銅アノードスライムの浸出残渣からの電解法による銀の回収

佐貫須美子* 南 紀夫** 砂田 聡* 新井 甲一*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 4 (1989), pp. 399-406

Electrolytic Silver Recovery from the Oxidative Leaching Residue of Copper Anode Slime

Sumiko Sanuki*, Noriko Minami**, Satoshi Sunada* and Koichi Arai*

The feasibility of the electrolytic silver recovery process from the oxidative leaching residue of Cu-anode slime was investigated from the electrochemical and kinetic points of view based on the experimental results of the leaching test, the stoichiometry of the electrolytic silver recovery, the determination of the rest potentials and the cathodic polarization curves for the Pt electrode in the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution containing $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$, $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ and $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ ions.

The experimental results are summarized as follows:

(1) The leaching rate of Ag component from the oxidative leaching residue of Cu-anode slime in a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution is fast, and the fractional leaching ratio of Ag reaches 0.94 for the retention time of 3.6 ks at 313 K. However, the dissolution ratios of Cu and Pb species from the leaching residue are rather small.

(2) The electrochemical reaction for the Ag deposit starts at about -0.1 V and the reaction rate increases with increasing concentration of $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$ ions in the solution. The reaction rate is controlled by the rate of $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ions from the bulk solution to the solid interface.

(3) Under the optimum electrolytic conditions, the cathodic current efficiency of the Ag deposit is more than 94%, and metallic silver of more than 99.8% purity can be recovered from the thiosulfate solution containing $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$ ions.

(4) The electrochemical and other observations have proved the effectiveness of the above electrolytic silver recovery process from the oxidative leaching residue of Cu-anode slime.

(Received November 9, 1988)

Keywords: copper-anode slime, oxidative leaching residue, thiosulfate, leaching, silver recovery, electrolysis, electrochemical kinetics

I. 緒 言

昨今のハイテクブームに乗って、OA 機器やコンピューター等を使用される電子部品は増加の一途をたどり、それに伴って Au, Ag, Pt および Pd 等の貴金属や希少金属の必要量が增大している。

従来、これらの貴金属および希少金属は複雑組成の硫化鉱や製錬中間産物であるアノードスライム等の難溶性化合物から、乾式製錬法ならびに青化製錬等の湿式処理法によって回収されてきた。

近年、低公害・省エネルギー製錬法として湿式処理法が注目され、有害なシアン化合物に代って、浸出剤としてチオ尿素⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾、塩化物や塩素ガス⁽⁷⁾、さらにはチオ硫酸塩⁽⁸⁾を用いた浸出法に関する研究が報告されている。しか

しながら、その工業化に当っては未解決の問題が残されている。

本研究は製錬中間産物であるアノードスライム等の難溶性化合物から Au, Ag, Pt および Pd 等の貴金属の効率の良い湿式回収プロセスの開発が主目的である。既報のように⁽⁹⁾、NaCl を含む HNO_3 溶液を用いて浸出した Cu-アノードスライムの浸出残渣には、約 37 mass% 以上の Ag 成分が固相として残留している。そこで、この浸出残渣から高純度の銀を回収する新しい電解製錬プロセスを開発するために、Ag 化合物と錯体形成能の大きい溶液として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を選定し、この溶液に対する各成分の溶解度、スライム残渣からの各成分の浸出挙動ならびに $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$ 、 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ および $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ を含む溶液からの Ag の電解析出過程について、熱力学および電極反応論的観点からの考察ならびに実験的研究を行い、その結果を取りまと

* 富山大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University, Toyama)

** 富山大学大学院生 (Graduate Student, Toyama University, Toyama)

めたものである。

II. Ag の電解採取に関する理論的検討

上述したように, NaCl を含む HNO₃ 溶液を用いて Cu-アノードスライムを酸化浸出した場合, スライムに含まれている Au, Pt および Pd 等の貴金属は錯体を生成して溶解するのに対して, Ag 成分は不溶性の AgCl を生成し, 大部分が浸出残渣に固相として残留する. したがって Ag 成分と他成分との分別処理が可能である. しかしながら AgCl を主成分とする浸出残渣には不純物として少量の Pb, Cu および Se 等が含まれているために, 高純度の Ag を回収するには電解法による処理が必要である.

そこで, 本研究では Ag 成分に対して錯体形成能の大きい Na₂S₂O₃ 溶液を選定して, AgCl を主体にした浸出残渣の溶解反応ならびに電解析出反応に関する理論的検討を行った.

1. 浸出残渣の溶解反応

Cu-アノードスライムの浸出残渣(以後浸出残渣と称す)には主成分である AgCl の他に Pb, Cu 等の微量成分を含み, これらは酸化物として存在するものと思われる. これらの成分は Na₂S₂O₃ 溶液中で S₂O₃²⁻ と可溶性錯体を生成して溶解すると考えられるので, 溶解反応に伴う標準生成自由エネルギー変化 ΔG_{298}° の値を既知の熱力学データ⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾を用いて算出した. Pb 成分のチオ硫酸塩錯体の標準生成自由エネルギーに関する既知のデータはないため, Pb(S₂O₃)₂²⁻ の錯体生成定数 $\log \beta_2$ ⁽¹¹⁾をもとに推算した[†] $\Delta G_{Pb(S_2O_3)_2}^\circ = -267.2$ kcal/mol を用いて熱力学的検討を行った.

$$\Delta G_{298}^\circ = -20.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -224.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -148.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -102.2 \text{ kJ/mol}$$

したがって, 上述した各成分の錯体生成を伴う溶解反応は熱力学的に可能である.

2. Ag(S₂O₃)₂³⁻ を含む水溶液の電解析出反応

Ag(S₂O₃)₂³⁻ を含む Na₂S₂O₃ 水溶液からの Ag の電解析出反応を理解するために, 各成分の電解析出反応ならびに 298 K におけるその平衡条件を算出した.

$$E_{h(v)} = 0.008 - 0.1182 \log a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} + 0.0591 \log a_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}} \quad (5')$$

$$E_{h(v)} = 0.156 - 0.1182 \log a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} + 0.0591 \log a_{\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}} \quad (6')$$

$$E_{h(v)} = 0.295 - 0.1773 \log a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} + 0.0591 \log a_{\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}} \quad (7')$$

$$E_{h(v)} = 0.28 - 0.0591 \log a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} + 0.0295 \log a_{\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}} \quad (8')$$

一方, 電解液として Na₂S₂O₃ 水溶液を使用するために, カソードでは電解中に式(9)で示される S₂O₃²⁻ の還元反応ならびにアノードでは式(10)および式(11)で示されるような S₂O₃²⁻ の酸化反応が考慮される.

$$E_{h(v)} = 0.0002 - 0.0147 \log a_{\text{HS}^-} - 0.0073 \log a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} - 0.0591 \text{ pH} \quad (9')$$

$$E_{h(v)} = 0.219 - 0.0591 \log a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} + 0.0295 \log a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \quad (10')$$

$$E_{h(v)} = 1.213 + 0.0148 \log a_{\text{SO}_4^{2-}} - 0.0074 \log a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} - 0.074 \text{ pH} \quad (11')$$

上述した各成分の Na₂S₂O₃ 水溶液からの電解析出反応に関する熱力学的検討結果を E-pH 図に整理して図示したものが Fig. 1 である. 図から明らかなように, Na₂S₂O₃ 水溶液からの Ag, Cu 成分の析出電位差は比較的大きく, 電解条件を選定することにより, 析出 Ag への Cu の混入

Fig. 1 Potential-pH diagram for the system of M-S₂O₃²⁻-H₂O at 298 K.

[†] Pb のチオ硫酸錯体の生成定数として $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ および β_4 の値が報告されているが, 本研究ではもっとも安定な錯体である Pb(S₂O₃)₂²⁻ の生成定数 β_2 の値を用いて評価した.

Fig. 2 Proposed electrolytic silver recovery process for the oxidative leaching residue of Cu-anode slime.

は少ないと推定される。他方 Pb 成分の析出電位差は Cu のそれに比較して小さく、析出 Ag へ Pb が混入する可能性がある。またカソード電圧を大きくした場合、式(9)で示される $S_2O_3^{2-}$ の還元反応が進行し、生成した HS^- による Ag_2S の生成が考慮され、Ag の電解析出反応への悪影響を与える可能性がある。

一方、電解中にアノードでは式(10)および式(11)の酸化反応による $S_2O_3^{2-}$ の消費が考えられ、電解液を循環再利用する場合重要なポイントの1つになり、隔膜で区切られた陽極室および陰極室を備えた電解槽の使用が有利である。

以上の検討結果より、電解法の適用による浸出残渣から Ag を回収する湿式処理プロセスに関して、フローシートを想定し模式図として Fig. 2 に示した。本プロセスは $Na_2S_2O_3$ による浸出残渣からの有価成分の浸出、 $Ag(S_2O_3)_3^{3-}$ を含む浸出液から電解による Ag の回収ならびにアノード電解液からの Ag_2S の沈殿回収の各過程から構成される閉路システムであり、効率良い Ag の回収が期待される。

III. 実験方法

1. 供試試料

本実験で使用した試料は Cu-アノードスライムを $NaCl$ を含む HNO_3 溶液で酸化浸出した後の浸出残渣で、その化学組成は Table 1 に示したように、主成分である Ag 含

Table 1 Chemical composition for the typical oxidative leaching residue of Cu-anode slime.

Sample	Chemical composition/mass%						
	Au	Ag	Cu	Te	Pt	Se	Pb
A	0	37	2.37	0.01	0	0.12	1.95
B	0	56.8	0.27	—	0	0.005	0.80

—: not measured

有率が A 試料では 37 mass%, B 試料の場合 56.8 mass% と高く、その他の微量成分として Pb, Cu および Se 等を含んでいる。また X 線回折の結果、主成分は $AgCl$ と同定された。この試料は浸出実験の際 -200 mesh に粉碎して使用した。

2. 試薬

本実験で使用した薬品はすべて特級試薬で、浸出液および模擬電解液の調製は $5 \times 10^4 \Omega \cdot m$ 以上の脱イオン水を用いて行った。

3. 分析方法

浸出液中の Ag, Cu および Pb の各成分濃度ならびに電解液中の各成分濃度は原子吸光法により、また $Na_2S_2O_3$ 濃度は通常の化学分析法により定量した。

4. 測定方法

(1) 電気化学的測定

$Ag(S_2O_3)_3^{3-}$, $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$ および $Pb(S_2O_3)_2^{2-}$ を含む $Na_2S_2O_3$ 水溶液の浸漬電位、分極曲線ならびに Ag の電解析出効率の測定装置の模式図を Fig. 3 に示した。

$Ag(S_2O_3)_3^{3-}$ および $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$ を含む $Na_2S_2O_3$ 溶液中の Ag または Cu 電極の浸漬電位の測定用セルは、ガラス製隔膜で区切られたアノード室およびカソード室を有する内容積 $1.5 \times 10^{-4} m^3$ の H 字型セルで、これに所定濃度の錯イオンを含む $Na_2S_2O_3$ 水溶液 $1 \times 10^{-4} m^3$ を入れ、303 K に保った恒温槽中に保持した。浸漬電位の測定はポテンショスタットに記録計を同調させ、電位の経時変化を自記記録させ、その定常値を求めた。

Fig. 3 Schematic block diagram for the electrochemical measurement apparatus.

分極曲線測定用セルは上述と同じものを使用し、予め高純度 Ar ガスで脱酸素した所定濃度の電解液 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ を入れ、所定温度に保った恒温槽中に保持し、すべての計測は Ar ガス気流中で行った。また電極はアノードおよびカソード共に所定の面積を有する Pt 電極を用い、分極曲線の測定はポテンショスタットに記録計を同調させ、電位送査速度 $dE/dt = 0.56 \text{ mV/s}$ の定速で分極させてその挙動を記録した。さらに、定電位電解による Ag の電解析出効率は電量計の測定値をもとに算出した。なお基準電極として 3.3 MKCl-AgCl 電極を用い、電位表示はすべて NHE 基準で表示した。

(2) 溶解度および溶解速度の測定

浸出残渣に含まれている各成分の酸化物および塩の溶解度測定用の反応容器は内容積が $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ の共栓付沈殿管で、これに所定濃度の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ を入れ、過剰量の試料を添加して所定時間振蕩攪拌した後、所定時間恒温槽に保持した。次に沈殿を濾別した後、各成分の溶出量を原子吸光法により定量して溶解度を算出した。

一方、スライムの浸出残渣からの Ag, Pb および Cu の溶出速度の測定は内容積が $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ の四つ口セパラブルフラスコを用いて行った。すなわち、所定濃度の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ をフラスコに入れ、所定温度に保った恒温槽中に保持し、所定量の供試料を添加後、16.7 rev/s の攪拌速度で攪拌しながら浸出実験を行った。反応開始後所定時間毎に分析試料を採取し、各成分の溶出量を定量して溶出率を算出した。

IV. 実験結果ならびに考察

1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液への Ag, Cu および Pb の各成分の溶解度および溶解速度

電解法の適用によるスライムの浸出残渣からの Ag の回収プロセスを検討する場合には、電解液として使用する $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液への Ag 成分および各微量成分の溶解度ならびに溶解速度が浸出残渣の処理条件を選定する上で極めて重要である。そこで、最初に浸出残渣に含まれていると考えられる AgCl, Ag_2O および他成分の酸化物の溶解度を

測定し、その結果を一括して Table 2 に表示した。

浸出残渣の主成分である AgCl および Ag_2O の溶解度は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度の増加に伴って増大するが同一 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度では Ag_2O より AgCl の溶解量が大きく可溶性である。また浸出剤として $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を用いた場合、 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$ 濃度が $3 \sim 5 \times 10^{-1} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の電解液の調製が可能であることが明確になった。また、Cu 酸化物の場合には一般的な傾向として、 Cu_2O の溶解度の方が CuO のそれと比較して大きく、例えば $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液では Cu_2O の溶解度は CuO のそれより約 45 倍大きく易溶性である。この現象は浸出残渣から電解液への Cu 成分の溶出量が Cu 化合物の形態の差違によって異なることを示している。一方 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液への PbO の溶解度は極めて小さく、測定した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の濃度範囲では、 $5 \times 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下と難溶性で、電解液への Pb 成分の溶解量は小さいものと考えられる。また浸出残渣に含まれる Se 成分は少量である上に、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ との錯イオン生成はほとんど起こらないので溶解度の測定は行わなかった。

上述した各成分の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液への溶解度から明らかのように、浸出残渣に含まれている Ag 成分は易溶性であるのに対して、Cu や Pb 等の微量成分の溶解度は比較的小さく、これらの微量成分が電解液に多量溶出する可能性は少ないものと推定される。

次に浸出残渣の処理条件を検討するために、浸出残渣からの Ag, Cu および Pb の各成分の浸出率-時間曲線の測定結果の典型的な一例を Fig. 4 に示した。図から明らかのように、浸出残渣からの Ag 成分の浸出速度は極めて大きく、約 1.8 ks の処理時間で浸出率が約 94% に達し極めて易溶性であるのに対して、同一処理時間における Pb 溶出率は約 0.15%、Cu 溶出率は約 0.9% と極めて小さい値を示す。この挙動は 298 K における各単味の酸化物の溶解度から予想される傾向と一致するが、その溶解量は Pb 成分では約十分の一、Cu 成分の場合数十分の一程度で極めて難溶性である。

したがって、浸出剤として $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を用いて、液温 313 K の条件で処理する場合には、約 3.6 ks の浸出時間で 94% 以上の Ag 溶出率を得ることが可能で

Table 2 Effect of the concentration of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ on the solubilities of chloride and various oxides.

Concentration of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	Solubility/ $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$				
	AgCl	Ag_2O	Cu_2O	CuO	PbO
0	0	0	0	0	0
2.5×10^{-1}	1.74×10^{-1}	1.38×10^{-3}	4.24×10^{-2}	1.25×10^{-3}	1.02×10^{-4}
5.0×10^{-1}	3.11×10^{-1}	2.08×10^{-1}	6.66×10^{-2}	1.46×10^{-3}	1.74×10^{-4}
1.0	5.31×10^{-1}	3.22×10^{-1}	7.30×10^{-2}	1.63×10^{-3}	2.99×10^{-4}
1.5	8.18×10^{-1}	3.31×10^{-1}	9.40×10^{-2}	1.91×10^{-3}	4.74×10^{-4}

[Shaking time: 64.8 ks, Temperature: 298 K]

Fig. 4 Typical thiosulfate leaching curves for the oxidative leaching residue of Cu-anode slime.

ある。また、試料 B の場合も類似した傾向を示すので、この浸出挙動は実用上の観点からも好ましい現象である。

2. $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ および $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ を含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の浸漬電位

上述したように、浸出残渣に含まれている Ag, Cu および Pb 成分は $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ と可溶性錯体を生成して溶解する。そこで、 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ や $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ を含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液で起る可能性のある電極反応を予測するため Ag および Cu 電極を用いて、これらの溶液中における浸漬電位を測定し、その結果を一括して Fig. 5 に示した。図から明らかなように、Ag および Cu 電極の浸漬電位は共に $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ または $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ 濃度の対数の増加に伴って直線的に増大し、浸漬電位の濃度依存性は共に $0.059 \text{ V}/\log a_{\text{complex}}$ を示す。さらに、両者の浸漬電位の測定値は式(5)および式(7)の平衡電位の理論値に近い値を示すが、同一濃度における電位は、 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ の方が $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$

Fig. 5 Effect of the concentration of $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ or $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ on the rest potentials of the electrodes of Ag and Cu.

のそれよりも約 0.3 V 貴な値である。また、 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ を含む溶液中における Pb 電極の浸漬電位の測定も試みたが再現性が悪く省略した。

上述の結果を平衡論的観点から見た場合、電解法の適用による $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ や $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ を含む溶液からの高純度 Ag の回収は理論的に可能であり、効率の良い電解処理プロセスの開発が有望である。

3. $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ を含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液のカソード分極特性

$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ を含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液からの Ag の電解析出現象を理解するために、Pt 電極を用いてカソード分極曲線を測定して検討した。

Fig. 6 は $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ を含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液のカソード分極曲線の典型的な一例を示したものである。図から明らかなように、カソード分極曲線は大別して 3 領域に分類できる。すなわち、第 1 の領域ではカソード電流密度がカソード電位の増加に伴って増大する。第 2 の領域では、電流密度が電位変化と無関係に限界電流を示し、その値は $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 濃度の増加に伴って増大し、Pt 電極上に Ag の析出が観察される。したがって、Ag の電解析出は高濃度の $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ を含む溶液程有利に進行するものと推定される。次に第 3 の領域では、カソード電流密度が電位の増加に伴って再び増大する。また電位が約 -0.58 V よりも卑な範囲では、電極上に析出した Ag が黒色に変化して Ag_2S の生成が認められ、さらに電極上から H_2 ガスの発生が見られるので、この領域では式(9)で示される $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の HS^- への還元反応ならびに H^+ の還元反応が並発反応として進行するものと推定される。このことに関連して、Cooley⁽¹²⁾は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を含む写真定着液からの電解による Ag の回収に関する研究で、電位が -700 mV vs SCE (-478 mV vs NHE) で電極上に黒色の Ag_2S の生成が見られると報告している。

次に、電解液中に共存する Pb および Cu 成分の還元挙動を検討するために、 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ および $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ を

Fig. 6 Typical cathodic polarization curves for the Pt electrode in a solution containing various concentrations of $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$.

Fig. 7 Typical cathodic polarization curves for Pt electrode in a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution containing $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ or $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液のカソード分極曲線を測定し、典型的な一例を Fig. 7 に示した。 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ および $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ の分極曲線共 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ のそれと類似している。しかし、限界電流を示す領域は $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ の場合には約 -0.4 V で、この電位は $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ のそれと比較して約 0.3 V 卑な値である。したがって、 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ を含む溶液から Ag を回収する場合には、 Cu の析出が見られない貴な電位で電解することにより、 Cu を含まない高純度の Ag 回収が期待できる。一方、 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ を含む溶液では、 Pb の析出が約 -0.2 V の電位から始まるので、電解液に $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ が共存する場合、 Ag の析出電位が Pb のそれと近接しているために、 Pb の混入しない高純度の Ag を回収する事は困難であり、この挙動は熱力学的に予測される傾向と矛盾するものでない。

また、 Ag の電解析出過程におよぼす Pb および Cu 成分の影響を検討するために、 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ を含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液に $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ または $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ を添加した模擬電解液を調製して、カソード分極曲線を測定した。

Fig. 8 は $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ を含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液のカソード

Fig. 8 Effect of $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ on the cathodic polarization curve for Pt electrode in a mixed solution of $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ and $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$.

分極曲線に対する $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ の影響を示したものである。 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}/\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ のモル比が $1/0.01$ の場合には、 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ の有無にかかわらず、分極曲線は単味の $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ を含む溶液のそれと類似した曲線を示し、限界電流密度の値もほとんど変化しない。また図示しなかったけれども、 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}/\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ のモル比が $1/0.01$ の場合にも類似した傾向を示す。

したがって、電解液中に共存する Cu および Pb 成分の濃度が低い場合には、 Ag の電解析出過程に対する著しい悪影響はないものと考えられる。

4. Ag の電解析出挙動におよぼす各因子の影響

Ag の電解析出挙動におよぼす各因子の影響を定量的に検討することは、電解の最適条件を選定するために極めて重要である。そこで、 Ag の電解析出過程に関与するパラメーターとして、カソードの限界電流密度 I_L およびカソードの電流効率を用いて、 Ag の電解析出に関与する各因子の影響を定量的に検討した。

Fig. 9 は限界電流密度 I_L におよぼす $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 濃度の影響を示したものである。図から明らかなように、 $\log I_L$ と $\log (C_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}})$ の間に直接関係が成立しその傾きが約 1 であることから、式 (5) で示される Ag の電解析出反応速度は $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 濃度に対して、1 次の依存性をもっている。

また Fig. 10 は限界電流密度 I_L に対する温度の影響をアレニウムプロットして図示したものである。直線の傾きから算出される見掛けの活性化エネルギーは 21.9 kJ/mol と比較的低い値を示し、かつ静止溶液であることを考慮すると、 Ag の電解析出反応速度は電極界面を通しての $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ の拡散過程に律速されるものと推定される。

次に Ag の電解電流効率、換言すればカソードの電流効

Fig. 9 Effect of the concentration of $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ on the limiting cathodic current density for the Pt electrode.

Table 3 Effect of the concentration of $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ on the cathodic current efficiency for the Ag deposit under the constant potential of -0.3 V .

Concentration of $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} / \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	Coulomb / C	Theoretical Ag deposit / mg	Actual Ag deposit / mg	Cathodic current efficiency / %
5×10^{-2}	394	439.65	405.26	92.2
2.85×10^{-2}	160	178.54	152.04	85.2
5.7×10^{-3}	30	28.2	26.4	78.1

[Solution: $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, Cathode: Platinum, Temp.: 303 K , Set potential: -0.3 V , Volume of solution: $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$]

Table 4 Effect of the difference of set potential on the contamination of Cu or Pb for the Ag deposit.

Solution	Set potential / V vs NHE	Ag deposit / mg	Contamination of Cu or Pb / mg	Contamination / %
$5.7 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3 \text{ Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ + $5.7 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3 \text{ Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	-0.300	349.86	0.0597	0.017
$5.7 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3 \text{ Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ + $5.7 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3 \text{ Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	-0.228	192.06	0	0
$3.7 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3 \text{ Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ + $2.5 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3 \text{ Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$	-0.300	126.95	1.972	1.553
$3.7 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3 \text{ Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ + $2.5 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3 \text{ Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$	-0.228	225.72	2.998	1.328

[Solution: $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Temp.: 303 K , Cathode: Platinum, Volume of solution: $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$] Fig. 10 Effect of the temperature on the limiting cathodic current density for the Pt electrode in a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution containing $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$.

率におよぼす $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 濃度の影響を検討した。すなわち、いずれの測定条件においても、所定濃度の $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ を含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ を用いて、所定電位における Ag の析出率が約 60% になるまで電解を行った。

Table 3 は電流効率におよぼす $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 濃度の影響を示したものである。表から明らかなように、いずれの $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 濃度においてもカソードの電流効率は約 78% 以上で、その値は $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 濃度の増加に伴って増大する[†]。この事実は実用上の観点から見た場合には、高濃度

の $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ を含む電解液を用いて電解した方が Ag の回収効率の向上につながり、有利であることを示唆している。

一方、電解液中に共存する Cu や Pb 成分による析出 Ag への影響を評価するために、 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}/\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ または $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}/\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ のモル比が 1/0.01 になるように模擬電解液を調製して測定し、その結果を一括して Table 4 に示した。電解液に $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ が含まれる場合には、 -0.3 V で電解すると約 0.02% の Cu が Ag に混入するのに対して、電位が -0.228 V の場合 Cu の混入が見られない。このことは電解条件を選定することにより、高純度の Ag の回収が可能であることを示している。しかし電解液に $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ が共存する場合には、いずれの電解条件でも約 1% 程度の Pb の混入が見られる。そこで、Pb を含まない高純度の Ag を回収する場合には、予備処理として Pb 成分の除去工程が必要である。

5. 電解プロセスの総合的評価

前述したように、浸出残渣からの Ag の電解回収プロセスを構成する各過程について、模擬電解液を調製して試験を行ったが、電解プロセスの総合的な評価を行うために、実際の浸出残渣を用いて検討した。

最初に、Table 1 に示した 2 種類の供試料を用いて浸出試験を行い、その結果を Table 5 に示した。浸出条件として、 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を用い液温 313 K で 3.6 ks 浸出した場合、両者の試料からの Ag 溶出率は共に 90%

[†] 電解液中の $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 濃度が低い場合には、副反応すなわち、溶存する酸素の還元反応 ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$) の比率が増加するため、電流効率が低下すると考えられる。

Table 5 Chemical composition of the thiosulfate leach solution for the oxidative leaching residue of Cu-anode slime.

Sample	Chemical composition/ $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$		
	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$
A	3.29×10^{-2}	1.53×10^{-5}	1.07×10^{-5}
B	4.72×10^{-2}	3.32×10^{-5}	6.33×10^{-6}

[Solution: $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Sample: 10 kg/m^3 , Temp.: 313 K ,
Agitation speed: 16.7 rev/s , Retention time: 3.6 ks]

Table 6 Material balance in electrolytic silver recovery under the constant potential of -0.228 V .

Sample	Ag deposit/ mg	Cathodic current efficiency/ %	Contamina- tion of Cu/ %	Contamina- tion of Pb/ %
A	229.93	94.5	0	0.105
B	369.1	99.9	0	0.113

[Solution: $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Temp.: 303 K , Cathode: Platinum,
Volume of solution: $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, Set potential: -0.228 V]

以上と高い値を示すのに対して、Pb 溶出量ならびに Cu 溶出率は共に小さく、それぞれおよそ $3 \times 10^{-5} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ および $1 \times 10^{-5} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下と極めて低い値を示し難溶性である。この事は電解条件を選定する場合に好ましい現象で、電解析出する Ag への Pb の混入量は比較的少量であろうと考えられる。

次に、上述の浸出液を用いて Ag の電解試験を行いその結果を Table 6 に示した。電解試験は -0.228 V で定電位電解を行い、Ag の析出率は約 70% とした[†]。表から明らかなように、カソードの電流効率は A および B 液共に 90% 以上で、実用上の観点からは極めて良好な結果である。また析出した Ag への Cu の混入は見られず、さらに Pb の混入割合も 0.1% 程度である。

したがって、電解精錬法の適用による Cu-アノードスライムの浸出残渣からの Ag の回収プロセスの効率は極めて良く、比較的純度の高い Ag の回収が可能である。

[†] Table 3 から明らかなように、Ag の電流効率は $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 濃度の減少に伴って低下する。そこで Ag の電流効率を約 85% に維持して電解するには、Table 3 をもとに試算すると、電解液中に残存する $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 濃度を約 $1 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ にする必要がある。したがって本研究で使用した電解液のように $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 濃度が約 $4 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の場合 Ag の回収率は約 75% となる。

V. 結 論

電解精錬法の適用による Cu-アノードスライムの浸出残渣に含まれる Ag 成分の回収プロセスについて、電極反応論的観点からの考察ならびに実験研究を行って検討した結果、次のような結論をえた。

(1) 浸出残渣からの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液への Ag 成分の溶解速度は極めて大きく、3.6 ks の処理時間で 90% 以上の Ag 溶出率が得られるのに対し、Cu および Pb 成分の溶出量は極めて小さい。

(2) $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ を含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液からの Ag の析出反応は約 -0.1 V から始まり、その限界電流密度は $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 濃度の増加に伴って増大する。また Ag の電解析出速度は電極界面を通しての $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ の拡散過程に律速される。

(3) Ag の析出電位と Pb の析出電位が共に近接しているため、析出 Ag への Pb の混入を防止する事は困難である。

(4) Ag の析出電流効率は 90% 以上で、電解精錬法の適用による Cu-アノードスライムの浸出残渣からの Ag の回収プロセスの効率は良好であり、99.8% 以上の高純度の Ag の回収が期待できる。

最後に本研究を行うに当たり、供試料の組成分析に御協力頂きました住友金属鉱山 K.K. に対して感謝の意を表します。

文 献

- (1) S. Tataru: *Revue Roumaine de Chimie.*, 13(1968), 891.
- (2) T. Groenewald: *J. Appl. Electrochem.*, 5(1975), 7.
- (3) T. Groenewald: *Hydrometallurgy*, 1(1976), 277.
- (4) C. K. Chen, T. N. Lung and C. C. Wan: *Hydrometallurgy*, 5(1980), 207.
- (5) 後藤佐吉, 小川 修, 朝倉岩三: 日本鉱業会春期大会講演要旨集, (1982), 299.
- (6) Y. C. Hoh, C. C. Chang, W. S. Chuang, B. D. Lee, J. J. Tai, W. L. Feng, C. S. Ko and L. Chen: *Hydrometallurgy*, 8(1982), 156.
- (7) R. G. Sandberg and T. L. Huitt: *J. Metals*, June (1986), 18.
- (8) D. Zipperian, S. Raghavan and P. Wilson: *Hydrometallurgy*, 19(1988), 361.
- (9) 佐貫須美子, 南 紀夫, 新井甲一, 位崎敏男, 真嶋宏: 日本鉱業会春期大会講演要旨集, (1988), 255.
- (10) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution*, Pergamon Press, (1966), 546.
- (11) L. G. Sillen: *Stability Constants*, Special Publication No. 17, The Chemical Society, London, (1964), 224.
- (12) A. C. Cooley: *J. Imaging Technol.*, 12, No. 6 (1986), 316.