

ノ ー ト

反応熱をケミカルプローブとする金回収システムにおける還元終点のモニタリングシステム

上條 幹人[®], 生野 静男^{*}, 山根 兵^{**}

(1992年9月14日受理)

1 緒 言

宝飾産業の工場で発生する貴金属くずから金を回収するには、これらを灰化した後王水で溶解し、不溶性物質を濾過分離した濾液から金を回収するのが一般的である。この場合、亜硫酸塩や第一鉄塩などの還元剤を加えて、還元により金を沈殿として分離回収する¹⁾。このとき還元剤の量の過不足は、金の回収率に大きな影響を及ぼすので、還元反応の終点を的確に判定し、還元剤の適正添加量をコントロールすることが極めて重要である。著者らは、この回収操作を自動化するに当たって、この還元反応による反応熱をケミカルプローブとして用いた還元反応終点のモニタリングシステムについて検討し、良好な結果を得た。本モニタリングシステムは、金回収操作の自動化に適用できるばかりでなく、上昇温度（反応生成熱量）から金濃度を簡易に測定することも可能である。

2 実 験

2.1 試 薬

検討実験用の金(III)の溶液は純度99.99%の金を王水に溶解し、残留硝酸を塩酸を添加して加熱することによって除いた後、使用した。

試薬は特に断わらないかぎりすべて市販特級品を用いた。

2.2 装置及び実験方法

実験はできるだけ単純、かつ大規模にならないことを念頭において、装置の組み立てを行った。その構成図をFig. 1に示す。金溶液は2lのガラスビーカーに入れ、

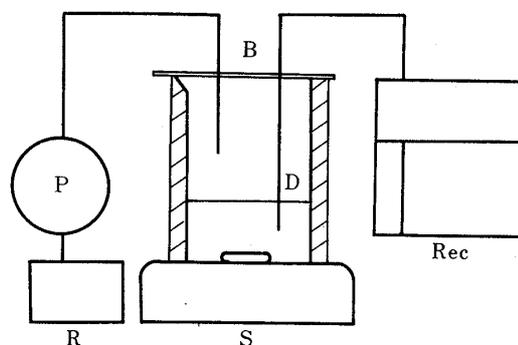


Fig. 1 Schematic diagram of monitoring system

B: beaker, 2l; S: stirrer; P: pump (flow rate: 36 ml/min); R: reductant solution, (2.4 M NaHSO₃); Rec: recorder; D: resistance thermometer

そこへ還元剤をサーパス工業製テフロンベローズポンプ (BP-60) により注入した。溶液のかき混ぜはコーニング製 PC520 の磁気かき混ぜ機を使用し、反応熱の検出にはチノー製测温抵抗体 R005-131 (JIS 0.5 級) を用いて横河電機製 LR4210 のレコーダーに記録した。ビーカーは断熱材で保温し、金溶液と還元剤である亜硫酸水素ナトリウム溶液の温度条件を一定とするため、実験は室温に3時間静置してから行った。溶液中の金及び回収金の不純物の分析は、ICP-AESにより行い、その装置は島津製 ICPS-1000 II を使用した。

3 結果と考察

3.1 還元剤の選定

金の還元には、亜硫酸塩、第一鉄塩などがあるが、貴金属くずからの抽出金の還元固化及びその反応熱測定モニタリングに適した還元剤の選定を行った。実験は、金(III)の濃度が3.75 g/l、不純物として混入が想定される Fe(III), Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Cu(II) 及び

* 山梨県工業技術センター: 400 山梨県甲府市大津町 2094

** 山梨大学教育学部: 400 山梨県甲府市武田 4-4-37

Ni(II) の濃度がそれぞれ 0.5 g/l となるように混合した試料溶液を調製し、この試料溶液に還元剤溶液を添加した。まず始めに還元剤として亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸及び次亜リン酸ナトリウムの 5 種類について、金の当量の 2.3 倍量を添加し、金の沈殿状態を観察した。その結果、亜硫酸ナトリウムと亜硫酸水素ナトリウムは、汙過しやすい状態で金が沈殿分離したが、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸は、コロイド状となり沈殿しなかった。又、次亜リン酸ナトリウムは 80°C まで加熱して、始めて還元反応が進行し、生成した金の沈殿は非常に微細で、汉過のしにくい状態であった。従って、亜硫酸ナトリウムと亜硫酸水素ナトリウムの 2 種類を還元剤として選定した。次にこれらの還元剤を過剰に加えたとき、上記試料溶液中に共存する不純物金属が金の沈殿と共にどの程度共沈するかを調べた。その結果、金の沈殿に混入する金属は上記 6 種類のなかで銅のみであり、その金に対する混入割合は、還元剤を理論量の 8 倍過剰に加えたとき、還元剤が亜硫酸ナトリウムでは 1%、亜硫酸水素ナトリウムでは 0.01% であることから、金(III) の還元剤として亜硫酸水素ナトリウムを用いた。

3・2 金還元時の温度変化

温度滴定を利用した^{2)~5)}反応終点の検出では、できるだけ温度上昇が速やかに行えるように、加える試薬濃度を高くする必要がある³⁾。従って今回の実験では亜硫酸水素ナトリウム溶液の濃度を、飽和濃度に近い 2.4 M として行った。Fig. 2 は金溶液に一定流量で亜硫酸水素ナトリウム溶液（以下、還元剤と略記）を注入して温度変化を調べたものである。還元反応の進行に伴い溶液の温度は上昇し、当量点で最高に達し、その後反応熱の発生が止まり、過剰な還元剤の添加により冷却され、温度は降下をはじめ。このように反応熱による温度の上昇が顕著に現れるため、反応のモニタリングには適しており、反応終点が的確に把握できることが分かった。そこで温度上昇値に及ぼす種々の要因について検討を加えた。

3・2・1 流量の影響 還元剤の流量を変化させて、温度上昇値への影響を調べた。金(III) 25 g/l の溶液に、還元剤をポンプ流量 14, 24, 36 ml/min で注入したときの温度上昇値は、いずれも一定であり金の当量点でピークとなっていた。このように流量を変えても温度上昇値に影響がみられないが、反応終点の判定にはピーク時点が的確に判断できる必要があるため、還元剤の流量は温度の上昇と降下の大きい 36 ml/min とした。

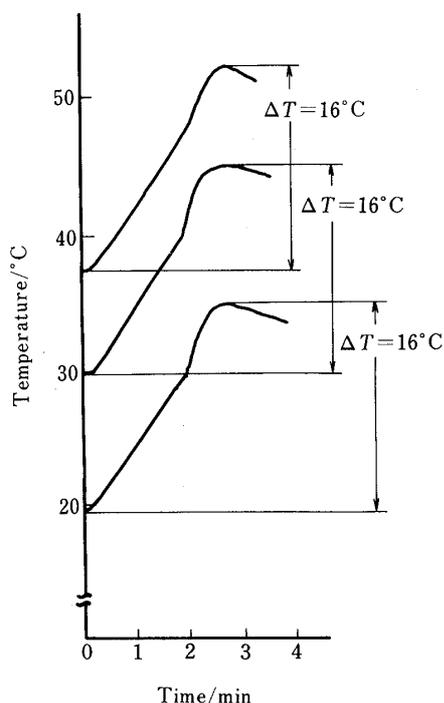


Fig. 2 Rise in temperature caused by the reduction of gold with the addition of NaHSO_3 at various start temperatures

Au(III): 60 g/l

3・2・2 塩酸濃度の影響 掃収物を溶解し硝酸を除いた金抽出溶液は、塩酸性となっている。そこで金(III) 50 g/l の溶液 500 ml を用いて、塩酸濃度を 1.25 M から 3.3 M に変化させた場合の温度上昇値への影響を調べた。その結果、温度上昇値はいずれも 13°C と一定であり、ピークまでの時間も 2 分 12 秒と一定であった。このように塩酸濃度の影響が見られないことから、掃収物から金を抽出する際の王水添加量及び硝酸を除く際の塩酸添加量を厳密に一定とする必要がないので、掃収物からの金の抽出操作が簡易化できることが分かった。

3・2・3 初期温度 還元操作の実験は試料及び試薬とも一定温度に設定してから行ったが、実際には一定温度のもとで行われることはまれで季節変動、あるいは王水溶解後の比較的溶液温度の高い場合にも行われるのが普通である。そこで反応時の初期温度を変化させ、温度上昇値への影響を調べた。Fig. 2 にその結果を示す。このように初期温度が 37°C と高い条件においても、19°C の条件と全く同じ温度上昇値とピーク時間であった。従って還元操作は、初期温度を明確に測定さえしておけば、溶液の温度を考慮することなく行うことができるこ

とが判明した。

3.3 共存酸化性物質の影響

金の還元操作において亜硫酸水素ナトリウムを消費する金(III)以外の酸化性物質の有無を調べた。掃取物を灰化後王水に溶解した溶液に含まれる酸化性物質としては Cu(II), Fe(III), Cr(VI), Pt(IV), Pd(IV) 及び王水の成分である HNO₃ が考えられる。従ってこれらの影響について検討した。その結果金(III) 25 g/l において Cu(II) 7.9×10^{-2} M, Fe(III) 9.0×10^{-2} M, Pt(IV) 0.1 M, Pd(IV) 1.9×10^{-2} M, HNO₃ 0.28 M までの混入は金の温度上昇値に影響が見られなかったが, Cu(II) は 0.1 M の混入で 6%, Pd(IV) は 9.5×10^{-2} M で 12% それぞれ正の誤差が, Fe(III) は 0.18 M で 9% 負の誤差が見られた。通常の場合は白金, パラジウム, 銅, 鉄は問題ないと思われるが, 多量の鉄の混入が予想されるような状態では, 負の誤差に注意が必要である。又 Cr(VI) は 9.6×10^{-2} M で 120% と大きく正の誤差を与えた。しかしながら, 実際の掃取物を王水に溶解した溶液中には Cr(VI) は存在が確認されなかったので, 実際の金の還元操作においては, Cr(VI) の影響は考慮しなくてもよいことが分かった。又硝酸もこの濃度まで影響が見られないことから, 王水溶解後の硝酸を完全に除く必要がないことが分かった。

3.4 金濃度と温度上昇値の関係

溶液中の金(III)濃度と温度上昇値との間には, 比例関係が認められ金(III)濃度 135 g/l までは $Y=0.26X$ (Y: 温度上昇値, X: 金(III)濃度) の一次式が求められた。従って, 温度上昇値を測定することにより, 溶液中の金(III)濃度が分かり, 回収される量が計算で容易に求められるのも本検出システムの大きな特長の一つである。

3.5 実試料の測定

温度上昇値から計算により求めた金量と回収した金量(天びんによる測定値)の結果を Table 1 に示す。還元剤の注入は, 温度のピーク時点から 15 秒後に停止するようにセットし, 金 60 g を溶解した溶液(液量 1000 ml)及びバフ研磨くず A, B から金を溶解抽出した溶液(液量 700 ml)の二つの試料について回収を試みた。金

Table 1 Comparison of the mass of calculated and recovered gold

Sample solution	Au calculated by $\Delta T/g$	Au recovered/g
Au 60 g ^{a)}	60.1	59.9
Waste A ^{b)}	51.5	49.2
Waste B ^{b)}	45.9	44.1
RSD(%)	2.76(n=4)	0.13(n=4)

a) sample solution 1000 ml; b) sample solution 700 ml

60 g については計算値 60.1 g, 回収金は 59.9 g とよく一致しており, 相対標準偏差も計算値で 2.76%, 回収金で 0.13% と再現性のよい結果が得られた。バフ研磨くずでは A, B とともに, 計算値からの値が若干高めになったが, 回収金量とほぼ一致した値となった。又, このときの沈殿を分離した母液中の金を ICP-AES で分析した結果, いずれの試料からも数 mg/l しか検出されず, 温度検出法が還元反応の終点検出に有効であることが分かった。

バフくずなどから金を抽出した溶液は, 濃い黒緑色をしており還元反応の進行, 完了が目視では困難である。反応熱測定による金の還元終点のモニタリングによれば, 大がかりな設備を必要とせず, 低コストで信頼性が高く, 自動化しやすい金の回収方法を提供することができる。又, 還元反応時の温度上昇値から金の濃度が分かり, 回収金量が把握できるため, 工程管理上有効な方法と思われる。

(1990年10月, 日本分析化学会)
第39年会において一部発表

文 献

- 1) 神宮司 隆, 徳田昌則: *MOL*, 1990 年第 3 号, 59 (1990).
- 2) 吉田仁志, 林 一良: *ぶんせき*, 1976, 297.
- 3) 日本化学会編: “新実験化学講座 9 分析化学”, p. 520 (1977), (丸善).
- 4) 吉田仁志, 多賀光彦: *分析化学*, 20, 615 (1971).
- 5) 服部敏明, 楠見 繁, 鈴木雅明, 多賀光彦, 吉田仁志: *分析化学*, 36, 125 (1987).

☆

Monitoring the reducing end point in gold recovery system using reaction heat as chemical probe. Mikito KAMIJO, Shizuo IKUNO* and Takeshi YAMANE** (*The

Yamanashi Industrial Technology Center, 2094 Ootu, Kofu-shi, Yamanashi 400;
**Department of Chemistry, Faculty of Education, Yamanashi University, 4, Takeda,
Kofu-shi, Yamanashi 400)

Monitoring system for detecting the reducing end point in gold recovering system is presented by using the reaction heat measurement as chemical probe. Sodium hydrogen sulfite was selected as reducing agent for gold(III) among the various agents examined, which yielded gold precipitation quantitatively. The reducing solution was pumped at a flow rate of 36 ml/min to the reaction vessel containing gold(III) solution and the increase in temperature was measured using thermistor detector. A linear relationship was observed between the gold(III) concentration up to 135 gAu/l and the increase in temperature. The relative standard deviation of recovered gold was 0.13% ($n=4$) for 60 g gold. The results of recovered gold mass from industrial waste in accessory factories agreed well with the one calculated from the increase of temperature.

(Received September 14, 1992)

Keyword phrases

monitoring system for reducing end point; reaction heat measurement; reduction of gold with sodium hydrogen sulfite; recovery of gold from industrial waste.
