

工場掃収物からの高収率貴金属回収技術の開発(第5報)

—白金回収技術の開発と貴金属表面への有色皮膜の形成—

上條 幹人

Development of Highly Efficient Recovery Technology of Precious Metal from Industrial Waste in Accessory Factory (Part V)

—Studies on Recovery Technology of Platinum and the Colored Coating Technology—

Mikito KAMIJO

要 約

白金の還元および酸化反応における反応速度、白金の酸化反応に及ぼす他因子の影響等について検討し、温度検出による白金回収工程の自動化を図った。すなわち、塩化白金酸アンモニウムの生成反応を温度センサーにより検出し、過酸化水素と塩化アンモニウムの混合溶液の注入を自動化して、白金を回収する方法で、平成元年度に開発した貴金属回収装置に、この機能を付加した。この白金回収用制御盤を使用して、実際のバフ屑から白金の回収を行った。その結果、500 gのバフ屑から92.2%以上の回収率で回収できた。

また、貴金属回収装置により回収した金、白金の表面上に、CVD装置を使用して有色皮膜の形成技術について検討した。その結果、金の表面には、 a -Siの紫色の皮膜が、一方の白金には、 SiN_x のグリーンの皮膜が色相的にデザインできることが判明した。また耐熱用フィルムを用いて、部分的に素材表面をマスクすることにより、部分的にカラー化が可能となった。

1. はじめに

貴金属装身具の加工工程において、掃収物となる貴金属は、装身具の形状、加工方法により差異はあるものの原料の約30%を占めている。そのため生産量が増大するのにもない、この回収率が生産コストに大きく影響を及ぼしている。現在の回収方法は、専門業者への委託が主体であり、回収率は約70%と低く、さらに回収までの時間が掛かり不合理である。そこで自社内でできる簡易な、しかも回収率の高い回収技術と、その装置開発が望まれていることから、昭和62年度から基礎実験を重ね、平成元年度にはバフ屑から金を回収する貴金属回収装置を試作し¹⁾²⁾³⁾、平成2年度にはこの装置による、企業規模に適合した回収技術を確立した⁴⁾。

平成3年度は、バフ屑中に含有する白金の回収技術について、白金の回収工程を自動化するための白金の還元、酸化反応について検討し、高収率に回収できる自動化した白金回収機能を貴金属回

収装置に付加し、装置の性能向上を図った。

また、貴金属装身具の新たなデザイン性と商品開発を図るため、回収貴金属素材の表面にCVD装置を使用して有色皮膜の形成技術について検討した。

2. 実験方法

2-1 装 置

実験における回収貴金属の溶解は、東京高周波電気炉製SRF-310の高周波溶解炉を使用してインゴット化した。

白金の分析には、島津製作所製ICP発光分光分析装置ICPS-1000IIを使用した。

バフ屑の秤量には、島津製作所製LIBROR ED4300Dを使用した。

白金の酸化、還元反応における温度変化は、チノー製測温抵抗体R005-131を使用し、横河電機製レコーダーLR4210に記録した。

有色皮膜の形成には、日本真空技術(株)製プラズマCVD装置CH100を使用した。

皮膜の密着性試験には、CSEM社製硬質皮膜密着性試験機AMIを、また皮膜の硬度測定には(株)アカシの精密微小硬度計MVK-G3をそれぞれ使用した。

2-2 試料及び試薬

(1) 試料

白金の回収実験に用いた試料は、99.5%の白金と99.99%の金を王水に溶解し、硝酸を除いた溶液を使用した。バフ屑は、企業のバフ研磨工程から発生したものを燃焼炉で、温度700℃1時間保持して灰化し²⁾、さらに20メッシュのふるいで固形物をふるい分けたものを持ちいた。有色皮膜形成用の試料は、回収した金、白金をインゴット化し、圧延機で0.5mmの厚さに伸ばし、片側表面をバフ研磨して、表面を粗さ1μmRmaxに仕上げ、10mm角に切断したものをを用いた。

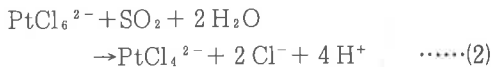
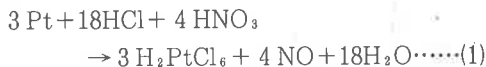
(2) 試薬及びガス

回収実験に使用した試薬は、すべて試薬一級を用いた。プラズマCVD装置には、反応ガスとしてアルゴン4%を混合したモノシラン(SiH₄)および高純度のアンモニア、窒素ガスをそれぞれ使用した。

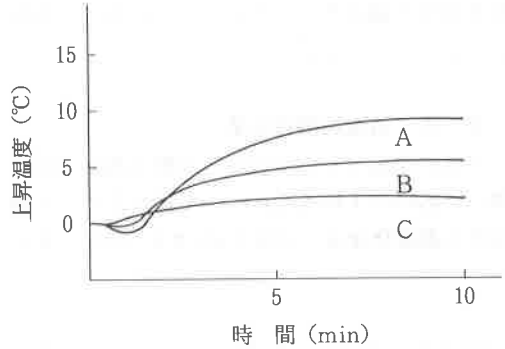
3. 実験結果及び考察

3-1 白金の還元反応

白金の回収は、バフ屑を王水溶解した貴金属抽出液から最初に金を回収し、その後、白金を回収する手順とした⁴⁾。王水溶解した白金は、(1)式の



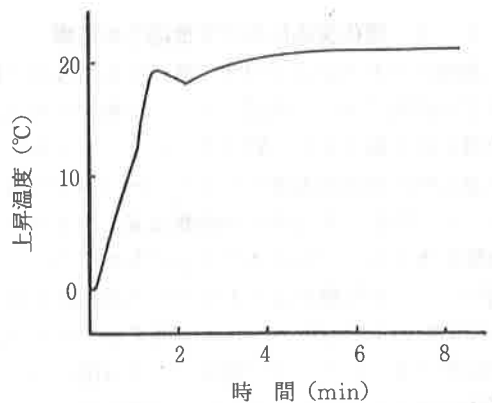
反応により4価になっているが⁵⁾⁶⁾⁷⁾、亜硫酸によって白金が(2)式により4価から2価に還元される⁶⁾。したがって、金回収の還元剤である亜硫酸水素ナトリウムによっても、このように白金が2価に還元されるため、還元反応における溶液の温度変化について検討した。白金濃度を変化させた500mlの溶液に、白金イオンを4価から2価に還元させるのに必要な、理論量の2倍の亜硫酸水素ナトリウムを加えたときの温度変化は、図1のとうり



A : Pt 60 g / ℓ
B : Pt 40 g / ℓ
C : Pt 20 g / ℓ

図1 白金の還元反応

ある。この様に白金の還元反応は、金の還元反応の反応速度に比べて遅く、誘導期がみられた。また白金濃度が高くなるにしたがい、上昇温度が高くなった。ここで金、白金混合溶液における還元反応の温度上昇の挙動を調べた。すなわち金60g/ℓ、白金40g/ℓの溶液に還元剤を注入し、金の還元反応が終了する温度上昇のピークから30秒後に停止するようにした時の温度変化を記録した結果が図2である。図から始めに反応の速い金の還元が行われ、金の還元反応が終了した時点から、過剰の還元剤と白金が反応し誘導期を経て、白金の還元反応となっている。従って金の還元反応における、上昇温度からの回収金量の決定に影響を与えない³⁾。また還元剤の注入を停止してから、



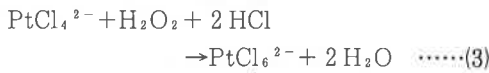
Au : 60 g / ℓ
Pt : 40 g / ℓ

図2 金、白金混合液の還元反応

温度変化を観察することにより、白金の存在が確認できることがわかった。

3-2 白金の酸化反応

2価に還元された白金と、過酸化水素水による酸化反応時の上昇温度について検討した。2価の白金と過酸化水素との反応式は(3)式のとうりであり、



この式から白金量に対する過酸化水素水の量を求めた。表1は、白金濃度を变化したときの上昇温度とピーク時間（過酸化水素水を加えてから溶液の温度がピークとなるまでに要した時間）の結果である。このように白金の酸化反応は緩やかで、40 g/l以上から急激に上昇温度が高くなった。

表1 白金の酸化反応における上昇温度

白金濃度(g/l)	上昇温度(°C)	ピーク時間(min)
20	2	2
30	4	5
40	18	10
50	32	13
60	45	16

3-3 酸化反応に及ぼす他因子の影響

過酸化水素水による白金の酸化反応に及ぼす他因子の影響について検討した。バフ屑中に混入が予想される銅(I)、鉄(II)、クロム(III)及び還元剤の亜硫酸水素ナトリウムについて実験した。その結果、還元剤の亜硫酸水素ナトリウムが過酸化水素水との反応時に大きく発熱することが判明した。亜硫酸水素ナトリウムと過酸化水素水の反応時の上昇温度とピーク時間を表2に示す。亜硫酸水素ナトリウムの濃度と上昇温度には、比例関係が認められた。またピーク時間から、この反応速度は非常に速く、したがって金を回収した溶液には還元剤が残存しているため、過酸化水素水による酸化反応は、はじめに反応の速い亜硫酸

水素ナトリウムと、次に白金の酸化反応が行われることがわかった。

表2 亜硫酸水素ナトリウムの酸化反応における上昇温度

NaHSO ₃ 濃度(g/l)	上昇温度(°C)	ピーク時間(sec)
5	8.5	6
10	17.5	10
15	27	20
20	36	30
25	45.5	40

3-4 洗浄方法

白金の回収率、および純度の向上を図るため、固液分離した塩化白金酸アンモニウムの洗浄方法について検討した。塩化白金酸アンモニウム12gを、定量分析用No5Cのフィルターにとり、0から6%の塩化アンモニウム溶液100mlで洗浄したときの濾液中の白金の濃度を分析した。その結果を図3に示す。この結果、純水での洗浄は塩化白金酸アンモニウムを溶解するため、白金のリーク量が多く、塩化アンモニウムの濃度を高めるにしたがいリーク量が低下している。4%以上では、

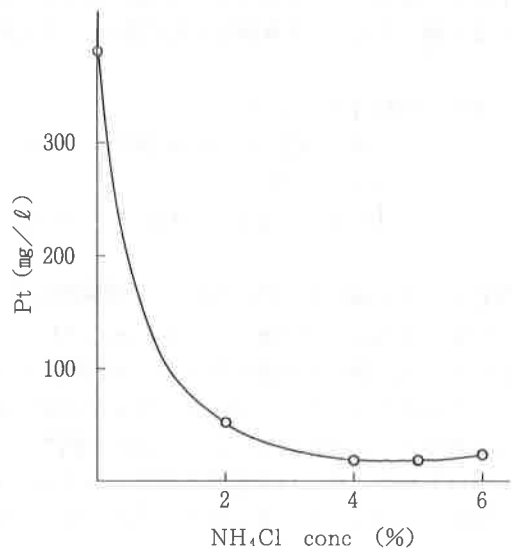


図3 洗浄液濃度による白金のリーク量

ほぼ一定となっているため、洗浄液は、5%の塩化アンモニウムを用いることにした。また濾紙の種類を検討では、No 5 A, No 5 B, No 5 Cともにリーク量が同様であったので、吸引濾過による濾紙の耐久性、信頼性を考慮してNo 5 Cを使用することにした。

3-5 白金回収システム

平成元年度に開発した貴金属回収装置に、基礎実験を基にして白金回収機能を付加した。これは、金の還元固化工程の自動制御盤に、白金回収制御機能を付け加えたもので、塩化白金酸アンモニウムの生成反応を温度センサー（測温抵抗体）により検出し、過酸化水素と塩化アンモニウムの混合溶液の注入を自動化して白金を回収する方法で、図4にこのシステムを示す。このシステムによれば、金を固液分離して回収した濾液を、マグネットスターラー上に置き、制御盤のAu, Pt切り替えボタンを押した後、スタートボタンを押すのみで、白金の回収ができた。

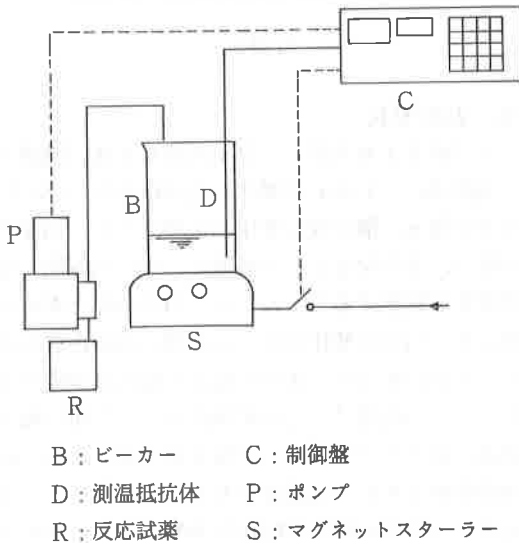


図4 白金回収システム

3-6 回収実験

この白金回収用自動制御盤を使用して、実際のバフ屑から白金の回収実験を行った。試料は、燃焼炉により灰化したものを500 g使用した。回収した塩化白金酸アンモニウムが沈澱分離した模様を写真1に示す。また回収結果を表3に示す。このように92.2%以上の回収率で回収ができた。



写真1 白金回収システム

表3 白金の回収率

回収白金 (g)	回収率 (%)
12.6	92.2
19.2	93.8
24.8	94.8
30.1	97.0

3-7 有色皮膜の形成

回収した金、白金等の貴金属表面上に有色皮膜を生成するためCVD装置による成膜方法について検討した。CVD法は、高温に加熱（最高1400℃）した素材の表面に、析出しようとする物質を含んだ金属、または非金属の化合物の蒸気を送り、その素材表面での高温熱化学反応により析出物を得ようとする乾式めっき法の一つである^{8) 9) 10) 11) 12)}。従って、CVD法では貴金属素材を高温にする必要があり、素材自体の溶解、変色等から低温での有色皮膜の生成が求められる。そこで基板温度（素材表面温度）が400℃以下でも生成可能なプラズマCVD法により^{13) 14) 15) 16) 17)}、有色可能な珪素化合物を生成すべく、金属塩の反応ガスをSiH₄とした。素材の金、白金の色は、黄金色と白色と異なるため、それぞれの素材に適するSi系皮膜の生成を試みた。その結果、金ではα-Si皮膜が紫色の色彩が得られ、一方の白金では、SiN_x皮膜がグリーン系で生成されたため、色相面で有色化でき

ることが判明した。a-Si皮膜、SiNx皮膜の最適生成条件を表4、5に示す。a-Si皮膜のCVD反応は、(4)式のように大変簡単に記述される¹⁰⁾。



表4 a-Siの生成条件

P F 出力	20W
基板温度	250°C
成膜時圧力	0.3Tor
ガス流量 SiH ₄ (Ar 4%含)	500sccm
成膜時間	30min

表5 SiNxの生成条件

P F 出力	500W
基板温度	350°C
成膜時圧力	0.8Tor
ガス流量 SiH ₄ (Ar 4%含)	70sccm
NH ₃	400sccm
N ₂	500sccm
成膜時間	25min

しかし実際の反応は複雑で、成膜条件によって還元剤として含有する水素がSi膜に入り込みSiH、SiH₂等が生成される。これらの多少により皮膜の電気特性が大きく変わるとされているが¹⁰⁾、有色化の場合にはこれらの影響はなく、主に膜厚、RF出力、基板温度が大きく影響した。すなわち膜厚は6000オングストロームを超えるとブラウンに移行するため2000~3000オングストローム付近が適していた。またRF出力は小さく、基板温度が高いほど光沢のある表面が得られた。一方のSiNx皮膜は、a-Si皮膜に比べ膜厚は同程度であったが高いRF出力と基板温度を必要としていた。

有色皮膜を部分的にカラー化するためマスクング材の検討を行った。その結果、プラズマCVDの大きな長所である、低い温度で成膜できることから耐熱フィルムを用いて、部分的に素材表面をマスクすることにより部分的カラー化が可能となった。金の表面にa-Si皮膜を上記方法により成膜した試料を写真2に示す。

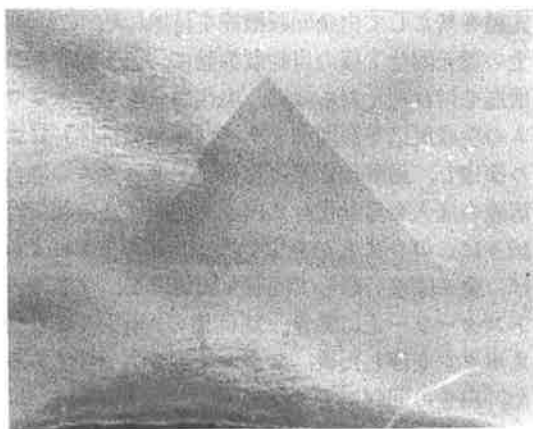


写真2

4. おわりに

バフ屑を王水溶解し、金を回収した後の濾液から高収率に、しかも自動化した回収方法について、白金の還元、酸化反応を中心に検討した。白金の反応は、金の反応に比べ緩慢で、金の回収時に温度変化を観察することにより、白金の存在がわかること、白金の酸化反応では、還元剤の影響があることがわかった。また生成した塩化白金酸アンモニウムの洗浄は、定量用濾紙No 5 Cを用い吸引濾過法により白金のリーク量をおさえ、迅速に固液分離ができた。過酸化水素水による酸化と、塩化アンモニウムによる塩化白金酸アンモニウムの生成を、温度検出による白金回収工程の自動回収システムとして貴金属回収装置にこの機能を付加した。この装置によりバフ屑から金を回収した結果、回収率92.2%以上で回収できた。

また回収した金、白金表面上に、CVD装置を使用して有色皮膜の形成技術を検討した。金にはa-Si皮膜を、白金には、SiNx皮膜が色相的に適していた。また耐熱フィルムを使用し部分的にカラー化が可能となった。

文 献

- 1) 生野静男, 上條幹人: 山梨県工業技術センター研究報告 2, 20 (1988)
- 2) 生野静男, 上條幹人: 山梨県工業技術センター研究報告 3, 24 (1989)
- 3) 生野静男, 上條幹人: 山梨県工業技術センター研究報告 4, 21 (1990)
- 4) 生野静男, 上條幹人: 山梨県工業技術センター研究報告 5, 21 (1991)
- 5) 鈴木 平, 目黒謙次郎 “ 貴金属の科学基礎編 ” 田中貴金属工業(株) 366 (1985)
- 6) 高木誠司 “ 定性分析化学中巻 ” 南江堂 418 (1967)
- 7) 呂 戊辰 “ 貴金属の化学 ” 日刊工業新聞社 120 (1985)
- 8) 杉山幸三: 実務表面技術 30, 324 (1983)
- 9) 岡本重威: 実務表面技術 32, 130 (1985)
- 10) 犬塚直夫, 沢辺厚仁: 実務表面技術 33, 396 (1986)
- 11) 伊藤 滋, 上島聡史, 米田 登: 金属表面技術 39, 2 (1988), 86
- 12) 上島聡史, 伊藤 滋, 百谷 浩, 米田 登: 金属表面技術 39, 6 (1988), 25
- 13) 近崎充夫: 金属表面技術 39, 7 (1988), 23
- 14) 高井 治: 金属表面技術 41, 12 (1990), 77
- 15) NIKKEI MECHANICAL 1987. 5. 449
- 16) 化学工学会編 “ CVDハンドブック ” 朝倉書店 299 (1991)
- 17) 鶴飼義一, 岸 松平, 豊永 実, 三田郁夫編 “ 表面技術総覧 ” 広信社 404 (1983)