田中貴金属工業(株)における貴金属回収*

奥田 晃彦¹

Recycling of Precious Metals at Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.

by Akihiko OKUDA^aa. Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K., Hiratsuka, Kanagawa 254-0021
(Corresponding author E-mail: okuda@ml.tanaka.co.jp)

Tanaka Kikinzoku Kogyo K. K. is refining and recovering the precious metals (Au, Ag, and six platinum group metal elements) and manufacturing their products. In this report, typical recycling processes for the precious metals from used electronic device, plating and deposition jigs, and the scrap containing platinum group metals such as automobile catalysts are described. These processes consist of the accurate evaluation, acid or cyanate dissolution, separation by precipitation, cementation, solvent extraction, or ion exchange, and recovery by electrowinning or chemical reduction.

KEY WORDS: Tanaka Kikinzoku Kogyo, Precious Metals, Platinum Group Metals, Recycling, Recovery, Refining

1. はじめに

田中貴金属工業株式会社は、1885年に創業し、およそ120年間国内外において貴金属の製品の供給とともに貴金属のリサイクリング業を営んできた。創業当時より白金工業製品の製造を手掛け、各種工業製品の国産化、オスミリジウム精錬の国産化技術の確立¹⁾等古くから白金族金属をはじめとする貴金属の製品化および精錬について取り組んできた。現在では時代の変遷にもとめないAu, Agおよび白金族金属6元素を加えた貴金属の製品の製造と貴金属の一貫した回収精製を行っている。

貴金属の利用分野は、多岐に渡っており、すべての分野で必ずどこかで用いられているといっても過言ではない。なかでもAu, Agは電氣的、機械的特性に優れていることから電気、電子材料に多く用いられている。また、白金族金属は、耐酸化性、触媒活性、生化学的活性、電磁的特性に特異な性質を有していることから、近年では制ガソリン剤としてのPt化合物の利用、ハードディスクの磁気材料としてのPt, Ru材の採用等従来では知り得なかった新しい分野にも貴金属が用いられている。

一方で貴金属は高価であるため、使用量を削減するように構造や工法が工夫される。また、より安価な貴金属への転換や合金の導入による使用量の削減とともに、脱貴金属の転換が計られる運命にある。しかしながら、新規の貴金属利用分野が常に開拓され、その用途拡大は留まることを知らない。

このようななか、弊社では、「エネルギー」、「環境」、「リサイクル」、「バイオ」の4つの分野を基軸とした事業展開を図ってい

る。貴金属材料や貴金属製品を提供した場合、加工に伴うスクラップや使用済みの回収物が必ず発生する。これらのものから貴金属を回収、精製し、再生した貴金属材料を提供するというリサイクリングは、資源の循環、環境の調和との観点からさらに重要な位置付けにあるものと考えられる。

以上のようなことを鑑みて、田中貴金属工業(株)におけるリサイクリングの取り組みと回収精製技術の概要を説明する。

2. 貴金属の回収技術²⁾

2・1 貴金属リサイクリングの対象物

田中貴金属工業株式会社での事業内容は電気・電子材料の製造を中心としたメーカーである。宝飾品や地金の製造販売業務での知名度は高いが、近年では医療分野への参入も行い、多岐にわたる分野への展開を図っている。このように貴金属の取扱いの適用範囲は広く、さまざまな分野からのスクラップの発生がともない、これらは全て貴金属の回収物の対象と成りうるものである。

回収物を大別すると、製造プロセスで発生するプロダクツスクラップと製品が一度市場に出回ったものから回収する使用済み製品からの貴金属回収とがある。前者は、回収物の履歴が分かり、比較的分別されやすいことから、貴金属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、後者の回収物は製品として出回ったものであり、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。たとえば携帯電話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。

貴金属を含有するものが、商業的に回収物の対象になるかどうかは、そこから回収される貴金属含有量と貴金属の地金価格が、回収コストに見合うかどうかによって評価される。これらは、さまざまな要因によって左右される。たとえば回収コストは、貴金属含有量や回収物の形態や回収し易さによって変動する。また、地金の価格によっても大きく変わる。一例では、Ruの地金価格

*2007年7月31日受付 9月22日受理
1. 普通会員 工博 田中貴金属工業(株) 湘南工場
[著者連絡先] FAX: 0463-22-4344(田中貴金属工業 湘南工場)
E-mail: okuda@ml.tanaka.co.jp
キーワード: 田中貴金属工業(株), 貴金属, 白金族金属, リサイクル, 回収, 精製

Fig.1 Flow sheet from the acceptance of the precious metal scrap to the shipment.

が2007年前半において急騰し、数年前に比べて数倍から十倍以上の価格の変動が生じた。Ruは回収精製コストが、他の貴金属よりかさむ場合が多く、回収精製するよりも新規にRu地金を購入した方が安価な場合もあった。しかしながら、現状Ruの価格が高価であるためRuを回収しても採算が合うことから回収物の対象となっているものも多い。

2・2 貴金属の回収精製の流れ

Fig. 1に貴金属の受け入れから出荷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、ウェスやフィルター等の減容化、溶解を容易にするための焼成、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、あるいは他種類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、銅など地金を加えて母体を均一化させるために合金化を行うことも多い。いずれの場合も、評価における前処理は、均一なサンプリングを行い、正確な地金評価を行うための大切な手段であるとしている。

田中貴金属工業（株）の場合、サンプリング後分析結果を報告し、依頼者より地金含有量の決裁を戴くまで、回収される貴金属は預かり品となる。決裁後は、回収した地金を返却あるいは地金を売却して現金で決済するか、お預かりした貴金属地金を用いて、化合物やめっき液あるいはペースト、ターゲット等製品として返却する方法も用意されている（製品に加工する費用は回収した地金の価格と相殺することもある）。

2・3 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。溶液化の方法は、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。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、Au, Pt, Pd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。

この方法は、王水より溶解力が劣るが、硝酸根を取り除く操作（脱硝という）が不要であるため溶解方法に用いられることも多い。硝酸根や亜硝酸根が溶存している王水中に白金族金属が含まれる

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

	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		○	○

と、白金族金属イオンがニトロシル錯体やニトロ錯体を形成する。これらの錯体は沈殿生成、イオン交換反応や溶媒抽出反応に支障を来す場合があることから、塩酸—塩素による溶解が用いられる。

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手法も用いられる。例えば、CuやNi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CuやNiなどの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。同様にステンレス材は硝酸に耐食性を有することから、式(5)のようにAgやPdのみを選択的に溶解する硝酸が用いられる。貴金属のみを選択的に溶解する方法は、スパッタリングやめっき等で治具やマスクに付着した貴金属の回収に適用している。

2・4 貴金属の回収技術

貴金属を含有する回収物は多種多様であり、画一的な方法は無く、形状、形態、処理量を鑑み、含有する貴金属成分、他の金属成分を考慮し、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、白金族金属が含有する場合、とりわけRh, Ir, Ruが含まれる場合はその処理工程が複雑になる。いずれの場合も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されて回収精製が行われる。Table 1は田中貴金属工業（株）内で用いている分離精製の手法について一例を示したものであり、Table 2に、各貴金属元素に適用される分離精製手法を示す。また、弊社では金銀が多く含まれる回収物か、白金族金属が多く含まれる回収物かによって受け入れる事業所と処理方法が異なる。

Table 2 Typical separation and refining methods in Tanaka Kikinzoku Kogyo.

対象となる貴金属元素	適応される主な分離・精製手法
Ag	AgClによる沈殿分離、還元剤もしくは電解によりAg粉末の析出
Au	選択還元、溶媒抽出法による分離、精製
Pt	沈殿法、溶媒抽出法による分離、精製
Pd	沈殿法、溶媒抽出法による分離、精製
Rh	沈殿法、溶媒抽出法、イオン交換樹脂による分離、精製
Ir	沈殿法、溶媒抽出法、イオン交換樹脂による分離、精製
Ru	四酸化蒸留による分離精製

Fig.2 Recovery and refining flow of Au and Ag from used electronic device.

2・4・1 Au, Ag を含有する電子部品等からの回収技術

Au, Ag の回収物は Au と Ag の混合比により手順は異なる。Ag が多く含まれるものは、硝酸溶解後湿式による還元もしくは AgCl で沈殿分離し、還元後電解精製もしくは湿式法により精製を行う。Au が多く含まれるものについては、王水溶解後ろ液を湿式還元（粗金回収）し、粗金より湿式精製（4N：99.99%）を行って、精製金粉を得る。回収精製のフローを Fig. 2 に示す。

2・4・2 めっきあるいは蒸着された治具からの Au, Ag 回収

Au, Ag が薄い皮膜として台材に存在しているものには、シアン化アルカリに酸化剤を加えた溶液を用いることで、表面の Au, Ag を選択的に溶解し、台材をそのまま再利用することができる。剥離して溶解した Au, Ag は、式 (6), (7) に示される Zn, Al 粉末等の水素より卑な金属粉を加え、金属置換をおこなって貴金属

を回収するセメンテーションの方法が用いられる。

回収された粗金、粗銀は精製工程へと回される。この際、フリーシアンが多く溶存していると Zn 粉末が多く消費され、非効率な場合がある。このようなときには、電解析出による Au, Ag の回収が行われる。シアン溶液中からの Au, Ag の回収は、Pt を Ti 板にめっきした不溶性電極を用いて、電解析出により行っている。これらの電解回収装置は、リカバセル® という商品名で販売しており、めっき廃液等からの貴金属の回収装置としても用いられている。

蒸着治具では、蒸着されるワークや積層構造により Au をはじ

Fig.3 Recovery and refining flow from the scrap of plating and deposition jigs.

めとする各種金属が多種類に渡って積層される。この場合、積層された金属の構成に応じて剥離の手順が決められ、構成される金属の種類により剥離液が選定される。また、いくつかの薬液を併用し、繰り返し行うことで積層されたものから貴金属や他の金属を剥離し、洗浄およびクリーンルーム内で清浄化した後、ユーザへ治具をリサイクルすることも行っている。Fig. 3にこれらの回収の流れの概要を示す。

2・4・3 白金族金属を含有する回収物からのリサイクリング

Table 3にPt, Pd, Rhの主な用途を示す。表中に示されるようにいずれも自動車排ガス浄化用触媒に用いられ、使用量も供給量の大半がこれらの触媒材料に使用されている。田中貴金属工業(株)では、使用済みの廃触媒からの白金族金属の回収を、回収事業の一つの基軸と考え、他の石油化学関連の回収物とともに、株式会社日本ピージーエムとの共同で回収事業を営んでいる。株式会社日本ピージーエムでは、廃触媒から乾式製錬により銅合金中へ貴金属を濃縮する技術を有している。貴金属を濃縮した銅合金からは、弊社工場内で各貴金属に分離精製される。また、銅合金からの貴金属回収だけでなく、他の廃触媒やガラスの溶解装置等の回収を含め、あらゆるものから白金族金属の分離精製を行っている。

白金族金属の分離精製法は、先に述べたTable 1, 2での手法の組み合わせとなる。近年では、溶媒抽出やイオン交換樹脂による分離精製手法が基幹プロセスとなるが、古典的な沈殿分離法も個別に用いられている。Fig. 4に白金族金属を含む分離精製プロセスの概要を示す。

Table 3 Typical uses of Pt, Pd and Rh.

Pt	自動車用排ガス浄化触媒、化学・石油化学用触媒、ガラス溶解用つぼ・装置、白金装飾品、白金コイン・バー
Pd	自動車用排ガス浄化触媒、装飾品、歯科材料、エレクトロニクス材料
Rh	自動車用排ガス浄化触媒、化学・電気用材料 ガラス溶解用つぼ・装置、

AuAgPtPdRhIr回収物

Fig.4 Typical flow of recovery and refining from the scrap of platinum group metals.

3. お わ り に

貴金属の用途と需要は今後とも拡大する傾向にある。従来活用されていなかった貴金属の特性も見直され、新たな貴金属の利用分野も見いだされている。このようななか、限られた資源を有効活用するにはリサイクリングが不可欠となる。田中貴金属工業(株)は、貴金属の地金や製品の供給メーカーとしてだけでなく、環境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、常に革新的な技術導入を行いつつ貴金属という資源の供給に努めたい。

References

- 1) S. Tanaka: Kikinzokunokagaku-Jyohen, (Tanaka Kikinzoku Kogyo), pp.107-114.
- 2) J. Shibata, A. Okuda: Journal of MMIJ, **118**(2002), 1-8.