

# 工場掃収物からの高収率貴金属回収技術の開発

生野 静男・上條 幹人

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

Shizuo IKUNO and Mikito KAMIJOU

### 要 約

工場掃収物（バフ屑、削り屑等）を灰化後王水で溶解し、その中から金を選択的に効率よく回収するための還元剤について検討した。6種類の還元剤について試みたが、その中で亜硫酸ナトリウムと亜硫酸水素ナトリウムが優れており、さらに向者を比較すると亜硫酸水素ナトリウムが金イオンを選択的に還元する性質、生成フロックの溶液からの分離のしやすさ、反応性等について特に優れていることが分かった。亜硫酸水素ナトリウムを用いて灰化バフ屑から貴金属を回収したところ、高純度の金が固液分離しやすい状態で沈澱し、しかも収率よく回収することができた。

また、バフ屑中の貴金属を回収するにあたり灰化処理を行うが、貴金属は極めて微細であるため燃焼時に炎により飛散する。したがってこの飛散を防止する燃焼炉を開発するための基礎実験として燃焼条件を検討した。その結果、灰化処理温度は600℃以上に加熱することにより研磨材の油脂（コンパウンド）が灰化物中に1%以下となる結果、王水溶解後の濾過工程等に影響を与えないことが分かった。

### 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。現在の回収方法は、業者委託が主体であり、回収率は約60%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、しかも回収率のよい回収技術と装置の開発が強く望まれていることから、還元固化時のフロック促進方法と貴金属飛散防止燃焼炉を開発のための燃焼条件について検討した。

バフ屑等掃収物からの貴金属の回収は、その中に不純物として多量の金属が含まれているため、王水で溶解抽出し、還元固化する場合種々の方法があるが<sup>1)~3)</sup>いずれも回収金の純度、また還元固化時のフロックの粒子が微細なため固液分離が困難であるという問題があった。したがって、これらの問題を解決するため、種々の還元剤とフロック粗大化方法について検討を行った。またバフ屑中

の貴金属は微細な状態であるため、灰化処理時に炎により飛散するので、飛散防止燃焼炉を開発するにあたり、燃焼条件等について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 装置

還元固化の実験における還元金は、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。

還元金中にフロックとして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。

金の王水抽出液の還元反応時のpH、ORPの測定は、東亜電波製HM-18ETを、また温度制御は、トーヨーラボサーモ製LI-800Eをそれぞれ使用した。

バフ屑の燃焼実験では、東洋製作所4kwシリコン炉を、またバフ屑中に含まれる油分の測定は、島津製IR440の赤外分光光度計をそれぞれ使用した。

2-2 試料及び試薬

(1) 試料溶液

還元固化に用いた金溶液は、K18 (Au: 75.0%、Ag12.5%、Cu12.5%) 20.00gを王水で溶解後、脱硝、濾過して水で1ℓとした。(金イオン濃度 15.00g/ℓ、ICPで確認) この溶液を希釈して実験に供した。

(2) 還元剤

還元剤は、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム(1水利物)、しゅう酸、しゅう酸ナトリウム、過酸化水素水(30%)の6種類を使用した。

実験のための試薬は、すべて試薬一級を使用した。

(3) バフ屑

燃焼実験のバフ屑は、加工方式の異なる2社のものを使用した。

3. 実験結果及び考察

3-1 還元剤のスクリーニング

金イオンを選択的に還元固化し、しかも溶液と分離しやすいフロックの状態をつくる還元剤の性能比較試験を行った。還元剤は種々あるが、還元剤自体が金属イオンを含まないものとして、6種類を選んだ。金イオン濃度3,750ppmの溶液に、バフ屑中に混入すると考えられる鉄、クロム、亜鉛、カドミウム、銅、ニッケル各500ppmイオンを混入し、理論的金イオン還元量の2.3倍の過剰な還元剤を加えた。反応を促進させるため、溶液を80℃に加熱、攪拌した後、静置したときのフロックの析出状態を観察し、フロックを濾過して、共沈した金属をICPで分析した。その結果を表1に示す。

表1 還元剤によるフロックの状態

還元剤	析出状態	他金属フロ ックの混入
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	良 好	なし
NaHSO <sub>3</sub>	"	"
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	コロイド状	—
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	"	—
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	析出せず	—
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	フロックは微細	なし

この結果より、混合溶液から金イオンのみを選択的に還元フロック化した還元剤は、亜硫酸ナト

リウム、亜硫酸水素ナトリウム及び次亜リン酸ナトリウムの3種類であった。次亜リン酸ナトリウムは加えた時点では全く反応せず、80℃に加熱することにより、金イオンの還元固化反応が起こった。またフロックは、微細の状態ではビーカーの底部に沈殿し、濾過操作(固液分離)のためビーカーを傾けるとフロックが浮遊してしまい、分離作業に時間がかかった。以上のことから、還元剤として亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムが適していると考えられ、今回の実験では、2者について検討した。

3-2 反応速度

還元剤の反応速度を検討するにあたり、還元剤の添加量は、含有金イオンを還元するに必要な理論量の1.3倍の粉末状のものを加え、金イオンが完全析出するまでの時間を測定した。その結果を図1に示す。図より、亜硫酸ナトリウムは、金イ

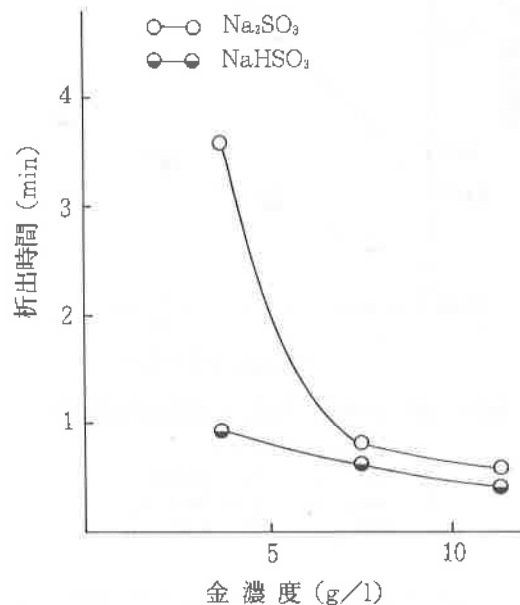


図1 還元剤による反応速度

還元剤添加量: 金析出に要する理論量×1.3  
温度: 18℃  
攪拌速度: 200rpm

リウムが低濃度になるにしたがって反応時間がかかる傾向を示し、金イオン濃度3.75g/ℓでは、約3.5分となった。一方、亜硫酸水素ナトリウムは、低濃度領域においても短時間で反応が進行し、金析出を終えている。この結果から、両者ともに粉末状の還元剤を使用しているが、還元剤の溶液へ

の溶解速度が亜硫酸水素ナトリウムの方が速く、このことが還元反応速度に影響を及ぼしていると考えられる。

### 3-3 還元剤過剰添加による影響

灰化した掃収物を王水で溶解した溶液は、多くの不純物を混合しているため、不透明で黒褐色をしている。このため、還元反応時の進行過程が把握しにくく反応終点までに還元剤を過剰に加えてしまう。そこで金イオン濃度1,000ppmに対して各種金属イオン（3-1の金属イオンと同じ）を1,000ppm加えた混合溶液に2~8倍の過剰な還元剤を添加してその影響を調べた。

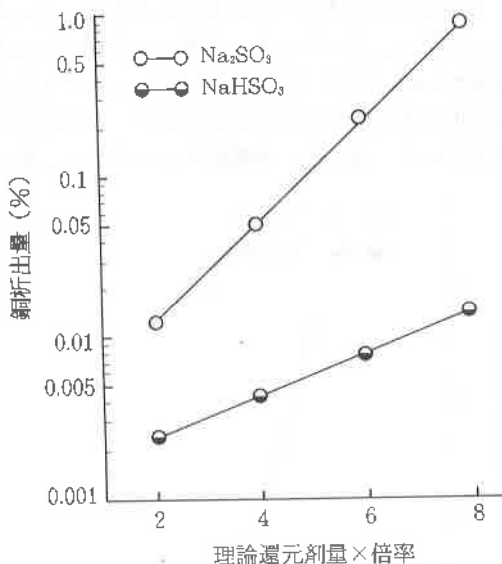


図2 還元剤過剰添加による銅の混入割合

Au : 1000ppm  
 Cu : 1000ppm    Zn : 1000ppm  
 Fe : 1000ppm    Cd : 1000ppm  
 Ni : 1000ppm    Cr : 1000ppm

その結果6種類の金属イオンの中で、銅イオンだけがフロックとして析出した。このことは、銅が他の金属イオンに比べてイオン化傾向が小さく、析出電位が高いことが考えられる<sup>9)</sup>。還元剤の過剰添加率と銅の混入割合を図2に示す。亜硫酸ナトリウムは、過剰添加倍率量が高くなると銅の混入割合は対数関数的に増加している。8倍量の場合は、1%の銅の混入量が見られる<sup>10)</sup>。したがって、還元固化時の還元剤の過剰添加に注意が必要である。これに対して亜硫酸水素ナトリウムは、銅の混入割合が少なく、同じ8倍率においては、

約0.01%と極めて小さい値となった。このことは、還元剤の過剰量に対して銅の混入量が少なく純度の高い金が回収できるとともに還元固化操作が大変容易にできることがいえる。ここで2つの還元剤の相違がなぜ起こるか原因究明のため、還元剤添加時の両者の電位の測定を行った。その結果飽和カロメル電極を基準とした電位は、図3に示すとおり亜硫酸ナトリウムにおいては、還元剤量が

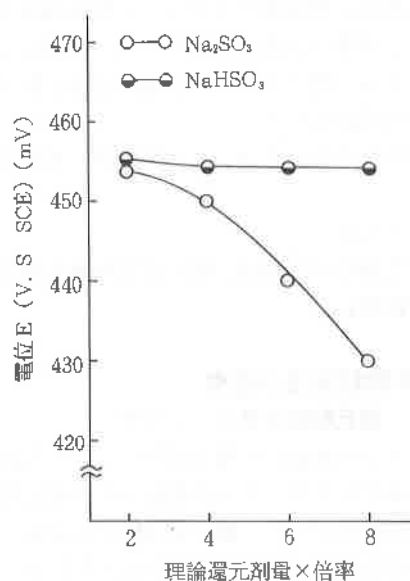


図3 還元剤過剰添加による電位変化  
 温度：17℃

より過剰になるにしたがって電位が大きく変化する。しかし亜硫酸水素ナトリウムでは、若干低くなる程度でほとんど変化は見られない。したがってこの電位の変化の差が銅イオンの還元に影響するものと考えられる。一般にこの2つの還元剤は、亜硫酸水素ナトリウムの方が還元力が強いといわれているが<sup>11)</sup>、今回の実験では亜硫酸ナトリウムの方が還元力の強い挙動を示した。すなわち実験では、亜硫酸ナトリウムにおいて電位が変化しはじめる4倍率の添加時からピーカーの表面、および液面上に還元金が多量に析出し、さらに8倍率では、ピーカー内壁に金鏡が生じるため内部が見えなくなるほどである。このため固液分離（濾過）操作は、ピーカー面に付着した金を筆等でかき落とさなければならなかった。しかし亜硫酸水素ナトリウムは、ピーカー表面へ金の析出はなく、底部に粗大フロック化して沈殿したため、固液分離

に際してデカンテーション(傾斜法)のみで容易に収集できた。

### 3-4 還元剤の比較

これまでの実験から、亜硫酸水素ナトリウムと亜硫酸ナトリウムの比較を表2に示す。

表2 還元剤の比較

項目	NaHSO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
析出状態	良好	ビーカー表面に付着
他金属の混入	微量	銅が混入する
反応速度	速い	遅い
金10g析出理論量	7.9g	9.6g
酸添加の必要性	少ない	多い

表より、亜硫酸水素ナトリウムは、還元時に過剰に添加しても銅の析出が極めて少ないこと等のほか、金還元に要する単位当りの還元剤使用重量も少なく、またこの還元反応は酸性領域でのみ進行するため、亜硫酸ナトリウム自身はアルカリ性であることから反応時にpHの調整が必要であるのに対し、亜硫酸水素ナトリウムは、それ自身酸性を示すので反応時にその必要が少ないことなど諸々の面で優れていた。

### 3-5 灰化バフ屑から金の回収

県内の2企業から研磨方法の異なるバフ屑を採取し、亜硫酸水素ナトリウムを還元剤として金の回収を試みた。回収方法は、バフ屑を灰化処理し、それを王水で溶解、脱硝後、不溶性物質を濾過除去した。この濾液に亜硫酸水素ナトリウムを理論値の2.5倍加え、フロックを生成して固液分離後水洗、乾燥、溶解の操作を経て金塊とした。固液分離後の溶液はICPにより分析、また金塊は灰吹法で分析して回収率の良否と、回収金の純度を判定した。溶液の分析の結果は、銅、亜鉛、白金、パラジウム、クロム等が検出されたが、金は不検出であった。2種類のバフ屑からの回収金の純度は、99.99%であった。回収率は、3-3の実験の中で行ったが、還元固化操作においては100%に近い金のフロック化が得られたが、後の工程でのガラス棒、濾紙等への付着、溶解時の損失があるため、95%以上と考えられる。

### 3-6 バフ屑の燃焼温度

試料は、研磨方法の異なる2種類のバフ屑を使用した。M社のバフ屑は、綿布のみを使用した研磨から生じたものであり、H社のそれは、綿布の

ほか砥石等を併用した研磨のものである。

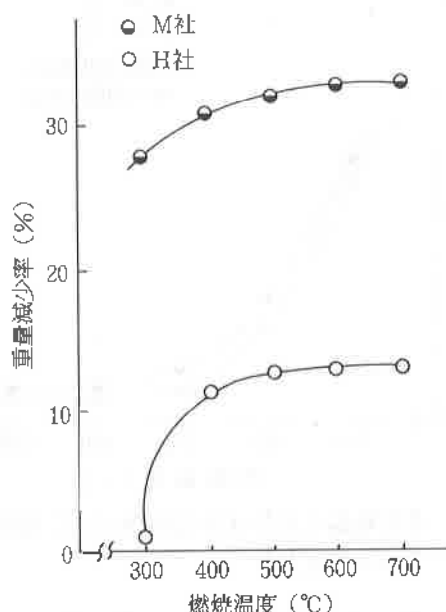


図4 バフ屑の燃焼温度における重量減少率

図4は、各試料5gを磁製皿に入れ、電気炉で設定温度に到達後、10分間燃焼させた時の燃焼温度とバフ屑の重量減少率を示す。また完全灰化の判定は、同試料を高周波加熱炉で1,000°C、10分間加熱したものを基準とした。ここで2試料ともに燃焼温度700°Cにおいて完全灰化時の重量減少値とほぼ一致した。図4より、H社のバフ屑は、燃焼温度500°Cから重量減少率は横ばいの曲線を示すが、M社のものは600°Cからである。このことはM社のバフ屑の方が加熱分解の困難な物質が多く混入しているためと思われる。またM社のバフ屑の可燃分は、34.8%とH社の約2.5倍含まれているが、綿布のみによる研磨のため、研磨材からの油脂(コンパウンド)と綿布が多く含まれているためと考えられる。このことから、M社のバフ屑は、灰化処理の際に一次処理的にバフ屑自身を燃料として燃焼させることができると考えられる。

### 3-7 燃焼温度と灰化物の油分量

バフ屑を灰化処理して、貴金属を王水抽出する際灰化物中に含まれる油分が、王水溶解後の濾過(濾紙への付着)等に大きく影響する。したがって、燃焼温度における灰化物中の油分量について検討した。図5は各燃焼温度における灰化物3g

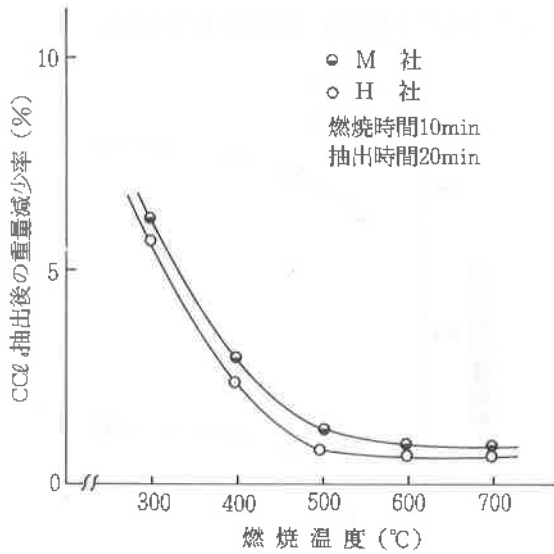


図5 各燃焼温度における灰化物のCCl<sub>4</sub>抽出による重量減少率

を50mlの四塩化炭素でマグネットスターラーを用いて、20分間油分を抽出した時の灰化物の重量減少率を示す。図よりH社のバフ層は、燃焼温度500°Cにおいて灰化物中の四塩化炭素抽出物が0.8%を示したが、M社のものは、1.5%と高い値となった。分析操作の油分の影響は、1%以下では問題がない（回収実験の結果から）ことからバフ層燃焼温度は、M社のバフ層を考慮すると600°C以上が必要であることがいえる。3-6の実験において、M社のバフ層の重量減少率が600°Cから横ばいになるのは、この油分が原因していると考えられる。

### 3-8 油分の物質

2種類のバフ層中の油分を四塩化炭素で抽出後、赤外分光光度計で測定した吸光度曲線を図6、図7に示す。M社、H社の吸光度曲線は、全く同一なパターンを示した。これらの吸光度曲線は、飽

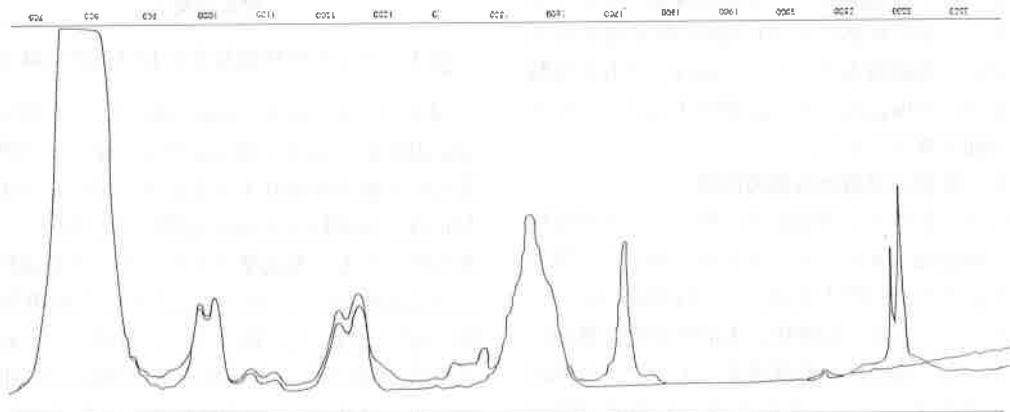


図6 赤外分光光度計による吸光度曲線（M社バフ層）

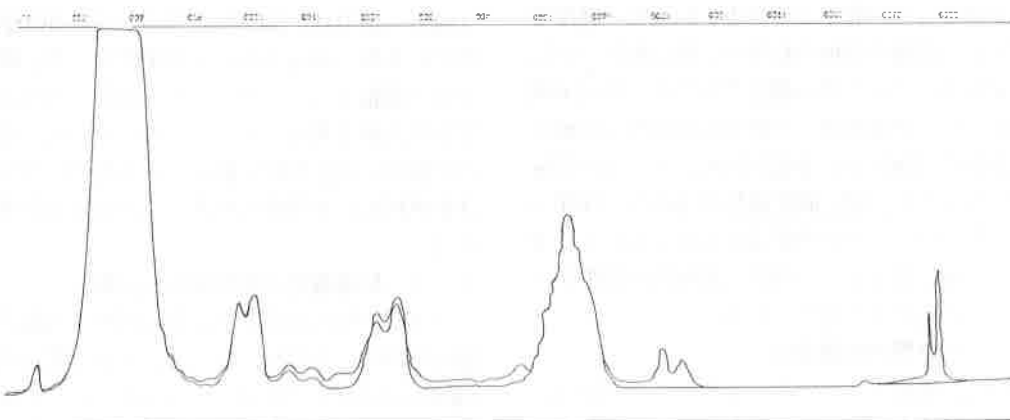


図7 赤外分光光度計による吸光度曲線（H社バフ層）

和脂肪酸の標準吸光度パターンと同一であった<sup>12)</sup>。また灰化処理時の加熱温度が600℃以上必要であることから、これらの飽和脂肪酸は、高級脂肪酸であることが考えられる。

### 3-9 バフ屑の組成

これまでの実験結果から、2種類のバフ屑の組成を表3に示す。不燃分中の金属は、バフ屑を灰化処理した後、王水で溶解し、その溶液をICP分析した結果である。2社のバフ屑の成分値が大きく異なるのは、当県の企業の中でも研磨方法が著しく片寄った工場のバフ屑を試料として選んだためである。一般には、両社の中間的な研磨方法を行っているので本実験の灰化処理条件は、現状のバフ屑に適用できると考えられる。

表3 バフ屑の組成(%)

種類	不燃分	綿分	油分	金含有量
M社	62.2 (Ag, Cu, Fe, Al, etc)	23.4	11.2	3.2
H社	80.4 (Ag, Cu, Pd, Cr, Zn, Al, etc)	8.8	5.0	5.8

## 4. おわりに

工場掃取物(バフ屑、削り屑等)から金を高純度にかつ効率よく回収するため、溶液から金イオンを還元固化する際に、金イオンの選択的還元性およびフロックの形状により固液分離性の優れた還元剤の検討を行った。一般的には、還元剤として亜硫酸ナトリウムが通常使用されているが<sup>13)4)</sup>、今回の一連の実験においては、フロックの形状、金イオンの選択的還元性、ならびに反応速度等多くの面で亜硫酸水素ナトリウムが優れていること

が分かった。この還元剤を多量のバフ屑から金の回収に使用した結果、還元固化固液分離操作も容易にでき、また高純度の金を回収することもできた。バフ屑燃焼実験においては、灰化処理に必要な燃焼温度、バフ屑の成分等が判明した。このことは、燃焼炉の設計にあたり、炉材の選定、加熱方式等の検討に役立つものと考えられる。今後これら一連の実験結果を高収率貴金属回収装置の開発に反映していきたい。

## 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) 越村英雄：東京都立工業技術センターニュース 12, 11 (1982)
- 4) 北坂 学、平松勝登：大分県工業試験場業務年報 64 (1984)
- 5) 山本勇三：“貴金属の実験知識” 東洋経済 (1985) 101
- 6) “貴金属読本” 181 (1965) アルム出版社
- 7) 川崎範行：“貴金属の雑学読本” 榊講談社 (1986) 72
- 8) 鈴木平、日黒謙次郎“貴金属の科学基礎編” 田中貴金属工業(株) (1985) 353
- 9) 伊勢秀夫、神戸徳蔵：“無電解メッキ、電鍍” 槇書店 (1979) 2
- 10) JIS. Z 3904 金ろう分析方法 (1979)
- 11) 古畑 威：“化学” 東京化学社 (1974) 127
- 12) 機器分析ハンドブック編集委員会“機器分析ハンドブック” 榊技報堂 (1974) 576
- 13) 古河利大他：“有機化学通論” 裳華房 (1961) 62