

令和 6 年 4 月 16 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H00647

研究課題名(和文)ゼロエミッション付加価値創製型：都市鉱山オーガニックハイドロプロセッシングの開発

研究課題名(英文)Zero-emission value-added hydro-processing of urban mine wastes using organic lixiviant

研究代表者

沖部 奈緒子 (Okibe, Naoko)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30604821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は都市鉱山廃棄物である廃基板(PCB)、各種廃触媒(SC)を対象とし、無害な有機分子(最終的には廃棄有機物から発酵生成できるもの)を金属浸出剤("Organic浸出剤")として利用することを目的とした。PCBからのCu浸出はアミノ酸側鎖の性質により制御され、アミノ酸がCu浸出剤またはCu選択沈殿剤として有効であることを明らかにした。またAu浸出を効率化する新たなアミノ酸と無機浸出剤の相乗効果を報告した。SC浸出においては、クリティカルメタルの選択回収がアミノ酸と有機酸を使い分けにより可能であることを明らかにした。これらの成果を査読付き国際誌に発表し、2件の特許出願を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、これまで学術的に乏しかったアミノ酸の金属浸出剤としての知見を各段に広げ、またアミノ酸側鎖の種類によりCuの浸出剤や選択的沈殿剤として機能が異なることを明らかにし体系的に整理した。また、Auの浸出剤として新規の有機・無機試薬の組み合わせを見出し、Co、Mo、Niなどの有価金属がアミノ酸を利用することで選択的に廃棄物から回収できる目途をつけるなど、新たな学術的知見を提唱した。それだけでなく、各種民間会社からこれらの技術に関する関心を集め、新たな廃棄物試料の提供を受け共同研究に発展するなど、今後の実装の可能性も示唆する社会的意義を見出すものとなった。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to use harmless organic molecules (which can eventually be fermented and produced from waste organic matter) as metal leaching agents ("organic leaching agents") for waste PCBs and various waste catalysts (SC), which are called "urban mine" wastes. Cu leaching from PCBs was controlled by the nature of the amino acid side chains, and amino acids were found to be effective as Cu leaching agents or Cu selective precipitants. In SC leaching, selective recovery of critical metals was achieved by the use of amino acids and organic acids. These results have been published in peer-reviewed international journals and two patents have been filed.

研究分野：湿式製錬学

キーワード：都市鉱山 クリティカルメタル アミノ酸 有機酸 発酵

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

廃電気電子製品(E-waste)や廃触媒等による重金属汚染が途上国を中心に世界中で深刻化している。世界で年間 E-waste は 5000 万 t、石油精製用廃触媒のみでも 20 万 t 廃棄され、年 5% の勢いで増加している。このうち適切にリサイクルされる E-waste は 20% のみで、残りは最終的に途上国まで運ばれ、常態化した“闇”リサイクル(野焼きや水銀等の毒性試薬による金属回収)が現地に甚大な被害を及ぼしている。これら都市鉱山は天然鉱石と比較にならぬほど高品位の有価金属を含有する。

本研究は技術的解決策の 1 つとして新たな都市鉱山処理プロセスを提案する。現状、都市鉱山は天然鉱石と同様に重厚長大で高負荷型の従来プロセスで処理されるが、この様な高価な設備投資/危険試薬使用の途上国への適用は合理的でない。各国の技術/経済格差を問わず導入できるコンパクトかつ高機能な技術を構築するには、都市鉱山と天然鉱石の本質的差異の整理と発想転換が必要である。

### 2. 研究の目的

高品位のレアメタル・貴金属・ベースメタルを含む各種都市鉱山廃棄物を対象とし、バイオマス廃棄物を原料として発酵生成し得る各種の有機分子(アミノ酸・有機酸)を金属浸出剤(“Organic 浸出剤”)として開発することを目的とする。

### 3. 研究の方法

各種有機分子(アミノ酸/有機酸)を金属浸出剤としたリーチング試験を一連の条件下で行うことで、都市鉱山試料中の鉱物組成/金属組成と有効な有機分子種の関連を、荷電・溶解性・pKa 等の物性に基づき体系的に整理し、未知の金属浸出反応機構を解明する。

- ・対象アミノ酸: アラニン、ヒスチジン、バリン、グリシンなどの生体アミノ酸
- ・対象有機酸: 酢酸、クエン酸、アスコルビン酸、コハク酸、乳酸など
- ・対象都市鉱山試料: PCB と各種廃触媒

### 4. 研究成果

#### (1) プリント回路基板 (PCB) からのアミノ酸による金浸出

PCB は貴金属の貴重な二次資源である。チオ硫酸系とグリシン系は最近、Au 浸出系として注目を集めている。しかし、チオ硫酸系では、チオ硫酸濃度を低くすると、溶出した Au の安定性が低下する傾向がある。本研究では、銅-アンモニア-チオ硫酸系(チオ硫酸系)とグリシンまたはヒスチジンを組み合わせて PCB からの Au 浸出を試みみた。浸出率は、チオ硫酸単独系で 47.1%、グリシン単独系で 50.7%であった。グリシン-チオ硫酸系は、ヒスチジン-チオ硫酸系よりも高い Au 浸出能を示し、pH9.3、40 で Au 浸出に相乗効果(93.7%)を示した。この時、Ag 浸出率は 95.3%であり、Al と Fe 浸出は抑制することができた。

さらに、グリシンの緩衝作用により、pH は一定に維持することができた、速度論的に、グリシン-チオ硫酸系における PCB からの Au と Ag の浸出は、拡散制御モデルであることが示唆された。全体として、グリシン-チオ硫酸系は PCB からの Au の溶出に対して相乗効果を示し、浸液中の Au を安定化することができた。グリシン-チオ硫酸を組み合わせたこの新たな浸出系は、天然鉱石や廃触媒からの貴金属浸出にも応用できるであろう。



**Step 1:** Thiosulfate attack on Au, Oxidation of Au, Reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  and formation of Au-thiosulfate complex

**Step 2:** Formation of Au-glycine complex

図1 本研究にて提案した PCB からの金浸出機構

### (2) アミノ酸を浸出剤として廃脱硫触媒からのクリティカルメタル浸出

廃触媒は深刻な環境汚染を引き起こす可能性がある一方で、その高いクリティカルメタル金属品位から、不可欠な二次金属源とみなすことができる。アミノ酸-金属複合体の形成は、自然界でしばしば見られる反応であり、湿式冶金における応用の可能性が予見される。本研究では、アラニンを用いて、廃触媒からの選択的金属浸出に最も効果的なアミノ酸の一種として、最初にスクリーニングした。対象とした廃触媒は  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{S}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  より構成され、Mo 10% および Co 2.4% の品位からなる。逐次 3 段階浸出 (ステップ-1: 45 °C のアルカリ性アラニン浸出、ステップ-2: 70 °C の温水浸出、ステップ-3: 45 °C での 2 回目のアルカリ性アラニン浸出) を実施したところ、アラニンの役割は少なくとも次の 3 つであることが判明した: (i) アミノ酸の緩衝能によりアルカリ性を維持し、Mo の溶出を助ける。(ii) Co-Ala 錯体を形成して Co を選択的に沈殿させる。(iii) Al の不要な溶解を効果的に抑制する。

その結果、金属選択性の高い、富 Co 浸出液 (1%未満の Mo と 79%の Co が溶解し、Al は検出されない) と、富 Mo 浸出液 (96%Mo、19%Co、2.1%Al が溶解) の 2 種類の浸出液が得られた。この研究は、無害なアミノ酸の金属浸出/沈殿剤としての潜在的有用性を明らかにした。

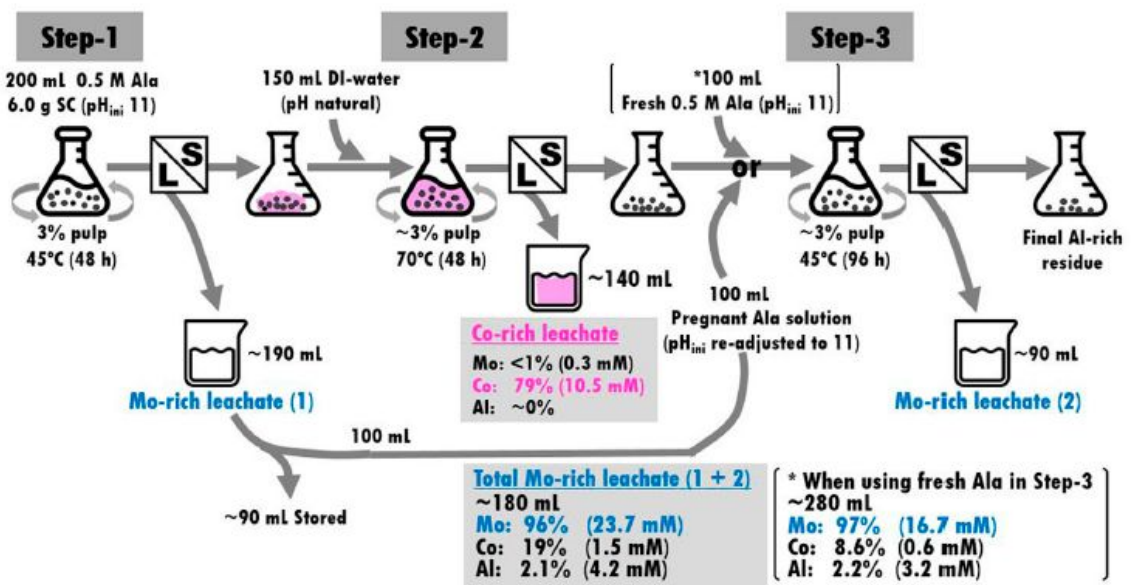


図 2 本研究にて提案した廃触媒の 3 段階浸出プロセス

### (3) プリント回路基板 (PCB) からのアミノ酸による銅浸出

15 種の アミノ酸をスクリーニングしたところ、Cu 浸出挙動の違いにより、高度浸出タイプ (Val, Gly, Ala, Lys, Arg, His)、中度浸出タイプ (Pro, Asp, Glu, Ser, Thr)、沈殿形成タイプ (Asn, Gln, Met, Cys) の 3 つに分類することができた。タイプ A では Cu 浸出 >93% であった。この際、Al は系内が pH 10 程度に維持されることで浸出が抑制され、Val, Gly, Ala 系で <5%、Lys, Arg, His 系では >10% であった。Fe は殆どのアミノ酸種で浸出が抑制され、<1% であった。以上より、最も単純なアミノ酸である Gly 系で Cu 浸出は高効率かつ選択的であり、Val, Ala も同様の効果があったが、これら 3 種は疎水性脂肪族アミノ酸という共通点を持つ。一方で Lys, Arg, His 系は塩基性アミノ酸で共通し、Al を >10% 浸出した。タイプ B では Cu 浸出 <80% で、タイプ A と比較して Cu 浸出は中程度であった。しかし Pro 系では Al <1%、Fe ほぼ 0% と浸出が強く抑制されたため、15 種のアミノ酸の中で最も選択的に Cu 浸出液を得られた。これは唯一のイミノ酸である。また、その他は中性、酸性アミノ酸であるという点で共通していた。最後に、タイプ C は、Al と Fe の挙動はタイプ B と同様であったものの Cu がほぼ浸出せず沈殿が生じた。Asn, Gln は側鎖にアミド基を持ち、Met, Cys は側鎖に S を持つ点で共通しており、これらが沈殿形成を促進する何らかの機構に関わっている可能性がある。

アミノ酸を浸出剤として用いることで、その緩衝作用によりアルカリ度を制御して Al と Fe の浸出を抑制でき、陰イオン化したアミノ酸が Cu と錯体形成することで PCB から選択的に Cu を液相または固相に回収できることが分かった。Cu-アミノ酸錯体を含む複数の金属-アミノ酸錯体は、抗菌剤などの機能性化合物としても知られていることから、アミノ酸リーチングプロセスには、二次的な付加価値を見出させる潜在性もあることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Phann Idol, Tanaka Yu, Yamamoto Sae, Okibe Naoko	4. 巻 10
2. 論文標題 Utilization of amino acid for selective leaching of critical metals from spent hydrodesulfurization catalyst	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 1011518
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fchem.2022.1011518	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Melisa Pramesti Dewi, Himawan Tri Bayu Murti Petrus and Naoko Okibe	4. 巻 10
2. 論文標題 Recovering Secondary REE Value from Spent Oil Refinery Catalysts Using Biogenic Organic Acids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 1-15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/catal10091090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Idol Phann, Sae Yamamoto and Naoko Okibe
2. 発表標題 Selective dissolution of molybdenum and cobalt from spent hydrodesulfurization catalysts using amino acid
3. 学会等名 International Symposium on Earth Science and Technology 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Idol Phann, Sae Yamamoto and Naoko Okibe
2. 発表標題 Selective leaching of molybdenum and cobalt from the spent catalyst by using amino acid
3. 学会等名 MMIJ 2023春大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Idol Phann, Naoko Okibe
2. 発表標題 Alkaline Amino Acid Leaching for Selective Recovery of Molybdenum and Cobalt from Spent Mo/Co-catalyst
3. 学会等名 MMIJ春季全国大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Idol Phann, Naoko Okibe
2. 発表標題 Organic leaching of spent Mo/Co-catalyst
3. 学会等名 International Symposium on Earth Science and Technology 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yu Tanaka, Naoko Okibe
2. 発表標題 Organic leaching of spent oil refinery catalyst for rare metal recovery
3. 学会等名 International Symposium on Earth Science and Technology 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 金及び / 又は銀の回収方法	発明者 沖部 奈緒子、ゴ ディガムワ カスン	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、QP230041	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 コバルト及びニッケルの分離回収方法	発明者 沖部 奈緒子、パン イドル	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、QP230046	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	中野 博昭  (Nakano Hiroaki)  (70325504)	九州大学・工学研究院・教授   (17102)	
研究分担者	菅井 裕一  (Sugai Yuichi)  (70333862)	九州大学・工学研究院・教授   (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------