

レアメタル・貴金属の回収技術の基礎

小島化学薬品株式会社
相談役 新井 陽太郎

希少金属（レアメタル）と呼ばれている金属は31種類ある。金、銀はレアメタルに属さない。白金族と呼ばれている6種類（Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os）の中で白金とパラジウムは貴金属であり、レアメタルでもある。地殻中の存在量の最もレアな金属は、金であり白金、パラジウムと続く。銀もレアな金属の1つであり、希少性という観点からみると、レアメタルと同様の位置づけにある。ここでは紙面の都合上、金、銀、白金、パラジウムのリサイクルの基礎及び白金族の分離技術の概要について紹介したいと思う。

1. 貴金属スクラップの前処理

貴金属は希少で高価であるため、いかに効率よく回収するかが重要である。スクラップの形態は様々で、適切な前処理をまず選ばねばならない。そのため次の様な事を熟知して、その方法を決定する。

- (1) 含まれる貴金属の種類とその推定量
- (2) 貴金属以外の物質の種類とその推定量
- (3) 加工方法とその状態
- (4) 液体の場合は液組成の推定や液性

まず行うことは貴金属の濃縮である。例えば貴金属付着部分の切断や削り取りである。貴金属を分離後の素材の中には取引可能なものもあるので、その場合には資源の再利用につなげる。この様な仕分けの他に次のような前処理方法がある。

焼成；貴金属含有（廃触媒・廃ウエス・樹脂）

貴金属含有活性炭等

粉碎；アルミナ担体貴金属廃触媒、ガラス・セラミック・プラスチック等にモールドされた部品等

分級；貴金属付着物に混入している異物の除去
磁選；貴金属スクラップ中の鉄粉等の除去

濾別；貴金属めっき廃液中の異物の除去

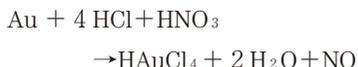
薬品による貴金属又は有価物の固液分離

2. 回収における基礎的な反応

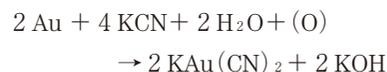
前処理され濃縮された貴金属は湿式法によって処理される場合が多い。湿式法は少量から大量な物まで処理が可能で、純度、収率の面でもよい結果が得られる。この基礎的な反応を次に示す。

(1) 金

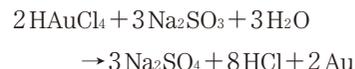
溶解；王水に溶かす。



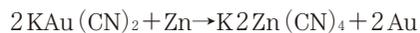
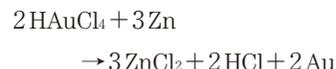
シアン化合物に溶かす。



還元；亜硫酸塩がよく使われる。



亜鉛末でも析出する。



電解法による還元の場合は塩化金酸溶液

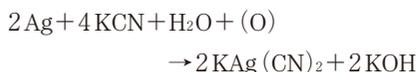
を電解液として、陽極には金板を使って電解する。

(2) 銀

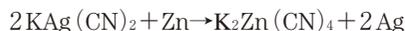
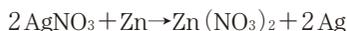
溶解；硝酸によく溶ける。



シアン化合物に溶かす。



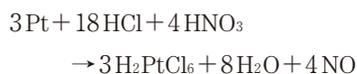
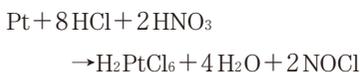
還元；亜鉛末で還元する。



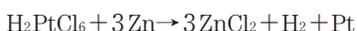
さらに純度を上げるために硝酸溶液中で銀を陽極として電解する。

(3) 白金

溶解；王水で溶解し、塩化白金酸とする。



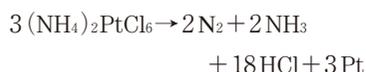
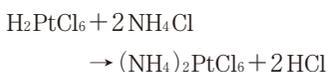
還元；亜鉛末やギ酸塩で還元する。



塩化白金酸をアルカリで中和して、ギ酸塩を加える。

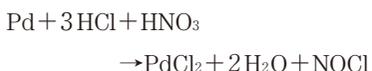


塩化白金酸の溶液に塩化アンモニウムを加えると、塩化白金酸アンモニウムの沈殿が生成する。これを焼成する。



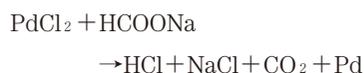
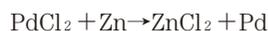
(4) パラジウム (Pd)

溶解；王水に溶かす。王水に溶かしたPdはPdCl₂とPdCl₄の両方できるが蒸発させて結晶をとると全部PdCl₂となる。



PdCl₂は希塩酸溶液として使用する。

還元；亜鉛末やギ酸塩で還元する。



PdCl₂の塩酸溶液に塩化アンモンを加え更に硝酸を加えて温めると、赤色のヘキサクロロパラジウム酸アンモンの沈殿を生じ、これを焼成すると金属パラジウムを生じる。

PdCl₂の塩酸溶液にアンモニア水を加えると肉色のジクロロジアミンPdを生じ、更にアンモニア水を加えると、黄色のジクロロテトラアンミンPdの溶液となる。これに塩酸を加えてPH 1～2にすると黄色のPd(NH₃)₂Cl₂の沈殿を生じる。これを焼成してもよい。

3. 白金族の分離技術

弊社では最近、貴金属であり、レアメタルでもある白金、ルテニウムあるいは白金、パラジウムが混在する王水溶液からの抽出分離に苦勞している。そんな折、(独)産総研、環境管理技術研究部門、成田弘一氏の研究内容の一部を以下に紹介したい。

高効率な白金族抽出剤の開発

白金族のリサイクルにおける金属の分離工程では、一般に溶媒抽出法が用いられている。

有機相として特定の金属に対し高い親和性をもつ抽出剤を有機溶剤で薄めたものを用いる。従って、溶媒抽出法の成否はいかに優れた抽出剤を選択するかにかかっている。また抽出剤では、その抽出能力、選択性の他に抽出速度、耐久性なども考慮する。

現在、鉱山会社によって開発された溶媒抽出法による貴金属の分離工程が、リサイクル製品にも利用されることが多く、特にINCO社(カナダ)のプロセスをベースにしたものが広く採用されている。そのプロセスは、始めにCl₂+HCl

による浸出によって、AgClを沈殿分離し、次にルテニウムとオスミウムは蒸留により、金、白金、パラジウム、イリジウムは溶媒抽出によって分離し、最後に残液からロジウムが回収される。ここで使用される抽出剤は、金属の選択的分離には優れているが、抽出速度、耐久性に問題があり、また最も高価なロジウムが長期間滞留してしまう。そこで、成田弘一氏等は白金族に対する新しい抽出剤の開発を進め、ロジウムとパラジウムに対して有効な特性を示す化合物を見出した。現在、工業的にパラジウム分離に使用されている有名な抽出剤の1つにジーン-ヘキシルスルフィド (DHS) がある。DHSはパラジウムと白金の相互分離には優れているが、パラジウムの抽出速度が小さいため、抽出に長い時間がかかる。さらに長期間使用すると、抽出能力が低下するという問題もある。従って、新しい抽出剤には高抽出度と優れた耐久性が求められる。成田氏等は、パラジウムと親和性の高いスルフィドにN・二置換アミドを2個導入したチオグリコールアミド (TDGA) がパラジウムの抽出分離に非常に優れていることを見つけた。図1に見られるようにパラジウムの抽出速度はDHSに比べて極めて大きく、かつ白金と

の相互分離も可能である。また、王水 (HCl+HNO₃) との接触による抽出率の減少でもDHSでは接触時間の増加にともない著しく減少するのに対し、TDGAでは比較的变化が少ない。これは非常に画期的なことである。今後のさらなる研究に期待すると同時に、弊社でも一層の努力をしていきたいと思っている。

4. レアメタル資源と都市鉱山

レアメタルは、レア (希少) な金属と思われるがちだが、必ずしもレアであるとは限らない。

レアメタルは地球上にもともと存在量が少ない金属や、量は多くても、経済的、技術的に純粋なものを取り出すのが難しい金属も含まれる。その代表的な金属はチタンであり、チタンは地殻中に酸化物として、大量に存在している元素である。このチタン鉱石の精錬には相当高度な技術が必要で、鉄やその他の元素と混在しているため、それを取り除くには莫大なエネルギーを必要とする。そのためチタンはレアメタルと呼ばれている。また、古くからの貴金属である金、銀はレアであるのにレアメタルに属していない。最近、レアメタルの1つであるインジウムは、これといった使い道もなかったが、液晶パネルの透明電極の材料 (錫とインジウムの酸化物でITOと呼ばれている) として使われるようになり、インジウムの価格は上昇している。

レアメタルは、製品中の含有量は少量である。その製品の性能上、重要な役割を担っている部品などに使用されている。日本の産業の基盤となっているハイテク製品の製造にとって、レアメタルは必要不可欠である。

パソコンや携帯電話に使

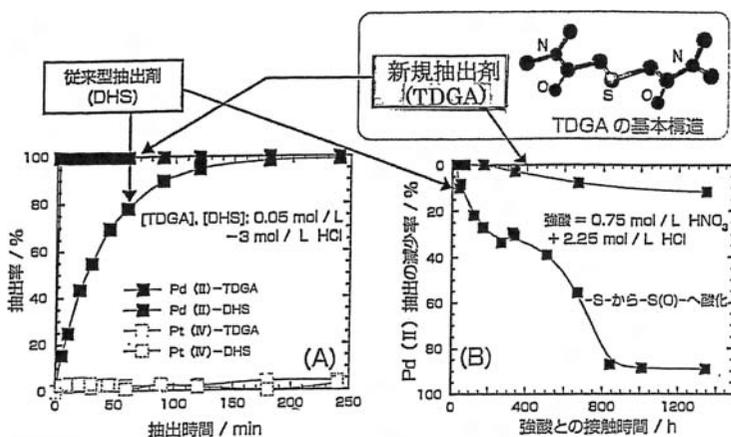


図1 従来型抽出剤DHS及び新規抽出剤TDGAによるPdの抽出特性 (A: 抽出時間、B: 強酸に対する安定性) の比較
DHSに比べTDGAは迅速かつ選択的にPdを抽出可能で強酸による劣化も小さい

う半導体などの電子部品やAV機器、エアコン、テレビなどの家電製品や加工に使う超硬工具等々、先端技術での需要は限りがない。高度なハイテク技術を誇る日本は、全世界のレアメタル需要の2割～3割を占めている一大消費国である。レアメタルは、我々の社会にとっても、わが国の産業にとっても、重要な存在になっている。

近年、都市鉱山と呼ばれる言葉が、新聞やテレビをにぎわしている。都市鉱山とは、都市でゴミとして大量に廃棄される家電製品の中に含まれる有用な資源を鉱山にみたてたものである。そこから資源を再生し、有効活用しようというリサイクルであり、地上資源の1つである。

(独)物質、材料研究機構によると、海外との輸出入のデータである貿易統計等を用いて見積もったデータによると、日本の都市鉱山の蓄積量は、金は約6800トンと世界の埋蔵量4万2千トンの約16%、銀は60000トンと世界の埋蔵量27万トンの約22%、白金は2500トンで同じく7万1千トンの約3.6%、またインジウムについては、1700トンと世界の埋蔵量2800トンの61%と、金、銀、インジウムについては世界最大の資源国であることが計算された。

携帯電話は、家電製品などから貴金属、レアメタルを回収できる都市鉱山の代表格とみなされている。

表1は、東北大学における分析によって明らかにされた各タイプの代表的な携帯電話に含まれる貴金属・レアメタルの種類及び量である。この表1の中の銅は貴金属ではないが、ベースメタルあるいはコモンメタルと呼ばれ、古くから利用されてきた金属である。コモンメタルは、ほとんどが、漢字で書き表される(例外はアルミニウム)。銅のほかに鉄、亜鉛、錫、水銀、鉛などが含まれる。現在、基本の材料として、世界中で使われている。

携帯電話1台には、0.02g～0.03gの金が含まれている。携帯電話1tから、金は200～300gが抽出される。世界の金鉱山の鉱石からとれる金は3～5g程度といわれている。都市鉱山は、まさに良質な鉱山である。

携帯電話の回収量は、2000年度1360万台をピークに下がり続け、回収率は10数%にすぎないようである。銅をはじめ金、銀、パラジウムはリサイクル技術も存在し、都市鉱山と呼ぶにふさわしい。携帯電話のみならず、デジタルカメラ、電子辞書、ゲーム機など、小型家電は持ち運びも容易なことを考慮して、それらに含まれる貴金属、レアメタルの回収の為に行政の積極的な関与が必要である。

表1 使用済み携帯電話に含まれる貴金属及びレアメタル(分析結果)
単位: mg/台

種類	対象部品	type 1	type 2	type 3	
		PHS	type 1、type 3 以外の携帯電話	第3世代の 携帯電話	
貴金属	Cu	基板	7665.27	4722.06	11781.20
	Ag	基板	4.23	7.38	11.47
	Au	基板	18.18	28.34	6.82
貴金属 レアメタル	Pd	基板	11.02	3.51	4.20
	Pt	基板	2.14	0.83	2.30
レアメタル	Ba	基板	498.52	547.68	387.30
	Ni	基板	675.77	507.22	736.05
	Cr	基板	59.11	51.53	621.50
	Ga	基板	29.69	25.00	36.30
	Mn	基板	39.70	22.75	44.70
	In	液晶画面	0.56	2.71	3.52
	W	モーター	1090.00	620.00	545.00

・本体のみを対象とし、電池パック、充電器等の付属品は含まない
 ・基板には基板上のステンレス・ボタン電池を含む
 ・電子天秤による計量、ICP分析及びEPMA分析によるもの

2011年3月末の
 貴金属平均相場(円)
 Au(g) 3767.9
 Ag(Kg) 95470
 Pt(g) 4716.5
 Pd(g) 2074.3