

多様なベースメタルやレアメタルを選別・回収できる バイオ技術の展開—アーミング微生物の構築¹

植田 充美^{2*}・黒田 浩一²

Development of Bio-arming Technology for Selective Adsorption of Various Metals Including Rare Metals – Construction of Arming Microorganisms

Mitsuyoshi UEDA^{2*} and Kouichi KURODA²

Div. Appl. Life Sci., Grad. Sch. Agric., Kyoto University

Abstract

The genetic engineering of microorganisms to adsorb metal ions is an attractive method to facilitate the environmental cleanup of metal pollution and to enrich the recovery of metal ions. For the recovery of metal ions by microorganisms, cell surface design is an effective strategy for the molecular breeding of bioadsorbents as an alternative to intracellular accumulation. The cell surface display of known metal-binding proteins/peptides and the molecular design of novel metal-binding proteins/peptides have been performed using the cell surface engineering which we have developed. The adsorption of specific metal ions, including rare metal ions, is the important challenge for the practical recovery of metal ions. The strategy of protein design and its cell-surface display is the promising molecular breeding of bioadsorbents with various metal-specific adsorption abilities, based on a single species of microorganism without isolation from nature.

Key words: Arming Technology, Cell Surface Engineering, Bioadsorption, Rare Metals, Bioremediation

1. 緒 言

世界の文化や文明が変化していくとき、生活に密接する金属の革命や主要金属の交代があることは歴史がよく物語っている。石器・土器から青銅器の時代をすごしてきた世界各地域の古代文明は、現トルコに位置するヒッタイト民族の開拓した鉄器によって一変することになった。この鉄を支柱とする文明は、現在も延々と続いている。このような鉄や銅は、亜鉛やアルミニウムなどとともにベースメタルと言われ、生活と密着した金属である。金や銀など古来からの宝飾品としての貴金属も一種の生活と関連した金属である。周期表でも周知のように、その後、多くの金属の発見により、それらと鉄との融和による文化・文明の進歩が進んできた。さらに、近年大きく注目されている希少資源レアメタル（31種、レアアース17種）は、我々の健康・経済あるいは国家間外交にまで関わってきており、非常に重要な物質となってきた。レアメタルは自動車、

1. 平成25年6月20日 本会第130回例会において発表
2. 京都大学大学院農学研究科 応用生命科学専攻

平成25年3月21日受理

*e-mail: miueda@kais.kyoto-u.ac.jp

液晶テレビ、携帯電話など様々なハイテク進化の時代への変化に必要不可欠な素材であり、レアメタルの安定供給は世界の科学技術の発展にとってもはや死活問題ともなつてきており、レアメタルパニックや新しい元素戦略など最優先資源課題が押し寄せている。しかし、一方では、皮肉にも、現代社会では、重金属による環境汚染が深刻さを増してきており、環境や水資源の浄化が声高に世界を席巻している。日本では、足尾銅山に始まり、水俣や神通川での重金属汚染事件を契機に、要求されている環境排水基準は厳しくなっており、環境浄化や水資源の確保の重要性も浸透してきている。

2. レアメタルの現状

日本が、科学技術立国として、また、自然と共生した安心安全な持続社会構築をリードしていくためには、環境適合技術によってグローバルで適正な金属元素マネジメントが求められている。

科学技術立国日本を支える資源としてのレアメタルは、BRICsなどの経済発展による需要の大きな増加と特殊な機能を有する電子機器の開発に伴う急激な需要の増加、さ

らに、それにともなう更なる先進市場の要求により、国際価格が跳ね上がっている。日本の備蓄金属も底をつくリスクがあるなどハイテク産業への影響は計り知れない。したがって、日本だけでなく、世界の現代社会や未来社会のアキレス腱とも言われている!。このような状況の中、レアメタル類を自然界から効率よく集める技術や、廃棄された製品や排水中などから効率よく回収してリサイクルできるような技術の確立が急務となっており、物理化学的な手法と比べてより安価で有効であることから、生物機能を有効に利用して浄化を行う「バイオレメディエーション」が大きな可能性を秘めた技術として注目を集めている²³。

レアメタルに関しては、日本では、海外からの供給が困難になった場合に備えて、Ni (23.3 日分備蓄)、Cr (30.4 日分備蓄)、W (21.2 日分備蓄)、Mo (21.0 日分備蓄)、Co (24.2 日分備蓄)、Mn (31.8 日分備蓄)、V (21.4 日分備蓄) の 7 種類が国家備蓄されてきている(ちなみに、石油は、91.0 日分備蓄)。しかし、アフリカ諸国、中央アジアや南米諸国など政情不安定な国への偏在性が高く、価格は世界情勢に大きく影響されるなど、日本の経済活動において重要なにも関わらず、その供給構造は極めて脆弱で輸入に完全依存している。そこで、安定供給のために、電子機器などの加工品を再生資源とするリサイクル技術が非常に重要な課題となってきた。

リサイクル技術の対象である原料は都市ごみである。大量に投棄・廃棄される家電製品を再生資源とみなす「都市鉱山」という概念は、1980 年代に、東北大学の南條道夫教授によって提唱された。国内に蓄積されリサイクルの対象となる金属の量として「都市鉱山」を算定すると、日本は世界有数の資源大国に匹敵するとも言われている。都市鉱山は天然鉱山よりも金属含有量が非常に高いというリサイクルからみれば、大きな利点をもつ。このように、レアメタルでは、世界トップの資源大国として、垂れ流しで無駄に使い放置するのではなく、リサイクルの重要性が認識されねばならない。

3. 日本発信の新しい 環境リサイクルバイオテクノロジー

都市鉱山として世界トップの高濃度鉱脈を有するわが国としては、レアメタルを自然界から効率よく集める技術だけでなく、廃棄された製品、排水中などから効率よく分

離・選択的回収する技術を開発することが非常に重要な課題であるため、従来の技術では、特に手に負えない点、すなわち、濃縮回収と選択特異的な個別回収に、新しい革新的な技術、微生物を吸着剤とする「バイオアドソーベント」の開発への期待が大きい。

生物は環境中の金属濃度に関わらず生体内の金属濃度をある一定の範囲に留めておくシステムを備えている。このシステムの中で、金属イオンを認識して情報伝達を行ったり、無毒な形に封じ込めたりするタンパク質が働いており、バイオアドソーベントではこのような生物の金属認識・結合能を用いるのである。また、微生物と金属イオンとのかかわりの中でも、吸着という相互作用に着目すると、(1)細胞表層における吸着と(2)細胞内に取り込まれた後の細胞内タンパク質への吸着(細胞内への蓄積)の 2 つの吸着が行われており、バイオアドソーベントの開発では細胞内への蓄積を強化する試みがなされてきた。ところが、吸着した後の金属イオンの回収を考えると、細胞を破碎しなければならず困難を伴う。一方、細胞表層における吸着は、吸着に要する時間も短く、回収の際にも細胞を破碎する必要が無いため、一度吸着に用いた細胞も再利用して吸着に用いることも可能であると考えられる。バイオ技術は従来の細胞内に金属イオンをより多くため込ませようとする試みが中心となっており、細胞内に蓄積させた重金属イオンをどのように取り出して有効利用していくかという、限りある資源のリサイクルも考えていく環境リサイクルバイオテクノロジーの展開が課題である。

4. 1つの微生物だけで、オプション可能な バイオ・アーミング技術（細胞表層工学）

近年、細胞表層を用いる考え方方が急速に広まるとともに、生物の細胞表層デザインを可能にしたアーミング技術(細胞表層工学技術)が確立されてきたことによって、バイオレメディエーションの新技術として細胞表層をデザインした新しいバイオアドソーベントが開発されつつある。細胞表層を使った新しい金属イオン吸着システムは、有害重金属の吸着・回収だけでなく、レアメタルの回収にも威力を發揮し、「メタルバイオテクノロジー」隆起の発火点となり、未来型社会の先導的バイオ技術としてリサイクルバイオテクノロジーは期待されてきている。このような細胞表層に様々な機能性タンパク質・ペプチドをアンカリングさ

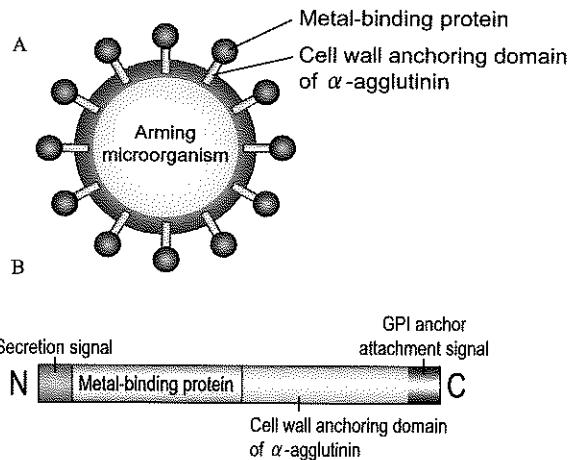


Fig. 1 Cell surface engineering
A: Illustration, B: Construction

することによって集積提示（分子ディスプレイ）を行い、細胞表層をデザインする「細胞表層工学」という新しいバイオ技術（アーミング技術）の確立によって実現可能となった⁵⁹。実際、細胞表層工学技術によって、これまでにない新たな機能を付与したアーミング細胞が作製されてきている。この技術において、細胞表層に局在するタンパク質の分子情報を基に、これを提示させる目的のタンパク質に融合させることによって、細胞表層への集積提示を行う。我々の開発してきた酵母ディスプレイ（アーミング）法では、酵母が元来持っている α -アグルチニンと呼ばれる性凝集に関わる細胞表層タンパク質の N 末端の分泌シグナルと C 末端の GPI アンカー付着シグナルを含む細胞壁アンカリングドメインを用いることによって、細胞表層提示に成功している(Fig. 1, 2, 3)。そこで、水圧中から金属イオンを吸着・回収リサイクルするための細胞表層デザインとして、金属イオン吸着能をもったタンパク質やペプチドの細胞表層提示を行い、様々な金属イオンを細胞表層上で吸着・回収することのできるバイオアドソーベントの分子育種が行われた(Fig. 4)。細胞表層工学によるバイオアドソーベントの創製では、微生物を金属イオン吸着分子の生産者としてだけではなく吸着分子の担体として用いることによって、吸着分子の生産と担体への結合という二段階のプロセスを同時にを行うことができる。しかも、微生物を培養するという簡便な操作だけでこれを自動的に行うことなどが可能である。したがって、一晩培養するだけで大量のバイオアドソーベントを用意することができ、これをそのまま金属イオン吸着に利用することができるのである。ここ

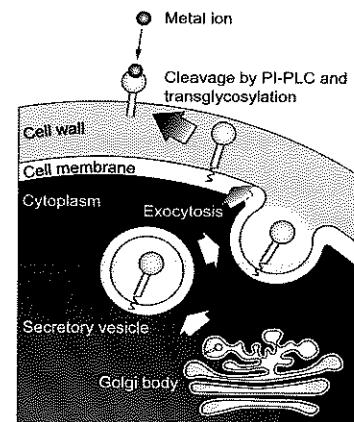


Fig. 2 Mechanism of cell surface display



Fig. 3 Image of arming yeast cells

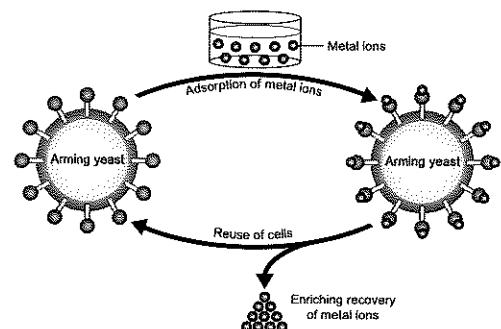


Fig. 4 Illustration of recovery of metals by ariming yeasts

で用いている酵母は真核微生物であるため、タンパク質の品質管理機構を備えており、遺伝子配列が分かっている全ての金属イオン吸着タンパク質・ペプチドを細胞表層提示させることができるといった大きな利点をもつ。そのため、様々な種類の金属イオンに対するバイオアドソーベントの創製が期待できる。また、この技術は遺伝子を改変する技術との共役により、一つの酵母や微生物の細胞表層のアーミングタンパク質を自在に変えることができるという大きな利点がある。このアーミング技術によって、様々な機能性タンパク質を細胞表層にディスプレイすることが

可能になり、これまでにない新たな機能を付与したアーミング細胞が作製されている^{7,10,11}。

4.1 ベースメタルやニッケルを選択的に吸着する

アーミング技術^{12,13}

2価重金属イオンをターゲットとし、これを吸着するとのできるペプチドとしてヒスチジン6量体(His)₆を、タンパク質としてメタロチオネインをディスプレイした。(His)₆はアミノ酸のヒスチジンが6つ連なったペプチドである。また、メタロチオネインは生体内の2価重金属イオンの恒常性維持に関わっており、高含量のシステイン残基を介して過剰な重金属イオンを吸着し、封じ込めるによってその毒性から細胞を守る役割を果たしている。そこで(His)₆、メタロチオネインを細胞表層ディスプレイするための融合遺伝子を構築し、パン酵母 *Saccharomyces cerevisiae* に導入して発現させ、タグに対する抗体を用いた蛍光抗体染色を行った後、蛍光顕微鏡により実際に細胞表層へのディスプレイを確認した。上記のように細胞表層ディスプレイが確認できたので、実際に重金属イオン吸着を行った後、化学的処理によって吸着した重金属イオンの脱着・回収を行い、回収溶液中の重金属イオン濃度を測定することによって、吸着・回収能を評価した。その結果、(His)₆ディスプレイ酵母では銅、ニッケルイオンの吸着・回収能が増大し、メタロチオネインディスプレイ酵母ではカドミウムイオンの吸着・回収能が増大した。さらに重金属イオン含有培地での生育を調べたところ、興味深いことに野生型酵母では生育することのできない濃度の重金属イオン含有培地においても生育することができ、細胞表層での吸着能を増大させることにより、細胞に重金属イオン耐性を賦与できることが分かった。

4.2 レアメタルモリブデンを選択的に回収する

アーミング技術^{14,15}

レアメタルを含めた微量元素の中には生体中の金属タンパク質の補因子として様々な酵素反応に不可欠な必須微量元素が存在する。必須微量元素が特異的に認識され取り込まれることによって、金属タンパク質は正常に機能することができ、このような金属タンパク質が備えている金属認識・結合能力を利用することができる。レアメタルの中でも国家備蓄の対象となっているモリブデンは硬強度、耐熱性等があり、特殊鋼、電子部品、触媒、潤滑剤等に用いられているため、産業上有用性の高い金属であり、その

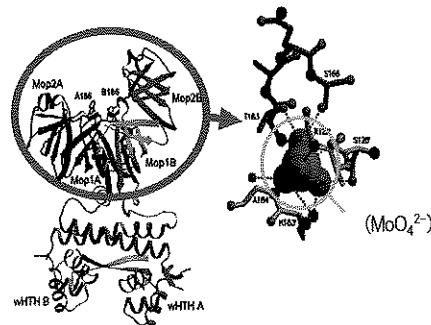


Fig. 5 Structure of molybdate-binding protein

吸着・回収システムの構築が期待されている。細胞表層ディスプレイするモリブデン吸着分子として、ヒトや植物をはじめとする様々な生体中にはモリブデンを補因子として働くモリブデン結合型タンパク質が存在するため、これらのタンパク質に着目し、そのモリブデン認識・結合能力を利用した。大腸菌では、外界中に存在するモリブデンを取り込むトランスポーターの発現を制御する転写因子としてModEというタンパク質が存在しており、モリブデン酸イオン(MoO₄²⁻)を認識・結合することが知られている(Fig. 5)。

ModEタンパク質はN末端領域にDNA結合ドメインを持ち、C末端にモリブデン酸イオン結合ドメインを持つ全長262アミノ酸のタンパク質である。大腸菌ゲノムDNAからModEタンパク質全長をコードするDNA断片を取得し、アーミング技術の基になる融合遺伝子を構築後、酵母にて発現させた。蛍光抗体染色によってModEタンパク質の細胞表層ディスプレイを確認できたため、ModEディスプレイ酵母を用いてモリブデン吸着試験を行った。吸着反応後、溶液中に吸着されずに残存しているモリブデン量をICP-MSにより測定したところ、ModEディスプレイ細胞によるモリブデン吸着が確認された。溶液のpHを7から13に変化させるとモリブデンによる脱着・回収の可能性が示唆された。

4.3 タングステン選択回収するアーミング技術^{15,16}

モリブデン以外に唯一同族元素であるタングステンにも吸着能を持つ吸着触媒に変えるために、ModEの金属認識部位のアミノ酸残基を改変して特異性を向上させたアーミング酵母の構築を試みた。ModEタンパク質は金属認識部位において6つの水素結合によりモリブデン酸イオンを結合している。そこで、ModEに選択的吸着能を付与するため、モリブデンとタングステンのサイズの違いによ

つて金属認識できるよう水素結合に関与する3つのアミノ酸残基に着目し、変異を導入することによって金属結合ポケットのサイズを改変した。site directed mutagenesisによつてアミノ酸変異を導入し、ModE変異体の細胞表層提示を行つた。具体的には4種のModE変異体S126T(126番目のアミノ酸をセリンからトレオニンに改変)、R128E(128番目のアミノ酸をアルギニンからグルタミン酸に改変)、T163S(163番目のアミノ酸をトレオニンからセリンに改変)、T163Y(163番目のアミノ酸をトレオニンからチロシンに改変)を細胞表層提示した。100 μMのモリブデン酸、100 μMのタングステン酸を両方含んだ水溶液(pH5.4)に構築したModE変異体提示酵母を加えて吸着実験を行つた後、ICP-MSを用いて吸着能を測定した。その結果、T163Y変異を導入したModEディスプレイ酵母はタングステンを吸着する一方で、モリブデンは吸着しないことが分かり、ModEへの変異導入によってタングステンを特異的に吸着するアーミング酵母を創製することができた(Fig. 6)。

このように、多様なレアメタルやレアアースに対して、アーミング技術の柔軟性はゲノムには存在しない、それぞれのレアメタルやレアアースに選択的に対応する新しいタンパク質分子素子の創製も可能であると考えられ、分子認識システムの基礎解析と更に実用的で魅力的な未来型環境適合資源リサイクルバイオシステムがアーミング技術を基に発展していくことが期待される。

5. 多種多様なレアメタル・レアアースへの革新的バイオ素子創製基盤技術の展開

アーミング技術を用いれば、細胞表層デザインによるバイオアドソーベントの分子育種が自在に可能となるため、金属イオン吸着タンパク質を改変して金属特異性を変え、特異的吸着を持ったペプチドやタンパク質を新たに創製し、これをディスプレイすることによって特異的吸着能を示すバイオアドソーベントの分子育種が可能である。また、変異を導入したタンパク質がディスプレイされた細胞を1つの支持体として、タンパク質の精製・濃縮操作を必要とすることなく、ディスプレイされた変異タンパク質の選択的金属結合機能解析を行うことができる革新的分子ツールでもあるので、金属イオン吸着タンパク質の設計改変とバイオアドソーベントの分子育種が同時に達成できるの

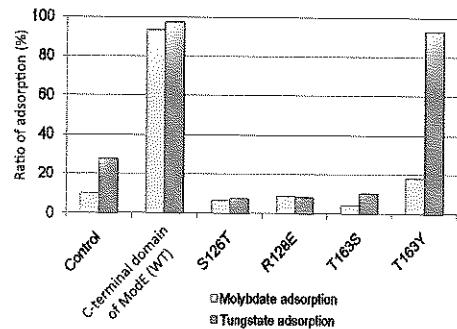


Fig. 6 Selective adsorption of tungstate with site directed mutagenesis of molybdate-binding protein

である。そこで、金属イオン吸着タンパク質の金属イオン認識に関わる領域にコンビナトリアルな(網羅的な)変異を導入したタンパク質ライブラリーや、全くランダムなアミノ酸配列を持ったランダムペプチドライブラリーを構築し、これを酵母にディスプレイした酵母ライブラリーからレアメタル特異的に吸着するものを選抜することによって、新しい分子とバイオアドソーベントの創製が期待される¹⁷。

6. おわりに

水圈中から金属資源を回収するための新しいバイオアドソーベントの開発方法として、細胞表層工学を用いることにより、扱いやすいパン酵母一つで多様な金属吸着・回収能を持たせることができた。細胞表層を吸着の場とするバイオアドソーベントには様々な利点がある。その中でも吸着した金属イオンを細胞から非破壊的に回収できることは最大の利点である。また、細胞表層での吸着は代謝に依存しない表面での反応であるため、吸着反応は短い時間で平衡状態になると考えられ、吸着・脱離サイクルを早く回転できることを示唆している。

有用資源である他のレアメタルを回収する方法として、酵母細胞表層工学(アーミング)技術は目的金属選択性的吸着・回収が可能なバイオアドソーベント開発のオーダーメイドも期待できる。生体中のタンパク質が様々な金属イオンを認識していることを考慮すると、選択的吸着能をもつたタンパク質を提示するアーミング酵母を利用した選択的レアメタル回収には、これまでの金属リサイクルのあり方をもっと身近なものに変える可能性があると考えられる。

References

1. M. Nasukawa: *Kagaku to Kogyo*, **62**, pp. 617-621 (2009)
2. M. Ueda, M. Ike and K. Yoshida: *Metal-biotechnology for Environmental conservation and Resource Recycling- The Key Technology for Safe and Sustainable Use of Metal Elements*, CMC Publishing Co., Ltd. (2009)
3. M. Ueda and K. Kuroda: J. of Soc. for Environmental Biotech, **9**, pp. 17-24 (2009)
4. M. Ueda and K. Kuroda: J. of The Soc. for Biotech., Japan, **86**, pp. 617-619 (2008)
5. M. Ueda: NHK Education TV(ETV) , *Science Zero*, 2008/03/15 Televised
6. M. Ueda: *Mirai Zairyo*, **4**, pp. 44-50 (2004)
7. M. Ueda: *Kagaku Furonteia*, **9**, KAGAKUDojIN
8. K. Kuroda and M. Ueda: BIO INDUSTRY, **20**, pp. 34-39 (2003)
9. K. Kuroda and M. Ueda: *Kikinzoku rare metal no recycle gjutsu shutaisei*, N.T.S Co., Ltd., pp. 305-313 (2007)
10. M. Ueda: *Frontier of Combinatorial Bioengineering*, CMC Publishing Co., Ltd. (2004)
11. M. Ueda: *Frontier of Nano-Biotechnology*, CMC Publishing Co., Ltd. (2003)
12. K. Kuroda, M. Ueda: Appl. Microbiol. Biotechnol. **57**, pp. 697-701 (2001)
13. K. Kuroda, M. Ueda: Appl. Microbiol. Biotechnol. **63**, pp. 182-186 (2003)
14. T. Nishitani, K. Kuroda, M. Ueda: Appl. Microbiol. Biotechnol., **86**, pp. 641-648 (2010)
15. K. Kuroda, M. Ueda: Curr. Opin. Biotechnol., **22**, pp. 427-433 (2011)
16. K. Kuroda, M. Ueda: Appl. Microbiol. Biotechnol., **96**, pp. 153-159 (2012)
17. M. Ueda: J. of Japan Foundation for Applied Enzymology, **38**, pp. 1-10 (2003)

金属回収素材としてのコケ植物原糸体¹

井藤賀 操^{2*}・小松 由佳梨²・榎原 均²・川上 智³

Moss Protonemata for Metal Recovery

Misao ITOUGA^{2*}, Yukari KOMATSU²,
Hitoshi SAKAKIBARA² and Satoshi KAWAKAMI³

²Plant Science Center, RIKEN

³Environmental Protection Laboratory, DOWA Eco-System Co., Ltd.

Abstract

We have investigated what kinds of metals are selectively recovered from metal mixture solution at a strong acid condition by moss protonemata. Pulse flow injection analysis (PFIA) demonstrated that moss protonemata of *Funaria hygrometrica* can selectively recover scandium (Sc) and mercury (Hg) from artificial metal mixture solution. In addition, PFIA showed that moss protonemata of *F. hygrometrica* never recover various metals such as alkali metals and alkaline earth metals. These results suggest that moss protonemata may be available to bio-sorbent material for selective recovery of toxic metals and valuable metals from wastewater containing various elements of real world.

Key words: Moss, Protonemal cells, Bio-sorbent, Pulse flow injection analysis, Metal specificity

1. 緒 言

原糸体は、コケ植物あるいはシダ植物でみられる胞子発芽直後の植物体である。原糸体の姿や形は、糸状、ひも状、塊状、盤状など、いずれにおいても単純かつ酷似しているが、原糸体の環境への適応度は、様々な環境要因（たとえば水分条件、光条件、栄養条件など）に対する感受性や耐性能力の違いにより決定づけられる。

近年、私たちは、コケ植物の原糸体の金属類に対する適応度は、生物学的な側面と物理化学的な側面の相方により厳密に制御されているに違いないという仮説を基にコケ植物ヒヨウタングoke (*Funaria hygrometrica*)の原糸体が鉛(Pb)や金(Au)を高濃度に集積することを見出した¹。

また、将来の持続可能なリサイクルシステムの構築にむけて、原糸体を限りある金属資源の環境調和型金属吸着素材の候補と位置付け、原糸体の生産装置についても技術的な検討を実施し、400L規模の原糸体生産装置を開発した¹。

私たちの身近な暮らしの中で利用されている金属には産業のビタミンともよばれる有用金属資源が利用されている。たとえば、スカンジウム(Sc)は、アルミニウム(Al)

との合金で有用な特性を示す²。Al-Sc合金は、軽量かつ強度が高いため用途は広く、航空宇宙機器、競技用自転車、スポーツ用品などである³。一方、生物に甚大な被害を与えるカドミウム(Cd)や水銀(Hg)に代表されるような有害重金属は、様々な製品の生産や加工の現場で利用されてきた。Hg汚染は、今なお深刻な汚染問題として顕在化している国や地域もある⁴⁻⁶。国連環境計画(UNEP)により、水銀管理のための水俣条約の策定にかかわる取り組みが進められている。

近年の製錬原料に占める二次原料比率は高まっている。これは生産段階での中間産物や工程スクラップがリサイクルされていることが理由である⁷。将来の持続可能なリサイクルシステムにおいては、限りある金属資源を分離選別回収できる素材や技術を研究開発しておくことが重要である。本研究では、コケ植物の原糸体について、金属混合溶液からScやHgを分離選別回収する素材としての利用可能性について調査および検討をおこなった。

2. 実験方法

2.1 金属混合溶液の調製

本研究では4種類の金属混合溶液を調製した(Table 1)。調製した金属混合溶液の溶液マトリクスには0.01mol/L塩酸(Wako 088-02265)を用い、すべての金属の濃度が同じ(1ppm)になるように調製した(Table 1)。それぞれの金属混合溶液の名称(構成要素)は、Al-Sc(アルミニウムとスカンジウムの混合溶液)、HMs(亜鉛族金属3元素

- 平成25年6月20日 本会第130回例会において発表
- 独立行政法人理化学研究所植物科学研究センター
- DOWAエコシステム株式会社環境技術研究所

平成25年3月13日受理

*e-mail: misao.itouga@riken.jp

Table 1 Preparation of artificial metal mixture solutions

Name	Component	Reagent*	Concentration**
Al-Sc	Al	016-15471	1 ppm
	Sc	196-08751	1 ppm
Zinc group metals (HMs)	Zn	264-01421	1 ppm
	Cd	030-16211	1 ppm
Alkali metals (AMs)	Hg	138-13661	1 ppm
	Li	129-05221	1 ppm
Alkali earth metals (AEMs)	Na	199-10831	1 ppm
	K	165-17471	1 ppm
	Rb	188-01951	1 ppm
	Cs	030-21341	1 ppm
	Be	020-07481	1 ppm
	Mg	136-12121	1 ppm
	Ca	039-16161	1 ppm
	Sr	199-13871	1 ppm

*Catalog number of Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

**Concentration of metals was diluted by using 0.01mol/L HCl

Artificial metal mixture solution for pulse flow injection

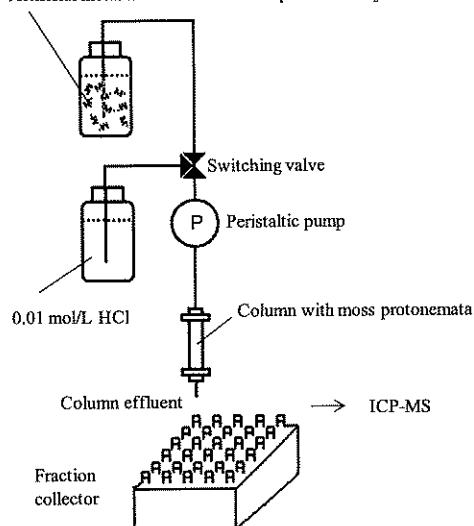


Fig. 1 Schematic illustration of pulse flow injection analysis

からなる混合溶液), AMs (アルカリ金属 5 元素からなる混合溶液), AEMs (アルカリ土類金属 4 元素からなる混合溶液)とした。各金属混合溶液の pH および電気伝導率(mS/cm)は、Al-Sc(2.1, 7.0), HMs(2.1, 4.0), AMs(2.0, 3.8), AEMs(2.1, 3.9)であった。

2.2 パルスフローインジェクション分析 (PFIA)

0.5L の扁平フラスコで浮遊培養したヒヨウタンゴケの原糸体 (Fh01 株; 野生型)¹をガラス製のミニカラム (\varnothing 10 mm, 容量 5mL) に充填し、このカラムにペリス

タルティックポンプ (SJ-1211, ATTO) を用いて 0.01mol/L 塩酸(Wako 088-02265)をゆるやかな空間速度 (SV 値 2.5) で送液する環境を構築した(Fig. 1)。送液の環境を確かめる対照区としてカラムに原糸体を充填しない環境も設けた (カラムには 0.01mol/L 塩酸が 5mL だけが存在する状態)。カラムの安定化を図るために 0.01mol/L 塩酸の送液を 18 時間実施した後、金属混合溶液の第 1 回目のフローインジェクションを 0.4 時間おこなった。その後連続して 0.01mol/L 塩酸を 3.6 時間送液し、以降、これと同様のフローインジェクションを合計 3 回実施した。尾液は、フラクションコレクター(CHF100AA, ADVANTEC)により 0.4 時間ごとにチューブ (222-2381-080, Evergreen Scientific) にわけて回収された(Fig. 1)。

2.3 誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)

フローインジェクションされた金属混合溶液およびチューブに回収された尾液中の金属濃度の定量分析は、ICP-MS 装置 (NexION 300X, PerkinElmer) で実施された。

2.4 尾液中の金属の収量の確認

原糸体に捕捉されず、尾液中に回収された金属の収量の相対値(Relative yield of metal in column effluent, Table 2)は、以下の式で算出された。

$$[\text{尾液中の金属濃度}] / [\text{金属混合溶液中の金属濃度}]$$

また尾液に回収された金属の定量的な把握は上式で算出された各尾液の値の合計値 (Table 2) でおこなわれた。

3. 実験結果

3.1 スカンジウムの選択性的捕捉

金属混合溶液 Al-Sc の PFIA で得られたクロマトグラムについて、まず、カラムに原糸体を充填しない対照区で

Bio-sorbent: absence
Name of mixture: Al-Sc
Eluent: 0.01 mol / L HCl

Bio-sorbent: Protonenial cells
Name of mixture: Al-Sc
Eluent: 0.01 mol / L HCl

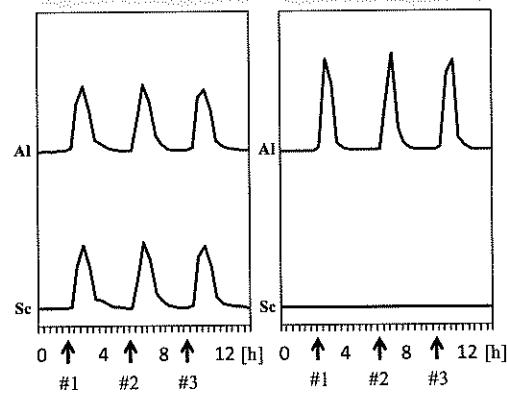


Fig. 2 Yield pattern of aluminum and scandium in column effluent

↑ : Injection point

Table 2 Relative yield of metal in column effluent

Atomic number	Symbol	Mass	Electronegativity	Relative yield of metal in column effluent*					Selective recovery	
				Pulse flow injection						
				#1	#2	#3	mean	SD		
13	Al	27	1.5	1.0	1.0	1.1	1.05	0.05		
21	Sc	45	1.3	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	possible	
30	Zn	65	1.6	1.2	1.2	1.3	1.22	0.03		
48	Cd	112	1.7	1.1	1.1	1.1	1.10	0.01		
80	Hg	201	1.9	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	possible	
3	Li	7	1.0	1.1	1.0	1.1	1.06	0.03		
11	Na	23	0.9	1.1	1.1	1.1	1.10	0.01		
19	K	39	0.8	1.0	1.0	1.0	1.02	0.02		
37	Rb	85	0.8	1.0	1.0	1.0	1.00	0.01		
55	Cs	133	0.7	1.0	1.0	1.0	1.00	0.01		
4	Be	9	1.5	1.0	1.0	1.0	0.99	0.01		
12	Mg	24	1.2	1.2	1.2	1.1	1.17	0.07		
20	Ca	43	1.0	1.0	1.1	1.0	1.03	0.02		
38	Sr	88	1.0	1.0	1.0	1.0	1.01	0.00		

*Value is given by equation, [Concentration of metal in column effluent] / [Concentration of metal in artificial metal mixture solution]

は、尾液中の Al と Sc の相対収量パターンは一致していることが確認できた (Fig. 2 の左グラフ)。次に、カラムに原糸体を充填した送液環境では、尾液中の Al と Sc の相対収量パターンは明瞭に異なっていることが確認できた (Fig. 2 の右グラフ)。

尾液中に回収された金属の収量の相対値は、連続的に 3 回のパルスフローインジェクションを実施した順に、Al の場合は 1.0, 1.0, 1.1 であったのに対し、Sc の場合は、0.0, 0.0, 0.0 であることがわかった (Table 2)。

すなわち、Fig. 2 のクロマトグラムのパターンおよび Table 2 の相対収量値データから、ヒヨウタンゴケの原糸体は、pH2 程度の強酸性の Al と Sc の混合溶液から Sc だけを選択的に捕捉できる性質があるということが示された。

3.2 水銀の選択性的捕捉

金属混合溶液 HMs の PFIA で得られたクロマトグラムについて、まず、カラムに原糸体を充填しない対照区では、尾液中の Zn, Cd, Hg の相対収量パターンは一致していることが確認できた (Fig. 3 の左グラフ)。次に、カラムに原糸体を充填した送液環境では、尾液中の Zn と Cd の相対収量パターンは一致していたが、Hg の相対収量パターンは明瞭に異なっていることが確認できた (Fig. 3 の右グラフ)。

尾液中に回収された金属の収量の相対値は、連続的に

3 回のパルスフローインジェクションを実施した順に、Zn の場合は 1.2, 1.2, 1.3, Cd の場合は 1.1, 1.1, 1.1 であったのに対し、Hg の場合は、0.0, 0.0, 0.0 であることが確かめられた (Table 2)。

すなわち、Fig. 3 のクロマトグラムのパターンおよび Table 2 の相対収量値データから、ヒヨウタンゴケの原糸体は、pH2 程度の強酸性の Al と Sc の混合溶液から Hg だけを選択的に捕捉できる性質があるということが示さ

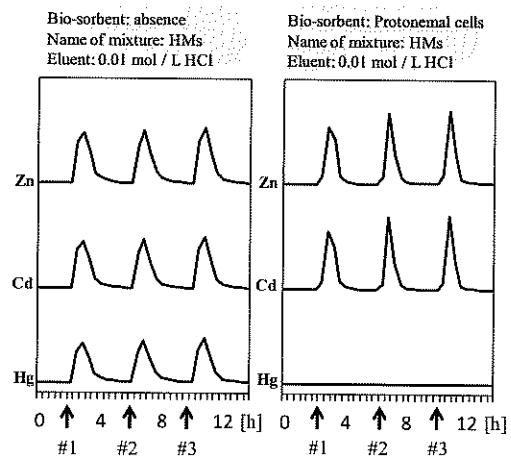


Fig. 3 Yield pattern of zinc group metals in column effluent

↑ : Injection point

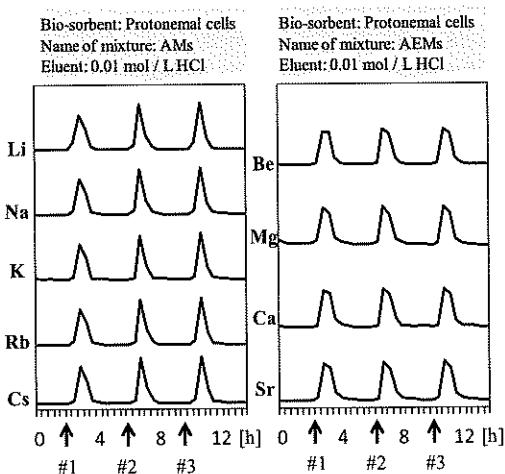


Fig. 4 Yield pattern of alkali metals and alkaline earth metals in column effluent

↑ : Injection point

れた。なお、Zn がインジェクションされた総量の 2 割程度多く尾液中から検出されている原因については、カラムに原糸体を充填しない場合の尾液中の Zn の相対収量の平均値が 1.39 であったことから、今回構築した環境で使用されている器具類に付着していた Zn が合算された状態で検出されているからであろうと推察している。同様に、Cd がインジェクションされた総量の 1 割程度多く尾液中にから検出されている原因についても、カラムに原糸体を充填しない場合の Cd の収量の平均値が 1.25 であったことから、今回構築した環境で使用されている器具類に付着していた Cd が合算された状態で検出されているからであろうと推察している。

3.3 アルカリ金属、アルカリ土類金属の捕捉

原糸体の Sc や Hg の選択的な捕捉の実廃液での利用可能性を探る目的で、金属混合溶液 AMs および AEMs の PFIA で得られたクロマトグラムを取得したところ、いずれの金属とともに、尾液中の相対収量パターンは一致していることが確かめられた(Fig. 4)。

尾液中の相対収量平均値は、Li の場合は 1.06、Na の場合は 1.10、K の場合は 1.02、Rb の場合は 1.00、Cs の場合は 1.00、Be の場合は 0.99、Mg の場合は 1.17、Ca の場合は 1.03、Sr の場合は 1.01 といずれの金属ともに原糸体に捕捉されないことが確かめられた(Table 2)。

すなわち、実廃液中に比較的ふつうに含有しているアルカリ金属やアルカリ土類金属のような共雑物が含まれている場合でも、ヒヨウタンゴケの原糸体は Sc や Hg を選択的に捕捉することができる可能性が示された。

4. 考 察

4.1 スカンジウムと植物との関係

本研究では、強酸性溶液中の Sc がヒヨウタンゴケの原糸体により選択的に捕捉されることが明らかになった。Sc は、pH4 から 6 程度の溶液中では Sc^{3+} 、 $Sc(OH)^{2+}$ 、 $Sc(OH)_2^{+}$ の化学形態による陽イオンが混在した状態で存在しているが、強酸性溶液中では、 Sc^{3+} が支配的な状態で存在していると考えられる原子番号が 21 の遷移金属元素である。藻類シャジクモ (*Chara corallina*) を対象とした研究では、Sc の細胞膜内への透過流入パターンは pH4 から 6 の範囲において、pH が上昇すると流入量は増し pH が低下すると流入量は減ることが報告されている⁸。Sc の細胞膜内へ流入量が減少する原因として、Sc と細胞壁との結合割合が増加することが指摘されている⁸。シャジクモとヒヨウタンゴケでは、分類学上明らかに異なる群として認識される 2 種であるが、シャジクモとコケ植物の原糸体の構造や生態は生物学上の共通点がないわけではないことを考慮すると、本研究でヒヨウタンゴケの原糸体に補足された Sc は原糸体の細胞壁成分と結合している可能性があるのではないかと予測している。

自然界のコケ植物では、pH4.2 程度の酸性河川や湿地に生育しているタイ類ムラサキヒシャクゴケ (*Scapania undulata*) が乾燥重量あたり最大値で 33 μg/g の濃度で Sc を蓄積していることが報告されている⁹。また、植物体に蓄積された Al の含量と非常に高い正の相関があることが述べられている⁹。本研究でヒヨウタンゴケの原糸体は、Al-Sc 混合溶液中から Sc だけを捕捉したが、そのときの溶液マトリクスの pH は 4.2 よりはるかに低い 2.1 であったことを考慮すると、ヒヨウタンゴケの原糸体を用いて Al-Sc 混合溶液から Sc を選択的に分離回収するためには今回のように pH2 程度に低く制御してやることが重要なかもしない。

陸上の維管束植物 593 種類の葉内 Sc 濃度の測定が報告されている¹⁰。最大値はミズスギの葉で検出された 1.83 μg/g である。先にも触れたムラサキヒシャクゴケから報告された Sc の最大蓄積量(33 μg/g)と比べると陸上植物の葉内の Sc の最大蓄積量は一桁低い。ムラサキヒシャクゴケは酸性河川や湿地で水没した状態で生活しているコケ植物である。酸性環境中の Sc の溶液化学とバイオアベイラビリティーや生体毒性等について調べることで、Sc と植物との関係が明らかになるのではないかと予測される。今後、ヒヨウタンゴケの原糸体で選択的に捕捉される Sc の最大蓄積量についても確認していく次第である。

4.2 水銀について

本研究では、強酸性溶液中の Hg がヒヨウタンゴケの原糸体により選択的に捕捉されることが明らかになった。

Hg は、水中では様々な化学形態で存在し、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、 HgS_2 、 Hg^0 、 HgCl_2^0 、Me-Hg（メチル水銀）等がある¹¹。自然界の酸性河川に生育しているコケ植物のタイ類チャツボミゴケ(*Jungermannia vulcanicola*)の植物体の細胞壁からは、硫化水銀（HgS）のクリスタルが検出されている¹²。温泉など酸性環境中の硫黄(S)が地表に著しく現れた環境に適応できる生き物では、同様の水銀毒性防御機構がみられるのではないかと予測している。

水中の Hg やメチル水銀を浮遊性の水生植物ホティアオイ(*Eichhornia crassipes*)で浄化しようとするファイトレメディエーション技術が研究されている¹³。ホティアオイは、硫酸化された糖（ヘテロガラクタン）を合成することが別途報告されている¹⁴。ホティアオイが合成する硫酸化された多糖に水銀が結合する機構が自然界で機能的であるかはわからないが、硫黄と水銀との関係について調べることで、ヒヨウタンゴケの原糸体やコケ植物が Hg を捕捉できるしくみについても明らかに出来るのではないかと考えている。

陸上の維管束植物 82 種類の葉内 Sc 濃度の測定が報告されている¹⁰。

最大値はヨモギの葉で検出された 3.4 $\mu\text{g/g}$ である。Hg は、自然界では液相以外に気相や固相などあらゆる環境で様々な化学形態で分布している原子番号 80 の典型金属元素である¹¹。貴金属とは対照的に空中に放置されると酸化されやすく反応性が非常に高い卑金属である。すばらしい化学特性を示す水銀は魅力的であるが、私たちの健康に甚大な被害を与えてきたことは疑う余地がない。水銀管理と封じ込めに資する強靭なりサイクルシステムを構築しておくことが将来の私たち人間の豊かな生活や暮らしを支えることにつながるであろう。

5. 結 言

本研究では、強酸性溶液中の Sc や Hg がヒヨウタンゴケの原糸体により選択的に捕捉されることが明らかになった。ヒヨウタンゴケの原糸体による金属の捕捉機構は、ひとつの理論や法則、官能基だけで説明されるような単純な機構ではないことは明らかである。たとえば、電気陰性度(Electronegativity)という一義的な化学的特性だけでヒヨウタンゴケの原糸体による Sc や Hg の選択的な捕捉を簡潔に説明することは出来ない(Table 2)。また、今回、見出された Sc の捕捉機構と Hg の捕捉機構はそれぞれ独自の異なった機構である可能性も十分考えられる。すなわち、原糸体は既に複合のシステムであるということである。このことが、従来のイオン交換樹脂やイミノ二酢酸、ポリアミン、チオ尿素等のキレート性官能基等を導入した化学合成樹脂^{15,16}との大きな違いである。

原糸体の有用な機能を応用利用するという立場では、わざわざ複合機能を分けて利用するという考え方よりは、有用な機能がすでに複数あるいは多数担持されたマルチ機能性素材の全体としての特性を理解したいと考えるのがことの道理であろう。研究開発では、さらに、他の複合素材と組み合わせることで新たな複合システム群を構築し、これまでにない新しい素材や技術を開発するといった考え方や取り組みが実践されていくであろう。

一方、原糸体の有用な機能を探究・理解しようとする立場では、まず、複合システムの全体で何が起こっているのかという「場」の俯瞰的なプロファイリングがなされるであろう。「場」は、重層構造を成して存在することから、多面的なプロファイリングを果たすことが大切であろう。次に、「場」と「場」を伝達するしくみも存在していることから情報科学による解析技術も必要となってくるであろう。

原糸体の金属の捕捉にかかる挙動は、生物学的な側面と物理化学的な側面を合わせ備えた状態であることは疑う余地がない。応用利用する立場においても探究・理解しようという立場においても原糸体は非常に魅力的な素材であると私たちは考えている。

謝 辞

本研究は、DOWA テクノファンド「重金属・レアメタルを高蓄積するコケ植物の取得」による助成を受けたことを記して、謝意を表する。

References

1. M. Itouga, Y. Honma, S. Nakatsuka, Y. Komatsu, S. Kawakami, H. Sakakibara: Regulation of Plant Growth & Development, **45**, pp.64-72 (2010)
2. S. Fujikawa: Journal of Japan Institute of Light Metals, **49**, pp.128-144 (1999)
3. J. Røyset, N. Ryum: International Material Reviews, **50**, pp.19-44 (2005)
4. J. O. Nriagu, W. C. Pfeiffer, O. Malm, C. M. M. Desouza, G. Mierle: Nature **326**, p.389 (1992)
5. R. Elvinice, T. Inoue, K. Tsushima, R. Takayanagi, Ardianor, U. Darung, S. Gumiri, S. Dohong, O. Nagafuchi, T. Kawakami, T. Yamada: Journal of Water and Environment Technology, **6**, pp.103-112 (2008)
6. M. Harada, S. Nakachi, T. Cheu, H. Hamada, Y. Ono, T. Tsuda, K. Yanagida, T. Kizaki, H. Ohno: Science of Total Environ., **227**, pp.249-256 (1999)
7. T. Nishiyama, T. Adachi: Shigen-to-Sozai, **122**, pp.47-55

- (2006)
- 8. R. J. Reid, Z. Rengel, F. A. Smith: *J. Exp. Bot.*, **47**, pp.1881-1888 (1996)
 - 9. K. Satake, M. Nishikawa: *Hydrobiologia*, **199**, pp.173-177 (1990)
 - 10. J. Takada, T. Takamatsu, K. Satake, H. Sase: Data on elemental concentration in land plants by neutron activation analysis (No. 1), (1994)
 - 11. A. Kabata-Pendias, A. B. Mukherjee: *Trace elements from soil to human*, Springer (2001)
 - 12. K. Satake, K. Shibata, Y. Bando: *Aquatic Botany*, **36**, pp.325-341, (1990)
 - 13. S. Chattopadhyay, R. L. Fimmen, B. J. Yates, V. Lal, P. Randall: *International Journal of Phytoremediation*, **14**, pp.142-161 (2012)
 - 14. N. Dantas-Santos, D. L. Gomes, L. S. Costa, S. L. Cordeiro, M. S. S. P. Costa, E. S. Trindade, C. R. C. Franco, K. C. Scortecci, E. L. Leite, H. A. O. Rocha: *Int. J. Mor. Sci.*, **13**, pp.961-976 (2012)
 - 15. Y. Sohrin, S. Urushihara, S. Nakatsuka, T. Kono, E. Higo, T. Minami, K. Norisuye, S. Umetani: *Anal. Chem.*, **80**, pp.6267-6273 (2008)
 - 16. S. Kagaya, E. Maeba, Y. Inoue, W. Kamichatani, T. Kajiwara, H. Yanai, M. Saito, K. Tohda: *Talanta*, **79**, pp.146-152 (2009)

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¹

小西 康裕^{2*}

Separation and recovery of precious and rare metals utilizing metal ion-reducing bacteria

Yasuhiro KONISHI^{2*}

²Department of Chemical Engineering, Osaka Prefecture University

Abstract

We have developed new separation and recovery methods utilizing microorganisms, in order to recycle precious and rare metals sourced from post-consumer products. The metal ion-reducing bacteria, *Shewanella algae* and *Shewanella oneidensis*, were able to reduce and deposit the precious metal ions (Pd(II), Pt(IV), Rh(III) and Au(III)) into metal nanoparticles. The microbial method was applied to the recycling of precious metals from printed circuit boards and automotive catalysts. We also found that the microbial cells of *S. algae* and *S. oneidensis* exhibit the ability to separate and concentrate soluble rare metals (Dy(III), Nd(III), In(III) and Ga(III)) from dilute solutions into the microbial cells. Using this biomass adsorbent, the effectiveness of system for the novel recovery of indium from the leachate of used liquid crystal display panels was demonstrated.

Key words: Precious metal, Rare metal, Recovery, Metal ion-reducing bacteria, Recycling

1. 緒 言

世界中の有用金属を輸入してハイテク製品を生産・利用している我が国は、これが功を奏して、世界有数の都市鉱山国家になることができた。国内の都市鉱山埋蔵量は、各種の金属（元素）において、世界中の天然鉱山埋蔵量の10%前後にも相当するという試算が報告されている¹。しかしながら、都市鉱山の開拓は進んでいないのが現状である。使用済み製品からの貴金属・レアメタルのリサイクル状況（鉱物資源マテリアルフロー2012²）を調べてみると、価格が高い貴金属であっても、Auが40%（工業用品）、Ptが19%と決して高いリサイクル率ではない。貴金属を除けば、使用済み製品等に含まれるレアメタルは、リサイクルされずに、ほとんどが廃棄されているのが実情である。この“もったいない”状況に甘んじている技術的要因は、“使用済み製品中に希薄な状態に在る貴金属・レアメタルを効率よく、経済的に回収できるリサイクル技術”の開発が難しいことにある。

本稿では、都市鉱山からの有用金属の循環システム構築をめざして、当研究グループが挑戦を続けている“金属イオン還元細菌を利用する貴金属・レアメタルの分離と回収”について紹介する³⁻¹⁵。

- 平成25年6月20日 本会第130回例会において発表
- 大阪府立大学大学院工学研究科 化学工学分野

平成25年3月29日受理

*e-mail: yasuhiro@chemeng.osakafu-u.ac.jp

2. 金属イオン還元細菌

貴金属・レアメタルの分離・回収には、金属イオン還元細菌 *Shewanella algae*（海洋性細菌）、*Shewanella oneidensis*（淡水性細菌）を用いる。*Shewanella* 属細菌は、自然界の嫌気性環境である底泥などに存在しており、有機物（乳酸塩など有機酸塩）を分解（酸化）し、発生する電子を用いて Fe(III)イオンを還元する通性嫌気性微生物である(Fig. 1)。このように嫌気性環境下で Fe(III)イオンを最終電子受容体とする鉄呼吸して生育することから、*Shewanella* 属細菌は鉄還元細菌と呼ばれている。

Shewanella 属細菌は、自然環境では Fe(III)イオンを還元するが、Fe(III)イオンと Pt(IV)イオンの還元電位が同レベルであることに着目し、Pt(IV)イオンの還元・析出に利

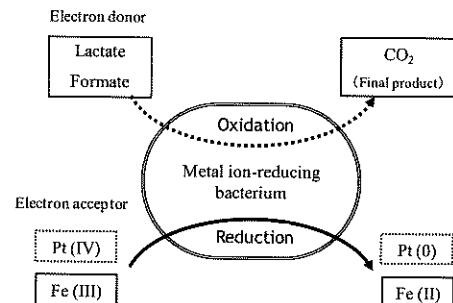


Fig. 1 A conceptual diagram for the reduction of metal ions by metal ion-reducing bacterium

用された。その他の貴金属イオン(Pd(II), Rh(III), Au(III))イオンに対しても、*Shewanella* 属細菌は還元・析出機能を発揮する。このように生物が無機鉱物（ミネラル）を作る現象がバイオミネラリゼーションであり、その代表例は脊椎動物の歯や骨、貝殻などである。微生物を利用するバイオミネラリゼーションのうち、本テーマである“白金族金属を析出させるバイオミネラリゼーション”については、現状では研究報告が非常に少ない。

一方、*Shewanella* 属細菌は、グラム陰性細菌であることから、細胞表層に存在するリン脂質やリポ多糖類¹⁶（官能基としてはカルボキシル基、リン酸基など）がイオン交換体として作用することがある。これまでに、数種のレアメタルイオン（Dy(III), Nd(III), In(III), Ga(III)）に対して、*Shewanella* 属細菌が優れた吸着能を示すことが見出されている。微生物が金属イオンを吸着する現象はバイオソープション（生物吸着）と呼ばれ、希薄溶液からの有用金属の分離・回収に有望な手段になる。

微生物を利用する場合には、*Shewanella* 属細菌の安全性評価が重要となる。*S. algae* (ATCC 51181 株) および *S. oneidensis* (ATCC 700550 株) は、バイオセーフティがレベル 1 であり、病原性微生物ではない。また、通性嫌気性細菌である *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。このように安全・低成本・迅速に菌体を供給できることから、*Shewanella* 属細菌は工業的応用に適した微生物である。

3. バイオミネラリゼーションによる貴金属 (Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Au(III)) の分離・回収

3.1 希薄溶液からの貴金属イオンの還元・回収

Shewanella 属細菌によるバイオミネラリゼーションによって、溶液中の貴金属イオン (Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Au(III)) を分離・回収できる。還元細菌 *S. algae* による Pd(II)イオンの還元・析出速度（液相 Pd(II)濃度の経時変化）を Fig. 2 示す。*S. algae* 細胞およびギ酸ナトリウム（電子供与体）を添加した場合には、乳酸ナトリウムを電子供与体に用いた場合に比べて、液相 Pd(II)濃度が急速に減少しており、Pd(II)イオンのバイオ還元・析出が迅速に進行する。初期濃度 4.8 mol/m³ (510 ppm) が Pd(II)イオンのバイオ還元・析出は、30 分以内の回分操作で完了する。この場合、還元細菌による Pd 回収量は、1g の乾燥細胞 (50°C, 12 時間乾燥処理)あたり 1.5g となる。乾燥細胞の Pd 含有率は 60 wt% であることから、出発溶液 (510 ppm) に対する濃縮倍率は 1180 倍になる。

バイオ調製 Pd 粒子の TEM 写真を Fig. 3 に示す。バイオ還元の電子供与体としてギ酸塩を用いた場合には、細

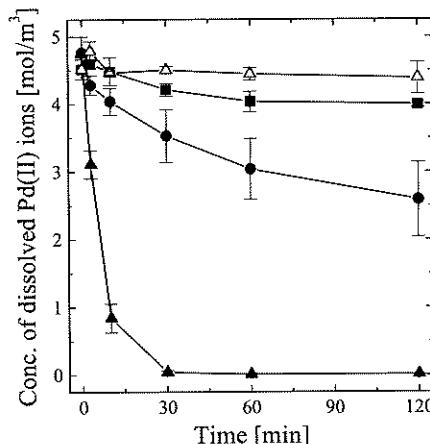


Fig. 2 Pd(II) ion reduction and deposition by 8×10^{15} cells/m³
 S. algae cells at 25°C and pH 7 (▲)
 S. algae with 50 mol/m³ formate; (●)
 S. algae with 50 mol/m³ lactate; (■)
 S. algae cells; (△) sterile control with 50 mol/m³ formate

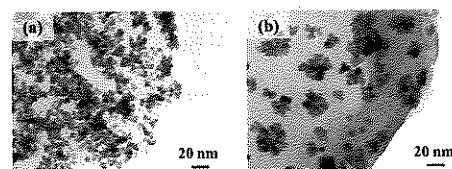


Fig. 3 TEM image for biogenic Pd nanoparticles at different electron donors: (a) formate, (b) lactate

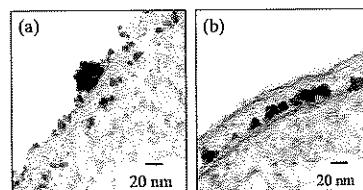


Fig. 4 TEM image for thin section of *S. algae* cells and biogenic Pd nanoparticles at different electron donors
 (a) formate, (b) lactate

胞表面に凝集塊を形成することなく、ナノサイズの Pd 粒子が高分散状態に生成する。Pd ナノ粒子の生成場を明確にするために、*S. algae* 細胞の薄切片試料を TEM 観察した (Fig. 4)。Pd ナノ粒子調製時の電子供与体として乳酸塩を用いた場合には、粒子生成場は細菌細胞のペリプラズム（細胞外膜と内膜に挟まれたナノ空間）であった。一方、電子供与体にギ酸塩を用いた場合には、Pd ナノ粒子の生成場はペリプラズムから細胞外表面にも及ぶことがわかった。他の貴金属 (Pt(IV), Rh(III), Au(III)) についても、還元細菌の作用によって、初期濃度 50~500 ppm の貴金属イオンが 60 分程度の短時間内に貴金属ナ

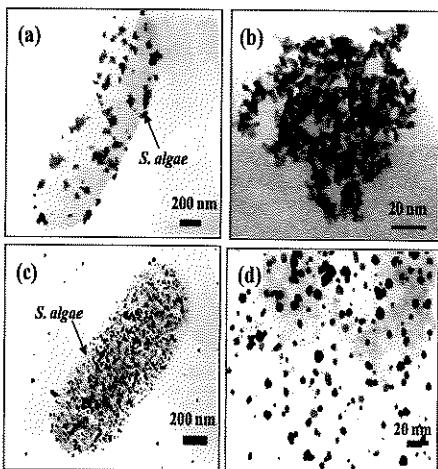


Fig. 5 Low (A) and high (B) magnification TEM images for Pt nanoparticles deposited in *S. algae* cells at 25°C and pH 7

Low (C) and high (D) magnification TEM images for Au nanoparticles deposited in *S. algae* cells at 25°C and pH 7

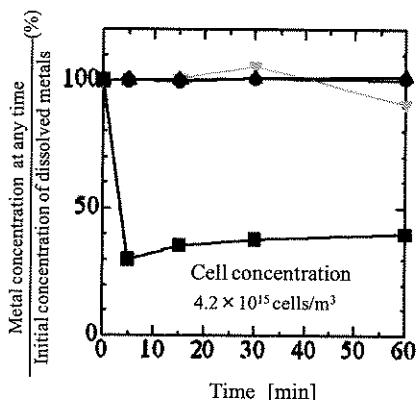


Fig. 6 Microbial recovery of gold from aqua regia leachate of printed circuit boards at pH 1. Initial concentrations of metals in leachate: (■) 0.023 mM Au(III); (●) 22.4 mM Cu(II); (▲) 4.7 mM Ni(II); (▼) 0.029 mM Zn(II)

ノ粒子として細胞表面に分離・回収できる(Fig. 5)。

3.2 都市鉱山の浸出液への応用

プリント基板や IC チップには、貴金属(Au)に比べて高濃度でベースメタル (Cu, Zn など) が共存しているため、貴金属に対する選択性の有無が分離操作上の鍵となる。プリント基板の王水浸出液を対象に、浸出液の pH 調整(pH 1~2)を行えば、*S. algae* 細胞によって Au(III)イオンを選択的に迅速に還元・析出できる(Fig. 6)。強酸性の浸出液から回収ターゲット貴金属を選択的に分離できる点は、バイオ回収法の大きな特色である。

バイオ還元・回収法は、自動車排気ガス触媒からの白金族金属の回収でも有効である。使用済み触媒（前処理済み）の王水浸出液を中性付近に pH 調整した後、*S. algae* 細胞と電子供与体（ギ酸塩）を添加すれば、白金族金属イオン (Pd(II), Pt(IV), Rh(III)) の 95 %以上をバイオ還元・回収できる(Fig. 7)。また、白金族金属を含有する湿潤細胞を乾燥・焼成することにより、白金族金属を高濃度混合物として回収できる。

3.3 リサイクル技術としての特徴

Fig. 8 は、従来の湿式回収法と新規なバイオ回収法の処理フローを比較したものである。還元細菌を利用する新規回収法は、浸出液の pH 調整と電子供与体（ギ酸塩など）の添加が必要になるが、希薄溶液からの金属の分離・濃縮工程からナノ粒子調製工程に至る多段階工程をワンステップで達成できる統合プロセスとなる。これに加えて、一般的に微生物処理は非常に遅いという短所があるが、本バイオ回収法には貴金属イオンの還元・析出を室温、30 分程度の短時間の回分操作で完了できる特長がある。常温・常圧下での微生物反応を利用するバイオ回収法は、処理プロセス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特長をもつ環境調和型リサイクル技術となる。

本バイオ回収法を実用的観点から評価するために、バイオ分離・回収装置を連続操作（原料溶液・細菌の供給、生成粒子・細菌懸濁液の排出）し、貴金属回収速度を定量的に把握した。連続操作の単一搅拌槽を用いて Pd(II) バイオ還元を行った場合、供給液 Pd(II) 濃度を 500 ppm に設定して平均滞留時間を 20 秒にまで大幅に減少させても、Pd 回収率が 95%以上と高レベルに維持できる(Fig. 9)。この操作条件下での Pd 最大回収速度が 95 kg/(h·m³) に達する点は、貴金属の価格を考えると、経済性と回収

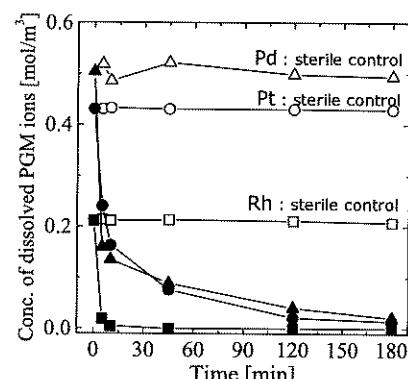


Fig. 7 Microbial recovery of PGMs (Pt, Pd and Rh) from aqua regia leachate of automotive catalysts at pH 6, an initial formate concentration of 200 mol/m³ and 1.2×10^{16} cells/m³ *S. algae* cells
(▲) Pd, (●) Pt, (■) Rh

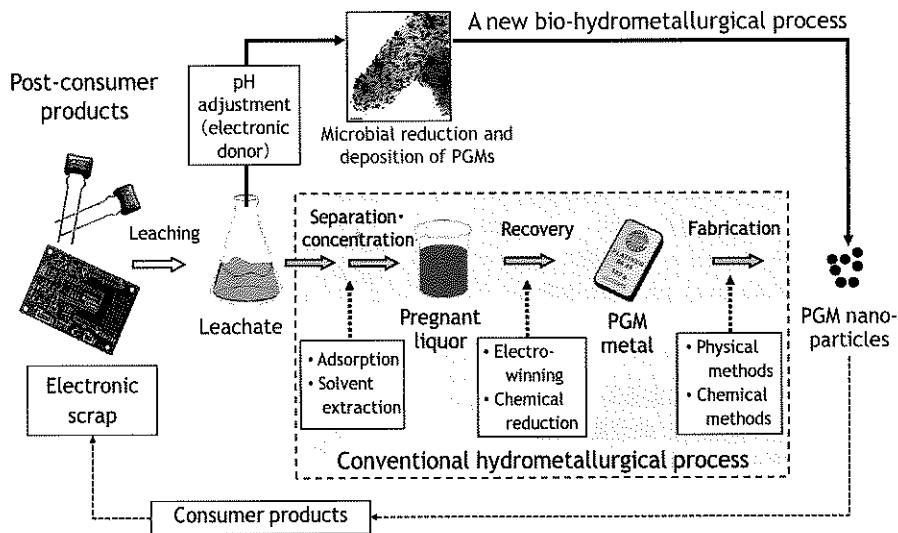


Fig. 8 The recycling flow of precious metals by the new and conventional technologies

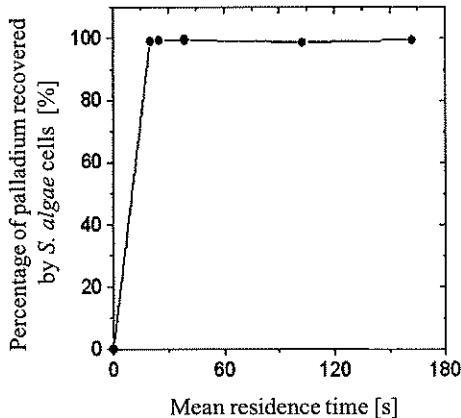


Fig. 9 Microbial recovery of soluble palladium in a continuous-flow stirred tank reactor
(Effect of mean residence time on Pd recovery)

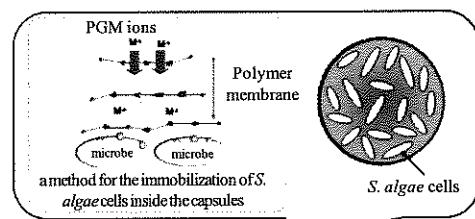
効率の両面から実用化に向けて明るい材料となる。

還元細菌による貴金属の還元・回収法は、貴金属ナノ粒子や工業触媒の室温合成法 (Fig.3-Fig.5) として捉えることもでき、高付加価値化リサイクル技術として新展開が期待できる。複雑な工程を経ることなく、微生物細胞を担体に見立てて貴金属ナノ粒子を高密度かつ高分散に合成できる点は、触媒調製法としての特長になる。バイオ還元条件を制御して調製した Pd ナノ粒子は、市販品 (Pd 粉末、無機物に担持) と比較して、粒子径が小さく比表面積が大きく、良好な触媒活性を示す。また、バイオ調製ナノ粒子は細胞外膜の破壊処理 (アルカリ処理、超音波照射) によって液相に取り出すことができ、貴金

属ナノコロイドが容易に調製できる。

3.4 還元細菌を内包した新規カプセル

企業（森下仁丹（株））のシームレスカプセル製造技術を導入し、還元細菌を内包するカプセルを産学連携で研究開発している。微生物カプセルは、物理的に強固で、幅広い pH 領域でも長期間安定であり、ターゲット金属（貴金属、レアメタル）イオンが溶液からカプセル内部に効率的に透過できるように皮膜構造（網目サイズ）を調整できる。この還元細菌カプセルを用いて、希薄溶液から貴金属イオン（Pd(II), Pt(IV), Au(III)）を還元・回収できる (Fig.10)。



Metal ion-reducing bacteria-enclosed capsules

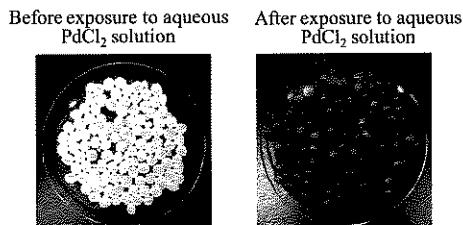


Fig.10 Microbial recovery of soluble palladium using microbe-enclosed capsules

カプセル（直径 0.5~5 mm）内に還元細菌を固定化することで、貴金属の回収はカプセル粒子を“網でくう”程度の簡単な操作で済むことになる。これに対して、処理溶液に還元細菌（細胞径 1 - 2 μm ）を直接投入した場合には、貴金属を蓄えた微生物細胞と残液の固液分離操作（ろ過または遠心分離）が必要となり、設備費と手間暇がかかる。微生物カプセルを利用すれば、リサイクル現場において還元細菌のハンドリングが簡便になるとともに、分離・回収システムがコンパクトになる等のメリットが生じる。

4. バイオソープションによるレアメタル (Dy(III), In(III), Ga(III)) の分離・回収

4.1 希薄溶液からのレアメタルの吸着分離

グラム陰性細菌 *S. algae* の細胞表層にはタンパク質等が存在しており¹⁶、これら生体物質がレアメタリイオン (Dy(III), Nd(III), In(III), Ga(III)) の吸着に効果的に作用する。ただし、*S. algae* 細胞が還元できる貴金属イオンの標準電極電位（例えば、 $\text{PtCl}_6^{2-} + 4e \rightarrow \text{Pt}^0 + 6\text{Cl}^-$; 0.73 V）に比べて、上記のレアメタルの標準電極電位（例えば、 $\text{In}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{In}^-$; -0.34 V）はかなり低く、*S. algae* の作用によって In(III)イオン等を還元することはできない。

S. algae 細胞による Dy(III)イオンの吸着挙動を Fig. 11 に示す。初期濃度 0.5 mol/m³ (81 ppm) の希薄溶液を対象に、15 分程度の回分操作で、*S. algae* 細胞は液相から Dy(III)を細胞に効率よく分離・濃縮できる。その他のレアメタル (Nd(III), In(III), Ga(III)) に対しても、*S. algae* 細胞は優れた吸着能を示す。

4.2 都市鉱山の浸出液への応用

使用済み液晶パネル(LCD)テレビ等が、2009 年 4 月に家

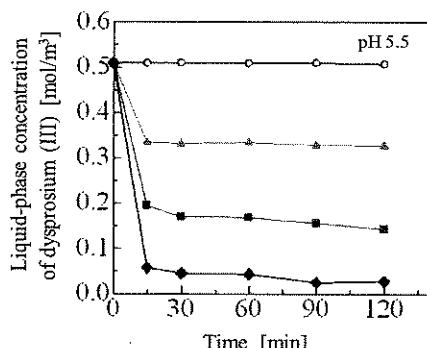


Fig. 11 Microbial sorption of Dy(III) ions from dilute solutions by *S. algae* cells at different cell concentrations

(◆) 12×10^{15} cells/m³, (■) 8.0×10^{15} cells/m³,
(▲) 4.0×10^{15} cells/m³, (○) sterile control,
containing no *S. algae* cells

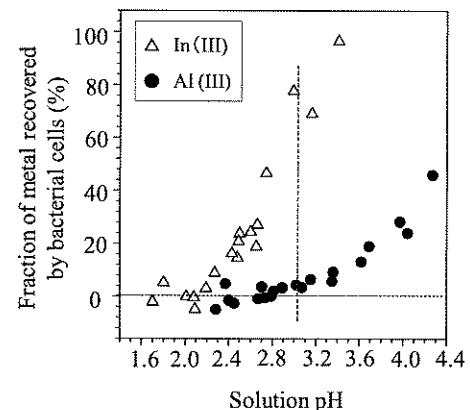


Fig. 12 Effect of solution pH on the fraction of metal recovered by *S. algae* cells

電リサイクル法の対象品目に追加された。これに伴い、収集された使用済み製品からの In 再資源化技術の確立は、レアメタル資源の安定供給ならびに無機系廃棄物の無害化を図るうえでも重要な課題となる。

使用済み LCD 製品からの In 回収に関する研究は、幾つか報告されている。使用済み LCD の塩酸浸出液に対してイオン交換樹脂を用いる吸着・脱着法が LCD 製造業者によって提案されている^{17,18}。また、使用済み LCD パネルの無機酸による浸出と、その浸出液を対象に試薬含浸型樹脂（イオン交換樹脂に溶媒抽出試薬を含浸させて調製）による In(III)の吸着分離について、基礎研究が行われている¹⁹。これら従来法には、希薄溶液からの In 回収効率、In 回収プロセスとしての経済性、その下流工程における廃水処理の必要性など、課題が残されている。このような状況のなか、希薄溶液からの金属の分離方法として、微生物などの安価な生物素材を吸着剤として利用するバイオソープションは、使用済み LCD からの In 回収法として有望な手段になる。使用済み LCD の塩酸浸出液を対象に、*Shewanella* 属細菌を用いてインジウムを選択的に分離・濃縮できる。具体的には、使用済み LCD 試料（粒子径 1 mm 程度の粉碎物）に対して、初期濃度 100 mol/m³ の希薄塩酸溶液を用いる水熱浸出法(120°C, 5 min)を適用することによって、Sn(IV)を溶出させずに、In(III)を液相に 100% 浸出できる。この LCD 浸出液を最適 pH 領域 (pH 3.0) に調整することにより、Al(III)の吸着を抑制して、In(III)を選択的に *S. algae* 細胞に吸着分離・濃縮できる(Fig. 12)。

4.3 リサイクル技術としての特徴

Shewanella 属細菌を利用するレアメタル（インジウム）の分離・回収法には、i) 従来技術に比べて環境負荷が小さく、エネルギーと物質の消費量を大幅に削減できる点、

ii) 希薄溶液(10~100 ppm)を対象に、回分操作では10分以内で、インジウムが微生物細胞内に分離・濃縮できる点、iii) レアメタル含有細胞の乾燥(50°C, 12 h)によって簡便に濃縮物(インジウム含有率4%)として回収でき、その濃縮倍率は出発溶液(57 ppm)に対して約700倍にも達する点に特長がある。

5. 結 言

金属イオン還元細菌を利用する貴金属・レアメタルの分離・回収について紹介したが、新規バイオ技術の優位性だけを主張し、従来の化学的方法、物理的方法を否定しているわけではない。従来技術は素晴らしい、その有効性は実用化されていることが物語っている。しかしながら、都市鉱山を効率良く掘り起こすためには、従来技術だけでなく、新技術の研究開発が必要になる筈である。その方策の一つとして、これまで貴金属・レアメタルのリサイクルに無縁であったバイオ技術の導入可能性について説明した。

貴金属・レアメタルのリサイクル技術においても、理科の科目のように、物理、化学、生物の基盤があるのが自然ではなかろうか。リサイクル技術には、適材適所があり、処理対象に応じて使い分けることが肝要である。状況によっては、それらの三位一体が望ましいこともある。都市鉱山を掘り起こすためには、“希薄な状態に在るレアメタル等を、効率よく、経済的に回収できる”新技术の研究開発が待たれる。

謝 辞

本研究の一部は、環境省・平成21~23年度循環型社会形成推進科学的研究費補助金(K2135, K22082, K2308)、科学的研究費補助金・平成20~22年度基盤研究(B)(20360411)、科学的研究費補助金・平成23~24年度基盤研究(B)(23360406)により行われました。深く感謝の意を表します。

References

1. K. Harada: Mirai Zairyo, 10, 4, pp.18-26 (2010)
2. <http://mrjc.jogmec.go.jp/periodical/index.html>
3. Y. Konishi, T. Tsukiyama, K. Ohno, N. Saitoh, T. Nomura, S. Nagamine: Hydrometallurgy, 81, 1, pp.24-29 (2006)
4. Y. Konishi, K. Ohno, N. Saitoh, T. Nomura, S. Nagamine, H. Hishida, Y. Takahashi, T. Uruga: J. Biotechnol., 128, 3, pp.648-653 (2007)
5. Y. Konishi, T. Tsukiyama, T. Tachimi, N. Saitoh, T. Nomura, S. Nagamine: Electrochimica Acta, 53, 1, pp.186-192 (2007)
6. Y. Konishi, T. Tsukiyama, N. Saitoh, T. Nomura, S. Nagamine, Y. Takahashi, T. Uruga: J. Biosci. Bioeng., 103, 6, pp.568-571 (2007)
7. K. Tamaoki, N. Saitoh, T. Ogi, T. Nomura, Y. Konishi: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 36, 4, pp.288-292 (2010)
8. Y. Konishi: Kagaku Kogaku, 74, 3, pp.109-111 (2010)
9. T. Ogi, N. Saito, T. Nomura, Y. Konishi: J. Nanopart. Res., 12, pp.2531-2539 (2010)
10. Y. Konishi, K. Tamaoki, T. Nakagawa: Chemical Engineering, 55, 10, pp.743-748 (2010)
11. Y. Konishi: Kagaku Sochi, 54, 4, pp.25-30 (2012)
12. T. Ogi, R. Honda, K. Tamaoki, N. Saitoh, Y. Konishi: Powder Technol., 205, pp.143-148 (2011)
14. T. Ogi, K. Makita, K. Tamaoki, N. Saitoh, Y. Konishi: J. Soc. Powder Technol. Japan, 48, 3, pp.160-166 (2011)
15. A. Higashi, N. Saitoh, T. Ogi, Y. Konishi: J. Japan Inst. Metals, 75, 11, pp.620-625 (2011)
16. T. Ogi, K. Tamaoki, N. Saitoh, A. Higashi, Y. Konishi: Biochem. Eng. J., 63, pp.129-133 (2012)
17. V.R. Phoenix, A.A. Korenevsky, F.G. Ferris, Y.A. Gorby, T.J. Beveridge: Current Microbiol., 55, pp.152-157 (2007)
18. T. Honma, T. Muratani: Sharp Gihoh, 92, pp.17-22 (2005)
19. M. Tsujiguchi, H. Doi: Haikibutu Shigen Junkan Gakkaishi, 20, pp.77-84 (2009)
20. K. Inoue, M. Nishiura, H. Kawakita, K. Ohto, H. Harada: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 34, p.282-286 (2008)

講 座

廃小型家電品からの金属類濃縮における破碎・選別技術¹大和田 秀二^{2*}Comminution and Separation Technologies for Concentrating Various Metals
from Scrap Small Domestic AppliancesShuji OWADA^{2*}²Faculty of Science and Engineering, Waseda University**Abstract**

Scrap small domestic appliance (SDA) is one of the target resources to recover various metals, involving minor rare metals, for making a stable supply of such metals. Various hydro- and pyro-metallurgical methods have been developed to extract each metal element from them but little of concentration technology was reported which must be a most important pretreatment stage for achieving energy saving process. The paper describes the comparison of conventional/novel mechanical and electrical comminution technologies followed by the concentration processes combining “device separation” and “powder separation”. It has been found that considerable concentration ratio could be obtained especially for minor rare metals.

Keywords: Small domestic appliance, Minor rare metal, Comminution, Electrical disintegration, Concentration

1. はじめに

各種電子機器中の廃電子基板には、様々な貴金属・レアメタルが含有されているが、現状では銅、貴金属および一部のレアメタル以外は回収されていない。この状況を打破するためには適切な粉碎と物理選別を組み合わせ、製錬投入前にレアメタルを濃縮することが必要である。

ここでは、粉碎機・条件の異なる9種の粉碎（電気パルス粉碎を含む）を廃電子基板試料に施し、それら産物の特徴とその後の物理選別性との関係を探り、その後の物理選別に適する粉碎手法について考察を行った。また、ほぼ同一基板に関して行ったふるい分け・物理選別の結果も併せて報告する。

2. 試料および力学的粉碎機・粉碎条件

本研究で使用した試料は、DOWA エコシステム（株）およびリーテム（株）より頂いた廃電子基板である。それぞれの試料に対し、以下の異なる8種の粉碎機・条件にて粉碎試験を行い、各種粉碎産物挙動を比較した。その粉碎機・条件は、(1)「パーツセパレータ粉碎 120 s (PS-1)」、(2)「パーツセパレータ粉碎 90 s (PS-2)」、(3)「クロスフローシュレッダ粉碎 5 s (CFS-1)」、(4)「クロスフローシュレッダ粉碎 20 s (CFS-2)」、(5)「ボールミル粉碎 5 min (BM5)」、(6)「ボールミル粉碎 40 min」「クロスフローシュレッダ粉碎 5 s (CFS-1)」、(4)「クロスフローシュレッダ粉碎 20 s (CFS-2)」、(5)「ボールミル粉碎 5 min (BM5)」、(6)「ボールミル粉碎 40 min

(BM40)」、(7)「ハンマークラッシャ粉碎(HC-1)」、(8)「特殊ハンマークラッシャ粉碎(HC-2)」である。

各粉碎においては、事前に予備試験を行い、実装部品類がなるべく破壊しない状態で基板から剥離する条件を見出した。Table 1 にその粉碎試験条件を示す。

Table 1 Conditions of various comminution

	PS-1	PS-2	CFS-1	CFS-2
回転速度 (rpm)	750	1000	700(800, 600)	800
粉碎時間 (s)	120	90	5	20
	BM5	BM40	HC-1	HC-2
回転速度 (rpm)	42	42	670	320
粉碎時間 (s)	300	2400	40	1~2

なお、本研究における着目元素は、銅製錬では回収不能であるTa, W, Nd, Dy等であり、Cu、貴金属などは、これら対象元素を濃縮したあとで銅製錬に供することを想定している。

3. 各種粉碎産物の比較**3.1 元素分配の粒度依存性**

各粉碎産物中の元素分配の粒度依存性は概ね Rosin-Rammler 分布に適合した²。その粒度特性数と均等数の関係を Fig.1 に示す。同図では、粉碎産物全体の粒度特性数（以下、平均粒度特性数）と均等数（以下、平均均等数）の位置を原点とし、4 つの象限に分類した。

一般に、サイズごとにある成分が濃縮することは後段の物理選別に有利であり、また、各物理選別操作では適用粒度範囲が限られているため、均等数が大きい（粒度分布幅の狭い）ものほどその選別性が良くなる傾向を示す。

Fig.1 より、「PS-1・2」「CFS-1・2」「HC-1・2」の粉碎条件では、「BM5」「BM40」に比べ、ほとんどの元素で粒度特性数・均等数が大きいことが分かる。特に

1. 平成 25 年 6 月 20 日 本会第 130 回例会において発表

2. 早稲田大学理工学院

平成 25 年 4 月 5 日受理

*e-mail: owadas@waseda.jp

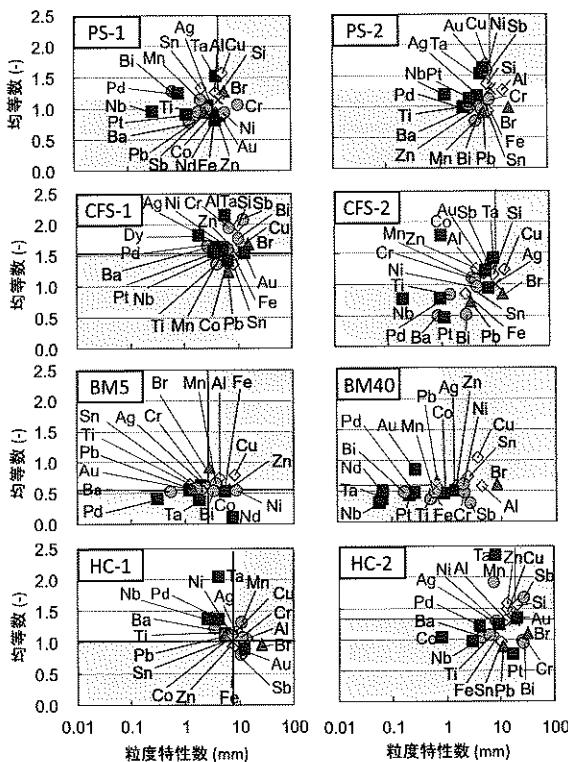


Fig.1 Relationship between absolute size constant and distribution constant in the Rosin-Rammler equation for various kinds of crushed products

「PS-2」「CFS-1」「HC-2」の平均粒度特性数は他のものよりも大きく、実装部品がほぼ非破壊の状態で基板から剥離されたことが伺える。しかし、「CFS-1」における全元素のプロットはほぼ同じ領域に存在しているため、ふるい分け・分級による相互分離はあまり期待できない。一方、「PS-2」「HC-2」では平均均等数が高いが、元素毎にその平均粒度特性数が異なっているため、ふるい分け・分級による相互分離が有効であることが示唆される。

ここでTaに注目すると、「BM5」「BM40」では平均粒度特性数・平均均等数が共に低く、タンタルコンデンサが破壊され、多粒群に分散していることが分かる。その他の粉碎機では平均均等数が高く、またどの粉碎機の平均粒度特性数もタンタルコンデンサの部品粒径とほぼ同じ位置にあり、あまり破壊されていないことが示唆された。またサイズの小さいチップコンデンサに含まれるPdに着目すると、「PS-2」「CFS-1」「HC-1」「HC-2」の粉碎条件ではその平均粒度特性数および平均均等数が他の条件よりも高くなっていることから、小さな部品の過粉碎が発生しない粉碎条件であると言える。これらのことと含めて全元素の粒度別分配を比較すると、物理選別の前処理として有効な粉碎条件は、「PS-2」「CFS-1」「HC-1」「HC-2」と考えられる。

3.2 部品剥離率と部品破壊率

特定の部品に濃集しているレアメタルを回収する手段として、「部品選別」は事前粉碎を要するエネル

ギーが少なく、選別効率の向上も期待されるため有効であると言える³。「部品選別」を効果的に行うためには、粉碎においてレアメタルを含む部品類をなるべく破壊せずに基板から剥離することが必要となる。そこで、部品剥離率と部品破壊率を以下のように定義し、各種粉碎機の比較を行った。

部品剥離率：各元素の基板フィード中の全重量に対する粉碎産物中の-31.5mm粒群の重量割合（基板はほぼ破壊されずに+31.5mm粒群に残ると仮定）

部品破壊率：各元素の分配率1wt%以上を含有する部品群の全重量に対する、粉碎産物中で同部品群の最小サイズ以下となった重量の割合

各粉碎産物の部品剥離率と部品破壊率の関係をFig.2に示す。同図より「PS-2」「CFS-1」「HC-1」「HC-2」は部品剥離率が高く、部品破壊率が低く、後段の「部品選別」に適する粉碎であることが分かる。なお、「HC-1」「HC-2」には粉碎機内にスクリーンが設置されており、基板より剥離した部品類が系外に素早く排出されるため過粉碎が少な

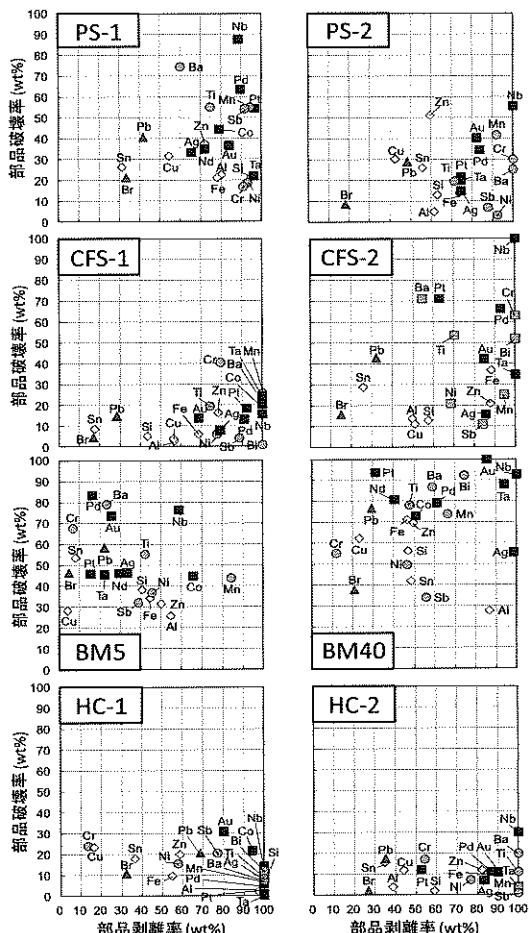


Fig.2 Relationship between detachment ratio and breakage ratio of the devices

く、部品破壊率が低くなったと考えられる。一方、「PS-1」「CFS-2」「BM5」「BM40」は多くの元素において部品破壊率が高く、この産物では効果的な「部品選別」は期待できない。

ここで、これら粉碎産物挙動に変化が生じた理由の考察を行う。まず、「PS-1」は「PS-2」に比べて、また「CFS-2」は「CFS-1」に比べて、単位時間当たりの粉碎媒体の回転エネルギーが大きく、強い衝撃力を生じ、また粉碎時間も長いため、相対的に部品の破壊が過度に進行したと考えられる。このことから、PS, CFS は短時間で部品剥離に必要十分な衝撃力を基板に与えることの出来る粉碎機であり、大きなエネルギーで（ブレードの形も影響）長時間粉碎すると部品の破壊が進行すると推測できる。また、BM 粉碎においては、単位時間当たりのミル内での鉄球の運動エネルギーは他の粉碎媒体の回転エネルギーよりも小さいが、ミル内での試料と媒体の接触確率（粉碎で言ういわゆる選択閾数）が高く、粉碎時間も長いため、部品破壊率が高くなつたと考えられる。「HC-2」の単位時間当たりの粉碎媒体の回転エネルギーは他の粉碎機のものよりも圧倒的に大きいが、前述のようにスクリーニングが設置され（排出の開口部も大きいため）また滞留時間が非常に短く、過粉碎が起り難かったと考えられる。

以上より、「PS-2」「CFS-1」「HC-1」「HC-2」は、各元素を含む部品類をほぼ非破壊の状態で基板から剥離できるため、後段の「部品選別」の適用によるアーメタル濃縮が効果的に行われると期待できる。

4. 電気パルス粉碎の適用

4.1 電気パルス粉碎の概要

電気パルス粉碎(Electrical Disintegration, 以下 ED)は、多成分系固体粒子に瞬時に高電圧パルスを印加することで、その異相境界面に大電流を発生させ、それによって選択破壊を起こす粉碎法である⁴。筆者ら⁵は、セメント内に鉱物粒子を内包する人工試料についてそのことを実験的に確かめるとともに、電磁場解析により、(1)ED 破壊産物中の鉱物単体分離性向上の駆動力が、異相境界面に蓄積される電荷密度および同境界面に発生する Maxwell 応力であることを示唆し、また、(2)導電率の低い鉱物粒子を含む試料ほど絶縁破壊強度が高くなるが、印加電圧の増大から異相境界面に蓄積する電荷密度が高くなり、そこで電流経路形成の選択性が増すこと、などを明らかにした。

したがって、電子部品実装基板が大凡金属類とプラスチック等の不良導体から構成されることを考えると、ED の適用によって、(1)基板からの部品の剥離と、(2)部品中の金属類とプラスチック等不良導体の単体分離が期待される。また、それらが実現されれば、その産物は後段での物理選別による金属濃縮に大きく貢献することができると思われる。

4.2 実験方法

(1) 実験試料・装置

粉碎試料として多種類の廃電子基板(16種類、合計32枚)、総重量11.3 kgを使用した。ただし、粉碎装置に投入可能な試料サイズに合わせるために、それぞれの基板を一辺3~5 cm程度まで、可能な限り部品を破壊しないように切断した。ED 装置としては、SELFRAG 社が開発した高電圧パルスパワー粉碎装置を使用し

た。

(2) 実験手順

まずなるべく部品が大きく破壊されない状況で基板から剥離する条件を決定するため、同種類の基板試料に対して予備試験を行った。切断した基板試料を粉碎容器内に配置し(一回約170 g)、放電を防ぐため容器内を(念のため)超純水で満たした後、容器を密閉し高電圧パルスを印加した。ここで、電極間距離は40 cmとし、パルスの印加速度は5回/sとした。印加電圧値とパルス照射回数は、それぞれ100, 150, 195 kVおよび100, 150, 170回とし、得られた産物に対して目視による判定を行った。その結果、150 kV, 200回が最適条件として採用され、その後の基板試料に対してはすべてこの条件にて ED 試験を行った。

試験終了後、ろ過により容器内から基板および剥離した(破壊したものを含む)部品を回収した。なお有害元素の溶出も考えられるため、溶液に対しても ICP にて分析を行った。

4.3 試験結果

(1) 産物の粒度分布

ED 試験後の粉碎産物に対してふるい分けを行った。基板から剥離した部品の粒度分布を Fig.3 に示す。比較のため、基板からの部品剥離に有効であるパーソセバレータ(以下 PS)およびクロスフローシュレッダー(以下 CFS)、そしてボールミル(以下 BM)の結果も示した。

ED に投入した基板試料は他の粉碎機試料と統一さ

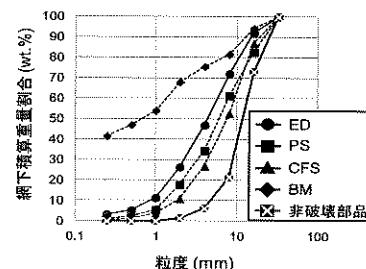


Fig.3 Size distribution of the products with various crushers

れていないが、ED では PS や CFS に比べて粒度分布が細粒側に寄っている。つまり基板からの部品の剥離と同時に部品の破壊が起きていることが示唆される。試料の観察結果からは、ED 産物では構成素材の単体分離が進行していることが確認された。

(2) 元素の存在状態の把握

各粒群における各元素の分配状況を把握するため、粒群ごとに、蛍光 X 線分析、ICP 分析、灰化による可燃分の定量を行った。その結果を Fig.4(次ページ)に示す。横軸は粒群内の各成分品位を、縦軸は各粒群の重量割合を表す。つまり、Fig.4 における各面積が当該粒群における各元素の分配率を示すことになる。

アーメタル元素含有率は細粒群になるにつれて多くなることが分かるが、これは部品のプラスチック部分が破壊されてアーメタルを含む金属素材が単体分離したことが要因と考えられた。また、2 mm 以下の粒群にはなんだに由来する Pb や Sn が多く含まれることも

分かった。

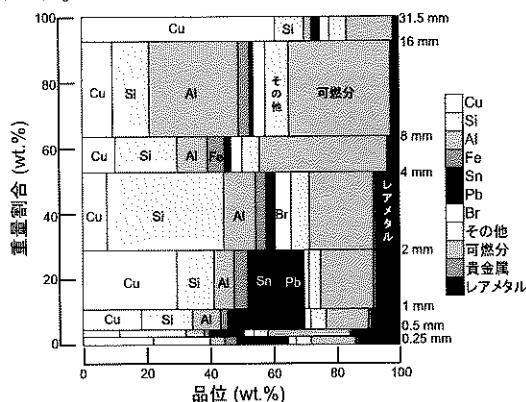


Fig. 4 Existing state of various elements in the crushed products

(3) 元素分配の粒度依存性

ED 産物の粒群ごとの元素分布を把握するため、各元素の積算分配率と粒度の関係を Fig.5 に示した。ここでは、本研究での回収対象元素である Nd, Ta, Co 等のレアメタルと貴金属の結果を示した。

Fig.5 より、BM ではどの元素についても細粒側に多く分配するが、ED を含む他の粉碎方法では BM に比べると過度の粉碎が行われずに、部品や部品に使用される素材の形状を保っていることが伺える。

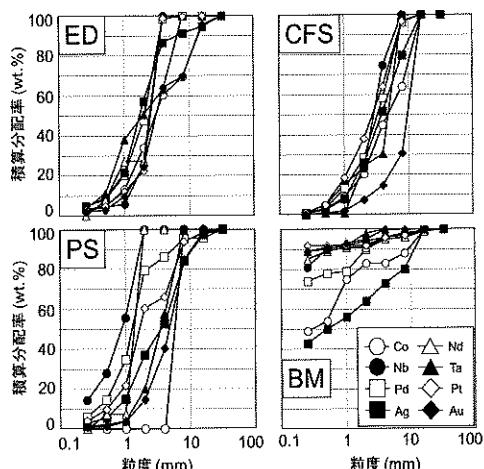


Fig. 5 Comparison of elemental distribution among various crushed products

また、同一粉碎機内における各元素の分配率分布の違いを比較すると、ED では機械式粉碎に比べて、元素間の分布の違いがほとんどないことが分かる。PS や CFS では、部品がほぼ非破壊で基板から剥離されるため、各元素の分配率分布はその元素を含有する部品の大きさに依存するが、ED では多くの部品が破壊され、それらを構成する素材ごとに単体分離が進行する（特に ED では金属素材はほとんど破壊されない）ためと考えられる。つまり、ED での各元素の分配率分布は

素材の大きさに依存していると推測された。

4.4 ED 破壊機構の予測

ED の破壊機構が通常の機械式粉碎と異なるのは、対象物を構成する素材の電気的特性およびそれら素材の構成（配置）によって剥離・破壊挙動が異なる点である。例えば表面実装でサイズの小さい部品であるセラミックコンデンサは、すべて、部品が非破壊で基板から剥離することができた。これはセラミックコンデンサ表面が金属で被覆されているため大電荷がその表面に沿って流れること、絶縁破壊後の物理的破壊が生じる際に発生する衝撃波が部品剥離に寄与したこと、が原因と考えられる。

また、リード挿入型部品である IC は、非破壊で基板から剥離することはなかった。これは、大電荷が内部の金属素材に達する前に表面のプラスチックを破壊するためである。ただし、金属素材は非破壊で大サインのまま残っており、その後の物理選別での回収に大変有利な状態であると思われた。

5. ふるい分けおよび物理選別

5.1 試料および実験方法

DOWA エコシステム（株）およびリーテム（株）より頂いた廃電子基板の(1)「ボールミル粉碎 40 min (BM40)」、(2)「バーツセパレータ粉碎 90 s (PS-1)」、「バーツセパレータ粉碎 120 s (PS-2)」、「クロスフローシュレッダ粉碎 5 s (CFS-1)」の各種粉碎産物に対し、「部品選別」⁶ (2-4, 4-8, 8-16, 16-32 mm の 4 粒群) および「粉体選別」⁶ (-0.25, 0.25-0.5, 0.5-1, 1-2 mm の 4 粒群)を行った。物理選別フロー⁷を Fig.6 (次ページ) に示す。基板からの部品剥離が良好に行われた 2 mm 以上の粒群では二段階磁選と渦電流選別を、部品が破壊し素材単離の比較的進んだ中粒群域では二段階磁選の前に湿式テーブル選別を行った。また、細粒の-0.25 mm 粒群では二段階磁選と静電選別により選別を行った。

5.2 ふるい分け・物理選別による元素濃縮効果

事前粉碎手法が物理選別に及ぼす影響について検証するため、各元素についてふるい分け産物（全 8 産物）およびふるい分け後の物理選別産物（全 46 産物）から品位の高い順に産物を回収して総合産物としたときに最大分離効率を示す総合産物中の各元素の他産物に対する分離効率を、それぞれの場合について算出した。Fig.7 (次ページ) に各元素の「ふるい分けのみ」および「ふるい分け+物理選別」の最大分離効率の関係を示した。また、ここで「理想部品選別」とは基板から手選により非破壊で剥離した部品を 1 種類ずつ Fig.6 と同様の選別フロー・条件で選別した時の結果である。

Fig.7 より、「BM40」では「ふるい分けのみ」および「ふるい分け+物理選別」の最大分離効率が他の粉碎産物よりも小さく、また各元素のプロットがほぼ 45 度線上に位置しているため、多くの元素に関して選別の効果が少ないことが分かる。「BM40」のように過粉碎の状態まで実装部品を粉碎すると、各元素が多くの粒度範囲に分布するため各選別フィードの当該元素品位が低いこと、粒径が各種選別機の適用粒度以下になってしまうこと、などがその原因として考えられる。また、比較的部品破壊を抑えることが出来た「PS-1」、

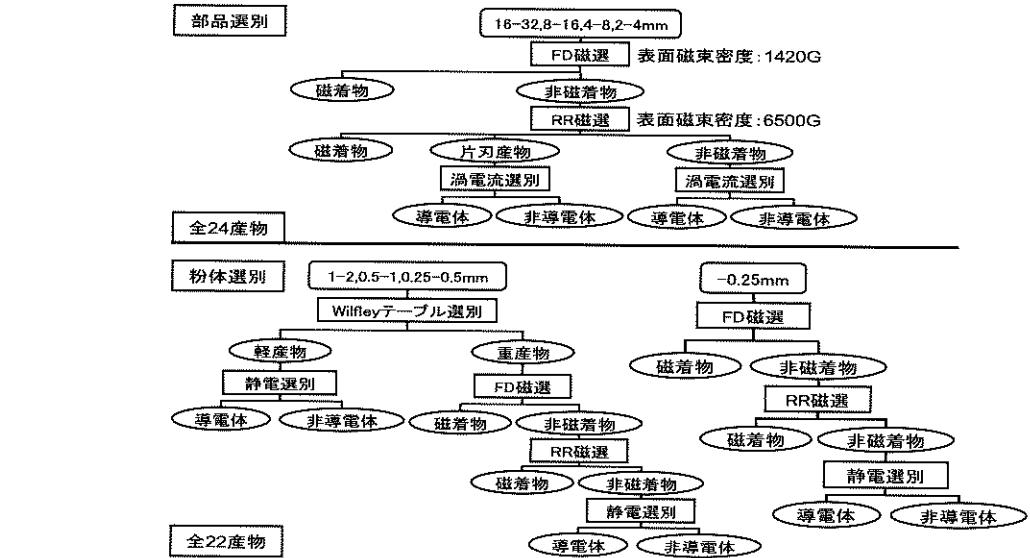


Fig.6 Physical concentration flow⁷ applied

「PS-2」、「CFS-1」では Ta, Pd, Nb, Ti などの選別後の分離効率が大きく、またプロットが概ね 45 度線より

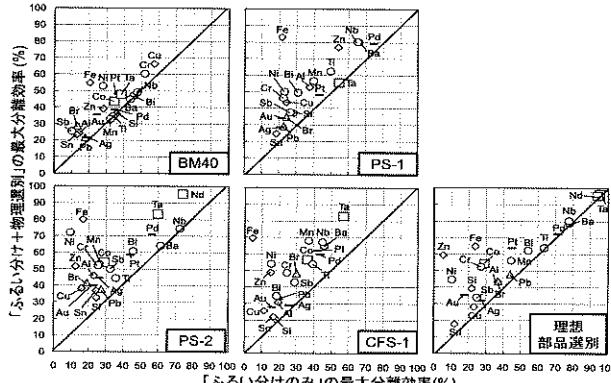


Fig.7 Comparison of the maximum separation efficiency of screening + physical concentration

上部に位置するため物理選別により効果的に分離・濃縮が出来たことが窺える。このことから、事前粉碎においては、レアメタル元素を含む実装部品類がほぼ非破壊の状態で剥離され、物理選別を行うことで特定の部品種に使用されているレアメタル類を濃縮できることが確認された。一方、「理想部品選別」の結果を見ると、多くのレアメタル元素、特に着目元素の分離効率は大きいが、プロットが 45 度線上に位置している。これより、粉碎段階で基板上の全ての実装部品を完全に非破壊の状態で剥離することが出来れば、ふるい分けのみでも効果的な分離・濃縮ができることが分かった。

ここで、上記の結果が表れた原因が各元素の特定部品への濃集状態の差にあると考え、「90%回収

部品種類数」と各粉碎産物の「ふるい分けのみ」の最大分離効率の比較を行い、Fig.8 に示した。なお、「90%回収部品種類数」とは、各元素について分配率の高い部品種類の順に部品を回収した場合に、当該元素積算回収率が 90% を達成するのに必要な部品種類数のことであり、この値が小さいものほど、少ない種類の部品にその元素が濃集していると言える。Fig.8 より「90%回収部品種類数」が小さい元素はふるい分けでその部品サイズごとに分離できるが、「90%回収部品種類数」が大きい元素はふるい分けによる部品サイズごとの分離は困難であることが分かる。

謝 辞

本研究の一部は、環境省平成 23 年度環境研究総合推進費補助金および経産省 JOGMEC 平成 24 年度リサイクル優先レアメタル回収技術開

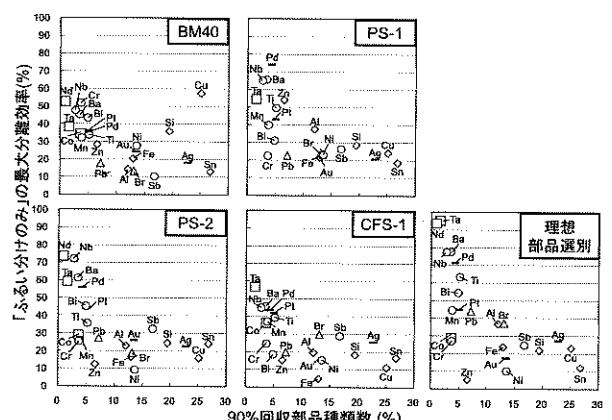


Fig.8 Relationship between "No. kinds of device for 90% recovery" and maximum separation efficiency of screening

発事業（廃小型家電製品等からのタンタル回収技術の開発）の一環として行われたものであり、ここに関係各位に御礼申し上げる。

References

1. H. Kikutachi, et.al.: Proc. Spring meeting, MMIJ, pp.69-70(2010)
2. S. Owada, et.al.: Proc. Spring meeting, MMIJ, pp.99-100 (2009)
3. C. Koga, et.al.: Proc. Spring meeting, MMIJ, pp.101-102 (2009)
4. U. Andres: Min. Proc. Ext. Metall. Rev., 14, pp. 87-110, (1995)
5. R. Hayashi, et.al.: Proc. Spring meeting, MMIJ, pp.45-46 (2010)
6. S. Owada, et.al.: J.MMIJ, 128, pp.626-632(2012)
7. H. Kikutachi, et.al.: Proc. Spring meeting, MMIJ, pp.37-38(2011)

磁気アルキメデス法による希土類の分離¹

西嶋 茂宏^{2*}

Separation and Recovery of Rear Earths by Magneto-Archimedes Method

Shigehiro NISHIJIMA^{2*}

²Department of Sustainable Energy and Environmental Engineering,
Graduate School of Engineering, Osaka University

Abstract

Rare earth separation using magneto-Archimedes method has been carried out on the waste of cerium oxide or phosphor. The characteristic and coverage of the Magneto-Archimedes method was examined and clarified the separation materials that this technique was suitable for.

Based on the results of study, we investigated the separation of waste phosphor which was mixture of four phosphors, that is LAP, HP, BAM and YOX. The following separation flow was designed. First, using a high gradient magnetic separation the LAP having highest magnetic susceptibility is separated, and then the magneto-Archimedes method is applied to separate the HP. To separate BAM and YOX the lateral magneto-Archimedes method is performed. The experiments showed that the separation flow is effective.

Concerning cerium oxide separation, the new separation scenario was developed. First pH adjustment is made to disperse the sludge and then iron oxide is removed by high gradient magnetic separation. After that, to leave the cerium oxide the magneto-Archimedes method is employed to remove silica and alumina. Based on the scenario, the separation system was developed and satisfactory results were obtained.

Key words: Magneto-Archimedes Method, High Gradient Magnetic Separation, Susceptibility, Rare Metal Recycle

1. 緒 言

常磁性媒質の中に反磁性粒子を懸濁させ、強磁场の下に静置すると、この反磁性粒子が浮揚する。この現象は磁気アルキメデス法として知られている¹。浮揚するかどうかは、その反磁性材料の磁化率と密度に依存する。また、懸濁媒の磁化率と密度、さらに磁場強度、磁場勾配に依存する。この現象を利用して混合粒子から特定の粒子を分画することが試みられてきた。しかしながら、その対象物は、反磁性物質のみを対象としており限定的であったため実用化には至っていないのが現状である。従来から磁場を利用する分画方法として高勾配磁気分離法(HGMS)という手法がある。この手法を利用すると、常磁性材料、あるいは場合によっては反磁性材料をも分離することができる手法である。当該手法では磁場の牽引力を利用するが、磁気力は磁場強度のみならず磁気勾配に依存する。このため、この手法では、高勾配の磁場を創出するために、強磁性材料のフィラメント（他の形

状もありえる）で作られた、磁気フィルターを磁場中に配置することで高勾配磁場を実現する。これは、直感的に言うと強磁性フィラメントが磁石になるため、フィラメントの両端に磁極を発生し、小さな距離で磁場が大幅に変化することが理由である。この高勾配磁場と、外部磁場の下で誘起される常磁性あるいは反磁性材料の磁化との相互作用で磁気力が発生する。反磁性材料の場合は、磁気フィラメントに吸着する場所が異なるが、結果的に牽引されることになる。しかしながら、工業的に当該手法を利用する場合、磁化率が低い常磁性材料や反磁性材料に関しては、磁気力が小さくなり、高速な処理が困難となるため、通常、磁気シーディングと言う手法を利用する。この手法は、対象物質に強磁性の微粒子を付着させ、この強磁性微粒子に働く磁気力によって、対象物質を磁気的に制御する方法である。この手法によって、廃水処理が実施されている²。

磁気アルキメデス法と高勾配磁気分離法の両手法を援用する方法は、磁気力制御技術として再構築されつつある³。特に複数粒子の混合物から特定の粒子の分画を実施する場合、両手法を高度に利用する必要があり、混合粒子からの分画方法として注目されている。この手法では、特定の物質を懸濁媒質から抽出することを繰り返し、分画を実施する。高勾配磁気分離法の利用できる範囲は

1. 平成 25 年 6 月 20 日 本会大 130 回例会において発表
2. 大阪大学工学研究科 環境エネルギー工学専攻

平成 25 年 4 月 2 日受理

*nishijima@see.eng.osaka-u.ac.jp

広いが、分画法に関しては限定的になる。それは、通常、分画の目的は、分画した材料の再利用であり、磁気シーディングは望ましくない場合が多いからである。したがって、分画の分野では、高勾配磁気分離法と磁気アルキメデス法を組み合わせることにより、複数の混合系より、各要素に分画する手法を採用する。ここでは、磁気アルキメデス法を中心に分画法を議論することにする。以下の具体例でも分かるように、高勾配磁気分離法は併用するが、高度な分画は磁気アルキメデス法が担当しており、この方法を援用することにより、磁化率の小さい常磁性材料あるいは反磁性材料に対しても工学的に磁場を利用した分画法が成立している。

2. 磁気アルキメデス法

前述したように、反磁性材料を常性媒質内に分散させ、高磁場および高勾配磁場空間内に静置すると、これらの物質は浮遊するようになる。この現象は磁気アルキメデス現象と呼ばれている。この現象を利用する分画法が磁気アルキメデス法である。磁気アルキメデス現象が現れる条件は以下の式表わされる。

$$-\frac{(\chi_f - \chi_p)}{\mu_0} B \frac{\partial B}{\partial z} + (\rho_f - \rho_p) g > 0 \quad (1)$$

ここで χ_f , χ_p は、媒質と材料の磁化率であり、 ρ_f , ρ_p はそれぞれの密度である。また、 B は磁束密度、 μ_0 は真空の透磁率、 g は重力加速度である。鉛直上向きを Z 軸の正の方向にとっており、原点に Z 方向の磁場を発生する（磁場はベクトルであるため方向を考える必要がある）磁石を配置したと考えると理解しやすい。

$Z > 0$ の場合、磁場（磁束密度）は距離とともに減少するので、磁気勾配は負である。磁場は Z 方向を向いているので正で、磁場と磁気勾配、両者の積（以下、磁場積と呼ぶ）は負となる。したがって、媒質の磁化率が材料の磁化率より大きい時、(1)式左辺第一項は正となる。すなわち、磁場に関連する項は、材料を浮上させる方向に働くことになる。次に第二項である。第二項は密度差を意味しており、浮力と重力の差を意味している。通常、対象とする材料の密度は懸濁媒よりも大きいので、この項は負となり、第一項が無ければ沈降することを意味する。つまり(1)は、第一項が磁気力で第二項が沈降力である。磁気力が沈降力を上回ると浮上することを意味している。このため、密度が小さく反磁性材料であれば、容易に(1)

式を正にすことができ、浮上するのである。このため磁気アルキメデス現象は反磁性材料と常磁性懸濁媒で発見された歴史的経緯を有している。見方を変えると、磁気アルキメデス現象は、磁場のアシストによる重液分

離と考えると理解しやすい。通常磁気勾配は Z とともに減少するので、対象物質は磁石からある特定の距離に浮揚することになる。

磁場の方向が逆の場合、 $Z > 0$ の場合、磁場は負となる。ところが、磁場は負で距離とともに絶対値を小さくしていくので、磁気勾配は正となる。したがって、この場合も磁場積は負である。後の議論は、磁場が正の場合と同様である。

では、 $Z < 0$ の場合はどうなるのであろうか？結論のみを示すと、磁気力は沈降力を大きくするように働くことになる。したがって、この場合は、浮揚する材料を沈降させることができるようにになる。たとえば、通常は浮上するプラスチックを磁場の力により沈降させることができるようになるのである。

最近、(1)式を基にして、反磁性物質のみならず、常磁性材料も浮揚させられることが実証され、本手法の応用範囲は急速に拡大した。実験的検討によると、常磁性、反磁性物質の中で、白金を除いてほとんどの物質が浮揚することが明らかにされた。

磁気アルキメデス現象は、通常、鉛直上向きの磁場を想定しており、浮揚させることを想定していた。しかしながら、最近、磁場方向を横にし、物質を誘導することが可能であることが明らかにされた。横方向の磁場を印加した場合は、(1)式の重力項がなくなるので以下のようになる。

$$-\frac{(\chi_f - \chi_p)}{\mu_0} B \frac{\partial B}{\partial x} > 0 \quad (2)$$

上の記号の意味は、(1)と同じであるが、X 軸標記となっている。ここでも、原点に磁石を置き、X 方向に磁場が発生している状況を想定すると磁場積は負である。したがって、媒質の磁化率が材料のそれより大きい場合、材料は X > 0 の方向に移動することになる。(1)の場合と異なることは、安定位置が存在しないことであり、横方向に移動し続ける事である。粒子が媒質内で横方向に移動しても、媒質は移動せず、圧力勾配を作り出していることが特徴である。

本稿では、我々が行ってきた酸化セリウムの再生⁴、蛍光体の再生⁵について述べることにする。いずれも、希土類元素が含まれており、その再生が求められているからである。

3. 蛍光体の分離

希土類元素は蛍光材料や光学ガラス、機能性材料等の原料として幅広く用いられている。蛍光材料は、蛍光体やテレビなどのディスプレイに使用されており、現在は

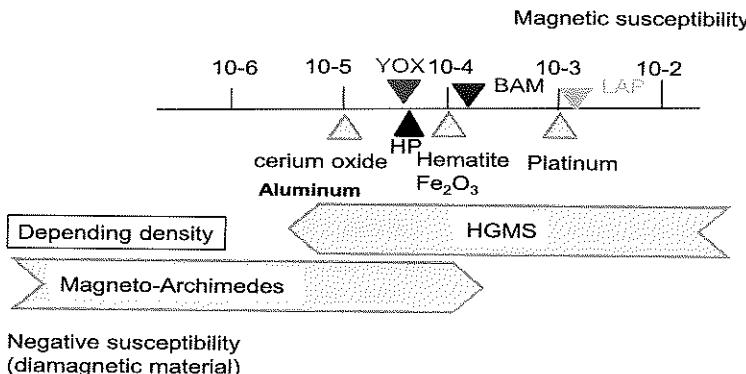


Fig. 1 Effective range of magnetic susceptibility for HGMS and Magneto-Archimedes method.
The magnetic susceptibility of the 4 types of phosphor together with typical materials are also
shown in this figure

三波長タイプの蛍光ランプに多く用いられている。そのため蛍光体の製造過程で発生する工程スクラップ、及び廃家電製品から出る市場スクラップからなる蛍光体廃棄物中には発光色の異なる蛍光体が複数混在している。蛍光体の価格の急騰及び国内需要の増加といったことから、低コストで蛍光体を分離・再利用する手法が求められている。ここでは、高勾配磁気分離法と磁気アルキメデス法を利用した、蛍光体の分画について報告する。

Table 1 に廃棄物中に存在する各種蛍光体の磁化率と密度を示した。この物性値を用いて分画シナリオを構築した。シナリオを構築するため、Fig. 1 のように、各蛍光体の磁化率と、高勾配磁気分離法と磁気アルキメデス法が効率的に分画できる対象物質の磁化率の対比を行った。Fig. 1 から LAP が磁化率が他に比べて高く、高勾配磁気分離法を用いて効率的に分離できることが理解できる。実際 LAP の磁化率は Table 1 より 1.33×10^{-3} であるが、この程度の磁化率であれば、高勾配磁気分離法で分離できる。

次に、HP、YOX、BAM についてである。Fig. 1 の磁化率のみからすると、BAM が LAP の次に磁化率が高く、しかも高勾配磁気分離法が利用できる磁化率である。しかしながら、実際は他の介在物が存在する中から、 10^{-3}

以下の磁化率の物質のみを抽出するのは困難を伴う（単体として懸濁している場合は、Fig. 1 に示してあるように、高勾配磁気分離が適用できる）。この理由は、他の介在粒子との相互作用が存在するからであり、この相互作用力は設計の中に、現状では取り入れられない。そこで、YOX、BAM、HP の磁気アルキメデス法による分画の可能性を検討した。前述したように、磁化率が小さいほうが浮上しやすい事（磁気アルキメデス分離を実施しやすい）が分かっている。そこで YOX が候補に上がるが HP との磁化率の差は小さく、この差を利用して分画することは困難と考えられた（淘汰管等を利用すれば可能であるが）。しかしながら、(1)式を改めて見てみると、磁気アルキメデス法には密度の項が入っていることに気づく。Table 1 から分かるように、HP は最も密度が小さく、磁化率も YOX とはほぼ同じことが分かる。このことから(1)式より、HP を磁気アルキメデス法で分離できることが推定された。そこでシナリオとして、HP を磁気アルキメデス法で分離することにした。

最後は BAM と YOX の分画である。この磁化率の差を見れば、磁気アルキメデス法で分離できると容易に推定されるが、Table 1 の密度を勘案して YOX と BAM を比較する。YOX は磁化率が小さいため、磁気アルキメデス

Table 1 The bulk susceptibilities and density of the particles in the waste (Slunit)

	Composition	Susceptibility	Density(g / cm³)
YOX	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	6.97×10^{-5}	5.1
LAP	$\text{LaPo}_4:\text{Ce,Tb}$	1.33×10^{-3}	5.2
BAM	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$	1.37×10^{-4}	3.8
HP	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2 \cdot \text{Sb,Mn}$	7.77×10^{-5}	3

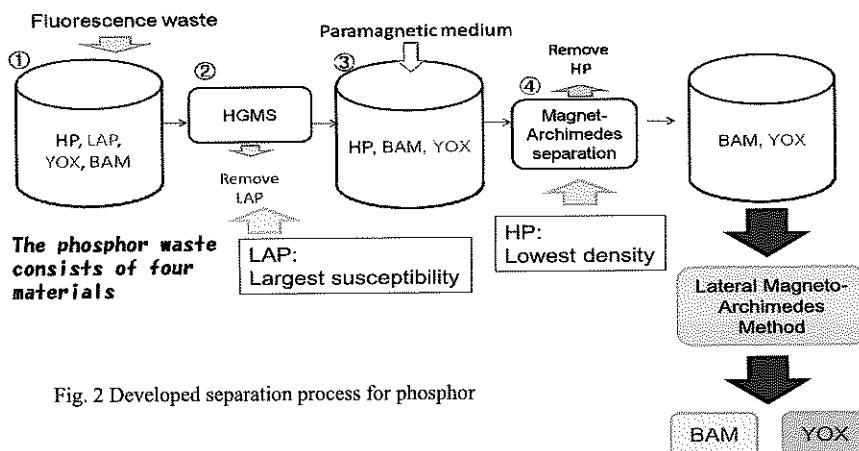


Fig. 2 Developed separation process for phosphor

力が大きくなり、磁気的には浮上しやすくなることになる。一方、密度に関して言うと、YOXはBAMより大きいため、浮力は小さく浮上しにくくなる。すなわち両浮上力（磁気アルキメデス力と浮力）の大きさが、それぞれの材料で逆転している。このため、従来の磁気アルキメデス法では分離は困難であることが推定された。そこで、横方向の磁気アルキメデス法を利用することを考えた。(2)式を見ると、密度に関連した成分は消去されているため、磁化率のみに依存した分離法を構築することができるうことになる。

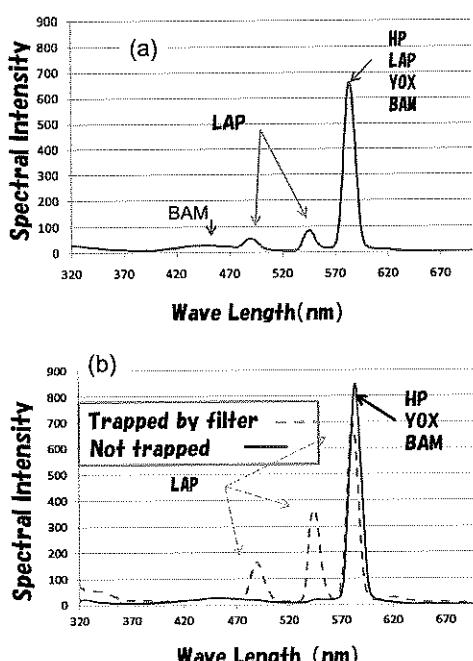


Fig. 3 Fluorescent spectrum
(a) before and (b) after HGMS

最終的に構築した蛍光体の分画シナリオを Fig. 2 に示した。まず、高勾配磁気分離で LAP を分離する。続い

て、磁気アルキメデス法で HP を浮上分離する。さらに横方向磁気アルキメデス法で BAM と YOX を分離するのである。

構築した分画シナリオに基づいて、高勾配磁気分離実験、磁気アルキメデス実験、横方向磁気アルキメデス実験を実施し、分画シナリオの実現性について検討した。ここでは 4 種類の蛍光体が混合した蛍光体廃棄物を想定している。そこで HP, LAP, BAM, YOX の存在比を 6 : 2 : 1 : 1 にしたモデル混合廃棄物を用意した。（現状では実モデルでも上記分画シナリオは成立することは実証しているが、本稿ではシナリオの実現性を検証する目的で実施した模擬サンプルでの結果を示す）。

Fig.3 に高勾配磁気分離実験の結果を示す。この図は磁気分離前後の蛍光スペクトルを示してある。Fig.3 (a) は分離前のスペクトルである。これは励起光(254nm)を照射した際の蛍光体の蛍光スペクトルである。LAP は 500, 550, 580nm 付近にピークを示し、BAM は 460, 580nm に、YOX と HP は 580nm 付近にピークが存在する。このため、4 種類の蛍光体が混合していると、Fig.4(a) のように、580nm 付近に一つ大きな蛍光ピークが見え、残り、LAP の二つのピークと BAM のブロードなピークが見えることになる。

磁気分離後のフィルターに捕獲された蛍光体のスペクトルは Fig.4(b) の破線で、また、捕獲されなかつた蛍光体からの蛍光ピークを実線で示してある。破線の蛍光ピークは LAP に帰属するものであることが理解できる。一方、フィルターに捕獲されず、流出した粒子からのスペクトルは、HP, BAM, YOX からのスペクトルが混合したものになっている。実際は、580nm 近傍と 460nm 近傍のピークの二つしか見えていないが、特に、460nm 近傍のピークが観察されるため、少量の BAM が流出した蛍光体の中に存在することが確認できている。一方、蛍光の目視による観察からも、効果的に LAP が分離できたことを

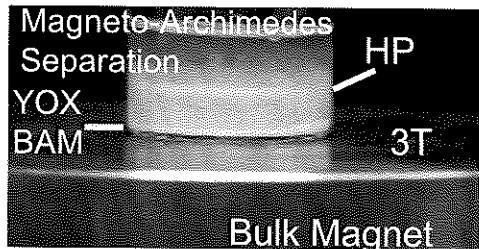


Fig. 4 HP separation by Magneto-Archimedes method

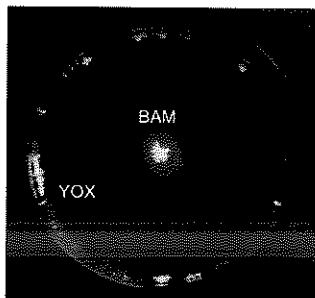


Fig. 5 Fraction BAM and YOX

確認した。

続いて、HP の分離である。Fig.2 の④のプロセスである。本プロセスにおいては、磁気アルキメデス法を利用する。

本実験には HP, BAM, YOX の混合比率を 6:1:1 にしたモデル混合物を利用した。Fig.5 に HP を YOX, BAM から磁気アルキメデス法で分離した状況を示す。これは、ハルク超電導磁石を利用しておらず、バルク磁石表面で約 3T の磁場が発生している。分画シナリオのとおり、HP のみを浮遊させることができることが分かる。

最後に BAM と YOX の分画である。シナリオの横方向磁気アルキメデス法を利用した。Fig.5 に横方向磁気アルキメデス法で分離した BAM と YOX の様子を示す。懸濁媒として、両者の中間の磁化率を持つ、常磁性媒体を利用した。磁場発生源は、上記、バルク磁石の磁場を利用したものであるが、中心が高い磁場で周囲に行くにしたがって、磁場が減少する磁場配位を持っている。このため、中央に磁化率の高い BAM が周囲に磁化率の低い YOX が集積されることになる。図から分かるように、

Table 2 Bulk susceptibilities, saturated magnetization $M_s(T)$ and density of the particle in the polishing waste (Slunit)

	CeO_2	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	SiO_2	Al_2O_3
susceptibilities(·),	1.4×10^{-4}	3 ($M_s=0.46 \text{ T}$)	-1.6×10^{-5}	-1.8×10^{-5}
Mass density (kg/m^3)	7.22×10^3	5.8×10^3	2.65×10^3	3.97×10^3

BAM と YOX が効果的に分離されている様子が見て取れる。

現在、本シナリオを基にした、廃棄蛍光体の分画を実施し、モデル実験のとおり、良好な成果を挙げている。

4. 酸化セリウムの分離

液晶パネルなどの精密研磨には、酸化セリウム(CeO_2)を主成分とする研磨剤が用いられている。この研磨廃液中には、酸化鉄、シリカ、アルミナといった不純物が含まれており、研磨剤再生のためにはこれらの不純物を除去する必要がある。本研究では磁化率の違いに着目して不純物を除去し、酸化セリウムの回収を試みた。

研磨剤は水に懸濁されて使用されるが、研磨後はその懸濁液の水処理のため、凝集剤を利用し凝集沈殿することにより上澄みを排水としている。このため、研磨剤は凝集スラッジの中に存在しており、その後の焼成プロセスを経ることで、凝集剤由来の酸化鉄、アルミナと混在しており、さらに研磨中に混入するシリカが含まれている。このスラッジの中からの酸化セリウムを回収する事が求められているのである。

Table 2 に混合している粒子の磁化率と密度を示した。この物性を勘案して、酸化セリウムの回収シナリオを構築した。酸化セリウムはスラッジ状の廃棄物中にあるため、これを分散させることが必要である。このため廃研磨剤を水に懸濁させた後、pH 制御することにより混合廃棄物を分散させる。次いで、Table 1 を参考に、酸化鉄を高勾配磁気分離により分離する。廃液中の酸化鉄は他の含有物に比べて磁化率がはるかに大きい。このことに着目し、まず物質に作用する磁気力差を利用した HGMS を適用し、研磨廃液中から酸化鉄を選択的に取り除くことにした。酸化鉄は鉄系の凝集剤が焼成されて生成するものであるが、強磁性体である場合と常磁性体である場合がある。いずれの場合でも分離が可能であるように、高勾配磁気分離法を利用する。粒子径が最大 $10 \mu\text{m}$ と小さい事も理由である。

Table 2 より、残渣は酸化セリウム、シリカ、アルミナであるが、どのような手法で分離するかを検討した。酸化セリウムは Fig.1 からすると、高勾配磁気分離法、磁気アルキメデス法の両者で分離可能である。しかし残渣

の中で最も体積が多いのが酸化セリウムであるため、当該粒子を分離するより、他の材料（アルミナ、シリカ）を分離するほうが容易であると推定された。また前述したように、磁化率が 10^{-3} 以下の場合、他の材料との相互作用のため、分離が困難と

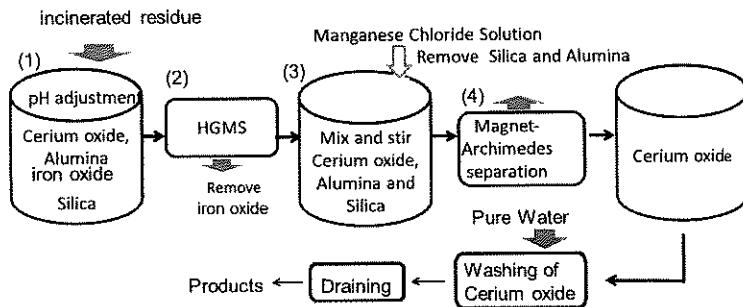


Fig. 6 Developed separation process for cerium oxide

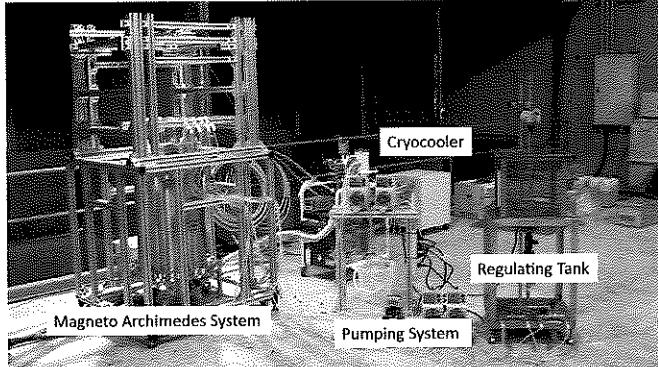


Fig. 7 Developed system for cerium oxide

なる。そこで、アルミナとシリカを磁気アルキメデス法で分離することにした。両者とも反磁性材料であるため、磁気アルキメデス法が適していることが大きな理由である。

構築した一連の分離フローを Fig.6 に示した。フローの中で、高勾配磁気分離と磁気アルキメデス法を効果的に組み合わせることで、酸化セリウムが回収される。

100kg/月の処理量を実現できる分離装置を目標としてシステムを開発した。開発したシステムの写真を Fig.7 に示した。また本システムで目的の分離を達成した。

5. 結 言

磁気アルキメデス法を中心に磁気力制御法の原理を述べるとともに希土類の分画回収の方法について述べた。特に、酸化セリウムに関しては、その回収方法の具体的

な装置を構築し、再生が可能であることを実証した。現在、その再生した研磨剤の市場投入を検討している。また、蛍光体についても、その分画は成功しており、要求に答えられるレベルに到達しており、今後の展開が期待できる状態となっている。

当該方法は、希土類のみならず、ガラス、プラスチックにも応用が可能であることが明らかになっており、このような分野への応用とともに、新たな、分野への応用も検討しつつある。

謝 辞

本研究の一部は、平成 23 年度 NEDO 希少金属代替・削減技術实用化開発助成事業「磁気アルキメデス法によるレアアース（酸化セリウム）のリサイクル技術開発およびリサイクルシステムの構築」により行われた。

References

- Y. Ikezoe, T. Kaihatsu, S. Sakae, H. Uetake, N. Hirota, and K. Kitazawa: Energy Conversion and Management, **43**, pp.417-425 (2002)
- S. Nishijima and S. Takeda: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, **16**, pp.1142-1145 (2006)
- S. Nishijima: To be published, Proc. ICEC24-ICMC2012, 17A-OR5-05, Fukuoka, Japan, May 14-18 (2012)
- K. Hashiguchi, F. Mishima, Y. Akiyama, E. Maeda and S. Nishijima: To be published, IEEE Trans. Supercond. ASC 4LPA-06, Portland USA, Oct.7-12 (2012)
- K. Wada, F. Mishima, Y. Akitama, and S. Nishijima: To be published Proc. ISS 2012, SAP86, Tokyo Japan, Dec.3-5 2012, T209 (2012)

連続向流泡沫分離法による Ga の分離濃縮¹二井 晋^{2*}・木下武彦³・柴田信行³

Gallium separation with continuous counter-current foam separation

Susumu NII^{2*}, Takehiko KINOSHITA and Nobuyuki SHIBATA²Department of Chemical Engineering, Nagoya University³Nagoya Municipal Industrial Research Institute

ABSTRACT

A method of continuous counter-current foam separation, CCFS, was developed to enhance the selectivity for the target component in a conventional foam separation of metal mixtures. CCFS is characterized by simultaneous injections of metal and surfactant solutions into floth. The injections improved mutual separation of metal mixtures, in addition to enhance metal-surfactant contact. By using nonionic surfactants, PONPEs, having poly(oxyethylene) units, gallium ions were effectively recovered from hydrochloric acid solutions. CCFS was also applied to multi component solutions of Ga(III), Fe(III), Cu(II) and Zn(II). Under appropriate conditions, highly selective recovery of Ga(III) was achieved: the separation factor of Ga/Fe was 67 and those of Ga/Cu and Ga/Zn were more than 1000 while keeping the recovery of Ga(III) nearly complete.

Key words: Gallium, Foam Separation, Nonionic Surfactant, Polyoxyethylene

1. 緒 言

ガリウムは半導体、発光ダイオードや太陽電池パネルの製造に必須なレアメタルで、日本の消費量は全世界の70%に達していることから、省エネルギーと低エネルギー化がグローバルな課題となっている現在、我が国にとって重要な資源である。レアメタルの資源確保と循環利用を目指して、電子機器などの廃棄物を都市鉱山と見立てたレアメタルの「採掘」が盛んに研究されている。リサイクルプロセスの成功のためには、効率的かつ低品位原料からの濃縮に優れた分離技術の開発が強く求められており、環境負荷の低減は必須の課題である。

筆者らは塩酸酸性条件下でガリウムと選択親和する非イオン性界面活性剤、PONPE(poly oxyethylene nonyl phenylether)を発見し^{1,4}、泡沫分離によるガリウムの分離濃縮の研究を展開してきた^{2,3}。従来の泡沫分離法の問題点であった金属の相互分離度を大幅に向かうことができる、新しい操作法として、泡沫相に溶液を導入して向流を作り出すことで、高い選択性と回収率ならびに濃縮を達成できることを示し、この手法を連続向流泡沫分離法(Continuous Counter-current Foam Separation, CCFS)と名付けて、金およびガリウムに対する高い分離性能が得られ

- 平成 25 年 6 月 20 日 本会第 130 例会において発表
- 名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻
- 名古屋市工業研究所

平成 25 年 4 月 4 日受理

*e-mail: nii@nuce.nagoya-u.ac.jp

ることを報告してきた^{2,3,5-7}。本稿では、この手法の開発経緯を紹介するとともに、ガリウム分離への適用について報告する。

2. 連続向流泡沫分離法の開発経緯

Fig.1 に示すように、オキシエチレン鎖を有する界面活性剤である PONPE を抽出試薬としてクロロホルムで希釈して、塩酸濃度 1~8 M の条件のもとで金属溶液から抽出を行うと、Au(III) と Ga(III) に対して高い抽出率、Ex, が得られ、他の金属はほとんど抽出されないことがわかる。そこで、界面活性剤である PONPE を標的金属の捕集剤と同時に起泡剤として用いて、多種の金属を含む酸性溶液の泡沫分離を行えば、有機溶媒を使うことなく、希薄溶液からの標的金属の濃縮分離が可能になると考

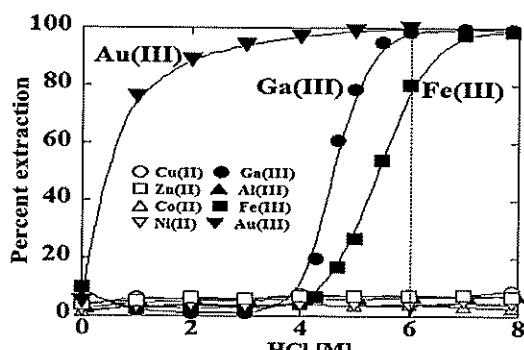


Fig. 1 Extraction of metal ions with PONPE10¹

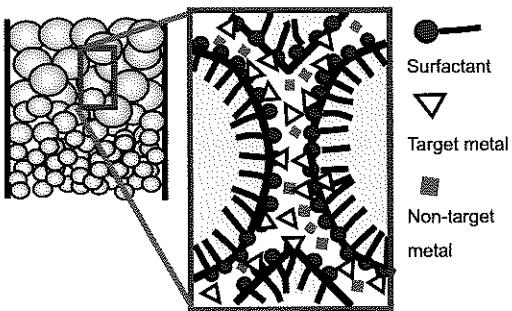


Fig. 2 Schematic drawing of foam

た。高い濃縮性能が実現できれば、低濃度の酸性廃液からの有価物質の回収に優れ、溶媒抽出では回収が困難な廃棄物からの標的金属のリサイクル技術として貢献できる。

そこで、ガリウムよりも選択分離が容易な金を標的として従来型の泡沫分離を行った。試料にはプリント基板を王水で浸出した、金、銅、ニッケルを含む金属溶液にPONPEを添加したものを用い、小型の泡沫塔で回分操作により、泡沫液を取り出して分離特性を調べた。金は泡沫液中に99%の高い割合で回収され、濃縮比として9の値が得られたものの、夾雑物として銅、ニッケルは仕込み液と同じ濃度で泡沫液に含まれていた。これより、泡沫分離法によれば、標的物質に対して高い選択性を有する捕集剤のPONPEを用いることで、標的物質の濃縮と回収が達成できるものの、成分相互の分離度は低いという本質的な問題があることがわかった。

分離度を下げる要因となる夾雑物はどこに存在するのだろうか。泡沫塔内の泡沫（泡沫相）は、Fig.2の概念図に示すように、塔上部では泡径が大きく、気泡間の液膜厚みは上部ほど小さくなり、塔の下部の溶液（バルク液）から泡沫相に汲み上げられた液は重力の作用を受けて流下する。この流れは排水(drainage)と呼ばれる。標的金属が金、夾雑物が銅の場合では、金はPONPEとの親和性により、界面活性剤と会合体を形成して主に気泡界面にあるが、液膜中に存在する銅は、排水が進行しても供給液と同じ濃度で存在して泡沫に同伴されるため、分離度の低下を導く。泡沫相を高く形成することで、濃縮比は増加するが、夾雑物濃度を下げるにはつながらない。

泡沫分離という操作は、塔内を上昇する泡沫相を用いる移動層操作とみなすことができる。気泡という吸着体は標的金属を吸着して上向きに流れ、泡沫相内を溶液が下向きに流れている。そこで、夾雑物を洗い流すような下向きの液流れを強化すれば分離を向上できると考えた。つまり、Fig.3に示すように、泡沫層上部から界面活性剤水溶液を滴下すれば、この溶液は泡の表面を縫うように下向きに流れ、夾雑物を下向きに移動させる。一方標的

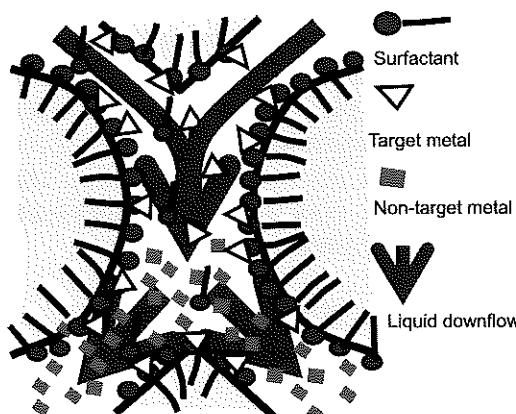


Fig. 3 Scheme of rinsing of non-target metal with liquid downflow

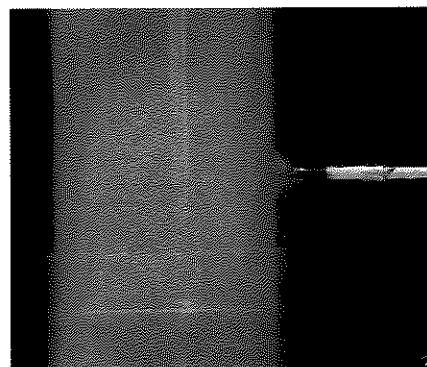


Fig. 4 Visualized liquid downflow in floth

金属は泡沫として上向きに移動するため、分離に優れた向流操作が実現できる。

気泡の間隙に存在する夾雑物を効果的に洗うためには、沫相内に供給された界面活性剤溶液が、塔内で一様な流速で下降するのが望ましい。そこで、染料溶液を用いて、液流れの状態を可視化した。結果をFig.4に示す。この写真は、後述する優れた分離が達成される条件の泡沫相で観察されたもので、導入した液が一様に塔断面に広がって流下していることがわかる。このような液流れを得るために、泡沫相の液ホールドアップを適切に制御することが重要であった。

泡沫相内に溶液を導入することで、相内に均一な液流れが得られるという発見に基づき、夾雑物を洗浄するという目的の界面活性剤溶液に加えて、塔に供給する金属溶液を泡沫相に導入すれば、標的金属と界面活性剤との会合を促進できると考えた。Figs.2,3の概念図で示されるように、界面活性剤は気泡界面に局在しているので、金属溶液が気泡表面を縫うように流れれば、標的物質が短い拡散距離で界面活性剤と接触できるため、標的物質の回収率を高めることができると考えられる。これらの実

現可能性について、標的に金、夾雜物に銅を用いた実験により、その効果を実証してきた^{5,6}。泡沫相への界面活性剤溶液の導入により、金と銅の分離度を従来法に比較して飛躍的に向上させることができ、泡沫相への金属溶液の導入により金の回収率をほぼ100%とすることに成功した。次節では、ガリウムを標的とする場合に、連続向流泡沫分離操作、CCFSと従来の泡沫分離操作を比較し、CCFSの優れた分離特性について述べる²。

3. ガリウムの分離濃縮

3.1 実験

試料の金属溶液としてGa(III)、Fe(III)、Zn(II)、Cu(II)をそれぞれ20 ppm含む塩酸溶液を調製した。塩酸濃度を2~8 Mの所定の濃度で変化させた。界面活性剤としてPONPE20を用いて、金属溶液調製に用いた濃度と等しい塩酸で0.1 wt%に希釈した。

装置にはFig.5に示す2種類を用い、左図が従来型の泡沫分離装置で、右図が連続向流泡沫分離装置である。それぞれの塔高は800 mm、塔径は30 mmである。CCFS装置の特徴は、泡沫相に金属溶液と界面活性剤溶液を異なる高さで導入する点である。分離塔底部のガス分散器を通して空気を導入し、塔の底部のバルク液(界面活性剤溶液)から泡沫を連続的に発生させた。CCFS装置では、バルク液の界面活性剤を補うために塔底部から界面活性剤溶液を所定の流量で導入し、従来型装置では金属溶液

に0.1 wt%となるようにPONPEを添加した溶液を塔底部から導入した。泡沫は塔内を上昇した後に破泡され泡沫液として回収された。塔底部でのバルク液面の高さ一定に保つため、塔下部より排液し、得られた液を残液とした。実験は全て室温にて連続操作で行い、定常状態に達した後に泡沫液と残液を採取し、各溶液に含まれる金属濃度をICP-AESにより分析した。

塔に導入する溶液と空気の流量を以下の値に設定した。従来型装置とCCFSで同じものは、空気流量50 cm³/minと、ベース溶液流量2.5 cm³/minである。ただし、ベース溶液の組成は上述のように従来装置とCCFSでは異なる。CCFS操作の特徴である、泡沫相への界面活性剤溶液流量は0.35 cm³/minとした。この溶液導入の効果を調べるために、金属溶液を導入しない分離操作も行った。また、金属溶液の流量を0.25 cm³/minとした。

3.2 結果および考察

PONPE20を用いてGa(III)を標的として金属の混合溶液から分離する場合に、最も相互分離が困難な夾雜物はFe(III)である。Fig.1で示されるように、Ga(III)抽出に適した塩酸濃度ではFeも抽出されるが、Cu(II)とZn(III)は抽出されない。Auも広い塩酸濃度範囲で抽出されるが、筆者らによる研究により2 Mの低塩酸濃度でCCFS操作を行うことでAuを選択的に回収できることがわかっている。そのため、試料に含まれる4種の金属の中で、GaとFeの挙動に着目し、塩酸濃度と操作条件による、泡沫

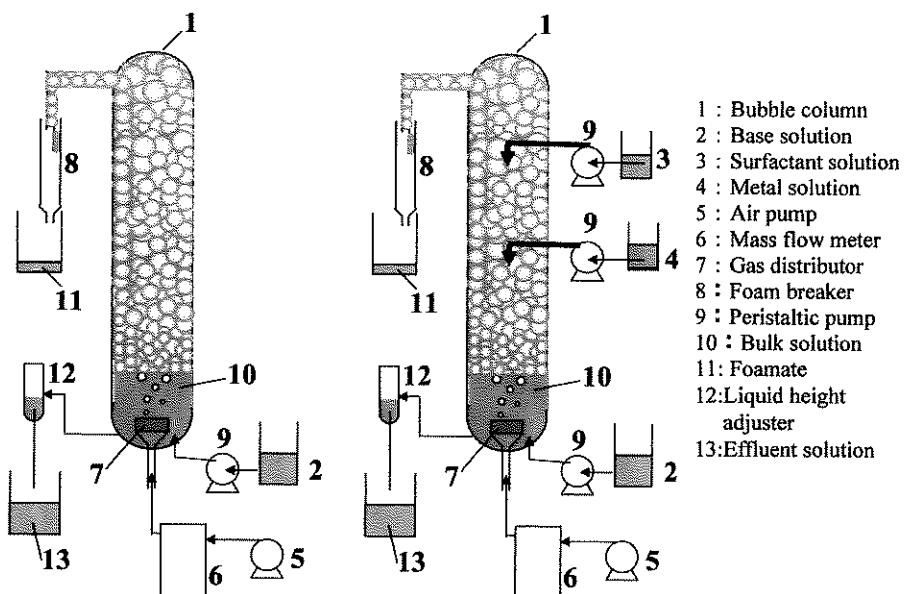


Fig. 5 Schematic diagram of experimental apparatus; left, conventional foam separation, right; continuous counter-current foam separation, CCFS²

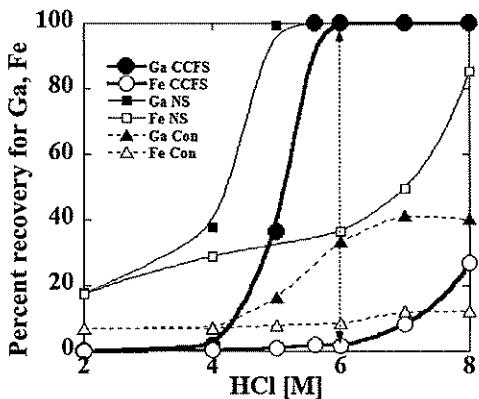


Fig. 6 Percent recovery of Ga and Fe for different operation mode of foam separation 液への回収率の変化を調べた。

Fig. 6 に塩酸濃度に対する Ga(III)および Fe(III)の回収率について、3つの操作法すなわち CCFS、泡沢相への界面活性剤溶液を導入しない CCFS(NSと表記、細線)、従来型の泡沢分離操作(Conと表記、点線)の比較を示す。回収率は(泡沢液中の濃度)/(供給金属溶液中の濃度)の百分率で定義した値である。

CCFS では、塩酸濃度 4 M から Ga(III)回収率が増加し、6 M 以上でほぼ 100% の回収率を達成した。Fe(III)は 6 M 以上で回収率が増加し 8 M で 27 % であった。2つの金属の間での分離度を(泡沢液中 Ga 濃度 / 金属溶液中 Ga 濃度) / (泡沢液の対象金属濃度 / 金属溶液の対象金属濃度)で定義した。塩酸濃度 6 M での Ga/Cu および Ga/Zn の分離度は、それぞれ 1250, 1040 と非常に高く、Ga/Fe の分離度は 67 であった。このときの濃縮比((泡沢液濃度)/(金属溶液濃度))は 3.6 であった。

NS、すなわち界面活性剤溶液の導入を行わない CCFS では、塩酸濃度 5 M を超えるとほぼ 100% の Ga(III)が回収されたが、Fe(III)の回収率も 20% 以上となった。このとき Cu(II)と Zn(II)の回収率も Fe(III)と同等で、試料として導入された金属溶液の一部が泡沢に同伴されて泡沢液として取り出されたことを示している。塩酸濃度 6 M での Ga/Fe の分離度は 2.8 で、CCFS での 67 よりも大幅に低かった。このように、泡沢相への界面活性剤溶液導入は、著しく泡沢相の洗浄効果を高める。

従来型の泡沢分離法、Con では、Ga(III)の回収率は 4 M 以上で増大し、7 M で最大の 40% であった。7 M での Ga/Fe の分離度は 4.4 で、Ga/Cu および Ga/Zn の分離度も 4.4 であったため、この場合も金属溶液が泡沢の同伴液として汲み上げられたことがわかる。

以上の結果から、連続向流泡沢分離法は従来型の泡沢分離操作に較べて、簡単な改良により、高い回収率と優れた分離選択性を実現できる手法であることが示された。

Table 1 Metal content in solid sample and its leaching liquid with 6 M HCl

	Solid sample[wt%]	Leaching liquid [ppm]
Zn	10	3100
Fe	7.6	1500
Al	5.3	1400
As	2.1	600
In	1.1	320
Cu	0.3	87
Ga	0.03	12

4. 亜鉛精錬残渣浸出液からのガリウムの分離濃縮

実際の試料を用いた場合の CCFS 操作によるガリウムの分離特性を調べるために、Ga 精錬での原料である亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液からの Ga の分離濃縮実験を行った。得られた残渣固体の金属組成および 6 M 塩酸による浸出液の金属組成を Table 1 に示す。この試料中の Ga の含有量は固体中で 0.03 wt% と極めて微量であった。Zn, Fe, Al などが高濃度で含まれる一方、また、As, In も少なからず含まれている。As は人体に有害であることに加え、乾式処理において Ga との相互分離の難しい元素として、Ga 分離回収における大きな障害である。浸出液中の Ga 濃度はわずか 12 ppm であり、主な夾雑物である Fe が 1500 ppm の高濃度で存在しており、Ga 分離には厳しい条件であった。そのため、浸出液にアスコルビン酸を加えて Fe を 3 倍から 2 倍に還元したものを金属溶液として用いて、塔径 30 mm の装置により Ga を CCFS 操作で分離した。結果を Table 2 に示す。Ga の回収率、 R_{Ga} と濃縮比、 ER_{Ga} はそれぞれ 100% と 3.2 で、3 節で示した合成溶液試料からの Ga 分離と同等の値を得た。Ga と他の金属との分離度は非常に高く、特に As との分離度は 15000 に達した。

CCFS での分離結果を溶媒抽出法と比較するため、PONPE10 を抽出試薬として、ジクロロメタンで希釈した溶液を油相に、亜鉛精錬残渣の浸出液を水相として溶媒抽出、SX を行った。この操作では、同量の油相と水相を接触させて分離し、得られた油相を塩酸溶液で 5 回洗浄した後に脱イオン水で逆抽出を行った。結果を Table 2 に示し、CCFS と比較する。この条件では CCFS に比べて Fe との分離度、Ga/Fe、が低く、Ga の回収率、 R_{Ga} も 71% と低かった。低い Ga 回収率は洗浄による損失のためにあり、このときの Ga の濃縮比、 ER_{Ga} は 0.7 で、CCFS の 3.2 よりも低かった。溶媒抽出では、有機溶媒の使用による VOC の空気中への揮発や水中への溶媒と抽出ための

Table 2 Comparison of separation performance of CCFS and SX in gallium recovery from leaching liquid

	R _{Ga} [%]	ER _{Ga[-]}	Ga/Zn	Ga/As	Ga/Fe	Ga/Al	Ga/In	Ga/Cu
CCFS	100	3.2	25000	15000	860	20000	5100	3300
SX	71	0.7	62000	340	72	7700	∞	∞

試薬の損失という問題を本来的に有しており、分離度を上げる多段操作に要する装置と床面積が大きい。CCFSでは有機溶媒を使用しないため、環境対策設備がシンプルなことに加えて、単一の塔型装置で連続的に操作でき、高い分離性能が得られる。このような高性能の小型装置の開発は、レアメタルの分離回収の方策として、従来のような集約型で行うのではなく、廃棄物の発生源に近い場所での分散型の分離回収への転換を可能にするという波及効果が期待できる。

5. 結 言

従来の泡沢分離法における本質的な問題点であった、標的物質と夾雜物との相互分離が低いことに対して、泡沢相の上部から界面活性剤溶液を導入して流下させることにより、夾雜物を下向きに、標的物質を上向きに移動させる向流操作を実現して、分離を飛躍的に向上させることができた。さらに、泡沢相に金属溶液を供給することで、標的物質のほぼ全量を回収することができるることを示した。泡沢相での液流れを制御することで、標的物質の高い回収率と高い分離度を同時に達成できる操作として、連続向流泡沢分離法を開発した。

連続向流泡沢分離法を金属の混合溶液からの Ga 分離に適用し、界面活性剤として PONPE20 を用いて塩酸濃度を 6 M とすることで、Ga, Fe, Cu, Zn を各 20 ppm で含む溶液から、Ga のほぼ完全な回収と Ga/Fe の分離度 67, Ga/Cu と Ga/Zn の分離度として 1000 以上の値を得た。濃縮比は約 4 であった。

実際の Ga 原料として、As など多成分の金属が含まれる亜鉛精錬残渣の浸出液を用いて連続向流泡沢分離を行った。浸出液へのアスコルビン酸の添加により Fe(III)を

還元することで、高い Ga/Fe の分離度が得られた。Ga/As の分離度は非常に高く、本手法は半導体や太陽電池廃棄物からの効率的なガリウムの分離回収法としても期待される。

謝 辞

本研究の一部は環境研究総合推進費補助金 K2325, K22011 の助成を受けて行われました。深く感謝の意を表します。

References

1. T. Kinoshita, S. Akita, S. Nii, F. Kawaizumi, K. Takahashi: Sep. Purif. Technol., **37**, pp.127-133 (2004)
2. T. Kinoshita, Y. Ishigaki, N. Shibata, K. Yamaguchi, S. Akita, S. Kitagawa, H. Kondou, S. Nii: Sep. Purif. Technol., **78**, pp.181-188 (2011)
3. T. Kinoshita and S. Nii: Solvent Extr. Res. Dev., **19**, pp.1-15 (2012)
4. T. Kinoshita, S. Akita, S. Ozawa, S. Nii, F. Kawaizumi, K. Takahashi: J. Minerals and Materials Charac. and Eng., **3**, pp.53-63 (2004)
5. T. Kinoshita, Y. Ishigaki, K. Yamaguchi, S. Akita, Y. Yamada, S. Nii, K. Takahashi, F. Kawaizumi: Sep. Purif. Technol., **52**, pp.357-362 (2006)
6. T. Kinoshita, S. Akita, Y. Ishigaki, K. Yamaguchi, Y. Yamada, S. Nii, F. Kawaizumi, K. Takahashi: Chem. Eng. Res. Des., **85(A2)**, pp.229-233 (2007)
7. T. Kinoshita, N. Shibata: J. Materials Science & Technology, **82**, pp.22-28 (2012)

硝酸溶液からの貴金属の分離と回収¹

奥田 晃彦^{2*}, 武富 昭人²

Separation and Recovery of Precious Metals from Nitric Acid Solution

Akihiko OKUDA^{2*} and Akihito TAKEDOMI

²Shonan Plant, TANAKA KIKINZOKU KOGYOU K.K.

Abstract

The extraction behavior of platinum and palladium from nitric acid solution containing silver, copper and other base metals with three extractants were investigated. It was observed that the extractability of platinum and palladium decrease with increasing nitric acid concentration. And the extraction stoichiometry of palladium with each extractant and the stripping behavior of platinum and palladium from the loaded organic solution with various solutions were also investigated.

Key words: Precious Metal, Separation, Recovery, Nitric Acid

1. 緒 言

貴金属は、その電気的、機械的、化学的特性に優れており、様々な電子材料、機能材料、生体材料さらには触媒等に用いられる。貴金属はそれ自身が持つ材料価値に加え、希少な資源循環の観点からもリサイクルされることが多い。一方で貴金属の用いられる分野も多岐にわたり、その回収物の組成、形状、形態はさまざまな様相を呈している¹。

貴金属のリサイクリングは、経済活動の一環として行うため、回収依頼を受けたものに対して、貴金属の含有量の正確な評価が必要となってくる。依頼されたものは多種多様なものがあり、貴金属含有量の評価が容易にできないものもある。例えば、有機物でモールドされ、そのままでは溶解できないもの、耐食性に優れた材料であるがために酸、アルカリにそのままでは溶解できないもの、貴金属や酸化物ならびにセラミックが混在し、溶解を妨げるようなものが挙げられる。

このような場合には、鉄、銅、鉛などの金属を加え、貴金属を含有する回収物とともに高温下で合金化させる。この前処理により、評価のためのサンプリングや分離回収に必要な溶液化が行える。この一例として歯科材料や装飾品を含む回収物が挙げられる。これらには銀をはじめとして金、白金、パラジウムおよび他ベースメタルを含有しているものが多く、幾つかの前処理を施す場合が多い。

合金化された金属からは銀を分離するために硝酸分金を行う。これは、合金化された金属を硝酸溶解すること

で、銀、パラジウム、白金の一部およびベースメタルが溶解される。金を含む残渣側には、銀はほとんど残留せず、これにより母体の合金化された金属から銀を分離することができる。残渣には主に金、白金、パラジウムおよびベースメタルが含有され、王水溶解もしくは塩酸-塩素溶解により溶液化されて次工程に移され、各々の貴金属の分離精製がなされる。この硝酸溶解の際、一般的には白金は硝酸で溶解されないとされているが、他の金属を含有する合金化の状態では白金は他の金属と共に溶解される。

本研究では、このように過程で生成された銀、白金、パラジウムおよびベースメタルを含有する硝酸溶液から、これらの貴金属の分離、回収の検討を行った結果について報告を行う。

2. 実験試料および実験方法

2.1 各金属の抽出に対する硝酸濃度の影響

本研究では、上記のような歯科材や装飾品等を原料とする硝酸溶液を使用した。

水相には、この原液の金属濃度が一定になるように硝酸および純水にて希釈した液を調製した。調製後の水溶液の組成を Table 1 に示す。

有機相には、関東化学㈱製のトリプチルホスフェート(以降 TBP と表記)、関東化学㈱製のトリオクチルフオスフィンオキシド(以降 TOPO と表記)およびアクロスオーガニクス社の Aliquat336 を使用した(各抽出剤の化学構造を Fig.1 に示す)。TOPO および Aliquat336 の濃度は、それぞれ 0.25 mol/L になるように希釈剤として、トルエンを使用して調製した。Aliquat336 については、希釈後、カウンターイオンを塩化物イオンから硝酸イオンに置換した溶液を使用した。TBP は希釈剤を使用せずに原

1. 平成 25 年 6 月 20 日 本会第 130 回例会において発表
2. 田中貴金属工業株式会社 湘南工場

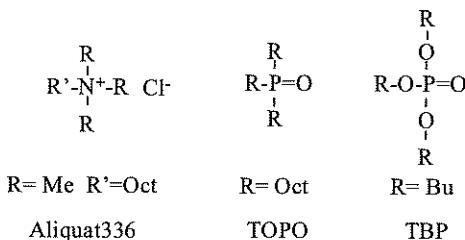
平成 25 年 3 月 21 日受理

*okuda@ml.tanaka.co.jp

Table 1 Chemical composition of the solution for the HNO₃ concentration dependence (metal ion: g/L HNO₃; mol/L)

Pt	Ag	Pd	Fe	N	Cu	Zn	HNO ₃
0.15	97	1.5	0.028	0.38	99	0.46	0.7
0.18	111	1.6	0.033	0.40	98	0.50	0.9
0.18	108	1.6	0.038	0.40	101	0.50	3.1
0.15	105	1.6	0.031	0.40	98	0.49	5.5

Fig.1 Chemical Structure of Aliquat336, TOPO and TBP



液のまま使用した。

上記のように調製した水相および有機相を 30 cm³ のスクリュー管を用いて、相比 O/A (有機相/水相) = 1/1 にて 24 時間攪拌、分相後、抽出前後の水相中の金属濃度を ICP-AES にて分析し、抽出率を算出した。

2.2 パラジウムの分配比に対する抽出剤濃度の影響

本試験では硝酸系における各抽出剤とパラジウムの化学量論を調査した。

水相には、99.95%の金属パラジウムを硝酸にて溶解した液を純水にて希釈して使用した。

有機相には、Aliquat336 の濃度が 3 mmol/L~20 mmol/L, TOPO の濃度が 10 mmol/L~100 mmol/L, TBP 濃度が 1.4 mol/L~3.5 mol/L になるように、希釈剤としてトルエンを使用して調製した。上記と同じ条件で抽出、分析し、分配比を算出した。

2.3 白金およびパラジウムの剥離

本試験では、各抽出剤にて白金およびパラジウムを有機相へ抽出後に、様々な水溶液を使用し、白金及びパラジウムの剥離挙動を調査した。2.1 にて調製した硝酸液と各抽出剤を含む有機相を攪拌させ、白金およびパラジウムを抽出後の各有機相を分取した（抽出後の有機相の組成を Table 2 に示す）。これらの有機相と様々な水溶液を攪拌、分相後、抽出前後の有機相中の金属濃度を ICP 発行分光光度計（島津製 ICPS-8100 型）にて分析し、剥離率を算出した。

Table 2 Concentration of Pt and Pd of organic solution before stripping test (g/L)

Aliquat336		TOPO		TBP	
Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd
0.13	12.15	0.09	9.4	0.09	8.4

3. 実験結果および考察

3.1 各金属の抽出に対する硝酸濃度の影響

本試験に使用したどの抽出剤においても、硝酸濃度が低い領域では、白金およびパラジウムの抽出率は高く、硝酸濃度が上昇するにつれ、抽出率の低下が観察された。各抽出剤における白金、パラジウム、原液中の濃度が高い銀および銅の結果を Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 に示す。その他の金属については、原液中の濃度が低く、抽出率が 1%以下であったため省略した。

塩酸系においても、塩酸濃度が上昇するにつれ、抽出率が低下することが報告されているが²⁻³、硝酸系においても同様の挙動を示した。これは、塩酸系と同様に硝酸濃度が上昇するにつれ、硝酸が抽出剤により抽出され、相対的に白金およびパラジウムの錯体は置換されるためと考えられる。

しかしながら、塩酸と比較すると硝酸の方が電子を非局在化していることから有機溶媒中へより分配されやすいと考えられるため、その影響はより大きいと考えられる。

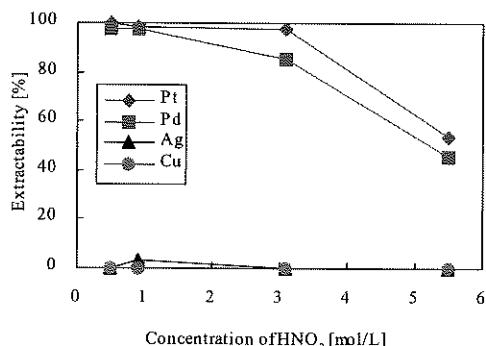


Fig.2 Effect of HNO₃ concentration on the extractability of Pt, Pd, Ag and Cu with Aliquat336

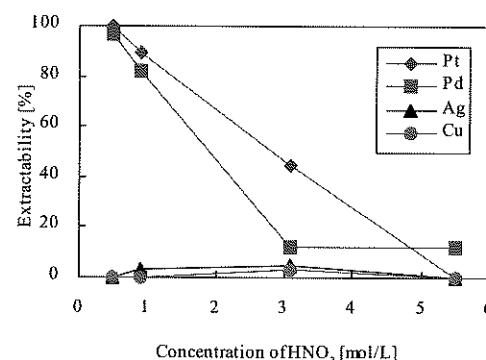


Fig.3 Effect of HNO₃ concentration on the extractability of Pt, Pd, Ag and Cu with TOPO

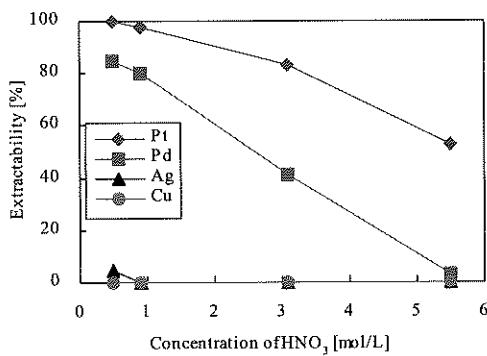
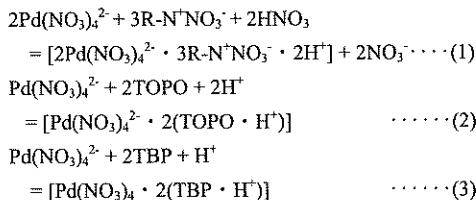


Fig. 4 Effect of HNO_3 concentration on the extractability of Pt, Pd, Ag and Cu with TBP

3.2 パラジウムの分配比に対する抽出剤濃度の影響

各抽出剤における結果を Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 7 に示す。これらの結果より、硝酸系において、各抽出剤とパラジウムの化学量論比（パラジウム：抽出剤）は、Aliquat336 は 2:3, TOPO は 1:2, TBP は 1:2 であることがわかった。その結果、各抽出剤における想定させる反応式を(1)～(3)に示す。



Aliquat336 については、抽出剤がプロトネーションし、パラジウム錯体の硝酸イオンと抽出剤中のカウンターの硝酸イオンが交換することにより抽出錯体を形成し抽出されると考えられる。

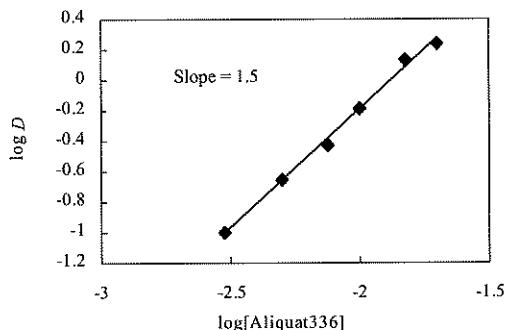


Fig. 5 Effect of extract concentration on the distribution ratio with Aliquat336

TOPO および TBP については、抽出剤がプロトネーションし、パラジウム錯体とイオン対を形成して抽出されると考えられる。

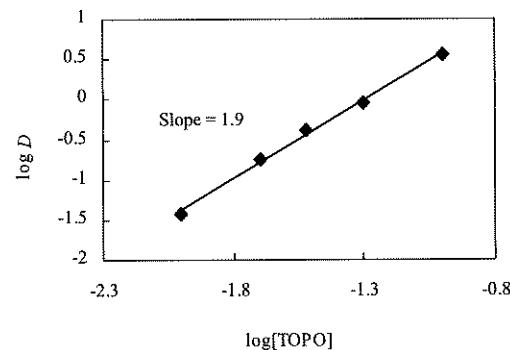


Fig. 6 Effect of extract concentration on the distribution ratio with TOPO

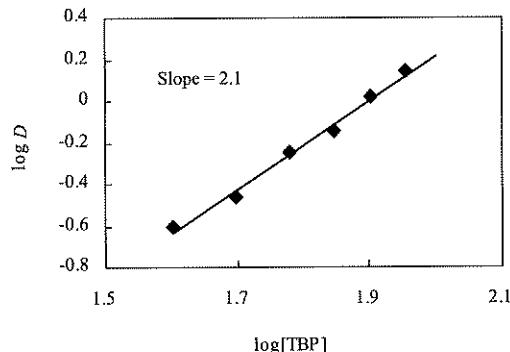


Fig. 7 Effect of extract concentration on the distribution ratio with TBP

3.3 白金およびパラジウムの剥離

各抽出剤を含む有機相から様々な水溶液による剥離試験の結果を Fig. 8, Fig. 9 および Fig. 10 に示す。

硝酸濃度が上昇するにつれ、抽出率が低下している 3.1

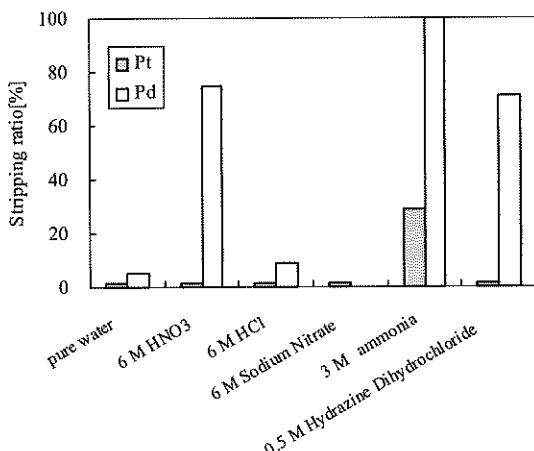


Fig. 8 Stripping ratio of Pt and Pd from organic solution with Aliquat336

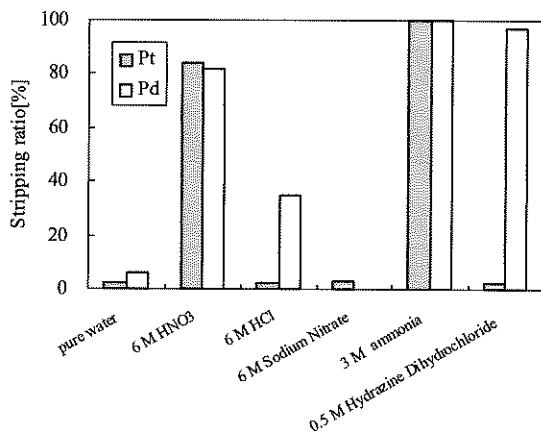


Fig.9 Stripping ratio of Pt and Pd from organic solution with TOPO

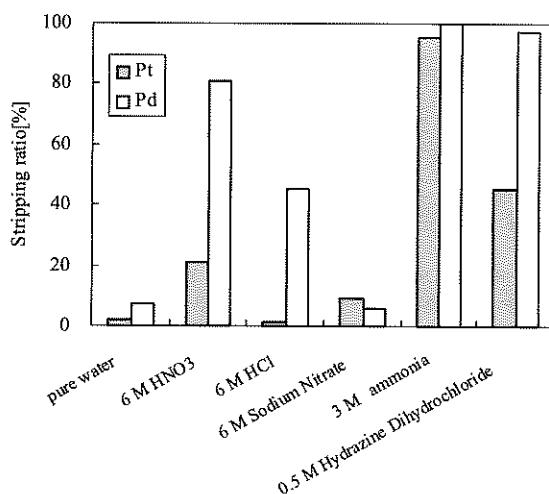


Fig.10 Stripping ratio of Pt and Pd from organic solution with TBP

の結果より、硝酸イオン若しくはプロトン濃度が上昇することで抽出錯体が形成され難くなることが予想されたが、本試験の結果、どの抽出剤においても、純水および6M 硝酸ナトリウム水溶液からは白金およびパラジウムはほぼ剥離することが不可能であったため、プロトン濃度が大きく抽出平衡に関与していることが示唆された。また、同じ濃度の塩酸と硝酸の剥離率を比較すると、どの抽出剤においても、塩酸の方が剥離率は低い結果となった。これは、前述したように、硝酸が塩酸より有機相へ高い分配比を有することに加え、白金もパラジウムも

硝酸イオンより塩化物イオンの方が安定度は高く、より安定な抽出錯体を形成するためと考えられる。また、パラジウムはどの抽出剤においてもアンモニア水溶液にてほぼ完全に剥離出来たが、Aliquat336については、約30%しか剥離出来なかった。同様の傾向がヒドラジン水溶液にも観察された。どの抽出剤においてもパラジウムよりも白金の方が抽出率は高いことから、白金の方がより安定な錯体を形成しているため、剥離率が低くなったと考えられる。更に白金は塩酸系において、抽出後、剥離が困難な多核錯体を形成することが知られている。硝酸系においても同様にこのような多核錯体を形成している可能性がある。

4. 結 言

本試験では、歯科材等を原料とする硝酸液より、3種類の抽出剤を使用して、白金、パラジウム、銀と銅の抽出特性と硝酸系におけるパラジウムの化学量論および様々な水溶液を使用して、抽出後の有機相からの白金とパラジウムの剥離試験を行い以下の結論が得られた。

- (1) 試験にて使用した3種類の抽出剤において、どの抽出剤においても、硝酸液から白金とパラジウムを選択的に抽出分離することができた。また、硝酸との競争反応により、今回用いた抽出剤において硝酸濃度が上昇するにつれ、抽出率は減少することが確認された。
- (2) 硝酸系において、パラジウムはAliquat336、TOPO、TBPの抽出剤、パラジウム：抽出剤=2:3, 1:2, 1:2にて抽出されていることが示された。
- (3) Aliquat336にて抽出された白金は、どの水溶液を使用しても、剥離することが困難であることが示された。TOPOとTBPについては、アンモニア水にて、白金とパラジウムはほぼ完全に剥離することが可能であった。

References

1. J. Shibata, A. Okuda: Journal of MMII, **118**, pp.1-8 (2002)
2. K. Inoue, T. Furusawa, I. Nagamatsu, Y. Baba, K. Yoshizuka: Solvent Extraction and Ion Exchange, **6**, 5, pp. 755-769(1988)
3. K. Ohto, H. Ishii, H. Kawakita, H. Harada, K. Inoue; J. Ion Exchange, **18**, 4, pp. 246-251(2007)