

NaCl を含む HNO₃ 水溶液中における銅アノード スライムの浸出挙動

佐貫須美子* 南 紀夫** 新井甲一*
位崎敏男* 真嶋 宏***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 4 (1990), pp. 442-447

Oxidative Leaching Behavior of Copper Anode Slime in a Nitric Acid Solution Containing Sodium Chloride

Sumiko Sanuki*, Norio Minami**, Koichi Arai*,
Toshio Izaki* and Hiroshi Majima***

The acid leaching for copper anode slime in dilute acid solutions and the oxidative leaching behavior of the acid leach residue sample in a nitric acid solution containing sodium chloride have been investigated from both a thermodynamic consideration and an experimental study based on the results obtained on the leaching rates, the stoichiometry of the leaching reaction and the X-ray diffraction analysis of the leaching products. The main results obtained are summarized as follows:

(1) The pre-treatment of Cu-anode slime by using an acid leaching technique is effective, and the precious metals such as Au, Ag and Pt remain in the acid leach residue. However, Cu and Pb are easily dissolved under the acidic conditions, and this tendency coincides with thermodynamic considerations.

(2) The oxidative leaching for the acid leach residue of Cu-anode slime in a nitric acid solution containing sodium chloride is fast, and the leaching rate increase with an increase in the concentrations of sodium chloride and nitric acid in the leaching solution. The precious metals such as Au, Pt and Pd are dissolved into the leaching solution. However, Ag remains as AgCl in the oxidative leach residue.

(3) From the experimental results obtained, the optimum leaching conditions are as follows. The concentrations of sodium chloride and nitric acid in the leaching solution are 2 kmol/m³ and 1 kmol/m³, respectively, and the mass of the acid leach residue sample is below 10 kg.

(Receive May 24, 1989)

Keywords: acid leaching, oxidative leaching, hydrometallurgical treatment of copper-anode slime, precious metals, nitric acid, sodium chloride

I. 緒 言

高度工業化社会の到来に伴って、機能性材料や電子部品などに使用される Au, Ag, Pt および Pd 等の貴金属や稀少金属の必要量は増加の一途をたどっている。

従来、これらの貴金属は複雑組成の硫化鉱や難溶性化合物である製錬中間産物の銅や鉛アノードスライムなどから、乾式製錬法ならびに青化製錬法等の湿式処理法によって回収されてきた。

しかし、銅アノードスライムは Cu₂Se, Cu₂Te, AuAgTe, Cu₂S などの化合物および金属状態の Au, Ag ならびに白金族成分を含んでおり⁽¹⁾、さらに電解製錬中に Cu₂O, Ag₂O, PbSO₄ や複雑組成の酸化物を生成すると考えられるが、これらの化合物は単純水溶液中では反応性に

乏しい。そこで、これらの成分と錯体形成能の大きい錯化剤を含む酸化性水溶液を用いて浸出する必要がある。

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、浸出剤として酸性チオ尿素^{(2)~(7)}、塩化物や塩素ガス⁽⁸⁾、さらにはチオ硫酸塩を用いた浸出法に関する研究が報告されている⁽⁹⁾。しかし、工業化に当っては未解決の問題が多く残されている。

本研究は難溶性の製錬中間産物である銅アノードスライムから Au, Ag, Pt および Pd などの貴金属成分の効率良い湿式回収プロセスの開発が主目的であり、本実験では酸浸出法の適用による貴金属成分の富化処理の可能性ならびに NaCl を含む HNO₃ 水溶液中における銅アノードスライムの酸浸出残渣の酸化浸出挙動について、熱力学的観点からの考察および実験研究の立場から検討した。

* 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)

*** 京都大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

II. 酸浸出および酸化浸出反応に関する熱力学的検討

銅アノードスライムに含まれている Au, Ag, Pt および Pd 等の貴金属成分の富化処理の可能性を検討するために、298 K における M-H₂O 系の E-pH 図を既知の熱力学データ⁽¹⁰⁾を用いて作成し Fig. 1 に図示した。Pb 成分については作図を省略したが、SO₄²⁻ イオンを含まない酸性溶液中では Cu と同様に比較的易溶性であるのに対して、同一条件下における Au や Ag などの貴金属成分は溶解し難い。従って、予備処理法として酸浸出法の適用による貴金属成分の富化処理は可能であると考えられる。

一方、スライム中に含まれる貴金属成分は上述したように、単純水溶液中では溶解し難いが、Cl⁻などの錯化剤が存在する場合には AuCl₄⁻, PtCl₆²⁻, PtCl₄²⁻, PdCl₆²⁻ および PdCl₄²⁻ などの可溶性錯イオンを生成して溶解する。また、Pb, Cu および Sb などの卑金属成分も Cl⁻イオン濃度に依存して PbCl_n²⁻ⁿ, CuCl_n²⁻ⁿ および SbCl_n³⁻ⁿ のような可溶性錯イオン⁽¹¹⁾を生成して溶解する。そこで、銅アノードスライムの酸化浸出反応を定量的に検討するために、既知の熱力学データ⁽¹²⁾を用いて、298 K における M-Cl⁻-NO₃⁻-H₂O 系の E-pH 図を作成して Fig. 2 に示した。

貴金属成分は一般的に卑金属成分に比較して酸化され難く、スライム中では金属状態で存在する機会も多く、この場合には、Fig. 2 から明らかのように、貴金属成分は可溶

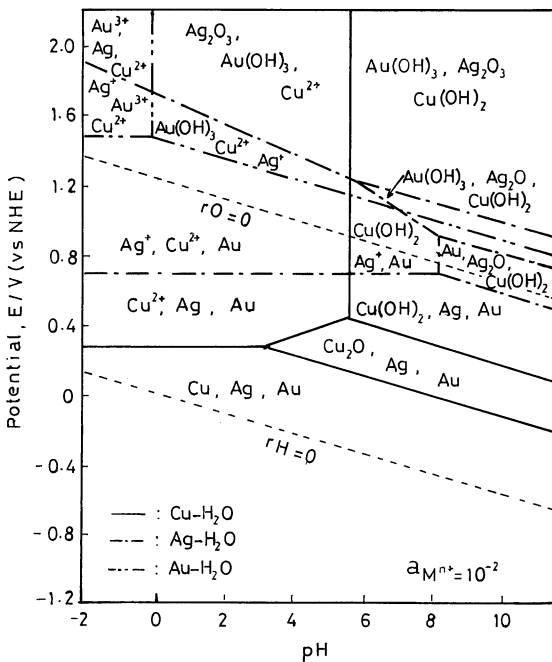


Fig. 1 Potential-pH diagram for the system M-H₂O at 298 K.

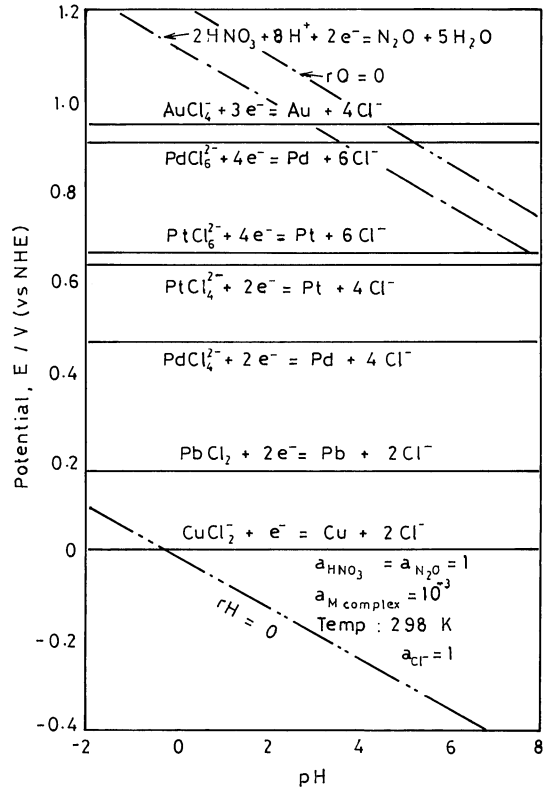
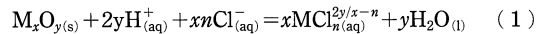


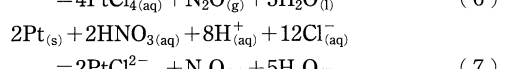
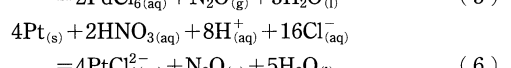
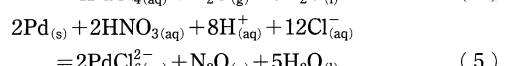
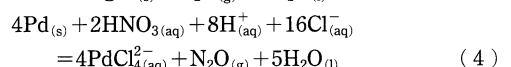
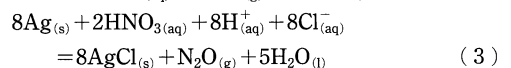
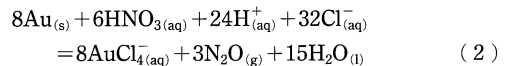
Fig. 2 Potential-pH diagram for the system M-Cl⁻-NO₃⁻-H₂O at 298 K.

性錯イオンを生成し、その溶解電位が低下して酸化浸出が容易になり、HNO₃が酸化剤として有効に作用する。

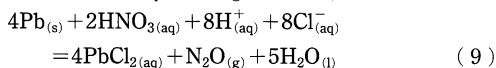
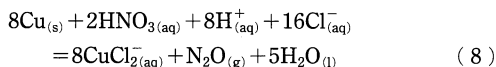
一方、銅アノードスライム中の貴金属および卑金属成分が M_xO_y のような酸化物として存在する場合、式(1)のような酸浸出反応によって金属成分が溶出する可能性がある。



従って、NaCl を含む HNO₃ 水溶液中における銅アノードスライムに含まれている貴金属成分の酸化浸出に関して、考慮される総括反応は以下のように要約できる。



一方、Cu や Pb のような卑金属成分も金属状態で存在する場合には、NaCl を含む HNO₃ 水溶液中では次のような酸化溶解反応が考慮される。



上述したように、NaCl を含む HNO₃ 水溶液中における銅アノードスライムの浸出反応に関する熱力学的検討結果から明らかなように、酸化浸出反応の駆動力は大きく、これらの浸出反応は熱力学的に可能であり、酸化浸出法の適用による銅アノードスライムの処理は有効である。また、スライム中の Ag 成分は AgCl として回収が可能である。

III. 実験方法

1. 供試料

本研究では 2 種類の銅アノードスライムを供試料として用いたが、その化学組成を Table 1 に表示した。両試料は貴金属として Au, Ag, Pt および Pd を含んでいるが、その含有率は試料によって異なり、A 試料では Ag 含有率が 7.92 mass%，B 試料では 17 mass% である。さらに、微量不純物として Se, As および Sb などを含んでいる。また、X 線回折の結果硫酸銅、硫酸鉛および塩基性硫酸銅の存在は確認されたが、金属状態の Au, Ag, Pt および Pd は検出されなかった。これらの試料は -200 mesh に粉碎して浸出実験に用いた。

Table 1 Chemical composition of the Cu-anode samples used.

Samples	Chemical composition (mass%)									
	Cu	Pb	Au	Ag	Pt	Pd	Se	Te	As	Sb
A	26.67	9.44	0.4237	7.92	0.0018	0.0090	13.25	2.08	0	0
B	0.23	35.1	1.04	17.0	0.002	0.02	11.2	0.93	0.41	1.73

mesh fraction: -200.

2. 試薬

本研究で使用したすべての薬品は特級試薬で、水溶液の調製は $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}$ 以上の比抵抗を有する脱イオン水を用いて行った。

3. 分析方法

銅アノードスライムの化学組成の定量は通常の化学分析により、また、溶出した浸出液中の各成分量は原子吸光法を用いて分析した。

4. 測定方法

酸浸出および酸化浸出実験に使用した反応容器は内容積

が $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ の 4 っロセパブルフラスコで、これに所定濃度の酸浸出液または NaCl を含む HNO₃ 水溶液 $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ を入れ、所定温度に保持した恒温水槽中で実験を行った。すなわち、所定量の銅アノードスライムを添加後、所定の攪拌速度で溶液を攪拌し、所定時間毎に分析試料を採取して、浸出液中に溶出した各成分濃度を定量した。なお、各成分の溶出率は定量結果をもとに算出した。

IV. 実験結果ならびに考察

1. 銅アノードスライムの酸浸出挙動

酸浸出法の適用による銅アノードスライムの予備処理の可能性を検討するために、A 試料を用いて各種の酸溶液中における酸浸出挙動を測定した。

Fig. 3 は銅アノードスライムの酸浸出挙動におよぼす酸の種類による影響を示したものである。図から明らかなように、用いた酸の種類にかかわらず、浸出初期における Cu の溶出率の増加割合は極めて大きく、時間の経過に伴って溶出率の増加割合は減少する。この傾向は用いた酸の差異にかかわらず類似しており、7.2 ks における Cu 溶出率は約 65% である。一方、スライムからの Ag 成分の溶出量は極めて小さく、さらに、Au 成分の溶解は全く見られなかった。従って、希酸水溶液を用いた銅アノードスライムの予備処理は有効で、Au や Ag などの貴金属成分の富化が可能であり、この傾向は銅アノードスライムの浸出に関する熱力学的考察結果と一致する。

Fig. 4 はスライムからの各成分の溶出率に対する HNO₃ 濃度の影響を図示したものである。各成分の溶出率は浸出時間が 7.2 ks における値を用いて評価したが、HNO₃ が 1 kmol/m^3 以下の濃度領域では、Cu および Pb 成分の溶出率は HNO₃ 濃度の増加に伴って増大するが、高 HNO₃ 濃度領域では溶出率の濃度依存性は見られない。また、Au および Ag 成分の溶解は見られなかった。従って

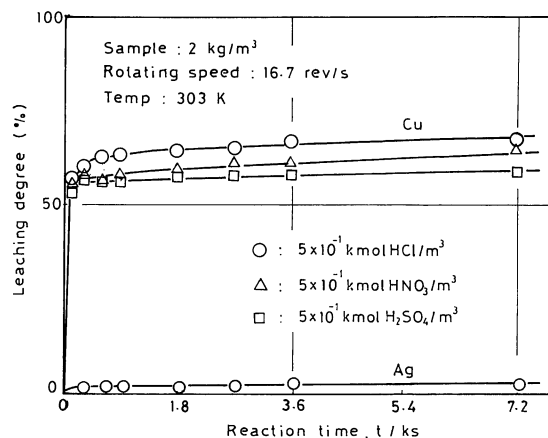


Fig. 3 Effect of various acids on the acid leaching behavior for Cu-anode slime sample A.

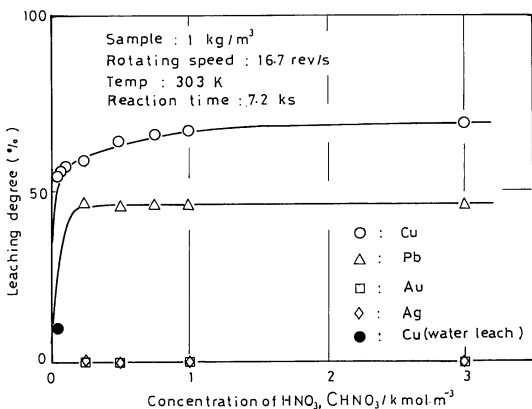


Fig. 4 Effect of the concentration of nitric acid on the leaching rates of various components.

Table 2 Chemical composition of the acid leaching residue sample A.

[Solution: 5×10^1 kmol/m³ HNO₃, Rotating speed: 16.7 rev/s, Temp.: 303 K, Sample mass: 20 kg, Reaction time: 14.4 ks]

Sample	Chemical composition (mass%)							
	Cu	Pb	Au	Ag	Pt	Pd	Se	Te
A	10.2	9.63	0.864	17.7	0.0061	—	25.0	2.23

—: not measured.

て、Au および Ag などの貴金属成分は酸浸出残渣に残留するものと考えられる。

一方、銅アノードスライムからの各成分の溶出率に対する溶液の攪拌速度ならびに温度の影響については図示しなかったが、浸出時間が 7.2 ks における Pb および Cu の溶出率は攪拌速度が 8.4 rev/s 以下の領域では両成分の溶出率が攪拌速度の増加に伴って増大するが、高攪拌領域ではその依存性は見られなかった。また、両成分の溶出率は液温の上昇に伴って増大するが、Au および Ag 成分の溶出は見られなかった。

次に、銅アノードスライムからの各成分の酸浸出挙動を明確にするために、反応生成物の物質収支を測定しその結果を Table 2 に示した。表から明らかなように、酸浸出法の適用による予備処理によって、酸浸出残渣中の Cu や Pb 成分は減少するのに対して、Au, Ag および Pt などの貴金属成分は残渣中に残留して富化する。従って、酸浸出法の適用による銅アノードスライムの予備処理は有効で、貴金属成分の富化傾向は熱力学的考察結果と対応する。

2. NaCl を含む HNO₃ 水溶液中におけるスライムの酸浸出残渣の酸化浸出挙動

銅アノードスライムの酸浸出残渣の酸化浸出挙動を理解するために、A 試料の酸浸出残渣を用いて NaCl を含む HNO₃ 水溶液中における浸出挙動の測定を行った。

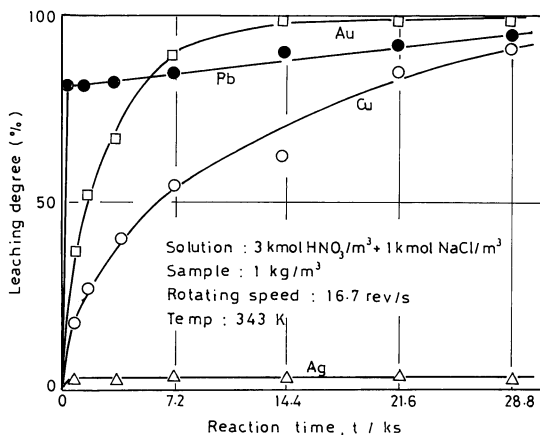


Fig. 5 Typical oxidative leaching curves for the acid leaching residue sample A in the nitric acid solution containing sodium chloride.

Fig. 5 は NaCl を含む HNO₃ 水溶液中における A 試料からの各成分の溶出率-時間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、浸出初期における Au 成分の溶出率の増加割合は極めて大きく、時間の経過に伴ってその割合は減少傾向を示すが、処理時間 14.4 ks ではほぼ 100% の溶出率を示す。一方、Cu 成分の溶出率も時間の経過に伴って増大し、28.8 ks の処理時間でその溶出率は約 95% に達する。

また、Pb 成分は比較的易溶性で浸出開始直後に溶出率はおよそ 85% に達し、その後は時間の経過に伴ってゆるやかに増大する。しかし、浸出残渣からの Ag 成分の溶出率は極めて小さく、さらに浸出時間に対する依存性は見られず、Ag 成分はほとんどが浸出残渣に残留するので別途処理が可能である。

一方、貴金属成分は前述したように、可溶性クロロ錯イオンを生成して溶解すると思われる HCl 溶液や酸化性の HNO₃ 水溶液を用いた酸浸出実験においては、Au などの貴金属成分の溶出が全く見られなかったのに対して、NaCl を含む HNO₃ 溶液ではクロロ錯イオンを生成して大部分の Au 成分が酸化浸出したものと考えられ、この傾向は熱力学的な検討結果と対応する。

次に、NaCl を含む HNO₃ 水溶液中における酸浸出残渣の浸出挙動に対する各因子の影響を定量的に検討するために、浸出時間 7.2 ks における各成分の溶出率をパラメータにして評価した。

Fig. 6 は各成分の溶出率に対する HNO₃ 濃度の影響を示したものである。HNO₃ 濃度が 2 kmol/m³ 以下の範囲では Au 成分の溶出率が HNO₃ 濃度の増加に伴って増大するのに対して、高濃度領域では溶出率の増加割合が低下するが、5 kmol/m³ HNO₃ 溶液ではその溶出率が 90% に達する。また、Pb 成分の溶出率も比較的大きく、その値は HNO₃ 濃度に対する依存性を示さない。一方、Cu 成分の

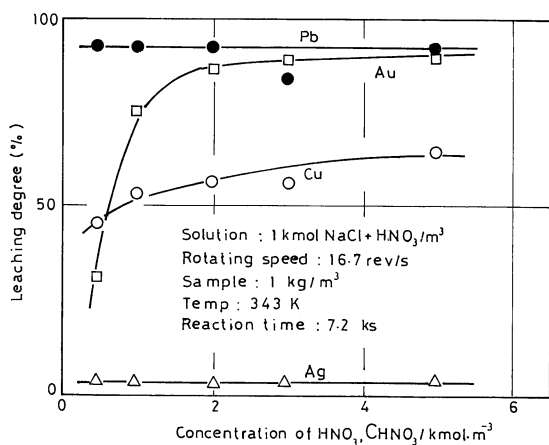


Fig. 6 Effect of the concentration of nitric acid on the oxidative leaching rates of various components for the acid leach residue sample A.

溶出率はそれ程大きくない上に、HNO₃ 濃度に対する依存性はほとんど見られない。しかし、測定した HNO₃ 濃度範囲では Ag 成分の溶出率は極めて小さく、大部分の Ag 成分は化合物として浸出残渣に残留したものと考えられる。

Fig. 7 は各成分の溶出率に対する NaCl 濃度の影響を示したものである。図から明らかなように、Cu および Pb 成分の溶出率は共に NaCl 濃度に対する依存性を示さず、その値はほぼ一定である。また、Au 成分の場合 NaCl 濃度が 2 kmol/m³ 以下の領域では、溶出率が NaCl 濃度の増加に伴って増大し、さらに高 NaCl 濃度範囲ではほぼ完全に溶解し、その溶出率は 100% に達する。一方、Ag 成分の溶出量は極めて小さく、その溶出率は NaCl 濃度の増加に伴ってわずかに増大する傾向を示すが、2 kmol/m³ NaCl の条件でもその値は 10% 未満である。

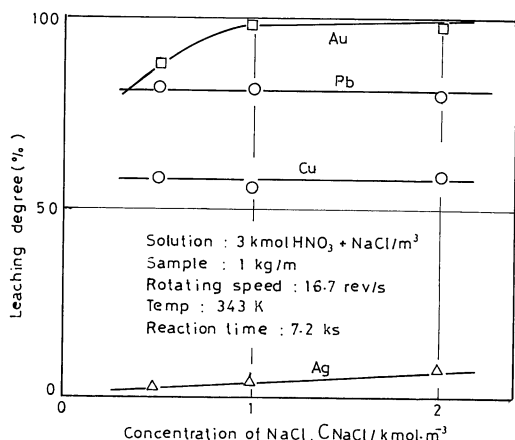


Fig. 7 Effect of the concentration of sodium chloride on the oxidative leaching rates of various components for the acid leach residue sample A.

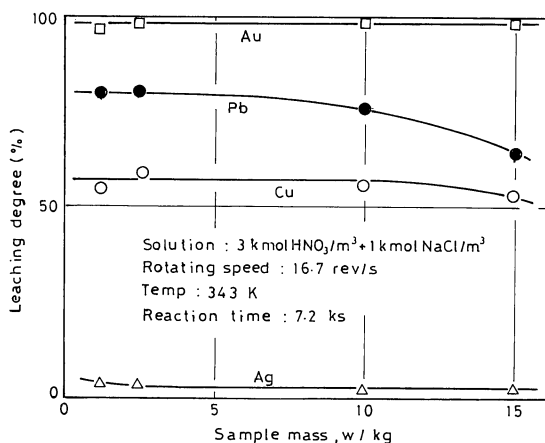


Fig. 8 Effect of sample mass on the oxidative leaching rates of various components for the acid leach residue sample A.

Fig. 8 は各成分の溶出率に対する試料質量の影響を示したものである。試料質量が 10 kg 以下の範囲では、溶出した各成分の溶出率は試料質量の変化に対する依存性を示さずほぼ一定であり、浸出残渣からの各成分の溶出量が試料質量の増加に伴って増大することを示している。しかし、試料質量が 10 kg 以上の領域では、Pb および Cu 成分の溶出率は試料質量の増加に伴ってわずかに減少する傾向を示す。従って、本実験の範囲内における最適固/液比は 10 kg/m³ 程度と考えられる。

Fig. 9 は Au および Cu 成分の見掛けの初期浸出速度定数に対する温度の影響を示したものである。見掛けの速度定数は溶出率-時間曲線の初期勾配から算出したが、Au および Cu 成分の見掛けの活性化エネルギー値はそれぞれ 22.7 kJ/mol および 20.3 kJ/mol と低く、酸化浸出反応の温度依存性は比較的小さいものと考えられる。

上述した NaCl を含む HNO₃ 水溶液中における銅アノードスライムの酸浸出残渣の浸出挙動に対する各因子の影響

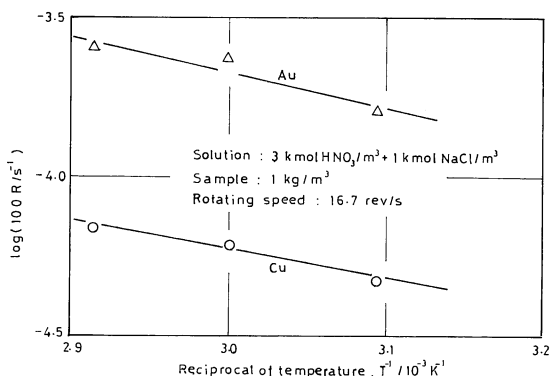


Fig. 9 Effect of the temperature on the apparent rate constants of Cu and Au for the acid leach residue sample A.

を検討した結果をもとに、最適浸出条件を整理すると以下のように要約できる。

HNO₃ 濃度ならびに NaCl 濃度はそれぞれ 2 kmol/m³ および 1 kmol/m³ であり、また、固/液比は 10 kg/m³ 程度である。

次に、酸化浸出残渣中の反応生成物の化学量論的検討ならびに形態を確認するために、A および B 試料の 2 種類を用いて浸出実験を行い、浸出残渣の化学分析および X 線回折を行った。しかし、B 試料は酸浸出の予備処理を行っていない。

Table 3 は酸化浸出後の浸出残渣の化学組成を示したものであるが、試料の差異にかかわらず主成分は Ag でその含有率は A 試料では 37 mass%、B 試料は 56.8 mass% である。また、その他の微量成分として Cu, Pb および Se などが含まれている。従って、スライム残渣中には Ag 成分が残留し、他の貴金属成分および卑金属成分はクロロ錯イオンを生成して溶出するので、Ag 成分の別途処理が可能である。

Table 3 Material balance in oxidative leaching products of Cu-anode slime.

[Solution: 5 kmol/m³ HNO₃+1 kmol/m³ NaCl, Rotating speed: 16.7 rev/s, Sample: 8 kg/m³, Temp.: 343 K, Reaction time: 36 ks]

Samples	Elements	Cu	Pb	Au	Ag	Pt	Pd	Se	Te	As	Sb
A	dissolved (%)	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	—	bal.	bal.	0	0
	residue (%)	1.8	0.97	0	37	0	—	0.04	0.01	0	0
B	dissolved (%)	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	—	—	—
	residue (%)	0.27	0.80	0	56.8	0	0.005	0.80	—	—	—

— : not measured, bal.: balance.

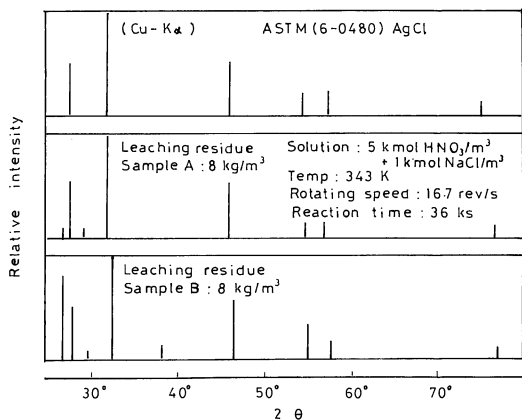


Fig. 10 X-ray diffraction patterns for the oxidative leach residue samples.

Fig. 10は浸出残渣の X 線回折結果を示したものであるが、2 種類の残渣試料の回折線はほぼ同一で、AgCl の回折線と良く対応し、残渣の主成分は AgCl である事が判明した。この傾向は NaCl を含む HNO₃ 水溶液中における銅アノードスライムの浸出反応に関する熱力学的検討結果と対応する。

V. 結 論

銅アノードスライムの酸浸出ならびに NaCl を含む HNO₃ 水溶液中における酸化浸出挙動について、熱力学的観点からの考察および実験研究の立場から考察した。主要な結果を要約すると次の通りである。

(1) 酸浸出法の適用による銅アノードスライムの予備処理は有効で、Au, Ag および Pt などの貴金属成分は酸浸出残渣中に富化される。しかし、Cu や Pb などの卑金属成分は酸性溶液中で容易に溶解し、この傾向は熱力学的考察結果と一致する。

(2) NaCl を含む HNO₃ 水溶液中における酸浸出した残渣からの各成分の酸化浸出速度は NaCl および HNO₃ 濃度の増加に伴って増大する。また、Au, Pt および Pd などの貴金属成分は可溶性クロロ錯イオンを生成して溶解するのに対して、Ag 成分は AgCl として浸出残渣に残留する。従って、他の処理法によって浸出残渣から Ag 成分を回収する事が可能である。

(3) 酸化浸出挙動におよぼす各因子の影響に関する検討結果から、浸出の最適条件は以下のように要約できる。浸出液中の NaCl および HNO₃ 濃度はそれぞれ 1 kmol/m³ および 2 kmol/m³ であり、固/液比は 10 kg/m³ である。

文 献

- (1) B. H. Morrison: Extr. Metall., 85(1985), 249.
- (2) S. Tataru: Revue Roumaine de Chimie., 13(1968), 891.
- (3) T. Groeneward: J. Appl. Electrochem., 5(1975), 7.
- (4) T. Groeneward: Hydrometallurgy, 1(1976), 277.
- (5) C. K. Chen, T. N. Lung and C. C. Wan: Hydrometallurgy, 5(1980), 207.
- (6) 後藤佐吉, 小川 修, 朝倉岩三: 日本鉱業会春期講演要旨集, (1982), 299.
- (7) 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.
- (8) R. G. Sandberg and T. L. Hüiatt: J. Metals, June (1986), 18.
- (9) D. Zipperian, S. Raghavan and P. Wilson: Hydrometallurgy, 19(1988), 361.
- (10) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution, Pergamon Press, (1966), 546.
- (11) G. Senanayake and D. M. Muir: Met. Transaction B, 19B (1988), 37.
- (12) W. M. Latimer: Oxidation Potentials, 2nd Ed., Prentice-Hall, (1952), 183.