



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	銅合金スクラップからの有価金属の回収
Author(s)	笹田, 祐司; Sasada, Y; 辻野, 二郎 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 143, 89-104
Issue Date	1988-09-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42137">https://hdl.handle.net/2115/42137</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	143_89-104.pdf



## 銅合金スクラップからの有価金属の回収

笹田 祐司 辻野 二郎  
木内 弘道 永井 忠雄

(昭和63年6月30日受理)

### Recovery of Valuable Metals from Copper Alloy Scrap

Y. SASADA, J. TUJINO, H. KIUCHI  
and T. NAGAI

(Received June 30, 1988)

#### Abstract

Copper alloy scraps such as German silver are released from communication machine scraps. Generally, copper alloy scraps are treated by copper smelting, but Zn and Ni in the alloy are not recovered because they go to slag during the smelting. The aim of this study was to investigate the utilization of hydrometallurgical methods for the recovery of valuable metals. German silver scrap was used as copper alloy sample in this experiment.

As one method, the combination of acid leaching and pressure hydrogen reduction was investigated. Because there was a industrial waste solution of 70%  $H_2SO_4$  and 7%  $HNO_3$ , the waste acid was used in the leaching. The 2.5-time dilute solution gave the best dissolution result below 100°C. The imitation leach solution referred to the leaching was reduced under 20kg/cm<sup>2</sup> of hydrogen at 180°C in the autoclave. It was found that more than 70% reduction was difficult to be obtained because the acid concentration of the leaching solution was higher than 170g  $H_2SO_4$ /l. But when a little of Bi ion was added to the solution, 96% of reduction could be obtained by catalytic action of Bi ion.

As second method, the utilization of disproportionation was investigated. Copper sulfate solution in contact with German silver scrap was heated to 200°C in inert gas atmosphere. At high temperature,  $Cu^+$  ion was stable and it was formed by the interaction between  $Cu^{2+}$  and metallic Cu in the alloy. The  $Cu^+$  ion disproportionated by rapid cooling of the solution, which results in fine copper powder and  $Cu^{2+}$ . Also the cementation between copper ion and and metallic Zn and Ni in the alloy simultaneously occurred at high temperature. Therefore, the copper content increased from 57% in the scrap sample to 93% in the final product.

## 1. 緒 言

化石燃料の資源枯渇の認識は、消費システムの改善や代替エネルギー開発を促進する契機になった。金属資源も化石燃料同様に有限である。金属資源の枯渇に対処するには、低品位鉱の利用技術の開発や金属含有廃棄物の再資源化を図る必要がある。特に、我が国は、資源が乏しいにも関わらず、社会の高度化や工業化が進んでいることから一般及び産業廃棄物が増加しており、その再資源化は重要な課題である。

銅の回収が望まれるスクラップは多種多様であるが、最も単純な銅線屑や銅合金屑原料を想定しても、現在の銅回収システムに問題がないとは言えない。含銅屑のリサイクル経路の大筋は、電気炉熔融を経て直接伸銅あるいは鋳造されるか、山元製錬で処理されている。何れの経路も銅の熔融に多量の熱エネルギーを消費し、山元製錬での生成粗銅は、その後電解製錬に供されて電気エネルギーも消費している。又、銅合金屑の中には、洋白のように高価なニッケルを含むものもあるが山元製錬でそれは通常スラグ化し回収されていない。

本研究は洋白を湿式処理し、亜鉛・ニッケル等の他成分の回収に可能性を与えると共に、銅については微粉末を生成して銅の付加価値を高める目的で行なわれた。

## 2. 試 料

実験に用いた洋白試料は、写真-1の様な通信機の接点部分のバネ材を分離したものである。その組成を表-1に示す。尚、この洋白は(株)小牧ケミカルで回収されたものである。

## 3. 水素加圧還元による回収

第一の回収方法として、洋白を適当な酸で浸出した後、その浸出液を水素加圧還元することにより銅を得る方法が考えられる。この場合には亜鉛・ニッケルがスラグ化する場合と異なり、そ

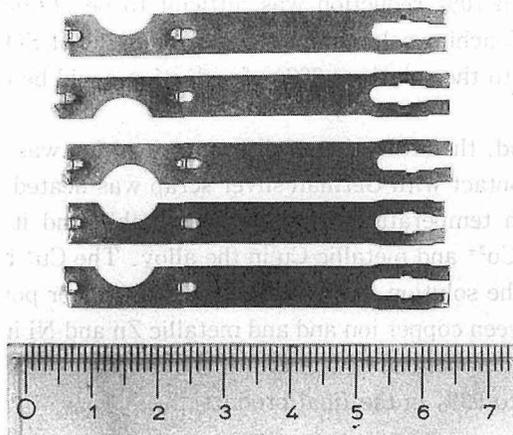


写真-1 洋白試料

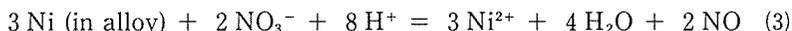
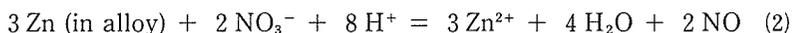
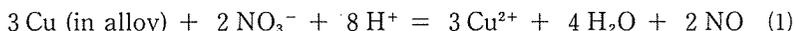
表一 I 実験に用いた洋白試料の組成

組成 (%)	
Cu	57
Zn	25
Ni	18

れらに関して何らかの回収手段を検討し得る余地が残されている。

### 3. 1 浸出実験結果及び考察

銅屑の浸出とその浸出液の水素加圧還元の組み合わせによる有価金属の回収については、Whitaker Metals Co. による操業例が知られている<sup>1-2)</sup>。しかし、その浸出はアンモニア性炭酸アンモニウム溶液によって行なわれている。本研究でも同種の浸出液を検討してみたが、その溶解挙動はかなり劣っていたので以後、取り上げなかった。そこで、洋白の硫酸、塩酸、硝酸への溶解挙動を調べた結果、硝酸が最も有効である事がわかった。硝酸は酸化剤として作用していると考えられるので、浸出反応は次式で進行するものと思われる。



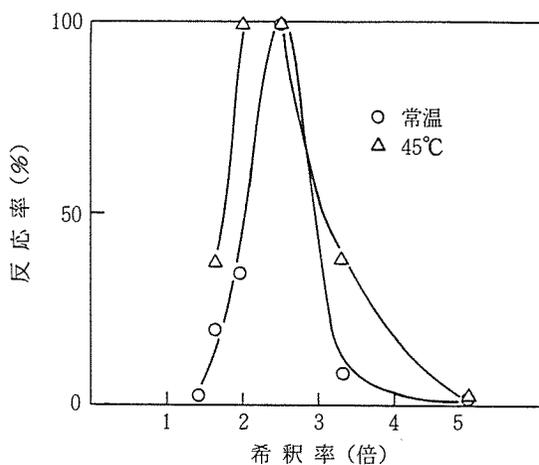
一方、今回の実験で用いた洋白スクラップを実際に回収している(株)小牧ケミカルでは、硝酸7%・硫酸70%という組成をもつ工業廃液が回収されている。これを利用することが出来るならば、より経済的な回収プロセスを作ることが出来る。この工業廃液による洋白の浸出実験を行なった結果、廃液の希釈率と反応率との関係として図一1を得た。上式の反応にとって酸化剤としての硝酸や酸濃度が高いことは有利な筈だが、浸出実験ではこの様にある程度(約1.5~3倍)希釈した方が浸出率が良くなる結果が得られた。これについては、酸濃度の増加による不動態被膜生成等が考えられるが、その理由を明らかにする実験は行っていない。以上の結果から洋白の浸出に続く水素加圧還元を試料溶液には模擬浸出液を用いることとし、実験に用いたその模擬浸出液の組成を表一2に示した。尚、この場合に浸出液中の硝酸は酸化剤として全て消費されてなくなるものと仮定した。これに生成銅粉の反応管への付着及び生成銅粉の凝集を防止することが知られている界面活性剤として、P. E. I (ポリエチレンイミン)を添加した水素加圧還元を行なった<sup>3-4)</sup>。

### 3. 2 水素加圧還元の実験装置及び実験方法

実験装置は図一2に示した塔管状オートクレーブを使用した。実験方法は溶液(500ml)をガラス製反応管に入れた後、ステンレス製反応塔に挿入し窒素ガス加圧下(20kg/cm<sup>2</sup>)で昇温する。180℃で安定後、窒素を水素に置換して水素ガス流通下(10ℓ/min)で還元反応を開始させる。所定時間経過後、再びガスを窒素に置換して放冷した後、溶液及び生成粉末を回収して還元率を求めた。又この水素還元は次式で示されるように水素イオン生成反応であることから、溶液の硫酸



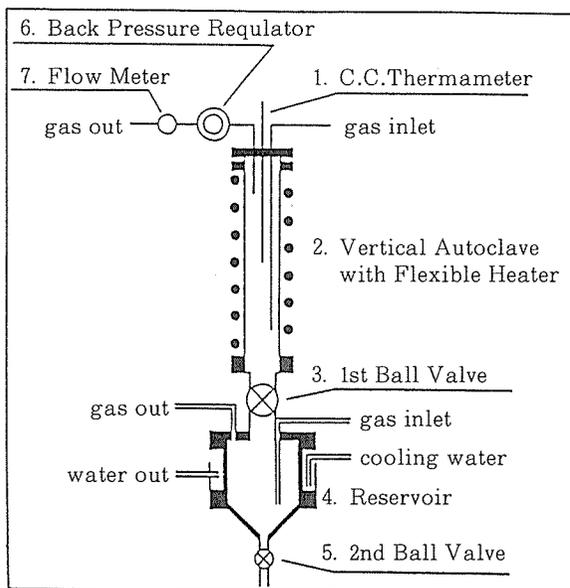
濃度は低い方が還元により有利であると予測できるので、硫酸濃度を半分にして同様の実験を行なった。



図一 工業廃液の希釈率による反応率への影響 (反応時間 60 分)

表一 模擬浸出溶液組成

組成 (g/l)	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	350
Cu	18
Zn	3
Ni	3



図二 実験に使用した塔管状オートクレーブ

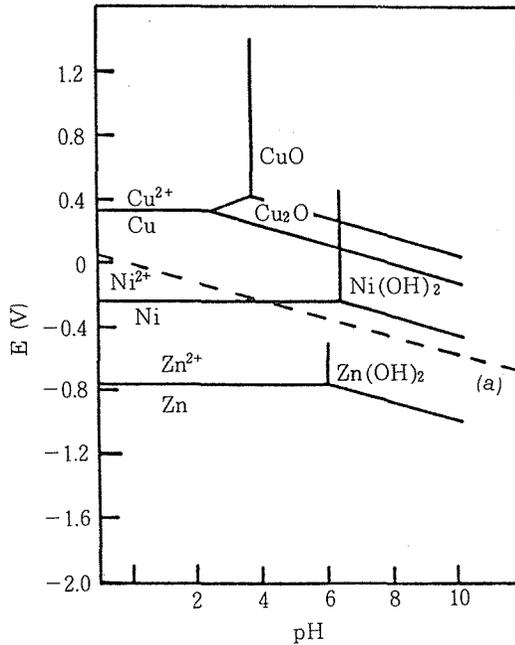


図-3 電位-pH diagram (298 K, 1 atm)

### 3. 3 水素加圧還元実験の結果及び考察

異種金属イオン共存溶液の水素加圧還元によって、それら金属を分離することには種々の報告があるが、中でも優れた業績を残しているものとして Serritt Gordon Mines Ltd. における Ni と Co の分離還元を挙げることができる<sup>9)</sup>。この方法はアンモニア性溶液で Ni や Co をアンミン錯体になっているが、熱力学的に還元挙動があまり差のない Ni と Co をも分離するところに意義深いものがある。

本研究で扱っている Cu, Ni そして Zn については、熱力学的挙動はかなり異なっている。図-3 に pH - potential diagram を示す<sup>9)</sup>。(a)の破線が水素の酸化還元平衡を示しているので、金属イオンの金属への還元は線(a)の上部にある金属安定の領域で行なわれる。この図から銅はかなる pH においても還元可能であり、Ni は pH が 4 以上になって還元可能であり、Zn については還元が無理なことがわかる。尚この図は 25°C におけるものであり、Macdonald 等<sup>7)</sup>は高温下 (300°C 以下) の Cu - H<sub>2</sub>O 系のダイアグラムを提出しているが、高温下でもそれ程大きな変化は認められない。

一方、水素還元平衡は(4)式の形で与えられるので、この平衡定数の値からも還元挙動の金属による比較が可能である。中沢<sup>8)</sup>、Forward<sup>9)</sup>、及び Knacke<sup>10)</sup>等は Cu と Ni についての検討結果を報告しているが、還元銅粉に混入し得る Ni はトレースであるとしている。

確認のため、生成銅粉を硝酸で溶解した溶液を ICP (プラズマ発光分光分析装置) で分析した結果、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度 350g/l 反応時間 60 分の条件で生成されたもので、銅 99.6% 亜鉛 0.2%、Ni 0.1%、Bi 0.1% という組成が得られた。この銅以外の成分は銅粉の洗浄が不十分であるために検出されたものであると考えられる。

図-4 は実験結果から得られた還元曲線である。図より、硫酸濃度は低い方が還元に有利であ

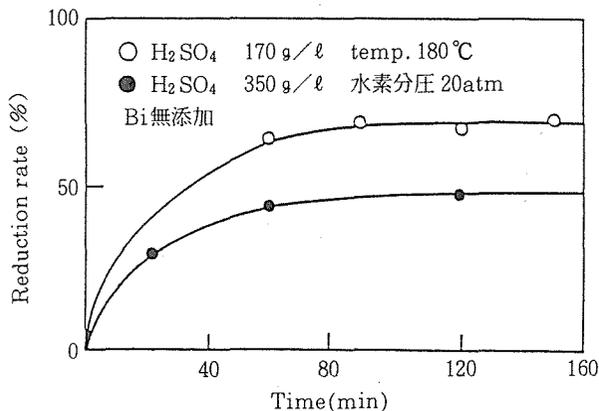


図-4 水素加圧還元による還元曲線

表-3 Bi添加の影響

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	Cu g/l	Zn g/l	Ni g/l	Bi g/l	還元率 %
350	18	—	—	0.1	97
350	18	3	3	0.1	96
350	18	3	3	0.05	94
700	18	3	3	0.1	88

ること、又いずれの硫酸濃度でも還元時間60分あたりから還元率の増加はほとんど見られなくなることがわかる。これらの還元率を高めるには、水素分圧、水素流量及び温度などを高めることが考えられるが、このように硫酸濃度を低めることも有効であると思われる。

一方、当研究室では、硫酸銅水溶液の水素還元においてBiイオンが銅の還元速度を高める効果が見出されているので<sup>11)</sup>、溶液にBiを添加して同様の実験を行なった。尚、BiはBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を硫酸水に溶かした溶液を添加した。表-3にその結果を示す。このようにBiの影響は非常に大きく、還元率は高い値を示した。この方法によって、浸出液から銅の大半が回収できるので、その後は溶媒抽出等を組み合わせることによって銅・亜鉛・ニッケルの分離回収が可能であると考えられる。

写真-2は生成銅粉の走査電子顕微鏡写真である。Cuは等軸晶系であるが、この方法で生成された銅粉には準結晶と見なすこともできる正二十面体結晶が観察されることもあり、双晶である可能性もあるが、結晶学的に興味深い結晶である。又銅粉は粒度分布を制御することにより、IC製造に用いられるペースト材料として利用できる可能性を有している。

#### 4. 不均化反応による回収

次に第二の回収法として不均化反応(disproportionation)を利用する方法を検討した。当研究室では、一価の銅イオンの不均化反応によって銅微粉末を製造する方法を研究している<sup>12)</sup>。同様

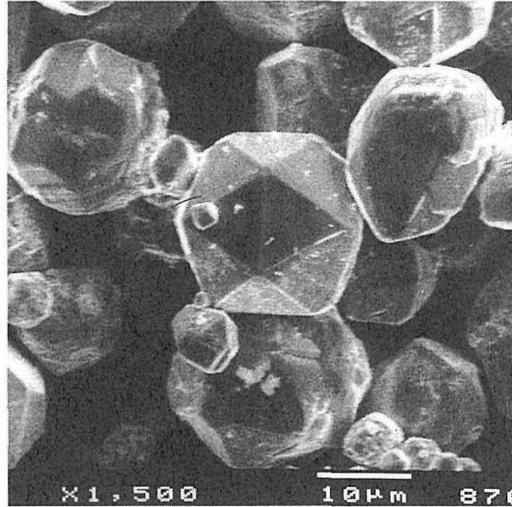
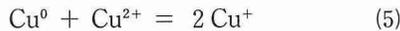


写真-2 水素加圧還元で回収された銅粉のSEM写真

の方法は Navoichenko 等によっても報告されている<sup>13)</sup>。すなわち、硫酸性硫酸銅水溶液中に金属銅を入れてオートクレーブ中で昇温すると、下式のように二価の銅イオンが金属銅と相互反応をお



こして一価の銅イオンが生成するので、この溶液を徐冷すると不均化反応によって  $\text{Cu}^{2+}$  と金属銅が生成する。特に急冷すると金属銅の均一核生成を生じて生成銅は微粉末になる。図-5、図-6、図-7は、それぞれ反応温度、二価の銅イオン濃度、硫酸濃度による一価の銅イオンの平衡濃度に及ぼす影響を示している。この種の平衡値には Klyain 等<sup>14)</sup>の報告もあるが、およそ一致している結果である。これ等の図から、一価の銅イオンの平衡濃度は温度の上昇、又は二価の銅イオン濃度の上昇と共に高くなり、硫酸濃度にはほとんど影響をうけないことがわかる。このため、高温で平衡に達した後に冷却すると、一価の銅イオンの平衡濃度の半分の量が金属銅粉末になる。実験に用いた洋白は表-1に示したように半分以上が銅成分になっているので、この方法によって銅粉末が回収される可能性がある。以下の実験は、この方法による銅の回収の可否及びその時の亜鉛・ニッケルの挙動を調べることを目的として行なった。

#### 4. 1 実験方法

実験装置は図-2に示したオートクレーブを再び使用した。洋白は、表面積を大きくするため回収されている洋白接点部の薄板を縦長に切断した後、それを帯状につなげたものを試料とした。

実験手順は反応管に溶液と洋白を装入後、窒素ガス加圧下 ( $20\text{kg}/\text{cm}^2$ ) で昇温し、所定の温度で安定させる。反応終了後、溶液を窒素ガスで置換したりザーバーに移して急冷した後、装置を室温まで冷却し、圧力を下げて溶液を取り出した。溶液は吸引ろ過装置にかけ、ろ液を回収し、銅粉が生成されていた時はそれも回収した。ろ液は体積測定後ICPによって濃度分析をおこなった。生成銅粉は1N、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及び蒸留水で洗浄し、乾燥後、重量を測定した。実験後の洋白試料は、蒸留水で洗浄した後、ドライヤーで乾燥して保管した。尚、溶液量は500ml、洋白試料重量は19.4g、窒素ガス流量は1ℓ/min、リザーバー内温度は約5℃で全ての実験を行なった。

#### 4. 2 試料溶液組成の相違による実験結果及び考察

(1) 標準条件での実験 反応条件及び溶液組成をそれぞれ表-4、表-5に示す。これらの条

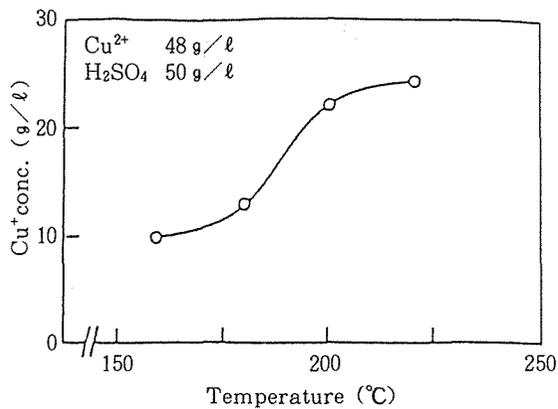


図-5 反応温度の影響

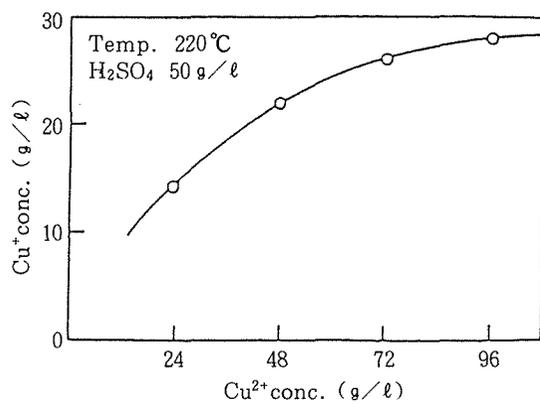


図-6 初期銅濃度の影響

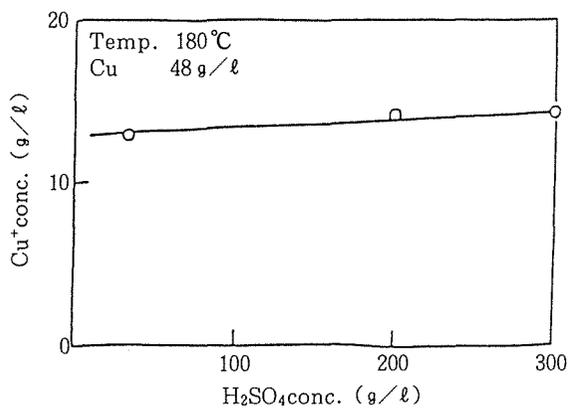


図-7 硫酸濃度の影響

表一 4 不均化反応実験の反応条件

反応条件	
温度 (°C)	200
管内圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	水蒸気圧 + 5
時間 (hr.)	2

表一 5 不均化反応  
実験の標準溶液組成

溶液組成 (g/ℓ)	
Cu	48
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50
ゼラチン	0.1

件は、当研究室での不均化反応による銅粉生成の研究で用いられている条件を参考にして決定した。すなわち、一価の銅イオンが平衡に達するのに必要な時間は、固体試料が銅線を束ねたものの様な表面積の大きいものならば30分程度で充分であるが、本研究では板状の洋白を使用するので反応時間を長く設定した。又ゼラチンは水素還元実験時のP.E.I同様に、銅粉の反応管への付着及び銅粉の凝集を防止することが見出されているので<sup>15)</sup>添加した。尚、表一4の反応条件は以下の全ての実験で共通である。

この実験の結果、リザーバーから銅粉が回収された。写真一3はその走査電子顕微鏡写真である。粒径約2～3μmであり、IC用ペースト材料として水素還元粉よりも適している可能性が大きい。又溶液を分析した結果、溶液中に亜鉛・ニッケルが溶出して銅が減少していることがわかった。表一6は実験後の試料溶液中の亜鉛・ニッケルそして銅の重量を示している。この様な溶液になった理由については、実験後の洋白試料表面にかなり銅が付着していたことから、下式の様にセメンテーションを起こしたことが考えられる。この可能性は、先の図一3においてCuとZn<sup>2+</sup>



あるいはNi<sup>2+</sup>の共存安定領域によって示されるものである。金属ニッケル上への銅のセメンテーションはニッケル電解液からの銅の回収に利用されることが多い<sup>16)</sup>。しかしニッケル表面には酸化物が生成し易くそれが反応進行を妨げるので、酸化物の還元で得られる活性ニッケルが用いられる。本研究ではその様な反応抵抗は見られず、ニッケルは速やかに溶解している様に思われる。これはニッケルが洋白に合金化しているための長所として考えることができる。D. J. Mackinnon等<sup>17)</sup>は、純ニッケルと銅-ニッケル合金(30%Cu-70%Ni)の硫酸銅水溶液中におけるセメンテーションを研究したが、合金の場合には反応性が非常に悪いことを報告している。これは銅溶液と合金表面間の電位差が小さいためとされているが洋白の場合には卑な亜鉛含有量がかかなり高いことからその様な障害がなかったものと考えられる。表一6で示した亜鉛・ニッケルの重量をモル量に換算して合計すると0.090molになり、減少した銅のモル量は0.063molである。この様に量的なずれはあるものの亜鉛・ニッケルの溶出重量とそれと反応する溶液中の銅の減少量は大略的に一致すると見なしても良いと思われる。又この時回収された銅粉の重量は3.29gであった。実験後の溶液の銅濃度は、セメンテーションによって溶液中の銅濃度が減少することから、45.9g/ℓになっていた。この濃度における一価の銅イオンの平衡濃度は約19g/ℓであり、実験後の溶液量は435mlであったことから、生成銅粉量は約4.13gと計算できる。この様に多少のずれはあるが、銅粉の生成量は一価の銅イオン濃度から計算した値とほぼ一致すると思われる。

次に、表一6の値から実験後の洋白試料にはまだ多量の銅・亜鉛・ニッケルが残存していると考えられるので、同一の洋白試料を繰り返し使用して溶液は新しい物に替えて、同一条件で第二、第三の実験を行なった。

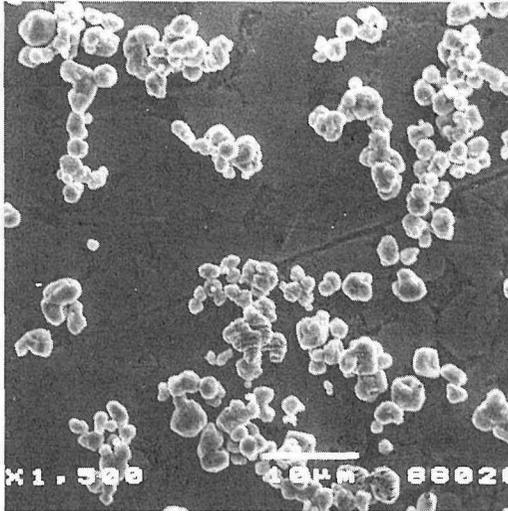


写真-3 disproportionationで回収された銅粉のSEM写真

表-6 実験後の溶液組成

	重量 (g)
Cu	20.0
Zn	3.8
Ni	1.9

図-8はその結果から得られた溶出重量を示したものである。この実験の際、セメンテーションで付着した銅が洋白表面を被覆することから、その後の反応において亜鉛・ニッケルの溶出の妨害になることが考えられる。実際、図-8に示されている様に、一回目の亜鉛・ニッケルの溶出重量と比較して二回目の溶出重量は少なくなっている。しかし、三回目の溶出重量は二回目とあまり変わらないので、セメンテーションで析出した銅の表面被覆はその内側の洋白の亜鉛やニッケルの溶出自体を止める様なものではないと考えられる。尚、この三回の実験で銅粉が10.10 g回収された。

(2) 溶液中の亜鉛・ニッケルの影響 上述した実験から、実験を重ねる度に洋白試料から銅は粉末と洋白試料表面への析出銅として回収され、亜鉛・ニッケルは溶液中の銅と置換して溶液中に溶出することがわかったが、実験の度に新しい溶液を作ることは最終的に亜鉛・ニッケルを含む溶液を大量に生成することに成るので、その後続く溶液処理にとって好ましいことではない。そこで、同一溶液を使って前の実験と同じ条件で三回連続した実験を行い、溶液中に存在する亜鉛・ニッケルによる影響を調べた。この場合には溶液中の亜鉛・ニッケルは回数毎に増加していることになる。

図-9に洋白からの亜鉛及びニッケルの溶出曲線を示す。この場合、溶液の濃度分析によって得られる亜鉛・ニッケルの溶出重量は、それぞれ図中の Zn total や Ni total に相当するので、二回目、三回目の溶出重量は各々前の回の溶出重量の差から求めたものである。亜鉛・ニッケルの溶出重量は前の実験に比較して少なくなっているが、これは一回目の実験値が小さいためであり、二回目、三回目の実験による溶出重量はそれ程大きく違ってはいない。更に、洋白試料に含まれる亜鉛やニッケルに相当する量 (Zn 4.9 g, Ni 3.5 g) を添加した溶液で実験を行なったところ、亜鉛・ニッケルを含まない時とほぼ同量の亜鉛・ニッケルが溶出したので、溶液中の亜鉛・ニッケルによってそれ等の溶出が妨害されることは無いと思われる。

(3) 硫酸濃度の影響 実験後の溶液中の亜鉛・ニッケルを分離する手段として溶媒抽出等が考

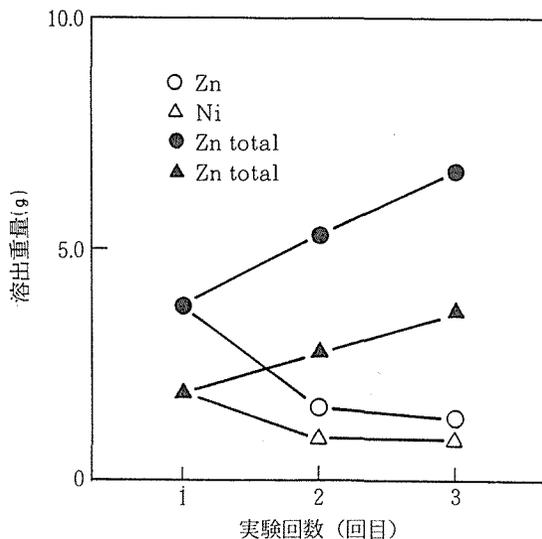


図-8 標準実験条件での溶出曲線

えられるが、この場合酸濃度は低い程好都合であることから、溶液の硫酸濃度を低くした実験を行なった。

図-10は硫酸濃度が25g/lの時の溶出曲線である。溶出重量は全体的に減少していることがわかる。この時洋白試料表面に紫色の付着物が認められた。これは付着物のX線回折によって亜酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) であることを確認した。そのX線回折チャートを図-11に示す。又、この時には、不均化反応で銅粉として回収される銅重量も、三回の実験の合計が6.98gと減少した。このため硫酸濃度は50g/l程度は必要であると考えられる。

(4) 銅濃度の影響 溶液の銅濃度による影響を調べるために、銅濃度を1/2 (24g Cu/l), 1/10 (4.8g Cu/l), 0にして同様の実験を行なった。その結果を図-12, 図-13, 図-14に示す。図-14からわかる様に、銅を含まない溶液を用いたときには溶出重量は僅少であった。尚、この場合には銅粉も回収されなかった。銅濃度を1/2にしたことによる溶出重量の変化は認められず、銅粉の回収量は7.87gであった。図-13より銅濃度が1/10の時には、一回目と二回目以降の亜鉛・ニッケルの溶出重量がほぼ等しいことがわかる。一方、図-8から48g Cu/lの場合には、二回目以降の溶出重量は一回目と比較してかなり低いことがわかる。この相違は銅の析出形態が異なることによるものと考えられる。写真-4は銅濃度が48g Cu/lの時と4.8g Cu/lの溶液使用時の実験後の洋白試料表面の走査電子顕微鏡写真である。4.8g Cu/lの方は10 $\mu\text{m}$ 以上の大きな銅の結晶が付着していることからこの銅被覆は亜鉛・ニッケルあるいは銅イオンの拡散障害にはならなかったものと考えられる。

又、48g Cu/lの方は細かい銅粒子が緻密に表面を被覆しているので、かなりの反応抵抗になることが考えられる。このことと、亜鉛及びニッケル各々の全溶出曲線が放物線状であることから、被覆中の細孔内拡散が律速になっている可能性が考えられる。又、4.8g Cu/lの時には冷却後銅粉が回収されなかった。これは溶液中の銅濃度がほぼ0になっていたことから、銅濃度が低すぎて不均化反応が起こらなかった可能性がある。実際、図-6より一価の銅イオンの平衡濃度と初期銅濃度の関係を示す曲線は原点を通る放物線状なので、4.8g Cu/lの場合には一価の銅イオン

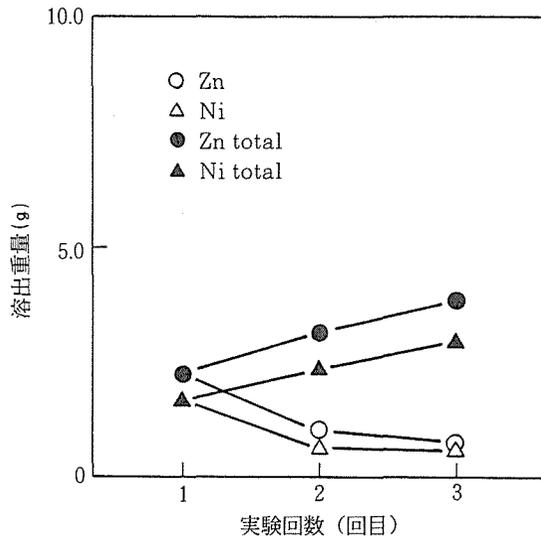
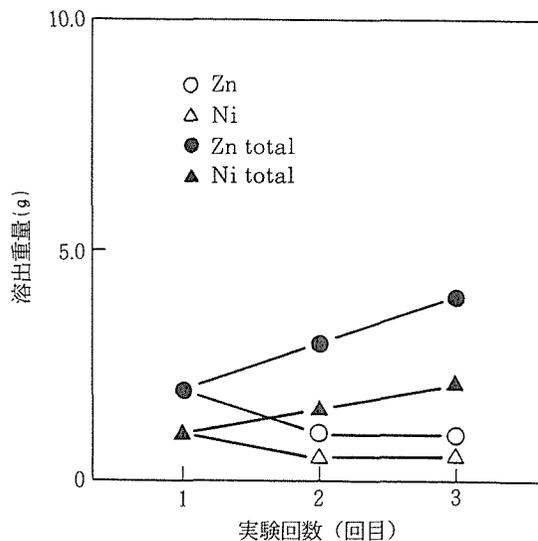


図-9 同一溶液使用時の溶出曲線

図-10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>25 g/ℓ 溶液による溶出曲線

がほとんど生成されない。従って、銅粉が生成されなかったものと考えられる。更に、不均化反応が起こらなかったことが銅の析出状態を変えた可能性も考えられる。セメンテーションの析出状態については、反応速度が大きい時に緻密になることが考えられているが<sup>18)</sup>、本実験でも Cu<sup>2+</sup> 濃度が高い程反応速度が大きくなることは容易に考えられる。更に、本実験では高温で Cu<sup>+</sup> が生成しているので、Cu<sup>+</sup> の濃度が析出状態を変えた可能性も考えられる。

又、実験後の洋白試料の組成を分析した結果、銅成分が極めて高くなっている事がわかった。例として溶液の銅濃度が4.8g/ℓの時の組成を表-7に示す。

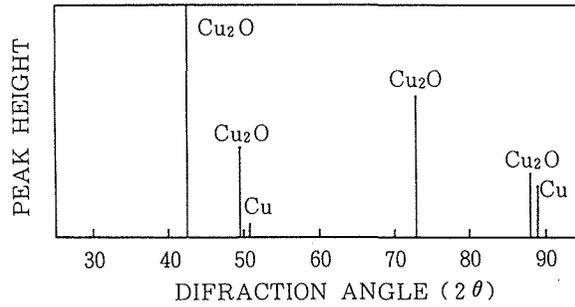


図-11 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>25 g/l 溶液による実験後の洋白試料表面の X線回折チャート

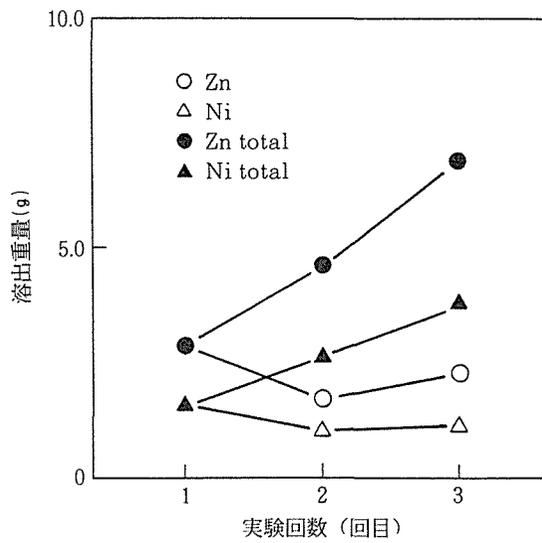


図-12 Cu 24 g/l 溶液による溶出曲線

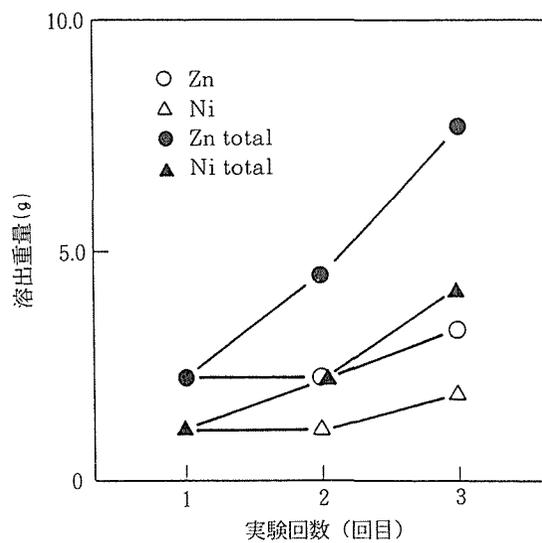


図-13 Cu 4.8 g/l 溶液による溶出曲線

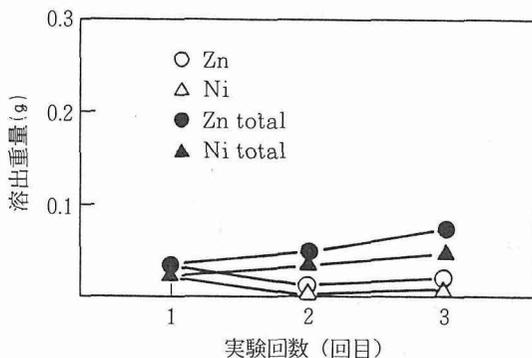
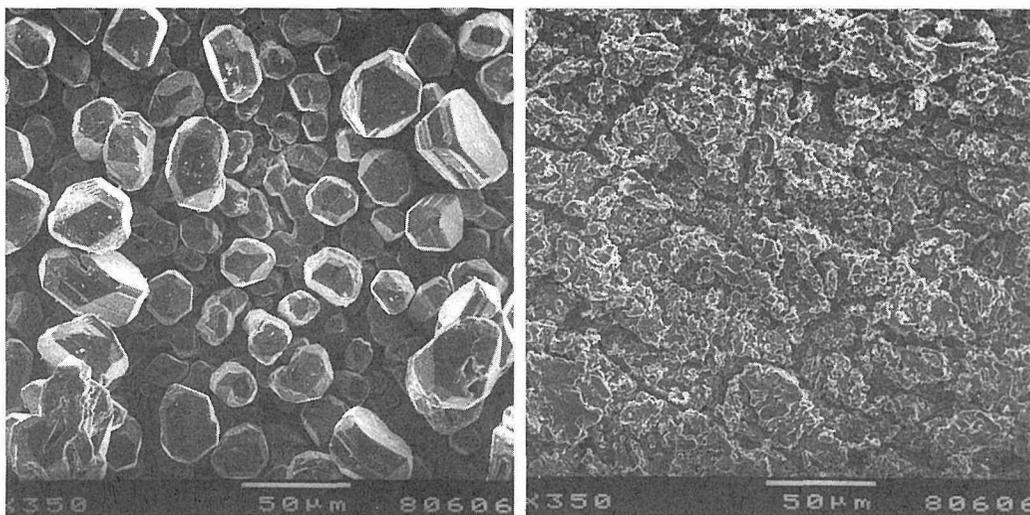


図-14 溶液に Cu を含まない時の溶出曲線

表-7 実験後の洋白試料組成 (Cu 4.8 g/l 溶液使用)

組成 (%)	
Cu	93.0
Zn	4.1
Ni	2.9



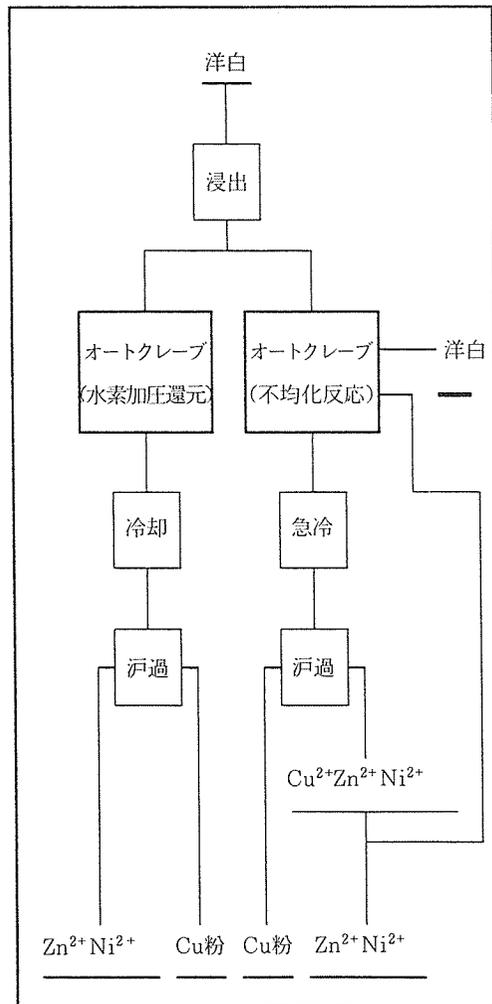
4.8 g Cu/l

48 g Cu/l

写真-4 溶液の銅濃度と共に異なる洋白試料表面析出物のSEM写真

## 5. 結 論

本研究は洋白を湿式処理して亜鉛・ニッケルの回収に可能性を与えると共に、回収される銅の付加価値を高めることを目的として、浸出と水素加圧還元による銅粉の回収と、不均化反応を利用する銅粉の回収についての検討を行なった。水素加圧還元による回収法では、Bi を溶液に添加することにより硫酸濃度350g/l の溶液中からでも銅を96%還元することができた。又不均化反応による回収法でも銅粉を得ることができ、同時に洋白の銅含有率を57%から93%に高めることができた。何れの方法を用いても銅粉が回収され、亜鉛・ニッケルは水溶液として回収されるので、図-15の様な回収プロセスが想定される。これに溶媒抽出等による亜鉛・ニッケルの分離回収を組み合わせることによって、この回収プロセスの完成が可能になると考えられる。今回は洋白を試料として用いたが、同様の回収が他の銅合金でも成り立つ可能性があると期待できよう。



図一15 実験結果から想定される回収プロセス

### 参 考 文 献

- 1) 中沢元一：日本鋳業会誌, 75, (1964), 853, P.474
- 2) Habasi, F. : Principles of Extractive Metallurgy, Vol. 2, (1970), P.270, Gordon and Breach, New York
- 3) 小田桐秀人：北海道大学工学部卒業論文, (1983)
- 4) 公開特許公報：ガス還元による銅の製造法
- 5) Forward, F.A. : A.I.M.E.Trans., 203, (1955), P.457
- 6) 現代の金属学, 非鉄金属製錬：日本金属学会, (1980), 仙台, P.162
- 7) Macdonald, D.D., Shieman, G.R. and Butler, P. : The thermodynamics of metal-water systems at elevated temperatures Part 1, (1972), Atomic Energy of Canada Ltd., Pinawa
- 8) 中沢元一, 電気化学, 28, (1965), P.246
- 9) Forward, F.A. and Halpern, J. : Trans.Inst.Min.Metall., 66, (1956/57), P.191
- 10) Knacke, O., Pawlek, F. and SuBmuth, E. : Erzmetall, 9, (1956), P.566

- 11) 富樫林太郎：北海道大学工学部修士論文，(1981)
- 12) 佐々木仁，辻野二郎，木内弘道，永井忠雄：資源・素材関係学協会合同秋期大会分化研究会資料，S，(1987)，P. 1
- 13) Navoichenko, S.S., Klyain, S.E., Khudyakov, I.F. : Chem. Ab., (1987), 187635X
- 14) Klyain, S.E., Naboichenko, S.S., Shumailooa, L.N. and Khudyakov, I.F. : Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Tsvet. Met., 17, (1974), 3, P. 27
- 15) Tiele, H., von Lavern, H.S. : J. Colloid Sci., 20, (1965), P. 679
- 16) Quenoau, P. : The Winning of Nickel, (1967), P. 348, 370, Logmans, Tronto
- 17) Mackinnon, D.J., Ingraham, T.R. and Kerby, R. : Can. Met. Quart., 10, (1971), 3, P. 165
- 18) Habasi, F. : Principles of Extractive Metallurgy, Vol. 2, (1970), P. 231, Gordon and Breach, New York