

2016.3.11 終了課題研究成果報告会

環境研究総合推進費 課題番号 3K133012

微生物及び粉碎・選鉱プロセスを導入した廃電子
基板等からの有用金属回収システムの構築
(平成25－27年度)

累積予算額 57,891,000 円

研究代表者 宮田 直幸(秋田県立大学 生物資源科学部)

研究体制

サブテーマ① 担当 秋田県立大学(宮田直幸, 梁 瑞録)

廃電子基板等のバイオリーチング技術の開発

サブテーマ② 担当 静岡県立大学(谷 幸則)

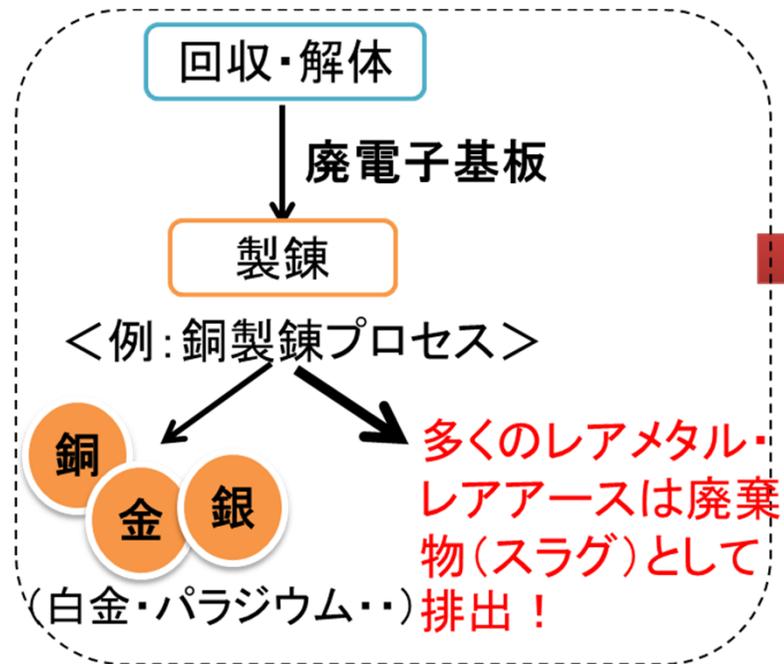
廃電子基板等の浸出液からのレアメタル分離・回収技術の開発

サブテーマ③ 担当 秋田県立大学(福島 淳)

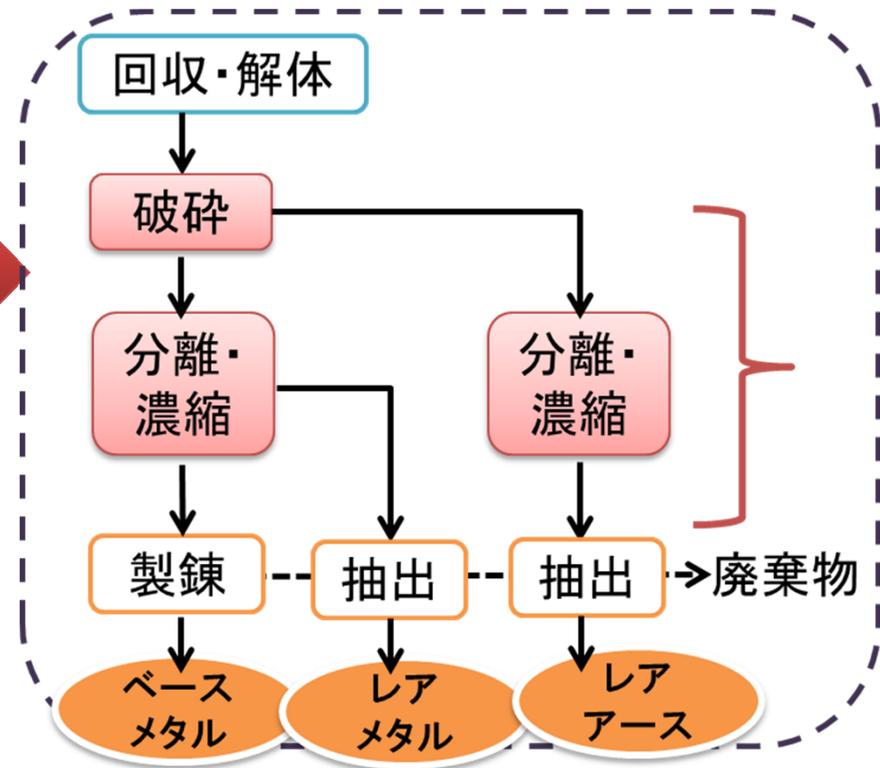
レアメタル回収に関わる有用微生物の遺伝子情報基盤の整備

研究背景と目的

廃電子基板等からの金属再生プロセス(現状)

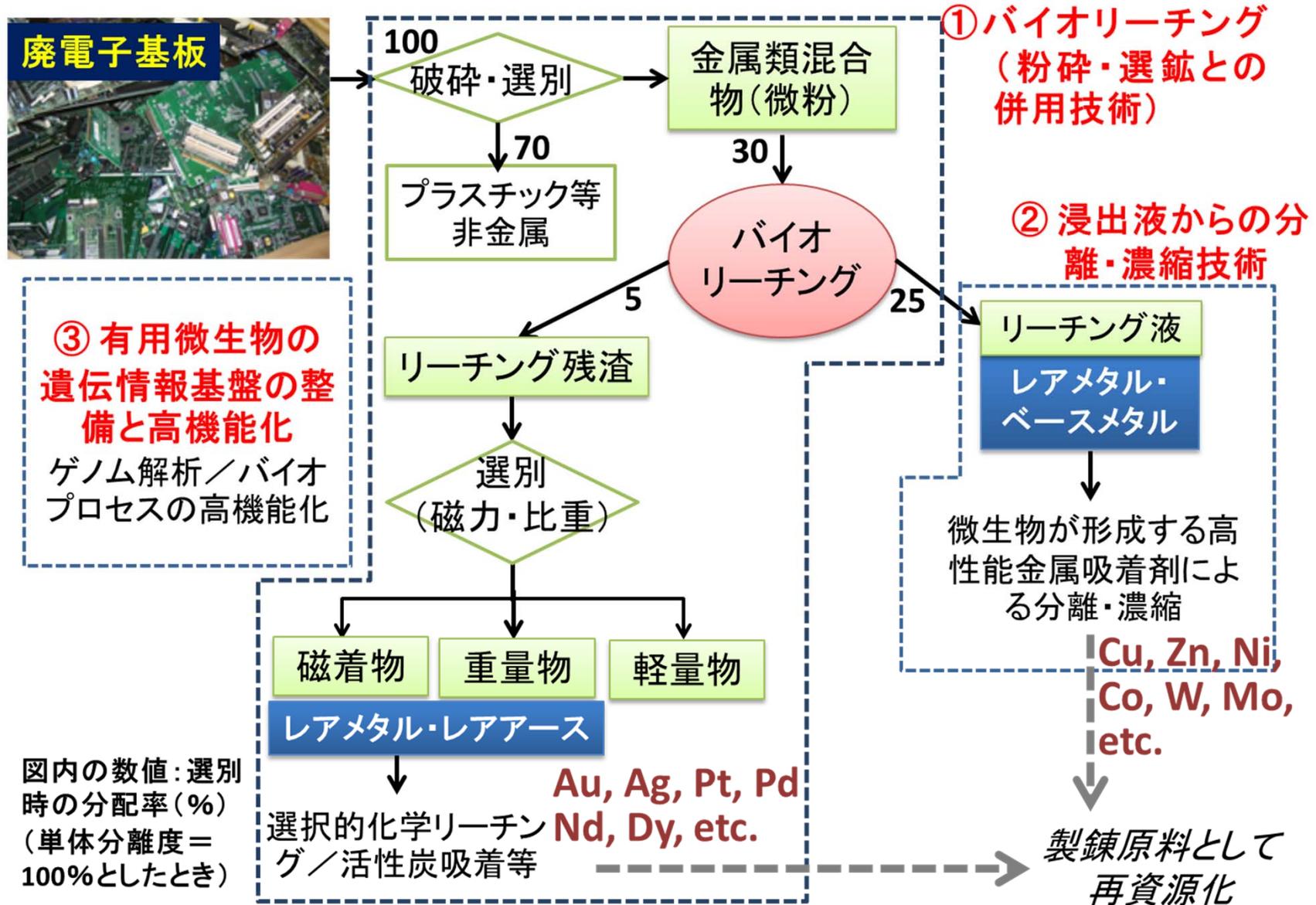


効率的な中間処理プロセスを開発することが重要



微生物技術(バイオリーチング)と破碎・選鉱技術を併用して、廃電子基板等から有用金属を効率的に分離濃縮する技術を開発する

研究開発する技術の概要(研究全体のイメージ)



サブテーマ① 廃電子基板等のバイオリーチング技術の開発

25年度 ■ バイオリーチング菌・培養条件の選定 ■ 試料の粉碎・選鉱条件の検討

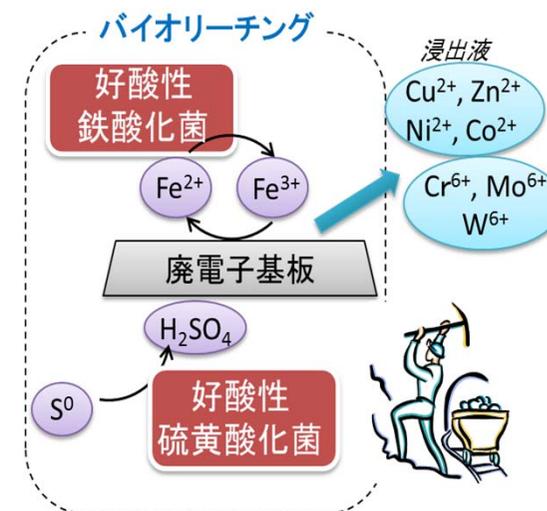
26年度 ■ バイオリーチングの性能評価 ■ 粉碎・選鉱技術の確立
■ リーチング後の残渣からの回収検討

27年度 ■ ベンチスケールで実用性を検討(他の手法との比較、LCA調査)
□ 他の使用済機器等への適用 → 品位の異なる廃基板

【既往研究】

- 国外(特にアジア諸国)で研究開発が活発化
- 課題: 非常に限定された菌種(*Acidithiobacillus*属が中心)高濃度(3~15 g/L)の第一鉄イオン(Fe^{2+})を添加
試料の粉碎・選鉱方法の最適化が未検討

- 菌種や培養条件の選定
 - 粉碎・選鉱技術の導入
- } バイオリーチング効率化へ



「効率化」に対する目標

鉄イオンの添加濃度を従来の1/10に削減しても、少なくとも既往研究レベルのリーチング率を達成

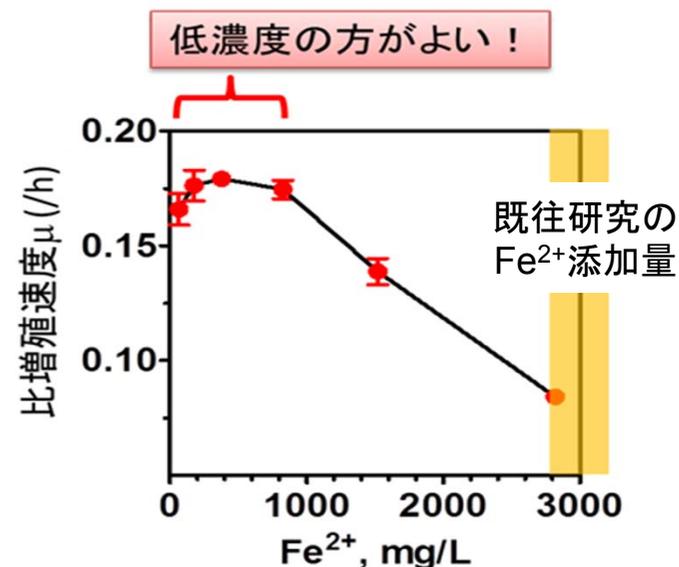
(1) 微生物(好酸性鉄酸化菌)の探索・選出

△ GJ-E10株(低温タイプ) pH 2.2, 25°Cで増殖

◎ 集積培養系NE(高温タイプ)

Sulfobacillus thermosulfidooxidans NE106G株を単離(NITE寄託株)

- 培養条件 pH 1.5~2.5、32~55°C
培養系は安定(非滅菌系で利用可)
- 最適Fe²⁺濃度: 0.4 g/L
(既往研究では3~15 g/Lで試験)
※ 0.2 g/L程度の有機物を添加(混合栄養)
→ 少量のFe²⁺添加で済む
- 高い重金属耐性
→ ・リーチング時に生物活性を維持
・金属投入量を増加



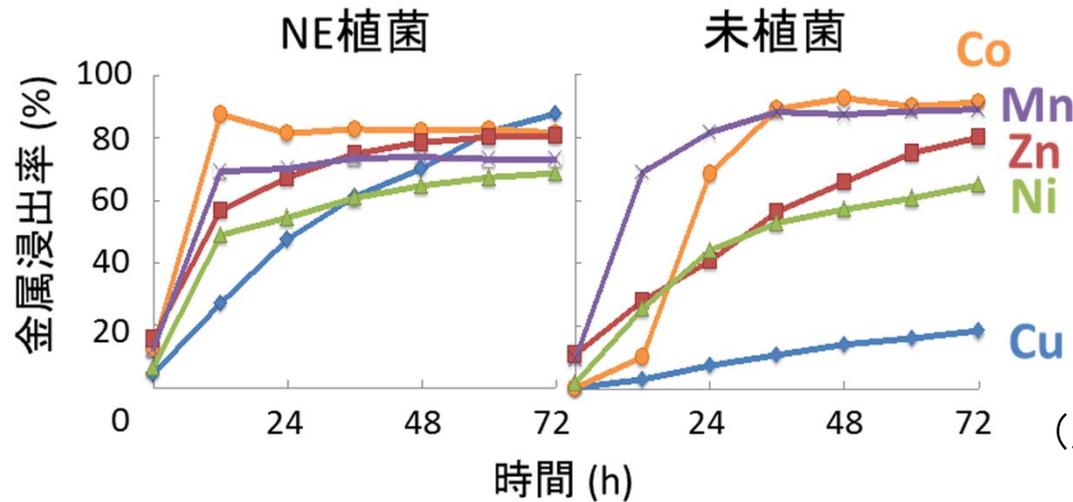
重金属耐性

金属	g/L	金属	g/L
Cu ²⁺	8.9	Ni ²⁺	8.2
Mn ²⁺	7.7	Zn ²⁺	9.2
Al ³⁺	3.8	硫酸塩として添加	



pH 1.8, 45°C

(2) 集積培養系NEによる廃電子基板のバイオリーチング(硫酸系)



(廃基板粒子サイズ: <0.25 mm)

■ $\text{Fe}^{2+} = 0.4 \text{ g/L}$
 ■ pH 1.8-1.9, 45°C, 72時間
 ↓
Cu: 88%, Zn: 81%, Co: 82%
 Mn: 73%, Ni: 69%

- ◎ 従来の鉄イオン濃度の1/10以下
- ◎ 少なくとも従来レベルか、それ以上の浸出効率

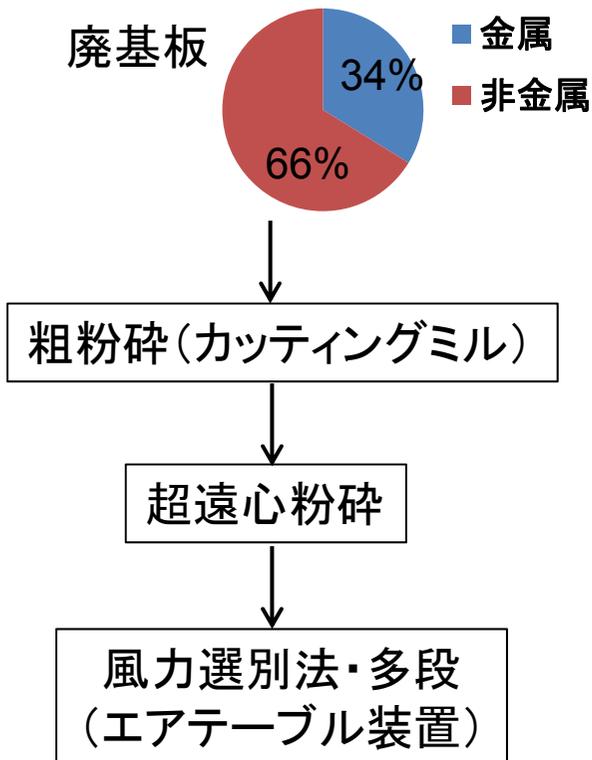
	リーチング条件	リーチング結果
Ilyas ら (2007)	$\text{Fe}^{2+} = 3 \text{ g/L}$ pH 2.0, 45°C	18 日間: Cu: 89%, Ni: 81% Al: 77%, Zn: 83%
Yang ら (2009)	$\text{Fe}^{2+} = 3-9 \text{ g/L}$ pH 2.0, 30°C	48 時間: Cu: 90-100%
Zhu ら (2011)	$\text{Fe}^{2+} = 3-15 \text{ g/L}$ pH ~2.5, 30°C	8 日間: Cu: > 90%
Adhapure ら (2013)	$\text{Fe}^{2+} = 5 \text{ g/L}$ pH 2.4, 30°C	10 日間: Cu: 97%, Zn: 93%

(3) バイオリーチング効率化のための粉碎・選鉱条件の検討

廃電子基板： 金属類34.1%、非金属類(樹脂、難燃物等)65.9%

精鉱(金属:高品位)と尾鉱(低品位)に簡易的に分別することで、効率的なバイオリーチングを目指す

- ・ 非金属部分の除外による、高品位化、減容化
- ・ 尾鉱に対するバイオリーチングの効果



粉碎・選別後の主要金属の品位と回収率

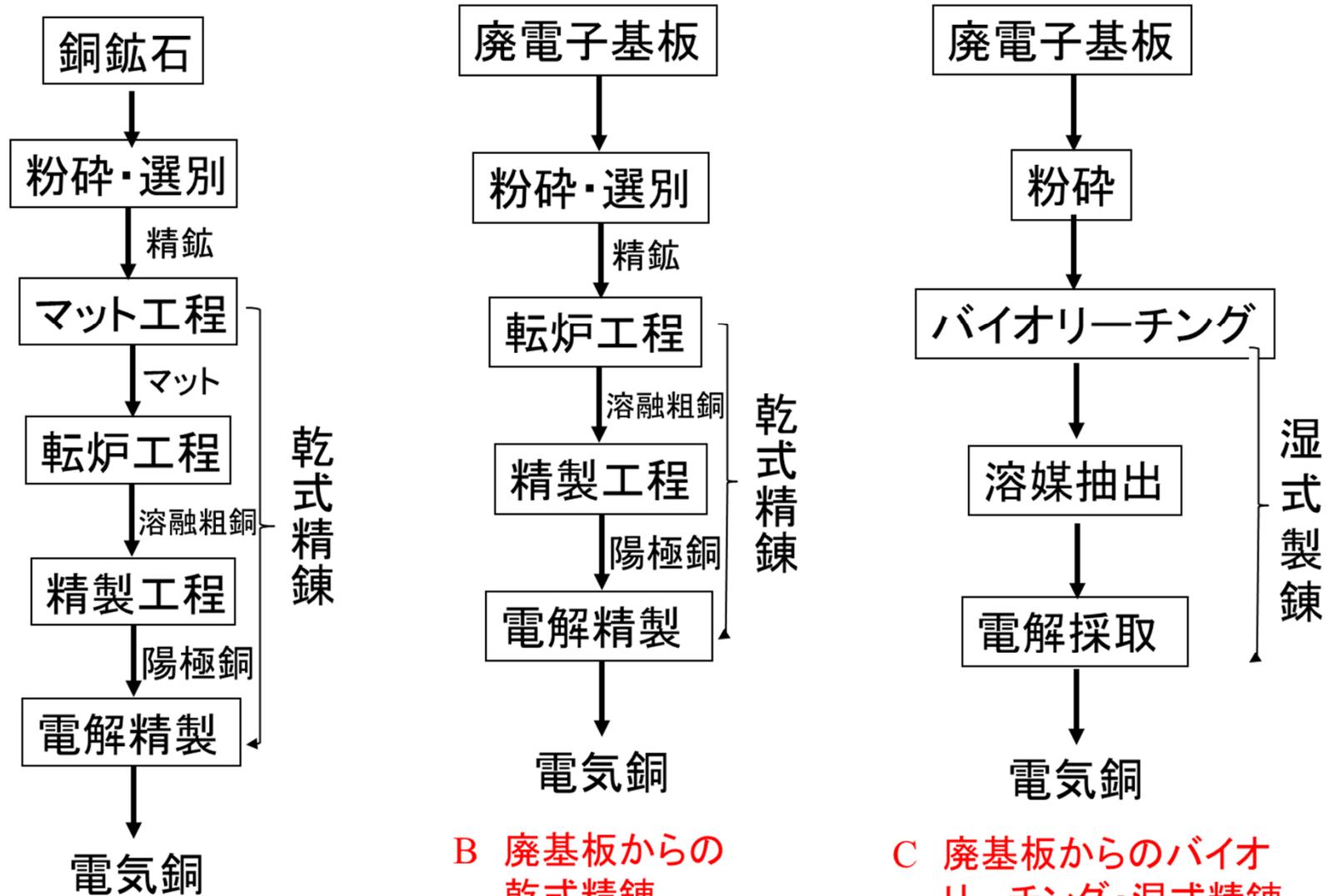
	品位(%)		回収率(%)	
	精鉱	尾鉱	精鉱	尾鉱
Cu	58.8	8.5	94.9	5.1
Fe	4.1	0.4	96.2	3.8
Zn	5.7	0.2	98.7	1.3
Ni	1.7	0.1	98.3	1.7
Au	<u>527 g/t</u>	<u>666 g/t</u>	<u>67.9</u>	<u>32.1</u>
Ag	612 g/t	52 g/t	96.9	3.1
Pd	84 g/t	5 g/t	97.9	2.1

(4) 廃電子基板からの有価金属回収のLCA調査

(現行法との環境影響比較)

調査対象: 銅、機能単位: 電気銅1 kg

シナリオ

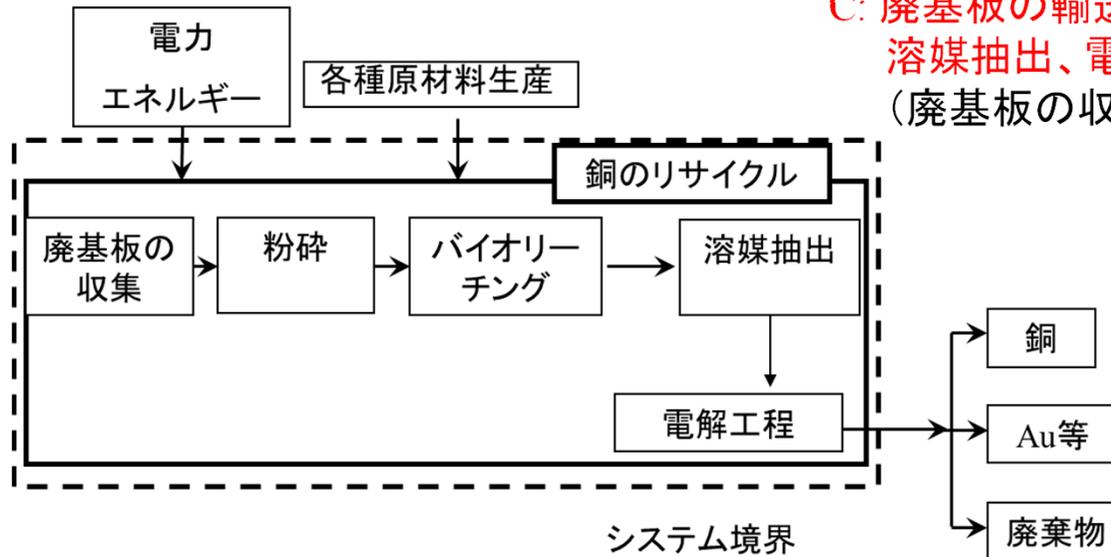


A 鉱物からの乾式精錬

B 廃基板からの乾式精錬

C 廃基板からのバイオリーチング・湿式精錬

LCA調査のシステム境界



- A: 採鉱、選鉱、製錬(自溶炉)、電解精製
- B: 廃基板の輸送、粉碎、製錬、電解精製
- C: 廃基板の輸送、粉碎、バイオリーチング、溶媒抽出、電解採取
(廃基板の収集、工場建物・設備などは対象外)

LCA調査結果

原料・方法	エネルギー消費量 GJ/t-電気銅	CO ₂ 排出量 t-CO ₂ /t-電気銅
A: 鉱石から乾式精錬	52.75	3.18
B: 廃電子基板からの乾式精錬	31.35	2.07
C: 廃電子基板からのバイオリーチング・湿式精錬	59.53	3.47

※ 暫定値である

サブテーマ② 浸出液からのレアメタル回収技術の開発

25年度 ■ 模擬リーチング液からのレアメタル等金属イオンの吸着回収

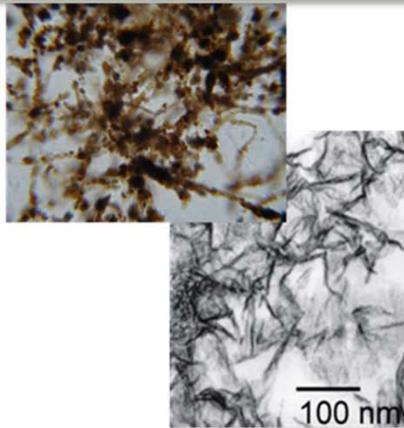
26年度 ■ 実浸出液からの金属イオンの吸着回収 ■ 最適化

27年度 ■ ベンチスケールで実用性を検討ーイオン交換法との比較

目標値： 有用金属の回収率 = 90%以上
水相の有害金属濃度 = 排水基準以下

リーチング液 (= 希硫酸溶液) → pH 6~7に中和

水相の微量金属イオンを、真菌が形成したマンガン酸化物(BMO; 高性能吸着担体)を用いて濃縮回収する



- ナノシート
(サイズ: 10×10×2 nm)
- 結晶欠陥密度: ~30%
- 吸着容量
(酸化物重量ベース):
Co, Zn, Ni: 10~23% ※

※ 可採品位 **Cu = 0.4%、Ni = 0.5%**
Co = 0.2%、Zn = 1.5%

(1) 模擬液からの吸着回収

	0.2 mM添加時の回収率(%)	
	pH 6.0	pH 7.0
Co ²⁺	91	99
Ni ²⁺	69	84
Zn ²⁺	70	96
Y ³⁺	90	—
La ³⁺	99	—
Nd ³⁺	92	—
Gd ³⁺	76	—
Dy ³⁺	96	—

※ BMO添加濃度: 1 mM MnO₂

(2) 実リーチング液からの回収

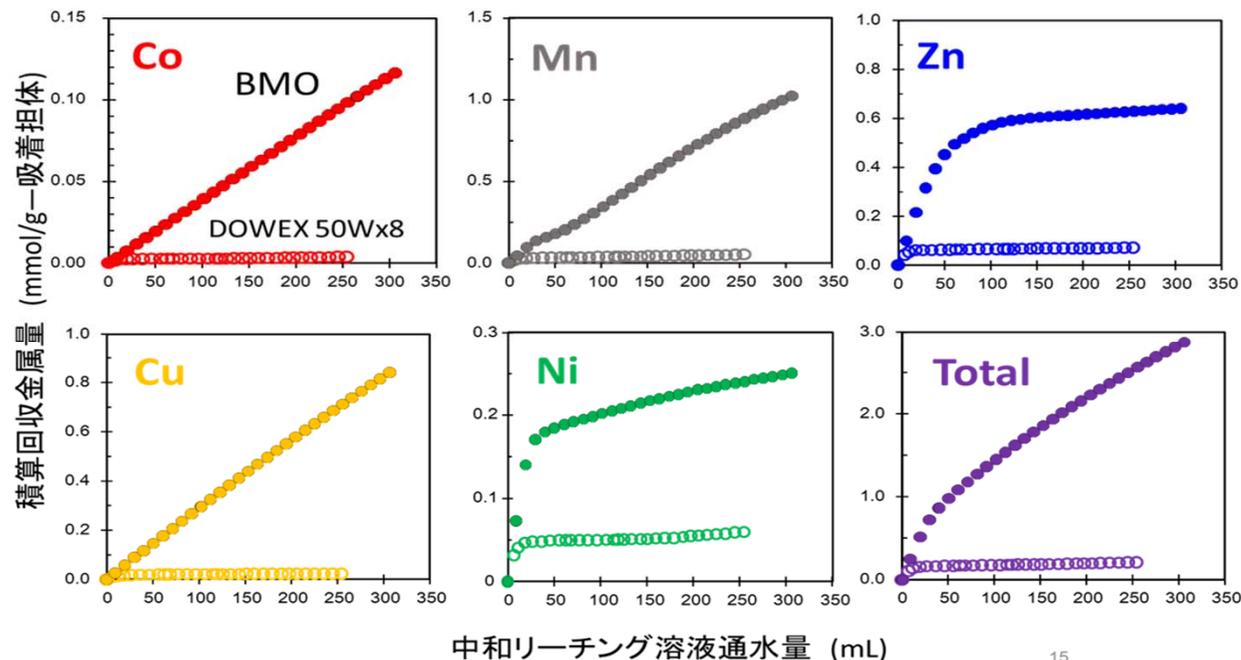
【pH 6~7に中和】 → 【Al, Cu, Feを水和物として析出】
【上澄中のZn, Co, Ni, Mn(低濃度; 1~27 mg/L)を回収】

- 中和処理とBMOによる吸着処理で金属陽イオンを高効率回収(~100%)
- Pb, Cu, Zn, Mn, Fe ⇒ 水相残存濃度は排水基準値以下にまで低減

中和浸出溶液からの吸着回収／陽イオン交換樹脂との比較

イオン交換樹脂(DOWEX 50Wx8)では、最大イオン交換量の1/10で吸着飽和
浸出液中の陽イオンによる干渉(NH_4^+ : 19 mM、 Mg^{2+} : 2.0 mM、 Na^+ : 28 mM)

BMOでは最終的に可採品位レベルまで濃縮でき、BMOは高塩濃度
溶液からの微量金属回収に効果的であることが明らかになった



サブテーマ③ 有用微生物の遺伝情報基盤の整備と高機能化

25年度 ■ 微生物のゲノム配列解析

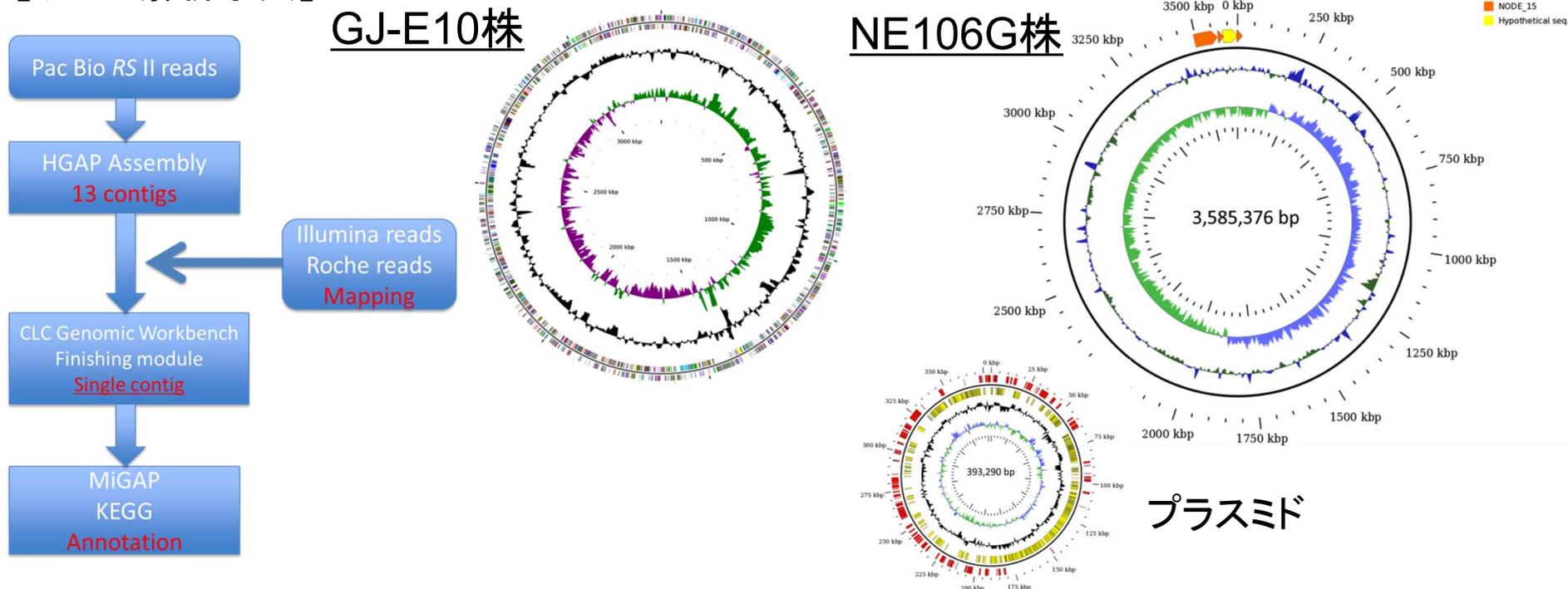
26年度 ■ 機能遺伝子の特定 ■ レアメタル回収に関わる有用遺伝子の特定

27年度 ■ 遺伝子情報に基づく有用微生物(スーパーリンチング菌)育種法の提案

(1) ゲノム解析

- ・ *Burkholderiales* sp. GJ-E10株 ⇒ 完全ゲノム解読、機能遺伝子を特定
- ・ *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* NE106G株 ⇒ 98%のゲノム解読終了、機能遺伝子を特定

【ゲノム解析手法】

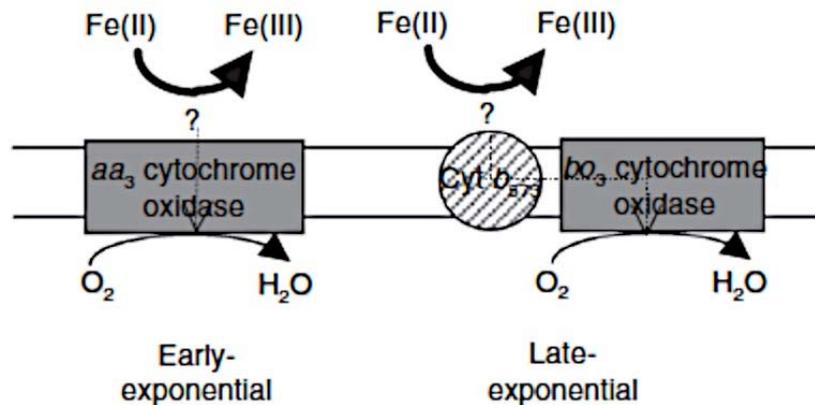


(2) 機能遺伝子の特定

- GJ-E10株: 遺伝子数 3093、その内の1593の機能を推定
- NE106G株: 遺伝子数 3442、その内の1575の機能を推定
1511が共通遺伝子であり、共通の代謝機構をもっていた

バイオリーチングに関与する鉄酸化機構関連遺伝子

- cytochrome oxidase 21個の遺伝子が両株で共通に存在し、共通の鉄酸化経路を持っている



Sulfolobus sp. の鉄酸化機構

(M. Ilbert and V. Bonnefoy, *Biochimica et Biophysica Acta* 1827 (2013) 161–175)

Burkholderiales sp. GJ-E10株と
Sulfolobus thermosulfidooxidans

NE106G株は *aa₃* oxidase を含み、共通の機構を持っている

(3) 遺伝子情報に基づく有用微生物育種法の提案

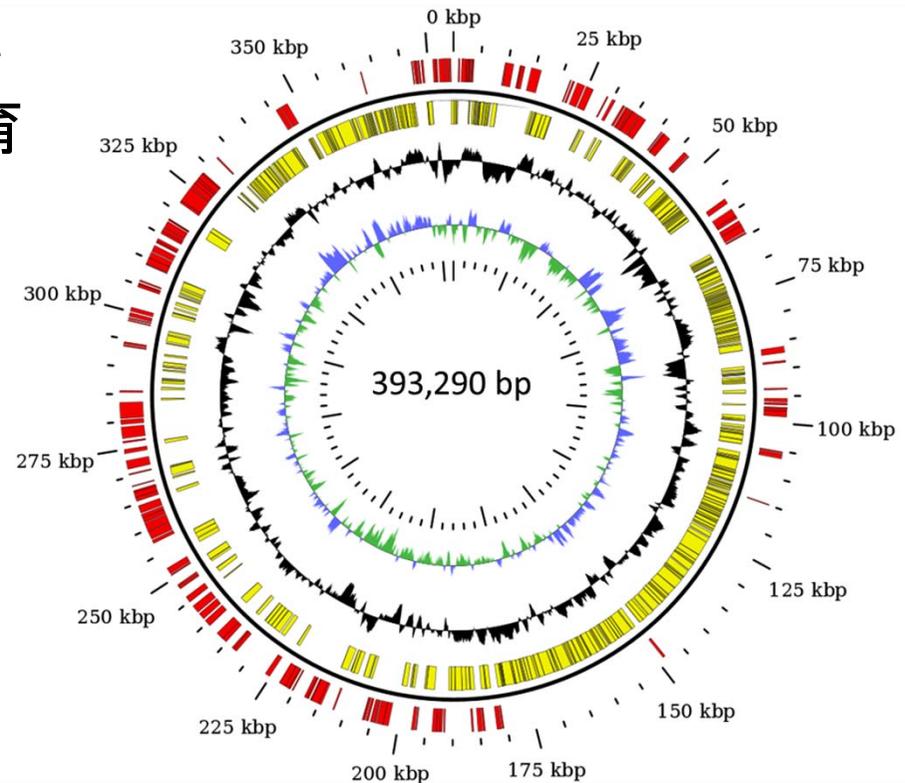
- NE106G株: 約0.4 Mbpのプラスミド(染色体とは別のDNA分子)を保持し、5つの金属耐性に関与すると推定される遺伝子が含まれていた

本プラスミドが高度の金属耐性に関与する可能性が高い



NE106G株のプラスミドを用いた好酸性鉄酸化細菌の分子育種が期待

- 鉄酸化経路遺伝子の高発現系の構築
- プラスミドによる新たな金属耐性遺伝子の導入
- *Sulfobacillus*属の遺伝子組換え体作製のベクターとしての利用



本研究の成果と達成状況

サブテーマ(1) 廃電子基板等のバイオリーチング技術の開発

- 有用微生物の探索・選定により、従来より高効率のリーチングに成功
- 粉碎・選別と組合せたプロセスは十分に実用可能であることを確認

サブテーマ(2) 浸出液からのレアメタル分離・回収技術の開発

- 高塩濃度の浸出中和液から微量の有価金属を回収できることを提示
- 有害金属イオンは排水基準値以下を達成し、水処理としての有用性も確認

サブテーマ(3) 有用微生物の遺伝子情報基盤の整備

- バイオリーチング微生物の全ゲノムを解析し、鉄代謝や金属耐性に関わる機能遺伝子の特定に成功
- プラスミドを基盤ツールとした好酸性鉄酸化細菌の分子育種を提案

本研究の成果の科学的意義、社会・環境政策への貢献

【学術的意義】

- 重金属耐性の高い新規好酸性鉄酸化細菌の発見とその遺伝子情報基盤のゲノムレベルでの整備
- バイオリーチング手法の有効性を検証
- BMOのレアメタル・レアアース吸着特性を解明するとともに、高塩濃度排水の金属回収技術への適用性を提示

【社会・環境政策への貢献】

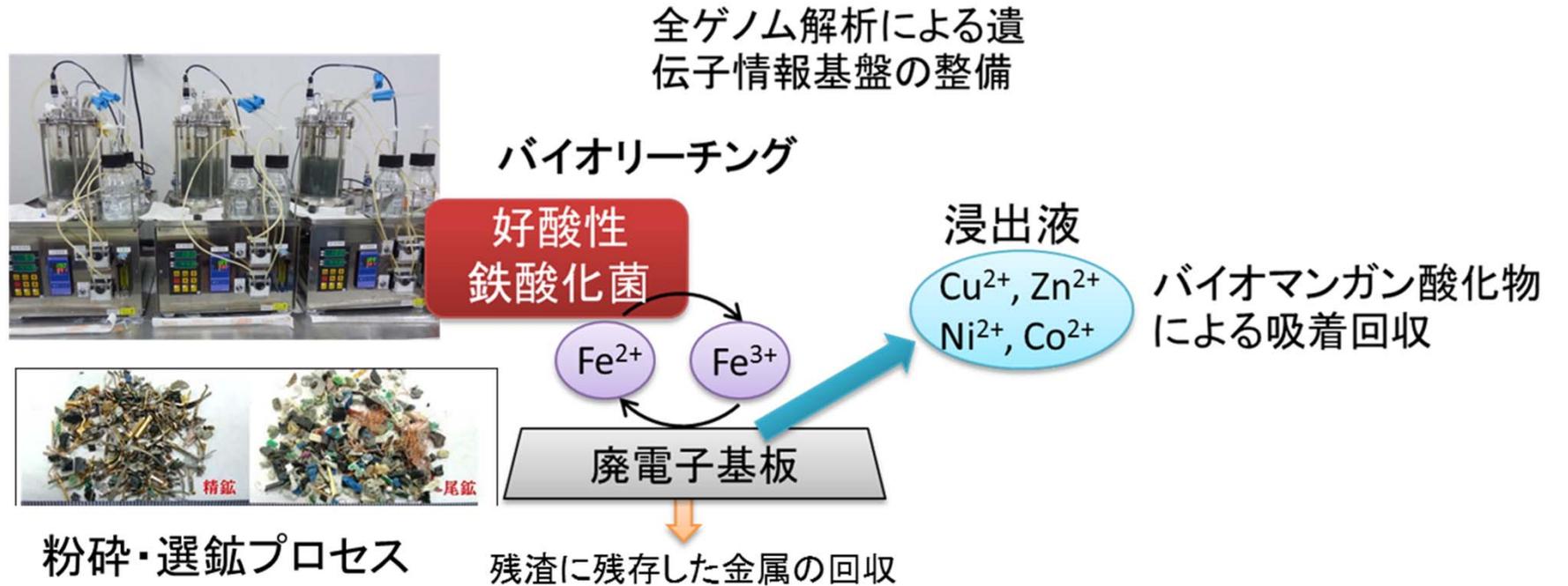
比較的小規模な中間処理施設で稼働可能な、廃基板からの金属回収・再資源化技術を提案

- 既往研究を踏まえると、本技術は多様な廃棄物(焼却灰、使用済触媒、使用済バッテリー等)に適用できることが期待される
- 産業廃棄物処理・リサイクル事業者への技術移転、事業化により、国内外での展開につながる

環境政策への貢献

- レアメタル等資源の安定確保
- 循環資源の国内利用の促進(国外への資源流亡の阻止)
- 輸出先国での環境汚染・健康被害への対処
- 廃棄物の適正な管理(第4次環境基本計画)

本研究の成果



- (1) 有用微生物の選抜、粉砕・選鉱技術との組合せにより、高効率のバイオリーチングを達成
- (2) 高塩濃度の浸出液から微量の金属イオンを吸着回収する技術を提案
- (3) 有用微生物のゲノム解析により遺伝子情報基盤を整備

比較的小規模な中間処理施設で稼働可能な、廃棄物からの金属回収・再資源化技術を提案

産業廃棄物処理・リサイクル事業者への技術移転、事業化により、国内外での展開につながる

研究成果の社会への情報発信と研究業績

【情報発信】

1. 科学技術振興機構, JST新技術説明会

「好酸性鉄酸化菌を用いた廃基板等廃棄物からの効率的な有用金属回収・資源化技術」, 東京都市ヶ谷, 2014.11.4.

2. 科学技術振興機構, イノベーションジャパン2015での出展

「金属回収・再資源化のための高効率バイオリーチング技術」, 東京ビッグサイト, 2015.8.27-28.

【研究業績】

(1) 学術論文(査読付)

1. Chang, J., Tani, Y., Naitou, H., Miyata, N., Tojo, F., and Seyama, H.: Zn(II) sequestration by fungal biogenic manganese oxide through enzymatic and abiotic processes. *Chemical Geology*, 383, 155-163 (2014).
2. Chang, J., Tani, Y., Naitou, H., Miyata, N., and Seyama, H.: Sequestration of Cd(II) and Ni(II) ions on fungal manganese oxides associated with Mn(II) oxidase activity. *Applied Geochemistry*, 47, 198-208 (2014).
3. Fukushima, J., Tojo, F., Asano, R., Kobayashi, Y., Shimura, Y., Okano, K., Miyata, N.: Complete genome sequence of the unclassified iron-oxidizing, chemolithoautotrophic *Burkholderiales* bacterium GJ-E10 isolated from an acidic river. *Genome Announcements*, 3 (1), e01455-14 (2015).

(2) 総説

1. 宮田直幸, 東條ふゆみ, 谷幸則: 好酸性鉄酸化菌を利用した廃電子基板等のバイオリーチング, 「バイオベース資源確保戦略(小西康裕監修)」, pp 1-8, シーエムシー出版(2015)
2. 宮田直幸: 廃棄物からの金属回収・再資源化のためのバイオリーチング技術, クリーンテクノロジー(印刷中, 2016)

(3) 特許

1. 出願: 宮田直幸, 東條ふゆみ, 梁瑞録, 福島淳, 谷幸則: 「好酸性鉄酸化細菌を用いた金属浸出方法」、特願2014-181771(2014年9月出願)
2. 出願: 宮田直幸, 東條ふゆみ, 梁瑞録, 福島淳, 谷幸則: 「好酸性鉄酸化細菌を用いた金属浸出方法」、特願2015-174284(優先権主張出願、2015年9月)

(2) 学会発表 <国際>1件 <国内>16件