

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5985926号  
(P5985926)

(45) 発行日 平成28年9月6日 (2016.9.6)

(24) 登録日 平成28年8月12日 (2016.8.12)

(51) Int.Cl.	F 1
<b>C 2 2 B 3/18 (2006.01)</b>	C 2 2 B 3/18
<b>C 2 2 B 26/12 (2006.01)</b>	C 2 2 B 26/12
<b>C 2 2 B 47/00 (2006.01)</b>	C 2 2 B 47/00

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-181485 (P2012-181485)	(73) 特許権者	505127721
(22) 出願日	平成24年8月20日 (2012.8.20)		公立大学法人大阪府立大学
(65) 公開番号	特開2014-37591 (P2014-37591A)		大阪府堺市中区学園町1番1号
(43) 公開日	平成26年2月27日 (2014.2.27)	(73) 特許権者	000219314
審査請求日	平成27年6月11日 (2015.6.11)		東レエンジニアリング株式会社
			東京都中央区八重洲一丁目3番22号 (八重洲龍名館ビル)
		(74) 代理人	110001195
			特許業務法人深見特許事務所
		(72) 発明者	小西 康裕
			大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学
			法人大阪府立大学内
		(72) 発明者	齋藤 範三
			大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学
			法人大阪府立大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属回収方法、および、それに用いられる金属回収装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

目的金属の酸化物または水酸化物を含む被処理物から、前記目的金属を回収する方法であって、

鉄還元細菌により3価鉄イオンを2価鉄イオンに還元する鉄還元工程と、

前記2価鉄イオンを含む浸出液と被処理物とを接触させることで、前記2価鉄イオンにより前記目的金属の酸化物または水酸化物を還元するとともに、前記目的金属を前記浸出液中に浸出させる浸出工程と、

前記浸出工程により前記目的金属が浸出した前記浸出液を、浸出貴液として前記被処理物と分離する固液分離工程と、

前記浸出貴液中の前記目的金属を回収する金属回収工程とを含み、

前記鉄還元工程と前記浸出工程とが別個の反応容器内で実施され、

前記浸出液は前記鉄還元細菌を含まないことを特徴とする、金属回収方法。

【請求項 2】

前記目的金属は、マンガンおよびリチウムからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の金属回収方法。

【請求項 3】

少なくとも前記鉄還元工程は嫌気性条件下で行われる、請求項1または2に記載の金属回収方法。

【請求項 4】

10

20

請求項 1 に記載の金属回収方法に用いられる金属回収装置であって、

前記鉄還元工程で用いられる第 1 の反応容器と、前記浸出工程で用いられる前記第 1 の反応容器とは別個の第 2 の反応容器とを備える、金属回収装置。

【請求項 5】

前記鉄還元工程の後に前記鉄還元細菌を分離し、前記鉄還元細菌を含まない浸出液を得るために用いられる細胞分離手段とをさらに備える、請求項 4 に記載の金属回収装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低品位鉱物、廃棄物などに含まれる有価金属を回収するための金属回収方法、および、それに用いられる金属回収装置に関する。 10

【背景技術】

【0002】

希少金属（レアメタル）であるマンガンやリチウムは、鉄鋼、電池などの産業で広く用いられており、近年では低炭素化社会に向け、電気自動車等に用いるリチウムイオン二次電池用正極材としての需要が急速に増加している。そのため、使用済み電池から希少金属（マンガンやリチウム）を効率よく経済的にリサイクルできる技術の開発が俟たれている。

【0003】

使用済み電池等の有価金属を含有する廃棄物や低品位鉱物から有価金属を回収する方法として、微生物を用いて金属を浸出させることが試みられている。この生物浸出法（バイオリーチング）は、エネルギー消費が少なく環境に対する危険性が低いので、低品位鉱物や有価金属を含有する廃棄物から金属を回収する有効な手段として注目されている。 20

【0004】

例えば、特許文献 1（特開 2007-113116 号公報）には、鉄還元細菌により 3 価鉄イオンを 2 価鉄イオンに還元し、2 価鉄イオンにより金属酸化物または金属水酸化物を還元するとともに目的金属を浸出させ、目的金属を回収する方法が開示されている。

【0005】

特許文献 1 に記載の方法では、鉄含有溶液と嫌気性鉄還元細菌を接触させ、鉄還元細菌により 3 価鉄イオンを 2 価鉄イオンに還元し、2 価鉄イオンにより金属酸化物または金属水酸化物を還元して所望の金属を浸出させ、所望の金属を含む浸出スラリーを不溶解成分（残渣）と溶解成分（所望の金属含有浸出液）に固液分離し、溶解成分から所望の金属を、不溶解成分から貴金属類を回収している。 30

【0006】

また、特許文献 2（特開 2011-127156 号公報）には、有価金属を含み金属酸化物または金属水酸化物を含む被処理物から有価金属を回収するために、鉄還元細菌により 3 価鉄イオンを 2 価鉄イオンに還元し、2 価鉄イオンにより金属酸化物または金属水酸化物を還元するとともに目的金属を浸出させ、目的金属を回収する方法であって、浸出液の再利用工程を含むことにより経済性に優れた金属回収方法が開示されている。

【0007】

しかし、このような従来の方法において、鉄還元細菌の培養（浸出剤のバイオ生産）と、電池材料（マンガン酸化物）等の被処理物からの金属の浸出とが同じ 1 つの槽内で行われていた。このため、大量処理のために槽内への被処理物の添加量を高めると、目的金属の浸出率が低下してしまうという問題があった。目的金属の浸出率が低下する要因は、i）被処理物からの溶出成分の濃度増加による鉄還元細菌の増殖阻害や、ii）被処理物である固体粒子等の増加に伴い、鉄還元細菌に対する固体粒子の衝突（物理的ストレス）が増加することによる鉄還元細菌の増殖阻害などが考えられる。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献１】特開２００７－１１３１１６号公報

【特許文献２】特開２０１１－１２７１５６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、鉄還元細菌により３価鉄イオンを２価鉄イオンに還元し、２価鉄イオンにより金属酸化物または金属水酸化物を還元するとともに目的金属を浸出させ、目的金属を回収する方法であって、目的金属の回収効率を向上することのできる金属回収方法、および、それに用いられる金属回収装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【００１０】

本発明は以下のとおりである。

（１）目的金属の酸化物または水酸化物を含む被処理物から、前記目的金属を回収する方法であって、

鉄還元細菌により３価鉄イオンを２価鉄イオンに還元する鉄還元工程と、

前記２価鉄イオンを含む浸出液と被処理物を接触させることで、前記２価鉄イオンにより前記目的金属の酸化物または水酸化物を還元するとともに、前記目的金属を前記浸出液中に浸出させる浸出工程と、

前記浸出工程により前記目的金属が浸出した前記浸出液を、浸出貴液として前記被処理物と分離する固液分離工程と、

20

前記浸出貴液中の前記目的金属を回収する金属回収工程とを含み、

前記鉄還元工程と前記浸出工程とが別個の反応容器内で実施されることを特徴とする、金属回収方法。

【００１１】

（２）前記目的金属は、マンガンおよびリチウムからなる群から選択される少なくとも１種である、上記（１）に記載の金属回収方法。

【００１２】

（３）前記浸出液は前記鉄還元細菌を含まない、上記（１）または（２）に記載の金属回収方法。

【００１３】

30

（４）少なくとも前記還元工程は嫌気性条件下で行われる、上記（１）～（３）のいずれかに記載の金属回収方法。

【００１４】

（５）上記（１）に記載の金属回収方法に用いられる金属回収装置であって、

前記鉄還元工程で用いられる第１の反応容器と、前記浸出工程で用いられる前記第１の反応容器とは別個の第２の反応容器とを備える、金属回収装置。

【００１５】

（６）上記（３）に記載の金属回収方法に用いられる金属回収装置であって、

前記鉄還元工程で用いられる第１の反応容器と、前記浸出工程で用いられる第２の反応容器と、

40

前記鉄還元工程の後に前記鉄還元細菌を分離し、前記鉄還元細菌を含まない浸出液を得るために用いられる細胞分離手段とを含む、金属回収装置。

【発明の効果】

【００１６】

本発明によれば、鉄還元細菌により３価鉄イオンを２価鉄イオンに還元し、２価鉄イオンにより金属酸化物または金属水酸化物を還元するとともに目的金属を浸出させ、目的金属を回収する方法において、鉄還元工程と浸出工程とが別個の反応容器内で実施されることにより、目的金属の回収効率を向上することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【００１７】

50

【図 1】本発明の一実施形態を説明するための模式図である。

【図 2】本発明における目的金属の浸出機構を説明するための模式図である。

【図 3】参考例 1 における測定結果を示すグラフである。

【図 4】参考例 2 における測定結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、目的金属の酸化物または水酸化物を含む被処理物から、前記目的金属を回収する方法である。目的金属とは、被処理物から回収しようとする金属であり、好ましくは、マンガンおよびリチウムからなる群から選択される少なくとも 1 種である。

【0019】

被処理物として、具体的には、使用済み電池、金属含有焼却残渣、金属含有ダスト、金属含有スラッジ、低品位鉱物、精鉱残渣、または、それらの混合物などが挙げられる。使用済み電池としては、使用済みのリチウムイオン電池、マンガン電池、アルカリ電池などが挙げられる。

【0020】

本発明の金属回収方法は、

(1) 鉄還元細菌により 3 価鉄イオンを 2 価鉄イオンに還元する鉄還元工程と、

(2) 前記 2 価鉄イオンを含む浸出液と被処理物とを接触させることで、前記 2 価鉄イオンにより前記目的金属の酸化物または水酸化物を還元するとともに、前記目的金属を前記浸出液中に浸出させる浸出工程と、

(3) 前記浸出工程により前記目的金属が浸出した前記浸出液を、浸出貴液として前記被処理物と分離する固液分離工程と、

(4) 前記浸出貴液中の前記目的金属を回収する金属回収工程とを含み、

前記鉄還元工程と前記浸出工程とが別個の反応容器内で実施されることを特徴とする。

【0021】

以下、各工程について図 1、2 を参照して説明する。

(1) 鉄還元工程

本工程では、鉄還元細菌により 3 価鉄イオンを 2 価鉄イオンに還元する。

【0022】

本発明で用いる鉄還元細菌としては、例えば、ゲオバクター属（代表種：Geobacter metallireducens：ゲオバクター メタリレデュース、ATCC (American Type Culture Collection) 53774 株）、デスルフォモナス属（代表種：Desulfuromonas palmitatis：デスルフォモナス パルミタティス：ATCC51701 株）、デスルフォムサ属（代表種：Desulfuromonas kysingii：デスルフォムサ キシンリ DSM (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen) 7343 株）、ペロバクター属（代表種：Pelobacter venetianus：ペロバクター ベネティアヌス：ATCC 2394 株）、シワネラ属（Shewanella algae：シワネラ アルゲ、（以下、「S.algae」という）：ATCC51181 株、Shewanella oneidensis：シワネラ オネイデンシス：ATCC700550 株）フェリモナス属（Ferrimonas balearica：フェリモナス バレアリカ：DSM9799 株）、エアロモナス属（Aeromonas hydrophila：エアロモナス ヒドロフィラ：ATCC15467 株）、スルフロスピリillum 属（代表種：Sulfurospirillum barnesii：スルフロスピリillum バーネシイ：ATCC700032 株）、ウォリネラ属（代表種：ウォリネラ スシノゲネス：Wolinella succinogenes：ATCC29543 株）、デスルフォビブリオ属（代表種：Desulfovibrio desulfuricans：デスルフォビブリオ デスルフリカンス：ATCC 29577 株）、ゲオトリクス属（代表種：Geothrix fermentans：ゲオトリクス フェルメンタンス：ATCC700665 株）、デフェリバクター属（代表種：Deferribacter thermophilus：デフェリバクター テルモフィルス：DSM14813 株）、ゲオビブリオ属（代表種：Geovibrio ferrireducens：ゲオビブリオ フェリレデュース：ATCC51996 株）、ピロバクulum 属（代表種：Pyrobaculum islandicum：テルモプロテウス アイランディカム：DSM4184 株）、テルモトガ属（代表種：Thermotoga maritima：テルモトガ マリティマ：DSM3109 株）

、アルカエグロブス属（代表種：Archaeoglobus fulgidus：アルカエグロブス フルギダス：ATCC49558株）、ピロコックス属（代表種：Pyrococcus furiosus：ピロコックスフリオサス：ATCC43587株）、ピロディクティウム属（代表種：Pyrodictium abyssi：ピロディクティウム アビーシイ：DSM6158株）などが挙げられる。これらの鉄還元細菌は、嫌気性細菌である。

#### 【0023】

このような鉄還元細菌は、電子供与体と、電子受容体としての3価鉄イオンとを用いて、細胞内で酸化・還元反応を起こして、生育エネルギーを獲得する。電子供与体としては、例えば、有機酸塩が挙げられる。有機酸塩としては、例えば、ギ酸塩、酢酸塩などの炭素数1～7のカルボン酸塩、脂式カルボン酸塩（脂肪酸塩）、安息香酸塩などの芳香族カルボン酸塩、ピルビン酸塩などのオキソカルボン酸塩、乳酸塩などのその他のカルボン酸塩が挙げられる。また、他の電子供与体としては、例えば、エタノールなどのアルコール、トルエンフェノールなどの不飽和芳香族、または水素ガスが挙げられる。

10

#### 【0024】

したがって、還元工程において、鉄還元細菌の培養液中には、このような電子供与体と3価鉄イオンが含まれる。電子供与体としては、使用する鉄還元細菌の種類により異なり、適宜最適なものを選択すればよい。

#### 【0025】

例えば、鉄還元細菌の*S. alga e*は、ギ酸塩、乳酸塩などの有機酸塩を電子供与体として、3価鉄イオンを電子受容体として、細胞内で酸化・還元反応を起こして、生育エネルギーを獲得する。したがって、*S. alga e*を培養・増殖させ、維持するためには、例えば、電子供与体としてギ酸ナトリウム（ $32\text{ mol/m}^3$ ）が、電子受容体としてクエン酸第二鉄からの3価鉄イオン（ $56\text{ mol/m}^3$ ）が含まれている、pHが7.0のクエン酸第二鉄培地（ATCC No. 1931）を用いることができる。鉄イオンの塩は、この例では、クエン酸第二鉄塩であるが、使用する培地、使用する鉄還元細菌の種類により、適宜選択すればよい。

20

#### 【0026】

なお、鉄還元細菌の培養液は、緩衝作用を有しpH値を維持できるように、あるいは、浸出する金属と錯体を形成でき化学浸出を促進させる作用を有するように、使用する鉄還元細菌の種類に応じて、適宜変更して使用することができる。

30

#### 【0027】

図1に示すように、還元工程は、第1の反応容器1中で行われる。ここで、第1の反応容器1は、後述の浸出工程で使用される第2の反応容器2とは別個の容器である。

#### 【0028】

還元工程は、嫌気性条件下（酸素を遮断した状態）で行われることが好ましい。鉄還元細菌は、嫌気性条件下でクエン酸第二鉄等の解離により生じる3価鉄イオン（鉄（III）イオン）を還元して2価鉄イオン（鉄（II）イオン）を生成するためである。

#### 【0029】

第1の反応容器1中に収容される培養液中の細胞濃度（菌体濃度）は、被処理物、目的金属、処理量等により、適宜好ましい濃度を選択すればよい。なお、還元工程に先立ち、鉄還元細菌を前培養した後（対数増殖末期）に集菌し、還元工程で用いられる反応容器（第1の反応容器）中に添加してもよい。

40

#### 【0030】

##### （2）浸出工程

先に図2を参照して、本発明における目的金属の浸出機構（バイオリーチング機構）について説明する。まず、鉄還元細菌は、嫌気性条件下（例えば窒素雰囲気下）で、細胞内酸化・還元反応を起こして、電子供与体（例えばギ酸塩）を酸化し、クエン酸第二鉄（クエン酸鉄（III））等の解離により生じる3価鉄（鉄（III））イオンを還元して2価鉄（鉄（II））イオンを生成する。

#### 【0031】

50

次に、還元工程により得られた 2 価鉄イオンの還元作用により、被処理物中に含まれる目的金属（図ではリチウム、マンガン）の酸化物（図では、マンガン酸リチウム： $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）または水酸化物が還元されることで、被処理物中から目的金属が液中に浸出する。このとき、目的金属の酸化物または水酸化物の還元で使用された 2 価鉄イオンは、酸化されて 3 価鉄イオンに戻る。この 3 価鉄イオンは、鉄還元細菌により再び還元されて 2 価鉄イオンとなり、目的金属の酸化物または水酸化物の還元を使用される。このようにして、目的金属の酸化物または水酸化物の溶解が継続して起こる。

#### 【 0 0 3 2 】

本工程では、このようにして、還元工程で得られた 2 価鉄イオンを含む浸出液と、被処理物とを所定の反応容器中で接触させることで、2 価鉄イオンの還元力により目的金属の酸化物または水酸化物を還元するとともに、目的金属を浸出液中に浸出させる。

10

#### 【 0 0 3 3 】

上述のとおり、浸出液と被処理物とを接触させるために用いられる反応容器（第 2 の反応容器 2）は、上記還元工程の実施に用いられる反応容器（第 1 の反応容器 1）とは別個の容器である。これにより、鉄還元細菌と被処理物が直接接触することがなく、被処理物の浸出液中への添加量を増加させた場合でも、被処理物からの目的金属の浸出が停滞することなく、目的金属の回収効率を向上することが可能となる。第 1 の反応容器および第 2 の反応容器は、目的とする処理によって適宜選択すればよく、連続式の反応容器であっても、バッチ式の反応容器であってもよい。

#### 【 0 0 3 4 】

20

本工程で用いられる浸出液は、上記還元工程において鉄還元細菌により生成された 2 価鉄イオンを含有する液である。浸出液は、2 価鉄イオンを含有する液であれば特に限定されないが、上記還元工程において所定時間培養された鉄還元細菌の培養液から鉄還元細菌を分離して得られる液相成分であることが好ましい。

#### 【 0 0 3 5 】

培養液からの鉄還元細菌の分離は、種々の細胞分離手段により行うことができ、例えば、図 1 に示されるように膜モジュール 11 を用いた膜分離などの膜分離により行うことができる。膜モジュール 11 に使用される膜は、鉄還元細菌を通過させず、2 価鉄イオンを通過させるような膜であれば特に限定されない。このような膜の種類としては、例えば、逆浸透膜、透析膜、イオン透過膜、イオン交換膜が挙げられる。このように、培養液から鉄還元細菌を分離して浸出液とすることにより、濃縮菌体を培養槽（第 1 の反応容器）にフィードバックできるようになり、第 1 の反応容器内の細胞濃度を高め、浸出剤（第 2 価鉄イオン）のバイオ生産速度が増大するという利点がある。

30

#### 【 0 0 3 6 】

被処理物は、浸出処理に先立ち、必要により、破碎、粉碎をしておくことが好ましい。被処理物の粒度が大きいと、比表面積が小さくなって固液接触面積が減少し、浸出速度が低下する。また、被処理物の粒度が大きいと、バッチ式の反応容器を用いる場合に、浸出処理の際に沈降してしまい、十分に浸出処理ができないからである。浸出工程で浸出液と接触する段階での被処理物の粒子径は、好ましくは数 mm 以下、より好ましくは  $100\ \mu\text{m}$  以下である。粒子径が小さいほど、反応効率が向上し、浸出工程における反応時間を短縮することができる。

40

#### 【 0 0 3 7 】

上記のようにして得られる 2 価鉄イオンを含む浸出液と被処理物とを接触させることで、2 価鉄イオンにより目的金属の酸化物または水酸化物が還元され、目的金属が浸出液中に浸出する。被処理物と浸出液との比率は、浸出処理する被処理物の種類、用いる鉄還元細菌の種類、濃度などに応じて、好ましい比率とする。例えば、被処理物を反応容器中の浸出液に対して、 $5 \sim 100\ \text{kg} / \text{m}^3$  添加する。

#### 【 0 0 3 8 】

浸出工程も還元工程と同様に、嫌気性条件下で行われることが好ましい。2 価鉄イオンは、酸素の存在により 3 価鉄イオンに酸化され易いためである。例えば、バッチ式の反応

50

容器を用いる場合には、浸出液に被処理物を添加した後に、バルブを通して窒素ガスを通気し、反応容器内の酸素を除去した後に、バルブを閉じる操作などを行い、嫌気性雰囲気とすることができる。

#### 【 0 0 3 9 】

反応容器内は、所定の好ましい温度（例えば 30 ）に保持されることが好ましい。また、反応容器内で攪拌翼を回転することなどにより被処理物を攪拌しながら、浸出処理を行うことが好ましい。浸出時間は、浸出条件により変動するが、通常 2 4 時間以内である。

#### 【 0 0 4 0 】

反応容器内の pH は好ましくは 6 ~ 9 の範囲である。浸出処理の開始時と終了時の間に、pH が変わることがあるが、浸出処理中の最大 pH が上記範囲内になるように pH 調整されることが好ましい。例えば、浸出処理中の最大 pH が 8 . 5 以下、好ましくは中性（例えば pH 7 . 5 以下）になるように、pH 調製されることが好ましい。

#### 【 0 0 4 1 】

なお、浸出液中に含まれる第二鉄イオンの濃度を増加させると、通常は目的金属の浸出率が向上する。

#### 【 0 0 4 2 】

##### （ 3 ）固液分離工程

上記浸出工程後には、目的金属が浸出した浸出液（浸出貴液）と被処理物残渣との混合物である浸出スラリーが生成される。本工程では、この浸出スラリー中の浸出貴液と被処理物残渣とを分離する。

#### 【 0 0 4 3 】

具体的には、図 1 に示すように、浸出スラリーは、固液分離手段 3 により固体成分（被処理物残渣）と液体成分（浸出貴液）とに分離される。固液分離工程に用いる固液分離手段としては、例えば、ろ過機、遠心分離機、フィルタプレス、膜分離機などを用いることができる。浸出スラリーの固形物濃度が高い場合はフィルタプレスを用いることが好ましい。固体成分（被処理物）は残渣として適宜処分される。例えば、残渣を第 2 の反応容器（浸出工程）にリサイクルし、残渣から所望の金属を回収する。また、所望の金属の含有率が低くなった残渣については、廃棄する。

#### 【 0 0 4 4 】

##### （ 4 ）金属回収工程

本工程では、浸出貴液中から目的金属を回収する。浸出貴液中からの目的金属の回収方法は特に限定されず、種々公知の方法を用いることができるが、一例として、以下の吸着分離工程および溶離工程を含む方法が挙げられる。

#### 【 0 0 4 5 】

##### < 吸着分離工程 >

図 1 に示すように、固液分離工程で分離された液体成分（浸出貴液）は、吸着剤を備える吸着分離器 4 に送られ、目的金属が吸着剤に吸着される。より具体的には、例えば、鉄イオンを吸着せず目的金属を選択的に吸着する吸着剤に、浸出貴液を所定時間通液し、浸出貴液中の目的金属を吸着させるとともに、浸出貴液から目的金属が分離された浸出残液を得る。

#### 【 0 0 4 6 】

吸着分離工程に用いる吸着剤としては、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの官能基を有するキレート樹脂吸着剤が望ましい。たとえば、セルロース繊維や、セルロース繊維にイミノ 2 酢酸を担持した（株）キレスト社製キレストファイバー I R Y などを用いることができるが、鉄イオンを吸着せず、目的金属を選択的に吸着することができればこれに限定されない。また、キレート樹脂吸着剤の充填層は固定床式であっても、流動床式であってもかまわない。

#### 【 0 0 4 7 】

吸着分離工程において、浸出貴液を浸出剤に通液する時間は、充填するキレート樹脂吸

10

20

30

40

50

着剤の量や金属含有浸出液中の金属イオン濃度、キレート樹脂吸着剤の吸着能に応じて選択される。

【0048】

なお、吸着分離工程において得られた浸出残液（目的金属が分離された後の浸出貴液）は、鉄イオンを含有しているため、図1に示すように上記第1の反応容器1に戻すことにより還元工程で再利用することができる。

【0049】

<溶離工程>

本工程では、吸着分離工程で吸着剤に吸着された目的金属を溶離液により溶離することで、目的金属濃縮液（目的金属を含有する溶離液）を得る。溶離液としては塩酸、硝酸、硫酸などの酸溶液で、所定の濃度に調整したものを用いることができる。溶離工程において吸着剤に通液する溶離液の通液量を、吸着分離工程において吸着剤に通液される浸出貴液の量より少なく設定することで、目的金属濃度が濃化された目的金属濃縮溶液を得ることができる。

【0050】

次に、得られた目的金属濃縮液に、沈殿発生剤を添加することにより目的金属を含有する固形物を析出させ、固液分離により固形物を回収する。具体的には、例えば、目的金属回収液が収容された容器内に、沈殿発生剤を添加することで、目的金属を固体金属、金属水酸化物および金属硫化物のうち少なくとも一つの形態として固体化・析出させ、固液分離して固形物を回収する。

【0051】

沈殿発生剤としては、種々公知のものを用いることができる。沈殿発生剤としてアルカリを使用する場合、目的金属濃縮液にアルカリを加えて目的金属と反応させ、金属水酸化物として析出させて、析出した固形物を回収することができる。

【0052】

また、沈殿発生剤を用いずに、電解採取法によって目的金属濃縮液中に目的金属を含む固形物を析出させてもよい。電解採取法を採用する場合、目的金属を含む固形物が回収された後の目的金属濃縮溶液は、溶離工程で用いる溶離液と同じ組成になるため、再生溶離液として溶離液に混合して溶離工程で再度使用することができる。

【実施例】

【0053】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0054】

（微生物培養と細胞懸濁液の調製）

鉄還元細菌として、ATCC（American Type Culture Collection）から分譲されたATCC 51181株のS. algaеを準備した。S. algaеの培養は、好気環境下において、TSB（トリプトソイブロス）液体培養液（pH 7.2）を用いて室温で行った。12～16hの回分培養を行った後、培養液から細菌細胞を収穫し、S. algaе細胞懸濁液を調製した。

【0055】

（参考例1）

参考例1では、鉄還元細菌の培養（浸出剤のバイオ生産）と、被処理物からの目的金属の浸出とを同じ1つの槽内で行った。なお、本実験は液回分式反応器を用いて実施した。以下、詳細について説明する。

【0056】

被処理物としては、マンガン酸リチウムを主成分とする粉末状の電池材料（Mn：57.5wt%，Li：4.43wt%，Al：1.58wt%。平均粒子径7.1μm。）を用いた。浸出装置としては、槽型攪拌槽（タービン型攪拌翼、容量1,000cm<sup>3</sup>）を用いた。



## 【 0 0 5 7 】

まず、浸出装置に、所定量の上記電池材料と、ギ酸ナトリウム、クエン酸鉄(III)およびクエン酸ナトリウムを含む水溶液とを、溶液単位体積当たりの被処理物の初期添加量(初期固液混合比 $W_0/V$ )が $5\text{ kg/m}^3$ となるように仕込んだ。次に、嫌気的環境下で上記のようにして調製した*S. algae*細胞懸濁液を添加した。細胞懸濁液を混合した後の混合液において、pHは7.0、初期細胞濃度は $5 \times 10^{13}\text{ cells/m}^3$ 、ギ酸ナトリウム濃度は $150\text{ mM}$ 、初期クエン酸鉄(III)濃度は $50\text{ mM}$ 、クエン酸ナトリウム濃度は $50\text{ mM}$ であった。なお、細胞濃度はヘマトメータ法で測定した。

## 【 0 0 5 8 】

細胞懸濁液を混合した後の混合液の温度を $30^\circ\text{C}$ に維持し、細胞懸濁液を混合してから24時間後まで、所定の時間間隔で混合液を採取した。採取した混合液について、液相金属イオン濃度(液相マンガンイオン濃度、液相リチウムイオン濃度、液相アルミニウムイオン濃度)をICP発光分光法によって測定した。

## 【 0 0 5 9 】

この各液相金属イオン濃度の測定値と、初期固液混合比 $W_0/V$ ( $5\text{ kg/m}^3$ )、および、被処理物中の各金属の含有率(Mn:  $57.5\text{ wt\%}$ , Li:  $4.43\text{ wt\%}$ , Al:  $1.58\text{ wt\%}$ )とから、初期の被処理物中の各金属量に対する液相中に浸出した各金属量の比率(百分率)を浸出率(%)として求めた。

## 【 0 0 6 0 】

また、無菌対照として、細胞懸濁液を混合していない、ギ酸ナトリウム、クエン酸鉄(III)およびクエン酸ナトリウムを含む水溶液に上記電池材料のみを添加した液についても、同様に初期の被処理物中の各金属量に対する液相中に浸出した各金属量の比率(百分率)を浸出率(%)として求めた。

## 【 0 0 6 1 】

図3に、上記のようにして求めた各金属の浸出率と、細胞懸濁液添加後の経過時間との関係をグラフで示す。無菌対照の場合、24時間でマンガン浸出率は $16\%$ 、リチウム浸出率は $23\%$ 、アルミニウム浸出率は $15\%$ である。これに対して、*S. algae*を接種した場合、24時間でマンガン浸出率は $95\%$ に達し、リチウム、アルミニウムの浸出率は $100\%$ に達した。

## 【 0 0 6 2 】

このように、初期固液混合比 $W_0/V$ が $5\text{ kg/m}^3$ の場合は、鉄還元細菌の培養と、被処理物からの目的金属の浸出とを同じ1つの槽内で行っても、高い浸出率で被処理物から目的金属を浸出させることができる。

## 【 0 0 6 3 】

(参考例2)

参考例2では、参考例1と同様に、鉄還元細菌の培養と、被処理物からの目的金属の浸出とを同じ1つの槽内で行ったが、被処理物の初期添加量を増加させた。以下、詳細について説明する。

## 【 0 0 6 4 】

被処理物としては、参考例1と同様の電池材料を用いた。浸出装置も参考例1と同様の槽型攪拌槽を用いた。

## 【 0 0 6 5 】

まず、浸出装置に、ギ酸ナトリウム、クエン酸鉄(III)およびクエン酸ナトリウムを含む水溶液を仕込んだ。次に、嫌気的環境下で上記のようにして調製した*S. algae*細胞懸濁液を添加した。細胞懸濁液を混合した後の混合液の体積は $200\text{ mL}$ 、pHは7.0、初期細胞濃度は $5.2 \times 10^{14}\text{ cells/m}^3$ 、ギ酸ナトリウム濃度は $150\text{ mol/m}^3$ 、初期クエン酸鉄(III)濃度は $100\text{ mol/m}^3$ 、クエン酸ナトリウム濃度は $250\text{ mol/m}^3$ であった。細胞懸濁液を混合した後の混合液の温度を $30^\circ\text{C}$ に維持し、約12時間後にクエン酸鉄(III)の大半がクエン酸鉄(II)にバイオ還元したことを溶液の色の变化から確認した後、 $20\text{ g}$ の上記電池材料を仕込んだ(初期固液混合

10

20

30

40

50

比  $W_0 / V$  として  $100 \text{ kg} / \text{m}^3$  )。ただし、電池材料添加から 12, 24, 36 時間後に、混合液中に  $50 \text{ mol} / \text{m}^3$  ずつ (合計で  $150 \text{ mol} / \text{m}^3$  ) のギ酸ナトリウムを添加した。

【0066】

細胞懸濁液を混合した後の混合液の温度を 30 に維持し、電池材料を混合してから 72 時間後まで、所定の時間間隔で混合液を採取した。採取した混合液について、液相金属イオン濃度 (液相マンガンイオン濃度、液相リチウムイオン濃度、液相アルミニウムイオン濃度) を ICP 発光分光法によって測定した。

【0067】

この各液相金属イオン濃度の測定値と、初期固液混合比  $W_0 / V$  ( $5 \text{ kg} / \text{m}^3$  )、および、被処理物中の各金属の含有率 (Mn: 57.5 wt%, Li: 4.43 wt%, Al: 1.58 wt%) とから、初期の被処理物中の各金属量に対する液相中に浸出した各金属量の比率 (百分率) を浸出率 (%) として求めた。

【0068】

また、無菌対照として、細胞懸濁液を混合していない、ギ酸ナトリウム、クエン酸鉄 (III) およびクエン酸ナトリウムを含む水溶液に上記電池材料のみを添加した液についても、同様に初期の被処理物中の各金属量に対する液相中に浸出した各金属量の比率 (百分率) を浸出率 (%) として求めた。

【0069】

図 4 に、上記のようにして求めた各金属の浸出率と、細胞懸濁液添加後の経過時間との関係をグラフで示す。6 時間以降ではマンガンの浸出率が大幅に低下した。ただし、電子供与体 (ギ酸ナトリウム) の添加によって、リチウムとアルミニウムは浸出が進行した。

【0070】

このように、初期固液混合比  $W_0 / V$  が  $100 \text{ kg} / \text{m}^3$  に増加した場合は、鉄還元細菌の培養と、被処理物からの目的金属の浸出とを同じ 1 つの槽内で行うと、被処理物からの目的金属の浸出率が大幅に低下した。

【0071】

大量処理のために槽内への被処理物の添加量を高めると、目的金属の浸出率が大幅に低下した要因としては、(1) 浸出液中に存在する固体粒子 (平均粒子径:  $10 \mu\text{m}$ ) の個数濃度の増加に伴い、鉄還元細菌に対する固体粒子の衝突回数が激増したことによる物理的要因で、鉄還元細菌自体の鉄 (II) 再生機能が低下したこと、(2) 鉄 (III) イオンのバイオ還元速度が増大して、電子供与体 (ギ酸塩) が不足し、鉄 (II) イオンの再生速度が低下したこと、(3) 液相マンガン濃度の増加に伴い、錯化剤 (クエン酸塩) の添加量が不足し、溶出したマンガンが再び不溶化したこと、(4) 被処理物からの溶出成分 (例えば、マンガン等の金属イオン、未同定物質) 濃度が増大し、鉄還元細菌の増殖が阻害されたこと等が考えられる。

【0072】

これに対して、本発明の方法では、鉄還元細菌の培養と、被処理物からの目的金属の浸出とを別の槽内で行うため、被処理物の初期添加量を増加させた場合でも、被処理物からの目的金属の浸出率が低下することがなく、目的金属の回収効率を向上することが可能となる。

【0073】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【符号の説明】

【0074】

1 第 1 の反応容器、11 膜モジュール、2 第 2 の反応容器、3 固液分離手段、4 吸着分離器。

10

20

30

40

50



---

フロントページの続き

- (72)発明者 元井 昌司  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レエンジニアリング株式会社内
- (72)発明者 川口 浩志  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レエンジニアリング株式会社内

審査官 坂本 薫昭

- (56)参考文献 特開2011-190515(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C22B 1/00-61/00