



銅電解アノードスライムからの高濃度塩酸および過酸化水素を用いた金の選択浸出*

三宅正男¹ 石井俊匡²
山上慶² 平藤哲司³

Selective Leaching of Gold from Copper Anode Slime Using Concentrated Hydrochloric Acid and Hydrogen Peroxide

by Masao MIYAKE^{a*}, Toshimasa ISHII^a, Kei YAMAGAMI^a and Tetsuji HIRATO^a

a. Graduate School of Energy Science, Kyoto University

(*Corresponding author, E-mail: miyake.masao.4e@kyoto-u.ac.jp)

Leaching of copper anode slime using hydrochloric acid (HCl) and hydrogen peroxide (H₂O₂) is performed to recover Au. It is imperative to reduce the amount of the costly oxidizing agent, H₂O₂, used in this leaching. In conventional conditions, the Se contained in the slime is oxidized and dissolved by the leachant as well as Au. If Au alone can be selectively leached, it should reduce the use of H₂O₂. The calculation of equilibrium potentials showed that when the concentration of HCl is high, it is possible for Au to be selectively leached, while the dissolution of Se is suppressed. The selective leaching of Au was demonstrated by experiments using 8 mol L⁻¹ and 12 mol L⁻¹ HCl solutions with various amounts of added H₂O₂. In the selective leaching, the increase in the leaching rate of Au with increasing amounts of H₂O₂ diminished after the leaching rate reached 80%. This may be because Au remained inside the Se particles, and the contact between Au and the leachant was physically inhibited by the Se layer encompassing the Au atoms. However, a leaching rate of Au of greater than 95% was achieved, even when the leaching rate of Se was less than 30%. From these results, it was confirmed that the use of H₂O₂ can be reduced by the selective leaching of Au compared to the cases in which all Se in the slime is dissolved.

KEY WORDS: Selective Leaching, Precious Metal, Hydrogen Peroxide, Anode Slime

1. 緒 言

金 (Au) の多くが、銅の電解精錬で生成するアノードスライムから回収され、生産されている。かつては、乾式処理と電解精錬を組み合わせ、スライムから Se, Pb, Sb, Bi, Te などを分離した後、最終段階で Au を回収するプロセスが採用されていた。しかし、このプロセスでは、Au の回収までにかかる期間が長くなる等の問題がある¹⁻⁴⁾。このため、現在では、多くの事業所において、スライム処理の初期段階で Au を浸出し、浸出液から溶媒抽出法等を用いて Au を分離・回収する湿式プロセス^{1, 2)}が採用されている³⁻⁵⁾。

浸出処理では、Au に対する錯化剤と酸化剤を含む水溶液が浸出液として用いられる。その組み合わせには様々な選択肢^{1, 5, 6)}があり、塩素ガスを用いる方法^{4, 7)}も国内において採用されているが、塩酸と過酸化水素を用いる方法が一般的である⁴⁾。

塩酸と過酸化水素を用いた浸出において、酸化剤の過酸化水素は高価であるため、その使用量を削減することが求められている³⁾。これまでに報告されている浸出条件では、Au の浸出と同時に、スライムに含まれる Au 以外の元素も過酸化水素によって酸化させている^{3, 8)}。しかし、スライムには、Se が Au に比べて大量に含まれており、その全てが過酸化水素と反応すると、

Au の酸化溶解に必要な量の数十倍以上の過酸化水素を消費する計算となる。したがって、Se を溶解させず、Au のみを選択的に浸出させることができれば、過酸化水素の使用量を大幅に削減できると考えられる。

後に詳述するように、Au および Se の溶解電位を塩酸濃度の関数として計算すると、塩酸濃度が高い場合には、Se の溶解電位が Au の溶解電位を上回ることがわかる。したがって、高濃度の塩酸を用い、過酸化水素の添加量によって浸出液の酸化力を適切に制御できれば、Se を溶解させず、Au だけを浸出させることができると考えられる。

本研究では、熱力学的考察を基に、高濃度の塩酸を用いた浸出実験を行い、Au の選択浸出とそれによる過酸化水素使用量の削減の可能性を明らかにすることを目的とする。過酸化水素の添加量および添加方法を変えて浸出実験を行い、選択浸出における Au の浸出挙動を明らかにするとともに、最適な浸出条件の検討を行なった。

2. 実 験 方 法

浸出実験には、三菱マテリアル株式会社から提供された脱銅処理後の銅電解アノードスライムを用いた。重量約 1 kg のスライムを粒径約 1 mm 以下の粉末状に粉碎し、十分に混合することで、均質化した。ここからスライム粉末を 7.5 g ずつ取り出し、浸出実験に用いた。スライムの組成を、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) 装置 (エスアイアイ・ナノテクノロジー, SPS7800) を用いて測定した。ICP-AES 用の試料は、50 ml の王水に 0.01 g のスライムを完全に溶解させた後、1 mol L⁻¹ の塩酸で希釈す

*2019 年 6 月 27 日受付 2019 年 9 月 22 日受理

1. 正会員 京都大学大学院エネルギー科学研究科 准教授

2. 京都大学大学院エネルギー科学研究科

3. 正会員 京都大学大学院エネルギー科学研究科 教授

[著者連絡先] E-mail: miyake.masao.4e@kyoto-u.ac.jp

キーワード: 選択浸出, 貴金属, 過酸化水素, アノードスライム

Table 1 Composition of the slime used in this study before leaching.

Element	Content (wt.%)
Au	1.67
Ag	14.0
Se	16.0
Pb	33.5

ることで調製した。スライムに含まれる相の同定を、Cu-K α 線を用いた X 線回折 (XRD) 測定により行った。走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立ハイテクノロジーズ, S-3500) と電子線マイクロアナライザー (EDX; Oxford Instruments, INCAxact) を用いて、スライム粒子の形状観察と組成分析を行なった。

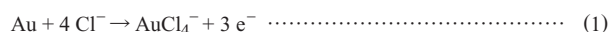
浸出時の酸化剤として、20 wt.% に希釈した H₂O₂ 水溶液 (和光純薬工業, 30.0 ~ 35.5%) を使用した。H₂O₂ 水溶液は、過マンガン酸カリウムによる滴定で濃度を確認した後、浸出に用いた。

浸出は、蓋付きのガラス容器 (京都電子工業株式会社, 密閉セルユニット SCU-118) を反応容器に用いて行なった。塩酸 50 mL に、7.5 g のスライムを投入し、直後に H₂O₂ 水溶液を所定量 (最大 4 mL) 添加して浸出を開始した。ホットプレート付きマグネチックスターラーにより、浸出液の温度を 60 °C で一定に維持するとともに、スライムが十分に分散するよう攪拌を行なった。反応中の浸出液の酸化還元電位 (ORP) を、白金電極 (京都電子工業株式会社, 複合白金電極 C-272) により測定した。本論文に記載の電位は、標準水素電極基準に換算された値である。所定時間の反応後、浸出液の一部を、フィルターを通してシリンジを用いて採取した。その直後に、吸引ろ過により浸出残渣を回収した。採取した浸出液の Au および Se 濃度を ICP-AES により測定し、浸出率を求めた。また、残渣を王水に溶解して組成分析を行ない、残渣中の Au と Se の存在比を求めた。この値と先に求めた Se 浸出率から、Au の浸出率が導出できる。(Se 浸出率から未浸出の Se の量が求められ、この値と残渣中の Au と Se の存在比から未浸出の Au の量が算出できる。) このようにして求めた Au 浸出率と、浸出液の Au 濃度から求めた Au 浸出率が一致することを確認した。

3. 結果および考察

3・1 熱力学的考察

塩酸と H₂O₂ を用いた浸出では、スライム中の Au は、塩化物錯体 (AuCl₄⁻) を形成して溶解する^{2,8)} (式 1)。



スライムに含まれる Au 以外の主な成分の浸出時の反応については、以下のように推定される。Table 1 に浸出前のスライムに含まれる主な金属元素 (Au, Ag, Se, および Pb) の含有率を記す。Au 含有率は 1.7 wt.% であるのに対して、Ag, Se, Pb の含有率はその 8 ~ 20 倍であった。これら以外の金属元素の含有率は 1 wt.% 未満であった。XRD パターン (Fig. 1a) から、浸出前のスライム中に、Pb は硫酸塩 (PbSO₄) として、Ag および Se はセレン化物 (Ag₂Se および Ag₃AuSe₂) として存在していることが分かる。Au を含む物質としては、Ag₃AuSe₂ のみが検出された。Fig. 1b に、本研究の浸出での典型的な残渣の XRD パターンを示す。残渣の XRD から、PbCl₂, AgCl, および単体 Se の回折が検出された。したがって、浸出の際、スライム中の PbSO₄ は塩酸に溶解し、飽和濃度を越えた分が PbCl₂ として沈殿したと考えられる (式 2)。また、Ag₂Se および Ag₃AuSe₂ からは、Ag およ

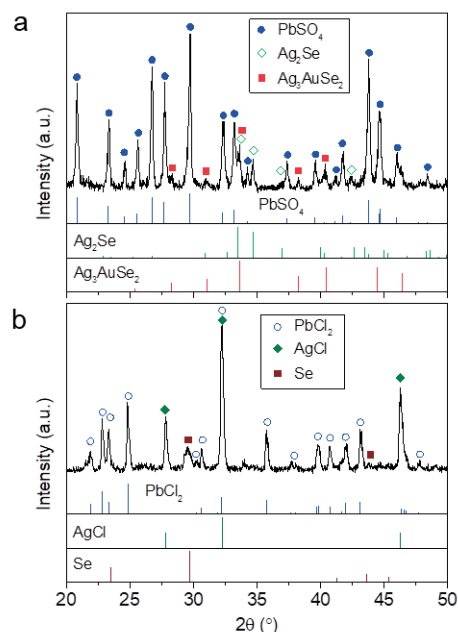
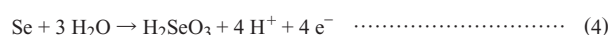
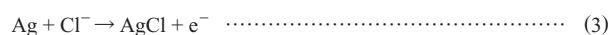
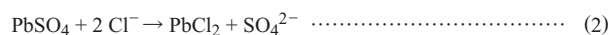
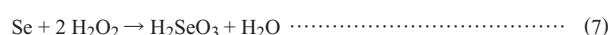
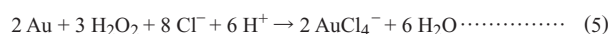


Fig. 1 Typical XRD patterns of slime (a) before and (b) after leaching. The slime was leached by 8 mol L⁻¹ HCl solution with the addition of 0.24 mol L⁻¹ H₂O₂.

び Au が溶出し、単体 Se が生成するとともに、溶出した Ag イオンが AgCl として沈殿したと考えられる。このセレン化物の分解反応において、セレン化物中の Ag は式 3 のように酸化したと見なすことができる。生成した Se はさらに酸化されて溶解する可能性がある。電位-pH 図⁹⁾によれば、Se は強酸性領域において H₂SeO₃ として溶解する (式 4)。Ag₃AuSe₂ 中の Au も、Se とともに Ag₃AuSe₂ から分離した後、浸出液中に酸化溶解すると考えられる。



これらの Pb, Ag, および Se の反応のうち、Pb の反応は、酸化数 +2 を保ったままのアニオン交換反応であり、酸化剤を消費しない。一方、Au の溶解 (式 1) に加えて、Ag の酸化 (AgCl の生成) (式 3) および Se の溶解 (式 4) が、酸化剤 (H₂O₂) を消費する。H₂O₂ による酸化については、H₂O₂ が直接金属を酸化する経路に加えて、H₂O₂ と塩酸との反応によって生成する Cl₂^{10,11)} や、H₂O₂ の自己分解によって生成する O₂¹²⁾ が金属を酸化する経路も考えられる。しかし、いずれの場合も、総括反応は同じであり、以下のように表される。



Au/AuCl₄⁻ 間の平衡反応 (式 1) の標準電極電位 (1.0 V^{13,14)}) と比べて、Ag/AgCl 平衡 (式 3) の標準電極電位 (0.22 V^{13,14)}) は大幅に低い。したがって、浸出液の酸化力が、Au を浸出させるほど高ければ、Ag の酸化が速やかに進行すると考えられる。一方、Se/H₂SeO₃ 平衡 (式 4) の標準電極電位 (0.74 V^{9,14)}) は Au/AuCl₄⁻ の標準電極電位と比較的近いため、条件によっては、Se は溶解

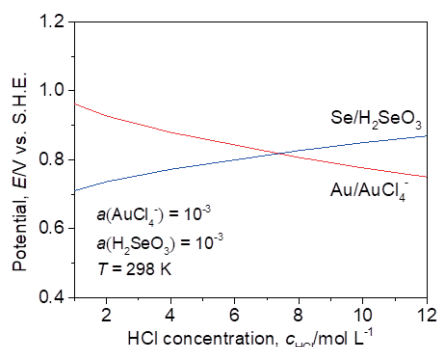


Fig.2 Calculated equilibrium potentials for $\text{Au}/\text{AuCl}_4^-$ and $\text{Se}/\text{H}_2\text{SeO}_3$ as functions of HCl concentration.

せず、Au のみが溶解する可能性がある。

そこで、 $\text{Au}/\text{AuCl}_4^-$ および $\text{Se}/\text{H}_2\text{SeO}_3$ の平衡電位を HCl 濃度の関数として熱力学データ¹³⁻¹⁵⁾ から計算して比較した。ここでは、 AuCl_4^- および H_2SeO_3 の活量を 10^{-3} に設定した。また、 H^+ および Cl^- の活量は HCl の活量と等しいと仮定し、HCl の活量係数の文献値^{15, 16)} を用いて HCl 濃度から算出した。平衡電位の計算結果を Fig. 2 に示す。Au は Cl^- と錯体を形成して溶解するため、Au の平衡電位は HCl 濃度の増大とともに低下する。一方、式 4 が示すように、Se は H^+ 濃度の上昇とともに溶解しにくくなり、Se の平衡電位は HCl 濃度の上昇とともに上昇する。計算結果は、HCl 濃度が約 7 mol L^{-1} より高くなると、Au の平衡電位が Se の平衡電位を下回ることを示している。

これまで、HCl 濃度が 3 mol L^{-1} 以下の条件で、浸出が実施されてきた^{3, 8)}。このような HCl 濃度では、Au の平衡電位は Se

の平衡電位よりも高いため、Au を浸出させようとするとき、同時に Se の溶解も進行するはずである。実際、Au とともに Se が浸出することが報告されている^{3, 8)}。一方、HCl 濃度が 7 mol L^{-1} 以上では、Au の平衡電位は Se の平衡電位よりも低いため、浸出液の ORP を、Au の平衡電位と Se の平衡電位の間に保てば、Se を溶解させず、Au のみを選択的に溶解させられる可能性がある。Se を溶解させることなく、Au を浸出させることができれば、Se の溶解に消費されていた分の H_2O_2 量を削減できると考えられる。

3・2 浸出実験

3・2・1 H_2O_2 を一度に添加する方法での浸出 上記の考察で見出された Au の選択浸出の可能性を検証するため、濃度 8 mol L^{-1} および 12 mol L^{-1} の塩酸を用いて 120 分間の浸出を行った。当初、 H_2O_2 を適宜添加し、ORP を一定値に保った状態で浸出を行なうことを試みたが、 H_2O_2 を添加した際の ORP の挙動が浸出の段階によって大きく異なるため、ORP を再現良く制御することは困難であった。そこで、所定量の H_2O_2 を浸出開始時に一度だけ添加して浸出を行い、その間の ORP を測定する方法で実験を行った。

浸出液の ORP の経時変化を Fig. 3 に示す。HCl 濃度 8 mol L^{-1} および 12 mol L^{-1} のどちらにおいても、 H_2O_2 添加前にスライムが投入されただけの状態では、ORP は約 0.5 V であった。ここに H_2O_2 を添加すると、ORP は H_2O_2 添加量に応じて $0.8 \sim 1.1 \text{ V}$ まで上昇した後、速やかに低下し、 $0.7 \sim 0.84 \text{ V}$ の値に落ち着いた。

H_2O_2 添加から 120 分間反応させて得られた Au および Se の浸出率を Fig. 4 に示す。どちらの HCl 濃度においても、 H_2O_2 添加量が 0.06 mol L^{-1} 以下では、Au および Se のどちらもほとんど浸出しなかった。 H_2O_2 添加量を 0.12 mol L^{-1} まで増加させると、

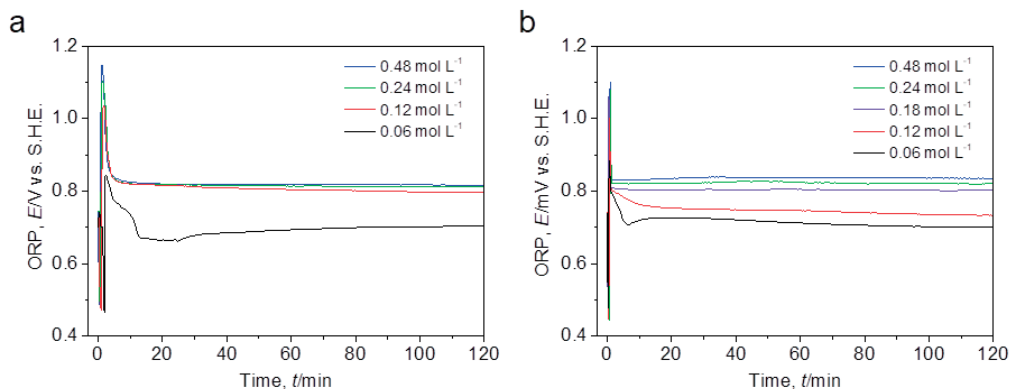


Fig.3 ORP during leaching in (a) 8 mol L^{-1} and (b) 12 mol L^{-1} HCl solutions with a single addition of various amounts of H_2O_2 .

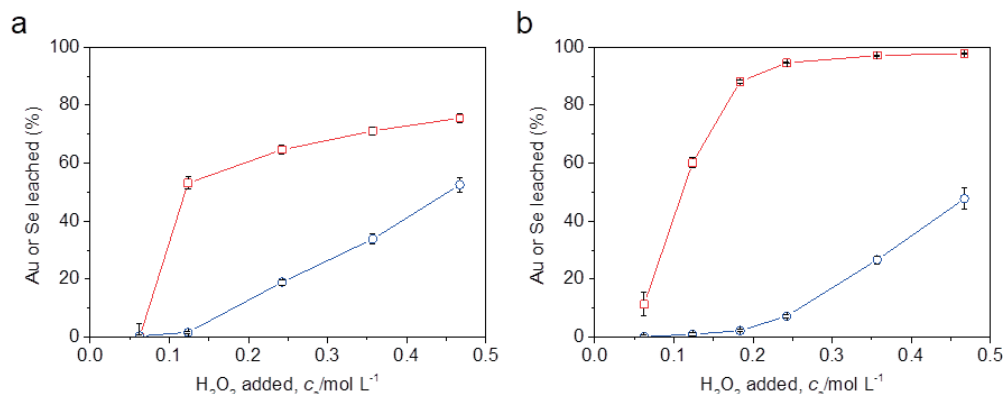


Fig.4 Percentages of Au and Se leached by (a) 8 mol L^{-1} and (b) 12 mol L^{-1} HCl solutions with a single addition of H_2O_2 .

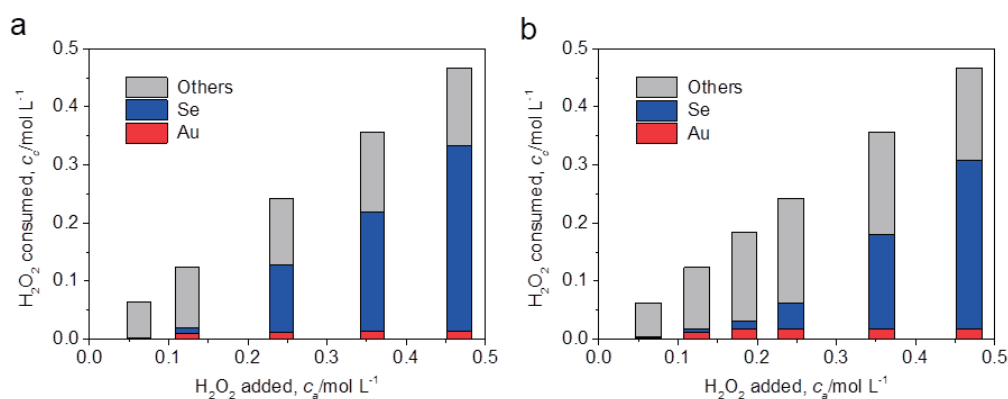


Fig.5 Breakdown of H_2O_2 consumption in leaching using (a) 8 mol L^{-1} and (b) 12 mol L^{-1} HCl solutions with a single addition of H_2O_2 .

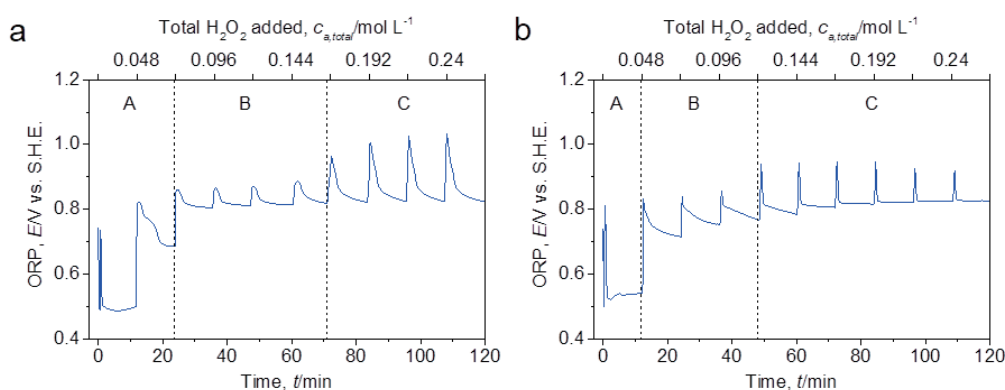


Fig.6 ORP during leaching in (a) 8 mol L^{-1} and (b) 12 mol L^{-1} HCl solutions with a sequential addition of H_2O_2 .

Au だけが約 60% 浸出し、さらに H_2O_2 添加量を増加させると、Au 浸出率が上昇するとともに、Se の浸出率も上昇した。HCl 濃度が 8 mol L^{-1} と 12 mol L^{-1} の場合を比較すると、全ての H_2O_2 添加量において、HCl 濃度 12 mol L^{-1} のときのほうが、Au 浸出率は高く、Se 浸出率は低い結果が得られた。上述のように、反応式 (式 1 および 4) から、塩酸濃度の上昇とともに、Au の溶解は進行しやすく、Se の溶解は進行しにくくなることが予測される。この予想と浸出結果の傾向は一致している。HCl 濃度 12 mol L^{-1} で、 H_2O_2 添加量が $0.18 \sim 0.24 \text{ mol L}^{-1}$ のとき、Au の浸出率は $90 \sim 95\%$ に達する一方で、Se の浸出率は 10% 未満と低い。高濃度の塩酸を用いることで、Se の浸出を抑制しつつ、Au を浸出することが可能であることが明らかとなった。

Au および Se の溶解がそれぞれ式 5 および 7 のように進行するものとし、Au および Se の浸出量から、それぞれの溶解反応に消費された H_2O_2 の量を算出した。計算の結果を Fig. 5 に示す。全ての条件において、Au の溶解に消費された H_2O_2 量は、 H_2O_2 の添加量の 10% 未満であることがわかる。 H_2O_2 添加量の増大とともに、Au の溶解に消費された量の割合が減少する一方で、Se の溶解に消費された量の割合が増大した。従来の浸出のように、Au とともに Se を完全に浸出させれば、 H_2O_2 は Au の溶解に 0.02 mol L^{-1} 必要なのに対して、Se の溶解に 0.61 mol L^{-1} 消費される計算になる。Se の溶解を抑制し、Au を選択的に浸出することが、 H_2O_2 使用量の削減に大きな効果があることが改めて確認できる。

先に述べたように、Ag の酸化 (AgCl の生成) によっても、 H_2O_2 が消費される可能性がある。Ag の酸化は H_2O_2 を含まない塩酸中でも進行するため、Ag の酸化による H_2O_2 の消費量を正確に算出することはできない。しかし、スライムに含まれる Ag

の全てが、式 6 のように H_2O_2 によって酸化されたと仮定すると、Ag の酸化による H_2O_2 消費量は最大で 0.1 mol L^{-1} と見積もられる。Fig. 5 が示すように、どちらの HCl 濃度においても、 H_2O_2 添加量が 0.12 mol L^{-1} 以上では、添加した H_2O_2 量と Au および Se の溶解による H_2O_2 消費量の差は、 0.1 mol L^{-1} より大きい。このことは、添加した H_2O_2 のうち、Au、Se、または Ag の酸化のいずれにも関与しなかった分があることを示している。予備実験において、 H_2O_2 添加から 120 分後には、浸出反応は進行していないことを確認した。このため、酸化剤が 120 分後に未反応のまま残留している可能性は低い。 H_2O_2 と HCl の反応によって生成した $\text{Cl}_2^{10, 11)}$ や、 H_2O_2 の自己分解によって生成した $\text{O}_2^{12)}$ の一部が、気体として系外に逸脱した可能性があり、これが H_2O_2 の損失の原因と考えられる。

3・2・2 H_2O_2 を少量ずつ添加する方法での浸出 上記のように、高濃度の塩酸を用いることで、Au を優先的に浸出できることを確認した。しかし、Fig. 3 が示すように、ORP が H_2O_2 の添加直後に 1.1 V 以上に上昇しており、この時、Se の溶解が進行したと考えられる。 H_2O_2 を少しずつ添加し、ORP の過度な上昇を避ければ、Se の浸出が抑制され、より少ない H_2O_2 量で Au が浸出されることが期待される。上記の実験では、 H_2O_2 を 0.24 mol L^{-1} 程度添加したときに、Au の優先的な浸出が確認された。そこで、この 1/10 の量 (0.024 mol L^{-1}) の H_2O_2 を 12 分おきに浸出液に追加していく方法で浸出を行った。

Fig. 6 に浸出液の ORP の経時変化を示す。ORP は 12 分毎の H_2O_2 の添加直後に上昇し、次に H_2O_2 を添加するまで低下する動きを繰り返した。 H_2O_2 添加直後の ORP の極大値は、 H_2O_2 の添加回数の増大とともに上昇する傾向があった。10 回の H_2O_2

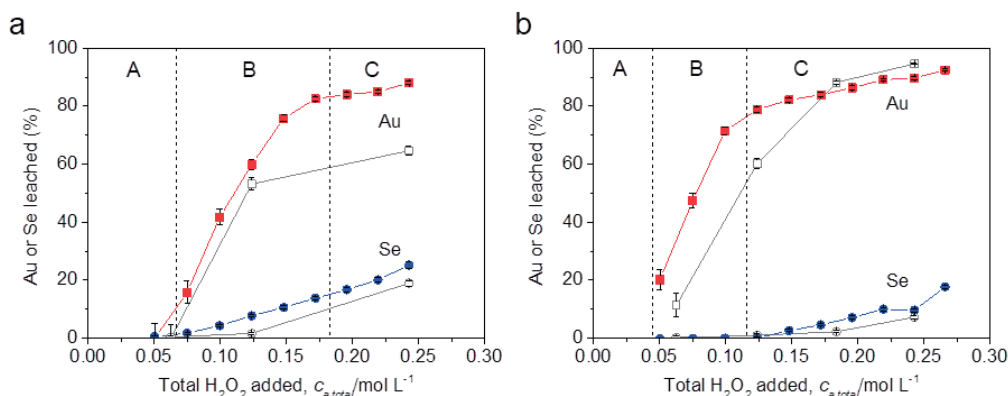


Fig.7 (■, ●) Percentages of Au and Se leached by (a) 8 mol L⁻¹ and (b) 12 mol L⁻¹ HCl solutions with a sequential addition of H₂O₂. (□, ○) Percentages of Au and Se leached with a single addition of H₂O₂.

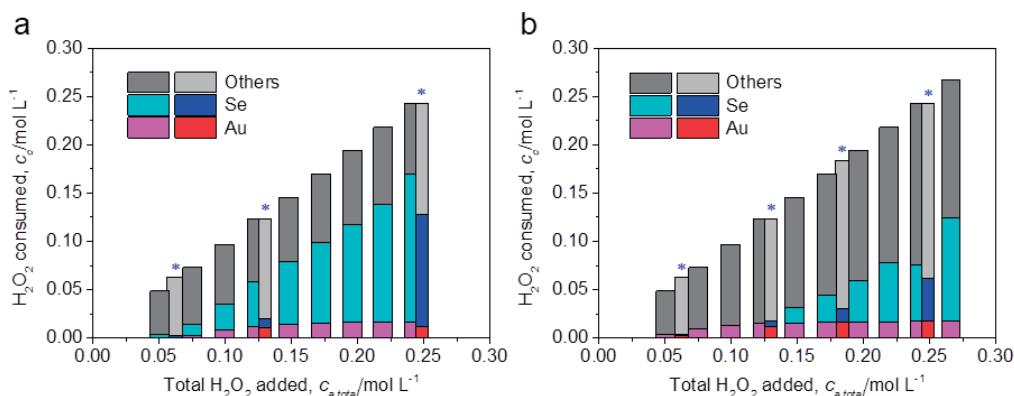


Fig.8 Breakdown of H₂O₂ consumption in leaching using (a) 8 mol L⁻¹ and (b) 12 mol L⁻¹ HCl solutions with a sequential addition of H₂O₂. The bars indicated by * show the data in the cases of single addition of H₂O₂.

の添加により、添加量の合計が 0.24 mol L⁻¹ に達した時点での ORP の極大値は、1.04 V 以下であり、同量の H₂O₂ を一度に添加した場合と比べて ORP の最高値は低くなることが確認された。

H₂O₂ の添加を繰り返すと、ORP の極大値が、それ以前の添加時に比べて大幅に上昇する時があり、浸出液内での反応に変化があったことが伺われる。そこで、Fig. 6 に示すように、ORP の挙動に顕著な変化が見られた時点を境に、浸出段階を A, B, C の 3 つに分類する。

H₂O₂ の各添加時点から 12 分後の浸出率を測定し、浸出率の推移を調べた (Fig. 7)。A の段階では、Au および Se のどちらの浸出も見られなかった。B の段階では、Au の浸出率が H₂O₂ の添加ごとに順調に増大し、Au の浸出率は約 80% に達した。さらに H₂O₂ 添加回数を増やし、C の段階に入っても、Au の浸出率は増大し続けるものの、その上昇率は B の段階に比べて大幅に鈍化した。Se の浸出率は、HCl 濃度 8 mol L⁻¹ では、B の段階から H₂O₂ の添加回数の増大とともに上昇したが、HCl 濃度 12 mol L⁻¹ では、C の段階に入ってから、上昇が開始した。

ORP の変化 (Fig. 6) と浸出率の推移 (Fig. 7) を比較すると、A, B, C の各段階における浸出挙動の変化は、以下のように説明できる。最初の数回の H₂O₂ 添加時、すなわち、A の段階では、ORP が Au や Se の溶解電位を上回らず、Au および Se のどちらも浸出しない。このとき、H₂O₂ は主に Ag の酸化によって消費されると推測される。Ag のほとんどが酸化され、Ag の酸化反応が起こらなくなると、H₂O₂ 添加直後の ORP は、それ以前より高い値まで上昇する。すなわち、B の段階に移行する。この段階において、HCl 濃度 12 mol L⁻¹ では、ORP が Au の溶解電位と Se の

溶解電位の間に入り、Au のみが浸出する。一方、HCl 濃度 8 mol L⁻¹ では、Au と Se の溶解電位の差が小さいため、ORP が両者を超え、Au とともに Se も溶解する。その後、C の段階に移行し、ORP が大きく上昇するのは、Au が浸出し尽くされ始め、ORP の上昇を抑制していた Au の溶解反応が起こり難くなったためと考えられる。C の段階では、ORP は Se の溶解電位を上回り、主に、Se が H₂O₂ と反応して浸出される。

同量の H₂O₂ を一度に添加した場合の浸出率 (Fig. 7 に再掲) と比較すると、HCl 濃度 12 mol L⁻¹ で H₂O₂ を 0.18 mol L⁻¹ 以上添加した場合を除き、いずれも H₂O₂ を少量ずつ添加した場合のほうが、Au 浸出率が高くなる結果が得られた。Se の浸出については、HCl 濃度 12 mol L⁻¹ で H₂O₂ を少量ずつ添加した場合には、Au の浸出率が約 80% に達するまで、完全に抑制される結果が得られた。しかし、その他の条件では、Se 浸出率も、H₂O₂ を少量ずつ添加した場合のほうが一括で添加した場合よりもやや高くなる傾向がみられた。

H₂O₂ を一括で添加した場合と同様に、Au と Se の溶解反応に消費された H₂O₂ 量を算出し、Fig. 8 に示す。同図には、H₂O₂ を一括で添加した場合の結果 (* 印が付された棒) も併せて示されている。同量の H₂O₂ を一括で添加した場合と比較すると、少量ずつ添加したほうが、Au および Se の溶解に消費される H₂O₂ 量が多く、H₂O₂ の損失量が少ないと言える。H₂O₂ を分割して添加したことで、一度に多量の Cl₂ および O₂ が発生することが避けられたため、これらの損失が低減されたと考えられる。

H₂O₂ を少量ずつ添加することで、Se の浸出が抑制されることを期待していた。この期待通りの結果が、塩酸濃度 12 mol L⁻¹ の

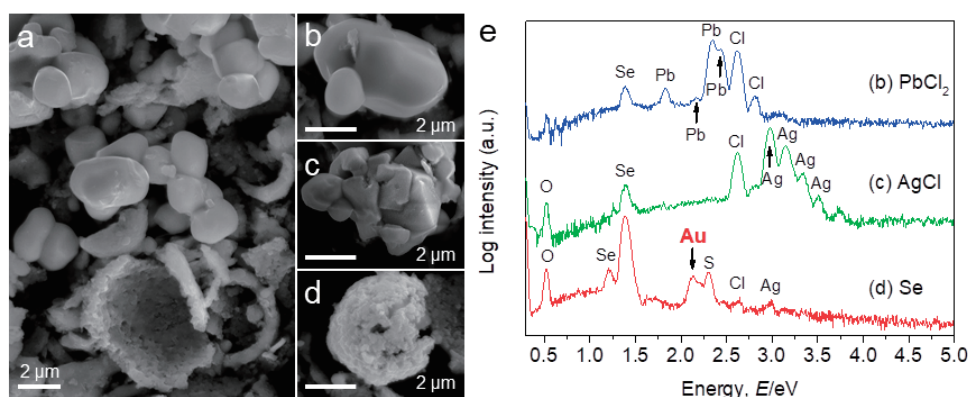


Fig.9 (a-d) SEM images of leaching residue focusing on (b) PbCl₂, (c) AgCl, and (d) Se particles, and (e) corresponding EDX spectra. The residue was obtained after leaching in 12 mol L⁻¹ HCl solution with the sequential addition of 0.072 mol L⁻¹ H₂O₂ in total.

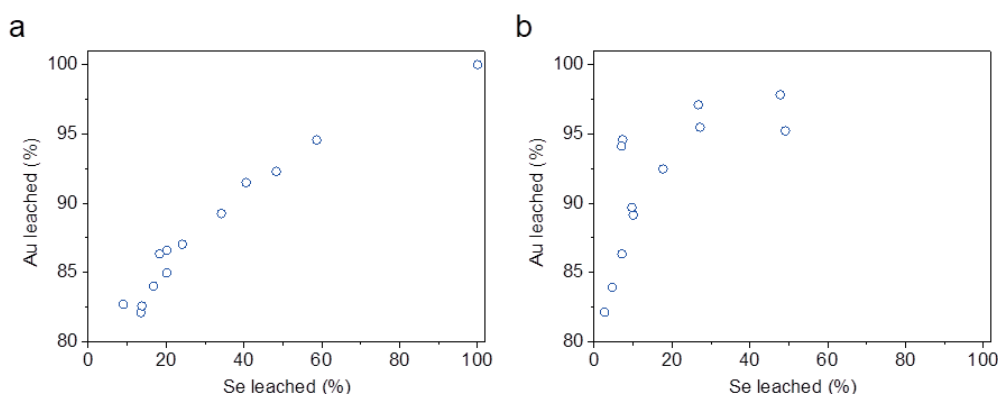


Fig.10 Relationship between the percentages of Au and Se leached in (a) 8 mol L⁻¹ and (b) 12 mol L⁻¹ HCl solutions.

Bの段階で得られた。その他の条件では、Seの浸出はむしろ促進されたが、これは、H₂O₂の損失が低減されたためと考えられる。H₂O₂損失の低減は、Au浸出率の向上にも寄与していると考えられる。ただし、塩酸濃度 12 mol L⁻¹で H₂O₂を 0.18 mol L⁻¹以上使用した場合には、H₂O₂を一括で添加した場合のほうが、H₂O₂損失量が多いにもかかわらず、Au浸出率は高くなった。この原因については、以下で考察する。

3・2・3 浸出残渣の形態 浸出残渣をSEMおよびEDXにより分析した (Fig. 9)。先に示したXRD分析により、残渣にはPbCl₂、AgCl、およびSeが含まれることが明らかとなっている (Fig. 1b)。SEM観察とEDX分析から、これらの物質は以下の形状の特徴をもつ粒子として存在することがわかった。Fig. 9b-dにPbCl₂、AgCl、およびSe粒子の典型的なSEM像を個別に示す。PbCl₂およびAgClは、滑らかな表面をもち、やや丸みを帯びた多面体状の粒子で、粒径は数μmである。Se粒子は、ポーラスな球殻の形状を有している。球殻形状が崩壊して形成されたと思われる破片状のものも存在する。浸出前のスライムには、Ag₂SeおよびAg₃AuSe₂のセレン化合物が球殻状の粒子として存在する¹⁷⁾。これらの粒子からAgおよびAuが溶出することで、球殻の形状を保ったままポーラスなSe粒子が残されたと考えられる。これらの粒子のEDXスペクトルをFig. 9eに示す。Se粒子からは、エネルギー 2.12 eVのAuの特性X線が検出されたが、他の粒子からはAuは検出されなかった。したがって、Auは主にSe粒子中に存在しており、そこから浸出が進行していくと考えられる。

3・3 考察

3・3・1 浸出率 80% 以上のAuの浸出 Fig. 7に示した浸出率の推移において、H₂O₂添加ごとのAu浸出率の上昇は、Auの

浸出率が80%に達した後(Cの段階)、それ以前(Bの段階)に比べて鈍化した。このAu浸出率の上昇の鈍化は、AuがSe粒子内部に残存し、Auと浸出液との接触がSeによって物理的に阻害されることによるものと考えられる。

Auの浸出率が80%以上の条件での、Auの浸出率をSeの浸出率に対してプロットすると、HCl濃度 8 mol L⁻¹および 12 mol L⁻¹のそれぞれにおいて、AuとSeの浸出率の間に正の相関が確認できる (Fig. 10)。また、大量 (0.78 mol L⁻¹) のH₂O₂を使用し、Seを100%浸出させると、Auの浸出率も100%に達することを確認した。これらの結果は、Auの浸出が、Auを囲むSeによって妨げられる機構を支持している。Cの段階においては、Se粒子の表面が溶解することによって、粒子内部に存在していたAuが浸出液に露出し、溶解可能となるため、Seの浸出率の増大とともに、Auの浸出率が増大したと考えられる。

しかし、より詳細に結果を比較すると、Seの浸出率が低いにも関わらず、高いAu浸出率が得られた条件もあることがわかる。例えば、HCl濃度 8 mol L⁻¹と 12 mol L⁻¹でのAuとSeの浸出率の関係 (Fig. 10)を比較すると、HCl濃度 12 mol L⁻¹の場合のほうが、同じSe浸出率でも、高いAu浸出率が得られている。また、HCl濃度 12 mol L⁻¹で、0.18 mol L⁻¹以上のH₂O₂を添加した場合、少量ずつ添加した場合よりも、一括で添加した場合のほうが、Se浸出率が低いにも関わらず、Au浸出率は高かった (Fig. 7b)。これらの結果は、Auを内包するSe粒子の形状が浸出条件に依存して変化したことによるものと推測される。SEM像で見られたように、Auの浸出が進行すると、ポーラス状のSe粒子が生成する。Seに固溶していたAuが溶解すると、残されたSe粒子表面では、配位原子を失い不安定になったSe原子が表面を拡散し、

他の Se 原子と集積する。この結果、ポーラス構造が形成されると考えられる¹⁸⁾。上述の例で、Se の浸出率が低いにも関わらず、高い Au 浸出率が得られたのは、HCl 濃度または H₂O₂ 濃度が高い場合であり、Au の溶解の駆動力が大きく、Au の溶解速度が高くなる条件である。Au を高速で溶解させると、Au 原子が離脱していく間に、Se 粒子表面での原子の再配列が起こる時間が短くなるため、より微細な孔径のポーラス構造が形成されると推測される。反応が遅い場合に比べて、大きな比表面積をもつ形状となるため、Se 粒子内の Au 残留量が低下すると考えられる。浸出速度を高くすると、孔径が小さいポーラス構造が形成され、浸出対象元素の残留量が低下することは、Au-Ag 合金からの Ag の選択溶解によって、ナノポーラス Au を作製する研究においても報告されている^{19, 20)}。

3・3・2 H₂O₂ 使用量 Fig. 7 のグラフが示すように、Au 浸出率が 80% に達するまでは、H₂O₂ を少量ずつ分割して添加すると、H₂O₂ を一度に添加した場合よりも、高い Au 浸出率が得られた。H₂O₂ の一回の添加量をさらに少量にして添加すれば、ORP のより正確な制御が可能になり、Se の溶解を回避できるだけでなく、酸化剤の気化による損失が抑制されることが予測される。したがって、必要最小限の H₂O₂ 使用量で Au を 80% まで浸出できると思われる。しかし、80% を超える Au 浸出率を得るためには、Se 粒子内部に残留する Au を溶解させるために、H₂O₂ をやや過剰に使用し、Se をある程度溶解させる必要がある。この場合でも、濃度 12 mol L⁻¹ の塩酸を用いれば、Se 浸出率が 30% 以下でも、95% 以上の Au 浸出率が得られる (Fig. 7b, Fig. 10b)。このとき、多量の H₂O₂ を一度に添加して、Au の溶解速度を上げたほうが、Se 中の Au の残存率が低下し、より高い Au 浸出率が得られる。

本研究では、濃度 12 mol L⁻¹ の塩酸を用い、0.12 mol L⁻¹ の H₂O₂ を分割添加したときに、Au 浸出率 80% が得られ、0.24 mol L⁻¹ の過酸化水素を一括添加したときに、Au 浸出率 95% が得られた。これらの H₂O₂ 使用量は、Au と Se の全量溶解に必要な化学量論量の 19% および 38% である。Au の選択浸出によって H₂O₂ 使用量を削減できることが確認された。

4. 結 言

銅電解アノードスライムからの塩酸と過酸化水素を用いた Au の浸出において、過酸化水素の使用量を削減する手段として、Se の浸出を抑制し、Au を選択的に浸出させる方法を検討し、以下の結果を得た。

- (1) 平衡電位の計算により、塩酸濃度が 7 mol L⁻¹ 以上では、Au の溶解電位より、Se の溶解電位が高くなることが示された。これにより、高濃度の塩酸を用いれば、Se を溶解させず、Au だけを選択的に浸出できる可能性が示された。
- (2) 濃度 8 mol L⁻¹ および 12 mol L⁻¹ の塩酸を用い、過酸化水素を浸出開始時に一度だけ添加する方法で浸出試験を行い、Se

の浸出を抑制しつつ、Au を浸出することが可能であることを確認した。同量の過酸化水素を用いた場合、塩酸濃度が高いほうが、Se 浸出率は低く、Au 浸出率が高くなる結果を得た。このことは、上記の計算に基づく予測と一致する。

- (3) 過酸化水素を少量ずつ逐次添加する方法で浸出を行うと、Au 浸出率 80% 以下では、過酸化水素を一括で添加した場合よりも、高い Au 浸出率が得られた。一方で、過酸化水素添加量の増大に伴う Au の浸出率の上昇が、浸出率 80% 以上で鈍化することが明らかとなった。この鈍化の原因は、Au が Se 粒子内部に残留し、Au と浸出液との接触が、Se によって物理的に阻害されるためと考えられる。
- (4) Se 粒子中に残存する Au の量は、Au の溶解速度が高くなる反応条件で浸出を行なった場合に、低下する傾向があった。したがって、95% を超える高い Au 浸出率を得るためには、大量の過酸化水素を一度に添加したほうが、少量ずつ分割して添加するよりも、有利であると言える。
- (5) 濃度 12 mol L⁻¹ の塩酸を用い、0.12 mol L⁻¹ の過酸化水素を分割添加したときに、Au 浸出率 80% が得られ、0.24 mol L⁻¹ の過酸化水素を一括添加したときに、Au 浸出率 95% が得られた。これらの過酸化水素使用量は、Au と Se の全量溶解に必要な化学量論量の 19% および 38% である。Au の選択浸出によって過酸化水素使用量を削減できることが確認された。

References

- 1) J. E. Hoffmann: JOM, **42** (1990), 50-54.
- 2) A. Toraiwa and Y. Abe: J. MMIJ, **116** (2000), 484-492.
- 3) K. Iwami, M. Kawasaki, and S. Tokitsu: Proc. MMIJ Annual Meeting (2014), Vol. 1, No. 1, [22-05].
- 4) H. Kurokawa: J. MMIJ, **134** (2018), 74-80.
- 5) J. Hait, R.K. Jana, and S.K. Sanyal: Miner. Process. Extr. Metall., **118** (2009), 240-252.
- 6) G. Hilson and A.J. Monhemius: J. Clean. Prod., **14** (2006), 1158-1167.
- 7) B. Dönmez, F. Sevim, and S. Çolak: Chem. Eng. Technol., **24** (2001), 91-95.
- 8) R. Sato, T. Uno, S. Okada, and S. Yagi: Proc. MMIJ Annual Meeting (2017), Vol. 4, No. 1, [1101-10-08].
- 9) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, (National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA, 1974), pp. 554-559.
- 10) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, (National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA, 1974), pp. 590-603.
- 11) V.I. Skudarev, A.B. Solomonov, A.I. Morozovskii, and N.A. Isakov: Russ. J. Appl. Chem., **81** (2008), 14-16.
- 12) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, (National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA, 1974), pp.106-111.
- 13) 日本化学会: 化学便覧 基礎編, 改訂 5 版, (丸善, 東京, 2004), p. II-581. [Nihon Kagakukai: Kagaku Binran Kisohen, (Maruzen, Tokyo, 2004), p. II-581.]
- 14) A.J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, eds.: *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, USA, (1985).
- 15) V.M.M. Lobo: *Handbook of Electrolyte Solutions*, Elsevier, New York, USA, (1989).
- 16) 日本化学会: 化学便覧 基礎編, 改訂 5 版, (丸善, 東京, 2004), p. II-574. [Nihon Kagakukai: Kagaku Binran Kisohen, (Maruzen, Tokyo, 2004), p. II-574.]
- 17) T.T. Chen and J.E. Dutrizac: JOM, **42** (1990), 39-44.
- 18) J. Erlebacher, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki, and M.J. Aziz: Nature, **410** (2002), 450-453.
- 19) A.Y. Chen, S.S. Shi, Y.D. Qiu, X.F. Xie, H.H. Ruan, J.F. Gu, and D. Pan: Microporous Mesoporous Mater., **202** (2015), 50-56.
- 20) A.Y. Chen, J.W. Wang, Y.Q. Jia, J.F. Gu, X.F. Xie, and D. Pan: Electrochim. Acta, **153** (2015), 552-558.