

バイオリアクターによる廃二次電池溶解処理液からの Mn, Ni, Co同時回収

広島大学 大学院工学研究院 社会基盤環境工学専攻

大 橋 晶 良

金田一 智 規

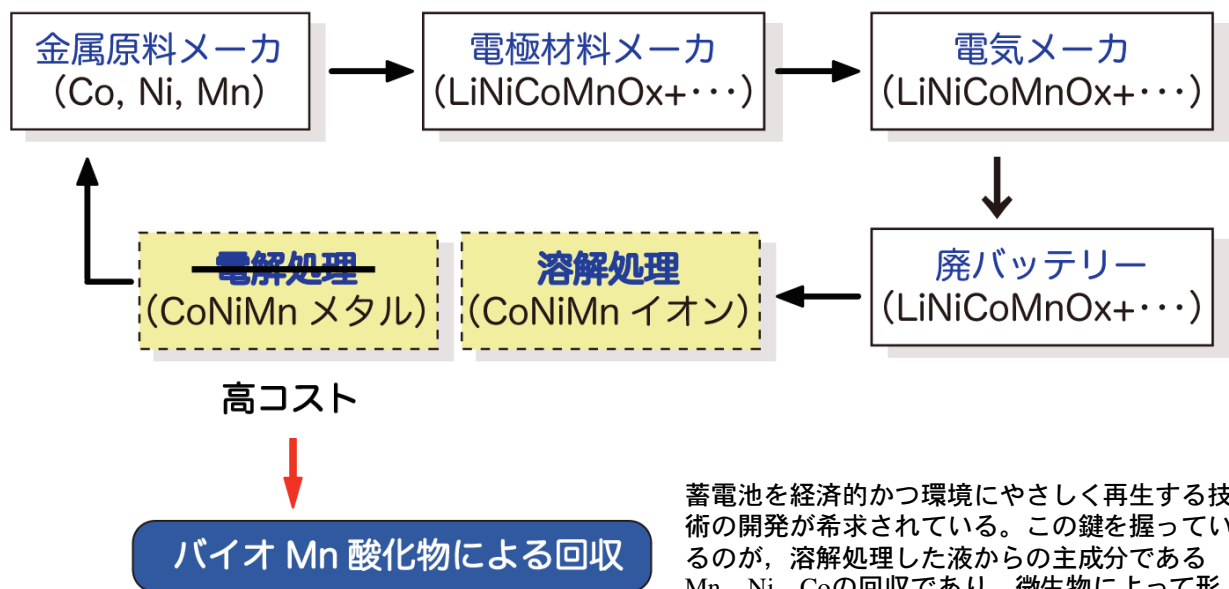
小 寺 博 也

広島大学 サステナブル・ディベロップメント実践研究センター

青 井 義 輝

バッテリーのリサイクルの現状と今後

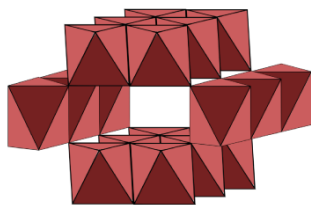
電気自動車は、今後、普及することが予測されている。二次電池は使用に伴い劣化し、廃車の時に廃棄されることになるが、この廃棄量は膨大になってくることが懸念されている。



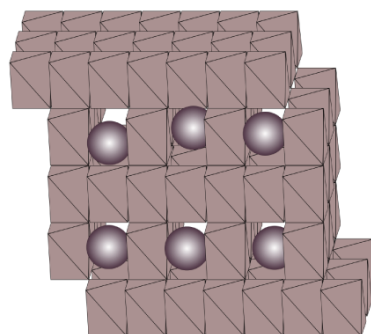
蓄電池を経済的かつ環境にやさしく再生する技術の開発が希求されている。この鍵を握っているのが、溶解処理した液からの主成分である Mn, Ni, Coの回収であり、微生物によって形成されるMn酸化物は新たな回収技術として貢献できる。

バイオマンガン酸化物(MnO_2)の構造

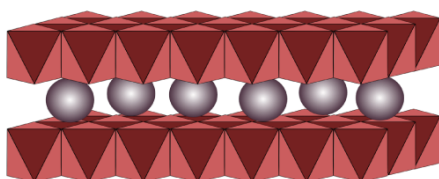
MnO_6 八面体を単位とした鎖からなる多孔性結晶構造
高密度の結晶欠損, 大きな表面積



トンネルラムスデサイト



網目状スピネル



層状構造/バーネサイト

レアメタルの高い吸着性

(吉田和哉他, 2009, メタル・リサイクルによる環境保全と資源回収)

マンガン酸化細菌によって生成されるバイオMn酸化物は、構造中のMnの結晶欠損が高く十数%に及び、これに由来する高い負電荷密度によりレアメタルを多量に吸着することが知られている。

マンガン酸化細菌

Mnを酸化する能力を有している細菌をマンガン酸化細菌と称す

多種多様な種

すべては有機物を必要とする従属栄養細菌

Mn(II)からMn(IV)への酸化 ΔG° マイナス
しかし、無機物の酸化エネルギーで増殖する独立栄養細菌は未発見



(Tebo et. al., 2005, Trends Microbiol)

複合微生物系でのマンガン酸化細菌の培養が困難

マンガン酸化細菌は他の雑菌との生存競争に負ける

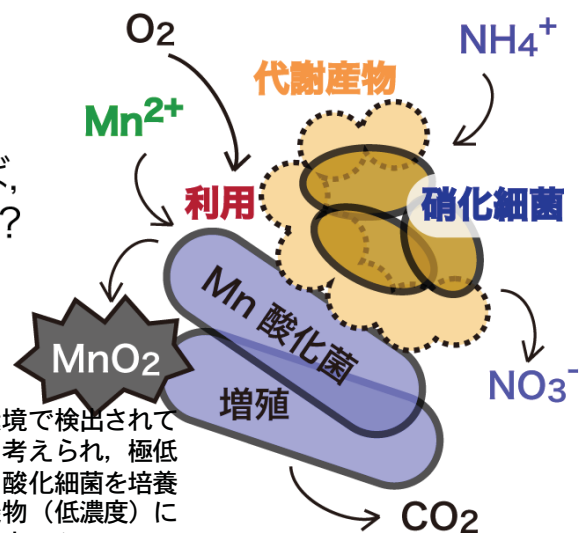
マンガン酸化細菌によるバイオ MnO_2 を利用してレアメタルの吸着・回収は可能である。しかしながら、排水を無菌にすることは容易でなく、マンガン酸化細菌は他の雑菌との生存競争に負けてしまい、連続的に MnO_2 を生産することができない。従って、マンガン酸化細菌の特性を生かした集積培養方法を構築する必要がある。

新規のマンガン酸化細菌の培養

- マンガン酸化細菌は貧栄養環境下で検出
- 低濃度有機物の供給方法として, 他の細菌の代謝物を利用
- 硝化細菌は代謝物を放出し, 硝化反応器内は他細菌と共存
- 硝化細菌とマンガン酸化細菌は共存できるでは?
- アンモニアとMn(II)を供給すれば, マンガン酸化細菌の培養が可能?

培養のアイデア

マンガン酸化細菌は自然や上水処理のろ過池などの貧栄養環境で検出されており, おそらく有機物濃度に対して親和性の高い種であると考えられ, 極低濃度の有機物排水を供給すれば, 開放系においてもマンガン酸化細菌を培養することが可能と考えられた。そこで, 硝化細菌の代謝有機物(低濃度)に着目, 硝化細菌と共存したマンガン酸化細菌の集積培養を考案した。



実証DHSリアクター

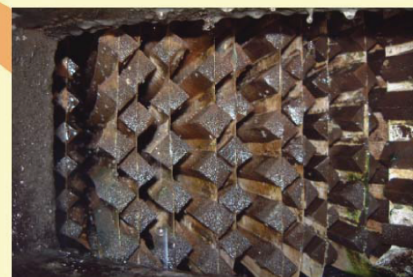
DHS(Downflow Hanging Sponge) リアクター
下水の嫌気性処理水の後段処理装置として開発



Distributor

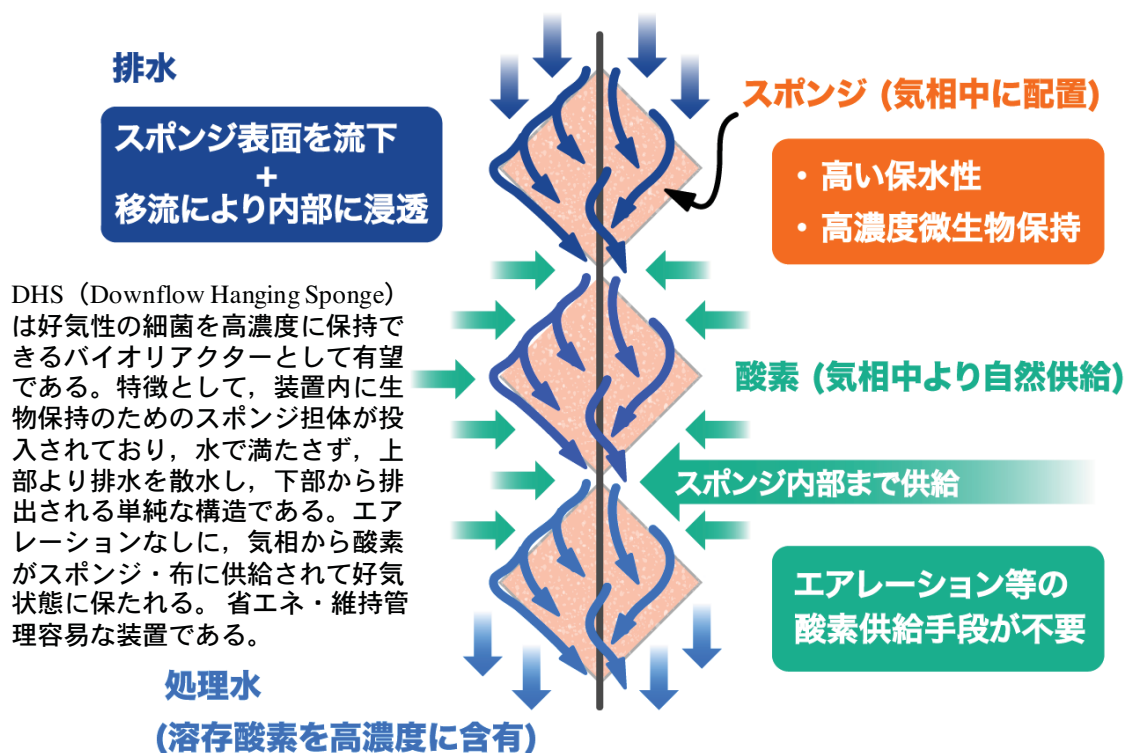


DHS sponge module



マンガン酸化細菌の高濃度集積装置として, DHS リアクターは適している。インド・カルナール市で実験

DHSリアクターの好気性処理の原理

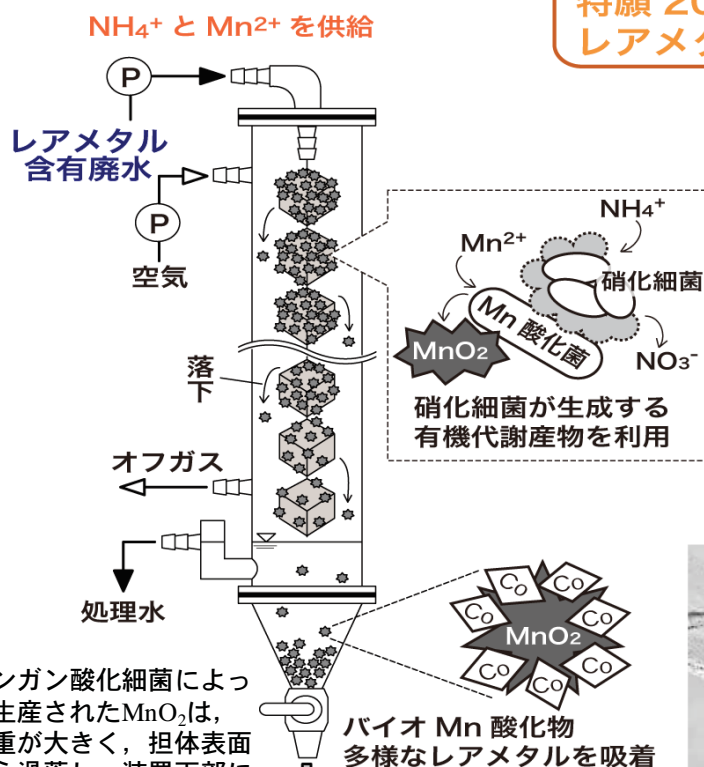


省エネ・低コストの好気性処理

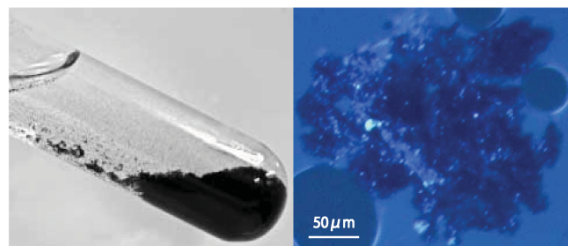
DHSリアクターを用いたマンガン酸化細菌の培養とMnO₂生成

特願 2011-048070

レア金属の回収方法及び回収装置



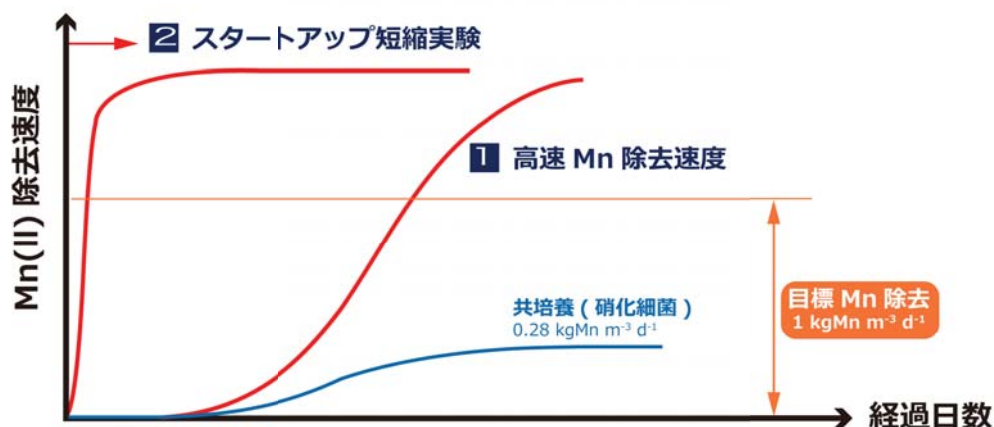
スポンジ担体



回収された汚泥 (バイオMnO₂)

Mn 酸化物・レア金属回収

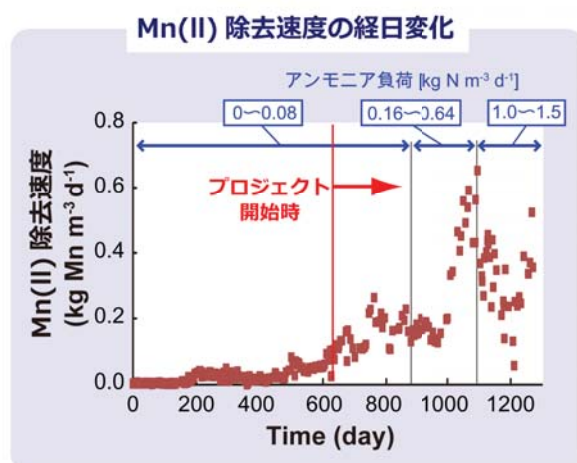
研究の目標



- 1 バイオMn酸化物の生成速度をさらに高める技術の確立
マンガン酸化速度 1kg Mn/m³・d
- 2 バイオリアクターのスタートアップ短縮化方法の確立
- 3 実廃バッテリー液からマンガン酸化細菌を培養,
Mn, Ni, Co除去の実証

マンガン酸化細菌は硝化細菌との共培養により培養可能であり、Mn(II)を酸化してバイオMnO₂を生成することに成功している。しかし、Mn(II)酸化速度は高くない、スタートアップが遅い、実廃バッテリーに適用できるか不明である、などの課題がある。そこで本研究では、これらの課題を解決することを目的にしている。

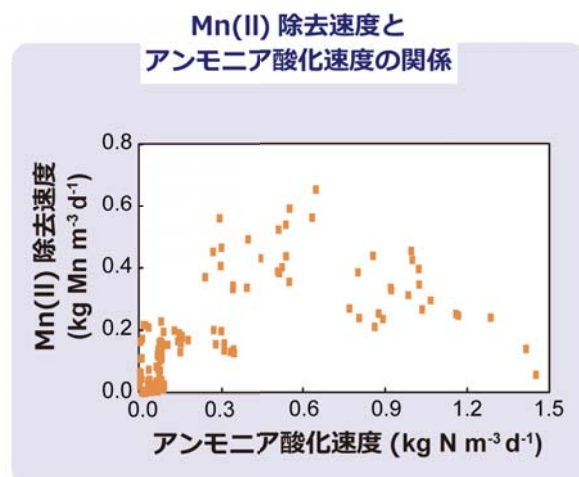
Mn(II)除去速度 (硝化細菌との共培養)



- 除去速度 0.65 kg Mn m⁻³ d⁻¹

→目標値まで達成せず

アンモニアとMn(II)を含む人工排水を連続供給することで、マンガン酸化細菌の培養とMnO₂の生成速度を高めることに成功した。しかし、目標には到達しておらず、pH低下等の原因が考えられた。



- 至適アンモニア負荷の存在

原因

- 硝化細菌とのスペース競合
- pH低下

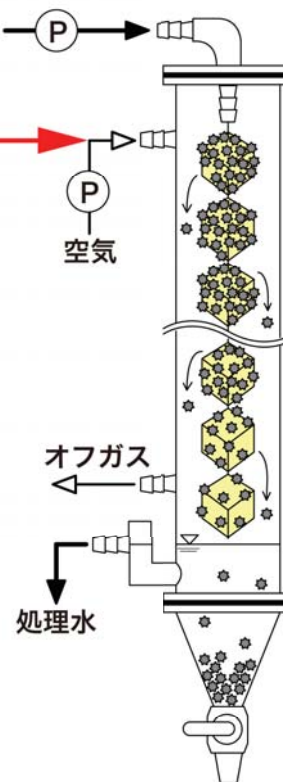
Mn酸化細菌のメタン酸化細菌との共培養とMnO₂生成

× アンモニア
供給による
共培養

変更
→

メタンガス

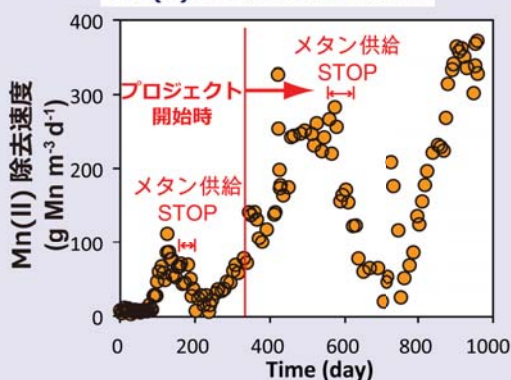
Mn(II)
連続供給



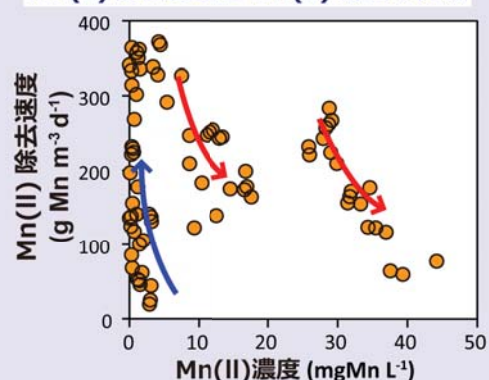
メタンを唯一の有機炭素源としてメタン酸化細菌を培養しても硝化細菌と同様に代謝産物を利用する他の細菌群と共存した微生物生態系が構築されるのではないかと考えた。この培養ではpH低下の問題は解消できる。そこで、アンモニア供給ゼロ、空気+メタンガス供給による培養を試みた。

Mn(II)除去速度(メタン酸化細菌共培養)

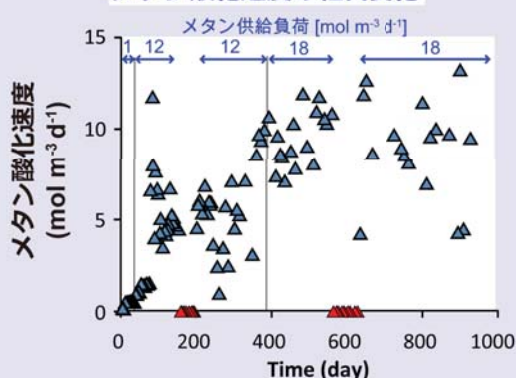
Mn(II) 除去速度の経日変化



Mn(II) 除去速度と Mn(II) 濃度の関係



メタン酸化速度の経日変化

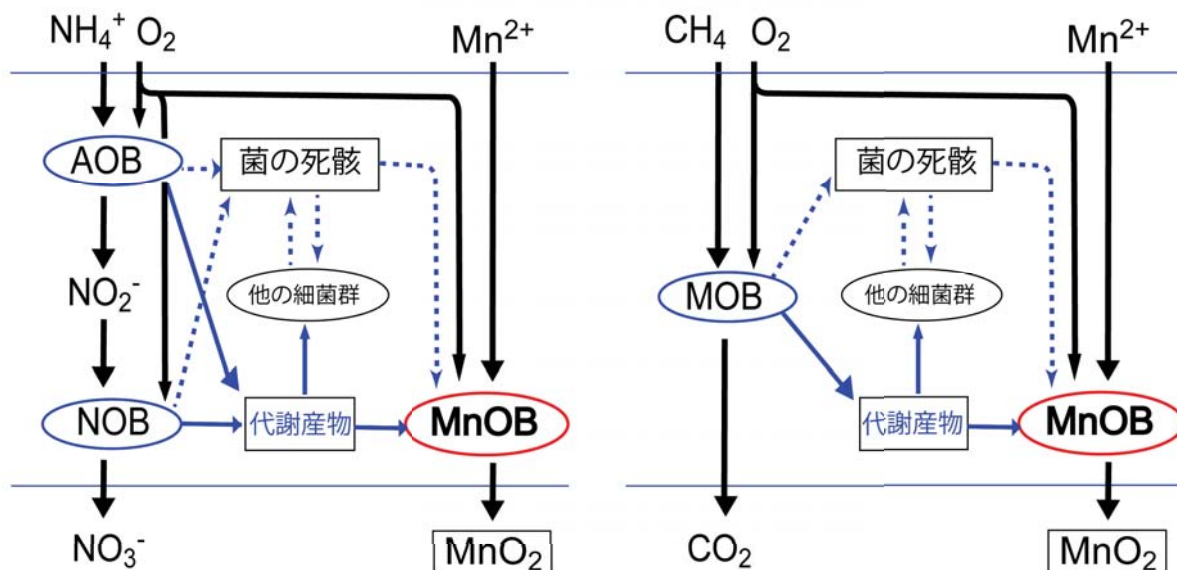


- Mn 酸化細菌のメタン酸化細菌との共培養に成功 (最大 0.46 kg m⁻³d⁻¹)
- 低いメタン酸化速度 (通常の 1/10)
- Mn(II) の高濃度阻害
- メタン供給無しで Mn 酸化能力維持 (約 2 ヶ月)

メタン酸化細菌との共培養に成功した。しかし目標のMnO₂の生成速度には至らなかった。

Mn酸化細菌の基質利用 (仮説)

おもしろい現象として、硝化細菌とマンガン酸化細菌との共培養において、アンモニアの供給を停止してもマンガン酸化が1ヶ月ほど起こった。さらにメタン細菌との共培養においても基質のメタンを停止してもマンガン酸化が起きることを発見した。



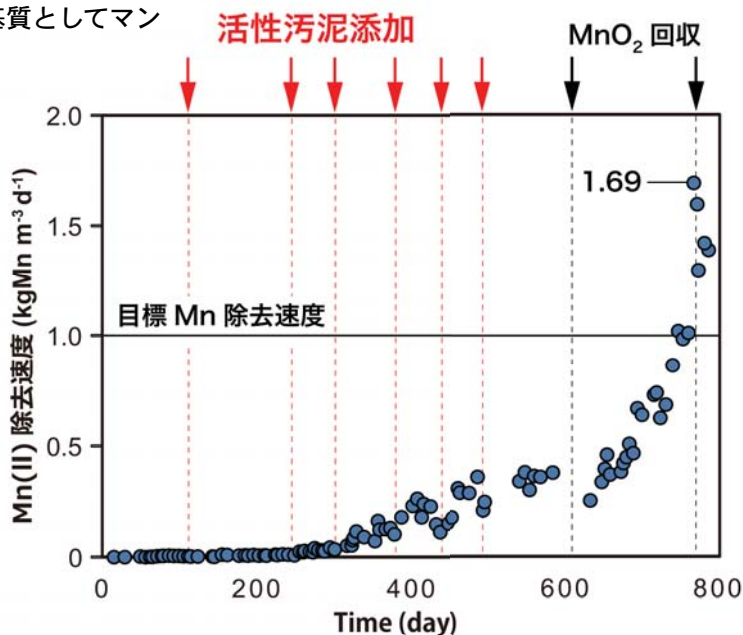
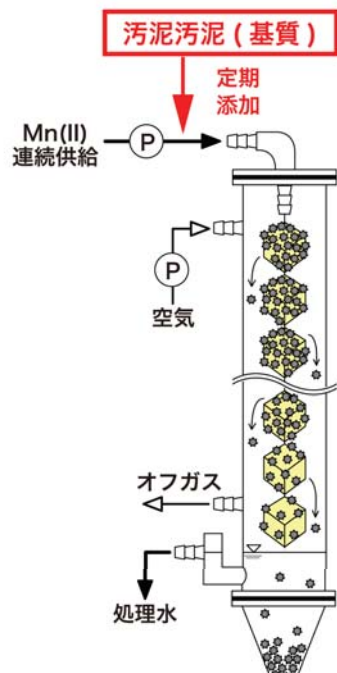
硝化細菌 (AOB、NOB) と MnOB の共生系

メタン酸化細菌 (MOB) と MnOB の共生系

硝化細菌やメタン酸化細菌の代謝産物だけでなく細菌の死骸等もマンガン酸化細菌は利用できることを示唆しており、下水処理場から発生する余剰活性汚泥がマンガン酸化細菌の培養に適していれば、環境にやさしいレアメタル回収が可能である。

基質(汚泥)を用いたMn酸化細菌の培養

そこで、DHSリアクターに活性汚泥を基質としてマンガン酸化細菌の培養を試みた。

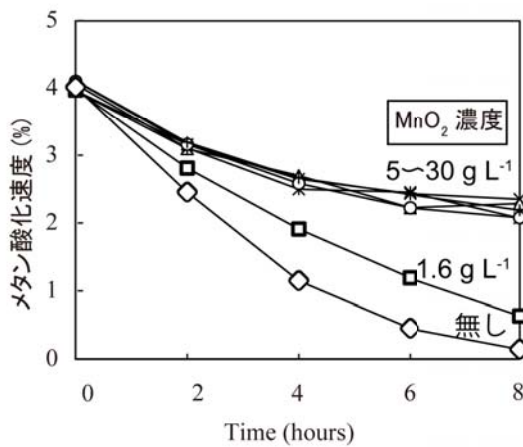


- 活性汚泥による Mn 酸化細菌培養可
- 目標の Mn(II) 除去速度に到達
- 最大 1.69 $\text{kg Mn m}^{-3} \text{d}^{-1}$ を達成

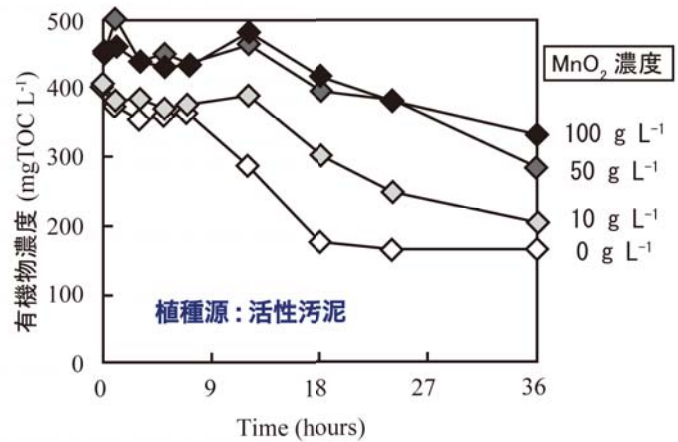
溶解性有機性基質でなくても細菌の死骸を利用することができ、基質として産業廃棄物の活性汚泥を用いてマンガン酸化細菌は集積培養でき、しかも Mn(II)除去速度は既存の方法よりも数倍高く、目標としている性能を超える成果が得られた。

MnO₂の微生物活性阻害

メタン酸化活性試験



従属栄養細菌の有機物活性試験



・ MnO₂ のメタン酸化活性阻害

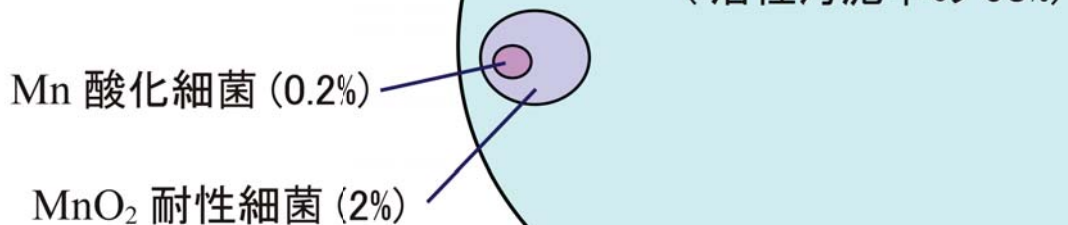
・ MnO₂ の従属栄養細菌活性阻害

MnO₂は活性汚泥の従属栄養細菌に対して活性を阻害することを発見した。これはマンガン酸化細菌がなぜMn(II)を酸化するのかという生態および酸化機構に関係している。マンガン酸化細菌はMnO₂を生成し、従属栄養細菌を阻害して基質競合を有利にする生存戦略をとっていると推測された。

MnOBのポピュレーションサイズと早期培養アイディア

MnOB や MnO₂ 耐性細菌は少数

MnO₂ 非耐性細菌は大多数



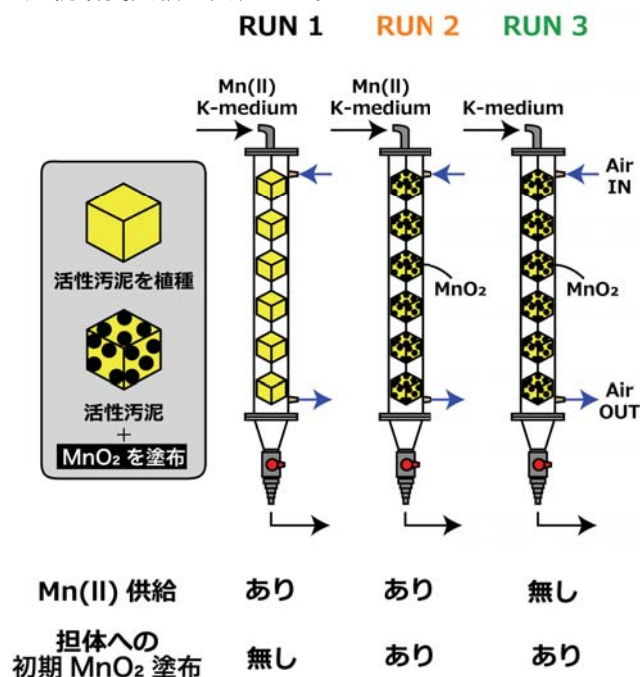
早期培養のアイディア

前もってリアクターに MnO₂ を塗布
MnO₂ 非耐性細菌を排除

マンガン酸化細菌の培養とマンガン酸化のスタートアップは非常に遅かったが、運転の開始時にMnO₂を塗布しておけば、早まることが予測される。

スタートアップ短縮実験の条件と予測

MnO₂塗布により培養のスタートアップ期間を短縮できるかを
実証するために、3基のDHSリアクターを用いて、Mn酸化細菌の連続培養実験を実施した。

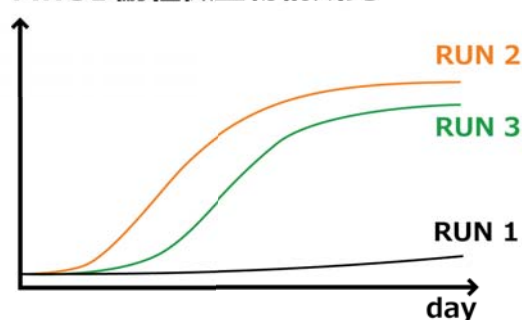


※ K-medium = MnOB が利用可能な培地の 1 つ

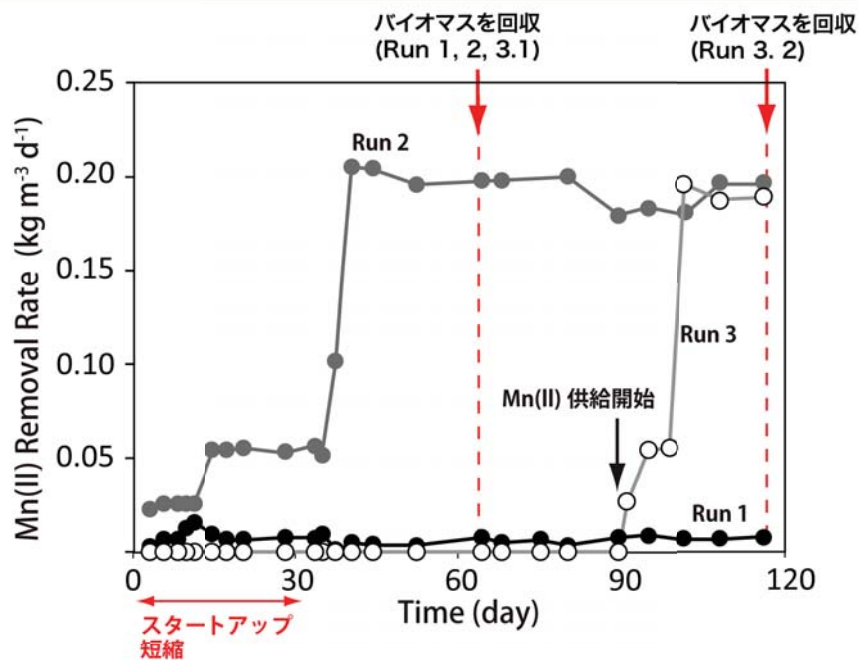
Mn(II) 除去速度



MnO₂ 耐性微生物構成比



スタートアップ短縮実験結果



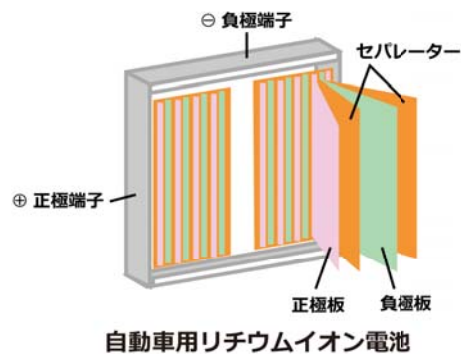
・ Mn 除去スタートアップ期間の短縮に成功 (1 年以上→1 ヶ月)

MnO₂が塗布されていないリアクターではMn(II)除去は起こらない。一方、MnO₂を塗布すると、運転開始直後にはMn(II)除去が確認された。Mn酸化物の従属栄養細菌阻害を利用してMn酸化のスタートアップを短縮化する方法を開発した。

→ 微生物解析

次世代シーケンサー(Illumina MiSeq)
各10万リード解析

実二次電池廃液からのMn、Ni、Co回収実験



廃リチウム電池、ニッケル水素電池の溶解処理液

Mn: 10.6 mg L⁻¹

Ni: 1.70 mg L⁻¹

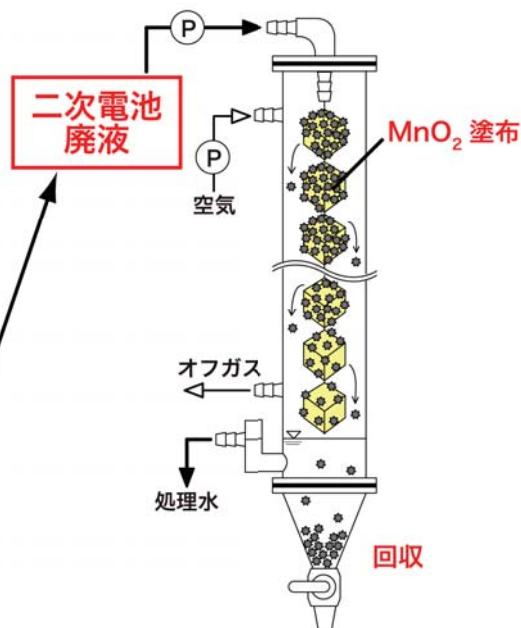
Co: 1.25 mg L⁻¹

+

K-medium

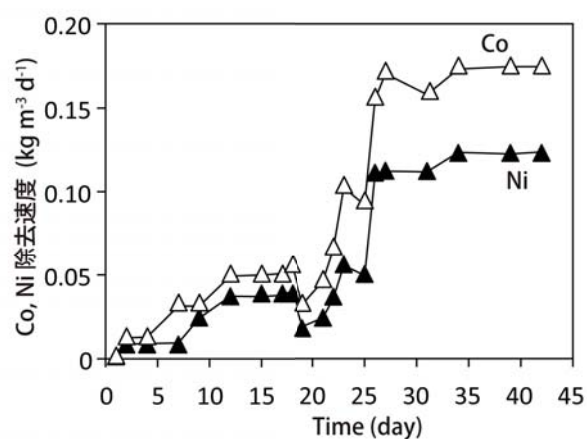
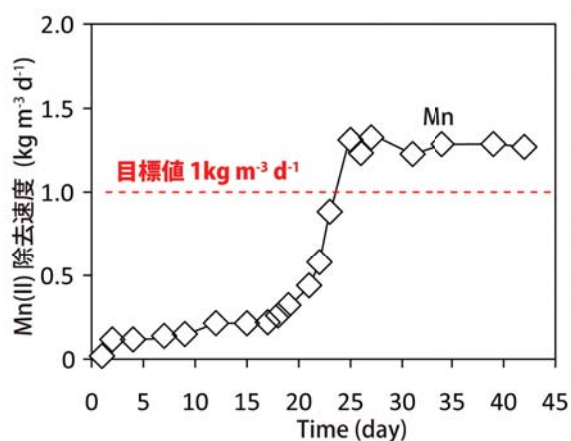
(10 mgCOD L⁻¹)

実廃二次電池溶解処理液を用いて、マンガン酸化、Ni、Co、Mnの回収ができるかの実証実験を実施した。



- Mn 除去早期立ち上げ確認
- 高速 Mn(II) 除去実証
- Ni、Co の同時回収

廃二次電池からの金属回収実験結果



MnO₂ の金属吸着比

Ni/Mn = 0.10

Co/Mn = 0.15

Mn 除去速度 1kg m⁻³ d⁻¹
短期スタートアップ達成

研究成果

- 特許**
1. 特許番号:第5736592号 (2015) 大橋晶良, 阿部憲一, カオ ティ トウイ リン, 幡本将史, 井町寛之, 金属の回収方法及び回収装置.
 2. 特願2015-051472号 (2015) 大橋晶良, 小寺博也, カオ ティ トウイ リン, 金田一智規, 廣江貴史, 青井議輝, 井町寛之, マンガン酸化細菌の集積培養方法、バイオマンガン酸化物の生成方法、金属の回収方法及び微生物群集.
- 論文**
1. Cao Thi Thuy Linh, Hiroya Kodera, Kenichi Abe, Hiroyuki Imachi, Yoshiteru Aoi, Tomonori Kindaichi, Noriatsu Ozaki and Akiyoshi Ohashi (2015), Biological oxidation of Mn(II) coupled with nitrification for removal and recovery of minor metals by downflow hanging sponge reactor. Water Research, (Impact Factor: 5.53), Vol. 68, pp. 545-553.
- 著書**
1. 大橋晶良 (2013) リサイクルバイオテクノロジーとの最前線 (細菌を使った排水からのレアメタル回収システム), シーエムシー出版, p.179-189
 2. 大橋晶良 (2014) 廃水からの生物学的レアメタル回収技術の開発動向, 日本水環境学会, Vol.37, No.2, p.56-60
- 招待講演**
1. 大橋晶良 (2015) Novel technology for biological wastewater treatment, 第31回台日工程技术研討会. 2015年 11月29日-12月4日. 台湾.
 2. 大橋晶良 (2013) レアメタル吸着マンガン酸化物を生成する細菌の複合系での培養, 東京大学生物生産工学研究センター2013年度シンポジウム, 東京.
- 学会発表** 国際学会 4件, 国内学会 4件

結論

- **バイオリアクターによる高速マンガン除去技術を確立**
(Mn 除去速度 $1 \text{ kg Mn/m}^3 \cdot \text{d}$ を達成)
- **リアクターへの MnO_2 塗布によるスタートアップ期間短縮**
(~ 3 年を約 2 週間に短縮成功)
- **実際に廃二次電池からの Mn, Ni, Co 連続同時除去達成**

研究開発の適用と展開

■ 低コスト生物学的処理・回収技術

- メッキ工場などからの各種レアメタル含有産業排水
- 重金属の公害対策（閉鎖鉱山からの金属含有浸出水処理）
- 地下水ヒ素除去
- 温泉・ガス田などからのレアメタル回収
- 海水からのレアメタル回収

■ 海洋で起こっている現象の科学的解明

- 海洋資源（マンガン団塊）