術による白金族金属リサイクルでは、都市鉱山(使用済み触媒等)に含まれる白金族金属を強酸等で化学的浸出し、浸出液から白金族金属イオンを溶媒抽出法や吸着法等で濃縮・分離することになる。また、溶媒抽出法や吸着法では、油相または吸着剤に水溶液中の金属を分離し、次に逆抽出や脱着によって金属を水相に溶離・濃縮した後、貴液の金属を固体物として回収する操作が必要になる。さらに、回収金属の用途に応じて、ナノ・メソ粒子化、高純度化など各種工程を経て最終製品になる。

溶媒抽出法では、有機相への白金族金属の抽出が極めて遅く、抽出速度と選択性について大幅な改善が必要である。特にロジウム(Rh)は、工業的に使用できる抽出試薬が開発されていない。有機溶剤を大量に使用する溶媒抽出法は、本質的に環境負荷が大きい技術である。吸着法では、白金族金属を対象に分子認識配位子を有する吸着樹脂が開発されているが、実用化に向けては樹脂コストの大幅な削減、吸着容量の増大など、解決すべき課題がある。

従来技術の問題点を解決する方策として、本研究課題では、これまでの科研費・基盤研究の成果をさらに発展させ、微生物(金属イオン還元細菌)のバイオミネラリゼーション機能を活用して都市鉱山からの白金族金属の分離・濃縮・素材化(金属ナノ粒子化)を室温・ワンステップで達成できる“効率の良い、経済的な循環システム”を開発するための基盤を構築することを研究目標とした。

2. 研究の目的

都市鉱山として使用済み自動車排気ガス触媒などを対象に、白金族金属の回収プロセスにバイオ技術を導入し、環境調和型の物質循環技術を開発するための基盤を構築することを目的とする。具体的には、使用済み製品(自動車排気ガス浄化触媒)を対象に、白金族金属(白金、パラジウム、ロジウム)の単なる分離・濃縮だけでなく、白金族金属の高機能材料化(金属ナノ粒子の調製)までをトータルシステムとして捉え、湿式回収プロセスにおいて金属イオン還元細菌(*Shewanella*属細菌)によるバイオミネラリゼーション(微生物による金属イオンの還元・析出)を導入することにより、「白金族金属の分離・濃縮工程」と「白金族金属ナノ粒子の調製工程」のインテグレートッドシステムを創案し、小型装置による各種実験を系統的に行い、“効率の良い、経済的な循環シ

ステム”を実用化するための道筋をつける。

3. 研究の方法

*Shewanella*属細菌は、自然界では水環境の底泥など嫌気性環境下に存在しており、有機物(ギ酸塩、乳酸塩など)を酸化し、発生する電子の最終受容体にFe()イオンを用いる鉄呼吸で生育している(図1)。このことから、*Shewanella*属細菌はFe()イオン還元細菌とも呼ばれている。これまでに、Fe()イオンを還元できる*Shewanella*属細菌は、Fe()イオンと同程度の標準電極電位をもつ白金族金属イオン(Pt(), Pd(), Rh())、金イオン(Au())に対しても還元・析出機能を発揮することを研究代表者が見いだしている。本研究では、白金族金属の分離・回収に*Shewanella algae*(海水細菌)、*Shewanella oneidensis*(淡水細菌)を利用することにした。

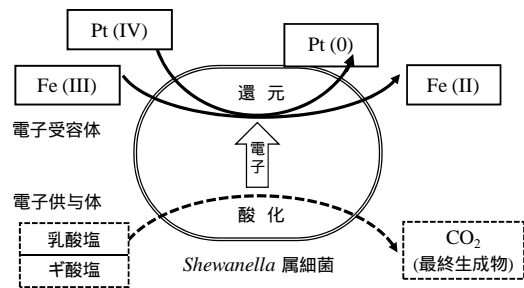


図1 *Shewanella*属細菌による金属イオン(Fe(), Pt())の還元

微生物の工業的応用では、生物危険度を評価することも重要になる。*S. algae*(ATCC 51181株)および*S. oneidensis*(ATCC 700550株)は、病原性細菌ではなく、バイオセーフティがレベル1と安全な微生物である。また、通性嫌気性細菌でもある*Shewanella*属細菌は、好気培養が可能であり、低コスト栄養源を用いても増殖が速い微生物(倍加時間15分程度)である。このように低コスト・迅速に、しかも安全な菌体材料を確保できることから、*Shewanella*属細菌は工業的応用に適した微生物である。

白金族金属イオン(Pd(II)、Pt(IV)、Rh(III))の還元実験では、全ての操作をグローブボックス内(酸素濃度2.5%以下)で行った。*S. algae*静止細胞の懸濁液は、前培養を12-16h行った後に遠心分離によって細菌細胞を収穫し、これを緩衝液(pH 7.0)で洗浄した後、洗浄細胞を緩衝液に再懸濁させて調製した。つぎに所定濃度の白金族金属含有水溶液に、電子供与体として乳酸塩またはギ酸塩を添加した後、*S. algae*静止細胞懸濁液を混合してバイオ還元実験を行った。ただし、各種水溶液は、使用前に窒素ガスをバブリングし、嫌気状態に維持した。

白金族金属イオン還元実験における代表的な初期条件は、液相貴金属濃度 $1\text{-}10.0\text{ mol/m}^3$ 、細胞濃度 $(6.0\text{-}8.3) \times 10^{15}\text{ cells/m}^3$ 、電子供与体濃度 50 mol/m^3 、 $\text{pH } 7.0$ 、温度 25°C である。細胞懸濁液の採取は、一定の時間間隔で行い、採取した懸濁液は直ちにろ過して液相と *S. algae* 細胞に分離し、白金族金属イオンの還元反応を停止させた。

液相金属濃度測定には、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析装置 (ICPE-9000、島津製作所) 原子吸光度計 (AA-6650、島津製作所) を使用した。液相菌体濃度は、細菌計算盤を用いてビデオ装置付き光学顕微鏡下で計測した。また、生成粒子の性状を評価するために、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察、エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析を行った。

4. 研究成果

(1) 白金族金属 (PGM) バイオ回収プロセス

使用済み自動車排出ガス浄化触媒を処理対象に、次の工程～工程から構成される PGM 湿式回収プロセス (図 2) を提案した。

ウォッシュコート成分の掻き取り

使用済み触媒のセラミックハニカム担体を粉砕せずに、担体表面にコーティングされたウォッシュコート成分 (PGM、アルミナ、助触媒などで構成) を物理的に掻き取る方式 (サンドブラスト技法と類似) を選定した。この方式は (株) 日高ファインテクノロジーによって独自に開発された技術である。

担体から掻き取られたウォッシュコートは、ハニカム担体自体を粉砕する場合に比べて、PGM 含有率が 1% 前後と比較的高い粉体である。また、ウォッシュコートは、平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉体である。次工程における浸出対象物が PGM 含有率の高い微粉体である点は、PGM 浸出速度の向上に繋がる好都合である。

ウォッシュコート粉体の化学浸出

浸出剤として $1\text{ kmol/m}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液を用いて、温度 180°C 、圧力 0.97 MPa の水熱条件下において、ウォッシュコート粉体の浸出処理を初期固液混合比 50 kg/m^3 、回分操作時間 $0.5\text{-}6\text{ h}$ で行った。4 h の水熱浸出によって、ベースメタル (Al、Fe) およびレアアース (Ce、La) の 90% 以上が溶液中に浸出・除去された (図 3)。一方 PGM は、希硫酸溶液によって浸出されずに、残渣に濃縮されることがわかった。

PGM 含有残渣の酸性溶液による浸出

水熱浸出法で得られた PGM 濃縮残渣に対して、王水による浸出操作を大気圧下で行い、PGM が完全に浸出した貴液を得た。この浸出貴液には、PGM とともに、レアアース (Ce、La) 等が共存した。次工程のバイオミネラリゼーションの前処理として、 NaOH 溶液を添加して、貴液 pH を中性付近に調整した。



図 2 使用済み自動車触媒からの白金族金属 (PGM) のバイオ湿式回収フローシート

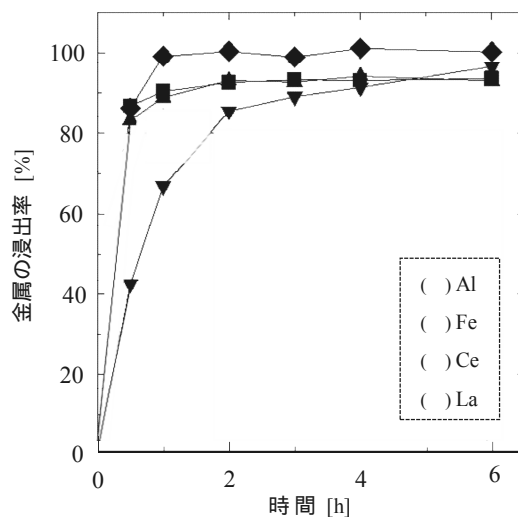


図 3 希硫酸溶液によるウォッシュコート粉体の浸出

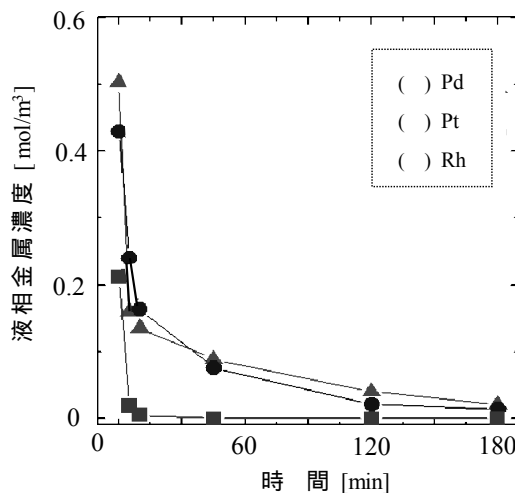


図 4 使用済み自動車触媒 (浸出液) における白金族金属イオン (Pd (), Pt (), Rh ()) のバイオ還元・回収

バイオミネラリゼーションによる PGM の分離・濃縮

上記の貴液を対象に、*Shewanella* 属細菌による PGM 還元・回収操作を行った。*S. algae* 細胞を電子供与体(硝酸ナトリウム) とともに添加すれば、3 h 以内の回分操作で、液相 PGM イオン (Pd()、Pt()、Rh()) の 95 % 以上を細菌細胞内に還元・回収できることがわかった (図 4)。この場合、*S. algae* 細胞表面には PGM ナノ粒子が析出した。

PGM 金属塊の回収

PGM 含有細胞を溶液から固液分離した後、湿潤細胞を乾燥させて、細胞含水率を低下させて PGM 含有率を高めた。例えば、乾燥条件が 50°C、12 h の場合には、乾燥細胞の PGM 含有率は 10 % 程度まで増加した。さらに、乾燥細胞の焼成によって、細胞が焼失して PGM 金属塊が回収できることを確認した。ただし、この金属塊は三元素 (Pt、Pd、Rh) が混在している PGM 濃縮物となる。

PGM ナノ粒子の回収

PGM の回収形態を金属塊とする上記とは異なり、PGM 含有細胞を破壊して PGM を機能性ナノ粒子としてアップグレーディング回収した。PGM ナノ粒子を微生物細胞から液相に剥離させる方法としては、超音波照射による細胞膜の物理的破壊、また界面活性剤等による細胞外膜の化学的破壊が有効であった。

(2) 従来プロセスとの比較・検討

使用済み自動車触媒からの PGM リサイクルにおいて、従来の乾式(熔錬) プロセス (ROSE プロセス) に比べて、常温・常圧下での微生物反応を利用する新規プロセスは、PGM 回収に投入されるエネルギー量や物質量が少なく、必然的に副生する廃熱や廃棄物も少ない低コスト・低エネルギー型プロセスとなる。また、バイオミネラリゼーションを導入したリサイクルの特長は、PGM の分離工程からナノ粒子調製工程までをワンステップで達成できるという点にある。さらに、高い付加価値の機能性ナノ粒子を細胞表面に室温合成できるという特長は、PGM のリサイクル&アップグレーディングという新しいコンセプトを生み出す。

新規なバイオ湿式リサイクルは、従来の乾式リサイクルに比べて小規模設備を用いて、簡便な方法で迅速に貴金属・レアメタル回収操作が完了する。このため、新規リサイクルでは、経済性の面では設備費や運転費が大幅に削減できる。これらの特長を備えた新規バイオ技術は、使用済み製品が集積するオンサイト (都市鉱山の山元) においても、PGM リサイクル事業を起こすビジネスチャンスを開くものと期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

- (1) Microbial Recovery of Rhodium from Dilute Solutions by the Metal Ion-reducing Bacterium *Shewanella algae*, K. Tamaoki, N. Saito, T. Nomura and Y. Konishi, *Hydrometallurgy*, 査読あり, 139(7), 26-29 (2013)
- (2) Challenges to the Biotechnological Recycling of Precious and Rare Metals Sourced from Post-consumer Products, N. Saitoh and Y. Konishi, *Proceedings of TMS 2014 143rd Annual Meeting & Exhibition, EDP Congress 2014*, 査読あり, 521-528 (2014)
- (3) 金属イオン還元細菌を用いるバイオミネラリゼーションによる貴金属ナノ粒子触媒の創製, 小西康裕, 触媒, 査読あり, 55(4), 232-238 (2013)
- (4) 金属イオン還元細菌による貴金属・レアメタルの分離と回収, 小西康裕, 環境資源工学, 査読なし, 60(2), 90-95 (2013)
- (5) バイオ技術をベースにしたレアメタル・貴金属回収プロセス, 小西康裕, 分離技術, 査読なし, 43(3), 150-155 (2013)
- (6) *Shewanella* 属細菌を利用する都市鉱山 (溶解液) からのレアメタル・貴金属の回収, 小西康裕, 水環境学会誌, 査読なし, 37(A)(2), 61-65 (2014)
- (7) 使用済み自動車触媒からの白金族金属のバイオ回収システム, 小西康裕, 登 操生, バイオインダストリー, 査読なし, 31(2), 49-55 (2014)

〔学会発表〕(計 16 件)

- (1) 貴金属シンポジウム「貴金属の製錬・リサイクル技術の最前線」(2014 年 1 月 10 日, 東京), 小西康裕 (依頼講演), バイオ技術をベースにした貴金属リサイクルに挑戦
- (2) *Materials Science & Technology 2013 (MS&T '13)* (2013 年 10 月 30 日, Montreal, Canada), K. Tamaoki, N. Saitoh, T. Nomura, Y. Konishi (招待講演), *Microbial Biomineralization and Their Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles by Metal-reducing Microorganisms*
- (3) 環境資源工学会第 130 回例会 (2013 年 6 月 20 日, 吹田), 小西康裕 (特別講演), 金属イオン還元細菌による貴金属・レアメタルの分離と回収, 環境資源工学, 60(2), 90-95 (2013)

〔図書〕(計 2 件)

- (1) リサイクルバイオテクノロジーの最前線, 小西康裕 (分担執筆), 第 4 章 金属イオン還元細菌を活用したレアメタル・貴金属の回収, シーエムシー出版, 159-169 (2013)
- (2) リサイクル・廃棄物事典, 小西康裕, 玉置洗司郎 (分担執筆), 産業調査会, パラジウム, 白金などのレアメタルの高付加価値化バイオ回収, 488-489 (2012)

〔産業財産権〕
出願状況（計1件）

名称：白金族金属の回収方法
発明者：小西康裕、斎藤範三、登 操生
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2013-118982
出願年月日：25年6月5日
国内外の別：国内

取得状況（計2件）

名称：電極触媒およびこれを用いた燃料電池
発明者：小西康裕、荻 崇、斎藤範三
権利者：同上
種類：特許
番号：第 5415915 号
取得年月日：25年11月22日
国内外の別：国内

名称：金属回収方法
発明者：小西康裕、斎藤範三
権利者：同上
種類：特許
番号：第 5090697 号
取得年月日：24年9月21日
国内外の別：国内

〔その他〕

報道関係情報

- (1) 回収コスト半分以下 - レアメタル - 大阪府立大 細菌使い加熱不要, 小西康裕, 日本経済新聞, 2013年4月30日朝刊
- (2) 微生物でレアメタル回収, 小西康裕, 日経産業新聞, 2013年7月29日
- (3) 驚き! 微生物パワー イノベーションを興す小さな主役たち, 小西康裕, BS フジ「ガリレオX」, 2013年9月8日(9月15日再放送)
- (4) 微生物を用いた貴金属の回収, 小西康裕, テレビ大阪「カイシャ魂」, 2012年2月26日

アウトリーチ活動

- (1) 大阪府立泉北高等学校への出前講義, 小西康裕, 「化学とバイオを統合して、都市鉱山から貴金属・レアメタルのリサイクルに挑戦」, 2013年6月, 2012年6月
- (2) 茨城県自然博物館・第56回企画展への出展, 小西康裕, 「微生物による都市鉱山からのレアメタル回収」, 2012年10月~2013年1月
- (3) 朝日カルチャー「大阪府立大学 21世紀塾」, 小西康裕, 「微生物パワーで、ゴミから資源・エネルギーへの生まれ変わり」, 2012年12月
- (4) NPO法人シニア自然大学校におけるマイスター講座, 小西康裕, 「都市鉱山 ~

バイオ技術による有用金属(レアメタル・貴金属)の資源循環~, 2012年9月

ホームページ等

<http://www.konishi-labo.chemeng.osakafu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小西 康裕 (KONISHI, Yasuhiro)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号：90167403