金属回収の経済性

Economical Methods for The Recovery of Gold and Silver

めっき・表面処理排水からの金属回収について効果的な回収方法と考え方を、利益の大きい金、銀の回収を例にとり、回収方法によってかなり利益に差が生じることを述べる。

中 村 宏*

Hiroshi Nakamura

1. ま え が き

めっき排水からの金属の回収は技術的には種々な方法があり、提案されている(表1)。しかし現実には各現場において用いるとなると技術的見地からはいかに興味のある方法であっても実際に回収して十分な利益が得られるか否かによって制約されてしまう。

また、回収により利益が得られるといわれる金属でも、回収方法、回収箇所により回収利益に差が生じることもある。現在めっき排水からの金属回収の中で最も利益のある金銀回収を例に金属回収の経済性について述べる。

2. 金属回収の実際条件

金属回収を計画する際に必要な絶対条件は回収利益が十分に得られることである。

その条件を列記すると

- 1) 回収金額が回収コストを上回る。
 - a 回収金属の価格が高い(表2)
 - b 回収金額がまとまる(数量×価格)
- 2) 回収プロセスが短かい、単純であること、
- 3) 回収装置が高価にならないこと、
- 4) 回収装置の構造が簡単であること、
- 5) ランニングコストが安いこと、高価な材料をなるべく使用しないこと、

表 1 金属回収方式

-
1. イオン交換法
 - 溶離再生……回収
 - 非再生……樹脂……業者取引
 2. 電解法
 3. 逆浸透法
 4. 電気透析法
 5. 蒸発法
 6. 薬品による還元回収法(SBH)
 7. その他
-

* 日本フィルター(株)技術部長
〒143 大田区大森北1-1-11 大東ビル
☎03 (762) 7371

* Nihon Filter Co., Ltd.
Daitoh Building, 1-11, Ohmorikita 1-Chome,
Ohta-ku, Tokyo 143

表 2. 金属価格の比較

	価 格 (千円/kg)
金	4600 (4370)
銀	138 (123)
ニッケル	1.8 (>0.6)
銅	0.45 (0.1)
亜鉛	0.19 (<0.05)

()内スクラップとして売却価格(概算)但し金銀を除いて ton単位で売却した場合
55年11月現在

6) 回収に手間がかからないこと,

等があげられる。回収には必ず費用がかかる(設備費、人件費、運転費)、それ以上の回収金額を得るためには、金属価値の低い金属では数量を多く回収しなければならない。数量は設備費他の回収コストに比例するので益々採算が合わなくなる。高価金属では回収数量が少なくとも高い回収金額が得られ、設備費は逆に少なくてすむので採算上、益々よくなる。表2の金属では金と銀が回収効果が良く、ニッケルは回収して自社で再利用する場合、ある程度の量があれば効果(利益)が得られるが、量がまとまらない場合、およびスクラップとして社外に売却する場合は採算性について十分な検討を要する。また、銅、亜鉛については金属回収の価値より公害対策を合せた効果で判断されるものであろう。

2) 以下では例へば同じ金属の回収にしても洗滌——汙過——洗浄——再溶解——電解回収となる長い工程をもつ回収より、できれば直接電解回収の方が望ましいし、装置が複雑になる隔膜を用いた電解回収より無隔膜、また隔膜を用いる場合も高価なイオン交換膜より安価な合成繊維汙布の隔膜、白金電極より他の安い電極等、金属回収の場合、製品と違い回収金額の価値以外の付加価値を高めるものがないので、出来るだけ短いプロセ

ス、単純な機構、安い材料を用いたコストの安い回収装置が望まれる。

3. 金の回収

金はめっき用金属の中で最も高価な金属であり、装飾の他に機能めっきの分野で広く使われている。金めっきを行なっているほとんどの工場では、何らかの方法で金の回収を行なっている。金はどのような方法で回収しても必ず利益が得られる。しかし回収利益をみてよるこぶだけでなく、不完全な回収でまだ回収可能な多額の金を逃していないかどうか調べる必要がある。1ppmの金でも1m³中に、4500円の価値をもっている。

金めっき排水中の金は数ppmから数10ppmと薄い、このように金濃度の低い排水からの回収にはイオン交換法(非再生、金吸着樹脂売却)が最も適しており、実際に広く行われている。

他に、電解法による直接回収、薬品による還元回収法がある。還元法は低濃度金排水には適さない。

3-1 電解回収法

特殊電極(粒状陰極)と大きい電流で数ppmから数10ppmの低濃度の金排水から金を電析回収する方式があるが、一段電解で完全に回収することは困難で、1例を表3に示す。電解回収による金の回収利益は10.8万円/日で確かに大きい、未回収流出分の金も5.8万円/日(12.2g/日)と大きく回収法としては不十分である。

3-2 イオン交換法

イオン交換法は装置も単純で故障も少なく低濃度排水から金属の回収に適し容易にしかも完全に吸着除去できる方法として広く用いられている。しかも純金めっき浴の排水であれば、樹脂1l当り100g以上の金の吸着も可能である。しかしイオン交換樹脂は多少の選

択性はあるが他の金属イオンも吸着するので、合金めっき浴の排水の場合、金の他に銅、ニッケルも吸着するため、樹脂1L当り10g程度と、吸着量が少なくなる。また、通水初期完全に金を吸着しても、飽和に近づくとき不完全になり次第に金が漏れてきて最後には全く吸着されないで素通りしてしまう危険性もある。(図1)

ただしイオン交換法の場合、イオン交換塔を直列に2塔ないし、3塔接続して通すことで1塔目が吸着飽和しても後続の塔で吸着除去することが容易に可能であり、実際の装置でも2塔直列配置の回収装置が多い。(図2)

ただしイオン交換法の場合、金が漏れたか否かは、イオン交換塔前後の金の分析により確認する必要がある。この管理は吸着塔の数に反比例して楽になる。

図3、表4はB社での回収例である。設置後4カ月経過して調査したところ、原水11ppmの金が1塔目通過した時点で5.6ppmと約50%リークし、2塔目後では0.8ppmリークしていた。しかし3塔目では零であった。更に5日後1塔目からは6.8ppm 2塔目では1.7ppmと

表4 Au;mg/l

サンプリング 月 日	原水	イオン交換通過水		
		①	②	③
100日後	11.0	5.3	0.8	0
105日	10.8	6.8	1.7	0
樹脂交換10日	11.2	3.1	0	0

B社金回収例

図3

リークが増えていた。3塔目では零であった。そこで1塔目の樹脂を交換し新しい交換塔を1番後に接続して、通水を①—③—④として吸着させ10日後のデータは1塔目3.1ppm 2塔目で零になっている。

この100日間でイオン交換塔①②に吸着された金は約9kgになり約4000万円の回収益を上げることができたが、注意すべきは金の洩れが零で完全に回収されていることである。

もし0.8ppmでも洩れていれば1日に0.8

表3 金の電解回収例 mg/l

シアン金排水	Au	Cu	Ni	Au 22 ↓ 電解槽 ↓ 8	200 l/H 130 A 13 V
電解槽 入口	22	140	27		
出口	8	10	27		
差	14	130	0		

金回収量 $0.014\text{g/l} \times 200\text{l/H} \times 8\text{H/日} = 22.4\text{g/日}$
 $22.4\text{g/日} \times 4,500\text{円/g} = 108,000\text{円/日}$

金流出量 $0.008 \times 200 \times 8 = 12.2\text{g/日}$
 $12.2 \times 4,500 = 57,600\text{円/日}$

8×6.4g/日, 2.9万円/日, 66万円/月の金が流出してしまうことになったのである。規模の違いにより回収金額の大小の差はあるが、金の場合には中途半端な回収でなく完全な回収を行なうことが肝要である。それにはイオン交換法が最も望ましい。また、イオン交換法ではクローズド化も容易でその場合排水がほとんどなくなり金の流出は防げるが、再生溶離液、回収槽更新液、等系外に出る水に対する管理に心くばる必要がある。

合金めっき排水からの金の樹脂 1l 当りの吸着量が少ない(約 10g/l-R) ので合金めっき排水の樹脂吸着は適していないとの意見もあるが、これは純金めっき排水からの吸着に対する相対的な比較であり、実質的には、吸着金の価値約 4.5 万円に対し回収コストは約 5 千円(樹脂 2400円/l-R+回収手数料 2300円/10g 金)で 1l の樹脂を用いて約 4 万円の回収利益を挙げられるのでこの場合も樹脂の交換を適切に行ない、金の流出を防ぐことが最も効果的な回収方法といえよう。

4. 銀の回収

銀めっき排水からの銀の回収は銀の価格が約 130円/g で金の 1/40 と差があり完全回収を計るより、回収の効率と装置価格のバランスを考え、総合利益を高める必要がある。

銀の回収はイオン交換法より電解法による直接回収が優れている。

イオン交換樹脂には 50~100g/l-R の銀が吸着するがこの程度の吸着では業者に引取らせると回収手数料と樹脂費用でほとんど利益が出ない。また、樹脂から銀を溶離し濃厚溶離液から電解回収するより、直接電解回収の方が得策である。(規模、条件により異なる場合もある)

4-1 銀の電解回収

銀めっきラインは図 4 のように銀めっき槽

表 5 回収槽銀濃度

会 社	容量 ℓ	Ag mg/l
A	120	3,900
B	70	18,000
C	150	8,700
D	100	5,900
E	100	6,500
F	100	4,850

銀めっき槽回収槽水洗槽

図 4

のあとに回収槽、水洗槽が各 1 槽づつで構成されているのが普通である。また銀めっきの場合めっき浴温が高くなく浴の蒸発がないので回収液をめっき液にほとんど戻せないのので、回収槽は一定周期で更新し更新した回収液から電解法で銀を電析回収しているのがこれまでの一般的な回収方式であった。回収槽の銀濃度を調査した結果を表 5 に示す。

一般的に 4~8g/l で中には 18g/l と濃いものもあった。銀は水洗水の中にくみ出された銀めっき液として流出していく。ゆえに銀の回収は水洗水中の銀をいかに抑えるかということになる。

銀の電解回収はどの場所で行なうのが一番よいか(図 5)

銀を電解回収する場所は 3 カ所考えられる。

- 回収槽の更新液から回収する。(今まで一般的に行われている方法) 図 5-(A)
- 回収槽から直接常時電解回収する。(イオントレータ Ag-O 型を用いて直接回収する) 図 5-(B)

C) 水洗水から直接電解回収する。図5-(C) いずれも銀の電解回収法であるが回収の仕方によって差がでてくる。

回収槽濃度 6g/l で平衡しており回収槽から水洗槽へのくみ出し量 2l/H 水洗水量 200 l/H で操業している銀めっきラインをモデルとする。水洗排水の銀濃度は 60ppm、1 日の銀排出量は 96g/日である。

$$6\text{g/l} \times 2\text{l/H} \div 200\text{l/H} = 0.06\text{g/l}$$

$$0.06\text{g/l} \times 200\text{l/H} \times 8\text{H/日} = 96\text{g/日}$$

(A), (B), (C) の方法で回収した場合の回収液、水洗水、および排水中の銀濃度を図 6～7 に示す。(A) の回収槽更新液からの銀回収は回収槽更新直後は水洗水の銀は 0 になるが更新直前には 60ppm になり平均すると 30ppm の銀が水洗水として流出している。回収量は $(60 - 30) \text{mg/l} \times 200\text{l/H} \times 8\text{H/日} = 48\text{g/日}$

(B) の回収槽から直接電解回収する方式では銀濃度が比較的高く、電流効率が高くとれる

ので電流の小さい小型電解回収機で回収することができ回収液の銀濃度も元の 6g/l から、1/20 の 0.3g/l 以下に抑えられる。そのため水洗水の銀濃度も 3 ppm 以下に下がる。

(C) の水洗水から直接電解回収して完全に銀を電析除去する方式は低濃度に保つため電流効率が大幅に低下しその条件で一定量電析させるため電流容量の大きな電解回収機が必要となってくる。当然の事ながら装置価格が上がり、電力費、電極消耗費等のランニングコストも上がる。ただし水洗水ばかりでなく夜間等操業停止中は回収液からも回収可能であり水洗水から流出する銀は 1ppm 以下に抑えることも可能である。

以上 3 通りの方式による回収の収益計算例を表 5 に示す。(装置費は概算推定額で示す)

(C) の水洗水から直接電解回収する方式では銀回収量は一番高く回収金額は高いが、装置の価格およびランニングコストも高く、それを差引くと初年度では純利益は 138 万円と良くない。

(A) の回収更新液から回収する方式は水洗水から流出する銀量が最も多く銀回収量が一番悪い。この方式の場合、回収槽では不足で回収槽を 2～3 槽に増し水洗水からの銀の流出を抑える対策が先ず必要である。

(B) の回収槽から直接電解回収する方式は銀の回収量は水洗水直接電解方式より劣るが装置の価格および電力費等のランニングコストが大幅に安いため、回収金額から回収コストを差引いた純利益で 309 万円/年と一番良い。

(B) 法と (C) 法の利益差の大半は装置費の差である。

写真1

写真2

表 6 銀回収方法による利益比較 (例)

回収方法	(A) 回 收 槽 更 新 液	(B) 回 收 槽 直 接	(C) 水 洗 水 電 解 回 收
銀 排 出 量 kg/月	$0.06\text{g/l} \times 200\text{l/H} \times 8\text{H/日} \times 25\text{日/月} = 2.4\text{ kg/月}$	2.4	2.4
銀 回 收 量 月	$(0.06 - 0.03) \times 200 \times 8 \times 25 = 1.2\text{kg/月}$	$(0.06 - 0.003) \times 200 \times 8 \times 25 = 2.28$	$(0.06 - 0.001) \times 200 \times 8 \times 25 = 2.36$
kg/年	14.4	27.36	28.32
銀 回 收 金 額* ¹			
⑥ 万円/年	177.1	336.5	348.3
回収コスト (万円/年)			
装 置 償 却	120* ²	24* ²	180* ²
同 金 利(10%)	12	2.4	18
電力・電極費	6	1.2	12
⑧ 合 計 (万円/年)	138	27.6	210
利 益 (⑥-⑧)			
初 年 度 (万円/年)	39	309	138
(2 年 目 以 降)	(171)	(335)	(336)

(注) (1) 銀売却価格 123円/g で計算

(2) 装置価格 (概算推定) を初年度全額償却とした。

以上の比較は一つのモデルで行なったにすぎないが、同じ金属の電解回収でも回収方式により、純利益では大きく差が出る例を示したものである。

5. 小型銀回収機（イオン トレータ Ag-0型）

現在稼動している大部分の銀めっきラインから排出されている銀の量は3kg/月以下である。これを100%電流効率で電解回収すると必要な電流は1.25Aですむ。これは効率の良い回収を行なえば、小型電解回収機で十分回収能力があることを示している。小型であれば設置面積が少なくすむし装置は安くなり償却期間が短くなり投資効率のよい金属回収機となる。電流効率よく銀を回収するため回収槽から直接回収できるよう開発した安全密閉型小型銀回収機である。（写真1，2）

1. 安全密閉型電解槽でミストの飛散が全くない。
2. 安全密閉型であり電解槽（3l）の液の循環量が多い（233回転/H）
3. 電解槽内で液はポンプ噴流で円周方向に高流速で回転しながら遠心水流で陰極面を流れるので濃度が低下（Ag 0.5g/l 以下）でも高い電流効率と良好な電析が得られる。

る。

4. 機構が簡単で取扱い容易
5. 小型で置き場所をとらない。（280×460×90H）
6. 回収電力少ない省エネ型回収機
電解電力、最大 5A×5V
ポンプ動力 40W
7. 装置価格が安く、2kgの銀の回収で、償却が完了する。（通常装置償却期間1ヵ月）
8. 銀は銀板として電析回収（約10×40cm²×2枚）される電析能力8kg/月以上。

6. ま と め

金属の経済的な回収について対象とする金属の種類によって回収方法を変える必要性のあることを、金、銀の回収例について記した。金の回収は(1)高価ゆえにできるだけ完全な回収を計ることが必要であり、(2)排水の管理（分析、流量）によって金回収の状態を把握しておくことが重要である。(3)薄い金排水からの回収にはイオン交換法が優れている。

銀の回収は1)完全回収より利益が最大になる効率的な回収方法をとる必要がある。2)回収方法として、回収槽から直接電解回収する方式が装置が小型になるため設備費が安くなり経済的な回収方式といえる。

電解式メッキ膜厚計

モデルK-80

一定面積を一定電流で溶解した時、溶解した厚さは時間に比例する事を利用した装置で、コークス電解液と標準板及び特許エア攪拌方式により、電解効率が低下せず常に高い精度を保つので、JIS規格判定に使用され、各官庁、工業試験所、研究所、各産業界で定評ある名測定器。多層メッキの測定に最適で、各種金属被膜の他、金メッキを0.006ミクロン迄高感度で測定する機能を備えています。

※お問合せは直接当社をお願いします。

モデル K-80

膜厚計の総合メーカー販売輸出/英国エルコメーター社総輸入元

電測工業株式会社

ELEC FINE INSTRUMENTS CO., LTD

東京都中野区中央2-47-1 電話(03)365-0861(代表)

テレックス 232-3131