

平成 31 年 4 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04616

研究課題名(和文) 都市鉱山を目覚めさせる：バイオハイドロメタロジによる地上資源プロセッシングの革新

研究課題名(英文) Biohydrometallurgical processing of urban mine wastes

研究代表者

沖部 奈緒子 (Okibe, Naoko)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30604821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：(1)PCBからの貴金属浸出：従来法に比べて環境負荷の小さいチオ尿素法は、コスト面によりその実用化は進んでいない。チオ尿素法に微生物反応(鉄酸化菌によるFe³⁺継続供給)を新たに導入することで、圧倒的に低い初期チオ尿素/Fe³⁺添加量においても金・銀浸出を効率化することに成功した。(2)貴金属バイオナノ粒子生成法：合成金溶液を用いた場合の金バイオナノ粒子生成法の最適化に続き、(1)のPCB実浸出液を用いたバイオナノ粒子生成にも成功した。(3)廃触媒からのレアアース浸出：微生物発酵有機酸を利用することで、廃触媒よりレアアースの1つランタン(La)を効率的に浸出することを可能とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本は世界的にも都市鉱山資源を多く保有しており、ベースメタル・レアメタル・貴金属の再資源化法の開発が重要である。本研究では、微生物学的反応を基盤とする低コスト・低環境負荷型のクリーンな新規バイオ処理プロセスを開発することを目的とした。環境汚染の要因となる一方で主要な都市鉱山資源となり得るプリント回路基板や廃触媒試料から、新たなバイオプロセスにより効果的に各種有価金属を抽出する方法を開発した。

研究成果の概要(英文)：(1)Precious metal leaching from PCB: By introducing the novel Thiourea Bioleaching method, compared to the past studies, reduction of the reagents consumption was shown possible, while facilitating Au dissolution.

(2)Precious metal bionanoparticles production: Acidophilic Fe(III)-reducing bacterium was successfully used for intracellular gold recovery as bio-AuNPs from highly acidic Au(III) solutions via a simple one-step reaction. It was also possible to accumulate precious metal nanoparticles from the actual PCB leachate obtained from (1).

(3) Rare earth elements leaching from spent catalysts: The spent hydro-processing catalysts contained mainly aluminum oxide and zeolite-Y as supporters for La, the active component in the form of lanthanum oxide (La₂O₃). Biogenic citric acids were shown effective to recover La from spent hydro-processing catalysts.

研究分野：Biohydrometallurgy

キーワード：都市鉱山 貴金属 リサイクル バイオナノ粒子 レアアース

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

「天然鉱山を由来とする地下資源」には限りがあり、十数年の内に今まで経験したことの無い速さ・規模で金属資源の枯渇に直面する恐れが生じている(環境省)。加えて世界の資源ナショナリズムや不安定な経済情勢に伴う鉱山の操業停止が起こる中、金属資源をほぼ全て輸入に頼る日本にとって、産業を支える金属資源の安定供給は直近の国家的課題であると言える。一方で、日本は世界有数の都市鉱山(地上資源)保有国であり、総量とすれば日本に眠っている地上資源は海外の大鉱山に匹敵するポテンシャルを有している(物質・材料研究機構)。都市鉱山は従来法として乾式・湿式製錬プロセスにて処理されるが、有毒ガス排出や試薬の二次汚染等の高環境負荷・高エネルギー要求性が問題視されている。金属価格が不安定かつ想定外に推移を続ける中、これら従来法の経済性が最大のハードルであり、その技術革新が各国で叫ばれている。特に廃基板等を含む電気電子廃棄物(WEEE)の量は増大の一途であるが、EUの2012年「WEEE指令」改正や日本のH25年小型家電リサイクル法施行など、特に先進国における都市鉱山開発への期待と共に、クリアすべき課題へ向けた急ピッチの挑戦が求められている。

2. 研究の目的

バイオレメディエーション(生物学的湿式製錬学)を学問ベースとした製錬プロセスは、自然の地球生物化学的な金属サイクルを応用したものである。バイオレメディエーションが天然鉱物製錬において低コスト・低環境負荷型プロセスとして地位を築いた経緯があるが、本研究提案においては、都市鉱山を構成する有価金属資源循環システム構築におけるバイオ技術の適用可能性を大きく開拓することを目的とする。

3. 研究の方法

平成28-30年度にかけて、各項目について順次下記の方法により実施した。

(I) 前処理/分析: 廃基板・廃触媒試料の粒度/構成成分の定性定量分析

1. 試料の縮分および粒度分布測定
2. 含有元素分析、金属存在形態の分析、粒度と金属種の関係

(II) Step ベース/レアメタル浸出: 酸化的/還元的バイオレメディエーションの実施と最適化

1. (I)で得られた基礎データに基づいた対象金属種の決定とそれを踏まえた酸化的/還元的バイオレメディエーション実施方針の決定
2. それぞれの試料について浸出条件の検討と最適化
3. 2.での最適条件を踏まえてフラスコからバイオリクター試験へスケールアップ

(III) Step 貴金属浸出: Bio-Thiourea法の適用可能性評価

1. 浸出剤(Thiourea)含有培地における鉄酸化細菌の増殖評価
2. Bio-Thiourea法の適用

(IV) Step 貴金属ナノ粒子生成: Step 実浸出液が含む各種イオンが及ぼす影響評価と最適化

1. Auバイオナノ粒子: 残留浸出剤Thioureaの影響評価
2. 実浸出液を対象としたAu/Agバイオナノ粒子の生成

分析には以下を用いた。

- ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)
- TEM(Transmission Electron Microscope)/SEM(Scanning Electron Microscope)-EDS
- XRD(X-Ray Diffraction)
- XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)
- EPMA(Electron Probe Micro-Analysis)
- Raman Spectroscopy
- XAFS(X-ray absorption fine structure)

4. 研究成果

電気電子廃棄物(Waste Electrical and Electronic Equipment; WEEE)や工業廃触媒の発生は世界で最も拡大する環境問題の1つである。世界的な電子機器消費や触媒使用量が増加する中、これらは最終的には発展途上国の埋立地等に廃棄されることが多く、結果的に種々の有毒金属の溶出による環境汚染が引き起こされている。電子廃棄物や廃触媒の適切なリサイクル手法の開発については、益々その重要性が高まっている。

プリント回路基板(Printed Circuit Boards; PCBs)は電子廃棄物の主要部分の1つであるが、銅(Cu)、錫(Sn)、鉄(Fe)、鉛(Pb)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)などの有価金属

が豊富な二次資源として重要である。金 (Au) や銀 (Ag) などの貴金属も PCB に比較的少量存在する。PCB にはまた、水銀 (Hg)、カドミウム (Cd)、ヒ素 (As) などの毒性の高い金属や、ポリ塩化ビフェニルやクロロフルオロカーボンなどの毒性有機化合物も含まれていることがある。これらの有価金属の品位を考慮すると、低品位天然鉱石と比較して PCB は高品位の地上金属資源とみなすことができる。このことは過去数十年の間に「都市鉱山」という造語の出現をもたらし、特に貴金属成分のリサイクルが目標とされてきた。

このような背景の中、まず PCB 試料に対して本研究では、2 段階の生物湿式製錬学的プロセスから成る新しい代替法による PCB からの Au/Ag リサイクルの可能性を模索した。まず、微生物学的 Fe 酸化反応を組み込んだチオ尿素リーチング (以降、Bio-TU リーチング) により PCB から Au/Ag を浸出 (第一段階) 続いて酸性 PCB 浸出液から Au/Ag をバイオナノ粒子 (Bio-Au/AgNP) として回収 (第 2 段階) することを最終目標とした。この新規プロセスの適用可能性を評価するために、一連の基礎試験および応用試験を行った。

まず PCB 試料調製および特性評価を行った。国内の某リサイクル会社より提供された磁選処理後の PCB 試料を液体窒素中で粉砕、ふるい分けにより粒子径 75 ~ 500 μm を得た。加熱酸分解により PCB 成分は Cu 25%、Fe 1.5%、Ag 0.13% (1.3 kg/ton)、Au 0.014% (140 g/ton) であった。Au/Ag 浸出実験の前処理工程として Cu 浸出条件の最適化を行うために、ケミカルリーチングおよびバイオリーチング実験を実施、比較した。中度好熱性の Fe 酸化古細菌 *Acidiplasma* sp. Fv-Ap および S 酸化細菌 *Acidithiobacillus thiooxidans* から成る mixed culture を用いたバイオリーチングでは、20 days (35°C、初期 pH 1.5) までに 80% の Cu を浸出した (同条件下の無菌対照実験においても 80%)。PCB からアルカリ性物質が溶解し pH が上昇 (pH 4.3) したところから微生物活性が阻害され、バイオリーチングの優位性は認められなかった。このため、これ以降は前処理工程としての Cu 浸出には 1 M H_2SO_4 を浸出剤としたケミカルリーチングを適用した。この前処理により、7 日で 97% の Cu が浸出した (70°C、初期 pH 0)。

次に、Bio-TU リーチング試験への適用に最適な Fe 酸化菌を選抜した。最適増殖温度が異なる計 7 種の超好酸性・鉄酸化細菌 (*Ferrimicrobium acidiphilum* T23、*Sulfobacillus acidophilus* YTF1) および古細菌株 (*Ferroplasma acidiphilum* Y、*Acidiplasma* sp. Fv-Ap、*Acidianus brierleyi*、*Sulfolobus tokodaii* 7、*Sulfolobus metallicus* Kra23) に対してチオ尿素耐性を比較した結果、中度好熱性細菌 *Sb. acidophilus* YTF1 が最も耐性を示したものの (100 mM で部分増殖可)、PCB への感受性が高く、PCB 存在下で Fe 酸化能を示さなかった。一方、中度好熱性古細菌 *Acidiplasma* sp. Fv-Ap は、チオ尿素耐性が前者より低いものの (25 mM で部分増殖可)、PCB 存在下での Fe 酸化能、すなわち、Bio-TU リーチング反応に必要な酸化剤、 Fe^{3+} を継続的に供給する能力を有すると判断した。

したがって、Bio-TU リーチング試験には *Acidiplasma* sp. Fv-Ap を用いた。本株の Fe 酸化能により、PCB の酸化剤として働く Fe^{3+} が持続的に再生、溶液電位 (Eh) 値が 490 ~ 530 mV (vs SHE; 平均値 519 mV) を維持することで、Au-チオ尿素錯体が生成した。これにより、最適条件下 (3% PCB、10 mM チオ尿素、1 mM Fe^{3+} 、 1×10^8 cells/ml、pH 1.5、45°C) で、48 時間以内に 98% の Au が浸出した (無菌対照試験では 64%)。この際、8.4 mM (84%) のチオ尿素が消費され (分解または Au、Ag、Cu 何れかとの錯体形成による)、Au 浸出と同時に 14% の Ag および 55% の Cu がチオ尿素錯体として浸出した。1 mM Fe^{3+} において、チオ尿素濃度 (2, 6, 10, 20, 40 mM) の増加に伴い、反応中の平均 Eh 値 (それぞれ 590, 534, 519, 466, 452 mV) が順次減少し、これが最終的な Au 浸出率 (それぞれ 0.4, 62, 98, 61, 63%) に大きく影響した。これより、Bio-TU リーチングにおいては平均 Eh 519 mV 程度を維持することが Au 浸出の最大化に重要であることが分かった。なお、従来の化学的リーチングでは Au : TU : Fe^{3+} = 1 : 400 ~ 4000 : 20-700 程度のモル比を使用しているのに対し、本手法では Au : TU : Fe^{3+} = 1:300:30 程度で効果を示すことが出来た。

PCB 浸出液からナノ粒子の形で Au^0 を回収することを最終的な目標とし、まずは基礎実験として試薬調製した酸性 Au(III) 溶液からの Bio-AuNP 生成を試みた。超好酸性 Fe(III) 還元従属栄養細菌、*Acidocella aromatica* PFBC を利用した 1 step 反応にて細胞内 Bio-AuNP の回収に成功した。電子供与体としてのギ酸濃度 1、5、10、20 mM にて、平均粒子径 48, 24, 13, 12 nm の Bio-AuNP が、細胞当たりそれぞれ 2.3、17、62、97 個生成した。つまり、ギ酸濃度が高くなるほど、多数の Au^0 核生成が起こる一方、結晶成長が進行しにくいことが分かった。また、 Cu^{2+} を添加すると細胞内酵素反応に阻害がかかり、 Au^0 核形成数が大きく減少した一方、それぞれの結晶成長が促進された。この現象に基づいて、酵素阻害剤と電子供与体を併用し、濃度を適宜調整することによって、Bio-AuNP を 3 段階にサイズ調整することが出来た。つまり、1 mM ギ酸、20 mM ギ酸+ Cu^{2+} 、10 mM ギ酸の使い分けにより、Bio-AuNP の粒子径を 48 nm、26 nm または 13 nm (ほぼ正規分布) に制御することが出来た。最後に、実際の PCB 浸出液 (0.04 mM Au, 0.04 mM Ag, 0.1 mM Cu and 0.8 mM Fe dissolved; pH 1.5) からの Bio-Au/AgNP 回収を試みた。実 PCB 浸出液を対象とした場合、pH の事前調整、高ギ酸濃度の使用、ベースメタルを安定化させるためのキレート剤添加など種々の条件検討が必要であった。pH 2.5 に調整後の上清に細胞および 100 mM ギ酸を添加した場合、91% Au が沈殿したが、Fe 沈殿物 (68% Fe に相当) が細胞表面を覆い Au ナノ粒子の生成が阻害された。電子供与体としてのギ酸濃度を 20 mM に下げることによって、過剰な Fe 沈殿生成を防ぎ (4% Fe に相当) 86% Au が Au-Ag 合金のナノ粒子、すなわち Bio-(Au, Ag)NPs として生成した。完全に Fe の析出を防ぐためには、pH 4.0 に調整後

の上清を使用し、細胞および 20 mM ギ酸に加えて 10 mM EDTA (エチレンジアミン四酢酸:キレート剤)を添加すると効果的であった。この際、61% Au が、Fe を含有しない Bio-(Au, Ag)NPs として回収できた。実 PCB 浸出液からの Bio-AuNP 生成においては、脱 Fe 反応の改善、また、チオ尿素や金属種への微生物細胞の十分な順応を行うことで、更なる反応最適化が望めると考えられる。

また、工業廃触媒試料としては、インドネシアの使用済み水素化分解触媒 (R-FCC) を使用した。Sequential extraction によるキャラクター化の結果、本触媒は、主に酸化アルミニウムおよびゼオライト-Y を支持体とし、触媒の活性成分としてランタン (La) を酸化ランタン (La_2O_3) の形態で含有した。もう 1 つの有価金属、Ni は、もともと原油中の不純物として存在していたものであるが、 Ni_2SiO_4 の形態で存在した。これに続いて、各種無機酸 (HCl , H_2SO_4) および有機酸 (クエン酸塩、乳酸塩、コハク酸塩、シュウ酸塩) にて化学的酸浸出を行い、浸出剤として生物学的に発酵生成した有機酸を使用できる可能性を見いだした。最終的にはインドネシアに豊富に存在する廃バイオマス由来の有機酸を浸出剤として使用することを目的とし、*Aspergillus niger* により発酵生成した有機酸の効果を評価した。培養条件により生成する有機酸の種類や割合が異なったことから、最大の効果を得るためには培養条件を最適化することが必須であることがわかった。最終的に、浸出時間 3 日以内に、74% の La 浸出率が得られた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. Intan Nurul Rizki, Yu Tanaka, Naoko Okibe (2019) Thiourea bioleaching for gold recycling from e-waste. Waste Management 84:158-165
2. Intan Nurul Rizki, Naoko Okibe (2018) Size-controlled production of gold bionanoparticles using the extremely acidophilic Fe(III)-reducing bacterium, *Acidocella aromatica*. Minerals 8:81
3. Intan Nurul Rizki, Tsuyoshi Hirajima, Naoko Okibe (2017) Bioleaching and recovery of gold from e-waste. Proceedings of International Symposium on Earth Science and Technology 2017, p. 387-388
4. Intan Nurul Rizki, Tsuyoshi Hirajima, Naoko Okibe (2017) Microbiological potential for gold leaching and recovery from e-waste. Proceeding of The 14th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH) Vol.4(2) 1901-09-07, p.1-4.

〔学会発表〕(計 7 件)

1. 田中ゆう, Intan Nurul Rizki, 沖部 奈緒子, チオ尿素バイオリーチングによる廃電子基板からの貴金属回収に関する研究, 資源・素材学会, 2019.03.
2. Melisa Pramesti Dewi, Himawan Tri Bayu Murti Petrus, Naoko Okibe, Recovery of rare-earth element from spent hydroprocessing catalyst, International Symposium on Earth Science and Technology 2017, 2017.11.
3. Intan Nurul Rizki, Tsuyoshi Hirajima, Naoko Okibe, Bioleaching and recovery of gold from E-waste, International Symposium on Earth Science and Technology 2017, 2017.11.
4. Melisa Pramesti Dewi, Himawan Petrus, Naoko Okibe, Characterization and Acid Leaching of Spent Hydroprocessing Catalyst for Valuable Metal Recovery, Earth 2017, 2017.09.
5. Intan Nurul Rizki, Tsuyoshi Hirajima, Naoko Okibe, Microbiological Potential for Gold Leaching and Recovery from E-waste, Earth 2017, 2017.09.
6. Melisa Pramesti Dewi, Himawan Petrus, Naoko Okibe, Characterization of Spent Hydroprocessing Catalyst and Its Recycling Feasibility Study for Valuable Metal Recovery, 資源・素材学会, 2017.06.
7. Intan Nurul Rizki, Tsuyoshi Hirajima, Naoko Okibe, Production of Bio-Gold Nanoparticles Using

Extremely Acidophilic Fe(III)-reducing Bacteria, 資源・素材学会, 2017.06.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 <http://process.mine.kyushu-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：平島 剛

ローマ字氏名：Tsuyoshi Hirajima

所属研究機関名：九州大学

部局名：工学研究院

職名：教授（H30 年度末で退職）

研究者番号（8 桁）：00175556

(2)研究協力者

研究協力者氏名：Prof Barrie Johnson 他

ローマ字氏名：バリー ジョンソン 他

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。