

塩化物溶液による銅の一価電解精製

Copper Refining by Monovalent Electrolysis in Chloride Solution

増子 昇*・渋田 大介*・鈴木 鉄也*

Noboru MASUKO・Daisuke SHIBUTA and Tetsuya SUZUKI

1. ま え が き

現在湿式製錬技術の発展に解決を要求されているさまざまな問題に応えるためには非硫酸溶液の利用を積極的に考えなければならない。われわれは特に「塩化物溶液を用いた湿式製錬システムの確立」を大きな研究課題の一つとしてとりあげている¹⁾

ここでは手始めに塩化物溶液による銅の一価電解精製について、現在蓄積されている基礎化学データを利用して製錬化学的背景を論ずると共に、粗銅中の銀のスライムとしての除去についての実験結果を報告する。

一価銅塩を利用する電解精製法は現行の硫酸浴による二価塩の電解に比べて同一電流量で二倍の量が処理できる点で省エネルギー技術として原理的に大きな魅力をもつものである。古くThompson²⁾ 亀山ら^{3), 4)}によって研究され電解条件などに関してはすでに充分のデータがある。最大の欠点とされてきた銀の分離に関して新しい方法を検討すると共に、本法の今後の発展のために製錬化学上の特徴を明らかにすることが本報告の目的である。

2. 一価電解精製法の化学

一般に水溶液中では銅は二価の塩が安定であるが、塩化物溶液中では塩化物イオンとの錯化によって一価状態が安定になる。図1に $pCl(≡ -\log[Cl^-])$ と平衡電位(標準水素電極基準の電位: Eh)の関数として関与する物質の安定域を示した。溶液相濃度は $10^{-2}(\text{mol}/\text{kg H}_2\text{O})$ とした。使用した熱力学的データは Cu^{2+} 、 Ag^+ に関してはPourbaix⁵⁾ その他の錯イオンについてはSillén⁶⁾より引用した。図1では pCl 大、すなわち遊離塩化物イオン濃度の低い所では二価イオンが安定であるが、塩化物イオン濃度が高くなるにつれて一価の難溶性塩(CuCl)が安定となり、更に pCl 小となると CuCl_2^- 、 CuCl_3^{2-} のような錯陰イオンとしての溶解がおこることが示されている。

塩化銀(AgCl)も難溶性塩として知られているが pCl 小、すなわち遊離塩化物濃度大なる溶液中には

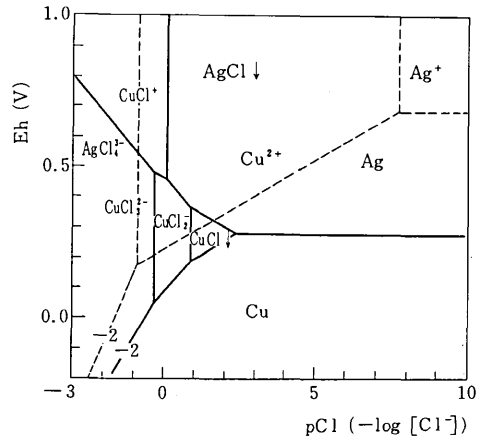


図1 塩化物イオンによる一価銅の安定値 (pH=0.25°C)

—Cu系

-----Ag系

溶液相濃度: $10^{-2}\text{mol}/\text{kg H}_2\text{O}$

AgCl_2^- のような錯陰イオンとして溶解する。このため図1に点線で示すように銀の析出電位は大巾に減少して銅のそれに近くなる。

銅および銀の難溶塩と平衡する溶液中の活量を pCl の関数として表わすと図2のようになる。 pCl が-1から0の間では銀の溶解度は大巾に変化する。すべての銀を AgCl の形でスライム中に分離することは困難である。ピスマスは硫酸浴の場合には BiOCl としてスライム分離が行われているが塩化物浴では BiCl_3^- としての溶解がおこる。しかし析出電位も下るので分離可能である。鉛も一部溶液に入るが析出電位が低く分離可能である。他に金、テルル、セレン、ニッケル、亜鉛、鉄なども分離可能である。一価電解精製は廃棄物のリサイクル技術としては大いに可能性があるが、銀の分離に関しては問題が残る。

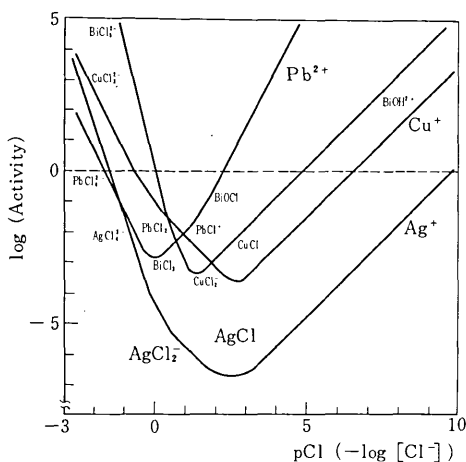


図2 難溶塩の溶解平衡図 (pH=0, 25°C)

3. 実験方法および結果

化学ポテンシャル状態図による熱力学的考察で問題の残った銀の除去に関して実験的に検討した。塩化物溶液中への粗銅のアノード溶解挙動を調べると共に、テルルおよびセレンを少量加えたアノードによって銀をテルル化物、セレン化合物としてスライム除去することを試みた。

試料としては電気銅、粗銅、Cu-Ag-Se合金、Cu-Ag-Te合金、Ag₂Se、Ag₂Te、Cu₂Se、Cu₂Te、CuAgSe、を用いた。これらの試料は内径13mmの石英管中に真空封入後、約1,250°Cで6時間加熱し、時々振とうさせて溶製した。X線で同定を行った後、円板状(10mmφ×5mm)に切り出し、樹脂に埋込んで電極とした。図3に示すような実験装置によって定電位アノード分極曲線を求め溶解挙動を調べた。

本実験装置の特徴は空気酸化を極力避けるため図3に示すように電解液の作成を含めすべて密閉式電解槽で行った点にある。電解液は、調整槽①に溶解液(NaCl 4mol/kg H₂O, HCl 0.5 mol/kg H₂O)を、槽②に塩化第一銅塩と金属銅片をまず入れ、脱酸素を行った窒素ガスで溶存酸素を除去し雰囲気置換したのち溶解液を槽②に移し、CuClを溶解させて作製した。銅片は液を完全に一価の状態に保つためのものである。このように調整した電解液を電解槽③に導き、定電位電解法によるアノード分極測定を直ちに行った。

銅、銀のアノード分極測定の結果を図4に示す。硫酸浴での測定結果を破線で示した。銅と銀の溶解の始

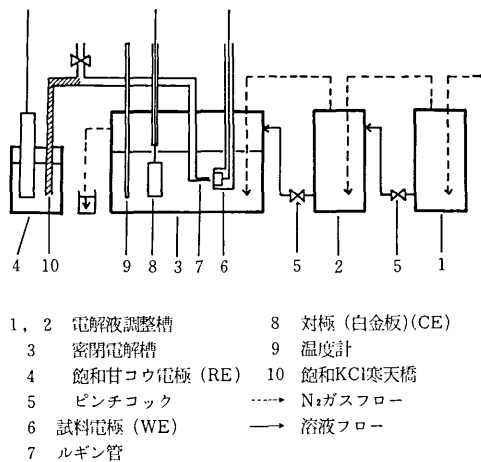


図3 実験装置

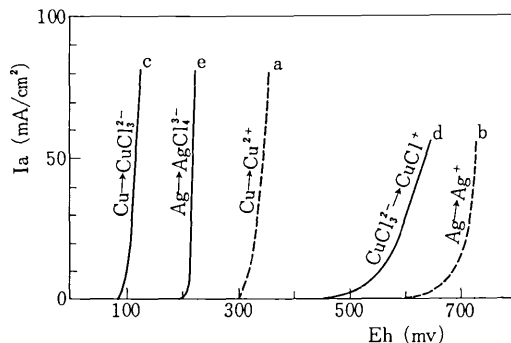


図4 Cu, Agのアノード分極曲線
走査速度: 120sec/v 浴温: 27°C
電解液組成

硫酸塩浴	{	CuSO ₄ : 0.85mol/kg H ₂ O
		H ₂ SO ₄ : 1.1mol/kg H ₂ O
塩化物浴	{	CuCl: 1 mol/kg H ₂ O
		NaCl: 4 mol/kg H ₂ O
		HCl: 0.5 mol/kg H ₂ O

まる電位は硫酸浴で300mVの差があったものが、塩化物浴ではたかだか100mVに縮まってしまっている。銅のアノード溶解の電位はaからcへ変化し約200 mV低下している。dは一価イオンから二価イオンへの酸化を白金アノードで測定した結果でありこのaとdとの間が一価銅の安定な領域となる。これは図1の電位-pC図に示される領域と良く一致している。図5は各種テルル化合物、セレン化合物のアノード分極曲線の測定結果である。Cu₂TeはAgの溶解電位より低い電

研究速報

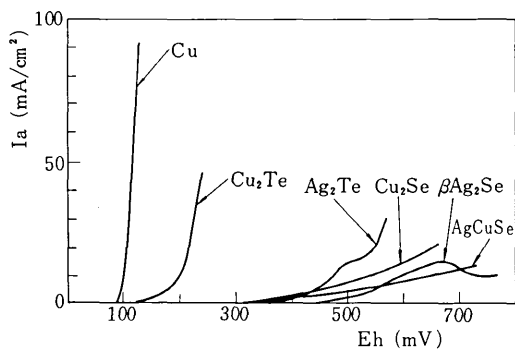


図5 塩化物浴における化合物のアノード分極曲線
 電解液組成: CuCl 1 mol/kg H₂O
 NaCl 4 mol/kg H₂O
 HCl 0.5 mol/kg H₂O
 走査速度: 120sec/v
 温 浴: 27°C

位ですでに溶解を始める。電解液の二価への酸化が起こる前に、Ag₂Te, Cu₂Se, Ag₂Se, などの溶解が始まる。これは逆に二価銅イオンの存在で浸出されることを意味する。

次に、Cu-Ag-Se, Cu-Ag-Teの各種合金についてスライムの生成を調べた。これらの試料をEh=0.12Vに定電位保持して電解を行い、アノード表面に生成付着したスライムをX線回折で調べた。その結果を図6に示す。銀の含有量が高いと金属銀がスライム中に含まれる。Ag-Te系アノードではCu₂Teの存在はなく、テルルはAg₂Te, 金属として存在する。Ag, Teの含有量の少ない試料に関しては、スライム中の化合物が無定形となるためか、テルル化合物の存在を確認することができなかった。Ag-Se系では一部Cu₂Seが認められるが、β-Ag₂Se, CuAgSeもスライム中に存在する。このようにテルルおよびセレン添加のアノードは銀のスライム化が期待できる。少なくとも銅アノード中にAg₂Te, β-Ag₂Se, CuAgSe, などの化合物の形で固定された銀はアノードから溶出ししない。

図7は現行硫酸浴中でのセレン化合物、テルル化合物のアノード分極曲線である。硫酸浴に比べて塩化物浴では全般にアノード溶解の始まる電位の値が低下している。しかしながら金属銅溶解の電位との相対的な関係ではあまり変化はない。図7と同様の測定はすでに梅津ら⁷⁾が行っている。

4. 考 察

粗銅中のセレン、テルルはCu₂Se, Cu₂Teの形で存在し、Ag₂Se, Ag₂Teは存在しないことが浅野ら⁸⁾に

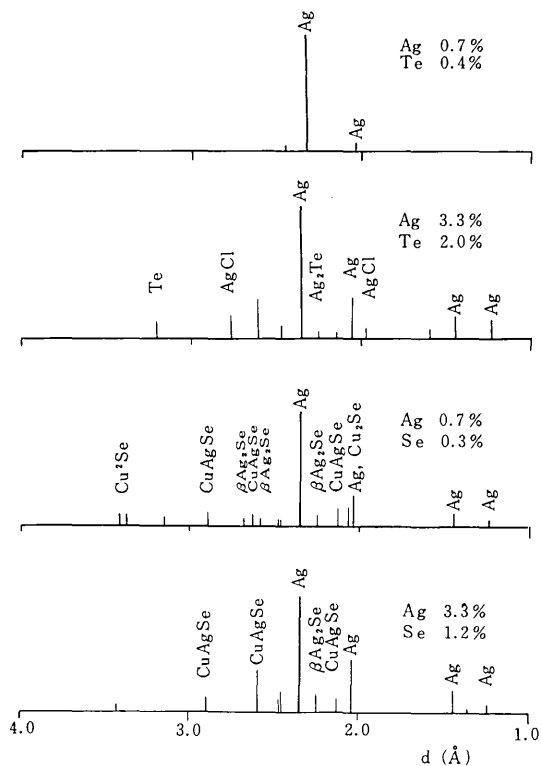


図6 スライムX線回折図 (Co-Kα線)

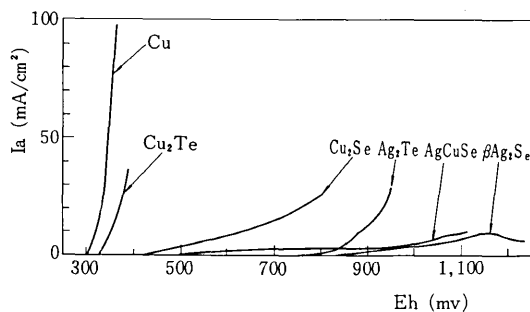
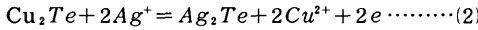
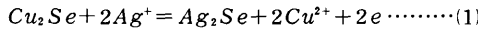


図7 硫酸浴におけるアノード分極曲線
 電解液組成: CuSO₄ 0.85mol/kg H₂O
 H₂SO₄ 1.1 mol/kg H₂O
 浴温: 30°C 走査速度: 120sec/v

よって報告されている。一方アノードスライム中にはAg₂Se, Ag₂Teの形の化合物が存在する^{7), 8)}これは銀のスライム化がアノード溶解時に起こることを意味する。このスライム化の反応は硫酸銅溶液に関しては次の式のようなになる。



Ag⁺はCu-Ag固溶体から溶出したアノード近傍でのAg⁺を考慮しており、これは再び金属銀に還元されるか、(1)、(2)式によってスライム化されることになる。セレン化物、テルル化物の化学ポテンシャル値についてはBuketovら⁹⁾の値を用いる。図8は(1)、(2)式を含む

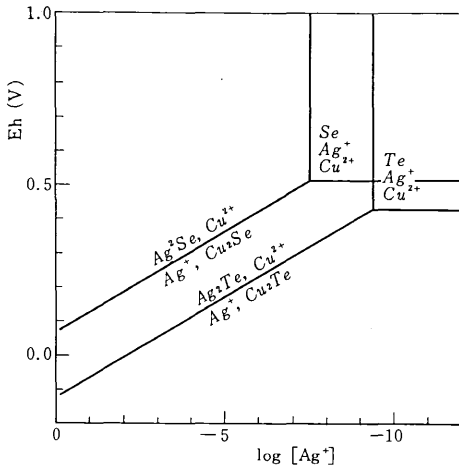
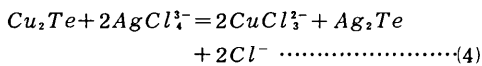
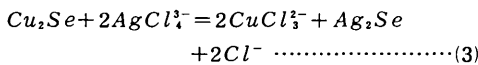


図8 硫酸浴における銀のスライム化反応([Cu²⁺]=1)

平衡図であり、Cu₂Se、Ag₂Seの二固相共存条件ではCu(II)とAg(I)のイオン活量比が電位によって決まることを表わす。硫酸銅浴でのCu(II)のイオン活量を[Cu²⁺]=1とし、Ag⁺のセレン化物、テルル化物による沈殿限界を考えた場合、アノード溶解電位Eh=0.3Vにおいてはセレン化合物として10^{-3.9}、テルル化合物として10^{-7.2}の値となる。この置換反応は電位が上るほどCu(I)の活量が減少するため有利となる。

硫酸銅浴でのAg₂Se、Ag₂Teの生成は銅が2価イオンで溶解するため好都合であったが塩化物浴の場合酸化を伴わず単なる置換反応となるため銀の除去限界は必ずしも低くはならない。



それぞれの置換反応における2固相共存条件はpClの関数となり、図9の平衡線で示される。この図によると銀のスライム化反応では、セレン化物は有効でなく、テルル化物としてpCl=-0.7の条件下で10^{-3.7}

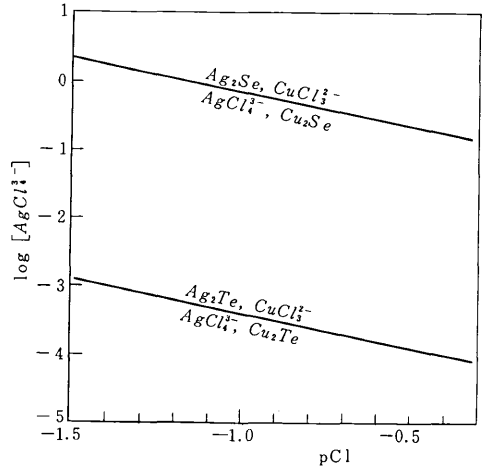


図9 塩化物浴における銀の除去限界([CuCl₃⁻]=1)

まで減少できることが示された。一方図6の結果ではスライム中にAg₂Te、Ag₂Se共に見出された。また一部CuAgSeの形の化合物にもなって存在する。これは熱力学データの妥当性を含めて検討すべき余地がある。Ag₂Seに関しては熱力学的予測と必ずしも一致しないが、実験結果ではセレン、テルルによるスライム化で銀の分離を行うことの可能性が示された。

最後に、実験試料を提供された三菱金属株式会社に感謝します。また研究費の一部を日本鉱業振興会試験研究助成金によったことを付記して謝意を表します。

(1976年2月28日受理)

参考文献

- 1) 増子：昭和50年度秋季大会分科研究会資料L-1 (1975).
- 2) Thompson, Hamilton: Trans. Am. Electrochem. Soc., 17 (1910) 287.
- 3) 亀山, 野田：工業化学雑誌, (1927) 773~780, (1928) 343~349, (1928) 754~760, (1928) 760~765, (1929) 24~29, (1930) 327~333.
- 4) 亀山直人：電気化学の理論及び応用 中巻 (第6編) 256 (1953) 丸善.
- 5) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria, (1966) Pergamon Press.
- 6) L. G. Sillén: Stability Constants.. S. P. No. 17 (1964), S. P. No. 25 Supplement No. 1 (1971).
- 7) 梅津, 鈴木：日本鉱業会誌, 80 (1964) 501, 82 (1966) 445.
- 8) 浅野, 和瀬：日本鉱業会誌, 87 (1971) 485, 87 (1971) 767.
- 9) E. A. Buketov, M. Z. Ugorets and A. S. Pashinkin : Zhur. neorg. Khim, 9 (1964) 526.