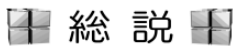




Title	貴金属のリサイクル技術
Author(s)	芝田, 隼次, 奥田, 晃彦
Citation	資源と素材 : 資源・素材学会誌, 118(1): 1-8
Issue Date	2002
URL	http://hdl.handle.net/10112/5493
Rights	資源・素材学会 (http://www.jstage.jst.go.jp/browse/shigentosozai/_vols/-char/ja)
Type	Journal Article
Textversion	publisher



貴金属のリサイクル技術*

芝田 隼次¹ 奥田 晃彦²

Recycling Technology of Precious Metals

by Junji SHIBATA^a and Akihiko OKUDA^b

a. Prof., Dr., Faculty of Engineering, Kansai University, Suita 564-8680, Japan
b. Dr., Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K., Hiratsuka, Kanagawa 254-0076, Japan

The separation and purification methods of precious metals from the scrap containing precious metals are introduced in this review. The solid waste containing precious metals first is dissolved by the solution comprising oxidation agents and ligands, such as aqua regia, $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ and $\text{NaCN} + \text{O}_2$. The separation of precious metals in the leached solution or wasted solution is carried out by using various methods like classic precipitation, cementation, ion exchange resin, activated carbon adsorption and solvent extraction. It depends on the concentration and combination of precious metals what kind of separation method is applied. Generally, adsorption and ion exchange methods are applicable to the dilute solution, while precipitation, cementation and solvent extraction are used for the concentrated solution. In the recovery of the precious metals in automobile catalyst, the collection of the platinum group metals in Cu or Fe metal melted by a plasma melting method is performed as one of the recovery techniques by the pyro-metallurgy.

The fundamental of separation and purification methods, and some commercial plant examples are described for recycling of precious metals.

KEY WORDS : Precious Metals, Platinum Group Metals, Recycling, Solvent Extraction, Recovery, Refining

1. はじめに

1922年、ナイル流域の「王家の谷」で、一つの王墓が発見された。ツタンカーメンの王墓である。歴代のファラオの王墓の中ではその規模は小さいにもかかわらず、数々の豪華を極めた埋葬品が存在したことは皆の知るところである(友部, 1985; 増田, 1997)。これらの埋葬品の多くは、黄金や宝石で作られており、古代エジプトの時代よりその崇高な美と希少性は富の象徴とされてきた。金は、合金の種類や含有量の違いにより微妙に異なった色合いを持ち(田中, 1985a)、延展性、加工性に優れ、腐食されない不変な材料として当時より用いられてきた。現代では、古代より知られてきたこれらの特性に加え、金の持つ電氣的・機械的特性が様々な産業分野で応用されている(田中, 1985b; 田中貴金属工業編, 1988; 山本, 1981)。

金で代表される貴金属は、金(Au)とともに銀(Ag)および白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、オスミニウム(Os)の6つの白金族金属を加えた8元素の総称をいい、Osを除く貴金属が装飾品や工業製品に利用されている。金および銀の存在は古くから知られていたが、白金族金属の6元素は、化学的・物理的性質の類似性により、白金族金属間の相互分離が困難であったことから、すべての白金族金属の元素が発見されたのは近代になってからである。

AuおよびAgの分離法は、比重分離などの単純な前処理とともに、灰吹き法、アマルガム(混汞)法、シアン(青化)法が用いられ、現在では青化法がAuおよびAgの製錬に広く用いられている。

る。浮遊選鉱法などにより鉱石中の目的鉱物だけを取り出す技術とともに、化学的な処理を施す方法が取り入れられ、白金族金属の相互間の分離ができるようになった。

一方で、白金族金属は同族金属間の化学的性質が類似しており、古典的な沈殿分離法では、多岐にわたる繰り返し分離操作を必要とし、これらの方法のみでは白金族金属間の相互分離が不完全であるという問題があった。現在では、古典的な沈殿分離法に加えて、電解法、蒸留法、溶媒抽出法、イオン交換樹脂法などの新しい方法が取り入れられ、白金族金属の相互分離が可能となっている。これらの方法は1970年より積極的に用いられ、溶媒抽出法を中心とした貴金属の分離精製プロセスが、イギリスのMatthey Rustenburg Refiners(Cleare et al., 1979; Reavill and Charlesworth, 1980; Reavill, 1984)、南アフリカのLonrho Refinery(MINTEK)(Edwards, 1979)、INCOのActon Refinery(Barnes and Edwards, 1982)で実用化されている。いずれも、鉱山会社による白金族金属の一貫した分離精製プロセスであるが、現在ではスクラップからの白金族金属の分離精製にも適用されている。いくつかの製錬、精製業者において溶媒抽出法を中心とした分離回収および精製プロセスが採用されている。

一次資源である鉱石より産出した貴金属の量は限られている。一方で、白金族金属を含む貴金属がその電氣的および電磁氣的特性を活用してエレクトロニクスなどの新たな分野に用いられるようになり、その用途は拡大されている(鈴木・目黒, 1985a)。これらの貴金属は希少で有限であるため、有価物から貴金属を回収し、再利用することは不可欠である。幸い、貴金属は素材自体が持つ有価性のために、多くが回収しリサイクルされてきた。鉱山会社では、従来副産物として貴金属を精製していたが、今日では積極的にスクラップからの貴金属の回収精製を行っているところも多く、その取引量も多い。

* 2001年8月3日受付 11月19日受理
1. 普通会员 工博 関西大学教授 工学部化学工学科
2. 普通会员 工博 田中貴金属工業(株)技術本部
[著者連絡先] FAX 06-6388-8869(関西大・化学工学)
キーワード: 貴金属, 白金族金属, リサイクル, 溶媒抽出, 回収, 精製

表 1 貴金属の用途と回収例

利用分野	回収物形態	回収貴金属の種類	用途	回収例
電子・電気通信機械工業関係	貴金属単体 および合金	Au, Ag, Pt, Rh Pd, Ru	線、板、塊、粉末、接点 ろう材、ルツボ 箔、電極、ノズル、熱電対	粗Au、粗Ag、Au線、Ag粉、各種接点 Auろう、Agろう、各種ろう材 Ptルツボ、Agパッキング、PtRh熱電対
	張材	Au, Ag, Pt, Rh Pd, Ru	接点、コネクタ リードスイッチ	インレイ、トップレイ、オーバーレイ、リベット クラッドワイヤ、多層クラッド、プレス層
	コーティング層	Au, Ag, Pt, Pd Ru	蒸着、ペイント、ペースト、基板	Au, Ag, Pt蒸着層、セラミック蒸着 蒸着マイカ、コンデンサー
	めっき層	Au, Ag, Pt, Rh, Pd	プリント基板、電極 電子デバイス、IC、LSI、CPU、MPU リード線、コネクタ	端子Auめっき基板、ステム、リード線 Auめっきコネクタ、Auめっきばね材 Agめっきテープ、Auめっき付着ラック
化学工業関係	貴金属単体 および合金	Au, Ag, Pt, Rh, Pd	ルツボ、パイプ、パッキング、網 箔、電極、ノズル、熱電対、発熱体	Ptルツボ、Agパッキング、Pt触媒網、 Agホイール、Agパイプ、Au-Pdルツボ、Pt-Rh網
	張材	Pt, Rh	トンク、ピンセット、反応釜	Pt張トンク、Pt張ピンセット
	触媒	Au, Ag, Pt, Rh, Pd	廃触媒（各種形状） 担持触媒	アルミナ担体、コージライト系担体、 カーボン担体、ペレット担体、ハニカム担体
	薬化物 電極層	Pt, Pd, Ag Au, Ag, Pt	各種回収物 単体電極、クラッド電極	塩化白金、塩化パラ、塩化銀 海水電解電極、廃液電解処理電極
表面処理関係	めっき液	Au, Ag, Pt, Rh, Pd	各種めっき液補充剤	シアン含有Auめっき液、非シアン系めっき液 無電解Auめっき液
	回収液	Au, Ag, Pt, Rh, Pd	酸およびアルカリ廃液、汲み出し防 止液	Au王水液、Auドラックアウト液、硝酸Ag
	剥離液	Au, Ag, Pt, Rh, Pd	各種剥離液	Au剥離シアン液、Ag剥離シアン液 Auエッチング液
	回収物	Au, Ag, Pt, Rh, Pd	活性炭、イオン交換樹脂 フィルター、ろ紙スラッジ	Au吸着イオン交換樹脂、Au吸着活性炭 Au焼却灰、結晶、塩化銀
医療関係	貴金属単体 合金および張材	Au, Ag, Pt, Rh, Pd	歯科用、針、歯科用実験器具 手術器具	Au板、Au箔、Pt箔、Pt線 Au、Pd合金板、カラットAu板
	フィルム、定着液	Au, Ag	フィルム、定着液	レントゲンフィルム、高感度フィルム、定着液
装飾関係	貴金属単体 合金および張材	Au, Ag, Pt, Pd	各種装飾品、貨幣、めがねフレーム カラットAu	指輪、置物、金貨、ネックレス、Au粉

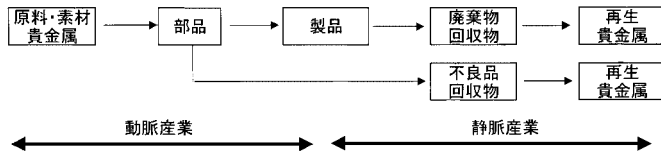


図 1 動脈産業から静脈産業への概念フロー

この総説では、貴金属のリサイクルについての概要を示し、貴金属が再生されるまでの基礎的な回収精製技術といくつかの実例について述べる。

2. 貴金属の用途

貴金属は、それぞれ特異な性質を応用して様々な分野に利用されている。Auは導電性、耐酸化性、加工性に優れていることから、装飾品をはじめとして、電子デバイスや電気・電子部品などのエレクトロニクス分野に多く用いられている。Agは感光機能を有することから、Agの需要のおよそ半分が感光材料に用いられる。Agの優れた電気伝導性、熱伝導性は電子・電気部品に応用されている。また、Agが装飾品とともに食器材料に用いられるのは、Agイオンが殺菌能力を有するためであることはよく知られている。白金族元素は、耐食性、耐熱性、耐酸化性に優れ、化学的に特異な性質と触媒活性を有することから、自動車用触媒の主な用途とともに、石油化学用触媒やガラス製造用などの分野に用いられている。表1に貴金属の主な用途とその回収例について示した。

3. 有価物としての貴金属の回収物

実際に集荷される貴金属の回収物は千差万別でさまざまな形態を有している。これらの回収物がどのような製造段階で発生したものか、どのような回収ルートを経てきたのか、あるいはどのような処理を施されてきたのかなどで回収物の形態は異なる。回収方法や回収精製プロセスはこれらの回収物の形態に応じて決定される。

表 2 携帯電話やCD-R中のAuの含有量

品名	含有量	
	単位あたり	1tonあたり
携帯電話	0.015g/台	150g
CD-R、CD-RW	0.01g/枚	700g
Au鉱石	—	5~30g

回収物の発生工程により、動脈産業回収物と静脈産業回収物とに分類できる(大和田, 1998)。動脈産業とは、原料や素材から製品に至るまでの製造工程をいい、回収物の履歴は明確な場合が多く、分別されて再利用・回収される。一方、静脈産業から集荷された物は、製品より分解・選別されて回収され、どのような使われ方がなされたか履歴の不明な場合が多い。図1に動脈産業から静脈産業への概念フローを示す。

貴金属のリサイクルは環境対策や廃棄物処理のためではなく、貴重な資源の有効活用と有価物の売却による収益のためである(奥田, 2000; 原田・高田, 1998; 1996; 原田, 1999; 中廣, 1986; 中廣, 1997; 平山, 1997; 越村, 1986; 越村・吉田, 1994; 1993; 斯真田, 1993; 今泉, 1990; 塩田, 1984; 高山, 1979; 竹内, 1978)。このため、貴金属の回収物は、廃棄物として取り扱われるのではなく、有価物として取り扱われる。通常、貴金属の回収を依頼する側と回収を受ける側の両者が、商業的に受益がある場合に、貴金属のリサイクリングが成立する。回収物から貴金属の選別や回収に工数がかかったり、貴金属の含有量が少ない場合や貴金属の価格が低くて、回収することがコストに見合わないときには、有価物としてでなく、廃棄物として処分されることが多い。

回収物の一例として、近年急速に普及した携帯電話とCD-RWの回収物中のAuの含有量を表2に示す。いずれも、1台あるいは1枚に0.01g程度のAuが使用されており、1t当たりの含有量に換算すると、携帯電話で200g/t、CD-RWで700g/tの数値となる。Au鉱石に含まれるAu含有量が10g/tで商業ベースで製錬が可能であることを考えると、優良な二次資源であるといえる。

4. 貴金属の回収精製の手順

有価物からの貴金属のリサイクルの手順は、大きく分けて評価、回収、精製の3つの段階からなる(藤井, 1998)。回収物の受入から回収精製後の出荷までのフローを図2に示す。

4・1 評価

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を行う。これには、母体から分析サンプルが正しく得られるようにするための前処理とサンプリング、得られた分析試料から正確に貴金属の含有量を求めるための分析および母体の計量が必要となる。

受入時には、放射能汚染の有無の確認を行う。放射能に汚染された回収物が、少量でも回収精製の工程に混入した場合、工程全体が汚染され、その影響は計り知れないものがあることから、厳重に行われる。Auなどの貴金属材料がマイクロデバイスに用いられる場合、極微量のU(ウラン)やTh(トリウム)などを含有するような放射性物質の存在は、これらの物質から出される α 線によって、メモリーが一過性の誤動作(ソフトエラーと呼ばれている)を起こす原因となる(二瓶ら, 1986)。放射性物質の混入には注意を要する。

受入の後、回収物の前処理が行われる。沈殿物や浮遊物がない均一な液体であれば、攪拌の後そのままサンプリングされるが、沈殿物などが混入している場合には、濾過などの処理を行った後にサンプリングと計量が行われる。

固形の回収物には、様々な処理が施される。貴金属を含有する金属の塊や線およびメッキされたものは、酸またはアルカリ溶液により浸出・溶解され、サンプリングされる。CPUやメモリーなどの樹脂やセラミックにモールドされた回収物は、粉碎・焼成・溶解を何度か繰り返して行い、液体状態としたのちにサンプリングと計量に供される。また、セラミックや酸化物と複合体を形成している回収物などは、フラックスとともに溶解し、酸化物成分を分離した後、金属成分のサンプリングと計量がなされる。

貴金属の含有量を決定するための評価分析には、精度の高い分析が要求される。貴金属含有量の高いものに対しては、重量法を中心とした化学分析が用いられる。Auの重量分析では、灰吹き法が現在も用いられている。一方、貴金属含有量の希薄なものは、原子吸光分析法や高周波プラズマ発光分析法(ICP)などの機器を用いた分析により含有量が決定される。いずれも、前処理、サンプリングおよび分析は回収物に含まれる貴金属の含有量を決定するためであり、適切な操作が必要である。

貴金属含有量の分析結果は、直接金額に反映される場合が多い。特に、回収物の母体量が大きくなる場合、これらの誤差が金額に換算すると大きな差異を生じることから、精度ある評価技術が要求される。

4・2 回収

回収とは、回収物から貴金属を粗分離することをいう。通常回収物に希薄に存在しているものから貴金属を分離し濃縮する。この際、残物に貴金属が残留しないよう、いかに全量が回収されるかが重要になる。

溶液からの貴金属の回収には、還元剤による還元やZnなどの金属によるセメンテーション法を用いた回収、イオン交換樹脂や活性炭に吸着させて回収する方法、溶媒抽出法により回収から分離精製までを行う方法、電解採取による方法などが採用される。

回収物が固形の場合、通常前処理の後、酸あるいはアルカリ溶液により貴金属を浸出したのちに、貴金属が回収される。しかしながら、固形物中の貴金属の含有量が少なく、酸・アルカリによ

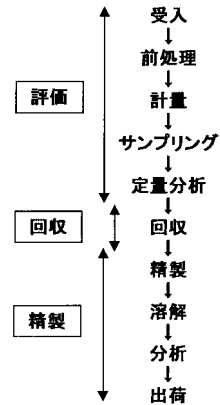


図2 貴金属の受入から回収精製までのフロー

り容易に浸出しないために回収が困難であったり、あるいは湿式法では経済性に適合しないような場合には、FeやCuなどの融体と合金化して濃縮する乾式回収法が用いられる。セラミック成分やガラス成分が多く含まれる場合にも、回収物をコレクターとフラックスとともに融解、合金化した後、金属成分とフラックス成分とを分離して、濃縮する方法が取られる。乾式法で濃縮されたCu中の貴金属は、浸出操作の後に分離精製に供される。

4・3 精製

精製とは、回収において粗分離した貴金属を要求される純度まで不純物を取り除く操作をいう。貴金属の種類と用途により要求される純度は異なる。Au, Ag, Ptの場合、地金として市場で流通できる純度以上を指し、Auでは99.99%以上の地金が流通される。この際、Au地金はロンドン金市場で公認された製錬分析業者の刻印の入ったものをグッドデリバリーバーといい、全世界で通用する。エレクトロニクス関連の分野で用いるAu地金は、より高純度の材料が要求され、99.999%まで精製されたものが用いられている。白金族金属のPd, Rh, Ir, Ruは99.9%以上、通常99.95%程度まで精製される。

精製法には、先に述べた回収に用いられる湿式法と古典的な沈殿析法の繰り返しとともに、乾式法が用いられる。

5. 貴金属の回収技術

5・1 貴金属の溶解

貴金属を分離回収する上で重要なことは、回収物が液体であるか固形物にあるかにかかわらず、水溶液の状態とする工程を経て精製される場合が多いということである。固形物の場合、酸・アルカリを用いて浸出する(粟倉, 1997; 鈴木・目黒, 1985b)。この際、経済的に有効な方法で貴金属を最大限に溶解することが要求される。工業的には硝酸、塩酸、硫酸などの安価な鉱酸あるいはアルカリとともにシアン化ソーダ溶液により溶解される。浸出に用いる溶液を選択することにより、貴金属のみを溶解して、他の金属成分を固形物のまま残すような溶解方法もとられている。浸出に用いる溶液の選定は、回収物中の貴金属の種類、組成、形態および後の回収精製工程の適合度により決定される。表3は、貴金属の溶解性について示したものである。

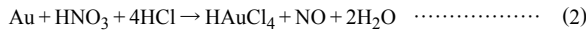
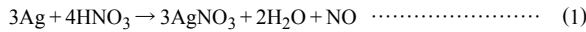
貴金属の溶解には、硝酸および王水を用いることが多い。王水は塩酸と硝酸の混酸で、強い酸化力を有する塩化ニトロシル(NOCl)を形成し、貴金属を溶解する(化学大事典編集委員会, 1980)。硝酸の使用を避ける場合には、塩酸溶液の加熱下で酸化剤に塩素ガスをを用いて溶解することも可能である。式(1)にAgの硝酸溶解の反応式、式(2)にAuの王水溶解反応、式(3)にAuの塩酸-塩

表3 貴金属の溶解性

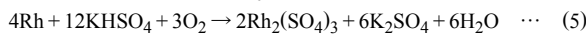
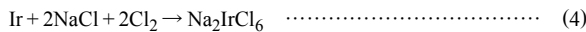
	Ag	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os	ステンレス
濃硝酸	○	×	△	○	×	×	×	×	×
王水	AgClで沈殿	○	○	○	△	△	△	△	○
塩酸+塩素ガス	AgClで沈殿	○	○	○	△	△	△	△	○
濃硫酸	○	×	×	○	△	×	×	○	○
シアン化アルカリ+酸化剤	○	○	○	○	-	-	-	-	×

○：常温または加熱で可溶、△：ブラックまたは合金状態で可溶、×：不溶、-：実証無し

素ガス溶解の反応式を示す。

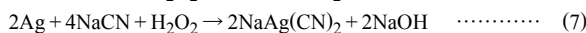
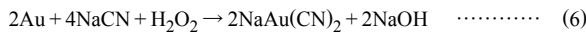


Agは硝酸に溶解し、王水には一部AgCl₂⁻のイオンで溶解するが、AgClの沈殿生成により溶解は進行しない。Agの含有量が多い回収物に対しては、硝酸によるAgの溶解をあらかじめ行い(硝酸分金といわれる)、次に残物を王水溶解する。Au, Pt, Pdはバルク状態で王水に溶解し、塩化物錯体を形成する。Rh, Ru, Irはバルク状態では王水にほとんど解けないが、非常に微細な粉末(ブラックと呼ばれる)や合金化されて分散された状態にすると溶解できる。しかしながら、これらの白金族金属は酸による溶解が困難なことから、式(4)に示すように、NaClとともに塩素ガス気流中で加熱して、可溶性の塩を形成したり、Rhでは酸性硫酸カリウムと赤熱し、式(5)のような反応により可溶性のRh₂(SO₄)₃を形成したのちに溶解する。



回収物から貴金属を溶解する操作では、他の卑金属も同時に溶解される。これらの卑金属の混在は後の回収精製工程において、貴金属の精製の妨げとなり、不純物の混入による純度の低下や回収率の低下の要因となる。

Au, Agの溶解では青化液と呼ばれるシアン化アルカリ溶液を用いる方法が、現在でも多く用いられている(池田, 2000)。青化液に空気や酸素を吹き込んだり、過酸化水素のような酸化剤を加えた溶液を用いて、Au, Agを選択的に溶解することができる。シアンを用いたAu, Agの溶解反応を式(6)、式(7)に示す。



青化法は、従来金鉱石からのAuの製錬法として用いられてきたが、串木野鉱山などの鉱山会社では培われてきた青化法の技術を活用して、スクラップからのAu, Agのリサイクルを行っている(濱田, 2000)。

青化法では、母材の表面にAu, Agが含まれるメッキ層や蒸着治具からの回収物が、台材を溶解することなくAu, Agを選択的に溶解することができる有用な方法の一つである。この方法による溶解では、台材や治具が痛まないことから再利用が可能である。シアンで溶解したAu, Ag溶液は、Zn粉末などを添加し、セメンテーションにより還元し、Au粉末やAg粉末として回収され精製に供される(芝田, 1997)。青化液からのAu回収は、抽出剤にTri-n-butyl phosphateを用いた溶媒抽出による方法も検討されている(奥田, 1987; 芝田他, 1992; Wan et al., 1986; Chen et al., 1998)。近年では、アルカリ領域でシアン化合物の抽出-剥離特性が改善されたGuanidine誘導体が報告され、LIX79として取り扱われている(Kordosky et al., 1992; Sastre et al., 1999)。しかしながら、シアン化合物が猛毒な物質であることから、法律上あるいは取り扱い

上注意を要する。このため、シアン化合物に変わるものとして新たな浸出・溶解方法の検討が行われている。

シアン化合物を用いない溶解方法として、エッチングなどに使用されるヨウ素-ヨウ化物法がある(芝田他, 2001)。Auのヨウ化物錯体の安定度は高く、ヨウ素のような穏やかな酸化剤でAuを溶解することができる。また、AgIをはじめとして白金族金属のヨウ化物錯体は、水溶液に対して難溶性であることから、Auを選択的に溶解することができる。しかしながら、KAuI₄からAuを回収した後のヨウ素の後処理が問題となることから、Auを溶解するためのI₂の還元反応で生成したKIO₃を隔膜電解により電解酸化と電解還元を行い、繰り返し使用することによりヨウ素を排出しないクローズなシステムが提案されている(平子他, 1989)。

青化法に代わる方法として、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(Schulze, 1984; Garcia, 1995; Schulze, 1986; Deschenes et al., 1989; Xinzhe et al., 1992; 芝田他, 2001)。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。浸出した溶液からは、セメンテーションあるいは電解採取によりAuやAgが回収される。

工業的な貴金属の溶解法は、水溶液系で行われるのが一般的である。水溶液系に代わる溶解法として、ハロゲン単体とハロゲン化塩を用いて有機溶媒中にAu, Ag, Pdの貴金属を溶解できることが見出されている(中尾他, 1990; 中尾, 1991; Nakao, 1991; Nakao, 1992; Nakao et al., 1996; 中尾, 1997)。アセトンを有機溶媒として、I₂+NaIのハロゲン化物を用いた例では、金鉱石中のAuを99%まで抽出できることが報告されている。

5・2 貴金属の回収

貴金属の回収方法は湿式法と乾式法に大別される。湿式法による対象物は、先に述べた浸出・溶解液からの回収とともに、メッキ工業から排出されるメッキ廃液やメッキ時の持ち出し液や洗浄液などの希薄溶液にまで及ぶ。これらの希薄溶液は、イオン交換樹脂や活性炭による吸着により回収される。溶液中に貴金属が多く含まれる場合には溶媒抽出法や電解還元が精製を含めて行われる。乾式法による回収は、主に固形物が対象になり、自動車用触媒、石油化学用触媒、セラミックがモールドされた半導体チップなどが対象となる。乾式法では、コレクターと呼ばれるCu, Fe, Pbなどの金属が媒体となって貴金属を合金化して回収・濃縮を行う。

5・3 貴金属の水溶液の化学

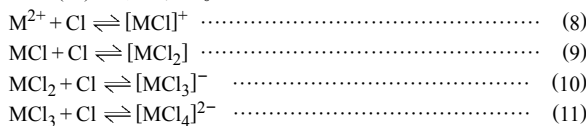
貴金属の中でも白金族金属は化学的性質が類似しているために相互間の分離が困難とされている。また、水溶液では化学的性質の類似性のみならず、各々の白金族金属が多様なイオン種を同時に形成することから、それらの溶存状態を理解し、制御することが重要である。とりわけ、配位子濃度と水溶液の酸化還元電位はイオン種の形成に大きな影響を及ぼす(尾崎ら, 1984)。表4に貴

表4 貴金属の代表的な価数と塩化物系におけるイオン種

貴金属	価数	イオン種	クロロ錯体以外で重要な化合物
Ag	Ag(I)	AgCl [AgCl ₂] ⁻	Ag(CN) ₂ ⁻
Au	Au(I) Au(III)	[AuCl ₄] ⁻	Au(CN) ₂ ⁻
Pt	Pt(II) Pt(IV)	[PtCl ₄] ²⁻ [PtCl ₆] ²⁻	
Pd	Pd(II)	[PdCl ₄] ²⁻	
Rh	Rh(III)	[RhCl ₆] ³⁻	
Ir	Ir(III) Ir(IV)	[IrCl ₆] ³⁻ [IrCl ₆] ²⁻	
Ru	Ru(III) Ru(IV) Ru(VIII)	[RuCl ₆] ³⁻	RuO ₂ RuO ₄
Os	Os(IV) Os(VIII)	[OsCl ₆] ²⁻	OsO ₄

金属の酸化状態と取り扱ひの多い塩化物イオン系における代表的なイオン種を示す。貴金属は多くの場合、王水や塩酸-塩素系により溶解される。このとき、貴金属の溶存状態を理解することが、回収精製に適用される方法や条件の最適化につながる。例えば、Pt 錯体では、Pt(IV)のクロロ錯体は八面体構造を有するが、Pt(II)は平面構造である。この構造の違いは、配位子交換を行う抽出反応に顕著に現れ、八面体構造の配位子交換反応の方が平面構造の交換反応よりも遅いとされている。

水溶液中の貴金属イオンは、塩化物イオンが複数個配位し、いくつかのクロロ錯体を形成して平衡を保ちながら溶存している。2価の貴金属イオンに対する塩化物イオンの逐次生成反応は、式(8)から式(11)で示される。



ある条件の下で、どのイオン種が多く存在するかは、配位子濃度と錯体生成定数により推算できる。塩化物イオン濃度が高い場合には、逐次反応は進み、式(11)で示されるような高次なアニオン錯体が形成される。通常、貴金属は濃厚な酸で溶解されることが多いので、多くの場合アニオン錯体として溶存している。一方、洗浄液などのように塩化物イオン濃度が低いときには、カチオンとして溶存する。これらの貴金属の溶存状態を理解することは、イオン交換樹脂やイオン交換膜あるいは溶媒抽出に用いる試薬などの選定の際に有効な手がかりとなる。

5・4 希薄溶液からの貴金属の回収

水溶液からの貴金属の回収には、イオン交換樹脂や活性炭による吸着、電解採取、沈殿晶析、溶媒抽出法などが用いられる。表5に、水溶液中に含まれる貴金属濃度に対して適用される回収方法の一例を示す。

希薄溶液からの貴金属の回収は、イオン交換樹脂および活性炭による吸着により行われる。多くの場合、塩化物溶液かシアン溶

表5 貴金属濃度による回収方法の選択

回収方法	適応濃度
イオン交換樹脂による捕捉	<数g/dm ³
活性炭による吸着	<数g/dm ³
電解採取	数100mg/dm ³ ~数10g/dm ³
セメンテーション	数100mg/dm ³ ~数10dm ³
沈殿晶析	数g/dm ³ >
溶媒抽出法	数g/dm ³ >

液であり、貴金属はアニオン種として溶存している。このため、強塩基性の官能基を有する陰イオン交換樹脂を用いて、貴金属が回収される。これら貴金属は強固に吸着するために溶離が困難か多量の溶離液を必要とすることから、樹脂を焼却して貴金属の回収が行われる。SやNを含有する官能基やキレート基を有する樹脂が貴金属を選択的に吸着し、溶離も可能なことから一部用いられている。キレート樹脂は、水処理用のイオン交換樹脂に比べて高価なことから、通常は吸着-溶離操作を繰り返して使用される。活性炭はイオン交換樹脂とともに用いられる。イオン交換樹脂の後工程に、希薄溶液からの貴金属の吸着によく用いられる。活性炭は貴金属とともに、有機物も同時に吸着することから排水処理等にも有用である。吸着されたAuは、細孔のなかに金属粒子として還元されて溶離ができないことが多いことから、焼却して回収される。

電解採取は、電解溶液中の貴金属イオンを電気化学的に還元して回収する方法である(梅津, 1997)。貴金属と卑な金属を分ける有効な手段であり、新たな薬品の追加が無いという利点がある。貴金属イオンは、表6に示すように標準還元電位が大きいことから、容易に還元される。

塩酸溶液からの貴金属の電解採取では、アノードより次亜塩素酸の生成により塩素ガスの発生が起きることから、アノードにはTiにPtがメッキされた不溶性電極が使用される。カソードにはTi板あるいはTiにPtがメッキされた電極を用いる。貴金属濃度が高いときには電解効率がよいが、希薄溶液になるとカソード反応は水素発生との競合になり、電解効率は著しく低下する。希薄溶液の場合、カソードにカーボン粒子を用いて、カーボン粒子を流動させながら電解する方法も考案されている。

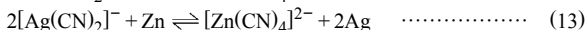
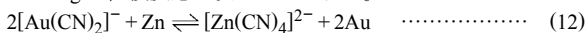
シアン溶液からの貴金属の電解採取では、カソード極の電解析出とともに、アノード極ではO₂ガスが発生する。この方法は、薬品を用いずに、貴金属の回収とともにシアンの分解ができる有用な方法であることから、いくつかのメーカーより貴金属の回収装置として販売されている。

金属イオンを含む溶液に他の卑なる金属片を入れると、浸した金属片が酸化・溶解し、溶液中の金属イオンが金属片上に還元されて付着することは古くから知られている(芝田, 1997)。これは、酸化還元電位の差を利用して、卑な金属を投入して貴金属イオンを金属に置換還元する方法で、セメンテーションあるいは金属置換法と呼ばれ、分析から工業的なスケールまで用いられている。この方法は、(i)Zn粉やFe屑などの安価な金属を還元剤として利用できること、(ii)不純である他の金属イオンが共存するときでも、回収したい貴金属よりも卑で、不純物よりも貴な還元電位を有する金属を用いることにより分離が可能であること、(iii)貴金属の回収に対して高効率であることなどが挙げられる。塩酸溶液からのPt, Pd, Rhなどの置換還元も可能であり、工程排液等からの貴金属の回収に有効な方法である。また、従来より行われてい

表6 代表的な貴金属の酸化還元電位(尾崎ら, 1984)

AuCl ₄ ⁻	+ 3 e ⁻	⇌	Au + 4 Cl ⁻	E ⁰ = 1.00 V
Ag ⁺	+ e ⁻	⇌	Ag	E ⁰ = 0.80 V
PdCl ₄ ²⁻	+ 2 e ⁻	⇌	Pd + 4 Cl ⁻	E ⁰ = 0.62 V
PtCl ₆ ²⁻	+ 4 e ⁻	⇌	Pt + 6 Cl ⁻	E ⁰ = 0.73 V
RhCl ₆ ³⁻	+ 3 e ⁻	⇌	Rh + 6 Cl ⁻	E ⁰ = 0.43 V
IrCl ₆ ³⁻	+ 3 e ⁻	⇌	Ir + 6 Cl ⁻	E ⁰ = 0.77 V
[RuCl ₆ (OH)] ²⁻	+ 4 e ⁻	⇌	Ru + 5 Cl ⁻ + H ₂ O	E ⁰ = 0.60 V
OsCl ₆ ²⁻	+ 4 e ⁻	⇌	Os + 6 Cl ⁻	E ⁰ = 0.71 V

青化液からの Au, Ag の回収は, Zn を用いたセメンテーションにより行われている。Zn 粉末からのセメンテーションによる Au および Ag の置換反応は次式で示される。



Au, Ag と Zn のイオン化傾向の差が非常に大きいことから, これらの反応は完全に右に進行し, 溶存酸素がない限りは Au, Ag 全量の沈殿回収が可能である。実操作において, Zn の添加量は液中の Au, Ag の置換に必要な化学量論量の数倍であればよいが, 溶存酸素がある場合には, 優先して酸素の還元が起きる。このため, Zn 粉末を過剰に加えるか, 回収液をあらかじめ脱酸素しなければならない。

5・5 乾式法による回収

乾式法による貴金属の回収には, 大別すると従来より鉱山会社で行われてきたプロセスを適用した方法と, 貴金属の回収に特化した新しい方法とがある。Cu 製錬所でリサイクルされているものとして, 電子部品, リードフレーム, 電子基板などがある(吉田, 1994; 泉川 1998; 若松他, 1996)。回収物は製錬プロセス内の自溶炉あるいは転炉にて処理される。自溶炉では, FeO-SiO₂ スラグと Cu マットを生成し, マット中に貴金属が濃縮される。Cu マットは転炉にて酸化され, 脱酸後に精製 Cu を経て, 電解精製工程に供される。貴金属は Cu の電解工程でアノードスライムとして回収され, 後の精製工程に送られる。このほか, Ni 製錬工程における Ni マットが貴金属のコレクターとなることから同様に濃縮し回収されている。

貴金属の回収に特化した乾式法は, セラミックでモールドされたものからの貴金属の回収や自動車用触媒のようにコージライトに担持された Pt, Pd および Rh の回収に適用されている(山下, 1994)。Cu, Fe, Sn, Pb などの金属および Cu, Ni のマットが貴金属のコレクターとして用いられ, スラグとともに溶解して, 濃縮分離される(Keyworth, 1982)。スラグ成分の溶解には電気炉による加熱やアーク溶解が用いられるが, セラミックの溶解にはプラズマアーク溶解が用いられている(Jing, 1997)。コレクターからの貴金属の回収は, 自社内で精製されることもあるが, 鉱山の製錬工程に持ち込まれる場合も多い。

Mishra(Mishra et.al, 1986) らは, Fe をコレクターとして, 石灰とカーボンを用いたプラズマタイプの自動車廃触媒とともにプラズマ溶解することにより Pt, Pd, Rh を回収した結果について報告している。Texasgulf Minerals and Metals, Inc. は 1984 年に, 3MW のプラズマアーク炉を用いた最初の商業プラントを稼働させ, 自動車廃触媒からの貴金属の回収を行った(Saville, 1985)。貴金属 -Fe 合金は, Uddeholdm AB からライセンスされた Granshot Process により粒状化される。これは浸出の際に好ましい表面積を与えるように薄く平らに粒状化する技術である。Fe の浸出は, 硫酸と塩酸の混酸により行われ, 回収された白金族金属は Johnson Matthey, Inc. にて精製されている。Texasgulf Minerals and Metals, Inc. の Plasma Smelting Division は, 1989 年に Multimetco 社に移されている(Robert, 2001)。

日本ピージーエムでは, 自動車廃触媒および石油廃触媒からの白金族金属の回収を行っている(若松ら, 1996; 日本ピージーエム, 1997; 泉川, 1998)。使用済み触媒と担体成分に合わせたフラックスに溶媒とする金属酸化物と還元剤を混合し, 熔融して溶媒金属に白金族金属を吸収する。この後, 溶媒金属を酸化させて, 金属と金属酸化物として分離する。白金族金属はその多くが残った金属側に分配されて濃縮される。回収された白金族金属は田中貴金属工業にて精製される。分離された金属酸化物は, 再度電気炉に投入されて再利用される。ここで用いられている金属は銅である。この方法の特徴は, 回収率が高く, 回収コストが安く, 湿式法に比べて回収期間が短いなどが挙げられる。

このほか, 気相揮発法として, 廃触媒を CO+Cl₂ ガスあるいは COCl₂(ホスゲン)ガスとともに加熱処理し, 白金族金属を選択的に塩素化して回収する方法(Carbochlorination)も検討されている(Mishra, 1993; Kim et al., 2000)。

6. 貴金属の精製

回収された貴金属の分離精製法の中心は湿式法にある。通常, 一つの分離精製操作で完結することはまれで, いくつかの方法を組み合わせられて精製が行われる。貴金属の分離精製法に用いられる湿式法は, 古典的な沈殿分離法, イオン交換樹脂法, 溶媒抽出法, 電解採取法, 酸化蒸留法を主とするいくつかの方法の組み合わせによる複合プロセスである。

6・1 沈殿晶析

従来より今日に至って行われている貴金属の回収精製の一つに, 沈殿分離法がある。古典的な方法であるが, 今日も多く用いられている方法である。図3に沈殿晶析法を中心とする INCO 社の Acton 精錬所における分離プロセスを示す(鈴木・目黒, 1985c; Westwood, 1986; 永井, 1996)。貴金属の沈殿分離は, 回収した有価物原料から貴金属を酸あるいはアルカリ溶液で浸出・溶解した後, 目的の貴金属を溶解度の小さい塩として沈殿させることにより精製を行う方法である。貴金属の精製に用いられる沈殿分離法の一例を表7に示す。実際には1回の操作では, 目的の純度まで精製されないことから溶解-沈殿晶析が繰り返し行われる。しかしながら, 沈殿晶析による分離操作は, 手作業によるバッチ操作が多いため, 主な分離精製の単位操作は溶媒抽出法やイオン交換

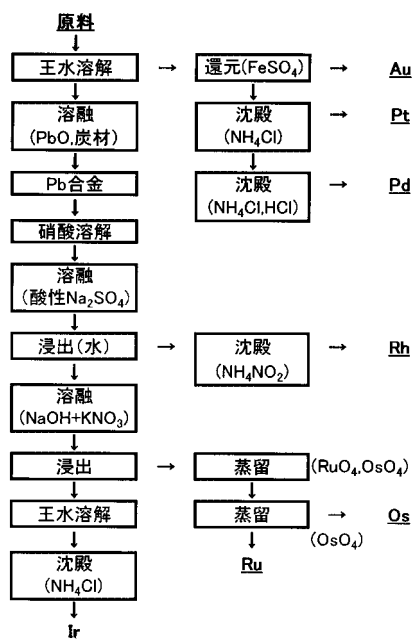


図3 INCO 社の従来法における分離精製工程

表7 精製時に用いられる沈殿分離法

貴金属	沈殿物	方法
Au	Au粉	ヒドラジンやSO ₂ により還元
Ag	AgCl	HCl, NaClで沈殿生成
Pt	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	飽和NH ₄ Cl液を加えて沈殿生成
Pd	PdCl ₂ (NH ₃) ₂	アンモニア, HClを加えて沈殿生成
Rh	(NH ₄) ₃ Rh(NO ₂) ₆	NH ₄ NO ₂ を加えて沈殿生成
Ir	(NH ₄) ₂ IrCl ₆	飽和NH ₄ Cl液を加えて沈殿生成

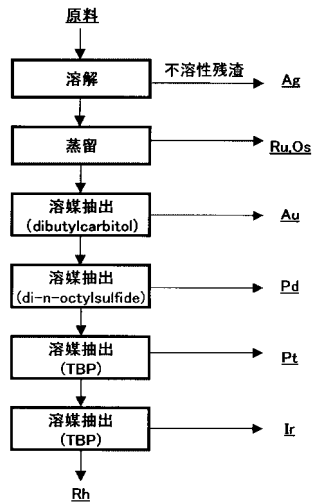


図4 INCO社 Acton 精錬所における分離精製工程

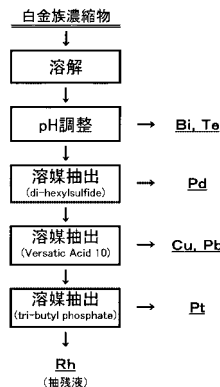


図5 住友金属鉱山の新プロセス

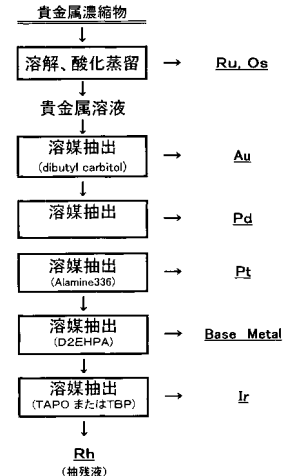


図6 中国における貴金属の分離精製プロセス

法に取って変わられる傾向にある。

6・2 溶媒抽出法

貴金属の中でも白金族金属は、その化学的性質が類似しているため、従来の沈殿析出法では多岐にわたる繰り返し操作が余儀なくされていた。多くが人手によるバッチ操作であり、非効率な生産性と労働環境の劣悪さが問題とされてきた。また、処理工程が長く、回収精製に費やされる処理期間が数か月に及んでいた。これらの従来の分離精製法に対して、自動化や連続操作が可能な方法として貴金属の溶媒抽出法が工業的に応用されるようになってきた(西村, 1979; 西村, 1986; 西村, 1998; 井上, 1992)。

貴金属の溶媒抽出法は1970年代より商業ベースで操業されている。いくつかの代表的なプロセスは主に鉱山会社にて開発された分離精製プロセスである。代表的なプロセスの一例として INCO 社の Acton 精錬所の溶媒抽出法を用いた分離精製の工程を図4に示す。Acton 精錬所では Au の分離精製に dibutyl carbitol(DBC), Pd の分離に di-n-octyl sulfide(DOS), Pt および Ir の分離に tri-n-butyl phosphate(TBP) が抽出剤として用いられ、商業的規模で操業されている。

国内でもいくつかの回収精製業者において、溶媒抽出法を用いたプロセスにより貴金属の回収精製が行われているが、詳細は明

らかにされていない。住友金属鉱山では1998年より白金族濃縮物から Pd, Pt およびベースメタルを溶媒抽出法にて分離する新プロセスを稼働させている(牧野ら, 2000)。従来の精製プロセスは、各貴金属を順次抽出分離するために不純物が系内に残留し、プロセスの後半では不純物の比率が高くなり、白金族金属との選択的な分離が困難となっていた。このため、陽イオン交換型の抽出剤である Versatic Acid 10 を用いて、Cu や Pb などの陽イオンを抽出分離し、不純物を除去する方法を採用している。このプロセスでは、Pd の抽出に di-n-hexyl sulfide(DHS), Pt の抽出に TBP が用いられている。回収精製のプロセスを図5に示す。

中国の Shijie らは、貴金属の精製プロセス内で溶媒抽出法によりベースメタルを除去する分離精製プロセスを報告している(Shijie, 1996)。このプロセスの概略を図6に示す。ベースメタルの抽出にはリン酸エステル系酸性抽出剤 P₂₀₄(di-2-ethylhexyl phosphoric acid, D2EHPA) を Pt の抽出分離後に用いている。Au, Pd, Pt および Ir の抽出には、それぞれ DBC, S₂₀₁(di-alkyl sulfide と 思われる), N₂₃₅(Alamine336), TAPO(mixing tri-octylphosphine oxide) もしくは TBP が適用され、剥離液から 99.9 ~ 99.99% の金属に精製されている。図7は、溶媒抽出法を用いた代表的な貴金属の分離精製プロセスについて、各貴金属に適用されている分離方法を

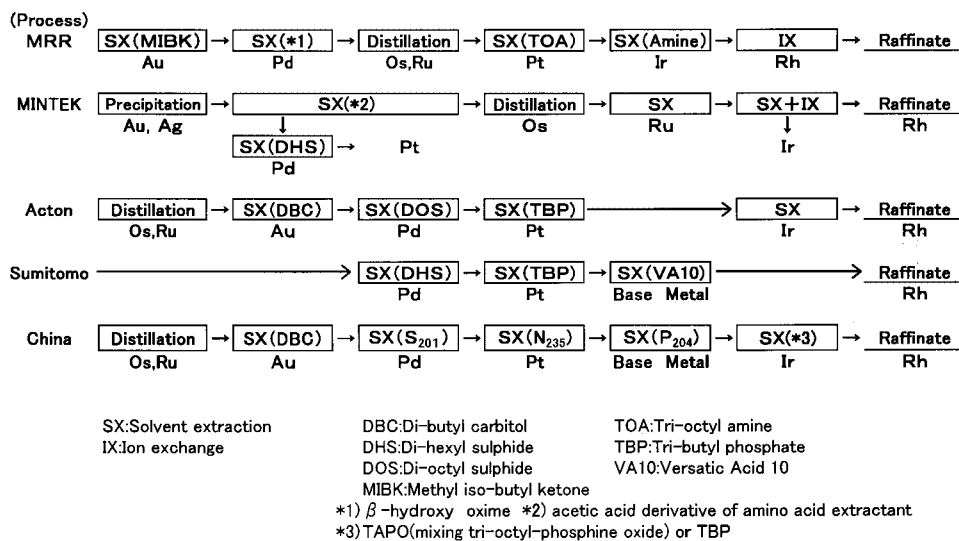


図7 貴金属精製プロセスの分離方法の比較

比較したものである。近年検討されているプロセスの特徴は、貴金属の精製プロセスにベースメタルを溶媒抽出を用いて積極的に除去する方法を組み込んでいることにある。これは、鉱石からの貴金属の製錬では、アノードスライムを出発材料としているためベースメタルの混入が少ないが、スクラップからの貴金属の回収では、様々なベースメタルの混入が生じることと関係している。このためベースメタルを除去する工程を入れ、後の貴金属の精製工程における負荷の低減や不純物混入を防止している。

貴金属の回収精製のプロセスは、各社多様である。新しいプロセスの開発には、当然ながら既存の設備や技術が活用されているが、特に白金族金属の分離精製には溶媒抽出法を中心としたプロセスが採用されている。

6・3 Molecular Recognition Technology(MRT)

IBC Advanced Technologies, Inc. (USA) は、Molecular Recognition Technology(MRT)を用いた SuperLig[®]を開発し、様々な金属の濃縮と分離ができることを提案している (Bruening et al., 1990)。SuperLig[®]は、担体表面に macrocycle のような分子認識配位子が結合されたものであり、シリカゲルのような担体に 18-crown-6 が結合されたものと説明されている。これらのいくつかの種類の SuperLig[®]を用いることにより、水溶液中の貴金属を選択的に吸着でき、貴金属の分離およびベースメタルからの貴金属の分離精製が可能であるといわれている (Ruckman, 1989)。

6・4 電解精製

Au および Ag の精製法として、電解精製法が現在も多く用いられている。有価物より濃縮回収された粗銀、粗金 (約 99%) はさらに純度を上げるために電解精製される。それぞれ陽極として板状に鋳込まれ、電解精製される。Ag の電解精製は Moebius 法が広く実施されている。この電解は陽極をアノードバックで包み、陰極に純銀板あるいはステンレス板を用い、弱酸性の AgNO₃ 溶液を電解液として常温で電解する。陰極板にはデンドライト状に Ag が析出するので、Ag を掻き落としながら電解が進められる。得られたデンドライト状の電解 Ag 粉末は、洗浄後インゴットに鋳込まれ、銀地金として供給される。このときの Ag 地金の純度は、99.99% 以上まで精製される。

Au の精製は湿式法による化学的な選択還元を用いた精製法以外に電解法 (Wohlwill 法) が用いられている。Au の電解精製は、粗金を陽極に、陰極に純金板を用いて弱酸性の HAuCl₄ 溶液を電解液としている。電解中に陽極の不働体化を防ぐために交流と直流の電源を併用しながら電解精製を行う。電解法では純度 99.99% 以上まで精製され、得られた電解 Au は溶解されてインゴットとなった後 Au 地金として供給される。

7. おわりに

近年、貴金属の用途と需要はますます拡大する傾向にある。従来用途が限られていた Ru や Ir も特性が見直され、多くの分野で用いられるようになってきている。これらの白金族金属は混在して使用されるようになることから一貫した回収精製プロセスの構築が不可欠になる。

一方で、多くの分野でリサイクルやゼロエミッションの考え方が取り入れられてきているが、貴金属のリサイクルは従来から経済原理に基づいてなされてきた。しかしながら、より低コストで高効率で貴金属を回収精製できる技術が求められている。このためには、従来の行われてきた回収精製法やプロセスの見直しと再構築が余儀なくされ、新しい技術導入の取り組みが不可欠となっている。同時に、環境問題が大きく関わりを持つことから、貴金属が効率よく回収されても環境負荷を与える有害物質が多量に廃

棄もしくは排出されるようでは意味がない。今後は総合的に調和のとれた貴金属の分離・回収・精製プロセスの適用が望まれる。

引用文献

- 栗倉泰弘 (1997): 資源と素材, Vol. 113, No. 12, p. 932-935
 Barnes, J.E. and Edwards, J.D. (1982): Chem. Ind., Vol. 6, No. 5, p. 151-155
 Bruening, R.L., Izatt, S.R. and Griffin, L. (1990): Precious Metals 1990, IPMI, p. 97-103
 Chen, J. et al. (1998): Precious Metals 1998, IPMI, p. 65-74
 Cleare, M.J., Charlesworth, P. and Bryson, D.J. (1979): J. Chem. Tech. Biotechnol., Vol. 29, p. 210-224
 Deschenes, G. et al. (1989): Precious Metals 1989, IPMI, p. 347-362
 Edwards, R.I. (1979): Proc. Int. Solv. Extr. Conf., ISEC'77, Vol. 1, p. 24-31
 藤井浩一 (1998): 電子材料, Vol. 37, No. 4, p. 101-106
 化学大辞典編集委員会 (1980): 化学大辞典, 2巻, p. 9, 共立出版
 Keyworth, B. (1982): Precious Metals 1982, IPMI, p. 509-537
 Kim, C., Woo, S.I. and Jeon, S.H. (2000): Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 39, p. 1185-1192
 Kordosky, G.A. et al. (1992): Hydrometallurgy, Vol. 30, p. 291-305
 越村英雄 (1986): MOL, Vol. 24, No. 4, p. 76-81
 越村英雄 (1993): 化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, Vol. 26th, No. Pt2, p. 25-26
 濱田篤誌 (2000): 資源処理技術, Vol. 47, No. 4, p. 61-65
 原田幸明 (1996): エネルギー・資源, Vol. 17, No. 2, p. 165-172
 原田種臣 (1999): 資源処理技術, Vol. 46, No. 1, p. 1-2
 平子 衛・江沢信泰 (1987): 特願 昭 62-175519
 平山勝義 (1997): 資源と素材, Vol. 113, No. 12, p. 978-981
 池田和夫 (2000): 高温学会誌, Vol. 26, No. 2, p. 70-74
 井上勝利 (1992): ケミカル・エンジニアリング, No. 12, p. 10-14
 今泉常正 (1990): 資源・素材 1990, 平成 2 年度秋季大会講演資料, No. U-5, p. 17
 泉川千秋 (1998): 資源処理技術, Vol. 45, No. 2, p. 88-98
 Jing, C., Mingjin, X. and Yiran, C. (1997): Resources Recycling Technology, p. 148-151
 牧野 進・今村正樹・浅野 聡 (2000): 白金族金属・合金の現状と将来 (シンポジウム予稿), 日本金属学会, p. 29-32
 増田義郎 (1997): 黄金の世界史, p. 25-30, 小学館
 Mishra, R.K. and Reddy, R.G. (1986): Precious Metals 1986, IPMI, p. 217-230
 Mishra, K. R. (1993): Precious Metals 1993, IPMI, p. 449-474
 永井裕次 (1996): 新金属データブック, ホーマッド・アド, p. 385-399
 中廣吉孝 (1986): エネルギー・資源, Vol. 7, No. 3, p. 230-237
 中廣吉孝 (1997): 資源処理技術, Vol. 44, No. 1, p. 9-15
 中尾幸道・嶋山享二・山内愛造 (1990): 日本産業技術振興協会技術資料, No. 200, p. 44-49
 中尾幸道 (1991): Polyfile, Vol. 28, No. 6, p. 40-42
 Nako, Y. (1991): J. Chem. Res. (s) Vol. 8, p. 228-229
 Nako, Y. (1992): J. Chem. Soc., Chem. Commun. Vol. 5, p. 426-427
 Nako, Y. and Sone K. (1996): Chem. Commun. No. 8, p. 897-898
 中尾幸道 (1997): 資源処理技術, Vol. 44, No. 3, p. 37-40
 二瓶公志・早川征男・宮代文夫編集 (1986): 半導体実装技術ハンドブック, サイエンスフォーラム, p. 476-483
 日本ビージーエム (1997): 資源と素材, Vol. 113, No. 12, p. 1146-1145
 奥田晃彦 (1987): 特願 昭 62-49805
 奥田晃彦 (2000): エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 3, No. 6, p. 533-539
 大和田秀二 (1998): 月刊エコインダストリ, Vol. 3, No. 4, p. 30-48
 尾崎 恭他編者 (1984): 貴金属の化学と応用, p. 22-29, 講談社
 Reavill, L.R.P. and Charlesworth, P. (1980): Proc. Int. Solv. Extr. Conf. (ISEC'80) p. 80-93
 Reavill, L.R.P. (1984): Platinum Metals Rev., Vol. 28, No. 1, p. 2-6
 Robert, J. (2001): International Seminar on Precious Metals (ISPM2001), p. 84-88
 Ruckman, J.H. (1989): Precious Metals 1989, IPMI, p. 381-389
 高山一敏 (1979): 化学工学シンポジウムシリーズ, Vol. 60, p. 261-266
 高田正栄 (1998): 金属, Vol. 68, No. 10, p. 889-894
 竹内 健 (1978): 工業レアメタル, No. 65, p. 24-39
 田中貴金属工業編 (1988): 貴金属のおはなし, 日本規格協会, p. 40-122
 田中清一郎 (1985a): 貴金属の科学, 応用編, 田中貴金属工業, 口絵写真
 田中清一郎 (1985b): 貴金属の科学, 応用編, 田中貴金属工業, p. 8-22
 友部 直 (1985): 金と銀の博物誌, シリーズ金属の文化 1, 朝日新聞社, p. 18-21
 西村山治 (1979): 水曜会誌, Vol. 19, No. 5, p. 109-117
 西村山治 (1986): 技苑, Vol. 50, p. 25-39
 西村山治 (1998): 資源処理技術, Vol. 45, No. 1, p. 37-45
 Sastre, A.M. et al. (1999): J. Chem. Technol. Biotechnol., 74, p. 310-314
 Saville, J. (1985): Precious Metals 1985, IPMI, p. 157-167
 Schulze, R.G. (1984): J. Metals, Jun., p. 62-65
 Schulze, R. G. (1986): Erzmetall, 39, Nr. 2, p. 57-59
 斯真田隆弥 (1993): 軽金属学会シンポジウム, Vol. 42nd, p. 17-24
 芝田隼次・真下美紀・野田 哲 (1992): 工学と技術, Vol. 10, No. 2, p. 61-67
 芝田隼次 (1997): 資源と素材, Vol. 113, No. 12, p. 948-951
 芝田隼次・郷之丸修司・山本秀樹 (2001): 化学工学論文集, Vol. 27, No. 3, p. 367-372
 Shijie, L., Zhengfen, Y., Jianmin, Y. and Jiaqiao, Z. (1996): Precious Metals 1996, IPMI, p. 451-457
 塩田重雄 (1984): 昭和 53 年度日本鉱業会秋季大会分科研究会資料, J-10, p. 37
 鈴木 平・目黒謙次郎監修 (1985a): 貴金属の科学, 基礎編, p. 41-96, 田中貴金属工業
 鈴木 平・目黒謙次郎監修 (1985b): 貴金属の科学, 基礎編, p. 370-371, 田中貴金属工業
 鈴木 平・目黒謙次郎監修 (1985c): 貴金属の科学, 基礎編, p. 354-356, 田中貴金属工業
 梅津良昭 (1997): 資源と素材, Vol. 113, No. 12, p. 945-947
 Xinzhe, L. et al. (1992): Precious Metals 1992, IPMI, p. 235-242
 山下善久 (1994): 自動車技術, Vol. 48, No. 2, p. 37-42
 山本勇三編 (1981): 貴金属の実際知識, 東洋経済新報社, p. 42-47
 吉田卓司 (1994): 機能材料, Vol. 14, No. 12, p. 16-26
 Wan, R.Y. and Miller, J.D. (1986): J. Metals, Dec., p. 35-40
 若松直敏・前田吉彦・井上 洋 (1996): 資源処理技術, Vol. 43, No. 3, p. 42-48
 Westwood, W. (1986): Platinum Supplement Vol. A1, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edition, p. 30-32, Springer-Verlag