持越工場における金銀回収事業*(中外鉱業(株))

今 野 進¹

Gold and Silver Operations at Mochikoshi Refinery

by Susumu IMANO¹

Mochikoshi Smelter & Refinery started operations in 1939, and had been smelted the ores from three mines which were located in Izu peninsula, Seigoshi, Mochikoshi, and Yugashima. The ores were dissolved by sodium cyanide and refined by dry method. But in 1976 the great earthquake was happened and destroyed the reclaimed land of slags, so we stopped the cyanide process of extraction. On the other hand, since 1968, the electrolytic refining of gold and silver has been operated, and recovery of precious metals from urban mines started in 1971. The Smelter & Refinery has the capacity now to produce 80 kilograms of pure gold and 15 tonnes of pure silver per month.

Recovery and refining of secondary precious metals from secondary sources are have developed alongside the growth of the manifold uses of precious metals.

The materials of precious metals arise in most industries, such as photographic, chemical, electronic and electrical, jewellery trade and dentistry.

Photographic film and paper, and sludges which contained silver are burned into ashes in the incinerator which was constructed by "Cleen·Japan·Center". Gold or silver plated frames are dissolved by sodium cyanide and gold and silver are recovered by reduction of zinc. Printing plate of computer, contained gold, are dissolved by aqua regia and reduced to gold by reducing agent. The ashes and the precipitate are melted with fluxes in the reverberatory furnace, and then refined by cupellation. After electrowinning the fineness of gold and silver are 99.99.

[1. Mochikoshi Smelter & Refinery, Chugai Mining & Metals Co., Ltd.]

1. 緒 言

中外鉱業(株)持越工場は昭和7年以来、伊豆半島の清越、持越、湯ヶ島の3鉱山より産出する鉱石の青化精錬所として稼働してきた。昭和45年に金銀電解設備を設置し、自山鉱産出金銀の電解と併せて粗金銀の受託電解精製操業を開始した。その間培われてきた精錬技術を活かし、昭和48年に貴金属素材からの金銀回収事業を開始し、現在は金、銀、白金、パラジウム等の貴金属回収工場として変貌を遂げている。昭和51年に反射式分銀炉を設置し、昭和59年にはジョータイプ電気炉を導入した。焼成炉は昭和58年に新1号炉を設置したが、原料の増加と多様化に対応するため昭和63年に財団法人クリーン・ジャパン・センターの「含銀廃棄物再資源化実証プラント」として焼成1号炉および2号炉を建設した。平成2年に甲府分析センターを開設、またその年の11月には酸化還元方式の硝酸ガス吸収塔を設置、平成4月1月には低品位含金銀銅廃棄物に対応するため乾留式焼成炉を完成させた。

原料としては写真工業より発生する印画紙、フィルム、含銀ス

図1 持越工場全景

ラジ類、化学工業より発生する触媒、電気・電子工業より発生する電気接点、プリント基板等、また、装飾材料、医療材料としての金、銀、白金、パラジウムがある。生産量は、金80kg/月、銀15t/月である。昨今の、地球環境保護が人類の大きな課題となっている情勢の中で、限りある資源を有効に使うリサイクル事業を今後とも進め社会の発展のため役立てたいと考えている。環境保護のため公害問題には特に気を使い、排水については工場排水を一切排出しないクロードシステムとしている。また排出ガスについてもバグフィルタ、洗浄塔により公害防止に努めている。

* 1993年3月31日受付 9月21日受理

1. 中外鉱業(株)持越工場精金課主任

キーワード: リサイクル, 精製, 金, 銀

図2 前処理工程フローシート

図3 精製工程フローシート

表1 処理量(1ヵ月)

工程	品名	数量(kg)	Au量(kg)	Ag量(kg)
焼成	映画紙	350,000		820
	フィルム	150,000		2,456
	高品位スラッジ	26,000		4,730
	低品位スラッジ	68,000		1,840
アルカリ回収	メッキ素材	10,000	4	400
	液類	20,000	11	107
酸回収	基板	5,000	7	
	金属類	1,000	28	
	液類	1,000	7	
	触媒	3,000		300
溶錬	粗銀類	3,800	8	3,400
	高品位材	775	15	760
計		638,575	80	14,813

2. 工程の概要

前処理工程として焼成、アルカリ、酸回収工程があり、精製工程として溶錬、電解工程がある。焼成工程では写真工業より発生する映画紙、フィルム、含銀スラッジ等の焼成および低品位含銀原料の焼成を行っている。アルカリ回収では青化ソーダ法によるAuAgメッキリードフレームからのAuAg剥離を行っている。

酸回収では電子部品材料などを王水または硝酸にて溶解し、還元、イオン交換その他の方法にて金、銀、白金、パラジウムを回収している。溶錬工程では焼成灰、金銀毀物を分銀炉にて溶解し粗地金とした後、灰吹炉にて精製し銀陽極板としている。電解工程では銀電解、金電解を行い純度99.99%の電気銀、電気金を生産している。前処理工程のフローシートを図2に、精製工程のフローシートを図3に示す。表1に1ヵ月の処理量を示す。

3. 焼成工程

日本国内では銀消費量の50%以上が写真感光材として消費されており、この内の一部が銀を含んだ廃材として排出されている。これらの廃棄物に含まれる有価物の銀を回収することは、限りある資源の有効利用という点で非常に有意義なことである。焼成工程では主にこれらの写真工業から発生する含銀原料の処理を行っている。

焼成炉は、1号炉および2号炉の2基で3交代、24時間操業を行っており、600t/月の処理をしている。1号焼成炉では映画紙、フィルム等の燃焼、2号焼成炉では含銀スラッジ等の燃焼をしている。燃焼温度が高過ぎると銀が揮散しロスとなり、低過ぎると未燃ガスにより悪臭の原因となるので、焼成温度を700～800℃にコントロールしている。焼成炉の構造はストーカー式であり、固定段と可動段が交互に積み重なって段階式ストーカーを構成している。排ガス再循環による燃焼抑制および二次空気量制御による燃焼室内温度調整を行い、銀の揮散を防ぐ最適燃焼を行わせている。燃焼排ガスは廃熱ボイラに入り圧力20kgf/cm²×蒸気量3,530kg/hの飽和蒸気を発生させ蒸気は誘引通風機駆動タービンを駆動し、排蒸気はアルカリ回収工場へ送られ熱の有効利用を図っている。システムフローを図4に示す。乾留炉(図5)は、密閉式構造となっておりフリーエアを入れずに自然させる方式である。家電メーカー等から発生する低品位の含銀廃棄物や酸回収工程から発生する剥離済基板等を燃焼している。2基バッチ式で8t/日の処理を行っている。一次空気を制限することにより燃焼を抑制し、燃焼排ガスはリアクタ内でバーナにより未燃カーボンが燃焼する温度(1,200℃)で、完全燃焼して煙突より排出される。乾留灰は粉砕後、有価物として売却している。

4. アルカリ回収工程

図4 焼成工程フローシート

図5 乾 留 炉

鉍石の青化精錬の技術を活かし、鉄、ステンレス素材金銀メッキ原料から金銀回収を行っている。電子工業で発生するリードフレーム、宝飾品関係の金銀メッキ素材を切断機にてチップ状に切断し、大ロット物は連続式剥離槽で、小ロット物はバッチ式剥離槽で溶解する。連続式剥離槽は回転連続送り機構のトロネル方式で2連式となっており、原料のメッキ厚にあわせインバータ制御で剥離時間調整をしている。溶解液は3%青化ソーダ液と酸化剤を使用し焼成工場廃熱ボイラのスチームで液を加温し空気攪拌しながら浸漬する。液中の金銀は亜鉛末により還元し、得られた金銀酸化物はフィルタプレスによりろ過した後、溶錬工程に送る。

廃液はドラムドライヤで廃熱ボイラのスチームを利用し水分を蒸発させケーキとし、電気炉において高温で燃焼し有害なシアン分を分解処理している。

5. 酸 回 収 工 程

電気・電子工業分野より発生するプリント基板、接点類、半導体集積回路を作る際のスパッタリングおよび真空蒸着用材料、L S Iなどを王水液で溶解する。大ロット物はテフロンライニングリアクタにて溶解し、小ロット物はバッチ槽にて溶解する。リアクタは傾転式で王水液はスチームにより加温され耐熱性ポンプに

より循環し効率良く金属を溶解する。

金は塩化金酸として溶解し、pH調整後、還元剤を加えることにより粗金として回収される。

得られた粗金はテフロンライニング加圧ろ過機で脱水後、王水にて再溶解する。溶解液は上昇薄膜式濃縮装置により減圧濃縮脱硝する。上昇薄膜式濃縮装置は接液部はすべてガラスまたはテフロン製となっており供給液はレベルセンサにより自動給液されボイラスチームにより加熱される。脱硝した液を亜硫酸ソーダで還元し純度99%以上の粗金を沈澱させる。還元金は硝酸パーチング、硫酸パーチングによりさらに不純物を取り除き金電解工程に送られる。

王水溶解時に発生する酸性ガスは前処理塔にて苛性ソーダで洗浄し塩酸ガスを取り除いた後、脱NOx塔に送られる。NOxは酸化還元反応により吸収液に吸収され清浄ガスとして排出される。

システムフローを図6に、排ガス中のNOx測定結果を表2に示す。

尾液は中和槽にて廃アルカリとともに自動的に中和、熟成され全自動フィルタプレスでろ過する。締付→プリコート→ろ過→圧搾→乾燥→開放排出→ろ布洗浄の一サイクルに要する時間は90分である。脱水残物は銅滓 (Au 80g/t, Cu 15%)として売却する。ろ液はパイプラインにて焼成工程に送り焼成炉冷却水として全量使用し系外には一切排出しない。

6. 白金・パラジウム回収工程

白金・パラジウム原料として宝飾品加工屑や触媒等がある。金、銀との合金になっているものが多い。焼却、分別などの前処理をした後、チタン製リアクタで王水にて溶解する。

脱硝後、亜硫酸ソーダで金を還元、ろ過し分離する。ろ液に塩化アンモニウムを加えて塩化白金酸アンモニウムの沈澱を生成させ、焼成還元して海绵白金とする。この操作を繰返し高純度白金を得る。

パラジウムを溶解した液は還元またはイオン交換法によりパラジウムを回収する。樹脂に吸着したパラジウムはアンモニアにより溶離し精製する。純度は白金、パラジウムとも99.95%以上である。

7. 溶 錬 工 程

焼成工程より産出する焼成灰や、アルカリ回収工程から産出する金銀酸物を硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウムなどの溶剤と混合した後分銀炉中で溶解し、銀粗地金とその

図6 酸回収廃ガス処理設備

表2 脱NO_x塔測定データ

項目	排出ガス量 (m ³ /h)	NO _x 濃度 (ppm)			除去率 (%)
		前処理塔 入口	脱NO _x 塔 入口	煙突	
測定場所	煙 突				
No. 1	9,330	5,003	3,190	116	97.68
No. 2	10,400	4,901	3,222	136	97.22
No. 3	10,400	5,128	3,222	132	97.42

他の不純物（スラグ）とに分離する。分銀炉は傾注式反射炉で熱源として重油バーナを使用しており、2t/日の処理を行っている。得られた地金は灰吹炉にて不純物を取り除き銀陽極板に鑄込む（純度99%以上）。分銀炉のスラグはバグフィルタの煙灰とともにジロー式電気炉で溶解し貴鉛として銀を回収している。

8. 電 解 工 程

銀電解はメーピアス式で750kg/日の電析銀を産出している。

電解液は循環式で酸化銀による液浄化システムを採用している。電析銀は溶鑄炉で30kgインゴットに鑄込まれ純度99.99%以上のJIS第1種銀地金として出荷される。

金はアノードバグ中のスライムとして回収され、パーチング後金陽極板とし、金電解を行い純度99.99%以上の電気金となる。

9. 結 言

以上、持越工場の金銀リサイクル事業の概要を述べてきたが、最近の原料はますます複雑低品位化しており回収技術の向上が急務となっている。多種多様な原料それぞれに合わせた分別、焼却、粉碎などの前処理工程も大事である。高価なものであるだけに含有量の決定には細心の注意を払い、サンプリングおよび分析技術の向上に努めている。また客先の要望にあわせ大ロット物から小ロット物まで受入れ体制を整えている。貴金属の用途は化学技術の進歩とともに広がってきており回収技術もそれに伴って発達しなければならない。新しい技術を導入するとともに過去の経験、技術を活かし、このリサイクル事業を発展させていきたい。