

# 工場掃収物からの高収率貴金属回収技術の開発（Ⅱ）

## —電解回収装置の開発及び燃焼炉の試作—

生野 静男・上條 幹人

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

Development of Electrolytic Recovery Apparatus and Trial Production of Combustion Furnace.

Shizuo IKUNO and Mikito KAMIJO

### 要 約

工場掃収物である電解研磨廃液から金を効率よく電解回収するための諸条件の検討を行い、回収装置を試作した。廃液から金を回収する電解条件として、電解電圧2.5V、電流密度は0.70A/dm<sup>2</sup>付近がよく、その時の電析貴金属は、金銀合金として析出された。その合金の金純度は、約87%であり、銀以外の金属（銅、鉄等）の混入は、痕跡であった。陰極板は、SUS316の表面が不動態化され、鏡面仕上げのものが電析皮膜の状態、剝離収集の面で優れていた。装置は、多量の廃液からの回収と攪拌を行うために電解槽と貯槽を設け、ポンプにより送水、循環方式をとり入れて電解液が均一に電解槽内を通過するようにした。その結果、貴金属回収率は、98%以上であった。

バフ屑燃焼炉は、組成の異なるバフ屑をすべて灰化でき、微細貴金属が炎により飛散しないように間接的な電気加熱を行った。また送風は、炉底部の吸気口より風車で行ったが直接燃焼物に当たらないように炉の低部に緩衝板を設置し、炉壁面に沿って穏やかに送った。その結果、微細貴金属の飛散がなく完全灰化が行われた。灰化物中の油分量は、0.3%以下であり、化学的な回収工程に油分が影響を与えることはなく、目的を達することができた。

### 1. はじめに

貴金属装身具加工工程において、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。そのため生産量が増大するにともない、この回収率が生産コストに大きく影響を及ぼしている。回収方法は、現在業者委託が主体であり、その回収率は約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ことから今年度は、電解研磨廃液から貴金属を回収する技術と装置の開発、及び前年度行ったデータに基づき、<sup>1)</sup>バフ屑等を灰化するための微細貴金属が炎により飛散しない燃焼炉

の試作をした。

電解研磨廃液から貴金属を電解回収するには、廃液中の種々の不純金属の混入がなく、いかに純度よく電析回収するか、また陰極板に析出された貴金属が形状よく極板から容易に剝離収集できるか等の問題があった。したがって、これらの問題を解決するために電解条件ならびに電極板の材質及びその表面処理方法の検討を行った。一方バフ屑中の貴金属は、微細の状態にあるために、灰化処理時に炎により飛散する。したがって飛散防止のための燃焼炉の設計、試作をした。また燃焼時に多量の煙、臭いが発生するので、これらの分解除去方法を併せて検討した。

## 2 実験方法

### 2-1 装置

電解回収実験における電析貴金属は、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。

電析貴金属中に混入する不純金属は、島津製ICPS-1000ⅡのICP発光分光分析装置を使用した。

陰極板の分極測定は、北斗電工製HA-301の自動分極測定装置を使用した。

陰極板の表面粗さ測定は、小坂研究所製SE3Sの表面粗さ計を使用した。

電解回収実験におけるデータ収集は、100×100×130の電解槽(容量1ℓ)を使用して行った。(写真1)

陽極板は、すべてSUS304を使用した。

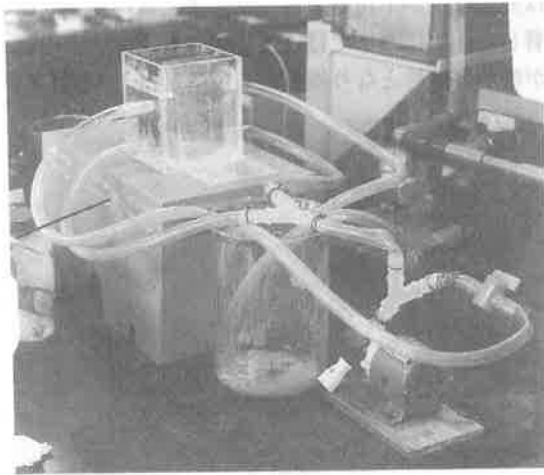


写真1 電解回収ミニ装置

### 2-2 試料及び試薬

#### (1) 試料溶液

電解回収実験に用いた試料は、シアン化カリウム50g/ℓ、黄血塩75g/ℓ組成の溶液でK18(Au:75.0%、Ag:12.5%、Cu:12.5%)を電解研磨して研磨効力を失った廃液を使用した。

#### (2) バフ層

燃焼実験のバフ層は、企業で発生したものをそのまま使用した。

#### (3) 試薬

電解回収実験に使用した試薬は、すべて試薬一級を使用した。

## 3 実験結果及び考察

### 3-1 各電極板における電解条件、電析金属の純度及び剥離性

電解研磨廃液から陰極板として、インバー合金、SUS304を用いて各種電解条件における電析金属の純度及び剥離性を検討した。その結果を表1に示す。

表1 電解条件における電析物の純度と剥離性

電極板	電解電圧 (V)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	電析物の純度 (Au%)	剥離性
インバー合金	0.40	2.0	87.6	剥離しにくい(150℃加熱後急冷)
〃	0.55	2.2	87.1	〃 (〃)
〃	0.70	2.5	86.6	やや剥離する(〃)
SUS304	0.40	2.0	87.4	剥離する
〃	0.55	2.2	87.3	剥離しやすい
〃	0.70	2.5	86.4	〃

この結果より、陰極への電析金属の金純度は、両電極板において電解電圧の低い方が純度はやや高くなり、剥離性は、逆に電解電圧の高い方がよいことが云える。また両電極板とも電解条件、電析金属の純度は、ほぼ同一な値を示す。一方電解研磨廃液中には、金合金の割金である銅、電解液の成分である黄血塩の鉄及び電解研磨する際に陽極治具の溶解から混入する鉄、ニッケルならびにクロム等の陽イオンが存在する。しかし電析金属をICPで分析した結果、この電解条件の範囲内ではすべて金銀合金として析出され、他の金属の共析は痕跡であった。このことは、銀及び金の標準電位をみると

$$[Ag(Cu)_2]^- + e^- = Ag(s) + 2CN^- - 0.310E' / V$$

$$[Au(CN)_2]^- + e^- = Au(s) + 2CN^- - 0.611E' / V$$

とやや近い値を示し、<sup>2)</sup> またポテンションスタットで各金属の電解析出電位を測定すると、金は1.6V、銀は1.7V、銅は3.25V位の電位から析出をはじめている。電析物の剥離性については、インバー合金が他の金属に比べて熱膨脹係数が小さいのでその性質について検討した。電析された極板を電気炉で150℃に加熱後水中に投入して急冷し、金属の膨脹率の異なることを利用した剥離を試みたがいずれの電解条件においても効果は見られなかった。しかしSUS304の不動態化された鏡面極板は、電解時間の経過にともない皮膜が鱗片状の箔となり、部分的に脱落をはじめたが極板への付着性は見られた。それは、特に電解電圧2.5Vの

場合において顕著であった。電解中に皮膜が脱落することは、極板の不動態化が強く形成されているものと考えられる。

### 3-2 電解電圧と電析金属の組成

3-1の実験結果により、電解電圧を上げると電析金属の金含有率は低くなる。電解回収率を凶るには、電解電圧を上げることが一要素である。したがって、電解電圧の上昇にともなう電析金属組成に与える影響についてSUS304陰極板を使用して検討した。その結果を図1に示す。

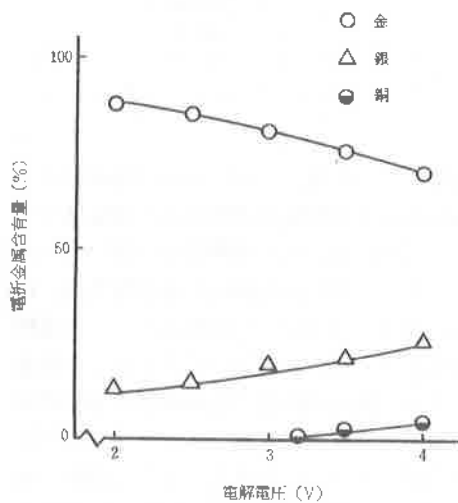


図1 電解電圧と電析金属含有量

図1より電解電圧2~3Vの範囲では、電析金属は、金銀合金として析出される。また電圧の上昇にともない金の析出が減少し銀の析出がその分増加する傾向にある。しかし電解電圧が3V以上になると銅の析出が見られ、さらに電解電圧が上昇すると銀銅の析出が増加し、金のそれは減少する。電解電圧上昇時の陽極板近傍を観察すると電解電圧2.8V付近から極板の表面に褐色の液体が発生する。この現象は、黄血塩の鉄錯イオンが陽極の酸化反応により3価の鉄イオンに変化しているものと考えられる。しかし図1の結果より、これらの鉄イオンは、この電解電圧範囲内では還元析出しないことが云える。電解電圧の上昇にともなう電析金属の形状は、比較的低電圧においては致密な皮膜を形成するが、鉄イオンの酸化がはじまる2.8V付近から皮膜の表面はやや粒状化し、

時間の経過とともに(厚膜他)極板から脱落がはじまる。したがって電解電圧は、回収率と皮膜の形状等を考慮すると2.5V付近が最適電圧と考えられる。

### 3-3 電極板の性能比較

電解研磨廃液の電解条件は、3-2の実験において見いだすことができたが、他の条件として電析物の剥離収集の難易が作業性と回収率に大きく影響を与える。3-1の実験において、SUS304が電解中に電析物の脱落があるものの剥離性がよいことが分かった。したがって、さらに剥離性のよい電極板を見いだすため各種ステンレス板について検討した。試料は組成の異なるSUS304、SUS430、SUS310S及びSUS316を使用した。そこで、これらの板を陰極としてそのまま使用した場合は、各種類とも電析物の付着力は強く機械的な方法では完全収集が不可能であった。また肯棒でバフ研磨した極板においては、各種類とも電解中に皮膜が細かい薄片となり極板から脱落した。(写真2)

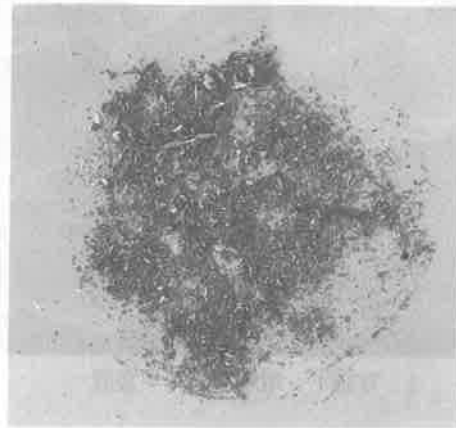


写真2 細かい薄片状の電析金属

このことは、電極板に強力な不動態皮膜が生成されていると考えられる。したがって、不動態皮膜の生成度合を適当に行うことにより、剥離しやすい電極板が得られると推定される。そこでバフ研磨後のステンレス板をエッチングすることを試みた。

不動態皮膜のエッチング液として、還元性の酸である塩酸を使用した。エッチング速度を遅くするため希塩酸(HCl:H<sub>2</sub>O=1:4)で試みた。各種類の電極板を2分間エッチングした時の電析

表2 各電極板の性能比較

種類	化学成分	電析金属の状態	剝離度合
SUS304	Cr18 Ni8	致密な析出	良い
SUS430	Fe-Cr	析出金属粒子がやや粗	悪い
SUS310S	High Cr	致密な析出	良い
SUS316	含 Mo	致密な析出	非常に良い

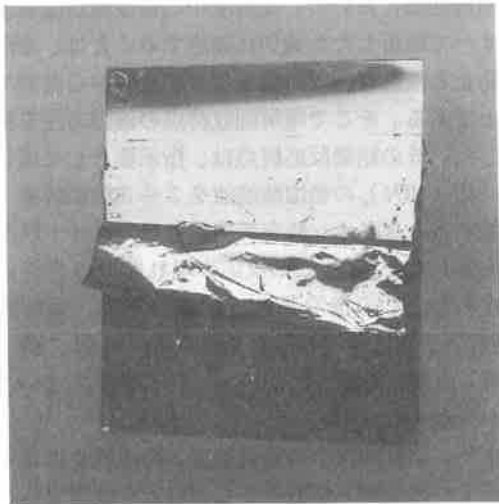


写真3 極板から剝離された電析金属

金属の剝離状態を表2に示す。但し電解条件は、電圧2.5V、電流密度0.70A/dm<sup>2</sup>で2時間電解を行った。

この結果より、電析金属の状態ならびに剝離性の面でSUS316が優れていた。(写真3) SUS430は、クロム、鉄合金でありニッケルが含有されていないため電極板としての性能が極度に劣ったものと考えられる。SUS316はモリブデンが含まれているステンレス鋼であるが、分析した結果それは、2.04%の値を示した。したがって、このモリブデンの含有により電極板としての性能向上が得られたものと考えられる<sup>3)~5)</sup>。

### 3-4 電極板のアノード分極測定

ステンレス電極板の不動態化の度合と電析金属の剝離性の原因を究明するため、ポテンショスタットを用いて分極曲線の測定を行った<sup>6)</sup>。試料は、表面処理をしないSUS316と3-3の実験と同様な表面処理を行ったSUS316の両者を使用した。その結果を図2に示す。

図2より、表面処理前の電極板は、自然電位が

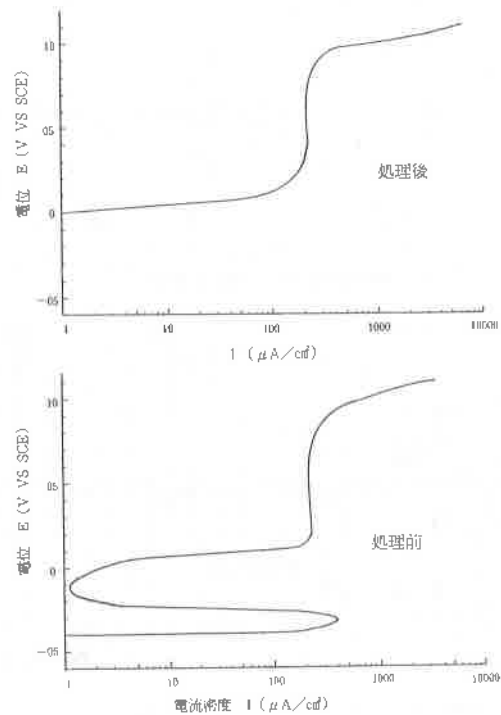


図2 電極板のアノード分極曲線

-0.4Vを示し、処理後のそれは、0.0Vを示している。前者は、電圧の上昇にともない速かに電流は増加するが、電圧-0.35Vをピークに電流は、減少の一途をたどり0V付近ではほとんど流れなくなる。さらに電圧が上昇すると再び電流は流れはじめる。すなわち、この電圧上昇の間で試料の表面に不動態皮膜が生成され、さらに電圧の上昇にともないその皮膜が破壊されて電流の増加する現象となる。一方後者は、自然電位0.0Vから電流の増加が見られることから、既に不動態皮膜の生成された状態から分極曲線を画くことになる。(前者の-0.4V~0.0Vの分極曲線部分がない。)したがって、後者は、3-3における表面処理を行うことにより、不動態皮膜の生成が行われ、この皮膜が電析物の剝離を容易にすることが云える。

### 3-5 電極板の表面粗さと剝離性

SUS316板を各研磨剤#500、#1500、及び青棒でそれぞれ研磨した後、3-3における表面処理を行い、電析金属の剝離性について検討した。その時の各電極板の表面粗さを図3に示す。

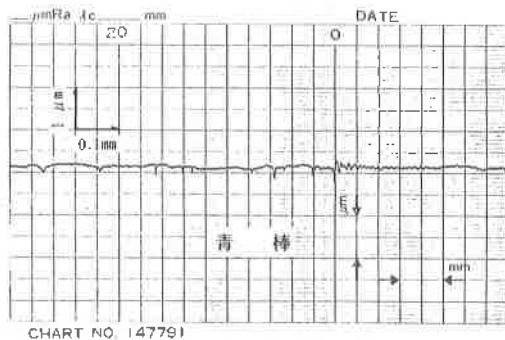
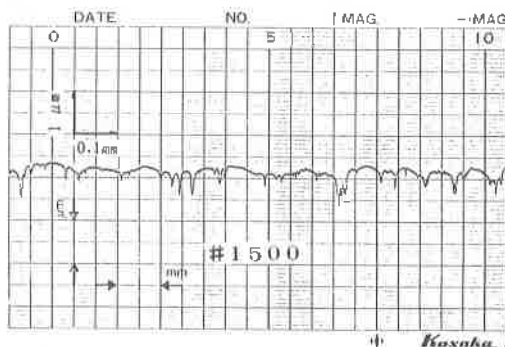
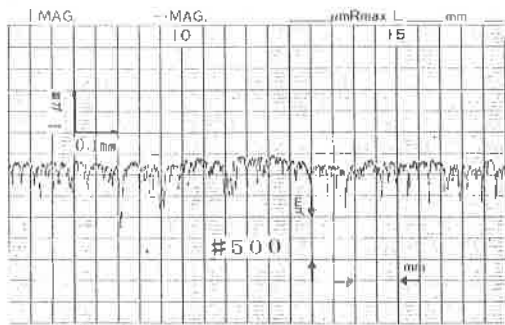


図3 電極板の表面粗さ

皮膜生成の電解条件は、電解電圧2.5V、電流密度0.70A/dm<sup>2</sup>及び電解時間4時間とした。剝離方法は、皮膜の一部分をピンセットで挟み手ではがした。その結果、#500で研磨したものは、皮膜が連続的にはがれず途中で切れた。また凹部に電析金属の残る部分が存在し、それらの剝離が困難であった。#1500で研磨したものは、比較的連続的に剝離したが途中で皮膜が切れる部分もあった。凹部に金属が残る部分もあったが、ブラシで取り除くことができた。青棒で研磨したものは、簡単に剝離ができ皮膜の剝離面も光沢があった。一方電解中に皮膜の一部分に小さなふくれを生じ、時間の経過とともにやや拡大して極板からはがれ

を起すと考えられたが、その現象は見られなかった。したがって陰極板の表面は、青棒で研磨した鏡面に近い状態のものが適当な付着性が得られることから剝離性が優れており、電析金属の収集が容易にできることが分かった。

### 3-6 電解回収の終点

電解回収において、電解液中の貴金属が陰極板にすべて電析したか適切に確認することは、未回収防止と無駄な回収時間をなくす意味から重要なことである。そこで電解回収終点の確認方法を検討した。その結果反応終点は、指示薬として塩化第一錫(10%)の希塩酸溶液を2~3滴電解液へ添加すると金イオン特有の赤紫色のコロイド状沈殿を生じたため、この反応の現れない点を終点と定めた。この指示薬は、試験の結果、電解液(電解研磨廃液)中の他の金属イオン(銀、銅、鉄等)と反応せず、終点判定に妨害を与えないことが分かった。

また、電解回収中の電流値は、終点近くになると若干の電流降下があり、この現象を観察することにより終点時期判定の目安となった。

### 3-7 電解回収装置の試作

予備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効率がよい貴金属の回収
- ②イオン濃度に関係なく、高収率で貴金属の回収
- ③異種金属が混在する液より貴金属の回収
- ④作業性、保守が簡単

試作装置は、多量の電解研磨廃液から貴金属を効率よく回収するために電解槽と貯槽を別々に設けた。電解槽(200×200×300)は、貯槽から液をポンプにより送入され、常に9ℓの液量を保ちながら返送できるものとした。電極板は、陽極板8枚、陰極板7枚設置し、液の循環は、槽底部の側面から10個の送入口より送り、反対側の上部側面の樋から貯槽へ戻る方式とした。したがって、液は電解槽中で極板とくまなく接することができた。貯槽(300×300×550)は、最大40ℓの液が貯えられ、槽中に2枚の仕切り板を設けて電解液量に応じて部分的に使用できるような構造とした。貯槽間の連通は、バルブにより行った。電極板

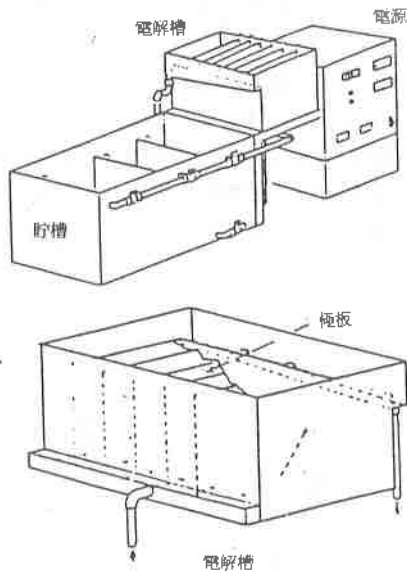


図4 電解回収装置概観図



写真4 電解回収装置

(160×180×1)は、陽極にSUS304、陰極にSU S316を使用し、電解に供する面積を片面240cm<sup>2</sup>とした。装置の略図を図4に、試作装置を写真4に示す。

この試作装置を使用して40ℓの電解研磨液から貴金属を電解回収したところ、回収率は、98.8%であり電析貴金属の組成は、金87.3%、銀12.7%の合金として回収できた。また電析貴金属の極板からの剝離収集も非常に容易であった。この時の回収時間と回収率の関係を図5に示す。

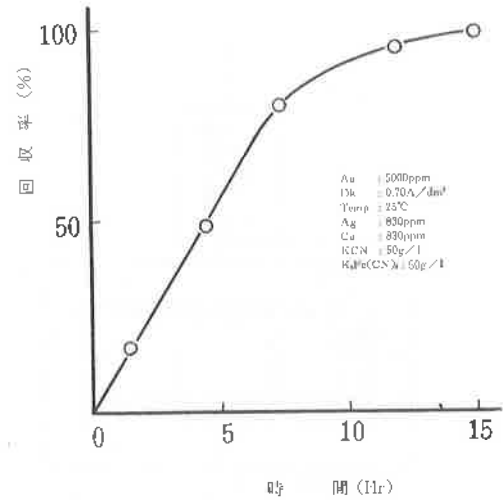


図5 電解時間と貴金属回収率

### 3-8 バフ屑燃焼炉の試作

前年度行ったデータに基づき、次のことを考慮してバフ屑燃焼炉を試作した。

- ①微細貴金属の炎による飛散防止
- ②燃焼時の煙、臭いの除去
- ③灰化度（油脂の残景1%以下）
- ④炉材の耐蝕性
- ⑤作業性、保守が簡単

燃焼炉は、バフ屑の灰化処理量を最大3kgとして試作した。燃焼方式は、組成の異なるバフ屑をすべて灰化できるように電熱による加熱を行い（バフ屑自体燃料として灰化できるものもある）灰化物の収集を簡易にするためバフ屑を容器中で燃焼した。燃焼室の構造は、微細貴金属の飛散防止のために、直方体の炉内の壁4面（全面、背面を除く）に発熱体を設けて間接的に燃焼物を加熱した。また送風は、炉の底部の吸気口より風車で行うが、直接燃焼物に当たらないように炉の低部に緩衝板を設置し、炉壁面に添って穏やかに送った。炉材の選定は、バフ屑中に油脂、プラスチック等が含まれているため耐蝕性の面から煉瓦は、シャモット質SA-34#、ボードは、シリカボードを使用した。またバフ屑容器は、アルミナ製を使用した。電熱線は、カンタルA-1丸線12本を使用し、断線時の交換を容易にするためにカートリッジ方式とした。燃焼時の多量の煙、臭いは、100φ×300Hの二次燃焼室（900℃）を設けてこれらを除去した。さらに煙、臭いの二次燃焼室で

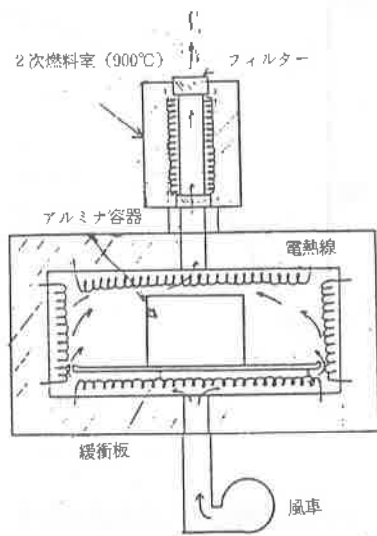


図6 燃焼炉の断面図

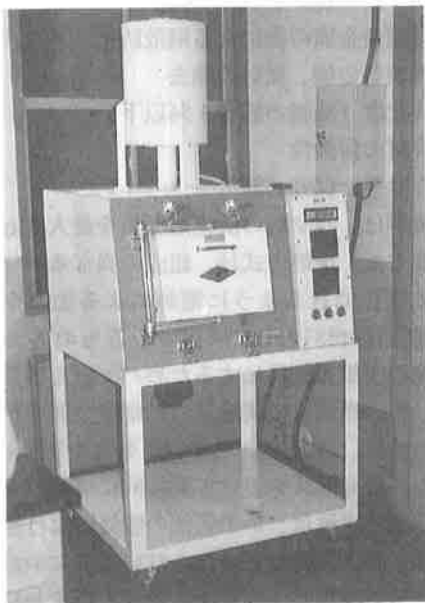


写真5 燃焼炉

の滞留時間を得るため、燃焼室の入口と出口にヘチマ状のカオウール材のフィルターを設けた。燃焼炉の断面略図を図6に、試作炉を写真5に示す。

この試作炉を使用して3kgのバフ屑を灰化処理したところ、間接的な加熱方式と緩衝板の設置により、観察窓から見ると木炭が灰化するような状態で燃焼した。したがって微細貴金属が炎により

飛散することを防止できた。その際の多量の煙、臭は、二次燃焼室で加熱分解されたため、完全に除去することができた。灰化物の収集は、容器の取り出しのみで簡単に行えた。燃焼後の灰化物中の油分は、0.3%以下と低い値を示した。

バフ屑1kgを試作炉と市販電気炉を用いて、1時間各温度において燃焼した時の灰化物中の残留油分量を図7に示す。

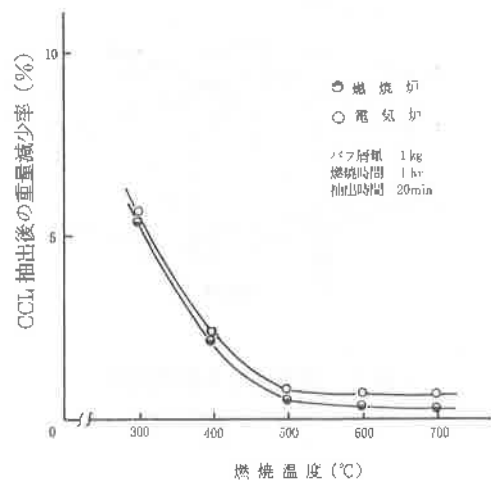


図7 各温度における灰化物の四塩化炭素抽出による重量減少量

#### 4 おわりに

電解研磨廃液から貴金属を効率よく回収するために電解条件及び電析金属の電極板からの剝離収集等の検討をした。さらにそのデータに基づき、実用化のための電解回収装置の試作、評価を行った。その結果、電解条件は、電析能率及び電析物の形状、純度等を考慮し、さらに回収金属をそのまま再使用するためには、電解電圧2.5V、電流密度0.70A/dm<sup>2</sup>で行うのが最適であることが分かった。電極板については、表面の不動態化したステンレス板が他の金属板に比べて剝離性が優れており、中でもSUS316が特に剝離収集の面で効果があることが分かった。試作装置については、企業で発生した電解研磨廃液40ℓを電解回収したところ、予備実験結果と同様に98%以上の収率で回収できた。したがって、実用化の見通しがつき、今後業界へ普及をしていきたい。

バフ屑燃焼のための試作炉は、企業で発生したバフ屑3kgを700°C、1時間で燃焼したところ、

ほぼ完全灰化の状態では処理できた。このことは、来年度行う予定の掃収物からの貴金属回収技術開発に関する研究の試料作成装置として使用できるとともに、今後貴金属回収の一工程である灰化炉として業界へ普及を図りたい。

## 5. 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)
- 2) 笛木和雄他：“電気化学便覧”電気化学協会編 丸善(株) (1985) 71
- 3) 岡本剛、井上勝也：“腐食と防食”日本化学学会編 大日本図書 (1979) 59
- 4) 橋本功二：“日本金属学会会報”VOL24 No.9 (1985) 733
- 5) 大谷南海男：“日本金属学会会報”VOL18 No.9 (1979) 547
- 6) JIS G0579-1983 ステンレス鋼のアノード分極曲線測定方法
- 7) 高木誠司：“定性分析化学中巻”南江堂 (1967) 388