★★ 論文・報告 ★★

UDC 669.34.47

銅電解アノードスライム湿式処理法の研究とその工業化*

(昭和32年度渡辺賞牌受賞)

正 会 員 田 村 忠 男**

Investigation and Industrialization of Newly-developed Wet Process
of Electrolytic Copper Refinery Slime Treatment

Tadao TAMURA

Dry process has been hitherto employed in the treatment of Cu electrolytic refinery slimes. But the current method has many shortcomings such as difficulties met in separating some desired elements, complicated operations, and high costs.

The Nikko Electric Copper Works of the Furukawa Electric Co. commenced a search for a more conventional and economical method of anode slime treatment and recently has perfected a completely new process.

This newly-developed wet process comprises the following four hydrometallurgical operations:—

1. Easy resolution and separation of Cu, Ni, Se, and more than 50% of Ag by treating the slimes with dilute sulfuric acid in an autoclave, keeping both the temperature and air pressure at 180°C and 50kg/cm²,

2. Leaching and separation of most part of the remaining Ag by the ammonia solution treatment,

3. Recovery of Au and the residual Ag by the cyanide treatment.

4. Recovery of Pb by electrolysis.

The process has been put into practical operation with complete success.

1. 結 言

銅電解アノードスライムより Au, Ag を採取する際、アノードに含まれる不溶性不純物の種類および量によりその処理方法は多少異なるが、一般に Au, Ag を収率よく採取するためには Au, Ag 以外の不純物を分離除去した後、分銀炉で溶解して Au, Ag 地金をとる方法が行われている。しかし分銀炉より出る滓、炉底、密陀等の2次処理物に Au, Ag が移行することは必然であり、この2次処理物の処理は Cu の乾式製錬をもたない場合は工程が長く、かつ複雑となり種々の困難がある。

古河電工・日光電気精銅所では従来の乾式法を根本的に改めて、湿式法により不純物を容易に分離除去し、かつ2次処理物の非常に少ない新処理法を研究完成し、これを工業化し新工場を建設した。

2. 古河電工、日光電気精銅所
スライム処理の新旧法比較

古河電工・日光精銅所のスライムの分析例を示すと第1表のようで、スライム処理系統図の旧法、新法はそれぞれ第1図、第2図に示すようである。

第1表 スライムの分析例 (%)

種 類 成 分	H ₂ O	Au	Ag	Cu	Pb	Se	Ni	As	Sb	Bi
A	31.69	0.090	8.81	22.03	18.73	5.77	0.57	1.89	0.88	0.20
B	24.01	0.158	8.48	12.01	33.01	2.31	0.37	1.20	0.87	0.17
C	24.10	0.220	19.62	11.37	25.74	2.33	1.02	0.30	1.64	0.39
D	26.42	0.080	6.32	9.58	31.32	2.16	0.35	0.46	2.67	0.18

第1図から明らかなように旧法ではまずスライムを300~400°Cで酸化焙焼した後、電解液で溶出する。この沈澱をセレン乾留炉で乾留して Se を採取したのち、分銀炉で溶解して滓、酸化鉛と Au, Ag の地金とし、この地金を電解して Au, Ag をうる方法であるが、この方法

* 昭和33年8月1日受理、昭和33年4月 本会春季大会において講演

** 古河電気工業株式会社、中央研究所所長

ープ中に置き、所定の温度でオートクレーブの振とうを開始し一定時間後電気炉を取り去り冷却した。結果は第4表に示すようである。

第4表を分散分析した結果、Ni溶解に大きく影響するのは温度だけで150°C以上で完全に溶解出来る⁹⁾ことを明らかにすることが出来た。

第3表 実験条件

H ₂ SO ₄ 濃度(N)	3	5	7	9
時間(h)	2	4	6	8
温度(°C)	100	150	200	250

第4表 Ni溶解率(%)

濃度(N)	温度(°C)	100	150	200	250
3		55 (2)	100 (4)	100 (8)	100 (6)
5		40 (8)	109 (6)	100 (4)	100 (2)
7		55 (6)	100 (8)	100 (2)	100 (4)
9		41 (4)	100 (2)	100 (6)	100 (8)

(表中の()の数字は振とう時間を示す)

3.2 スライムの種類とNiならびにCu溶解

日光精銅所で用いるアノードは数種類あり、これら異なつたアノードより生成したスライム中のNiおよびCuを溶解するため、つぎの実験を行つた。実験方法は上記と同様でスライム20gとH₂SO₄(1:1)40ccとをアンブルにいれ150°Cで4hr振とうした。原料および溶解残渣中のNi, Cu含量は第5表のようである。

第5表 スライムの種類とNi, Cu溶出

成分 種類	Ni (%)		Cu (%)	
	原料	残渣	原料	残渣
A	5.14	tr	25.58	19.00
B	3.24	tr	9.60	5.93
C	2.14	tr	10.12	11.12
D	0.95	tr	6.97	4.58

第5表の結果からスライムの種類にかかわらずNiは容易に溶解するがCuは溶解しにくいことを明らかにすることができた。

3.3 Ni溶解の中規模試験

これらの実験を基にし20Lオートクレーブを用いNi溶解の中規模試験を行つた。7.5kgのスライム(Cu24.6%, Ni3.14%)と6N-H₂SO₄11Lをオートクレーブにいれ4hr攪拌した。結果は第6表に示すようにアンブルによる実験と同じく150°C以上の稀硫酸に容易に溶解した。

第6表 Ni溶解の中規模試験

温度(°C)	100	150	200	250
溶解率(%)	32	99	100	100

4. Cu溶解

スライム中のCuを溶解する湿式法には硫酸第2鉄を

加えた稀硫酸中のスライムに空気を吹き込んで酸化溶解する特許⁸⁾があるが、これは100°C以下で行うので残渣中のCuを1%以下まで溶解するのに長時間かかり、またNiの溶解について触れていない。

4.1 硫酸第2鉄を加えCu, Niの同時溶解

硫酸第1鉄または硫酸第2鉄を加えた150~160°Cの稀硫酸にCu, Niは同時に溶解する。この結果はすでに報告⁹⁾されているが抽出液中にFeが多く、分銅電解尾液と同一処理方法では丹パンにFeが増加するので丹パン製造のためFeの分離工程が必要となる。

4.2 Cu溶解に及ぼす温度、圧力、硫酸第2鉄添加の影響

酸化剤として作用する硫酸第2鉄の添加量を可及的に少なくしてスライム中のCuを短時間に溶解しようとするればいよいよ加圧する空気の圧力を高めて空気酸化を高度に利用しなければならない。Cu溶解に及ぼす温度、圧力、硫酸第2鉄添加の影響を第7表の条件で実験の計画はラテン方格法に従い実験した。スライム5kg(Cu27.5%)と6N-H₂SO₄7Lとを20Lオートクレーブにいれ、所定の条件で1hr攪拌した。各条件で処理したのちの不溶解銅分(%)は第8表に示すようである。第8表を分散分析した結果、第7表の条件では温度、硫酸第2鉄添加量を変えても銅分の変動は認められないが、加圧圧力を変えると有意水準1%で有意であり、圧力高いほど不溶解銅分は少なくなる(第3図)。

第7表 Cu溶解実験条件

温度(°C)	90	120	150	180
加圧圧力(kg/cm ²)	10	20	30	40
硫酸第2鉄(Feとしてg/100cc)	0	0.4	0.8	1.2

第8表 Cu溶解に及ぼす温度、圧力、硫酸第2鉄添加の影響

圧力(kg/cm ²)	温度(°C)	90	120	150	180
10		18.5 (1.2)	17.9 (0.0)	19.2 (0.4)	16.0 (0.8)
20		16.3 (0.8)	14.1 (0.4)	16.4 (1.2)	14.0 (0.0)
30		16.7 (0.0)	11.7 (1.2)	10.9 (0.8)	13.8 (0.4)
40		10.9 (0.4)	11.4 (0.8)	11.6 (0.0)	9.4 (1.2)

(表中()の数字は硫酸第2鉄添加量を示す)

第3図 加圧圧力と残留銅分との関係

4.3 反応気相中のガス

上記実験で反応気相中の H_2 その他のガスは質量分析計, CO は北川式一酸化炭素検知管で測つた結果 H_2 0.003~0.053%, CO_2 0.083~0.445%, CO 0~0.04%でいずれも微量であつた。

4.4 発 泡

オートクレープ中の反応で粘稠の泡が生成してオートクレープ内の空間を充満する場合があります, この泡は Cu の溶解速度をおそくするだけでなくオートクレープの操作を困難にする。これは電解槽内塗の塗料等の有機物がスライム中に付着混入したためで電解作業中の有機物使用はさける必要がある。

5. Se の溶解および採取

スライム中の Se を回収するには従来, 濃硫酸焙焼法, ソーダ熔融法, ソーダ焙焼法等の乾式法²⁾ が行われ湿式法はほとんど¹¹⁾¹²⁾ 行われていない。 Se の収率を高めスライム処理工程を簡易化するため, 加圧下の高温空気酸化法により Cu , Ni と同時に Se を溶解し, さらに溶解した Se の採取実験を行った。

5.1 Se 溶解に及ぼす温度, 圧力, H_2SO_4 濃度,

硫酸第1鉄添加量, スライム種類の影響

Se 溶解に及ぼすこれらの因子の影響をみるためほとんど同型の2種類のオートクレープを用い実験計画は直交配列表 $[L_{18}(2^1 \times 3^4)]$ により実験した。因子およびその水準は第9表のようである。また実験試料にした洗浄乾燥スライムの Cu , Ag , Se 含量は第10表のようである。

第9表 Se 溶解に及ぼす因子とその水準

オートクレープ種類	A	B
温度 (°C)	120	150
加圧圧力 (kg/cm ²)	10	30
H_2SO_4 濃度 (N)	4.4	7.6
$FeSO_4$ 添加量 (Feとして g/100cc)	0	1.9
スライム種類	B	C

スライム 150 g と稀硫酸 300cc とを鉛張 2l オートクレープにいれ 90mir 間定められた条件で加圧加熱攪拌

第4図
温度と Se 溶解率の関係

第10表 実験試料の分析値 (%)

成分	Cu	Ag	Se
B	7.98	8.91	2.08
C	7.98	26.41	2.67
D	5.16	5.73	2.33

した。処理条件と Se 溶解率は第11表に示すようである。この表の溶解率を分散分析した結果, 加圧圧力は有意水準 1%, 温度は有意水準 5% で有意である。すなわち温度, 圧力と溶解率の関係は第4図, 第5図に示すように温度, 圧力共高いほど溶解率は高くなる。

第11表 Se 溶解の処理条件と溶解率

No.	オートクレープ種類	処 理 条 件				スライム種類	溶解量 (g)	溶解率 (%)
		温度 (°C)	加圧圧力 (kg/cm ²)	H_2SO_4 (N)	$FeSO_4$ (g)			
1	A	120	50	7.6	0	C	0.17	4
2	A	150	10	4.4	1	D	0.07	2
3	A	180	30	10.8	2	B	2.64	85
4	A	150	50	7.6	1	B	2.68	86
5	A	180	10	4.4	2	C	0.03	1
6	A	120	30	10.8	0	D	0.13	4
7	A	180	10	7.6	0	B	0.04	1
8	A	120	30	4.4	1	C	0.34	9
9	A	150	50	10.8	2	D	3.14	90
10	B	150	30	7.6	2	C	0.10	3
11	B	180	50	4.4	0	D	2.86	82
12	B	120	10	10.8	1	B	0.02	1
13	B	120	10	7.6	2	D	0.02	1
14	B	150	30	4.4	0	B	1.14	37
15	B	180	50	10.8	1	C	3.26	81
16	B	180	30	7.6	1	D	2.41	69
17	B	120	50	4.4	2	B	2.07	66
18	B	150	10	10.8	0	C	0.04	1

5.2 Se, Cu 溶解の中規模試験

以上の実験を基にし 20l オートクレープで Se , Cu 溶解の中規模試験を行った。スライム 5kg と 8N- H_2SO_4 7l とをオートクレープにいれ 180°C で空気加圧して全圧を 50~60kg/cm² にし 4hr 攪拌した。結果は第12表に示すようである。

第12表の結果から Se , Cu の溶解率はそれぞれ89%, 97%であるが Ag の溶解率は54%できわめて低い。これは Ag_2SO_4 の溶解度少なることによると考えられる。

第5図
加圧圧力と Se 溶解率の関係

第12表 オートクレーブ中規模試験

	重量 液量	水分 (%)	乾沈 (g)	Au		Ag		Se		Cu		Ni	
				(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)
原料スライム	5kg	26	3719	0.115	4.276	11.59	431	4.30	160	17.01	633	0.76	28.3
精製スライム	2.7kg	16	2238	0.190	4.252	8.80	197	0.79	18	0.85	19	tr	
濾液	16l					1.47	233	0.90	143	3.85	611		100
溶解率 (%)						54			89				

第14表 AgCl の還元

装 入		製 出	
AgCl	1000g (Ag72.3%)	Ag	721g
鉄粉	214g		
塩酸	2l		

5.3 溶解した亜セレン酸の SO₂ 還元

オートクレーブで酸化溶解した Cu, Ni, Se は不溶解残渣と濾別し、濾液中の Ag は AgCl として濾過したのち H₂SeO₃ を含む硫酸性 CuSO₄ 溶液から SO₂ で Se を還元採取する。

一般に CuSO₄ 溶液、硫酸性 CuSO₄ 溶液に SO₂ を通じると金属銅¹⁴⁾ または Cu の Sulfite¹⁵⁾ が沈殿する。したがってこの金属銅粉は H₂SeO₃ と反応して Cu の Selenide¹⁶⁾ を生成するが、H₂SO₄ 濃度 1.2N 以上では Cu は還元沈殿せず、したがって Cu の Selenide も生成しないことを確かめた。

SO₂ による Se 還元は SO₂ の溶解度が決定的因子で、SO₂ の濃度高く、還元温度低いほど Se の沈殿は速い。Se 濃度 0.75g/100cc を含む 1.5N-H₂SO₄ 性 CuSO₄ 溶液 3l に 35% の SO₂ を通じたが 80min で Se の収率 99.5% になった。

6. アンモニア処理

上記のようにオートクレーブにより Cu, Ni, Se を溶解した精製スライム中の有価金属は主として Au, Pb と原料スライム中の Ag の約 50% である。この Ag が溶解出来れば残った残渣に青化法を応用して Au を経済的に採取出来るので Ag₂SO₄, AgCl を次式のように NH₄OH に溶解することにした。

Ag として 178g を含む 2.1kg の精製スライムにアンモニア処理を行つた結果は第13表に示すようで、Ag の溶解率は 83% になり、オートクレーブ処理とアンモニア処理とによる Ag の総合溶解率は約 90% である。

第13表 アンモニア処理

	重量 (kg)	Au		Ag	
		(%)	(g)	(%)	(g)
精製スライム	2.1	0.197	4.137	8.45	178
アンモニア処理スライム	1.7	0.244	4.111	1.75	30
溶解率 (%)					83

7. 溶解 Ag の採取

オートクレーブ処理およびアンモニア処理により溶解した Ag は AgCl として濾別したのち還元採取した。一般に AgCl の還元には Fe を用いる方法が行われて

いるので濃塩酸の中で鉄粉で還元し、還元された Ag にソーダ灰と木炭とを加え黒鉛ルツボを用いて電気炉で熔融して Ag の鑄塊をえた。第14表に実験結果を示す。

8. 青化処理

アンモニア処理を終つたスライムは Au が主でその他 PbSO₄ と Ag を含んでいるので青化法の応用が可能になった。攪拌回転数 200rpm の 20l 攪拌槽にアンモニア処理スライム 1.5kg と 0.6% NaCN7.5l を加え室温で 10hr 攪拌した。結果は第15表に示すようである。

第15表 青化法の中規模試験

	重量 液量	H ₂ O (%)	乾燥 重量 (kg)	Au		Ag	
				(%)	(g)	(%)	(g)
アンモニア処理スライム	1.8kg	17	1.5	0.234	3.519	1.98	29.8
青化処理沈殿液	6.9l		1.4	0.0005	0.007	0.395	5.6
濾液				0.0243	3.499	0.167	24.0
溶解率 (%)					99.6		80.0

第15表の結果から溶解率 Au 99.6%, Ag 80.8% であるが、なお不溶解の Au, Ag は再び青化処理を繰り返す。Ag の全溶解率はオートクレーブ、アンモニア、青化処理により 98% になり、Au, Ag の最終実収率はそれぞれ 99.5%, 98.5% にすることが出来た。

9. スライム湿式処理の工業化

上記の諸結果を基にし第2図に示すような湿式処理の系統図を確立した。本法は従来の乾式法と処理工程、設備ともに根本的に異なるため新分銀工場を建設した。

第6図 工場設備配置概略

9・1 新分銀工場の概要

新工場は第6図に示すように地下1階の3階建鉄筋コンクリート造りで人工換気を備えた窓なし建築を採用し建坪216坪、延坪380坪である。分銅工場で出来たスライムは地下ダクトを通つてポンプで分銀工場の

地下室にある淘汰槽で淘汰後、2階にあるスライム貯槽に送られる。貯槽の下に特殊な真空濾過機がありスライムを濾過し濾液は直接分銅工場に送られる。スライムは2階にある配合槽に入れ稀硫酸を配合して1階のオートクレーブに落す。配合槽1槽分がオートクレーブ1基分の量になる。オートクレーブは容量400lで鍍鋼製鉛ホモゲンを施し、常用50kg/cm²、耐圧75kg/cm²である。オートクレーブの加熱は地階にある電気炉(40kW)で行い油圧で上下して加熱または放冷を行うようにしてある。オートクレーブの攪拌機は鉄に鉛ホモゲンをしたタービン式で2HPギヤードモーターに直結し、200rpmで回転する。反応が終ると放冷しオートクレーブの圧力を利用して内容物を2階の槽に送り、真空濾過機で濾過して精製スライムと濾液に分け、精製スライムは自動式エレベーターで1階のアンモニア処理槽に送り、ここでAgを分離しさらに青化処理を行う。本工場の主な設備は第16表に示すようである。

第16表 新工場主要設備

オートクレーブ	4基	配 合 槽	4基	精 金 溶 解 炉	1基
空 気 圧 縮 機	2台	硫 酸 鉛 還 元 槽	1台	鉛 電 解 槽	12槽
真 空 濾 過 機	4台	銀 電 解 槽	3槽	ホ イ ス ト 起 重 機	1台
精 製 ス ラ イ ム 貯 槽	8台	金 電 解 槽	3台	エ レ ベ ー タ ー	1基
淘 汰 槽	1台	精 銀 溶 解 炉	1基	タ ン ク	17槽
稼動能力(月) 金 約60kg, 銀 約3000kg					

9・2 オートクレーブ操業例

400lオートクレーブ操業の一例および操業分析例を示せば第17、18表のようである。第17表に示すようにオートクレーブ操業による重量減少率はスライムの組成により異なっているが平均約50%である。また第18表に示すようにCu, Ni, Se, Agの溶解率は基礎実験とほとんど一致して目的を達することが出来た。

第17表 400lオートクレーブ操業の一例

条件温度180°C, 圧力50kg/cm², 時間4hr

No.	1	2	3
装 入 ス ラ イ ム	{乾 沈 (kg) 48	63	59
濃 硫 酸	{湿 沈 (kg) 75	100	101
水	{濃 度 (l) 25	34	34
精 製 ス ラ イ ム	{乾 沈 (kg) 110	110	100
重 量 減 少	{湿 沈 (kg) 15	41	44
	{濃 度 (l) 19	53	56
	{溶 解 率 (%) 69	35	25

10. 結 言

以上を要約し新湿式スライム処理の利点を列挙すればつぎのようである。

(1) 本方法は粗銅中の不純物の種類、量に関係なく

第18表 400l オートクレーブ操業の分析例

	重量	液量	水分		乾 沈		Au		Ag		Se		Cu		Ni	
			%	kg	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g
原料スライム	100kg	34	66	0.115	76	11.62	7669	5.03	3320	22.81	15055	1.05	693			
精製スライム	53kg	23	41	0.184	75	9.32	3803	0.63	257	0.60	245	tr	0			
濾液	198l					1.94	3841	1.54	3049	7.49	14830		693			
溶解率 (%)							50		92		99		100			

普遍的に同一操業でスライムを処理することが出来る。すなわち粗銅中のNi, Se等の不純物の多少に関係なく同じ操業で処理することが出来るためいずれの製錬所においても適用しうるものである。

(2) 従来の分銀工場で行われている焙焼, 溶解, セレン乾留等の工程はオートクレーブ処理の1工程で完全に行うことが出来る。

(3) スライム中に含まれる難溶性のNiがNiSO₄となり容易に分離しNiSO₄として回収出来る。

(4) セレン乾留炉ではスライム中のSeは1%程度残存する。したがってSe含有量の少ないスライムではSeの収率は著しく低下するが本法では残存Seが減少し全収率90%になる。

(5) 分銀炉でAu, Agの地金をとる場合は一定量以上を処理しないと分銀炉操業で燃料その他の用品類が割高になる。またスライムはかさ張つたものであるため追入れをしなければならない。

本法は分銀炉を用いず、少量のスライムをバジ式に流すため、Au, Ag採取の日程を著しく短縮することが出来る。

(6) 滓, 炉底等の繰返しものによる工場内の半成品が減少し、半成品滞荷による金利が軽減される。

(7) 小さい設備で能率よく精錬することが出来るので工場の建設費が安くなる。

(8) 運搬の大部分はポンプ輸送によるため運搬費および作業人員が少なくなる。

(9) 工場全体として作業者は従来の方法に比して30~40%減少する。

最後に本研究は古河電工・日光精銅所と同社中央研究所の共同研究で、大山正也、北野浩三郎、小泉巖氏のほか多数関係者各位に深く感謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) 田村・大山・小泉：日本鉱業会昭和31年春季大会講演
- 2) J. H. Scholen, E. M. Elkin: J. Metal 188, 764~77 (1950).
- 3) 中野左内：日本鉱業会誌 66, 177 (1950).
- 4) F. Benard: Trans. A.I.M.E. 159, 65~69 (1944).
- 5) M. Parased: J. Chem. Soc. 1407~1411 (1931).
- 6) 田村・大山・小泉・谷岸：特許第219873 (昭31).
- 7) 田村・大山・小泉：日本鉱業会昭和31年秋季大会講演
- 8) U. S. Pat. No. 2031299 (1936).
- 9) 田村・大山：日本鉱業会誌 72, 737 (1956).
- 10) 田村・大山・小泉：日本鉱業会昭和32年春季大会講演
- 11) 石原超夫：九誌誌 16, 76 (1948).
- 12) 石原超夫・坂田均：日本鉱業会昭和32年春季大会講演
- 13) 田村・大山・小泉・谷岸：特許第224, 578 (昭31).
- 14) G. D. Vaansdale: Hydrometallurgy of Base Metal p. 141 (1953).
- 15) Fr. pat. No. 965016 (1950).
- 16) G. Schott: Chem. Abst. p. 10390 (1953).