

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 25日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：20010～2012

課題番号：22560748

研究課題名（和文） バイオマス資源を利用したレアメタルの高度分離回収プロセスの創成

研究課題名（英文） Development of an efficient separation system for recovery of rare metals by using biomass resources

## 研究代表

久保田 富生子（KUBOTA FUKIKO）

九州大学・大学院工学研究院・

研究者番号：60294899

## 研究成果の概要（和文）：

レアメタルは、ハイテク技術に無くてはならない金属資源で、そのリサイクルや未利用資源利用のための分離回収技術の開発が求められている。本研究では、バイオマス資源を吸着剤として用いたレアメタルの吸着分離法を開発を行った。卵殻膜、羽毛のようなタンパク質に富んだバイオマスあるいは、種々分子を有する大腸菌や酵母を用い、貴金属、レアアースの吸着分離を行った。その結果、貴金属の効率的吸着分離を達成し、さらに大腸菌のイオン交換体としての利用と表面の分子設計による高度分離達成の可能性を示した。

## 研究成果の概要（英文）：

An efficient separation technique for the recovery of rare metals, which are indispensable for high-tech industries, has been required. In this study, we developed the adsorption method for the separation of such rare metals by using biomass resources as adsorbents. We examined the adsorption of precious metals and rare earth metals onto protein rich biomass such as eggshell membrane, feather and so on, or bacteria *E-coli* and fungi yeast. The efficient separation of precious metals was attained and the applicability of *E-coli* as an ion-exchanger was demonstrated.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2100000	630000	2730000
2011年度	800000	240000	1040000
2012年度	600000	180000	780000
年度			
年度			
総計	3500000	1050000	4550000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：レアメタル、分離、バイオマス

## 1. 研究開始当初の背景

レアアース、貴金属を含むレアメタルは先端産業になくてはならない金属群であるが、金属資源を持たない我が国では、価格の高騰を背景に、これら金属のリサイクルが推進されている。湿式精錬技術の中でも、高度な金属

分離法として広く用いられている吸着法（イオン交換法）は、リサイクルにおいても金属を分離回収するのに有用な手段の一つになると考えられるが、石油を原料とするイオン交換樹脂はコストがかかることや劣化しやすいことが問題である。一方、バイオマスに

は、その表面に、金属との親和性を示す種々官能基を有することが明らかになっており、これをイオン交換体として用いることが可能と考えられる。さらに吸着剤からの金属の回収は、酸などを用いることなく、焼却によって容易に行うことができる。したがって、バイオマスを利用できれば、簡便で低コストの金属の分離回収が可能であり、環境への影響も低減できると考え、レアメタルのリサイクル技術として本研究課題を着想した。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、レアメタルのリサイクルや未利用資源からの金属の分離に応用するための、バイオマス資源を用いた吸着によるレアメタルの分離回収法の開発を行うことを目的とする。バイオマス表面には様々な官能基が存在している。そこで本研究では、廃棄性あるいは未利用のバイオマスの中から、金属特異的に吸着する素材を見だし、吸着剤として調整する。金属吸着の活性点を明らかにし、目的金属に応じたレアメタルの分離回収システムを構築する。

## 3. 研究の方法

本研究では、分離回収の対象として、金、白金族およびレアアースを選定した。吸着材料としては、主に廃棄性のバイオマスおよび大腸菌を用いた。

### (1) 貴金属の吸着分離

・卵殻膜や羽毛、大豆タンパク、食肉のような、タンパク質を含む食品系のバイオマスを用い金属の吸着挙動を調べた。特に吸着性分離性の高かった貴金属について諸条件の影響を検討した。さらに、構成成分のタンパク質に着目し、種々アミノ酸配列を固定化した樹脂（ペプチド固相合成）により金属とペプチドとの相互作用を明らかにし、総合的に吸着のメカニズムを明らかにした。

・大腸菌、酵母を用いた貴金属の吸着を検討した。

### (2) 大腸菌によるレアアースの吸着分離

大腸菌を培養し、乾燥後これを吸着剤として一連のレアアースの吸着実験を行った。吸着に及ぼす諸条件の影響を検討し、吸着に適した条件を探索した。さらに、吸着のメカニズムを明らかにするために、大腸菌表面の化学修飾を行い、吸着特性および吸着前後の表面解析を行い、菌体のイオン交換体としての利用法を検討した。

## 4. 研究成果

### (1) バイオマスによる貴金属の吸着分離

レアメタルの中でも、貴金属は携帯電話、自動車触媒に使われ、廃棄物中の含有率は比較的高い。そこで、食品系のバイオマスの中から、卵殻膜、羽毛、大豆タンパク質、豚ミ

ンチを選択し、その吸着挙動を検討した。その結果、これらは水溶液中の Au、Pd、Pt イオンに対し、高い吸着能力を示すことが明らかとなった（図1）。特に Au と Pd は本実験条件下、卵殻膜によりほぼ定量的に回収された。さらに、同条件で Zn、Cu 等の一般金属は全く吸着されず、これにより貴金属のみを選択

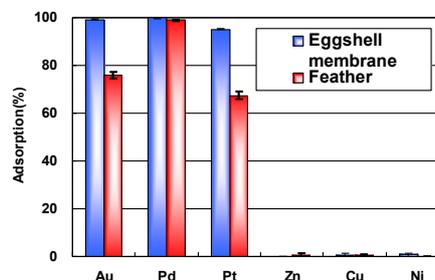


図1. バイオマスによる金属の吸着例

的に分離回収できることがわかった。

そこで、Au に対し詳細にその吸着メカニズムを調べた。Au は水溶液が pH 4 で最大の吸着効率を示し、吸着には Au イオンとバイオマス中の官能基との錯体形成が関わり、その吸着挙動は水溶液中の Au イオン種に影響されることが示唆された。実験結果から、タンパク質の錯形成が可能と考えられるペプチドおよびタンパク質と Au イオンとの相互作用を、分光学的に比較し、卵殻膜のタンパク質中のペプチドが、吸着に寄与していることを明らかにした。種々アミノ酸配列のペプチドを固定化した樹脂による金属吸着実験を行った結果から、アミノ酸としては、特にヒスチジンの関与が大きいことが明らかとなった。

次に大腸菌および酵母による金属の抽出挙動を検討した。卵殻膜と同様の傾向により Au、Pd および Pt が吸着した。また、Zn のような遷移金属は貴金属が吸着する低 pH 領域では吸着されなかったが、pH 上昇とともに吸着が進むことがわかった。

これら、金属の吸着等温線を検討した(図2)。吸着は Langmuir 型であり、式(1)の吸着等温式に基づいて、吸着容量を求めた。

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_{ad}} \quad (1)$$

Au および Pd いずれも吸着容量は卵殻膜>大腸菌>羽毛>酵母の順であり、卵殻膜の飽和吸着容量  $q_{max}$  は、Au:540g/Kg, Pd:140g/Kg であった。貴金属の吸着にはタンパク質、すなわちアミノ酸構造が大いに寄与し、Au の高い吸着容量は、静電的相互作用、錯形成反応による吸着のみならず、還元によっても得られることが明らかとなった。

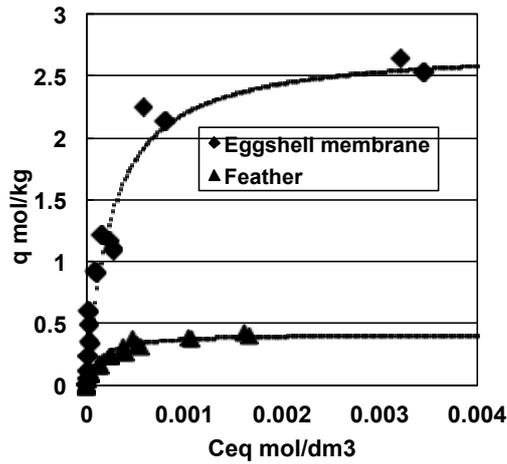


図 2 金の吸着等温曲線

(2) 大腸菌によるレアアースの吸着分離

1. 吸着平衡達成：吸着分離プロセスを設計する上で重要な要素である。一般に微生物を用いた金属回収は時間を要するため、大腸菌によるレアアース吸着の経時変化を調べた。その結果、吸着平衡は数分以内に達成するという有利な結果を得た。

2. レアアースの吸着特性

一連のレアアースの吸着特性を図 3 に示す。これから明らかなように、レアアースは

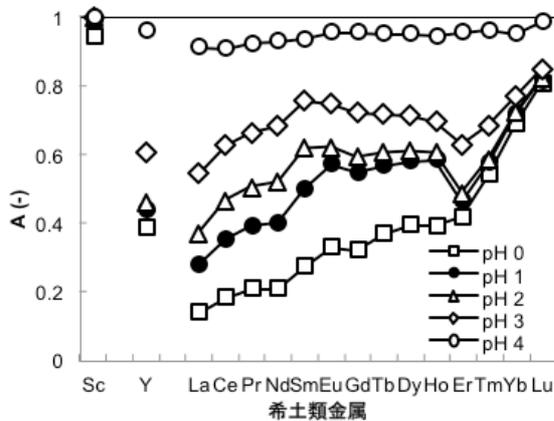


図 3. レアアースの吸着特性

大腸菌 2g/L, [M]<sub>i</sub> 5ppm

tetrad 効果を示しながら、重希土類ほど吸着しやすい傾向が得られた。また、重希土類間ほど選択性が高く、またこの傾向は pH が低いほど顕著であった。ここで、Sc は実験条件下全 pH 領域で、また pH 4 で全希土類のほぼ定量的な吸着が達成された。

3. 吸着のメカニズム

図 4 に、金属の吸着に及ぼす、pH の影響を示す。図から明らかなように、大腸菌の吸着率は pH により 2 段階に上昇することから、吸

着はプロトン交換により起こり、ここで少なくとも二官能基、 $pK_a$  の異なるカルボキシル基とリン酸基の関与が示唆された。

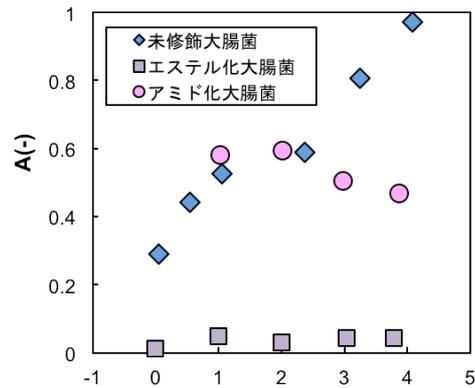


図 4 金属の抽出特性 (pH)

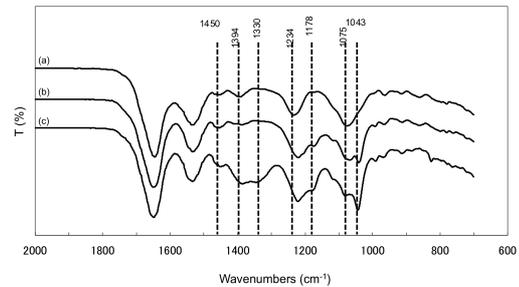


図 5. *E. coli* の FT-IR スペクトル: (a) native, (b) pH 4 溶液に浸漬 (c) Dy 吸着後

さらに、大腸菌の官能基をエステル化及びアミド化することにより、それぞれ、リン酸基とカルボキシル基の両方、およびカルボキシル基のみのイオン交換能力を阻害し、吸着に及ぼす影響を調べた。その結果、エステル化した大腸菌では全く吸着が起こらず、アミド化大腸菌では、pH3~4 領域の吸着の阻害が見られた。(図 4) 金属吸着前後のそれぞれの大腸菌の FT-IR 解析 (図 5) と吸着実験の結果より、大腸菌の表面に存在するカルボキシル基およびリン酸基が吸着に関与することが明らかとなった。

また、Langmuir 型の吸着等温式に従って、その飽和吸着容量を調べた結果、Nd:30.9, Dy:32.7, Lu:42.7 mg/g が得られた。

以上、表面に種々官能基を有する大腸菌は、イオン交換体として有用で、表面官能基の分子設計により、吸着性能がコントロール可能であり、優れた吸着剤の開発が期待できる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. Y. Hosomomi, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Biosorption of rare earth elements by E. coli, J. Chem. Eng. Jpn., 査読有, Vol.46, 2013, 印刷中.
2. 細縦侑貴穂, 馬場雄三、久保田富生子、後藤雅宏、海底資源マンガンの魅力を課題, 日本海水学会誌, 査読無, 第66巻, 2012, 308-313.
3. F. Kubota, Y. Baba, M. Goto, Application of Ionic Liquids for Separation of Rare Earth Metals, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, 査読有, Vol.19, 17-28, 2012.
4. 島田雪子、二井手哲平、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏、バイオマス性素材を利用した貴金属イオンの選択的分離、化学工学論文集、査読有, 36 巻, 2010, 255-258.

[学会発表] (計 13 件)

1. J. Yang, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, T. Nakamura, S. Shimamoto, Effective separation and recovery of gold by using cellulose acetate originated from cotton linter, 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 17 日, 大阪大学
2. 細縦侑貴穂, 馬場雄三, 安倍弘喜, 若林里依, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, 大腸菌を利用した希土類金属の新規吸着剤の開発, 2013 年 3 月 17 日, 大阪大学
3. 細縦侑貴穂, 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, 日本海水学会若手会第 4 回学生研究発表会, 2013 年 3 月 7 日, 横浜国大
4. Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Development of a novel acetamide-type extractant for cobalt recycling process, The 25th Int. Symp. Chem. Eng., 2012.12.14, Okinawa Convention Center.
5. J. Yang, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Separation of precious metals by using ion-exchange polymer, The 25th Int. Symp. Chem. Eng., 2012.12.14, Okinawa convention Center.
6. Y. Hosomomi, Y. Baba, F. Kubota, M. Goto, Biosorption of rare earth elements onto E. coli, The 25th Int. Symp. Chem. Eng., 2012.12.14, Okinawa convention Center.
7. 細縦侑貴穂, 馬場雄三、久保田富生子、後藤雅宏、希土類金属の新しいイオン交

換体としての大腸菌の利用, 第 28 回日本イオン交換研究発表会, 2012 年 10 月 18 日、東京工業大学

8. 久保田富生子、下堀陽佑、馬場雄三、小柳裕介、下条晃司郎、神谷典穂、後藤雅宏, Application of Ionic Liquids to Extraction Separation of Rare Earth Metals with an Effective Diglycol Amic Acid Extractant, 化学工学会第 44 回秋季大会 2012 年 9 月 18 日、東北大学
9. 細縦侑貴穂, 馬場雄三、久保田富生子、後藤雅宏、海底資源からのレアアースの分離回収を目指した抽出プロセスの開発、第 23 回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会 2012 年 7 月 21 日
10. 細縦侑貴穂, 馬場雄三、久保田富生子、後藤雅宏、神谷典穂、海底資源マンガントン塊からの溶媒抽出による有価金属の分離, 日本海水学会第 63 年会, 2012 年 6 月 7 日
11. 馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏、イオン液体抽出系におけるジグリコールアミド酸型抽出剤を用いた希土類金属の選択的抽出分離挙動、第 30 回溶媒抽出討論会, 2011 年 11 月 25 日 宮崎市
12. Y. Baba, Y. Shimobori, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Development of novel liquid membrane based on ionic liquids for highly recovery of rare earth metals, The 23rd Int. Symp. Chem. Eng., Kyushu (Japan) -Daejeon / Chungnam, 2010.12.04, Korea
13. M. Goto, Y. Shimada, F. Kubota, N. Kamiya, Selective Separation of Precious Metal Ions by Protein Biomass, The 5th International Conference on Ion Exchange, 2010, 7.11 Melbourne, Australia.

[図書] (計 1 件)

1. 後藤雅宏, 久保田富生子, イオン液体を用いたレアメタルの高度分離, 「レアメタル・希少金属リサイクル技術の最先端」、フロンティア出版、56-63, 2011

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

久保田 富生子 (KUBOTA FUKIKO)  
九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 60294899

### (2) 研究分担者

九州大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 10211921