

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mium(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内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、資源の困り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ルが謳われている。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碎や分級などをいう。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

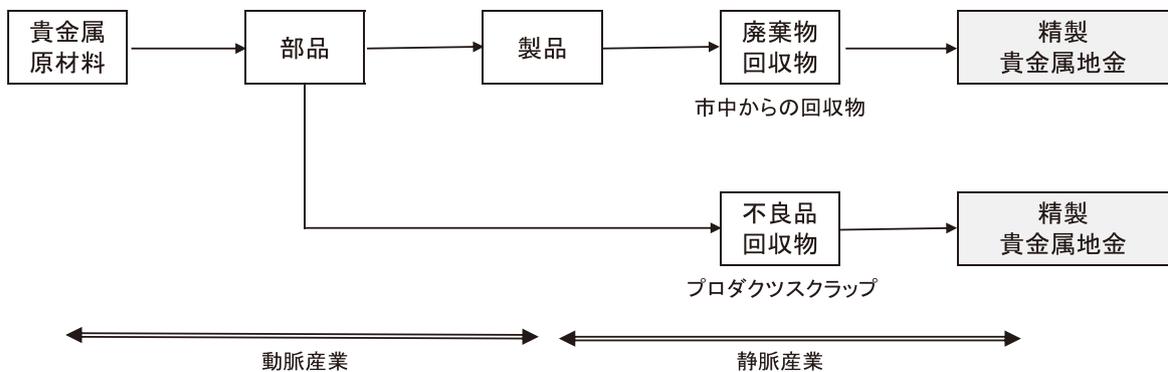


図1 貴金属回収物の概念フロー

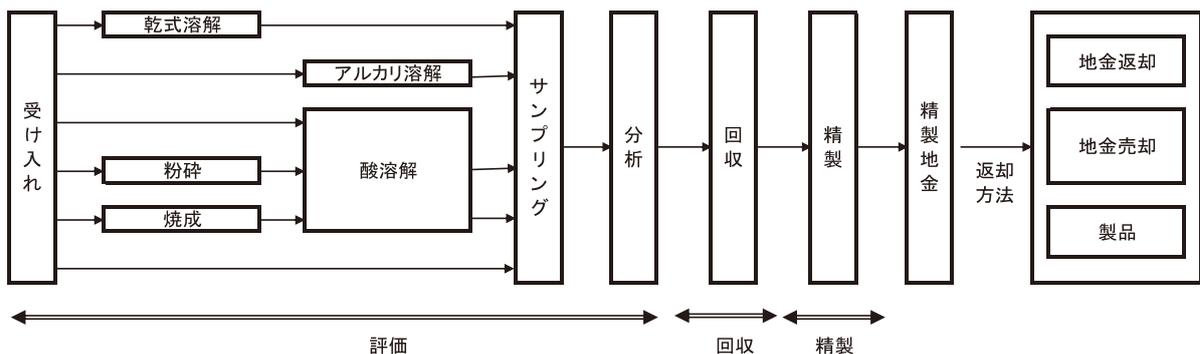


図2 回収物の受け入れから地金返却までのフロー

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用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

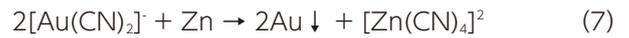
水溶液からの貴金属の回収は、イオン交換樹脂や活性炭による吸着、電解採取、セメンテーション(金属置換法)、溶媒抽出法などが用いられる。どの手法を用いるかは、そこに含まれる貴金属の種類、濃度および共存元素や液性によって異なる。多くの場合、貴金属含有濃度によって使い分ける。表3に、水溶液に含まれる貴金属濃度に対して適用される回収方法の一例を示す。

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ことが多い。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に適用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

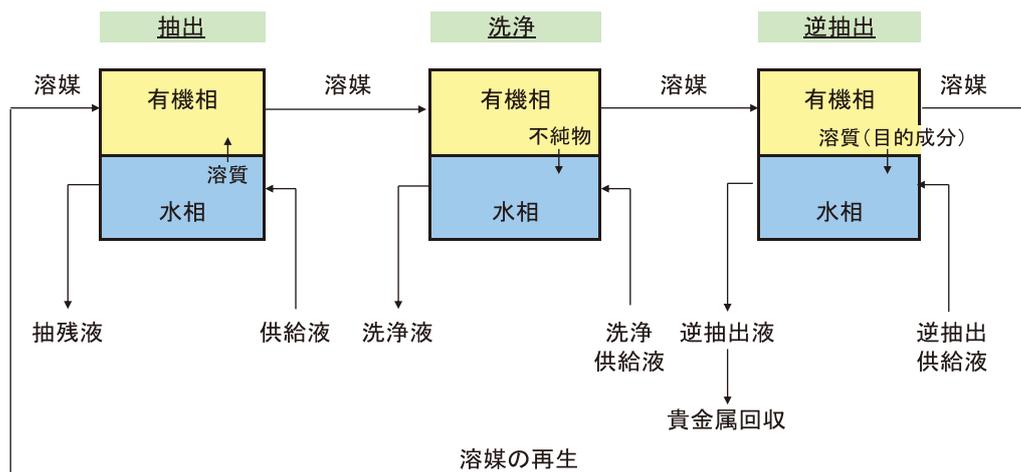


図3 溶媒抽出の基本プロセス

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られる。

参考文献

1. 芝田隼次, 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. 溶媒抽出法的基本的プロセス. 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

07

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