

貴金属リサイクルの動向

奥田 晃彦

「環境資源工学」第70巻 第1号（通巻第243号）別刷

2023年6月

貴金属リサイクルの動向

奥田 晃彦*

田中貴金属工業株式会社

Trends in Precious Metal Recycling

Akihiko OKUDA*

Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.

1. 緒 言

いま世の中では、SDGs を取り込みつつ脱炭素社会に向けた活動が促進されている。地政学上リスクを踏まえ、食料やエネルギーや金属の資源の確保とともに、省エネやリサイクルの取り組みも重要課題とされている。

貴金属は、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、リサイクルの重要性が謳われている。金、銀のリサイクルであれば、スマートホンおよび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。このように一次資源を持たない日本国内では、電子機器類だけでなく、あらゆるものからの貴金属をリサイクル¹することは重要であり、資源の有効活用の観点から不可欠なこととされている。

一方で、脱炭素や環境にやさしい貴金属の工業的リサイクルが望まれている。新たな抽出剤や吸着剤、さらには革新的な要素技術によってリサイクルプロセスは大きく変わるものと思われ、常に基礎から応用まで発展的な研究開発が行われている。

本報告では、貴金属リサイクリングの現況と動向について概要を述べる。

2. 貴金属の論文調査について

初めに、貴金属のリサイクルに関する研究開発の取り

(貴金属+金+白金+プラチナ+パラジウム+ルテニウム+ロジウム+イリジウム)/CW*
(リサイクル+リサイクリング+回収+精製)/TI)* 2018年からの検索

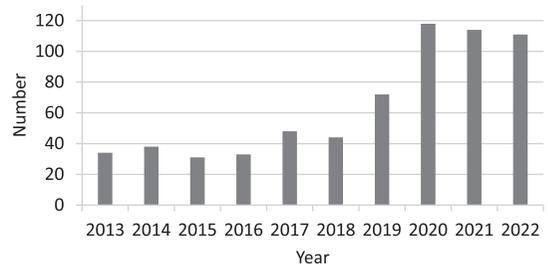


Fig. 1 Search results of JDream III (database) by title for precious metals and recycling (for the last 10 years).

組みとして、JDreamIII のデータベースから直近 10 年間のタイトルからの文献検索を行った。検索後の出現数の結果を Fig. 1 に示す。尚、キーワード並びに検索式の用い方により結果が異なるが、本報告では、表記の検索式にて推移を相対的に評価することとした。検索の結果から、文献数は 2016 年より微増の傾向、2019 年より大幅な増加が認められた。元素別に見た場合の結果からは、Au, Pd に関する文献の増加度比率が大きい。文献数が増加した明確な理由は不明であるが、貴金属のリサイクルに関する有用性とともに、貴金属価格の高騰による工業的利用価値が研究促進につながったものと考えられる。Fig. 2 に Au, Pt, Pd の地金価格の推移を示す。長期的に見た場合、全ての地金価格は上昇傾向にあるが、特に Au, Pd に関しては 2018 年以降その傾向が著しく、効率の高い分離、回収とともに仕掛かり期間が短縮できる要素技術や回収精製プロセスの研究促進の一因となっているものと思われる。

次項にて、貴金属のリサイクルプロセスにおいて、現状の課題について述べる。

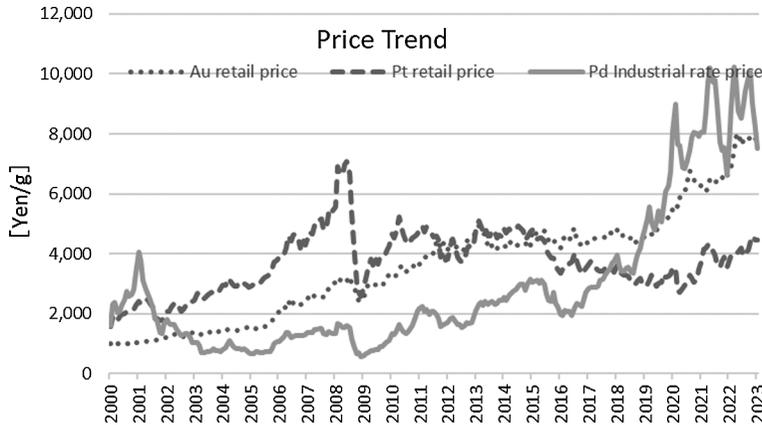


Fig. 2 Price trends of Au, Pt, Pd.

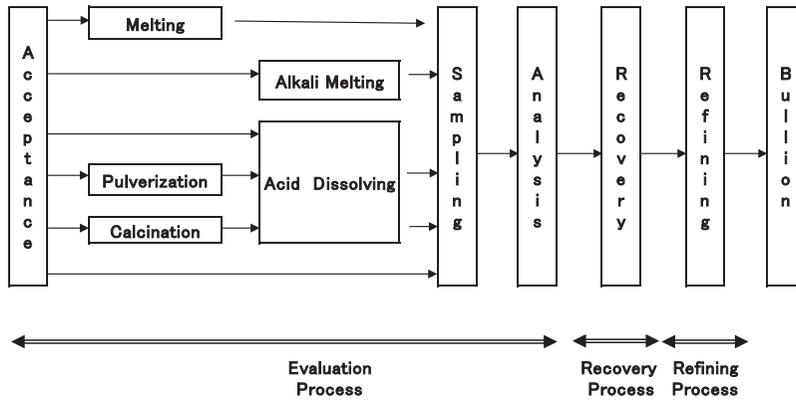


Fig. 3 Flow of precious metals from acceptance to refining.

3. 貴金属のリサイクルの流れ

Fig. 3に、貴金属の受け入れから精製までのフローを示す。大きな流れとして、評価、回収、精製との工程からなる。評価とは、回収物に含まれる貴金属の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等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等から貴金属を抽出しやすくするための粉碎などをいう。また、異種金属が一つの回収物の中に偏在、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、あるいは酸化成分やセラミック成分が混在する場合、銅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もある。いずれの場合も、正確な地金評価を行うための大切な手段としている。

4. 貴金属の溶解

貴金属の分離回収を行うにあたり、多くの場合湿式工程を経たのち精製を行う。液化の方法は、塩酸や硝酸の鉱酸あるいはシアン化アルカリによる溶解が用いられる。また、Auを溶かす代表的な溶解液として王水がある。王水の組成は一硝三塩と呼ばれ、硝酸1に対して塩酸3との混合物として知られているが、実際には式(1)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溶解することが多い。



また、白金族金属含む回収物の溶解では王水を用いず、式(2)のように塩酸—塩素による溶解も行われる。

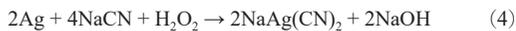


Table 1 Typical methods of separation, recovery and refining for precious metal

Methods	Recovery	Separation	Purification
Precipitation	○	○	○
Electrolytic precipitation	○	○	○
Cementation	○	○	—
Treatment with ion exchange resin	○	○	○
Adsorption with activated carbon	○	—	—
Solvent extraction	—	○	○
Oxidative distillation	—	○	○

王水による溶解は、容易に行えるが NOx 等排ガス処理とともに、排水中の NOx 対応も必要なことから、王水を用いない方法が検討されている。一例として、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効率良く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²。

酸による溶解方法では貴金属だけでなく他の金属も溶解することから、貴金属だけを選択的に溶解する青化法も用いられる。例えば、母材上に Au や Ag がめっきあるいは蒸着されたものであれば、式 (3)、(4) のようなシアン化ナトリウムによる溶解により 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台材が有価物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³。一方で、シアンは毒性が強いことから、バイオリッチングによる貴金属の回収プロセスの検討も行われている⁴。

5. 貴金属の回収精製

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、処理量を鑑みた上、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方法および回収方法が決定される。評価後、回収された貴金属は、精製工程に移行するが、単一な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。Table 1 に代表的な回収精製の手法を

示す。現在でも表中に記された手法を用いて、貴金属のリサイクルがなされているが、近年新しい手法が検討されている⁵。

貴金属の分離精製プロセスの基幹手法として溶媒抽出がある。溶媒抽出は、長年貴金属の分野だけでなく、多くの分野で用いられてきた。溶媒抽出のプロセスでは、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が問題とされることがある。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早く望まれる⁶。

希薄溶液からの貴金属の回収に、主にイオン交換樹脂や活性炭が用いられてきた。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、メッキ廃液や貴金属を微量含んだ処理水からの回収に多く用いられてきた。

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研究開発に期待したい⁷。

6. 結 言

貴金属は、その物理的特性ならびに化学的安定性などのから特異性から、常に多種にわたる分野で先進的材料として取り扱われてきた。今後も貴金属の用途と需要は、新たな機能を見出し、用途拡大するものと思われる。これには限られた資源を有効活用し、あらゆるものからリサイクリングすることが不可欠となる。また、環境負荷に配慮した回収精製技術を基盤に貴金属をリサイクリングしていくことが前提となり、今後とも継続した革新的な技術導入を行い、貴金属の安定供給が不可欠となる。

References

1. J. Shibata and A. Okuda: SHIGEN-TO-SOZAI, **118**,

- p. 1–8 (2002)
2. T. Okabe, H. Nakada, K. Morita: *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **29**, 10, pp. 592–600 (2008)
3. D.A. Ray, et al.: *J. Sustainable Metallurgy*, **8**, 2, pp. 597–612 (2022)
4. F. Faraji, et al.: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **9**, 1, pp. 236–245 (2021)
5. T. Ouchi and T. Okabe: *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **85**, 8, pp. 316–328 (2021)
6. T. Wongsawa, et al.: *Hydrometallurgy*, **198**, 105488 (2020)
7. J. Gud, et al.: *J. Mater. Sci.*, **57**, pp. 10886–10911 (2022)