

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-155343

(P2017-155343A)

(43) 公開日 平成29年9月7日 (2017.9.7)

(51) Int.Cl.
C25C 1/20 (2006.01)F I
C 2 5 C 1/20テーマコード (参考)
4 K O 5 8

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-117309 (P2017-117309)	(71) 出願人	591234307
(22) 出願日	平成29年6月15日 (2017.6.15)		アサヒブリテック株式会社
(62) 分割の表示	特願2013-188218 (P2013-188218) の分割		兵庫県神戸市東灘区魚崎浜町21番地
原出願日	平成25年9月11日 (2013.9.11)	(74) 代理人	100075409
			弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100129757
			弁理士 植木 久彦
		(74) 代理人	100115082
			弁理士 菅河 忠志
		(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰
		(74) 代理人	100125173
			弁理士 竹岡 明美

最終頁に続く

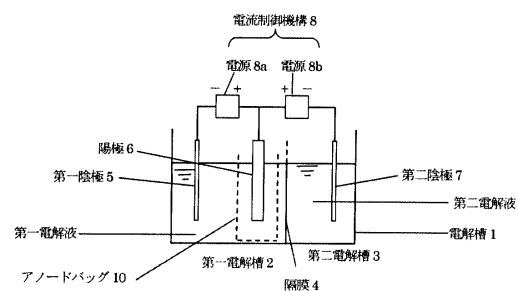
(54) 【発明の名称】 A g の電解精製装置

(57) 【要約】

【課題】 A g 含有率 9.5 質量%未満の原料を陽極に用いた場合でも高純度 (99.9%以上) の A g を精製できる技術を提供する。

【解決手段】 A g 含有原料を陽極に用いた A g 電解精製装置であって、前記電解精製装置の電解槽は、隔膜により仕切られた第一電解槽と第二電解槽で構成されており、前記第一電解槽は前記陽極、および第一陰極を備え、前記第二電解槽は第二陰極を備えている。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A g 含有原料を陽極に用いた A g の電解精製装置であって、
前記電解精製装置の電解槽は、隔膜により仕切られた第一電解槽と第二電解槽で構成されており、

前記第一電解槽は前記陽極、および第一陰極を備え、

前記第二電解槽は第二陰極を備えていることを特徴とする A g の電解精製装置。

【請求項 2】

前記第一陰極と前記第二陰極は隔膜を挟んで電氣的に並列に配置されている、請求項 1 に記載の電解精製装置。

【請求項 3】

前記電解精製装置は、少なくとも前記陽極と前記第一陰極間、および前記陽極と前記第二陰極間のうち、任意の電極間の電流値を制御する電流制御機構を備えている、請求項 1 または 2 に記載の電解精製装置。

【請求項 4】

前記陽極は、A g よりもイオン化傾向の小さい金属を含む陽極泥を透過しないアノードバッグを備えている請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電解精製装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は A g の電解精製技術に関し、詳細には A g の電解精製に用いる電解精製装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

A g は食器、宝飾品、歯科材料、各種電子機器などの日用品、工業製品において幅広く使用されている。例えば宝飾品や電子機器の配線などでは各種金属との合金（A g 含有合金）が使用されている。また用途によっては A g と共に A g 以外の金属や非金属も併用されており、例えば歯科材料は、金銀パラジウム合金とセラミックスなどの非金属で構成されている。

【0003】

上記のように各種製品に A g が汎用されている一方で、使用済み製品から A g を回収してリサイクルすることが行われている。例えば使用済みの A g 含有原料を加工して作製した陽極を電解液中で電解精製することで、陽極中の A g を溶解させると共に、陰極に A g を析出させて A g を精製している（電解精製方法）。

【0004】

ところが、陽極中の A g の含有率（電解液に溶解する全金属に対する A g の割合： $\left[\frac{\text{A g 質量}}{\text{A g 質量} + \text{電解液に溶解する不純物金属元素の質量}} \times 100 \right]$ ）が 95 質量%未満である場合（以下、「低 A g 含有率」ということがある）、電解液中の A g 濃度が低下して、精製した A g の純度が低くなる上に、陰極に析出する A g の形状がデンドライト状（樹枝状）から粉末状へと変化して析出 A g の嵩が約 10 倍程度増加してしまうため、大型の電解槽が必要となり、また電解後の析出 A g の洗浄も困難になるという問題があった。

【0005】

そのため、前処理を行って A g 含有原料中の A g 含有率をできるだけ高めたり、あるいは電解精製中に薬品を添加して電解液中の A g 濃度を制御することなどが行われている。

【0006】

例えば特許文献 1 では電解精製に先立って乾式精製あるいは湿式精製によって A g 含有率を高める技術が提案されている。

【0007】

また特許文献2では、pH調整剤（ Ag_2O ）を添加して電解液中のAg濃度を高める技術が提案されている。

【0008】

なお、電解精製で回収できなかったAgは電解後の電解液（使用済み電解液）に残存しているためAgを別途回収する必要がある。例えば使用済み電解液に塩素分を加えて AgCl として回収することが行われている。使用済み電解液にはAg以外の不純物が多く溶解しているが、 AgCl とすることでそれらの不純物と分離できるからである。回収した AgCl は還元後、再度、電解精製工程に戻してAgの回収が行われている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0009】

【特許文献1】特開平07-34147号公報

【特許文献2】特開2000-38692号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

前述した従来技術はいずれも高純度のAgを得るには別途処理が必要であるため、その処理を行うための設備・薬剤を準備しなければならず、さらに使用済み電解液に残存したAgを回収する設備・薬剤も必要となる。そのためコストの増加や、処理が煩雑になる等の新たな問題が生じていた。本発明は上記のような事情に着目してなされたものであって、その目的は、従来技術のように前処理や薬剤の添加を行うことなく電解精製だけで高純度のAgが得られる技術を確立することにある。好ましくはAg含有率が95質量%未満のAg含有原料を陽極に用いた場合でも、純度99.9%以上の高純度Agを精製できる技術を提供することにある。更に好ましくは、新たな設備や薬剤を別途準備することなく、使用済み電解液からAgを回収する技術も併せて提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決し得た本発明の電解精製装置は、Ag含有原料を陽極に用いたAgの電解精製装置であって、前記電解精製装置の電解槽は、隔膜により仕切られた第一電解槽と第二電解槽で構成されており、前記第一電解槽は前記陽極、および第一陰極を備え、前記第二電解槽は第二陰極を備えると共に、前記陽極と前記第一陰極間、および前記陽極と前記第二陰極間の電流値を制御する電流制御機構を備えていることに要旨を有する。

30

【0012】

前記陽極は、Agよりもイオン化傾向の小さい金属を含む陽極泥を透過しないアノードバッグを備えていることも好ましい実施態様である。

【発明の効果】

【0013】

本発明の装置を用いれば、第一陰極でのAg析出量を抑えつつ、陽極でのAgの溶出量を高めることができる。よって電解液に溶解する不純物を多く含む原料を陽極に用いた場合でも、上記前処理や薬剤の添加などを行なうことなく、電解精製だけで従来技術と同程度の純度のAgを精製できる。

40

【0014】

また本発明によれば、電解液に溶解しない不純物を含む原料を陽極に用いた場合でも、陽極から発生する該不純物の粒子（陽極泥）が析出したAgに混入するのを防ぐことができ、従来技術よりも容易に高純度Agを得ることができる。

【0015】

本発明の装置の電流制御機構により陽極と第一陰極間、および前記陽極と第二陰極間の電流を夫々制御し、第一電解液のAg濃度の低下を制御することにより、嵩密度の高いデンドライト状のAgを得ることができる。

【0016】

50

更に本発明によれば、使用済み電解液にA gが残存する場合でも、A g回収のための新たな回収設備の設置や薬剤の添加を行うことなく、A gを回収できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は本発明の電解精製装置の概略構成図である。

【図2】図2は本発明の電解精製装置の他の概略構成図である。

【図3】図3は従来の電解精製装置の概略構成図である。

【図4】図4は実施例1の電解液中のA g濃度と電解時間の関係を示すグラフである。

【図5】図5は実施例2の電解液中のA g濃度と電解時間の関係を示すグラフである。

【図6】図6は実施例3の電解液中のA g濃度と電解時間の関係を示すグラフである。

【図7】図7は比較例の電解液中のA g濃度と電解時間の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明者らは図3に示すような従来の電解精製装置を用いて低A g含有率の原料を陽極に用いて電解精製を行った場合に、陰極にA g以外のCuなどの不純物金属が析出して精製したA gの純度が低くなる原因について検討を重ねた。

【0019】

一般的に不純物金属が析出する現象は次のように考えられている。まず、陽極にA gよりもイオン化傾向が大きい不純物金属（例えばCu、Ni、Fe、Cr、Znなど、以下、「溶解性不純物金属」という）が含まれていると、陽極ではA gよりも溶解性不純物金属が優先的に溶出する。一方、陰極ではイオン化傾向の小さいA gが溶解性不純物金属よりも優先的に析出する。したがって陽極のA g含有率が低い場合、電解時間の経過に伴って電解液中のA g濃度が低下すると共に、溶解性不純物金属の濃度が上昇する。

【0020】

そして電解液中のA g濃度が低下して溶解性不純物金属濃度がある程度高まると、溶解性不純物金属の一部が還元されて析出し始めるため、陰極で析出するA g（以下、「電着A g」ということがある）の純度が低下する。

【0021】

上記現象に基づき本発明者らが検討した結果、低A g含有率の原料を陽極に用いても、A g析出速度とA g溶出速度を制御し、溶解性不純物金属が析出しないように電解液中のA g濃度を適切に制御すれば、陰極での溶解性不純物金属の析出を抑制でき、高純度A gを精製できるとの結論に達した。

【0022】

もっとも、図3に示すような従来の電解精製装置では、陽極のA g含有率が低い場合、A gの溶解に必要な電気量とA gの析出に必要な電気量のアンバランスを解消できないため、電解液中のA g濃度の低下を抑制できなかった。

【0023】

そこで、本発明者らは電解精製装置の構成について鋭意研究を重ねた結果、後記する構成を有する電解精製装置であれば、上記電気量のアンバランスの問題を解消し、A gの溶解とA gの析出に必要な電流を制御して、電解液中のA g濃度の低下を抑制できるため、溶解性不純物金属の析出を防止して高純度のA gを得ることができることを見出し、本発明に至った。以下、本発明の電解精製装置について説明する。

【0024】

本発明の電解精製装置は隔膜により仕切られた第一電解槽と第二電解槽を備えた電解槽で構成されており、第一電解槽は陽極、および第一陰極を備えており、また第二電解槽は第二陰極を備えている。更に陽極と第一陰極間、陽極と第二陰極間の電流を制御する機構（電流制御機構）を備えていることに要旨を有する。

【0025】

本発明の電解精製装置では電氣的に並列となるように隔膜を挟んで陰極を複数設けることで、第一陰極と陽極間に流れる電流（電流A）と第二陰極と陽極間に流れる電流（電流

10

20

30

40

50

B)とを合算した電流(電流A+電流B)を陽極に流すことができる。すなわち、陽極電流値を第一陰極電流値よりも大きくできる(陽極:電流A+電流B>第一陰極:電流A)。そのため第一陰極に流れる電流を小さくしつつ、陽極に流れる電流値を大きくすることで、第一陰極でのAg析出量を抑えつつ、陽極でのAgの溶出量を高めることができる。このような各電極間の電流の流れは電流制御機構で適切に制御することができる。

【0026】

図1は、本発明の電解精製装置の概略構成図である。電解槽1は隔膜4で仕切られた第一電解槽2と第二電解槽3で構成されている。

【0027】

電解槽1の構造は特に限定されず、任意の構造の電解槽を使用できる。電解槽1を隔膜4で区切ること、各電極間に電流を流しても、第一電解槽2に充填した電解液(以下、「第一電解液」という)に含まれるAgを第二陰極7に析出させることなく電流の流れを制御できる。そのため、陽極6と第二陰極7間の電流を制御すれば、第一電解液に含まれるAg濃度のコントロールが容易にできる。

【0028】

隔膜4は、電氣的導通(イオン透過性)が可能であって、且つ電解液を透過させない性質を有する膜であれば特に限定されない。もっとも第一電解槽2側から第二電解槽3側へのAgイオンの透過性の高い隔膜を用いると、第一陰極5でのAgの回収率(陽極6から溶出したAgの回収率)が低下すると共に、第一電解槽2内の電解液中のAg濃度も低下する。そのため隔膜4としては素焼きの壁、半透膜、イオン交換膜なども使用可能であるが、Agイオンの透過率が低い隔膜を用いることが好ましい。具体的には陽イオンの透過率が低い隔膜が好ましく、このような輸率差のある隔膜として陰イオン交換膜やバイポーラ膜が例示される。

【0029】

本発明の第一電解槽2は、第一陰極5と陽極6とを備える。陽極6はAgを含み、残部はAg以外の金属、および/または非金属である。陽極6に用いるAg含有原料は上記したように広範な用途に使用され、Ag以外にも様々な金属が含まれており、Ag含有率も異なる。また用途によっては非金属(セラミックス、ガラスなど)が含まれている場合がある。したがって陽極6を構成するAg、Ag以外の金属、および非金属の割合は特に限定されない。特に本発明によればAg含有率が低くても高純度Agを精製できるため、陽極6中のAg含有率(Ag質量及び溶解性不純物金属質量の合計に対するAg質量の割合。以下同じ)は95質量%未満であってもよく、更には80質量%以下であってもよい。Ag含有率の下限も特に限定されないが、Ag含有率が低すぎると電解精製に時間を要し、回収効率が悪くなるため、好ましくは5質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上である。

【0030】

また陽極6にはAgよりもイオン化傾向が小さい金属(Au、Pd、Pt:以下、「不溶性不純物金属」ということがある)が含まれていてもよいが、不溶性不純物金属の合計含有率が多くなりすぎると陽極6の溶解速度が著しく低下するため、好ましくは陽極6に含まれる全金属元素に対して50質量%以下、より好ましくは35質量%以下であることが望ましい。

【0031】

なお、陽極6は例えば組成の異なる複数のAg含有原料で構成されていてもよく、また使用形態も例えばAg含有原料を粒状にして導電性を有する容器に収納し、陽極6として用いることもできる。また陽極6は所望の形状でよく、板状、円柱状など所望の形状に成形して使用することもできる。

【0032】

第一陰極5は、電解液によって腐食しないものであれば特に限定されず、例えばステンレス、チタンなどの電極材料が挙げられる。

【0033】

10

20

30

40

50

本発明の第二電解槽 3 は、第二陰極 7 を有する。第二陰極 7 は、上記第一陰極 5 と同様、ステンレスやチタンなどの電解液に対する耐腐食性に優れた電極材料であればよい。

【0034】

なお、第一陰極 5 と第二陰極 7 の電極材料は同じであっても、異なってもよい。また各陰極の形状は特に限定されず、棒状、多孔状、板状など任意の形状を採用できる。更に各電解層に設置する電極の数は特に限定されず、複数設けることも可能である。

【0035】

本発明の電解精製装置は、第一陰極 5 と陽極 6 間、および陽極 6 と第二陰極 7 間の電流を制御する電流制御機構 8 を備えている。本発明の電流制御機構 8 は、電極間に直流電圧を印加する電源、および電極間の電流値を測定する測定器を備えている。電源は電極間に所定の電圧を印加して電流を流す機能を有する。また測定器は各電極間の電流値を測定し、該測定電流値に基づいて電源を制御する機能を有する。特に本発明の電流制御機構 8 は、必要に応じて通電を停止または電圧を変化させて任意の電極間の電流値を制御できるように構成されている。

【0036】

例えば図 1 では電流制御機構 8 は、第一陰極 5 と陽極 6 間に電源 8 a、陽極 6 と第二陰極 7 間に電源 8 b と、夫々の電源に図示しない測定器を有する構成であり、電源 8 a、電源 8 b によって各電極間の電流値を独立に制御できるように構成されている。また図 2 では電流制御機構 8 は可変抵抗器 9、電源 8 c、および測定器（図示せず）を有しており、測定器からの測定結果に応じて可変抵抗の抵抗値を調節することで電源 8 c からの電流の流れを制御して、第一陰極 5 と陽極 6 間、および陽極 6 と第二陰極 7 間の電流を制御できるように構成されている。

【0037】

本発明では Au、Pd、Pt のように Ag よりもイオン化傾向が小さい金属は、電解精製してもそのほとんどがイオン化することなく単体の微粒子として陽極から遊離する不溶性の不純物となる。これら不溶性の不純物はいわゆる陽極泥（アノードスライム）であり、第一陰極 5 に電着する Ag に Au などが混入すると精製した Ag 純度が低下する。本発明では、電解精製中に陽極 6 から発生する陽極泥の電解液中への拡散を防止する観点から、陽極 6 は Ag よりもイオン化傾向の小さい金属を含む陽極泥を透過せず、Ag イオンが透過する性質を有するアノードバッグ（容器）10 を備えていることが好ましい。またセラミックスなどの電解液に溶解しない非金属、あるいは Ag よりもイオン化傾向が大きい電解精製しても溶解しない金属なども不溶性の不純物となることから、これらも透過しない性質を有するアノードバッグがより好ましい。

【0038】

アノードバッグ 10 の形状は特に限定されず、バスケット状（上部開口）、袋状など各種公知の形状を採用できる。またアノードバッグ 10 は電解液に溶解しない材料（例えば PET などの樹脂や、金属など）で構成されていればよい。またアノードバッグ 10 を使用する場合、陽極 6 とアノードバッグ 10 の間に空隙を設けることで、発生した陽極泥に起因して生じる電解液と陽極 6 との接触不良を抑制できる。なお、アノードバッグ内の陽極泥は別途回収して精製することで、陽極泥から所望の貴金属等を回収できる。

【0039】

本発明の電解精製装置は以上のように構成されている。以下、本発明の電解精製装置を用いた電解精製方法について図 1 に基づいて説明する。

【0040】

隔膜 4 で区切られている第一電解槽 2 に充填する第一電解液としては Ag の電解精製に用いられている各種公知の電解液を用いることができる。例えば硝酸、硫酸などの酸系電解液は Ag がイオンの状態で安定して存在するため好ましい。特に硝酸は Ag の溶解性に優れているためより好ましい。

【0041】

なお、Ag よりもイオン化傾向の小さい金属（Au、Pt、Pd）を溶解できる電解液

は第一電解液としては好ましくない。例えばシアン化アルカリ溶液や王水も A g の電解液として用いられるが、シアン化アルカリ溶液や王水を用いると A g よりもイオン化傾向の小さい金属も溶解されてしまうと共に、イオン化傾向の小さい金属が A g よりも優先的に析出してしまつて本発明の実施が困難となるからである。

【0042】

第一電解液の酸濃度は電解条件等によって変動するため特に限定されないが、0.01～1.5 mol/L であることが好ましい。第一電解液の酸濃度が低すぎると精製した A g が微細になりすぎて、電解精製後のろ過が難しく、A g 回収率が低下する。一方、第一電解液の酸濃度を高くし過ぎると、析出した A g が再溶解されてしまうことがある。

【0043】

酸濃度の調整方法は特に限定されず、各種公知の方法を採用できる。好ましくは水（より好ましくはイオン交換水）によって希釈することが推奨される。なお、酸濃度は例えば水酸化アルカリなどのアルカリ剤で中和することもできるが、陽極に Cu などの重金属が含まれている場合、それが第一電解液中に溶出すると水酸化物として析出し、精製した A g の純度が低下することがあるため好ましくない。

【0044】

第二電解槽 3 に充填する電解液（以下、「第二電解液」ということがある）としては、導電性を有する電解液であれば特に限定されず、各種公知の電解液を用いることができる。例えば第一電解液と同様、酸系電解液を用いてもよい。酸濃度は特に限定されず、上記第一電解液と同程度でもよいが、第二陰極 7 に析出する金属の再溶解防止など、第二電解液に含まれている金属の種類や含有量などに応じて適宜設定すればよい。あるいは、電解精製後の第一電解液（使用済み第一電解液）を、第二電解槽 3 に充填してもよい。A g 回収率を高める観点からは、所定の電解精製後、使用済み第一電解液を第二電解槽 3 に充填し、第一電解槽 2 には新たな電解液を充填して A g の電解回収をおこなうことが望ましい。このように第二電解槽 3 に使用済み第一電解液を充填して A g の電解回収をおこなうと、陽極 6 と第二陰極 7 間に流れる電流によって第二電解液（使用済み第一電解液）中の A g を第二陰極 7 に析出させることができるため、A g 回収率を高めることができ、また電力の有効活用も図ることができる。

【0045】

なお、第二電解液としては、隔膜 4 の表面に金属を析出させる性質を有する電解液は好ましくない。このような電解液は第一電解槽 2 側から隔膜 4 を透過した A g イオンを隔膜 4 表面に析出させ、隔膜 4 を閉塞させて電解精製を阻害する原因となる。例えば塩素イオンを含む電解液は、隔膜 4 の表面に A g を析出（A g Cl）させる場合がある。またアルカリ性電解液は隔膜 4 の表面に重金属の水酸化物を析出させることがある。

【0046】

本発明の電解精製方法では電解液の供給方法は特に限定されず、一定量の電解液を第一電解槽 2 に供給して、所定時間電解精製した後、使用済み第一電解液を第一電解槽 2 から取り出すバッチ式でもよく、あるいは一定速度で電解液を第一電解槽 2 に供給して供給量と同量の電解液を第一電解槽 2 から取り出す連続式でもよい。使用済み第一電解液はポンプ（図示せず）などの送液手段を介して管路（図示しない）で第二電解槽 3 と接続して第二電解槽 3 に供給すればよい。

【0047】

電解精製中の第一電解液、および第二電解液の温度も特に限定されず、例えば 20℃～25℃程度であればよい。

【0048】

本発明では第一電解液に含まれる溶解性不純物金属が析出しないように第一電解液に含まれる A g 濃度を制御しながら電解精製する。具体的には陽極 6 と第一陰極 5 間、および陽極 6 と第二陰極 7 間の電流を電流制御機構 8 で夫々制御して溶解性不純物金属が第一陰極 5 に析出しないように第一電解液に含まれる A g 濃度を制御する。

【0049】

10

20

30

40

50

第一陰極 5 と陽極 6 間に流す電流（電流 A）、および陽極 6 と第二陰極 7 間に流す電流（電流 B）は、例えば次のように決めることができる。第一電解液の A g 濃度低下を抑制するため、第一陰極 5 で A g 析出に消費される電流 A は、陽極 6 からの A g 溶出に消費される電流を超えないように制御することが好ましい。そのため電流 A の比率（電流 A /（電流 A + 電流 B））が下記式（1）で定まる値 D 1 以下となるように電流 A および電流 B を制御すればよい。

【0050】

【数 1】

$$D1 = M(Ag) / \sum (M(i) \times V(i)) \cdots (1)$$

10

（式中、M（A g）：陽極 6 に含有される A g のモル百分率

M（i）：陽極 6 に含有される各元素のうち、電解液に溶解する金属のモル百分率

V（i）：陽極 6 に含有される各元素のイオン価数

なお、モル百分率は、A g 及び溶解性不純物金属の和に対する百分率を意味する）

【0051】

陽極 6 に流す電流値（電流 A + 電流 B）は電解効率と目的とする A g 生産量により任意に決定することができる。陽極 6 に流す電流を大きくするために電圧を上げすぎると、電解液中の溶媒成分（例えば水）の電解が起こり、電流効率が低下する。また溶媒成分の電解に伴う気体の発生により第一陰極 5 における A g の析出状態が不安定になる。したがって陽極 6 に流す電流は、溶媒成分の電解する電圧以下となるように制御することが望ましい。なお、溶媒成分が電解する電圧は、第一電解液の組成により異なるが、溶媒成分が電解すると電解液中に気泡が発生するため、気泡が発生しないように制御することが好ましい。

20

【0052】

電流 A と電流 B に流す電流の割合は適宜変更してもよく、電解中常に A g 析出速度と A g 溶出速度が同じになるように、あるいは A g 析出速度よりも A g 溶出速度が速くなるように各電極間に流れる電流を電流制御機構 8 で制御することが好ましい。なお、溶解性不純物金属が析出しない程度に A g 濃度を維持できれば、電解中に A g 析出速度が A g 溶出速度よりも速いことも許容される。

30

【0053】

また第一電解液中の A g 濃度を所定の濃度に高めてから第一陰極 5 に A g を析出させることも望ましい。予め第一電解液中の A g 濃度を高めておくと、電解精製中も溶解性不純物金属が析出しない程度に第一電解液中の A g 濃度を高く維持することが容易である。そのため溶解性不純物金属の許容濃度も高くでき、溶解性不純物金属の析出をより効果的に抑えることができる。したがって例えば電流制御機構 8 を制御し、第一電解液の A g 濃度が所定の濃度に達するまで、第一陰極 5 と陽極 6 間に流れる電流を抑制または停止すると共に、第二陰極 7 と陽極 6 間に流れる電流を大きくすればよい。例えば図 1 の場合、第一陰極 5 と陽極 6 間に流れる電流は、電源 8 a をオフあるいは電源 8 a を制御して第一陰極 5 と陽極 6 間に流れる電流を抑制し、第一陰極 5 で A g を析出させないか、析出速度を抑える。また第二陰極 7 と陽極 6 間に流れる電流は、電源 8 b で電流量を制御して、陽極 6 からの A g 溶出速度が速くなるようにすれば、第一電解液の A g 濃度を高めることが容易にできる。

40

【0054】

そして第一電解液の A g 濃度が所定の濃度に達してから第一陰極 5 と陽極 6 間に流れる電流と第二陰極 7 と陽極 6 間に流れる電流を電源制御機構 8（電源 8 a、電源 8 b）で適切に制御し、溶解性不純物金属が第一陰極 5 に析出しないように第一電解液の A g 濃度、すなわち、A g 溶出量と A g 析出量を制御すればよい。

【0055】

50

電解精製は第一電解液中の A g が全て還元されて析出するまで継続する必要はなく、任意の電解精製時間経過後、電解精製を終了してもよい。例えば上記電流制御機構 8 を制御して電解精製中の A g 濃度を所望の値に維持していても、電解精製時間の経過に伴って溶解性不純物金属濃度が高くなって溶解性不純物金属が析出することがある。

【0056】

溶解性不純物金属の濃度がどの程度高くなれば析出するかについては未だ不明な点が多く、陽極の構成元素、電解液の性質、電流値などによって溶解性不純物金属の析出挙動が異なる。そのため、一義的に電解条件を決定することはできないが、予備実験によって電解条件を決定したり、または電解精製中に第一電解液の A g 濃度や溶解性不純物金属濃度をモニタリングしたり、あるいは第一陰極 5 の析出物を監視するなどすれば、溶解性不純物金属が析出しない条件で電解精製できる。

10

【0057】

電解精製中の第一電解液の A g 濃度は電解条件、電解液の性質、陽極の組成などによって異なるため、特に限定されないが、上記したように A g 濃度が低下すると第一陰極 5 に溶解性不純物金属が析出し、精製した A g の純度が低下すると共に、電着した A g の形状もデンドライト状から粉状となる。したがって電解精製中の第一電解液の A g 濃度は溶解性不純物金属の析出などの問題が生じないように適切に制御することが望ましい。本発明では電解精製中の第一電解液の A g 濃度は、好ましくは 5 g / L 以上、更に好ましくは 30 g / L 以上に維持することが推奨される。

【0058】

20

所定の電解精製を行った後の使用済み第一電解液に A g が残存している場合、A g 回収率を高める観点から、使用済み第一電解液に化学還元などの各種処理を施して A g の回収を行ってもよい。A g の回収方法としては、使用済み第一電解液を第二電解槽 3 に充填すると共に、第一電解槽 2 には新たな電解液を充填して電解精製することが好ましい。電解精製と A g の回収を並行して実施できるため、従来技術のように A g 回収に薬剤を添加したり、新たな回収設備を設ける必要がなく、また電力の効率的な利用も図れる。なお、使用済み第一電解液を第二電解槽 3 に充填する場合、第二電解槽 3 に充填した使用済み第一電解液（第二電解液）の A g 濃度が所定の濃度まで低下したら該電解液を第二電解槽 3 より抜き出し、新たに使用済み第一電解液を第二電解槽 3 に充填すればよい。また第二陰極 7 に析出した A g の純度が低い場合は、更に A g の精製を行ってもよい。例えば公知の方法による精製も可能であるが、陽極 6 の製造工程に戻して精製してもよい。

30

【0059】

第一陰極 5 や第二陰極 7 に析出した A g は任意の手段で回収すればよく、例えばスクレーパーなどの掻き取り手段によって、容易に回収できる。回収した A g は、各種公知の処理を施してもよい。例えば純水で洗浄（ろ過などの作業を含む）した後、乾燥することで、高純度の精製 A g を得ることができる。

【0060】

陽極 6 にアノードバッグ 10 を用いた場合、アノードバッグ 10 内の陽極泥を例えば王水、過酸化水素を加えた塩酸などで溶解した後、湿式精製することで、陽極泥から所望の金属（例えば A u、P t、P d など）を分離回収できる。

40

【0061】

上記本発明の電解精製方法によれば、A g 含有率が低い原料から高純度 A g を精製できる。

【実施例】

【0062】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0063】

50

実施例 1

本発明の装置、および方法に基づいて、低 A g 含有原料を陽極に用いた A g の電解精製を行った。具体的には図 1 に示す構成を有する電解精製装置を用いて以下の実験を行った。隔膜 4 には、陰イオン交換膜（会社名ランクセス社、製品名 M A - 3 4 7 5）を用いた。陽極 6 には板状（縦横サイズ 2 c m × 3 . 5 c m、電極面積 1 4 c m²（表裏 2 面））に鋳造した表 1 に示す組成の A g 含有合金板 1 2 0 g を用いた。また第一陰極 5 にはステンレス（縦横サイズ 2 c m × 3 . 5 c m、電極面積 7 c m²）を用いた。なお、陽極 6 はアノードバッグ 1 0（P E T 製布袋）内に挿入した状態で設置した。

【0064】

第一電解槽 2 には第一電解液として 0 . 3 m o l / L 硝酸水溶液（1 0 0 m L）を充填した。第二電解槽 3 には 0 . 3 m o l / L 硝酸水溶液 1 0 0 m L を充填してから電解精製を行った。第一陰極 5 と陽極 6 間、陽極 6 と第二陰極 7 間の電流は電流制御機構 8 で制御した。第一陰極 5 と陽極 6 間に流す電流（電流 A）の割合の上限は、陽極を構成する A g 含有合金板のモル百分率に基づいて上記式（1）により計算した。

$$D 1 = \{ 8 . 2 / (8 . 2 \times 1 + 1 . 7 \times 3 + 7 4 . 8 \times 2 + 2 . 7 \times 2 + 4 . 5 \times 2 + 3 . 8 \times 3 + 1 . 5 \times 2 + 2 . 8 \times 2) \} \times 1 0 0 = 4 . 1 \%$$

【0065】

電解精製中は、第一電解液中の A g 濃度を I C P 発光分光法にて測定し、モニタリングした。電解精製中の電解液の温度は第一電解槽 2、第二電解槽 3 共に 2 0 ~ 2 5 °C であった。

【0066】

第一陰極 5 に A g を析出させる前に、第一電解槽 2 の電解液中の A g 濃度が 3 0 g / L に達するまでは第二電解槽 3 側に設けた電源 8 b をオンにして陽極 6 と第二陰極 7 間に電流（0 . 7 7 A）を流した。A g 濃度が所定の濃度に達するまで電源 8 a をオフにして第一電極 5 と陽極 6 間には電流を流さなかったため、第一陰極 5 には A g が析出しなかった（開始から 2 0 時間程度）。

【0067】

第一電解液の A g 濃度が 3 0 g / L に達した時点で、電源 8 a から第一陰極 5 と陽極 6 間に電流（0 . 0 3 A）を流して第一電解槽 2 で A g の電気分解を開始した。また第一陰極 5 と陽極 6 間、陽極 6 と第二陰極 7 に流す電流値の比率（第一電極：第二電極）は 0 . 4 : 9 . 6 を維持するように電源 8 a、8 b で電流を制御しながら電解を継続した（開始から 4 6 時間程度）。

【0068】

第一電解液中の A g 濃度の経時変化を測定した。図 4 に示すように、電解液中の A g 濃度が 3 0 g / L に達してから電流を適切に制御して電解精製を行った場合、電解液中の A g 濃度は 2 5 g / L 以上を維持することができた。

【0069】

電解精製終了後、第一陰極 5 に電着した A g 中に含まれる不純物含有率を I C P 発光分光装置を使って調べた。その結果、表 2 に示すように、電着した A g の純度は 9 9 . 9 8 % であった。また電着した A g の結晶状態は、デンドライト状であった。

【0070】

また電解精製終了後の第二陰極 7 には A g が析出しており、第二電解槽 3 の電解液中の A g 濃度は 0 . 1 g / L 未満であった。本実施例では第二電解液からも A g を回収できるため、全体として高い A g 回収率を達成できた。

【0071】

実施例 2

実施例 1 と同様に図 1 に示す構成を有する電解精製装置を用いて以下の実験を行った。陽極 6 に板状（電極面積 1 4 c m²）に鋳造した表 1 に示す組成の A g 合金板 1 2 0 g を用いた以外は、上記実施例 1 と同じ隔膜 4、第一陰極 5 を用いた。陽極 6 はアノードバッグ 1 0（P E T 製布袋）内に挿入した状態で設置した。第一陰極 5 と陽極 6 間に流す電流

(電流 A) の割合の上限は上記式 (1) に基づき計算した。

$$D1 = \{41.9 / (41.9 \times 1 + 2.1 \times 3 + 37.3 \times 2 + 3.3 \times 2 + 5.5 \times 2 + 4.7 \times 3 + 1.8 \times 2 + 3.5 \times 2)\} \times 100 = 25.4\%$$

【0072】

第一電解槽 2 には第一電解液として 0.3 mol/L 硝酸水溶液 (400 mL) を充填した。第二電解槽 3 には第二電解液として実施例 1 で発生した使用済み電解液 (Ag 10 g/L、Cu 50 g/L、Pd 3 g/L) 400 mL を充填してから電解精製を行った。第一陰極 5 と陽極 6 間、陽極 6 と第二陰極 7 間に流す電流は電流制御機構 8 で制御した。

【0073】

電解精製中は、実施例 1 と同様に第一電解液中の Ag 濃度をモニタリングした。電解精製中の電解液の温度は第一電解槽 2、第二電解槽 3 共に 20～25℃であった。

【0074】

第一陰極 5 に Ag を析出させる前に、第一電解槽 2 の第一電解液中の Ag 濃度が 30 g/L に達するまでは第二電解槽 3 側に設けた電源 8b をオンにして陽極 6 と第二陰極 7 間に電流 (0.64 A) を流した。Ag 濃度が所定の濃度に達するまで電源 8a をオフにして第一電極 5 と陽極 6 間には電流を流さなかったため、第一陰極 5 には Ag が析出しなかった (開始から 20 時間程度)。

【0075】

第一電解液の Ag 濃度が 30 g/L に達した時点で、電源 8a から第一陰極 5 と陽極 6 間に電流 (0.16 A) を流して第一電解槽 2 で Ag の電気分解を開始した。また第一陰極 5 と陽極 6 間、陽極 6 と第二陰極 7 に流す電流値の比率 (第一電極：第二電極) は 2：8 を維持するように電源 8a、8b で電流を制御しながら電解を継続した (開始から 46 時間程度)。

【0076】

第一電解液中の Ag 濃度の経時変化を測定した。図 5 に示すように、電解液中の Ag 濃度が 30 g/L に達してから電流を適切に制御して電解を行った場合、電解液中の Ag 濃度は 20 g/L 以上を維持することができた。

【0077】

電解精製終了後、第一陰極 5 に電着した Ag 中に含まれる不純物含有率を ICP 発光分光装置を使って調べた。その結果、表 2 に示すように、電着した Ag の純度は 99.97% であった。また電着した Ag の結晶状態は、デンドライト状であった。

【0078】

電解精製終了後の第二陰極 7 には Ag が析出しており、また第二電解槽 3 の電解液中の Ag 濃度は 0.1 g/L 未満であった。本実施例では第二電解液からも Ag を回収できるため、全体として高い Ag 回収率を達成できた。

【0079】

実施例 3

実施例 1 と同様に図 1 に示す構成を有する電解精製装置を用いて以下の実験を行った。陽極 6 に板状 (電極面積 14 cm²) に鋳造した表 1 に示す組成の Ag 合金板 120 g を用いた以外は、上記実施例 1 と同じ隔膜 4、第一陰極 5 を用いた。なお、実施例 3 では陽極 6 はアノードバッグ 10 を使用しなかった。第一陰極 5 と陽極 6 間に流す電流 (電流 A) の割合の上限は実施例 1 と同様に計算した。

$$D1 = \{84.1 / (84.1 \times 1 + 15.9 \times 2)\} \times 100 = 72.6\%$$

【0080】

第一電解槽 2 には第一電解液として 0.3 mol/L 硝酸水溶液 (400 mL) を充填した。第二電解槽 3 には第二電解液として実施例 1 で発生した使用済み電解液 (Ag 10 g/L、Cu 50 g/L、Pd 3 g/L) 400 mL を充填してから電解精製を行った。第一陰極 5 と陽極 6 間、陽極 6 と第二陰極 7 間の電流は電流制御機構 8 で制御した。

【0081】

電解精製中は、実施例 1 と同様に第一電解液中の Ag 濃度をモニタリングした。電解精

10

20

30

40

50

製中の電解液の温度は第一電解槽 2、第二電解槽 3 共に 20～25℃であった。

【0082】

第一陰極 5 に A g を析出させる前に、第一電解槽 2 の第一電解液中の A g 濃度が 30 g/L に達するまでは第二電解槽 3 側に設けた電源 8 b をオンにして陽極 6 と第二陰極 7 間に電流 (0.24 A) を流した。A g 濃度が所定の濃度に達するまで電源 8 a をオフにして第一電極 5 と陽極 6 間には電流を流さなかったため、第一陰極 5 には A g が析出しなかった (開始から 12 時間程度)。

【0083】

第一電解液の A g 濃度が 30 g/L に達した時点で、電源 8 a から第一陰極 5 と陽極 6 間に電流 (0.56 A) を流して第一電解槽 2 で A g の電気分解を開始した。また第一陰極 5 と陽極 6 間、陽極 6 と第二陰極 7 に流す電流値の比率 (第一電極 : 第二電極) は 7 : 3 を維持するように電源 8 a、8 b で電流を制御しながら電解を継続した (開始から 46 時間程度)。

【0084】

第一電解液中の A g 濃度の経時変化を測定した。図 6 に示すように、第一電解液中の A g 濃度が 30 g/L に達してから電流を適切に制御して電解を行った場合、電解液中の A g 濃度は 25 g/L 以上を維持することができた。

【0085】

電解精製終了後、第一陰極 5 に電着した A g 中に含まれる不純物含有率を調べた。その結果、表 2 に示すように、電着した A g の純度は 99.98% であった。また電着した A g の結晶状態は、デンドライト状であった。

【0086】

電解精製終了後の第二陰極 7 には A g が析出しており、また第二電解槽 3 の電解液中の A g 濃度は 0.1 g/L 未満であった。本実施例では第二電解液からも A g を回収できるため、全体として高い A g 回収率を達成できた。

【0087】

比較例

従来の装置、および方法に基づいて、A g 含有原料を陽極に用いた A g の電解精製を行った。具体的には図 3 に示す構成を有する電解精製装置を用いて以下の実験を行った。陽極 16 には板状 (縦横サイズ 2 cm × 3.5 cm、電極面積 7 cm²) に鋳造した A g 含有合金板 120 g を用いた。陽極 16 の組成は実施例 2 と同じである。また陰極 15 にはステンレス (縦横サイズ 2 cm × 3.5 cm、電極面積 7 cm²) を用いた。なお、陽極 16 はアノードバッグ 10 (PET 製布袋) 内に挿入した状態で設置した。

【0088】

電解槽 12 には電解液として 0.3 mol/L 硝酸水溶液 (400 mL) を充填した。陰極 15 と陽極 16 間の電流は電流制御機構 8 で制御した。具体的に流す電流値は、陽極 16 を構成する A g 含有合金板の組成に基づいて計算した。電解精製中は、電解液中の A g 濃度を ICP 発光分光法にて測定し、モニタリングした。電解精製中の電解液の温度は 20～25℃であった。

【0089】

電解槽 12 に設けた電源 18 をオンにして陽極 16 と陰極 15 間に電流 (0.35 A) を流しながら電解精製を継続した (開始から 46 時間程度)。

【0090】

電解液中の A g 濃度の経時変化を測定した。図 7 に示すように、電解精製中の電解液中の A g 濃度は 5 g/L 以下であった。

【0091】

電解精製終了後、陰極 15 に電着した A g 中に含まれる不純物含有率を調べた結果、表 2 に示すように、電着した A g の純度は 97.5% であった。また電着した A g の結晶状態は、粉状であった。

【0092】

10

20

30

40

50

実施例 1 ～ 3 では純度 99.9 % 以上の高純度 Ag を精製できたのに対して、比較例では 97.5 % 程度の Ag 純度であった。また実施例 1 ～ 3 は比較例と比べて Ag の回収率も高かった。

【0093】

【表 1】

	単位	Ag	Au	Pt	Pd	Cr	Cu	Zn	Ni	In	Sn	Fe
実施例 1	質量%	10	8	0.2	13	1	54	2	3	5	2	1.8
	mol	8.2	-	-	-	1.7	74.8	2.7	4.5	3.8	1.5	2.8
実施例 2	質量%	42	8	0.2	13	1	22	2	3	5	2	1.8
	mol	41.9	-	-	-	2.1	37.3	3.3	5.5	4.7	1.8	3.5
実施例 3	質量%	90	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	mol	84.1	-	-	-	-	15.9	-	-	-	-	-
比較例	質量%	42	8	0.2	13	1	22	2	3	5	2	1.8
	mol	41.9	-	-	-	2.1	37.3	3.3	5.5	4.7	1.8	3.5

上段が陽極中に含まれる全元素の質量%、下段が Ag 及び溶解性不純物金属のモル数量

【0094】

10

20

30

40

50

【表 2】

	含有率(ppm) ※残部Ag						
	Au	Pt	Pd	Cr	Cu	Zn	Ni
実施例1	<2	<2	185	<2	29	<2	<2
実施例2	<2	3	250	2	34	4	4
実施例3	—	—	—	—	185	—	—
比較例	<2	<2	24140	—	1186	—	—

【符号の説明】

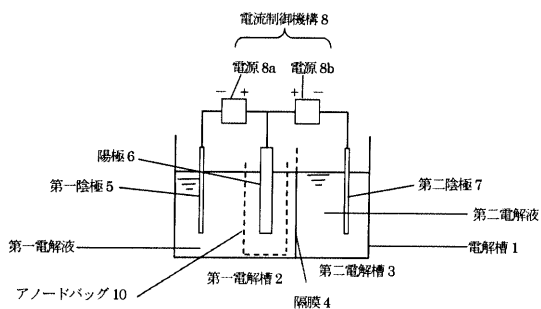
10

【0095】

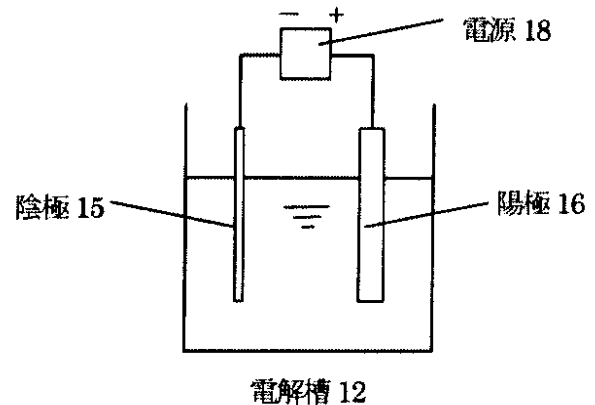
- 1 電解槽
- 2 第一電解槽
- 3 第二電解槽
- 4 隔膜
- 5 第一陰極
- 6、16 陽極
- 7 第二陰極
- 8 電流制御機構
- 8 a、8 b、8 c、18 電源
- 9 可変抵抗器
- 10 アノードバッグ
- 12 電解槽
- 15 陰極

20

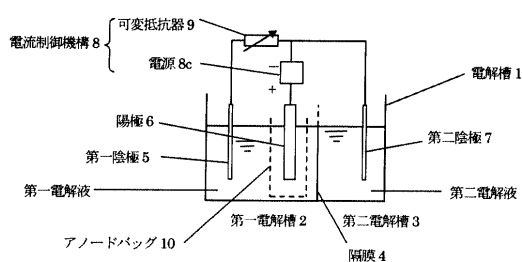
【図 1】



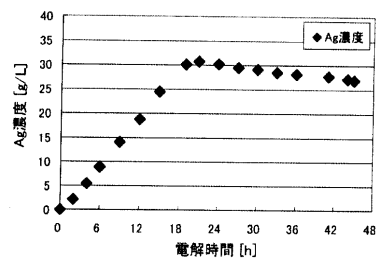
【図 3】



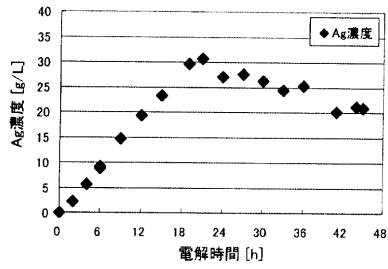
【図 2】



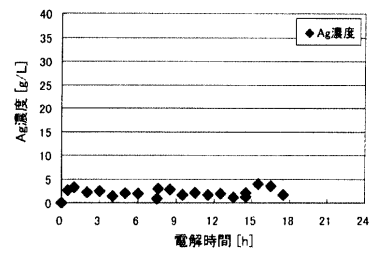
【図 4】



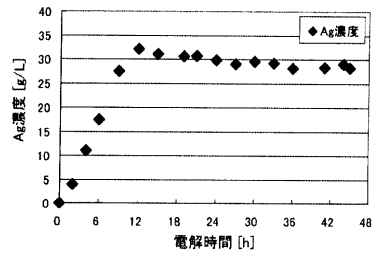
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 増田 雅亮

兵庫県神戸市西区室谷1丁目6番3号 アサヒプリテック株式会社内

(72)発明者 河野 遼

兵庫県神戸市西区室谷1丁目6番3号 アサヒプリテック株式会社内

Fターム(参考) 4K058 AA23 BA23 BB03 CA20 DD18 DD22 EA02 EB14 EC07 FA15
FB03