

## 論文の要旨

題目 メタルバイオ技術を用いた超硬合金スクラップからのタングステン回収と再資源化  
( Tungsten Recycling from Cemented Carbide Scraps by Metal - biotechnology )

氏名 牧野 貴彦

本論文では、超硬工具(合金)の主原料であり、希少性、偏在性が高いレアメタルであるタングステンを焦点にメタルバイオ技術によるバイオソープションを用い、再生技術及び再資源化に関する研究とした。本論文の構成は、以下の通りである。

第1章では、一般的な液中からの金属回収について述べ、その中でタングステン回収技術の現状及び問題点、課題についても述べた。それを踏まえ、昨今注目されているメタルバイオ技術の特徴を紹介し、上記問題への対策として、バイオソープションを用いたタングステンの再資源化技術を構築する目的を述べた。

第2章では、高速培養が可能な *E.coli* を用いたバイオソープションにより、試薬によるモデル廃液、スクラップから抽出した実廃液においてタングステンを回収することに成功した。回収は、液相 pH、初期タングステン濃度、細胞(*E.coli*)濃度、液相温度が影響することを確認した。さらにバイオソープション後の細胞を遠心分離、濃縮乾燥し、細胞を加熱消失させることで酸化タングステンを得ることができた。さらに還元・炭化・焼成することで超硬合金へ再資源化出来ることも確認した。また、バイオソープションを用いたタングステン回収は、非常に速い吸着反応であり希薄溶液からの回収が可能であることが分かった。吸着機構は Langmuir 単層吸着モデルであり、反応速度は擬二次反応であることを確認した。タングステン-モリブデン-バナジウムの三成分系における選択的分離回収においては、単成分系では存在しなかったタングステン-バナジウムヘテロポリ酸が発生し、分離困難となった。しかし、細胞濃度を調整することによるタングステンポリ酸の吸着優位性を利用して、タングステンとバナジウムの選択的分離回収にも成功した。バナジウムは超硬合金の特性に大きな影響を与えることから、バイオソープションにおける課題の1つである選択性を解決することに繋がった。

第3章ではバイオソープションのもう1つの課題である吸着能力向上を目的として、*E.coli* にオートクレーブ(加熱加圧)処理を施し吸着量が大幅に増加することに成功した。その要因は、加熱により *E.coli* 細胞表面にホスホセリンやリジンなどのアミノ酸が増加するためであることを LC-MS 分析(遊離アミノ酸分析)にて確認した。中でもリジンが操作面、コスト面について高い優位性があることを確認した。この吸着能力向上により、実用化時の *E.coli* 保管容積を現実的な容積にできることも確認した。また、このオートクレーブ処理以外の手段として、*E.coli* の超音波による破碎、*E.coli* の粉末化についても検討し、可能性を見出した。

第4章では、前章で導いたアミノ酸の1つリジンを用い、試薬ベースのモデル廃液からの効率的なタングステンの回収方法を検証した。リジンをモデル廃液に添加し、pH を調整することで1分以内に白色沈殿物が生成し、効率よく回収出来ることを確認した。このリジンによる回収は、これまでの *E.coli* による回収と比べ、高いタングステン濃度でも容易に回収出来た。生成する白色沈殿物の反応機構は ESI-MS にて解明され、タングステン酸イオンとリジンが、静電的に結合し pH 調整することで脱水縮合し、リジンを含むタングステンポリオキソメタレートを形成していくことで沈殿が生成することを確認した。また、白色沈殿物を焼成し、有機物(リジン)を消失させることで純度 99.6%の酸化タングステンを得ることに成功し、再資源化可能であることも確認した。このリジンを使用した容易な回収方法はモリブデン、ニオブ、

タンタルのようなポリオキシメタレートを形成する金属にも応用可能であることを確認した。また、リジン以外のアミノ酸(グルタミン酸、アルギニンなど)においても、回収可能であることを確認した。

第5章では、4章の結果を踏まえスクラップから抽出した実廃液からの回収を検討することを目的とし、実際の超硬スクラップから超硬合金へ再資源化を実施した。前章同様の操作にて、白色沈殿物として効率良くタングステンを回収することができた。得られた白色沈殿物の有機物を同様に焼成により焼失させると、ナトリウム残留によるナトリウム-タングステン酸化物も合成され、品位の低下が生じた。そのため白色沈殿物を水洗浄することで、前章と同品位の純度99.6%の酸化タングステンの合成に成功した。この得られた酸化タングステンを還元及び炭化することで炭化タングステンを合成した。そして、コバルト粉末と炭化タングステンを混合し、焼成することで超硬合金へ再資源化できることも確認した。このリジンを用いたプロセスは、イオン交換法と比較して工程を短略化できる利点がある。そのため、ビーカーレベルからパイロットプラントレベルにスケールを上げ検証した。その検証結果を元に、既存のイオン交換法とプロセスを比較した結果、廃液量を約60%抑制出来ることを確認した。このことから、本研究の目的である環境負荷が低いプロセスを構築できることを確認した。

第6章では、本研究で得られた成果を総括した。