

## 工場掃収物からの高収率貴金属回収技術の開発 (Ⅲ)

## — 回収装置の試作 —

生野 静男・上條 幹人

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

## Trial Production of Recovery Apparatus

Shizuo IKUNO and Mikito KAMIJO

## 要 約

工場掃収物であるバフ屑から金を効率よく回収するための諸条件ならびに回収手順等の検討を行い、回収装置を試作した。バフ屑から金を回収するには、燃焼炉で灰化した後<sup>1)</sup>、それを王水で溶解抽出し、抽出液に還元剤を添加して還元された金を固液分離する方法で行った。回収作業は、すべて二基のドラフトチャンバー内で行うようにし、器具等は、王水溶解部と還元固化部に分けて設置した。反応時に発生する有害ガスは、二基のスクラバーを用いてシャワー水洗方式により吸着除去した。作業時の操作性ならびに高収率回収を図るために自動化を試み、薬液注入は、全工程に定量ポンプを使用した。還元固化工程は、還元反応熱を温度センサーで検知し、その温度変化による終点を判定する機構を見だし、さらに自動制御できる装置を開発した。また固液分離したフロックの洗浄工程は、PH電極により洗浄水のPHを測定し、そのPH値により制御できる機構を考えた。試作した回収装置により、バフ灰化物から金を回収したところ、純度は、99.8%以上であり回収率は、98.0%以上の結果が得られた。

## 1. はじめに

貴金属装身具加工工程において、掃収物中に含まれる貴金属は、装身具の形状、加工方法により形体に差異はあるものの原料の約30%を占めている。そのために生産量が增大するにともない、この回収率が生産コストに大きく影響を及ぼしている。これらの回収方法は、現在業者委託が主体であり、回収率は約70%と低く、さらに回収までの期間がかかり不合理な面が多い。したがって、自社内でできる簡易でしかも高収率な回収技術と装置の開発が強く望まれている。今年度は、バフ屑中から貴金属を回収する技術を確立し、さらに回収装置を試作した。バフ屑から貴金属を回収するには、灰化物中の金をいかに完全溶解して抽出するか、また抽出液中の金を還元固化して高収率で純度の高いものとして回収するか、さらに回収工程の簡易化等の問題があった。したがって、これらの問題を解決するために反応薬品、回収手順及び使用器具の検討、ならびに薬液注入、反応終点判定及び還元金の洗浄等、自動化のための機構に

ついて検討し、回収装置を試作した。また作業時に多量に発生する塩素ガス、亜硫酸ガス及び酸化窒素ガス等の吸着除去方法についても併せて検討した。

## 2. 実験方法

## 2-1 装置

回収実験における還元貴金属は、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。

実験溶液等に混入する金属は、島津製作所製 ICPS-1000ⅡのICP発光分光分析装置を使用した。

還元固化時の温度センサーは、チノー製R005-131を使用し、それらの記録は横河電機製LR4210レコーダーで行った。

PH測定は、オリオン製 EA-940イオンメーターを使用して行った。

イオン濃度測定は、Dionex 製 QICイオンクロマトグラフィーを使用して測定した。

回収金の純度測定は、灰吹法で行った。

回収実験におけるデータ収集は、テフロンビーカー（3 l）、ホットプレート、ベローズポンプを使用して行った。（写真1）

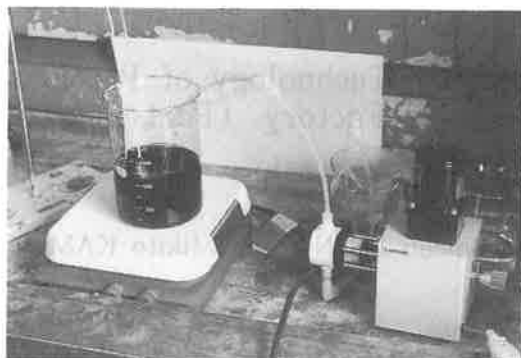


写真1 実験装置

## 2-2 試料及び試薬

### (1) 試料

回収実験に用いた試料は、企業で発生したものを燃焼炉（燃焼温度、時間、700℃、1 Hr）で灰化したものを使用した。

### (2) 試薬

回収実験に使用した試薬は、すべて試薬一級を用いた。

## 3. 実験結果及び考察

### 3-1 回収工程

過年度行った実験データに基づき<sup>1)2)</sup>、回収工程を決定した。それを図1に示す。

### ①王水溶解抽出工程

溶解容器は、テフロン製とし、ホットプレートを使用して一定温度160℃で加熱溶解抽出する。

### ②濾過工程

ブッフナーロートと吸引ピンを使用して抽出液と灰分等を減圧下で分離する。

### ③濾過液濃縮工程

濾過時に灰分等に付着した抽出液を完全に取り出すために水洗をする。この時、金イオン濃度が低下した場合は、エバポレーターで一定イオン濃度まで濃縮する。

### ④還元固化工程

テフロン製容器を使用して抽出液に還元剤を注入し、金を微細粉の沈殿物として取り出す。さらにフロック粗大化のために、ホットプレートを使用して一定温度80℃で20分間加熱する。

### ⑤固液分離工程

沈殿物をデカンテーション方式により水洗後、ロートを使用して濾紙上に固化物を集める。その後残留還元剤等を水洗により除去する。

### ⑥固化物の乾燥

濾紙上の固化物をそのまま電気乾燥器で乾燥する。

### ⑦インゴット化

固化物を高周波溶解炉またはガスバーナーを使用して溶解し、インゴットとする。

### 3-2 灰化物からの金の抽出

灰化物から金の溶解抽出は、王水（塩酸：硝酸＝4：1）を除々に添加し、160℃に加熱溶解抽出

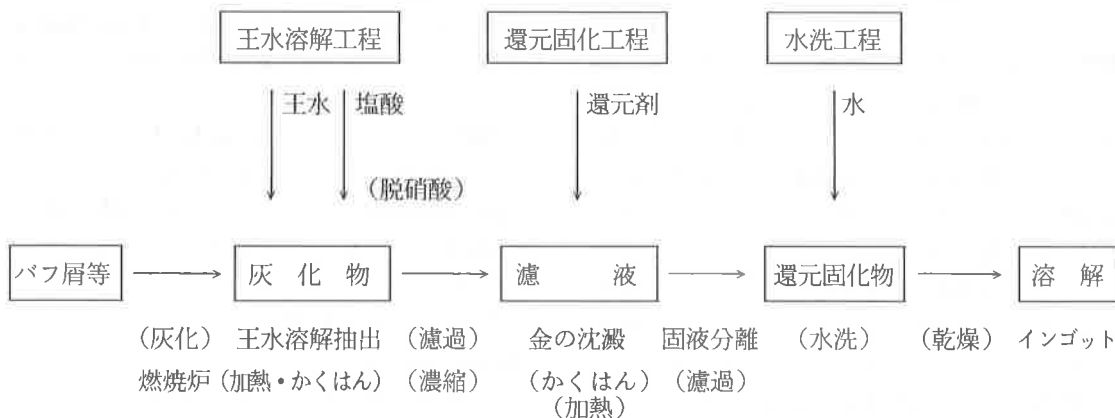


図1 回収工程

した。その時の王水添加量と金溶解抽出量の関係を図2に示す。

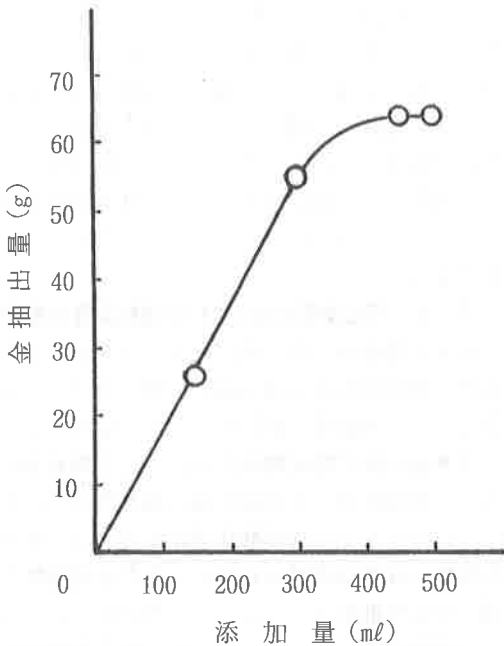


図2 王水添加量と金溶解抽出量

図より金の溶解量は、王水の添加量300mlまで正比例の関係にあるが、それ以上では溶解量は、鈍くなる。この現象は、金合金の割合である銀(12.5%含有)が被溶解物の表面に塩化銀を生成し、その皮膜がだんだん厚くなり、王水との接触を妨げるものと考えられる。塩化銀の溶解度は、酸性溶液中では非常に小さい<sup>5)</sup>。本実験に使用した灰化物は、金含有量が12.8%と当業界から発生するものとしては非常に高い<sup>3)</sup>。したがって、王水450ml添加時に含有金の99%を溶解していることから、灰化物から金を溶解抽出するために必要な王水の量は、灰化物の重量と約等量であり、この添加量で金の溶解抽出が可能であることが分かる。

### 3-3 王水抽出液から金の還元固化

抽出された金イオンを還元剤により還元固化することは、金の回収における重要な工程である。すなわち、還元剤添加時のフロックの形状ならびに反応終点の決定が回収率に大きく影響を及ぼすからである。前者に関する還元剤の選定、添加量ならびに共有イオンの影響等については、前報で述べたが<sup>3)</sup>、今回は、亜硫酸水素ナトリウムを還元剤とし、反応終点判定方法について検討した。

### 3-3-1 反応終点判定方法

反応終点判定には、種々の方法が考えられるがまず操作性を考慮すると物理化学的方法がこの場合適すると考えられる。イオン濃度による判定は、金イオン電極の信頼性が劣り、さらに金イオン濃度が最大60g/lと非常に高いことから測定ができずこの方法は不可能である。また酸化還元電位による判定は、反応系が強い還元作用を示すため、ビーカーの壁面をはじめ電極表面にまで金鏡を生成するので全く電位測定ができない。したがって今回は、還元反応が発熱反応であることに着目し、この温度変化から反応終点を判定することを検討した。

### 3-3-2 還元反応時の温度変化

金抽出溶液に、還元剤である亜硫酸水素ナトリウム水溶液を定量ポンプを用いて添加した時の液温度変化と時間の関係を図3に示す。

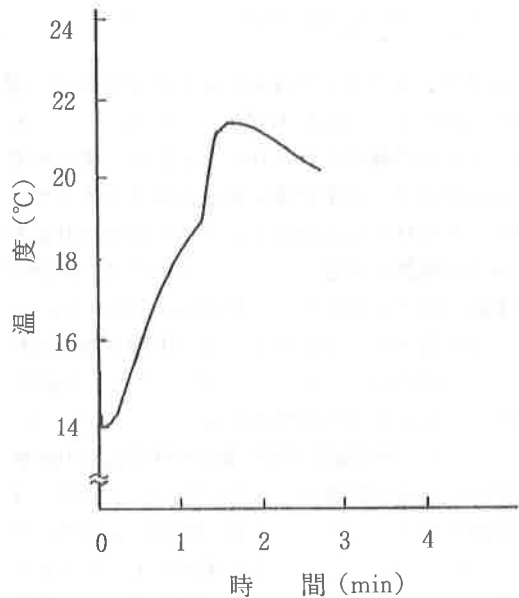


図3 還元剤注入時の時間と温度の関係

Au : 25g (500ml)

NaHSO<sub>3</sub> (0.25g/ml) 24ml/min

図より液温度は、還元剤の添加時間にともない温度上昇を始め、1分35秒の点でピークを示し、そこから下降する現象が見られる。すなわち金イオンがすべて還元された時点で反応熱の発生が止まり、その後は還元剤水溶液の注入により冷却されるために温度降下が始まる。この温度降下の間

に過剰の還元剤が添加されることから未反応の微量な金イオンが完全に還元固化される。反応終了後の溶液をICPで分析した結果、金イオンの検出量は痕跡であった。

### 3-3-3 還元反応温度に及ぼす各種イオンの影響

灰化物からの金抽出液には、不純物として各種酸化性イオンが混入する<sup>3)</sup>。したがってバフ屑組成から混入が想定される各種イオンの反応温度に及ぼす影響についてそれらの挙動を調べた。その結果を表1に示す。

表1 還元反応温度に及ぼす酸化性物質の影響

元 素	上昇温度
Au 25g/ℓ	7℃
" Fe <sup>3+</sup> 5g/ℓ	7℃
" Cu <sup>2+</sup> 5g/ℓ	7℃
" Cr <sup>6+</sup> 5g/ℓ	16℃
" HNO <sub>3</sub> conc. 20ml/ℓ	7℃

表より、金イオン溶液またはその混合液は、還元反応時に7℃の温度上昇が見られる。しかし6価クロム混合液のそれは16℃を示した。すなわち王水抽出液からの金の還元は、6価クロムイオンの存在がなければ温度変化による反応終点判定ができる可能性がある。一方バフ屑中には、研磨剤の主成分である酸化クロムが多量に含まれている。そこで酸化クロム20gを3-2の実験条件で溶解し、その液中のクロムイオンをICP分析した結果、酸化クロムは王水で溶解されないことが分かった。

### 3-3-4 還元反応温度に及ぼす初期温度の影響

金抽出溶液の温度は、王水溶解工程で160℃まで加熱される。したがって還元固化時の初期温度は、一定にはならず、また季節によっても変動を生ずる。これらのことから、抽出液の反応初期温度がどのように還元反応温度に影響を及ぼすか検討した。その結果を表2に示す。

表2 還元反応温度に及ぼす初期温度の影響

Au 60g/ℓ		
初期温度	上昇温度	ピーク時間
19℃	16℃	2' 40"
29℃	16℃	2' 40"
37℃	16℃	2' 40"

抽出液の各種初期温度から反応時点までの温度上昇は16℃と一定な値を示し、またそれらの温度に到達する時間は2分40秒と全く同一であった。したがって、金含有量の等しい王水抽出液から還元剤を添加して金イオンを還元する場合は、反応初期温度に関係なく同一条件下で反応が進行することが分かる。このことから還元固化操作は、抽出液の初期温度を設定することなく任意の温度で始めることができるので、作業の簡易化を図ることができる。

### 3-3-5 還元反応温度に及ぼす塩酸濃度の影響

王水抽出液から還元剤で金イオンを還元固化する際、硝酸の存在は還元剤の浪費、フロックの形状ならびに回収率に悪影響を及ぼす<sup>3)</sup>。したがって、王水抽出後に脱硝酸操作を行うことが必須となる。この操作は、王水抽出液に塩酸を除々に添加して行うが完全な脱硝酸状態にするには、液中への塩酸の残留は避けられない。また塩酸性下で還元反応を進めるとフロックの粗大化が図れることが判明している。これらの理由から塩酸の存在が還元反応時の温度上昇にどのように影響を与えるか検討した。その結果を表3に示す。

表3 還元反応温度に及ぼす塩酸濃度の影響

Au 50g/ℓ		
塩酸濃度	上昇温度	ピーク時間
1.25N	13℃	2' 30"
1.95N	13℃	2' 30"
2.65N	13℃	2' 30"
3.3 N	13℃	2' 30"

各塩酸濃度における還元反応時の温度上昇は、濃度に関係なく13℃と一定の値を示した。また反応時点までの時間も2分30秒と同一であった。したがって、脱硝酸時の残留塩酸ならびにフロック粗大化のための塩酸添加は、還元反応に影響を及ぼさないことが分かった。

### 3-3-6 還元反応時の金濃度と温度の関係

還元反応は、発熱反応であることを前記した。王水抽出液中の金濃度が還元反応時にどれだけ温度上昇に関与するか、その関係について検討した。その結果を図4に示す。

試料は、同一なものでなく企業で個々に発生したバフ屑を燃焼炉で灰化後、3-2の実験条件で王

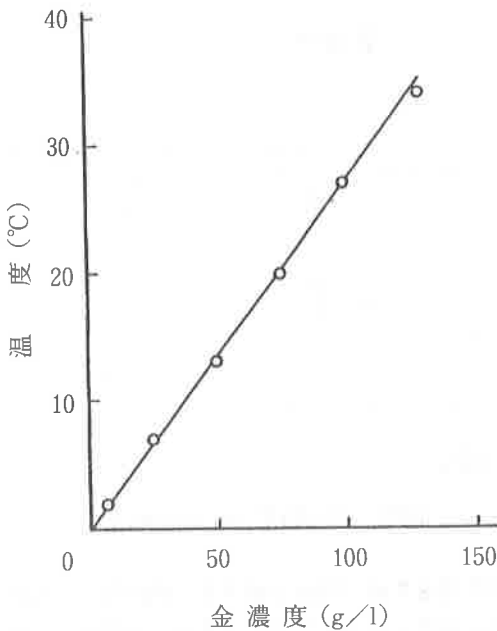


図4 還元反応時の金濃度と温度の関係

水抽出したものを使用した。灰化物中の未抽出金の確認は、残査を王水でさらに加熱反応させ、その液をICPで分析した。また還元固化後の溶液中の未反応金は、やはりICPで分析して確認した。図は、還元反応時の温度上昇が抽出液中の金イオン濃度に正比例することを示している。このことは、 $Y=aX$  ( $Y$ : 上昇温度、 $X$ : 金濃度、 $a$ : 係数) の式で表わせる。すなわち還元反応時の温度上昇が測定できることから、この時点で還元金の重量が分かり、後工程の作業が容易になることがいえる。一方この結果は、組成の異なる灰化物から金を回収したデータに基づいていることから、前記実験の結果(3-3-2~3-3-5)が成立することがいえる。

#### 3-4 還元固化物中の不純物の除去

還元固化物を濾紙を用いて固液分離するが、その固化物中に不純物が混入していると後工程のインゴット化と回収金の純度に影響を与える。したがって、それらを十分に洗浄除去する必要がある。この水洗方法は、濾紙上に集められた固化物をロートを用いて純水で洗い落とすものであるが、この工程を自動制御するのに洗浄水のPHを測定し、不純物の示すPH値から除去割合を知ることを試みた。この時の洗浄水中に溶出される不純物の濃度とPHの関係を表4に示す。

表4 PH変化による不純物溶出量

PH	Cu	Fe	SO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl
2.3	27	19	92	420	560
4.5	1.8	1.3	2.1	38	42
6.2	0.1	0.05	0.1	0.1	0.2

100ml : ppm

この結果より、固化物中の各イオン濃度は、水洗の割合により変化する。PH6.2の時点で還元固化物をインゴット化し、その純度を調べた結果99.8%であった。しかしPH4.5におけるそれは、99.7%を示した。このことより洗浄水のPHが7.0~6.2の範囲内で還元固化物をインゴット化する必要があるといえる。

#### 3-5 回収装置の試作

実験データに基づき、次のことを考慮して回収装置を試作した。

- ①回収率は、98%以上であり、回収金の純度は99.8%以上であること。
- ②作業の簡易化のために工程が複雑にならないこと。
- ③反応終点らの判定が困難な部分は自動化を図ること。
- ④薬液添加は、すべて自動注入方式であること。
- ⑤有害ガスの発生があるので作業環境をよくし、またそれらのガスを吸着除去できること。

回収装置は、強力な酸性ガスを発生する王水溶解抽出及びその抽出液濾過工程部分と還元固化工程以後の部分とを酸性ガスの影響を避けるために分離した。したがって二台のドラフトチャンバーを試作し、さらに有害ガス吸着除去のためのスクラバーを二基設置した。一連の回収作業は、ドラフトチャンバーの上段で行い、下段には、薬品タンク、ポンプ、制御装置等を配置した。(写真2)



写真2 回収装置

### (1) 王水溶解抽出工程

溶解抽出は、3 l のテフロンビーカーとホットプレートで行い、500 g の灰化物を 1 時 30 分で処理できる。王水添加は、ベローズポンプ 2 基を使用して塩酸 4、硝酸 1 の割合で王水量として 500 ml を 1 時間かけて注入する。その後、脱硝酸のための塩酸 150 ml を別のベローズポンプを使用して 20 分間注入する。これらの操作は、タイマー方式による制御装置で行う。王水溶解抽出工程の系統図を図 5 に示す。

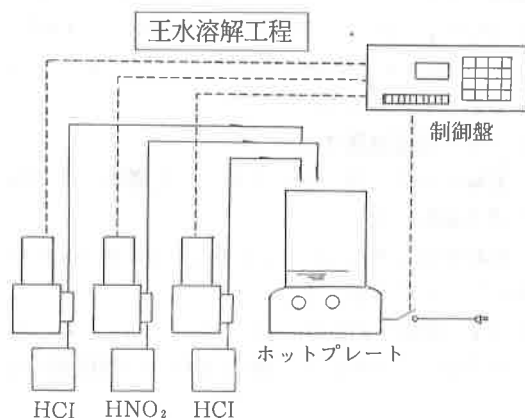


図 5 王水溶解抽出工程の系統図

### (2) 濾過工程

王水抽出液を 5 l の吸引ビンと 150 ml<sup>φ</sup> のブフナーオートを使用して、濾紙で不純物である灰分等を分離する。吸引は、耐薬品減圧ポンプで行う。

### (3) 濾液濃縮工程

濾液中の金イオン濃度が低い場合は、加温吸引式エバポレーターで一定濃度まで濃縮する。

### (4) 還元固化工程

還元固化は、3 l のテフロンビーカーとホットプレートを使用して行い、王水抽出液から亜硫酸水素ナトリウム水溶液 (250 g / l) を添加して金イオンを還元固化する。この反応終点は前記した上昇温度変化により判定し、薬液注入操作もこれに連動させた自動制御装置で行う。この反応時に十分な攪拌が必要となるが、エア攪拌により解決できた。還元固化工程の系統図を図 6 に示す。

### (5) 固液分離工程

還元固化された金微細粉をデカンテーション方式により水洗する。この操作は、純水を加えて 3 ~ 4 回繰り返す。その後ロートを使用して濾紙上

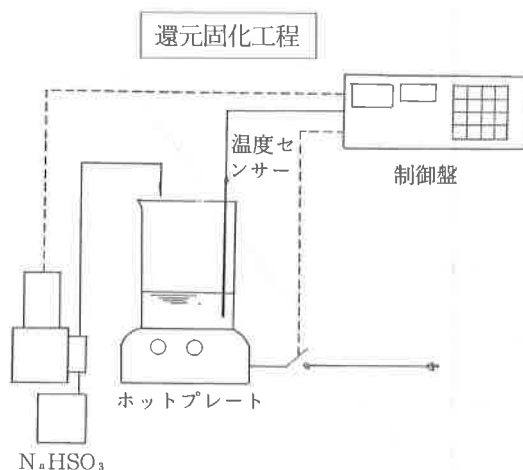


図 6 還元固化工程の系統図

に固化物を集めて固液分離する。固化物中の不純物は、濾紙上から純水を注ぎ洗浄して除く。この洗浄度は、洗浄水の PH を PH 電極で測定し、前記した方法で判定する。この自動洗浄工程の系統図を図 7 に示す。

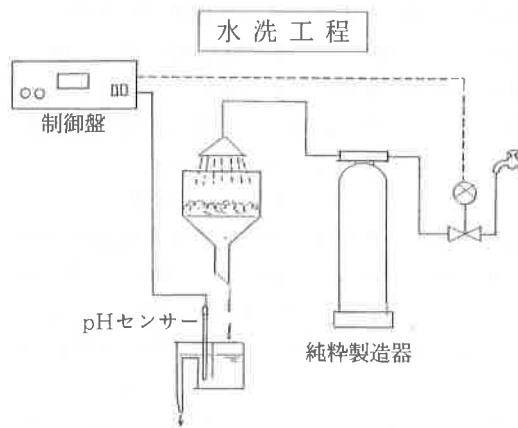


図 7 洗浄工程の系統図

### (6) 固化物の乾燥

乾燥は、温風式乾燥器を用いて、固化物を濾紙のまま乾燥する。自然乾燥も可能であるが、時間を要し、不合理である。

### (7) 溶解インゴット化

乾燥した固化物を高周波溶解炉又はガスバーナーを使用して溶解し、あげ型に流し込みインゴットとする。溶解時に適量の硼砂を加えると不純物の除去が図れる。

((6)、(7)の工程は、装置に含まれない。)

### 3-6 試作装置による灰化物から金の回収

前記手順により試作装置を使用して灰化物から金の回収実験を試みた。試料は、企業で発生したバフ屑を燃焼炉で灰化して任意に使用した。その結果を表5に示す。

表5 回収実験結果

バフ屑 g	金回収量 g	回収率 g	金の純度%
536	38.6	98.6	99.8
645	49.2	99.1	99.9
893	72.3	98.5	99.8

異なる灰化物から金を回収したところ、それぞれ初期の目的である回収率98%以上、回収金の純度99.8%以上の値を示した。このことから、この回収装置は、実用化への見通しが得られた。回収金の純度は、市販の純金のそれを約0.19%下まわったが装身具への再使用は、25%の割金を加えてK18（金含有率75%）に加工するために合金時に調整すれば問題はないと考えられる。また大蔵省造幣局の金合金品位検定の公差は±0.3%である。

### 4. おわりに

バフ研磨屑から貴金属を簡易に収率良く回収するための技術と装置の開発を行ってきた。昨年度、一昨年度は、回収のための基礎データの収集を主に行ってきたが、本年度は、装置試作にあたって

回収手順ならびに簡易化と高収率化のための自動化技術の確立を行った。特に回収率に大きく影響を及ぼす還元固化工程においては、従来の制御方法では不可能と考えられていた自動反応終点の判定が今回は、還元反応時に発生する温度上昇を解析することにより解決できた。また一連の回収工程において適量な薬品の供給が行えるよう定量ポンプを使用し、さらに器具、治具等の工夫もした。一方、これらの器具を操作するための自動制御方法も確立して装置に組み込んだ。この試作装置により、バフ屑から金の回収実験を行った結果、回収率98%以上、回収金の純度99.8%以上の結果が得られたことから実用化への見通しがついた。

今後さらに企業普及へのための稼働実験を行うとともに、本装置を使用してバフ屑に微量に含有する白金回収技術の確立を図って行きたい。

### 参考文献

- 1) 生野静男：山梨県立研磨工業指導所年報38 (1979)
- 2) 生野静男：山梨県立研磨工業指導所年報87 (1987)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 編集委員会無機化学ハンドブック76 (1965)