

平成23年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

微生物を活用した使用済家電品からの
インジウム再資源化プロセスに関する研究
(K2135,) K22082, K2308

平成24年3月

(研究代表者)大阪府立大学 小西康裕

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成21年度～平成23年度）

所 管 環境省

国庫補助金 65,030,000 円（複数年度の総計）

研究課題名 微生物を活用した使用済家電品からのインジウム再資源化プロセスに関する研究

研究期間 平成21年4月1日～平成24年3月31日

研究代表者名 小西 康裕（大阪府立大学）

研究分担者名 荻 崇（広島大学）

研究目的

インジウムは、**FPD**（フラットパネルディスプレイ）に用いられる透明電極膜材となる **ITO**（インジウムスズ酸化物）の製造に不可欠なレアメタルである。インジウムの天然資源埋蔵量は世界全体で **11,000** トンであり、その **73%**にあたる **8,000** トンが中国に偏在している。¹⁾ このように中国がインジウムの天然資源をほぼ占有する状況のなか、日本は地金需要が世界全体の **80 %** 強（年間）を占める消費大国となっている。

我が国では、インジウムの大半は **FPD** 用 **ITO** の製造に使用されており、**FPD** の大型化と急速な市場拡大により、その需要が急激に高まっている。**2008** 年のインジウムに関するリサイクル状況²⁾ については、使用済み **ITO** ターゲット材、スパッタ治具付着など工程スクラップの発生量が **518** トンであり、そのほぼ **100%** がリサイクルされている。しかしながら、使用済み **FPD** など家電品、**FPD** 工場での不良パネルやエッチング廃液に対しては、インジウム回収は行われていないと考えられ、インジウムのリサイクル率はゼロと推定される。工程スクラップからのリサイクル量を考慮に入れると、インジウムのリサイクル率は **79%**と見掛け上は高くなるが、使用済みインジウム含有製品（**141** トン）からのインジウム回収が重要な課題として残されている。また、**2009** 年 **4** 月には **FPD** テレビ等が家電リサイクル法の対象品目に追加されたことから、使用済み **FPD** 等からのインジウム再資源化技術の確立は、レアメタル資源の安定供給ならびに無機系廃棄物の減量・無害化を図るうえで国家的にも重要な課題である。

使用済み **FPD** 製品からのインジウム回収に関する研究は、幾つか報告されている。塩酸による **FPD** 浸出液に対してイオン交換樹脂を用いる収着・脱着法が **FPD** 製造業者によって提案されている。^{3, 4)} また、使用済み **FPD** パネルの無機酸による浸

出と、その浸出貴液を対象に試薬含浸型樹脂（イオン交換樹脂に溶媒抽出試薬を含浸させて調製したもの）によるインジウムの吸着分離について、基礎研究が行われている。⁵⁾ これら従来法には、微量のインジウムを含む希薄溶液からの効率的なインジウム回収、インジウム回収プロセスとしての経済性、その下流工程における廃水処理の必要性など、課題が残されている。

このような状況のなか、希薄溶液からの金属の分離方法として、微生物などの安価な生物素材を収着剤として利用するバイオソープション（生物収着）は、使用済み FPD からのインジウム回収法として有望な手段になると考えられる。バイオソープションでは、微生物の細胞表層に存在するリン脂質やリポ多糖類（官能基としてはカルボキシル基、リン酸基など）がイオン交換体として作用し、金属イオンが液相から除去される。これまでに、有害金属を含む廃水の処理や重金属で汚染された水環境の浄化を目的に、各種有害金属の収着分離に関する多くの研究結果⁶⁾が報告されている。また、希薄溶液からの貴金属の分離・回収方法として、各種の微生物を利用するバイオソープションに関心が寄せられている。^{7,8)} しかしながら、レアメタルであるインジウムのバイオソープションに関しては、その基礎研究とともに、廃液や使用済み製品からのインジウム回収を目的にする応用研究は行われていない。

本研究では、使用済み FPD の浸出処理液、また FPD 製造工場で発生するエッチング廃液を“インジウム資源”とするために、溶存インジウムを細胞内に分離・濃縮する機能をもった微生物を見出し、この微生物機能を活用した「溶液からのインジウムの分離・濃縮工程」と「微生物細胞からのインジウム回収工程」から構成される新規レアメタル回収技術 (Fig. 1) を開発することを研究目的としている。この“微生物機能を利用するインジウムの分離・濃縮・回収法”の開発は、従来技術に比べて環境負荷が小さいソフトパスであり、エネルギー使用量と化学物質の消費量を大

幅に削減できることから、レアメタル循環システムの構築に貢献する要素技術として社会的要請にも応えるものである

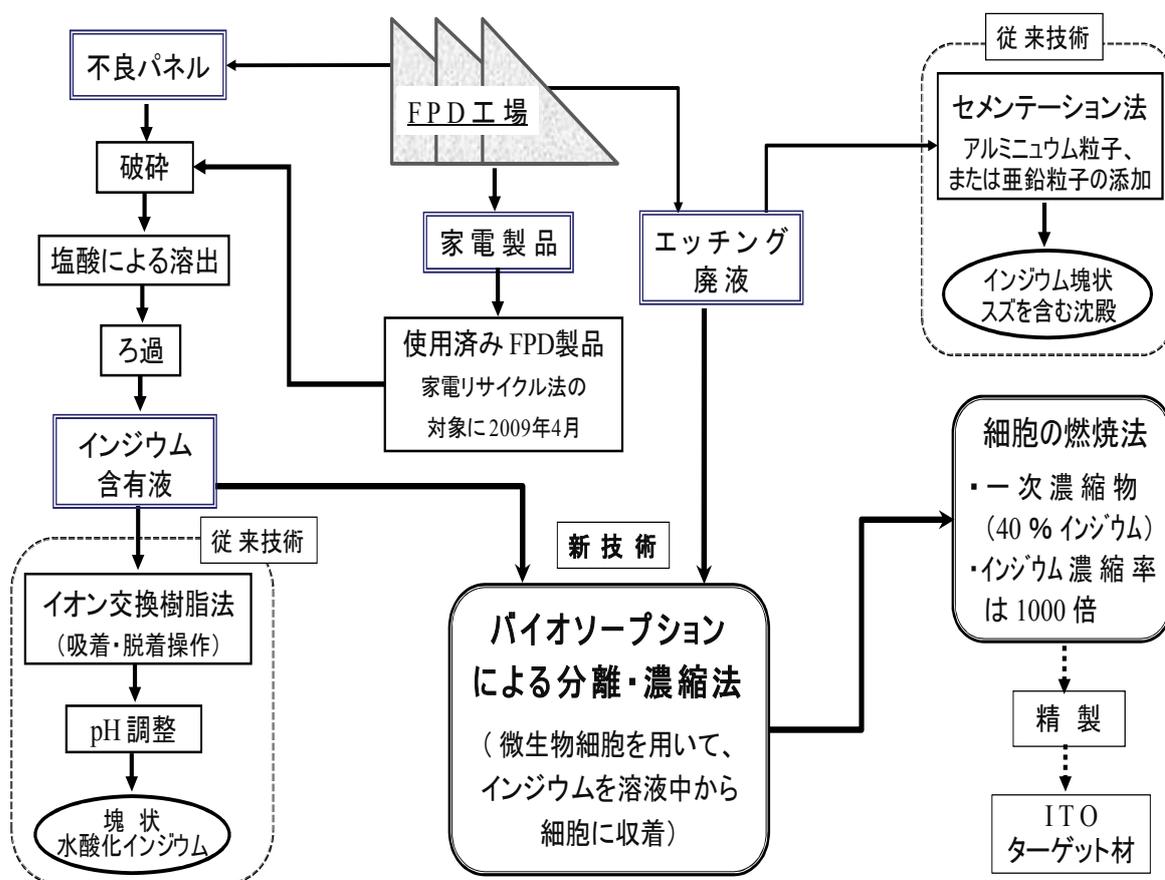


Fig. 1 インジウム再資源化の従来技術と新規提案技術の比較

研究方法

1. *Shewanella algae* の特徴

グラム陰性細菌のなかでも *Shewanella algae* の細胞表層にはタンパク質等が存在しており⁹⁾、これら生体物質が金属イオンの収着に有効に作用すると考えられる。そこで本研究では、*S. algae* 細胞をインジウム(III)イオンの収着剤として用いることにした。なお、*S. algae*は、金属イオン還元細菌としても知られており、嫌気的環境下で有機酸塩（乳酸酸塩など）を電子供与体として用いて、鉄(III)イオンや貴金属イオン（金(III)、パラジウム(II)、白金(IV)）を還元できる機能を有する。¹⁰⁻¹⁵⁾ これら金属イオン等の標準電極電位（例えば $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$; 0.77 V）に比べて、インジウム(III)の標準電極電位（ $\text{In}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{In}$; - 0.34 V）はかなり低く、*S. algae*の作用によってインジウム(III)イオンを還元することはできない。

2. *S. algae* の培養

本研究で使用した*S. algae* は、ATCC（American Type Culture Collection）から分譲された ATCC 51181株（バイオセーフティ：レベル1）である。*S. algae*の培養は、主に好気環境下において、TSB（トリプトソイブロス）液体培地（pH 7.2）を用いて室温で行った。12-16 h の回分培養を行った後（対数増殖末期）、培養液を遠心分離（15,880 × g）して細菌細胞を収穫し、これをイオン交換水で洗浄した。この洗浄細胞をイオン交換水で再懸濁し、*S. algae*細胞懸濁液を調製した。

S. algae の嫌気培養では、クエン酸鉄(III)を電子受容体とするATCC 1931液体培地（pH 7.0）¹⁶⁾を用いて、30°Cで回分培養した。なお、*S. algae*の倍加時間は、嫌気培養で63 min、好気培養で21 minである。

3. 金属イオンの収着実験

インジウム(III)イオンの収着実験では、全ての操作を好気的環境下で行った。具体的には、所定濃度の InCl_3 水溶液に *S. algae* 細胞懸濁液を混合し、回分法でインジウム(III)イオンの収着実験を行った。バイオ収着実験の操作条件は、溶液体積 15 cm^3 、液相インジウム(III)濃度 $0.08 - 0.90 \text{ mol/m}^3$ (9.0 - 100 ppm)、細胞濃度 $2.0 \times 10^{15} - 1.0 \times 10^{16} \text{ cells/m}^3$ 、pH 1.7-3.4、室温、大気圧下である。ただし、インジウム(III)イオンと陰イオン (OH^- 、 Cl^-) の錯形成平衡¹⁷⁾に基づく解析から、インジウム(III)水酸化物の生成は本実験条件下では無視できることを確認した。

収着実験を開始した後、所定の時間間隔で細胞懸濁液を採取し、インジウム(III)イオンの細菌細胞への収着を停止させるために、採取した懸濁液を直ちにフィルター（孔径 $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 、セルロース混合エステル製）でろ過して液相と *S. algae* 細胞を分離した。液相金属濃度の測定には、ICP 発光分光分析装置（ICPE-9000、島津製作所）を使用した。液相菌体濃度は、細菌計算盤を用いてビデオ装置付き光学顕微鏡下で計測した。

インジウム(III)イオン以外では、スズ(IV)イオンおよびアルミニウム(III)イオンを対象に、*S. algae* 細胞による収着実験を行った。なお、これら収着実験には、希 HCl 水溶液を用いて、所定 pH に調整した SnCl_4 水溶液、 AlCl_3 水溶液を用いた。単一金属塩水溶液における実験結果を踏まえて、二成分金属塩水溶液を対象に、*S. algae* 細胞による収着実験を回分法で行い、各金属の収着挙動を把握した。ただし、後述する FPD 浸出液の金属濃度を考慮し、モデル FPD 浸出液としては $0.08 \text{ mol/m}^3 \text{ InCl}_3 - 0.90 \text{ mol/m}^3 \text{ AlCl}_3$ 溶液系（9.2 ppm InCl_3 - 24 ppm AlCl_3 ）、 $0.94 \text{ mol/m}^3 \text{ InCl}_3 - 0.068 \text{ mol/m}^3 \text{ SnCl}_4$ 溶液系（108 ppm InCl_3 - 8.1 ppm SnCl_4 ）を使用した。

さらに、希薄 HCl 水溶液による FPD の浸出液や FPD エッチング廃液を対象に、*S. algae* 細胞によるインジウム(III)イオンの収着実験を行った。

4. 連続操作における溶存インジウムのバイオ収着分離

インジウム含有溶液を大量にバイオ収着処理することを目的として、攪拌槽型分離装置（30 cm³）を連続方式で操作した。Fig. 2 に示すように、所定濃度に設定した InCl₃ 溶液および *S. algae* 細胞懸濁液を連続的に完全混合槽に供給すると同時に、両者の混合物を槽内から連続的に排出し、バイオ収着試験を行った。供給液 InCl₃ 濃度を 50 ppm、供給液・排出液中の細胞濃度を 7.0×10^{15} cells/m³ の一定値に設定した。操作因子として、溶液 pH を pH 1.9 ~ 3.6、平均滞留時間を 1 ~ 48 min の範囲内で変化させた。

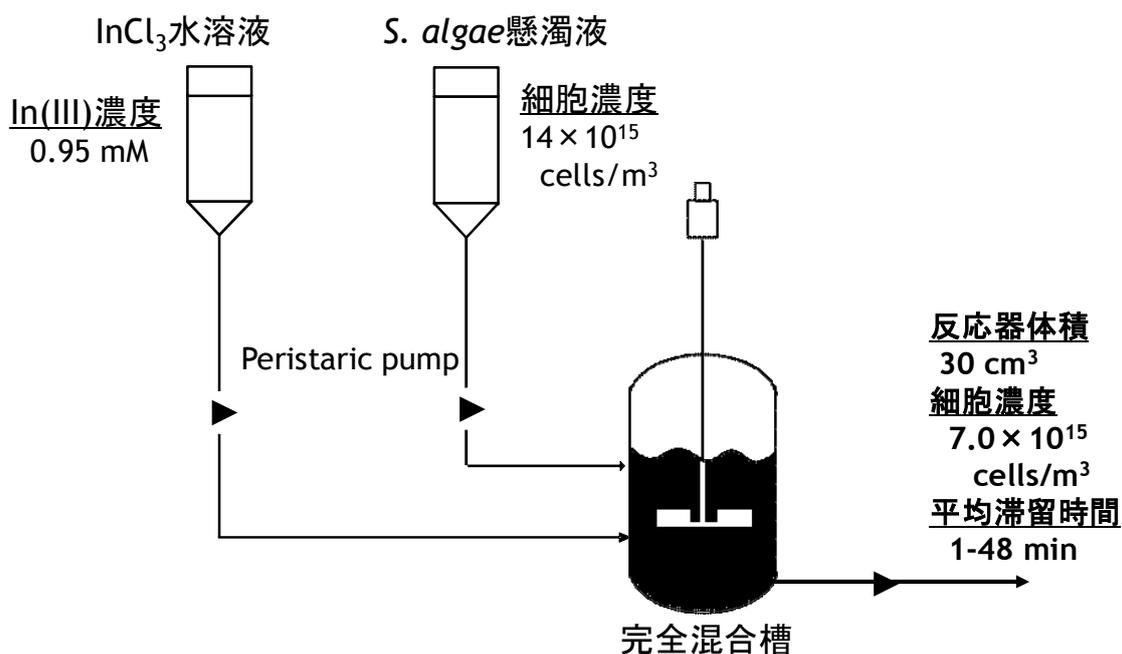


Fig. 2 連続操作方式によるインジウムのバイオ収着分離プロセス

5. 使用済みFPDの浸出実験および浸出液からのインジウムのバイオ収着分離

(株) バファロー製ディスプレイ (FTD-G732AS) を手解体して液晶パネルを取り出し、その両面の偏光フィルターを取り除いた後、これをハンマーで粉砕した。この粉砕物をイオン交換水で洗浄した後、自動乳鉢を用いて粒子径 1mm 程度まで粉砕し、これを使用済み FPD 試料とした。

本 FPD 試料のインジウム含有量は、3000 mol/m³ HCl 溶液による化学浸出法を用いて測定した。インジウム含有量は、0.30–0.31 mg/g- FPD sample であった。また、浸出液には、ITO としてインジウムと酸化物を形成するスズ、また遷移金属としてアルミニウムが存在した。

FPD 試料からのインジウム浸出には、希薄 HCl 溶液を用いる水熱浸出法を採用した。すなわち、浸出剤である 100 mol/m³ HCl 溶液に、0.1 g- FPD /cm³-solution の FPD 試料を添加し、100°C (0.101 MPa) - 160°C (0.618 MPa) の条件下において 5-60 min の操作時間で水熱処理した。

使用済み FPD の希薄 HCl 水溶液による浸出液 (アルミニウム等共存) を対象に、インジウムのバイオ分離・濃縮実験を行い、実液に対する *Shewanella* 属細菌の適用性を検討した。

研究結果および考察

1. *S. algae* 細胞の培養方法（好気培養と嫌気培養）の影響

嫌気的環境下における*S. algae* 細胞の嫌気培養と比較して、空気雰囲気下での好気培養は経済性の面だけでなく、操作の簡便性の面でも有利な培養環境である。そこで、両環境条件で培養した *S. algae* 細胞を用いて、塩化インジウム水溶液からのインジウム (III) の収着実験を行った (Fig. 3)。なお、収着実験の初期条件は、液相インジウム濃度 0.5 mol/m^3 、細胞濃度 $4.0 \times 10^{15} \text{ cells/m}^3$ 、溶液 pH 3.0 である。

Fig. 3 (a) に示すように、好気培養した *S. algae* 細胞を用いても、液相からインジウムを回収できることがわかる。さらに、嫌気培養した *S. algae* 細胞に比べて、好気培養した *S. algae* 細胞の方がインジウムの回収率が高くなることが明らかになった。具体的には、インジウム回収率が嫌気培養細胞では22%、好気培養細胞では43%になった。また、嫌気培養および好気培養した*S. algae* 細胞の透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察結果をFig. 3 (b) に示す。*S. algae* 細胞の平均径（長軸径×短軸径）は、好気培養の場合には $2.3 \times 0.54 \text{ }\mu\text{m}$ 、嫌気培養の場合には $1.4 \times 0.63 \text{ }\mu\text{m}$ であった。この細胞サイズの違いは、各培養条件における液体培地（基質）が異なっていたことに起因している。したがって、好気培養条件による*S. algae* 細胞の外表面積の増加が、インジウム回収率の向上に反映されたと考えられる。好気培養した*S. algae* 細胞の使用は、i) 培養時間の短縮、ii) 空気雰囲気下での易操作性、iii) 高いインジウム回収率の点において、優位性を有していることが明らかになった。

以下の実験では、好気培養した*S. algae* 細胞を用いて、インジウムの収着に及ぼす各種操作条件の影響について検討を行った。

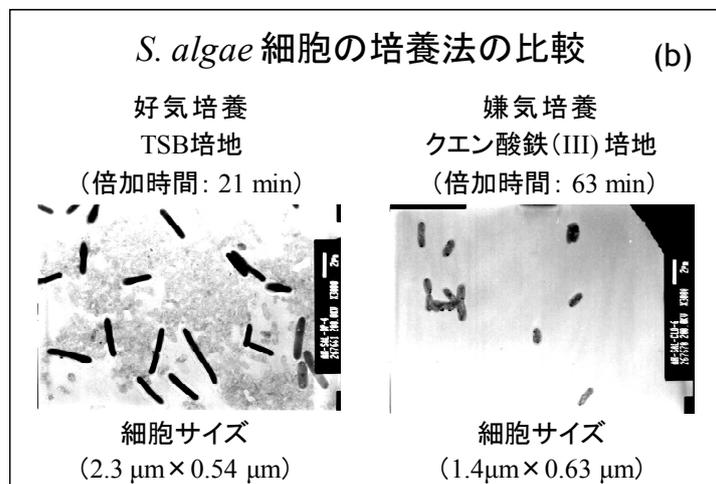
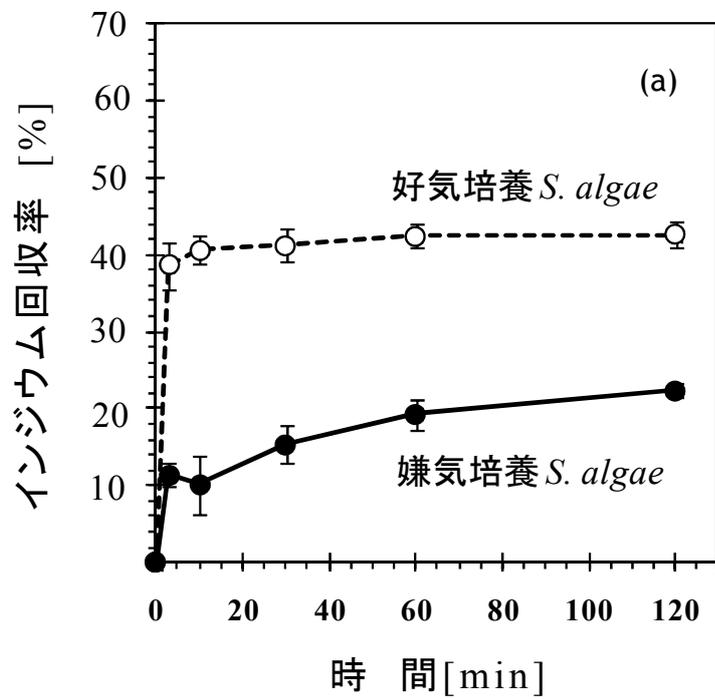


Fig. 3 In(III)イオン回収率に及ぼす *S. algae* 細胞の培養条件の影響
(細胞濃度 4.0×10^{15} cells/m³、溶液pH 3.0) .

(a)インジウム回収率の経時変化, (b) *S. algae* 細胞のTEM写真

2. *S. algae* 細胞（好気培養）による塩化インジウム水溶液からのインジウムの収着分離（回分操作）

2-1. 回分法（バッチ法）における操作時間の影響

S. algae 細胞（好気培養）による塩化インジウム水溶液からのインジウム(III)の収着に及ぼす操作時間の影響について調べた。液相から微生物細胞へのインジウム収着率の経時変化を操作時間 3 分から 120 分にわたり測定した結果を Fig. 3(a) に示す。10分間の回分操作で *S. algae* 細胞によるインジウム収着率が急激に増加し、60 分の短時間で収着平衡に到達した。したがって、*S. algae* 細胞によるインジウムの収着現象は迅速に起こることが明らかになった。

2-2. 初期液相インジウム(III)濃度の影響

初期インジウム濃度が 0.80、0.40、0.25、0.08 mol/m³ の塩化インジウム水溶液に対して、バイオ収着実験を実施した結果を Fig. 4 に示す。各初期濃度におけるインジウム平衡収着率（120分の回分操作）は、27 % (0.80 mol/m³)、42 % (0.40 mol/m³)、64 % (0.25 mol/m³)、90 % (0.08 mol/m³) であった。特に、初期インジウム濃度が 0.08 mol/m³ の場合は、実験開始から3分後に収着率が90%であったことから、非常に高い速度でインジウム(III)の収着が起こることがわかる。また、*S. algae*細胞を用いる収着プロセスは、希薄なインジウム水溶液を対象にしても有効であることが確認できた。

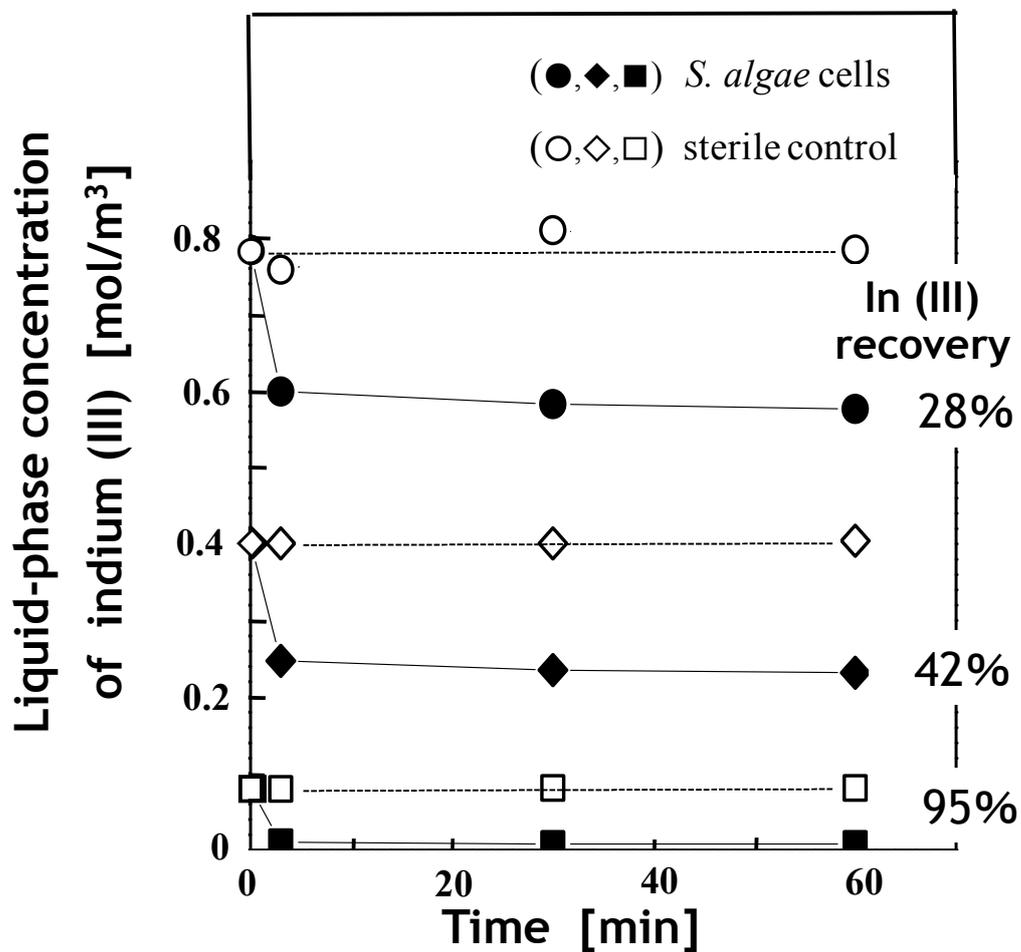


Fig. 4 *S. algae* 細胞による In(III)イオン収着に及ぼす初期液相 In(III)濃度の影響

(細胞濃度 4.0×10^{15} cells/m³、溶液 pH 3.1 ± 0.1)

細菌接種：(●) 0.8 mol/m³；(◆) 0.4 mol/m³；(■) 0.08 mol/m³。

無菌対照：(○) 0.8 mol/m³；(◇) 0.4 mol/m³；(□) 0.08 mol/m³。

2-3. 溶液pHの影響

S. algae 細胞によるインジウム平衡収着率に及ぼす溶液 pHの影響をFig. 5 に示す。塩化インジウム溶液において、溶液pH 2.2 以下の場合には、*S. algae* 細胞によるインジウムの収着は起こらないことがわかる。一方、溶液pH 2.3 以上の領域では、溶液pHの増加に伴って、微生物細胞によるインジウム収着率が著しく増加することがわかる。すなわち、溶液 pH 2.4から pH 3.4に変化するに伴い、インジウム収着率は 15 %からほぼ 100 % にまで増加した。したがって、*S. algae*細胞によるインジウム収着率を向上させるうえで、溶液pHは重要な操作因子であることが明らかになった。

2-4. *S. algae* 細胞濃度の影響

インジウムの収着率の向上を図るために、塩化インジウム水溶液に接種する *S. algae* の細胞濃度を増加し、その影響を調べた。細胞濃度を 2.0×10^{15} - 1.0×10^{16} cells/m³の範囲で変化させて、溶液 pH3.0の一定条件下、*S. algae* によるインジウム(III)吸着量の平衡値を測定した。Fig.6に示すように、細胞濃度が増加するに伴い、液相から*S. algae*細胞に吸着分離されたインジウム(III)総量が増加した。また、細胞数と乾燥細胞重量の量論関係 (50°C, 12 hの乾燥条件では 8.58×10^{12} cells/g-dry cells¹⁸⁾に基づいて、乾燥細胞の単位重量あたりに換算したインジウム(III)吸着量は、細胞濃度には無関係に 41 ± 2 mg-In/g-dry cells の一定値となった。これは、本実験条件下では、溶液に接種する細胞数に比例してインジウム(III)吸着総量が増加することを示している。

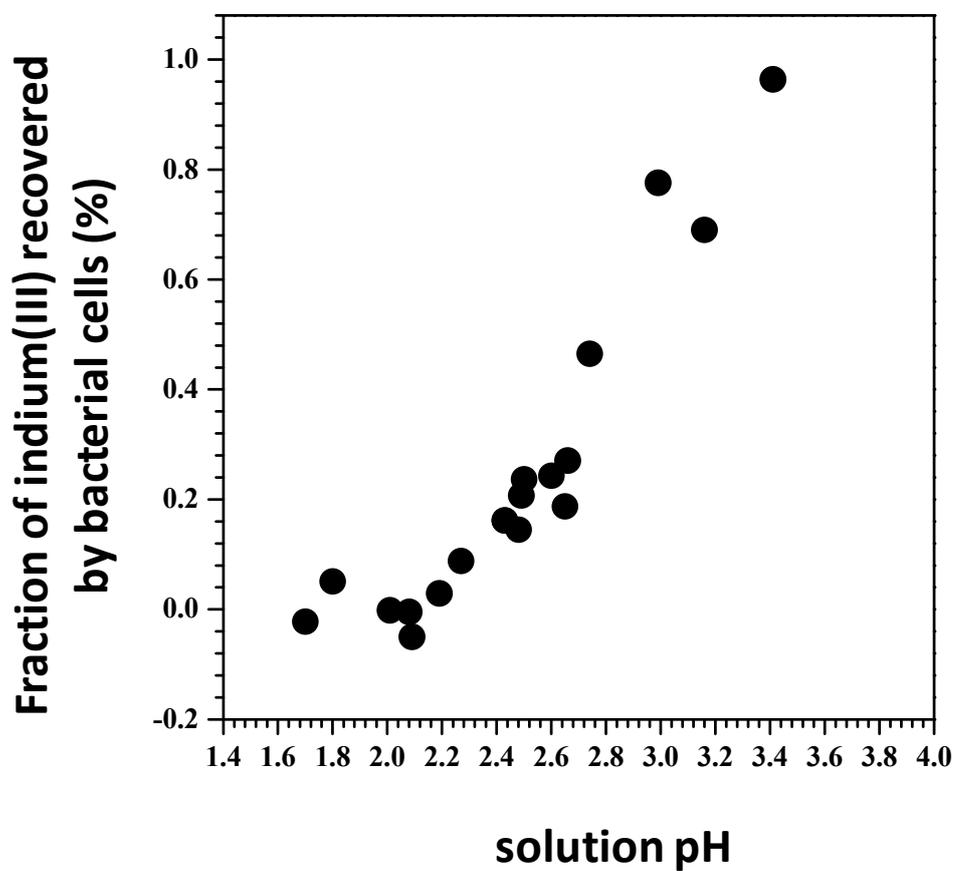


Fig. 5 *S. algae* 細胞による In(III)イオン収着率に及ぼす溶液 pH の影響
 (細胞濃度 4.0×10^{15} cells/m³、初期液相 In(III)濃度 0.5 mol/m³、
 回分操作時間 60 min)

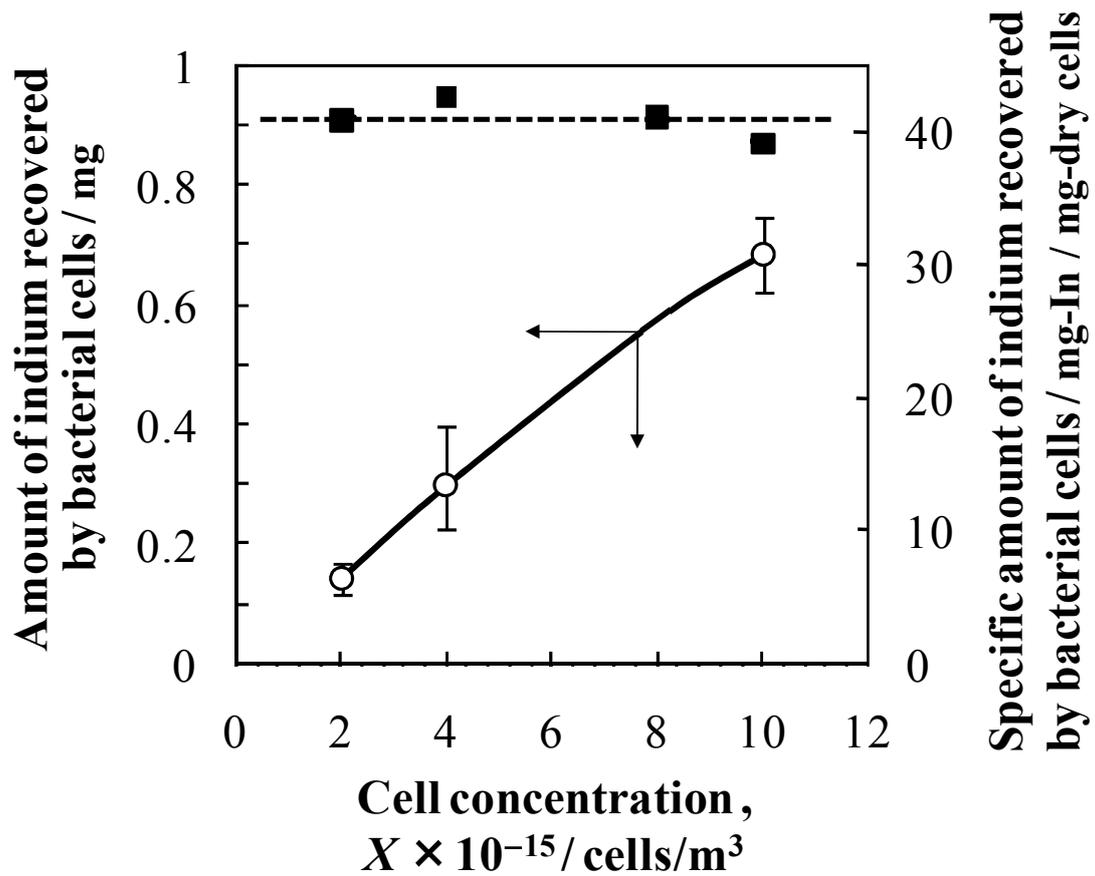
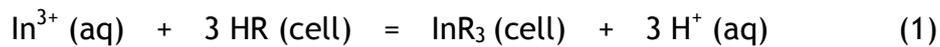


Fig. 6 *S. algae* 細胞による In(III)イオン収着率に及ぼす細胞濃度の影響
 (初期液相 In(III)濃度 $0.50 \text{ mol}/\text{m}^3$, 溶液 pH 3.0、回分操作時間 60 min)

- (○) 細菌によるインジウム収着量
- (■) 細部単位重量あたりのインジウム収着量

2-5. *S. algae* 細胞による液相In(III)イオンの収着メカニズム

微生物細胞表層の官能基 HR による液相インジウム In^{3+} の収着平衡は、次式で表現できると仮定する。



ここで、(aq) は液相（水溶液）を、(cell) は微生物細胞相を表す。

バイオ収着反応(1)の平衡定数 K を次式で定義する。

$$K = [\text{InR}_3 (\text{cell})] [\text{H}^+ (\text{aq})]^3 / [\text{In}^{3+} (\text{aq})] [\text{HR} (\text{cell})]^3 \quad (2)$$

液相と微生物細胞の両相間におけるインジウムの分配比 D を、次式で定義する。

$$D = [\text{InR}_3 (\text{cell})] / [\text{In}^{3+} (\text{aq})] \quad (3)$$

(2)式および(3)式から、インジウムの分配比 D は次式で与えられる。

$$D = K [\text{HR} (\text{cell})]^3 / [\text{H}^+ (\text{aq})]^3 \quad (4)$$

微生物細胞のフリー官能基濃度 $[\text{HR} (\text{cell})]$ は、物質収支から

$$[\text{HR} (\text{cell})] = Q_{\text{HR}} - 3 [\text{InR}_3 (\text{cell})] \quad (5)$$

ここで、 Q_{HR} はインジウム収着機能をもつ微生物細胞にある官能基の初期濃度（飽和収着量）を表す。

(3) 式と(4)式から、次式の関係が得られる。

$$[\text{InR}_3 (\text{cell})] = - (1/3)(1/ K)^{1/3} D^{1/3} [\text{H}^+ (\text{aq})] + (1/3) Q_{\text{HR}} \quad (6)$$

収着平衡データを(6)式に基づいて図式的解析することにより、未知パラメータである飽和収着量を Q_{HR} を推定した。その図式解析の結果を Fig. 7 に示す。インジウム(III)に対する *S. algae* 細胞の飽和収着容量 Q_{HR} は、Fig. 7 の相関線の切片から、 $3.6 \text{ m mol/g-dry cells}$ と定まった。この *S. algae* 細胞の飽和収着容量 Q_{HR} は、市販キレート樹脂の飽和吸着量¹⁸⁾ の約 2 倍に相当する。

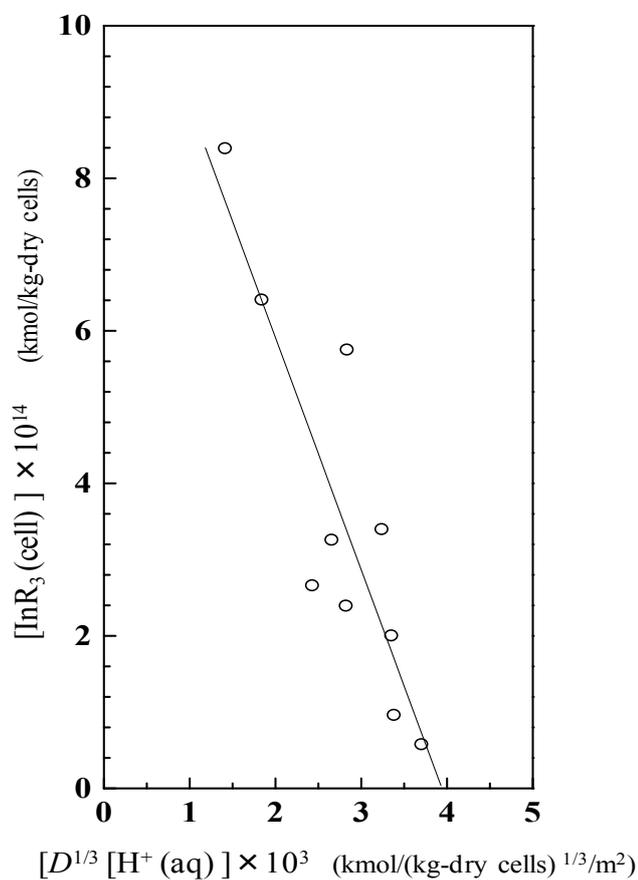


Fig. 7 (6)式に基づく *S. algae* 細胞の飽和収着容量 Q_{HR} の図式的解析

また、分配比 D の実測値は、 $[\text{HR (cell)}]^3/[\text{H}^+ \text{(aq)}]^3$ に比例し、(3)式の関係が成立することが確認できた (Fig. 8)。図中の相関線の切片から、収着反応(1)の平衡定数 K として $1.32 \text{ (kg-dry cells/m}^3)^2$ が得られた。

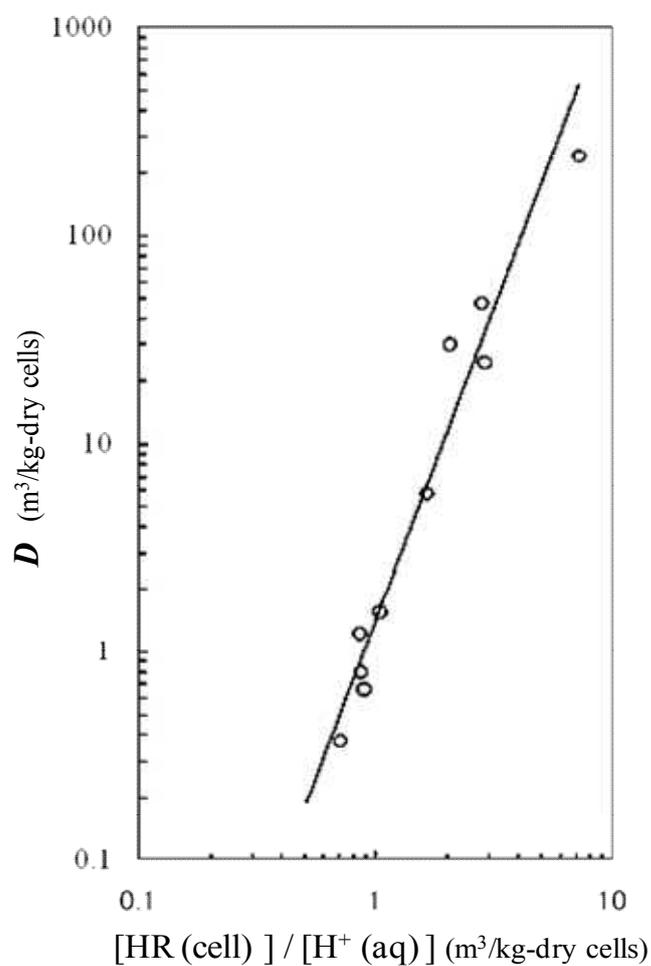


Fig. 8 収着平衡データの(3)式に基づく解析

2-6. 微生物細胞からのインジウムの濃縮・回収

(1) *S. algae* 湿潤細胞内におけるインジウムの存在状態

*S. algae*によって細胞（湿潤状態）内に収着分離されたインジウムの存在状態をX線吸収端構造（XANES）分析によって評価した。XANES分析用サンプル調製のために、*S. algae*細胞によるインジウム(III)の収着実験を行った（Fig. 9）。インジウム収着率は約60%であり、インジウムを含有する細菌細胞を調製することができた。

このインジウム含有細胞（湿潤状態）を対象に、インジウムのXANES測定を行った（Fig. 10）。細菌細胞からインジウムのXANESスペクトルが検出されたことから、溶液中のインジウムが細胞に収着分離されたことが確認できた。また細菌細胞試料においてホワイトラインは27.953 keV 付近に認められていることから、インジウムは主にIn(III)として細胞に収着していると考えられる。また、各種インジウム化合物の標準試料（ $\text{InCl}_3(\text{aq})$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$, $\text{In}(\text{OH})_3$, In_2O_3 ）のXANESスペクトルを測定した。これら標準物質をデータベースに用いて、*S. algae*細胞のXANESスペクトルに対して、線形結合法によるカーブフィッティングを27.925～28.045 keVの範囲で行った。その結果、*S. algae*細胞内に存在するインジウムのうちで、全体の65%がインジウム(III)イオンとして収着されており、残りの35%が水酸化物として存在していることがわかった。

(2) インジウム含有*S. algae*細胞の加熱処理

液相から*S. algae*細胞に収着・分離されたからインジウムを、高効率かつ経済的に回収する最善の方法として、インジウム含有細胞の乾燥法、焼成法について検討した。インジウム収着*S. algae*細胞の加熱処理による細胞の脱水・燃焼、細胞内インジウム濃縮に関する挙動を把握するために、インジウム収着後の*S. algae*乾燥細胞を対象に、その加熱処理過程を熱分析した。

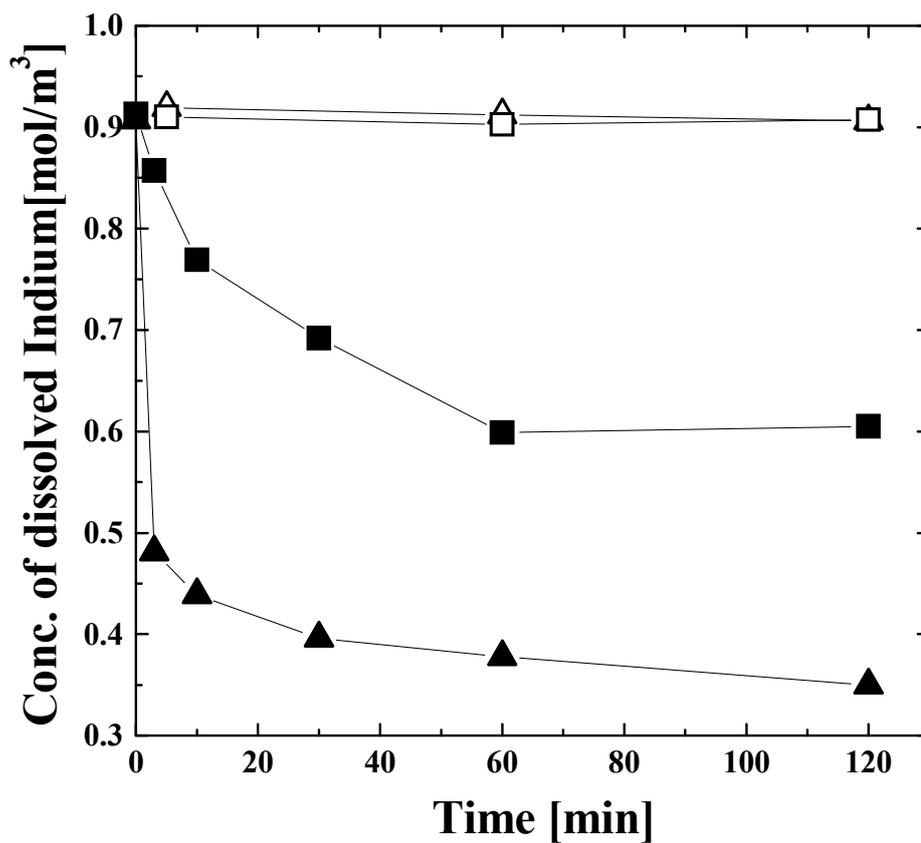


Fig. 9 *S. algae* 細胞によるインジウム(III)収着実験 (XANES 分析用サンプル調製)

細胞接種 (7.60×10^{15} cells/m³) : (■) 溶液 pH 3.1, (▲) 溶液 pH 3.9

無菌対照 : (△) 溶液 pH 2.5, (□) 溶液 pH 3.8

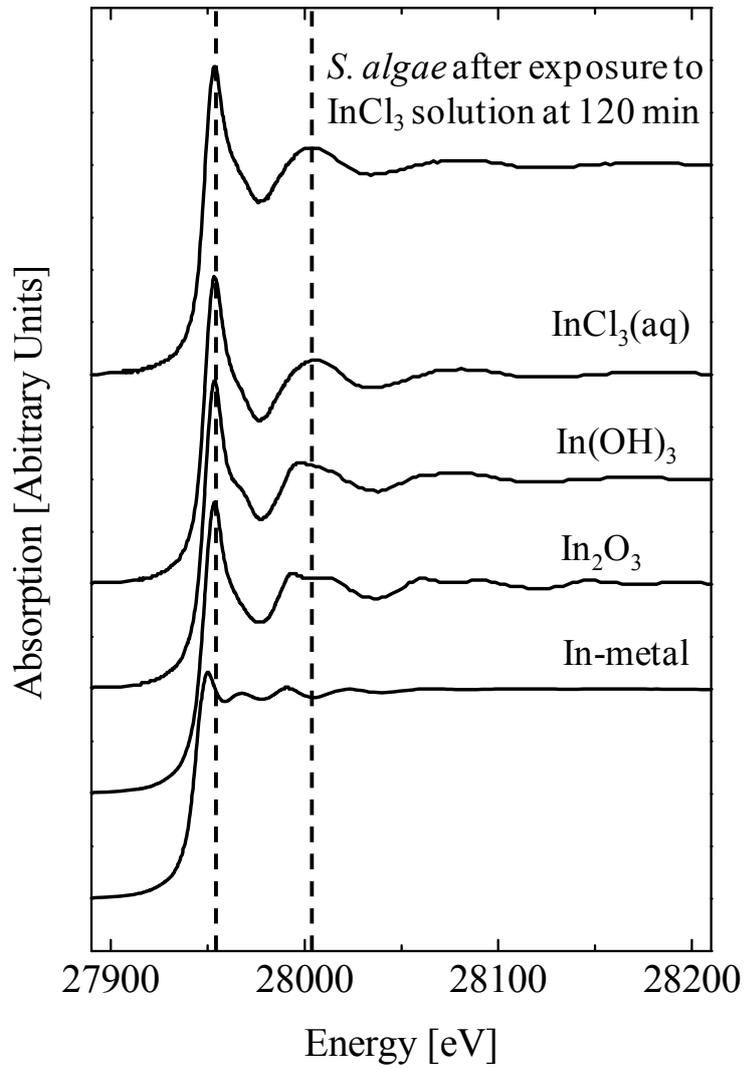


Fig. 10 インジウム含有 *S. algae* 細胞（湿潤状態）およびインジウム化合物の X 線吸収微細構造(XANES)スペクトル

インジウム含有*S. algae*乾燥細胞、*S. algae*乾燥細胞に対する熱重量・示唆熱分析 (TG-DTA曲線) 結果をFig. 11に示す。両細胞試料ともに、200°C付近から発熱反応を伴って重量減少が顕著に起こり、400°Cでの重量減少は50%になった。400°Cから昇温するに伴い、発熱反応によって両細胞試料の重量が減少した。インジウム含有*S. algae*乾燥細胞では610°C、*S. algae*乾燥細胞では760°C付近で、それぞれ試料の重量減少が90%の一定値で停止した。したがって、乾燥細胞(湿潤細胞を50°C, 12 h 乾燥器内に静置)を700°C付近で加熱処理することによって、90%の重量減少が起こることがわかった。

上述の熱重量・示唆熱分析後の残渣を、硝酸および塩酸に溶解させ、この溶解液の組成をICP発光分光分析で測定することにより、残渣中に含まれるインジウム含有量を評価した。その結果、この残渣のインジウム含有率は25 wt%であった。

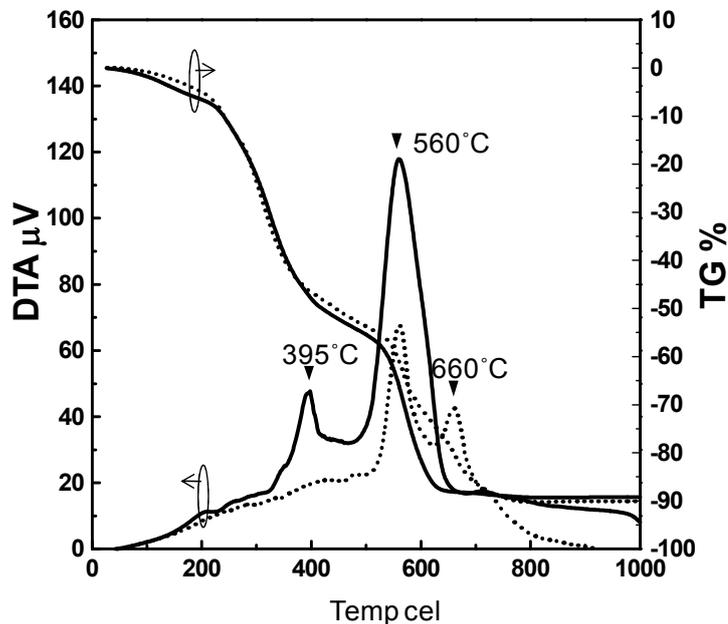


Fig. 11 *S. algae*乾燥細胞に対する熱重量・示唆熱分析の結果
(実線：インジウム含有細胞、点線：細胞のみ)

以上の結果を踏まえて、本研究においてバイオ収着分離・濃縮プロセス (Fig. 12) を提案した。この手順に基づく実施例を以下に示す。すなわち、初期濃度 0.9 mol/m^3 (100 ppm) の InCl_3 水溶液に接種した *S. algae* 細胞を集菌した後、乾燥処理 (50°C , 12 h) によって乾燥細胞中のインジウム含有率は 5.3 % になり、出発溶液に対するインジウム濃縮率は530倍になった。引き続き、インジウム含有乾燥細胞を 750°C で焼成することにより、最終的にインジウム含有率 60 %の濃縮物 (出発溶液に対するインジウム濃縮率 6000倍) が得られることが明らかになった。

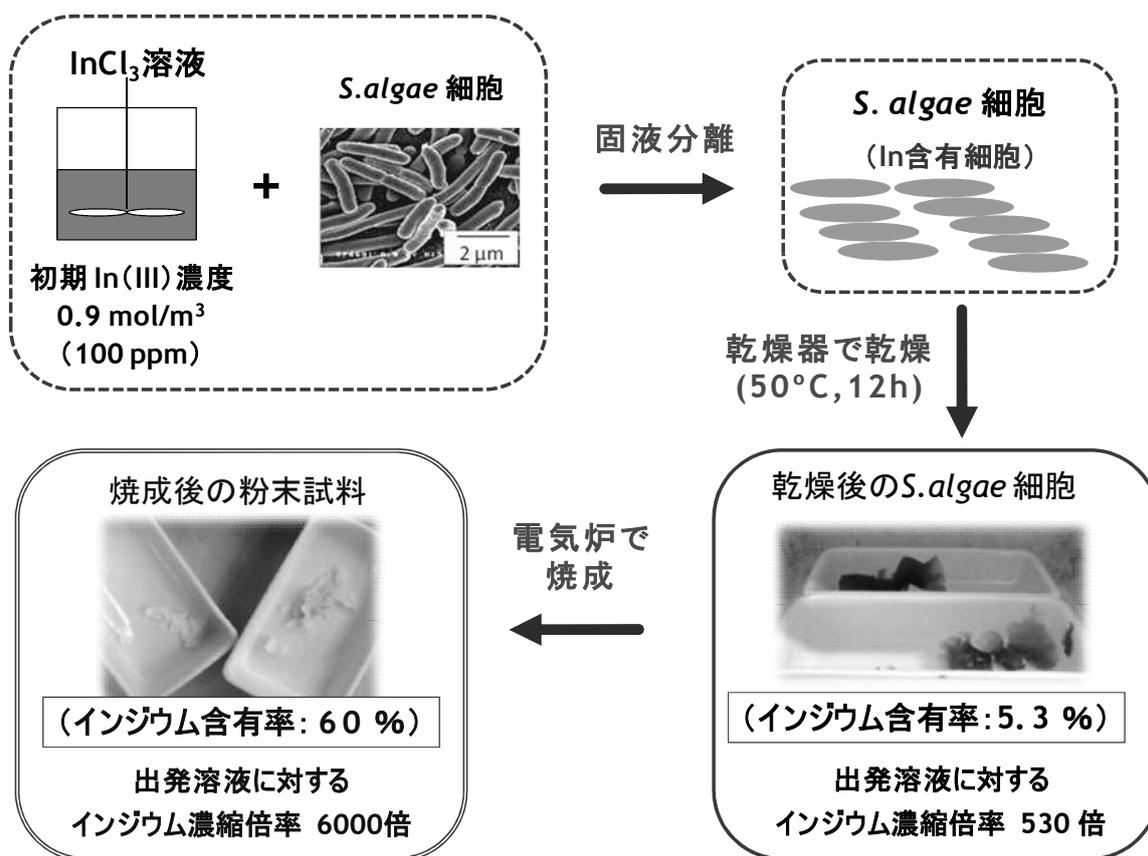


Fig. 12 希薄溶液からのインジウムのバイオ収着分離・濃縮プロセス

3. 連続操作によるバイオ収着・回収

連続槽型分離装置を用いて、*S. algae* 細胞によるインジウム(III)イオンの収着実験を行い、インジウム(III)収着率に及ぼす各種の操作条件（溶液 pH、平均滞留時間）の影響を調べた。なお、連続操作を開始してから適切な時間間隔で装置出口における液相インジウム濃度、細胞濃度、溶液 pHを測定し、これらの測定値が操作時間に無関係に一定になる定常状態を確認した。また、連続操作におけるインジウム(III)収着率は、定常状態の条件下において、装置の入口および出口における液相インジウム濃度の差から算出した。

Fig. 13 は、インジウム(III)収着率に及ぼす溶液pH、平均滞留時間（供給液・排出液の体積速度/装置体積）の影響を示したものである。上述の回分操作の場合と同様に、溶液pHの増加に伴って、連続操作におけるインジウム(III)収着率は増加した。平均滞留時間が40 min の場合には、溶液pH値が1.9から3.6に増加するに伴い、インジウム(III)収着率は 10 % から66 % にまで増加した。各溶液pH値において、平均滞留時間を 1 min から48 minに変化させても、インジウム(III)収着率は大きくは変化しなかった。これは、*S. algae* 細胞によるインジウム(III)イオンの収着が迅速に起こっていることを示している。

供給液の InCl_3 濃度を 0.475 mol/m^3 （50 ppm In(III) ）、pH 3.6、細胞濃度 $7.0 \times 10^{15} \text{ cells/m}^3$ に設定した場合には、平均滞留時間を48 min から1 minに大幅に減少させても、定常状態でのインジウム(III) 収着率は66 % のほぼ一定値を示した。平均滞留時間を1.0 min に設定した場合には、装置単位体積あたりのインジウム収着速度が最大値 $2.2 \text{ kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$ となり、高速・高効率のバイオ回収が達成できることが明らかになった。

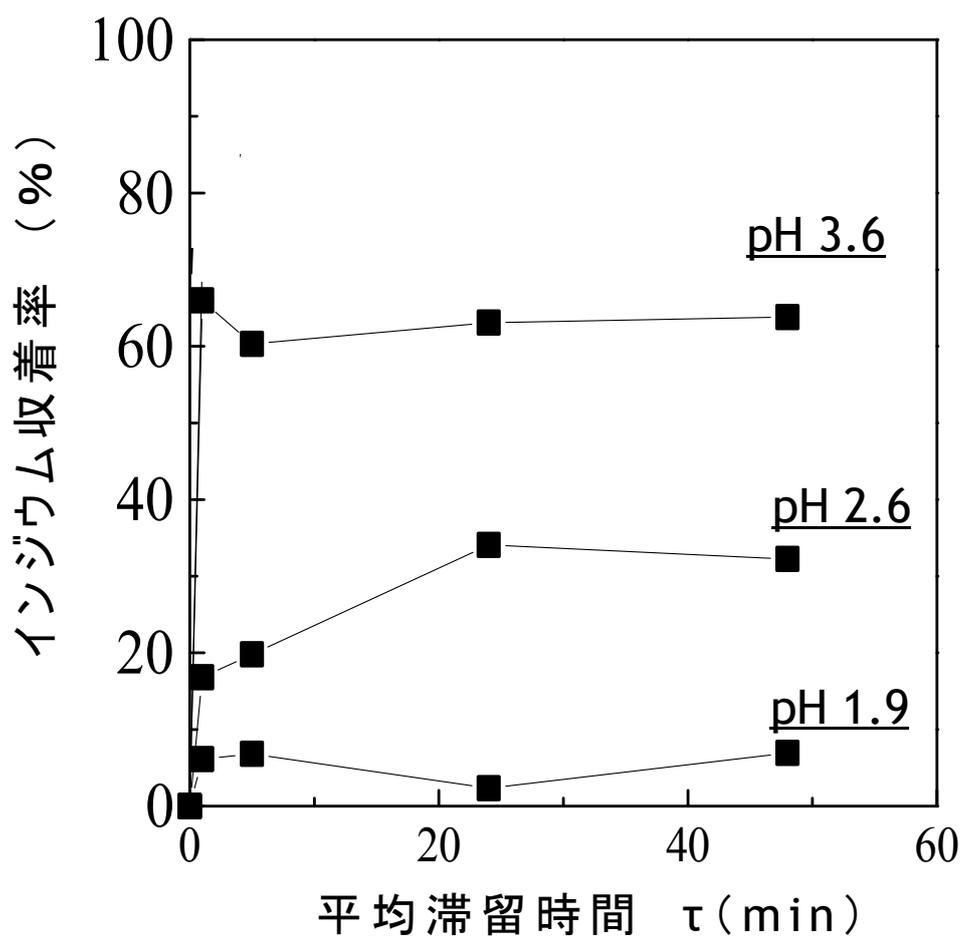


Fig. 13 連続操作におけるインジウム(III)収着率に及ぼす平均滞留時間
および溶液pHの影響 (定常状態)

4. 二成分金属塩水溶液における*S. algae* 細胞（好気培養）によるバイオ収着

後述するように、フラットパネルディスプレイ（FPD）の酸浸出液には、インジウム(III)とともに、同程度の重量濃度レベルでアルミニウム(III)が共存する。ただし、モル濃度で比較すれば、インジウム(III)に比べてアルミニウム(III)が 10 倍程度高い濃度で存在する。このような浸出液に対して *S. algae* 細胞によるバイオソープションを適用するためには、両金属の収着特性を把握し、インジウムが選択的に分離できる操作条件を明らかにすることが重要な課題となる。

4-1. 単成分金属塩水溶液系における *S. algae* 細胞の収着特性（溶液pHの影響）

インジウム(III)以外に、アルミニウム(III)およびスズ(IV)の単成分金属塩水溶液系において、*S. algae* 細胞による収着平衡を定量的に把握した。Fig. 14 は、インジウム(III)、アルミニウム(III)、スズ(IV)の各金属イオン収着率の平衡値に及ぼす溶液 pH の影響を示したものである。*S. algae* 細胞によるインジウム(III)イオンの収着は、溶液 pH 2.3 以上で起こり、pH の増加に伴ってインジウム(III) 収着率が著しく増加し、溶液 pH 3.5 ではインジウム(III)収着率がほぼ 100 % に達した。溶液 pH は、インジウム(III)イオンのバイオ収着挙動を制御するために重要な操作因子であることがわかった。

各金属イオンの収着挙動を比較すると、スズ(IV)、インジウム(III)、アルミニウム(III)の順で、より低いpH 領域でも収着が顕著に起こることがわかる。Fig. 14に示すように、*S. algae* 細胞が収着剤として作用するpH値は、価数が最大のスズ(IV)イオンに対しては pH 0.9 以上、インジウム(III)イオンでは pH 2.3 以上、アルミニウム(III)イオンでは pH 2.9 以上である。したがって、金属イオン混合溶液において、*S. algae* 細胞によるインジウム (III)イオンの選択的収着を達成するためには、溶液 pH 値の選定が鍵になると考えられる。

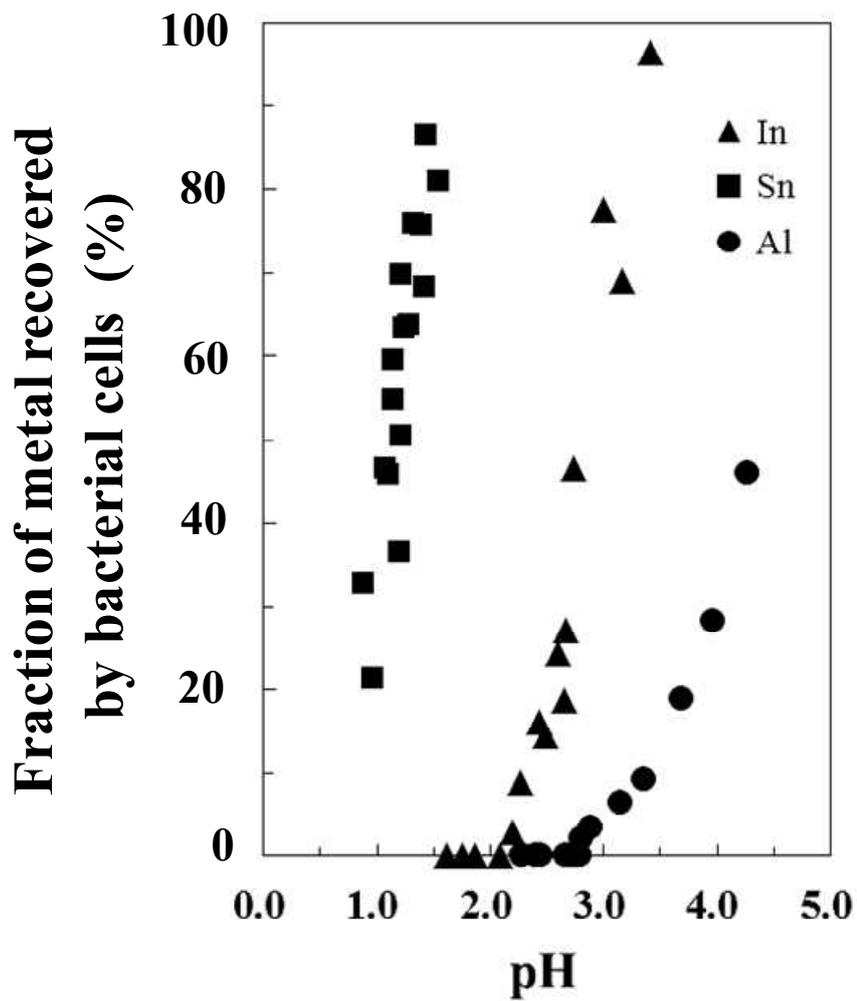


Fig. 14 単一金属塩水溶液における *S. algae* 細胞によるインジウム(III)、スズ(IV)、アルミニウム(III)の収着率（平衡値）に及ぼす溶液の影響（初期金属塩濃度 0.5 mol/m^3 、細胞濃度 $4.0 \times 10^{15} \text{ cells/m}^3$ 、回分操作時間 60 min）

4-2. インジウム(III)-アルミニウム(III)溶液系

溶液 pH を 2.7-3.3 の範囲で変化させて、*S. algae* 細胞によるインジウム(III)イオンおよびアルミニウム(III)イオンの収着率の経時変化を細胞濃度 4.0×10^{15} cells/m³ の一定条件下で測定した。Fig. 15 に示すように、*S. algae* 細胞による収着により、液相インジウム(III)濃度は急激に減少し、30 分以内の回分操作でバイオ収着は平衡状態に達した。溶液 pH 2.7 の場合には、*S. algae* 細胞によるインジウム(III)平衡収着率は 56 %であるが、アルミニウム(III)イオンは細菌細胞に収着されないことがわかる。溶液 pH 2.8 の場合には、インジウム(III)平衡収着率は 69 %にまで増加するが、アルミニウム(III)イオンの少量が収着されてアルミニウム(III)平衡収着率が 4 %となる。さらに、溶液 pH 3.3 では、インジウム平衡収着率は 93%に、アルミニウム(III)平衡収着率は 20 %に増加する。二成分系における金属収着率の pH 依存性は、単一金属イオン系での結果 (Fig. 14) と一致する。したがって、インジウム(III)-アルミニウム(III)溶液系において、*S. algae* 細胞を用いてインジウム(III)イオンだけを選択的に収着分離できる最適 pH 領域は、pH 2.4-2.7 と結論づけることができる。

インジウム(III)イオンの収着率を高めるために、最適 pH 2.6 の条件下で、インジウム(III)-アルミニウム(III)溶液に接種する *S. algae* 細胞量を増加させた。細胞濃度を 4.0×10^{15} から 1.0×10^{16} cells/m³ に増加させた結果、インジウム(III)平衡収着率は 54 %から 80 % に増加した。この場合、アルミニウム(III)イオンはバイオ収着されないことが確認できた。したがって、80 %の高い収着率でインジウム(III)イオンを選択的分離する操作条件が明確になった。

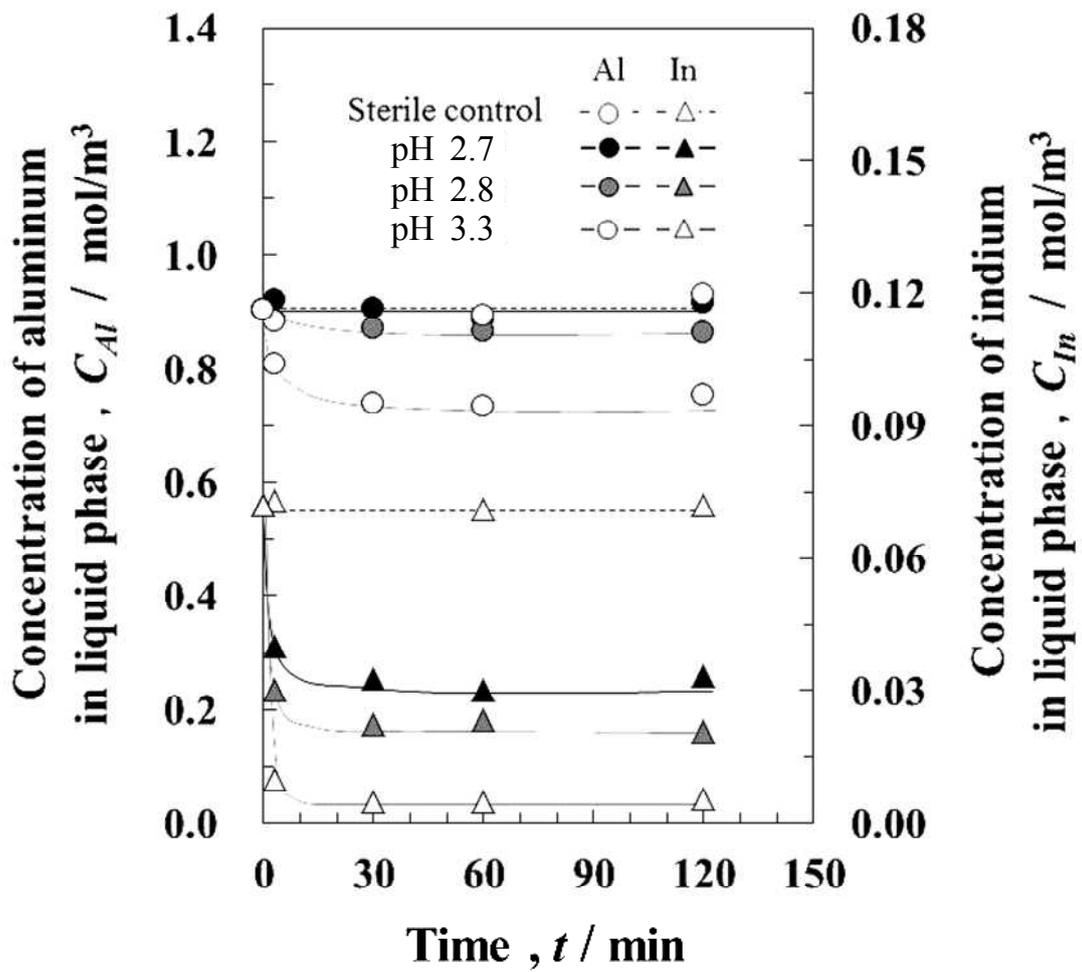


Fig. 15 $\text{InCl}_3\text{-AlCl}_3$ 溶液における *S. algae* 細胞によるインジウム(III) およびアルミニウム(III)の収着
(溶液 pH 2.7-3.3、細胞濃度 4.0×10^{15} cells/m³)

4-3. インジウム(III)-スズ(IV)溶液系

インジウム(III)-スズ(IV)溶液系における酸化スズ(IV)水和物の沈殿とインジウム(III)共沈現象の有無を確認するために、希薄 NaOH 水溶液をインジウム(III)-スズ(IV)溶液に滴下し、液相金属濃度と pH の関係を室温で測定した (Fig. 16)。溶液が白濁して液相スズ(IV)濃度が減少する pH 値は、初期スズ(IV)濃度が 0.068 mol/m^3 の場合には pH 1.6 付近、初期スズ(IV)濃度を 0.94 mol/m^3 に高めた場合には pH 1.2 付近であった。pH 2.3-3.5 の範囲では、pH の上昇に伴い沈殿量が増加し、液相スズ(IV)濃度は初期濃度の 1/50 以下にまで減少した。一方、初期液相インジウム(III)濃度の低下は pH 2.3-3.5 では認められなかった。したがって、インジウム(III)イオンのバイオ収着の前処理として pH 調整を行うことにより、スズ(IV)イオンを選択的に液相から沈殿・除去できることがわかった。

酸性条件下 (pH 1.4) のインジウム(III)-スズ(IV)溶液系を対象に、*S. algae* 細胞によるインジウム(III)イオンおよびスズ(IV)イオンの収着率の経時変化を Fig. 17 に示す。溶液 pH 1.4 では、インジウム(III)イオンは収着されないが、スズ(IV)イオンだけが *S. algae* 細胞に収着分離される。インジウム(III)-スズ(IV)溶液系における金属収着率の pH 依存性は、単一金属イオン系での結果 (Fig. 14) と一致する。したがって、インジウム(III)イオンが収着されない低 pH 領域 (pH 0.9-1.4) では、*S. algae* 細胞によってスズ(IV)イオンを選択的に分離できる。

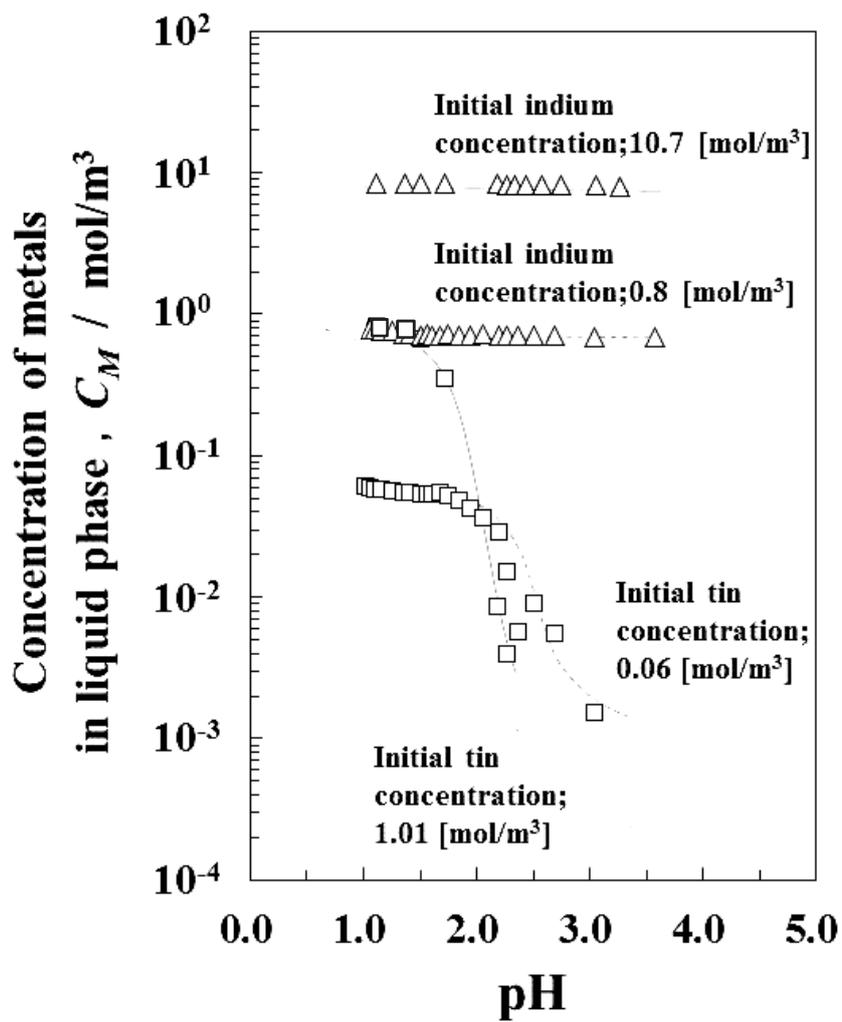


Fig. 16 $\text{InCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶液における溶存インジウム(III)濃度および溶存スズ(IV)濃度に及ぼす pH の影響

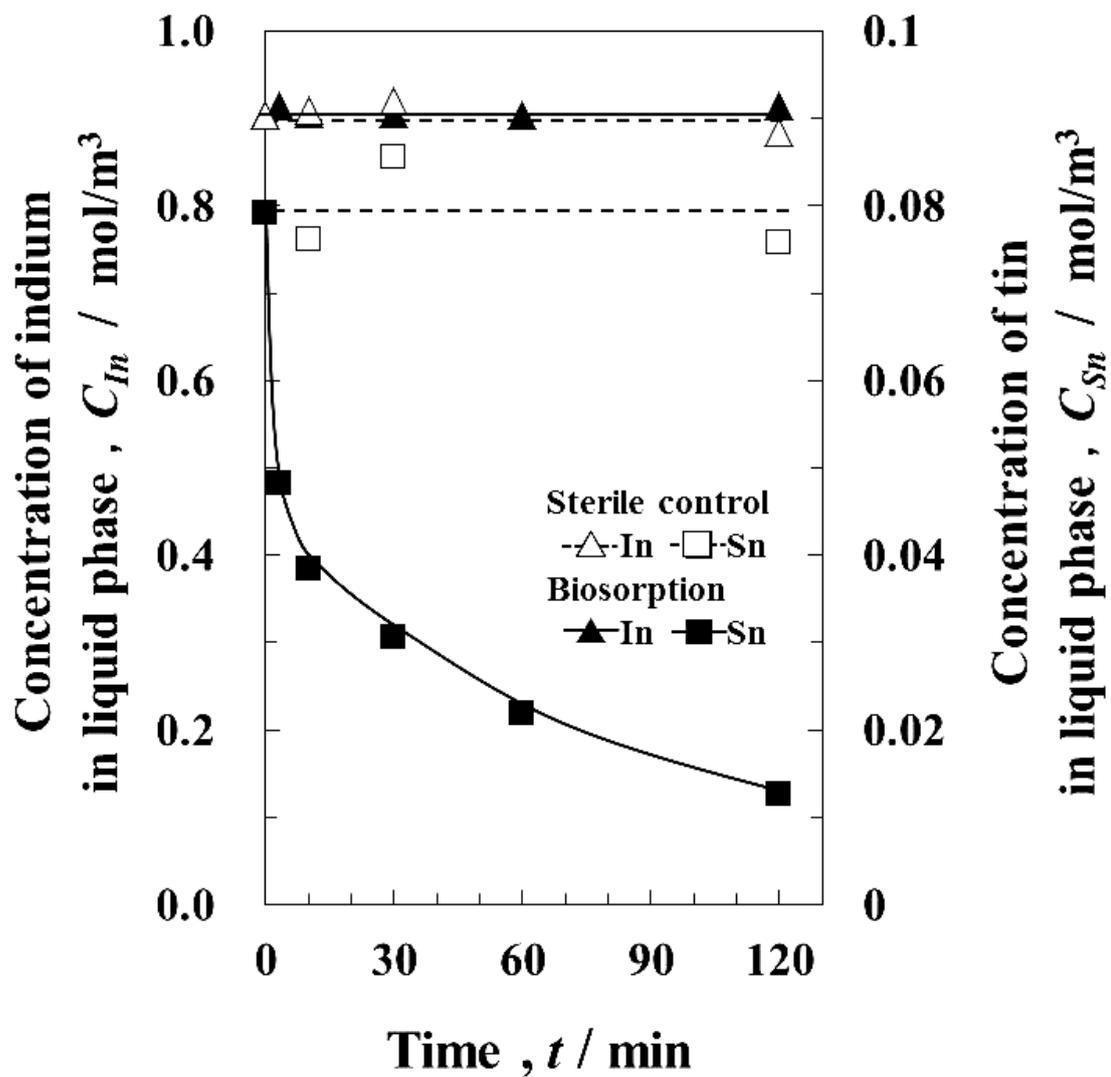


Fig. 17 $\text{InCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶液における *S. algae* 細胞による
 インジウム(III)およびスズ(IV)の収着
 (溶液 pH 1.4、細胞濃度 6.7×10^{15} cells/m³)

5. 使用済み FPD の浸出とバイオ収着分離

5-1. FPD 試料からのインジウムの浸出

(1) 3000 mol/m³ HCl 溶液による FPD 試料からのインジウムの浸出

FPD 試料からのインジウムの浸出には、既往の研究⁵⁾と同様に、3000 mol/m³ HCl 溶液を浸出剤として用いた。浸出条件 (FPD 試料 2.0 g ; 塩酸水溶液 5.0 cm³ ; 温度 25°C ; 圧力 0.10 MPa) における FPD 試料からのインジウムの浸出挙動を Fig. 18(a) に示す。液相インジウム(III)濃度は 5 時間以上の回分操作で一定値を示し、FPD 試料からのインジウム浸出が完了したと判断できる。このときの浸出液中のインジウム濃度は 1.05 mol/m³ であることから、FPD 試料 1.0 g あたりのインジウム含有量は 0.30 mg-In / g-FPD となる。

上述の FPD 浸出実験で得られた浸出液の金属組成 (FPD 試料 1g あたりの金属浸出質量) を Fig. 18(b) に示す。収着・分離対象となるインジウムは、上述したように、0.30 mg-In / g-FPD である。その他の成分は、0.23 mg/ g-FPD アルミニウム、0.14 mg/ g-FPD ストロンチウムである。アルミニウムはアレイ基板 (TFT) 内面の金属配線として、ストロンチウムは液晶等の薄型テレビのガラス基板に用いられており、これらが FPD 浸出液に溶出したと考えられる。また、ITO としてインジウムと共存するスズに関しては、その浸出液組成は 0.04 mg/ g-FPD である。

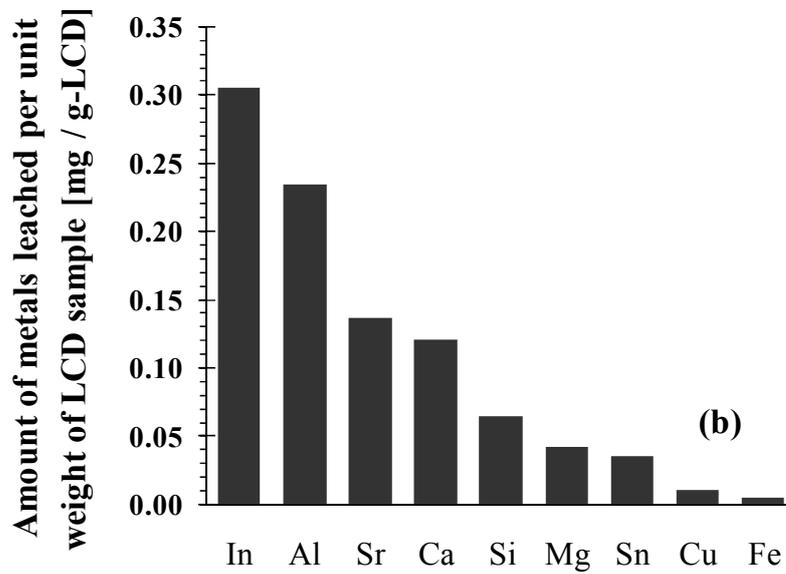
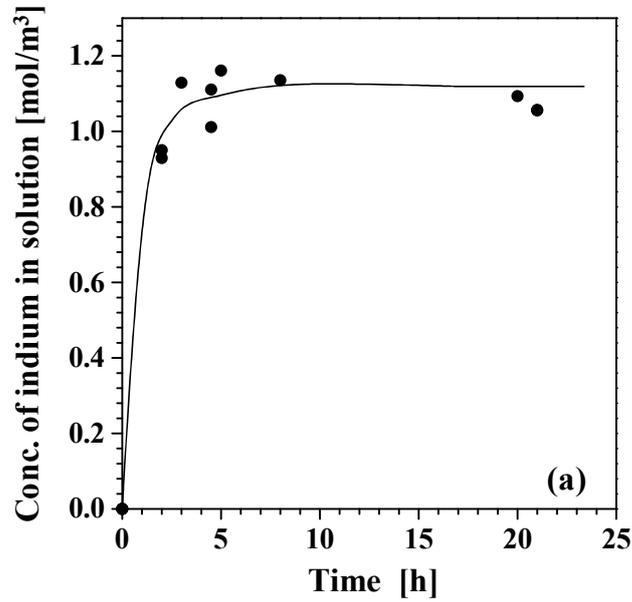


Fig. 18 3000 mol/m³ HCl 水溶液による FPD 試料からのインジウム浸出挙動
 (a) 液相インジウム濃度の経時変化； (b) FPD 浸出液の金属組成
 (FPD 添加量：0.4 g / cm³-浸出溶液；温度：25°C；圧力：0.10 MPa (大気圧下))

(2) 希薄 HCl 溶液による FPD 試料からのインジウムの水熱浸出

上述(1)の場合には、使用済み FPD からのインジウム浸出において 3000 mol/m^3 HCl 溶液を浸出剤として使用したが、FPD 粉碎試料からインジウム浸出に必要な操作時間が 5 時間にも及んでおり、浸出操作において長時間を要した。また、*S. algae* 細胞による収着操作の上流工程で 3000 mol/m^3 HCl 溶液を浸出剤に使用した場合には、浸出液に高濃度 HCl が残存することになり、バイオ収着操作の前処理として高濃度アルカリ溶液を消費する pH 調整工程が必要になる。そのうえ、アルカリ溶液の添加によって、浸出液が希釈されてインジウム(III)濃度が低下するとともに、インジウム(III)回収後に発生する廃液量が増加することになる。これらの問題点を考慮し、本研究では FPD 試料からのインジウム浸出において、希薄 HCl 溶液を用いる水熱浸出法を採用することにした。

浸出剤として 100 mol/m^3 HCl 溶液を用いて、FPD 試料の浸出実験を固液混合比 $0.1 \text{ g-FPD/cm}^3\text{-solution}$ (パルプ濃度 10%) の一定値に設定し、 100°C (0.101 MPa) - 160°C (0.618 MPa) の水熱条件下において 5-60 min の操作時間で行った。その結果、全ての水熱条件下において、5 min の回分操作でインジウムの浸出が完了することが明らかになった。Table 1 は、FPD 試料からの各金属浸出量に及ぼす水熱条件(温度、圧力)の影響を示したものである。 120°C (0.198 MPa) - 160°C (0.618 MPa) の水熱条件下でインジウム浸出量が 0.31 mg/g-FPD の一定値を示しており、この測定値は上述した FPD インジウム含有量 (3000 mol/m^3 HCl 溶液を用いた測定値) に一致する。また、アルミニウムの浸出量は温度・圧力の上昇とともに増加することから、最適な水熱浸出条件は 120°C (0.198 MPa) であることがわかる。さらに、本実験条件下では浸出液からスズは検出されなかったことから、浸出液中にスズは

Table 1 初期濃度 100 mol/m^3 HCl 水溶液による FPD 試料の水熱浸出
(FPD 試料の仕込量 : $0.1 \text{ g-FPD/cm}^3\text{-solution}$)

Hydrothermal conditions	Amount of metal leached from FPD (mg/g-FPD)		
	In	Al	Sn
100° C/0.101 MPa	0.233	0.341	0.0
110° C/0.143 MPa	0.271	0.468	0.0
120° C/0.198 MPa	0.310	0.652	0.0
130° C/0.270 MPa	0.309	0.822	0.0
140° C/0.361 MPa	0.311	1.10	0.0
160° C/0.618 MPa	0.312	2.21	0.0

存在しないと見なすことができた。これは、浸出実験の終了後には溶液 pH が 1.7-2.0 の範囲にあったことから、FPD 試料から液相に浸出されたスズ(IV)が酸化スズ(IV)水和物として再沈殿したためと考えられる。

100 mol/m^3 HCl 水溶液による FPD 試料からのインジウム水熱浸出 (120°C 、 0.198 MPa) において固液混合比の影響を調べた (Fig. 19)。固液混合比 (パルプ濃度) を高レベル $100\text{-}350 \text{ kg/m}^3$ (10–35 %) の範囲で変化させた場合には、すべての浸出条件においてスズ(IV)は検出されず、スズに対してインジウムは選択的に浸出されることが確認できた。ただし、インジウムの他に、アルミニウムやストロンチウ

ムも浸出される。また、インジウム浸出量は、固液混合比を 100 kg/m^3 から 200 kg/m^3 まで増加させた場合でも、 0.31 mg/g-FPD で一定値を示した。この値は、濃 HCl 溶液を用いて測定した FPD 試料のインジウム全含有量と一致する。したがって、固液混合比が 200 kg/m^3 と高い条件下でも、FPD 試料からインジウムをほぼ完全に 5 min の短時間で水熱浸出できることがわかった。

マイルドな水熱操作条件下 (120°C 、 0.198 MPa) において、FPD 試料からのインジウム浸出率に及ぼす HCl 濃度の影響を固液混合比 100 kg/m^3 において調べた (Fig. 20)。浸出液の初期 HCl 濃度を $25\text{-}100 \text{ mol/m}^3$ の範囲内で変化させた場合には、すべての浸出条件においてスズ(IV)は検出されず、スズに対してインジウムは選択的に浸出されることが確認できた。ただし、インジウムの他に、アルミニウムやストロンチウムも浸出された。初期 HCl 濃度が 25 mol/m^3 から 80 mol/m^3 に増加するに伴い、各金属 (インジウム、アルミニウム、ストロンチウム) の浸出量は上昇した。初期 HCl 濃度が 80 mol/m^3 以上の場合には、インジウム浸出量は FPD 試料 1 g あたり 0.31 mg となり、FPD 試料のインジウム含有量に相当する値を示した。初期 HCl 濃度が 80 mol/m^3 以上に増加するに伴って、アルミニウムの浸出量が上昇した。したがって、FPD 試料の水熱浸出操作において、最適な初期 HCl 濃度は $80 - 100 \text{ mol/m}^3$ であると結論づけられる。

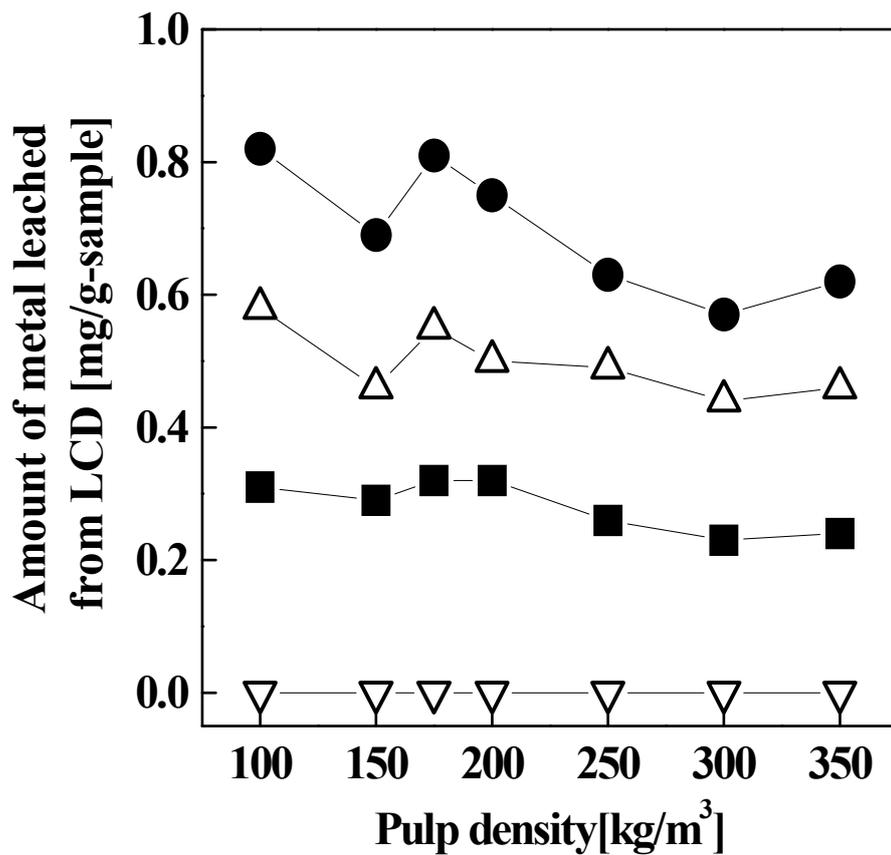


Fig. 19 FPD 試料の水熱浸出 (120°C、0.198 MPa) における固液混合比 (パルプ濃度) の影響 (操作時間 : 5 min、初期 HCl 濃度 : 100 mol/m³) .
 (●)アルミニウム、 (△)ストロンチウム、 (■)インジウム、 (▽)スズ.

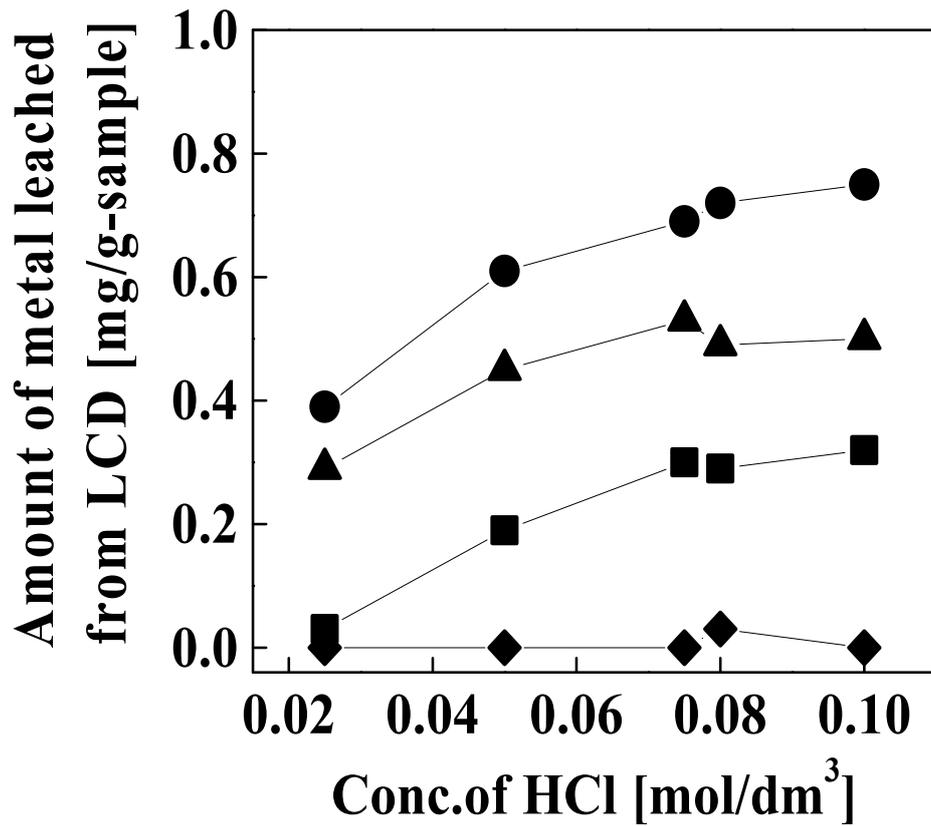


Fig. 20 FPD 試料の水熱浸出 (120°C、0.198 MPa) における初期 HCl 濃度の影響
 (操作時間 : 5 min、固液混合比 : 100 kg/m³) .

(●)アルミニウム、 (▲)ストロンチウム、 (■)インジウム、 (◆)スズ.

5-2. FPD 浸出液からのインジウムの選択的収着

上述したように、 $\text{InCl}_3 - \text{AlCl}_3$ 二成分金属混合溶液系において、インジウム(III)の選択的収着が達成できる pH 領域が pH 2.4-2.7 であった。したがって、希薄 HCl 水溶液による FPD 浸出液に対して NaOH 水溶液を添加し、FPD 浸出液の pH 値を pH 2.6 に調整した。この pH 調整後の FPD 浸出液の各種金属濃度を Table 2 に示す。この FPD 浸出液（初期インジウム濃度：4.6 ppm）に *S. algae* 細胞を接種し、細胞濃度 $6.7 \times 10^{15} \text{ cells/m}^3$ の条件下で各金属（インジウム、アルミニウム）収着率の平衡値を測定した。Table 2 に示すように、アルミニウム(III)イオンの収着率を 4.8% に抑制して、70%の高い収着率でインジウム(III)イオンを *S. algae* 細胞に収着分離することができた。

Table 2 FPD 浸出液におけるインジウム(III)およびアルミニウム(III)のバイオ収着
(溶液 pH 2.6、*S. algae* 細胞濃度 $6.7 \times 10^{15} \text{ cells/m}^3$)

	In	Al	Sn
Metal concentration In FPD leach solution (ppm)	4.6	11.6	0.0
Metal biosorption (%)	70	4.8	-

FPD 浸出液(初期インジウム濃度 40.2 ppm)を対象に、細胞濃度 6.7×10^{15} cells/m³ の条件下で、各種の金属イオン(インジウム、アルミニウム、ストロンチウム)の収着率の平衡値に及ぼす溶液 pH の影響を調べた (Fig. 21)。液相 pH 2.58 - 2.85 の範囲において、アルミニウム(III)イオンおよび ストロンチウム(II)イオンに比べて、インジウム(III)イオンの収着が優先的に起こった。特に液相 pH 2.63 の場合には、アルミニウム(III)イオンやストロンチウム(II)のイオン収着を完全に抑制して、インジウム(III)のみを選択的に 56% 収着できることがわかった。したがって、液相 pH を操作することにより、FPD 浸出液からインジウム(III)のみを選択的に分離・回収できることが明らかになった。

FPD 浸出液(初期インジウム濃度 40.2 ppm)を対象に、溶液 pH 2.6 の条件下で、各種の金属イオン(インジウム、アルミニウム、ストロンチウム)の収着平衡に及ぼす細胞濃度の影響を調べた (Fig. 22)。細胞濃度を 0.5×10^{16} から 5.0×10^{16} cells/m³ に増加させることに伴い、インジウム収着率が 14% から 71% まで上昇した。しかし、細胞濃度の最大値 5.0×10^{16} cells/m³ の場合には、アルミニウム収着率が 11%、ストロンチウム収着率が 1% になった。高い細胞濃度におけるアルミニウムおよびストロンチウムの収着は、インジウムの選択的収着によって液相インジウム濃度が大きく減少した結果、液相に占めるアルミニウム、ストロンチウムの相対濃度が増加したことが要因だと考えられる。したがって、細胞濃度が 2.4×10^{16} cells/m³ の場合に、インジウム(III)だけが選択的に収着され、インジウム収着率は 54% になることがわかった。

以上のように、希薄HCl水溶液によるFPD試料の水熱浸出液を対象に、溶液 pH 2.6 の条件下で、インジウム(III)イオンを高い選択率で *S. algae* 細胞に収着分離できることが結論として得られた。

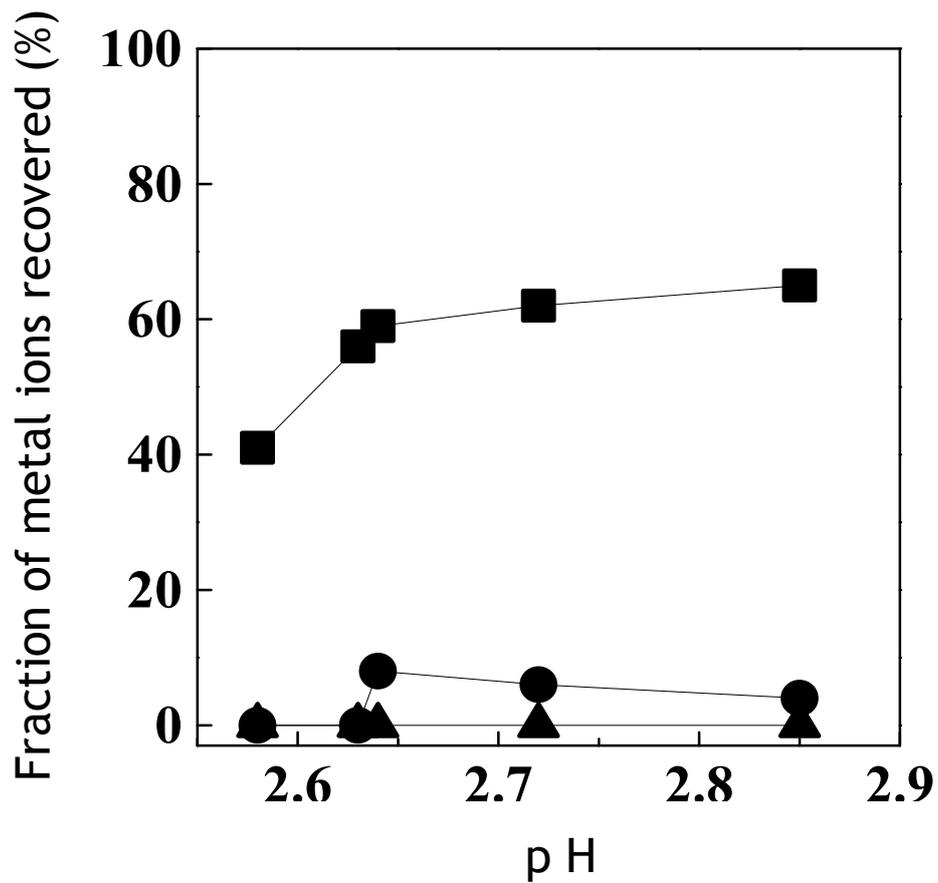


Fig. 21 FPD 浸出液からの各種金属イオン収着率に及ぼす液相 pH の影響
 (細胞濃度 6.7×10^{15} cells/m³、収着操作時間 120 min).
 (■)インジウム、(●)アルミニウム、(▲)ストロンチウム.

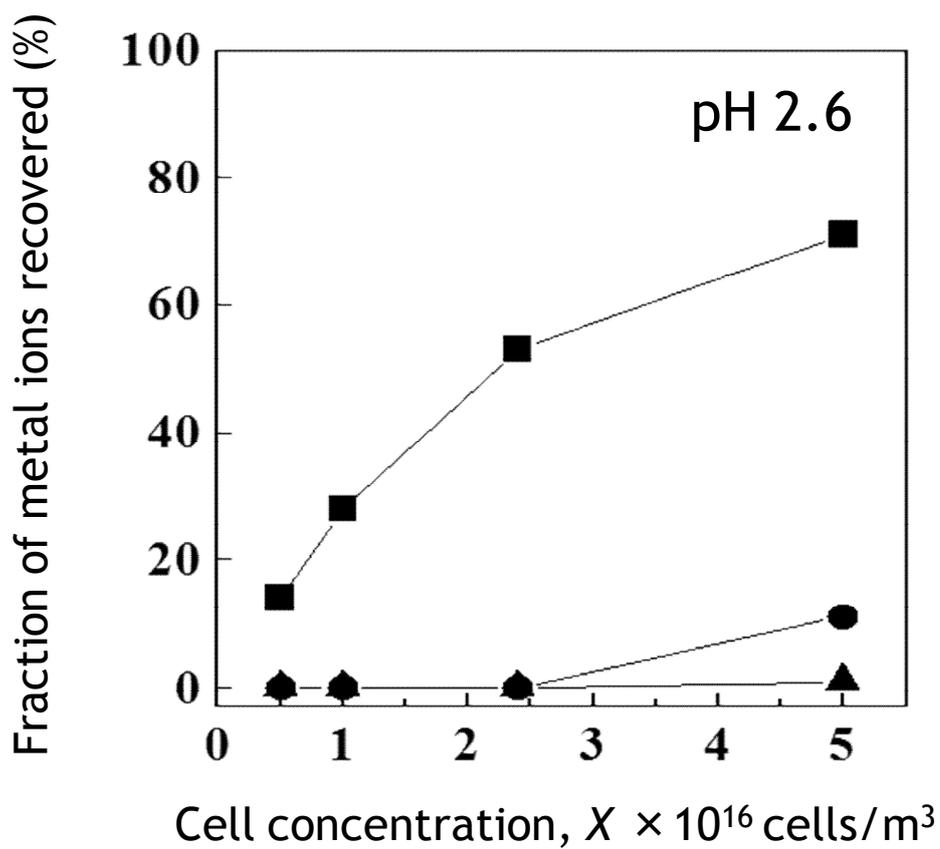


Fig. 22 FPD 浸出液からの各種金属イオン収着率に及ぼす細胞濃度の影響
(溶液 pH 2.6、収着操作時間 120 min).

(■)インジウム、(●)アルミニウム、(▲)ストロンチウム.

5-3. 微生物細胞からのインジウムの濃縮・回収

FPD浸出液から微生物細胞に収着分離されたインジウムを、高効率かつ経済的に回収する最善の方法として、インジウム含有細胞の乾燥処理法について検討した。Fig. 23 は、本研究で提案する濃縮処理フローの概略を示したものである。このインジウム含有細胞の濃縮操作を、FPD浸出液（初期インジウム濃度 40.2 ppm）に対してインジウムを選択的に収着した*S. algae* 細胞（収着率 54 %）に対して実施した。

Fig. 23に示すように、FPD浸出液からインジウム含有細胞を遠心分離し、収穫した湿潤細胞を乾燥処理（50°C, 12 h）した。この場合、*S. algae* 細胞に収着分離されたインジウム(III)量は液相インジウム(III)濃度の減少量から、物質収支によって算出した。その結果、乾燥菌体1.0 g あたりのインジウム含有量が10.5 mgであった。乾燥細胞インジウム濃度は1.05 wt% になる。FPD浸出液の初期インジウム(III)濃度が40.2 ppmであったことから、*S. algae* 細胞によるインジウム(III)イオンの収着操作および湿潤細胞の乾燥操作（50°C, 12 h）によって、インジウム濃縮率が256倍に増加した濃縮物が回収できることがわかった。さらに、インジウム含有細胞自体を減量することができれば、インジウム濃縮率をさらに増大させることができる。

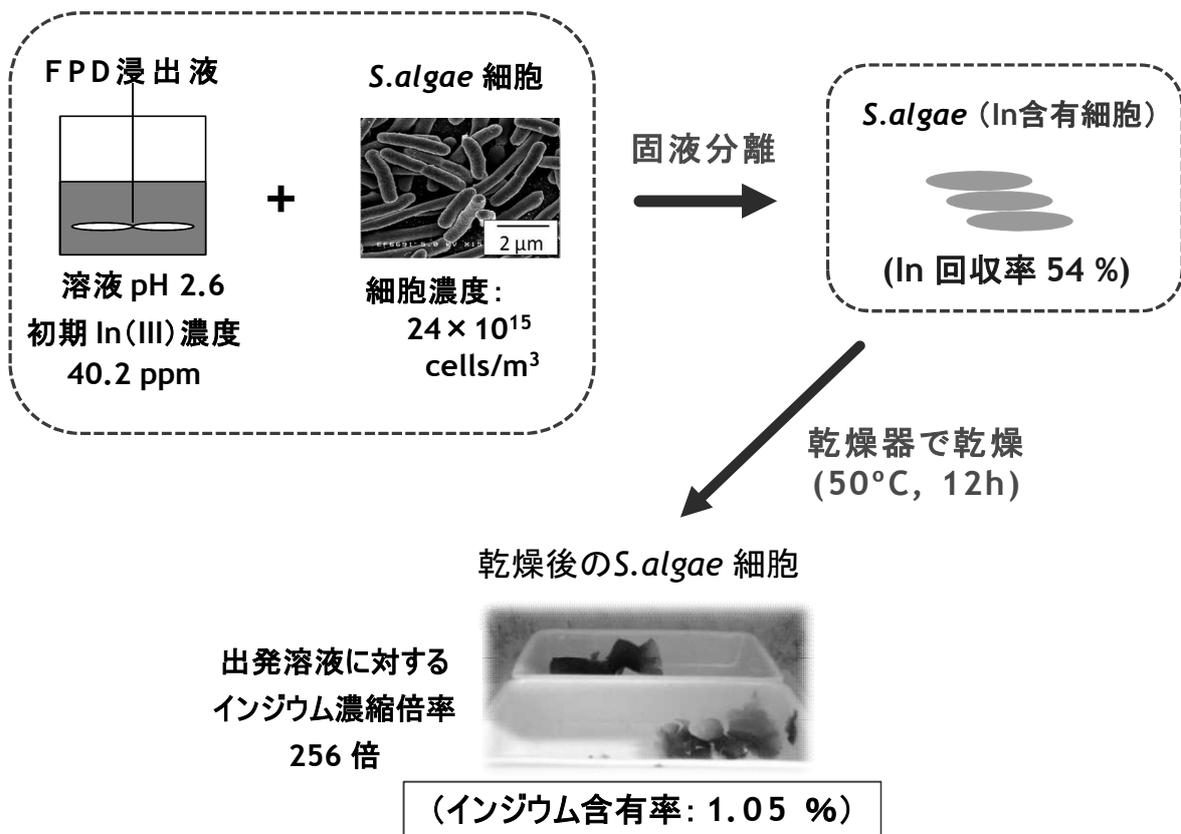


Fig. 23 FPD浸出液から収着分離されたインジウムの濃縮処理フロー

6. 工場廃液からのインジウムのバイオ利用回収

工場廃液（企業から試料提供）からのインジウム（III）の収着実験を行い、実在のインジウム含有廃液に対するバイオ回収の適用可能性について検討した。

廃液B に対してバイオ収着実験を行った結果をFig. 24に示す。初期インジウム濃度が2.2から0.5 mol/m³に減少するに伴い、インジウム収着率は増加した。スズも細胞内に収着・分離されており、その収着率はインジウムよりも高いことがわかる。インジウムとスズの収着率の違いを利用して、両者を相互分離できる可能性が示唆された。

Table 3 は、*S. algae* 単位細胞数あたりのインジウムの収着量を、実廃液Bと模擬廃液（InCl₃-SnCl₄ 混合溶液系）において比較した結果を示すものである。初期インジウム濃度が0.5、1.0 mol/m³の両条件において、単位細胞数あたりのインジウム収着量は模擬廃液の方が実廃液よりも高いことがわかる。これは、廃液に含まれる異種金属または共存物質などの影響によるものと考えられる。

異種の金属イオンや共存物質による悪影響を緩和する方法として、廃液Bを水で希釈してバイオ収着実験を行った結果をFig. 25に示す。初期インジウム濃度を0.1 mol/m³（原液の約40倍希釈）とした場合には、液相中のインジウムを84%収着できることが確認された。さらに、廃液からのバイオ収着実験においても、インジウムの収着は迅速に進行しており、カラム実験などの連続処理での収着も期待できる。

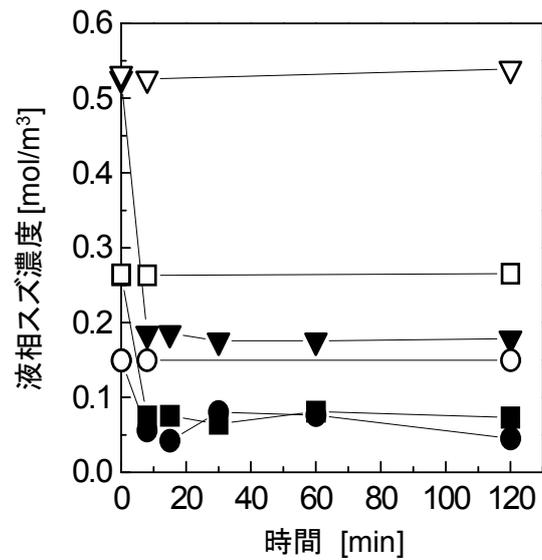
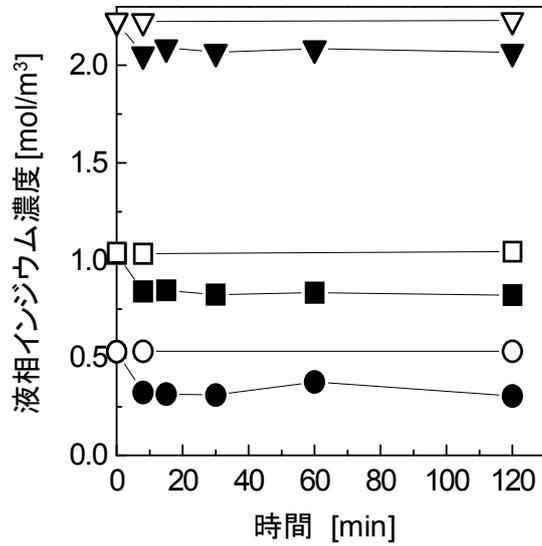


Fig. 24 *S. algae* 細胞によるIn(III)イオン、Sn(II)イオンの回収 (実廃液B)

細胞接種 (1.4×10^{16} cells/m³) :

(▼) In: 2.2 mol/m³, Sn: 0.53 mol/m³, pH 0.54;

(■) In: 1.0 mol/m³, Sn: 0.27 mol/m³, pH 0.88;

(●) In: 0.5 mol/m³, Sn: 0.15 mol/m³, pH 1.17.

無菌対照 : (▽) (□) (○)

Table 3 実廃液Bと模擬廃液に対するインジウム収着量の比較

	初期In濃度 [mM]	In回収率 [%]	細胞濃度 $\times 10^{-15}$ [cells/m ³]	単位細胞当たりの In回収量 $\times 10^{15}$ [mmol/cell]
In模擬廃液	0.45	67	8	38
In実廃液B	0.50	42	14	15
In模擬廃液	1.00	25	15	17
In実廃液B	1.00	20	14	14

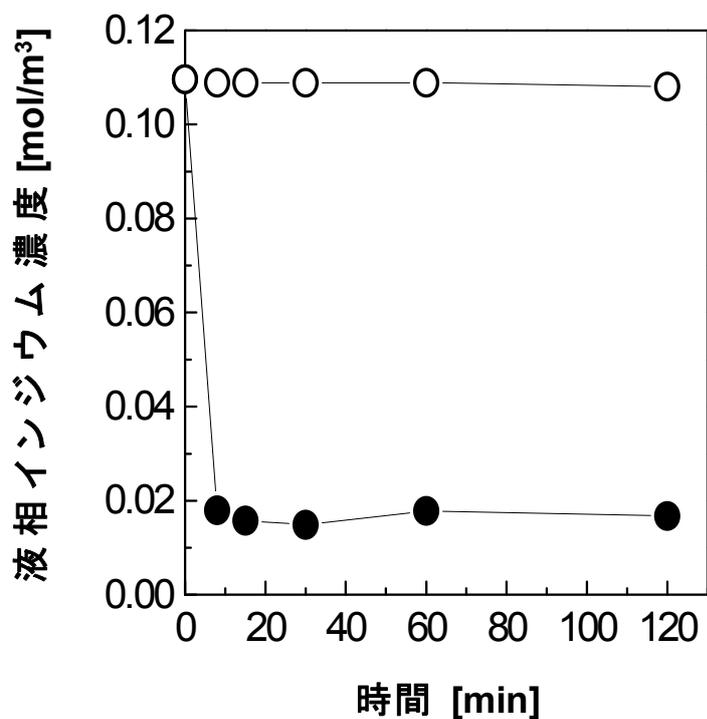


Fig. 25 *S. algae* 細胞によるIn(III)イオンの回収 (実廃液B)

(●) 細胞濃度 1.4×10^{16} cells/m³, (○) 無菌

工場廃液（初期インジウム濃度 0.17 mol/m^3 ，初期スズ濃度 0.028 mol/m^3 ）を対象に、インジウム収着率に及ぼす細胞濃度の影響を調べた。Fig. 24 に示すように、工場廃液に接種する細胞濃度を $0.76 \times 10^{16} \text{ cells/m}^3$ から $2.3 \times 10^{16} \text{ cells/m}^3$ に高めたことによって、インジウム収着率（平衡値）は 56 % から 77 % に増加した。

インジウム含有量が異なる各種工場廃液に対して、Fig. 25 に示すように、*S. algae* 細胞および *S. oneidensis* 細胞によるインジウム収着率が 50 ~ 77 % となった。工場廃液を対象にしても、*Shewanella* 属細菌を用いてインジウムを迅速に、高効率で回収できることが明らかになり、本バイオ分離・濃縮法の有効性が確認できた。

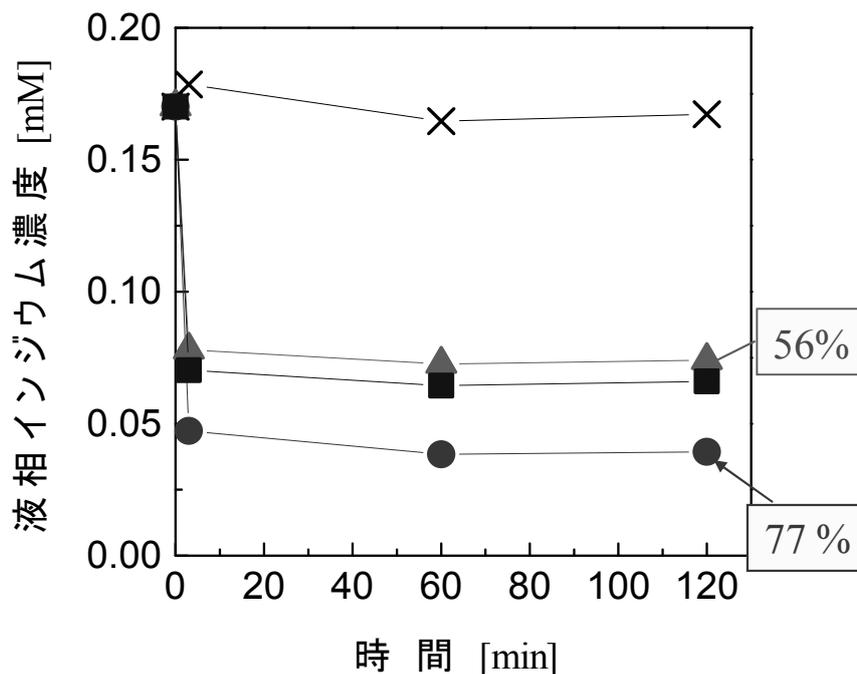


Fig. 26 *S. algae* 細胞による工場廃液（pH 1.25）からのインジウム収着
 (●) 細胞濃度 $2.3 \times 10^{16} \text{ cells/m}^3$, (■) 細胞濃度 $1.1 \times 10^{16} \text{ cells/m}^3$,
 (▲) 細胞濃度 $0.76 \times 10^{16} \text{ cells/m}^3$, (x) 無菌

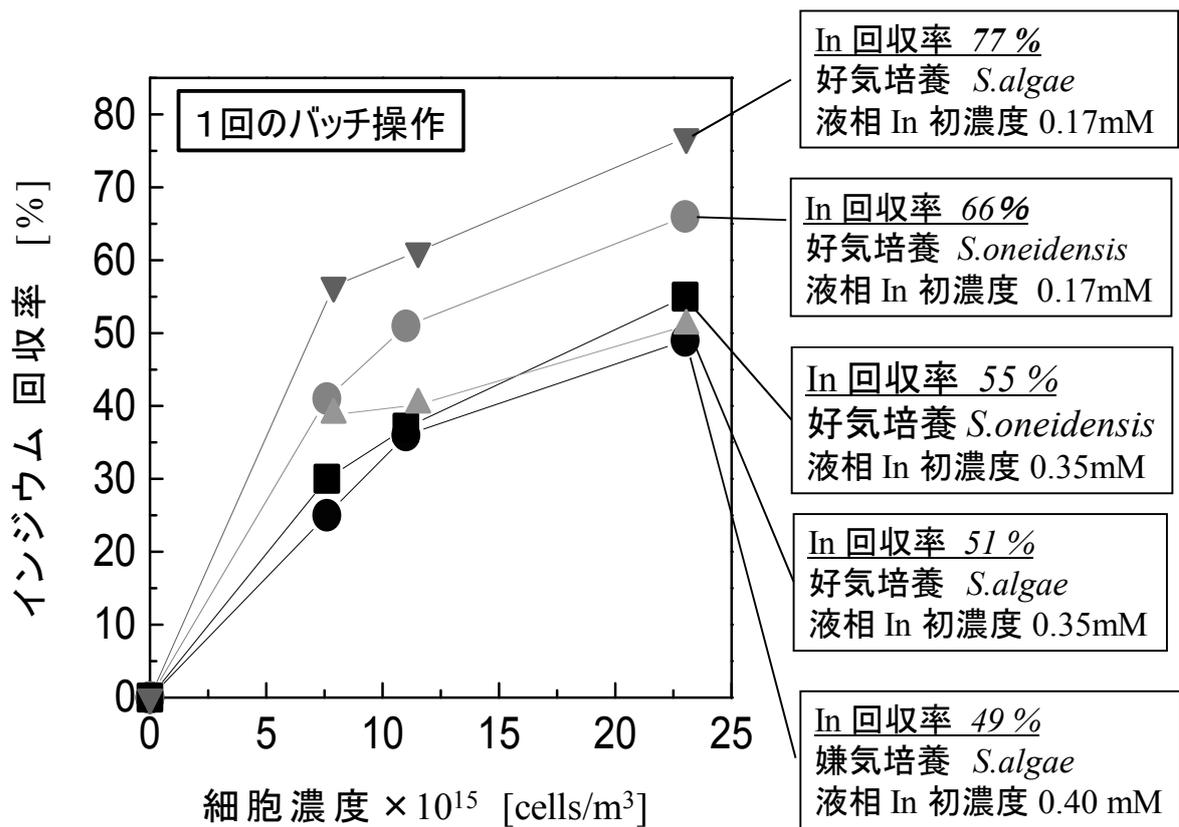


Fig. 27 *S. algae* 細胞および *S. oneidensis* 細胞による
工場廃液からのインジウムの収着・回収

7. リサイクル技術としての特徴と課題

使用済み FPD の浸出液、また FPD 製造工場で発生するエッチング廃液を対象に開発された従来型インジウム回収プロセスの工程フローを Fig. 28 に示す。2005 年にシャープ（株）が、HCl 溶液による FPD 浸出液に対して、イオン交換樹脂を用いる吸着・脱着法を開発した^{3, 4)}。その後、(株) 神鋼環境ソリューションは、ITO エッチング模擬廃液に金属粒子（アルミニウム、亜鉛）を添加し、金属のイオン化傾向の差を利用してインジウム塊（スズ含有）を析出させるセメンテーション法を開発している¹⁹⁾。これら従来法には、希薄溶液からの効率的なインジウム回収、インジウム回収プロセスとしての経済性、その下流工程における廃水処理の必要性など、課題が残されている。

Shewanella 属細菌を利用するバイオ収着分離・回収法には、i) 従来技術に比べて環境負荷が小さく、エネルギーと物質の消費量を大幅に削減できる点、ii) 希薄溶液（10～100 ppm）を対象に、回分操作では 10 分以内で、インジウムが微生物細胞内に分離・濃縮できる点、iii) インジウム含有細胞の乾燥（50°C、12h）によって簡便に濃縮物（インジウム含有率 4 %）として回収でき、その濃縮度は出発溶液（57 ppm）に対して約 700 倍にも達する点に特長がある。さらに、使用済み FPD 試料に対して、100 mol/m³ HCl 溶液を用いる水熱浸出法（120°C、0.198 MPa、5 min）を適用することによって、スズ(IV)を溶出させずに、インジウム(III)を液相に 100% 浸出できる点については、浸出法としての特長となる。この FPD 浸出液を最適 pH 領域（pH 2.6）に調整することにより、アルミニウム(III)イオン等の共存イオンの収着を抑制して、インジウム(III)イオンを選択的に *S. algae* 細胞に収着分離・濃縮できる点については、実廃水に対する分離・回収法としての特長になる。

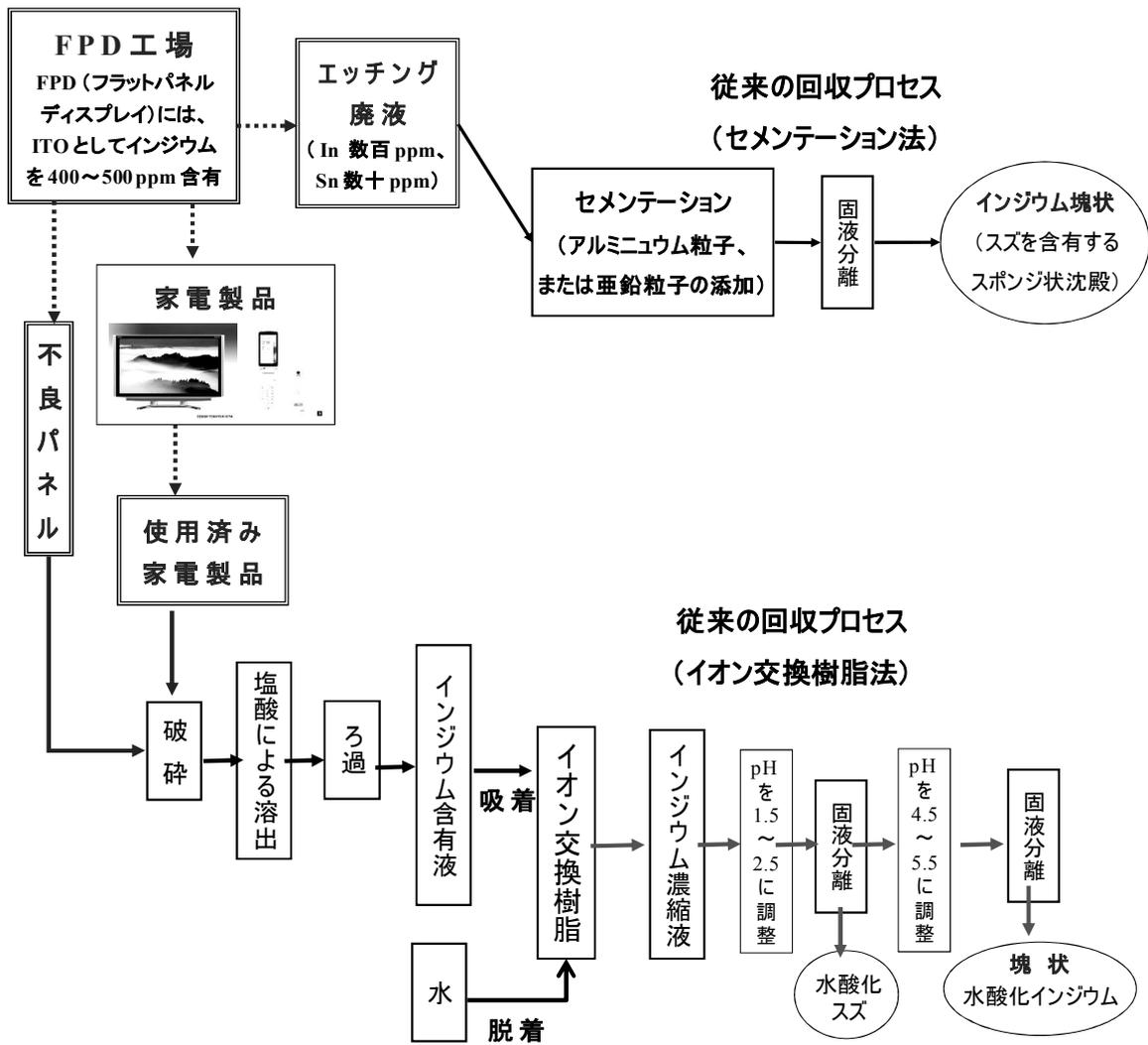


Fig. 28 使用済みFPDの浸出液、FPD製造工場が発生するエッチング廃液に対する従来型インジウム回収の従来型プロセス（2005年以降開発の従来技術）

結 論

平成21年度から平成23年度までの3年間における研究成果を以下に示す。

- 1) グラム陰性細菌 *S. algae* を用いて、希薄溶液 ($0.08-0.9 \text{ mol/m}^3$) 中のインジウムが、迅速に (30分以内の回分操作)、細菌細胞内に高効率で吸着分離できることを見出した。また、嫌気培養した *Shewanella* 属細菌に比べて、好気培養した *Shewanella* 属細菌は、効率よくインジウムを分離・濃縮できることがわかった。
- 2) 微生物に収着分離されたインジウムを高効率、経済的に回収する最善の方法として、インジウム含有細胞の乾燥法 (湿潤細胞を 50°C , 12 h 乾燥器内に静置)、焼成法 (750°C での焼成) を選定した。本実験条件下では、インジウム含有細胞の乾燥処理によって、インジウム含有率は 5.3% (乾燥細胞の質量基準) となり、出発溶液 ($0.9 \text{ mol/m}^3 = 100 \text{ ppm}$) に対するインジウム濃縮率は 530 倍に達した。さらに、焼成処理によってインジウム含有率 60% の濃縮物、出発溶液に対するインジウム濃縮率 6000 倍が得られた。
- 3) *S. algae* 細胞が収着剤として有効に作用する pH 領域は金属イオン種によって異なり、スズ(IV)イオンでは溶液 pH $0.9-1.4$ 、インジウム(III)イオンでは pH $2.3-3.5$ 、アルミニウム(III)イオンでは pH $2.9-4.3$ であることを示した。
- 4) 使用済み FPD 試料に対して、初期濃度 100 mol/m^3 の希薄 HCl 水溶液を用いる水熱浸出法 (120°C , 0.198 MPa , 5 min) を適用することによって、スズ(IV)を溶出させずに、インジウム(III)を液相に 100% 浸出できることを示した。さらに、FPD 浸出液を最適 pH 領域 (pH 2.6) に調整することにより、アルミニウム(III)イオンの吸着を抑制して、インジウム(III)イオンを選択的に *S. algae* 細胞に吸着分離できる操作条件を確立した。

- 5) 工場廃液（企業提供）を対象に、*S. algae* 細胞によるインジウム回収率が10分で50～77 % となり、本バイオ収着分離法の有効性が明らかになった。
- 6) インジウム含有溶液の大量処理を目的として、小型試験装置（攪拌槽型）を連続方式（ InCl_3 溶液・*S. algae* 細胞を連続供給・排出）で操作し、バイオ収着試験を行った。その結果、供給液 InCl_3 濃度を50 ppm、pH 3.6、細胞濃度 7.0×10^{15} cells/ m^3 に設定した場合、平均滞留時間を48 min から1 min に減少させてもインジウム回収率（定常状態）は66 % と一定値を示し、インジウム回収速度が最大値 $2.2 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ となり、高効率バイオ回収を達成することができた。
- 7) これまでに得られた全の研究成果を踏まえて、使用済み FPD 等からのバイオ利用インジウム回収システムを提案し、その有効性を示した。

参考文献

- 1) H. Matuzaka: *Rare Metal Handbook* 2009, (Kinzoku Jihyo, 2009) pp.22-27.
- 2) http://www.jogmec.go.jp/mric_web/jouhou/material_flow_frame.html#2009
- 3) T. Honma and T. Muratani: *Sharp Gihoh* 92(2005) 17-22.
- 4) M. Tsujiguchi and H. Doi: *Haikibutu Shigen Junkan Gakkaishi* 20(2009) 77-84.
- 5) K. inoue, M. Nishiura H. Kawakita, K. Ohto and H. Harada: *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 34(2008) 282-286.
- 6) S. Schiewer and B. Volesky: *Biosorption Processes for Heavy Metal Removal*, (Environmental Microbe-Metal interactions, D.R. Lovley (ed.), ASM Press, Washindton, D.C., 2000) pp. 329-362.
- 7) N.Das: *Hydrometallurgy*, 103(2010) 180-189.
- 8) J. Cui and L. Zhang: *J. Hazard. Mater.* 158(2008) 228-256.
- 9) V.R. Phoenix, A.A. Korenevsky, F.G. Ferris, Y.A. Gorby and T.J. Beveridge: *Current Microbiol.* 55(2007) 152-157.
- 10) J.R. Lloyd and L.E. Macaskie: *Adv. Appl. Microbiol.* 53(2003) 85-128.
- 11) Y. Konishi, T. Tsukiyama, K. Ohno, N. Saitoh, T. Nomura and S. Nagamine: *Hydrometallurgy* 81(2006) 24-29.
- 12) Y. Konishi, K. Ohno, N. Saitoh, T. Nomura, S. Nagamine, H. Hishida, Y. Takahashi and T. Uruga: *J. Biotechnol.* 128(2007) 648-653.
- 13) Y. Konishi, T. Tsukiyama, N. Saitoh, T. Nomura, S. Nagamine, Y. Takahashi and T. Uruga: *J. Biosci. Bioeng.* 103(2007) 568-571.
- 14) Y. Konishi, T. Tsukiyama, T. Tachimin. Saitoh, T. Nomura and S. Nagamine: *Electrochimica Acta* 53(2007) 186-192.

- 15) K. Tamaokin, Saito, T. Ogi, T. Nomura and Y. Konishi: *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 36(2010) 288-292.
- 16) J. F. Caccavo, R.P. Blakemore and D. R. Loveley: *Appl. Environ. Microbiol.*, 58 (1992) 3211-3216.
- 17) R.M. Smith and A.E. Martell: *Critical Stability Constants, Vol.4, inorganic Complexes* (Plenum Press, New York, 1976), pp.11, pp.110.
- 18) <http://www.chemtex.co.jp/seihin/ion/usage/usage03.php>
- 19) 前背戸智晴, インジウムの回収方法とその装置, 公開番号特開 2008-208396 (P2008-208396A)

英語概要

- 研究課題名

「An Environmentally Friendly Wet-Recovery of Indium from Electronic Scraps
Using Microorganisms」

- 研究代表者名及び所属

Yasuhiro Konishi

Department of Chemical Engineering, Osaka Prefecture University

- 研究分担者名及び所属

Takashi Ogi

Department of Chemical Engineering, Hiroshima University

- 要旨（200語程度）

Microbial adsorption of soluble indium(III) was successfully achieved at room temperature over the pH range 2.3 to 3.5, using the gram-negative bacterium *Shewanella algae*. The microbial uptake of indium by the resting cells of *S. algae* was a fast process: 10-100 ppm indium(III) ions were completely collected into the bacterial cells within 30 min. The pH value and the cell concentration in aqueous indium(III) solutions had a significant effect on the adsorption fraction of soluble indium(III). The adsorption capacity of *S. algae* cells was determined as 41 ± 2 mg-In/g-dry cells, indicating that the 100 ppm aqueous InCl_3 solution was concentrated up to 530 times by the microbial

adsorption. Furthermore, firing the dried cells produced powder with an indium content greater than 60%.

When *S. algae* cells were added to real waste liquors (etching wastes), only 10 min was slightly required to recover 50-77 % of the soluble indium(III) in the bacterial cells. For microbial recovery of indium from waste flat panel display (FPD), moreover, *S. algae* cells were able to collect selectively soluble indium(III) by adjusting the pH of the FPD leachate to pH 2.6-2.8, after indium leaching from spent FPD with dilute HCl solution under hydrothermal conditions (120°C, 0.198 MPa, 5 min).

- キーワード

indium, electronic scraps, microbial recovery, biosorption, *Shewanella algae*

研究発表

1. 学術論文

- 東あるみ, 齋藤範三, 荻 崇, 小西康裕, “バイオ収着によるインジウムの回収と使用済み液晶パネル資源化への応用”, 日本金属学会誌, 75, 11, 620-625 (2011).
- T. Ogi, K. Tamaoki, N. Saitoh, A. Higashi and Y. Konishi, “Recovery of indium from aqueous solutions by the Gram-negative bacterium *Shewanella algae*”, Biochemical Engineering Journal, 63, 129-133 (2012).

2. 学術著書

- 小西康裕, 東あるみ (分担執筆), “リサイクル・廃棄物事典”, 産業調査会, インジウムのバイオ利用回収, 440-441 (2012).

3. 解 説

- 荻 崇, 小西康裕, “微生物を用いたインジウムの回収”, ケミカルエンジニアリング, 55, 5, 40-45 (2010).
- 小西康裕, “生物を利用したレアメタルのリサイクル”, 科学と工業, 84, 8, 319-324 (2010).
- 小西康裕, “微生物を利用するレアメタルの資源循環システム”, 産業と環境, 40, 3, 69-72 (2011).
- 小西康裕, “微生物を利用したレアメタル等の環境調和型回収方法”, 自動車技術, 65, 11, 95-100 (2011).
- 小西康裕, “微生物を利用した希少金属の回収技術を目指して”, コンバーテック, 40, 3, 79-83 (2012).

4. 学術講演発表

- 小西康裕, “微生物機能を活用する有用金属の回収, リサイクル”, 日本真空協会関西支部&日本表面科学会関西支部合同セミナー2009 (2009年7月, 神戸) .
- 小西康裕, “バイオ技術によるレアメタル (インジウム, 白金族元素) の分離・濃縮・加工”, JST大阪府立大学新技術説明会 (2009年7月, 東京) .
- 小西康裕, “微生物機能を活用するレアメタルの回収”, MH利用開発研究会第2回研究会ならびにシンポジウム (2009年9月, 堺) .
- 荻 崇, 川本壮一, 齋藤範三, 野村俊之, 小西康裕, “微生物を用いたインジウムの回収”, 第41回化学工学会秋季大会 (2009年9月, 東広島) 研究発表講演要旨集, Z104.
- 荻 崇, 川本壮一, 齋藤範三, 野村俊之, 小西康裕, “バクテリアを利用したインジウムのバイオ回収”, 資源・素材 2009 (2009年9月, 札幌) 講演資料, C4-1.
- 小西康裕, “レアメタル回収に微生物機能を!”, 大阪府立大学産学官連携フェア 2009 (2009年9月, 大阪) .
- 荻 崇, 小西康裕, “微生物による機能性レアメタル・ナノ粒子の合成”, 新産業を創る先端科学技術フォーラム2009「メタルバイオ技術が拓く新元素戦略」プログラム (2009年10月, 大阪) .
- 小西康裕, “微生物機能を活用するレアメタルのリサイクル”, <けいはんな>新産業創出交流センター第13回シーズフォーラム (2009年10月, 大阪) .
- 小西康裕, “微生物によるレアメタル回収への挑戦”, 平成21年度(財)近畿高エネルギー加工技術研究所 (AMPI) 機能性材料技術講演会 (2009年10月, 尼崎) .
- 小西康裕, “微生物による家電製品からのレアメタル回収への挑戦”, 第4回バイオシンポジウム「エコマイニング」 (2009年10月, 東京) .
- 小西康裕, 荻 崇, 齋藤範三, “都市鉱山からのレアメタル回収に微生物機能

を！”，JSTイノベーションプラザ大阪 非公開型科学技術情報交換会（2009年12月，大阪）。

- 荻 崇，齋藤範三，小西康裕，“レアメタル（白金族金属，インジウム）のバイオ利用回収への挑戦”，第20回環境資源工学会シンポジウム：貴金属およびレアメタルのリサイクルのための分離・回収技術（2010年2月，東京）。
- 小西康裕，荻 崇，“微生物を活用した使用済家電品からのインジウム再資源化プロセスに関する研究”，環境省循環型社会形成推進科研費レアメタル特別枠委員会・公開シンポジウム「レアメタル再資源化総合システム評価技術開発」（2010年3月，東京）。
- 東あるみ，齋藤範三，荻 崇，小西康裕，“微生物を用いたインジウム含有液からのインジウム回収”，第42回化学工学会秋季大会（2010年9月，京都）研究発表講演要旨集，D102.
- 東あるみ，齋藤範三，荻 崇，小西康裕，“微生物を用いたインジウム回収・濃縮プロセスの開発”，資源・素材 2010（2010年9月，福岡），講演資料，C5-8.
- 小西康裕（招待講演），“都市鉱山からのレアメタル回収に微生物機能を！”，イノベーションジャパン 2010 新技術説明会（2010年10月，東京）。
- 小西康裕，玉置洗司郎，齋藤範三，“都市鉱山からのレアメタル回収に微生物機能を！”，第1回化学工学会関西支部技術シーズフォーラムーバイオ，分離ー（2010年11月，大阪），講演資料，22.
- 小西康裕（招待講演），“都市鉱山からのレアメタル（インジウム，白金族金属）のバイオ回収への挑戦”，大阪市立工業研究所シンポジウム 2010「レアメタルのリサイクルと代替材料開発」（2010年11月，大阪）。
- 小西康裕（招待講演），“都市鉱山からのレアメタル・貴金属のバイオ利用回収への挑戦”，第4回化学経営研究会（2010年11月，東京）。

- 小西康裕（招待講演），“都市鉱山からのインジウム，白金族金属のバイオ回収に挑戦”，（財）バイオインダストリー協会・月例会「バイオと元素戦略」（2011年1月，東京）。
- 小西康裕（招待講演），“都市鉱山からのレア金属のバイオ利用リサイクル”，第6回大阪大学フロンティア産業バイオシンポジウム「21世紀における成長産業分野としての産業バイオテクノロジー」（2011年1月，豊中）。
- 小西康裕，荻 崇，“微生物を活用した使用済家電品からのインジウム再資源化プロセスに関する研究”，環境省循環型社会形成推進科研費レア金属特別枠委員会・公開シンポジウム（2011年3月14日，東京）。
- 小西康裕（招待講演），“微生物機能を活用したレア金属のリサイクル技術シーズ”，「動き出した都市鉱山開拓～レア金属・レアアース，リサイクル動向の最新事情」セミナー（2011年4月，大阪）。
- 小西康裕（招待講演），“バイオをベースとしたレア金属・貴金属の回収技術ー日本を資源大国に！ー”，大阪府立大学・りそな中小企業振興財団技術懇親会「廃棄物を資源に～資源循環のキーテクノロジーを探る～」（2011年7月，堺）。
- 小西康裕（招待講演），“微生物機能を用いたレア金属リサイクル技術シーズの進捗”，N-EXPO KANSAI '11記念セミナー「変遷する都市鉱山開拓事情～概況，学術事例，処理」（2011年9月，大阪）。
- 小西康裕（招待講演），“都市鉱山からのレア金属等のバイオ利用リサイクル”，大阪府立大学・大阪市立大学新技術説明会（2011年10月，東京）。
- Y. Konishi, “An Environmentally Friendly Wet-Recovery of indium from Electronic Scraps Using Microorganisms”, A Special Symposium on Minor Rare Metals Recycling Supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research for Rare Metals Recycling in Ministry of The Environment in Japan(Tokyo, October, 2011).

- 小西康裕(招待講演)，“バイオをベースとしたレアメタル・希少資源の回収技術”，**SPring-8利用推進協議会 第5回安全安心のための分析評価研究会(2011年10月，東京)**。
- 堀田悠介，東 あるみ，齋藤範三，小西康裕，“希薄溶液からのインジウムのバイオ回収プロセス”，第4回化学工学3支部合同福井大会(2011年12月，福井)，ポスター発表，**P181**。
- 小西康裕(招待講演)，“微生物を用いたレアメタル・貴金属の回収”，“自然の叡智に学ぶ”技術セミナー第3回 生物に学ぶアクアイノベーション ～水ビジネスに活用できる生物由来の技術アイデア～ (2012年2月，大阪)。
- 小西康裕(招待講演)，“微生物によるレアメタル・貴金属のリサイクルに挑戦！”，**MOBIO Cafe** (主催：東大阪市，共催：MOBIO (ものづくりビジネスセンター大阪)) (2012年3月，東大阪)。
- 小西康裕，荻 崇，“微生物を活用した使用済家電品からのインジウム再資源化プロセスに関する研究”，環境省循環型社会形成推進科研費レアメタル特別枠委員会・公開シンポジウム (2012年3月6日，東京)。

5. 新聞，雑誌等発表

- 小西康裕，荻 崇，“インジウムを微生物で回収”，日経産業新聞，**2009年7月8日**
- 小西康裕，“レアメタルを掘り起こせ～あなたの家に“宝”が眠る～”，NHK総合テレビかんさい熱視線，**2009年7月24日**放送 (NHK総合テレビ「地域発！ぐるっと日本」，**2009年9月6日**放送)。
- 小西康裕，“レアメタル リサイクル最前線の現場”，NHK総合テレビ おはよう日本，**2009年8月17日**放送。
- 小西康裕，荻 崇，“資源小国日本を変えるバイオ力”，テレビ東京ワールドビジ

ネスサテライト, 2009年10月30日放送.

- 小西康裕, “レアメタルR技術 シーズを追う (下) インジウムを効率回収 レアアースRも視野に”, 週刊循環経済新聞, 2011年3月7日.
- 小西康裕, “Techno-Frontiers: Recycling Rare Metals, NHK WORLD English (NHK国際テレビ放送), 2010年12月6日放送 (12月30日再放送) .
- 小西康裕, “Feature: Recycling Rare Metals”, Asia Biz Forecast (NHK国際テレビ放送), 2011年1月31日放送.
- 小西康裕, “レアメタル R 技術シーズを追う (中) バイオ技術で希少金属回収”, 週刊循環経済新聞, 2011年8月8日.
- 小西康裕, “バイオで都市鉱山のレアメタル回収に挑戦する”, 環境浄化技術, 10, 5(9-10月号), 102-107 (2011).
- 小西康裕, “微生物カプセルでレアメタル回収”, 日経ビジネスオンライン, 2011年11月22日.
- 小西康裕, “レアメタル識者インタビュー: バイオ技術でレアメタル回収”, 週刊循環経済新聞, 2012年1月1日.
- 小西康裕, “カイシャ魂”, テレビ大阪, 2012年2月26日.
- 小西康裕, “自然の叡智に学ぶ技術セミナー: 微生物を用いたレアメタル・貴金属の回収”, 日刊工業新聞, 2012年3月21日.

6. 知的所有権の取得状況

- 小西康裕, 荻 崇, 斎藤範三, 特許出願 (特願 2010-143216) “金属の回収方法” (2010).
- 小西康裕, 斎藤範三, 東あるみ, 特許出願 (特願 2011-17696) “インジウムの回収方法” (2011).