SPring-8 安全安心のための分析評価研究会（第５回）

環境に関する安全安心のための分析評価

バイオをベースとしたレアメタル・希少資源の回収技術

大阪府立大学 大学院工学研究科
化学工学分野

小西康裕

2011.10.14

我が国における貴金属・レアメタルのリサイクル率

1年間の推定量（2008年データ）	白金	パラジウム	ロジウム	金	インジウム	レアアース
国内市場（トン）・・・①	58	65	9	85	658	21610
現状のリサイクル量（トン）・・・②	16	24	1	34	518	0
現状のリサイクル率（%）・・・②/①	27	36	9	40	79	0

数値データ出典：鉱物資源マテリアルフロー、（独）石油天然ガス・金属鉱物資源機構のホームページ
（http://www.jogmec.go.jp/mric_web/jouhou/material_flow_frame.html）

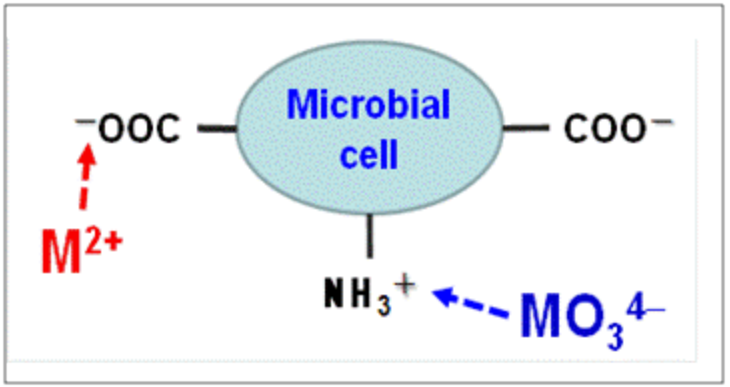
国内の都市鉱山を掘り起こすためには、

希薄状態に在るレアメタル回収に適用できる

“効率の良い、経済的な技術“の確立 が必要である。

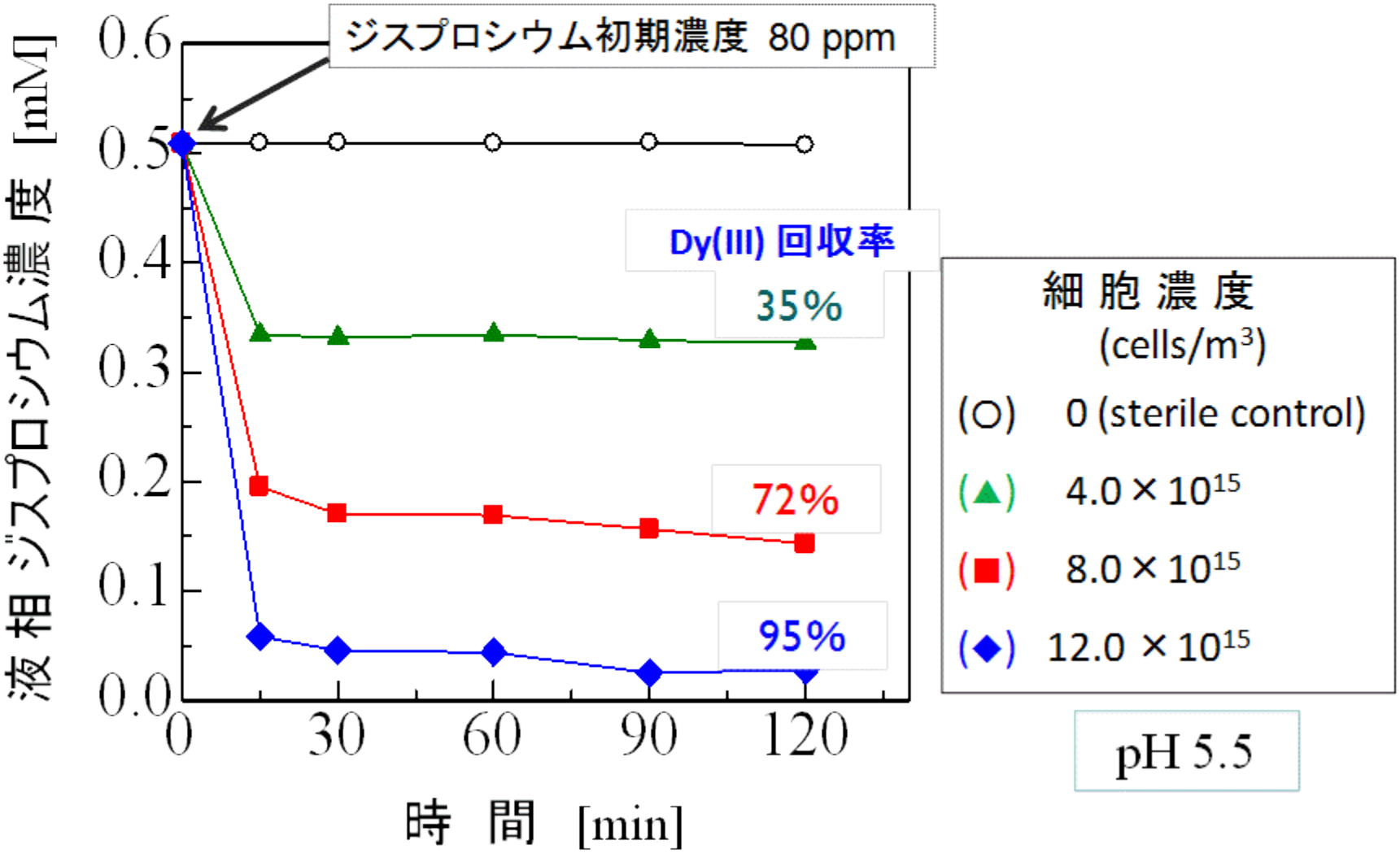
ジスプロシウム、ガリウム、インジウムのバイオ吸着

溶液中のレアメタル
（Dy(III), Ga(III), In(III)）を、



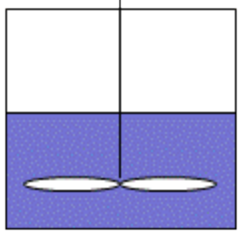
- 微生物細胞（*Shewanella*属）を安価なバイオ材料として吸着剤に利用、
- 室温で迅速（回分操作で10分以内）に、
- 液相から微生物細胞にレアメタルを分離・濃縮
- レアメタル含有細胞を焼成した結果、レアメタル一次濃縮物が生成し、出発溶液（100 ppm）に対する濃縮率が2000倍以上

希薄溶液からのレアアース（Dy(III)）のバイオ吸着
～細胞濃度の影響～



溶液からのインジウム資源化プロセス

初期 In(III) 濃度
100 ppm



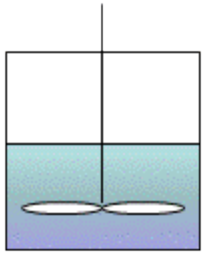
溶液 pH 3.5

＋

S.algae 細胞

細胞濃度：
9.9×10^{15} cells/m^3

固液分離

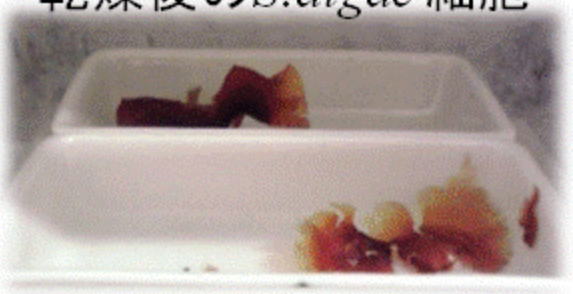


液相 In 濃度
0.231 mol/m^3
(In 回収率 75%)

S.algae（In含有細胞）

乾燥機で乾燥
(50°C, 12h)

乾燥後の*S.algae* 細胞



出発溶液に対する
インジウム濃縮倍率
1600倍（乾燥細胞あたり）

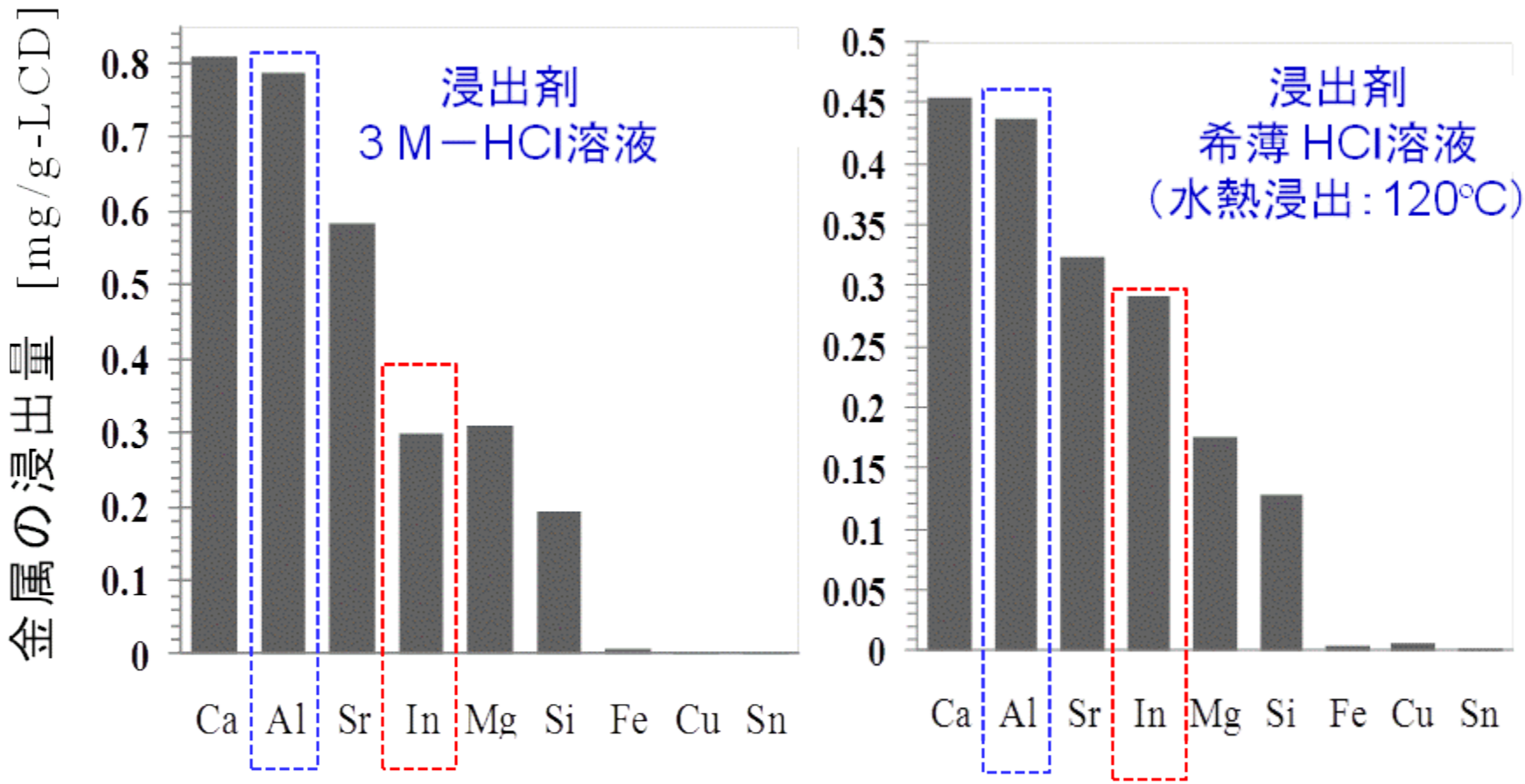
電気炉で
焼成(850℃)

焼成後の粉末試料

出発溶液に対する
インジウム濃縮倍率 6000倍

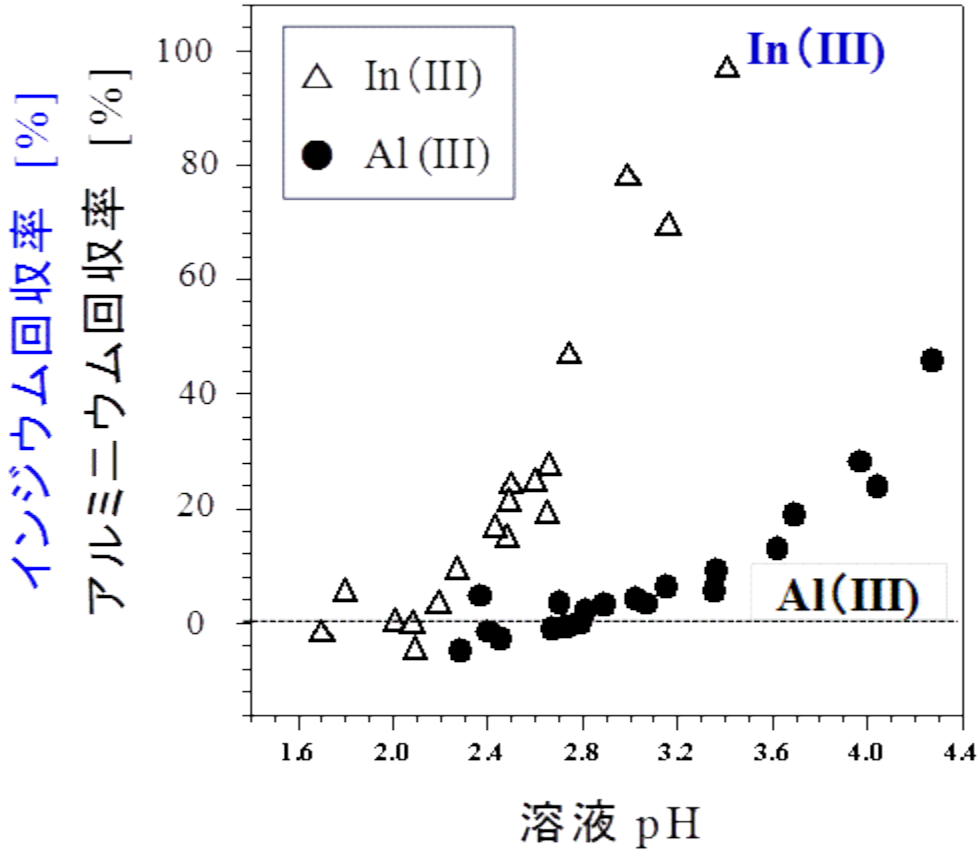
（インジウム含有率：62％）

使用済みLCD（液晶パネル）のHCl水溶液による浸出



- 使用済みPC用LCDを、粒子径1 mm 程度に粉砕し、これを浸出実験に使用
- 浸出実験における固液混合比は、100 kg/m^3（10 %）

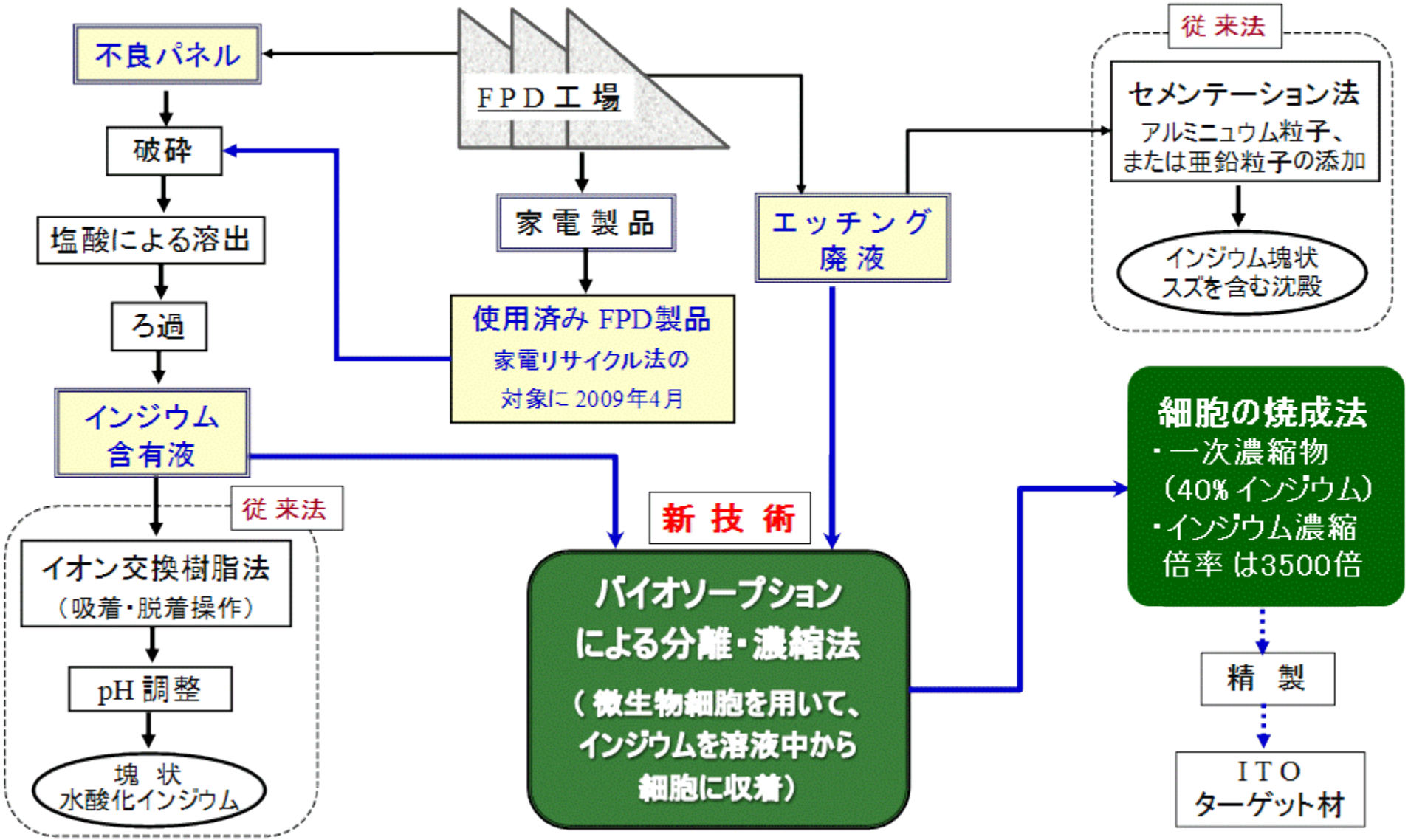
インジウム(III)、アルミニウム(III)のバイオ回収に及ぼす溶液 pH の影響



- 初期金属濃度:
  $0.5\ mol/m^3$
- *S. algae* 細胞濃度:
  $4.0 \times 10^{15}\ cells/m^3$

使用済み液晶パネルの塩酸浸出液を対象に、
バイオ回収実験をバッチ(回分)操作で行い、
インジウムを選択的に、分離・濃縮できる操作条件を確立

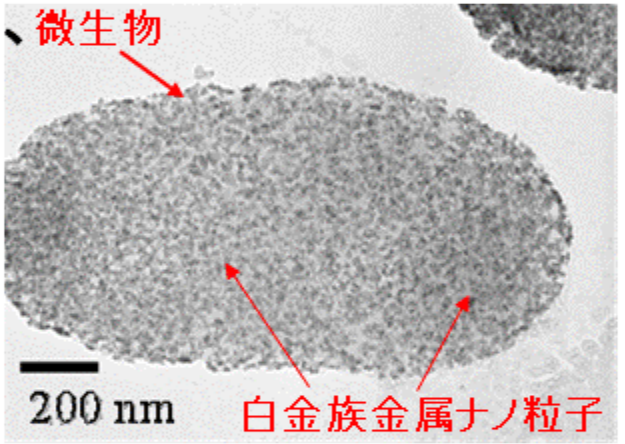
FPD(フラットパネルディスプレイ)製造に係るインジウム廃棄フロー



インジウムが、効率的かつ経済的に回収できる 環境調和型プロセスの開発

貴金属のバイオミネライゼーション
（微生物による還元・析出）

溶液中の レアメタル（白金族金属、金）を、



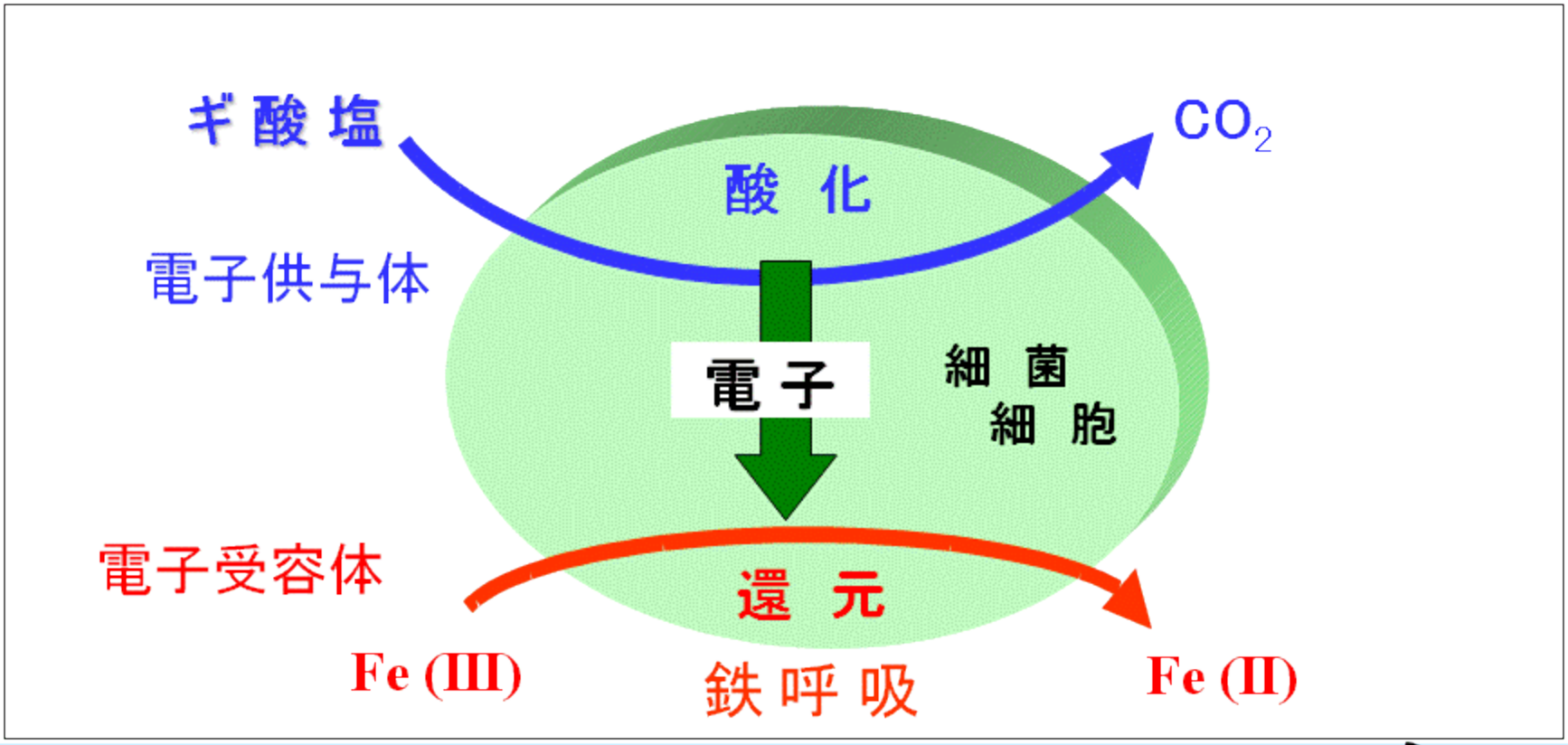
ナノサイズのパラジウム粒子（黒い粒々）を作り出した細菌

- 室温で迅速（30分）に、
- 液相からワンステップで、
- 微生物細胞に分離・濃縮・粒子化

  （分離・濃縮 ＋ ナノ材料合成）

- 貴金属触媒としての応用（燃料電池用など）

鉄(III)ー還元細菌 （*Shewanella*属）



$Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}$ $E^0 = 0.77$ V

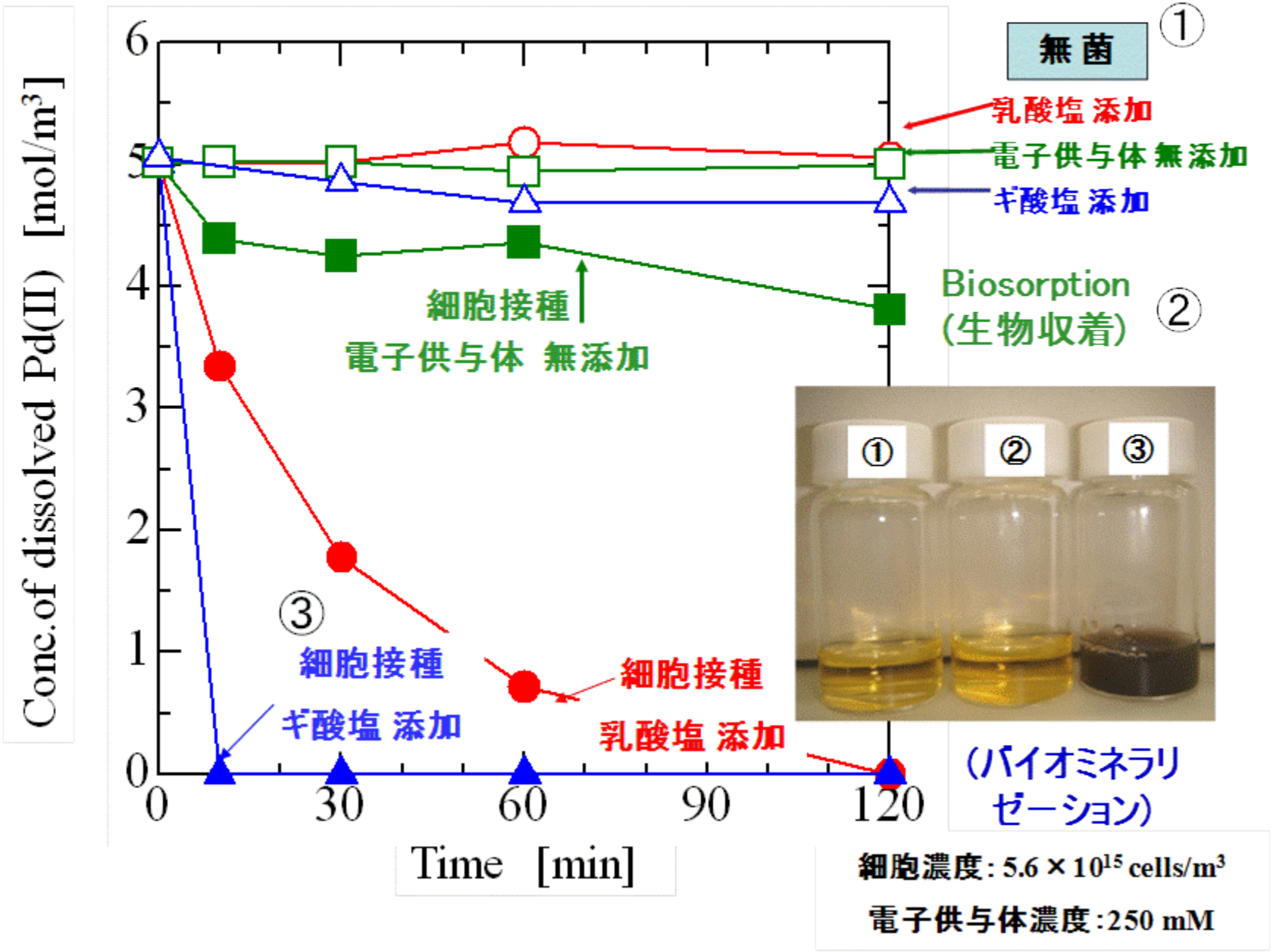
$AuCl_4^- + 3\,e^- \Leftrightarrow Au + 4\,Cl^-$ $E^0 = 1.00$ V

$PtCl_6^{2-} + 4\,e^- \Leftrightarrow Pt + 6\,Cl^-$ $E^0 = 0.73$ V

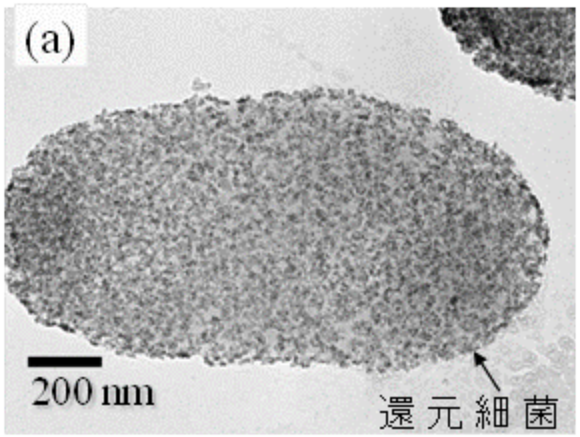
$PdCl_4^{2-} + 2\,e^- \Leftrightarrow Pd + 4\,Cl^-$ $E^0 = 0.62$ V

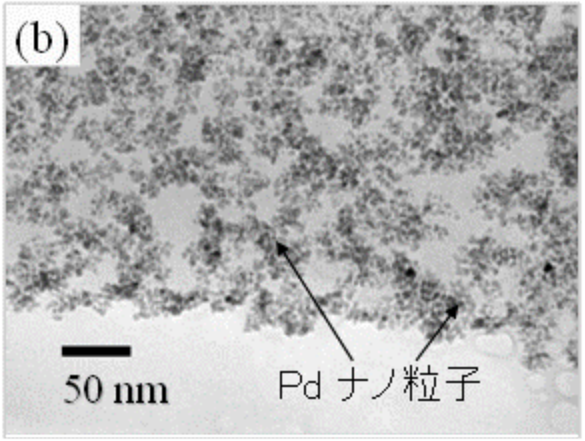
嫌気性

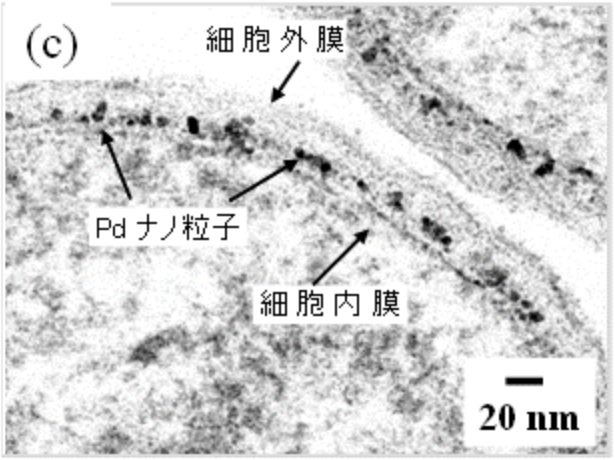
パラジウム(II) イオンのバイオ還元・析出条件



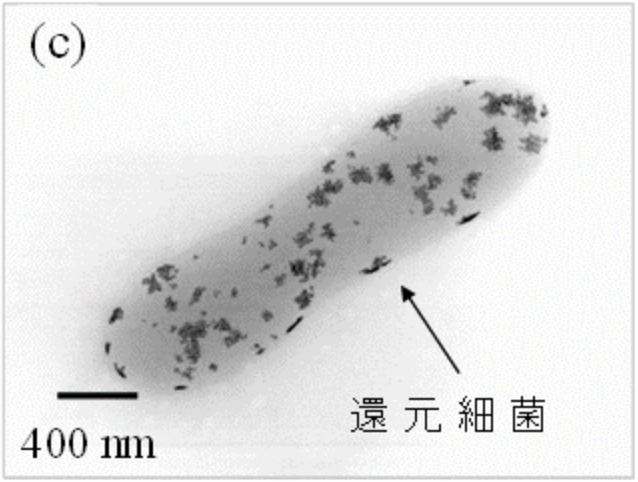
還元細菌とパラジウム粒子



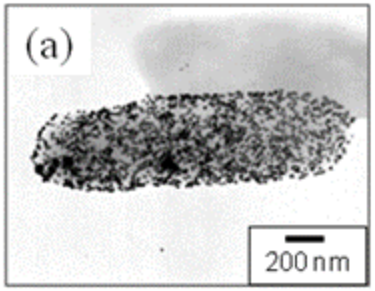


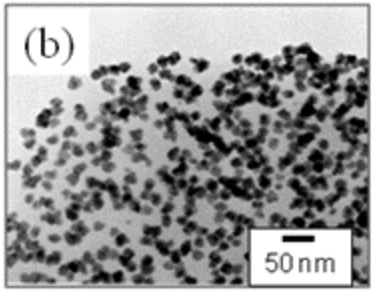


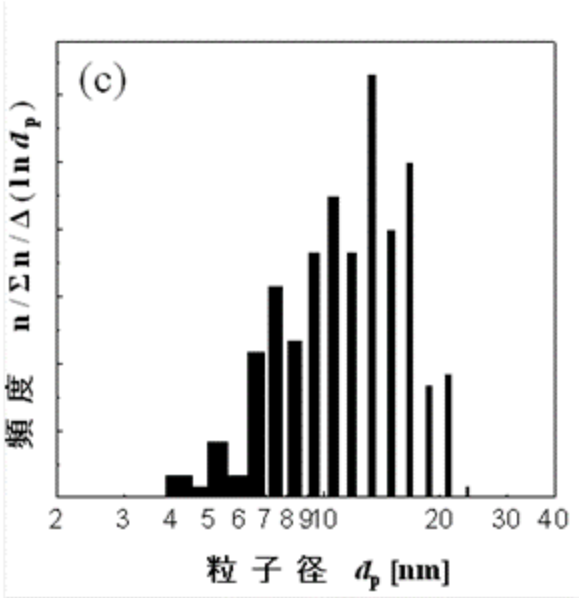
還元細菌と白金粒子



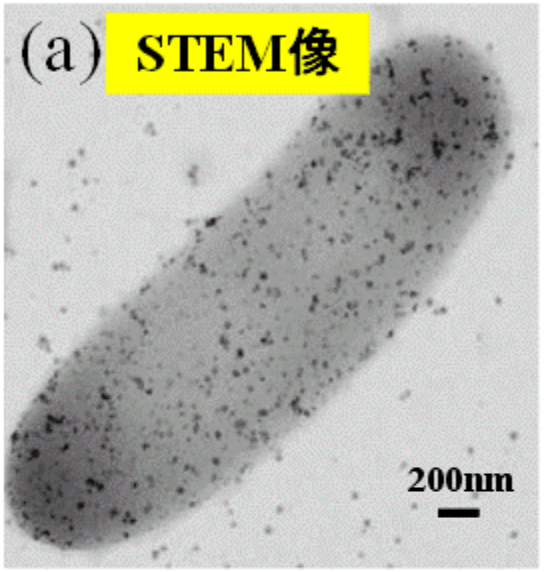
還元細菌と金粒子

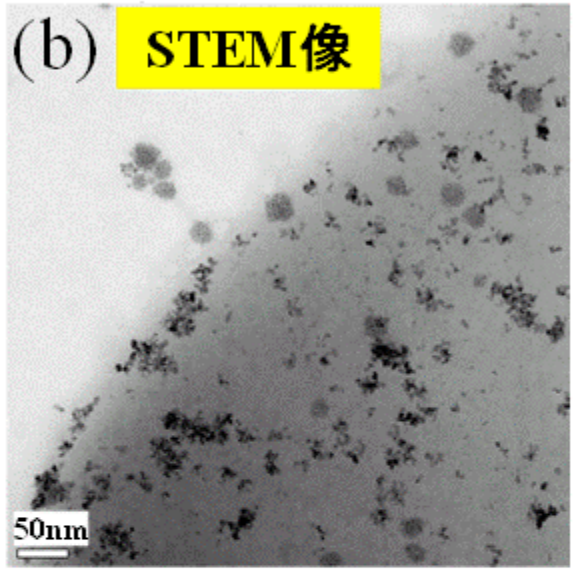


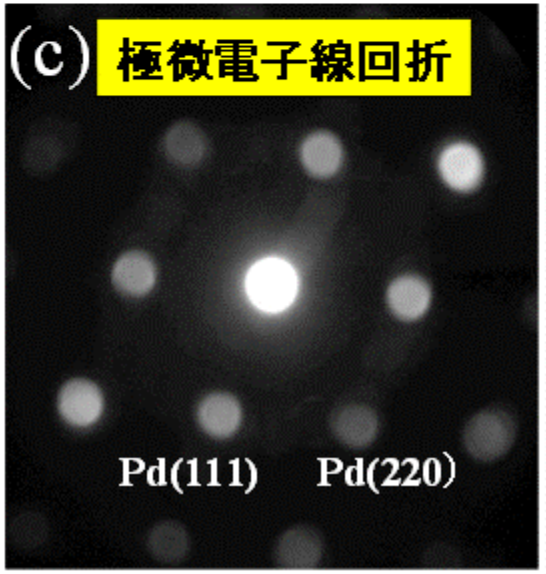


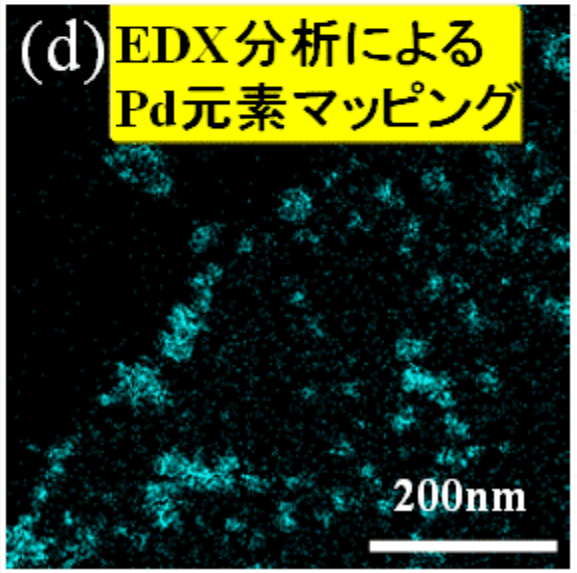


Pd(Ⅱ)イオンのバイオ還元・析出
～パラジウム粒子の性状評価 ～









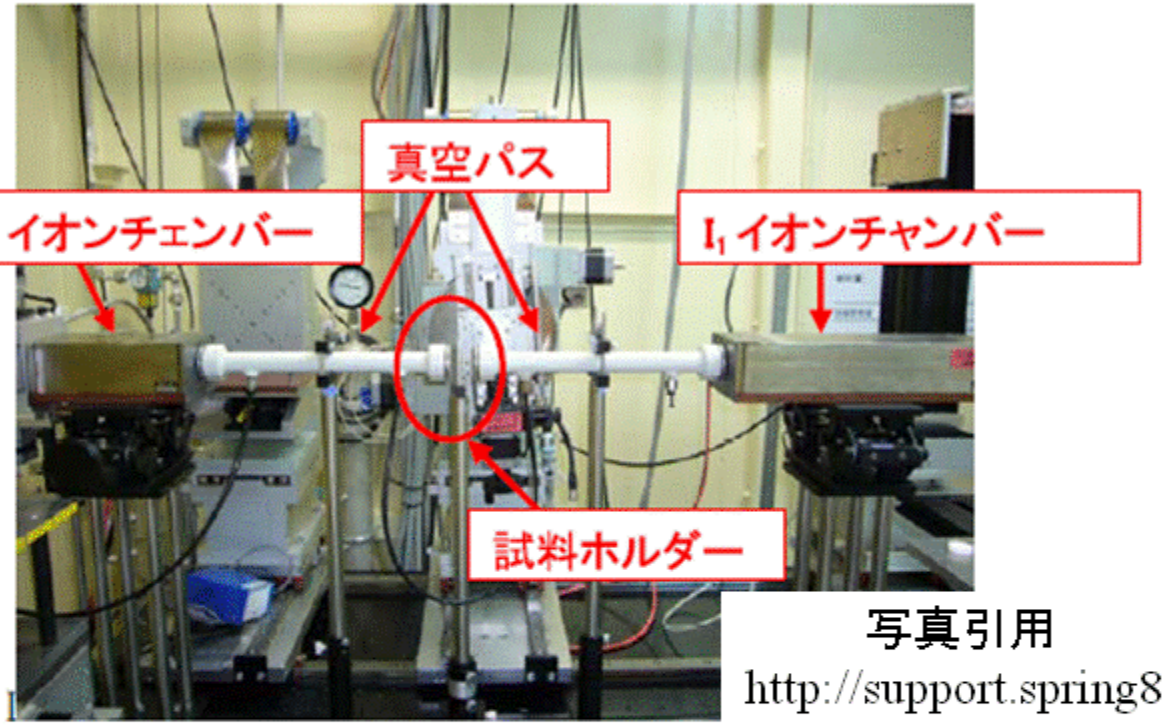
大型放射光施設SPring-8におけるXANESスペクトル測定

細胞内パラジウムの

存在状態（酸化数）

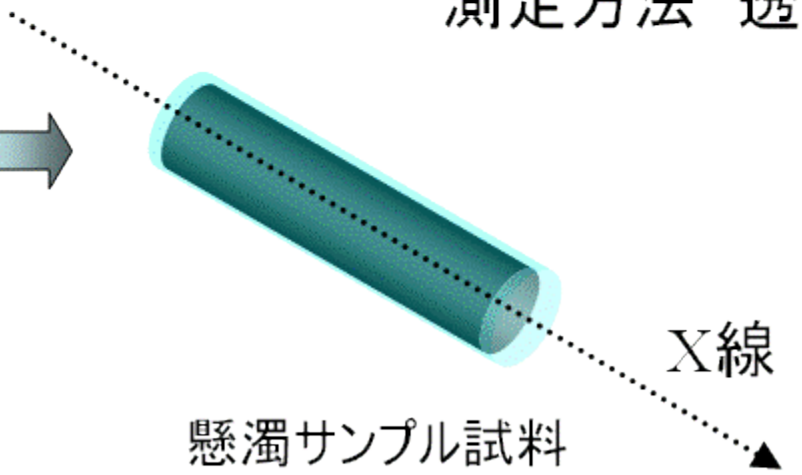
を直接的測定

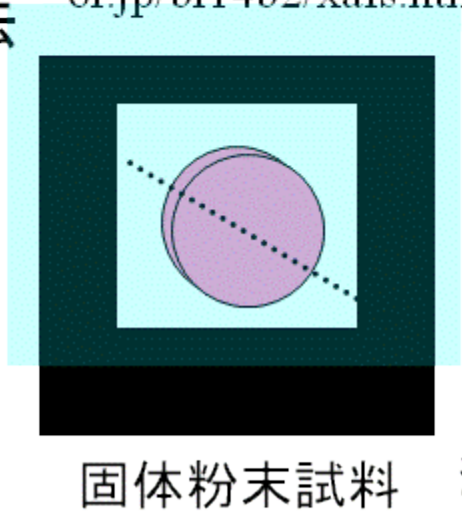
（液相懸濁バクテリア
細胞を対象に測定）



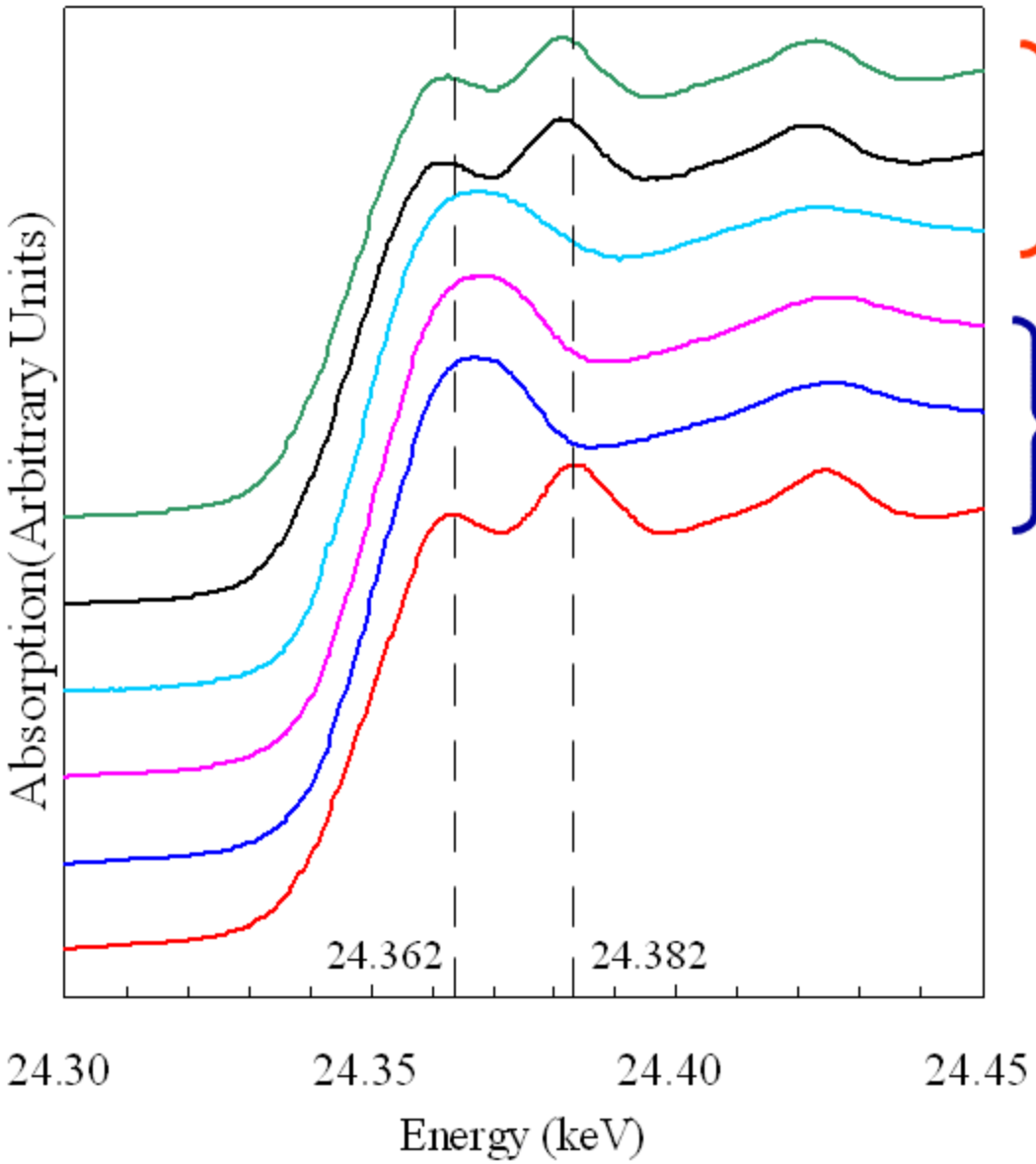
写真引用
http://support.spring8.or.jp/bl14b2/xafs.html

測定方法　透過法





Pd(II)水溶液に接種した細菌細胞に対する パラジウムのXANESスペクトル（SPring-8で測定）



細菌細胞

- 乳酸塩
- ギ酸塩
- 電子供与体なし

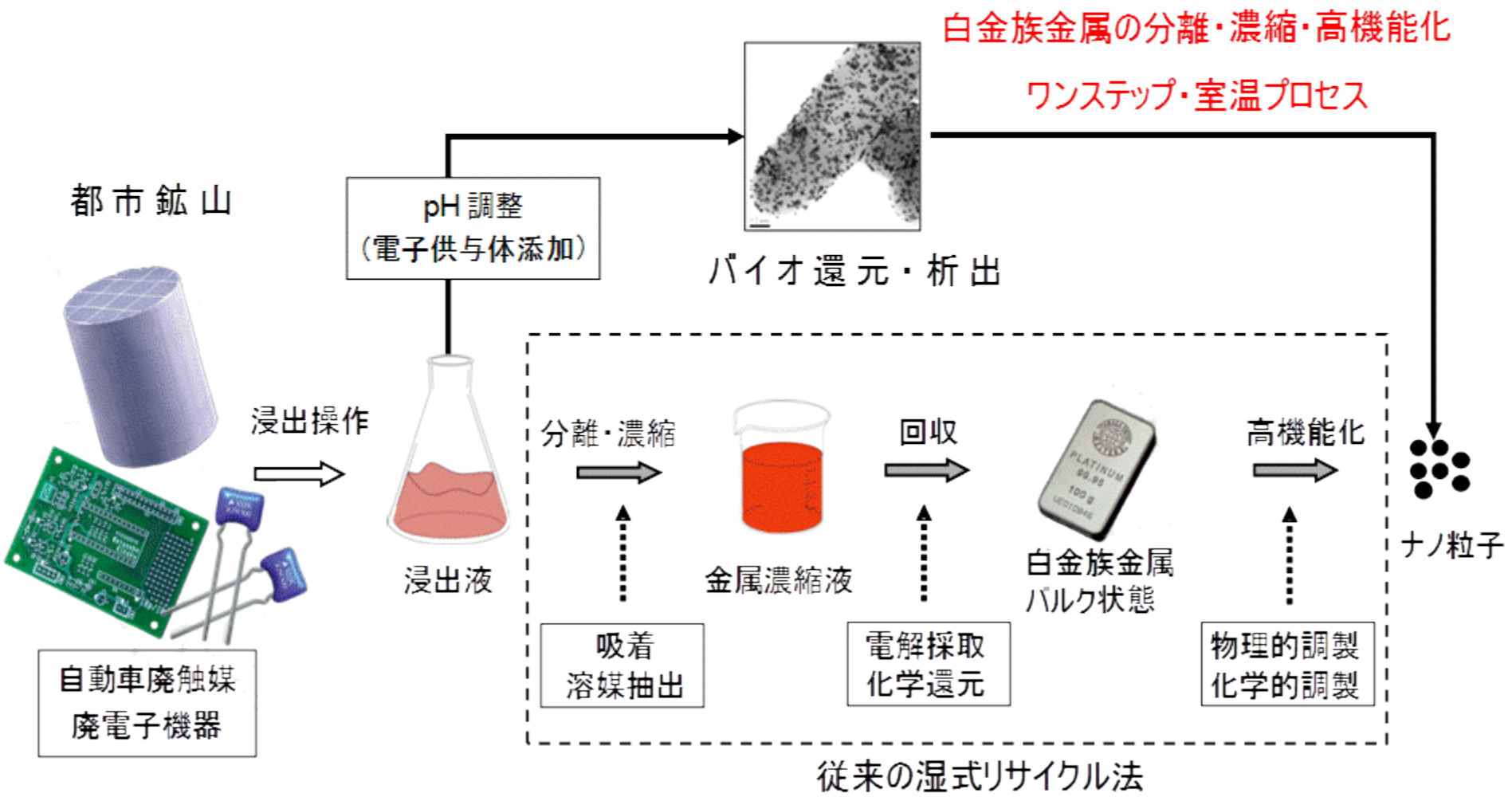
標準物質

- Na_2PdCl_4(aq) 乳酸塩
- Na_2PdCl_4(aq) ギ酸塩
- Pd(0) 金属

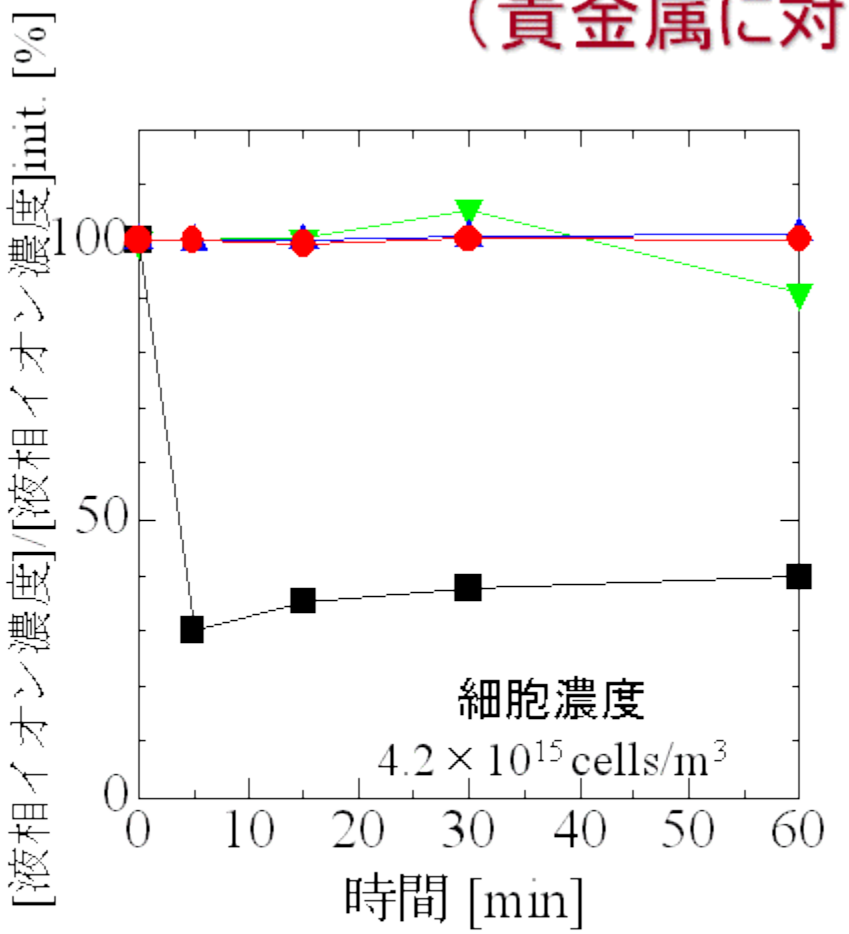
電子供与体（乳酸塩、ギ酸塩）の存在下で バイオ還元Pd (II) → Pd (0) を実証できた

リサイクル技術としての特徴と課題

～新技術と従来技術による貴金属のリサイクル～



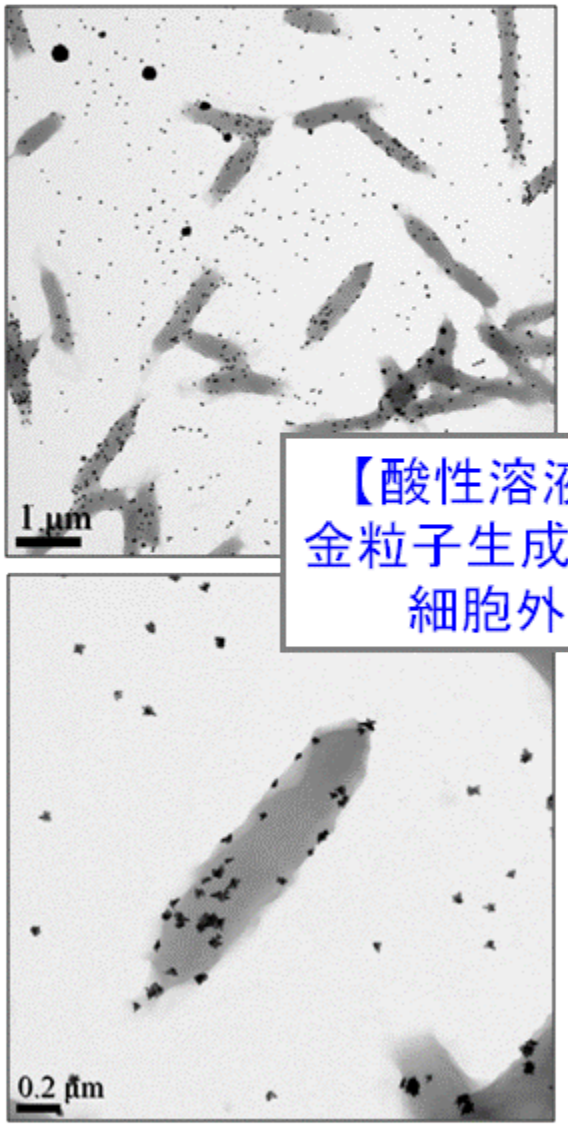
プリント基板浸出液（pH 1）からの金のバイオ回収
（貴金属に対する選択性）



溶液中での各金属の初期濃度

(■) Au(III): 0.023mM (●) Cu(II): 22.4mM

(▲) Ni(II): 4.71mM (▼) Zn(II): 0.029mM



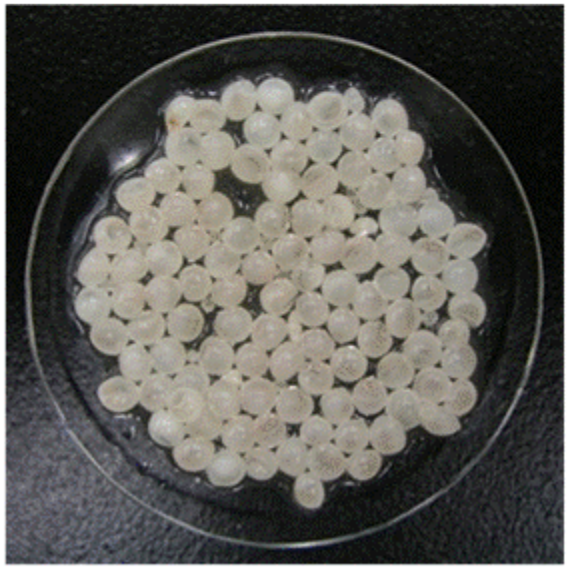
【酸性溶液】
金粒子生成場は
細胞外

細菌カプセルによるパラジウム(II)のバイオ還元回収

【産業界(森下仁丹)と大阪府立大学(小西研)の共同研究】

- これまでは、「処理溶液中に微生物をそのまま投入」という単純な方法
- 「微生物を金属イオン透過性皮膜を有するカプセルに内包する」というアイデア

細菌カプセル
(カプセル直径 3 mm)



パラジウムを取り込んだ
細菌カプセル

新バイオ技術の特長

- **環境バイオテクノロジーとしての期待**
  - 従来のレアメタル回収技術に比べて、エネルギー使用量と物質の消費量を、さらにCO_2発生量までも大幅に削減できる。
- **ナノテクノロジーとしての期待**
  - 単なるレアメタルの回収方法だけではなく、常温・常圧での無機ナノ粒子の新規調製法として展開できる。
- **分散型社会でのレアメタルのリサイクルに貢献**
  - コンパクトな本バイオ技術は、地域での都市鉱山の掘り起こしに適している。
  - 国内だけでなく、東アジア諸国でのレアメタル循環にも寄与する。
- **世界に先駆けて、優れたレアメタル回収技術を開発**
  - レアメタルの資源外交を優位に進め、国内産業の国際的競争力を維持・強化することにも繋がる。