

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)、オスミウム(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。

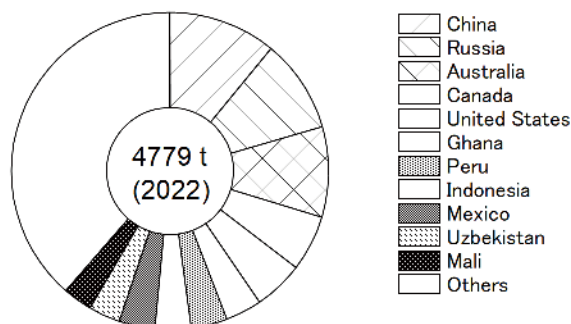


図1 2022年の世界の金生産量⁴⁾

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

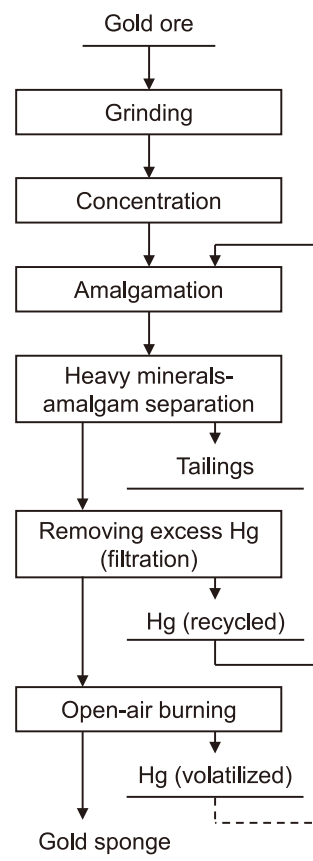


図2 アマルガム法による金抽出のプロセスフロー¹²⁾

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}。

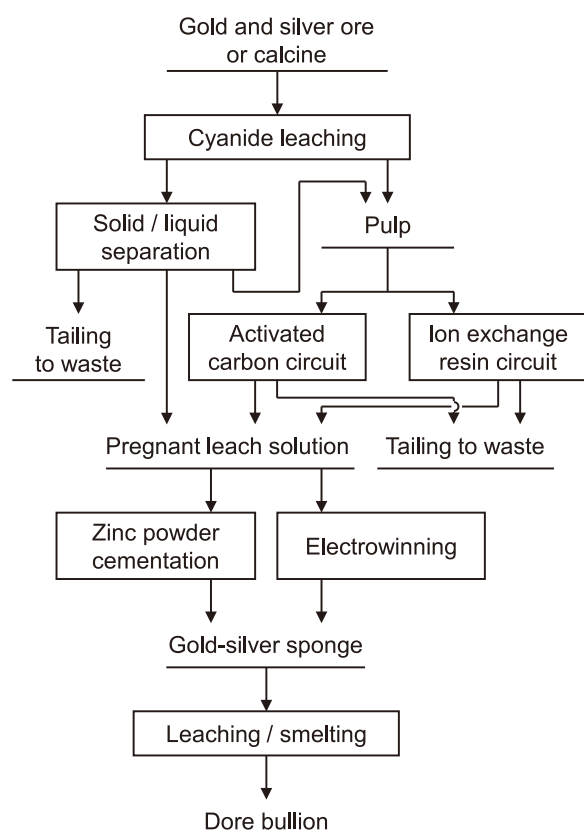
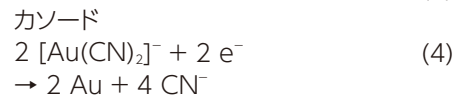
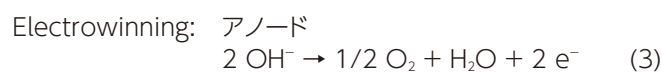
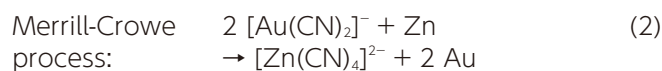
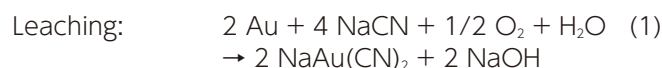


図3 シアン化法による金抽出のプロセスフロー¹⁶⁾

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⁾。

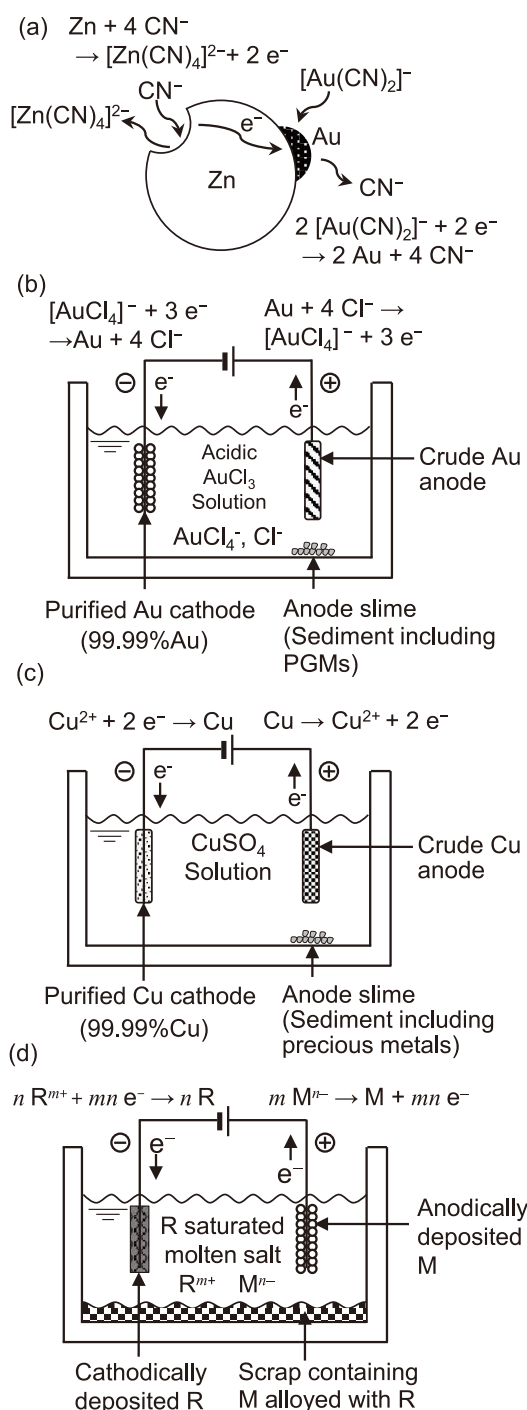


図4 (a)セメンテーションプロセス (Merrill-Crowe process), (b)金の電解精製 (Wohlwill process), (c)銅の電解精製, (d)アノード電析法。Adapted with permission from Ref.¹⁾

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(NH₂)₂) を用いてAuを溶解する方法が研究されてきた。CS(NH₂)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(NH₂)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(NH₂)₂によるAuの溶解反応式を示す。



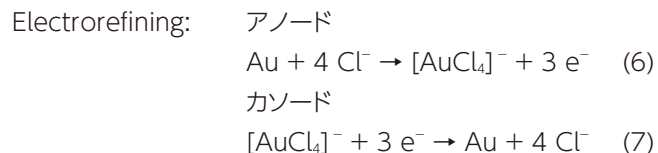
CS(NH₂)₂を用いたAuの溶解では、酸性下で行われることに加えて酸化剤が必要であり、酸としては硫酸 (H₂SO₄) が、酸化剤としては鉄の三価カチオン (Fe³⁺) が効果的であることが確認されている。このような背景から、Fe³⁺を含む硫酸酸性チオ尿素溶液による金鉱石の浸出が工業的に有望に思われたが、実際にはCS(NH₂)₂の消費量が大きいため、Auが溶けにくい鉱石を処理するような場合を除いて、シアン化法に比べて経済性が低いと考えられている¹⁸⁾。

CS(NH₂)₂以外にも、チオ硫酸イオン (S₂O₃²⁻) を含むアルカリ性の溶液を用いるプロセス、Dibromodimethyl hydantoin (Br₂(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 (AuBr₃) を生成するプロセス、ヨウ化プロセス、臭化銅 (CuBr₂) 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) (AuCl₃) 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、アノード電極に製造後、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。

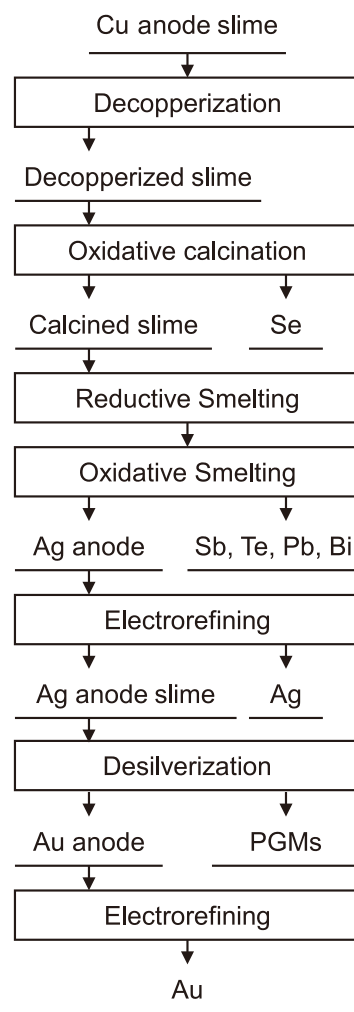


図5 Cu製錬において生じるアノードスライムからのAuの回収プロセスフロー²⁰⁾

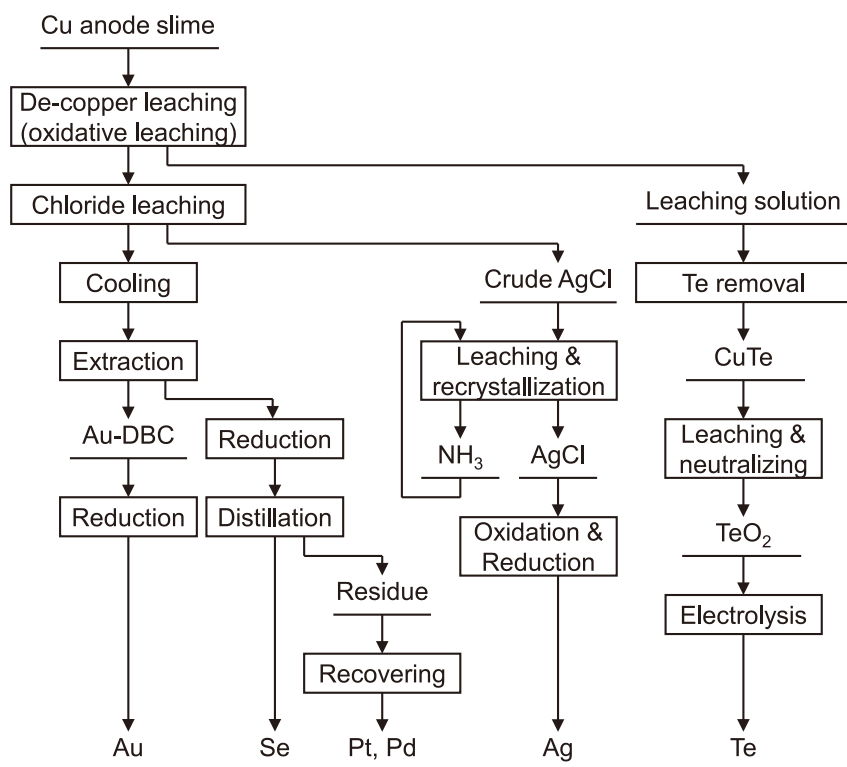


図6 ホフマンプロセス (Hoffman process) のプロセスフロー²²⁾

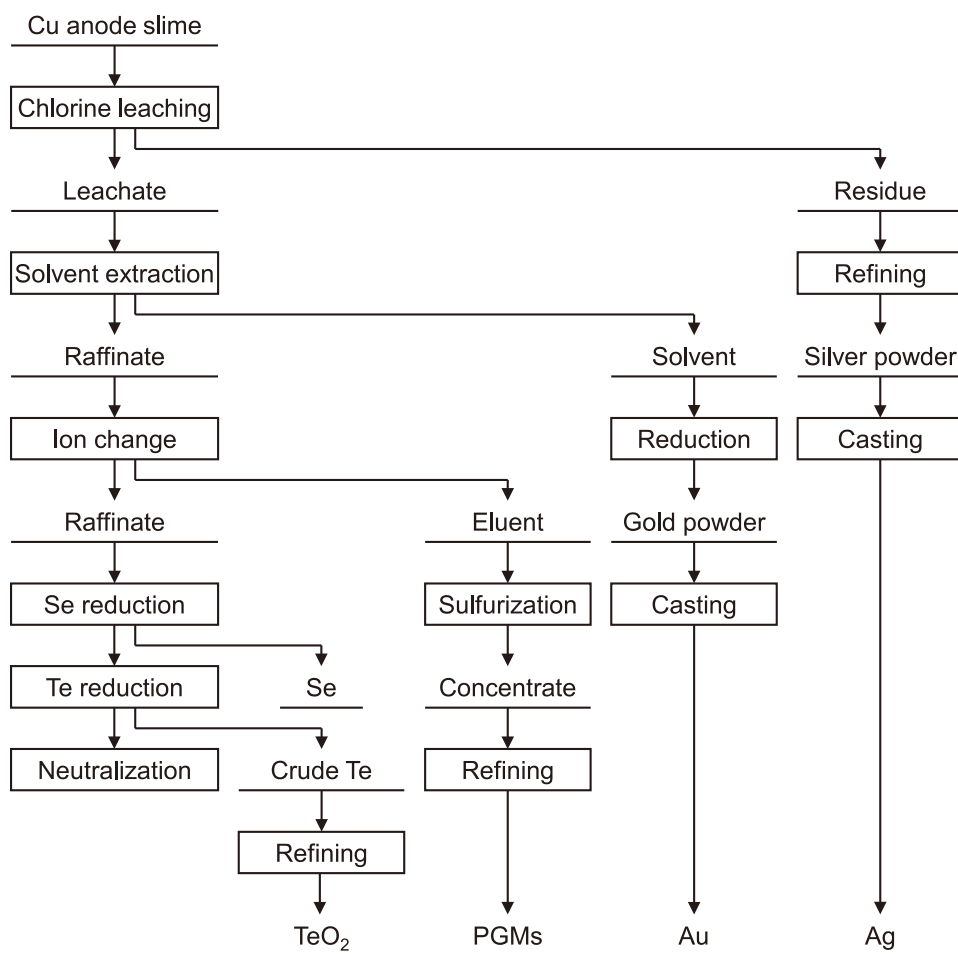


図7 Cu製錬において生じるアノードスライムからのAuの新しい回収プロセスフロー²⁰⁾

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、

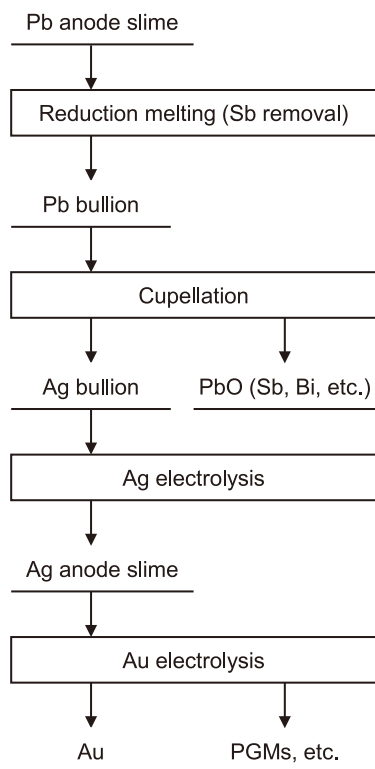


図8 Pb製錬において生じるアノードスライムからのAuの回収プロセスフロー⁹⁾

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。

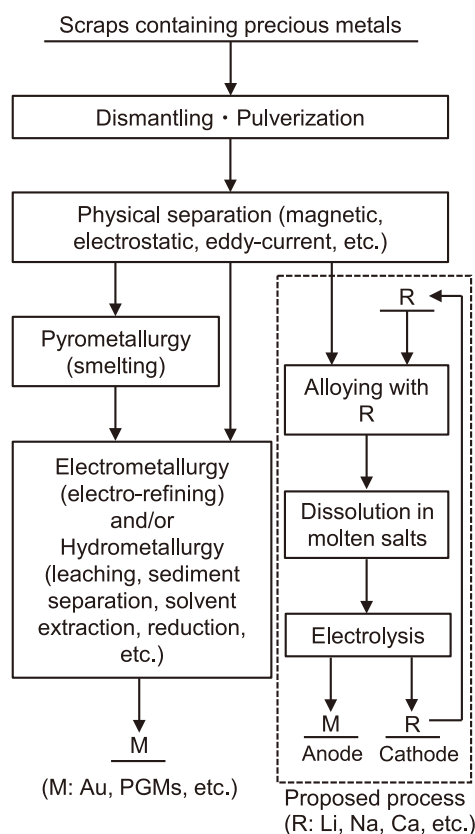


図9 従来の貴金属含有スクラップからのリサイクルプロセスフローと最近筆者らが開発した新規プロセスフロー(点線囲い内)。MはAuやPGMsなどの貴金属、RはLi、Na、Caなどの活性金属。Reprinted with permission from Ref.¹⁾

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。

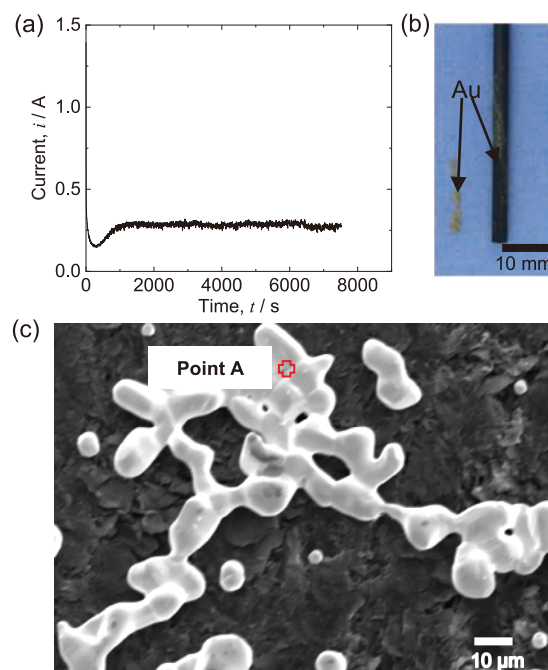


図10 グラファイト電極上へのAuのアノード析出。(a)定電位電解中の電流値、(b)電解後の炭素電極表面の写真、(c)電解後の炭素電極表面のSEM像。黒鉛棒の電位は0.6 V vs Na (l) / Na⁺に設定し、1023 K (750 °C)の動作温度で2時間電解した。This figure is adopted from Ref²⁴⁾.

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

の優れた電氣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.