

THE CHEMICAL TIMES

2024 No.3 (通巻273号)

ISSN 0285-2446

特 集

金属リサイクル

02 貴金属の回収技術について

田中貴金属工業株式会社 奥田 晃彦

07 金の製錬・リサイクル技術

東京大学 生産技術研究所 講師 大内 隆成

東京大学 生産技術研究所／東京大学 大学院工学系研究科 大学院生 鯨岡 由夏

東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹

16 高効率・低環境負荷な金属リサイクルに寄与する 液液抽出溶媒の要件

宮崎大学 工学教育研究部 応用物質化学プログラム担当 教授 大島 達也

22 ネオジム磁石リサイクルの技術と化学—現状と展望

東北大学 大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻 准教授 竹田 修



KANTO CHEMICAL CO., INC.

貴金属の回収技術について

Recovery Technologies for Precious Metals

奥田 晃彦

Akihiko Okuda

田中貴金属工業株式会社
Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.

KEYWORD ▶

貴金属

回収

精製

はじめに

01

貴金属は、金(Au)とともに銀(Ag)および白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)の6つの白金族金属を加えた8元素の総称を言い、装飾品や工業製品など多岐にわたる分野で利用されている。金および銀の存在は古くから知られていたが、白金族金属の6元素は、周期律表のⅦ族に属しており、近接する元素同士は、その化学的・物理的性質の類似性が大きく、各々元素の相互分離が難しいものとされてきたことから、全ての白金族金属の元素が発見されたのは近代になってからである。

日本国内に埋蔵されている鉱石由来の一次資源は少なく、その多くは、輸入に頼っており、あらゆるものからのリサイクルが重要となっている。金、銀のリサイクルであれば、スマートフォンやタブレットならびに音楽プレーヤーなどの電子機器類は、新しい機種への更新に伴い、古いものは家庭内や事務所で眠っていることが多く、いわゆる都市鉱山として退蔵されている。また、白金、パラジウムおよびロジウムに代表される白金族金属は、自動車排ガス浄化触媒からのリサイクルが確立しており、リサイクル量も多い。そのような中、資源を取り巻く環境は大きく変わり、資源の囲い込みや供給規制を受け、資源の確保が重要な位置付けとなる。これには、新しく採掘された鉱石からの資源供給のみならず、有効資源としての使用済みのものあるいは廃棄されたものからの資源リサイクルは重要なことである。

また、資源循環、CO₂排出削減、エネルギーの使用削減および環境調和が求められ、金属をはじめプラスチックや紙、木材などあらゆる物のリサイクリングが謳われている。資源の枯渇の問題に対して、貴金属、レアメタルなどを含む資源を有効的にリサイクルし、廃棄物の発生を低減を目指す包括的な検討がより一層進むものと思われる。

ここでは、貴金属のリサイクルのプロセスについて示し、貴金属の分離回収精製技術の概要について述べる^{1,2)}。

金ならびに白金の需給と用途について

02

2009年から2018年において、全世界では約4500トン前後が市中に供給されており、産出金は、2650～3300トン、リサイクルからの金供給が約1200～1750トン(26～39%)となっている³⁾。U.S.Geological Surveyのデータ⁴⁾から、2022年、2023年の鉱山からの産出量はそれぞれ3060トン、3000トンとなっており、鉱山からの産出金の供給では、大きな変動がないものと考えられる。一方、金の用途は、投資、地金やコインを除けば、宝飾品、エレクトロニクス、歯科材への利用が多い。とりわけエレクトロニクスでの用途の代表例として、スマートフォンやパソコンが挙げられ、宝飾品とともに市中からの回収の対象品となっている。

市中からの回収には、その集荷が伴う。大型家電では、家電リサイクル法が整備され、冷蔵庫やテレビはリサイクルが行われている。また、小型家電リサイクル法において、様々なものが回収されているが、退蔵されているものも多く、それらを市中の資源と考え、都市鉱山とも呼ばれている。日本の退蔵されている金量は6800トン⁵⁾と推定され、退蔵量は世界一とも言われている。今後資源を持たない日本では、退蔵されているこのような資源からリサイクルすることは重要である。

また、白金族金属の鉱物資源の産出は特定の地域に限定されている。白金の2023年度の供給は世界227.8トンであり⁶⁾、リサイクルでの供給が47.2トン、鉱山由来の一次供給が、180.6トンとなっている。鉱山由来の供給の地域の内訳は、南アフリカ、ロシア、北米およびジンバブエに局在化されており、その割合は、およそ96%に及んでいる。白金の需要は、近年大きな変動はないが、主な用途である排ガス浄化用の触媒が95.3トン、白金需要のおよそ41%を占めており、続いて宝飾用(42トン)、化学用(21.6トン)、ガラス溶解用材料(17.6トン)として用いられている。

貴金属のリサイクルの現況

03

実際に集荷される貴金属の回収物は、発生工程により、動脈産業回収物と静脈産業回収物とに大別できる⁷⁾。動脈産業とは、原料や素材から製品を製造するまでの工程をいい、そこから発生する回収物をプロダクツスクラップという。一方、製品が一度市場に出回ったもの、いわゆる静脈産業の使用済み製品からの貴金属回収物がある。前者は、回収物の履歴が分かり、分別しやすいことから、貴金属の材料を使用しているメーカーでは、何らかの方法で貴金属の回収を行っている。一方で、後者の回収物は一旦製品として市中に出回ったものであり、様々なルートにより集荷され、貴金属の回収を効率よく行うために解体と分別が行われる。代表的なものとして携帯電話、宝飾品や自動車の排ガス浄化用の廃触媒からの貴金属の回収が該当する。図1に動脈産業ならびに静脈産業からの回収物の流れを示す。

貴金属のリサイクルの流れ

04

有価物からの貴金属のリサイクルの手順は、大きく分けて評価、回収、精製の3つの段階からなる。回収物の受入から回収精

製後の出荷までのフローを図2に示す。

- (1) 評価 (前処理とサンプリングならびに貴金属の含有量分析)
- (2) 回収 (貴金属の濃縮、粗分離)
- (3) 精製 (貴金属の純度上げ)

評価とは、回収物に含まれる貴金属の種類や含有量を決定することにある。これらは、母体より偏りのない分析サンプルを取る必要があることから前処理を行うことが多い。この前処理とは、ウエスやフィルターなどのからの有機成分除去のための焼成と減容、半導体部品やモールドされた電子部品などから貴金属を抽出しやすくするための粉砕や分級などをいう。また、さまざまな金属が回収物の中に偏在、あるいは複数の貴金属を含む金属が混合して、均一なサンプリングが困難な場合、あるいは酸化物成分やセラミック成分が混在する場合、銅(Cu)などコレクターを加えて均一化のために合金化する方法がある。これらは、正確な地金評価を行うための大切な手法となっている。

回収とは、回収物の母体より貴金属を粗分離することをいう。また、回収物の中に希薄に貴金属が存在しているものからは、貴金属を分離し濃縮することをいう。この際、残物に貴金属を取り残さないように、いかに貴金属が低濃度まで全量回収されるようにすることが重要になる。

精製とは、粗分離した貴金属を市中で要求される純度まで不

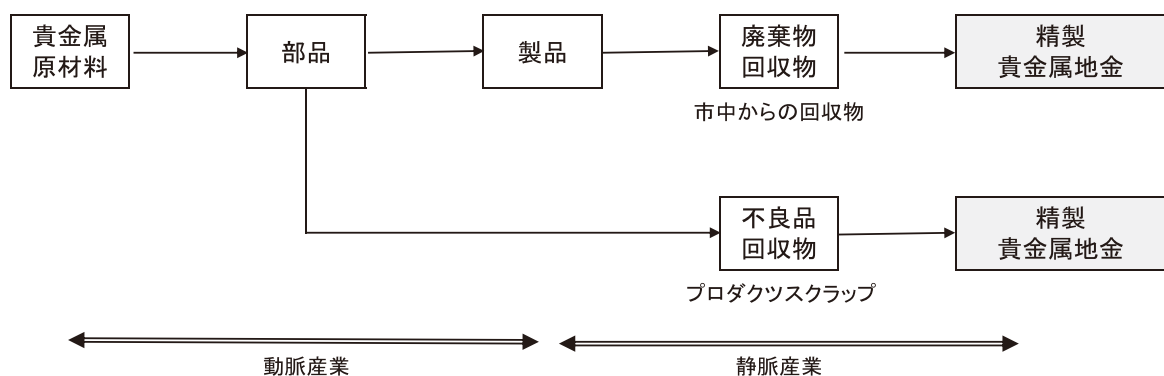


図1 貴金属回収物の概念フロー

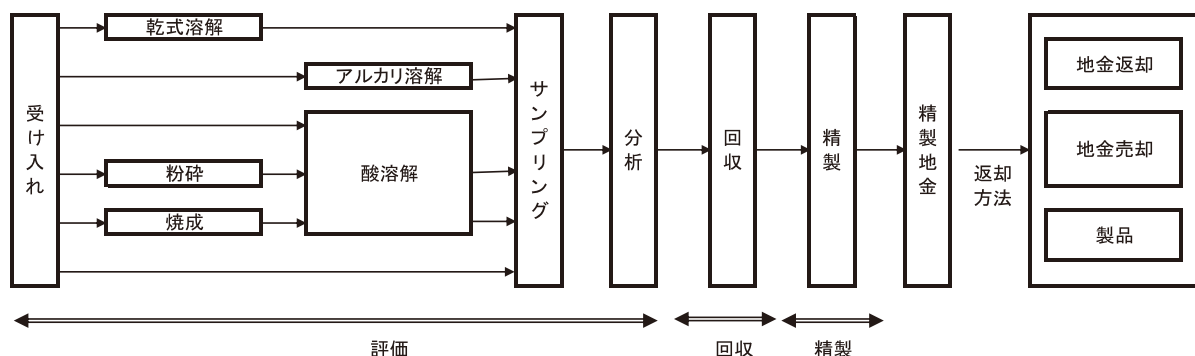


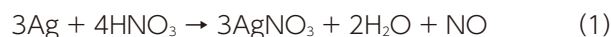
図2 回収物の受け入れから地金返却までのフロー

純物を取り除くことをいう。要求される純度は、貴金属の種類と用途により異なる。Au、Agの場合、地金として市場で流通できる999.9%（パーミル）の純度以上を指す。また、エレクトロニクス関連で用いられるAuでは、より純度の高い地金がいられることもある。

貴金属の溶解

05

貴金属の分離回収を行うにあたり、回収物を水溶液に溶解し、湿式工程を用いて精製を行う。工業的に用いられるのは硝酸（HNO₃）、塩酸（HCl）などの鉱酸であり、硝酸および王水（塩酸と硝酸の混酸）の組み合わせで多くの貴金属を溶解することができる。式(1)にAgの硝酸溶解の反応式を示す。Agの溶解は、式(1)で示される反応で、一酸化窒素（NO）の発生が伴う。



Agは式(1)のように硝酸に容易に溶解するが、王水には含まれる塩素イオンより塩化銀（AgCl）が生成され、溶解が進まない。溶解対象物中のAgの含有量が多いものは、あらかじめ硝酸によるAgの溶解を行い、固液分離後、残物を王水溶解し、溶液化を行う。

Auを溶かす代表的な混酸として王水がある。王水の組成は一硝三塩と呼ばれ、硝酸1に対して塩酸3との混合液をいう。この王水は、酸化力が強く、貴金属を含み多くの金属を溶液化することができる。Auの溶解は、実際には式(2)で示されるように、硝酸1塩酸4の割合で混合した混酸で用いられることが多い。



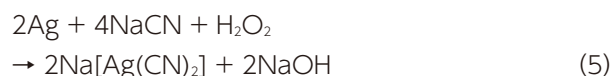
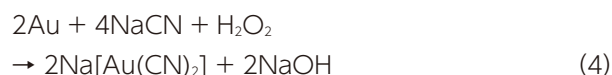
Au、Pt、Pdはバルク状態で王水に溶解し、塩化物錯体を形成する。Rh、Ru、Irは単体のバルク状態では王水にほとんど解けない。ただし、非常に微細なブラック状の粉末や合金状態であれば溶解できる。また、白金族金属含む回収物の溶解では王水を用いず、式(3)のように塩酸溶液中に塩素ガス吹き込んだ方法による溶解も行われる。



硝酸や王水による貴金属の溶解は容易に行えるが、窒素酸化物（NO_x）の発生を伴う。これに対してNO_xの排ガス処理が必要になるとともに、排ガスを処理したNO_xや溶解残液に含む排水中のNO_x対応も必要なことから、王水を用いない溶解方法が検討されている。王水を用いない方法として、金属蒸気による合金化処理や塩化物などの蒸気を供給し白金族金属と反応させることにより、酸に易溶性の化合物を生成させる手法が研究されて

いる⁸⁾。

酸による溶解方法では、貴金属以外のベースメタルも同時に溶解される。これらの異種金属の混在は、後の精製工程における貴金属の精製効率の低下となり、不純物混入による純度の低下ともなる。このため、AuとAgに限定すれば、これらを選択的に溶解する青化法も用いられている。リードフレームなどの金属台材上にAuやAgがめっきあるいは蒸着されたものは、式(4)、(5)のシアン化ナトリウム（NaCN）（あるいはシアン化カリウム）による溶解により表層のAu、Agのみが選択的に溶解できる。この方法では有価な台材がそのまま残存することから、Au、Agの選択溶解とともに、残存した台材が有価な資源として再利用できる。



一方で、シアン化物が猛毒であることから、青化法に変わる方法として、チオ尿素によるAuとAgの浸出および溶解の研究が行われている。Fe³⁺を酸化剤としてチオ尿素により溶解すると、AuおよびAgは容易に溶解されるが、PtとPdは全く溶解されないことから、AuやAgを選択的に浸出することが可能となる⁹⁾。

表1に貴金属の溶解性の一覧を示す。

表1 貴金属の溶解性

	Ag	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	ステンレス
濃硝酸	○	×	△	○	×	×	×	×
王水	△	○	○	○	△	△	△	○
塩酸+塩素ガス	△	○	○	○	△	△	△	○
シアン化アルカリ+酸化剤	○	○	△	△	×	×	×	×

○:常温または加熱で可溶

△:ブラックまたは合金状態で可溶もしくは少量溶解

×:不溶

貴金属の回収精製

06

貴金属を含有する回収物は多種多様であり、画一的な方法はない。回収物の形状、形態、処理量を考慮し、含有する貴金属成分や他の金属成分によって個別に前処理や回収の手法が決定される。貴金属の含有量を評価後、回収された貴金属は、精製工程に移行するが、単一の処理工程を経ることは少なく、幾つかの工程が組み合わせられて回収精製が行われる。

白金族金属が含有する場合、その処理工程がさらに複雑になる。貴金属の分離ならびに回収精製に適應される手法について表2に示す。

表2 代表的な貴金属の回収・分離・精製手法

	回収	分離	精製
沈殿析出	○	○	○
電解析出	○	○	○
セメンテーション	○	○	-
イオン交換樹脂を用いた処理	○	○	○
活性炭による吸着	○	-	-
溶媒抽出法	-	○	○
酸化蒸留	-	○	○

6.1 貴金属の回収

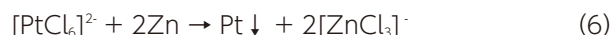
水溶液からの貴金属の回収は、イオン交換樹脂や活性炭による吸着、電解採取、セメンテーション（金属置換法）、溶媒抽出法などが用いられる。どの手法を用いるかは、そこに含まれる貴金属の種類、濃度および共存元素や液性によって異なる。多くの場合、貴金属含有濃度によって使い分ける。表3に、水溶液に含まれる貴金属濃度に対して適用される回収方法の一例を示す。

表3 貴金属濃度による回収方法の選択

回収方法	対象とする金属の適応濃度
イオン交換樹脂による捕捉	<数 g/dm ³
活性炭による吸着	<数 g/dm ³
電解採取	数100 mg/dm ³ ~数10 g/dm ³
セメンテーション	数100 mg/dm ³ ~数10 mg/dm ³
沈殿晶析	数 g/dm ³ >
溶媒抽出法	数 g/dm ³ >

希薄溶液からの貴金属の回収は、イオン交換樹脂や活性炭を用いる場合が多い。これらを用いたプロセスは、設備が容易なことと吸着剤が安価なことから、めっき廃液や貴金属を微量含んだ処理水からの回収に適用されている。純水製造用の比較的安価な陰イオン交換樹脂を用いることにより、低濃度まで貴金属を回収することができる。ただし、吸着した貴金属を回収する方法は、その溶離が困難であることから、現状樹脂を焼成し、残渣物より貴金属を溶解して回収している。貴金属に対して吸脱着が容易な樹脂が望まれる。これに対して、新たな吸着剤として、カーボンマテリアル、バイオポリマー、MOF (metal-organic framework) などが挙げられる。選択性や高吸着能などの新しい機能を付与した吸着剤として利用できるような研究開発が期待される。

また、貴金属の回収に有用な方法としてセメンテーションがある。これは、酸化還元電位の差を利用して、卑な金属を投入して貴な金属イオンを金属に置換還元する方法である。例えば、式(6)、(7)のように塩化白金酸([PtCl₆]²⁻)溶液やシアン化金([Au(CN)₂]⁻)溶液の中に亜鉛(Zn)粉末を投入するとPtやAuが容易に還元し、回収が可能となる。



6.2 貴金属の精製

回収された貴金属の分離精製法は、湿式工程を用いる場合が多い。通常、一つの分離精製操作で完結することはまれで、いくつかの手法を組み合わせ、精製が行われる。貴金属の分離精製法に用いられる湿式法は、従来から用いられる沈殿分離法、溶媒抽出法、電解採取法、酸化蒸留法を主とする幾つかの手法の組み合わせにより構成される。また、表2に示す手法において、回収から分離精製まで同時に行われることもある。このなかで特異な方法として、RuならびにOsに適応される酸化蒸留法である。この両元素は、塩酸液中で塩素ガスのような強い酸化条件下では、四酸化ルテニウム(RuO₄)や四酸化オスミウム(OsO₄)で示される四酸化物が、高い蒸気圧を持ち、水溶液から蒸留分離できる。ただし、これらの四酸化物は非常に毒性が強いので、取り扱いに十分な注意が必要である。

6.3 沈殿分離法

貴金属の中でも白金族金属は、最終精製の工程において古い方法ながらも、各貴金属の純度を上げる目的に今でも沈殿分離法が用いられることが多い。沈殿分離の方法の一つは、水溶液中の貴金属イオンから還元剤を用いて金属まで還元させる方法と、表4に示すように、白金族金属の特徴ある難溶性塩の形成により分離精製が行われる。実際には1回の操作では、目的の純度まで精製されないことから溶解-沈殿晶析が繰り返し行われる。しかしながら、沈殿晶析による分離操作は、手作業によるバッチ操作が多いため、主な分離精製の単位操作は溶媒抽出法やイオン交換法に取って代わられる傾向にある。

表4 精製時に用いられる沈殿分離法

貴金属	沈殿物	方法
Au	Au粉	ヒドラジンやSO ₂ により還元
Ag	AgCl	HCl、NaClで沈殿生成
Pt	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	飽和NH ₄ Cl液を加えて沈殿生成
Pd	PdCl ₂ (NH ₃) ₂	アンモニア、HClを加えて沈殿生成
Rh	(NH ₄) ₃ Rh(NO ₂) ₆	NH ₄ NO ₂ を加えて沈殿生成
Ir	(NH ₄) ₂ IrCl ₆	飽和NH ₄ Cl液を加えて沈殿生成

6.4 溶媒抽出法

従来の貴金属の分離精製法は、選択的な溶解と沈殿分離の手法が用いられてきたが、化学的性質が類似しているため、繰り返し操作が必要とされてきた。これらの従来法に対して、選択的な分離精製の方法として溶媒抽出法^{10, 11)}が導入されている。工業的にはウランの分離精製から始まり、Cu、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)ならびに希土類の分離精製に適用されてきた。貴金属の溶媒抽出法は、世界の鉱山会社を中心に1970年代より工業的

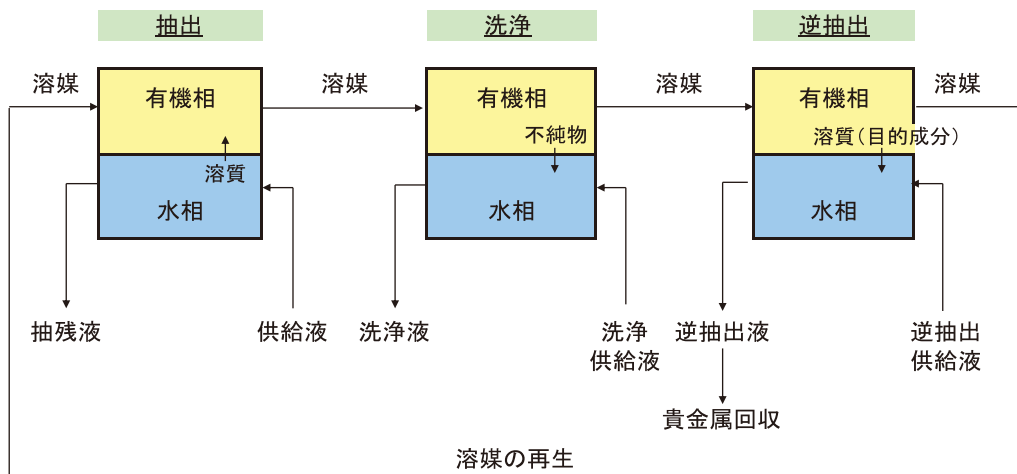


図3 溶媒抽出の基本プロセス

に導入されてきた。現在もAu、PtおよびPdを中心とした分離精製方法に溶媒抽出が用いられている。

溶媒抽出法は互いに混じり合わない2液相間における物質の分配を利用した分離、濃縮、精製技術の一つである。1相が目的成分を含有した水溶液であり、他相は水と混じり合わない有機溶媒を用いた有機相である。有機相は抽出剤と希釈剤から構成され、目的物質が有機相に分配しやすくするために有機溶媒中に種々の抽出剤が添加される。溶媒抽出法は、抽出・洗浄・逆抽出の3つの工程より構成される。溶媒抽出法の基本工程を図3に示す。

抽出工程は、抽出剤により目的成分を水相より有機相に移す操作をいう。この際、有機相と水相の割合を調節することにより目的成分の濃縮が可能となる。洗浄工程は、有機相に共抽出された不純物を除去する操作をいう。逆抽出工程は、有機相へ抽出された目的成分を取り出す操作をいう。この場合、逆抽出に用いる溶液を選定し、いくつかの工程に分けて逆抽出すると、分離操作も可能となる。また、抽出操作と同様に、有機相と水相の比を変えると濃縮操作が可能である。これらの操作により、混合溶液から目的成分を分離、濃縮、精製することができ、貴金属の分離精製にも適応できる手法である。

一方で、溶媒抽出の操業には、抽出剤とともに希釈剤として有機溶媒を用いることが多く、その可燃性や揮発性に応じた設備導入が必要とされる。これに対して、近年イオン液体による抽出について多く研究されており、工業的に実用化可能なプロセスの研究が望まれる。

(リデュース、リユース、リサイクル)から一歩踏み込んだ資源循環を進め、製品の設計、製造、販売から回収、再資源化までのリサイクルシステムの構築が不可欠となる。また、資源・環境の保全という観点からさまざまなもののリサイクリングを集荷、解体、分別という行為に対してビジネスを越えた観点で取り組む必要がある。

近年では、従来から取り組まれている小型家電の回収ボックスに加え、衣料、筆記用具、水筒などの生活用品からも、それらの集荷を目的とした回収ボックスが設置されている。今後、廃棄物の削減とともに、資源の再生、再利用による資源循環の活動が促進されていくものと考える。

参考文献

1. 芝田準次, 奥田晃彦. 貴金属のリサイクル技術. 資源と素材. 2002, 118, 1, 1-8.
2. 奥田晃彦. 田中貴金属工業 (株) における貴金属回収. 資源と素材. 2007, 123, 12, 737-740.
3. C. Alexander, S. Litosh, B. Always, J. Wiebe, S. Li, D. Saha, N. Scott-Gray, F. Gay and S. Goenka. GFMS GOLD SURVEY 2019 日本語ダイジェスト版. Refinitiv GFMS, 2019.
4. United States Geological Survey. MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2024. United States Geol. Surv. 2024. 82.
5. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構. レアメタル・レアアース特集, <https://www.nims.go.jp/research/elements/rare-metal/urban-mine/data.html> (参照 2024-03-25).
6. Johnson Matthey. PGM Market Report May 2023, <https://matthey.com/johnson-matthey-publishes-latest-pgm-market-report-2023> (参照 2024-03-25).
7. 大和田秀二. 資源リサイクリングにおけるソフトセパレーションとハードセパレーション. 月刊エコインダストリー. 1998, 3, 4, 38-48.
8. 岡部徹, 中田英子, 森田一樹. 白金族金属の回収技術. 表面科学. 2008, 29, 10, 592-600.
9. D. A. Ray, M. Baniasadi, J. E. Graves, A. Greenwood and S. Farnaud. Thiourea Leaching: An Update on a Sustainable Approach for Gold Recovery from Ewaste. Journal of Sustainable Metallurgy. 2022, 8, 597-612.
10. 西村山治. 溶媒抽出法の基本的プロセス. 水曜会誌. 1979, 19, 5, 109-117.
11. 井上勝利. 貴金属の溶媒抽出技術の最近の進歩. ケミカルエンジニアリング. 1992, 37, 12, 10-14.

終わりに

貴金属のリサイクルは、従来経済活動として行ってきた。しかしながら、鉱物資源の枯渇、廃棄物の問題を鑑みると、包括的な有効資源の利用を目指す必要がある。そのためには、従来の3R

金の製錬・リサイクル技術

Gold smelting and recycling technologies

大内 隆成

Takanari Ouchi

東京大学 生産技術研究所(講師)

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo (Lecturer)

鯨岡 由夏

Yuka Kujiraoka

東京大学 生産技術研究所/東京大学 大学院 工学系研究科(大学院生)

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo / Graduate School of Engineering, The University of Tokyo (Graduate Student)

岡部 徹

Toru H. Okabe

東京大学 生産技術研究所(教授)

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo (Professor)

KEYWORD ▶

金

製錬

リサイクル

アノード電析

はじめに

01

1.1 貴金属

貴金属は、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスmium(Os)、イリジウム(Ir)の計8種類の金属元素の総称である。その中でも、Pt、Ru、Rh、Pd、Os、Irは、白金族金属(PGMs: Platinum Group Metals)と呼ばれる。AuやPtなどの貴金属は、極めて希少であり、化学的に安定であるため、宝飾品や投資用の地金として用いられている。また、貴金属は、高い腐食耐性や触媒活性など優れた性質を有することから、電気電子機器(EEE: Electrical and Electronic Equipment)や自動車の排ガス浄化触媒、歯科材料、窯業の坩堝や電解プロセスの電極など幅広い用途で用いられている。貴金属の需要は、生活水準の向上や新技術の導入に伴って、今後さらに拡大する可能性がある¹⁾。白金族金属の製錬・リサイクルについては優れた解説が複数ある²⁻³⁾ため、本稿では、Auの製錬・リサイクルプロセスについて、筆者らの最新の研究例も交えて紹介する。

1.2 金の原料

Auは、金含有鉱石からの製錬もしくは宝飾品や廃電気電子機器(WEEE: Waste Electrical and Electronic Equipment)などの貴金属含有スクラップのリサイクルによって生産されている。Auの世界生産量の年間約4-5 ktのうち、金鉱石からの生

産量が75%と大きな割合を占める⁴⁾。金鉱石の生産は、中国やロシア、オーストラリアなど世界各国で行われている(図1)⁴⁾。露天掘りや地下からの採掘により採取され、金鉱石中に含まれるAuの濃度(品位)は、mass ppb(十億分率)オーダーから最大で40 mass ppm(百万分率)である⁵⁾。

Auは鉱石中に、通常、自然金(品位Au60%以上の金銀合金;エレクトラム; Electrum)として、10-100 μm の微細な粒状で含まれる場合が多く、主として、珪酸質母岩などに鉱脈状に含まれるほか、黄銅鉱(chalcopyrite; CuFeS_2)、黄鉄鉱(pyrite; FeS_2)、方鉛鉱(galena; PbS)、硫砒鉄鉱(arsenopyrite; FeAsS)、輝安鉱(stibnite; Sb_2S_3)などの硫化物鉱中に存在する。また、自然金ではなくヒ素(As)、セレン(Se)、アンチモン(Sb)、テルル(Te)、ビスマス(Bi)などの元素と結合した化合物として産出されることもある⁶⁻⁷⁾。さらにAuは、鉱物中にAgや銅(Cu)、鉛(Pb)などの合金として存在している。

WEEEの一つである廃プリント配線基板(WPCBs: Waste Printed Circuit Boards)中に含まれるAuの濃度は40-1000 mass ppmと金鉱石に比べて10-100倍程度高い¹⁾。したがって、WEEEからAuを回収することはエネルギー的に効率が良い。一方で、WEEE中にはAu以外に、鉄(Fe)、Cu、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、Ag、Pdなど多くの元素が含まれる。したがって、鉱石や貴金属含有スクラップの形状、組成、Au品位に応じて、Auおよびその他の元素を高効率に分離・精製する製錬・リサイクルプロセスの設計が求められる。

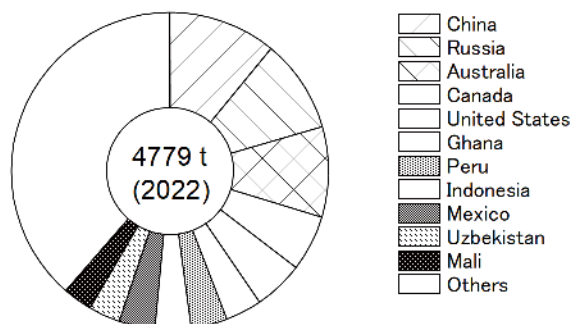


図1 2022年の世界の金生産量⁴⁾

得られた金属間化合物はHgを40-50 %含む。その後460 °C前後の温度で加熱しHgを蒸発させることで、2-5 %のHgが残留したAuやAgを得る¹²⁾。このアマルガム法は、主に人力小規模金採掘 (Artisanal small-scale mining: ASGM) と称されるAuの生産法において現在でも使用されている。ASGMは、アフリカ、アジア、中南米の世界各国で操業され、世界の金生産の約20 %を占めているとも言われている。ASGMから2000トンのHgが排出・放出されており、その量は世界の全水銀排出・放出量の約35 %を占めている。尾鉱 (Tailings) に残留するAuを後述するシアン化法を用いて回収する事例もあり、その場合は尾鉱に残留するHgがシアン化水銀 ($\text{Hg}(\text{CN})_2$) として放出される¹²⁾。環境に排出される水銀の環境や人体への影響が懸念されているが、簡便で低コストのアマルガム法の使用を取り締まることは容易ではなく、Auの一次生産プロセスの大きな課題である¹³⁾。

金鉱石からの金の回収法

02

主な製錬原料としては、エレクトラムを含む珪酸質脈状鉱と、その二次的風化によって生じた砂金であるが、CuやPb、亜鉛 (Zn) などの硫化鉱中にも微量のAuが含まれているため、これらの鉱石からもAuが生産されている⁷⁻⁸⁾。

珪酸質金鉱石の製錬法としては、AuおよびAgのみの回収を目的とした湿式法と、CuあるいはPbの乾式製錬の溶剤として使用し、副産物としてAuを回収する乾式法がある。一方、硫化鉱石中のAuやAgは、CuやPb、Zn製錬の副産物として乾式製錬で回収されている⁹⁾。微生物を利用したバイオリッチングなどの前処理を介したシアン化法や、CuやPbの製錬で得られた陽極泥 (アノードスライム) に対する湿式処理など、鉱石やスライムの性質や組成に応じてさまざまな回収法が施される⁹⁾。ここではいくつかのプロセスを詳説する。

2.1 アマルガム法

アマルガム法 (Amalgamation) は、最も古い金抽出法の一つである。主に、Whole Ore Amalgamation (WOA) 法と Concentrate Amalgamation (CA) 法が挙げられる。WOA法では、鉱石を破碎処理後、直接水銀 (Hg) を加える。CA法では、鉱石を破碎処理後、比重選別を経て得た精鉱に対してHgを加える。例として、1 gのAuを得るのに、WOA法では20 g、CA法では2.7 gのHgが投入され、そのうち約半分が再利用されるため、実質的なHg使用量はWOA法で8.3 g、CA法で1.1 g程度となるという報告がある¹⁰⁾。図2にCA法のプロセスフローを示す。Hgは精鉱に含まれるAuやAgなどと接触してアマルガムと呼ばれる合金を形成する。AuやAgはHgと結合して、 Au_2Hg 、 Au_3Hg など常温では固相の金属間化合物を形成し、AuやAgが微量溶解した液相のHgと共存する¹¹⁾。この金属間化合物と液相のHgの混合物であるアマルガムの比重は鉱石に含まれる他の鉱物の比重と比べて大きいため、比重選別法によって分離することができる。分離したアマルガムを布によって濾し、AuやAgを高濃度に含む金属間化合物を残し液相のHgを除去する。このとき

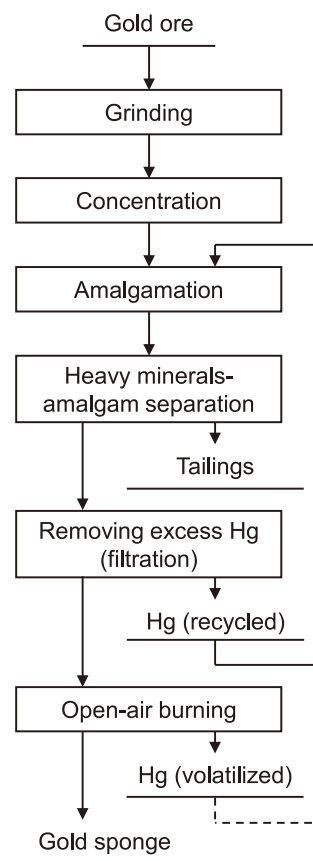


図2 アマルガム法による金抽出のプロセスフロー¹²⁾

2.2 シアン化法 (青化法)

多くの金鉱床では、Auが非常に微細な粒子として産出するが、比重選別やアマルガム法ではこれらのAu粒子は回収できない⁷⁾。そのため、シアン化ナトリウム (NaCN) を用いて、Auを水溶液に溶解して回収するシアン化法 (青化法; Cyanidation) が、南アフリカで1890年に開発されて以降、改良を重ねながら利用されてきた^{7-8, 14)}。

図3に、シアン化プロセスのフローチャートを示す。比重選別

で得られた鉱石は、ボールミルなどにより粉碎後、酸素の存在下で、青化液（希シアン化ナトリウム液； NaCN(aq.) ）と消石灰（ Ca(OH)_2 ）とともに混合し、微粉碎（200 メッシュ以下）と同時に浸出を行う^{8, 15-16}。浸出後の鉱液（パルプ；pulp）から残渣を取り除き、濾過して浸出貴液（Pregnant leach solution）を得る。この貴液を真空塔の塔上から散布し脱気し、そこにZn粉末を加えて還元する、あるいはスチールウールの陰極（カソード）上に電析することにより、Auを分離回収する。Zn粉末を用いてAuを還元回収する方法（セメンテーション）は、1800年代後半から利用されており、メルルクロー法（Merrill-Crowe process）と呼ばれている（図4 (a)）^{8, 15-17}。

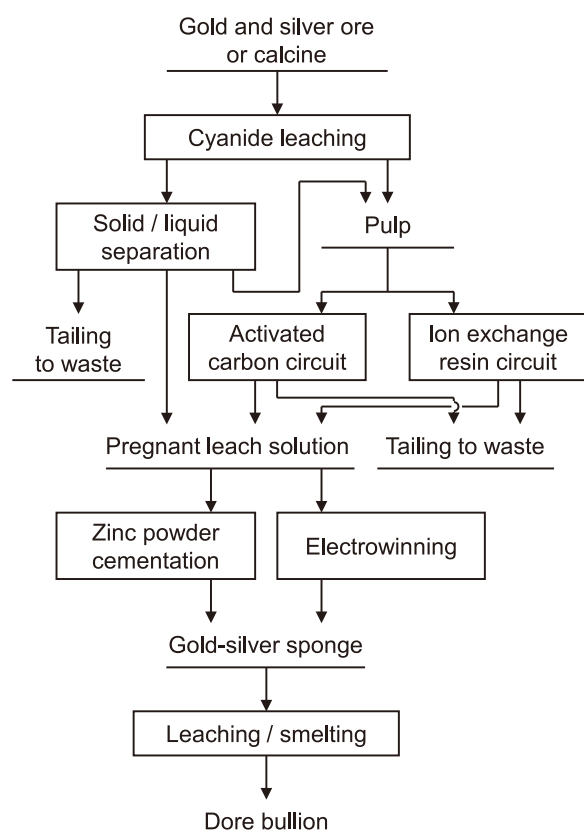
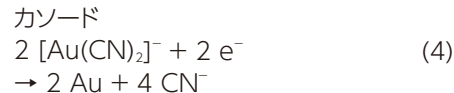
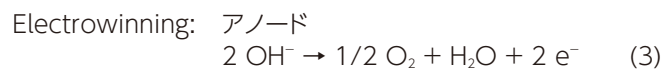
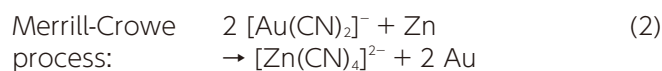
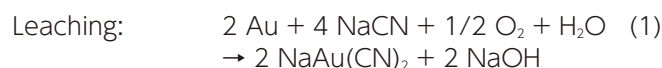


図3 シアン化法による金抽出のプロセスフロー¹⁶⁾

以下に、シアン化法の反応式を示す。式(1)–(4)に示すように、シアンによる溶解反応では、シアン化物イオン（ CN^- ）濃度、pH、温度、酸素分圧などがAuの溶解速度に顕著な影響を与える。シアン化法では、Auの回収効率を上げるために、回収技術の改良が行われてきた。



具体的なシアン化法の適用例として、ヒープリーチング法（Heap Leaching）がある。ヒープリーチング法では始めに堆積された低品位鉱石に青化液をかけて、Auが溶出したシアン化物溶液をフィルターに通して固形物を除き、貴液とする。散布されるシアン化物溶液のシアン化物イオン濃度は、 $\sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ （ $\sim 10 \text{ ppm}$ ）と非常に低い。また、堆積させた鉱石の底には、プラスチックシートを敷設し、地中へのシアン化物溶液の浸透を防止している¹⁴⁾。浸出期間は、鉱山や鉱石のサイズによって、30–150日間行われ、一般に、ヒープリーチング法によるAuの回収率は60–80%である。ヒープリーチング法は、資本コストと運転コストが非常に低いという利点がある一方で、長い浸出時間、異なる粒子径の混合物が存在することによる浸透性の低下などの欠点がある。このような課題を解決するため、凝集や溶液加熱、空気注入、段階的ヒープリーチングなどさまざまな改善を行っている。回収率は若干低いものの、降雪条件下でも操業できる代表的な浸出方法のひとつとなっている^{7, 16)}。

1847年にカーボンが貴金属を吸着する現象について報告され、1880年には、木炭によって塩素浸出液から金を回収できることが発見された。また、1890年にシアン化法が開発されてから、1894年にはシアン化物溶液から金を回収するために木炭が使用された。これら初期の吸着材は、今日のカーボンのような高い表面積や多孔性は有していなかった。1917年にオーストラリアで、 NaCN 溶液によるAuの浸出後、微細なカーボンを吸着剤として使用した結果、高効率に浸出貴液からAuを吸着回収できることが示された。このように、Auが溶解した浸出貴液にカーボンを入れてAuを回収する方法を、CIP（Carbon in pulp）法という⁷⁾。

CIP法は低品位の浸出液から貴金属をより効果的に回収でき、原料コストおよび操業コストが低い。一般に低品位鉱石の処理に使用され、6メッシュから28メッシュの粗い粒状カーボンが、浸出貴液と向流に移動することで、より多くのAuを回収することができる¹⁶⁾。CIP法で回収されたAuやAgなどの貴金属は、過剰の NaCN と水酸化ナトリウム（ NaOH ）の混合液を用いてカーボンから浸出する方法、さらに温度や圧力を高めることで浸出を促進する方法、有機溶媒による浸出法などを用いて溶離する。浸出液中の貴金属は、その後メルルクロー法もしくは電解法（Electrowinning）によって還元回収される。

金鉱石の中には、元々、溶解したAuを吸着する炭素系不純物

を含むものがある。これらの炭素系不純物が金鉱石中に存在する場合、シアン化物溶液による浸出工程と炭素吸着工程を同じ反応容器内で同時に進行させる CIL (Carbon in leach) 法が適用される。活性炭をあらかじめ共存させることで、Au が鉱石中の炭素系物質に吸着されるのを防ぐことができる。CIL 法では、滞留時間は CIP 法と異なり、Au の吸着速度ではなく、Au の溶解速度により滞留時間が決まる^{7, 14)}。CIC (Carbon in column) 法は、活性炭を詰めたカラムに浸出貴液を通すことで、Au を効率的に回収する手法として開発された⁷⁾。

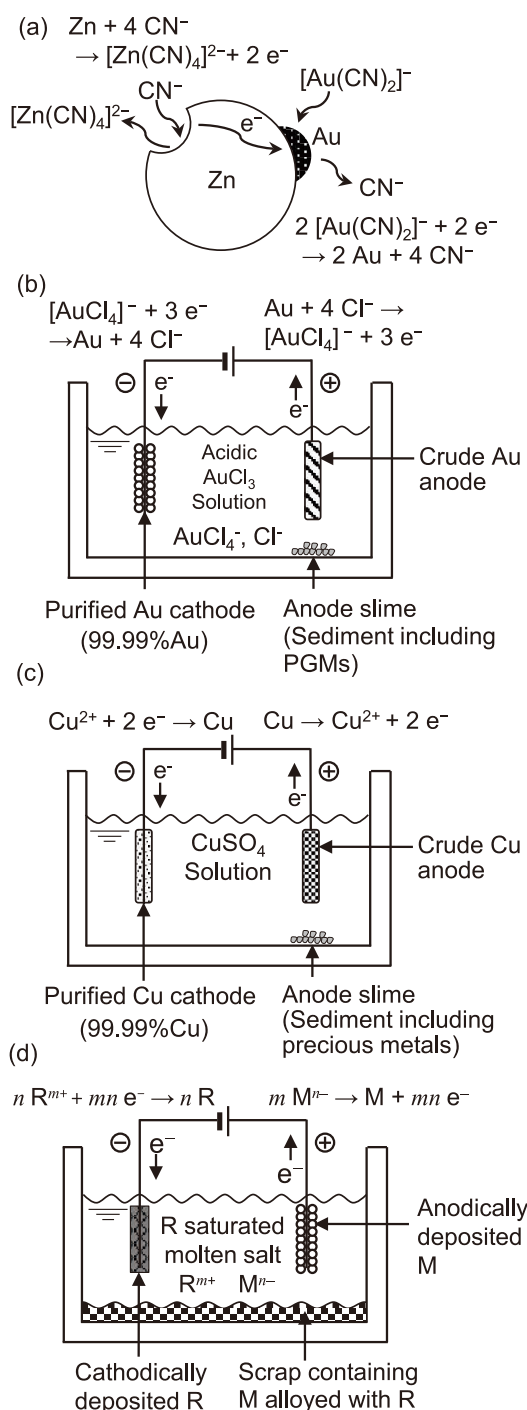


図4 (a)セメンテーションプロセス (Merrill-Crowe process), (b)金の電解精製 (Wohlwill process), (c)銅の電解精製, (d)アノード電析法。Adapted with permission from Ref.¹⁾

現在でもAuの溶解には、上述したシアン化アルカリ溶液を用いるいずれかの方法が一般的に利用されている。しかしながら、シアン化法では毒性の強いシアン化物溶液を溶剤として用いるため、排水処理に課題が残る。なお、日本では1 ppmと厳しいシアン溶液の排水基準が設けられている。加えて、シアン化物溶液へのAuの溶解速度が遅いことも欠点として挙げられる。

2.2.1 他の金の回収法

シアン化法に代わる方法として、チオ尿素 ($CS(NH_2)_2$) を用いてAuを溶解する方法が研究されてきた。 $CS(NH_2)_2$ は、酸性中で特に安定な有機化合物の一種であり水に可溶である。 $CS(NH_2)_2$ の水への溶解度は、温度上昇によって著しく増加する。また、Auなどの特定の遷移金属と反応して安定な陽イオン錯体を形成する¹⁵⁾。式 (5) に、 $CS(NH_2)_2$ によるAuの溶解反応式を示す。



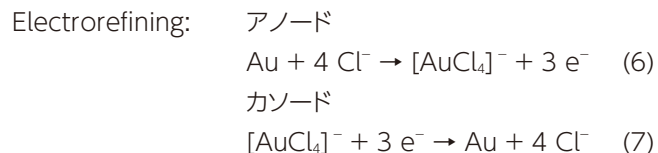
$CS(NH_2)_2$ を用いたAuの溶解では、酸性下で行われることに加えて酸化剤が必要であり、酸としては硫酸 (H_2SO_4) が、酸化剤としては鉄の三価カチオン (Fe^{3+}) が効果的であることが確認されている。このような背景から、 Fe^{3+} を含む硫酸酸性チオ尿素溶液による金鉱石の浸出が工業的に有望に思われたが、実際には $CS(NH_2)_2$ の消費量が大きいため、Auが溶けにくい鉱石を処理するような場合を除いて、シアン化法に比べて経済性が低いと考えられている¹⁸⁾。

$CS(NH_2)_2$ 以外にも、チオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) を含むアルカリ性の溶液を用いるプロセス、Dibromodimethyl hydantoin ($Br_2(DMH)$) と水との反応で次亜臭素酸 ($HOBr$) を生成し、その $HOBr$ と臭化ナトリウム ($NaBr$) を含む水溶液にAuを投入することで臭化金 ($AuBr_3$) を生成するプロセス、ヨウ化プロセス、臭化銅 ($CuBr_2$) を含有するDimethyl sulfoxide (DMSO) を用いるプロセス、など、さまざまな浸出・溶解プロセスが開発されてきた¹⁾。CuやPb、Znなどの硫化鉱物からなる金鉱石の一部は、バイオリッチングと組み合わせたプロセスで処理することもできる⁷⁾。

2.2.2 金の精製⁷⁾

金の高純度化には古くからミラー法 (Miller process) が用いられてきた。ミラー法では、高温塩化雰囲気下ではAuが塩化しないことを利用して、他の金属元素 (Fe, Zn, Cu, Pb, etc.) のみを塩化し揮発分離することで粗金を製造する。ミラー法は、低コストで実収率も高い優れたプロセスであるが、得られるAuの純度は99.5 %程度で、特にPGMsを除去することはできない。そこで、粗金の高純度化のためにウォールウィル法 (Wohlwill process) が用いられている。ウォールウィル法は塩化金 (III) ($AuCl_3$) の塩酸酸性溶液に、粗金をアノードとして挿入し、高純度金のプレートもしくはチタンプレートをカソードとして用いて電解し、カソード上に高純度のAuを析出させる手法である (図4 (b))。アノードおよびカソードでの反応式をそれぞれ次式 (6)、

(7) に示す。



この手法により、粗金に残留していたCu、Fe、NiならびにPt、Pdなどは電解液中に、さらにRh、Ir、Ru、OsなどのPGMsはアノードスライム中に分配され、これらの有価金属はさまざまなプロセスで分離回収される。

2.3 乾式法を組み合わせる手法

CuまたはPbの製錬では、精鉱（鉱石から不純物を除去し、製錬に適するように品位を高めた鉱石）やリサイクル品などの二次原料、および溶剤を乾式プロセス（溶錬、精製、または焙焼、焼結・還元）に投入し、粗銅または粗鉛を得る。原料中のAuやAgは粗銅または粗鉛に分配・濃縮される。その後、粗銅や粗鉛を陽極（アノード）としてカソードに高純度のCuまたはPbを得る電解精製プロセス（図4（c））において、アノードで発生するアノードスライム中に貴金属を含むさまざまな元素が濃縮する。その後、アノードスライムからAuが回収される^{8, 19)}。

2.3.1 Cu製錬において生じるアノードスライムからのAuの回収

図5に、従来使用されていた、Auの回収プロセスを示す。銅電解アノードスライムからの回収は、始めにスライムを硫酸で浸出して脱銅したのち、727–827 °Cで酸化焙焼し、Seを二酸化セレン（SeO₂）として揮発させて回収する。焙焼後のスライムは、熔融還元されて貴鉛になる。これを酸化処理することでSb、Te、Pb、Biなどの不純物を順次取り除き、粗銀を得る。この方法は分銀法と呼ばれる。粗銀は、アノード電極に鑄造後、硝酸（HNO₃）含有の硝酸銀（AgNO₃）溶液中で電解精製されAgが回収される。AuやPGMsを含有した銀電解のアノードスライムから、湿式処理により、貴金属が分離回収される。このような銅電解アノードスライムからの貴金属の回収法は、貴金属回収までのリードタイムが長いことが課題であった。かつては利用されていたが、現在では部分的または抜本的に異なるプロセスが用いられている^{7-9, 20)}。

国内銅製錬所では、銅電解アノードスライムの処理方法が、分銀法から湿式処理を中心としたプロセスに変わってきた。その一例として、ホフマンプロセスを示す（図6²¹⁻²²⁾。このプロセスでは、始めにアノードスライムからCuとTeをともに除去した後、塩酸（HCl(aq.))と過酸化水素水（H₂O₂(aq.))の混合溶液でAg以外の貴金属を溶出し、Agを塩化銀（AgCl）として分離する（塩化浸出）。AgClは酸化銀（Ag₂O）に変化した後で還元され、Agとして回収される。Auは、酸化浸出で得られた浸出液から溶媒抽出によって抽出分離し、シュウ酸（H₂C₂O₄）を用いて次式(8)の反応で還元されて回収される。



現在では、多くの製錬所でホフマンプロセスをさらに改良したプロセスが用いられている⁹⁾。

また、塩素（Cl₂）ガスを用いて銅電解アノードスライムを酸化し、浸出する手法も開発された（図7²⁰⁾。Cl₂ガスを用いてアノードスライムを酸化浸出することで、まずHCl(aq.)中にAu、PGMs、Se、Teが浸出し、AgとPbが未溶解残渣として分離される。その後、浸出液からAuを溶媒抽出で分離回収し、H₂C₂O₄で還元する。図7に示す手法では、抽出残液からPGMsをイオン交換樹脂により吸着して回収する。その後、残液中のSeとTeが、選択的な還元処理によりそれぞれ沈殿回収される。Cl₂ガスによる浸出工程で未溶解残渣として分離されたAgは、AgClとなっており、一般には、乾式処理されることが多いが、図7に示すプロセスフローでは、亜硫酸ナトリウム（Na₂SO₃）を用いて湿式処理されている。

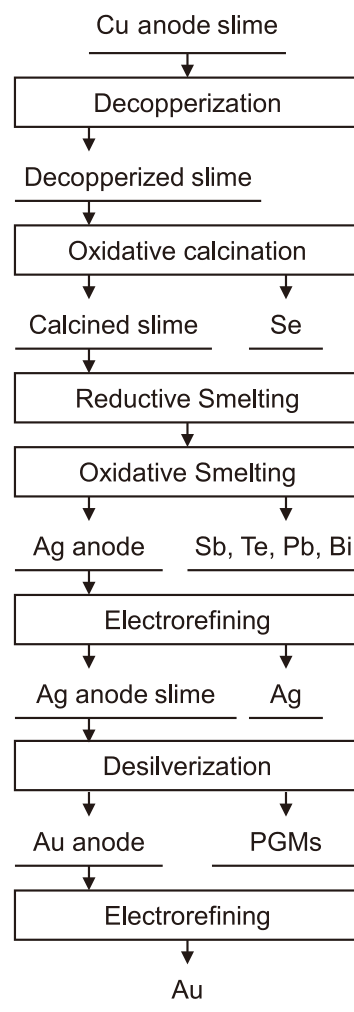


図5 Cu製錬において生じるアノードスライムからのAuの回収プロセスフロー²⁰⁾

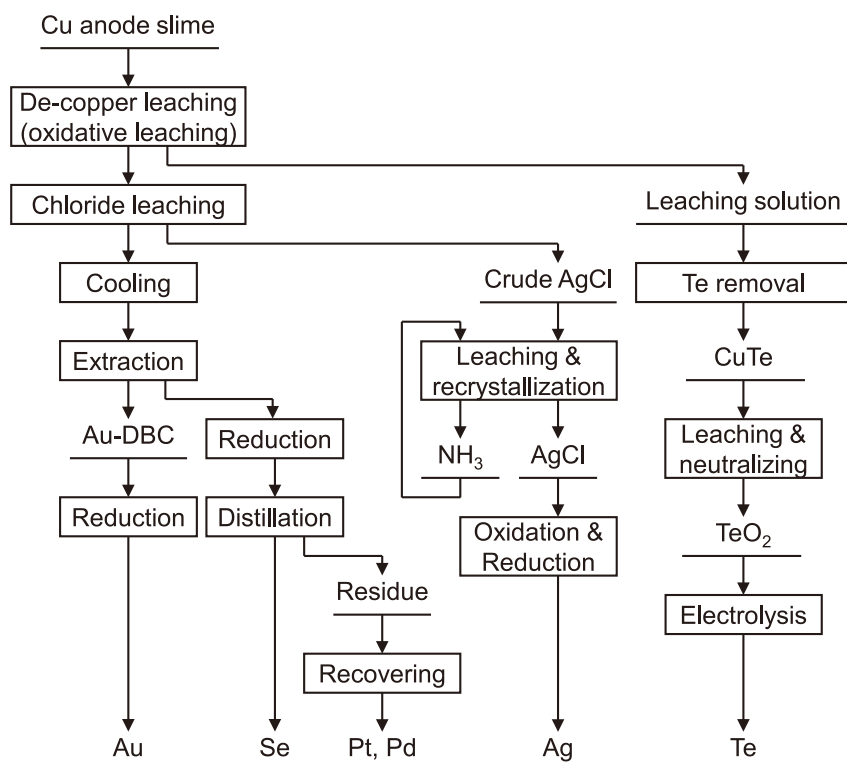


図6 ホフマンプロセス (Hoffman process) のプロセスフロー²²⁾

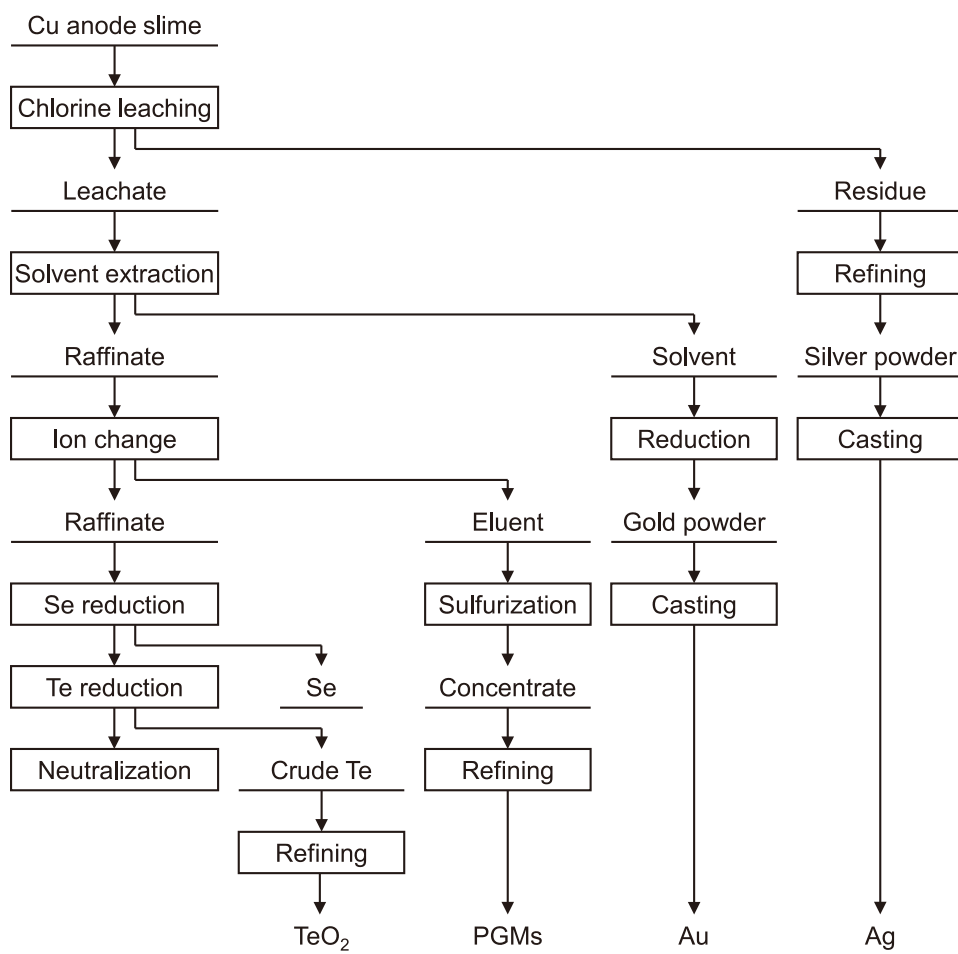


図7 Cu製錬において生じるアノードスライムからのAuの新しい回収プロセスフロー²⁰⁾

2.3.2 Pb製錬において生じるアノードスライムからのAuの回収

乾式製錬により得られた粗鉛中にはCu、As、Sb、Bi、Snなどの不純物とともに、AuやAgなどの貴金属が含有されている。まず、Cuの除去(脱銅処理)が行われる。0.1-0.6 %のCuを含む粗鉛は、脱銅鍋で攪拌されながら融点近くまで冷却され、Cuおよび過飽和になった他の不純物成分がCuドロスとして除去される。続いて、脱銅処理後の粗鉛中の、As、Sb、Snが除去される。Pbより酸素との親和性の高いAs、Sb、Snを酸化処理により除去する柔鉛と呼ばれる方法、または、NaOHなどのアルカリ塩を加えてアルカリ元素との複合酸化物として除去するハリス(Harris)法と呼ばれる方法が用いられる。粗鉛中に残存したAuやAgなどの貴金属は、乾式法と電解精製法の二つのプロセスフローで回収される。

乾式法では、粗鉛にZnを加え、パークス(Parkes)法と呼ばれる方法でAu、AgをZn相に分離し、生じたZnクラストから、Znを揮発除去した後、灰吹き法による分銀工程で、AuとAgを回収する。

電解精製法によるAu回収プロセスフローを図8に示す。Pbの電解精製プロセスには、ケイフッ化水素酸(HSiF_6)と六フッ化ケイ酸鉛(II)(PbSiF_6)から成る電解液を用いるベッツ(Betts)法が採用されている。粗鉛をアノード、純鉛種板をカソードとして、電解が行われる。回収される一般的なアノードスライムには、Pbの他にAu、Ag、Cu、As、Sn、Sb、Biなどが含有されている。このアノードスライムから貴金属を回収する際には、溶融炉で溶解し、

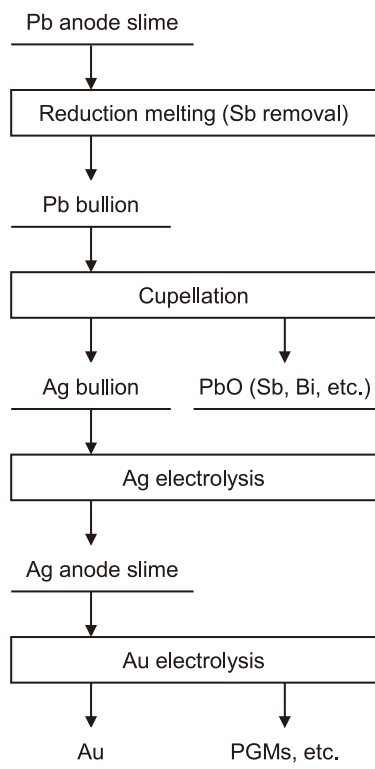


図8 Pb製錬において生じるアノードスライムからのAuの回収プロセスフロー⁹⁾

灰吹き法により酸化してSbなどを揮発除去後、さらに酸化を進めてBiを酸化鉛(PbO)滓中に濃縮し、Au-Ag合金を分離する手法が用いられている^{7-9, 20)}。

金のリサイクル

03

金含有廃棄物からの金の回収は、その形状、組成、品位に応じて、前節までに述べてきたようなさまざまな技術の組み合わせによって処理されている¹⁵⁾。WPCB中のAuのリサイクルを例に紹介する。プロセスフローを図9に示す。WPCB中にはAu以外にも、Fe、Cu、Al、Ni、Ag、Pdなど多くの元素を含む²³⁾。WPCBIは、まず分解され、物理選別(磁力選別、渦電流選別など)により、貴金属などの有価物の品位を向上させる。物理選別だけでは、貴金属を効率的に回収することはできないため、直接湿式処理または乾式処理と湿式処理の組み合わせによりAuを化学的(冶金的)に分離・精製する。

Au品位の高いスクラップに対しては、多くのリサイクル事業者で、王水(HCl(aq.) と HNO_3 の混合溶液)や HCl(aq.) と H_2O_2 (aq.)の混合液などを用いて直接浸出する手法が用いられる。宝飾品などAu品位が30%以上の合金にはミラー法も有効である。Cuを含むAu品位の高いスクラップには硫酸を用いるプロセス(Cuの優先溶解によりAu濃縮物を回収)が適用されることもある⁷⁾。Au品位の低いスクラップに対しては、シアン化物溶液を用いAuを浸出する場合が多い。また、Au品位の低いスクラップやシアン化プロセスの残渣は、Cu製錬やPb製錬プロセスに鉱石と共に原料として投入され、2.3節で述べたプロセスでAuが回収される。AgやCuを含むAu品位の低いスクラップなどに対しては灰吹き法が用いられることもある。

アノード電析を用いる貴金属の抽出回収プロセス

04

以上に説明したように、Auの製錬・リサイクルプロセスでは、シアン化物/酸素、 HCl(aq.) / HNO_3 など強力な錯化剤と酸化剤を組み合わせた溶液を要する。さらに、スクラップは多くの元素を含むため、その相互分離には多段かつ複雑な工程が必要である。そのため、プロセスに長時間を要し、また有害廃液を多量に発生するという問題がある。従って、貴金属のリサイクルにおいては、簡便で有害廃液の発生が少ないプロセス設計が求められる。

筆者らは、最近、図9に示す、アノード電析法を用いた貴金属含有スクラップからの貴金属リサイクルプロセスを提案・開発した。本手法では、まずスクラップ中に含まれる回収対象となる貴金属M(M: Au, Pt, Pdなど)を電気陰性度が低い活性金属R(R: Li, Na, Caなど)と反応させ合金化させる。得られたR-M合金を、溶融塩中に、陽イオン(カチオン) R^{m+} と陰イオン(アニオン) M^{n-} に

分離して溶解させる。この溶融塩中の M^{n-} を電気化学的に酸化して、金属 M としてアノード上に析出させる。同時に、カソードでは、 R^{m+} が電気化学的に還元され、金属 R が析出する。析出した R は、スクラップ中に含まれる M との合金化に再利用できるため、 R の消費は原理的にゼロとなる。本プロセスでは、 Cl_2 発生などの副反応を伴わず、溶融塩の消費がない上に、有害な廃棄物や排ガスの発生を最小限に抑えることができる¹⁾。

本プロセスにおける反応を一般化して記述すると次式 (9)–(12) のようになる。

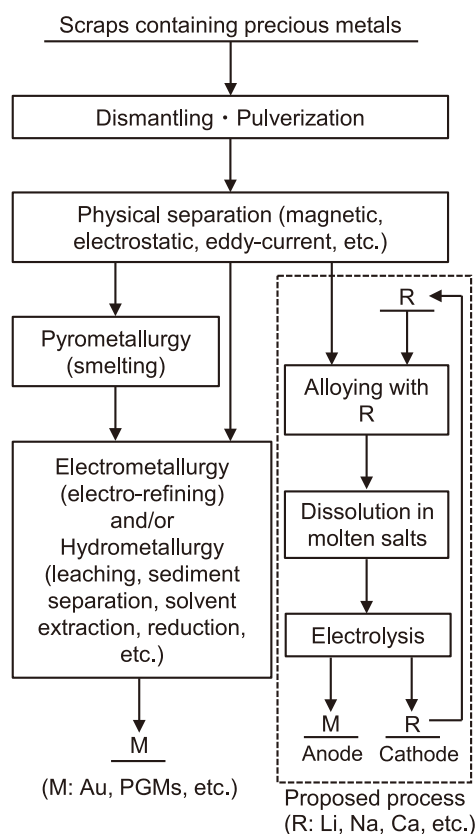


図9 従来の貴金属含有スクラップからのリサイクルプロセスフローと最近筆者らが開発した新規プロセスフロー(点線囲い内)。MはAuやPGMsなどの貴金属、RはLi、Na、Caなどの活性金属。Reprinted with permission from Ref.¹⁾

RとしてNaを用いる例を紹介する。Na–Au合金を設置した750 °C(1023 K)のNaCl–NaI混合溶融塩中に炭素電極を挿入し、印加電圧0.6 V vs. Na (l) / Na⁺で定電位電解を2時間行った。その際には、モリブデン線、Na–Au合金をそれぞれ参照極、対極として用いた。詳細は原著論文²⁴⁾を参照されたい。図10に、

定電位電解中の電流値の変化および、電解後の析出物の写真と走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)の二次電子像を示す。電解中は正の電流が流れ、炭素電極上には金色の粉末が観察された。エネルギー分散型X線分光法(EDS: Energy Dispersive Spectrometry)による分析およびX線回折(XRD: X-ray Diffractometer)の結果から、析出した金色の粉末は高純度のAuであることが確認された。以上の結果から、Auは溶融塩中にアニオン状態で存在し、そのAuアニオンが正方向の電流によりAuとしてアノード析出することが示された。

さらに、WPCBの主な含有金属であるCuがAuと共存する条件下において、同様のプロセスでAuのみをアノード析出できることも実験的に確認した。本手法は、溶融塩中に溶解した貴金属アニオンの酸化反応を利用するアノード電析法をという極めて特殊なものである。アノード電析法をスクラップ中の貴金属のリサイクルプロセスに適用すれば、スクラップ中のAuに対して、原理的にはNaや溶融塩を消費せず、有害な廃棄物を生成しない、シンプルで環境調和型のリサイクルを実現できる可能性がある。

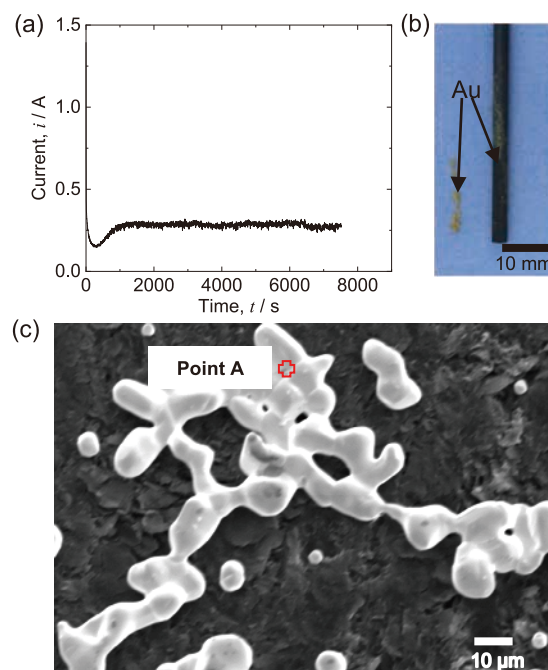


図10 グラファイト電極上へのAuのアノード析出。(a)定電位電解中の電流値、(b)電解後の炭素電極表面の写真、(c)電解後の炭素電極表面のSEM像。黒鉛棒の電位は0.6 V vs Na (l) / Na⁺に設定し、1023 K (750 °C)の動作温度で2時間電解した。This figure is adopted from Ref²⁴⁾.

おわりに

05

本稿では、Auの製錬・リサイクル技術について最近の筆者らの研究を含めて概説した。Auは、その希少性と美しさおよび化学的安定性から地金として重要な資産価値を有する。世界情勢不安のなか、Auの価格は上昇の一途をたどっている。またAuはそ

の優れた電気的性質や腐食耐性から、電気・電子機器の接点部などに利用され、今後もその需要は増すばかりである。したがって、Auの安定供給は重要な課題であり、そのための製錬・リサイクル技術が重要となる。本稿で述べたように、Auの製錬・リサイクルの現行プロセスでは強力な薬品や有毒な金属が用いられており、環境に与える負荷が大きい。したがって、環境に配慮した新しいプロセスの研究開発が益々重要となると筆者らは考えている。本稿の最後に紹介した筆者らの最近の研究は、現時点では基礎研究の段階であるが、将来的には Auやさまざまなレアメタルの製錬・リサイクルプロセスの研究開発に貢献するものと期待している。

謝辞

本稿執筆にあたり、九州大学大学院 工学研究院 谷ノ内 勇樹 准教授、東京大学 生産技術研究所 黒川 晴正 教授、千葉大学千葉大学大学院 工学研究院 吉村 彰大 助教、マサチューセッツ工科大学 上村 源 博士に貴重なコメントを頂いたのここに謝意を表する。

参考文献

1. 大内隆成, 岡部徹. 貴金属のアノード電析を用いた新規リサイクル手法. 日本金属学会誌. 2021, 85, 8, 316-328.
2. 岡部徹, 野瀬勝弘. レアメタル・白金族金属の乾式製錬とリサイクル技術. 廃棄物資源循環学会誌. 2011, 22, 1, 50-57.
3. 次田泰裕. 白金族金属の製造プロセスの現状と課題. 金属. 2006, 76, 9, 991-997.
4. World Gold Council, <https://www.gold.org/goldhub/data/> (参照 2024-03-27).
5. Bullion By Post: "Gold grade", <https://www.bullionbypost.co.uk/index/gold/gold-grade/> (参照 2024-04-03).
6. 的場幸雄, 渡辺元雄, 小野健二. 金属製錬技術ハンドブック. 朝倉書店, 1963, 508.
7. F. Habashi. Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley-VCH, 1997, 531-537, 1183-1213, 1269-1326, 1571-1581.
8. 阿座上竹四, 栗倉泰弘. 金属製錬工学 (金属化学入門シリーズ). 第3巻, 日本金属学会, 1999, 97-98, 155-158, 166-167.
9. 佐藤修彰, 柴田浩幸, 柴田悦郎. 乾式プロセス 固体・高温化学・廃棄物処理. 内田老鶴圃, 2021, 100-126, 186-195.
10. 布施正暁. 水銀管理から見た人力小規模金採掘の現状とその課題. 金属. 2020, 90, 12, 33-39.
11. G. Martinez, O. J. Restrepo-Baena and Marcello M. Veiga. The myth of gravity concentration to eliminate mercury use in artisanal gold mining. Extr. Ind. Soc. 2021, 8, 477-485.
12. M. M. Veiga, G. Angeloci-Santos and J. A. Meech. Review of barriers to reduce mercury use in artisanal gold mining. Extr. Ind. Soc. 2014, 1, 2, 351-361.
13. A. Yoshimura, K. Suemasu and M. M. Veiga. Estimation of Mercury Losses and Gold Production by Artisanal and Small-Scale Gold Mining (ASGM). J. Sustain. Metall. 2021, 7, 1045-1059.
14. 中村威一. 最新選鉱技術事情 鉱種別代表的プロセス編 (3) 一金一. 金属資源レポート. 2013, 217-233.
15. 中廣吉孝. 金・銀再利用の現状と将来. エネルギー・資源. 1986, 7, 3, 230-237.
16. M. S. Prasad, R. Mensah-Biney and R. S. Pizarro. MODERN TRENDS IN GOLD PROCESSING - OVERVIEW. Miner. Eng. 1991, 4, 12, 1257-1277.
17. G. Chi, M. C. Fuerstenau and J. O. Marsden. Study of Merrill-Crowe processing. Part I: Solubility of zinc in alkaline cyanide solution. Int. J. Miner. Process. 1997, 49, 171-183. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(96\)00043-9](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(96)00043-9)
18. 後藤佐吉, 小川修, 朝倉岩三, 中村成子. 硫酸酸性チオ尿素溶液による金および銀鉱石の浸出. 日本鉱業会誌. 1985, 101, 1164, 27-31.
19. 三宅正男, 石井俊匡, 山上慶, 平藤哲司. 銅電解アノードスライムからの高濃度塩酸および過酸化水素を用いた金の選択浸出. J. MMIJ. 2019, 135, 12, 109-115.
20. 黒川晴正. 住友金属鉱山株式会社における新貴金属精製プロセス開発. J. MMIJ. 2018, 134, 6, 74-80.
21. J. E. Hoffmann. The Wet Chlorination of Electrolytic Refinery Slimes. JOM. 1989, 42, 8, 50-54.
22. 虎岩明德, 安部吉史. 銅殿物湿式処理技術の確立. 資源と素材. 2000, 116, 6, 484-492.
23. J. Cui and L. Zhang. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. J. Hazard. Mater. 2008, 158, 2-3, 228-256.
24. T. Ouchi, S. Wu and T. H. Okabe. Recycling of Gold Using Anodic Electrochemical Deposition from Molten Salt Electrolyte. J. Electrochem. Soc. 2020, 167, 12, 123501.

高効率・低環境負荷な 金属リサイクルに寄与する 液液抽出溶媒の要件

Requirements for extraction solvents
for metal recycling with high efficiency and low environmental impact

大島 達也
Tatsuya Oshima

宮崎大学 工学教育研究部 応用物質化学プログラム担当(教授)
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Miyazaki (Professor)

KEYWORD ▶ 溶媒和抽出 貴金属 金属リサイクル

はじめに

01

金属精錬に関連して筆者がこの5,6年、大学の講義やオープンキャンパス・出前講義、学会での講演など様々な場面で聞いてきた質問がある。「都市鉱山からつくる!みんなのメダルプロジェクト」についての次の3択の質問(図1)をご覧ください。

Questionnaire:

「都市鉱山からつくる!
みんなのメダルプロジェクト」について

- ①オリンピックメダルのために
廃棄する携帯電話等を提供した
- ②オリンピックメダルを廃棄物から
作るとは知っていたが、
廃棄物を提供してはいない
- ③オリンピックメダルの
プロジェクトを知らなかった



図1 あなたはどれ?メダルプロジェクトについての質問

本稿をお読みいただいている読者の回答はどれだっただろうか?中高生から社会人、文系理系問わずこれまでの延べ数で恐らく千人近い方に質問してきたが、③の知らなかったという人が多くの会場で5~7割、①と回答したのは記憶する限りただ1人であった。興味深いことに、オリンピック開催後に聞いても、この認知度にはそれほど変化がない。東京から離れた宮崎を中心の調査とはいえ、多くの国民がメダル獲得に一喜一憂し、その中継でも紹介されたであろうメダルの原料についての認知率は驚くほど低かった。

小型家電リサイクル法と金

02

筆者の認識では、メダルプロジェクトは「小型家電リサイクル法」の普及推進を目的の1つとして実施された。携帯電話等の小型電気電子機器を構成するためには多種の貴金属・レアメタルが必要であり、こうした希少性の高い金属の再資源化を目的として同法は制定された。以降、小型家電の回収量は年々増加し、2018年には回収量が10万トンを超えた。こうした回収物に含まれる金属のうち、構成部材に多く含まれる鉄、銅、アルミニウムは回収量が多く、再資源化された金属のうち重量換算で98%がこの3金属である¹⁾。一方、希少金属は電子部品に含まれる含有量が非常に少ないうえ、天然鉱物と異なる複雑な元素組成からなる廃棄物からの相互分離のコストが非常に大きく、すべての金属の再資源化には至っていない。

その中で異彩を放つリサイクルの優良児が金である。同法に基づいて報告される金の再資源化量は年々増加しているとはいえ、2020年度で340 kg、重量換算では再資源化された金属の0.001%にも満たない。それにもかかわらず、2020年度に再資源化された金340 kgの資源価格は22.4億円で、全金属トップの31.8%であり、小型家電の金属リサイクルにおける採算性を成り立たせる最重要金属である(図2)。

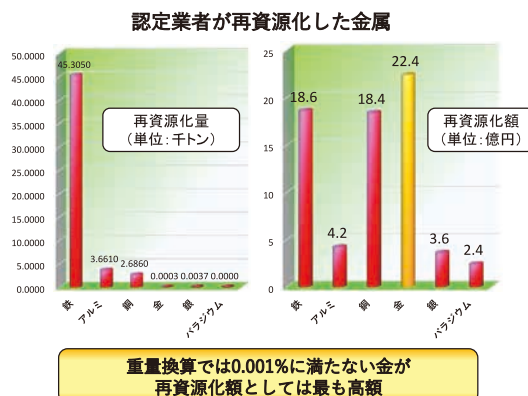


図2 小型家電リサイクル法に基づく金属再資源化実績(令和2年度)¹⁾

その金相場であるが、ロシアのウクライナ侵攻以降急激に価格が高騰している。2018年台は4,500円/g前後で推移していたのが、2024年1月には10,000円/gを超えた。金の生産国といえば古くは南アフリカ共和国だったが、近年の金の主要生産国は中国が1位、ついでロシア、オーストラリアで、これらの国では年間300トン以上生産されている。小型家電リサイクル法に基づく金のリサイクル量である340 kgは主要国の年間量に対して0.1%程度であるが、都市鉱山と呼ばれて日本に蓄積する金の量は主要国年間生産量の数十倍と試算されており²⁾、リサイクル率が向上すれば国内需要を満たして余りある資源となる可能性もある。

塩化金酸の溶媒抽出

03

ここから、筆者らが近年研究してきた金の湿式精錬に焦点を当てて紹介したい。湿式精錬ではイオン化傾向の小さい金を酸化してイオン化・浸出して精製する。その代表的方法は青化法と塩化法である。青化法は金をシアン化物イオンと酸素の存在下一価イオン(Au(I))へと酸化して溶かし、その後の工程で精製し還元して回収される。本稿で焦点を当てるのは、塩化法で浸出された三価の金(Au(III))の精錬である。塩化金は王水によっても生成しうが、工業的には塩素ガスを吹き込んだ塩酸によって生成されている(式1)。



塩素による酸化で生成した塩化金酸(HAuCl₄)は、その水溶液から水と混じりあわない含酸素有機溶媒によって液液抽出され、これが金の湿式精錬法に広く用いられる。この工程で最も広く用いられるのがジブチルカルビトール(ビス(2-ブトキシエチル)エーテル:DBC(図3))である。この溶媒の有用性が見出されて以降、1970年代にはカナダのInco社(現Vale)にて金の精錬法として採用された^{3, 4)}。Vale法では溶解度積の極めて小さい塩化銀が沈殿として初めに分離され、沸点の低いオスミウム(Os)、ルテニウム(Ru)が蒸留にて除かれた後、塩化金酸は最初にDBCによって抽出される。DBC等の含酸素化合物による抽出はイオン溶媒和抽出と分類されてきた。その利点は多く、Au(III)が高選択的、迅速、高容量に抽出される。抽出プロセスの最初の段階でAu(III)が抽出されるのはその高選択性に基づく。多種の金属がまだ含まれる浸出液から、Au(III)は高選択的に抽出され、ほとんどの金属は水相に残る。例外的にAu(III)と同じく四塩化物錯体として存在する鉄(Fe(III))なども抽出されるが、Au(III)以外に抽出されるFe(III)などは塩酸濃度が低い水相と接触すると逆抽出され、この洗浄操作によりDBCの抽出相にはAu(III)のみが高濃度に残る。その抽出は迅速で、平衡到達には1時間を要しない。さらにDBCへの抽出容量は非常に高く50 g/Lを優に超えるAu(III)が抽出される。あまりに有機相への金属抽出量が大きいと比重が大きくなり水相との相の反転が起きうるため、実際には抽出量

を40 g/L程度まで抑えた条件で抽出が行われる⁵⁾。溶媒に抽出されたAu(III)はその後回収されなければならない。イオン交換反応で抽出された金属イオンは酸などによって逆抽出して水相に回収されることが多いが、Au(III)は還元されやすいため、シュウ酸による還元反応によって固体の金として回収されるのが一般的である(式2)⁶⁾。



式(2)で示されるようにこの還元は塩化水素を生成する反応であり、塩酸濃度が低いほど、また高温であるほど金が回収されやすい。

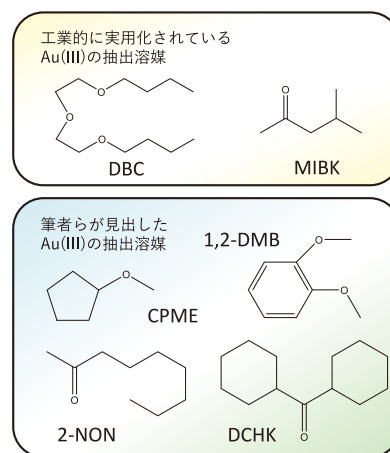


図3 工業用および新たに見出されたAu(III)抽出溶媒

DBCはエーテル酸素を3つ有したエーテル化合物であるが、ケトン類もまたAu(III)を抽出する。メチルイソブチルケトン(4-メチル-2-ペンタノン:MIBK(図3))は古くからAu(III)を抽出する溶媒として知られ、Matthey Rustenburg Refiners(MRR)社における金の精錬プロセスに採用されてきた⁷⁾。MIBKのAu(III)への抽出能力はDBCよりも高く、より低い塩酸濃度からAu(III)を抽出できる。一方で還元回収はより厳しい条件が求められる。溶媒和抽出でのAu(III)の精錬に工業的に用いられる溶媒として筆者が把握しているのはこの2つの溶媒のみである。

ここまでAu(III)の抽出能力についてのみ触れてきたが、工業的な精錬プロセスにおいて抽出溶媒には溶媒の物理物性にも要件がある。溶媒は抽出条件における飽和溶解度に基づいて水相へ溶出して減少するため、水溶解度が高いと連続操作が困難になるだけでなく水相の有機汚染を招く。また、安全性の観点から引火点が高いほど望ましい。比重が水相と離れているほど相分離には望ましく、粘性は低いほど操作性がよい。こうした観点から最もバランスに優れていると考えられるのがDBCであり、現在に至るまで最も有力な抽出溶媒である。

Au(III)の抽出溶媒を探索する

04

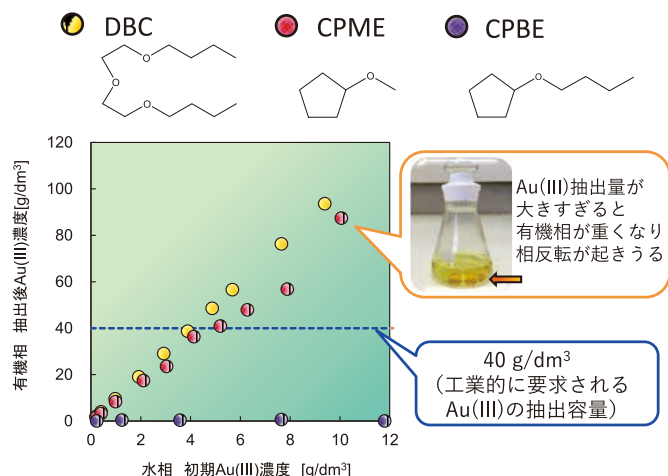
DBCは1970年代にAu(III)の抽出溶媒として採用されて以降、現在に至るまで50年近く金の精錬プロセスに用いられてきた。非常に優れた溶媒ではあるが、完全な溶媒とまでは言い難い。文献によるとDBCの水への溶解度は3 g/Lとされる。したがって、繰り返しのAu(III)精錬プロセスでは水相に溶出した分だけ目減りしていく。ところが、これに置き換わる溶媒開発の研究はそれほど進んでこなかった。錯生成能力に優れた配位子交換型の抽出剤は多様な物質が開発されているが、ここで想定する溶媒和抽出、すなわち無希釈で抽出操作に用いる抽出溶媒の開発研究は世界的に見ても非常に少ない。

筆者らはDBCに置き換わりうるAu(III)への抽出溶媒を2015年頃から開発してきた。基本的な指針として研究対象にしてきたのは中性で化学的に安定な含酸素有機溶媒である。実はアル

コールはAu(III)への極めて高い抽出能力を示す⁸⁾。しかしながら、アルコール類は塩酸濃度が高い条件では水相と著しく混ざり合い、溶媒の損失が大きい。エステルは酸加水分解が起こり、アルデヒドは化学的に不安定である。結果的に筆者らの主たる検討対象はエーテルおよびケトンである。

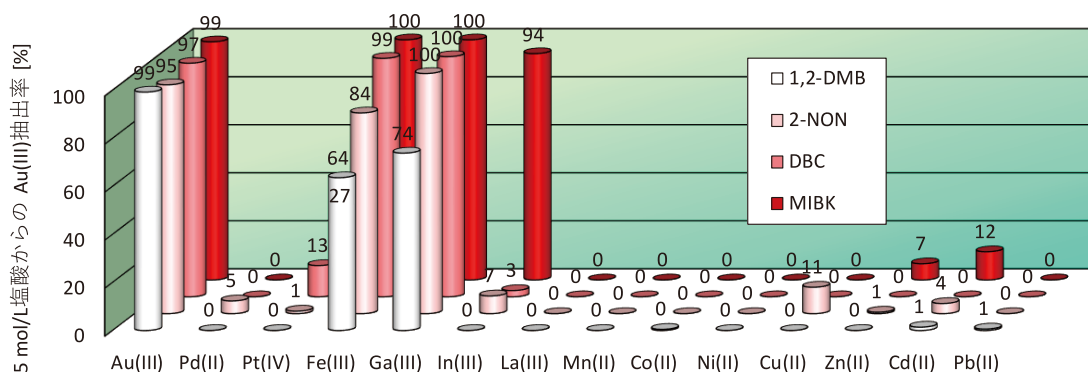
さまざまなエーテルによるAu(III)の抽出を検討している。契機となったのは、別の用途で希釈剤として検討していたシクロペンチルメチルエーテル(CPME)である。CPMEは日本ゼオン株式会社が1000トン規模の生産体制を備えており、ジエチルエーテルなどの汎用的なエーテルよりは水への溶解度が低くて(1.1 wt%)沸点は高く(106 °C)、化学的に安定である。このCPMEでのAu(III)の抽出を検討したところ、抽出能力はDBCに劣るものの5 mol/L塩酸からのAu(III)の抽出率が97%と高い抽出能力を示した⁸⁾。抽出は速く、抽出容量も大きくて工業的な要件とされる40 g/dm³を大きく上回る抽出量を示す(図4、1:10の体積比で実施)。際限がないかのようにAu(III)を抽出するため、抽出相の比重が大きくなり水相と比重の反転が起こるほどである。Au(III)への抽出については申し分のない能力が確認された⁹⁾。しかしながら、CPMEの水への溶解度はDBCよりも高く、さらに引火点は-1 °Cと非常に低い。安全性と連続使用の観点からは既存の溶媒の方が優れている。であれば、炭素鎖を伸ばせば水溶性の低下と引火点の上昇が期待される。そこでシクロペンチルブチルエーテル(CPBE)を合成して抽出試験を行ったところ、Au(III)はほとんど抽出されなかった(図4)。これまでの経験から脂肪族モノエーテルでAu(III)を抽出できる溶媒は数少ない。

芳香族エーテルはフェノール類とハロゲン化アルキルとの反応で様々な誘導体を容易に合成できることから研究対象としやすい。当初、さまざまな芳香族モノエーテルがAu(III)を抽出しうることが示唆されたが、実際にはこれらの物質では抽出されなかった。その後の検討で芳香環のオルト位に2つのエーテル酸素を有した1,2-ジエーテルがAu(III)の抽出能力が高いことが確認された¹⁰⁾。中でも最も抽出能力が高かったのは1,2-ジメトキシベンゼン(1,2-DMB)で、その抽出能力はDBCに匹敵する。



- ・ DBC, CPMEは工業要件となるAu(III)抽出量を満たす
- ・ CPMEより側鎖の炭素鎖が長いCPBEはAu(III)を抽出しない

図4 脂肪族エーテルによるAu(III)抽出のAu(III)濃度依存性



- ・ エーテル・ケトンを用いた溶媒と抽出の金属選択性はおおむね類似する
- ・ これらの溶媒におけるAu(III)抽出率は95%を超える
- ・ Fe(III), Ga(III), In(III)も抽出されるが低濃度塩酸で剥離できる

図5 各種溶媒を用いた5 mol/L塩酸における金属抽出率

ケトン類は全般的に高いAu(III)抽出能力を示す。一連の脂肪族モノケトンによる抽出率の序列はケトンの炭素鎖数の序列と一致し、炭素鎖が短いほど抽出能力が高かった¹¹⁾。中でも好適と考えられる2-ノナン(2-NON、図1)に着目しており、その抽出特性はDBCに競合しうると考えられる。図5に工業的に用いられるDBCおよびMIBK、さらに 新たに見いだされた1,2-DMBおよび2-NONを用いた5 mol/L塩酸における各金属の抽出率を示す。これらのエーテルおよびケトンはいずれもPd(II)およびPt(IV)から選択的にAu(III)を抽出する。また、大半のベースメタルは抽出されず、Au(III)との分離が容易である。例外的に抽出されるのはFe(III)およびGa(III)で、いずれの溶媒でも5 mol/L塩酸において高い抽出率を示す。前述のとおりこれらの金属は1価のモノアニオンである四塩化物錯体(FeCl_4^- , GaCl_4^-)として存在する高濃度塩酸においてのみ抽出されるため、低濃度の塩酸による洗浄操作で逆抽出され、抽出相に残るAu(III)と分離することができる。2-NONに抽出されたAu(III)はシュウ酸によって還元され、定量的に回収できることを確認している。したがって、2-NONはAu(III)の抽出分離に求められる要件を概ね満たした有力な候補化合物の1つである。

さらに、各種の芳香族ケトンについても抽出特性を比較している¹²⁾。アセトフェンをはじめとした様々な芳香族ケトンがAu(III)を抽出し、脂肪族ケトンと同様、側鎖炭素数が少ないもののほど抽出能力が高い。金属選択性や抽出容量もDBCや2-NONに競合する。ただし、側鎖炭素が短い芳香族ケトンは密度が1 g/cm³前後で水の密度と類似し、抽出操作性のうえでは不利である。

様々なエーテル・ケトンによるAu(III)の抽出試験において共通に見出された傾向は、類縁化合物の中では炭素数が短い、すなわち高極性の溶媒ほどAu(III)の抽出能力が高いということである。ところが、高極性溶媒は水相に溶解するため連続操作性に劣る。すなわち、工業的に有用なAu(III)抽出溶媒には相反する物性が要求され、その制約条件下で望ましい溶媒を見出すことが求められる(図6)。



図6 Au(III)抽出溶媒の抽出能力と工業要件は相反する

Au(III)の抽出に好適な溶媒の構造推定

05

溶媒の極性、すなわち親水性／疎水性バランスが抽出溶媒の要件に関わることから、図7にDBCおよび各種のケトンによるAu(III)の抽出率(0.1 mol/L塩酸)と溶媒のlogP値(オクタノール／水 分配係数)との関係を示す。前項でも示されたように、logP値が小さい、すなわち高極性の溶媒ほどAu(III)の抽出率が大きいことがわかる。一方で水相への溶解を低減するためにはlogP値は高くあるべきであり、好適な抽出溶媒は図7において右上の座標となる特性を有するべきである。しかしながら、logP値は溶媒の抽出能力を決定づける唯一の因子ではないため、類似するlogP値のエーテルとケトンでも抽出率には大きな差が生ずることが多い。

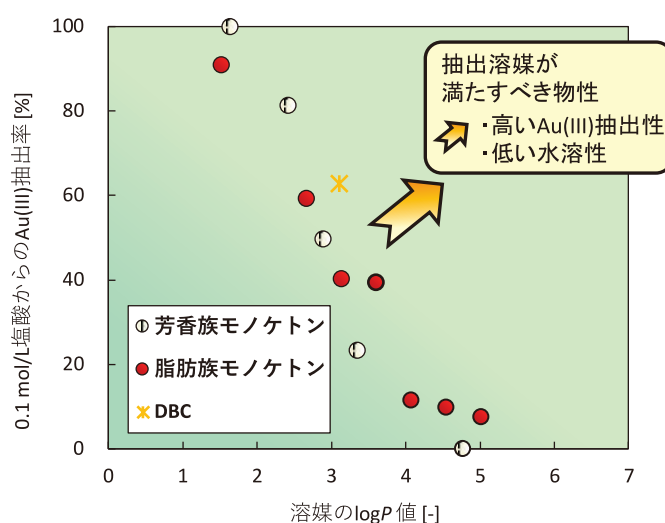


図7 望ましいAu(III)抽出溶媒の物性

そこで筆者らはAu(III)の抽出能力の指標値としてハンセン溶解度パラメータ(HSPs)を導入することを試みた。HSPsは極性項(δ_p)、水素結合項(δ_H)、分散力項(δ_D)の3項からなる溶解度パラメータで、目的物質への良溶媒予測に有効な指標となる。筆者らは溶媒のHSPsと抽出能力の相関を調べるため、各溶媒の5 mol/L塩酸からのAu(III)抽出率80%を閾値として抽出への適否を分類した¹³⁾。ここで、水に混和するような高極性の溶媒は液液抽出に利用できないため不適な溶媒として追加して分類を行った結果、大半の溶媒についてAu(III)抽出への適否を適切に分類できることが示され、抽出に適した溶媒のHSPsの範囲を絞り込めることを見出した(図8)。実際にHSPsから抽出に適すると分類されたジシクロヘキシルケトン(DCHK)がAu(III)の抽出に適する溶媒であることを確認している。同様に塩酸系でのGa(III)抽出に適した溶媒のHSPsの範囲も規定できるほか¹⁴⁾、塩酸系でのAs(III)およびSe(IV)の抽出についても同様の絞り込みが可能であり^{15, 16)}、HSPsを用いた抽出能力の予測の精度はどの金属に対しても90%を超えている。

ただし、HSPsによる溶媒の抽出能力の分類に、一部の溶媒は

適合しない。Au(III)の場合、1,2-DMBは優れた抽出溶媒であるはずにも関わらず、そのHSPsは抽出に適さないと分類される値を取っている。HSPsには抽出に関与すると予想される極性官能基の立体配置が加味されないため、1,2-DMBの剛直な芳香環を介して近接する2つのエーテル酸素が抽出に及ぼす影響を反映できていないと考えられる。

工業的に用いられる溶媒および筆者らが見出した溶媒の物性を表1にまとめる。2-NONはDBCより水溶解度が低く、未測定であるがDCHKの水溶解度も低いと予想される。MIBKおよびCPMEは比較的安価で汎用的な溶媒であるが、水への溶解度がDBCより高く、さらに引火点が低いため安全に利用するために配慮が求められる。1,2-DMBは比較的良好な物性であるが、水溶解度がDBCより高く、また密度が水に近い分相の操作性に劣る。総合的に2-NONは抽出操作に適した物性を備える。2-NONの水溶解度はDBCより小さく、低粘性で水に対する密度差も大きい。引火点も第3石油類に相当する70℃以上で比較的安全に使用できる。2-NONは抽出能力と物性の両面から実用的に有力な候補化合物の1つであると考えられる。2-NONはGa(III)の抽出分離にも有用であり、CIGS太陽電池の廃棄パネルを想定した浸出液に相当するモデル液から選択的にGa(III)を抽出し、逆抽出により濃縮できることを報告している¹⁴⁾。

機械学習でAu(III)の抽出溶媒を探索する

06

前項に示したように各溶媒のAu(III)抽出能力はHSPsのみで説明することは難しい。そこで、機械学習を導入し、溶媒の構造から得られる因子と抽出能力との関係性を統計的に処理してその相関性を見出すこととした。溶媒の分子構造を規定するとオープンソースライブラリであるRDKitより200種以上の物性情報(分子記述子)を得ることができる。それらの記述子と各溶媒によるAu(III)の抽出率との関係性について、データをトレーニングデータ(モデル構築用)とテストデータ(精度評価用)とに分割して各種のモデルで機械学習を行う。記述子の中には抽出能力と無関係なものも多いためそれらを排除し、さらに過学習を避けるために記述子を選抜してモデルを再構築していく。既にテストデータの相関係数が $R^2 = 0.9$ を超える比較的精度の高いモデルを構築できている、その成果について近く論文投稿予定である。現在はさらに予測精度を高めるためのデータ収集と新たな機械学習モデルの構築を進めている(図9)。

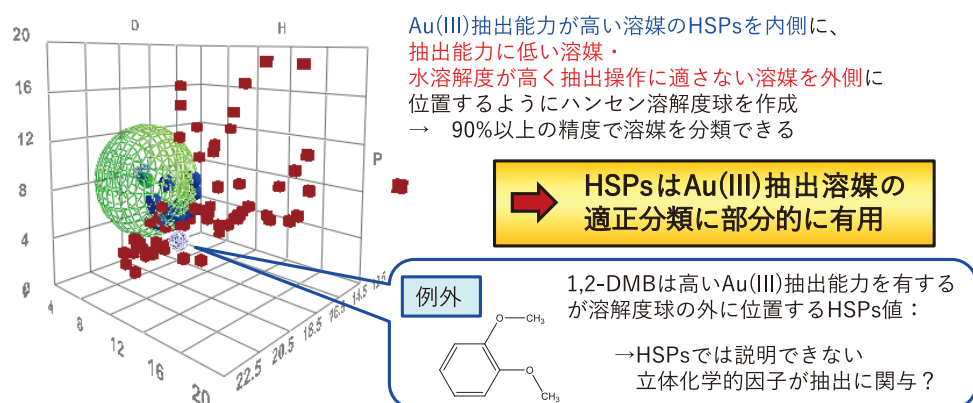


図8 ハンセン溶解度パラメータを用いた抽出能力の予測

表1 各種溶媒の物性値(青字 抽出操作に好適、赤字 抽出操作に不適)

solvent	DBC	MIBK	CPME	1,2-DMB	2-NON	DCHK
モル質量 [g/mol]	218.3	100.2	100.2	138.2	142.2	194.3
水溶解度 [g/dm ³]	3	19.1	11.0	6.7	0.5	-
密度 [g/cm ³]	0.88	0.80	0.86	1.08	0.82	0.95
粘度 [mPa·s]	2.4	0.61	0.55	3.3	1.26	7.9
沸点 [°C]	256	116	106	206	195	316
引火点 [°C]	118	17	-1	87	76	>110
- 未測定						

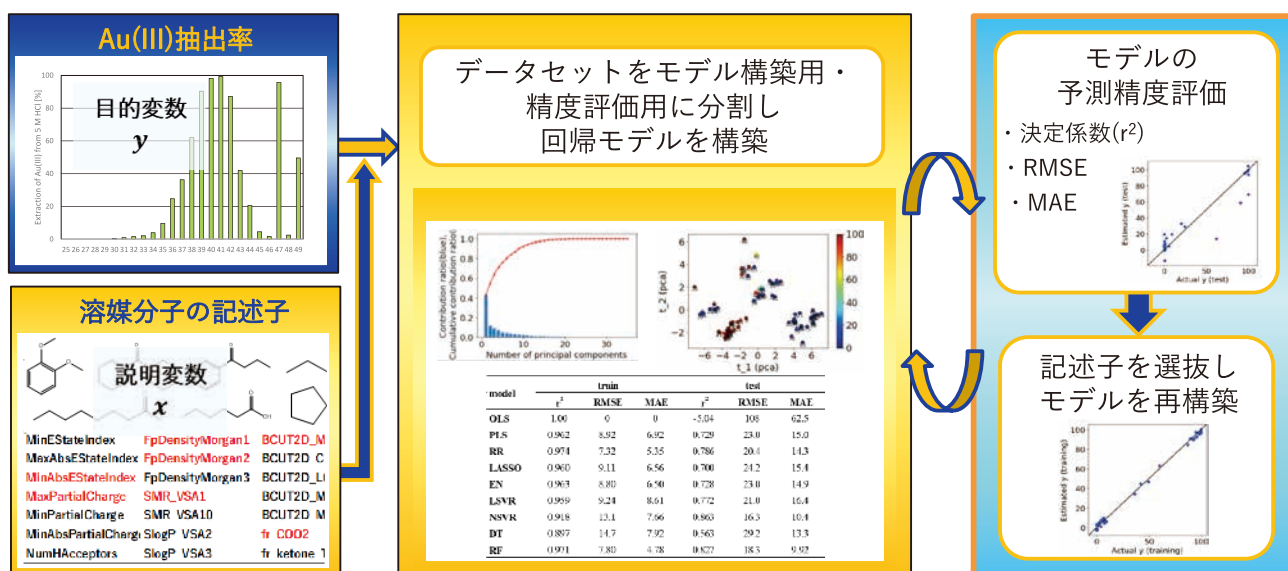


図9 任意の溶媒におけるAu(III)抽出能力を予測するための機械学習モデル構築

おわりに

07

都市鉱山の再資源化が注目され始めてから久しいが、その資源化を推進するには採算性が最重要であり、金はこの観点から戦略的に最も重要な金属である。金の精錬プロセスにおいて塩酸系での溶媒和抽出は高効率で有力な分離法の1つであるが、その抽出溶媒は50年来同じ溶媒が使われてきた。現在用いられるDBCは抽出溶媒として優れるが、本稿で示してきたように同等のAu(III)抽出能力を有した溶媒は複数存在し、物性も加味するとDBCに置き換えて実用化することも考える。筆者らは今後、見出した溶媒を用いた抽出プロセスの事業化を目指したい。

溶媒和抽出と呼ばれるこれらの抽出系は学術的にも発展の余地があると考えている。20世紀前半から知られるこれらの抽出系の研究は過去50年ほぼ進歩していない。抽出分離の分野ではキレート配位子を用いた錯体設計や大環状化合物など、分子設計に魅力のある配位型の抽出剤が注目され、金属と溶媒との相互作用が不明確な溶媒和型の抽出系は見落とされてきた印象を受ける。Bornの式をはじめとする普遍的な理論に加えて¹⁷⁾、近年発展した計算化学、機器分析技術や本稿でも示したケモインフォマティクスを活用することで、Au(III)の溶媒和抽出の本質により迫ることができると期待している。

参考文献

- 環境省 令和2年度における小型家電リサイクル法に基づくリサイクルの実施状況等について：認定事業者による再資源化実績 https://www.env.go.jp/press/press_00452.html
- 原田幸明. 都市鉱山リサイクルの課題と展望 都市鉱山の概要. 化学工学. 2018, 82, 410-413.
- D. F. C. Morris and M. A. Khan. Application of solvent extraction to the refining of precious metals-III: Purification of gold. *Talanta*. 1968, 15, 11, 1301-1305.
- J. E. Barnes and J. D. Edwards. Solvent extraction at Inco's

Acton precious metals refinery. *Chem. Ind.* 1982, 5, 151-155.

- J. O. Marsden and C. I. House. *The chemistry of gold extraction*, 2nd edition. Society for Mining Metallurgy & exploration. 2006.
- 浅野聡, 黒川晴正, 今村正樹. ジブチルカルピトールによる金クロロ錯体の選択的抽出および選択的還元. *J. MMIJ*. 2007, 123, 8, 399-405.
- J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas and G. R. Choppin. *Solvent extraction principles and practice*, revised and expanded, 2nd edition. CRC Press, 2004.
- T. Oshima, N. Ohkubo, I. Fujiwara, T. Horiuchi, T. Koyama, K. Ohe and Y. Baba. Extraction of gold(III) using cyclopentyl methyl ether in hydrochloric acid media. *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 2017, 24, 2, 89-96.
- T. Oshima, T. Koyama and N. Otsuki. A comparative study on the extraction of Au(III) using cyclopentyl methyl ether, dibutyl carbitol, and methyl isobutyl ketone in acidic chloride media. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2021, 39, 5-6, 477-490.
- T. Oshima, K. Matsuzaki, A. Inada and K. Ohe. Extraction of Au(III) using aromatic ethers via ion solvation from acidic chloride media: structural factors that influence extraction. *Sep. Purif. Technol.* 2021, 258, 118008.
- T. Oshima and K. Miyake. Au(III) extraction using ketone compounds with physical properties superior to current commercial extractants. *AIChE J.* 2021, 67, 7, e17214
- T. Oshima, K. Miyake, M. Hashizume and A. Inada. Extraction of Au(III) using aromatic ketones in acidic chloride media. *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 2023, 30, 2, 129-136.
- T. Oshima, Y. Iwakiri and A. Inada. Development of solvents for Au(III) extraction in hydrochloric acid media based on ion solvation with reference to the Hansen solubility parameters: Success of dicyclohexylketone. *Hydrometallurgy*. 2023, 220, 106106.
- M. Hashizume, T. Oshima and A. Inada. Separation of gallium(III) using 2-nonanone based on ion solvation in acidic chloride media. *Sep. Purif. Technol.* 2024, 335, 126156.
- N. Matsuo, K. Ohe, T. Oshima and K. Yoshizuka. Relationship between extraction of arsenic via ion solvation and Hansen solubility parameters of extractants. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2023, 41, 7, 940-957.
- T. Oshima, M. Hashizume, N. Matsuo, Y. Kawaguchi, K. Ohe and A. Inada. A comparative study of extraction of selenium(IV) using various organic solvents in hydrochloric acid media. *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 2024, 31, *in press*.
- 木羽敏泰. 液-液抽出分離(II). *分析化学*. 1970, 19, 11, 1572-1581.

Technology and chemistry on recycling of neodymium magnet – current status and future

東北大学 大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻(准教授)
Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University (Associate Professor)

22

に鉱山会社の収益が悪化、破産するなど、供給網の乱れは頻発している。省資源・代替のための材料開発は、現在も重要な課題であり、また、リサイクル技術の開発は、資源政策の観点から益々重要になっている。

本稿では、希土類金属含有製品の代表格であるネオジウム(Nd)－鉄(Fe)－ボロン(B)系焼結磁石(Nd磁石)のリサイクル技術の研究開発について、現状と展望を述べる。

Nd磁石の製造と廃棄物

02

Nd磁石のリサイクルを考える上では、資源の供給構造^{3, 4)}や希土類金属の製錬法^{5, 6)}を理解することが重要であるが、各所で解説があるのでここでは割愛する。

Nd磁石は、希土類金属含有製品の中で最大の産業規模を有し、工業的に重要なデバイスである。Nd磁石は、1983年に佐川

眞人氏らによって開発されて以来⁷⁾、市場に急速普及した。特に、1997年のハイブリッド自動車の生産開始から、Nd磁石の製造量は急増した。本稿では希土類含有廃棄物の代表例としてNd磁石のリサイクルについて取り上げる。Nd磁石の製造と廃棄物、リサイクルの詳細については、著者らの解説^{3, 4)}だけでなく、優れた解説⁸⁾、成書⁹⁾があるので、そちらも参照されたい。希土類含有廃棄物全体のリサイクル法については解説^{10, 11)}を参照されたい。

Nd磁石の製造のために、現在、日本ではNdなどの希土類金属や希土類合金を中国から輸入し、磁石原料として用いている。それを、Fe、Bなどと混合、熔融・ casting、磁石合金を製造する。磁石メーカーにおいて合金を粉砕して粉末冶金法により磁石焼結体を製造する。

磁石製造工程では、発生源や汚染状態の異なる様々な廃棄物が発生する。例えば、焼結体を切削加工する際に生じる切削屑(スラッジ)など、酸素や炭素による汚染が深刻な廃棄物や、形状検査で規格外となった焼結体スクラップなど、酸素などの汚染

表1 希土類磁石を含む希土類金属のリサイクル方法(一例)³⁾

大分類	中分類	小分類	検討例
1. 素材再生法	湿式法	①フッ化物沈殿法	Lymanら(1993)
		②シュウ酸塩沈殿法	三徳(1987), 住友金属鉱山(1993)
		③硫酸塩晶析分離法	佐藤ら(1997)
		④硝酸塩沈殿法	
		⑤選択浸出法	小山ら(2009) ¹²⁾
	乾式法	⑥化学気相輸送	Adachiら(1992) ¹³⁾ ; Miuraら(2008) ¹⁴⁾
		⑦選択還元蒸留法	Udaら(2000) ¹⁵⁾
		⑧選択塩化法	Uda(2002) ¹⁶⁾ ; Itohら(2009) ¹⁷⁾ ; Mochizukiら(2013) ¹⁸⁾
		⑨熔融塩抽出法	白山, 岡部(2008) ¹⁹⁾ ; Huaら(2014); Abbasalizadehら(2017)
		⑩熔融金属抽出法	Xuら(2000) ²⁰⁾ ; Okabeら(2003) ²¹⁾ ; Chaeら(2014); Mooreら(2015); Akaoliら(2017)
		⑪電気化学的抽出法	Konishiら(2001); 大石ら(2010) ²²⁾ ; Kamimotoら(2017)
		⑫スラグ抽出法	Saitoら(2003); Nakamotoら(2012); 関本ら(2014); 星ら(2014); Abrahamiら(2015); Bianら(2016); Maroufiら(2017)
2. 合金再生法	電解再生法	①電解再生	信越化学工業(2002)
	溶解再生法	②フラックス溶解法	住友モリコープ(1996); 廣田ら(2001); 信越化学工業(2002); Takedaら(2014) ²³⁾
		③電子ビーム溶解法	
		④ゾーンメルティング法	
	脱酸法	⑤水素/Ca還元・脱酸	Asabeら(2001) ²⁴⁾
		⑥Ca・ハライドフラックス脱酸法	Okabeら(2001)
		⑦電気化学的脱酸法	Okabeら(1998)
3. 磁石再生法		①合金再生法	Kimら(2004); Zakotnik(2009); Liら(2014) ²⁵⁾
		②カスケード利用	Machidaら(2003); Itohら(2008) ²⁶⁾ ; Gutfleischら(2013) ²⁷⁾ ; Sheridan(2014) ²⁸⁾

が少ない廃棄物がある。合金原料から最終製品までの歩留まりは低く、6〜7割とされ、大量の廃棄物が発生している。しかし、工程内で発生した廃棄物は高い回収率でリサイクルされている。

一方、市中スクラップからNd磁石は、ほとんど回収されていない。製品からの希土類のリサイクルが進まない主な理由はコストの問題である。しかし、世界的にカーボンニュートラルへの動きが加速している中、ハイブリッド自動車や電気自動車、風力発電機などが急速に普及しており、大型モーター由来の磁石廃棄物が大量に発生するのは間近である。したがって、磁石廃棄物を効率よく回収する社会システム、リサイクル技術の開発が急がれる。

属合金として再生するものである(図2 (b))。

現在、工業的に行われているのは廃棄物を全量、鉱酸で溶解し鉱石処理の過程に戻す湿式法である。固形スクラップやスラッジは、粉碎、焙焼などを経て、酸で溶解させ、鉄を沈殿分離する。得られた溶液から溶媒抽出で希土類を相互分離する。シュウ酸塩を経て酸化物を得るか、フッ酸(HF)を加えフッ化物を得る。それを、熔融塩電解工程に送り、希土類金属を得る。湿式法は、高濃度不純物の除去や希土類の相互分離が確実にできる。しかし、金属状態の希土類だけでなく主成分の鉄も溶解するため、多量の廃液が生成する問題がある。また、天然鉱石原料と一緒に電解するため、再生に要するエネルギー消費が大きい。その結果、現状では、中国など、環境規制が緩くエネルギーコストが低い国外でリサイクルが実施されている。

Nd磁石のリサイクルの現状

03

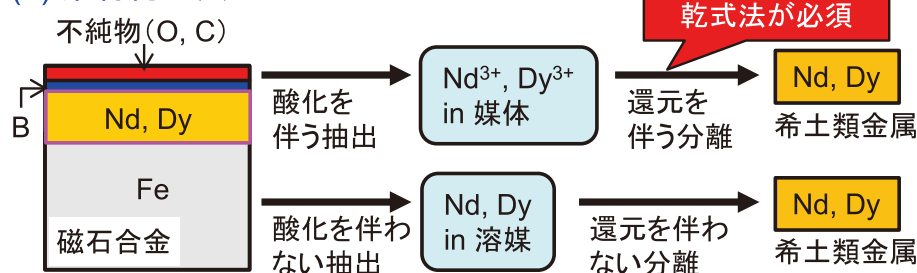
Nd磁石のリサイクル技術の分類を表1^{3, 12-28)}に示す。これらは、(1)希土類製錬の上工程に原料として戻す「素材再生法」、(2)磁石合金の原料へ再生する「合金再生法」、さらに(3)磁気材料としてそのまま利用する「磁石再生法」に大別される。素材再生法は、希土類金属を種々の方法で抽出し、希土類純金属、あるいは希土類金属合金として再生するものである(図2 (a))。また、合金再生法は、不純物の酸素や炭素を除去して精製された希土類金

Nd磁石の乾式リサイクル技術の研究開発

04

Nd磁石のリサイクル技術の研究開発は、初期は特に日本で進展した。現在は、世界中で研究が展開されている。その中で、著者の専門である乾式リサイクル(水溶液を用いない、高温での化学反応によるリサイクル法)の分野で重要かつ代表的な研究について述べる。

(a) 素材再生法



(b) 合金再生法

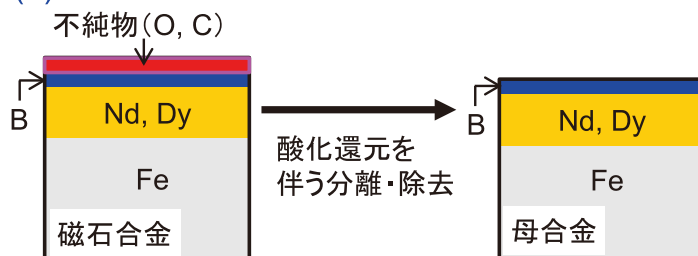
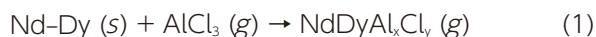


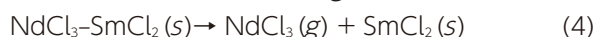
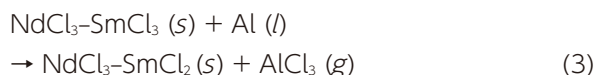
図2 ネオジム磁石の乾式リサイクルにおける(a) 素材再生法と(b) 合金再生法の概略

Adachiらは、化学気相輸送法と名付けられた新しい分離・回収法を開発した(表1の1-⑥)¹³⁾。この方法では、まずNd磁石合金スクラップに塩化アルミニウム(AlCl_3)の蒸気を高温で作用させ、希土類を含む蒸気圧の高い錯体を合成する(式1)。その後、それぞれの錯体の蒸気圧の差を利用して各成分を分離・回収する(式2)。



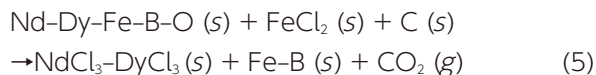
希土類化合物は化学的性質が非常に似ているため相互分離が容易でない。本法は、比較的単純な方法で相互分離能を向上させた意味で画期的である。

Udaらは、希土類の塩化物やヨウ化物の酸化数の違いによる蒸気圧の差を利用する選択還元蒸留法を開発した(表1の1-⑦)¹⁵⁾。この方法では、塩化ネオジム(NdCl_3)と塩化サマリウム(SmCl_3)の希土類ハライド混合物に還元剤としてアルミニウム(Al)を作用させ、 SmCl_3 を選択的に還元する(式3)。その後、それぞれの成分の蒸気圧の差を利用して分離・回収する(式4)。



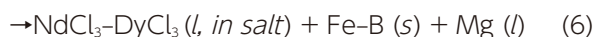
蒸気圧の差を上手く利用する点は化学気相輸送法と同じであるが、希土類ハライドの蒸気圧が2価(RECl_2)と3価(RECl_3)で大きく異なることに着目し、分離効率を飛躍的に高めた点で革新的である。希土類金属の相互分離に対して、工業的に実施されている溶媒抽出法では数十から数百段のプロセスが必要である。一方で、本法を用いると1～数段のプロセスで効率よく希土類の相互分離ができる可能性が示されている。

Udaは、塩化鉄(FeCl_2)を塩化剤として利用し、高温の炭素共存下で磁石スラッジ中の希土類を選択的に塩化して分離・回収する選択塩化法を考案した(表1の1-⑧、式5)¹⁶⁾。



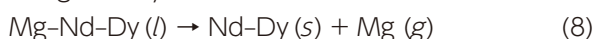
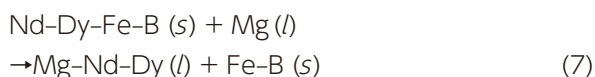
本法は、原理的には水と炭素のみが消費される塩素循環型のリサイクルプロセスの構築が可能と主張されている¹⁶⁾。さらに、副生成物は CO_2 、 H_2 、鉄合金であり人体に無害である。希土類塩化物を酸化して得られる希土類酸化物は、酸化物電解の原料として利用できる。

白山らは、Nd磁石を塩化マグネシウム(MgCl_2)やヨウ化亜鉛(ZnI_2)などのハライド系溶融塩に浸漬することで、希土類金属を選択的に塩化あるいはヨウ化して溶融塩中に浸出・分離する溶融塩抽出法を提案した(表1の1-⑨、式6)¹⁹⁾。



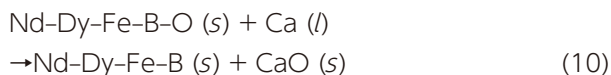
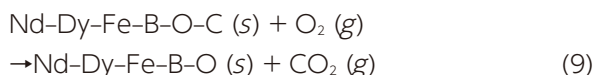
本プロセスは反応生成物が希土類金属のハライドであるため、各化合物の蒸気圧の差を利用して希土類化合物と抽出媒体の分離だけでなく、希土類化合物同士の分離も可能である。また、多量かつ複雑形状のスクラップの処理にも適しているため、電動車用モーターのリサイクルへ応用できる可能性がある。

Xuら²⁰⁾、Okabeら²¹⁾はNd磁石を溶融マグネシウム(Mg)や溶融銀(Ag)に浸漬することで、金属Ndを酸化させずに抽出する溶融金属抽出法を開発した(表1の1-⑩、式7)。さらに、得られた合金からMgを蒸発除去することで、希土類金属が得られる(式8)。



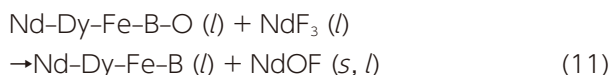
この方法は、抽出剤であるMgやAgについてもスクラップ材を利用できることが特筆すべき点である。Nd磁石やMgなどのスクラップ同士をうまく組み合わせることにより、有価な希土類金属を効率よく分離・回収する新技術の開発は今後の発展が期待される。

Asabeら²⁴⁾は、Nd磁石スラッジを酸化脱炭(式9)した後、金属カルシウム(Ca)で還元・脱炭(式10)する方法を提案している(表1の2-⑤)。



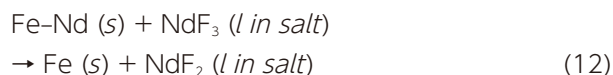
一般的にスラッジから炭素のみを除去することは容易でないため、本法は工業的な実効性が高いと考えられる。

Takedaら²³⁾は、廃Nd磁石合金を溶融フッ化物に浸漬させ、含有希土類酸化物を酸化フッ化物として除去する方法を検討している(表1の2-②、式11)。



酸化物を除去して精製された合金は、磁石の母合金として利用する。また、フッ化物に抽出された希土類酸化物は、溶融塩電解により希土類金属として再生する。本法は、比較的単純であり、磁石合金を酸化させずに再生するためエネルギー消費が少なく、工業的な実行性が高い。廃棄物を製錬工程の上工程へ戻さない、循環経路の短いリサイクル法として今後の発展が期待される。

Yangら²⁹⁾は、溶融塩化物中でネオジムが3価のイオン(Nd^{3+})だけでなく2価のイオン(Nd^{2+})も形成することを利用して、Fe-Nd合金からNdを抽出する方法を検討した(式12)。



さらに、生成したNdF₂が不均化反応(式13)を起こすことを利用して、金属ネオジウムを回収するプロセスを提案している。



生成するネオジウムが微粉末なため、酸化を避けた回収が容易でないようだが、ネオジウムイオンの性質を巧みに利用した方法として注目される。

上述した研究は、あくまで実験室規模の研究であり、現実のリサイクルは、湿式法を主体としている。しかし、日本のように環境規制が厳しく廃液を極力排出しないプロセスが必要な場合や、社会システムが上手く利用でき、まとまった量の均一なスクラップが多量に手に入る場合は、本稿で紹介したような乾式法が優位になる可能性がある。

おわりに

05

日本人によるNd磁石の発明と産業化は、日本における希土類金属素材関連産業の飛躍的な発展を導いた。しかし、近年、原料コストや環境コストなどの経済的な理由から希土類金属やその合金の生産拠点は中国に移っている。希土類資源の多くを中国に依存し、輸入素材からハイテク製品を製造して世界各地に輸出している日本にとって、希土類の資源セキュリティの強化は継続課題であった。さらに、世界的なカーボンニュートラルへの動きによって、希土類金属のリサイクルは資源・環境政策の観点から益々重要な課題になっている。基礎から応用に至る広い分野で、今後一層の研究開発の進展が望まれる。

参考文献

1. 白山栄, 岡部徹. レアアースの現状とリサイクル技術 (特集 自動車を取巻く資源・エネルギー問題). 自動車技術. 2011, 65, 11, 87-94.
2. 工業レアメタル Annual Review. No. 139, アルム出版社, 2023, 34-36 他.
3. 竹田修, 岡部徹. 希土類供給の現状と課題 (特集 自動車の電動化・電子化を支える磁性材料; 資源問題). 工業材料, 2018, 66, 8, 58-63.
4. O. Takeda and T. H. Okabe. Current Status on Resource and Recycling Technology for Rare Earths. Metall. Mater. Trans. E. 2014, 1A, 160-173.
5. 竹田修, 中村英次, 佐藤譲. レアメタル便覧 Vol. I, 丸善出版, 2011, 217-230.
6. O. Takeda, T. Uda and T. H. Okabe. Treatise on Process Metallurgy. Vol. 3, Elsevier Inc., 2014, 995-1069.
7. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and M. Matsuura. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited). J. Appl. Phys. 1984, 55, 6, 2083-2087.
8. 町田憲一. 希土類磁石材料のエコマテリアル化. 金属. 2004, 74, 4, 45-51.
9. 中村英次. レアメタルの代替材料とリサイクル. シーエムシー出版, 2006, 296-304.
10. M. Tanaka, T. Oki, K. Koyama, H. Narita, and T. Oishi. Recycling of Rare Earths from Scrap. Handb. Phys. Chem. Rare Earths, 2013, 43, 159-211.
11. K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. V. Gerven, Y. Yang, A. Walton and M. Buchert. Recycling of rare earths: a critical review. J. Clean. Prod. 2013, 51, 1-22.
12. 小山和也, 北島明子, 田中幹也. ネオジウム磁石からの希土類元素の選択浸出. 希土類. 2009, 54, 36-37.
13. G. Adachi, K. Murase, K. Shinozaki and K. Machida. Mutual separation characteristics for lanthanoid elements via gas phase complexes with alkaline chlorides. Chem. Lett. 1992, 21, 4, 511-514.
14. K. Miura, M. Itoh, and K. Machida. Extraction and recovery characteristics of Fe element from Nd-Fe-B sintered magnet powder scrap by carbonylation. J. Alloys Compd. 2008, 466, 228-232.
15. T. Uda, K. T. Jacob and M. Hirasawa. Technique for enhanced rare earth separation. Science. 2000, 289, 5488, 2326-2329.
16. T. Uda. Recovery of rare earths from magnet sludge by FeCl₂. Mater. Trans. 2002, 43, 1, 55-62.
17. M. Itoh, K. Miura and K. Machida. Novel rare earth recovery process on Nd-Fe-B magnet scrap by selective chlorination using NH₄Cl. J. Alloys Compd. 2009, 477, 484-487.
18. Y. Mochizuki, N. Tsubouchi and K. Sugawara. Selective Recovery of Rare Earth Elements from Dy containing NdFeB Magnets by Chlorination. ACS Sustain. Chem. Eng. 2013, 1, 655-662.
19. 白山栄, 岡部徹. 資源・素材学会平成20年度春季大会講演集 (2) 素材編 (東京, 2008-3-27/28, 資源・素材学会), 69-70.
20. Y. Xu, L. S. Chumbley and F. C. Laabs. Liquid metal extraction of Nd from NdFeB magnet scrap. J. Mater. Res. 2000, 15, 11, 2296-2304.
21. T. H. Okabe, O. Takeda, K. Fukuda and Y. Umetsu. Direct extraction and recovery of neodymium metal from magnet scrap. Mater. Trans. 2003, 44, 4, 798-801.
22. 大石哲雄, 小西和, 野平俊之, 田中幹也, 碓井建夫. 溶融塩電解と合金隔膜を用いた希土類金属の分離回収プロセス. 化学工学論文集. 2010, 36, 299-303.
23. O. Takeda, K. Nakano and Y. Sato. Recycling of rare earth magnet waste by removing rare earth oxide with molten fluoride. Mater. Trans. 2014, 55, 2, 334-341.
24. K. Asabe, A. Saguchi, W. Takahashi, R. O. Suzuki and K. Ono. Recycling of rare earth magnet scraps: Part I carbon removal by high temperature oxidation. Mater. Trans. 2001, 42, 12, 2487-2491.
25. C. Li, W. Liu, M. Yue, Y. Liu, D. Zhang and T. Zuo. Waste Nd-Fe-B Sintered Magnet Recycling by Doping With Rare Earth Rich Alloys. IEEE Trans. Magn. 2014, 50, 2105403.
26. M. Itoh, K. Nishiyama, F. Shogano, T. Murota, K. Yamamoto, M. Sasada and K. Machida. Recycle of rare earth sintered magnet powder scraps as electromagnetic wave absorbers in gigahertz

- range. *J. Alloys Compd.* 2008, 451, 507-509.
27. O. Gutfleisch, K. Güth, T. G. Woodcock and L. Schultz. Recycling used Nd-Fe-B sintered magnets via a hydrogen-based route to produce anisotropic, resin bonded magnets. *Adv. Energ. Mater.* 2013, 3, 2, 151-155.
28. R. S. Sheridan, A. J. Williams, I. R. Harris and A. Walton, Improved HDDR processing route for production of anisotropic powder from sintered NdFeB type magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* 2014, 350, 114-118.
29. Y. Yang, Y. Qin, T. Wang, Y. Zhang, T. Shi, J. Li, H. Xu, Z. Xia, H. Sun and Z. Zhao. Separation of neodymium from FeNd alloy and the preparation of porous iron alloy by chemical dealloying in molten chlorides: Application to the recovery of NdFeB wastes. *Sep. Pure. Tech.* 2023, 311, 123185.

キーワード解説

都市鉱山

都市で廃棄された家電製品などに含まれる有価な金属資源（貴金属など）を鉱山に見立て、金属資源を回収して再利用すること。

日本の都市鉱山は、世界有数の資源大国に匹敵する規模になっている。

東京2020オリンピック・パラリンピック競技大会では、都市鉱山から回収した金属資源が金・銀・銅メダルの原料として使用された。

高純度無機化合物 Primepure[®]

高感度
分析

独自
製造法

精製
技術



関東化学 高純度無機

検索



スペック例 (塩化アンモニウム, 99.9995%)

検査項目	単位	規格値
純度 (滴定法)	%	99.5 以上
純度 (差数法)	%	99.9995 以上
水溶状		試験適合
pH(50 g/L, 25℃)		4.5 ~ 5.5
硝酸塩		試験適合
リン酸塩 (PO ₄)	ppm	2 以下
硫酸塩 (SO ₄)	%	0.001 以下
リチウム (Li)	ppm	0.05 以下
ナトリウム (Na)	ppm	0.1 以下
カリウム (K)	ppm	0.1 以下

検査項目	単位	規格値
ルビジウム (Rb)	ppm	0.01 以下
セシウム (Cs)	ppm	0.01 以下
銅 (Cu)	ppm	0.01 以下
銀 (Ag)	ppm	0.01 以下
マグネシウム (Mg)	ppm	0.01 以下
カルシウム (Ca)	ppm	0.01 以下
ストロンチウム (Sr)	ppm	0.01 以下
バリウム (Ba)	ppm	0.01 以下
亜鉛 (Zn)	ppm	0.05 以下
カドミウム (Cd)	ppm	0.01 以下

検査項目	単位	規格値
水銀 (Hg)	ppm	0.01 以下
ほう素 (B)	ppm	0.05 以下
アルミニウム (Al)	ppm	0.05 以下
ガリウム (Ga)	ppm	0.01 以下
インジウム (In)	ppm	0.01 以下
チタン (Ti)	ppm	0.05 以下
ジルコニウム (Zr)	ppm	0.01 以下
ゲルマニウム (Ge)	ppm	0.05 以下
すず (Sn)	ppm	0.01 以下
鉛 (Pb)	ppm	0.01 以下

検査項目	単位	規格値
砒素 (As)	ppm	0.05 以下
アンチモン (Sb)	ppm	0.01 以下
ビスマス (Bi)	ppm	0.01 以下
クロム (Cr)	ppm	0.01 以下
モリブデン (Mo)	ppm	0.01 以下
マンガン (Mn)	ppm	0.01 以下
鉄 (Fe)	ppm	0.05 以下
コバルト (Co)	ppm	0.01 以下
ロジウム (Rh)	ppm	0.01 以下
ニッケル (Ni)	ppm	0.01 以下

当社HPでは、ケミカルタイムス最新号、バックナンバーを公開しております。

ケミカルタイムス URL

<https://www.kanto.co.jp/times.html>

関東化学 URL

<https://www.kanto.co.jp/>

2次元バーコードはこちらです ▶▶▶



※無断転載および複製を禁じます。

 関東化学株式会社

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
室町東三井ビルディング

電話(03)6214-1090 FAX(03)3241-1047

E-mail : chemiti-info@kanto.co.jp 編集責任者：菅 孝剛

2024年7月発行