

工場掃取物からの高収率貴金属回収技術の開発(第4報)

—回収装置の実用化試験と白金回収技術の開発—

生野静男・上條幹人

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

—Test of Practical Use on Recovery Apparatus and Study on Recovery Technology of Platinum—

Shizuo IKUNO and Mikito KAMIJO

要 約

平成元年度に試作した貴金属回収装置を用いて掃取物の量、種類に応じた使用器具類、反応薬品等について検討し、企業規模に適合した回収技術の確立を図った。すなわち、工場掃取物の灰化物量が増加すると王水溶解工程における加熱、攪拌が困難となるが、強力マグネットスターラーを使用することにより、バフ屑2kgを一度に処理することが可能となった。また反応薬品の注入時間、加熱時間等を実験により定めた。この結果、1日に最大4kgのバフ屑が処理でき、この時の金の回収率は98%以上であり、純度は99.8%以上が得られた。

また、バフ屑中に微量に含有する白金の回収技術について検討した。白金は、王水溶解後、始めに金を回収し、この残液から回収する手順とした。溶液中の白金は、過酸化水素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から沈澱分離し、回収できた。また、過酸化水素による酸化反応時の温度上昇を利用して、白金回収工程が自動化できる見通しを得た。

1. はじめに

貴金属装身具の加工工程において、掃取物となる貴金属は、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伴い、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70%と低く、さらに回収までの時間もかかり不合理である。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、平成元年度にバフ屑から金を回収する貴金属回収装置を試作した。¹⁾²⁾³⁾

平成2年度は、この回収装置を用いて掃取物の量、種類を変えて稼働実験を行ない、自動化した各工程(王水溶解工程、還元固化工程、洗浄工程)の設定条件を決定し、企業規模に適合した回収技術を確認した。また装身具類の中には、K18合金と白金を組み合わせた製品も多く生産されてきてお

り、バフ屑中へ微量に白金が含まれる。そこで白金についても簡易に高収率で回収できる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。

回収貴金属の不純物の分析には、島津製作所製ICP発光分光分析装置ICPS-1000 IIを使用した。

バフ屑の秤量には、島津製作所製LIBROR ED 4300Dを、不純物の分析にはメトラー製直示天秤B6C200を使用した。

回収金の純度測定は、灰吹法により求めた。

金の還元固化工程における温度変化、並びに白金回収時の酸化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。

白金の回収実験には、1ℓのビーカーとコーニング製マグネットスターラーPC-520、サーパス工業製テフロンベローズポンプBP-60を図1のように組み合わせて行った。

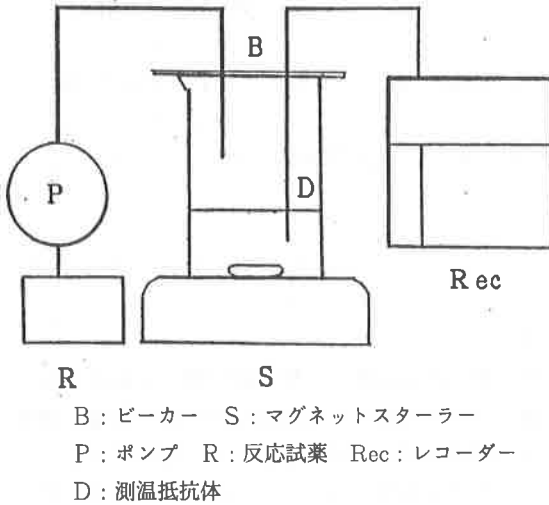


図1 白金回収実験システム

2-2 試料及び試薬

(1) 試料

回収実験に用いた試料は、企業のバフ研磨工程から発生したものを燃焼炉で焼却温度700℃、1時間保持して灰化し、さらに20メッシュの篩で固形物をふるい分けた物を用いた。

(2) 試薬

回収実験に使用した試薬は、すべて試薬1級を用いた。

3. 実験結果及び考察

3-1 回収工程

平成元年度に開発した貴金属回収装置の回収工程のフローシートを図2に示す。この方法を用いて各種バフ屑から回収実験を行ない、回収工程の中で改良された主な点は次のとおりである。

① 王水溶解工程

溶解用容器は、250℃の加熱溶解が効率よく行なえるようガラスビーカーとし、特注の強力マグネットスターラーを用いて多量の灰化物の攪拌、加熱溶解ができるようにした。

② 還元固化工程

容器は、テフロン製より熱伝導性の高いガラスビーカーとし、攪拌はマグネットスターラーを用いて、コバルト入りの強力スターラーバーにより多量の金イオンの還元にも対応できるようにした。

③ 洗浄（溶解金）工程

還元金は、水洗後そのままの状態、還元金の乾燥ができるよう、ロートの回りにフィルム状のヒーターを接着し、乾燥の簡易化を図った。

3-2 王水溶解工程

灰化したバフ屑中から金を溶解抽出する王水溶解工程は、定量ポンプにより塩酸4、硝酸1の割合で注入する時間、ホットプレートの加熱、攪拌時間、ならびに脱硝時間を灰化物の量に応じてタイマー制御している。従って、これらの時間設定値を決定するため、種々の灰化物の量を変えて稼働実験を行なった。灰化物の量が少なければ強制

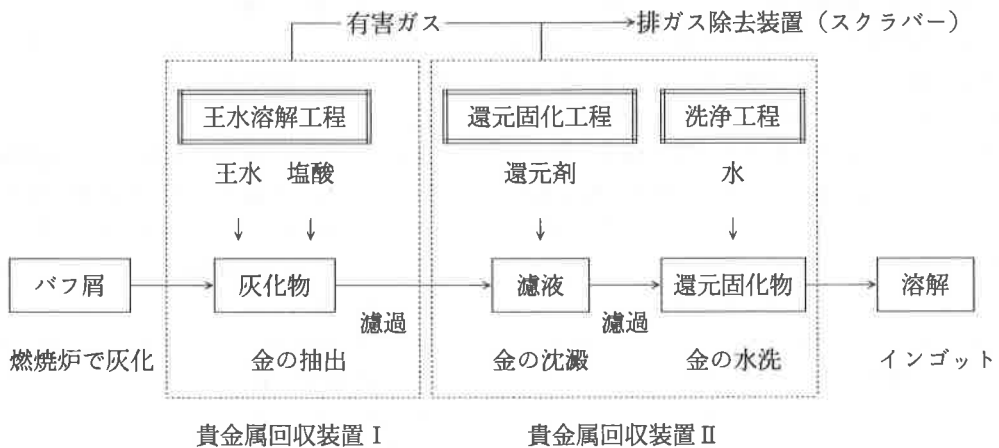


図2 回収工程のフローシート

攪拌の必要も無いが、約500g以上になる場合は、王水と灰化物とが充分接触できるように強力な攪拌が必要となる。しかし、灰化物の量を増加すると灰分の粘性が高くなりエア-攪拌方式では不可能となる。また、ピーカー上部から攪拌機によるスターラー方式では、高温で腐食性の高い雰囲気攪拌機が耐えられなかった。

そこで加熱攪拌のできる方法について検討した結果、特注の強力マグネットスターラー（三愛科学製）を使用することにより解決できた。この装置で回収するための灰化物は、大きく2種類に分けられる。一つは研磨材に酸化クロム（ Cr_2O_3 ）系の青棒を使用したものと、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）系の赤棒を使用した物である。酸化クロムは、王水にはほとんど溶解しないため、酸化クロム系の灰化物の王水溶解は、比較的容易に行うことができる。一方酸化鉄は、王水に溶解するため、酸化鉄系の灰化物のそれは、反応も激しく、王水量も多く使用し、さらに乾固しないよう注意が必要である。この2種類の灰化物について、灰化物の量を企業規模に対応する、小規模500g、中規模1000g、大規模2000gの3段階に変え、さらに数回くり返しを行なって各時間の最適設定時間を定めた。この設定時間は、いずれも金の回収率が98%以上になる条件での値であり、表1にこの設定時間を示す。このように酸化鉄系のバフ屑は、酸化鉄が王水に溶解するため、酸化クロム系に比べ約30%増の王水量を必要としている。2kgの処理時間は、最大275分であるが加熱時間を王水注入時間の途中から、また脱硝時間も加熱攪拌中に行うことに

表1 王水溶解工程における各設定時間

灰化物量	王水注入時間*3	加熱攪拌時間	脱硝時間*4
500g*1	10'	55'	10'
500g*2	13'	65'	12'
1000g*1	20'	90'	20'
1000g*2	26'	105'	25'
2000g*1	40'	160'	30'
2000g*2	52'	185'	35'

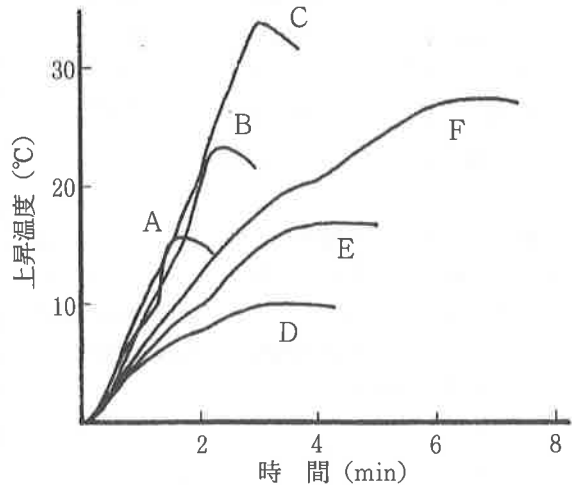
*1 酸化クロム系 *2 酸化鉄系 *3 ポンプ注入速度 HCl 40ml/min, HNO₃ 10ml/min *4 ポンプ注入速度 HCl 20ml/min

より約1時間の短縮も可能である。

3-3 還元固化工程

この工程は、王水溶解工程において金を抽出した溶液と残渣分とを吸引濾過により分離した濾液に、亜硫酸水素ナトリウムを加えて金イオンを還元固化する工程である。金イオンを還元する反応終点は、還元剤注入時に発生する温度上昇を検出して判定するもので、温度滴定を利用したものであり、⁴⁾⁵⁾この方式により、この工程を自動化したものである。⁶⁾

この工程において灰化物の種類、量を変えて還元操作を試みた。灰化物の種類は、酸化クロム系と酸化鉄系とし、灰化物500g、1kg、2kgから抽出した溶液から還元反応への影響を見た。それ



A: 酸化クロム系 500g D: 酸化鉄系 500g
 B: " 1,000g E: " 1,000g
 C: " 2,000g F: " 2,000g

図3 灰化物の種類、量における還元反応への影響

ぞれの試料からの還元反応時の温度曲線を図3に示す。このように酸化クロム系からの還元は、金のみの溶液からの温度曲線に近いカーブとなっているが、⁷⁾酸化クロム系からの抽出液には、金の還元に影響を与える金属元素が比較的少ないためと思われる。一方酸化鉄系からのそれは、ゆるやかなカーブとなっている。これは抽出液中に3価の鉄が大量に含まれているため、金の還元に必要な還元剤が鉄の還元反応（3価から2価）へも消費され、還元剤の使用量が増加したものである。

この反応温度の終点域は、酸化クロム系に比較して、はっきりせず誤動作の可能性がある。そこで酸化鉄系での還元剤注入速度を、60ml/minから90ml/minに増加して、反応終点をはっきりさせ自動注入操作の信頼性を高めた。各条件での金の回収率を求めた結果を表2に示す。回収率の測定は、回収前後の溶液の金濃度を分析して求めた。また、還元反応時の上昇温度と金濃度との関係を図4に示す。酸化クロム系と酸化鉄系では、傾き

表2 還元固化工程における金の回収率

還元前	還元後	回収率
42.3 g / ℓ * ¹	23ppm	99.9%
36.7 g / ℓ * ²	52ppm	99.9%
87.6 g / ℓ * ¹	69ppm	99.9%
91.8 g / ℓ * ²	78ppm	99.9%
93.7 g / ℓ * ¹	53ppm	99.9%
76.8 g / ℓ * ²	65ppm	99.9%

* 1 酸化クロム系 * 2 酸化鉄系

が異なるものの比例関係がある。従って、上昇温度から回収される金量が把握できるため、後工程の管理が容易になる。このように温度検出による還元固化工程の自動制御機構は、複雑な抽出液からも高収率に回収できた。

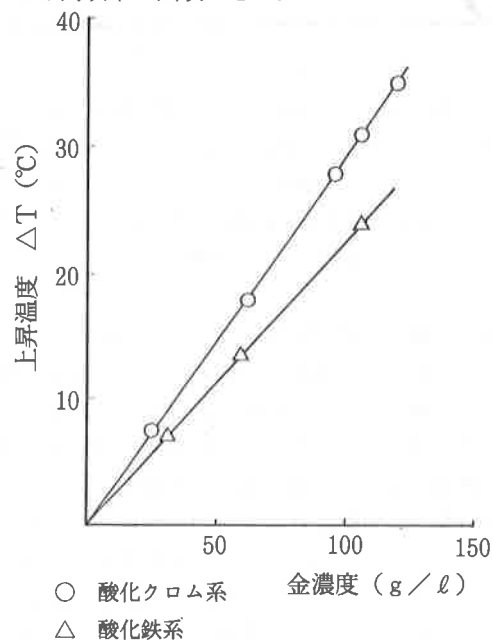


図4 上昇温度と金濃度との関係

3-4 洗浄工程

この工程は、還元した金をロートにより分離し金粒子中に含まれる種々金属イオン、亜硫酸等の陰イオンを水洗し、高純度化を図る工程である。

水洗の終点は、洗浄水中の各種イオン濃度とpHとが関係するためpH測定により判定している。バフ屑の量、種類の違いによるpH測定の終点への影響はほとんど無く、洗浄水中のpHを6.2~7.0の範囲に設定すれば99.8%以上の純度の金が得られた。しかし量が多くなるに従い、乾燥までの時

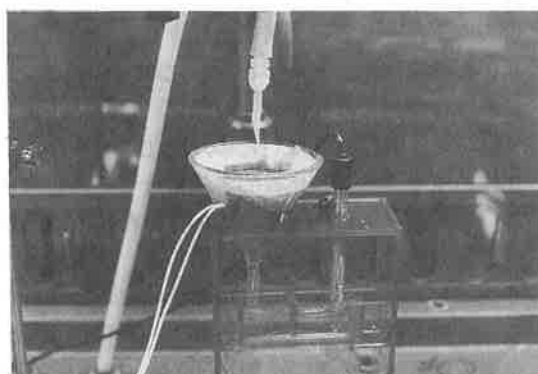


写真1

間がかかるため簡易な乾燥方法を検討した。写真1は、ロートの回りにリボンヒーター（100V、130W）を取り付けた簡易な分離乾燥器である。この装置は、回収金を洗浄後ヒーターに通電すれば乾燥ができ、得られた回収金量と乾燥までの時間を表3に示した。この装置により回収金を容易に乾燥することができた。

表3 金回収の乾燥時間

金量回収	乾燥時間
47.5 g	15 分
93.8 g	26 分
142.1 g	43 分

3-5 バフ屑からの回収

企業から提供されたバフ屑について、王水溶解工程の時間設定、還元固化工程の還元剤注入速度の設定を行ない、回収実験を試みた。その結果を表4に示す。いずれの試料も回収率（王水溶解した残渣分を再度王水溶解して金を回収し、その回

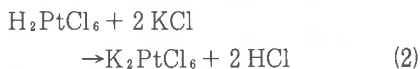
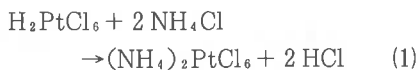
表4 バフ屑からの金回収実験結果

灰化物	回収金量	回収率	純度
503 g	46.3 g	98.8%	99.9%
505 g	47.5 g	98.1%	99.8%
1011 g	93.8 g	98.2%	99.9%
1003 g	82.5 g	98.9%	99.8%
1996 g	138.2 g	98.1%	99.8%
1989 g	142.1 g	98.2%	99.8%

収量から回収率を求めた)は98%以上、純度は99.8%以上であった。この回収装置を用いれば、約4時間で2kgのバフ屑が処理できるため、1日で最大4kgのバフ屑の処理が可能である。従って、稼働実験の結果、高回収率が得られることから、小規模、中規模、大規模の企業へ普及できることがわかった。

3-6 白金の回収方法

バフ屑中の白金を王水溶解した溶液から、高回収率に回収できる方法について検討した。回収実験による白金の濃度は、バフ屑に含有する量から計算して10g/l前後とした。この濃度の回収方法には、(1)式による塩化アンモニウムを加え、塩化白金酸アンモニウムの沈澱分離から焼成還元がある。⁷⁾⁸⁾⁹⁾また(2)式の塩化カリウムによる方法もある。¹⁰⁾



この二つの方法について実験した。白金の濃度は、10、20g/lとし、塩化アンモニウム、塩化カリウムの添加量は、(1)(2)式から求めた当量の2倍量を加えた。攪拌後静置し、上澄液の白金をICPで分析し回収率を求めた。その結果を表5に示した。この結果、塩化アンモニウムによる回収率が高く、白金の濃度が高い程回収率が向上する傾向を示している。生成した塩化白金酸アンモニウムは、黄色の微粉で、乾燥し培焼すればアンモニア、塩素分が揮散し容易に白金海綿となった。一方塩化カリウムからの回収は、約80%と低く、生成した塩化白金酸カリウムは非常に微細なもので、沈降性が悪く、固液分離回収が困難であった。従っ

表5 添加物質による白金回収率

添加物質	白金10g/l	白金20g/l
NH ₄ Cl	92.2%	94.1%
KCl	78.8%	82.3%

て王水溶解後の白金回収には塩化アンモニウムによる前者の方法を採用した。

3-7 回収手順

バフ屑を王水溶解した溶液中には、金、白金が含まれる。従って回収手順は、最初に白金を回収し、次に金を回収するか、または、この逆のいづれかとなる。そこで金50g/l、白金10g/lの混合溶液を用いて、最初に塩化アンモニウムを加え白金を回収し、次に亜硫酸水素ナトリウムを加えて金の回収をする方法と、この逆の回収操作を行ない金、白金の回収率及び純度をそれぞれ求めた。金の還元回収後の溶液は、還元性のため白金が4価から2価に還元されており、この溶液に塩化アンモニウムを加えても塩化白金酸アンモニウムは生成しない。¹¹⁾そこで酸化剤に過酸化水素を用いて、この溶液中の白金イオンを酸化し、塩化アンモニウムを加えて白金を回収した。その結果を表6に示す。このように白金の回収率は、金の

表6 回収手順の違いによる白金、金の回収率と純度

回収手順	白金		金	
	回収率	純度	回収率	純度
白金→金	94.1%	99.4%	99.2%	99.9%
金→白金	95.3%	99.9%	99.5%	99.9%

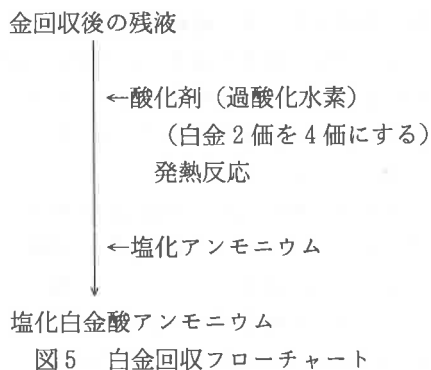
回収後白金を回収する手順の方が若干優れていた。この手順では、還元剤、水洗水及び酸化剤が加わるために希釈され、白金濃度が低下し、回収条件が悪いにもかかわらず良い結果が得られた。

また純度も回収率と同様に、この手順がよい結果を示した。白金→金の手順からの白金中の不純物は、0.6%の金が認められた。これは、沈澱した塩化白金酸アンモニウム中に金イオンが入り込み、水洗してもこの中に残存したものである。金の回収率、純度は、どちらの手順にも大差なかつ

た。この結果から回収手順は、金を回収後、酸化し、白金を回収することにした。

3-8 回収方法の自動化

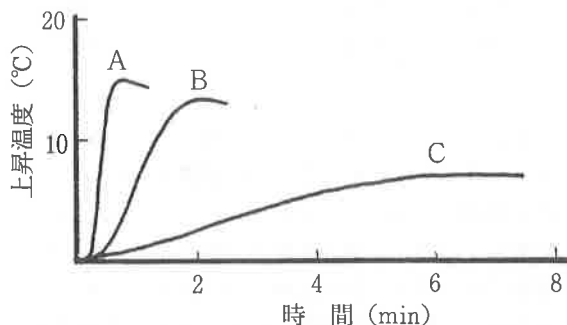
今までの実験結果から白金の回収方法、手順について決定したが、この回収方法の自動化について検討した。自動化するにあたり、開発した貴金属回収装置が使用できる方法を中心に行なった。白金回収のフローチャートを図4に示すが、この中で金回収後の残液に、酸化剤である過酸化水素を加えると溶液の温度が上昇する知見を得た。これは、溶液中の2価の白金が4価に酸化され発熱すると仮定すると、金の還元反応と同じく温度制御による白金回収が自動化できる可能性がある。



そこで、過酸化水素と塩化アンモニウムを混合して残液に注入し、温度検出により酸化反応の終点を求め、酸化反応と塩化白金酸アンモニウムの生成を同時に行うことにした。この方法では、反応終点が明確に判定でき、塩化白金酸アンモニウムを生成させる塩化アンモニウムが充分加えられなければならない。そのため過酸化水素と、塩化アンモニウムの濃度を決定する必要がある。塩化アンモニウムの飽和溶液は、5.6Mであるので、この溶液に過酸化水素の濃度を変えて試薬を作成した。この試薬を用いて図1のシステムにより温度上昇の挙動を求めた。試料溶液は、金を回収した残液で、白金濃度18g/lである。試薬の注入速度を60ml/minに設定し、温度のピークから30秒後にストップして白金の回収率を求めた。試薬の注入と温度上昇の関係を図5に、回収率を表7に示す。この結果、過酸化水素2MのAでは、温度上昇が急激で塩化アンモニウムの供給が不足し、

回収率が低い。過酸化水素0.1MのCでは、温度上昇がなだらかで反応終点が判定しにくく、この注入時間では酸化剤の供給が不足し、試薬Aと同じく回収率が低くなっている。

過酸化水素1MのBでは、反応終点が判定でき回収率も95%と良好な値を示した。また試薬Bの



A : H₂O₂ 2M, NH₄Cl 5.6M
 B : H₂O₂ 1M, NH₄Cl 5.6M
 C : H₂O₂ 0.1M, NH₄Cl 5.6M

図6 試薬濃度による上昇温度への影響

濃度では、過酸化水素の分解もせず、1ヶ月間の保存でも充分使用可能であった。以上の結果から白金の回収には、過酸化水素1Mと塩化アンモニウム5.6Mの混合溶液を反応試薬とし、温度検出

表7 試薬溶液における白金回収率

試薬溶液	回収率
A : H ₂ O ₂ 2M + NH ₄ Cl 5.6M	72.3%
B : H ₂ O ₂ 1M + NH ₄ Cl 5.6M	95.1%
C : H ₂ O ₂ 0.1M + NH ₄ Cl 5.6M	53.8%

による試薬注入制御ができる可能性が得られた。従って、貴金属回収装置の中の還元固化工程制御盤を活用できる見通しを得た。

4. おわりに

平成元年度に開発した貴金属回収装置を用いてバフ屑の種類、量を変えて企業普及のための稼働実験を行った。バフ屑の種類では、酸化クロム系と酸化鉄系があり、それぞれの種類、量による各工程の設定値を求め自動化できるようにした。また量が増加した場合の攪拌には、強力マグネット

スターラーを用いて加熱、攪拌が同時にできるようにし、王水溶解工程の自動化を図った。これによりバフ屑では、1日最大4kgの処理ができ、金の回収率98%以上、純度99.8%以上が得られた。

バフ屑中に微量に含有する白金の回収は、王水溶解後始めに金を回収し、この残液から回収する手順とした。溶液中の白金は、過酸化水素による酸化と、塩化アンモニウムによる不溶解性の塩化白金酸アンモニウムの生成により、沈澱分離する回収が可能となった。また塩化白金酸アンモニウムの生成反応は、過酸化水素と塩化アンモニウムの混合溶液の注入による、液温度上昇を検出することにより、自動化できる見通しを得た。平成3年度も引き続き白金の回収実験を行ない、貴金属回収装置へこの技術を付加し、機能アップを図っていきたい。

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 (1988) 20
- 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 (1989) 24
- 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 (1990) 21
- 4) 日本化学会編“新実験化学講座 9 分析化学Ⅱ”丸善(株), (1977) 520
- 5) 吉田仁志, 林田一良“ぶんせき” Vol 5 45 (1976)
- 6) 上條幹人, 生野静男, 山根 兵: 日本分析化学会第39年会講演要旨集 (1990) 504
- 7) 生野静男: 山梨県立研磨工業指導所年報, 90 (1977)
- 8) 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) (1985) 371
- 9) 神宮司隆, 徳田昌則: MOL, 3 (1990) 59
- 10) 無機化学ハンドブック編集委員会“無機化学ハンドブック”(株)技報堂 (1965) 64
- 11) 越村英雄: 東京都立工業技術センターニュース12 (1982) 11