

排水等からの高速金属除去・回収 バイオリアクター

Bioreactor for removal and recovery of metals from
wastewaters with high performance

広島大学大学院工学研究科
社会基盤環境工学専攻

教授 大橋 晶良

独立行政法人海洋研究開発機構
海洋・極限環境生物圏領域

研究員 井町 寛之

研究背景

レアメタル(希少金属):

非鉄金属のうち、様々な理由から産業界での流通量・使用量が少なく希少な金属

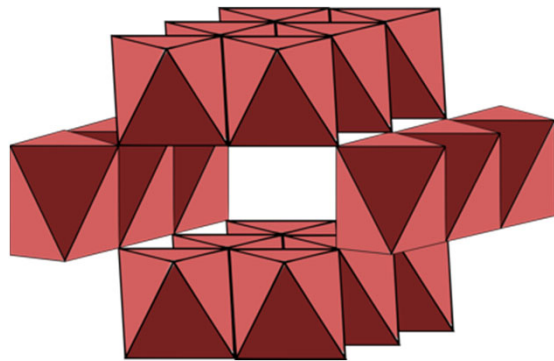
非鉄金属全体を呼ぶ場合もあるが、狭義では、鉄、銅、亜鉛、アルミニウム等のベースメタルや金、銀などの貴金属以外で、産業に利用されている非鉄金属

希土類元素(rare earth elements、レア・アース):

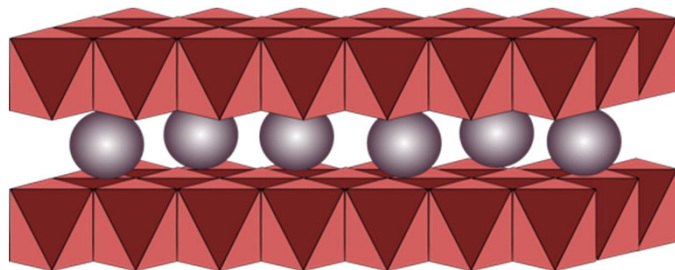
スカンジウム $_{21}\text{Sc}$ 、イットリウム $_{39}\text{Y}$ 、ランタン $_{57}\text{La}$ からルテチウム $_{71}\text{Lu}$ までの17元素からなるグループである。周期表の位置では、第3族のうち第4周期から第6周期までの元素

バイオマンガン酸化物 (MnO₂) の構造

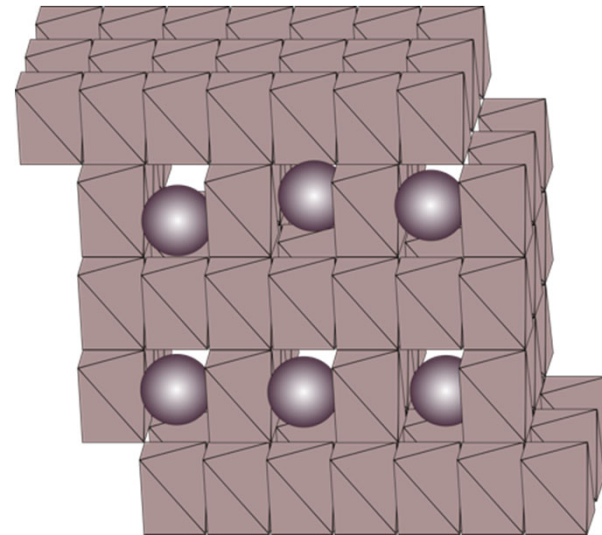
生物学的Mn酸化物の構造は欠損があり，表面積が大きい



トンネルラムステサイト



層状構造バーネサイト



網目状スピネル

レアメタルの吸着性能は高い



(吉田和哉他, 2009, マルバイオテクノロジーによる環境保全と資源回収)


バイオMn酸化物に吸着する元素

元素の周期表

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

* Lathanides	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
** Actinides	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

 Rare metal elements
 Rare earth elements

 Mn酸化物に吸着する元素

マンガン団塊 (マンガンノジュール)

海底資源として注目

形成のメカニズム:

海水中の溶存Mn (II) が Mn (IV) へ酸化

微生物 (マンガン酸化細菌) の関与

Mnの結晶欠損 十数% 高い負電荷密度

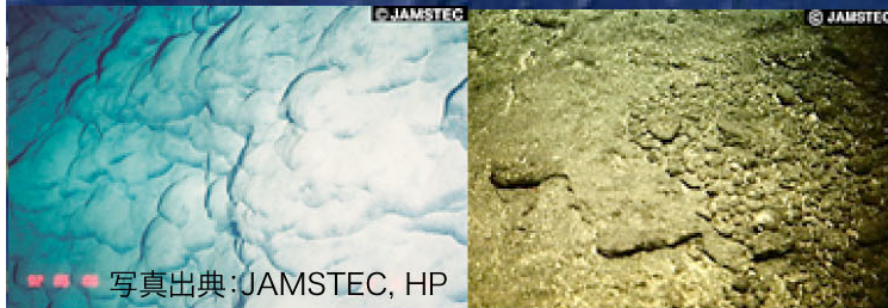
レアメタルを吸着

北太平洋

東太平洋の赤道から
北緯20度くらいの範囲

MnとFeを主体としてNi, Co
などのレアメタルを含有

コバルト・リッチ・マンガンクラスト



写真出典: JAMSTEC, HP



マンガン団塊

メタルバイオテクノロジー

バイオリーチング (Bioleaching)

固相中の金属類の液相への抽出作用

(例) イオウ酸化細菌が生成する硫酸による鉱物の溶解, 糖類醗酵で生じる有機酸による鉱物溶解、鉄還元作用による鉄化合物の溶解など.

バイオミネラリゼーション (Biomineralization)

金属類の鉱物化作用による液相等からの固化・回収

(例) 金属(Se, Teなど)酸化物イオンの元素態への還元による固形化、鉄酸化・マンガン酸化による酸化物マットの形成と他の金属類の吸着・不溶化など.

バイオボラタリゼーション (Biovolatilization)

金属類の気化による液相・固相からの除去・回収

(例) HgレダクターゼによるHgイオンの元素態Hgへの還元・揮発化、SeやAsのメチル化による揮発化など.

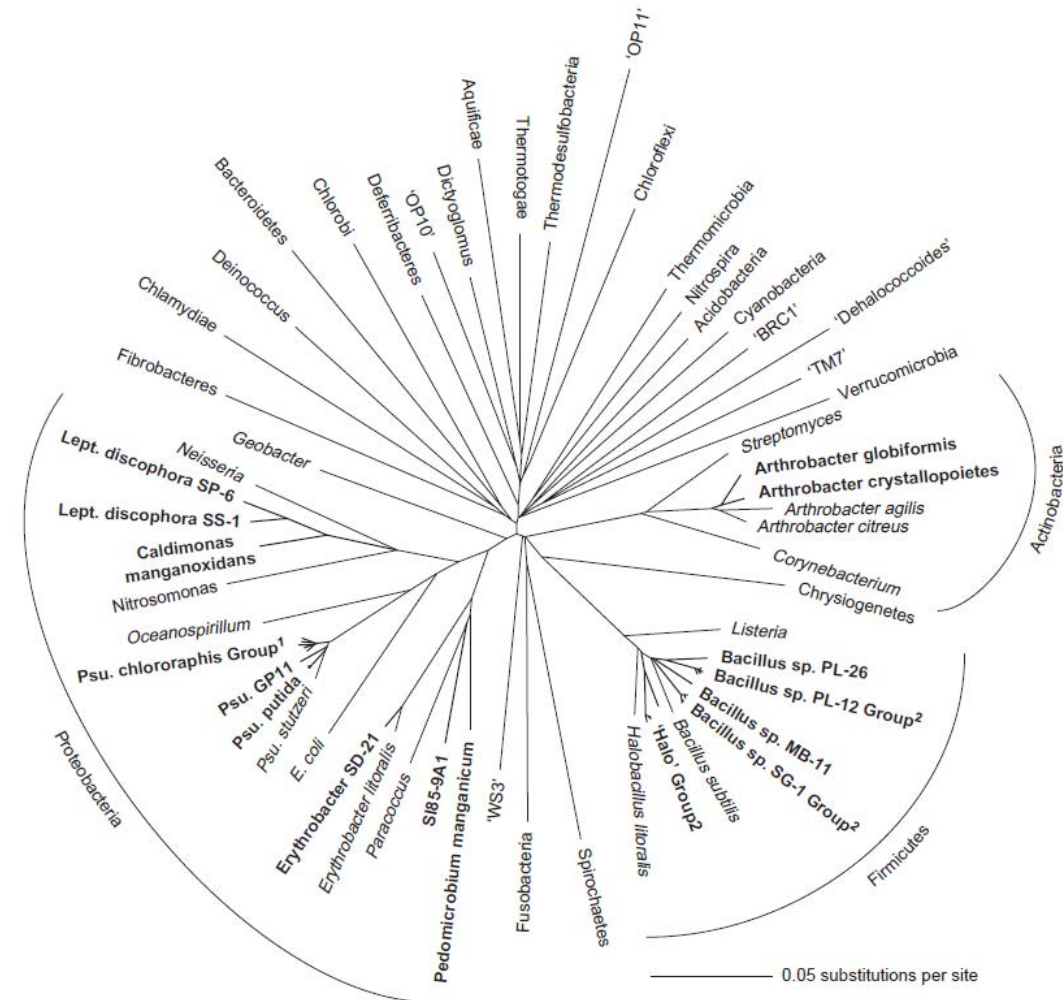
バイオソープション (Biosorption)

金属類の細胞表面や分泌物等への吸着による除去・回収

(例) 細菌、酵母、カビ、藻類などの細胞表面への吸着、細胞外多糖(バイオポリマー)への吸着など.

マンガン酸化細菌

- 従属栄養細菌
- 純粋培養系では有機物供給により培養が可能
- 複合微生物系では培養が困難
- 多種多様な種の生存



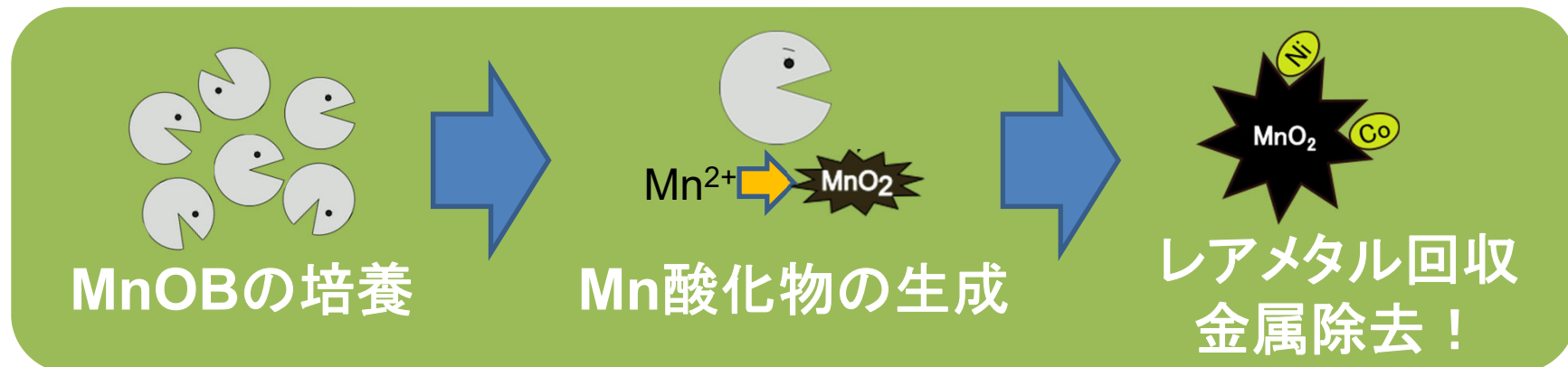
(Tebo et. al., 2005, Trends Microbiol)

目的

マンガン酸化細菌 (MnOB) を培養

生物学的マンガン酸化物 (BioMnOx) を生成

BioMnOxを用いてレアメタルを回収

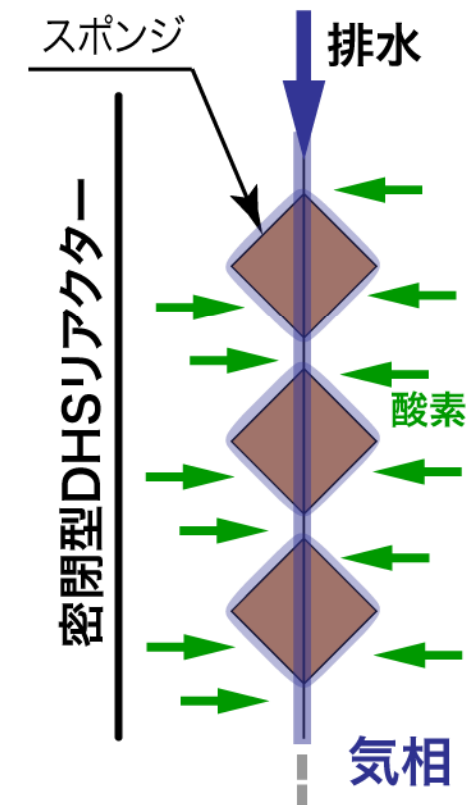


新技術の基となる研究成果・技術

DHSリアクターによる排水処理を応用

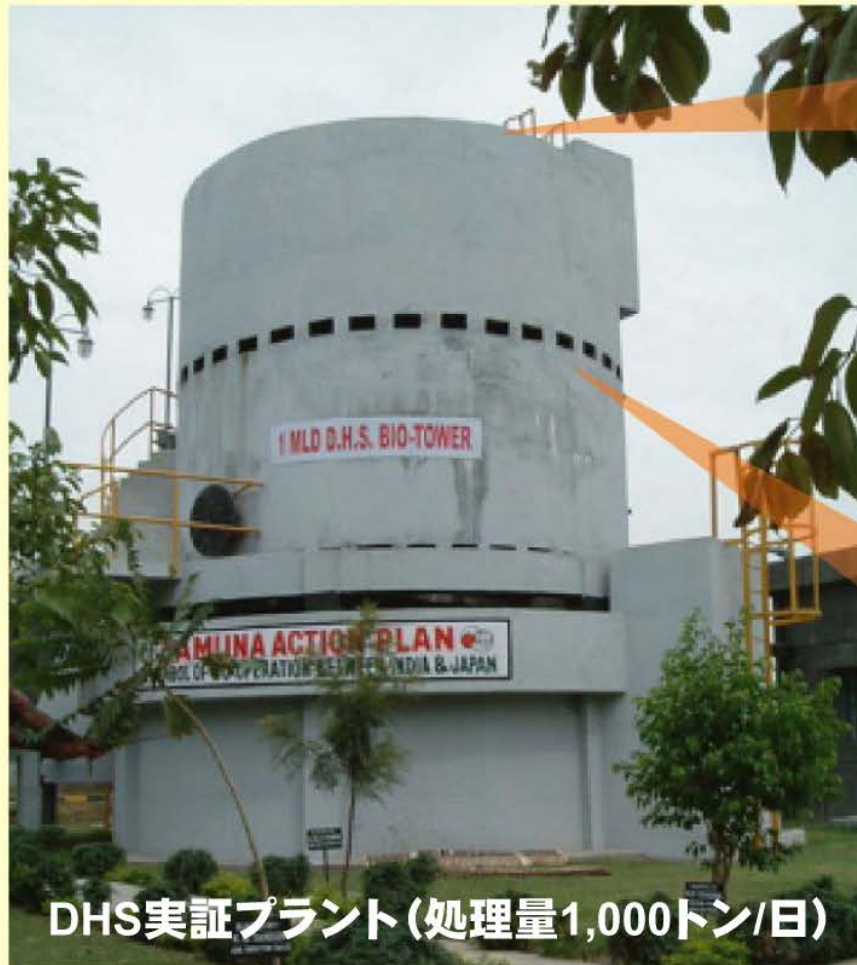
■ DHS(Downflow hanging sponge)リアクターの利点

- ① スポンジ担体を気相に吊るしているため
高濃度に微生物を保持できる
- ② エアレーション等の酸素供給が不要
(気相中から自然に供給)
- ③ 移流によりスポンジ内部にまで
基質・酸素が行き渡る
- ④ 保水性があるためHRTを自由に制御できる



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

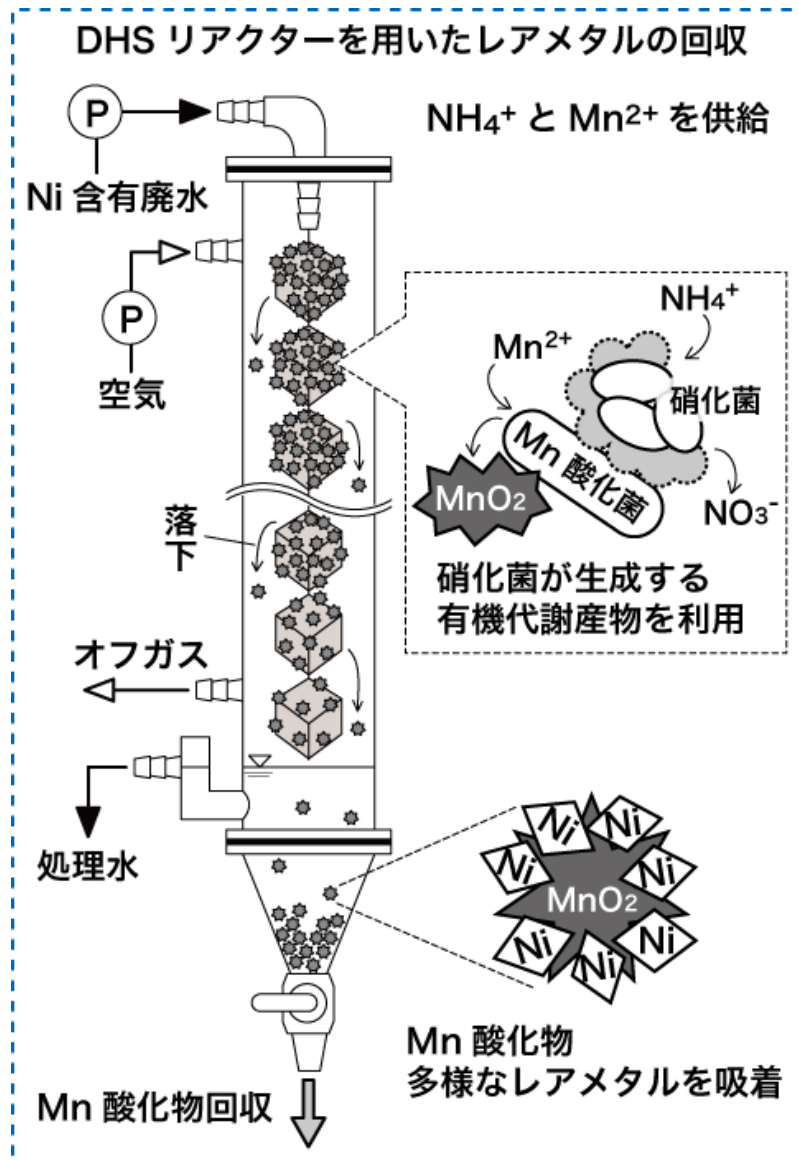


DHS sponge module

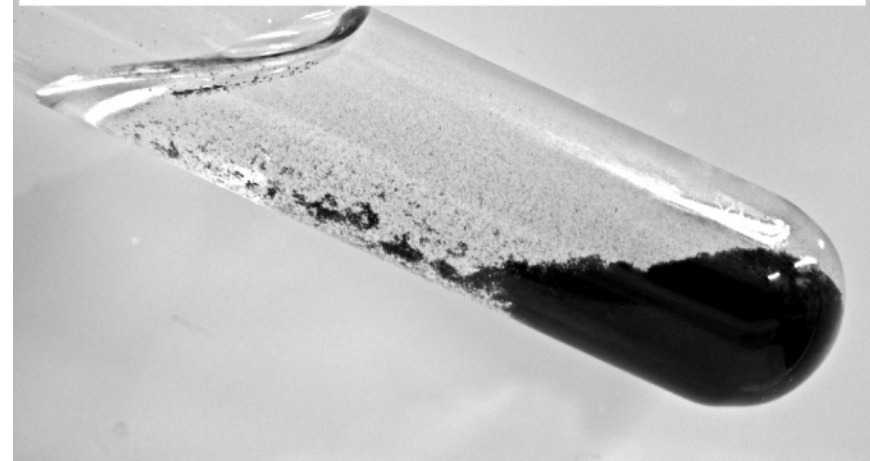


マンガン酸化細菌の高濃度集積装置として, DHS リアクターは適している。 インド・カルナール市で実験

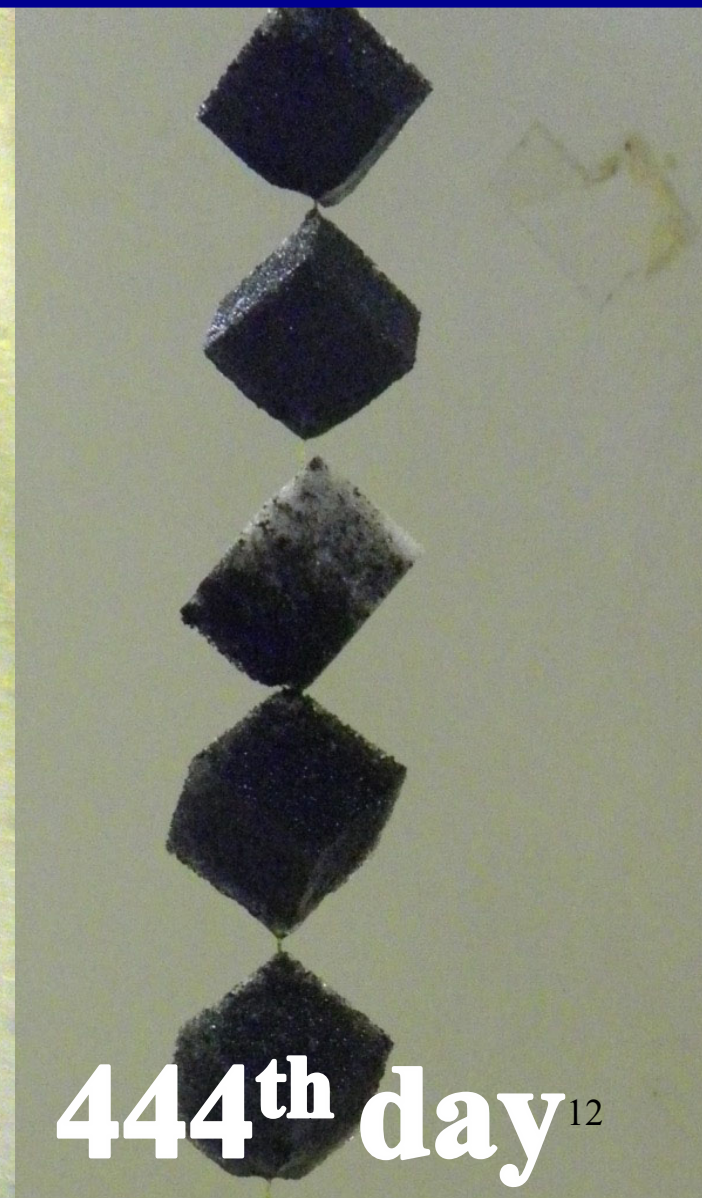
金属除去・レアメタル回収の原理・方法



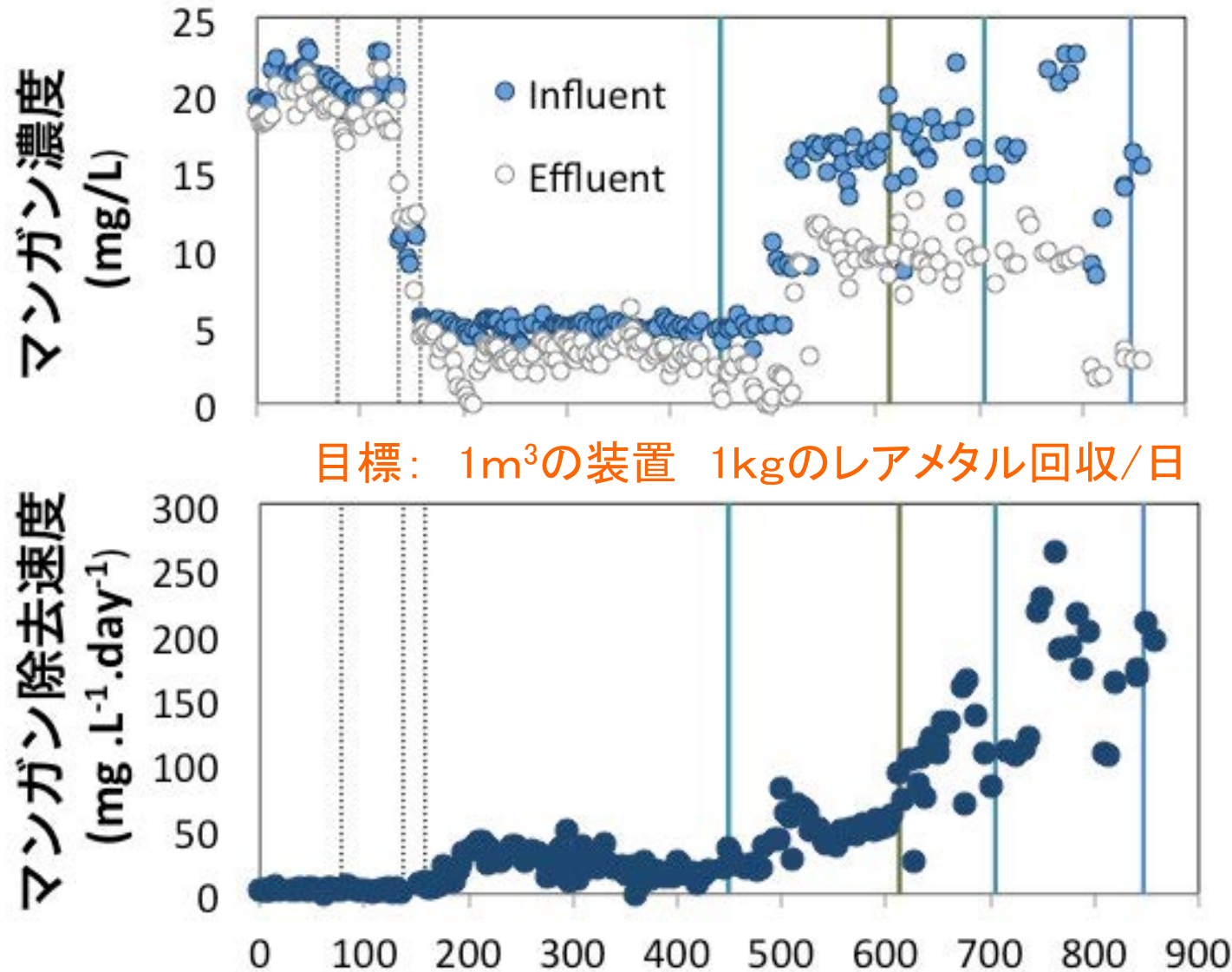
DHSリアクターの下部に集められたマンガン酸化細菌によって生成されるNiを吸着したMn(IV)酸化物(粒径約0.5mm)



Mn酸化物の形成

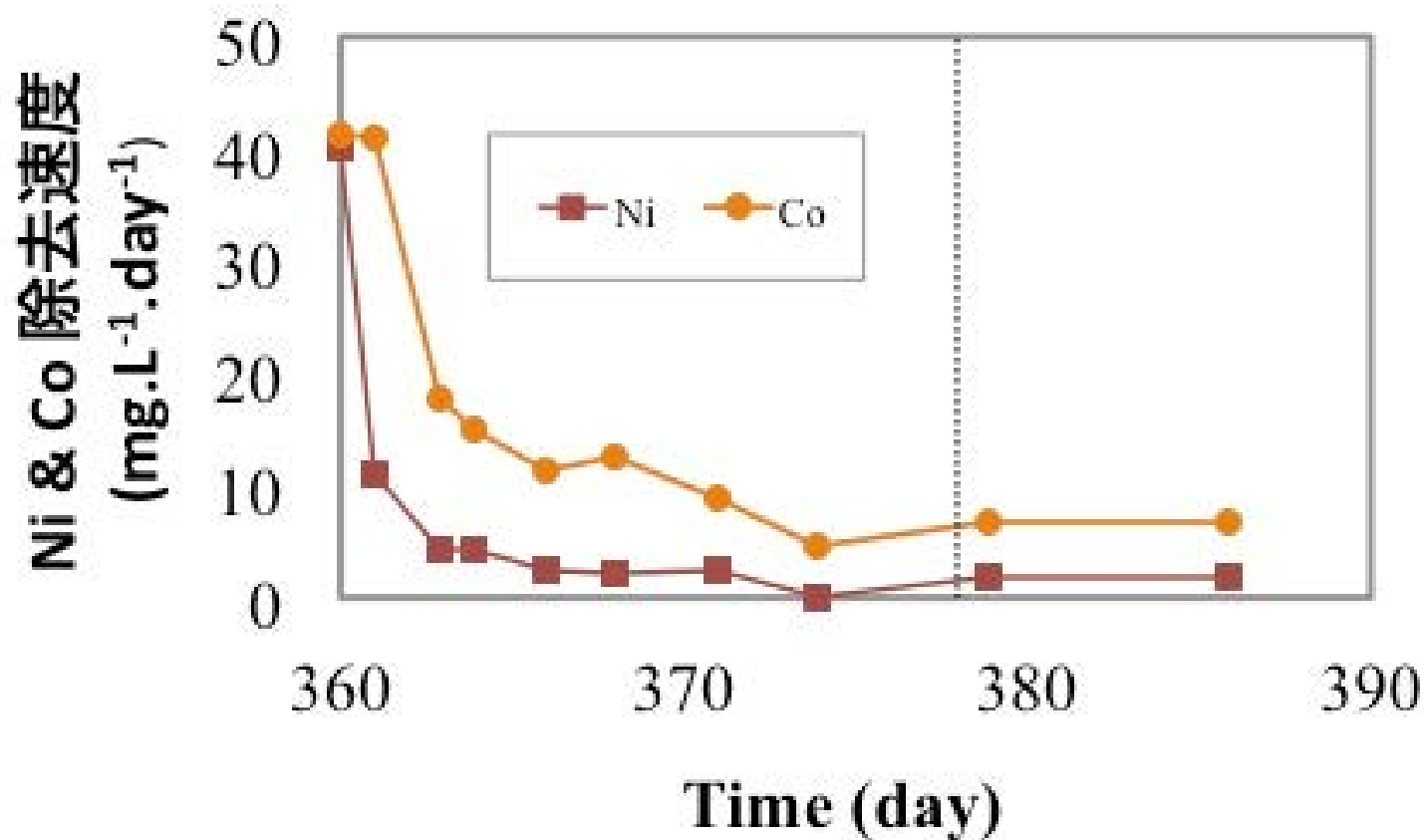


Mn酸化実験結果 経日変化

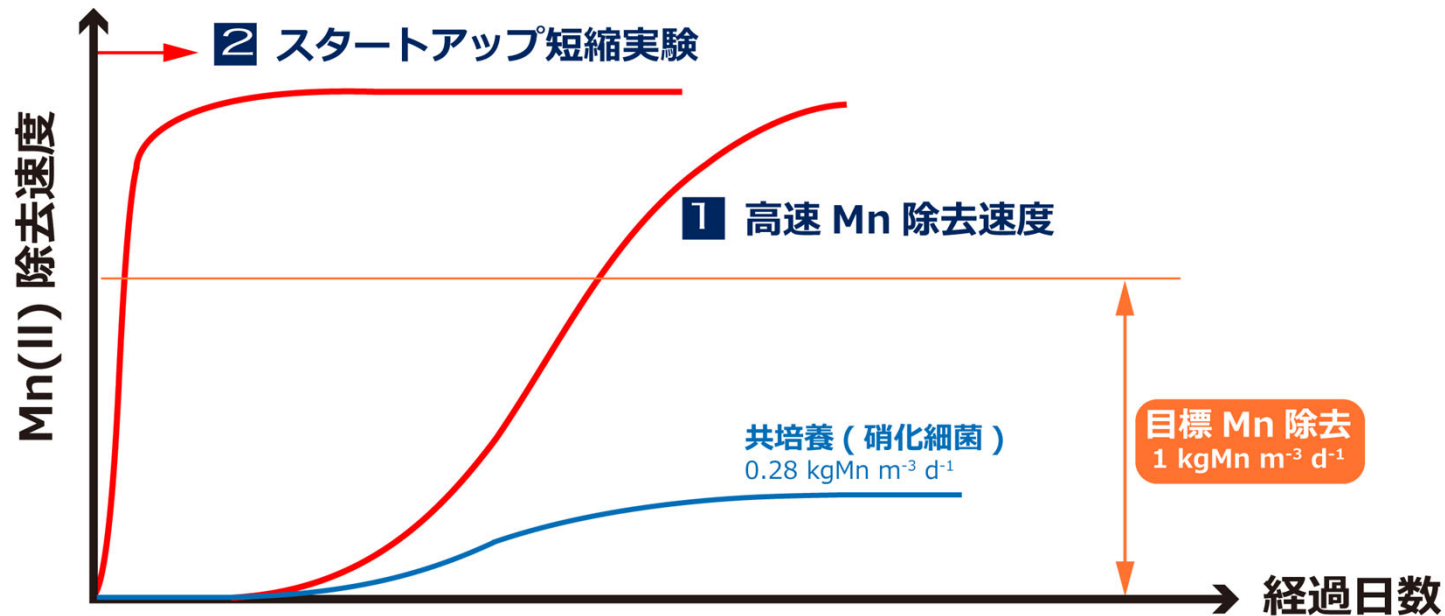


Mn酸化実験結果

Co, Niの吸着除去



バイオMn酸化物生成の課題と目標



- 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 $1 \text{ kg Mn/m}^3 \cdot \text{d}$
- 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

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。

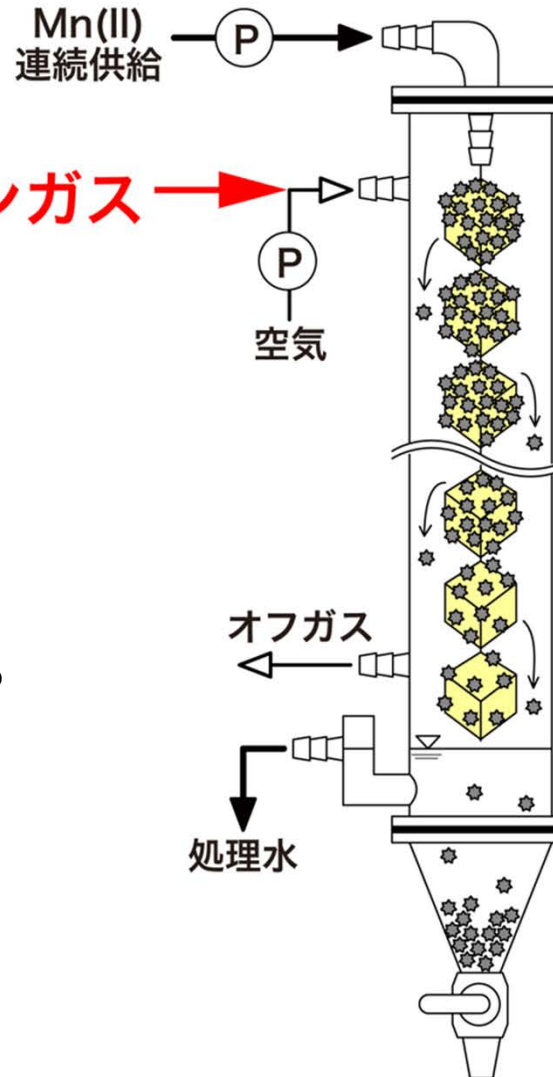
Mn酸化細菌のメタン酸化細菌との共培養とMnO₂生成

× アンモニア
供給による
共培養

変更

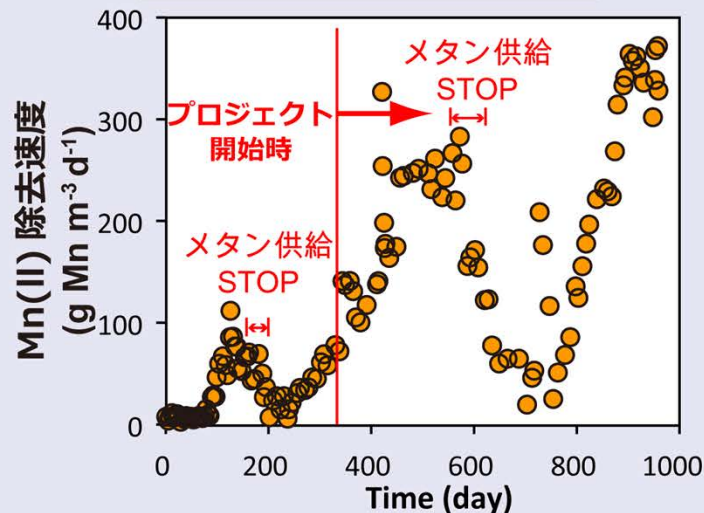
メタンガス

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。

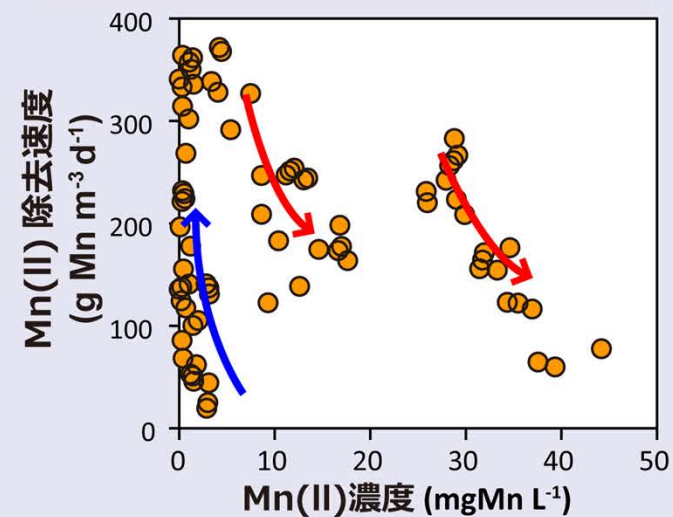


Mn(II) 除去速度(メタン酸化細菌共培養)

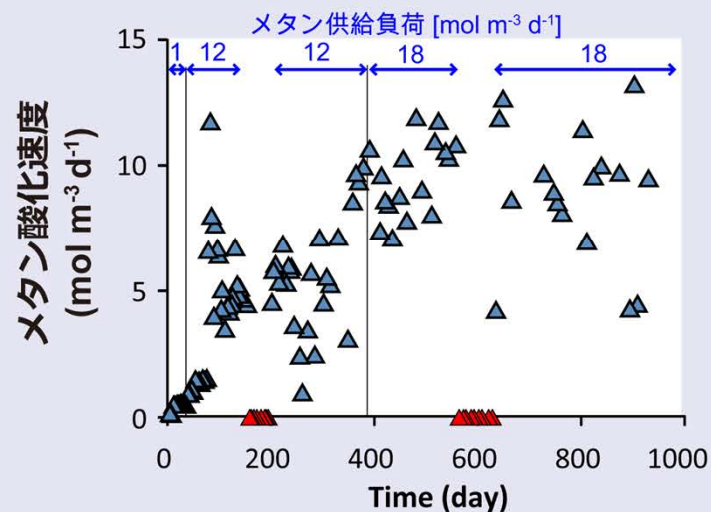
Mn(II) 除去速度の経日変化



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 $0.46 \text{ kg m}^{-3}\text{d}^{-1}$)

- 低いメタン酸化速度 (通常の $1/10$)

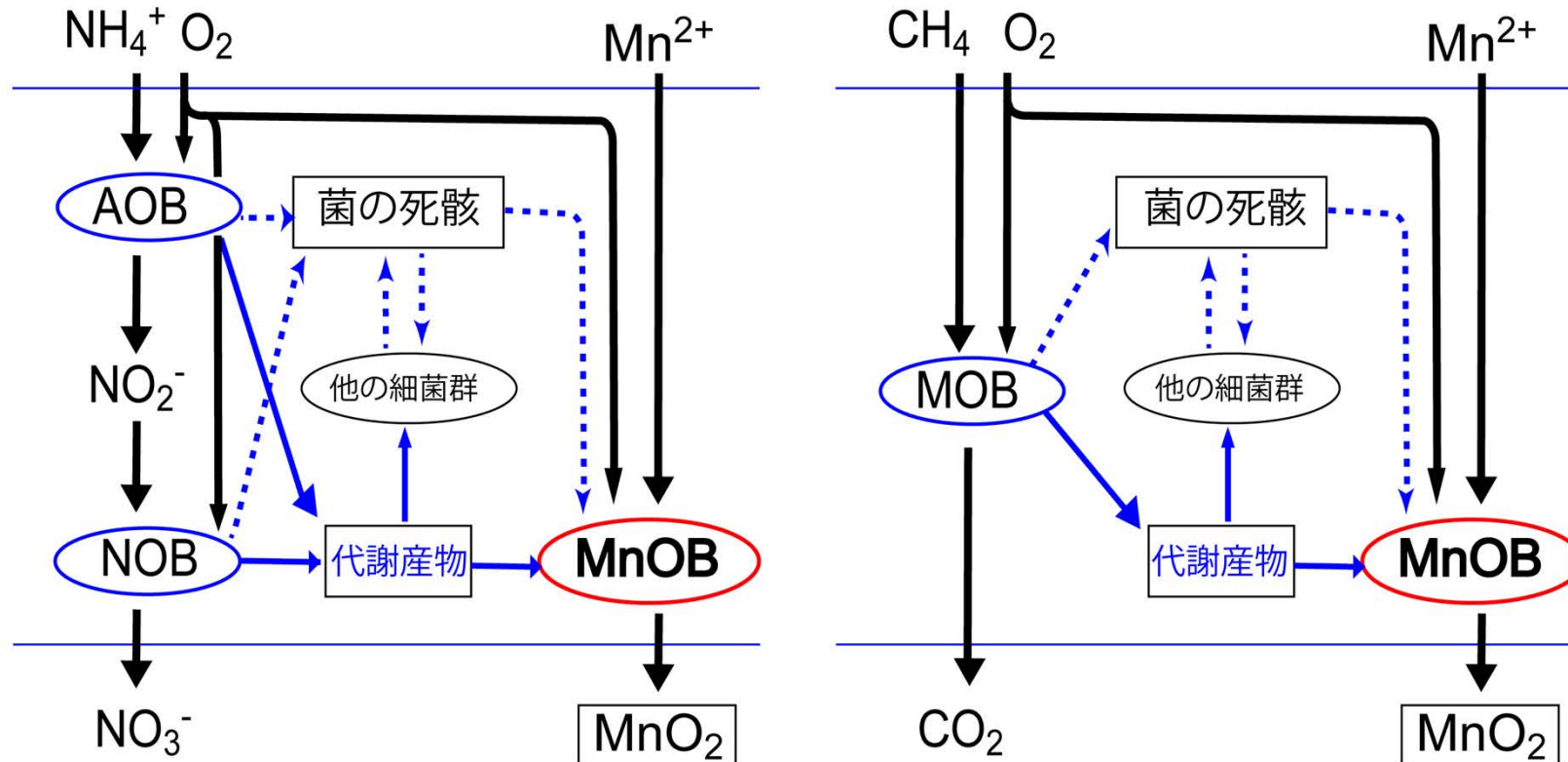
- Mn(II) の高濃度阻害

- 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 MnO_2 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。



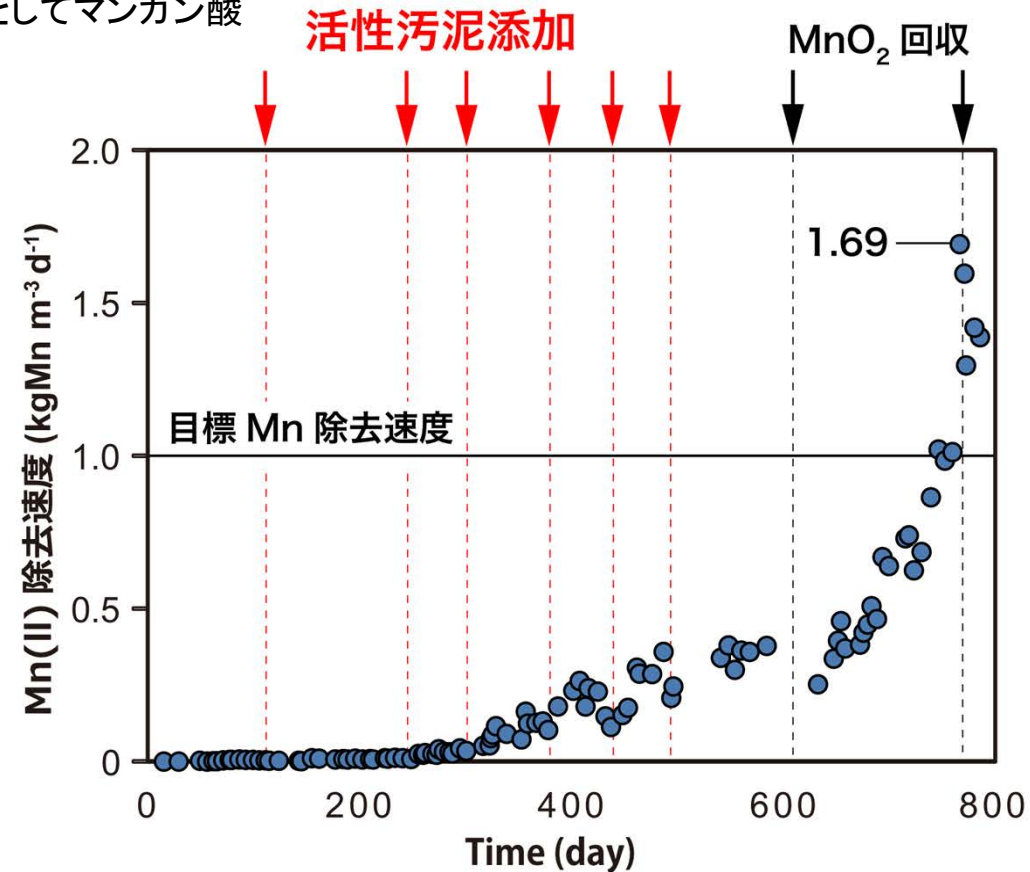
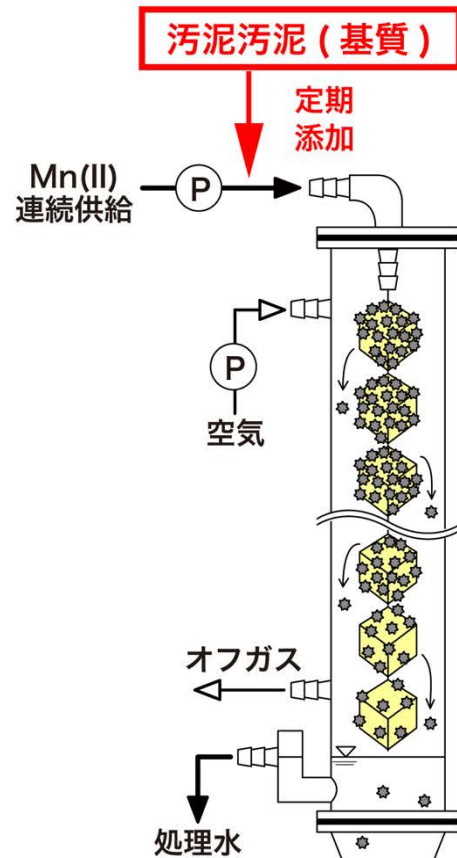
硝化細菌 (AOB、NOB) と
MnOB の共生系

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。

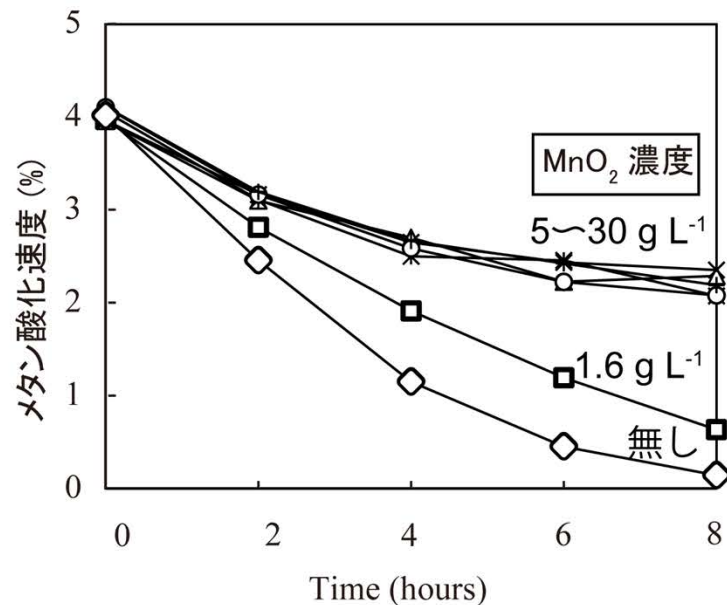


- 活性汚泥による Mn 酸化細菌培養可
- 目標の Mn(II) 除去速度に到達
- 最大 1.69 kg Mn m⁻³ d⁻¹ を達成

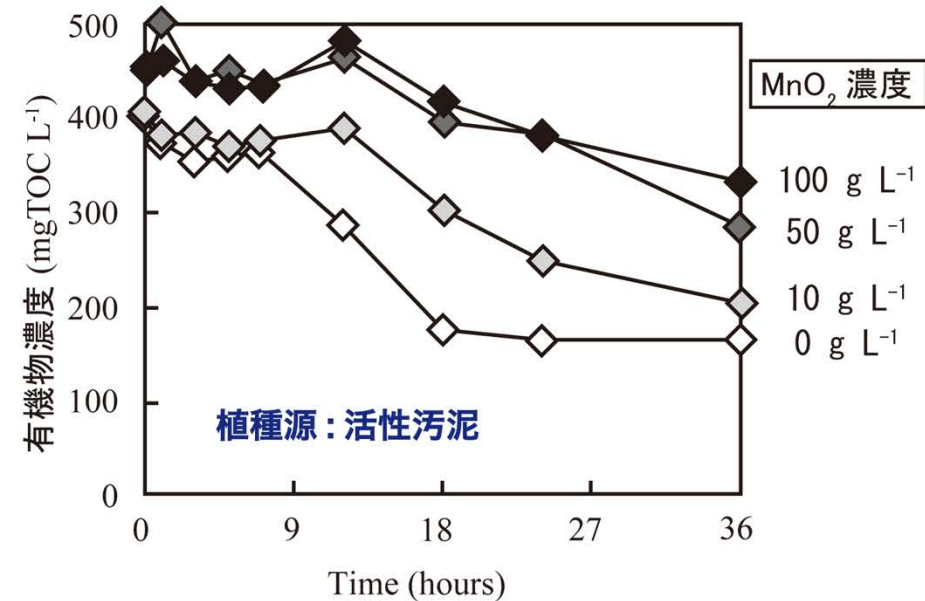
溶解性有機性基質でなくても細菌の死骸を利用することができ、基質として産業廃棄物の活性汚泥を用いてマンガン酸化細菌は集積培養でき、しかもMn(II)除去速度は既存の方法よりも数倍高く、目標としている性能を超える成果が得られた。

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

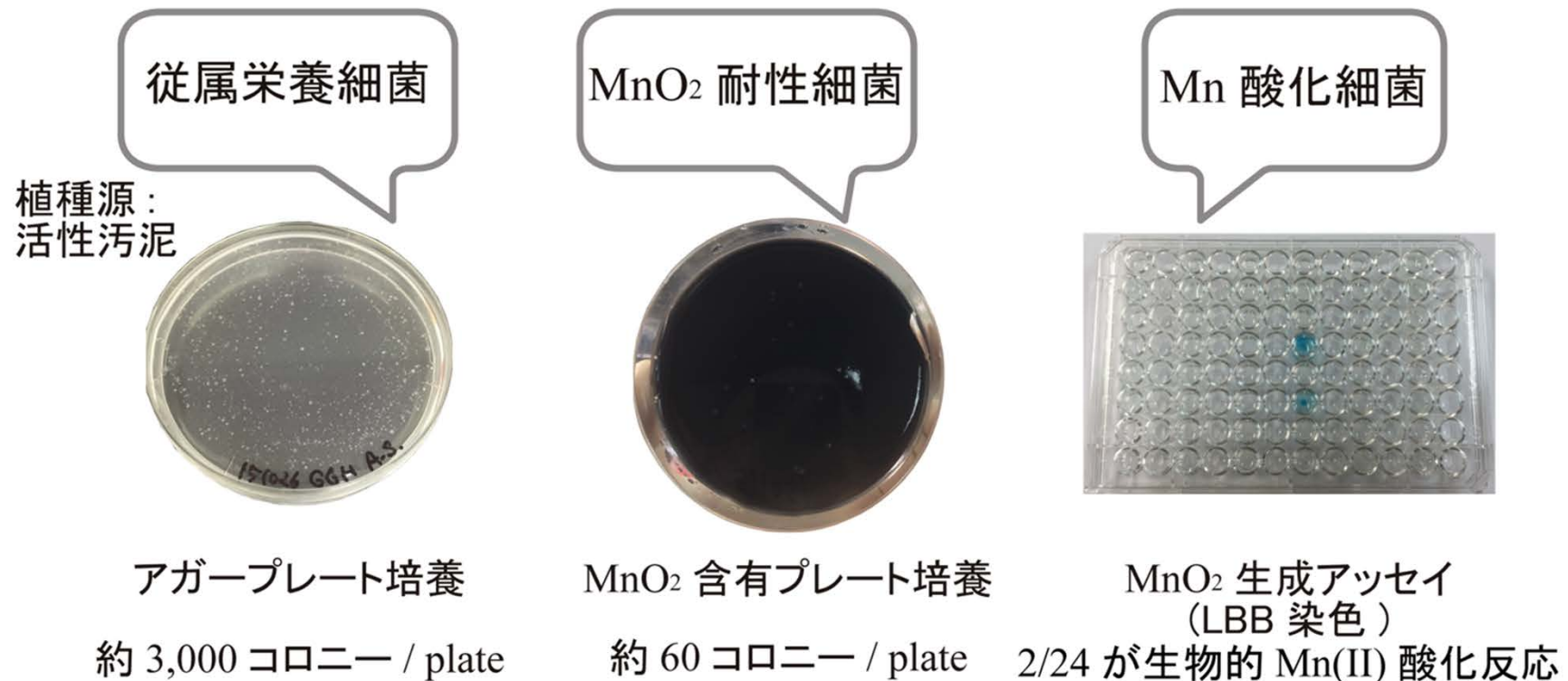


• MnO₂ のメタン酸化活性阻害

• 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。

MnO₂プレートによるMnOB培養



Mn酸化物を高濃度に含んだ寒天培地プレートで菌の培養を行った。もし、Mn酸化物がMn酸化細菌以外の微生物の成長を阻害するのであれば、Mn酸化細菌のみが増殖できると考えた。

MnO₂ 環境では多くの微生物の増殖は阻害

MnOBのポピュレーションサイズと早期培養アイデア

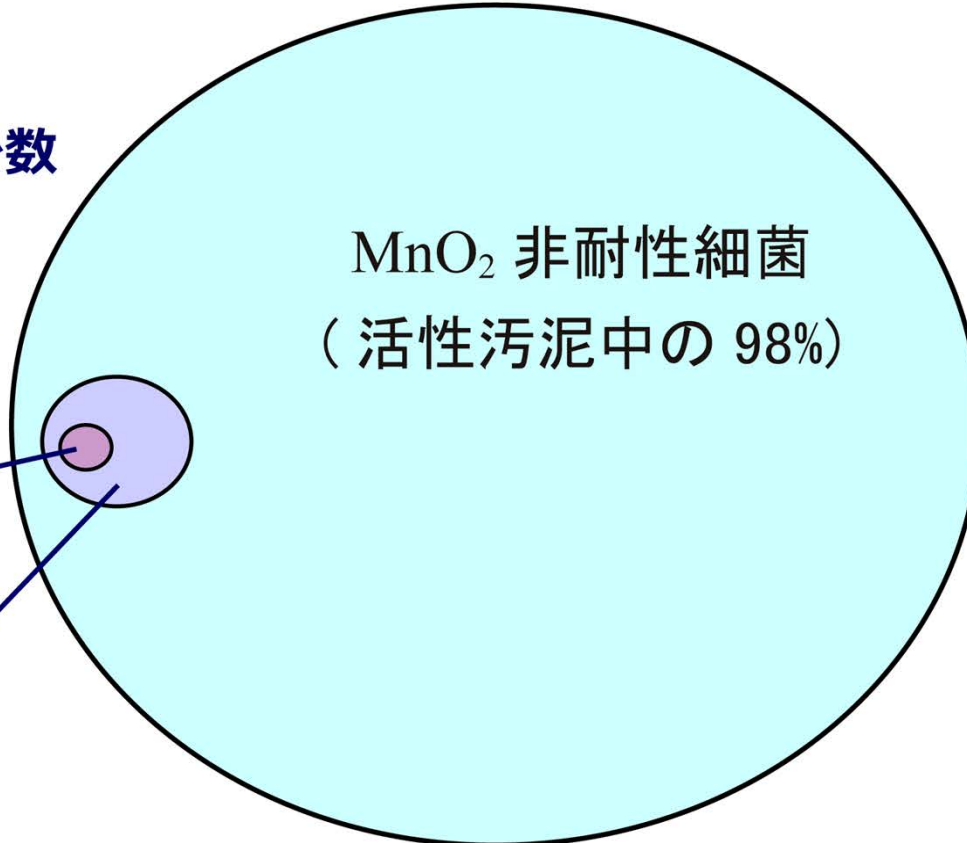
MnOB や MnO_2 耐性細菌は少数

MnO_2 非耐性細菌は大多数

Mn 酸化細菌 (0.2%)

MnO_2 耐性細菌 (2%)

MnO_2 非耐性細菌
(活性汚泥中の 98%)



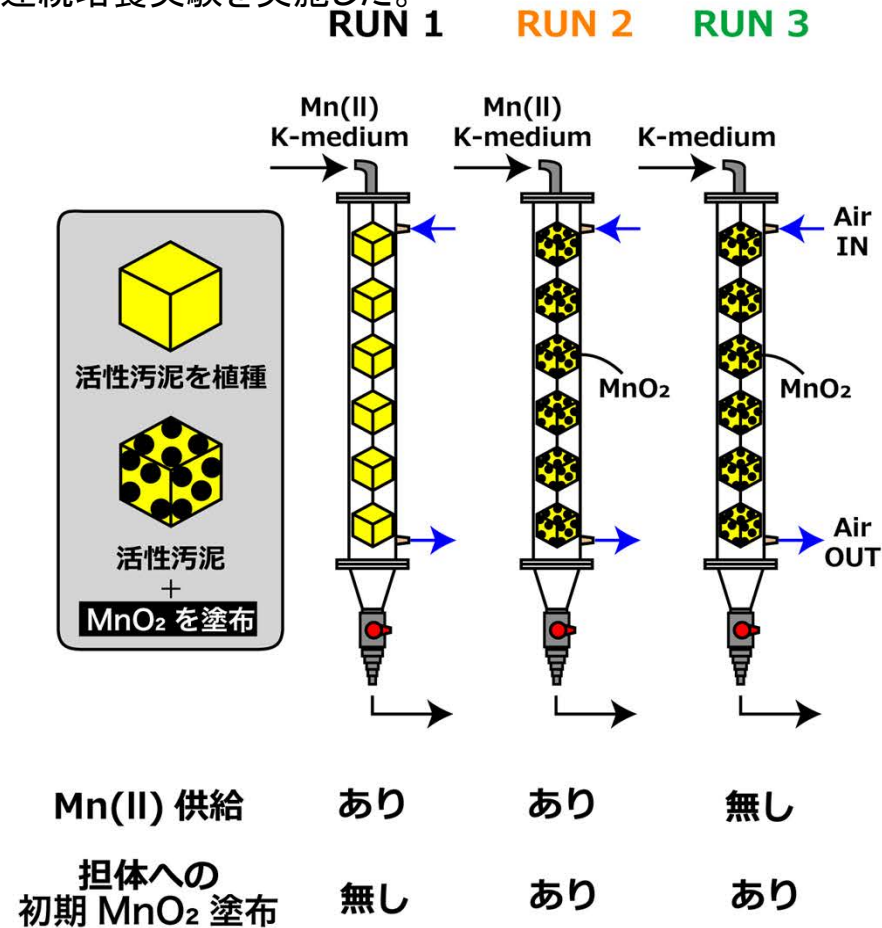
早期培養のアイデア

前もってリアクターに MnO_2 を塗布
 MnO_2 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 MnO_2 を塗布しておけば、早まることが予測される。

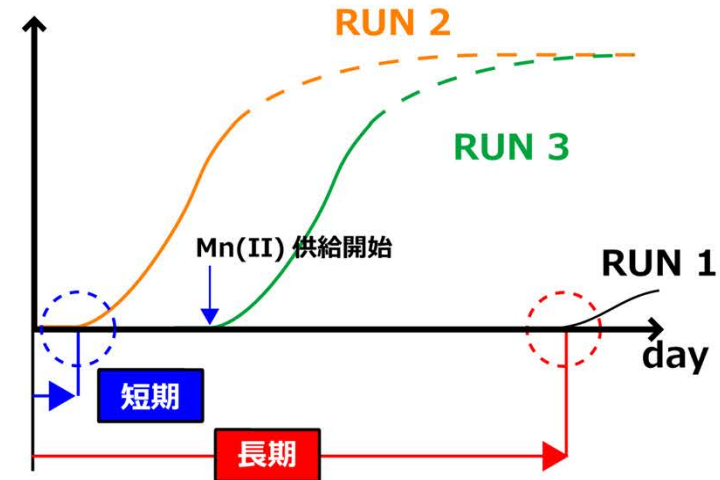
スタートアップ短縮実験の条件と予測

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。

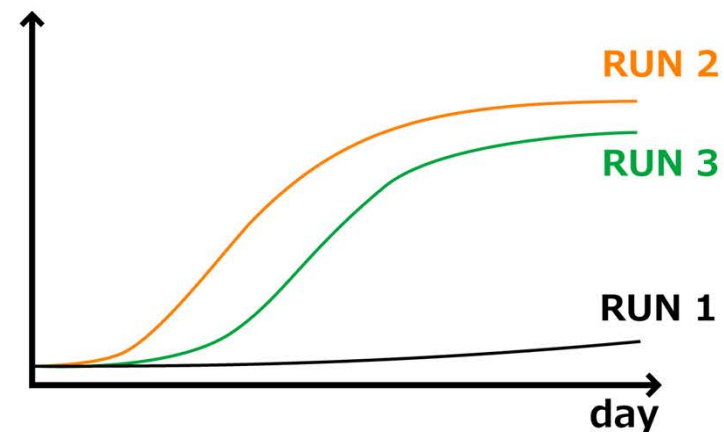


※ K-medium = MnOB が利用可能な培地の 1 つ

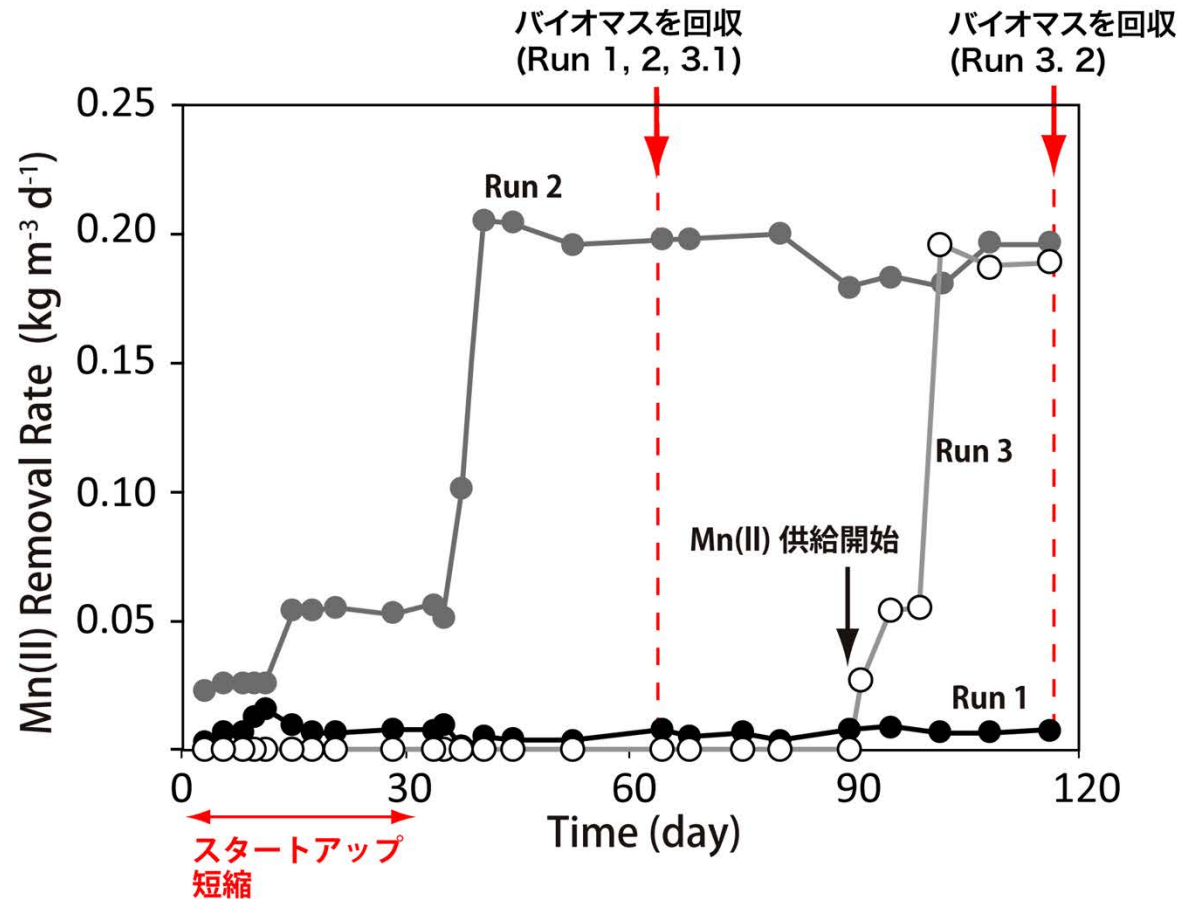
Mn(II) 除去速度



MnO₂ 耐性微生物構成比



スタートアップ短縮実験結果

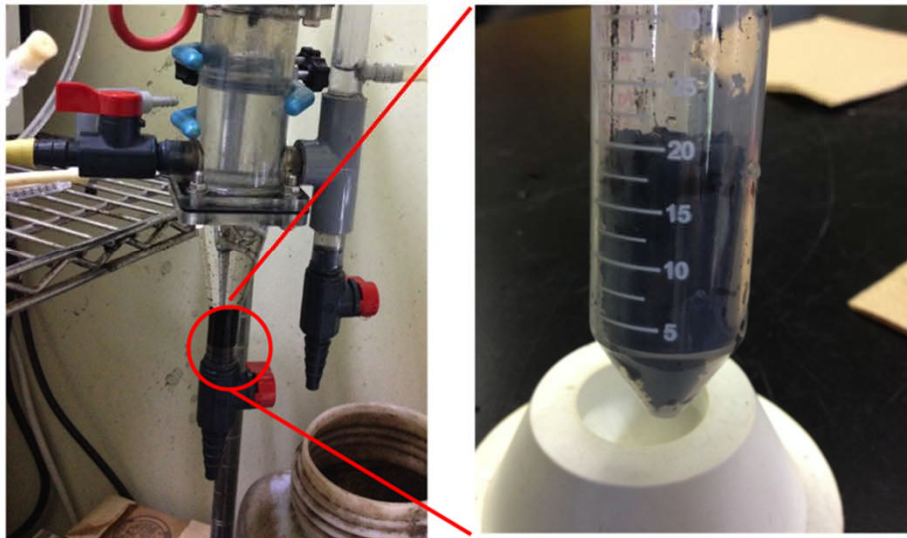
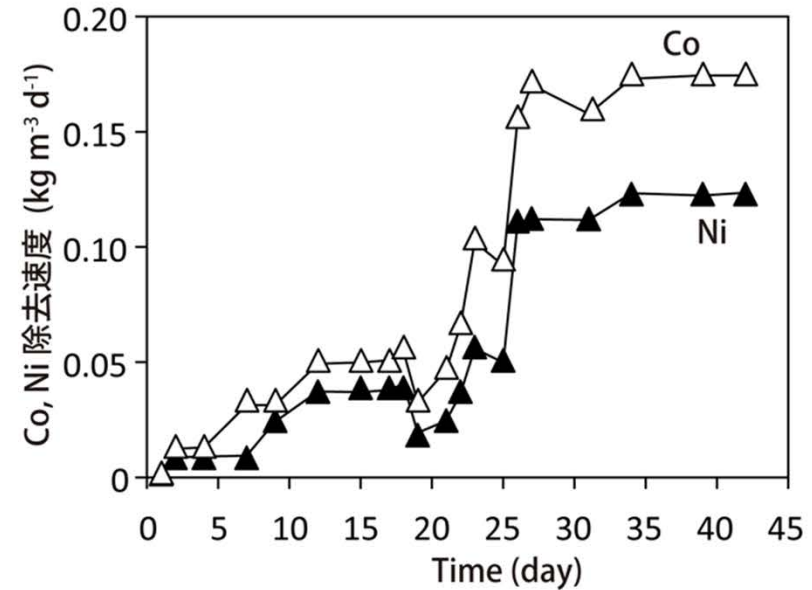
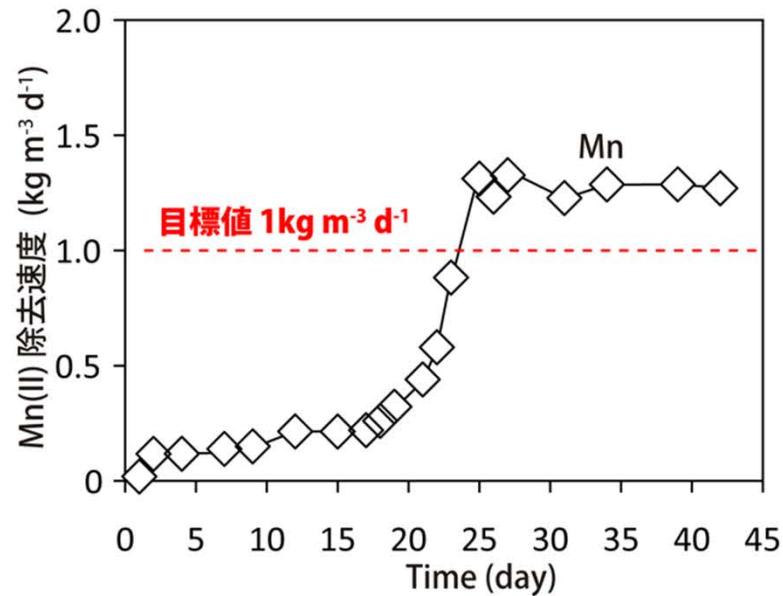


・ Mn 除去スタートアップ期間の短縮に成功 (1年以上→1ヶ月)

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

廃二次電池からの金属回収実験結果



MnO₂ の金属吸着比

$$\text{Ni/Mn} = 0.10$$

$$\text{Co/Mn} = 0.15$$

Mn 除去速度 1kg m⁻³ d⁻¹
短期スタートアップ達成

新技術の特徴・従来技術との比較

従来の技術

- メタルバイオテクノロジー（微生物や植物の金属代謝作用を環境浄化、資源回収などの幅広い技術分野）は始まったばかり
- バイオMn酸化物による排水からのレアメタル回収はアイデア止まり（バイオMn酸化物の吸着性能研究）
- 開放型のリアクターにおいてマンガン酸化細菌を培養することは可能であるが、マンガン酸化細菌の集積培養には1年を要した

新技術

- 数週間でマンガン酸化細菌を集積し、バイオMn酸化物の高速生成に成功

想定される用途

- 排水からのレアメタル回収・金属除去
- 鉱山廃水からの重金属除去
- 海水からのレアメタル回収

回収・除去の有望な金属，元素：

Co, Ni, Pt, As, Mn

応 用

- 染色排水処理
- 新規窒素除去プロセス

実用化に向けた課題

- 実証実験
- バイオMn酸化物生成のメカニズム解明
- バイオMn酸化物からの金属・レアメタルの脱着
- オーダーメイドのバイオMn酸化物の結晶構造

企業への期待

- レアメタル回収・金属排水処理に興味ある企業との共同研究を希望。
- 実証実験に向けてのレアメタル含有排水等の提供をお願いします。
- 染色排水処理や新規窒素除去プロセス開発への展開における共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称： 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
- 出願番号： 特開2016-168029
- 出願人： 国立大学法人広島大学
独立行政法人海洋研究開発機構
- 発明者： 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

お問い合わせ先

広島大学大学院工学研究院
社会基盤環境工学専攻 教授 大橋晶良
T E L 082-424-7823
F A X 082-424-7823
e-mail ecoakiyo@hiroshima-u.ac.jp

広島大学産学・地域連携センター
産学官連携コーディネーター 柳 和裕
T E L 082-424-4306
F A X 082-424-6189
e-mail yanagi@Hiroshima-u.ac.jp