

補助事業名 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成 25 年度～平成 27 年度）

所管 環境省

研究課題名 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

課題番号 3K133012

研究代表者名 宮田直幸（秋田県立大学）

国庫補助金 57,891,000 円（うち平成 27 年度：14,431,000 円）

研究期間 平成 25 年 5 月 15 日～平成 28 年 3 月 31 日

本研究のキーワード バイオリッチング、好酸性鉄酸化菌、廃電子基板、有用金属、風力選別、LCA 調査、バイオマンガ氧化物、ゲノム解析

研究分担者 梁 瑞録（秋田県立大学）
福島 淳（秋田県立大学）
谷 幸則（静岡県立大学）

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

使用済小型電子機器等の再資源化の促進に関する法律の施行に伴い、廃棄物収集先である民間事業所において実施可能な、比較的小規模で維持管理コストの低いレアメタル等有用金属の回収、再資源化システムの開発が急務の課題になっている（図 1）。従来の粉碎・精錬工程の代替もしくは補完できる実用的技術が少ない現状において、金属の再資源化を推進するためには、複数の実用的技術の提案がなされ、選択肢を確保しておくことが不可欠である。一方で、使用済電子機器等からの資源金属の分離回収技術に関して、最近、中国、韓国等の諸外国では、エネルギー低消費型で経済性が高いバイオリッチング（微生物による金属浸出）の適用が活発に研究発表されている。いずれも基礎研究の段階で、実用化に向けては効率面やシステム構成など解決すべき課題は多く残されているが、微生物利用の基盤技術が築かれてきており、我が国でも早急にこの分野の国際的競争力をつける必要がある。バイオリッチング技術では微生物反応を利用するため、低環境負荷で低コストの金属回収技術を構築できることが期待される。実際に鉱山サイトでは、選鉱—製錬工程では採算の採れない低品位の硫化銅鉱などを対象として、好酸性鉄酸化菌を活用したバイオリッチングが適用されてきた。

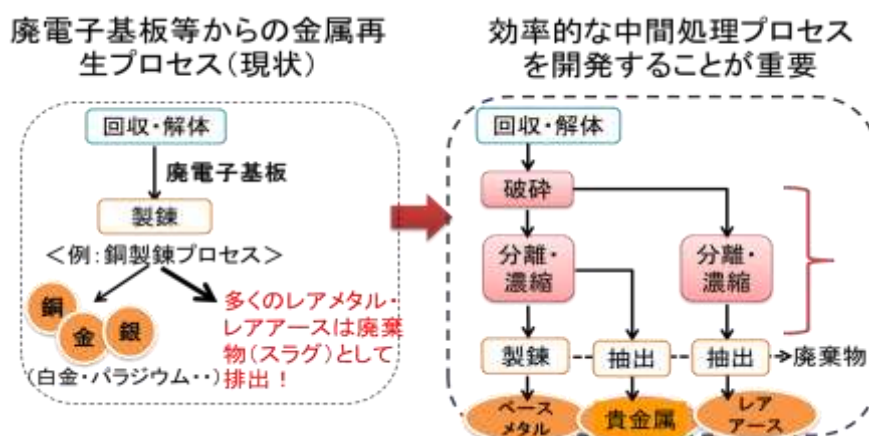


図 1 廃電子基板等からの金属回収戦略

使用済製品に適用した場合の実用性はまだ十分に検討されていないが、1つの研究事例として、廃電子基板からの銅回収のライフサイクルアセスメント（LCA）において、バイオリーチングで回収した方が製錬工程で回収するよりエネルギー消費量及びCO₂発生量が少なくなることが報告されている。従来のバイオリーチング技術を一層効率化し、実用的なシステムを構築することは環境政策への貢献において大きな意義を持つ。そこで、本研究では、使用済電気電子機器からの有用金属の再資源化システムの構築を目指し、バイオリーチング等の微生物プロセスと粉碎・選鉱プロセスを併用して、廃電子基板等からの効率的な金属分離及び選択的濃縮技術を開発することとした。

2. 研究開発目的

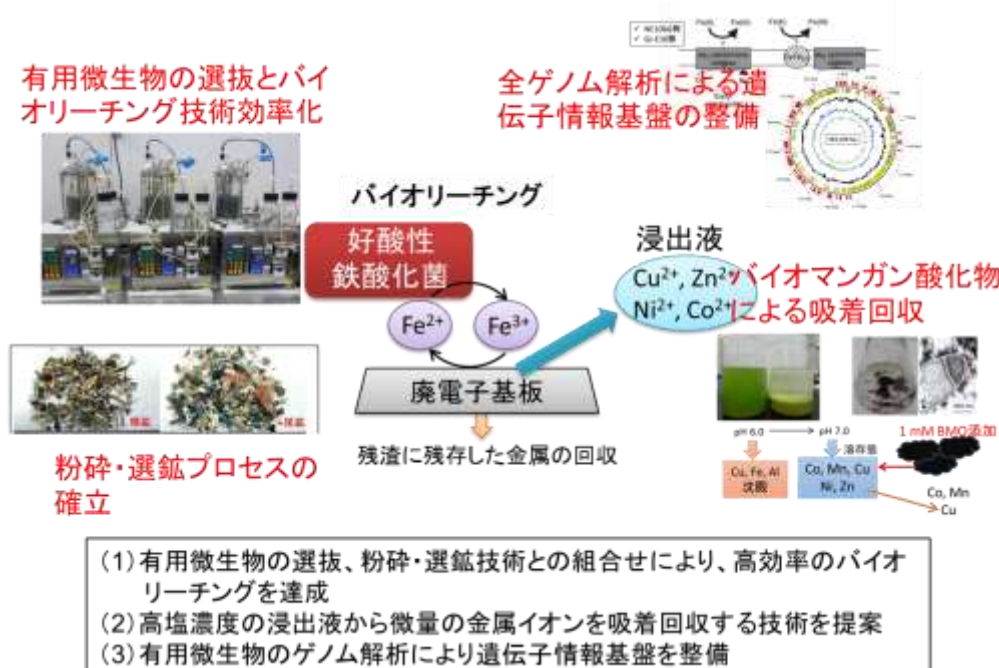
本研究では、バイオリーチング等の微生物プロセスと物理的な粉碎・選鉱プロセスを併用して、廃電子基板等から有用金属を高効率で分離回収できる実用的技術を開発することを目的とする。本研究では、以下の3つの課題を設定した（図II）。

- (1) 廃電子基板等のバイオリーチング技術の開発
- (2) 廃電子基板等の浸出液からの有用金属回収技術の開発
- (3) 有用金属回収に関わる有用微生物の遺伝子情報基盤の整備

(1) では、バイオリーチングと物理的粉碎・選鉱プロセスを併用して、多様な鉱種を効率的に分離できるようにするため、バイオリーチングに最適な廃棄物試料の粉碎・選鉱手法を確立するとともに、好酸性鉄酸化菌を利用したバイオリーチング条件の最適化を図ることとした。さらに、バイオリーチング後の残渣中にはリーチング困難な金、銀、白金、パラジウム等の貴金属類が残存すると予想されるため、溶媒抽出等により残渣から貴金属を回収できることを示す。

(2) では、バイオリーチングで発生する浸出液について、微生物が形成する特殊な金属吸着剤（ナノ構造をもつマンガ氧化物）を利用し、塩濃度の高い浸出液でも金属イオンを選択的かつ高濃度で吸着回収する技術を開発する。

(3) では、バイオリーチングで使用する有用微生物の全ゲノムを解析し遺伝子情報の基盤整備を行うこととした。さらに、有用金属回収に関連した機能遺伝子を明らかにして、バイオリーチングのさらなる効率化、高機能化に向けた微生物育種法を提案することを目指す。



図II 本研究で設定した課題（研究の概要）

3. 研究方法

(1) 廃電子基板等のバイオリーチング技術の開発

本研究では次の3つの微生物培養系を使用した。

- 好酸性鉄酸化細菌 GJ-E10 株
- 好酸性鉄酸化細菌を含む集積培養系 NE
- 好酸性鉄酸化細菌 NE106G 株（集積培養系 NE からの単離株）

バイオリーチングの試料には、パソコンなどを由来とする廃電子基板と家電製品などを由来とする廃電子基板を用いた。カッティングミルで粗粉碎後、超遠心粉碎機を用いて微粉碎（スクリーン 0.5 mm）し、バイオリーチングに供した。

バイオリーチング試験は、2 L 容ジャーフェーマンター装置を用い、硫酸酸性下（pH 1.85）、温度 45°C にて pH、温度、通気攪拌速度を制御しながら行った。ジャーフェーマンター内に滅菌済み TSB 硫酸培地（Fe²⁺: 7 mM、pH 1.9）1 L を入れ、供試微生物を植種後、所定の培養条件下で 3 日間前培養を行った。その後、乾熱滅菌した廃電子基板粉碎試料を 10 g/L ずつ投入してバイオリーチング試験を開始した。経時的に採水を行い、ICP 質量分析装置または ICP 発光分光分析装置を用いて浸出液中の金属濃度を定量した。

バイオリーチング後の廃基板試料の残渣は試験終了時に回収し、残存する金属を王水分解した後、ろ液中の金属濃度を定量した。バイオリーチングによる各金属の浸出率は次式により求めた。

$$\text{浸出率(\%)} = \frac{\text{時間}t\text{における浸出液中の金属含量(g)}}{\text{試験終了時の浸出液中の金属含量(g)} + \text{残渣中の金属含量(g)}} \times 100$$

バイオリーチング前後の試料の表面形状は透過型電子顕微鏡で、また幾つかの試料はカーボン真空蒸着後にエネルギー分散型 X 線分析により主要元素の組成を分析した。

廃電子基板の粉碎・選別技術の開発では、破碎後に、風力（比重）選別を試験した。風力選別にはエアテーブル選別機を用いて、選別に最適な粒度（0.5~4 mm）の試料を選別した。また、廃電子基板の金属単体分離度の向上及び風力選別成績の向上のために、超遠心粉碎機で粗粉碎した試料をさらに粉碎し、0.5 mm 以上の試料をエアテーブルで選別した。必要に応じて粉碎、篩い分け、エアテーブル選別を繰り返して、多段粉碎—多段選別のプロセスで行った。最後の選別尾鉱を最終尾鉱とし、各段階の精鉱合計を最終精鉱とした。

バイオリーチングを用いて廃電子基板から有価金属（銅）をリサイクルした場合の環境負荷を調査するとともに、現状のリサイクルや鉱石からの銅生産による環境負荷量と比較検討した。金属銅生産の LCA 評価は、鉱石からの乾式精錬、廃電子基板からの乾式精錬及びバイオリーチング・湿式製錬、の 3 つのシナリオで行った。また銅生産時のコストについても他の手法と比較検討した。

(2) 廃電子基板等の浸出液からの有用金属回収技術の開発

バイオリーチングで得られた金属浸出液を pH 6.0~7.0 に中和処理後、微生物生産したマンガン酸化物(BMO)による溶存微量金属の吸着回収を試験した。BMO は、マンガン酸化真菌 *Acremonium strictum* KR21-2 株の培養によって調製した。種々の条件で、BMO による希土類元素イオン（La³⁺、Nd³⁺、Gd³⁺、Dy³⁺、Yb³⁺、Y³⁺）や遷移金属イオン（Co²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺）の吸着実験を行い、これらの金属イオンに対する吸着特性を調べた。溶液中の金属イオン濃度は ICP 発光分光分析によって定量した。

中和処理後の浸出液中に含まれる金属イオンを対象として、BMO を充填したカラムによる回収試験を行った。乾燥重量として約 40 mg の BMO をガラス製カラムに充填して用いるとともに、比較のため、陽イオン交換樹脂 DOWEX 50W x 8（200~400 mesh、H⁺型、乾燥重量として 50 mg）を同ガラス製カラムに充填したものをを用いた。これらのカラムはコンディショニング後、中和処理浸出液を流速 2 mL/分で通水した。一定時間毎に溶離液を採取し、残存する金属イオン濃度を測定して積算回収量を求めた。

(3) 有用金属回収に関わる有用微生物の遺伝子情報基盤の整備

培養菌体からゲノム DNA を抽出・精製し、次世代シーケンサーを用いてゲノム配列を解析した。次世代シーケンサーには HiSeq 1000 と MiSeq（イルミナ社）、454 GS-Junior（ロシュ社）、及び PacBio RS II（パシフィ

ックバイオサイエンス社) を使用した。得られた配列データはアッセンブル操作によりゲノム配列の再構築を行い、ゲノム配列からの機能遺伝子の推定を行った。

4. 結果及び考察

(1) 廃電子基板等のバイオリーチング技術の開発

低濃度の鉄イオン添加でも増殖速度が速く、また重金属イオン及び塩化物イオンに対する高い耐性をもつ新規好酸性鉄酸化細菌(集積培養系 NE 及びその単離株 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* NE106G 株) を取得した。取得した微生物は中等度好温性であり、温度 45°C にて、希硫酸及び希塩酸 (pH 1.9) 中でのバイオリーチングが可能であった。廃電子基板のバイオリーチング試験により、鉄イオン添加量を従来の 1/10 以下にまで削減でき、また 72 時間程度と概して短時間で金属 (Cu、Zn、Ni、Co、Mn) を浸出できることが明らかになり、バイオリーチングの効率化を図ることができた。

廃電子基板のバイオリーチングの効率化を目指して、バイオリーチングに供するための効果的な粉碎、選鉱条件を確立することを目的として検討を行った。カッティングミル及び超遠心粉碎によって粒径 0.5 mm 以下のサイズにすることで、効果的にバイオリーチングが行えることが示された。

さらに種々の粉碎、選鉱条件を検討し、廃電子基板の粉碎・選鉱条件が試料の金属組成に及ぼす影響を詳細に明らかにした。その結果、超遠心粉碎及び風力選別による多段粉碎・多段選別法を適用することにより、廃電子基板から金属成分を濃縮した精鉱試料と低品位の尾鉱試料に分離できるようになった。精鉱試料ではバイオリーチング後の残渣に浸出できない有用金属が高品位で残存するため、さらなる回収が期待される。このことから、精鉱試料へのバイオリーチングへの適用が効果的であると推察された。一方で、尾鉱試料や家電由来の廃電子基板など、低品位の試料に対してもバイオリーチングは有効である。NE106G 株を用いたバイオリーチング試験を実施し、尾鉱または低品位試料からも高効率で金属浸出できることを明らかにした。

またバイオリーチング後、廃電子基板残渣に残存する未浸出の貴金属やレアメタル類を回収することを目指して、酸で化学的に浸出したモデル浸出液からの活性炭吸着及び溶媒抽出を検討した。これらの結果をもとに、バイオリーチング残渣から貴金属及びレアメタル類を抽出回収するプロセスの提案に至った。

廃電子基板からの銅回収時の LCA 及びコストの評価を検討した。ラボスケールの実験データをもとにした概算であるが、廃電子基板の乾式精錬プロセスと比較してエネルギー消費量・二酸化炭素排出量では 2 倍程度、銅生産コストでは 3 倍の範囲に収まることを提示した。バイオリーチングプロセスの効率化など改善の余地はまだ多く残されており、今後の研究の展開により、環境調和型で低コストの金属回収プロセスを構築できる可能性が示された。

(2) 廃電子基板等の浸出液からの有用金属回収技術の開発

BMO による種々の希土類イオン及び遷移金属イオンに対する吸着特性を調査解析し、モデル浸出液から高効率 (>90%) で吸着回収できることが明らかになった。BMO に対する希土類イオンの最大吸着容量は MnO_2 に対するモル比として、 La^{3+} で 0.26、 Nd^{3+} で 0.28、 Gd^{3+} で 0.16、 Dy^{3+} で 0.22、 Yb^{3+} で 0.25、 Y^{3+} で 0.23 に達し、遷移金属イオンと同様に非常に高い吸着性能を持つことが示された。

中和処理後のバイオリーチング浸出液からの微量金属イオン (Cu、Ni、Zn、Co 及び Mn) の回収を検討し、BMO を適切な濃度で添加することにより、ほぼ全量を回収でき、また回収された金属の BMO 中の濃度は各金属の可採品を上回ることが明らかになった。

カラムを用いた連続通水試験において、汎用的な陽イオン交換樹脂と吸着性能を比較検討した結果、BMO は乾燥重量当たり、Co で陽イオン交換樹脂の 21 倍、Cu で 24 倍、Mn で 14 倍、Ni で 3.2 倍、Zn で 7 倍の積算吸着量を示した。試験した陽イオン交換樹脂は期待される吸着容量の 1/10 程度に留まっており、中和処理浸出液はイオン強度が高いため陽イオン交換樹脂による回収が困難であったと推察された。

(3) 有用金属回収に関わる有用微生物の遺伝子情報基盤の整備

好酸性鉄酸化細菌 2 株 (GJ-E10 株及び NE106G 株) の全ゲノムを解読した。バイオリーチングへの適用性が高かった NE106G 株は約 3.6 Mb のゲノムサイズを持ち、1,575 遺伝子の機能を特定することができた。また染色体とは別に約 0.39 Mb の巨大プラスミドを保有し、薬剤耐性遺伝子とともに少なくとも 5 つの重金属耐性遺伝子が存在することが明らかになった。本株の有用金属回収機能に関連した遺伝子として、鉄代謝系及び金

属耐性遺伝子の特徴付けた。本株の高い重金属耐性能力は巨大プラスミドに起因することが示唆され、このプラスミドに着目した有用微生物の分子育種へのアプローチを提案した。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

1) 廃電子基板等のバイオリーチング技術の開発

廃電子基板等のバイオリーチング技術の効率化に関して、優れた増殖特性をもつ新規微生物を用いることにより、廃電子基板のバイオリーチングの効率化（鉄イオン添加量の削減、浸出時間の短縮）を図ることができた。希塩酸をベースとした新しいバイオリーチング技術の創出につながる成果を得ることもできた。

廃電子基板の粉碎・選鉱条件の確立では、超遠心粉碎及び風力選別による多段粉碎・多段選別法を適用することにより、廃電子基板から金属成分を濃縮した精鉱試料と低品位の尾鉱試料に分離できるようになった。これらの粉碎・選鉱技術がバイオリーチングの前処理として効果的であることが示唆された。

また、バイオリーチング後、廃電子基板残渣に残存する貴金属やレアメタル類を回収することを目指して、酸で化学的に浸出したモデル浸出液からの活性炭吸着及び溶媒抽出を検討した。これらの結果をもとに、バイオリーチング残渣から貴金属及びレアメタル類を抽出回収するプロセスの提案に至った。

最後に廃電子基板からの銅回収時の LCA 及びコストの評価を検討し、本研究で開発したバイオリーチング技術の有効性を提示することができた。

2) 廃電子基板等の浸出液からの有用金属回収技術の開発

廃電子基板の浸出液からの有用金属回収技術の開発に関して、高イオン強度のため汎用的な陽イオン交換樹脂の適用は困難であったが、微生物形成マンガン酸化物 (BMO) を用いることにより、微量金属元素 (Cu、Co、Mn、Ni、Zn) を高効率で回収できた。また回収金属は可採品位を上回る濃度で濃縮できることを提示できた。有害金属イオンについては排水基準値以下にまで低減できることを明らかにした。これらの研究成果により、イオン交換法の適用が困難な高イオン強度の廃水から、微量金属元素を回収する新しい技術を提示することができた。

3) 有用金属回収に関わる有用微生物の遺伝子情報基盤の整備

有用微生物の全ゲノムを解読し、有用バイオリーチング微生物の遺伝子情報基盤を整備できた。廃棄物のバイオリーチングにおいて、ゲノム情報を基盤とした機能解析、微生物反応の最適化や分子育種による高効率・高機能化を目指した研究事例は皆無であるため、本研究をもとにして今後先駆的な研究に発展することが期待された。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

廃電子基板からの銅回収について LCA、コスト評価を行った結果、本研究で開発してきた粉碎・選鉱及びバイオリーチングプロセスは、今後の展開により、環境負荷、コストとも既存のプロセスと十分に競争し得る技術になるとの推算結果が得られた。

従来の粉碎・精錬工程の代替もしくは補完できる実用的技術が少ない現状において、金属の再資源化を推進するためには、複数の実用的技術の提案がなされ、選択肢を確保する必要がある。本研究の成果は、金属回収リサイクルを推進するための技術課題の一つとして、生物利用技術を政策的に位置付ける根拠になるもので、その位置づけにより、今後、公設試や民間において当該技術の研究開発を推進する駆動力になることが期待される。

さらにはバイオリーチングの既往研究を鑑みて、本研究で得られた成果は廃電子基板のみならず、脱硝触媒等の使用済触媒や使用済バッテリー、ガス化熔融炉残渣、焼却飛灰など多様な廃棄物からの回収リサイクルに

も適用できる。将来的に産業廃棄物処理リサイクル事業者への技術移転を経て実用化することができれば、金属リサイクル施策を推進する技術として社会実装されるため、環境政策に直接的に貢献できると期待される。

本研究の成果は、海外市場を見据えた我が国のグリーン成長戦略の観点からも意義あるものといえる。粉碎・選鉱、バイオリーチングプロセスは運転条件など比較的平易な技術であり、設備規模が小さくて済む利点がある。経済産業の発展が著しい新興国や途上国では使用済電気電子機器類の排出量も増加していることから、それらの諸外国での技術の展開が想定される。本研究は、我が国のグリーンイノベーション施策の推進に貢献し得る有用な技術基盤を提示している。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

- 1) J. Chang, Y. Tani, H. Naitou, N. Miyata, F. Tojo, and H. Seyama: Zn(II) sequestration by fungal biogenic manganese oxide through enzymatic and abiotic processes. *Chemical Geology*, 383, 155-163 (2014).
- 2) J. Chang, Y. Tani, H. Naitou, N. Miyata, and H. Seyama: 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) J. Fukushima, F. Tojo, R. Asano, Y. Kobayashi, Y. Shimura, K. Okano, and N. Miyata: 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).

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 東條ふゆみ, 渡邊陽祐, 宮田直幸, 梁瑞録, 福島淳, 常佳寧, 谷幸則: 微生物形成した鉄・マンガン酸化物を用いた酸性溶液中からの金属イオンの吸着回収, 第48回日本水環境学会年会(仙台市), 2014年3月17日.
- 2) 梁瑞録, 宮田直幸, 菊池遼太, 佐藤盛南: 廃電子基板の物性調査, 資源・素材学会平成26年度春季大会(東京), 2014年3月27日.
- 3) 福島淳, 東條ふゆみ, 小林弥生, 浅野亮樹, 志村洋一郎, 岡野邦宏, 宮田直幸: 酸性河川より分離された未分類の鉄酸化細菌 GJ-E10 株のゲノム構造, 日本農芸化学会2014年度大会(東京), 2014年3月28日.
- 4) 東條ふゆみ, 渡邊陽祐, 宮田直幸, 梁瑞録, 谷幸則, 福島淳: 好酸性鉄酸化菌を利用した廃電子基板からの有用金属回収, 日本農芸化学会2014年度大会(東京), 2014年3月30日.
- 5) Fukushima, J., Tojo, F., Kobayashi, Y., Asano, R., Shimura, R., Okano, K., and Miyata, N.: The genome structure of novel isolated iron-oxidizing *Burkholderiales* bacterium GJ-E10. 15th International Society for Microbial Ecology (Seoul, Korea), 2014.8.28.
- 6) 東條ふゆみ, 宮田直幸, 福島淳, 梁瑞録, 谷幸則: 廃基板のバイオリーチングに適用可能な好酸性鉄酸化菌集積系の増殖特性, 第66回日本生物工学会大会(札幌市), 2014.9.9.
- 7) 佐藤盛南, 梁瑞録, 高橋優太, 宮田直幸: 超臨界水による廃電子基板からの金属のリサイクル, 平成26年度資源・素材関係学協会合同秋大会(熊本市), 2014.9.15.
- 8) 菊池遼太, 梁瑞録, 宮田直幸: 廃電子基板からの金属のリサイクルに関する研究, 平成26年度資源・素材関係学協会合同秋大会(熊本市), 2014.9.15.
- 9) 東條ふゆみ, 大野谷成美, 宮田直幸, 梁瑞録, 福島淳, 谷幸則: 好酸性鉄酸化細菌を用いた廃電子基板のバイオリーチングにおける pH 及び鉄濃度の影響, 環境微生物系学会合同大会2014(浜松市), 2014.10.22.
- 10) 福島淳, 東條ふゆみ, 浅野亮樹, 小林弥生, 志村洋一郎, 岡野邦宏, 宮田直幸: 酸性環境より分離した新規鉄酸化細菌のゲノム構造から推定される代謝様式, 環境微生物系学会合同大会2014(浜松市), 2014.10.22.

- 11) 大野谷成美, 東條ふゆみ, 宮田直幸, 福島淳, 梁瑞録, 谷幸則, 岡野邦宏, 尾崎保夫: 好酸性鉄酸化細菌 NE106G 株を用いたバイオリーチングによる廃電子基板からの有用金属回収, 日本水処理生物学会第 51 回大会 (甲府市), 2014.11.14.
- 12) 鄭海粟, 谷幸則, 内藤博敬, 宮田直幸: *Acremonium strictum* KR21-2 が形成したバイオマンガ氧化物による La^{3+} イオンの回収, 日本水処理生物学会第 51 回大会 (甲府市), 2014.11.14.
- 13) 谷幸則, 常佳寧, 宮田直幸, 東條ふゆみ, 福島淳, 梁瑞録: 廃電子基板のバイオリーチング溶液からのバイオマンガ氧化物によるレアメタルの回収, 日本水処理生物学会第 51 回大会 (甲府市), 2014.11.14.
- 14) 谷幸則, 常佳寧, 宮田直幸, 東條ふゆみ, 福島淳, 梁瑞録: 廃電子基板のバイオリーチングとバイオマンガ氧化物吸着によるレアメタルの回収, 第 49 回日本水環境学会年会 (金沢市), 2015.3.16.
- 15) 東條ふゆみ, 大野谷成美, 宮田直幸, 梁瑞録, 谷幸則, 福島淳: 好酸性鉄酸化細菌の集積培養系と単離株を用いた廃電子基板のバイオリーチング効率の比較検討, 2015 年度農芸化学学会大会 (岡山市), 2015.3.28.
- 16) 福島淳, 東條ふゆみ, 浅野亮樹, 小林弥生, 志村洋一郎, 岡野邦宏, 宮田直幸: 酸性河川より分離された鉄酸化細菌 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* NE106G のゲノム構造, 2015 年度農芸化学学会大会 (岡山市), 2015.3.28.
- 17) 梁瑞録, 鈴木泰文, 東條ふゆみ, 宮田直幸: 超臨界水を用いた廃電子基板からの金属の濃縮, 資源・素材学会平成 28 年度春季大会 (東京), 2016.3.28.

7. 研究者略歴

研究代表者: 宮田 直幸

大阪大学大学院工学研究科修了、博士 (工学)、現在、秋田県立大学生物資源科学部 教授

研究分担者

1) 梁 瑞録

秋田大学大学院鉱山学研究科修了、博士 (工学)、現在、秋田県立大学システム科学技術学部 准教授

2) 福島 淳

東京大学大学院農学研究科修了、農学博士、現在、秋田県立大学生物資源科学部 教授

3) 谷 幸則

東京大学大学院理学研究科修了、博士 (理学)、現在、静岡県立大学食品栄養科学部 准教授

3K133012 微生物及び粉砕・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

[要旨]

資源循環型社会の構築に向けて、使用済電子機器等からの有用金属の回収、資源化技術の構築が重要な課題になっている。そこで、バイオリッチング等の微生物プロセスと物理的な粉砕・選鉱プロセスを併用して、廃電子基板から有用金属を高効率で分離回収できる実用的技術を開発することを目的とした。本研究では、(1) 廃電子基板等のバイオリッチング技術の開発、(2) 廃電子基板の浸出液からの有用金属回収技術の開発、(3) 有用金属回収に関わる有用微生物の遺伝子情報基盤の整備、の3つの課題を設定した。(1) では、有用微生物の探索、選抜を行い、優れた増殖特性をもつ好酸性鉄酸化細菌の集積培養系を取得した。これにより、廃電子基板の銅、ニッケル、亜鉛等のバイオリッチングにおいて、従来と比較して鉄イオン添加量を大幅に削減でき、またバイオリッチングに要する時間も短縮されたことから、当該技術の高効率化を図ることができた。また風力選別等を導入して廃電子基板の粉砕、選鉱プロセスを確立し、バイオリッチングとの効果的な併用手法について議論するとともに、溶媒抽出等によりバイオリッチング後の残渣からの貴金属の回収を検討した。さらに研究成果を基に、廃電子基板からの銅生産に関して LCA 評価、生産コストの評価を行い、本研究で開発した技術の有用性と今後の課題を提示した。(2) では、微生物が形成するマンガン酸化物を活用して、イオン強度が高い浸出液から微量のレアメタル類を高効率で吸着回収するとともに、有害金属イオン濃度を排水基準値以下に低減できることを明らかにした。(3) では、本研究で検討した好酸性鉄酸化細菌 2 株の全ゲノムを解読した。さらに、金属回収に関与する機能遺伝子として鉄代謝及び重金属耐性を特徴付けるとともに、バイオリッチング菌のさらなる高機能化を目指した分子育種へのアプローチを提案した。本研究で取得した微生物とその遺伝情報、並びに粉砕・選鉱、バイオリッチング、浸出液処理についての研究成果は廃電子基板以外の様々な廃棄物や廃水への適用も想定されるため、今後の実用化に向けた研究展開が期待された。

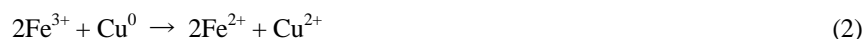
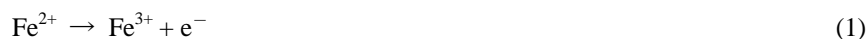
1. はじめに

近年、IT 関連産業、自動車産業等の先端産業に不可欠なレアメタルやレアアースに代表されるように、種々の鉱種の消費が世界的に急伸しており、我が国ではそれらの金属資源の安定確保が重要課題となっている。国内には、原料として様々な金属を含む使用済製品が存在し、地上資源として活用が期待されている。例えば、1年間で発生する使用済小型電子機器は年間約 65 万トン、その内有用金属は、鉄、アルミニウム、銅などのベースメタルで 27.8 万トン、金、銀などの貴金属で 80 トン、アンチモン、タンタル、タングステン、コバルトなどレアメタルで 220 トンにのぼると推計されている¹⁾。国内で廃棄される電気電子機器や触媒など使用済製品は、例えば白金で世界全体の現埋蔵量の約 4%、インジウムで 16%を占めると推算されており、「小型家電リサイクル法」の施行などリサイクル制度の拡充とともに、レアメタル等の有用金属の回収、再利用技術の開発が一層望まれている。現在は選別や精錬工程等により回収が行われているが、設備やコストの観点から再資源化される有用金属は一部である。

さらに、最近我が国の金属系廃棄物の輸出量は 10 年で 2 倍以上に急増しているが、受け入れ先の途上国では金属回収時に廃棄物や有害金属の処理が適切に行われず、作業員の健康被害や環境汚染が顕在化しているケースも見られる¹⁾。平成 24 年に閣議決定した「第 4 次環境基本計画」では、循環資源の国内での利用を促進するとともに、輸出先の途上国での健康被害や環境負荷の低減を図ることとされており、金属資源の安定確保、循環型社会の構築、さらに国際支援の観点からも、電気電子機器等からの実用的なレアメ

タル回収技術の確立が必要である。したがって、現行の金属回収・再資源化工程を代替、もしくは補完できる技術を開発し、国内において再資源化可能な鉱種を拡大しながら再資源化率の向上を図ることが必要である。

使用済電子機器等からの資源金属の分離回収技術に関して、最近、中国、韓国等の諸外国では、エネルギー低消費型で経済性が高いバイオリーチング（微生物による金属浸出）の適用事例が活発に論文発表されている。いずれも基礎研究の段階で、実用化に向けては効率面やシステム構成など解決すべき課題は多く残されているが、微生物利用の基盤技術を着実に築いているといえる。我が国でも早急にこの分野の国際的競争力をつける必要がある。使用済製品等の廃棄物のバイオリーチングでは、多くの研究で好酸性鉄酸化細菌 *Acidithiobacillus ferrooxidans* や好酸性硫黄酸化細菌 *Acidithiobacillus thiooxidans* が利用されている。図 1 にこれらの微生物を用いたバイオリーチングの概略を図示するとともに、表 1 に使用済製品等の廃棄物を対象としたバイオリーチングの研究例を挙げた^{2,3)}。これらの好酸性細菌は pH 1.5~3 の酸性条件下で生育し、*A. ferrooxidans* は Fe^{2+} イオンや単体硫黄 (S^0) を、*A. thiooxidans* は S^0 を酸化して独立栄養的に増殖する。 Fe^{2+} の酸化で生じた Fe^{3+} イオンは酸性条件下で酸化剤として機能し、 Cu^0 を酸化して Cu^{2+} イオンを浸出させる（式 1・2）。一方で Fe^{3+} は Fe^{2+} イオンに還元されるが微生物が再酸化するため、酸化剤の再生サイクルが成り立つ（図 1）。pH が上昇すると Fe^{3+} イオンは加水分解して水和物として析出するため（式 3）、培養液は酸性を維持する必要がある。



S^0 の生物酸化では硫酸が生成するため（式 4）、 S^0 を添加することにより培養液を酸性条件に保ち、酸化物等の金属化合物の溶解を促進する。このため pH 制御が困難な場合は、 Fe^{2+} と S^0 を同時に添加することによって酸性条件を維持しながらリーチングを行うことが可能である。



A. ferrooxidans や *A. thiooxidans* は増殖の至適温度が中温域にあり、30~35°C で活発に増殖する。一方で、表 1 に記載した好酸性細菌 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* は中等度好熱性（至適温度：50~55°C）⁴⁾、好酸性古細菌 *Acidianus brierleyi* は好熱性（70~80°C）⁵⁾ であるため、高温域でバイオリーチングを行うことになる。加温のためのエネルギー投入が必要であるが、30°C 付近でのバイオリーチングと比較して金属の浸出速度が速いため⁵⁾、浸出時間の短縮や浸出率の向上を図ることができる。

好酸性鉄・硫黄酸化菌以外では、真菌 *Aspergillus niger* や *Penicillium simplicissimum* による有機酸（クエン酸、シュウ酸、グルコン酸等）生成を利用したバイオリーチングが検討されている。有機酸により培養液の pH が低下し、さらに有機酸がキレート剤となり金属の浸出を促進させる³⁾。貴金属のバイオリーチングは一般的に困難であるが、シアン化物イオンを分泌する *Chromobacterium violaceum* を利用して Au をシアノ錯体として浸出できることが報告されている²⁾。

バイオリーチング技術では微生物反応を利用するため、低環境負荷で低コストの金属回収技術を構築できることが期待される。実際に鉱山サイトでは、選鉱—製錬工程では採算の採れない低品位の硫化銅鉱な

などを対象として、好酸性鉄酸化菌を活用したバイオリーチングが適用されてきた⁶⁾。使用済製品に適用した場合の実用性はまだ十分に検討されていないが、1つの研究事例として、廃電子基板からのCu回収のライフサイクルアセスメント(LCA)において、バイオリーチングで回収した方が製錬工程で回収するよりエネルギー消費量及びCO₂発生量が少なくなることが報告されている⁷⁾。

使用済小型電子機器等の再資源化の促進に関する法律の施行に伴い、廃棄物収集先である民間事業所において実施可能な、比較的小規模で維持管理コストの低いレアメタル等有用金属の回収、再資源化システムの開発が急務の課題になっている。従来の粉碎・精錬工程の代替もしくは補完できる実用的技術が少ない現状において、金属の再資源化を推進するためには、複数の実用的技術の提案がなされ、選択肢を確保しておくことが必要である。このような背景の下、従来のバイオリーチング技術をより効率化し、実用的なシステムを構築することは大きな意義を持つ。さらに、海外市場を見据えた先進技術開発を一つの軸とする我が国のグリーン成長戦略への寄与も決して小さくないであろう。他国での技術開発動向、及び途上国での電子電気機器の使用量増加を鑑みると、経済的なバイオリーチング技術の途上国での市場展開への波及効果が期待できる。

本研究では、使用済電気電子機器からの有用金属の再資源化システムの構築を目指し、バイオリーチング等の微生物プロセスと粉碎・選鉱プロセスを併用して、廃電子基板等からの効率的な金属分離及び選択的濃縮技術を開発することとした。

2. 研究目的

使用済電気電子機器からの有用金属の回収・再資源化が重要課題となっている。本研究では、バイオリーチング等の微生物プロセスと物理的な粉碎・選鉱プロセスを併用して、廃電子基板等からレアメタル等有用金属を高効率で分離回収できる実用的技術を開発することを目的とする。研究全体の概要を図2に示す。

本研究では、以下の3つの課題を設定した。

- (1) 廃電子基板等のバイオリーチング技術の開発
- (2) 廃電子基板等の浸出液からの有用金属回収技術の開発
- (3) 有用金属回収に関わる有用微生物の遺伝子情報基盤の整備

(1) では、バイオリーチングと物理的粉碎・選鉱プロセスを併用して、多様な鉱種を効率的に分離できるようにするため、バイオリーチングに最適な廃棄物試料の粉碎・選鉱手法を確立するとともに、好酸性鉄酸化菌を利用したバイオリーチング条件の最適化を図ることとした。さらに、バイオリーチング後の残渣中にはリーチング困難な金、銀、白金、パラジウム等の貴金属類が残存すると予想されるため、溶媒抽出等により残渣から貴金属を回収できることを示す。

(2) では、バイオリーチングで発生する浸出液について、微生物が形成する特殊な金属吸着剤(ナノ構造をもつマンガ氧化物)を利用し、塩濃度の高い浸出液でも金属イオンを選択的かつ高濃度で吸着回収する技術を開発する。

(3) では、バイオリーチングで使用する有用微生物の全ゲノムを解析し遺伝子情報の基盤整備を行うこととした。さらに、有用金属回収に関連した機能遺伝子を明らかにして、バイオリーチングのさらなる効率化、高機能化に向けた微生物育種法を提案することを目指す。

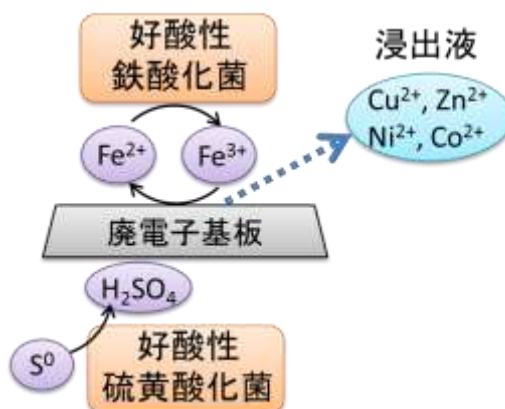


図1 好酸性鉄・硫黄酸化菌による廃電子基板のバイオリーチング

表1 使用済製品等のバイオリーチングの研究例^{2,3)}

対象	利用微生物 (機能)	回収金属
廃電子基板	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (Fe^{2+}酸化) • <i>A. ferrooxidans</i> 及び <i>A. thiooxidans</i> (S酸化) • <i>A. ferrooxidans</i> 及び <i>Leptospirillum</i> sp. (Fe^{2+}酸化) • <i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i> (Fe^{2+}酸化、中等度好熱性) • <i>S. thermosulfidooxidans</i> 及び <i>Thermoplasma acidiphilium</i> 	Al, Cu, Ni, Pb, Zn
使用済電池		
Li イオン電池	<ul style="list-style-type: none"> • <i>A. ferrooxidans</i> 及び <i>A. thiooxidans</i> • <i>Alicyclobacillus</i> sp. (S酸化) 及び <i>Sulfobacillus</i> sp. (Fe酸化) 	Co, Li
Ni-Cd 電池	<ul style="list-style-type: none"> • <i>A. ferrooxidans</i> • <i>A. ferrooxidans</i> 及び <i>A. thiooxidans</i> • <i>Sulfobacillus</i> sp. 	Cd, Co, Ni
Zn-Mn 電池	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Alicyclobacillus</i> sp. 及び <i>Sulfobacillus</i> sp. 	Mn, Zn
使用済触媒	<ul style="list-style-type: none"> • <i>A. ferrooxidans</i> 	Al, Co, Mo,
石油精製触媒	<ul style="list-style-type: none"> • <i>A. ferrooxidans</i> 及び <i>A. thiooxidans</i> 	Ni, V
水素化処理触媒	<ul style="list-style-type: none"> • <i>A. thiooxidans</i> • <i>A. ferrooxidans</i> 及び <i>A. thiooxidans</i> • <i>Acidianus brierleyi</i> (S酸化、好熱性) 	Al, Fe, Mo, Ni

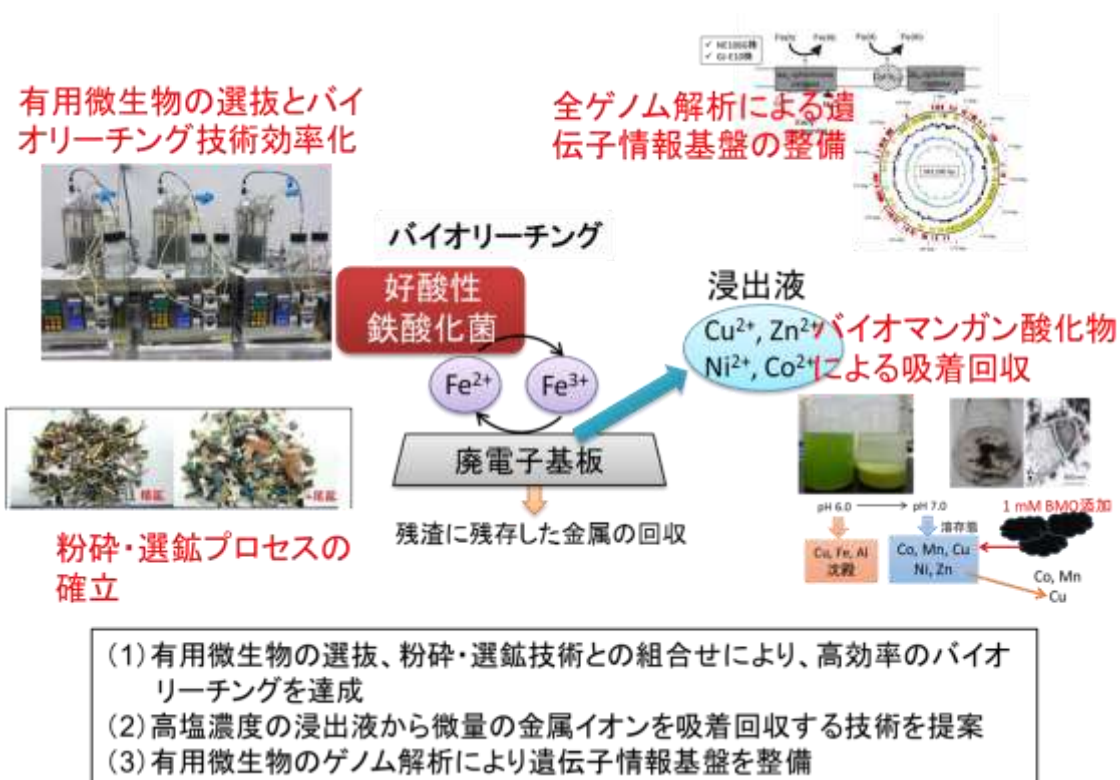


図2 本研究で開発する技術の概要（研究全体のイメージ）

3. 研究方法

(1) 廃電子基板等のバイオリーチング技術の開発

1) 供試微生物及び培養試験

本研究では次の3つの微生物培養系を使用した。

- 好酸性鉄酸化細菌 GJ-E10 株
- 好酸性鉄酸化細菌を含む集積培養系 NE
- 好酸性鉄酸化細菌 NE106G 株（集積培養系 NE からの単離株）

GJ-E10 株は、以前の研究により酸性温泉水が流入する玉川流域（秋田県仙北市）の河川底質から分離された株で、秋田県立大学生物資源科学部内で継代されていたものである。集積培養系 NE は同じく玉川流域で採取された温泉排水を含む水試料を植種源として、下記の TSB 硫酸培地（表 2 及び 3）を用いて培養温度 45°C で集積培養して取得した培養系である。NE106G 株は、集積培養系 NE を適宜希釈後に 0.3% グランガムを添加した TSB 硫酸平板培地に塗抹し、45°C で培養後に生じた鉄酸化細菌のコロニーを分離して得られた。

TSB 硫酸培地は以下のように調製した。表 2 の溶液 I を 100 mL 容三角フラスコに 50 mL 添加してオートクレーブ滅菌し、これに 0.2 μm フィルターでろ過滅菌した溶液 II を 1 mL、オートクレーブ滅菌した溶液 III を 50 μL 添加した。溶液 II の硫酸濃度を変えることにより培地 pH を適宜調整したが、標準的には、 Fe^{2+} イオン濃度 : 7 mM (390 mg/L)、pH 1.9 になるように設定した。重金属イオンを添加するときは、重金属 (Cu、Ni、Zn、Mn、Al) の混合溶液①または② (表 4) をフィルター滅菌後に所定の濃度になるように TSB 硫酸培地に加えた。

TSB 塩酸培地の調製は、表 5 に示した溶液を用いて TSB 硫酸培地と同様に行った。重金属イオンの添加試験では重金属混合溶液③ (表 6) を使用した。

培養液中の残存 Fe^{2+} イオン濃度は α -フェナントロリンを用いた比色法か 1/40 N 過マンガン酸カリウム溶液を用いた酸化還元滴定法により定量し、 Fe^{2+} 酸化速度を算出した。

表 2 TSB 硫酸培地の組成

溶液 I	硫酸アンモニウム	1250 mg
	硫酸マグネシウム七水和物	500 mg
	トリプチックソイ (Difco 製)	250 mg
	微量金属塩溶液 (表 3 参照)	2 mL
	蒸留水	1 L
溶液 II	硫酸第一鉄七水和物	970 mg
	硫酸(158~350 mM)	10 mL
溶液 III	リン酸水素二カリウム	500 mg
	蒸留水	100 mL

表 3 微量金属塩溶液の組成

塩化カルシウム二水和物	3.7 g
ホウ酸	2.5 g
塩化マンガン四水和物	0.87 g
塩化鉄六水和物	1.0 g
硫酸亜鉛七水和物	0.44 g
モリブデン酸ナトリウム二水和物	0.29 g
硫酸銅五水和物	5.0 mg
蒸留水	1 L

※1 N 水酸化ナトリウムで pH7.0 に調整

表 4 重金属混合液の組成 (TSB 硫酸培地添加用)

重金属混合液①					
金属塩濃度	CuSO_4	NiSO_4	ZnSO_4	MnSO_4	
(mM)	250	250	250	250	
重金属混合液②					
金属塩濃度	CuSO_4	NiSO_4	ZnSO_4	MnSO_4	AlCl_3
(mM)	200	200	200	200	200

表 5 TSB 塩酸培地の組成

Solution I	塩化アンモニウム	1250 mg
	塩化マグネシウム六水和物	450 mg
	硫酸マグネシウム七水和物	50 mg
	トリプチックソイ (Difco 製)	250 mg
	微量金属塩溶液 (表 3 参照)	2 mL
	蒸留水	1 L
Solution II	塩化第一鉄四水和物	696 mg
	塩酸(316~700 mM)	10 mL
Solution III	リン酸水素二カリウム	500 mg
	蒸留水	100 mL

表 6 重金属混合溶液の組成 (TSB 塩酸培地添加用)

重金属混合溶液③				
金属塩濃度	CuCl ₂	NiCl ₂	MnCl ₂	AlCl ₃
(mM)	250	250	250	250

2) 単離株の分類同定及び集積培養系の細菌群集解析

単離株及び集積培養系の培養後に遠心分離 (10,000 × g、10 分、8°C) により菌体を集菌し、市販の DNA 抽出精製キット (ISOIL for Beads Beating、ニッポンジーン) を用いて DNA 抽出を行った。操作はキットのプロトコールに従った。抽出した DNA は適宜希釈後、27F/1492R プライマーセット (表 7) を用いて 16S rRNA 遺伝子領域を PCR 増幅させた。単離株から得られた DNA 断片は、秋田県立大学生物資源科学部バイオテクノロジーセンターにて塩基配列を解析した。その後、MEGA (ver. 6)を用いて近隣接合法で系統樹を作成し、帰属分類群を決定した。

集積培養系の培養菌体では、PCR 後の増幅断片を TA-クローニングして作製したクローンライブラリーを解析することにより、構成細菌の群集構造を調べた。本ライブラリーの作製は TOPO® - TA-クローニングキット (Life Technologies) を用いて行い、その中から無作為に 49 クローンを選抜して塩基配列を解析した。

表 7 本研究で用いたオリゴヌクレオチドプライマー

プライマー	塩基配列
27f	5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3'
519f	5'-CAGCMGCCGCGGTAATWC-3'
1099f	5'-GYAACGAGCGCAACCC-3'
520r	5'-ACCGCGGCTGCTGGC-3'
1492r	5'-ACGGYTACCTTGTTACGACTT-3'

3) バイオリーチング試験

a. 廃電子基板試料

本実験では、パソコンなどを由来とする廃電子基板と家電製品などを由来とする廃電子基板を用いた。

i パソコンなどの廃電子基板：各種のパソコンのプリント回路板を中心とした基板混合物であり、あらかじめ 20 mm 以下程度まで粉砕された廃基板を入手した。廃電子基板から、カッティングミルで粉砕不可能なほど大きな金属塊を目視・手選により取り除いたものをパソコン廃電子基板とした。

ii 家電製品などの廃電子基板：各種の大型家電製品のプリント回路板を中心とした基板混合物であり、あらかじめ 150 mm 以下程度まで粉砕された廃電子基板を入手した。カッティングミルで粉砕不可能なほど大きな金属塊、厚いゴムなどを目視・手選により取り除いた試料を家電廃電子基板とした。

4 mm のふるいでふるい分けし、4 mm 以上の試料はカッティングミル(SM200、Retsch)により 4 mm 以下に粗粉砕した。次に粒度 4-2 mm、2-1 mm、1-0.5 mm、0.5-0.25 mm 及び 0.25 mm 以下の 5 種類に分粒し、選別及び組成分析に供した。そして四分法を用いてサンプリングし、硝酸及び王水で 2 段階溶解し、希釈して、ICP 発光分光分析装置 ICPE- 9000(島津製作所)で主な成分を分析した。また、超遠心粉砕機 (ZM200、Retsch) を用いて、ローターの回転数 16000 rpm で 4 mm 以下に粗粉砕した試料を微粉砕 (スクリーン 0.5 mm) し、バイオリーチングに供した。

粉砕、選鉱方法の確立のための研究方法は 4) で記載する。

b. バイオリーチング試験

バイオリーチング試験は 2 L 容ジャーファーメンター装置 (高杉製作所; 型式 TS-M2L、図 3) を用い、pH、温度、通気攪拌速度を制御しながら行った (通気速度: 1.3~1.4 L/分、攪拌速度: 90~100 rpm)。バイオリーチング試験の概要を図 4 に示す。ジャーファーメンター内に滅菌済み TSB 硫酸培地 (Fe^{2+} : 7 mM、pH1.9) 1 L を入れ、供試微生物を植種後、所定の培養条件下で 3 日間前培養を行った。その後、乾熱滅菌した廃電子基板粉砕試料を 10 g/L ずつ投入してバイオリーチング試験を開始した。12 時間毎に培地中の酸化還元電位 (ORP) を測定するとともに、採水を行い、1%硝酸で適宜希釈後、ICP 質量分析装置 (ICP-MS; Thermo Fischer X-Series II)、または ICP 発光分光分析装置 (ICP-OES; Thermo Fischer iCAP6000) を用いて浸出金属濃度を定量した。

バイオリーチング後の廃基板試料の残渣は試験終了時に回収し、残存する金属を王水で分解した (室温で一晩浸漬後、110~120°C で 2 時間加熱)。分解液は GF/F フィルター(Whatman)で吸引ろ過した後、ろ液を 1%硝酸または塩酸で適宜希釈し、金属濃度を定量した。

バイオリーチングによる各金属の浸出率は次式により求めた。

$$\text{浸出率(\%)} = \frac{\text{時間}t\text{における浸出液中の金属含量(g)}}{\text{試験終了時の浸出液中の金属含量(g)} + \text{残渣中の金属含量(g)}} \times 100$$

バイオリーチング前後の試料の表面形状は透過型電子顕微鏡 (SEM、JSM-6320F (JEOL)) を用いてオスミウムプラズマコート処理後に加速電圧 5 kV で観察した。また幾つかの試料はカーボン真空蒸着後に、JEOL JSM-5300LV (20 kV) で SEM 観察するとともにエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 装置 (EX54010BE、JEOL) を用いて主要元素の組成を分析した。



図3 ジャーフェルメンター装置

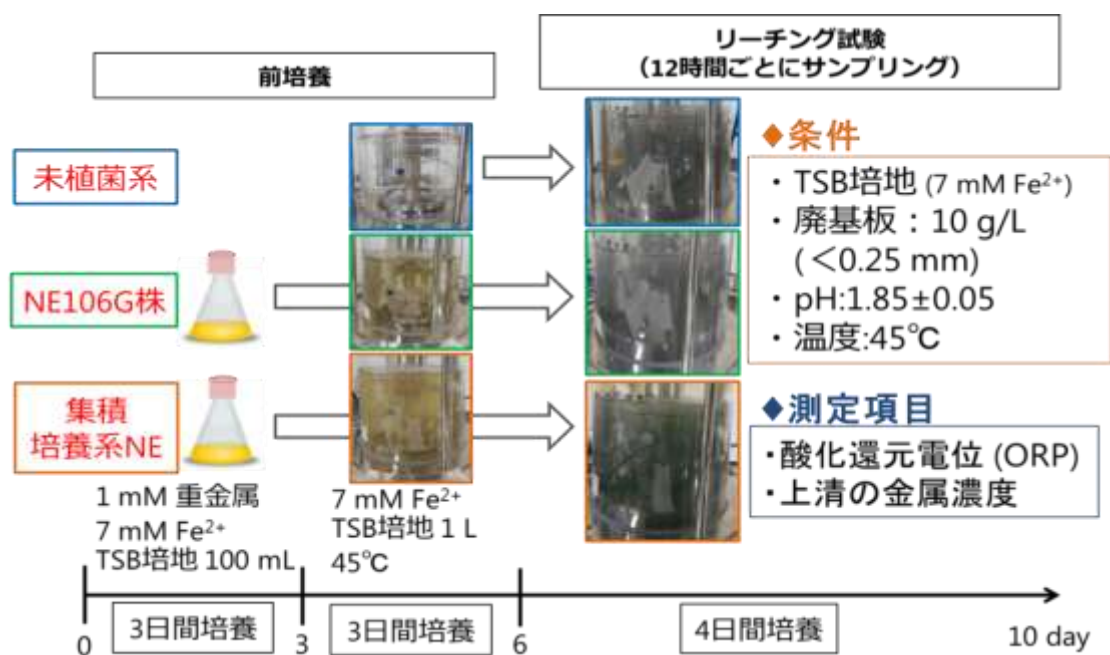


図4 バイオリーチング試験概要

4) 廃電子基板の粉碎・選鉱方法

比重の高い金属素材と比重の低い非金属素材の分離は風力（比重）選別法で行った。風力選別にはエアテーブル選別機（VT-135型、TRIPLE/S DYNAMICS社製）を用いて、選別に最適な粒度、1-2 mm、2-4 mm

及び 0.5-1 mm の試料を選別した。選別で得られた低比重の産物を尾鉱とし、高比重の産物を精鉱とした。また、廃電子基板の金属単体分離度の向上及び風力選別成績の向上のために、粗粉碎した試料をさらに超遠心粉碎機で粉碎し、0.5 mm 以上の試料をエアテーブルで選別した。なお、風力選別成績を向上させるために、選別尾鉱及び精鉱を再度超遠心粉碎し、篩い分けして、篩上試料をエアテーブルで再選別した。必要に応じてこの粉碎・篩い分け・エアテーブル選別を繰り返して、多段粉碎—多段選別のプロセスで行った。最後の選別尾鉱を最終尾鉱とし、各段階の精鉱合計を最終精鉱とした。篩下をバイオリーチング試料とした。粉碎は粉碎機の回転数 10000 rpm～16000 rpm で行った。

また、ドラム型磁力選別機（5000 ガウス、REX 12X12、ERIEZ MAGNETICS JAPAN）で磁性金属と非磁性物との分離を行った。磁着物を精鉱とし、非磁着物を尾鉱とする。また、必要に応じて尾鉱あるいは精鉱を 1～2 回再選別した。

5) バイオリーチング残渣からの金属の分離・濃縮法

バイオリーチングの残渣から酸で化学的に浸出した貴金属 Ag、Au、Pd、レアメタル Bi、Mo、Sb などを回収することを目指し、本研究ではその基礎実験として、活性炭吸着法及び溶媒抽出法を用いたモデル浸出液からの貴金属及び非貴金属の回収効果を検討した。

a. 材料

モデル浸出液：化学分析用の金属標準液を所定の濃度に希釈し、モデル浸出液として使用した。Ag、Al、Au、Bi、Co、Cu、Fe、Mo、Ni、Pb、Pd、Sb、Sn 及び Zn の 14 金属を対象とした。

吸着剤：粉末状活性炭（150 μm 以下、関東化学株式会社製）

抽出剤：表 8 に示した抽出剤を使用した。

表 8 使用した抽出剤

分類	抽出剤名称	分子式
酸性抽出剤	D2EHPA	$C_{16}H_{35}O_4P$
	PC-88A	$C_{26}H_{20}N_2O_2$
塩基性抽出剤	TOA	$C_{24}H_{51}N$
	TOMAC	$C_{25}H_{54}ClN$
中性抽出剤	TBP	$C_{12}H_{27}O_4P$
	MIBK	$C_6H_{12}O$
	DBC	$C_{12}H_{26}O_3$
	DOS	$C_{16}H_{34}S$
	DHS	$C_{12}H_{26}S$

希釈剤：ケロシン

逆抽出剤：亜硫酸ナトリウム、チオ尿素、硝酸

pH 調整剤：NaOH、HCl、HNO₃ の水溶液

b. 吸着実験

吸着実験の概念図を図 5 に示す。所定の濃度に希釈したモデル浸出液 50mL に所定量の吸着剤を添加し、マグネティックスターラーを用いて 500 rpm で 30 分間攪拌し、吸着を行った。その後シリンジフィルター (0.2 μm) を用いてろ過を行い、ろ液中の金属残量濃度を ICP 発行分光分析装置 (ICPE-9000) で分析した。

c. 溶媒抽出実験

溶媒抽出実験の概念図を図 6 に示す。所定の濃度に希釈したモデル浸出液を水相とした。また、抽出剤と希釈剤を所定の割合で混合した溶液を有機相とした。20 mL の有機相に 20 mL の水相を加え、マグネティックスターラーを用いて 500 rpm で 10 分間攪拌し、金属イオンの抽出を行った。その後分液ロートに移し 5 分程度静置し、有機相と水相を分離させた。また、洗浄後の有機相に逆抽出液 20 mL を加え、マグネティックスターラーを用いて 500 rpm で 10 分間攪拌し逆抽出を行い、金属イオンを水相に移した。その後分液ロートに移し 5 分程度静置し、水相と有機相を分離させた。抽出・逆抽出後の水相の金属濃度を ICP で分析した



図 5 吸着試験の概念図

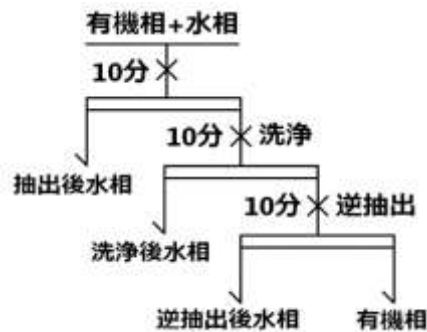


図 6 抽出・洗浄・逆抽出実験の概念

6) バイオリーチングによる銅リサイクルのライフサイクルアセスメント (LCA 調査)

a. 調査の対象と目的

近年日本の銅のリサイクル率が 13%程度まで上昇しているが、依然として銅精錬の主な原料は銅精鉱である。一般的に金属リサイクルの場合の環境負荷は精鉱から精錬する場合より小さいと言われているが、生産の技術などにより逆になる場合もある。そこで、バイオリーチングを用いて廃電子基板から有価金属をリサイクルした場合の環境負荷を CO₂ 排出量とエネルギー消費量で評価するとともに、現状のリサイクルや鉱石からの銅生産による環境負荷量と比較することとした。

銅鉱石からの電気銅生産は採鉱、選鉱、精錬において多種多様な方法があるが、よく用いられている生産方式を用いて LCA 評価するのが一般的である。そこで、金属銅生産の LCA 評価は、鉱石からの乾式精錬、廃電子基板からの乾式精錬及びバイオリーチング・湿式製錬、の 3 つのシナリオで行った。その概要を図 7 に示す。本研究では、銅生産において、副産物、リサイクル材料による環境負荷の配分 (銅の環境負荷からの控除) は行わないこととした。また、廃基板の主要金属である銅を調査対象とし、銅を主産品として生産する場合のデータを使用した。機能単位は電気銅 1 kg とする。

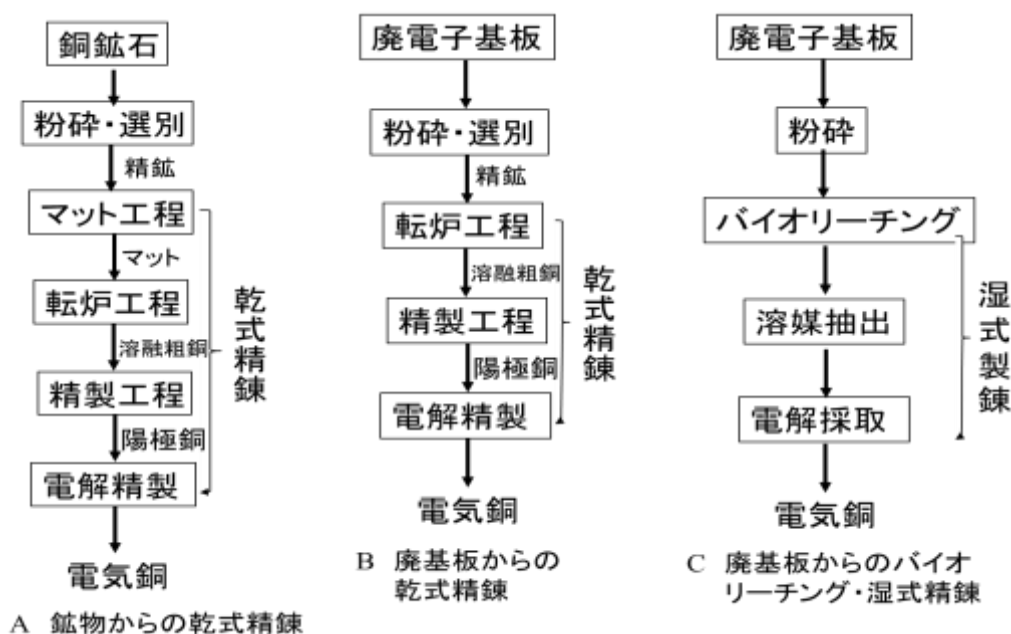


図7 電気銅の生産プロセス（シナリオA～C）

b. 銅生産のインベントリ

i 鉱石からの乾式精錬

国内外の研究者による電気銅の LCA 評価は多数報告され、主に二酸化炭素の排出量及びエネルギー消費量が推定されてきた。しかし、二酸化炭素の排出量の試算結果は $0.67\sim 19.5 \text{ kg-CO}_2/\text{kg-Cu}$ と報告されており⁷⁻¹²⁾、大きなばらつきがある。これは各ケースにおけるシステム境界の違いや、鉱山の規模、銅鉱石の品位、生産技術のレベルの違い、各国の電力消費による二酸化炭素排出原単位などの違いによると考えられる。一般的に電気銅の二酸化炭素の排出原単位は、日本の場合は平均で $3.5 \text{ kg-CO}_2/\text{kg-Cu}$ 、国外では平均で $5.5 \text{ kg-CO}_2/\text{kg-Cu}$ と言われている。近年報告されている国内の銅生産の LCA 評価結果は $1.9\sim 2.5 \text{ kg-CO}_2/\text{kg-Cu}$ に集中しているが、主な輸入先である南米などの銅鉱山の銅精鉱品位が高いこと、水力発電の比率が高い国において電力の二酸化炭素排出原単位が低いこと、一部分の材料消費量を収集できず計上していないために、排出原単位が低い値になっていると考えられる。本研究では、採鉱・選鉱・乾式精錬の工程をシステム境界とする。精錬は自溶炉、転炉、電解精錬のプロセスで生産することとした。採鉱・選鉱・輸送については、安達ら⁸⁾のデータを参考して、その中の「鉱山」部分のデータを引用し、採鉱、選鉱の材料消費量も概算して計上した上で評価した。銅精錬については、成田ら⁹⁾のデータを参考にした。なお、廃電子基板からの銅のリサイクルの評価において、銅以外の金属のリサイクルによる環境負荷の配分は考慮しないこととしたので、鉱石からの銅生産においても副産物（硫酸、金など）による環境負荷の配分は考慮しなかった。電気銅生産の全過程における環境負荷を銅の環境負荷とした。

銅精鉱から 1 kg の電気銅を生産するのに必要な原料は図 8 に示す。また全てのシナリオにおいて、エネルギー消費に伴う二酸化炭素排出原単位は表 9 に示した数値を使用した。資源、材料、薬品に関する二酸化炭素排出原単位及び電力消費原単位は文献⁹⁻¹²⁾のデータを使用し、その中がないデータについては工業価格に比例していると仮定して算出した。なお、工場建物などの設備は評価の対象外としている。



図 8 銅精鉱からの電気銅生産における原料バランス

表9 エネルギー消費に伴うのCO₂排出原単位

資源、エネルギー	CO ₂ 排出原単位	単位
重油	3.34	kg-CO ₂ /kg
LPG	3.12	kg-CO ₂ /kg
コークス	4.37	kg-CO ₂ /kg
石炭	2.38	kg-CO ₂ /kg
電力	0.55	kg-CO ₂ /kWh

ii 廃電子基板からの乾式精錬

廃電子基板には銅、金、銀、パラジウムなどの有価金属が含まれているが、本研究ではバイオリーチングで主として浸出した銅を対象金属とした。また現状では、廃電子基板は銅鉱石精鉱とともに自溶炉の精錬原料として利用しているが、ここでは銅精錬原料の全量を廃電子基板とし、転炉工程から電解精錬までは乾式精錬による銅鉱石からの精錬工程と同じプロセスを経ると仮定した。

LCA 評価におけるシステム境界は、図7のシナリオ B に示した廃電子基板を収集した後の輸送から電解精錬までのプロセスとした。廃電子基板の収集は様々なルートで行われているため、本研究では消費者から収集場所までの輸送は対象外とした。また、廃パソコンから手で分解して廃電子基板を取り出す作業も対象外とする。さらに評価時には以下の仮定を設定した。

- 収集拠点からリサイクル工場までの輸送は4tトラック、積載率75%で輸送距離100kmとする。
- 廃電子基板は粗粉碎装置で20mm以下に粉碎した後、カッティングミルで4mm以下に粉碎して選別に供する。
- 選別は風力選別装置であるエアテーブルで行い、主に金属である高比重の産物を精鉱とし、主に樹脂類である低比重の産物を尾鉱とする。また、一回の選別だけでは精鉱の銅品位はまだ低く、尾鉱に損失している銅も多いため、尾鉱を3段、精鉱を2段の多段粉碎、多段選別のプロセスを用いることとする。
- 多段粉碎・選別においては超遠心粉碎装置を用いて、2mm以下に粉碎する。また、0.2mm以下の粉末部分は湿式比重選別で行うとする。選別プロセスの結果は実験の結果を参考にして、供試料の銅品位を20%とし、精鉱の回収率を90%、その品位を60%銅とする。
- 設備の処理量、エネルギー消費量は設備の仕様書のデータで算出し、設備の建設、メンテナンス及び消耗部品の補充に伴うエネルギー消費は対象外とする。

iii 廃電子基板からのバイオリーチング及び湿式精錬

廃電子基板からの乾式精錬のシナリオと同様に銅を対象金属として、LCA 評価のシステム境界は図9に示す範囲とした。すなわち、廃電子基板を収集した後の輸送、粉碎、バイオリーチング、溶媒抽出及び電

解採取である。また、乾式製錬と同様に廃パソコンの収集、廃パソコンから廃電子基板の取り出す作業は対象外とし、輸送はシナリオ B と同様であると仮定した。バイオリーチングに関しては次の条件を設定した。

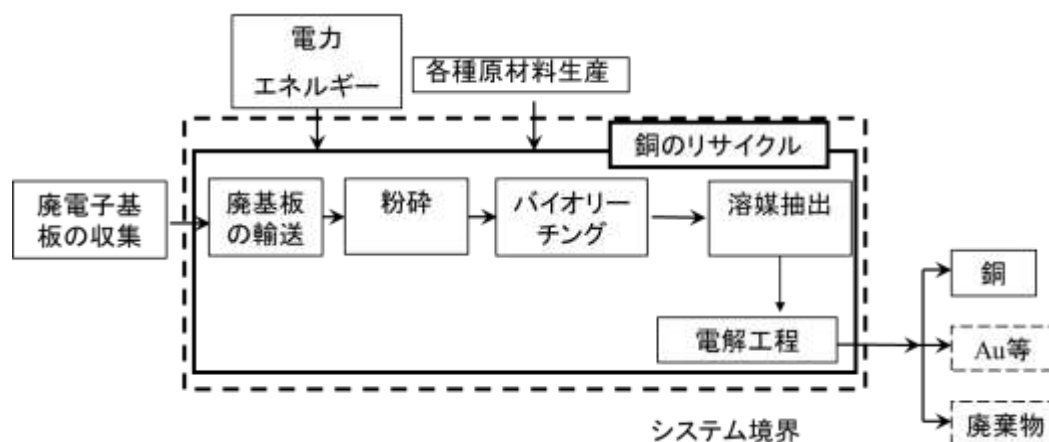


図9 廃電子基板からのバイオリーチング/湿式製錬による銅回収
—LCA 調査のシステム境界

- バイオリーチング試料は選別なしで粉碎するだけとする。粉碎は粗粉碎装置で 20 mm 以下に粉碎してからカッティングミルで 2 mm 以下に粉碎し、最後に超遠心粉碎装置で 0.5 mm 以下に微粉碎してバイオリーチング試料として供する。
- バイオリーチングにはリアクターを用いた攪拌浸出法と堆積層に対して浸出液を散水するヒープリーチング (Heap Leaching) 法がある⁹⁾。本研究では攪拌浸出法を実験的に検討するが、LCA 評価では両手法による金属回収について試算する。
- 攪拌浸出法においては、本研究でのバイオリーチング実験の成果をベースとして以下の仮定を設定した。1000 L の反応槽を想定して、1 バッチ 3 日間、45°C の条件にて、反復回分方式で運転する。1 バッチ終了後に浸出液を 80% (800 L) 引き抜いて、新しい培地 800 L とともに廃電子基板粉体を投入し、再び 3 日間、45°C、1000 L の条件でバイオリーチングを行う。初回は微生物の培養を行うが、2 回目以降はリアクター内に 20% 培養液が残存するため特に微生物の培養時間は設けないこととする。攪拌機は連続運転ではなく断続的とし、運転時間は 1 バッチに必要な時間の 10% (=0.3 日) に設定する。保温に必要なエネルギーは断熱材 t100 (厚み 100 mm、放熱損失係数 $Q=20 \text{ W/m}^2$) の使用を仮定して算出する。なお、廃電子基板粉体の 1 バッチ当たりの投入量は細菌の金属耐性を考慮して 40 kg/1000 L とし、銅浸出率は 90% として算出する。
- ヒープリーチング法においては、粉碎した試料を 10 m 正方、高さ 2 m に堆積し、微生物培養液を 5 m³/h、30 日間、上部から散水し、銅浸出を行うこととする。銅の浸出率は 90% と仮定する。

バイオリーチング後の浸出液からの銅の回収は沈殿法、溶媒抽出法などがあるが、本研究では溶媒抽出による濃縮と、濃縮液からの電解採取による電気銅生産 (SX-EW 法) によるものとして評価した。溶媒抽出は pH 2 で、2 段抽出/2 段逆抽出により行い、回収率を 98% とした。バイオリーチング液の銅濃度は、使用する微生物の金属耐性をふまえて 10 g-Cu/L とし、逆抽出液の銅濃度は 70 g-Cu/L に設定した。また、電解採取時の電流効率は 90% として、溶媒抽出、電気採取に関する文献¹³⁾を参考にして計算した。

(2) 廃電子基板等の浸出液からの有用金属回収技術の開発

1) バイオマンガン酸化物 (BMO) の調製法

マンガン (Mn) 酸化真菌 *Acremonium strictum* KR21-2 株の培養により、生物学的に生成したマンガン酸化物 (バイオマンガン Mn 酸化物、以下 BMO と略す) を研究に用いた。培地には、1 mM Mn^{2+} イオン (55 mg/L) を含む pH 7.0 の HAY 液体培地¹⁴⁾ を使用した。HAY 液体培地の組成は、20 mM HEPES 緩衝液 (pH 7.0)、150 mg/L 酵母エキス、3mM 酢酸ナトリウム、200 μ M $MgSO_4$ 、2 mL/L 微量金属溶液 (50 μ M $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、3.0 μ M $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、2.4 μ M $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 、80 μ M H_3BO_3 、8.8 μ M $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 、0.04 μ M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、7.4 μ M $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) である。オートクレーブ滅菌後、 K_2HPO_4 ストック溶液と $MnSO_4$ ストック溶液を各々最終濃度 30 μ M、1 mM となるように加えた。KR21-2 株の孢子懸濁液を植種し、25°C で 72 時間振とう培養し、BMO を形成させた。得られた BMO は 20 mM HEPES 緩衝液で洗浄した後、実験に供した。

2) BMO による模擬排水からの金属回収

調製した BMO を用いて、pH6.0 における希土類元素イオン (La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Y^{3+})、pH7.0 及び pH6.0 (20 mM Na_2SO_4 共存) における遷移金属イオン (Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+}) の吸着実験を行い、回収率を求めた。希土類元素イオンでは硝酸塩を添加した HEPES 緩衝溶液 (pH7.0) で、遷移金属イオンでは塩化物 (Ni 、 Co) または硫酸塩 (Zn) を添加した、20 mM Na_2SO_4 含有 HEPES 緩衝溶液 (pH7.0) もしくは MES 緩衝溶液 (pH6.0) を用いた¹⁵⁾。上清を採取し、2% 硝酸を用いて希釈して、ICP 発光分光分析装置 (ICP-AES、VARIAN 730-ES) を用いて金属イオン濃度の測定を行った。

BMO による Mn^{2+} 酸化反応の pH 依存性を調べるために、BMO を 1 mM Mn^{2+} を添加した HEPES 緩衝溶液 (pH7.0)、もしくは MES 緩衝溶液 (pH5.5、6.0、6.5) に加えて振とうした。経時的に上清を採取するとともに、24 時間毎にナイロンメッシュで BMO を回収し、新しい溶液に移して再度振とうした (計 3 回)。

3) BMO による廃電子基板の浸出液からの金属回収

a. 浸出液の中和処理

バイオリーチング後の浸出液 (原液、pH 1.9) は水酸化ナトリウムを用いて pH4.0、5.0、6.0、6.5 または 7.0 になるように中和してから、BMO による金属回収試験に供した。中和処理で形成した沈殿物 (水和物) を遠心分離 (8,000 \times g、15 分) と GF/F ガラスフィルターでろ過することにより取り除き、中和浸出液を取得した。中和前後の溶存態金属イオンを測定し、中和反応によって不溶化した金属量を求めた。

b. 中和処理液からの金属回収 (バッチ回収)

中和処理後の浸出液に所定の pH の MES 緩衝液 (20 mM) を添加した後、BMO を加えて室温で振とうした。12 時間ごとに BMO を交換し、上清中の金属イオン濃度を ICP-AES にて測定した。

c. 中和処理液からの金属回収 (カラムを用いた連続通水試験)

中和処理後の浸出液中に含まれる Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 及び Cu^{2+} イオンを対象として、BMO を充填したカラムによる回収試験を行った (図 10)。乾燥重量として約 40 mg の BMO をガラス製カラム (内径 1 cm、高さ 10 cm) に充填したものをを用いるとともに、比較のため、陽イオン交換樹脂 DOWEX 50W x 8 (200~

400 mesh、H⁺型、乾燥重量として 50 mg) を同ガラス製カラムに充填したものを用いた。これらのカラムは、20 mM HEPES 緩衝液を流速 5 mL/分で 50 mL 以上通水してコンディショニングを行った後、中和処理浸出液を流速 2 mL/分で通水した。一定時間毎に溶離液を採取し、残存する金属イオン濃度を測定して積算回収量を求めた。

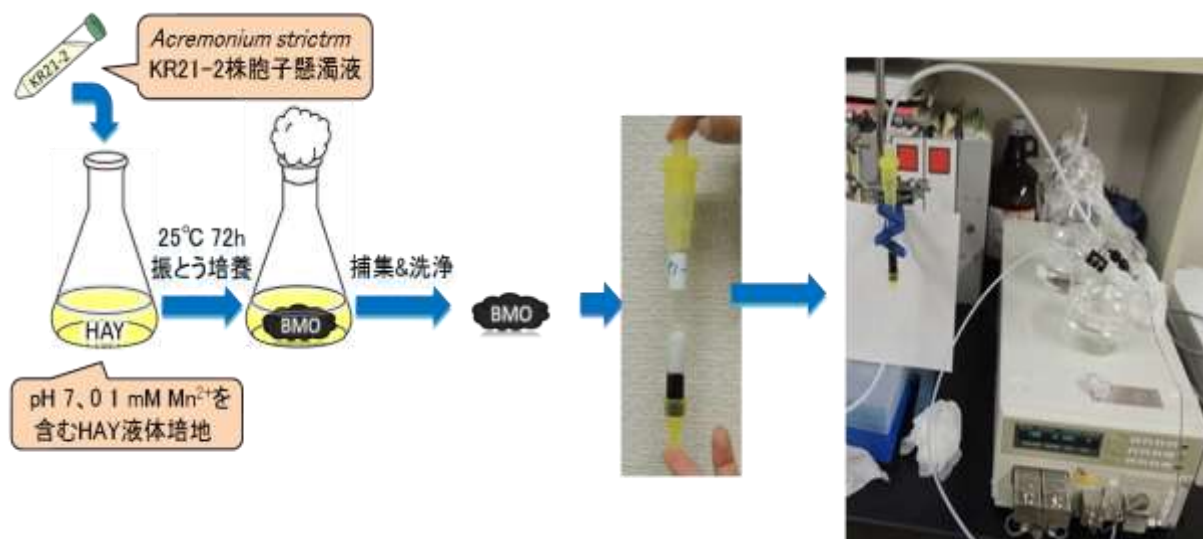


図 10 BMO 充填カラムの作製と連続通水試験

(3) 有用金属回収に関わる有用微生物の遺伝子情報基盤の整備

1) 全ゲノム解析法

a. 培養菌体からの DNA の抽出

好酸性鉄酸化細菌 GJ-E10 株と NE106G 株の培養菌体から、以下の方法により DNA 抽出を行った。遠心分離により集菌した後、TE 緩衝液 (10 mM トリス/1 mM EDTA、pH 8.0) に懸濁した。そこに 10% ドデシル硫酸ナトリウムを加えて 0.5% SDS 溶液とし、さらに 100 µg/mL となるように Proteinase K を加えて 37°C で 1 時間反応させた。次に 10 mg/mL の RNase A を 5 µL 加えてさらに 37°C で 10 min 反応させた。反応後、5M 塩化ナトリウム溶液 100 µL、10% セチルトリメチルアンモニウムブロミド/0.7 M 塩化ナトリウム溶液を 80 µL 加えて 65°C で 10 min 反応させた。その後クロロフォルム抽出、フェノール/クロロフォルム抽出を行い、最後にイソプロピルアルコールで DNA を沈殿させて回収した。

b. 次世代シーケンサーでのゲノム配列解析

イルミナ社の HiSeq 1000 と MiSeq、ロシュ社の 454 GS-Junior、パシフィックバイオサイエンス社の PacBio RS II の 4 台の次世代シーケンサーを使用した。HiSeq 1000 と MiSeq、454 GS-Junior は秋田県立大学バイオテクノロジーセンターにて、パシフィックバイオ社の PacBio RS II はタカラバイオ株式会社に解析を依頼した。

GJ-E10 株の解析ではまず HiSeq 1000 で配列を取得した (図 11)。100 塩基の ペアエンド 解析を行い、クオリティーコントロールを通過した配列が 1 億 6 千万配列あった。全塩基数は約 160 億塩基であった。

次にロシュ 454 システムにおいては、8 kb の大きさのメイトペアライブラリーを作成して両側から 500 塩基程度の配列を 1 回の稼働で解析した。得られた配列のうちクオリティーコントロールを通過した配列は約 21 万 8 千で、合計 9 千万塩基を得た。さらに PacBio RS II で解析を行った。ここでは 14 kb のライブラリーを 4 つのセルを使って配列解析を行い、平均鎖長 2,400 塩基の配列を約 55 万配列使用した。

NE106G のゲノム配列解析においても同様の手法を用いた。18 kb のライブラリーをパシフィックバイオ社の PacBio RS II により解析し、平均 7.7 kb のサイズの配列を約 14 万 6 千配列得た。さらに MiSeq システムで 300 塩基のペアエンド解析を行い、配列データを取得した。

c. アセンブルと全ゲノムの再構築

GJ-E10 株のアセンブル操作によるゲノム配列の再構築は以下のように行った (図 11)。まず、イルミナ社 HiSeq 1000 のデータは単独で Velvet ソフトウェアを用いてアセンブルした。そのデータにロシュ GS Jr のデータを加えて CLC Genomic Workbench を使用してデータの統合を行った。一方、PacBio RS II のデータは専用の HGAP (hierarchical genome assembly process) ソフトウェアを使用してアセンブルを行った。その結果と HiSeq1000 及び GS Jr の配列情報をもとに完全長アセンブルを行った (図 11)。さらに、一部の不明配列 (GJ-E10 株では 22 箇所) に関しては、CLC Genomic Workbench を使用して PCR プライマーを設計し、実際に配列部分の DNA を取得して秋田県立大学バイオテクノロジーセンターにてサンガー法で詳細配列解析を行った。

NE106G 株のアセンブルも同様に行った。PacBio RS II のデータを HGAP でアセンブルし、その後 MiSeq を用いてデータ補完を行った。さらに 10 箇所の不明配列に関してサンガーシーケンスを実施した。

2) ゲノム配列からの機能遺伝子の特定

それぞれのゲノム配列から遺伝子部分を GLIMMER ソフトウェアにより推定し、それぞれからアミノ酸配列を得た。それらのアミノ酸配列をデータベース MiGAP (Microbial Genome Annotation Pipeline) で照合し、遺伝子の機能を特定した。さらに KEGG により代謝システムの推定も行った。

さらに、機能が特定された遺伝子について、GJ-E10 株と NE106G 株で比較検討し、両株間で相当する遺伝子が存在するかどうか調査解析した。その際には、遺伝子 DNA 配列をタンパク質のアミノ酸配列に翻訳し、その配列同士を総当りで BLAST 解析することによって相同性を検索した。

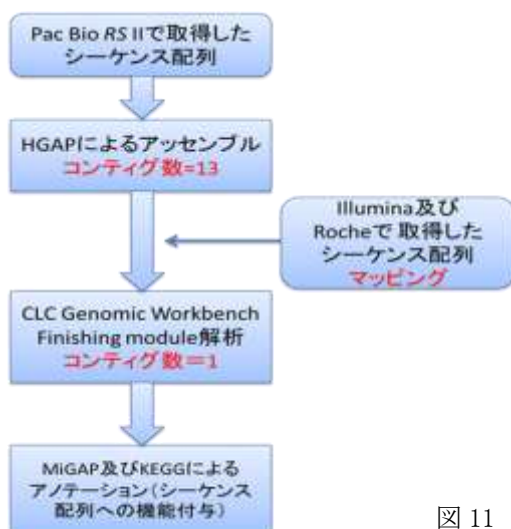


図 11 全ゲノム解析法の概要

4. 結果及び考察

(1) 廃電子基板等のバイオリーチング技術の開発

1) バイオリーチングに適した微生物特性について—文献調査による考察

表 1 に示したように、パソコンやテレビ等の廃電子基板を対象としたバイオリーチングでは主として好酸性鉄酸化細菌である *A. ferrooxidans* が用いられ^{2,3)}、*Sulfobacillus thermosulfidooxidans* など他の菌種では知見が非常に限定的である。

一方で、既往研究の調査から、廃電子基板のバイオリーチングに大きな影響を及ぼす主要な因子として、次の 2 点が挙げられた。

■ 供試試料の粒径及び添加濃度

■ Fe²⁺イオン添加濃度

供試試料の粒径及び添加濃度の影響に関して、廃電子機器等のバイオリーチングではターゲットとなる金属を表面に露出させる必要がある。廃電子基板では樹脂等の内部に存在する金属も多いため、微生物または浸出剤 (Fe³⁺、H⁺) との接触効率を上げるために、多くの研究で 0.5 mm 以下の粒径となるように廃電子基板を微粉砕している。*A. ferrooxidans* または *A. ferrooxidans*/*A. thiooxidans* 混合培養系において、粒径 0.35 mm 以下の粉砕試料 (添加濃度: 7.8 g/L) では Cu、Pb 及び Zn の浸出率は 5 日間で各々 89% に達したが、粒径 0.5~1 mm の試料では 70% 程度の浸出率に留まった¹⁶⁾。廃電子基板から金属部分を選別し粉砕した試験では、粒径が 60~40 メッシュ (0.25~0.42 mm) よりも 80~60 メッシュ (0.18~0.25 mm) の方がバイオリーチングの浸出速度は速く、Cu 浸出率は 2 日で 97% と非常に高かった¹⁷⁾。一方で、80 メッシュ (0.18 mm) 以下に粉砕した試料では逆に金属浸出率が顕著に低下し、80 メッシュ以下の試料では過剰に浸出した金属イオンが好酸性鉄酸化菌の増殖を阻害した可能性が報告されている¹⁷⁾。さらに、試料の添加濃度を 4 g/L から 16 g/L に増加させても Cu 浸出率が顕著に低下することが示されている。同様の影響は、他のバイオリーチング試験¹⁸⁾でも観察されている。

次に、Fe²⁺イオン添加濃度の影響に関して、好酸性鉄酸化菌によるバイオリーチングでは、異化代謝の基質及び浸出剤として Fe イオンの供給が非常に重要である (図 1)。バイオリーチングにおける金属浸出は Fe²⁺イオンの添加濃度に大きく依存する^{17,19,20)}。既往研究では、高い金属浸出率を得るため、概ね 3~15 g/L と非常に高濃度の Fe²⁺イオンを添加している (表 10)。例えば、*A. ferrooxidans* を含む混合培養系 (pH 1.7、35°C、4 日間) において、8 g/L Fe²⁺添加時には 89% の Cu 浸出率が得られたが、4 g/L 及び 1 g/L では各々 80%、60% に低下することが報告されている²⁰⁾。また高濃度で Fe²⁺イオンを添加した試験において、時間の経過とともに赤褐色の酸化鉄 (ジャロサイト) が析出することが報告されている¹⁷⁾。高濃度で添加した Fe²⁺イオンの一部は酸化鉄として析出し、バイオリーチングの酸化剤として有効に機能できていないと推察される。さらにこの場合には、酸化鉄の沈積物がバイオリーチング後の残渣に混入するため、残渣からさらに金属回収を行う場合は考慮する必要がある。

表 10 好酸性鉄酸化細菌を利用した廃電子基板のバイオリーチング (既往研究)

供試微生物	浸出 (培養) 条件	浸出効率	参考文献
<i>S. thermosulfidooxidans</i> 及び好酸性従属栄養細菌の混合培養系	Fe ²⁺ 添加濃度: 2.8 g/L 初期 pH: 2.0 温度: 45°C 試験時間: 18 日	Cu 89%; Ni 81%; Al 79%; Zn 83%	21

<i>A. thiooxidans</i> 及び <i>A. ferrooxidans</i> の混合培養系	Fe ²⁺ 添加濃度：4.4～9 g/L 初期 pH：2.5 温度：28°C 試験時間：5 日	Cu、Pb、Zn 89%	16
<i>A. ferrooxidans</i>	Fe ²⁺ 添加濃度：6.7 g/L pH 1.5-2.0 (制御) 温度：30°C 試験時間：2 日	Cu 99%	19
<i>A. thiooxidans</i> 及び <i>A. ferrooxidans</i> の混合培養系	S ⁰ 添加濃度：5 g/L Fe ²⁺ 添加濃度：4.4 g/L 初期 pH：1.5 温度：32°C 試験時間：10 日	Cu 94%; Ni 89%; Pb 86%; Zn 90%	22
好酸性鉄酸化菌の集積培養系	Fe ²⁺ 添加濃度：12 g/L 初期 pH：2.0 温度：30°C 試験時間：2～4 日	Cu 97%; Al 88%; Zn 92%	17
<i>A. thiooxidans</i> 、 <i>A. ferrooxidans</i> 及び <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> の混合培養系	Fe ²⁺ 添加濃度：1～8 g/L pH 1.7 (制御) 温度：35°C 試験時間：4 日	Cu 89% (8 g/L Fe ²⁺ 添加時)、～62% (1 g/L Fe ²⁺ 添加時)	20
<i>A. ferrooxidans</i>	Fe ²⁺ 添加濃度：9 g/L pH 2.0 (制御) 温度：20-22°C 試験時間：7～21 日	Cu 80% (7 日)、 97% (21 日)	18
<i>A. ferrooxidans</i>	Fe ²⁺ 添加濃度：4.4 g/L 初期 pH：2.25 温度：30°C 試験時間：3 日	Cu 97%; Zn 84%; Al 75%	23

さらに、もう一つの視点として、好酸性鉄酸化細菌の一般的な特性として、塩化物イオンに対する耐性が低いことが挙げられる²⁴⁾。*A. ferrooxidans* をはじめとする好酸性鉄酸化菌は希硫酸をベースとする培地ではよく増殖するが、希塩酸や塩化物イオン濃度の高い培地では塩化物イオンの毒性のため増殖困難である。塩化物イオンに対して耐性が高い微生物を取得できれば、従来技術とは異なる塩酸ベースのバイオリーチングを開発できる可能性がある。

以上の既往研究を基に考察すると、効率的なバイオリーチングを達成するためには、次の特性をもつ微生物を選抜する必要があるといえる。また、このためには既往研究で用いられてきた *A. ferrooxidans* 以外の細菌にも積極的に目を向けて有用微生物を探索する必要があると考えられた。

- 低濃度の Fe²⁺ 添加時でも増殖速度が速く、また高い菌体収率を示す【Fe²⁺ 添加量の削減】
- 高い重金属耐性をもつ【高濃度の金属イオンを含む浸出液中で活性を維持／廃基板投入量の増加】

さらに、高い塩化物イオン耐性を併せもつ微生物であれば、従来の硫酸ベースのバイオリーチングとは異なり、金属腐食性の高い塩酸中でのバイオリーチングも可能になると予想されるため、塩酸ベースの新しいバイオリーチング技術の提案につながることを期待された。

2) 有用微生物の探索、選抜及び特徴付け

a. GJ-E10 株

GJ-E10 株 (図 12) は、比較的低温 (25°C) で Fe^{2+} を酸化して増殖する好酸性鉄酸化細菌として供試した。以前の研究により、本菌株は 25°C、pH 2.5、7 mM Fe^{2+} (390 mg/L) の条件で最大比増殖速度 $\mu = 0.08/\text{h}$ をもつことが明らかになっている。図 13 に示すように、本研究で 25°C の培養条件であらたに探索、取得した集積培養系 25T3 や集積培養系 25T30 と比較しても速い Fe 酸化速度を有していた。

本菌株の 16S rRNA 遺伝子解析の結果、 β -プロテオバクテリア綱、バークホルデリア目に属するが、既知の細菌との近縁性は高くなく新規の好酸性鉄酸化細菌であることが明らかになった (図 12)。

GJ-E10 株を用いたバイオリーチングでは低温での金属回収が期待された。しかしながら、実際に廃電子基板試料のバイオリーチング試験を予備検討的に進めたが、図 14 に示すように、Cu の浸出速度は無植菌と同様に遅く、4 日間での浸出率も Fe^{2+} 添加時で 12%、無添加時で 17% と非常に低いレベルに留まった。本菌株の重金属耐性を調べた結果、重金属混合溶液①を各金属イオンが 1 mM となるように添加した培地では増殖できないことがわかり、金属イオンに対する耐性が低いことに起因して、バイオリーチング作用を示せなかったと推察された。

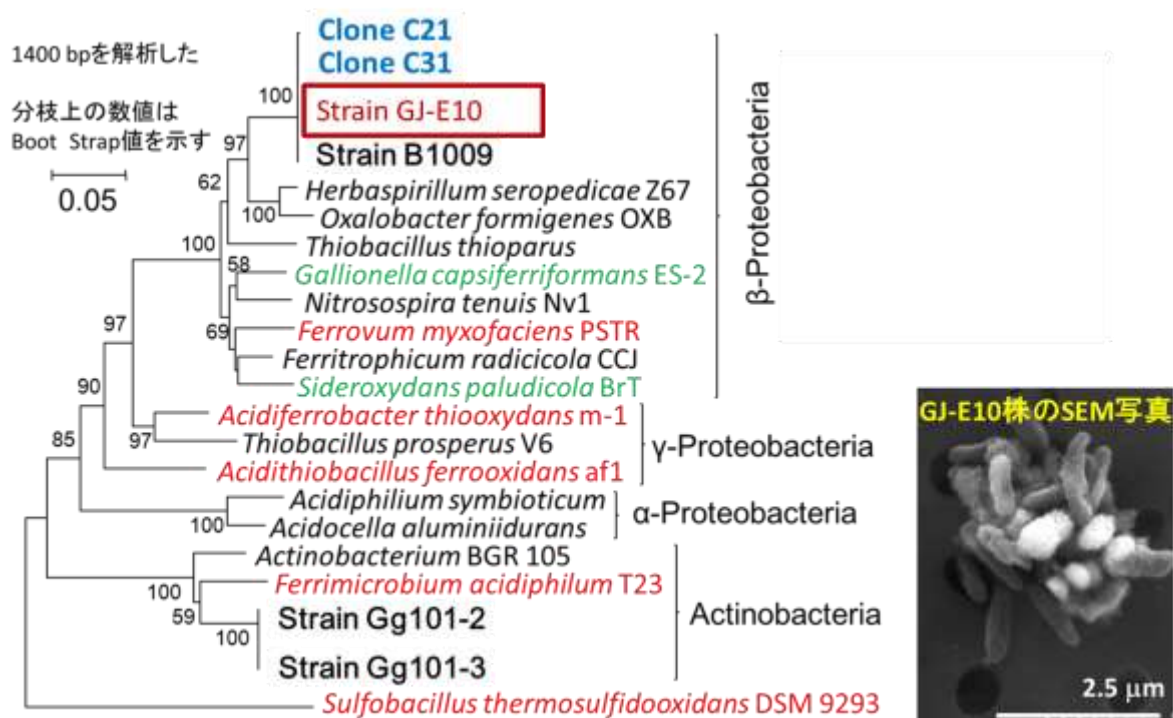


図 12 16S rRNA 遺伝子配列に基づく GJ-E10 株及び他の鉄酸化細菌 (赤・緑字) の分子系統樹

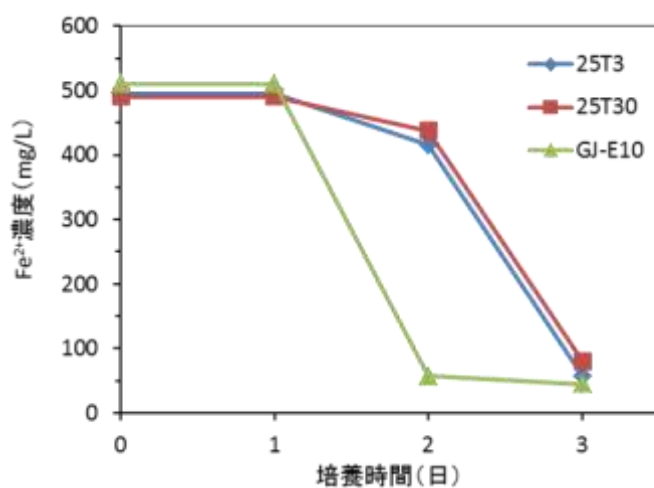


図 13 GJ-E10 株と他の集積培養系の Fe²⁺酸化速度の比較

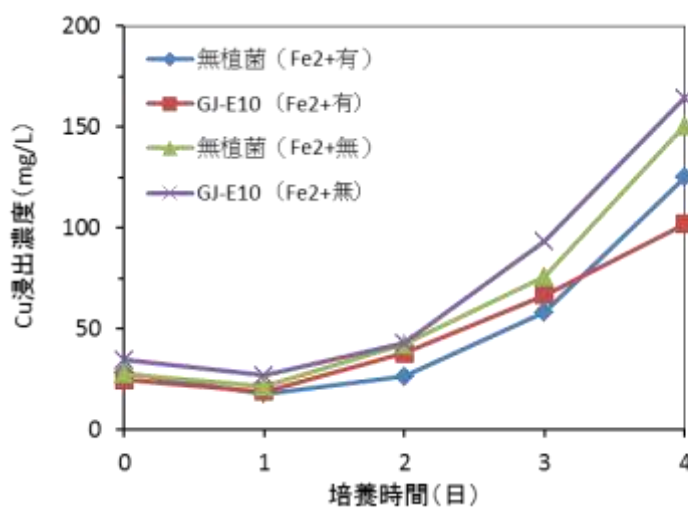


図 14 GJ-E10 株を用いた廃電子基板試料からの Cu 浸出
(条件: 25°C、pH 2、7 mM Fe²⁺)

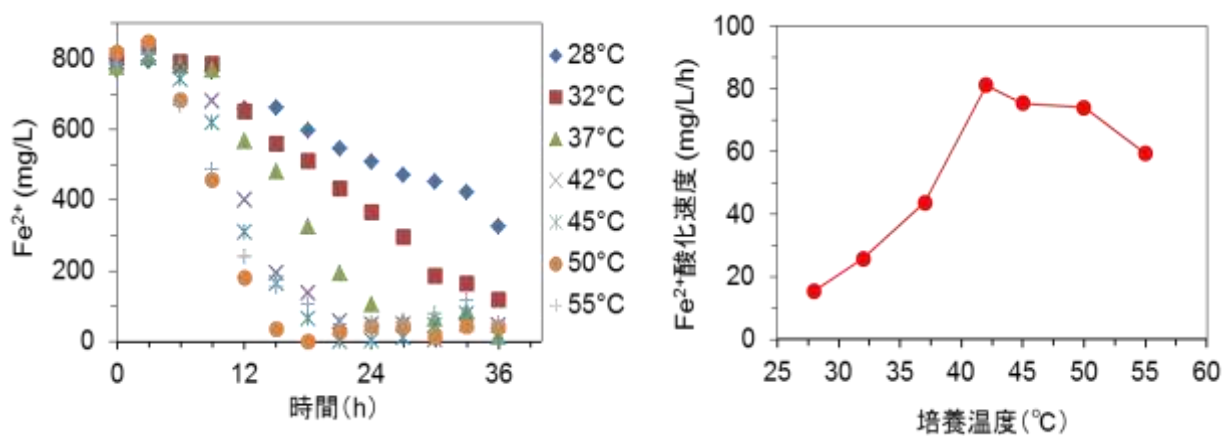


図 15 集積培養系 NE の増殖 (Fe²⁺酸化) に及ぼす培養温度の影響
培養条件: 14 mM Fe²⁺ (= 780 mg/L) 添加 TSB 硫酸培地、pH 1.9

b. 集積培養系 NE

本研究ではあらたに好酸性鉄酸化菌の探索を行い、45°C、pH 1.8 の培養条件で活発に Fe²⁺酸化し増殖する集積培養系 NE を取得した。本集積培養系を培養温度 28~55°C の条件で培養し (14 mM Fe²⁺ (= 780 mg/L) を含む TSB 硫酸培地、pH 1.9)、増殖に及ぼす温度の影響を調べた結果、これらの温度条件で Fe 酸化が認められ、鉄酸化細菌が増殖したことが明らかになった (図 15)。残存 Fe²⁺濃度の経時変化のグラフより、特に 37°C 以上の温度にて速い Fe 酸化が観察され、42~50°C の範囲で最大速度が得られた。増殖の至適温度はこの付近にあり、中等度好温性であることが明らかになった。

集積培養系 NE の増殖速度に及ぼす Fe²⁺の添加濃度の影響を調べるために、Fe²⁺を 1~50 mM (56~2800 mg/L) の範囲で添加して培養試験を行い、Fe²⁺イオンの経時変化を測定した (図 16)。そして測定データを Monod 式をベースとした対数増殖モデル式 (式 5)²⁵⁾ で非線形回帰により近似して、最大比増殖速度 (μ_{max}) ほか各パラメーター値を算出した (表 11)。

$$S = S_0 + X_0 \cdot [1 - \exp(\mu_{max} \cdot t)] \quad (\text{式 5})$$

但し、 S : 基質濃度 (Fe²⁺, mM)、 S_0 : 初期基質濃度 (Fe²⁺, mM)、 X_0 : 初期の菌体密度を維持するのに必要な基質濃度 (Fe²⁺, mM)、 μ_{max} : 最大比増殖速度 (h)、 t : 時間 (h) とした。

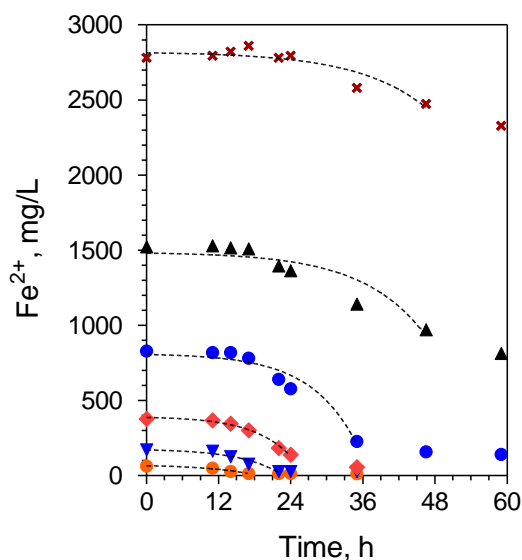


図 16 集積培養系 NE による Fe²⁺酸化に及ぼす Fe²⁺濃度の影響 (条件: 45°C、pH 1.9)
点線: 式 5 による近似曲線

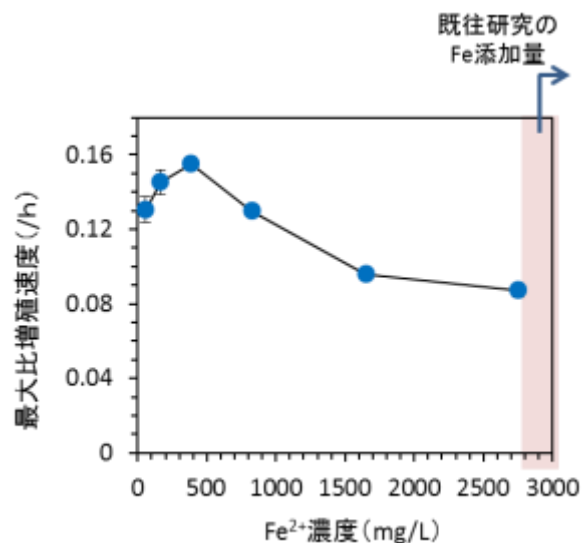


図 17 集積培養系 NE の最大比増殖速度に及ぼす Fe²⁺濃度の影響 (条件: 45°C、pH 1.9)

表 11 集積培養系 NE の増殖特性 (式 5 を用いた近似結果)

係数 (計算値)	Fe ²⁺ 添加濃度 (mM)					
	1	3	7	15	25	50
S_0 (±SD)	66.0±4.1	171±11	388±7	806±25	1480±34	2810±23
X_0 (±SD)*	6.40	6.40	6.40±4.72	6.40	6.40	6.40
μ_{max} (±SD)	0.131±0.007	0.146±0.007	0.155±0.002	0.130±0.003	0.096±0.004	0.087±0.004
r^2	0.965	0.932	0.988	0.943	0.854	0.854

* 7 mM Fe²⁺添加培養系で求めた X_0 を定数値 (= 6.40) として採用した

解析の結果、Fe²⁺濃度 7mM (390 mg/L) の培地で比増殖度は 0.155/h ($r^2 > 0.988$ 、表 11) と最も大きくなり、それより高濃度の Fe²⁺では Fe 酸化速度は相対的に低下し、比増殖速度が小さくなることが明らかになった (図 16、17)。この集積培養系は、Fe²⁺に加えて有機物 (トリブチックソイ培地) を基質として従属栄養的にも増殖していたことから、混合栄養性 (mixotrophy) であった。このため、低濃度の Fe²⁺添加でも高い菌体収率で活発に増殖できたものと推察された。完全に独立栄養である *A. ferrooxidans* を用いた培養実験では 3~15 g/L の Fe²⁺を添加しているが、集積培養系 NE を用いることにより、低濃度の Fe²⁺添加でも効率よくバイオリーチングが行えることが期待された。

さらに、集積培養系 NE は高濃度の重金属イオン混在下でも活発に増殖し、極めて高い金属耐性をもつことが明らかになった。即ち、Al₂(SO₄)₃を加えた重金属混合液① (表 4) を添加して培養試験を行い、0.14 M の各金属イオン混在下 (Cu²⁺: 8900 mg/L、Mn²⁺: 7700 mg/L、Ni²⁺: 8200 mg/L、Zn²⁺: 9200 mg/L、Al³⁺: 7600 mg/L) で増殖することを認めた (図 18、データは 0.1 M 重金属添加時のもの)。



図 18 集積培養系 NE の培養液 (左はコントロール (無植菌))
培養条件: 45°C、pH 1.9、7 mM Fe²⁺、重金属イオン: 0.1M)

次に、塩化物イオンに対する耐性を調査した。図 19 に示すように、TSB 硫酸培地に 70 mM 硫酸アルミニウムを添加して培養すると Fe²⁺酸化が見られ良好に増殖したが、代わりに 70 mM 塩化アルミニウム (塩化物イオン濃度: 7400 mg/L) を添加すると Fe²⁺酸化が大きく阻害されることがわかった。そこで、各種の金属塩化物 (重金属混合液③、表 6) を添加した塩酸ベースの TSB 塩酸培地を用いて、塩化物イオンの許容濃度範囲を求めた。その結果、45°C、pH 1.9 の条件下では 6800 mg/L まで増殖が認められたが、培養温度 37°C では 8200 mg/L でも増殖できることが明らかになった (図 20)。

さらに、集積培養系 NE を TSB 塩酸培地で繰り返し培養を行い (培養日数 7 日)、この培養条件で継代維持できるか試験した。その結果を図 21 に示す。3 回の培養において Fe²⁺酸化能力は維持され、また菌体の増殖も認められた。その後、数か月にわたって継代できており、TSB 塩酸培地で安定に維持できることが

明らかになった。比較のため、*A. ferrooxidans* NCIMB8455 株をこれらの条件で培養したが、本株は塩化物イオンへの耐性が低かったため、1 回目の培養時において Fe 酸化や増殖は全く認められなかった (図 21)。

集積培養系 NE より DNA を抽出し、16S rRNA 遺伝子配列の PCR 増幅によるクローンライブラリー解析を行った結果、好酸性鉄酸化細菌 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* に近縁のクローンが多数検出されたほか、従属栄養細菌 *Acidicaldus* 属に近縁のクローンも検出された (図 22A)。これらの結果から、集積培養系 NE は、*S. thermosulfidooxidans* と *Acidicaldus* 属近縁種で構成される混合培養系であると結論付けた。

集積培養系 NE を構成する好酸性鉄酸化細菌が *S. thermosulfidooxidans* であったことから、既往研究で報告された同属の重金属及び塩化物イオンに対する耐性と比較した。海棲の好塩性菌を除く好酸性鉄酸化菌の中では高い塩化物イオン耐性を持つとされている *S. thermosulfidooxidans* Cutipay 株²⁴⁾ に匹敵する耐性を持ち、加えて他の菌株よりも非常に高い重金属耐性を保持していることが明らかとなった (表 12)。

本研究で取得した集積培養系 NE の増殖特性は図 23 のようにまとめることができ、これらの特性を踏まえるとバイオリッチングへの適用性は大きいものと期待された。

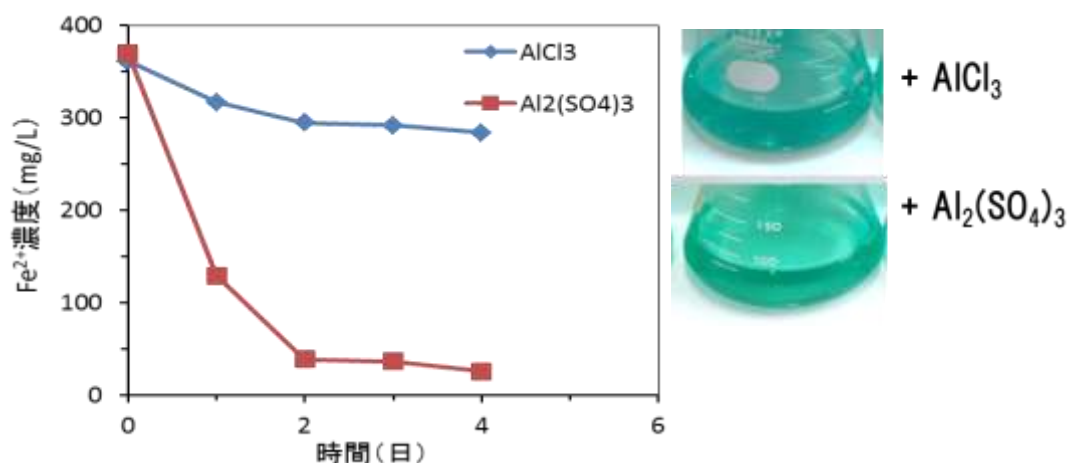


図 19 集積培養系 NE による Fe 酸化に及ぼす塩化アルミニウム及び硫酸アルミニウムの影響
(条件：Al 塩各 70 mM、TSB 硫酸培地、45℃、pH 1.9)

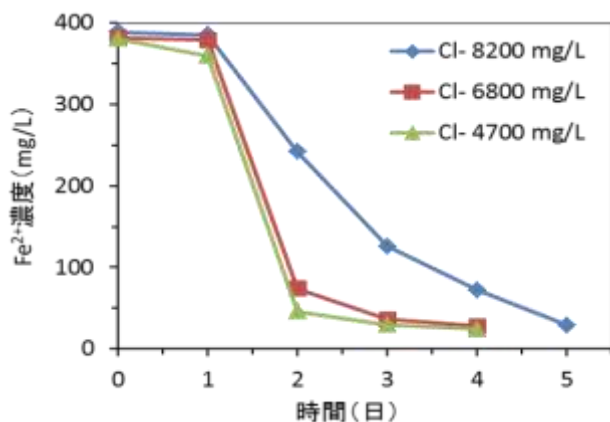


図 20 集積培養系 NE による Fe 酸化に及ぼす塩化物イオンの影響

(条件：TSB 塩酸培地、重金属混合液③20 mM 共存下、37℃、pH 1.9)

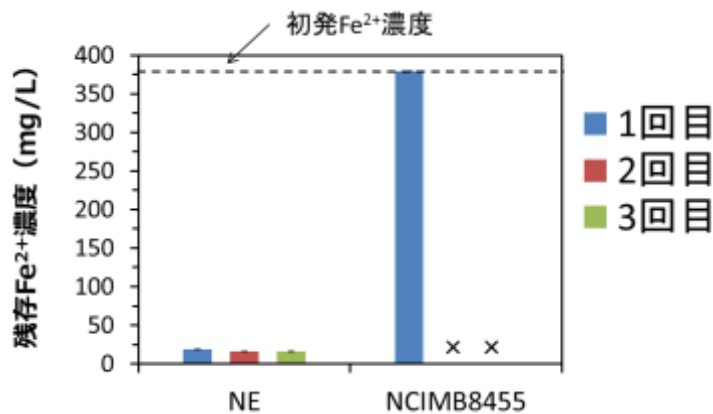


図21 集積培養系 NE の継代培養の維持
 TSB 塩酸培地で1週間に1度植え継ぎを繰り返した(3回)。×:実施せず。
 (条件: TSB 塩酸培地、塩化物イオン濃度: 4700 mg/L、37°C)
 供試微生物: 集積培養系 NE、*A. ferrooxidans* NCIMB8455

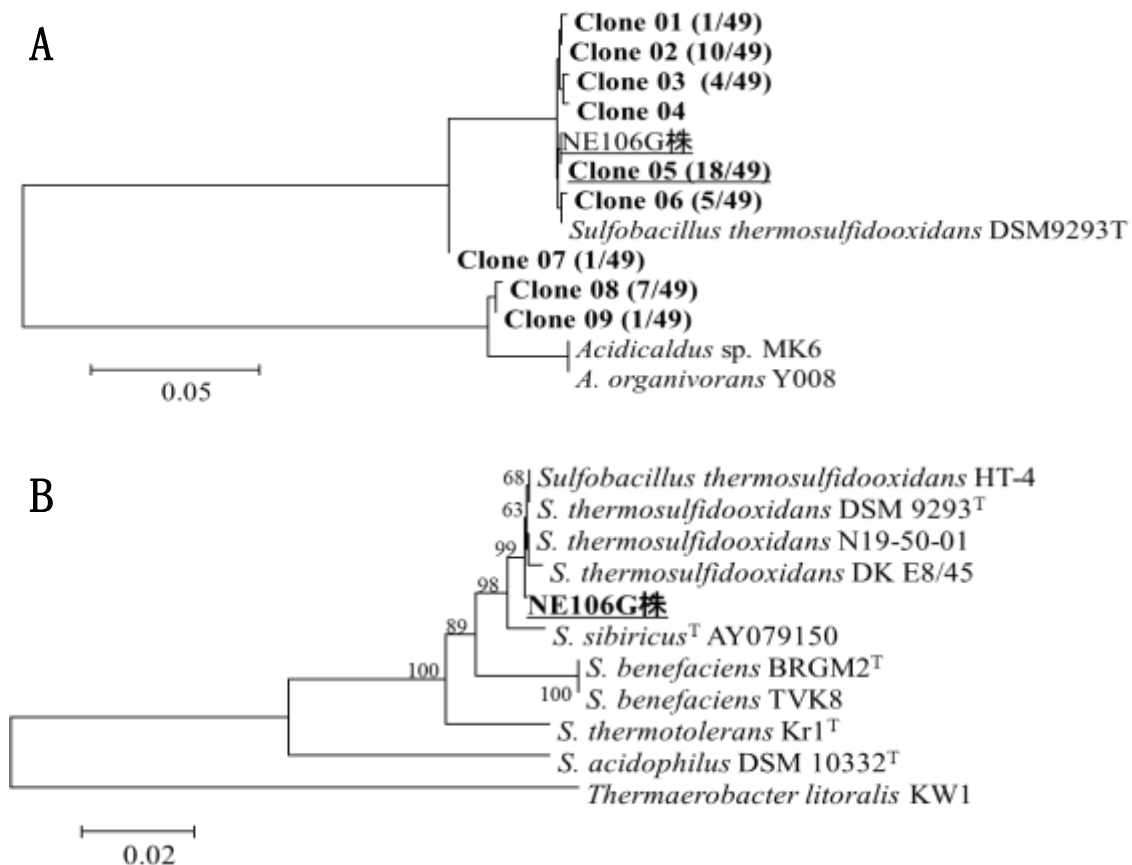


図22 A. PCR-クローンライブラリー法による集積培養系 NE の細菌群集構造の解析結果
 B. 集積培養系 NE から単離した NE106G 株の帰属分類群 (両系統樹とも近隣結合法で作成)

表12 集積培養系の塩化物イオン及び重金属に対する耐性—既往研究との比較

菌株	増殖可能な塩化物イオン濃度 (mg/L)	増殖可能な金属イオン濃度 (mg/L)	文献
集積培養系NE	8200 (同時にCu ²⁺ 1300; Ni ²⁺ 1200; Mn ²⁺ 1100; Al ³⁺ 1080 を含む)	Cu ²⁺ 8900; Ni ²⁺ 8200; Mn ²⁺ 7700; Zn ²⁺ 9200; Al ³⁺ 7600 混在下	本研究
<i>S. thermosulfidooxidans</i> Cutipay株	10000 (KCl添加) 5000 (NaCl添加)	Cu 3000 As <100	24
<i>S. acidophilus</i> DSM10332株	3000 (KCl添加) 1000 (NaCl添加)	Cu 1000 As 1000	24

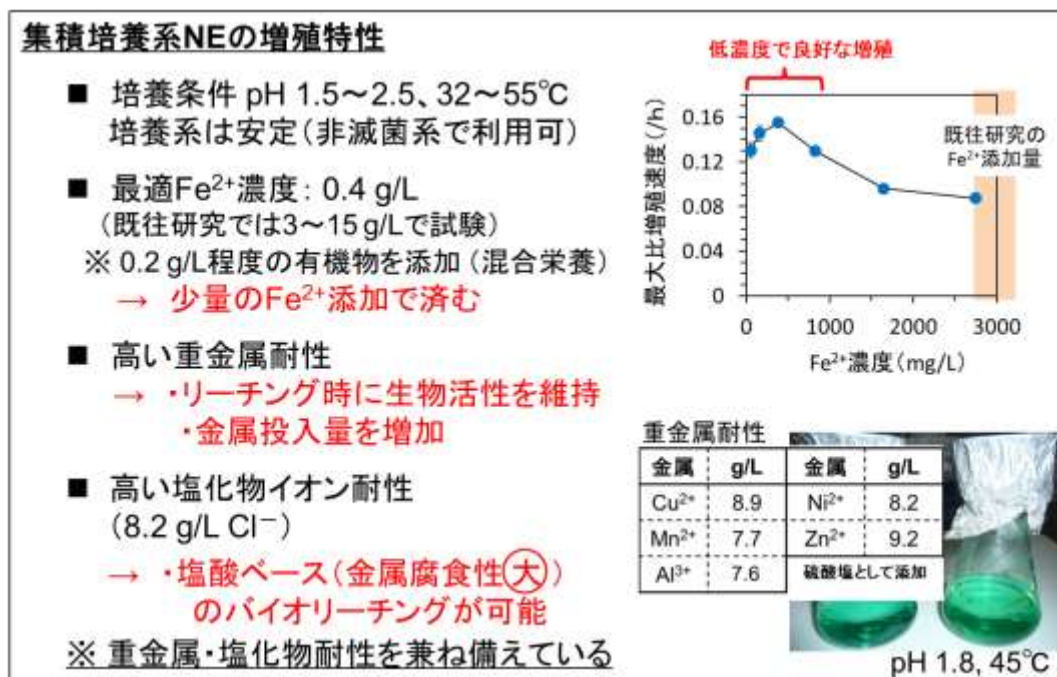


図23 集積培養系NEの増殖特性

c. **NE106G株** 集積培養系NEを構成する好酸性鉄酸化細菌の分離を試みた結果、希釈平板法により、NE106G株ほか合わせて4菌株を取得した。16S rRNA遺伝子解析の結果、4株は同一の塩基配列を有していたため、NE106G株を単離株として以後の実験に使用した。NE106G株のグラム染色後の光学顕微鏡観察結果を図24に示す。細胞形態は桿菌(0.8~0.9 x 1.5~2.0 μm)で芽胞を形成し、グラム陽性(不定あり)であった。また、Fe²⁺やS⁰をエネルギー源とするが、増殖にはペプトンやトリプチックソイ培地等の有機物の添加が必要であり、有機性炭素を要求する混合栄養生物であることが示された。少なくともpH 1.5~2.5、32~55°Cの条件で、好氣的に増殖した。

NE106G 株の 16S rRNA 遺伝子配列を解析した結果、既知の *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* に当該配列と 99%以上の塩基配列で一致し、NE106G 株は分子系統学的に本種に帰属することができた (図 22B)。また、集積培養系のクローン解析の結果 (図 22A) を見ると、NE106G 株と同一のクローンは最も多い割合で検出されたことから (18/49)、NE106G 株は集積培養系 NE を構成する主要な細菌種であることが示唆された。

しかし、既知の株とは塩基配列が完全には一致せず、新規の細菌株であった。また、既往研究で廃電子基板など金属含有廃棄物のバイオリッチングで用いられている *S. thermosulfidooxidans* RDB 株²⁶⁾ とは、図 25 に示すように対応する 16S rRNA 遺伝子部分配列 (751 bp) で 73 カ所と 10%程度異なるため、RDB 株とは大きく異なる細菌株であることが判明した。さらに、金属含有廃棄物のバイオリッチングで用いられてきた別の *Sulfobacillus* sp. 菌株は *Sulfobacillus acidophilus* に最も近縁であることから²⁶⁾、NE106 株とは異なる種である。

これらの結果から、NE106G 株及び本菌株を含む集積培養系 NE は新規微生物であるといえる。なお、NE106 株は特許出願のため、独立行政法人製品評価技術基盤機構 (NITE) 特許微生物寄託センターに受託番号 NITE P-01909 として寄託した。

NE106G 株の金属イオン及び塩化物イオンに対する耐性を検討した結果を表 13 に示す。この結果から、NE106G 株においても金属イオン及び塩化物イオンに対して高い耐性が認められたものの、分離源となった集積培養系 NE と比較すると一段低いことが明らかになった。集積培養系 NE には、未分離であるがクローン解析により *Acidicaldus* 属近縁の従属栄養細菌も含まれており (図 22A)、複数種の微生物集団においてこれら有害物質に対する耐性が高まっている可能性が考えられた。この複合培養系における有害物質耐性の発現に関して、バイオリッチングの一層の効率化や高機能化を図る上で非常に重要な課題になると考えられ、今後どのような機構で耐性が賦与されているか明らかにすることが必要である。

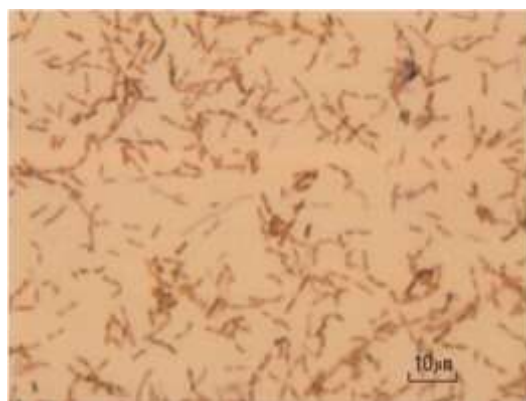


図 24 NE106G 株の光学顕微鏡写真 (グラム染色像)
Bar = 10 μm

gtatacatgc aagtcgagcg gaccttcggg tcagcggcgg acgggtgagg aacacgtgag	60
tgatcgggct gtgagtgggg gatatcgggc cgaagggcgc ggcaatccc catacgttcc	120
ggggaaccgg aagaaagctt ggcaacaggc gtcacaggg gagctcggc cccattagct	180
agttgggggg gtaagggcct ccaaggcga cgatgggtag ccggcctgag agggtgaaag	240
gccacactgg gactgagaca cggccagac tctacggga ggcagcagta gggaatcttc	300
cacaatgggc gcaagcctga tggagcaacg ccgcgtgagt gaagacggcc ttcgggttgt	360
aaagctctgt ctgtcgggac gaagacggc ccggaagggc cggggagccg gtaccgacgg	420
aggaagcccc tgcgaactac gtgccagcag ccgcgtaag acgtaggggg caagcgttgt	480
ccggaattac tgggcgtaaa ggcggttag gcggtcgat acgtagcgg tttaaagctc	540
cggctcacc ggaggaggc ggctaaagg tcgcgctaga gggcaggaga ggtgcgtgga	600
attcctggtg gagggtgaa atgcgtagag atcagggaaga acaccgttg cgaaggcggc	660
gcaactggct ggcctgac ctgagcgcg acagcgtgg gagcgaagg gattagatac	720
cccggtagtc cacgccgtaa acgatgggta ctagggtcg cccgggtcca ccgggcggtg	780
ccggagctaa cgcactaagt accccgctg ggagtagcg ccgcaaggtt gaaactcaaa	840
ggaattgacg gggccccga caagcagtgg agcatgtggt ttaattcgac gcaacgcgca	900
gaaccttacc aggactggac acgctcgtga gcgccgcaa agcggcgggc cttcgggga	960
gcgagcgcag gtgctgcatg gttgtcgtca gctcgtgctg tgagatgtt ggtaagtcc	1020
cgcaacgagc gcaacccttg tcgtgtgtt ccagcggttc ggccgggcac tcacacgaga	1080
ctgccgtga caaacggag gaaggtggg atgacgtcaa atccgatgg cttgatgtt	1140
ctggctaca cacgtgtac aatggtccc acaacgggat gcgacggcg gagccggagc	1200
caatcctca aacgggatct cagttcggat tgcaggctgc aactcgctg catgaagccg	1260
gaattgctag taatcgcca tcagcatggg gcggtgaatt cgttcccgg cttgtacac	1320
accgcccgtc acaccacgag agtcggccac accgaagcc gggcgatcca accgatccg	1380
cggagggtcc cgtcgacgt ggggtcgtg attggggtg	1419

図 25 NE106G 株の 16S rRNA 遺伝子配列（部分配列）と既知株との塩基の相違
点線で囲んだ配列：既知株（RDB 株）と比較した配列、赤字：RDB 株と異なる塩基

表13 NE106G株の塩化物イオン及び重金属に対する耐性—集積培養系NEとの比較

菌株	増殖可能な塩化物イオン 濃度 (mg/L)	増殖可能な金属イオン 濃度 (mg/L)
集積培養系NE	8200 (同時にCu ²⁺ 1300; Ni ²⁺ 1200; Mn ²⁺ 1100; Al ³⁺ 1080 を含む)	Cu ²⁺ 8900; Ni ²⁺ 8200; Mn ²⁺ 7700; Zn ²⁺ 9200; Al ³⁺ 7600 混在下
<i>S. thermosulfidooxidans</i> NE106G株	~4800 (同時にCu ²⁺ 640; Ni ²⁺ 590; Mn ²⁺ 550; Al ³⁺ 540 を含む)	Cu ²⁺ 6400; Ni ²⁺ 5900; Mn ²⁺ 5500; Zn ²⁺ 6500; Al ³⁺ 5400 混在下

3) 集積培養系 NE を用いたパソコン由来廃電子基板のバイオリーチング

前項で述べたように、バイオリーチングへの高い適用可能性が見出された集積培養系 NE を用いて検討を行った。

a. 廃電子基板の試料粒径の影響

廃電子基板を粉碎処理して粒径サイズを~1.0 mm、~0.71 mm、~0.5 mm 及び~0.25 mm に各々調製した試料を対象としてバイオリーチング試験を行った (図 26)。ここでは、TSB 硫酸培地 (Fe²⁺添加濃度: 7 mM (390 mg/L)、pH 1.85) を用い、予め集積培養系を 3 日間前培養してから廃基板試料を投入して Cu と Zn の浸出濃度を測定している。

集積培養系 NE を植菌した系では、粒径 ~0.25 mm または~0.5 mm の試料において投入後 72 時間までに、Cu で 88%、Zn で 81% を浸出することができた。これらの結果から、試料粒径が小さいほど金属の浸出率が高いことが分かった。各金属を効率よく浸出するためには、廃基板試料は 0.25~0.5 mm 程度に粉碎することが望ましいことが示された。

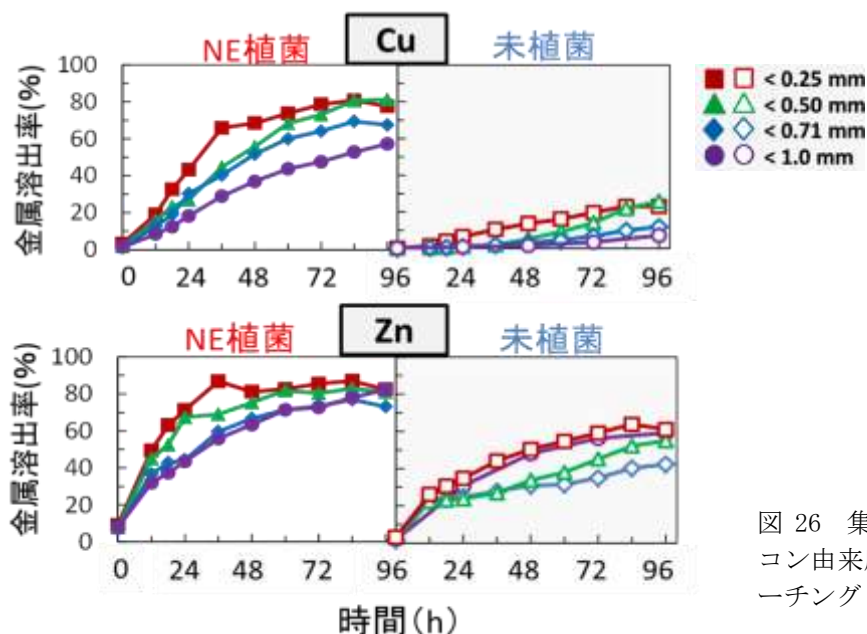


図 26 集積培養系 NE を用いたパソコン由来廃電子基板試料のバイオリーチング (試料粒径の影響)

表14 各々の粒子径のパソコン由来廃基板試料における金属含量
(バイオリーチング前後の比較)

金属 元素	金属含量 [% (w/w)]					
	～1.0 mm		～0.5 mm		～0.25 mm	
	リーチ ング前	リーチ ング後	リーチ ング前	リーチ ング後	リーチ ング前	リーチ ング後
Al	3.08	2.18	4.27	2.42	4.07	2.30
Co	0.0106	0.00190	0.0191	0.00300	0.0214	0.00302
Cr	—	—	0.0787	0.0836	0.135	0.151
Cu	22.5	4.01	26.1	1.49	23.5	0.74
Fe	2.17	1.04	2.72	1.22	2.84	1.25
Mn	0.138	0.109	0.170	0.0760	0.156	0.0477
Ni	0.440	0.087	0.606	0.124	0.603	0.133
Pb	1.56	1.93	1.92	2.00	1.99	1.69
Au	0.0258	0.022	0.0247	0.0240	0.0256	0.0237
Sb	0.235	0.396	0.310	0.452	0.338	0.434
Sn	—	3.74	4.44	4.63	4.61	4.54
Zn	1.00	0.276	1.43	0.219	1.24	0.178

またバイオリーチング試験時の酸化還元電位に関して、未植菌では約 500～550 mV の間で推移したのに対し、集積培養系 NE を植菌した場合どの試料でも高い値 (650～750 mV) で推移していた。このことから、集積培養系 NE の好酸性鉄酸化細菌の作用により、バイオリーチング試験の期間中に酸化剤 Fe^{3+} の再生が起こっていたことが窺えた。

バイオリーチング前後の試料 (粒子径 : ～0.5 mm、5 日間処理) の表面形状の SEM 観察結果を図 27 及び 28 に示す。バイオリーチング前の試料では、廃電子基板の構成構造物が破砕された状態で表面の滑らかさは無く、繊維状物質や微粒子の輪郭は明瞭であった。一方で、バイオリーチング後の試料では、バイオリーチングによる浸出作用とバイオリーチング時の攪拌による剪断力により、構造物の表面形状は滑らかになるとともに、特に高倍率の観察では構造物の破壊、微粒子化が進行していることが明らかになった。

さらに EDX により主要元素組成を分析した結果 (図 29)、バイオリーチング前後で Si の含有量は殆ど変化しなかったが、Al は約半分に、Cu は 10% 程度まで減少していた。SEM 観察時の測定のため、観察ポイントによって元素組成に相当のばらつきがあると推察されるが、バイオリーチングによりこれらの金属が減少したことが見てとれた。より重要なことに、Fe の含有量が大きくは増加していないことが明らかになった (リーチング前 : 7.1%、9.6% → リーチング後 : 11%、10%)。従来の廃電子基板のバイオリーチング研究では 3～15 g/L の Fe^{2+} イオンを添加しているが、高濃度のためリーチング時に不溶性の水和酸化鉄

が沈積し易く、リーチング残渣に混入する。本研究では Fe^{2+} 添加濃度が約 0.4 g/L と低く、またジャーファーマンター装置により pH 制御を厳密に行ったため、Fe の沈積を最大限に抑えることができた。

各試料を酸分解して金属含量を測定した結果を表 14 に示す。粒径～0.25 mm の試料で見ると、バイオリーチング前後で Co、Cu、Mn、Ni 及び Zn の含量が顕著に減少していた一方で、それ以外の金属は殆ど浸出せず残渣中に残存していた。残渣からの金属の回収については、別途化学浸出を検討する。

b. バイオリーチング効率：既往研究との比較及び系の安定性について

廃電子基板試料（粒子径～0.25 mm）のバイオリーチングの結果として、 Fe^{2+} 濃度：7 mM、pH 1.85、45°C、72 時間の条件下、Cu で 88%、Zn で 81%、Co で 82%、Mn で 73%、Ni で 69% の浸出率が得られた（図 30）。未植菌時の浸出率と比較すると、Mn 以外の金属で植菌時の方が浸出率が高いか、またはリーチング初期の浸出率が高く、集積系 NE の添加効果が確かめられた。Mn では未植菌と同程度であり、主として化学的に浸出していると推察された。

最後に反復回分方式でバイオリーチング試験を行い、集積培養系 NE を途中で植種することなくリアクター中で維持できるか検討した。1 回目の回分試験の終了時に上澄みを 80% 引き抜いて新しい TSB 硫酸培地と 10 g の廃基板試料を投入した。この操作を 3 回繰り返し、Cu、Zn 及び Ni の浸出量をモニタリングした。この試験では廃基板試料を累積的に投入しており、正確に浸出率を測定することが困難であったため浸出した金属濃度で評価した。その結果を図 31 に示す。3 回の繰り返し試験で各金属の浸出濃度は低下しなかったことから、バイオリーチングにおいて集積培養系 NE を補充しなくても安定に維持でき、反復回分式のバイオリーチングが達成できたものと推察された。

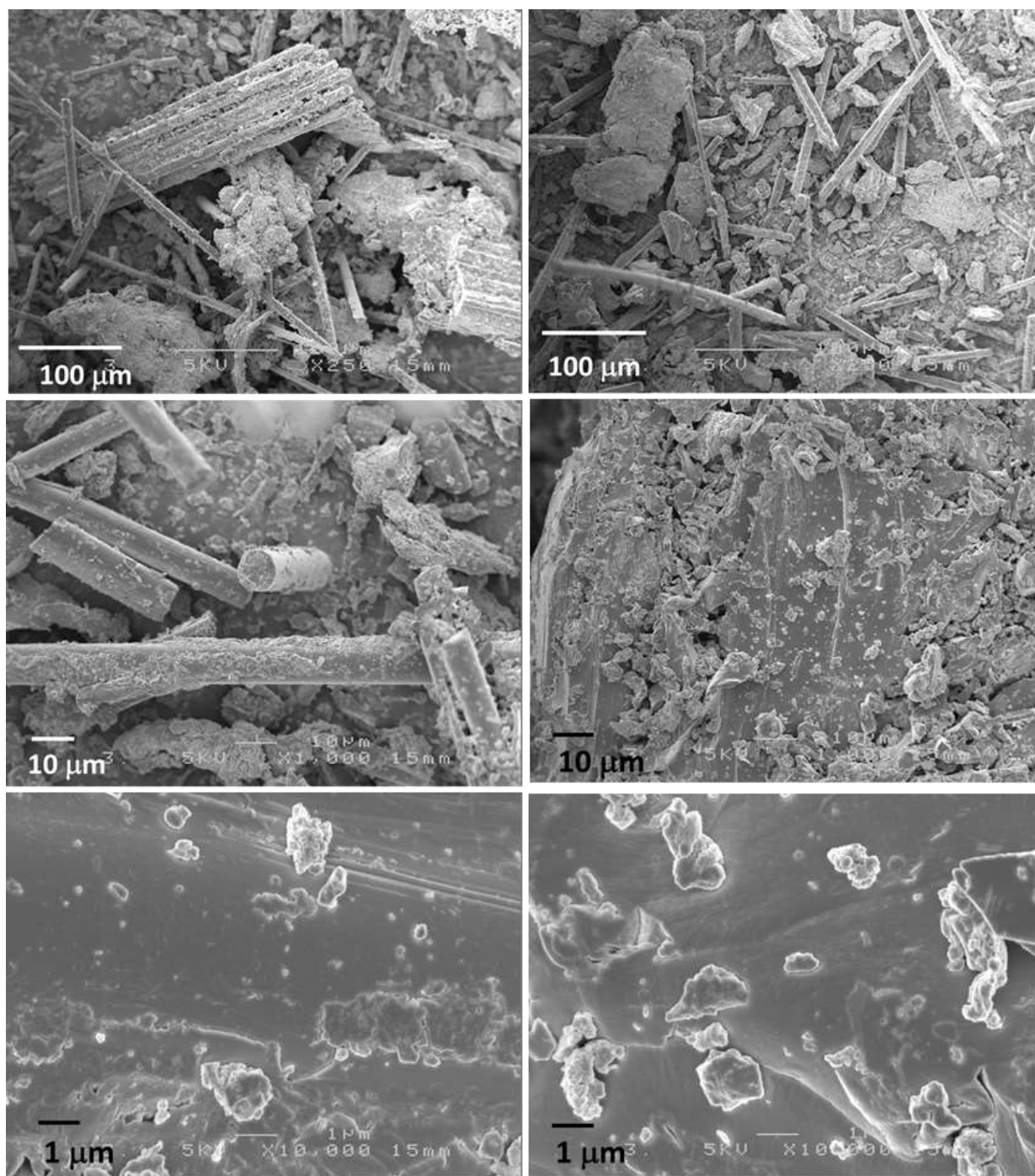


図 27 パソコン由来廃電子基板試料 ($\sim 0.5\ \text{mm}$) の SEM 観察結果
(バイオリーチング前の試料)

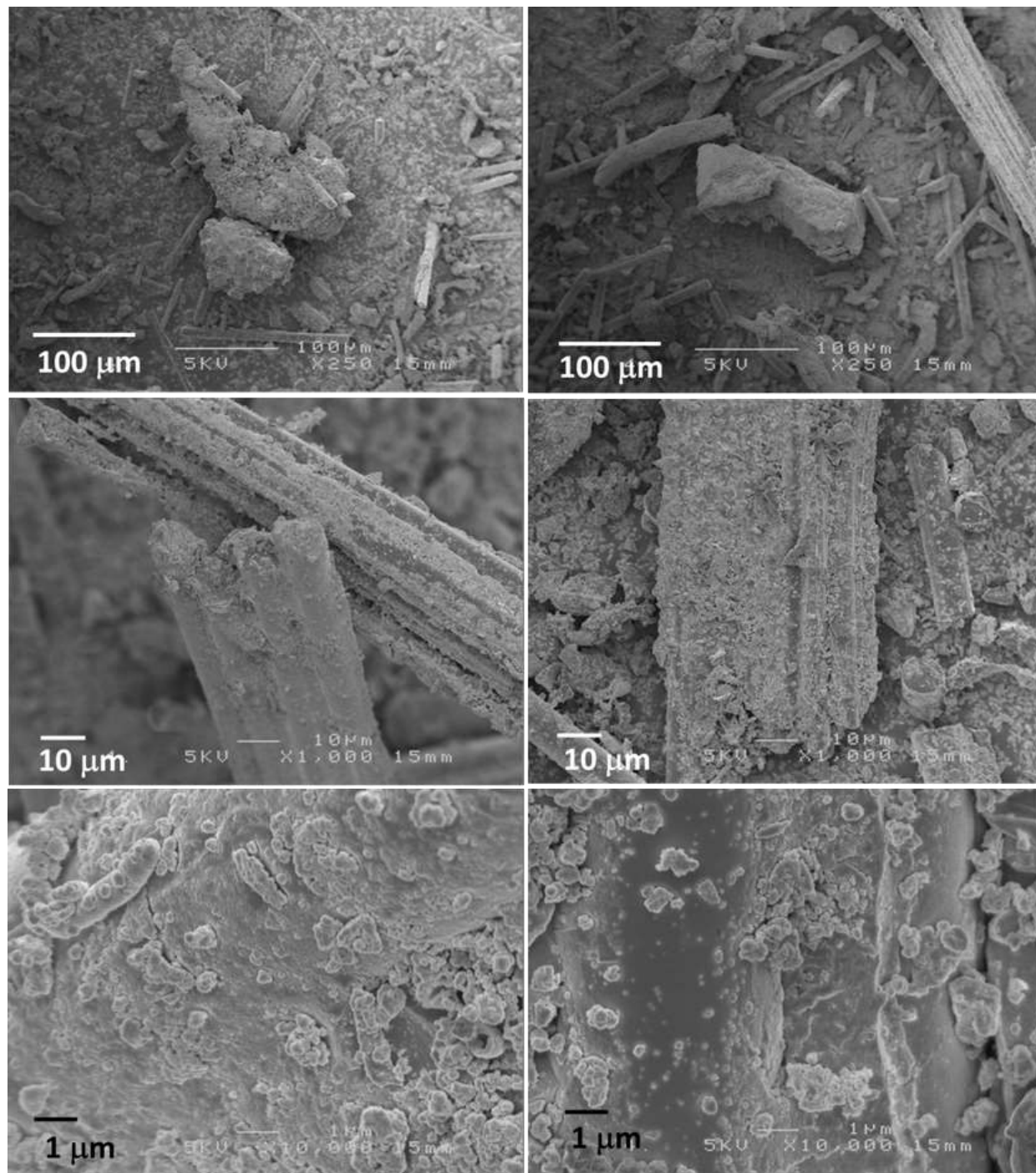
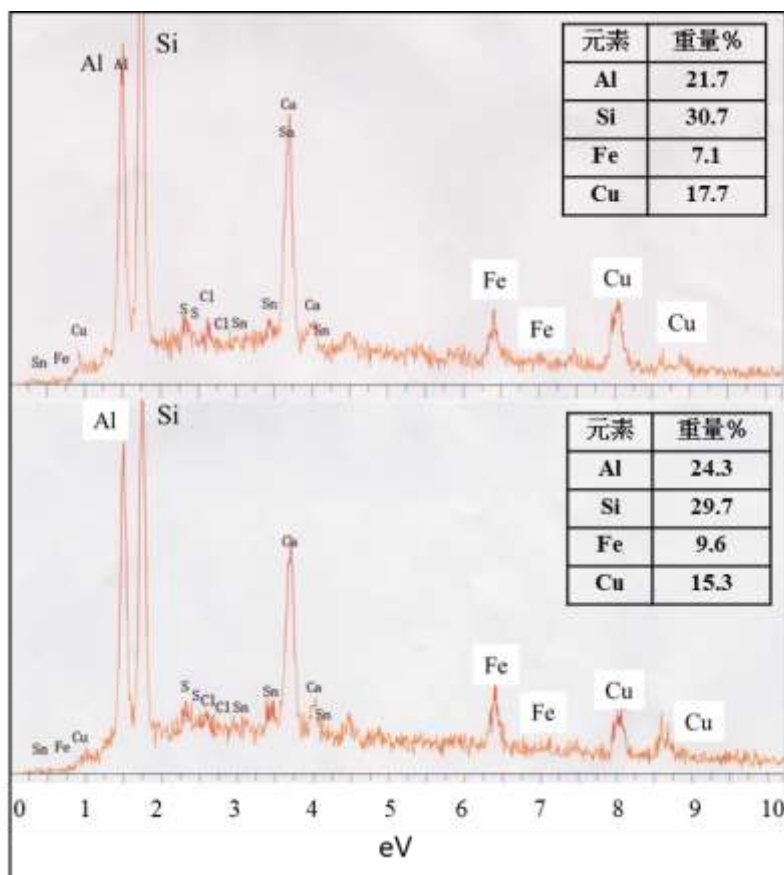


図 28 パソコン由来廃電子基板試料 (～0.5 mm) の SEM 観察結果
(バイオリーチング後の試料)

A



B

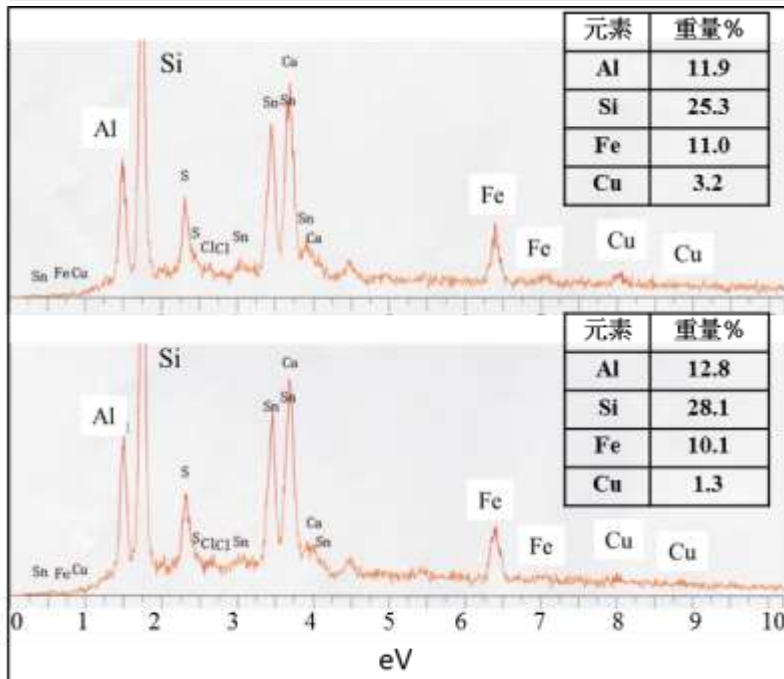


図 29 パソコン由来廃電子基板試料の SEM-EDX による主要元素の分析
 A : バイオリーチング前の試料、B : バイオリーチング後の試料
 各々2ヶ所ずつ観測した (n =2)

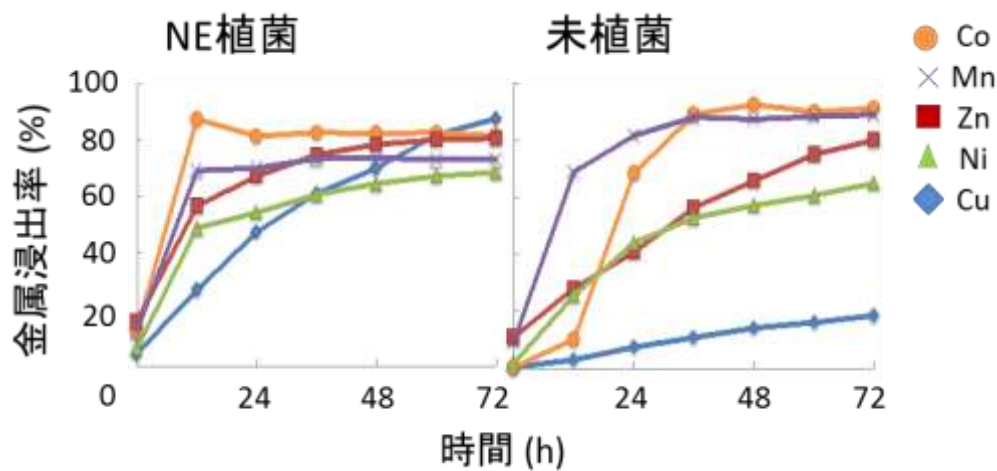


図 30 集積培養系 NE を用いたパソコン由来廃電子基板試料のバイオリーチング

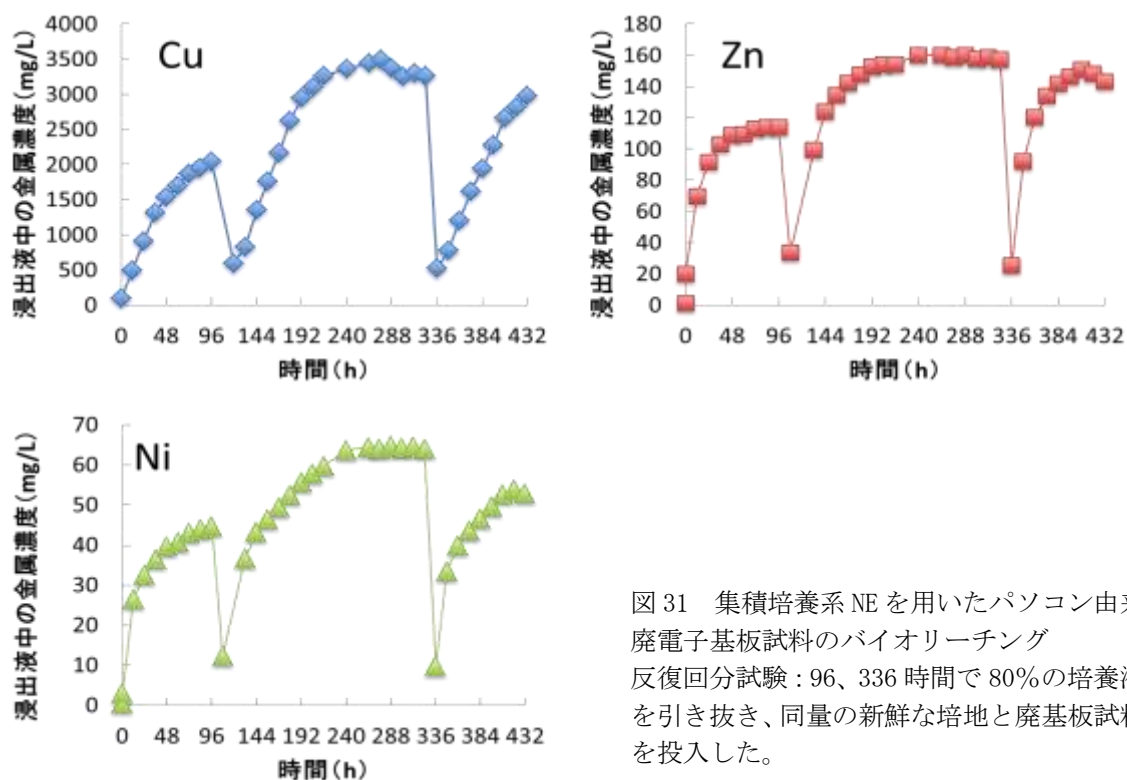


図 31 集積培養系 NE を用いたパソコン由来廃電子基板試料のバイオリーチング
 反復回分試験：96、336 時間で 80% の培養液を引き抜き、同量の新鮮な培地と廃基板試料を投入した。

以上の研究結果について先行研究と比較するとともに、得られた研究成果をまとめて図 32 に示した。本研究では優れた増殖特性を持つ集積培養系 NE を取得できた。さらにこの培養系を用いたバイオリーチングによって、従来より Fe^{2+} 添加量を大きく削減でき、さらに 72 時間という比較的短時間で従来と同程度の金属の浸出率が得られたことから、バイオリーチング技術の効率化を図ることに成功している。

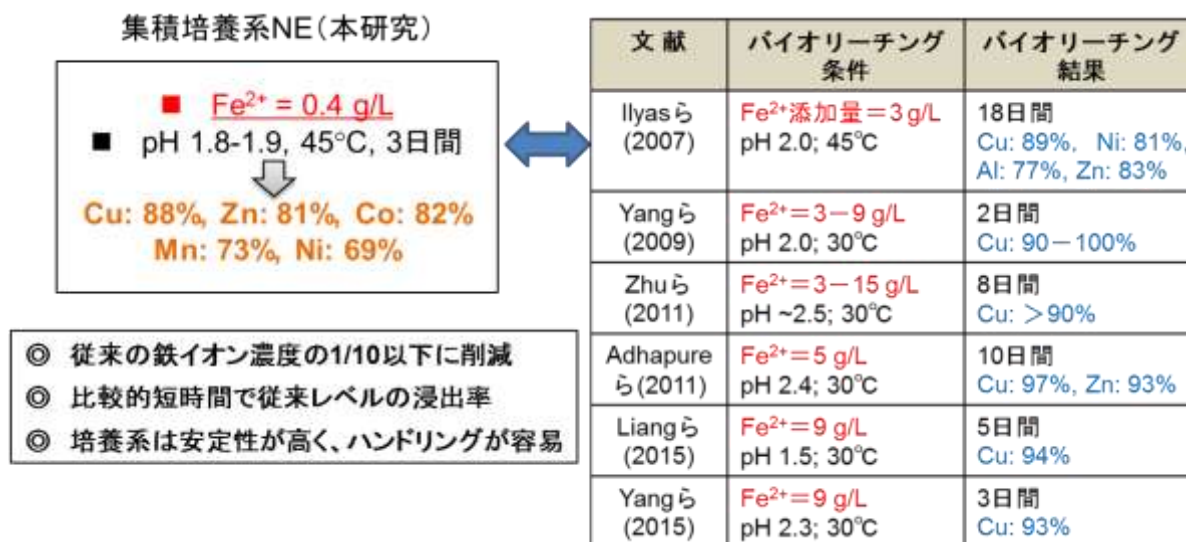


図 32 集積培養系 NE によるバイオリーチング効率：既往研究との比較と研究成果の概要

文献 Ilyas ら (2007):21、Yang ら (2009):19、Zhu ら (2011):17、Adhapure ら (2013):27、Liang ら (2015):28、Yang ら (2015):29

c. 塩酸ベースの培地を用いたバイオリーチング

好酸性鉄・硫黄酸化細菌を利用した廃電子基板等廃棄物のバイオリーチングでは従来、希硫酸をベースとした培地が使用されてきた。希塩酸をベースとした培地が利用されて来なかった一つの理由として、好酸性鉄・硫黄酸化細菌が塩化物イオンに対して耐性が低いため、希塩酸中では増殖が困難であることが推察された。集積培養系 NE に高い塩化物イオン耐性が見出されたことから、本研究では塩酸をベースとした培地 (TSB 塩酸培地、表 5) を用いて廃電子基板のバイオリーチングを試みた。試験方法は上記の TSB 硫酸培地を用いた場合と同じである。

その結果、図 33 に示すように、TSB 塩酸培地を用いることにより Cu、Ni 及び Zn の浸出効率が上昇することが明らかになった。塩化物イオンを含む TSB 塩酸培地の方が金属に対する腐食性が高いことが予想されるため、バイオリーチングによる生物的作用に加えてケミカルリーチングの効果により、金属浸出率が高まった可能性が考えられた。今後、塩酸をベースとしたバイオリーチングにおける生物的・化学的浸出機構や添加微生物の挙動を詳細に解明することにより、新しい高効率バイオリーチング技術の提案につながる事が期待される。

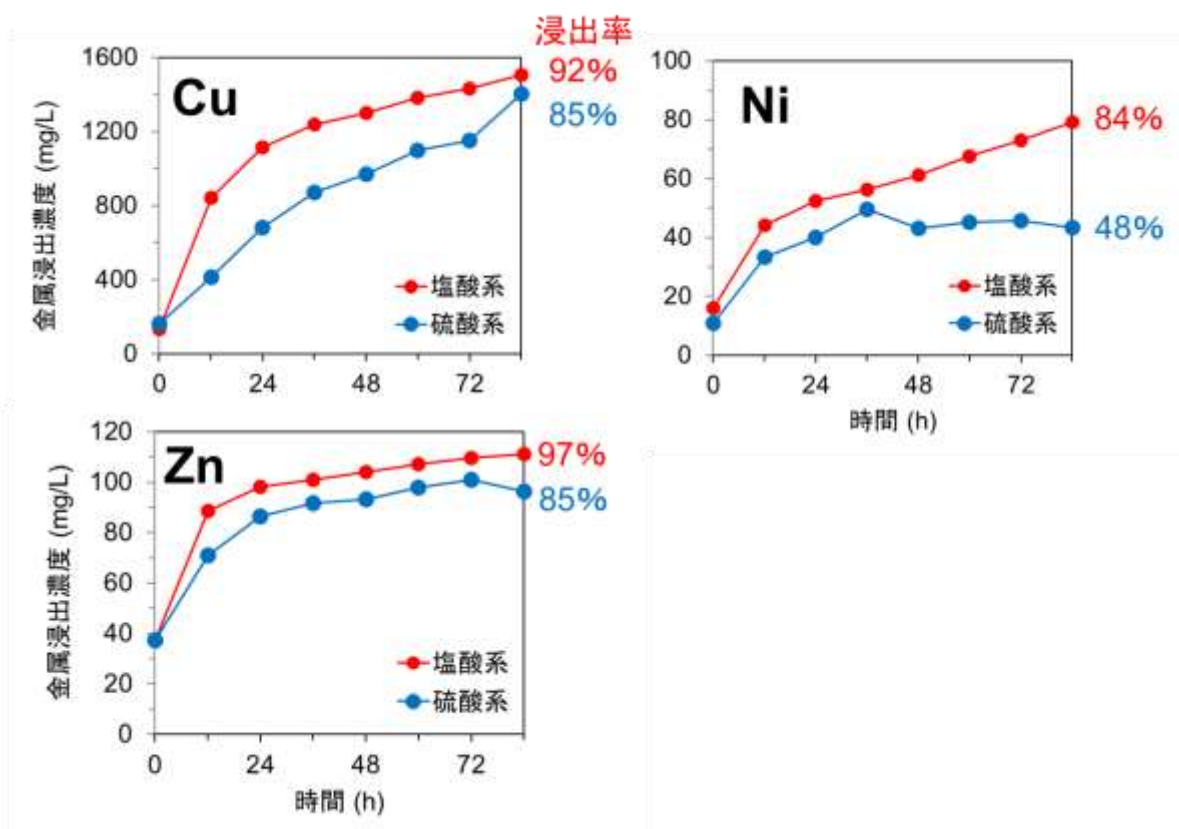


図 33 TSB 塩酸培地（塩酸系）及び TSB 硫酸培地（硫酸系）を用いた集積培養系 NE によるバイオリーチング（パソコン由来基板）

4) バイオリーチングのための粉砕・選鉱条件の確立

本項では、廃電子基板のバイオリーチングの効率化を目指して、バイオリーチングに供するための効果的な粉砕、選鉱条件を確立することを目的として検討を行った。既に、カッティングミル及び超遠心粉砕によって粒径 0.5 mm 以下のサイズにすることで、効果的にバイオリーチングが行えることを述べた。ここでは廃基板試料（パソコン由来及び家電品由来）を種々の条件で処理したときにどのような組成の試料が得られるか、詳細な基礎データを取得するとともに、選鉱技術によって金属含量を高めた画分（精鉱）と金属含量の低い画分（尾鉱）に分けることができるか試験した。効率よく精鉱と尾鉱に分けることができれば、廃電子基板試料の前処理として減容化に寄与でき、その後のバイオリーチングの効率化にもつながることが期待される。

a. 基礎データの収集：廃電子基板粉砕物の粒度及び組成

カッティングミルのローターの回転数 1500 rpm で 4 mm 以下に粗粉砕した廃電子基板の粒度分布を表 15 に示す。パソコン、家電試料とも 0.5 mm 以下の割合は 12% 程度と少なく、樹脂類材料が粉砕しにくいことがわかった。また、パソコン廃電子基板の 2.0-4.0 mm の部分は家電廃電子基板のそれより 12% 多く、家電廃電子基板はパソコン廃電子基板より粉砕しやすいことがわかった。

表 15 廃電子基板粉砕物の粒度分布 (%)

試料	粒度, mm	-0.25	0.25 - 0.5	0.5 - 1.0	1.0 - 2.0	2.0 - 4.0
	パソコン廃電子基板		7.17	5.17	10.80	28.53
家電廃電子基板		6.68	5.47	8.27	43.47	36.11

パソコン由来試料の主な金属元素組成を表 16 に示す。金属全体の割合は 34.1%、そのうち銅は 23.5%で、金属だけでみると銅が約 2/3 を占めていた。他はプラスチック類、ガラス繊維及び難燃材であった。また、4 mm 以下の試料の金属品位は Al を除いて、4 mm 以上の試料の品位より高いことが分かった。これは、粉砕によって、IC、コネクタ、チップ部品などさまざまな金属素材が基板から剥離されたためであると考えられる。また、4 mm 以上の部分は主に樹脂の板であり、電子部品や金属素材があまり見られなかった。なお、試料中の Al は金属素子及び基板のガラス繊維に含まれていると考えられる。

パソコン由来試料を粉砕した後の粒度別の金属品位を表 17 に示す。0.25 mm 以上の各粒度では Cu の品位に大差は認められなかった。これは、多くの Cu が銅箔として基板の樹脂に積層構造をとって配置されているため、基板を小さく粉砕しても、Cu が単体にならないためであると推察された。また、粒度 -0.25 mm の試料において、ほとんどの金属の品位は他の試料の品位より低いことが分かった。これは、Cu などの金属は微粉砕されにくく、一方で樹脂類が微粉砕されやすいため、樹脂類の微細粒子が大量に発生して金属品位を低下させたものと考えられた。

表 16 パソコン廃電子基板の主な元素組成

粒度 (mm)	品位 (%)									
	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Pd	Au	Ag	Sn
-4.0	1.63	27.41	3.01	1.03	2.64	2.10	0.012	0.035	0.074	1.18
+4.0	3.51	21.82	2.77	0.43	0.79	0.83	0.009	0.014	0.057	1.62
基板全体	2.87	23.47	2.85	0.64	1.42	1.27	0.011	0.021	0.063	1.47

表 17 パソコン廃電子基板を粉砕した後の粒度別の主な金属元素組成

粒度 (mm)	重量 (%)	品位 (%)							
		Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Au	Ag
4~2	48.33	3.07	24.53	3.64	0.62	0.95	1.33	0.021	0.068
2~1	28.53	2.76	23.93	1.96	0.71	1.97	1.46	0.018	0.066
1~0.5	10.80	1.90	29.33	1.64	0.84	2.12	1.32	0.032	0.057
0.5~0.25	5.17	2.58	22.46	1.22	0.52	2.18	0.69	0.018	0.093
-0.25	7.17	3.24	9.86	2.17	0.32	1.52	0.53	0.026	0.094
合計	100.00	2.84	23.73	2.72	0.64	1.47	1.28	0.021	0.069

家電廃電子基板とパソコン廃電子基板の金属元素組成を比較した結果を表 18 に示す。家電試料の金属割合は約 18%であり、パソコン試料の約半分の含有量であった。Cu の含有量もパソコン試料の半分程度しか含まれていなかった。家電廃電子基板には相対的にプラスチック類、ガラス繊維、難燃材及びゴム類が多く含まれているためである。一般的に金属含量の低い廃棄物ではエネルギー投入量に見合った量の金属を回収することが難しいため、既存の技術ではリサイクルが困難であると考えられる。後述するように、粉碎、選鉱により発生する尾鉱についても同様であるが、これらの低品位の試料に対してもバイオリーチングは効果的となる可能性がある。実際に、海外の銅鉱山において低品位鉱石からの銅回収でバイオリーチングが活用されている。家電廃電子基板等の低品位の試料にバイオリーチングを適用した結果は後で述べる。

表 18 家電廃電子基板とパソコン廃電子基板の主な金属元素組成の比較

試料	品位 (%)									
	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Pd	Au	Ag	Sn
家電廃電子基板	2.32	11.95	1.37	0.18	0.69	0.57	0.007	0.013	0.035	0.79
パソコン廃電子基板	2.87	23.47	2.85	0.64	1.42	1.27	0.011	0.021	0.063	1.47

b. 粉碎試料の物理的選別

i 磁力選別

1-2mm の試料の磁力選別の結果を図 34 及び表 19 に示す。弱磁界 (0.04 T) で選別した精鉱を精鉱 1 とし、強磁界 (0.5 T) で選別した精鉱を精鉱 2 とする。図 34 から、精鉱には金属が多いが、少量の基板やゴム類も見られた。一方で尾鉱には基板やゴム類が多く、少量の銅線の塊が見られた。磁力選別によって、磁性物と非磁性物を分離することができた。

表 19 の結果から、弱磁界で磁選した精鉱 1 は Fe や Ni などの強磁性金属の品位が高くなった。Cu は反磁性であり、Cu 金属単体は尾鉱に回収されるはずであるが、一部の Cu は他の強磁性金属と一体となっているため精鉱として回収され、精鉱の Cu 品位は 40% と高くなった。金は非磁性物であるが、精鉱の回収率は 76% と高いことが明らかになった。



図 34 磁力選別で分けた精鉱と尾鉱 (パソコン由来廃電子基板)

本研究で確立した多段粉碎・多段選別法によって得られる精鉱には金属元素が濃縮され、樹脂等非金属成分も大きく取り除かれることから、その後の乾式、湿式製錬の原料として活用が期待される。本研究では実施できなかったが、集積培養系 NE によるバイオリーチングによって Cu、Zn 及び Ni を浸出できれば、リーチング残渣中に残留する貴金属等の溶媒抽出による回収がより容易になるため、有用な粉碎、選鉱技術となり得る。

一方で、粉碎、選鉱の過程で発生する尾鉱や家電由来の廃電子基板など、低品位の試料に対してもバイオリーチングは有効である。次項では集積培養系 NE より単離した好酸性鉄酸化細菌 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* NE106G 株を用いた検討結果について述べる。

c. 低品位試料のバイオリーチング

45℃、pH 1.85 の条件下、TSB 硫酸培地で 3 日間 NE106G 株を培養した後、家電由来廃電子基板（～0.5 mm に粉碎した試料）を投入してバイオリーチングを行った。その結果を図 36 に示す。Cu は 96 時間で浸出率 80%、Ni と Zn は 72 時間で各々 93% と 89% に達した。

パソコン由来廃電子基板をエアテーブルで選別した後の尾鉱（表 20）を粒径 0.5 mm 以下に処理して、同様の条件でバイオリーチングを検討した。図 37 に示すように、Ni 及び Zn では NE106G 株によるバイオリーチング機能は明らかにできなかったが、これは尾鉱試料中の含量が少なく、正確な測定ができなかったことが原因と考えられた。Cu では 71 時間で 90% の浸出率が得られ、NE106G 株により効率的に浸出できることが示された。

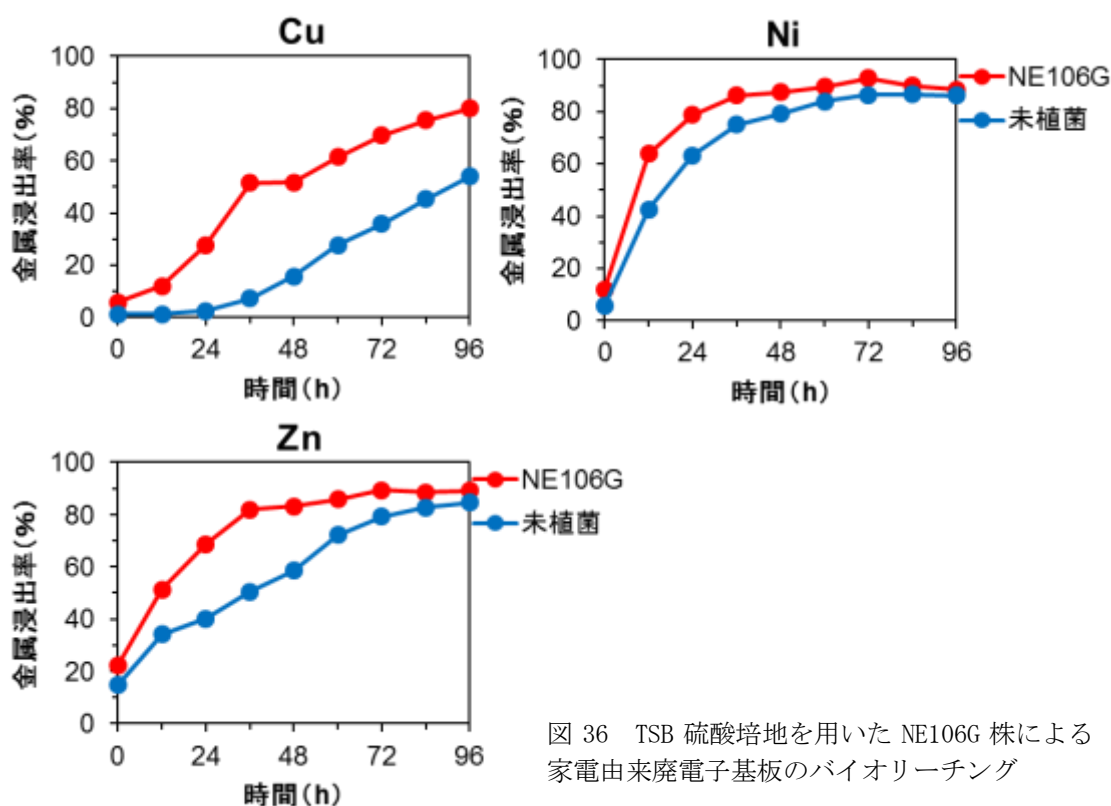


図 36 TSB 硫酸培地を用いた NE106G 株による家電由来廃電子基板のバイオリーチング

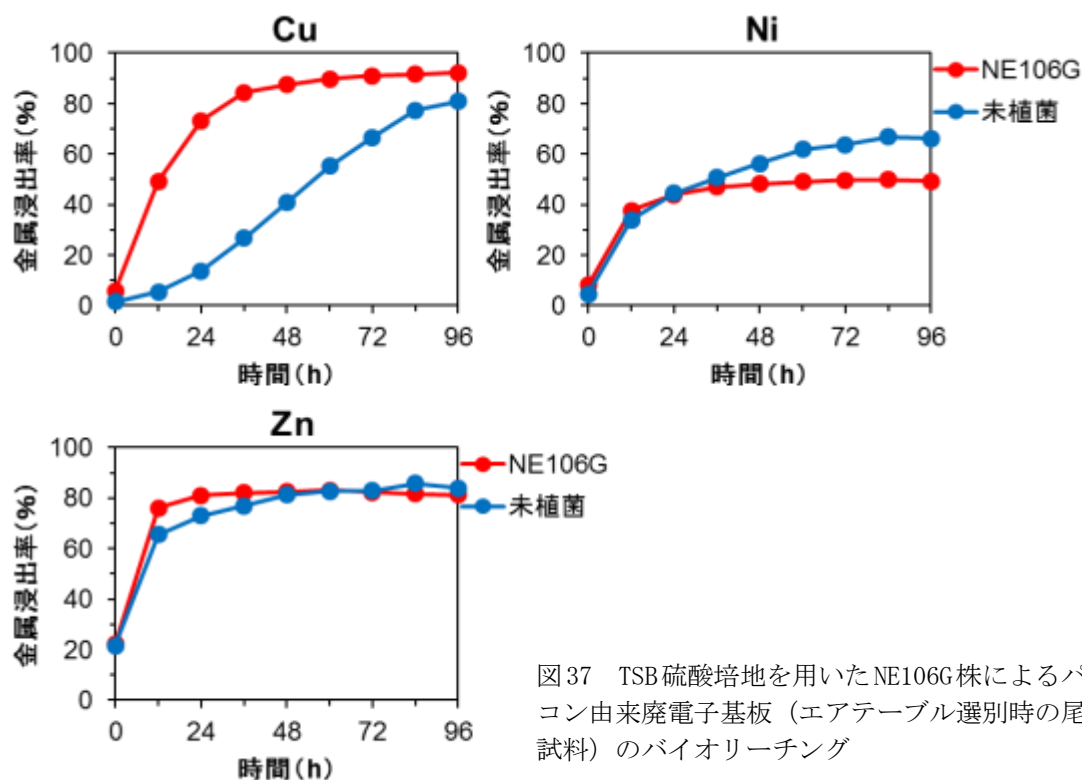


図37 TSB硫酸培地を用いたNE106G株によるパソコン由来廃電子基板（エアテーブル選別時の尾鉍試料）のバイオリーチング

5) バイオリーチング残渣からの金属の分離・濃縮技術の開発

好酸性鉄酸化細菌を活用したバイオリーチングでは、リーチング後の残渣中に貴金属や幾つかのレアメタル類が残存する。これらの金属を残渣から回収するための基礎研究として、残渣の酸浸出液を模擬したモデル浸出液を用いて、活性炭吸着法及び溶媒抽出法による回収を検討した。そして、それらの結果を踏まえ、最後にバイオリーチング残渣からの貴金属、レアメタルの回収プロセスの提案を行った。

a. 貴金属の吸着

Au または Pd を 200 mg/L の濃度で含む溶液 50 mL に活性炭 0.2 g を添加し、吸着実験を行った（図 38）。吸着平衡時において Au、Pd とも吸着率は 95% 以上と高かったが、pH 3 以上になると吸着率は僅かに低下する傾向が見られた。pH 3 以下では Au の吸着率はほぼ 100% であったことから、一般的な酸浸出後に pH 調整することなく直接 Au を吸着回収できると推察された。

貴金属の初期濃度 1000~100 mg/L、吸着剤添加量 0.05 g、pH 0.4 程度、吸着時間 2 h で Au、Ag 及び Pd の吸着実験を行い、室温における吸着等温線を作成した。各金属の飽和吸着量をラングミュア型の吸着平衡式で算出した結果、活性炭に対する Au の飽和吸着量は 322.6 mg/g に達し、Au に対して極めて高い吸着能力を有していた（図 39）。Pd 及び Ag の飽和吸着量は各々 49.5 mg/g、48.8 mg/g であり、Au の吸着量より低いものの活性炭が優れた吸着剤として機能することが分かった。

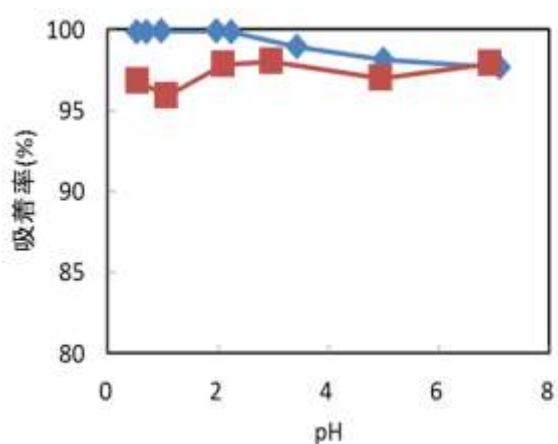


図 38 Au 及び Pd の吸着率に及ぼす pH の影響

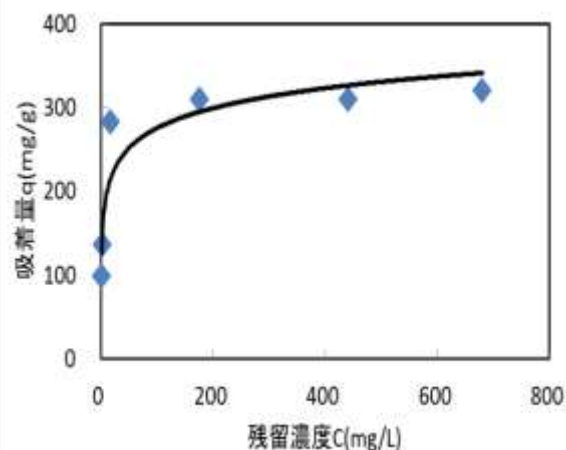


図 39 活性炭による Au の吸着等温線
ラングミュア式で近似している。

活性炭は貴金属に対して高い吸着能力があるが、それぞれの金属の飽和吸着量が異なるので、これを利用して、貴金属を選択的に分離できると考えられた。

Au 及び Pd の混合液（各濃度 100 mg/L）を用いて、pH 0.8 で吸着実験を行い、優先吸着等の挙動を調べた。各金属の吸着率と活性炭の添加量との関係を図 40 に示す。Au に関しては、単独で添加した時と同様に高い吸着率を示した。一方 Pd では、単独添加時の吸着率は活性炭添加量 0.1 g 及び 0.2 g の時それぞれ 76.7%、98.9%であったが、Au との混合液ではそれぞれ 60.5%、82.4%と、15 ポイント程度の低下がみられた。このことから、活性炭は Au を優先的に吸着し、残りの吸着サイトで Pd を吸着していると推察され、活性炭の添加量を調整することにより Au や Pd を選択的に回収できることが示唆された。

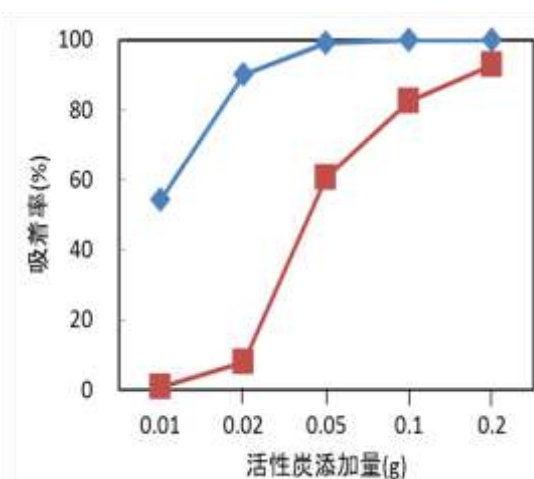


図 40 Au 及び Pd の吸着率と活性炭添加量
の関係

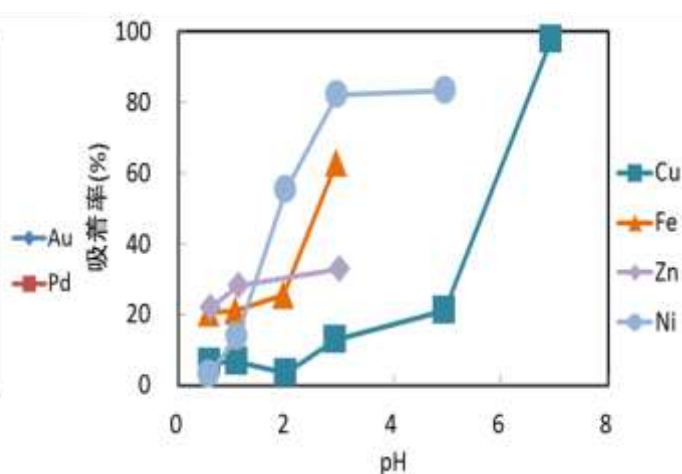


図 41 Cu、Fe、Zn 及び Ni の吸着に及ぼす
pH の影響

b. 非貴金属の吸着

バイオリーチングで浸出される金属 Cu、Fe、Ni 及び Zn について、活性炭による吸着に及ぼす pH の影響を検討した (図 41)。各金属の濃度は 100 mg/L とし、モデル浸出液 50 mL に対して活性炭を 0.1 g 添加して平衡時の吸着量を測定した。酸性領域での吸着率はいずれも低く、pH の上昇とともに吸着率が増加した。pH 1 以下ではどの金属も吸着率は 20% 以下であった。前述の結果より、Au 及び Pd は pH 3 以下で高い吸着率を保持していた。また、試験した非貴金属の廃基板中の濃度はバイオリーチングによって大きく低下するため、リーチング残渣の酸浸出液からの貴金属回収への干渉は小さいと推察され、酸浸出液から Au 及び Pd を選択的に回収できることが示唆される。

Bi、Co、In 及び Ni を混合したモデル浸出液 (100 mg/L、50 mL、pH1.2) を用いた吸着実験の結果を図 42 に示す。0.05 g の活性炭を添加したとき、全ての金属元素がほとんど吸着されなかった。活性炭添加量を増加させると Bi でわずかに吸着率が上昇したが、その他の金属では変わらず、これらの金属も酸性領域では活性炭には殆ど吸着しないことが示された。

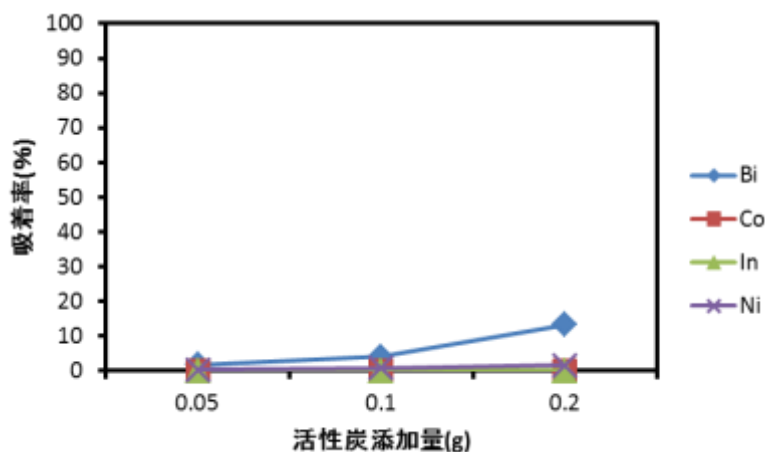


図 42 Bi、Co、In 及び Ni の吸着に及ぼす pH の影響

c. 廃電子基板浸出液のモデル液からの吸着回収

廃電子基板に含まれている金属元素として 14 鉱種 (Ag、Al、Au、Bi、Co、Cu、Fe、Mo、Ni、Pb、Pd、Sb、Sn 及び Zn) を選択した。これらを金属標準液の組成から塩酸系と硝酸系の 2 つのグループに分け、系ごとに金属を混合したモデル浸出液 (各元素の濃度は 100 mg/L、pH 0.35) を作製して活性炭による吸着試験を行った。活性炭の添加量は 50 mL の溶液に対して 0.1 または 0.2 g に設定した。グループ 1 (硝酸系) の結果を図 43 に、グループ 2 (塩酸系) の結果を図 44 に示す。

図 43 より、貴金属以外の金属との混合溶液であっても Ag 及び Pd に対する活性炭の吸着効果は十分に高いことが明らかとなった。吸着剤の添加量を 2 倍に増加させた場合、Ag 及び Pd の吸着率は上昇したのに対し、その他の金属の吸着率はほとんど変化がなく、いずれも 10% 以下であった。

Au、Mo、Sb 及び Sn の混合液 (各元素の濃度は 100 mg/L、50 mL、pH 0.35) の吸着試験の結果 (図 44) から、活性炭添加量が 0.02 g であっても Au の吸着率は 99% を超え、単独添加時と同様に非常に高い吸着率を示すことが明らかになった。また、0.2g の活性炭を用いた場合は Mo、Sb は単独で添加した溶液からは 80% 程度の回収率であったが、Au 混在下において、0.02~0.05 g と微量の活性炭添加時では Au が優先的に吸着したため、Mo、Sb の吸着率が大幅に減少したと推察された。

以上の結果から、pH 1 以下の領域では、非貴金属の吸着率は 10% 以下となり、貴金属が選択的に吸着回収できることが示された。

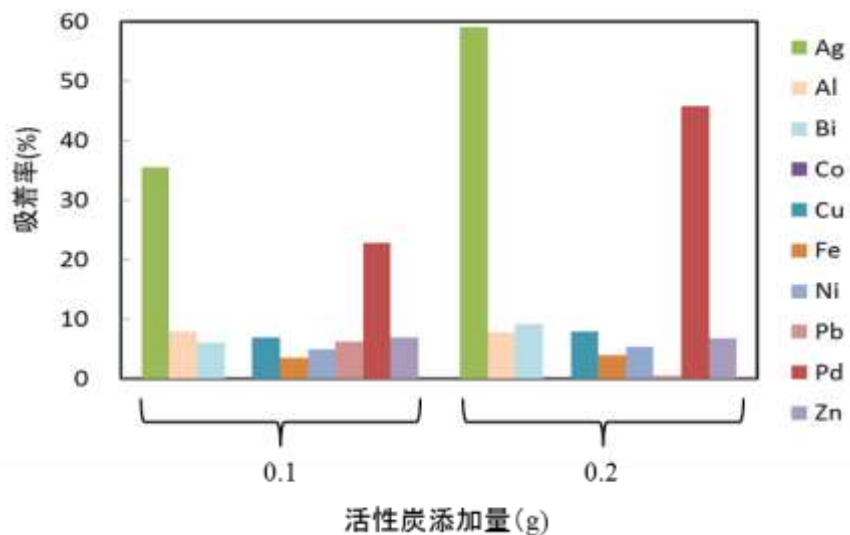


図 43 混合モデル浸出液（グループ I）の金属吸着率

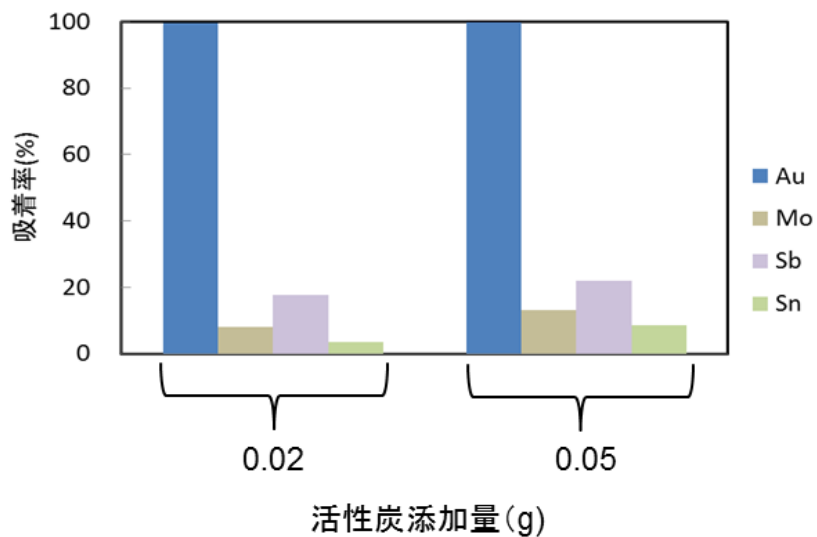


図 44 混合モデル浸出液（グループ 2）の金属吸着率

d. バイオリーチング残渣の酸浸出液からの吸着回収

バイオリーチング後の残渣から貴金属等を酸浸出し、活性炭による吸着回収を検討しようとしたが、得られる残渣は量的に少なく、また全粉碎した試料を用いていたため残渣中の金属濃度も低かったことから、本実験に供することが困難であった。そこで本研究では、パソコン由来廃電子基板を粉碎、エアテーブルで風力選別して精鉱を作製し（表 20）、精鉱 12 g を濃硝酸 60 mL で浸出して浸出残渣を調製した。この浸出残渣の貴金属の品位はバイオリーチング残渣の約 3 倍高いという量的に確保し易く、さらに貴金属以外の金属組成はバイオリーチング残渣の組成に近かったため、この残渣をバイオリーチング残渣のモデルとして扱うこととした。

残渣 4 g を王水 50 mL で浸出した後、ろ液を 500 mL に希釈して金属濃度を測定した結果を表 23 に示す。依然として Cu、Fe、Ni、Pb 及び Sn などのベースメタルの濃度が高いことが示されたが、このような溶液からの貴金属の回収を試みた。希釈液（pH 0.13）250 mL に対して 0.05 g の活性炭を添加して吸着実験を行った。その結果、図 45 に示すように、Au では 95% と非常に高い回収率が得られた。また、Ag、Bi、Mo、Pd で 20~30% 度の回収率が得られた。その他の金属に関しては、いずれも 5 % 以下と低い回収率であり、大部分が水相中に残存していた。前述したように、活性炭吸着により酸性溶液から微量の Au を選択的回収できることが確認された。さらに活性炭の添加量を増加させることにより、Au の完全回収と Ag、Bi、Mo 及び Pd の高率での回収が達成できると期待される。

表 23 残渣の王水分解液中の金属濃度 (mg/L)

Ag	Al	Au	Bi	Co	Cu	Fe	Mo	Ni	Pb	Pd	Sb	Sn	Zn
5.9	9.7	6.0	0.3	0.3	351	243	0.3	86.7	54.0	1.2	10.7	970	17.9

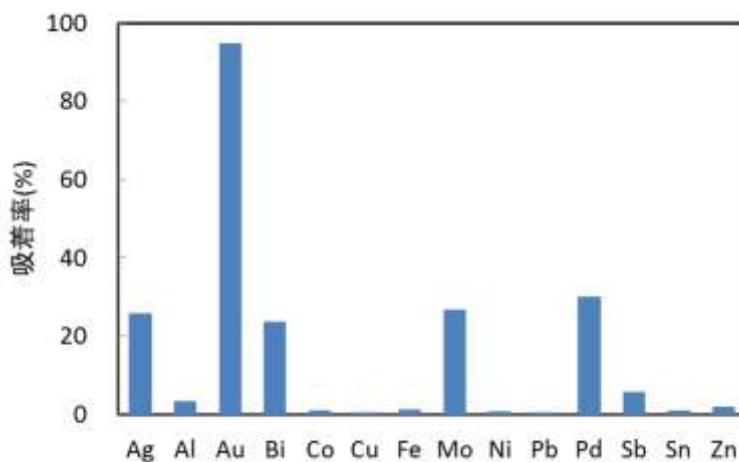


図 45 バイオリーチング残渣（モデル）の王水浸出液からの活性炭吸着による金属回収

e. 貴金属の溶媒抽出

i Au の抽出

抽出剤として PC-88A、D2EHPA、TOMAC、TBP、MIBK、TOA、DBC、DOS 及び DHS を用いて、Au 溶液 (100 mg/L、pH 1.0) からの抽出実験を行った。この時、抽出剤と希釈剤 (ケロシン) を 1:4 の割合で混合したものを有機相とした。その結果を図 46 に示す。本実験条件では、TOMAC、TBP、DOS 及び DHS を使用したとき、ほぼ 100% と非常に高い抽出率が得られることが示された。その他の抽出剤では 50% 以下であった。

ii 貴金属混合液からの抽出

抽出剤として PC-88A、D2EHPA、TOMAC、TBP、MIBK、TOA、DBC、DOS 及び DHS (希釈剤と 1:4 の割合で混合) を用いて、Au、Pd 及び Pt の 3 種類の貴金属を 100 mg/L ずつ含む混合液 (pH 0.55) からの抽出実験を行った。その結果を図 47 に示す。TOA を用いた場合の Au の抽出率は、Au を単独で含む溶液では抽出率は 47.5% (図 46) であったのに対して、貴金属混合時には 82.2% まで上昇することが明らかになった。その他の抽出剤では、Au に対する抽出性能は殆ど変化しなかった。

Pd では、TOA、DOS 及び DHS を用いた場合、混合時の抽出率が単独時より高くなった。即ち、TOA で 95.8%、DOS で 9.0%、DHS で 39.7% の上昇がみられた。また、PC-88A 及び D2EHPA を用いた場合は本試験条件では貴金属は殆ど抽出されないことが示された。

抽出剤 TBP において、3 種類の貴金属のうち Au のみが抽出され、Pd、Pt は抽出率が僅かであったことから (図 47)、本抽出剤を利用すれば Au の選択的な抽出が可能である。一方で、抽出剤 TOMAC では 3 元素ともほぼ 100% の抽出率が得られたことから、貴金属間での分離は困難であるが、他の金属の混在下で貴金属類を優先的に抽出可能であると考えられた。また、TOA に関しても 3 元素ともに高い抽出率であったことから、TOMAC と同様に貴金属の選択的な抽出の可能性を示している。DHS を用いた場合は Au 及び Pd がほぼ 100% の抽出率であったため、Au、Pd のどちらか一方を含む溶液であれば選択的な回収が期待できる。

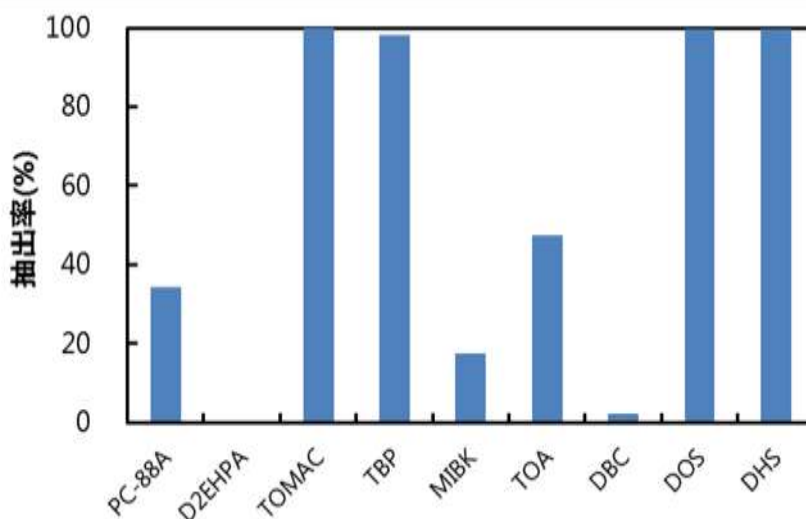


図 46 各種抽出剤による水相 Au の回収 (抽出剤 : 希釈剤 = 1 : 4)

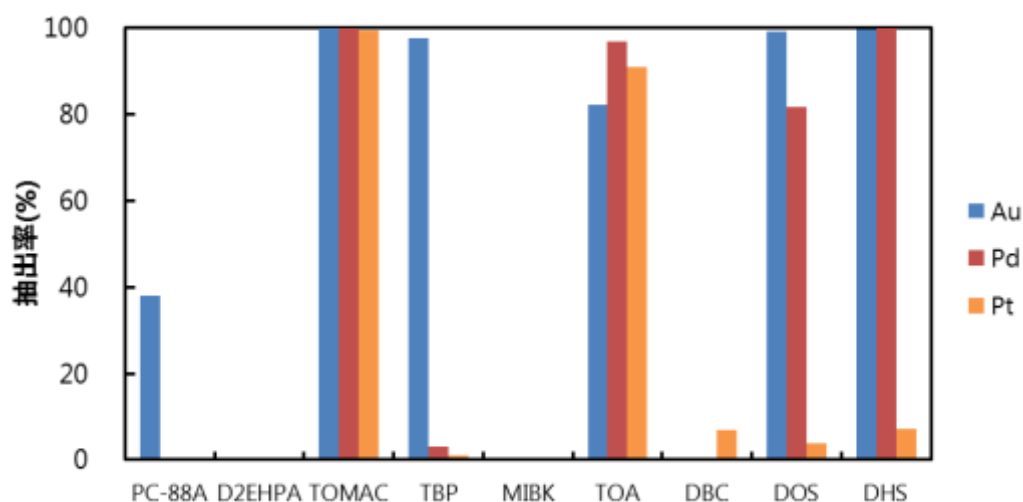


図 47 各種抽出剤による Au、Pd 及び Pt 混合液からの回収（抽出剤：希釈剤=1：4）

iii TOMAC の貴金属に対する抽出能力

図 46 及び 47 で示したように、抽出剤 TOMAC を希釈剤と 1:4 の割合で混合したとき、貴金属に対して非常に高い抽出効率が得られた。次に、希釈剤の割合を増加させて抽出剤濃度を下げた条件（TOMAC：希釈剤=1:9 及び 1:19）において、高濃度の貴金属溶液（単独で添加、1000 mg/L）に対する抽出実験を行った。結果を図 48 に示す。本実験条件において、Au と Ag はいずれの希釈率でも 99% を超える抽出率が得られた。Pd では TOMAC の希釈率が高くなるにつれて抽出率の僅かな低下が認められたが、希釈率 1:19 においても依然として 97% 以上の高い抽出率が得られることが分かった。これらの結果から、TOMAC の抽出能力の高さが示された。

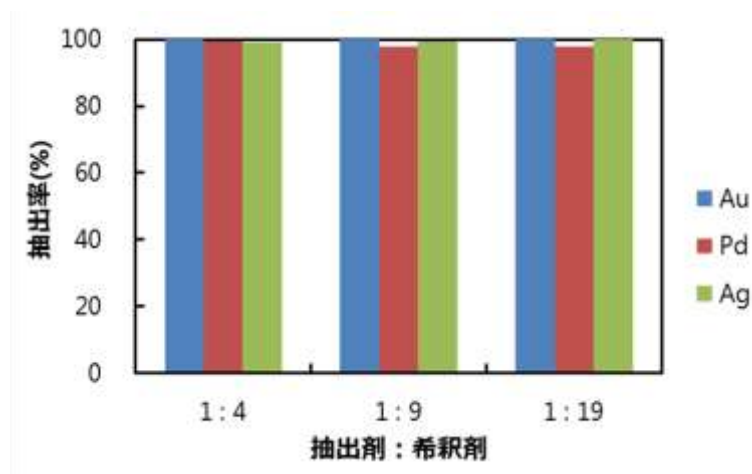


図 48 TOMAC による貴金属抽出率に及ぼす希釈の影響

iv 貴金属の逆抽出

Au または Pd の水溶液（pH 1.0、濃度 100 mg/L）を対象に、抽出剤 TOMAC（希釈率 1:9）を添加して抽出を行い、その後、有機相に逆抽出剤を加えて逆抽出を行った。逆抽出剤には亜硫酸ナトリウム水溶液、

チオ尿素水溶液(ともに 1 mol/L)を用いた。結果を図 49 に示す。亜硫酸ナトリウム水溶液での逆抽出では Au、Pd の逆抽出率は共に 60%以下となり、抽出能力の高い TOMAC 抽出剤を使用した場合の逆抽出は困難であることが分かった。一方で、チオ尿素を用いた場合、Au、Pd の逆抽出率は共に 90%以上となり、チオ尿素は貴金属の有効な逆抽出剤であることが分かった。

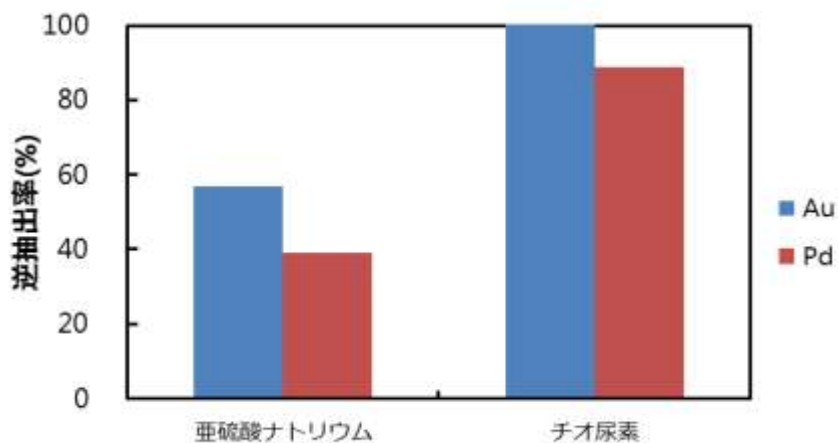


図 49 TOMAC 抽出後の Au 及び Pd の逆抽出効率

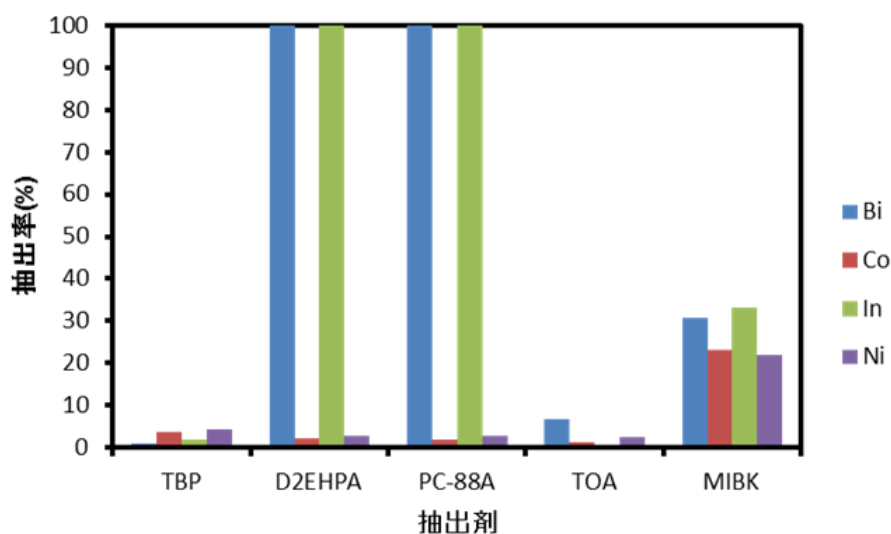


図 50 各種抽出剤による非貴金属混合液からの回収 (抽出剤 : 希釈剤 = 1 : 9)

f. 非貴金属の溶媒抽出

i Bi、Co、In 及び Ni の混合液の抽出

貴金属と同様に、各種の非貴金属の混合溶液 (100 mg/L、pH 1.1) について抽出剤 (希釈率 1 : 9) による抽出実験を行った。Bi、Co、In 及び Ni の抽出結果を図 50 に示す。抽出剤 TBP 及び TOA では 4 金属と

も低い抽出率であった。MIBKでは4つの元素とも20～35%程度の抽出率となった。一方で、抽出剤D2EHPA及びPC-88Aを用いたとき、Bi及びInで99%を超える高い抽出率を得ることができた。これらの結果から、D2EHPA及びPC-88Aを使用することにより、低pHの金属浸出液からBi及びInを抽出できる可能性が示された。

ii Co及びNi抽出に及ぼすpHの影響

抽出剤PC-88A（希釈率1：9）を用い、CoまたはNiの水溶液（金属濃度100 mg/L）を対象として抽出実験を行った（図51）。抽出時のpHの影響を検討したところ、CoではpHが3を超えると抽出率が大きく上昇し、pHが約4になると抽出率は90%を、pH 4.9では99%を超えることが分った。しかしそれ以上pHを増加させると抽出率は低下する傾向が見られた。

一方でNiではpHが4を超えると抽出率は大きく上昇し始めた。さらにpHを上昇させてpH 5.5になると抽出率は90%を超え、pH 6.1では99%に達した。これらの結果から、Co及びNiを含む酸性溶液ではpHを4～5の間で調整して抽出操作を行うことにより、Coを選択的に抽出可能であることが示された。

iii 金属混合溶液からの溶媒抽出分離

次に、金属混合液（Ag、Al、Bi、Co、Cu、Fe、Ni、Pb、Pd及びZn、pH 0.5）からの抽出を検討した。抽出剤TOMACの希釈率は1：4に、TBP及びD2EHPAでは2：3（抽出剤：希釈剤）に設定した。結果を図52に示す。抽出剤TBPを使用した場合、対象とした10種の金属で抽出効果が高いものは認められなかった。D2EHPAではBi及びFeに対する抽出率が非常に高く、次いでPd、Znで比較的高い抽出率が得られた。またTOMACでは、Ag、Bi、Pd及びZnに対する抽出率が非常に高く、次いでPb、Feで高い抽出率が得られた。TOMACの濃度をさらに低くし、同様の実験を行ったところ、Fe、Pb及びZnの抽出率の低下が認められた。

TOMACを使用した場合にいくつかの金属で高い抽出率が得られたので、バイオリーチング残渣から回収が見込まれる金属（Au、Bi、In、Mo、Pd及びSb）の混合溶液（各金属濃度100 mg/L）についてさらに検討を加えた。抽出剤の希釈率と各金属の抽出率の関係を調べた結果を図53に示す。Au、Bi及びPdは単独で添加した時と同様に、非常に高い抽出率を示した。一方で、InとMoではTOMACの濃度が低くなるにつれて抽出率が低下する傾向がみられた。

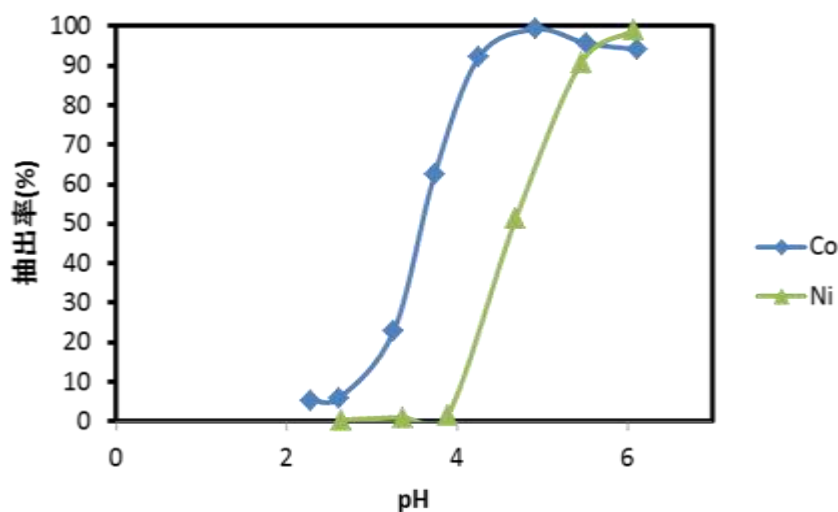


図51 抽出剤PC-88AによるCo及びNiの抽出性能—pHの影響（抽出剤：希釈剤=1：9）

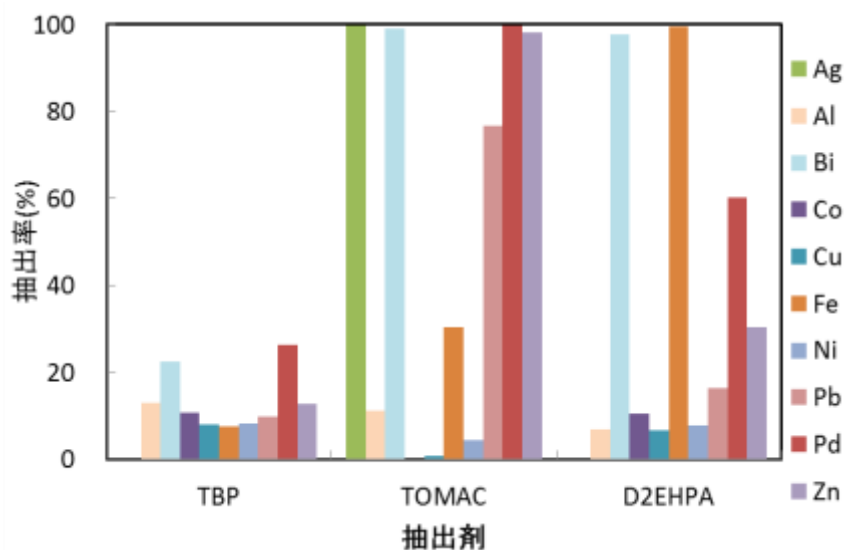


図 52 各抽出剤の金属混合液に対する抽出性能

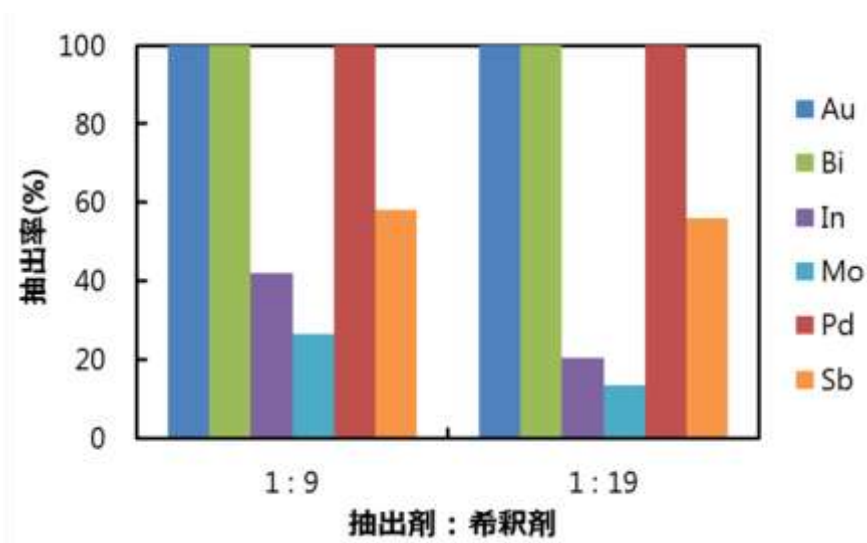


図 53 TOMAC による金属抽出率に及ぼす希釈の影響

g. 活性炭吸着と溶媒抽出のまとめ

バイオリッチング残渣から貴金属及びレアメタルを回収するための基礎研究を行い、活性炭吸着と溶媒抽出に関する以下の成果を得た。

- 活性炭吸着に関して、Au の飽和吸着量は 322.6 mg/g であり、Ag 及び Pd の飽和吸着量 (50 mg/g 程度) より十分に高いことが示された。また、pH 1 程度の酸性領域では、非貴金属に対する吸着率は低いことから、活性炭を用いることにより、リーチング残渣の酸浸出液から Au を高効率かつ選択的に吸着回収可能であることが示された。

- 溶媒抽出に関して、抽出剤 TBP により Au では 100%の抽出率が得られた。このとき他の金属の抽出率は低く、TBP が Au に対して選択性の高い抽出剤であることが示された。また抽出剤 TOA は Pd 及び Mo に対して優れた抽出性能を有していた。抽出剤 TOMAC では、Ag、Au、Bi 及び Pd をほぼ 100%の高率で抽出可能であり、貴金属の優れた抽出剤であることが示された。本抽出剤を使用すれば、貴金属を優先的に抽出して、非貴金属類を効果的に分離できるものと推察された。抽出剤 D2EHPA 及び PC-88A を用いた場合、抽出時の pH を調節することで、Bi、In、Co、Ni、Mo 及び Sb を高い抽出率で分離できることが分った。
- 検討した活性炭吸着や溶媒抽出法において、貴金属やレアメタルに対する吸着、抽出性能を確認することができた。これらの知見を基に、活性炭吸着や溶媒抽出を用いた多段階のプロセスを構築することにより、廃電子基板のリーチング残渣に含まれる様々な金属を選択的に分離・回収できると期待された。

h. バイオリーチング残渣からの金属回収プロセスの提案

最後に以上の知見を総括して、バイオリーチング残渣からの金属回収プロセスを提案した（図 54）。

バイオリーチング残渣を酸で浸出すると、Ag、Au、Pd、Bi、In、Mo、Sb、Pb、Sn 等が浸出する。Pb と Sn はもとの廃電子基板中の含有量が多く、貴金属やレアメタルと比較すると残渣中の含有率が大きいため、まず沈殿法などで分離する。その後、含有量の少ない貴金属やレアメタルについて活性炭吸着及び溶媒抽出による回収を行う。

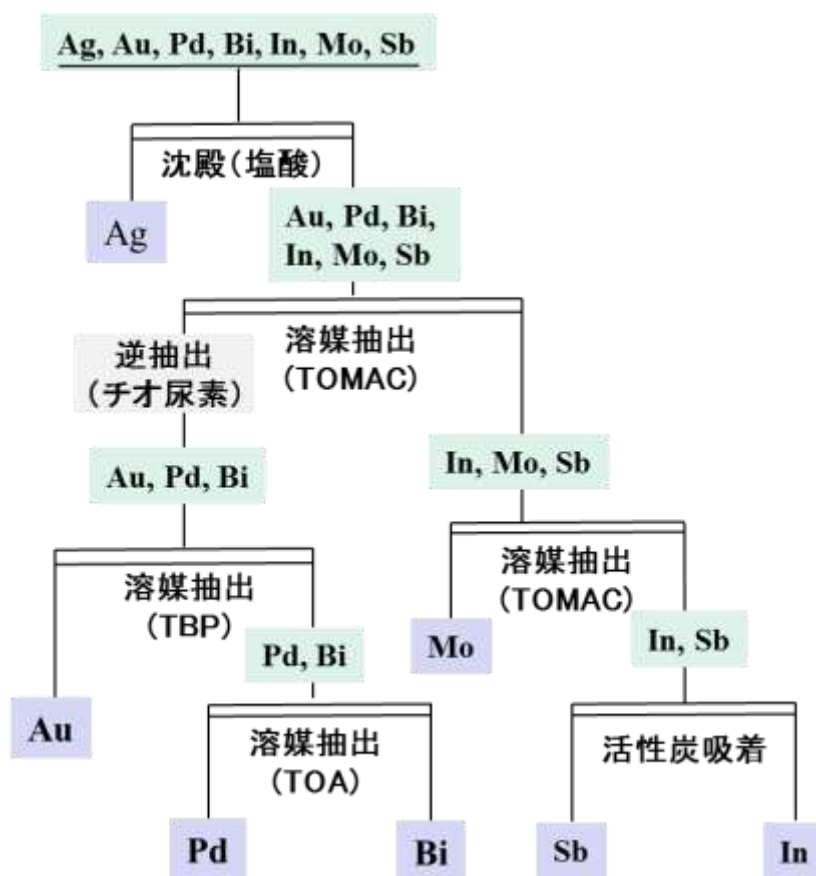


図 54 本研究の知見を基にしたバイオリーチング残渣からの金属回収プロセス

- 浸出液に塩酸を添加することで Ag イオンを AgCl として沈殿させる。
- ろ過を行い、Au、Bi、In、Mo、Pd 及び Sb を含むろ液を得る。ろ液に対して抽出剤 TOMAC で溶媒抽出を行い、Au、Pd 及び Bi を含む有機相と In、Mo 及び Sb を含む水相に分画する。
- 有機相に対してチオ尿素水溶液で逆抽出を行い、Au、Pd 及び Bi を水相に戻す。この後、水相に対して活性炭を添加するか、または抽出剤 TBP を用いて Au を回収する。Au 回収後の Pd 及び Bi を含む水相に対して抽出剤 TOA を適用し、Pd を抽出して Bi と分離する。
- Mo、In 及び Sb が残存する水相に対して抽出剤 TOMAC を適用し、有機相中に Mo を回収する。Sb と In を含む水相に活性炭を添加して Sb の回収を行い、In と分離する。

これらの一連のプロセスにより、バイオリーチング残渣に含まれる貴金属やレアメタルを選択的かつ高効率で回収できるものと期待される。

6) バイオリーチングによる廃電子基板からの銅リサイクルの LCA 評価

図 7 に示した各シナリオにおいて電気銅の生産のエネルギー消費量及び二酸化炭素排出量を表 24～27 に示す。銅鉱石から乾式精錬で生産した電気銅のエネルギー消費量及び二酸化炭素排出量は 52.75 MJ/kg-Cu、3.18 kg-CO₂/kg-Cu である。電気銅 1 kg の生産において、鉱床銅品位 0.5% 場合、300 kg 以上の鉱石を採掘、輸送、粉碎・選別する必要があるため、採鉱、選鉱段階の環境負荷は全体の 6 割以上となっている。廃電子基板から乾式精錬で生産した電気銅のエネルギー消費量及び二酸化炭素排出量は 31.35 MJ/kg-Cu、2.07 kg-CO₂/kg-Cu であり、3 つのシナリオの中で一番少なかった。これは、廃電子基板の収集工程を調査対象外とすること、鉱石からの乾式精錬と同様の方法で精錬すると仮定したことによるものと考えられる。シナリオ A と比べて原料採集工程の環境負荷は輸送段階でのみ発生することとなり、非常に小さい値になる。

一方で、バイオリーチング・湿式精錬による廃電子基板からの銅生産のエネルギー消費量及び二酸化炭素排出量は、攪拌浸出で 67.10 MJ/kg-Cu、4.05 kg-CO₂/kg-Cu、ヒープリーチングで 63.05 MJ/kg-Cu、3.80 kg-CO₂/kg-Cu であり、3 つのシナリオの中で一番多い結果となった。これは、バイオリーチング工程において、温度条件を 45℃と設定していることが最大の要因である。加熱時のエネルギー消費量が大きいため、全体の 6 割程度を占めていることによる。今後、バイオリーチングを 30～35℃で実施できれば、バイオリーチング工程の環境負荷は半分程度にまで低下できるものと見込んでおり、研究の進展により大幅に環境負荷を低減できると考えている。バイオリーチング温度に関して、本研究では集積培養系 NE に高い塩化物イオン耐性が見出され、塩酸ベースの培地でバイオリーチングが行えることを示した。集積培養系 NE は 37℃においても良好な増殖が見られること、塩酸培地ではより金属の浸出効率（速度、浸出率）が高まることから、塩酸培地を採用することにより、環境負荷や後述するようなコストの低減につながると考えられるため、今後詳細な検討を行うことが必要である。

また、天然鉱石ではなく廃棄物（廃電子基板）を利用することにより、別途、二酸化炭素の削減効果を見込むことができる。天然資源採掘から精錬前までは二酸化炭素の排出量は 2.2kg-CO₂/kg-Cu であるので、廃電子基板の利用により、銅鉱石の採鉱・選鉱工程の環境負荷が削減でき、具体的には 1 トンの廃電子基板をリサイクルすると二酸化炭素排出量を 0.396t-CO₂削減できることになる。本研究での LCA 評価時のシステム境界には含めなかったが、今後、廃棄物リサイクルの観点から精査する必要があると考えられる。

表24 銅鉱石から乾式精錬による銅生産のエネルギー消費量及び二酸化炭素排出量（シナリオA）

生産プロセス	エネルギー消費量 MJ/kg-Cu	二酸化炭素排出量 kg-CO ₂ /kg-Cu
採鉱	22.33	1.25
選鉱	11.52	0.65
輸送	5.10	0.30
精錬	13.80	0.98
合計	52.75	3.18

表25 廃電子基板から乾式精錬による銅生産のエネルギー消費量および二酸化炭素排出量（シナリオB）

生産プロセス	エネルギー消費量 MJ/kg-Cu	二酸化炭素排出量 kg-CO ₂ /kg-Cu
輸送	1.31	0.06
粉碎・選別	12.07	0.63
精錬	17.97	1.38
合計	31.35	2.07

表26 廃電子基板からのバイオリーチング・湿式精錬による銅生産のエネルギー消費量および二酸化炭素排出量（シナリオC/攪拌浸出）

生産プロセス	エネルギー消費量 MJ/kg-Cu	二酸化炭素排出量 kg-CO ₂ /kg-Cu
輸送	1.31	0.06
粉碎	4.99	0.27
バイオリーチング	41.12	2.56
溶媒抽出	11.96	0.75
電解採取	7.72	0.41
合計	67.10	4.05

表27 廃電子基板からのバイオリーチング・湿式精錬による銅生産のエネルギー消費量および二酸化炭素排出量（シナリオC/ヒープリーチング）

生産プロセス	エネルギー消費量 MJ/kg-Cu	二酸化炭素排出量 kg-CO ₂ /kg-Cu
輸送	1.31	0.06
粉碎	4.99	0.27
バイオリーチング	37.07	2.31
溶媒抽出	11.96	0.75
電解採取	7.72	0.41
合計	63.05	3.80

表28 鉱石および廃電子基板から電気銅生産のエネルギー消費量および二酸化炭素排出量

原料・方法	エネルギー消費量 GJ/t電気銅（比率*）	CO ₂ 排出量 t-CO ₂ /t電気銅（比率*）
鉱石の乾式精錬	52.75（1.68）	3.18（1.54）
廃電子基板の乾式精錬	31.35（1）	2.07（1）
廃電子基板のバイオリーチング・湿式精錬 （攪拌浸出）	67.10（2.14）	4.05（1.96）
廃電子基板のバイオリーチング・湿式精錬 （ヒープリーチング）	63.05（2.01）	3.80（1.84）

*比率：廃電子基板の乾式精錬における値を1とした

7) 生産コスト及び経済効果

最後に、廃電子基板からの銅のリサイクルにおいて、乾式精錬とバイオリーチング・湿式精錬（反復回分による攪拌浸出方式）の2つのプロセスの生産コストを概算して比較し、経済面からの評価を行った。本評価では生産コストは薬品代とエネルギー（電力・燃料）使用量のみで算出し、工場、設備投資、メンテナンス及びその他の消耗品は計上していない。電力単価は20円/kWhとし、薬品は工業価額とした。

廃電子基板からのバイオリーチング・湿式精錬の生産コストでは、電力消費以外にバイオリーチング（微生物培養）及び溶媒抽出のため薬品を使用する。バイオリーチングにおいては、培地作製時の薬品使用量は実験室スケールの消費量から換算し、バイオリーチング条件などその他の条件は**3. 研究方法**で述べた。

結果として、バイオリーチングの薬品代は 23 円/kg-Cu、溶媒抽出と電解採取の薬品代は 10 円/kg-Cu、エネルギー代は 115 円/kg-Cu であり、合計で 148 円/kg-Cu 程度と見積もられた。一方で、廃電子基板の乾式精錬による銅生産コストは主にエネルギー消費に伴うものであり、58 円/kg-Cu 程度と算出された。即ち、薬品とエネルギーの使用量のみで計算したコストはバイオリーチング・湿式精錬プロセスは乾式精錬のコストの 2.5 倍となった。なお、乾式精錬設備の規模と比較すると、バイオリーチング・湿式精錬では比較的小規模の設備となる。乾式精錬設備を新たに設置して操業する場合には、総投資額はバイオリーチング・湿式精錬の投資額よりはるかに高いので、総合コストで評価した場合には異なる結果が得られると考えられる。また、廃電子基板の利用により、その分天然鉱石からの銅精錬の利用が削減されること、さらに廃電子基板を全量廃棄する場合と比較して銅のリサイクルにより廃棄物処理量は 1/3 程度削減できることを考慮すると、銅精錬の価格を 4.5 万円/t 精錬、埋立処理費を 3 万円/t とすると、廃電子基板 1t から銅をリサイクルした場合 5.5 万円の経済効果を見積もることができる。

本研究では小規模（ラボスケール）の粉碎・選鉱、バイオリーチング実験で得られた基礎的知見をもとに、データを工業生産規模に外挿して評価している。このため、評価により得られた数値には幾分の不確かさが含まれるとともに、その数値を現行の実プロセスのものと詳細に比較検討することは困難であろう。しかしながら、本研究の時点において、廃電子基板の乾式精錬プロセスと比較してエネルギー消費量／二酸化炭素排出量では 2 倍程度（表 28）、銅生産コストでは 3 倍の範囲に収まっていたことから、意義のある評価結果が得られたと考えている。上述したように、バイオリーチングプロセスの効率化、改善の余地はまだ多く残されており、今後の研究の展開により、エネルギー消費量が少なく環境調和型で低コストの金属回収プロセスを構築できる可能性は十分に高いといえる。バイオリーチング・湿式精錬プロセスは設備規模が比較的小規模となるため、他の湿式プロセスが稼働しているような一般的な事業規模の廃棄物処理リサイクル施設において稼働が可能である。さらには、既往研究を踏まえると、本研究で検討した粉碎・選鉱、バイオリーチング技術は、使用済触媒やバッテリー、焼却灰など様々な使用済製品や有害廃棄物からの金属回収への適用も想定されるため、今後の当該分野の研究展開に向けて本研究成果の意義は大きいものと結論付けた。

（2）廃電子基板等の浸出液からの有用金属回収技術の開発

1) BMO を用いたモデル浸出液からのレアメタル、レアアースの回収

a. Co^{2+} 、 Ni^{2+} 及び Zn^{2+} の BMO による回収

マンガン酸化真菌 *A. strictum* KR21-2 株が産生したバイオマンガン氧化物（BMO）（図 55）による pH 7.0（20 mM HEPES 緩衝液）における遷移金属イオン（ Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} ）の高効率吸着回収は、すでに報告されている³⁰⁾。本研究では、硫酸酸性（～20 mM）のバイオリーチング溶液を水酸化ナトリウムで中和して得た溶液からのレアメタル回収を想定している。中和処理で生じる 20 mM 硫酸ナトリウム（2840 mg/L）の共存下での回収率を求めた（表 29）。

1 mM BMO (MnO₂として 87 mg/L) に対する遷移金属イオンの負荷量 (濃度) が約 0.2 mM の場合、その回収率は Co で 98.9%、Zn で 95.8% であり、本研究の到達目標である 90% 以上を上回ることが明らかとなった。一方、Ni は同条件における回収率は 84.4% であり、研究到達目標である 90% 以上をやや下回る結果となった。また、pH6.0 では、回収率は低下したが、Co²⁺ で 90% 以上の回収率が認められ、Ni²⁺、Zn²⁺ では、70% 程度の回収率を示すことができた。これらの回収率は、BMO で一回だけ処理した場合の回収率であるが、新規の BMO に交換しながら処理した場合には、負荷した遷移金属イオンのほとんどが回収できることが示されている (後述)。

これらの結果から、硫酸酸性によって廃電子基板から浸出した遷移金属イオンは、pH6.0 程度以上に中和することで、効率よく BMO によって回収できることが示された。

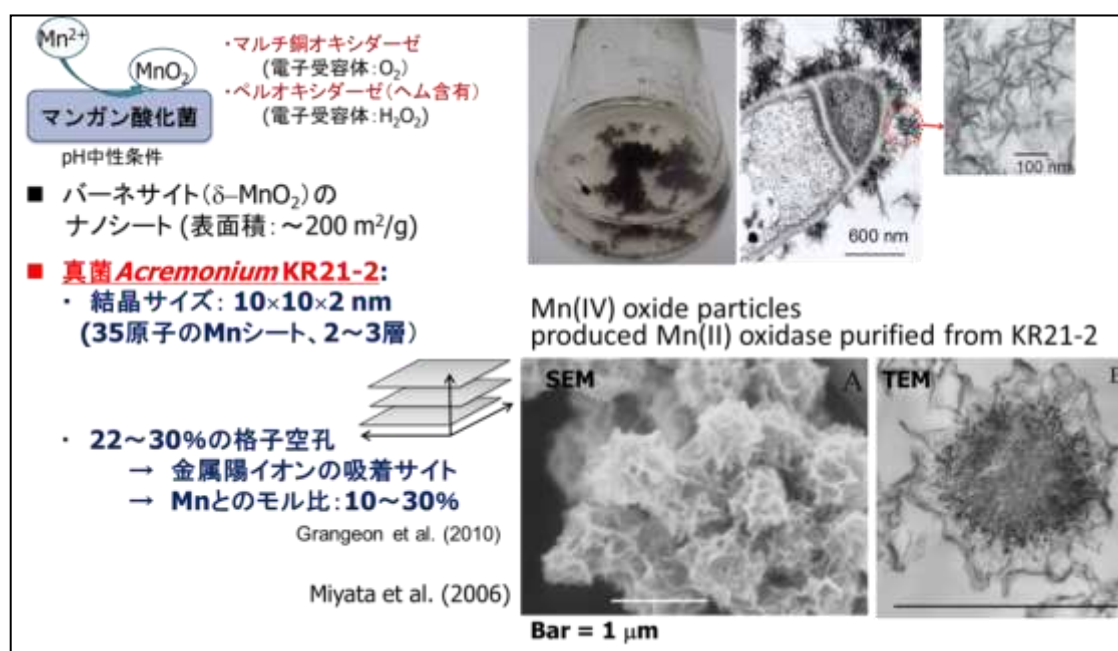


図 55 *A. stricutum* KR21-2 株の Mn 酸化酵素 (マルチ銅オキシダーゼ) による層状マンガン酸化物 (パーネサイト) の産生^{14,31)}

表 29 BMO による遷移金属イオンの回収率 (%)

(1 mM BMO, 20 mM MES pH 6.0 or 20 mM HEPES pH 7.0 + 20 mM Na₂SO₄)

	pH	添加濃度 (mM)	回収率 (%)
Co	pH 7.0	0.186 ± 0.00	98.9 ± 0.7
Co	pH 6.0	0.188 ± 0.00	91.3 ± 0.4
Ni	pH 7.0	0.190 ± 0.00	84.4 ± 0.2
Ni	pH 6.0	0.187 ± 0.00	69.3 ± 0.8
Zn	pH 7.0	0.191 ± 0.00	95.8 ± 0.5
Zn	pH 6.0	0.192 ± 0.00	70.3 ± 0.4

b. 希土類元素イオンの BMO による回収

希土類元素イオンの48時間後における吸着濃度は、見かけ上、ラングミュア吸着等温式に従うことが明らかとなった。その直線回帰式から各希土類元素イオンのBMOへの最大吸着量を、固相マンガン（即ち、1mMの濃度）に対するモル比で計算したところ、La³⁺（ランタン）は0.26、Nd³⁺（ネオジム）は0.28、Gd³⁺（ガドリニウム）は0.16、Dy³⁺（ジスプロシウム）は0.22、Yb³⁺（イッテルビウム）は0.25、Y³⁺（イットリウム）は0.23と算出された。

求めた希土類元素イオンのBMOに対する最大吸着量は、BMOに対するCo²⁺イオン、Zn²⁺イオン、Ni²⁺イオンの最大吸着量（固相マンガンに対するモル比でそれぞれ0.30、0.23及び0.12）³⁰と同じ程度であった。pH 6.0（20 mM MES 緩衝液）における各希土類元素イオンの回収率は、希土類元素イオンの負荷量がBMOに対して1/5程度以下（1 mM BMO に対し、回収金属棒度0.2 mM以下）であれば、その回収率は多くの場合90%を上回ることが明らかとなった（表30）。この結果は、BMOの希土類元素イオンに対する高い吸着親和力を示しており、低濃度の希土類元素イオンを高い効率で吸着できることを示した。

表30 BMOによる希土類元素イオンの回収率(%) (1 mM BMO, 20 mM MES pH 6.0)

REEs	初期添加濃度		
	50 μ M	100 μ M	200 μ M
Y ³⁺	97.5 ± 0.3	96.8 ± 0.8	90.2 ± 1.4
La ³⁺	99.9 ± 0.1	99.8 ± 0.1	98.9 ± 0.3
Nd ³⁺	99.2 ± 0.6	99.6 ± 0.2	91.8 ± 1.7
Gd ³⁺	99.3 ± 0.3	97.9 ± 0.3	75.5 ± 2.3
Dy ³⁺	98.4 ± 0.2	96.8 ± 0.5	95.6 ± 1.3
Yb ³⁺	98.4 ± 0.3	96.1 ± 0.4	76.3 ± 1.1

c. 模擬混合排水 (La³⁺、Ni²⁺及びZn²⁺) からのBMOによる多段階回収

pH 6.0（20 mM MES 緩衝液）における模擬混合排水からのLa³⁺、Ni²⁺及びZn²⁺のBMOによる回収特性を測定した（図56）。La³⁺、Ni²⁺及びZn²⁺を各0.3 mM（それぞれ41.7 mg/L、17.6 mg/L、19.6 mg/L）の濃度で含む混合溶液に、1 mM BMO（87 mg/L MnO₂）を添加した場合、これらのイオンの溶存濃度は減少した。その減少量は、Zn²⁺ > La³⁺ >> Ni²⁺であった。4時間毎に遠心分離によりBMOと上清を分離し、新しいBMOを添加したところ、5回目の添加で、これらの3種のイオンの溶存濃度は、ほぼ観測できなくなり、99%以上が溶液中から回収できた。以上の結果から、多種類のレアメタル類が共存している場合でも、BMOを多段階に加える（もしくは、回収対象イオンに対してBMOを一定以上加える）ことによって、ほぼ定量的（99%以上）にこれらのイオンを回収することができることが明らかとなった。

これらの結果は、本研究目標設定である模擬排水からのレアメタル回収率90%以上を十分に上回る効率であった。

d. BMOによるMn²⁺酸化反応のpH依存性

マンガン酸化真菌 *A. strictum* KR21-2 株によって産生した BMO は、その内部に Mn(II)酸化酵素が保持されており、負荷された Mn^{2+} は溶存酸素を電子受容体として連続的に酸化される (図 57)³²⁾。この反応は、特に模擬排水中に Mn^{2+} が含まれている場合には、新しい BMO が形成される反応であり、新しく形成された BMO が、他のレアメタル類をさらに吸着することで、連続的なレアメタル回収が原理的には可能である。

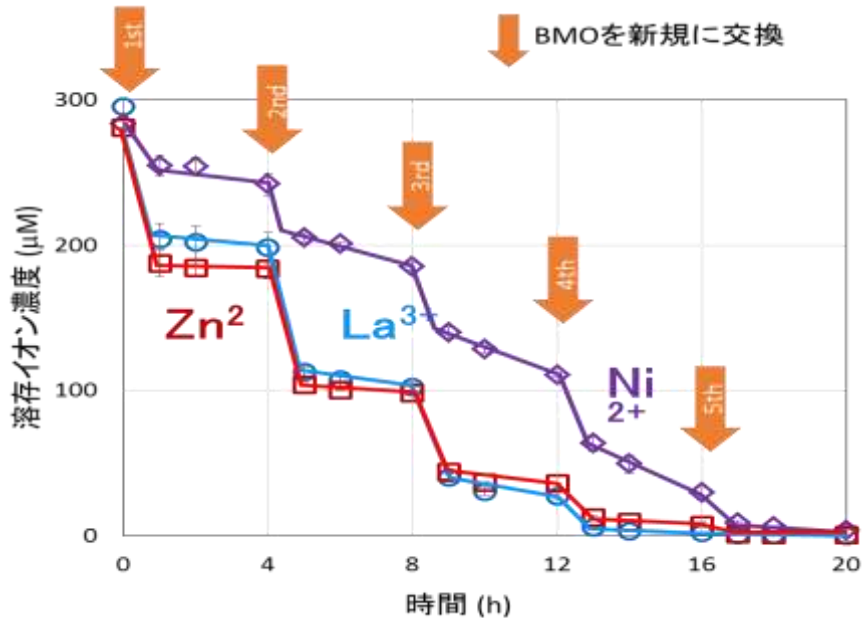


図 56 模擬混合排水 (La^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ; 20 mM MES 緩衝液 pH6.0) からの 1 mM BMO による多段階回収試験 ↓の時間で新しい BMO に交換した。

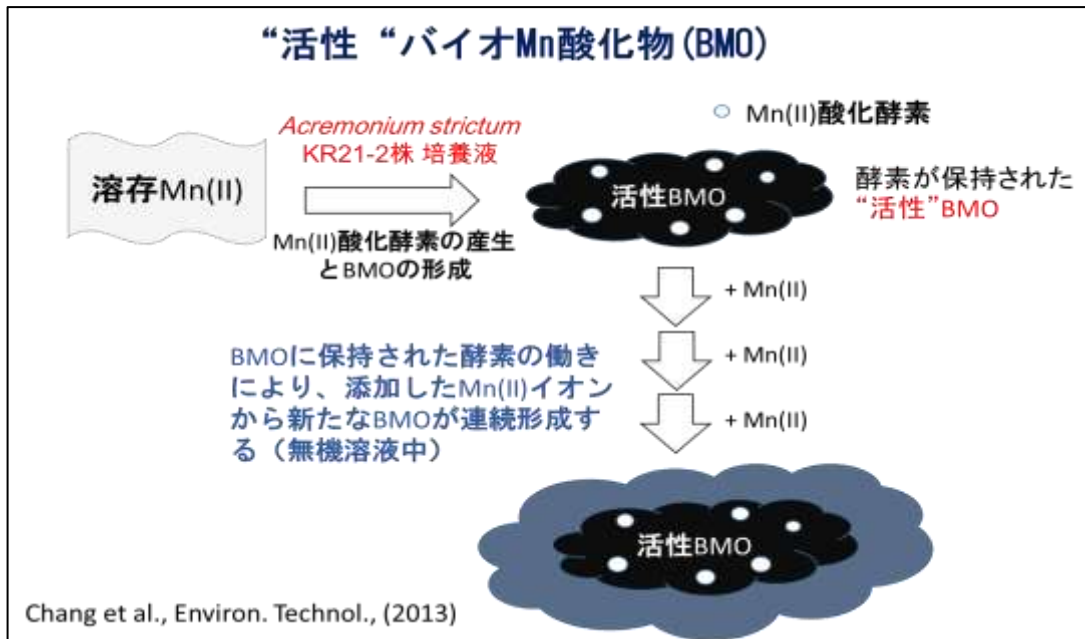


図 57 KR21-2 株が形成する活性 BMO とその機能³²⁾

BMO による Mn^{2+} 酸化反応の pH 依存性を、pH 5.5、6.0、6.5 及び 7.0 で測定したところ、 Mn^{2+} 酸化の速度は pH の低下と共に減少した。pH 7.0 では 3 回繰り返した処理の全てにおいて、溶存 Mn^{2+} イオンのほぼ全量を BMO へと変換した (図 58)。しかし、pH 6.5 では 3 回目の処理で Mn^{2+} 酸化反応が有意に弱まり、pH 6.0 では 2 回目の処理で Mn^{2+} 酸化反応速度が有意に減少した。pH 5.5 では、1 回目の処理でも溶存 Mn^{2+} が残存した。この結果から、BMO 相を形成しながら連続的にレアメタル回収を行おうとする場合には、pH7.0 に設定する必要がある。

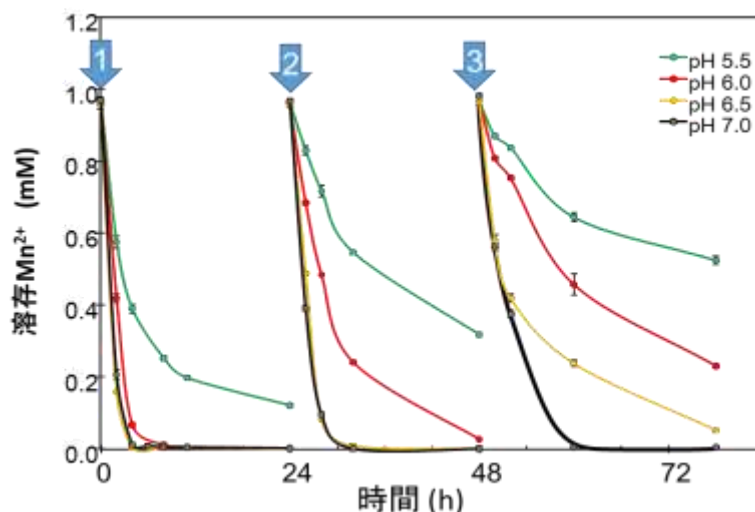


図 58 1 mM BMO による Mn^{2+} の酸化回収の pH 依存性

pH 7.0 は 20 mM HEPES 緩衝液、pH 6.5~5.5 は 20 mM MES 緩衝液で調整した。

↓の時間に 1 mM Mn^{2+} (= 55 mg/L) を含む新しい溶液に交換した。

2) 浸出液の前処理及び BMO を用いた金属回収

a. 廃電子基板のバイオリーチング溶液の pH 中和によるコモンメタルとレアメタルの分離条件の検討

パソコン由来廃電子基板の集積培養系 NE による浸出液 (バイオリーチング原液) は、pH が 1.8-1.9 であり、27~28 mM Cu (1760~1920 mg/L)、6.6~8.6 mM Fe (370~480 mg/L)、4.0~7.0 mM Al (110~190 mg/L) と 3 種のコモンメタルが高い濃度で含まれている。一方、レアメタルとして 1.5~1.8 mM Zn (100~115 mg/L)、0.66~0.73 mM Ni (39~43 mg/L)、0.014~0.017 mM Mn (9~11 mg/L)、0.027~0.030 mM Co (1.6~1.8 mg/L) が含まれている (表 31)。

これらが、バイオリーチング原液中で、有機物や無機物と安定な錯体を形成しないで、全て水和イオン (Al、Fe は 3+, 他は 2+) として存在すると仮定し、それぞれのイオンの水酸化物沈殿の溶解度積を考慮して、pH-溶解度ダイアグラムを作成した (図 59)。なお、横軸は pH、縦軸は溶存濃度 [mol/L] の常用対数値を示す。全てのイオンの検出下限値を 10^{-5} mol/L に設定すると、溶存 Fe^{3+} 濃度は pH が約 3 以上で検出下限値を下回る。同様に溶存 Al^{3+} 濃度は pH が約 5.1 以上、溶存 Cu^{2+} 濃度は pH が約 5.7 以上で検出下限値を下回る。一方、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 及び Co^{2+} は、pH が 6.0 でも 10^{-1} mol/L (100 mM) 程度以上の溶解度がある。よって、バイオリーチング原液を pH 6.0 付近に中和することで、Al、Fe 及び Cu のコモンメタルは水酸化物として不溶化する一方、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 及び Co^{2+} のほとんどが溶液中に残存すると予想された。

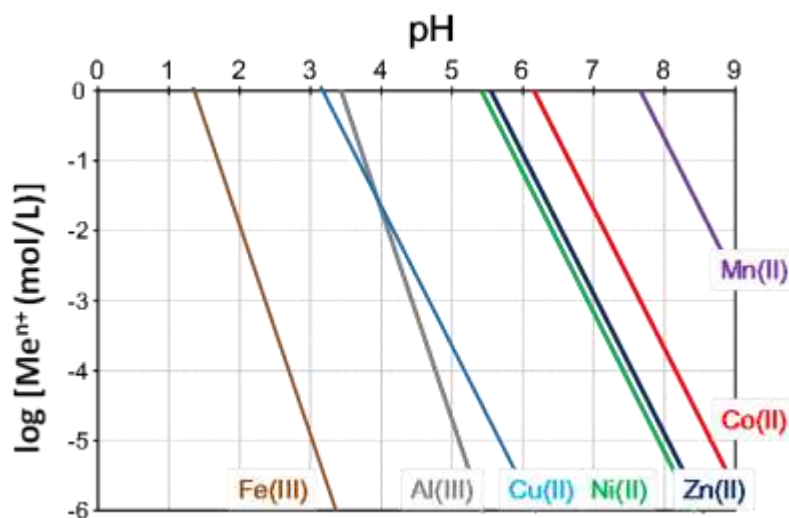


図 59 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} の水酸化物沈殿の溶解度積から求めた pH-溶解度ダイアグラム

バイオリーチング原液を pH4.0～7.0 の範囲で中和した場合の溶存イオン濃度と不溶化して回収された率を表 31 に示す。pH 4.0 までの中和 (140529-1) では、Fe は 98.2% 不溶化したが、Cu で 2.6%、Al で 18.3%、その他は 1% 未満の不溶化率であり、コモンメタル類とレアメタル類の分離は不十分であった。pH 5.0 では、Cu と Al の不溶化率がそれぞれ 74%、99.7% に増加する一方、レアメタル類の不溶化率は 14% が最大であった。このことにより、コモンメタル類とレアメタル類の分離の効率が高まったと判断された。さらに pH を上昇させると、レアメタル類の不溶化率も大幅に高まった。特に pH 7.0 では、不溶化率が Zn で 91%、Ni で 80%、Co で 60% であり、バイオリーチングで浸出した大部分のレアメタル類がコモンメタル類とともに不溶化されてしまうことが明らかになった。

これらの結果から、バイオリーチング原液を pH 6.0 に中和することにより、コモンメタル類のほとんどが不溶化し、レアメタル類が溶存態として残存するため、中和操作によりコモンメタル類とレアメタル類を分離できることが示された。

表31 パソコン由来廃電子基板のバイオリーチング溶液の一段階pH中和による溶存金属イオンの濃度変化と回収率

試料ID (中和最終pH)	溶存濃度 mM (mg/L)							
	Cu	Fe	Al	Zn	Ni	Mn	Co	
140529-1 (pH4.0)	リーチング原液 27.7 (1760)	7.43 (414)	4.31 (116)	1.54 (101)	0.664 (39.0)	0.0141 (9.22)	0.0266 (1.57)	
	中和溶液 27.0 (1710)	0.13 (7.5)	3.52 (95.1)	1.54 (100)	0.660 (38.7)	0.0140 (9.18)	0.0264 (1.56)	
	回収率(%) 2.6	98.2	18.3	0.52	0.70	0.43	0.77	
140529-3 (pH5.0)	リーチング原液 30.3 (1920)	8.63 (482)	3.96 (107)	1.76 (115)	0.734 (43.1)	0.0173 (11.3)	0.0299 (1.76)	
	中和溶液 8.0 (510)	0.00 (0.0)	0.01 (0.3)	1.54 (101)	0.635 (37.3)	0.0162 (10.6)	0.0266 (1.56)	
	回収率(%) 74	~100	99.7	12	14	6.2	11	
140529-2 (pH6.0)	リーチング原液 27.7 (1760)	7.43 (414)	4.31 (116)	1.54 (101)	0.664 (39.0)	0.0141 (9.22)	0.0266 (1.57)	
	中和溶液 0.54 (34)	0.01 (0.5)	0.0 (0.0)	0.97 (64)	0.501 (29.4)	0.0125 (8.22)	0.0217 (1.28)	
	回収率(%) 98	~100	~100	37	25	11	18	
140529-4 (pH6.0)	リーチング原液 30.3 (1920)	8.63 (482)	3.96 (107)	1.76 (115)	0.734 (43.1)	0.0173 (11.3)	0.0299 (1.76)	
	中和溶液 0.45 (29)	0.00 (0)	0.0 (0.0)	0.79 (52)	0.429 (25.2)	0.0153 (10.0)	0.0206 (1.22)	
	回収率(%) 98	~100	~100	55	42	12	31	
140619-1 (pH6.5)	リーチング原液 28.7 (1820)	6.64 (371)	7.05 (190)	1.58 (103)	0.689 (40.4)	0.0158 (10.4)	0.0270 (1.59)	
	中和溶液 0.13 (8.5)	0.00 (0.1)	0.0 (0.0)	0.46 (30)	0.344 (20.2)	0.0140 (9.17)	0.0181 (1.07)	
	回収率(%) ~100	~100	~100	71	50	11	33	
140619-2 (pH7.0)	リーチング原液 28.7 (1820)	6.64 (371)	7.05 (190)	1.58 (103)	0.689 (40.4)	0.0158 (10.4)	0.0270 (1.59)	
	中和溶液 0.06 (3.5)	0.00 (0.2)	0.0 (0.0)	0.14 (9.0)	0.138 (8.1)	0.0129 (8.47)	0.0109 (0.64)	
	回収率(%) ~100	~100	~100	91	80	18	60	

b. 一段階中和リーチング溶液からの BMO によるレアメタル回収（バッチ回収試験）

バイオリーチング溶液を pH 6.0 に中和することで（表 31：140529-2）、浸出した Cu の 98%、Fe と Al では 99%以上が水酸化物塩として溶液から回収できることが明らかとなった。一方、Zn で 63%、Ni で 75%、Mn で 89%、Co では 82%が中和後も溶存態として存在していた。これらのレアメタルが残存している中和バイオリーチング溶液を 20 mM MES 緩衝溶液となるように調整し、4 mM の BMO（350 mg/L MnO₂）を 12 時間毎に交換しながら複数回処理し、溶存イオン濃度の変化を測定した（図 60）。その結果、1 回目の BMO 処理により、Ni、Zn、Mn、Co、Cu とともに溶存濃度が減少し、BMO によって回収されることが示された。1 回目の処理では、溶存していた Co の 98%、Mn の 93%、Cu の 89%が BMO によって回収できた。一方、Ni と Zn の場合、1 回目の処理での回収率は、それぞれ 18%、24%であった。これは Ni と Zn の濃度が相対的に高いことに加え、Co や Mn が BMO 上で選択的酸化にされることに起因すると考えられた。2 回目以降は、残存している Ni と Zn が、段階的に除かれ（回収され）、5 回処理した場合には全てのイオンで、積算回収率が 97%以上であった。

pH 6.5 の中和リーチング溶液（140619-1）において、溶存態として残存していた Zn、Ni、Mn 及び Co を 2 mM BMO（175 mg/L MnO₂）で複数回処理（4 回交換）することで 98%以上が回収できた（図 60）。pH 6.0 及び pH 6.5 で中和したリーチング溶液の双方で、Cu、Zn、Mn、Ni 及び Co の最終濃度は 5 µM 以下であり、「事業所の排水の排水指定物質に係る許容限度」（表 32；銅及びその化合物 46 µM、亜鉛及びその化合物 30 µM、溶存性マンガン含有量 180 µM、ニッケル及びその化合物 17 µM）を下回ることが明らかとなった。

この結果は、処理水水質が排水基準値をクリアしていることを示しており、本研究の目標を達成できていた。

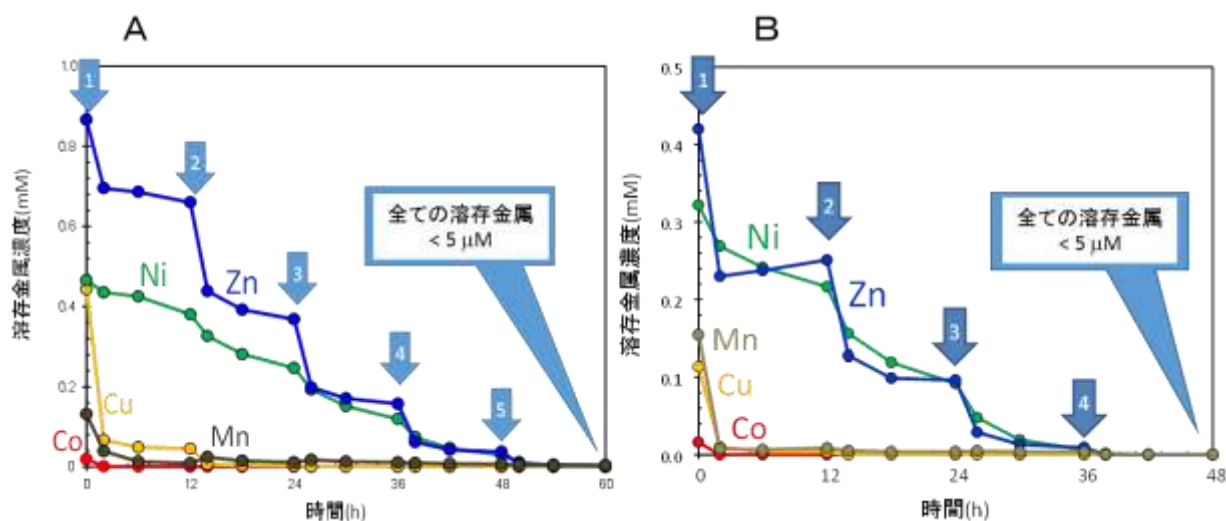


図 60 A：一段階中和リーチング溶液（pH 6.0；140529-2）における 4 mM BMO による溶存態 Cu、Ni、Zn、Co 及び Mn の多段階回収処理。 B：一段階中和リーチング溶液（pH 6.5；140619-1）における 2 mM BMO による溶存態 Cu、Ni、Zn、Co 及び Mn の多段階回収処理。

↓の時間に新しい BMO に交換した。最終回の処理後の溶存濃度は、全て 5 µM 以下であった。

表 32 事業所の排水の排水指定物質に係る許容限度

有害物質の種類	許容限度
銅及びその化合物	3 mg/L (46 μ M)
亜鉛及びその化合物	2 mg/L (30 μ M)
溶解性鉄含有量	10 mg/L (180 μ M)
溶解性マンガン含有量	10 mg/L (180 μ M)
ニッケル及びその化合物	1 mg/L (17 μ M)

本実験条件で、レアメタル類を吸着した BMO について、BMO 中のレアメタル濃度を算出し、可採品位（すなわち精錬原料となる鉱物として採鉱価値があるかどうか）を評価した。レアメタルを吸着した BMO が各レアメタルの可採品位を満たす条件³³⁾として、Zn の場合が 7.2 mol%（固相 Mn に対する相対モル濃度、= 54 g/kg-MnO₂）、Ni の場合が 1.0 mol% (= 6.7 g/kg-MnO₂）、Co の場合が 0.3 mol% (= 2 g/kg-MnO₂) 以上とされている。Co の場合、pH 6.0 及び pH 6.5 の中和溶液を対象として、1 回目の処理でほぼ全量が回収でき、その時の BMO 中の濃度は 0.63 mol%（pH 6.0 中和）、0.77 mol%（pH 6.5 中和）となり、可採品位を上回った（図 61）。このことは回収後の BMO は Co の製錬原料として利用価値をもつことを示している。Ni では、pH 6.0 の中和リーチング溶液に対しては 1~4 回目、pH 6.5 の中和リーチング溶液に対しては 1~3 回目の回収処理を経て、2.3 mol%以上の濃度が得られ可採品位を上回ることができた。Zn は可採品位濃度 (7.2 mol%) が高いため、pH 6.0 の中和リーチング溶液に対して 2 回目の処理でのみ可採品位を上回った。一方、pH 6.5 の中和リーチング溶液に対しては 1 及び 2 回目の処理で可採品位を上回ることが示された。

これらの結果から、集積培養系 NE によるバイオリーチング、浸出液の化学的中和、BMO による吸着によって、廃電子基板中のコモンメタルやレアメタルを効果的に回収でき、有害金属イオンに関しては排水基準以下の濃度レベルにまで、レアメタル類に関しては吸着媒（BMO）中の濃度が可採品位を上回る程度まで濃縮しながら、定量的に水相から回収できることが明らかになった。

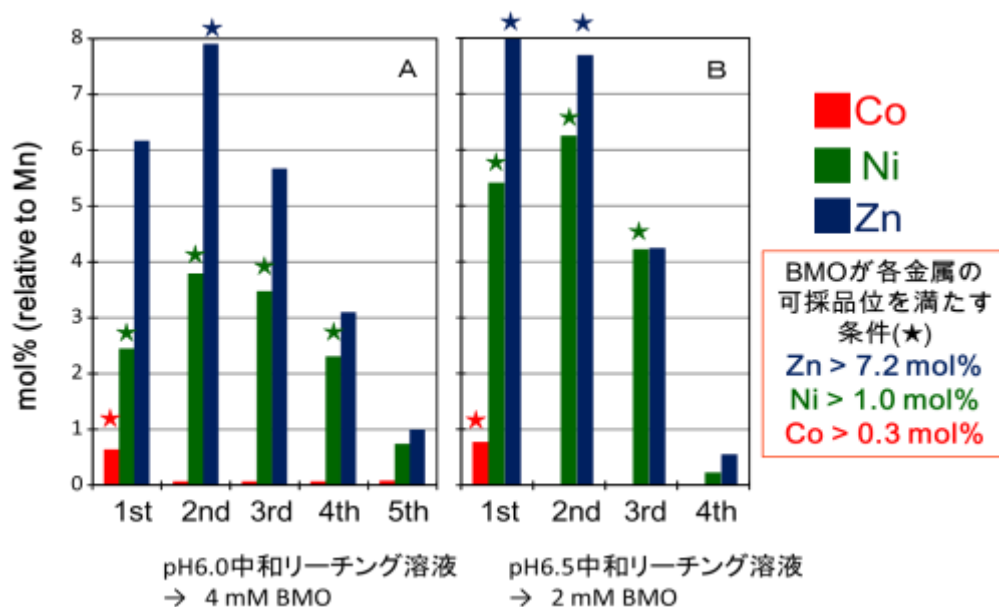


図 61 (A) 4 mM BMO を用いた 1 段階中和リーチング溶液 (pH 6.0; 140529-2) からの Cu、Ni、Zn、Co 及び Mn の多段階回収処理。(B) 2 mM BMO を用いた 1 段階中和リーチング溶液 (pH 6.5; 140619-1) からの Cu、Ni、Zn、Co 及び Mn の多段階回収処理。データは BMO 中のレアメタル濃度を示しており、★は対応するレアメタルが可採品位を満たしている。

c. 廃電子基板のバイオリーチング溶液の2段階中和によるコモンメタルとレアメタルの分離

BMO の Mn^{2+} 酸化活性に注目すると、 Mn^{2+} の連続酸化能を維持できる pH は 7.0 であり (図 58)、BMO の最大の特徴である Mn^{2+} 酸化活性を活用することで、より高い効率でレアメタル回収が可能であると考えられた。先の結果から、バイオリーチング原液を pH 7.0 まで 1 段階で中和した場合には、Zn、Ni、Co の多くが不溶化し、中和によるコモンメタル類との分離の効率は低かった (表 31)。ここで再度、pH-溶解度ダイアグラム (図 59) に着目すると、pH 7.0 における Co^{2+} の溶解度は 10^{-2} mol/L 以上であり、この値はリーチング原液に溶解している Co^{2+} 濃度より十分高く、よって 1 段階中和 (pH 7.0) における Co の不溶化は、Fe、Al、Cu の水酸化物沈殿に吸着、もしくは共沈による可能性が考えられた。そこで、バイオリーチング原液を一旦 pH 6.0 まで中和し (1 段階目)、不溶化物を遠心分離、ろ過することで除去し、残った上清液をさらに pH 7.0 まで中和した (2 段階目)。その後、溶存しているイオン濃度を測定した。その結果を表 33 に示す。このようにバイオリーチング原液を 2 段階で中和した場合、コモンメタル類のほとんどが不溶化されること、一方、レアメタル類は平均で Zn が 51%、Ni が 65%、Co が 73%、Mn が 90%、溶存態として残存することが明らかとなり、先の 1 段階で pH 7.0 に中和するよりも、高い割合でレアメタル類を溶存態として水相に残存させることができた。

d. 2 段階中和リーチング溶液 (pH 7.0) からの BMO によるレアメタル回収 (バッチ回収試験)

2 段階中和リーチング溶液 (pH 6.0 → pH 7.0) (表 33、150618) を対象として、BMO による Ni、Zn、Mn、Co 及び Cu のバッチ回収試験を行い、回収効率における BMO 濃度依存性、回収選択性、回収固体の元素資源価値について詳細に検討した。

図 62 に 2 段階中和リーチング溶液 (最終 pH=7.0) に対して、BMO 添加濃度を変化させて処理した時の残存金属イオン濃度を示す。また、残存した溶存イオン濃度から求めたそれぞれの元素回収率を図 63 に示す。溶存 Mn、Co は、最低添加量である 1 mM BMO (87 mg/L MnO_2) でほぼ全量が回収できた。また、Cu は 1 mM BMO 添加濃度で 85% 程度の回収率であった。一方、初期濃度が高かった Ni と Zn は、1 mM BMO の添加濃度で初期全量の 15~20% 程度のみが回収された。BMO の添加濃度を増加させると回収率は濃度依存的に増加し、6 mM 以上の BMO 濃度 (> 435 mg/L MnO_2) で 95% 以上の回収率を得た。

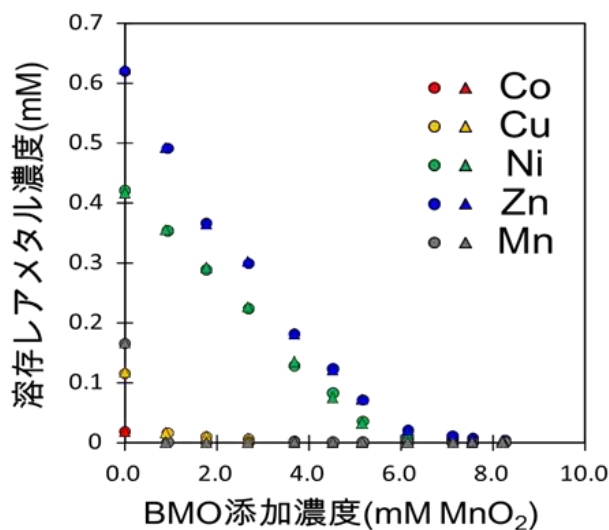


図 62 2 段階中和リーチング溶液 (pH 6.0 → pH 7.0) からの BMO による溶存態 Cu、Ni、Zn、Co 及び Mn の回収 (水相残存濃度の変化) —BMO 添加量の影響 (20 mM HEPES 緩衝、pH 7.0)

表33 廃電子基板のバイオリーチング溶液の2段階pH中和による溶存金属イオン濃度の変化と回収率

試料ID	中和処理方法	溶存態濃度 mM						
		Cu	Fe	Al	Zn	Ni	Mn	Co
141208	リーチング原液	34.8	9.01	5.85	1.71	0.76	0.22	0.027
	一段階中和(pH6.0)	0.83	0.01	0.011	1.17	0.62	0.20	0.023
	二段階中和(pH7.0)	0.14	0.01	0.009	1.09	0.60	0.20	0.023
	最終回収率(%)	99.6	~100	~100	36	22	8	17
150618-1	リーチング原液	33.6	8.39	7.16	1.74	0.76	0.018	0.030
	一段階中和(pH6.0)	0.50	0.00	0.003	0.86	0.49	0.016	0.021
	二段階中和(pH7.0)	0.15	0.01	0.005	0.79	0.48	0.016	0.021
	最終回収率(%)	99.5	~100	~100	54	36	11	30
150618-2	リーチング原液	33.8	8.54	7.47	1.75	0.77	0.018	0.030
	一段階中和(pH6.0)	0.66	0.00	0.011	0.99	0.53	0.016	0.022
	二段階中和(pH7.0)	0.15	0.00	0.008	0.94	0.53	0.017	0.022
	最終回収率(%)	99.6	~100	~100	46	31	8	26
150910-1	リーチング原液	29.5	9.88	5.76	1.77	0.77	0.020	0.028
	一段階中和(pH6.0)	0.89	0.00	0.026	1.08	0.53	0.018	0.021
	二段階中和(pH7.0)	0.15	0.01	0.000	1.05	0.53	0.018	0.021
	最終回収率(%)	99.5	~100	~100	41	32	9	26
150910-2	リーチング原液	29.5	9.53	6.01	1.78	0.77	0.020	0.028
	一段階中和(pH6.0)	0.27	0.00	0.000	0.59	0.37	0.018	0.018
	二段階中和(pH7.0)	0.13	0.00	0.006	0.56	0.37	0.018	0.018
	最終回収率(%)	99.6	~100	~100	69	53	11	38
	2段階中和後の溶存濃度平均(mM)	0.14	0.007	0.005	0.89	0.50	0.054	0.021
	最終回収率平均(%)	99.6	~100	~100	49	35	10	27
	溶存態としての残存率(%)	~0.4	~0	~0	51	65	90	73

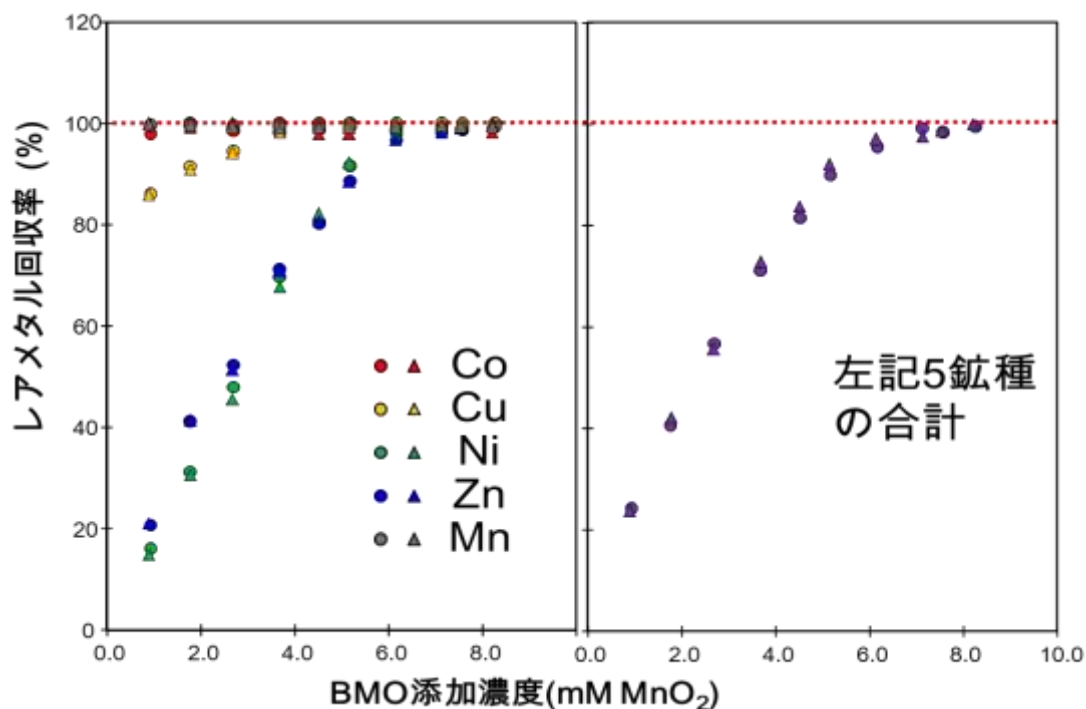


図 63 2 段階中和リーチング溶液 (pH 6.0 → pH 7.0) からの BMO による溶存態 Cu、Ni、Zn、Co 及び Mn の回収—BMO 添加量の影響 (20 mM HEPES 緩衝、pH 7.0)

これらの BMO の添加条件における固相中の Ni、Zn 及び Co 濃度を算出したところ (図 64)、添加 BMO 濃度が 8 mM までの範囲であれば、Zn、Ni、Cu ともに可採品位 (Zn 7.2 mol%、Ni 1.0 mol%、Cu 0.8 mol%) を上回ることが明らかになった。Ni の固相濃度に注目すると、BMO 添加量が 4 mM 程度で極大を示し、それより低い BMO 添加量では他の元素が Ni よりも高い選択性で回収されていることを示唆している。Co はリーチング溶液中の含有量が極めて低濃度であるため、BMO 添加量が高いところでは可採品位 (Co 0.3 mol%) を僅かに下回るが、BMO 添加量が 5 mM 以下では可採品位を上回ることが示された。

これらの結果から、2 段階で中和したバイオリーチング浸出液からの BMO によるレアメタル類の回収について、次の重要な事項が明らかとなった。

- 2 段階中和リーチング溶液中の溶存 Cu、Ni、Zn、Co 及び Mn イオンは、BMO を適切な濃度で添加すればほぼ全量を回収することができる。
- Cu、Ni、Zn 及び Co を回収した BMO 相は、これらの元素の可採品位を多くの場合で上回る。ただし、BMO の添加量が多くなると、固相中のレアメタル濃縮率が低下する (資源としての品位が低下する)。
- 溶存金属イオン濃度に比して BMO の添加量が少ない場合には、それらの金属の中で Mn、Co 及び Cu が選択的に回収できる。

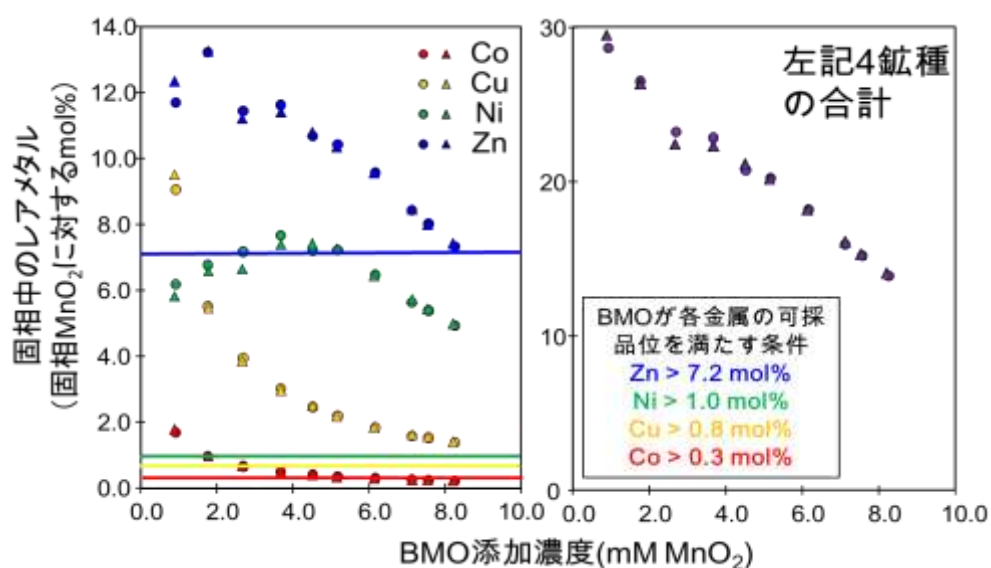


図 64 2 段階中和リーチング溶液 (pH 6.0 → pH 7.0) からの BMO による溶存態 Cu、Ni、Zn 及び Co の回収と可採品位との比較 (20 mM HEPES 緩衝、pH 7.0)

これまでに得られた結果を踏まえ、以下の 3 つの条件を満たすためのバイオリーチング浸出液からの金属回収法について考察した。①元素が選択的に回収できること、②回収した BMO 固相が最大限にレアメタル類を濃縮していること、③処理後の浸出液中の金属濃度は排出準値を下回ること。図 65 にその概要をまとめた。①の選択回収のためには、二段階中和リーチング溶液 (pH 7.0) に対して、1 mM BMO で回収処理する。このことで、Co、Mn、Cu をほぼ全量回収する一方、Zn 及び Ni は溶液中にできるだけ残存させる。②のため、残存する Zn 及び Ni を最も効率よく回収できる 4 mM BMO で回収する。③最終的に残存する微量金属イオンを排水基準値以下にするため、さらに BMO で処理する。

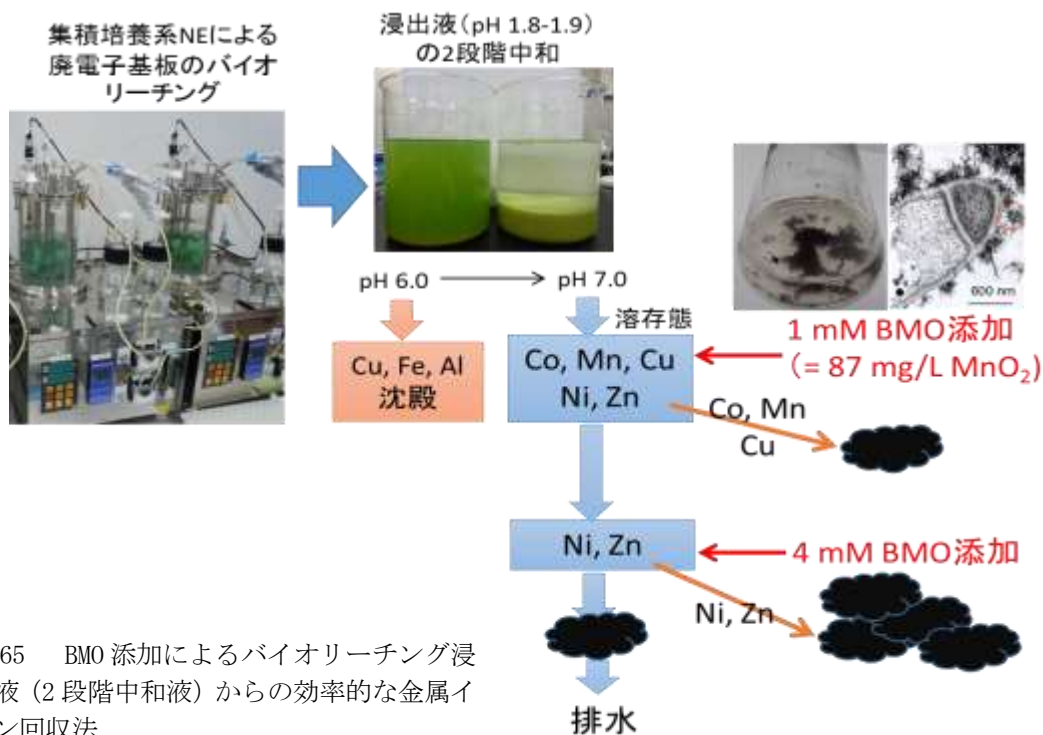


図 65 BMO 添加によるバイオリーチング浸出液 (2 段階中和液) からの効率的な金属イオン回収法

これらの手順に基づいて実際に回収試験を実施した結果を図 66 に示す。1 段階目の 1 mM BMO 処理によって、Co と Mn が 90%、Cu を 80% 以上回収でき、このとき固相中 Co については可採品位を上回ることが示された。一方で、Zn と Ni は 80% 以上が溶存態として溶液中に残存していたが、浸出液中の濃度が高いため、1 段階目の回収操作により固相濃度は可採品位を上回っていた (図 67)。さらに、2 段階目、3 段階目 (各 4 mM BMO で処理) の処理によって、水相中に残存していた Zn 及び Ni のほぼ全量を回収することができ、このとき Zn は 2 段階目のみで、Ni は 2 段階目と 3 段階目の双方において可採品位を上回ることが示された。最終的に、3 段階目処理後の溶存 Ni、Zn、Mn、Co、Cu は全て検出下限値以下 ($5 \mu\text{M}$ 以下) となり、排水基準値の設定されている金属についてはその濃度値以下になっていた。これらの結果から、本研究の到達目標である、BMO を用いて浸出液から回収可能な金属を製錬原料レベルに濃縮できること、及び有害金属イオンについては排水基準値以下に低減できることを達成することができた。

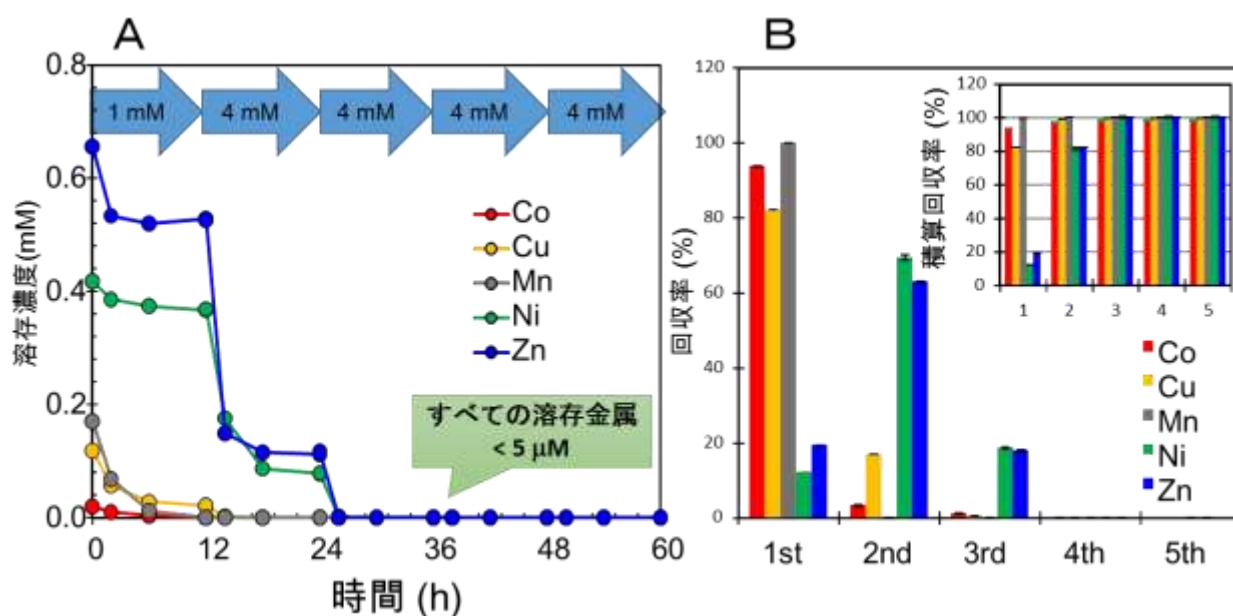


図 66 2 段階中和リーチング溶液 (pH 6.0 → pH 7.0) からの BMO による溶存態 Cu、Ni、Zn、Co 及び Mn 多段階回収 (20 mM HEPES 緩衝、pH 7.0)

A: 溶存態濃度の経時変化、B: 回収率

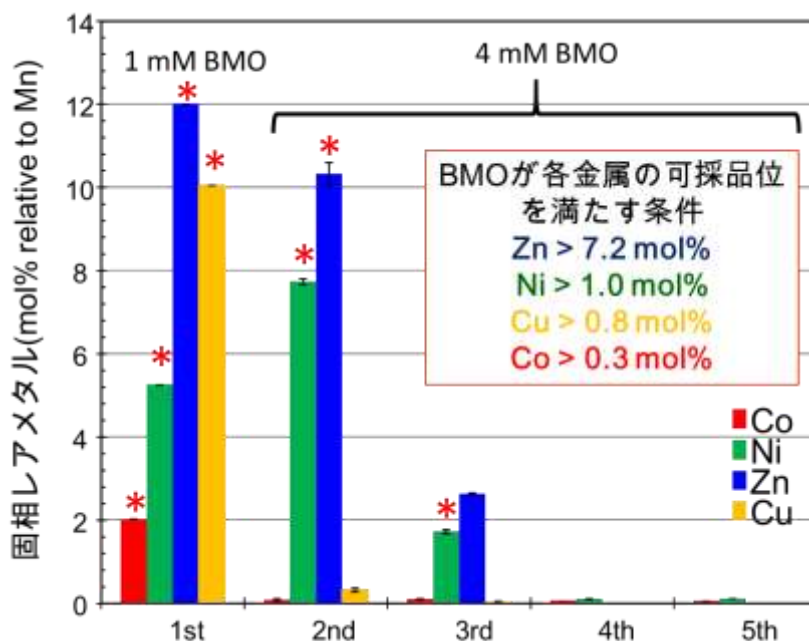


図 67 2 段階中和リーチング溶液 (pH 6.0 → pH 7.0) からの BMO による溶存態 Cu、Ni、Zn、Co 及び Mn の多段階回収 (20 mM HEPES 緩衝、pH 7.0) と可採品位との比較
*は可採品位を満たすことを示している

e. 2 段階中和リーチング溶液 (pH 7.0) からの BMO によるレアメタル回収 (カラム試験)

BMO を充填した吸着カラムを作製して、2 段階中和リーチング溶液 (表 33、150910-2) の連続通水による Ni、Zn、Mn、Co 及び Cu の回収試験を行った。1 mM Mn^{2+} を含む液体培地 200 mL で KR21-2 株を培養して BMO を調製した。これを Mn として 0.2 mmole、固体乾燥重量として約 40 mg とり、ガラス製カラムに充填した。また比較対象として、汎用的な陽イオン交換樹脂である DOWEX 50W x 8(200~400 mesh、 H^+ -form) を固体乾燥重量として 50 mg とり、同ガラス製カラムに充填したものをを用いた。これらは、試料を通水する前に 20 mM HEPES 緩衝液を流速 5 mL/分で通水し十分にコンディショニングした。これに 2 段階中和したリーチング溶液 (20 mM HEPES 緩衝) を流速 2 mL/分で通水し、一定時間毎に溶出液を採取、溶存金属イオン濃度を測定して積算回収量を求めた。

BMO 及び DOWEX カラムに試料を通水したときの溶存態金属濃度の経時変化を図 68 に示す。DOWEX カラムでは、通水直後は全ての元素で濃度が低下し、イオン交換樹脂への吸着が認められた。しかしながら、Cu を除く元素では通水量 30 mL を超えると溶出液中の濃度はもとの試料中の濃度と等しくなり、吸着飽和によりカラムが破過することが示された。Cu についても、通水量が 50 mL を超えるとカラムによる有意な濃度減少は認められなくなった。

一方、BMO では、Co は通水量 240 mL まで溶出液中の溶存濃度はほぼゼロとなることが明らかになった。Cu についても、通水量の増加とともに溶出液中の濃度は徐々に増加したが、通水量が 300 mL に達しても試料中濃度の 20 % 以下を保持していた。Mn については、通水 20~100 mL で一過的な濃度上昇が認められたが、試験期間中を通して試料濃度を下回り、BMO によって有意に回収されることが明らかになった。Zn 及び Ni では、通水量がそれぞれ 150 mL、50 mL を超えるとカラムが破過することが分った。BMO のこれ

らの金属元素に対する吸着性能の違いは、BMO との親和性や反応メカニズムの違いを反映していると考えられた。

即ち、本試験で用いた BMO は Mn 酸化酵素が保持されている「活性型」であるため、Mn は BMO の酵素活性によって連続的に酸化、不溶化している可能性がある。Mn の一過的な溶出は、調製した BMO の表面上に吸着していた Mn^{2+} が他のイオンとのイオン交換によって溶離したためと考えられた。 Co^{2+} は BMO に吸着後、急速に Co(III) 酸化物に酸化、不溶化することが明らかになっており³⁴⁾、この吸着/酸化反応により高効率で吸着回収できていると推察された。Cu は BMO への親和力が高いことを反映していると考えられる。一方で、前述のバッチ回収試験において、Ni、Zn の BMO に対する親和性は他の金属と比較して低かったが、カラム試験でも同様の挙動を示していた。

カラム回収試験において、BMO 及び DOWEX の乾燥重量当たりの積算回収量を通水量に対してプロットした結果を図 69 に示す。250 mL を通水した時点で比較した場合、BMO は DOWEX と比較して、Co で 21 倍、Cu で 24 倍、Mn で 14 倍、Ni で 3.2 倍、Zn で 7 倍の積算吸着量（総金属で 10 倍）を示し、BMO に極めて高いレアメタル回収能力があることを提示できた（図 70）。DOWEX のイオン交換容量は 2 価陽イオンに対して 2.1 mmol/g（乾燥重量）であるが、2 段階中和リーチング溶液から吸着した Ni、Zn、Mn、Co 及び Cu の総積算吸着量は約 0.2 mmol/g と吸着容量の 1/10 程度に留まっていた。この中和リーチング溶液には、集積培養系 NE によるリーチング時に添加した培地成分由来と中和過程由来による陽イオンが、 NH_4^+ で 19 mM、 Mg^{2+} で 2.0 mM、 Na^+ で 28 mM（これに加えて、20 mM HEPES 緩衝液由来の Na^+ も含む）が含まれ、これらの陽イオンがイオン交換過程で競合し、レアメタル類の回収量を低下させている可能性が高い。比較的イオン強度の高い中和リーチング溶液からレアメタル類を吸着回収するためには、一般的なイオン交換樹脂では効率が悪いが、BMO を用いることにより高効率でレアメタル類を回収できることが明らかになった。

最後に、二段階中和リーチング溶液（表 33、150910-1 及び 150910-2）を約 300 mL 通水した後の BMO 固相中の Zn、Ni、Cu 及び Co 濃度を BMO (MnO_2) に対する mol% で示すと（中和リーチング液から回収された Mn は固相 Mn として組み込んでいる）、Zn で 9.2~12 mol%、Ni で 4.3~4.6 mol%、Cu で 14~16 mol%、Co で 2.5~2.6 mol% となり、いずれも可採品位（Zn 7.2 mol%、Ni 1.0 mol%、Cu 0.8 mol%、Co 0.3 mol%）を上回ることが明らかになった（図 71）。即ち、BMO カラムによって中和リーチング溶液から吸着回収することで、精錬原料として利用可能なレベルに濃縮された状態でレアメタル類が得られることが示された。

本研究で得られた知見を基盤として、今後 BMO の大量調製法を確立するとともに、BMO 充填カラムを用いた実用化研究の展開が期待される。

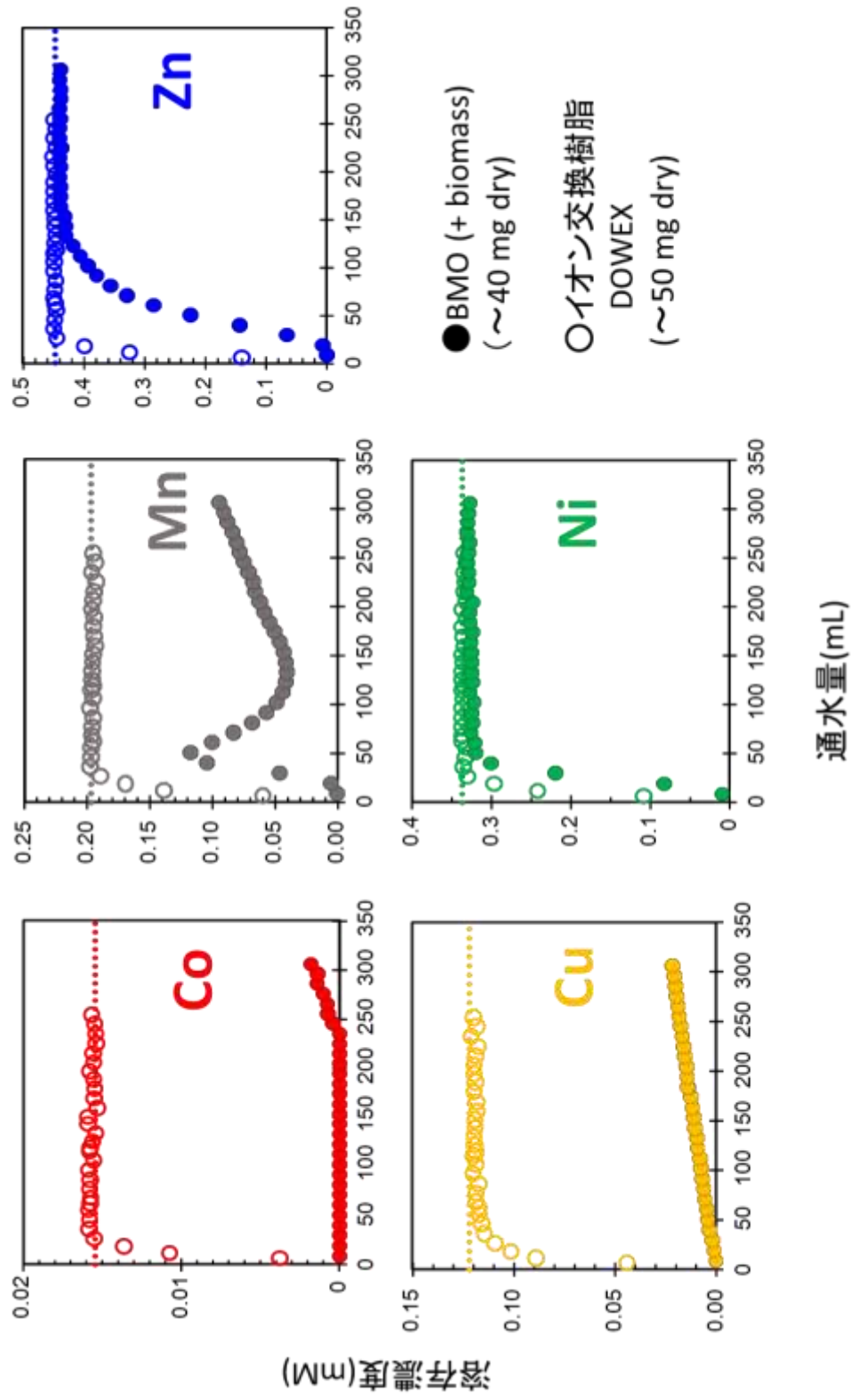


図68 BMO充填カラムを用いた2段階中和リチーング溶液からのレアメタル類の回収試験
連続通水時の溶出液の金属濃度の経時変化を示しており、点線は通水試料中の濃度である。
比較対照として陽イオン交換樹脂 (DOWEX 50W x 8)を用いて同条件で試験した。

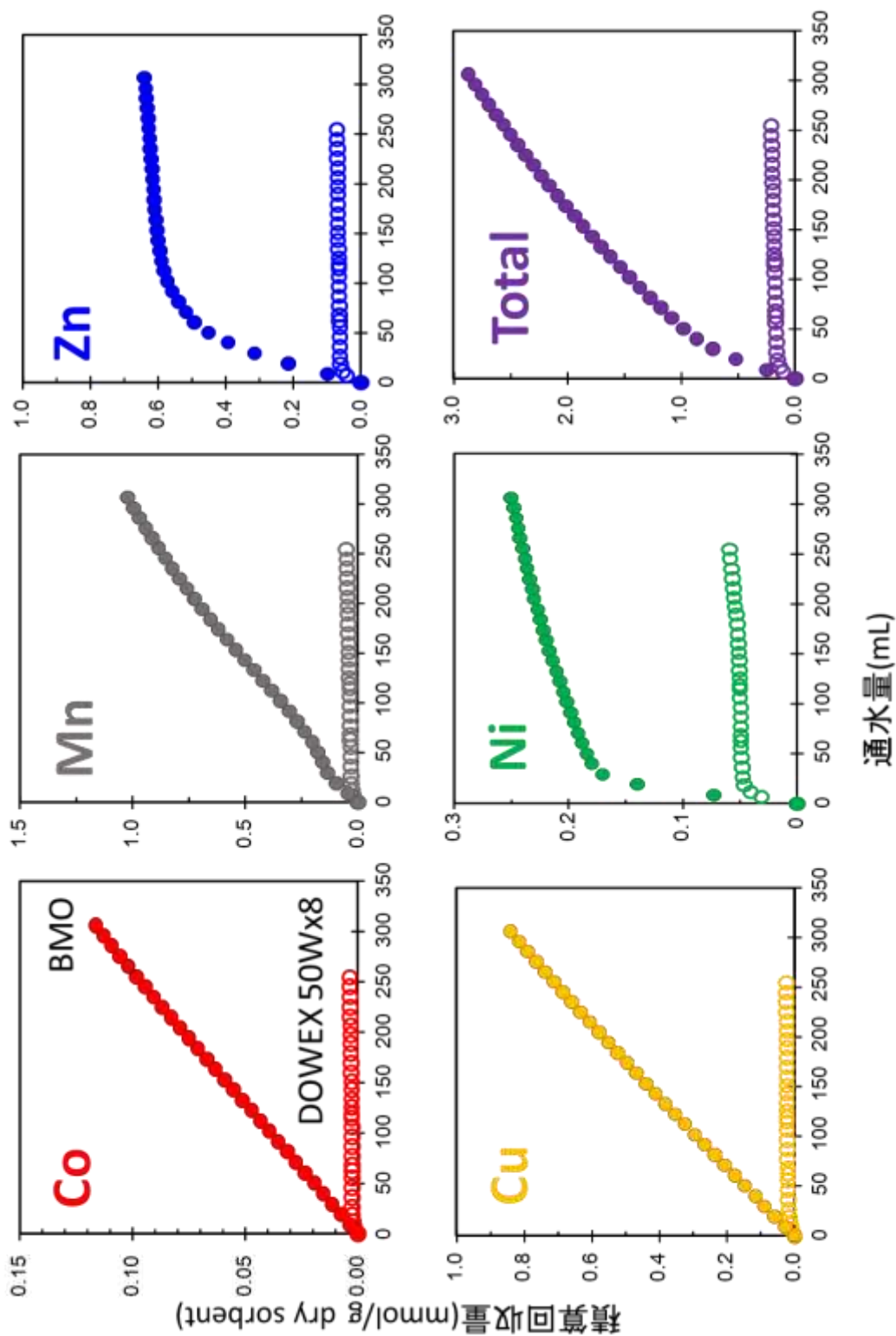


図69 BMO充填カラムを用いた2段階中和リーチング溶液からのレアメタル類の回収試験 (積算回収量) 比較対照として陽イオン交換樹脂 (DOWEX 50W x 8)を用いて同条件で試験した。

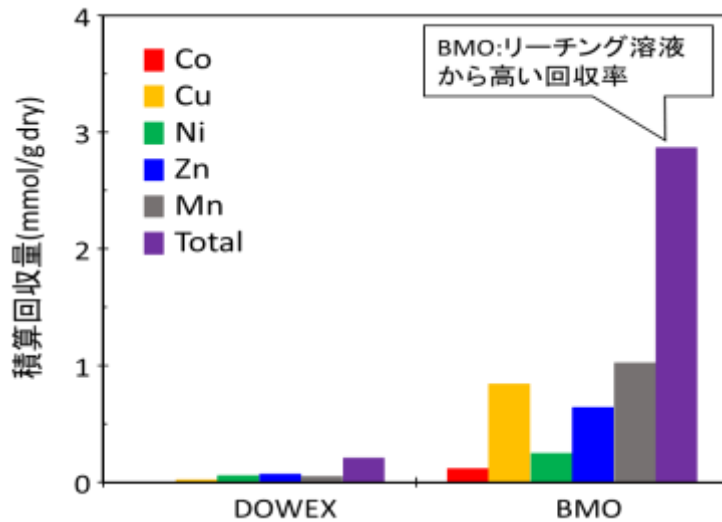


図70 バイオリーチング浸出液（2段階中和液、250 mL 通水）からの金属イオンの積算回収量
BMO と DOWEX の比較

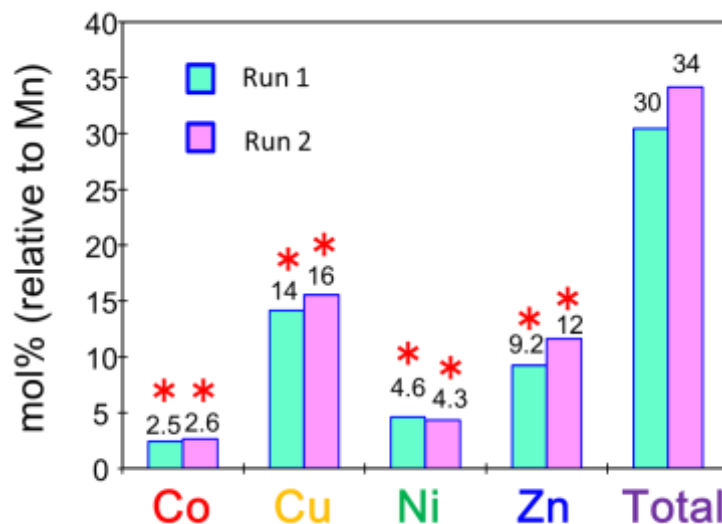


図71 BMOによるバイオリーチング浸出液（2段階中和液、250 mL 通水）からの金属イオンの積算回収量と可採品位との比較（n=2）
*は可採品位を満たすことを示す

（3）有用金属回収に関わる有用微生物の遺伝子情報基盤の整備

1) 分離した微生物の全ゲノム解析

a. GJ-E10 株

バイオリーチングによる金属回収への適用を試みた 2 種の細菌 GJ-E10 株（バークホルデリア目）と *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* NE106G 株について、全ゲノムの解析を行った。初めに、本研究の以前に分離していた GJ-E10 株で先行して解析を試み、全ゲノム解読へのアプローチを確立した（図 11）。そして、その手法を用いて、本研究の実施中に分離された NE106G 株のゲノム解析を進めた。

GJ-E10 株の完全長ゲノム配列を以下のように決定した。PacBio RS II のデータから作成した 13 のコンティグ配列と HiSeq1000 と GS Jr の配列から作成した 16 のコンティグ配列を統合したところ（表 34）、1 つ

の環状の完全長のゲノム配列が構築された。その配列の中で、リード数が少なく不確実な配列部位が 22 箇所あったことから、それらの部位について PCR-サンガー法で配列解析した結果、1 塩基のみが間違っていたことが判明した。これらの解析により、最終的に GJ-E10 株のゲノム (図 72) は 3,276,549 塩基対からなり、環状で、GC 含量は 66.3%、タンパク質をコードしている領域は 3,093 個存在することが明らかになった。リボソーム RNA オペロンは 1 つ、tRNA 遺伝子は 43 個含まれていた。最終的な配列は DDBJ/EMBL/GenBank データベースにてアクセッション番号 AP014683 として登録、公開している。

b. NE106G 株

NE106G 株の PacBio RS II のデータのアッセンブルでは 4 つのコンティグ配列が得られた。それらの配列と MiSeq のデータを使用してギャップを埋め、最終的に 10 箇所の PCR-サンガー解析で全体の配列を決定した。その結果、一つの染色体外環状 DNA である巨大なプラスミドを再構成し、その大きさは 393,290 bp (図 73) であった。ゲノムについてはおおよそ 60 kb の大きな繰り返し配列が検出され、その周辺での配列決定は困難であったが、全体の大きさは 3,585,376 bp (図 74) と推定され、プラスミドと合計して 3,978,666 bp であった。これらの DNA の GC 含量は 48.9% であり GJ-E10 株の 66.3% と大きく異なっていた。この 2 つの菌株での GC 含量の違いは、分類上の違いを反映していると考えられた。即ち、GJ-E10 株はプロテオバクテリア門に、NE106G 株はフィルミクテス門に属している。NE106G 株ではタンパク質をコードしている遺伝子領域は 3,442 個が検出された。また、ゲノム中には rRNA オペロンが 6 個、tRNA 遺伝子は 51 個検出された。

表34 GJ-E10株ゲノムの解析手法と得られた解析データ

分析機器 (次世代シーケンサー)	次世代シーケンサーによる解析結果								
	全配列数	平均鎖長 (bp)	全塩基数	コンティグ数	N50値* (bp)	全コンティグの塩基数	GC含量 (%)	CDS**	KEGGによる機能付与されたCDS
Illumina HiSeq	160 M	100	16 G	102	100,198	3,157,742	66.2	2,989	1,537
Roche GS Jr	220,000	420	92 M	—	—	—	—	—	—
HiSeq/GS Jr データの統合	—	—	—	16	778,421	3,311,903	66.29	2,980	1,525
PacBio RSII	550,000	2,400	1.3 G	13	2,118,697	3,451,727	66.27	—	—
PacBio RSII データの統合	—	—	—	1	—	3,276,549	66.3	3,093	1,593

* ゲノム鎖長の50%に達したときの配列の長さ、** タンパク質をコードすると推定される遺伝子数、

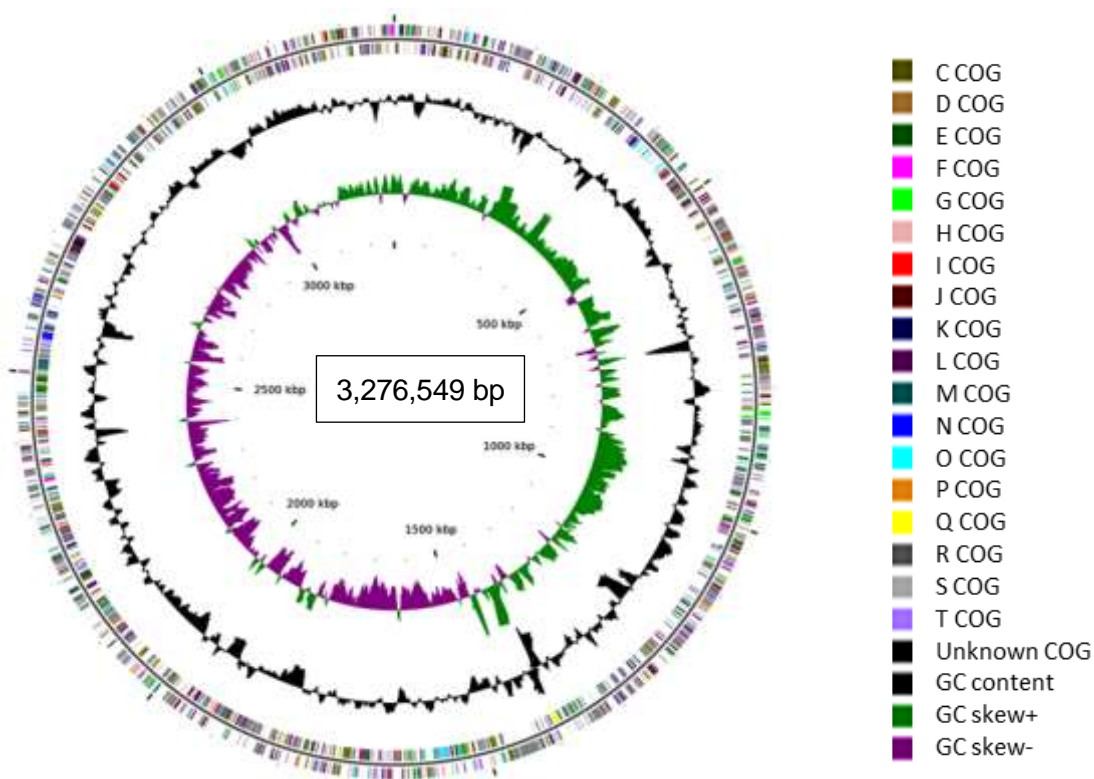


図 72 GJ-E10 株のゲノム構造

COG (Clusters of orthologous groups): 遺伝子機能分類のコード <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/COG/>参照
 GC content: GC 含量、GC skew: G 含量と C 含量の偏りを表す指標。偏りの傾向 (±) が逆転する部位が複製開始/終結点と一致する可能性がある

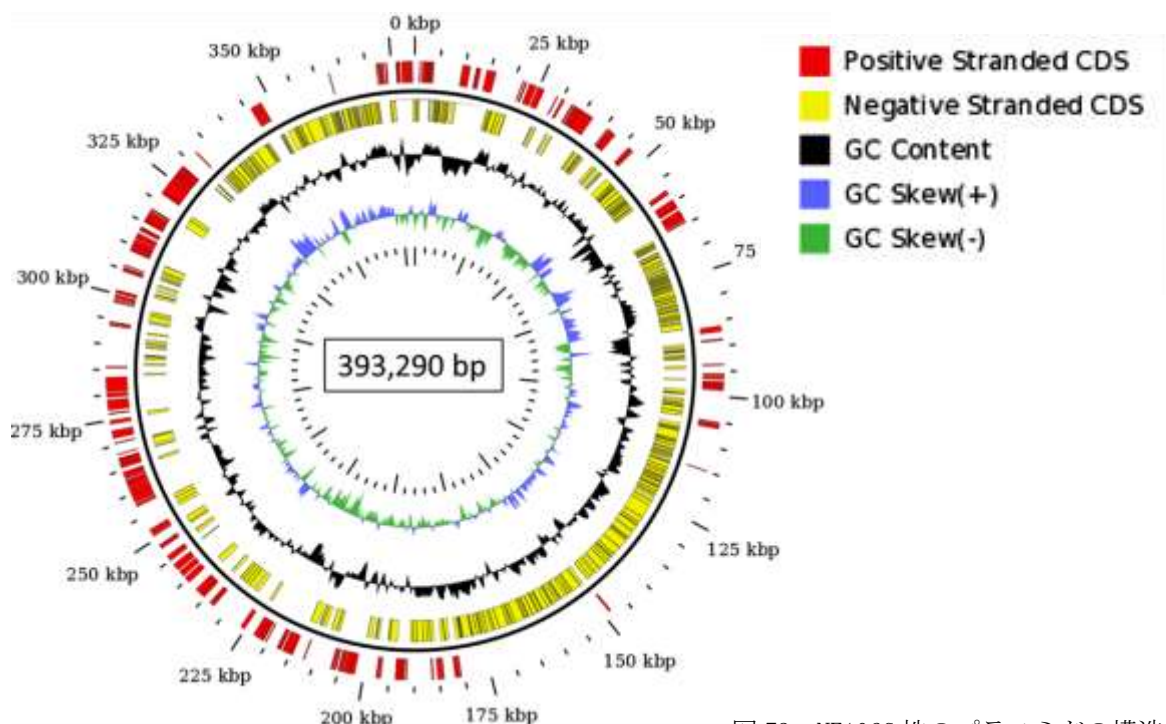


図 73 NE106G 株のプラスミドの構造

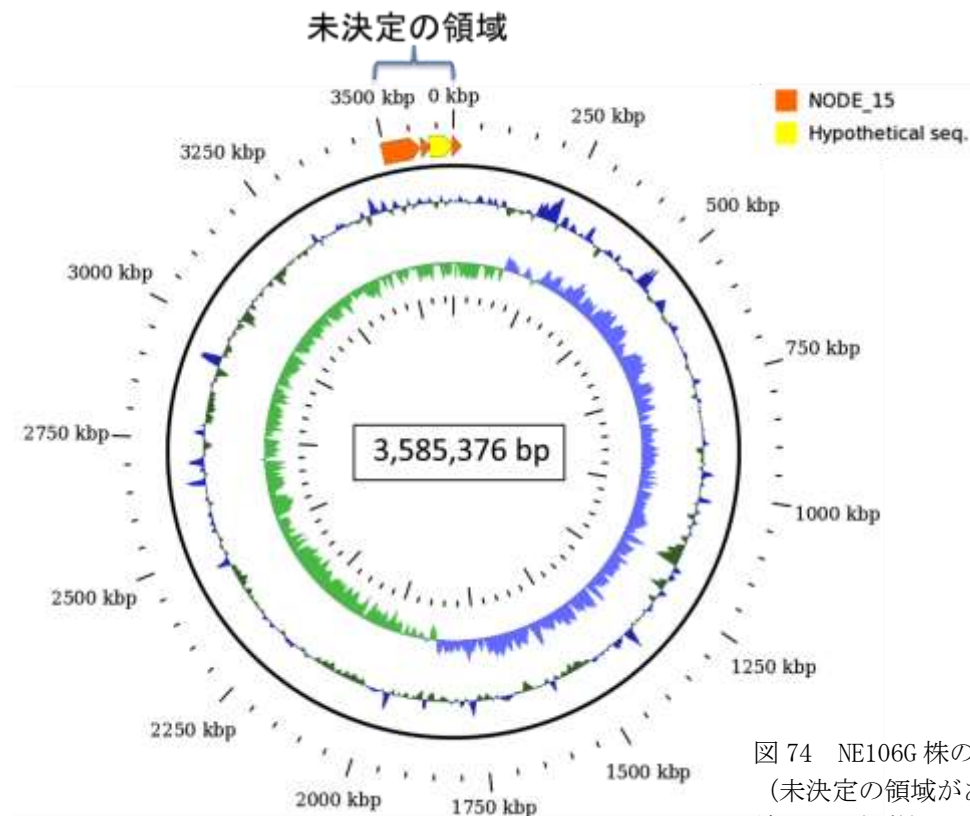


図 74 NE106G 株のゲノム構造
(未決定の領域があるため、マッピング結果は未掲載)

2) ゲノム配列からの機能遺伝子の特定

遺伝子解析ソフトウェア KEGG パイプラインを用いて、GJ-E10 株のタンパク質をコードしている 3,093 個の遺伝子配列から、1,593 個 (51.5%) の遺伝子機能を特定することができた。これらの遺伝子機能を詳細に検討したところ、本菌は以下の代謝システムを保持していることがわかった。

- 窒素固定遺伝子を持ち、窒素固定活性があると考えられた (図 75)。
- 二酸化炭素を固定する経路として、RubisCO を含むカルビンベンソン回路を利用している。Fe²⁺酸化によりエネルギーを産生して炭酸固定を行う独立栄養細菌である。

一方、NE106G 株の 3,442 個のタンパク質をコードしている配列のうち KEGG パイプラインで 1,575 個 (45.2%) の遺伝子の機能が特定された。本株も GJ-E10 株と同様に、二酸化炭素を固定する経路として RubisCO を含むカルビンベンソン回路を利用していることが示されたが、窒素固定遺伝子は保持していなかった。



図 75 GJ-E10 株の窒素固定遺伝子 (*nif* 遺伝子)

GJ-E10 株と NE106G 株の遺伝子を比較した結果を表 35 に示す。GJ-E10 株では 1,593 遺伝子、NE106G 株では 1,575 遺伝子の機能が特定されたが、それらのうちの 1,511 遺伝子が同じ機能を有することがわかった。これは GJ-E10 株では同定された遺伝子の 94.9%、NE106G 株では 95.9%に相当する。これらの 2 株は分類学的にかけ離れており増殖の温度条件も大きく異なることを考慮すると、2 株間で非常に高い相同性が見い出されたことは興味深い結果である。両株とも酸性条件で Fe^{2+} 代謝を行うため、それらの代謝様式や酸性環境への適応に必要な共通する遺伝子群を保有しているものと推察された。一方で、両株において約 50% の遺伝子が未同定であり、それらが菌種の違いを表していると考えられた。

表 35 NE106株とGJ-E10株のゲノム解析結果の比較

菌株	分類 (門)	グラム染色	芽胞形成	棲息環境	ゲノムサイズ	GC 含量	ORF数*	機能推定した ORF数	相同的な遺伝子数
NE106G	Firmicutes	+	+	酸性河川	3.59 Mb (+ 0.39 Mb)	48.9 %	3,442	1,575	1,511
GJ-E10	Proteobacteria	-	-	酸性河川	3.28 Mb	66.3 %	3,093	1,593	

*タンパク質をコードする遺伝子の数

3) レアメタル回収に関わる有用遺伝子の特定

バイオリーチングによるレアメタル回収に関わる遺伝子の特定に関して、初めに Fe^{2+} 酸化に関与する遺伝子を明らかにした。これらの遺伝子は金属の酸化剤となる Fe^{3+} の供給機能を持ち、バイオリーチングの要となる。好酸性鉄酸化菌による Fe^{2+} 酸化では、細胞表面にある cytochrome oxidase (シトクロムオキシダーゼ) が関与している³⁵⁾。 *Sulfobacillus* 属細菌では図 76 に示すように 2 種類の cytochrome oxidase 系が関与することが報告されているが、GJ-E10 株、NE106G 株ともに、そのうちの aa_3 cytochrome oxidase 系の遺伝子セットを保有することが明らかになった (表 36)。

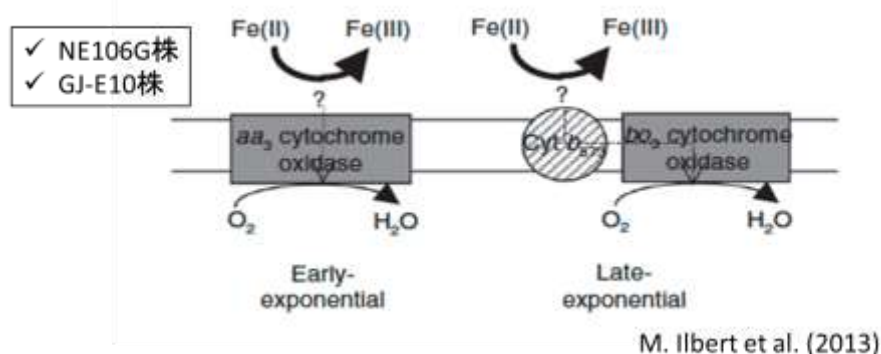


図 76 *Sulfobacillus* 属の Fe^{2+} 酸化系³⁵⁾

NE106G 株及び GJ-E10 株に aa_3 cytochrome oxidase 遺伝子が見い出された

表 36 NE106G 株及び GJ-E10 株の Fe 酸化 cytochrome oxidase 系遺伝子

<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i> NE106G	<i>Burkholderiales</i> GJ-E10
cytochrome aa3 quinol oxidase subunit 1 apoprotein	cytochrome o ubiquinol oxidase subunit I
cytochrome aa3 quinol oxidase subunit 2	cytochrome O ubiquinol oxidase subunit II
cytochrome aa3 quinol oxidase subunit 3	cytochrome ubiquinol oxidase subunit III
cytochrome b/b6 protein	ubiquinol-cytochrome c reductase, cytochrome b
cytochrome b/b6 protein	ubiquinol-cytochrome c reductase, cytochrome b
cytochrome bd quinol oxidase subunit 1	cytochrome bd quinol oxidase subunit 1 apoprotein
cytochrome bd quinol oxidase subunit 1	cytochrome bd quinol oxidase subunit 1 apoprotein
cytochrome bd quinol oxidase subunit 1	cytochrome bd quinol oxidase subunit 1 apoprotein
Cytochrome bd ubiquinol oxidase subunit I	cytochrome bd quinol oxidase subunit 1 apoprotein
cytochrome c assembly protein	heme exporter protein CcmC
cytochrome c oxidase subunit I	cytochrome o ubiquinol oxidase subunit I
cytochrome c oxidase subunit I	cytochrome o ubiquinol oxidase subunit I
cytochrome c oxidase subunit I	cytochrome o ubiquinol oxidase subunit I
cytochrome c oxidase subunit I	cytochrome o ubiquinol oxidase subunit I
Cytochrome c oxidase subunit II	cytochrome O ubiquinol oxidase subunit II
cytochrome c oxidase subunit II	cytochrome O ubiquinol oxidase subunit II
Cytochrome c oxidase subunit II	cytochrome O ubiquinol oxidase subunit II
Cytochrome c-type biogenesis protein CcmB	heme exporter protein CcmB
Cytochrome d oxidase cyd, subunit II	cytochrome d ubiquinol oxidase subunit II
Cytochrome d ubiquinol oxidase, subunit II	cytochrome d ubiquinol oxidase subunit II
Cytochrome d ubiquinol oxidase, subunit II	cytochrome d ubiquinol oxidase subunit II

本研究ではバイオリーチングに關与する重要な遺伝子として、Fe 酸化系に加えて、重金属耐性を賦与する遺伝子に着目した。菌体がバイオリーチングで浸出する高濃度の有害金属イオン (Cu、Zn、Ni、Al 等) の存在下で増殖し、Fe³⁺を供給し続けるために必要な機能であると推察された。(1) 廃電子基板等のバイオリーチング技術の開発で述べた実験結果より、当初解析を進めた GJ-E10 株は金属耐性が低く、バイオリーチングへの適用性は低いと判断された。一方で、NE106G 株には高い金属耐性が見い出されると同時に、バイオリーチングへの適用性が高い有用微生物であることが分った。この NE106G 株が持つプラスミドには薬剤耐性に關与する遺伝子とともに、少なくとも 5 個の金属耐性に關わると推察される遺伝子が存在していたが、これらの遺伝子は GJ-E10 株には存在していなかった。他の *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* に關しては、チリの研究グループが Cutipay 株のゲノムの概要配列をすでに報告している³⁶⁾。表 37 に Cutipay 株ゲノムとの比較をまとめた。Cutipay 株も比較的高い金属耐性を有することが報告されているが²⁴⁾、培養条件が同一ではないため直接比較することは難しいものの、NE106G 株の方が高濃度の金属イオンに対して耐性を示すものと推察された (表 12)。Cutipay 株においてプラスミドの存在は報告されていないことから、NE106G 株の高い金属耐性がプラスミドによって決定付けられている可能性を支持している。即ち、NE106G 株のプラスミド上の少なくとも 5 個の金属耐性遺伝子が本株のバイオリーチング液中での増殖特性を特徴付けていることが強く示唆された。

表37 *S. thermosulfidooxidans* GJ-E10株及びCutipay株のゲノム及び金属耐性遺伝子数の比較

菌株	ORF数	tRNA数	rRNA オペロン	重金属耐性遺伝子/タンパク質			
				As	Cu	Al	Te
NE106G	3,442	51	6	<i>arsRB</i> オペロン	—	タンパク質	タンパク質
Cutipay	3,600	54	3	<i>arsRB</i> オペロン	<i>copAZ</i>	—	—

Cutipay株：文献36

4) 遺伝子情報に基づく有用微生物育種法の提案

以上の結果を踏まえて、最後に有用微生物分子育種へのアプローチについて考察した (図 77)。まず、リーチング菌育種の元になる微生物種には *S. thermosulfidooxidans* NE106G を使用する。本菌は金属耐性に関与しているプラスミドを保有し、またこのプラスミドは薬剤耐性遺伝子も保持していることから、遺伝子導入に使用できる。そこでまずこのプラスミドに Fe^{2+} 酸化に関わる遺伝子の高発現系を構築する。その際、非常に多くの細菌で使用されているリボソームタンパク質、*rpsL* 遺伝子のプロモーターが使用できると考えられる。この段階で、 Fe^{2+} 酸化機能を強化してリーチング活性が大きく高まった菌体の創生が可能であろう。さらに、本プラスミドを利用して他の有用微生物に重金属耐性を賦与するほか、例えば水銀耐性遺伝子など他の微生物種から金属耐性遺伝子をクローン化して、NE106G 株に再度導入することも想定できる。これらの手法により、廃電子基板のみならず様々な使用済製品や有害廃棄物、金属含有廃水の処理、金属回収に適用可能な微生物の育種を検討できるようになる。今後、本研究で得られた有用微生物 (NE106G 株) のゲノム情報を基盤としてスーパーリーチング菌の分子育種への展開が期待される。

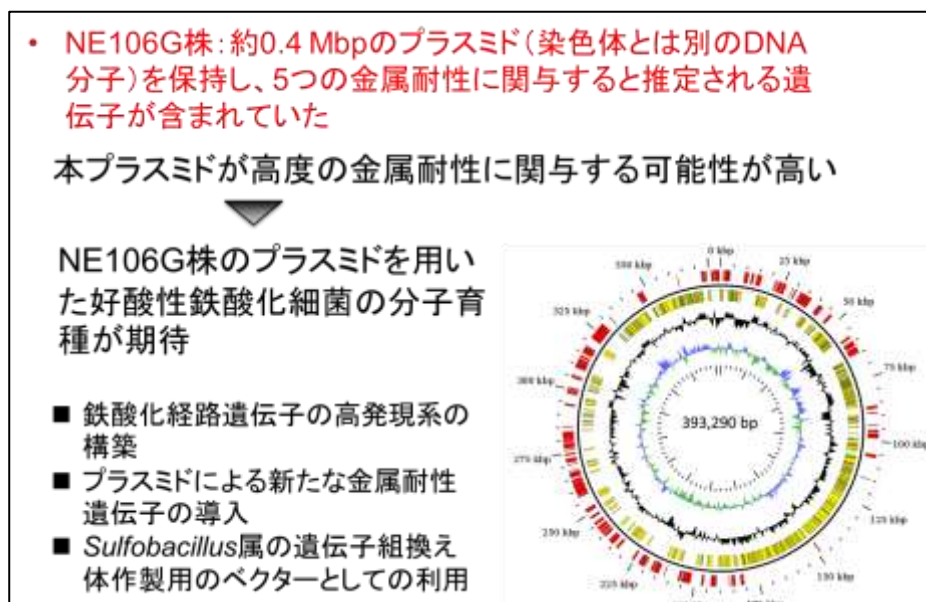


図 77 NE106G 株の遺伝子情報に基づく有用微生物育種へのアプローチ

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

資源循環型社会の構築に向けて、使用済電子機器等からの有用金属の回収、資源化技術の構築が重要な課題になっている。本研究では廃電子基板から有用金属を高効率で分離回収できる実用的技術を開発することを目的として、(1) 廃電子基板等のバイオリーチング技術の開発、(2) 廃電子基板の浸出液からの有用金属回収技術の開発、(3) 有用金属回収に関わる有用微生物の遺伝子情報基盤の整備、の3つの課題について検討を行った。本研究で得られた成果の科学的意義は以下のようにまとめられる。

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、選抜に先立ち、廃棄物のバイオリーチングに関する既往研究を精査した。廃電子基板等のバイオリーチングでは、好酸性鉄酸化細菌の増殖の基質として、また金属酸化剤の供給のために高濃度の Fe^{2+} イオンを添加してきた(3~15 g/L)。本研究では Fe^{2+} 添加量の削減が重要な課題と位置付け、低濃度 Fe^{2+} 条件でも速い増殖速度を示し、 $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ の回転数が大きくなるような微生物が望ましいと考えた。またバイオリーチング時に金属が高濃度で浸出しても金属耐性があり活性を維持できることが必要である。このような戦略でバイオリーチング微生物を探索、選抜した研究は見当たらないが、本研究で取得した混合栄養性(mixotrophy)の集積培養系NE(及びその単離株である*Sulfobacillus thermosulfidooxidans* NE106G株)を適用することにより、従来の1/10の Fe^{2+} 添加量で効率よくバイオリーチングできることを提示した。有用微生物を選抜することで廃棄物バイオリーチングの効率化が達成されたことから、バイオリーチング技術開発への新しい研究アプローチを示したものと見える。

集積培養系NEの増殖特性に関して、高い塩化物イオン耐性が見出されたことも重要な知見である。廃棄物のバイオリーチングは専ら硫酸系の培地が使用されている。塩酸系培地の利用を検討した研究は見当たらないが、塩化物イオンに対する感受性により塩酸系培地の利用が大きく制限されていた可能性がある。本研究でも*Acidithiobacillus ferrooxidans* NCIMB8455株やGJ-E10株は塩酸系培地では継代できなかった。塩酸系培地を用いた高効率バイオリーチングの研究は新規性が極めて高く、集積培養系NEを用いて新しいバイオリーチング技術の創出につながることを期待される。同時に、成果の公表により、当該研究分野において今後活発な研究展開が想定されるため、学術的な波及効果が見込まれる。

廃電子基板の粉碎・選鉱プロセスの検討では、カッティングミル及び超遠心粉碎によって粒径0.5 mm以下のサイズにすることで、効果的にバイオリーチングが行えることを明らかにした。また、廃基板試料(パソコン由来及び家電品由来)の粉碎・選鉱条件が試料の金属組成に及ぼす影響を詳細に明らかにして、基礎データを取得することができた。本研究で確立した多段粉碎・多段選別法によって得られる精鉱には金属元素が濃縮され、樹脂等非金属成分も大きく取り除かれることから、その後の乾式、湿式製錬の原料として活用が期待される。バイオリーチングの前処理として、廃電子基板の粉碎・選鉱プロセスを研究した事例は少ないことから、本研究で得られた成果は貴重な知見となり得る。

また、バイオリーチング後、廃電子基板残渣に残存する貴金属やレアメタル類を回収することを目指して、酸で化学的に浸出したモデル浸出液からの活性炭吸着及び溶媒抽出を検討した。これらの結果をもとに、バイオリーチング残渣から貴金属及びレアメタル類を抽出回収するプロセスの提案に至った。

本研究では上記の研究成果をもとに、銅回収時のLCA及びコストの評価を試みた。ラボスケールの実験のため精密な評価は困難であるが、廃電子基板の乾式精錬プロセスと比較してエネルギー消費量・二酸化炭素排出量では2倍程度、銅生産コストでは3倍の範囲に収まることを示した。本プロセスの実用化に向

けて改善すべき点を提示できたことは重要な成果である。廃棄物を対象としたバイオリーチングの有効性について LCA やコスト面から評価した事例は殆どなく、本研究結果はバイオリーチングの有用性を支持する成果として、今後のバイオリーチング研究にインパクトを与えることが予想される。

2) 廃電子基板の浸出液からの有用金属回収技術の開発

微生物が形成するマンガン酸化物 (BMO) は金属陽イオンの優れた吸着材として機能することから、排水等の微量金属元素の回収技術への応用研究が活発に行われている。共同研究者の谷らの研究グループは BMO と金属元素の相互作用に関して世界をリードする成果を得てきた。特に本研究でも扱った「活性型 BMO」は世界に先駆けて発見した重要な機能である。本研究では、浸出液 (pH 中和処理液) に含まれる微量元素回収を目的として BMO の適用を試みた。基礎的検討として、BMO により希土類元素やレアメタル類を高効率で吸着回収できることを示した。BMO による種々の希土類元素の吸着性能は殆ど明らかにされていないため、貴重な科学的データを提示することができた。また、中和処理した実浸出液から微量の Cu、Co、Mn、Ni 及び Zn を回収するとともに、有害金属イオンについては排水基準値以下にまで低減できることを明らかにした。中和処理した実浸出液はイオン強度が高く、汎用的な陽イオン交換樹脂では吸着回収は困難であったが、BMO では金属に対する親和性が高いため高効率で回収できること、また回収金属は可採品位を上回る濃度で BMO 中に濃縮していることを明らかにした。本研究で得られた成果は、BMO がバイオリーチングの浸出液のみならず、様々な高塩濃度の排水に適用できることを示しており、国内外での BMO 研究を一層活発化させることが期待される。

3) 有用金属回収に関わる有用微生物の遺伝子情報基盤の整備

本研究では好酸性鉄酸化細菌 2 株 (GJ-E10 株及び NE106G 株) の全ゲノム解読を達成した。特に NE106G 株は集積培養系 NE を構成する主要微生物であり、有用なバイオリーチング微生物であったため、その遺伝子情報基盤を構築できたことは非常に意義深い成果である。バイオリーチングプロセスの中で微生物がどのような代謝機能を発現しているのか未解明であるが、本研究で得られたゲノム情報を用いて分子遺伝学的アプローチにより全容を明らかにできると考えている。これにより、バイオリーチングの生物学的機構を詳細に記述できるようになる。

さらに全ゲノム解析を通じて NE106G 株に薬剤耐性、重金属耐性関連の遺伝子を保持するプラスミドが見い出されたことから、このプラスミドに着目したバイオリーチング微生物の分子育種の可能性を提示した。これらの手法により、廃電子基板のみならず様々な使用済製品や有害廃棄物、金属含有廃水の処理、金属回収に適用可能な微生物の育種を検討できるようになる。廃棄物のバイオリーチングにおいて、ゲノム情報を基盤とした機能解析、微生物反応の最適化や分子育種による高効率・高機能化を目指した研究事例は皆無である。今後、この集積培養系 NE (もしくは NE106G 株) を用いた研究が先駆的な役割を果たすことが予想され、新しいバイオリーチング研究分野の開拓につながることを期待できる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

1) 廃棄物からの金属資源のリサイクルを促進する新技術の提案

使用済小型電子機器等の再資源化の促進に関する法律の施行に伴い、廃棄物収集先である民間事業所において実施可能な、比較的小規模で維持管理コストの低いレアメタル等有用金属の回収、再資源化システムの開発が急務の課題になっている。従来の粉碎・精錬工程の代替もしくは補完できる実用的技術がほとんどない現状において、金属の再資源化を推進するためには、複数の実用的技術の提案がなされ、選択肢を確保しておくことが必要である。このような背景の下、従来のバイオリーチング技術をより効率化し、実用的なシステムを構築することは環境政策への貢献において大きな意義を持つ。我が国では、廃電子基板等使用済製品の金属回収・リサイクルにおいて微生物技術の利用を検討した事例は少ないが、本研究で得られた成果はその有用性を提示しており、この先、金属リサイクル技術の選択肢の1つとして微生物技術が加えられることを期待している。

本研究で開発した粉碎・選鉱及びバイオリーチングプロセスは、設備規模としては他の湿式精錬と同様に比較的小規模であり、一般的な産業廃棄物処理リサイクル事業所で設置、操業が可能である。廃電子基板からの銅回収についてLCA、コスト評価を行った結果、現時点において幾つかの課題は残されているが今後の展開によって、環境負荷、コストとも既存のプロセスと十分に競争し得る技術であるとの推算結果が得られた。さらにはバイオリーチングの既往研究を鑑みると、本研究で得られたバイオリーチング効率化に関する研究成果は、廃電子基板のみならず、脱硝触媒等の使用済触媒や使用済バッテリー、ガス化溶融炉残渣、焼却飛灰など多様な廃棄物からの回収リサイクルにも適用できるため、その波及効果は大きい。これらの理由から、将来的に産業廃棄物処理リサイクル事業者への技術移転を経て実用化することができれば、金属リサイクル施策を推進する技術として社会実装されるため、環境政策に直接的に貢献できると期待される。

2) 微生物利用技術の有効性の提示

1)で述べたように廃電子基板からの銅回収についてLCA、コスト評価を行った結果、本研究で開発してきた粉碎・選鉱及びバイオリーチングプロセスは、今後の展開により、環境負荷、コストとも既存のプロセスと十分に競争し得る技術であるとの推算結果が得られた。この研究成果は、金属回収リサイクルを推進するための技術課題の一つとして生物利用技術を政策的に位置付ける根拠になるものであり、その位置づけにより、今後、公設試や民間において当該技術の研究開発を推進する駆動力になることが期待される。

3) グリーンイノベーションへの貢献

さらに本研究の成果は、海外市場を見据えた我が国のグリーン成長戦略の観点からも意義あるものと考えている。粉碎・選鉱、バイオリーチングプロセスは運転条件など比較的平易な技術であり、設備規模が小さくて済む利点がある。経済産業の発展が著しい新興国や途上国では使用済電気電子機器類の排出量も増加していることから、それらの諸外国での技術の展開が想定される。近年、中国、韓国、インド等で微生物利用による廃電子基板等廃棄物からの金属回収技術の研究開発が活発化している。本研究で得られた成果は既往研究の成果と比較して一定の優位性をもつため、今後高い競争力をもって技術開発が進められる。即ち、本研究により、我が国のグリーンイノベーション施策の推進に貢献し得る有用な技術基盤を提示できたといえる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) J. Chang, Y. Tani, H. Naitou, N. Miyata, F. Tojo, and H. Seyama: Zn(II) sequestration by fungal biogenic manganese oxide through enzymatic and abiotic processes. *Chemical Geology*, 383, 155-163 (2014).
- 2) J. Chang, Y. Tani, H. Naitou, N. Miyata, and H. Seyama: 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) J. Fukushima, F. Tojo, R. Asano, Y. Kobayashi, Y. Shimura, K. Okano, and N. Miyata: 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).

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 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ッチング技術、クリーンテクノロジー、（印刷中）2016年5月号掲載予定

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 東條ふゆみ、渡邊陽祐、宮田直幸、梁瑞録、福島淳、常佳寧、谷幸則：微生物形成した鉄・マンガン酸化物を用いた酸性溶液中からの金属イオンの吸着回収、第48回日本水環境学会年会（仙台市）、2014年3月17日。
- 2) 梁瑞録、宮田直幸、菊池遼太、佐藤盛南：廃電子基板の物性調査、資源・素材学会平成26年度春季大会（東京）、2014年3月27日。
- 3) 福島淳、東條ふゆみ、小林弥生、浅野亮樹、志村洋一郎、岡野邦宏、宮田直幸：酸性河川より分離された未分類の鉄酸化細菌 GJ-E10 株のゲノム構造、日本農芸化学会 2014 年度大会（東京）、2014 年 3 月 28 日。
- 4) 東條ふゆみ、渡邊陽祐、宮田直幸、梁瑞録、谷幸則、福島淳：好酸性鉄酸化菌を利用した廃電子基板からの有用金属回収、日本農芸化学会 2014 年度大会（東京）、2014 年 3 月 30 日。
- 5) J. Fukushima, F. Tojo, Y. Kobayashi, R. Asano, R. Shimura, K. Okano, and N. Miyata: The genome structure of novel isolated iron-oxidizing *Burkholderiales* bacterium GJ-E10. 15th International Society for Microbial Ecology (Seoul, Korea), 2014.8.28.
- 6) 東條ふゆみ、宮田直幸、福島淳、梁瑞録、谷幸則：廃基板のバイオリッチングに適用可能な好酸性鉄酸化菌集積系の増殖特性、第66回日本生物工学会大会（札幌市）、2014.9.9.
- 7) 佐藤盛南、梁瑞録、高橋優太、宮田直幸：超臨界水による廃電子基板からの金属のリサイクル、平成26年度資源・素材関係学協会合同秋大会（熊本市）、2014.9.15.
- 8) 菊池遼太、梁瑞録、宮田直幸：廃電子基板からの金属のリサイクルに関する研究、平成26年度資源・素材関係学協会合同秋大会（熊本市）、2014.9.15.

- 9) 東條ふゆみ、大野谷成美、宮田直幸、梁瑞録、福島淳、谷幸則：好酸性鉄酸化細菌を用いた廃電子基板のバイオリーチングにおける pH 及び鉄濃度の影響、環境微生物系学会合同大会 2014 (浜松市)、2014.10.22
- 10) 福島淳、東條ふゆみ、浅野亮樹、小林弥生、志村洋一郎、岡野邦宏、宮田直幸：酸性環境より分離した新規鉄酸化細菌のゲノム構造から推定される代謝様式、環境微生物系学会合同大会 2014 (浜松市)、2014.10.22.
- 11) 大野谷成美、東條ふゆみ、宮田直幸、福島淳、梁瑞録、谷幸則、岡野邦宏、尾崎保夫：好酸性鉄酸化細菌 NE106G 株を用いたバイオリーチングによる廃電子基板からの有用金属回収、日本水処理生物学会第 51 回大会 (甲府市)、2014.11.14.
- 12) 鄭海粟、谷幸則、内藤博敬、宮田直幸：*Acronium strictum* KR21-2 が形成したバイオマンガ氧化物による La^{3+} イオンの回収、日本水処理生物学会第 51 回大会 (甲府市)、2014.11.14.
- 13) 谷幸則、常佳寧、宮田直幸、東條ふゆみ、福島淳、梁瑞録：廃電子基板のバイオリーチング溶液からのバイオマンガ氧化物によるレアメタルの回収、日本水処理生物学会第 51 回大会 (甲府市)、2014.11.14.
- 14) 谷幸則、常佳寧、宮田直幸、東條ふゆみ、福島淳、梁瑞録：廃電子基板のバイオリーチングとバイオマンガ氧化物吸着によるレアメタルの回収、第 49 回日本水環境学会年会 (金沢市)、2015.3.16.
- 15) 東條ふゆみ、大野谷成美、宮田直幸、梁瑞録、谷幸則、福島淳：好酸性鉄酸化細菌の集積培養系と単離株を用いた廃電子基板のバイオリーチング効率の比較検討、2015 年度農芸化学学会大会 (岡山市)、2015.3.28.
- 16) 福島淳、東條ふゆみ、浅野亮樹、小林弥生、志村洋一郎、岡野邦宏、宮田直幸：酸性河川より分離された鉄酸化細菌 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* NE106G のゲノム構造、2015 年度農芸化学学会大会 (岡山市)、2015.3.28.
- 17) 梁瑞録、鈴木泰文、東條ふゆみ、宮田直幸：超臨界水を用いた廃電子基板からの金属の濃縮、資源・素材学会平成 28 年度春季大会 (東京)、2016.3.28.

(3) 出願特許

- 1) 宮田直幸、東條ふゆみ、梁瑞録、福島淳、谷幸則：公立大学法人秋田県立大学、静岡県公立大学法人；「好酸性鉄酸化細菌を用いた金属浸出方法」、特願 2014-181771、特願 2015-174284 (優先権主張出願)、2015 年 9 月

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 科学技術振興機構 JST 新技術説明会にて技術者 (企業関係者等) 向けに講演 (2014 年 11 月 4 日、JST 東京本部別館ホール、東京都市ヶ谷、2014 年 11 月 4 日、聴講者 57 名)、「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」
- 2) あきた環境懇話会平成 27 年度第 1 回情報交換会にて県内の行政、技術者向けに講演 (主催：あきた環境懇話会、2015 年 8 月 1 日、秋田市カレッジプラザ講堂、聴講者約 40 名)、「微生物を利用した有用金属の再資源化技術開発」、(秋田市)、2015.8.1.

- 3) 科学技術振興機構、イノベーションジャパン 2015 での研究成果出展（2015 年 8 月 27 日～28 日、東京ビッグサイト、ブースにて参加者（企業関係者等）64 名に紹介、「金属回収・再資源化のための高効率バイオリッチング技術」

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 北鹿新聞（2013 年 11 月 20 日、9 頁、「レアメタル抽出へ研究、大館の事業者など視察」）

小型家電

レアメタル抽出へ研究

県立大 大館の事業者など視察

4月に届けられた小型家電リサイクル法に伴い、レアメタル（希少金属）を効果的に分離・濃縮する中間処理技術を開発しようと県立大の研究グループが19日、国産定のエコリサイクル（大館市花岡町）などを視察し、再資源化地域の実態に即した復興関連制度の確立や、防災体制強化などを求める「東日本大震災からの復興、災害に強い国づくりに向けた提言」や、震災の風化を食い止める、8道県が復興の加速化に一九で取り組む決議を採択。

国への提言では、▽消費税率引き上げに伴う地域経済対策▽韓国政府の日本産水産物への輸入規制緩和の撤廃▽領土の回復に理解を深めた。グループによると、携帯電話やパソコンなど使用済み小型電子機器から金属を抽出する際、多くのレアメタルは廃棄物（スラック）として排出されている。そこで微生物技術（バイオリッチング）と破碎・選鉱技術を併用する技術開発に25年度から3年間取り組む。

エコリサイクルは8月に事業者認定を受け、本県と青森、岩手3県を事業対象としている。これまで大館、能代、鹿角、小坂4市町と契約を締結。10月から小型家電を受け入れ、金やレアメタルなどを含む電子基板を取り出すほか、ほかの部品を破碎して鉄やアルミなどを回収する。基板は関連会社の小坂製錬に運び入れ、金属を再生産している。

訪れたのは研究代表者で同大生物資源科学部の宮田直幸准教授ら4人。大館市の担当者4人も同行し、エコリサイクルの狩野真吾工場長から受け入れ態勢や処理の流れなどについて説明を受けた。市粗大ごみ処理場や小型家電回収場所も見て回った。

宮田准教授は「実際のシステムと技術を見て勉強になった。直接か難しいところもあるが、現場で見たことを生かしていきたい」と話していた。

回収した家電の分解作業を視察する宮田准教授（中央）ら（エコリサイクル）



北鹿新聞
2013. 11. 20

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 環境省編、環境白書（平成 24 年度版）、日経印刷（2012）
- 2) J. C. Lee and B. D. Pandey: Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – A review. *Waste Manag.*, 32, 3-18 (2012).
- 3) C. Erust, A. Akcil, C. S. Gahan, A. Tuncuk, and H. Deveci: Biohydrometallurgy of secondary metal resources: a potential alternative approach for metal recovery. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88, 2115-2132 (2013).

- 4) D. B. Johnson, C. Joulain, P. d'Hugues, and K. B. Hallberg: *Sulfobacillus benefaciens* sp. nov., an acidophilic facultative anaerobic *Firmicute* isolated from mineral bioleaching operations. *Extremophiles*, 12, 789-798 (2008).
- 5) A. Bharadwaj and Y. P. Ting: Bioleaching of spent hydrotreating catalyst by acidophilic thermophile *Acidianus brierleyi*: leaching mechanism and effect of decoking, *Bioresour. Technol.*, 130, 673-680 (2013).
- 6) 千田信編著、微生物資源工学、p 55、コロナ社 (1996)
- 7) Z. Chenglong, W. Jingwei, B. Jianfeng, W. Wenjie: Life cycle assessment of the bio-hydrometallurgical process of recycling copper from printed circuit boards scraps. *Adv. Mater. Res.*, 156-157, 929-932 (2011).
- 8) 安達毅、茂木源人：鉱山費用推定システムによる採掘・選鉱プロセスを考慮した銅地金生産の CO₂ 排出に関するインベントリ分析、日本 LCA 学会誌、Vol. 2、No.3、238-244 (2006).
- 9) 成田暢彦、匂坂正幸、稲葉敦：電気銅生産システムにおける CO₂ 排出のライフサイクルインベントリ分析、資源と素材、Vol.117、49-55 (2001).
- 10) 物質・材料研究機構、金属元素の精錬・精製段階における環境負荷算定に関する調査、2003.3.
- 11) 産業環境管理協会、MiLCA Database (IDEA)、2010
- 12) 日本鉱業協会、非鉄金属地金の LCI データの概要、日本 LCA フォーラムデータベース、2003.1.30.
- 13) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構、湿式製錬による銅鉱山開発技術 SX-EX 法、2005.4
- 14) N. Miyata, Y. Tani, K. Maruo, H. Tsuno, M. Sakata, and K. Iwahori: Manganese(IV) oxide production by *Acremonium* sp. strain KR21-2 and extracellular Mn(II) oxidase activity. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72(10), 6467-6473 (2006).
- 15) J. Chang, Y. Tani, H. Naitou, N. Miyata, H. Seyama, and K. Tanaka: Cobalt(II) sequestration on fungal biogenic manganese oxide enhanced by manganese(II) oxidase activity. *Appl. Geochem.*, 37, 170-178 (2013).
- 16) J. Wang, J. Bai, J. Xu, and B. Liang: Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture. *J. Hazard. Mater.*, 172, 1100-1105 (2009)
- 17) N. Zhu, Y. Xiang, T. Zhang, P. Wu, Z. Dang, P. Li, and J. Wu: Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria. *J. Hazard. Mater.*, 192, 614-619 (2011).
- 18) J. Willner: Influence of physical and chemical factors on biological leaching process of copper from printed circuit boards. *Metallurgija*, 52 (2), 189-192 (2013).
- 19) T. Yang, Z. Xu, J. Wen, and L. Yang: Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 97, 29-32 (2009).
- 20) A. D. Bas, H. Deveci, and E. Y. Yazici: Bioleaching of copper from low grade scrap TV circuit boards using mesophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 138, 65-70 (2013).
- 21) S. Ilyasa, M. A. Anwarb, S. B. Niazia, and M. A. Ghauri: Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 88, 180-188 (2007).
- 22) G. Lianga, Y. Mob, and Q. Zhou: Novel strategies of bioleaching metals from printed circuit boards (PCBs) in mixed cultivation of two acidophiles. *Enzyme Microb. Technol.*, 47, 322-326 (2010).
- 23) Y. Yanga, S. Chena, S. Lib, M. Chena, H. Chena, and B. Liu: Bioleaching waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its kinetics aspect. *J. Biotechnol.*, 173, 24-30 (2014).
- 24) R. A. Bobadilla-Fazzini, M. P. Cortes, A. Maass, and P. Parada: *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* strain Cutipay enhances chalcopyrite bioleaching under moderate thermophilic conditions in the presence of chloride

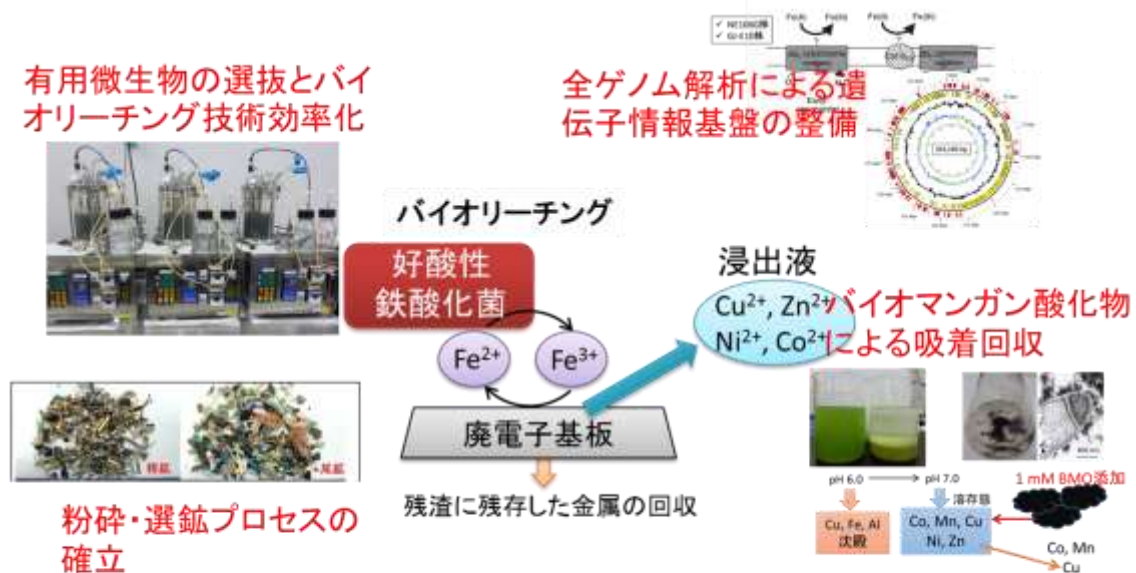
- ion. *AMB Express*, 4:84 (2014).
- 25) S. Simkins and M. Alexander: Models for mineralization kinetics with the variable substrate concentration and population density. *Appl. Environ. Microbiol.*, 47, 1299-1306 (1984).
 - 26) M. A. Ghauri, A. M. Khalid, S. Grant, S. Heaphy, W. D. Grant: Phylogenetic analysis of different isolates of *Sulfobacillus* spp. recovered from uranium rich environments and recovery of genes using integron specific primers. *Extremophiles*, 7, 341-345 (2003).
 - 27) N. N. Adhasure, S. S. Waghmare, V. S. Hamde, and A. M. Deshmukh: Metal solubilization from powdered printed circuit boards by microbial consortium from bauxite and pyrite ores. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 49, 256-262 (2013).
 - 28) G. Liang, P. Li, W. P. Liu, and B. Wang: Enhanced bioleaching efficiency of copper from waste printed circuit boards (PCBs) by dissolved oxygen-shifted strategy in *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, DOI 10.1007/s10163-015-0375-x (2015).
 - 29) C. Yang, N. Zhu, W. Shen, T. Zhang, and P. Wu: Bioleaching of copper from metal concentrates of waste printed circuit boards by a newly isolated *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain Z1. *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, DOI 10.1007/s10163-015-0414-7 (2015).
 - 30) Y. Tani, M. Ohashi, N. Miyata, H. Seyama, K. Iwahori, and M. Soma: Sorption of Co(II), Ni(II) and Zn(II) ions on biogenic manganese oxide produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2. *J. Environ. Sci. Health Part A*, 39(10), 2641-2660 (2004).
 - 31) S. Grangeon, B. Lanson, N. Miyata, Y. Tani, and A. Manceau: Structure of nanocrystalline phyllo-manganates produced by freshwater fungi. *Am. Mineral.*, 95, 1608-1616 (2010).
 - 32) J. Chang, Y. Tani, H. Naitoh, N. Miyata, and H. Seyama, H: Fungal Mn oxides supporting Mn(II) oxidase activity as effective Mn(II) sequestering materials. *Environ. Technol.*, 34 (19), 2785-2791 (2013).
 - 33) 臼井朗、海底鉱物資源 未利用レアメタルの探査と開発、198 pp, オーム社 (2010)
 - 34) J. Chang, Y. Tani, H. Naitou, N. Miyata, H. Seyama, and K. Tanaka: Cobalt(II) sequestration on fungal biogenic manganese oxide enhanced by manganese(II) oxidase activity. *Appl. Geochem.*, 37, 170-178 (2013).
 - 35) M. Ilbert and V. Bonnefoy: Insight into the evolution of the iron oxidation pathways. *Biochim Biophys. Acta*, 1827(2), 161-175 (2013)
 - 36) D. Travisany, A. Di Genova, A. Sepulveda, R. A. Bobadilla-Fazzini, P. Parada, and A. Maass: Draft genome sequence of the *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* Cutipay strain, an indigenous bacterium isolated from a naturally extreme mining environment in Northern Chile. *J Bacteriol.* 194 (22), 6327-6328 (2012)

[研究概要図]

課題番号：3K133012

課題名：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

研究代表者：宮田直幸（秋田県立大学）



- (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

本研究の成果の科学的意義、社会・環境政策への貢献

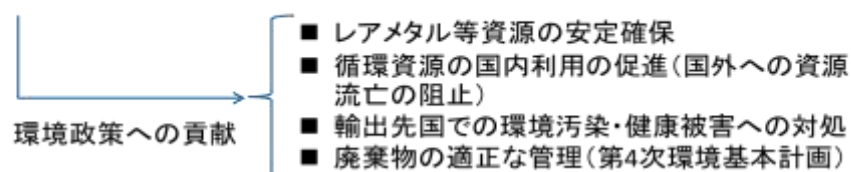
【学術的意義】

- ・ 重金属耐性、塩化物イオン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



[英文概要]

Development of Recovery System of Valuable Metals from Printed Circuit Board Using Bioleaching and Mineral Processing Techniques

Principal Investigator: Naoyuki MIYATA

Institution: Department of Biological Environment, Akita Prefectural University
241-438 Shimoshinjo-Nakano, Akita-City, Akita 010-0195, JAPAN
Tel: +81-18-872-1660/ Fax: +81-18-872-1677
E-mail: nmiyata@akita-pu.ac.jp

Cooperated by: Faculty of System Science and Technology, Akita Prefectural University and
School of Food and Nutritional Sciences, University of Shizuoka

[Abstract]

Key Words: Bioleaching, Acidophilic iron oxidizing microorganisms, Printed circuit board, Valuable metals, Pneumatic separation, Life cycle assessment, Biogenic manganese oxide, Genomic analysis.

The recovery and recycling of valuable metals from waste electronic equipment is an important subject for establishing the recycling-based society, and the environmentally conscious and cost-effective technology has been sought extensively. In this study, we investigated the recovery of valuable metals from printed circuit boards (PCBs) using bioleaching with acidophilic iron(II) oxidizing bacteria and mineral processing techniques. This study included (1) improving efficiency of bioleaching of PCBs, (2) accomplishing recovery of trace metals present in the leachate, and (3) establishing of a base of genetic information for microorganisms that leach metals from electronic wastes.

An acidophilic microbial culture that had been enriched from acidic environment showed attractive growth kinetics under moderately thermophilic conditions. Likely owing to these traits, use of the microbial enrichment culture enabled efficient bioleaching of metals including Cu, Zn, Ni, and Co from PCBs. In the bioleaching, amount of iron(II) required could be reduced extensively (less than 1/10 than before) and the time needed for leaching enough metals was shortened to some extents.

Furthermore, we established mineral processing techniques with an ultra-centrifugal mill and a pneumatic separator that were able to separate and concentrate metal fractions from PCBs and discussed use of these processing techniques as effective pretreatment of bioleaching. Examining life cycle assessment showed that our bioleaching process may be a promising tool for production of Cu smelting material from waste PCBs.

For recovery of trace rare metals dissolving in the biological leachate from PCBs, biogenic manganese oxide (BMO) produced by a fungus was used as an adsorbent. The BMO was

demonstrated to serve as a promising adsorbent for pH-neutralized leachate because of a high sorption affinity for trace metals even under high ionic strength conditions. The concentrations of toxic metal ions in the leachate treated with BMO met the criteria for Japanese effluent standard.

The genomic analysis established the basis of genetic information for an effective microorganism capable of leaching metals from PCBs. The functional genes in association with the iron metabolism and metal resistance were elucidated, and based on the information, approaches for molecular breeding of metal-leaching microorganisms were proposed.

From the results of this study, combined use of bioleaching and mineral processing techniques are expected to be a promising tool for recovery of valuable metals from electronic wastes such as PCBs, and further studies are needed to show the feasibility.