

特集

金属廃棄物の資源としてのサイクル化

金・銀再利用の現状と将来

Recent Situation and Future Prospect on Reutilization of Gold and Silver

中 廣 吉 孝*

Yoshitaka Nakahiro

1. 緒 言

金の歴史は銅について古く、メソポタミアでのエル・オベイド文化(4,000 B.C.)の頃に使用されたのに始まる。金属としての優れた物理的および化学的性質、またその希少性と美しい光沢のために、古代から装飾品や財宝として非常に尊重されてきた。歴史的にみて金の需要の中で最も重要なのは、貨幣のための需要であった。貨幣はその本質上、金および銀であると言われるが、前8世紀にイオニアで鑄造されて以来、金貨は交換経済を円滑にしてきた歴史がある。銅器時代以来現在までに、金は90,000～120,000 tonくらい採れたと言われており、その中60,000 ton以上が現在でも流通しているが、この量は西側世界に残されている金の既知資源とほぼ同じである。このように金は歴史を通じてリサイクル率の非常に高い数少ない金属の一つである。

銀も歴史的に古い金属の一つで、最古の銀製品はメソポタミアのウルク文化、エジプトのゲルゼー文化の頃に使用されたのに始まる。金の場合と著しく異なる点は、自然銀の産出はわずかであるため、古代、中世には銀の産額はきわめて少なく、銀は金よりも高価であった。中国や日本では、古くから金よりも銀の価値が高かったために、銀が尊重されてきた歴史がある。中国では唐・宋から明・清の時代にかけて銀貨が金貨を駆逐するにつれて、銀行は預金、貸付、手形発行にも干与し、ついにそれは金融機関の名となった。このように、金よりも銀の価値が高かった時代もあったが新大陸の発見いらい世界の銀生産量が著しく増加したこと、18世紀のイギリスに始まる金本位制の一般化という世界的風潮に影響されて、銀の価値は下落せざるを得なかった。現在では、銀は国際通貨としての機能を失っており、補助貨幣として用いられているに過

ぎない。しかしながら、銀も金と同じように装飾品としての他に、貨幣として重要な役割を果たしていたこともあってリサイクル率の高い金属である。

最近では、金・銀の用途は多岐に亘っており、とくに通信機器や半導体関連工業への用途が著しく増加している。したがって、これら工業からのスクラップ中の金・銀の完全回収は急務の問題である。将来ともその消耗が懸念される。本文においては、金・銀再利用の現状について述べるとともに、金・銀資源確保のためにその将来について考えてみたい。

2. 需給実績からみた金・銀の再利用の現状

本節においては、最近の金・銀の需給実績からみて金・銀の再利用の現状と将来について考えてみる。

表1および表2は、金および銀についての過去15年間における需給実績を示している。昭和59年度の自給率(=国内鉱出/(国内鉱出+海外鉱出+輸入))についてみると、金は1.2%、銀は20.1%であり、とくに金の自給率は著しく低い。金・銀ともに昭和55年以降スクラップからの供給量が著者に増加していることが認められる。一方、需要も着実に増加の傾向を示しており、金については電気通信・機械部品用としての需要の伸びが著しい。銀についても需要の伸びが認められ、写真感光用硝酸銀としての用途が最も多く、全需要量の約38%(昭和59年)を占めている。

表3は金・銀を使用している工業市場のその用途などを示したものである。表3に示されているように、金・銀ともにその利用範囲はきわめて広いことがわかる。とくに、電子機器、半導体関連分野での利用の著しいことが認められる。今後は金・銀を利用した複合材料の開発が盛んになるにしたいが、金・銀の利用分野はますます広くなることが予想される。

以上に述べてきたように、金および銀ともに電子機器、半導体関連分野からのスクラップ、例えばICプリント基板のようなスクラップが著しく増加してくる

* 京都大学工学部資源工学教室助教授
〒606 京都市左京区吉田本町

表1 国内金需給実績の推移

(単位: t)

項目		年度	45	50	55	56	57	58	59
供	生	国内 鉱 出	8.4	4.3	3.1	3.1	3.2	3.2	3.2
		海外 鉱 出	10.3	24.3	30.1	30.7	31.8	31.9	29.1
		その他 出	2.0	2.3	3.6	4.5	5.0	5.9	9.8
		再生 金	1.6	2.5	7.2	4.1	5.0	5.9	6.3
	合 計	22.3	33.4	44.0	42.4	45.0	46.9	48.4	
給	輸入及び非居住者からの購入		42.6	54.7	101.3	227.9	171.8	208.0	234.7
	回収・その他		—	18.4	37.4	27.2	41.1	36.2	35.4
	供給合計		64.9	106.5	182.7	297.5	257.9	291.1	318.5
要	内	歯科医療用	8.0	11.8	7.7	13.3	8.9	9.2	11.9
		電気通信・機械	8.4	8.5	16.5	18.5	18.3	26.0	33.7
		部品	10.3	10.5	13.4	15.8	17.8	21.9	25.4
		メッキ用具	26.6	34.7	29.0	41.3	40.7	44.2	52.4
		美術工芸品用	—	5.8	3.3	3.1	2.6	3.0	2.5
		私的保有用	—	20.3	53.1	148.5	59.4	85.9	121.8
	その他	11.6	10.8	11.2	7.9	9.5	17.3	20.8	
	合 計	64.9	102.4	134.2	248.4	157.2	207.5	268.5	
	輸出及び非居住者向け売却		—	4.1	48.5	49.1	100.7	84.1	50.0
	需要合計		64.9	106.5	182.7	297.5	257.9	291.1	318.5

(第42回鉱業審議会鉱山部式資料)

表2 国内銀需給実績の推移

(単位: t)

項目		年度	45	50	55	56	57	58	59
供	期 初 在 庫		366	723	581	591	581	633	681
	生	国内 鉱 出	392	305	262	290	293	320	323
		海外 鉱 出	380	446	579	629	679	754	820
		スクラップ出	59	30	93	116	120	173	182
		その他 出	110	263	237	263	250	282	276
	再生 銀	186	104	99	68	78	99	94	
合 計	1,127	1,148	1,270	1,366	1,421	1,628	1,696		
給	輸 入		358	481	570	443	476	399	463
	供給合計		1,851	2,352	2,421	2,400	2,478	2,660	2,840
要	内	感光材用硝酸銀	608	767	1,020	1,075	1,174	1,287	1,243
		その他の硝酸銀	106	86	162	170	181	220	234
		展伸材	173	131	96	104	97	111	119
		銀ろう	136	101	101	99	102	111	124
		接点	162	171	216	208	196	244	254
	その他	226	294	269	238	259	344	448	
合 計	1,411	1,550	1,864	1,894	2,009	2,317	2,422		
輸 出		9	194	145	89	131	100	61	
期 末 在 庫		410	589	591	581	633	681	821	
需要合計		1,830	2,333	2,599	2,564	2,773	3,098	3,304	

(第42回鉱業審議会鉱山部会資料)

ことが予想される。銀については、現在でもそうであるが、印画紙、フィルム、現像液などからの銀の回収が今後とも大きなウェイトを占めるであろう。将来は金・銀スクラップはますます複雑なものとなり、従来の技術では処理困難なことが予想される。金・銀再利用のための適切な処理技術の確立は目下の急務の問題である。

3. 金・銀の精製法

金・銀に限ったことではないが、含金属廃棄物中の

有価金属を回収・精製する場合、乾式法によるのか、湿式法によるのかは、廃棄物の性質によって著しく異なる。金・銀スクラップの場合には、従来の青化法のような湿式法によっている場合が多い。乾式法によっている例としては、金・銀のような貴金属を含有しているスクラップとかスラッジを銅精鉱と適量混合して山元銅製錬所に戻して回収する場合もある。以下に、金・銀の回収精製のためのいくつかの方法の概要を述べる。

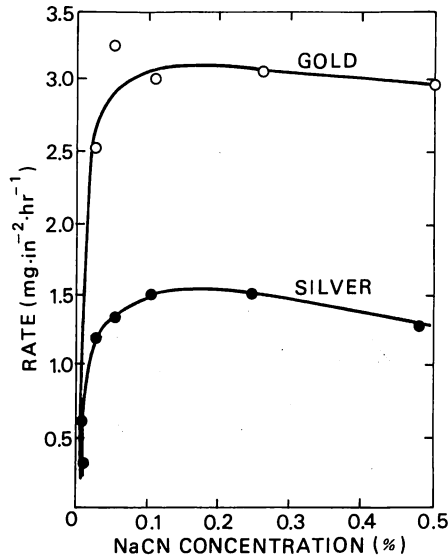
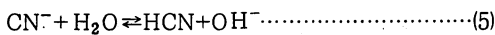
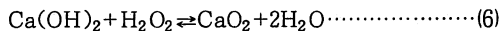


図-2 金・銀の溶解速度に及ぼすシアン化ナトリウム濃度の影響(Barsky et al., 1934)

度の増加とともに直線的に増加する。しかしながら、NaCN濃度が0.1%を超えると僅かではあるが溶解速度は減少の傾向を示す。これはCN⁻濃度が高くなるにしたがい、下式に示すような加水分解が進行してpHが高くなることによるものである。



実操作においては、通常pH調節剤として消石灰を使用している場合が多い。しかしながら、消石灰のようにCa⁺⁺イオンをもつpH調節剤の場合には、金・銀の溶解に対してCa⁺⁺イオンが悪影響することが知られている図-3に示されているように^{3,4)}、Ca⁺⁺イオンはpH11.5以上においては金の溶解速度に著しい悪影響のあることが認められる。Bodländer式にも示されているように、CN⁻による金の溶解反応の際に、H₂O₂の生成することが知られている。このH₂O₂とCa(OH)₂との反応は下式のようなのである。



上式のようにCa(OH)₂とH₂O₂とが反応してCaO₂が生成する。このCaO₂がAuあるいはAgの表面に形成して、溶解を妨げるものと考えられている。したがって、実操作においてはpH調節剤の選定およびpHのコントロールには注意する必要がある。

図-4は0.25% KCNによる金の溶解速度に及ぼす温度の影響を示している⁵⁾。図に示されているように、温度の増加とともに金の溶解速度は著しく増加することが認められる。このように温度もまた重要な因子の

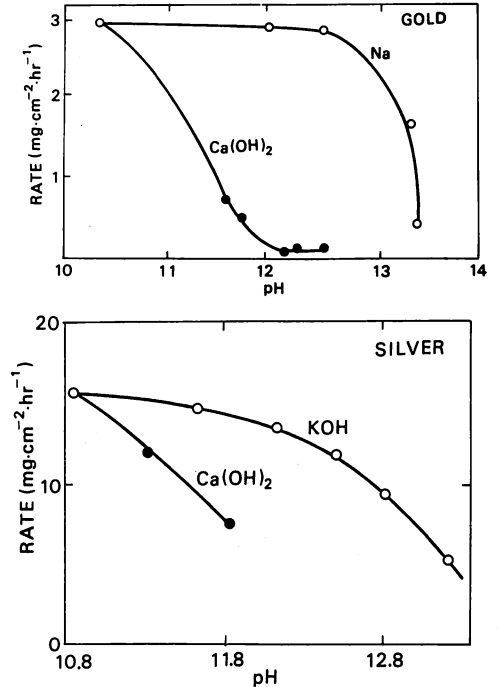


図-3 金・銀の溶解速度に及ぼすCa⁺⁺イオンの影響(Gold: Barsky, et al., 1934. Silver: Deitz & Halpern, 1953)

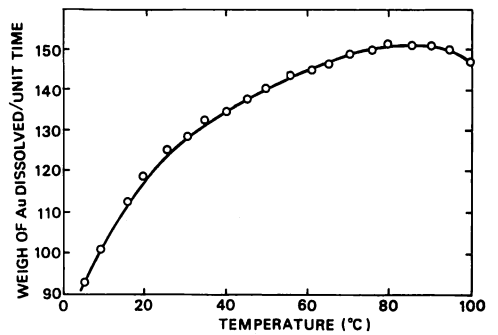


図-4 シアン化カリウムによる金の溶解速度に及ぼす温度の影響(Julian & Smart, 1921)

一つであることは明らかである。

図-5は銀の溶解速度に及ぼす酸素圧の影響を示している⁶⁾。NaCN濃度が低い場合には、銀の溶解速度はNaCN濃度のみ依存するが、NaCN濃度が著しく高い場合にはNaCN濃度には依存しないで、酸素圧が銀の溶解速度に顕著な影響を及ぼすようになる。

3.2 チオ尿素による金・銀の溶解法

前節において述べたように、現在でも金・銀の溶解にはシアン化アルカリを用いる方法が一般的である。しかしながら、青化法では毒性の強いシアン化物を溶

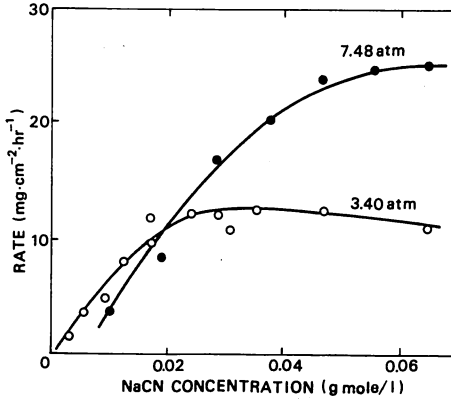


図-5 シアン化ナトリウムによる銀の溶解速度に及ぼす酸素の影響(Deitz & Helpfern, 1953)

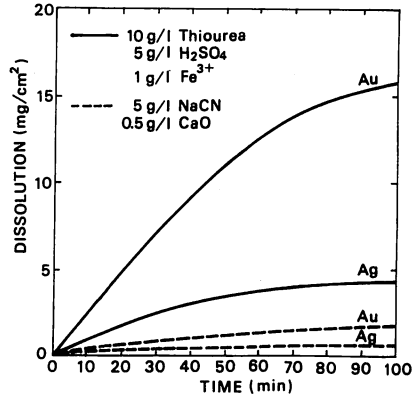


図-6 回転円盤法(125rpm)による金・銀の溶解に対する酸性チオ尿素およびシアン溶液との比較(Chen, 1980)

剤として用いるために、廃水処理を完全に行う必要がある。また、金・銀に対するCN⁻との溶解速度が遅い欠点もある。この青化法に代る方法として、チオ尿素を用いる方法が研究されてきた。

チオ尿素(H₂NCSNH₂)は有機化合物の一種であり、水に可溶で、とくに酸性溶液中では安定である。25°Cにおける溶解度は142 g/l CS(NH₂)₂であり、温度の上昇とともに溶解度は著しく増加する。この試薬の特長的なことは、ある特定の遷移金属と反応して安定な陽イオン錯塩を形成することである。金および銀についての反応は下式に示すようである。



このチオ尿素法の場合、酸化剤と酸溶媒についての研究が多くなされてきた。その結果、酸化剤としてはFe³⁺、酸溶媒としてはH₂SO₄が最も効果のあることが見出された。図-6はチオ尿素法と青化法とを比較した結果が示されている⁷⁾。図に示されているように、金および銀の溶解に対しては、チオ尿素による場合の方がNaCNよりも効果的であることが認められる。とくに金については顕著な効果がある。

酸化剤としてFe³⁺のほかに、H₂O₂とかO₃についても研究されている。Chayanらは⁸⁾、61g/l CS(NH₂)₂、0.06 g/l O₃、10 g/l H₂SO₄の条件の下で金の溶解実験を行った結果、200minでAu98%の浸出率を得たと報告している。

チオ尿素を用いる場合の問題点としては、溶解した金・銀の選択濃縮と浄液である。濃縮のためにイオン交換樹脂などについても検討されているが、未だ実用の域には達していないようである。また、電解採取工

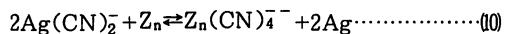
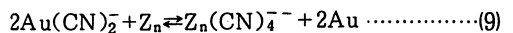
程にも問題点が残されている。

3.3 溶解した金・銀の濃縮・浄液法

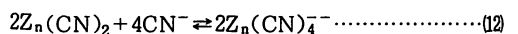
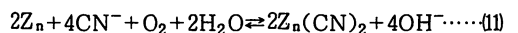
前節までに述べたような方法により金・銀を溶解せしめたのち、溶液中の金・銀を濃縮し、不純物を除去して電解法により金・銀を回収するのが一般的な精製法である。

青化液中に溶解した金・銀を回収するためには、図-1に示すように濃縮工程で得られた上澄液中の浮遊物、溶存酸素を除去してから亜鉛末のような還元剤を添加して金・銀を還元沈澱せしめたのち、濾過・濃縮する。このようにして得られた沈澱物にフラックスを添加して熔融酸化して金・銀の混合地金を得る。これを青金という。

亜鉛末による沈澱反応は次式に示すようである。



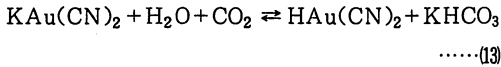
原理的には、金・銀と亜鉛のイオン化傾向の差が非常に大きいことに基づくものであり、この反応は完全に右方に進行する。実操業においては、亜鉛末の使用量は青化液中の金・銀を置換するのに必要な当量の約3倍を使用する。この場合注意しなければならないことは、酸素の存在下では(11)式および(12)式に示すような反応により、亜鉛末はCN⁻により溶解して、亜鉛末の消費が著しくなる。



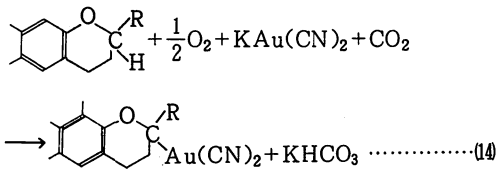
この他に酸素が存在する場合には、亜鉛末により沈澱した金・銀の再溶解も起こる。通常は溶液中の酸素を真空槽で脱酸素することが行われる。

亜鉛末の代りに活性炭によって金・銀を吸着させ、

これを脱着処理したのち電解採取する方法もある。応用例については後述する。金・銀の活性炭への吸着機構には未だ不明の点が多い。Gross および Scottら⁹⁾によると、活性炭にはCO₂が含まれているので水との反応によりH₂CO₃が生成し、これが解離してH⁺を放出するので、活性炭上にH⁺が吸着される。このような活性炭表面に[Au(CN)₂]⁻や[Ag(CN)₂]⁻が吸着すると考えた。反応は下式に示すようである。



一方、Garten および Weissら¹⁰⁾によると、吸着はカルボニウムイオン席で起こると述べている。すなわち、下式に示すようである。



以上に述べてきたように、金・銀の精製・回収法としてはシアン化アルカリなどによる選択的浸出と、亜鉛末のような還元剤による還元沈殿により金・銀を回収する化学的処理法が現在でも主流の方法である。近年、金を始めとする白金族元素間の分離・回収法として、溶媒抽出法とイオン交換樹脂法を用いるプロセスの研究開発が盛んに行われている。例えば、International Nickel 社では溶媒抽出法による金の抽出回収工場を工業的規模で操業している¹¹⁾。供給原料はINCOのNi-Cu製錬からの陽極泥であり、供給主水液の組成はAu4~6g/l, Pt25g/l, Pd25g/l, その他Rh, Ru, Ir, Sn, Te, Sb, As, Bi, Zn, Pb, Cu, Ni, Fe,らが合計約20g/l, HCl 3M, 全塩化物濃度6Mである。抽出に際してHNO₃の濃度は0.1M以下に制御している。100% dibutyl carbitol(die-thylene glycol dibutyl ether)が抽出剤として用いられた。A/O=6, 1段抽出の結果、白金族元素は抽出されない。1.5M-HClでO/A=1, 3段洗浄により共抽出されるAs³⁺, Sb⁵⁺, Te⁵⁺などはごく少量である。有機相中のAuは90°Cでシュウ酸により還元され、粒状の高純度Auが回収される。抽残液中のAuは10mg/l以下である。

3.4 金・銀の電解精製

青金からの金・銀電解精製のための最も一般的な系統図は図-7に示すようである。まず、青金を硝酸銀+

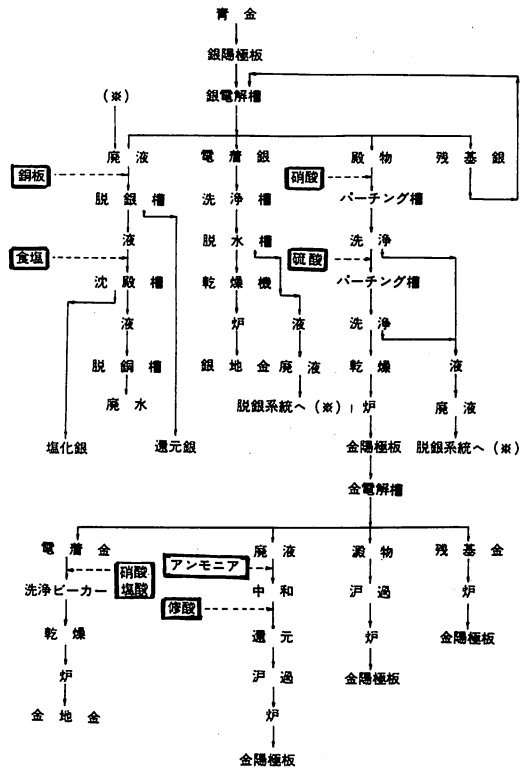


図-7 金・銀電解の系統図

硝酸浴中で銀電解(Moebius process)を行い電着銀を得る。ついで、銀電解したのちの陽極泥を硝酸と硫酸により精製して粗金としたのち、これを塩化金酸+塩酸浴中で金電解(Wohlwill process)を行い電着金を得て、これを熔融して99.99%以上の金地金とする。

以上のほかに、Miller process と呼ばれているもので、熔融したAuの中に塩素ガスを吹き込み、金以外の不純物(主としてAg)を塩化物として揮発するか、または熔融金の表面にスラグとして浮遊分離する方法もある。南アフリカで実施している実例がある。また、銀電解には特殊な電解槽を使う Balbach Thum process などもある。

4. 金・銀再利用のための処理技術の現状

含金・銀廃棄物を再利用するための処理技術は前節までに述べてきたような現在までに開発された技術の組合せによっている場合が多い。本節においては実際の実施例のいくつかについて述べる。

まず、A工場の例を紹介しよう。この工場では、電子部品、金・銀メッキ液、プリント基板、フィルム屑、含金・銀スラッジなどから金・銀の回収を行っている。操業系統図は図-8に示すようである。系統図に示されているように、金・銀メッキ物、銀触媒、金・銀含有

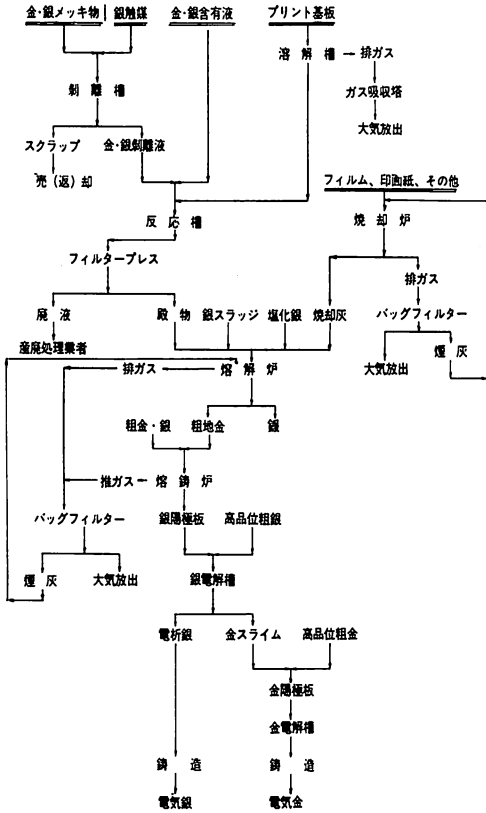


図-8 合金・銀スクラップからの金・銀の回収工程系統図

液などは混合してシアンによる金・銀の剥離処理を行う。プリント基板は別系統で処理する。運び込まれたコンピュータなどの廃棄物は大型かつ形状も多種多様であるので、プリント基板だけを分別するのに時間を要し、この分別処理に苦勞が多い。フィルム、印画紙などからの銀回収系統においては、まず焼却炉で焼却したのち、この焼却灰からAgが回収される。焼却処理工程でAgが10~30%にまで濃縮される。以上の工程からの澱物、焼却灰などは、外部から持ち込まれた銀スラッジ類とか塩化銀を混合して金・銀の電解工程を経て、電気金、電気銀が回収される。

つぎに、浮選プラント廃液から活性炭により金を回収している例について紹介する。浮選プラントにおいては、抑制剤としてシアン化物を用いている場合が多い。このような浮選プラントからの廃液中には0.002~0.004 oz/t(0.06~0.12ppm)の金が含有されていると報告されている。Au濃度は稀薄ではあるが、廃液量が多いので金額に換算すると相当な額に達する。Gilmore は¹²⁾、このような稀薄な溶液からAuを回収する方法について検討した。まず、廃液中のAu濃度と活性炭に対するAu吸着量との関係を求めるために、

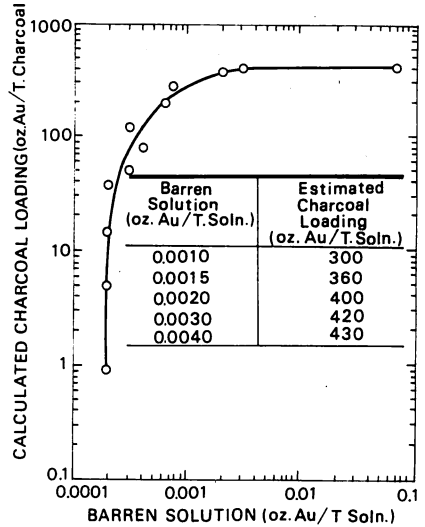


図-9 活性炭に対する金の吸着等温線 (Gilmore, 1969)

Au(CN)₂濃度を種々変化した溶液を準備したのち、この溶液に-8+20mesh 活性炭を添加して3 hr 攪拌を行い、吸着処理して吸着等温線を求めた。測定の結果は図-9に示すようである。図-9に示されているように、活性炭はきわめて稀薄な溶液からも大量のAuを吸着することが認められる。すなわち、1 段吸着処理の場合には、活性炭1 ton 当り100 oz のAuが吸着し、残留濃度は0.0003 oz Au/ton となり平衡となる。多段吸着処理を行うと活性炭の吸着能はより効果的なものとなることが確かめられている。実際の例として、0.002 oz Au/ton の浮選廃液の場合には、6 hr 吸着処理を行うと残留濃度は0.0003 oz Au/ton となり、活性炭はこ

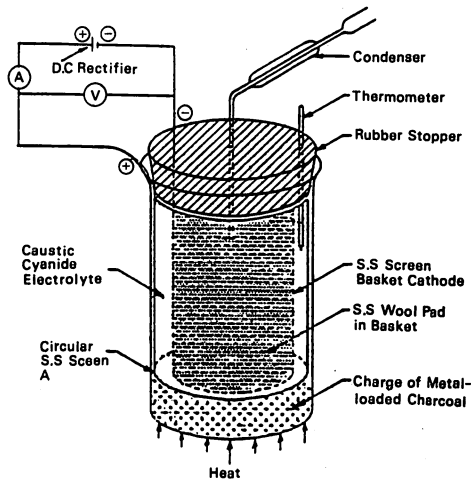


図-10 活性炭からの金の電解脱着のための円形セル (Gilmore, 1969)

のような稀薄溶液の場合でも金を吸着できることが確認されている。つぎに、金を吸着した活性炭の電解脱着法について検討を行った。実験装置としては図-10に示すような Zadra¹³⁾ の電解槽を用いた。金を吸着した活性炭と煮沸した1% NaOH + 0.1% NaCN 電解液との比(v/w)を10~15/1の割合で電解槽に加える。加電圧2.5volt, 平均電流3.25 ampで2hr電解を行うとAuの97%が活性炭から回収され、電解後の溶液中のAu濃度は0.0013ozAu/tonであり、これは全Au量の

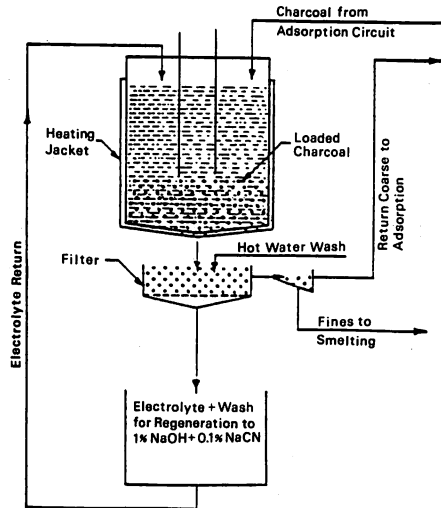


図-11 金を吸着した活性炭の電解脱着フローシート (Gilmore, 1969)

0.03%にしか過ぎない。電解脱着法の系統図は図-11に示すようである。活性炭は15回くらい再使用可能であり、ステンレス・ウール・パッドも再使用可能である。可溶性金の活性炭に対する吸着率を控え目に見積って70%と仮定しても、金額的に相当な利益を生むであろうと報告している。

5. 金・銀再利用の将来

わが国の金・銀の自給率はきわめて低く、輸入によっている量が多い。近年、廃棄物スクラップからの金・銀回収量も増加の傾向を示している。今後とも、電子工業、半導体関連工業からのスクラップや、写真工業からのフィルム屑などの含金・銀廃棄物の量もますます増加するものと思われる。本文において述べたように、現在のところ廃棄物からの金・銀回収のための処理技術は従来の方法によっている場合が多い。技術的な問題点としては、多種類の材質から成るコンピュータのような廃棄物の場合には、前処理工程としてプリント基板のみを分別する必要がある。このように、

目的物のみを分別分離する前処理技術の確立が急務の問題の一つである。第2の問題点としては、シアンのように毒性の強い溶媒を使用しない方法の開発も重要である。チオ尿素による方法についてもふれたが、技術的にも研究の余地が多く残されている。

金・銀に限ったことではないが、有価金属を含む廃棄物の再資源化技術の適用、および今後の再資源化の促進のためには、新しい技術の開発は最重点課題である。また、再資源化情報管理システムの整備とか、再資源化に関する制度面の整備充実も急務の課題である。

6. 緒言

本文においては、まず需給実績からみた金・銀再利用の現状について述べるとともに、将来ともその再利用の占めるウエイトの大きくなるであろうことを指摘した。ついで、現在までにおける金・銀の回収・精製法について解説するとともに、実際の金・銀廃棄物の再処理工程の例を紹介した。今後の金・銀再利用のための一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) 大倉長喜;水曜会誌, 20巻, 1号(1983), 7~20.
- 2) Barsky, S., Swainson, S. J., Hedley, N.; Trans. Am. Inst. Min. & Met. Eng., Vol.112(1934), 660~677.
- 3) 2)と同じ.
- 4) Deitz, G. A., Halpern, J.; J. Metals, Vol. 5(1953), 1109~1116.
- 5) Julian, H. F., Smart, E.; Cyanidation of Gold and Silver Ores, London: Griffin(1921).
- 6) 4)と同じ.
- 7) Chen, C. K., et al.; Hydrometallurgy, Vol.5 (1980), 207~21
- 8) Chtyan, G. S., Babayan, G. G.; Recovery of Gold and Silver in an Acid Thiocarbamide Solution under the Action of Ozone, Mater-Vses. Mezhuuz. Konf. Ozoner, 2nd (1977) 17~18. C. A. 89: 150099r.
- 9) Gross, J., Scott, J. W.; Precipitation of Gold and Silver from Cyanide Solution on Charcoal, U. S. Bureau of Mines, T. E. Ch., Paper 378 (1927).
- 10) Garten, V. A., Weiss, D. E.; Proc. of Conference on Carbon, New York, Pergamon Press (1957) 295~313.
- 11) Brown, A. E. P., Healey, T. V.; Hydrometallurgy, Vol. 3 (1978), 265
- 12) Gilmore, A. J.; Can. Min. J., June (1969), 78~80
- 13) Zadra, J. B.; A Process for the Recovery of Gold from Activated Carbon by Leaching and Electrolysis, U. S. Bureau of Mines, R. I. 4672, April (1950).