

(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2013-136830
(P2013-136830A)

(43) 公開日 平成25年7月11日(2013.7.11)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
C 2 2 B	11/00	(2006.01)	C 2 2 B	11/00	1 O 1	4 D 0 5 6
C 2 2 B	3/26	(2006.01)	C 2 2 B	3/00	J	4 K 0 0 1
C 2 2 B	3/46	(2006.01)	C 2 2 B	3/00	U	
C 2 2 B	3/04	(2006.01)	C 2 2 B	3/00	B	
B O 1 D	11/04	(2006.01)	B O 1 D	11/04	B	

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-238223 (P2012-238223)
 (22) 出願日 平成24年10月29日 (2012.10.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-262469 (P2011-262469)
 (32) 優先日 平成23年11月30日 (2011.11.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 502362758
 J X 日鉱日石金属株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 小野 瑛基
 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱
 日石金属株式会社技術開発センター内
 (72) 発明者 波多野 和浩
 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱
 日石金属株式会社技術開発センター内
 Fターム(参考) 4D056 AB04 AB06 AB08 AC13 AC15
 AC22 BA03 CA11 CA17 CA27
 CA39 DA05

最終頁に続く

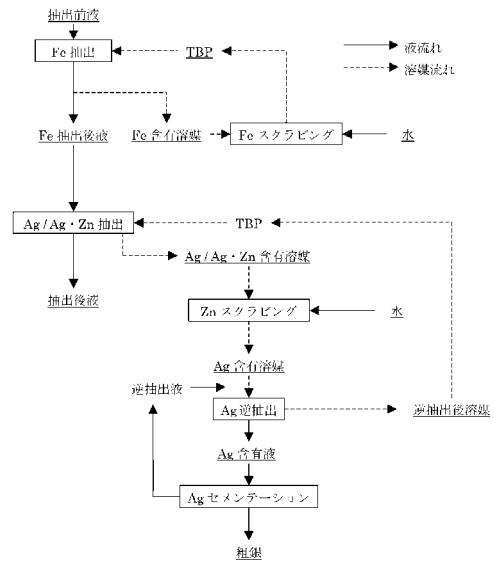
(54) 【発明の名称】 銀の回収方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】鉄及び亜鉛の1種以上と、銀とを含む酸性水溶液から、簡易な装置で、効率的に高純度の銀を回収する方法を提供する。

【解決手段】鉄及び亜鉛の1種以上と、銀とを含む酸性水溶液から、トリブチルリン酸を抽出剤とした溶媒抽出によって、鉄及び亜鉛の1種以上と、銀とを分離する銀の回収方法。酸性水溶液が鉄を含む場合には、金属濃度が調整されたトリブチルリン酸で、鉄を選択的に溶媒抽出する工程を行う。鉄を含まないか、或いは鉄を選択抽出した後の酸性水溶液から、亜鉛を銀とともに含む場合には、亜鉛を銀と共にトリブチルリン酸で溶媒抽出する工程と、溶媒抽出後の亜鉛と銀を含んだ溶媒からスクラビングで亜鉛を除去する工程と、亜鉛を除去した溶媒抽出後の銀を含んだ溶媒から銀を逆抽出する工程とを含み、亜鉛を含まず銀を含む場合には、銀をトリブチルリン酸で溶媒抽出する工程と、溶媒抽出後の銀を含んだ溶媒から銀を逆抽出する工程とを含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

鉄及び亜鉛の 1 種以上と、銀とを含む酸性水溶液から、トリブチルリン酸を抽出剤とした溶媒抽出によって、鉄及び亜鉛の 1 種以上と、銀とを分離する銀の回収方法。

【請求項 2】

前記酸性水溶液が鉄を含まない場合であって、
前記酸性水溶液から前記亜鉛を銀と共にトリブチルリン酸で溶媒抽出する工程と、
前記溶媒抽出後の亜鉛と銀を含んだ溶媒からスクラビングで亜鉛を除去する工程と、
前記亜鉛を除去した溶媒抽出後の銀を含んだ溶媒から銀を逆抽出する工程と、
を含む請求項 1 に記載の銀の回収方法。

10

【請求項 3】

前記酸性水溶液が亜鉛を含まない場合であって、
前記酸性水溶液から、金属濃度が調整されたトリブチルリン酸で、前記鉄を選択的に溶媒抽出する工程と、
前記鉄を選択抽出した後の酸性水溶液から、前記銀をトリブチルリン酸で溶媒抽出する工程と、
前記溶媒抽出後の銀を含んだ溶媒から銀を逆抽出する工程と、
を含む請求項 1 に記載の銀の回収方法。

【請求項 4】

前記酸性水溶液が鉄及び亜鉛をいずれも含む場合であって、
前記酸性水溶液から、金属濃度が調整されたトリブチルリン酸で、前記鉄を選択的に溶媒抽出する工程と、
前記鉄を選択抽出した後の酸性水溶液から、前記亜鉛を銀と共にトリブチルリン酸で溶媒抽出する工程と、
前記溶媒抽出後の亜鉛と銀を含んだ溶媒からスクラビングで亜鉛を除去する工程と、
前記亜鉛を除去した溶媒抽出後の銀を含んだ溶媒から銀を逆抽出する工程と、
を含む請求項 1 に記載の銀の回収方法。

20

【請求項 5】

前記溶媒抽出で用いるトリブチルリン酸、及び、前記溶媒抽出した金属から所定の金属を除去するために用いるスクラビング液にそれぞれ含まれる金属の濃度を調整することで、前記鉄及び亜鉛の 1 種以上と、銀とを分離する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の銀の回収方法。

30

【請求項 6】

前記酸性水溶液が銅を含む場合は、銅を前記溶媒抽出せずに抽出後液に残す請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の銀の回収方法。

【請求項 7】

前記逆抽出工程で用いる逆抽出剤が、チオ硫酸ソーダ溶液である請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の銀の回収方法。

【請求項 8】

前記逆抽出工程で用いる逆抽出剤が、チオ硫酸、塩酸、食塩溶液又は硝酸である請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の銀の回収方法。

40

【請求項 9】

前記銀を逆抽出した溶液から、銀をセメンテーションにより析出させる工程をさらに含む請求項 2 ~ 8 のいずれかに記載の銀の回収方法。

【請求項 10】

前記銀を逆抽出したチオ硫酸ソーダ溶液中の銀の濃度が、 0.5 g/L 以上に制御されている請求項 7 又は 9 に記載の銀の回収方法。

【請求項 11】

銅成分を用いてセメンテーションした場合、前記セメンテーション後の液を、前記逆抽出剤へ供給して繰り返し使用する請求項 9 又は 10 に記載の銀の回収方法。

50

【請求項 1 2】

前記酸性水溶液中の銀濃度が 1 0 0 m g / L 以下である請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の銀の回収方法。

【請求項 1 3】

得られる銀を含んだ回収物の品位が 5 0 % 以上である請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の銀の回収方法。

【請求項 1 4】

前記酸性水溶液が、銅の硫化物を含有する鉱石又は精鉱を浸出して得られた浸出後液である請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の銀の回収方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0 0 0 1】**

本発明は鉄及び亜鉛の 1 種以上と、銀とを含む酸性水溶液から銀を効率的に回収する方法に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

銀は、写真材料、電子部品材料など幅広い分野で使用されている。一方、鉱山で採掘される銀の多くは、銅や亜鉛などの鉱石に随伴して産出され、銅や亜鉛と比較すると極めて微量しか含まれていない。このため、各廃製品や廃液、鉱石からの銀の回収が所望され、種々の方法が検討されている。湿式法で水溶液中の銀を分離回収する代表的な方法として、塩化銀のような難溶解性のハロゲン化銀に変換して沈殿回収する方法が挙げられる。この方法は、ハロゲン化銀が難溶解性で水溶液に対する溶解度が低いことを利用した方法である。しかしながら、溶解度がゼロになることは無く、わずかではあるがハロゲン化銀は溶解する。

20

【0 0 0 3】

ハロゲン化銀の溶解度として、例えば塩化銀を塩酸溶液で溶解した場合を例に挙げると、計算値では銀の溶解度は 7 5 m g / L 程度となる。しかしながら、酸の共存や温度などハロゲン化銀を溶解する条件によって銀の溶解度が変化することが知られており、操業条件によって液中の銀濃度が異なる。そのため銀の明確な溶解度を示すのは困難であるが概ね 1 0 0 p p m 以下と考えられる。

30

【0 0 0 4】

したがって、溶解度以上の銀を含有する溶液に対しては沈殿回収することが可能であるが、溶解度以下の銀含有溶液に対しては適用することはできない。また、溶解度以下の希薄な銀溶液からの銀回収に関する実施例は少ないのが現状である。

【0 0 0 5】

特許文献 1 では希薄銀溶液からセメンテーションを用いて銀を回収する実施例が記載されている。

【0 0 0 6】

しかしながら、特許文献 1 の実施例によると、セメンテーションによって得られた回収物の銀品位は最大で 1 . 4 % 程度と純度が低く濃縮された銀を回収することができていない。そのため銀の純度を上げるために別工程が必要になると思われる。このように、溶解度以下の銀溶液からの銀回収は極めて困難であり、効率的な回収方法の開発が必要とされている。

40

【0 0 0 7】

また、溶媒抽出においては不純物の影響が大きいことが知られている。操業によって異なるが、一般的には鉄や銅、亜鉛の混入が多く、これらの抽出への影響が懸念される。

【0 0 0 8】

特許文献 2 では銀と同程度の濃度の銅、カドミウム、ニッケル、亜鉛、マグネシウムが含まれる場合の溶媒抽出について記載されている。

【0 0 0 9】

50

特許文献2ではジシクロヘキサノ18C6クラウンエーテルを溶解させたクロロホルム溶液を抽出剤として用い、銀溶液に硝酸あるいは過塩素酸を添加することで銀以外の不純物が抽出されないと記載されている。特許文献2では不純物濃度が銀と同程度と低い条件についての記載はあるが、不純物濃度が銀濃度に比べ高い条件における抽出挙動は不明である。また、用いられるクロロホルムは揮発性が高いため、繰り返し使用が困難であり、揮発したクロロホルムの補充が必要となる。加えて硝酸あるいは過塩素酸の添加が必要であることから薬剤添加によるコスト高が考えられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2008-115429

【特許文献2】特開2008-285691

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

そこで、本発明は、鉄及び亜鉛の1種以上と、銀とを含む酸性水溶液から、簡易な装置で、効率的に高純度の銀を回収する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、トリブチルリン酸(TBP)を抽出剤とした溶媒抽出を行うことによって、鉄及び亜鉛の1種以上と、銀とを含む酸性水溶液から、簡易な装置で、効率的に高純度の銀を回収することができるとの知見を得た。

【0013】

以上の知見を基礎として完成した本発明は一側面において、鉄及び亜鉛の1種以上と、銀とを含む酸性水溶液から、トリブチルリン酸を抽出剤とした溶媒抽出によって、鉄及び亜鉛の1種以上と、銀とを分離する銀の回収方法である。

【0014】

本発明の銀の回収方法は一実施形態において、前記酸性水溶液が鉄を含まない場合であって、前記酸性水溶液から前記亜鉛を銀と共にトリブチルリン酸で溶媒抽出する工程と、前記溶媒抽出後の亜鉛と銀を含んだ溶媒からスクラビングで亜鉛を除去する工程と、前記亜鉛を除去した溶媒抽出後の銀を含んだ溶媒から銀を逆抽出する工程とを含む。

【0015】

本発明の銀の回収方法は別の実施形態において、前記酸性水溶液が亜鉛を含まない場合であって、前記酸性水溶液から、金属濃度が調整されたトリブチルリン酸で、前記鉄を選択的に溶媒抽出する工程と、前記鉄を選択抽出した後の酸性水溶液から、前記銀をトリブチルリン酸で溶媒抽出する工程と、前記溶媒抽出後の銀を含んだ溶媒から銀を逆抽出する工程とを含む。

【0016】

本発明の銀の回収方法は更に別の実施形態において、前記酸性水溶液が鉄及び亜鉛をいずれも含む場合であって、前記酸性水溶液から、金属濃度が調整されたトリブチルリン酸で、前記鉄を選択的に溶媒抽出する工程と、前記鉄を選択抽出した後の酸性水溶液から、前記亜鉛を銀と共にトリブチルリン酸で溶媒抽出する工程と、前記溶媒抽出後の亜鉛と銀を含んだ溶媒からスクラビングで亜鉛を除去する工程と、前記亜鉛を除去した溶媒抽出後の銀を含んだ溶媒から銀を逆抽出する工程とを含む。

【0017】

本発明の銀の回収方法は更に別の実施形態において、前記溶媒抽出で用いるトリブチルリン酸、及び、前記溶媒抽出した金属から所定の金属を除去するために用いるスクラビング液にそれぞれ含まれる金属の濃度を調整することで、前記鉄及び亜鉛の1種以上と、銀とを分離する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

本発明の銀の回収方法は更に別の一実施形態において、前記酸性水溶液が銅を含む場合は、銅を前記溶媒抽出せずに抽出後液に残す。

【 0 0 1 9 】

本発明の銀の回収方法は更に別の一実施形態において、前記逆抽出工程で用いる逆抽出剤が、チオ硫酸ソーダ溶液である。

【 0 0 2 0 】

本発明の銀の回収方法は更に別の一実施形態において、前記逆抽出工程で用いる逆抽出剤が、チオ硫酸、塩酸、食塩溶液又は硝酸である。

【 0 0 2 1 】

本発明の銀の回収方法は更に別の一実施形態において、前記銀を逆抽出した溶液から、銀をセメンテーションにより析出させる工程をさらに含む。

【 0 0 2 2 】

本発明の銀の回収方法は更に別の一実施形態において、前記銀を逆抽出したチオ硫酸ソーダ溶液中の銀の濃度が、 0.5 g/L 以上に制御されている。

【 0 0 2 3 】

本発明の銀の回収方法は更に別の一実施形態において、銅成分を用いてセメンテーションした場合、前記セメンテーション後の液を、前記逆抽出剤へ供給して繰り返し使用する。

【 0 0 2 4 】

本発明の銀の回収方法は更に別の一実施形態において、前記酸性水溶液中の銀濃度が 100 mg/L 以下である。

【 0 0 2 5 】

本発明の銀の回収方法は更に別の一実施形態において、得られる銀を含んだ回収物の品位が 50% 以上である。

【 0 0 2 6 】

本発明の銀の回収方法は更に別の一実施形態において、前記酸性水溶液が、銅の硫化物を含む鉱石又は精鉱を浸出して得られた浸出後液である。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 7 】

本発明によれば、鉄及び亜鉛の1種以上と、銀とを含む酸性水溶液から、簡易な装置で、効率的に高純度の銀を回収する方法を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 8 】

【 図 1 】本発明の実施形態に係る銀の回収方法のフロー図である。

【 図 2 】実施例 2 で得られた銀及び亜鉛の共抽出曲線を示すグラフである。

【 図 3 】実施例 6 で得られた反応時間と液中の銀濃度との関係を示すグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 9 】

以下に、本発明に係る銀の回収方法の実施形態を説明する。図 1 に、本発明の実施形態に係る銀の回収方法のフロー図を示す。

【 0 0 3 0 】

本発明の実施形態に係る銀の回収方法においては、鉄及び亜鉛の1種以上と、銀とを含む酸性水溶液から、トリブチルリン酸を抽出剤とした溶媒抽出によって、鉄及び亜鉛の1種以上と、銀とを分離する。本発明の実施形態に係る銀の回収方法においては、鉄や亜鉛を除去するために、pH調整等の薬剤添加は行わず、トリブチルリン酸やスクラビング液中の金属濃度を調整することで銀と鉄、亜鉛の分離を行うことを特徴としている。

【 0 0 3 1 】

(処理対象溶液)

本発明の銀回収の対象とする水溶液は得に限定されないが、一実施形態において、銅精

10

20

30

40

50

鉱の浸出後液であり、銅の硫化物を含む鉱石又は精鉱、典型的には銅の硫化物を主成分とする鉱石又は精鉱を浸出して得た浸出後液である。浸出液としては公知で任意のものが使用でき、特に制限はなく、硫酸や塩酸等の鉱酸の酸性水溶液が通常である。よって、本発明の処理対象となる銀含有水溶液（以下、「抽出前液」ともいう）は酸性であるのが一般的であり、例えば pH 2.5 以下、典型的には pH 0 ~ 1.5 である。本発明によれば、銀が低濃度で含まれた酸性水溶液からも簡易な装置で高純度の銀が回収可能である。ここで述べる低濃度の銀含有水溶液中の銀濃度は 100 mg/L 以下であり、典型的には 10 ~ 50 mg/L である。また、抽出前液中の銅濃度は典型的には 0.1 ~ 30 g/L であり、さらに塩素を 10 ~ 200 g/L、臭素を 10 ~ 120 g/L 含有している。また、抽出前液には、鉄及び/又は亜鉛が含まれている。抽出前液中の鉄の濃度は、例えば 0.1 ~ 10 g/L であり、亜鉛の濃度は、例えば 0.05 ~ 5 g/L である。

10

【0032】

〔実施形態 1：抽出前液に亜鉛及び銀が含まれている場合〕

（溶媒抽出）

抽出前液（銀含有水溶液）から、トリブチルリン酸を抽出剤として亜鉛及び銀を溶媒抽出（共抽出）する。溶媒抽出操作自体は常法に従えばよい。一例を挙げれば、銀含有水溶液（水相）と抽出剤（有機相）とを接触させ、典型的にはミキサーでこれらを攪拌混合し、亜鉛及び銀を抽出剤と反応させる。pH は好ましくは 0 ~ 2.0、より好ましくは pH 0 ~ 1.0、室温（10 ~ 30）~ 60、大気圧下の条件で実施することができる。抽出剤（O）と水溶液（A）の体積比である O/A 比、反応時間、抽出段は、特に制限はなく任意に採用することができる。

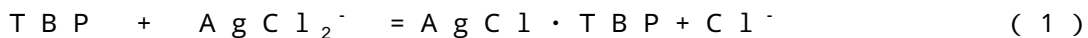
20

【0033】

（トリブチルリン酸）

本発明では、トリブチルリン酸を抽出剤として用いている。トリブチルリン酸は一般的な薬剤であり、中性抽出剤と呼ばれる種類の抽出剤である。中性抽出剤は無電荷錯体を抽出するとされ、例えば塩化銀の抽出反応は以下の（1）式によって表され、金属錯体にトリブチルリン酸が溶媒和することで抽出し、錯体種によって抽出程度が異なる。銀をはじめとして金属類は、液中でイオンあるいは錯体として存在しており、錯体種は液中のアニオン濃度によって変化する。塩化銀錯体を例に挙げると、塩素濃度によって錯体種が変化し、 $AgCl_2^-$ や $AgCl$ などの形態で存在する。

30



TBP で抽出された金属は溶媒中に錯体で存在しており、その金属錯体が溶解し得る水溶液と TBP とを混合することで、TBP に抽出された金属を逆抽出することが可能である。例えば塩化銀は純水には溶解度をほとんど持たないため水では逆抽出することができない。一方、例えば塩化鉄や塩化亜鉛等は水に溶解度を持つため、水によって TBP から逆抽出が可能であり、銀とその他の金属とを容易に分離できる。

また、溶媒に残留した銀を逆抽出する場合には、塩化銀が溶解し得る溶液、例えば、塩酸、硝酸、食塩水、チオ硫酸溶液などを用いることで逆抽出が成される。

トリブチルリン酸としては例えば大八化学社製の TBP が挙げられ、任意の希釈剤と混合して用いることができる。また、トリブチルリン酸は化学的に安定な物質であり、揮発性や爆発性は小さく、人体への影響も少ないことが知られている。

40

【0034】

（亜鉛スクラビング）

次に、溶媒抽出後の溶媒から、純水又は弱酸性水溶液を用いてスクラビングで亜鉛を除去する。このスクラビングの際、銀は水相へ移動せず、銀以外の不純物が抽出後液から除去される。また、このとき、pH は好ましくは 0 ~ 3.0、より好ましくは pH 0 ~ 2.0 であり、室温（10 ~ 30）~ 60、大気圧下の条件で実施することができる。抽出剤（O）と水溶液（A）の体積比である O/A 比、反応時間、抽出段は、特に制限はなく任意に採用することができる。

【0035】

50

(逆抽出)

スクラビングで亜鉛を除去した後、銀含有溶媒から例えばチオ硫酸ソーダ溶液を逆抽出剤として銀を逆抽出することができる。逆抽出条件については、チオ硫酸ソーダ溶液の濃度は好ましくは $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ であり、pHは好ましくは $4 \sim 10$ 、より好ましくは $6 \sim 10$ である。また、抽出剤(O)と水溶液(A)の体積比であるO/A比、反応時間、反応温度、逆抽出段数は任意に採用することができる。チオ硫酸ソーダ溶液を用いた場合、溶媒中の銀が、例えば塩化銀等の難溶解性のハロゲン化銀形態をしていても容易に溶解することができ、チオ硫酸溶液中で銀が沈殿することを良好に抑制することができる。逆抽出後の溶媒は、上述の亜鉛及び銀の共抽出の際に用いる抽出剤に供給することができる。これにより、コストの面で有利となる。

10

また、このとき、銀を逆抽出したチオ硫酸ソーダ溶液中の銀の濃度が、 0.5 g/L 以上に制御されているのが好ましく、 1.0 g/L 以上に制御されているのがより好ましい。このように制御することで、取り扱う溶液の総量を少なくできるため、その後のセメンテーション工程において、効率良く、工業的にセメンテーション採取することができる。銀を逆抽出したチオ硫酸ソーダ溶液中の銀の濃度を 0.5 g/L 以上に制御することは、特に限定されないが、例えば、O/A比の調整等によって行うことができる。

逆抽出剤としては、チオ硫酸ソーダ以外にも、チオ硫酸、塩酸、食塩溶液又は硝酸などを用いることができる。

20

【0036】

(銀セメンテーション)

続いて、前記銀を逆抽出した溶液に対して、高純度の銀をセメンテーションにより析出させる。銀セメンテーションは公知の手法によって実施可能であり、金属銅あるいは金属鉄を銀溶液に浸すことを行うことができる。このとき、金属銅、金属鉄の形状は板、粉などいずれの形状でも可能である。また、このとき得られたセメンテーション後液を、上述の逆抽出剤へ供給して繰り返し使用することができる。このようにセメンテーション後液を再利用することで、コストの面で有利となる。

【0037】

〔実施形態2：抽出前液に鉄及び銀が含まれている場合〕

(溶媒抽出)

抽出前液から、トリブチルリン酸を抽出剤として鉄を選択的に溶媒抽出する。このとき、鉄のみが選択的に抽出されるように抽出前溶媒の金属濃度を調整しておく。抽出前液に対してトリブチルリン酸を抽出剤として溶媒抽出を行う場合、抽出前溶媒中の金属濃度が高いほど、鉄のみが選択的に抽出されやすくなる。具体的には、抽出前溶媒中の金属濃度が 10 g/L 以上であると、鉄のみが良好に選択的に抽出される。その他の抽出条件としては、pHは好ましくは $0 \sim 2.0$ 、より好ましくは $\text{pH} 0 \sim 1.0$ 、室温($10 \sim 30$) ~ 60 、大気圧下の条件で実施することができる。抽出剤(O)と水溶液(A)の体積比であるO/A比、反応時間、抽出段は、特に制限はなく任意に採用することができる。

30

【0038】

(鉄スクラビング)

次に、溶媒抽出後の溶媒から、純水又は弱酸性水溶液を用いてスクラビングで鉄を除去する。このとき、pHは好ましくは $0 \sim 3.0$ 、より好ましくは $\text{pH} 0.5 \sim 2.0$ であり、室温($10 \sim 30$) ~ 60 、大気圧下の条件で実施することができる。抽出剤(O)と水溶液(A)の体積比であるO/A比、反応時間、抽出段は、特に制限はなく任意に採用することができる。スクラビングで鉄を除去した後の液は、再度、上記溶媒抽出の際の抽出剤に供給することができる。このとき、スクラビングで鉄の除去度を調整することで、抽出剤の金属濃度を調整することもできる。

40

【0039】

(逆抽出及び銀セメンテーション)

50

スクラビングで鉄を除去した後の銀の逆抽出操作及び条件、さらに、銀を逆抽出した溶液にする銀セメンテーションの操作及び条件は、それぞれ実施形態 1 と同様である。

【 0 0 4 0 】

〔実施形態 3 : 抽出前液に鉄、亜鉛及び銀が含まれている場合〕

(溶媒抽出)

抽出前液から、トリブチルリン酸を抽出剤として鉄を選択的に溶媒抽出する。このとき、鉄のみが選択的に抽出されるように抽出前溶媒の金属濃度を調整しておく。抽出前液に対してトリブチルリン酸を抽出剤として溶媒抽出を行う場合、抽出前溶媒中の金属濃度が高いほど、鉄のみが選択的に抽出されやすくなる。具体的には、抽出前溶媒中の金属濃度が 1 0 g / L 以上であると、鉄のみが良好に選択的に抽出される。その他の抽出条件としては、pH は好ましくは 0 ~ 2 . 0、より好ましくは pH 0 ~ 1 . 0、室温 (1 0 ~ 3 0) ~ 6 0、大気圧下の条件で実施することができる。抽出剤 (O) と水溶液 (A) の体積比である O / A 比、反応時間、抽出段は、特に制限はなく任意に採用することができる。

10

【 0 0 4 1 】

(鉄スクラビング)

次に、溶媒抽出後の溶媒から、純水又は弱酸性水溶液を用いてスクラビングで鉄を除去する。このとき、pH は好ましくは 0 ~ 3 . 0、より好ましくは pH 0 . 5 ~ 2 . 0 であり、室温 (1 0 ~ 3 0) ~ 6 0、大気圧下の条件で実施することができる。抽出剤 (O) と水溶液 (A) の体積比である O / A 比、反応時間、抽出段は、特に制限はなく任意に採用することができる。スクラビングで鉄を除去した後の液は、再度、上記溶媒抽出の際の抽出剤に供給することができる。このとき、スクラビングで鉄の除去程度を調整することで、抽出剤の金属濃度を調整することもできる。

20

【 0 0 4 2 】

(亜鉛及び銀の共抽出)

次に、鉄を選択抽出した後の酸性水溶液から、亜鉛を銀と共にトリブチルリン酸で溶媒抽出する。ここで用いるトリブチルリン酸は、前段で鉄を選択除去したときに用いたものとは別に新たに準備するのが好ましい。このようにすることで、鉄の混入を抑制することができ、高純度の銀を回収することができる。このときの抽出操作及び条件は、実施形態 1 の溶媒抽出で示したものと同様である。

30

【 0 0 4 3 】

(亜鉛スクラビング、逆抽出及び銀セメンテーション)

次に、亜鉛及び銀を共抽出した溶媒に対し、スクラビングで亜鉛を除去し、続いて、逆抽出で銀を抽出し、セメンテーションで銀を回収する。亜鉛スクラビング、銀の逆抽出、銀セメンテーションの操作及び条件は、それぞれ実施形態 1 と同様である。

【 0 0 4 4 】

なお、実施形態 1 ~ 3 において、酸性水溶液が銅を含む場合は、銅を溶媒抽出せずに抽出後液に残して分離することができる。具体的に図 1 のフローに基づいて説明すると、銅は T B P に抽出されないため、F e 抽出工程では F e 抽出後液に移行し、A g / A g · Z n 抽出工程においては抽出後液中に移行させて分離することができる。

40

【 0 0 4 5 】

本発明に係る銀の回収方法は、上述の構成により、低濃度の銀溶液から、簡易な装置で、効率的に高純度の銀を回収する方法を提供することができる。具体的には、本発明の銀の回収方法によって得られる銀を含んだ回収物の品位を 5 0 % 以上、好ましくは 8 0 % 以上とすることができる。

【実施例】

【 0 0 4 6 】

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

50

【0047】

(実施例1：鉄の選択抽出)

50 vol %トリブチルリン酸を用いて、銅精鉱を塩化浸出した場合に得られる浸出後液を模した水溶液(Cu: 20 g/L、Fe: 2 g/L、Zn: 2 g/L、Ag: 20 mg/L、Cl: 130 g/L、Br: 13 g/L)に対し抽出を行った。抽出条件は表1のO/A比とし、油液の接触温度は常温であった。抽出後の溶媒中铁、亜鉛、銀濃度を表1に示す。

表1に示すように、トリブチルリン酸中の鉄濃度が低い場合は亜鉛や銀も抽出されている。しかしながら、トリブチルリン酸中の鉄濃度が上昇し、7 g/L程度から、溶媒中の亜鉛、銀濃度が低下しており、これは亜鉛、銀の抽出量が減少していることを意味する。一方で、トリブチルリン酸中の鉄濃度は減少することなく、抽出量の減少は認められなかった。これは、トリブチルリン酸が、鉄、亜鉛、銀の順に抽出しやすいという特徴を有することに起因している。このため、溶媒であるトリブチルリン酸中の鉄濃度の調整により鉄を選択抽出することが可能であることが確認された。

【0048】

【表1】

O/A比	5/1	2/1	1/2	1/5	1/10
Fe (g/L)	0.5	1.2	4.2	7.6	10.5
Zn (g/L)	0.4	0.6	1.1	0.3	0.1
Ag (mg/L)	2.1	3.6	4.4	3.3	1.9

【0049】

(実施例2：銀及び亜鉛の共抽出)

100 vol %TBP(第八化学製)を用いて、銀及び亜鉛の抽出前液を模した水溶液(Cu: 20 g/L、Fe: 0.1 g/L、Zn: 2.1 g/L、Ag: 30 mg/L、Cl: 130 g/L、Br: 13 g/L)に対し、抽出を行い抽出曲線を作成し、銀及び亜鉛をどの程度抽出回収できるか確認した。抽出曲線を図2に示す。図2から、O/A比1/1で2段抽出することにより、抽出前液に含まれる銀を30 mg/Lから<1 mg/L、亜鉛は2.1 g/Lから<0.1 mg/Lとなるまで抽出できることが分かる。

【0050】

(実施例3：亜鉛の除去)

100 vol %TBPを用いて、実施例2で用いたものと同様の水溶液に対し銀及び亜鉛が共抽出したTBPに純水によるスクラビングを行い、抽出後の溶媒に含まれる亜鉛をどの程度除去できるか確認した。表2にO/A比1/2でスクラビングをした時の前後の溶媒中亚鉛濃度及び銀濃度を示す。溶媒中亚鉛濃度が2 g/Lから0.03 g/Lと溶媒から除去されている一方、スクラビング前後で銀濃度に差は見られず、亜鉛を選択的に除去できることが確認できた。

【0051】

【表2】

	Zn (g/L)	Ag (mg/L)
スクラビング前溶媒	2.0	10
スクラビング後溶媒	0.03	10

【0052】

(実施例4：銀の抽出)

100 vol %TBPを用いて、銀抽出前液を模した水溶液(Cu: 20 g/L、Ag: 30 mg/L、Cl: 130 g/L、Br: 13 g/L)に対し抽出を行い、銀をどの程度抽出回収できるか確認した。表3にO/A比1/1で2段抽出した時の抽出前後、及

び、抽出後溶媒中の銀及び銅濃度を示す。表 3 から、液中の銀濃度は 30 mg/L から 1 mg/L 未満となり、ほぼ全量抽出することができた。一方、銅は抽出前後で濃度に変化は無くほとんど抽出されなかった。これにより銀を選択的に抽出できることが確認できた。

【 0 0 5 3 】

【表 3】

	Cu (g/L)	Ag (mg/L)
抽出前液	20	30
抽出 2 段目後液	20	0.5
抽出後溶媒	< 0.1	29.5

10

【 0 0 5 4 】

(実施例 5 : 逆抽出後の T B P を用いた繰り返し抽出)

本発明では銀を逆抽出した T B P は繰り返し抽出に用いることができる。そこで銀の抽出が繰り返し可能か否かを確認するための試験を行った。抽出は実施例 4 に用いたものと同一模擬液を用い、且つ、同一条件で 2 段行った。試験結果を表 4 に示す。表 4 から、T B P を繰り返し使用した場合においても抽出効果は変わらず銀をほぼ全量、且つ、選択的に抽出可能ことが確認できた。これにより、T B P の繰り返し使用ができることを確認した。

20

【 0 0 5 5 】

【表 4】

	Cu (g/L)	Ag (mg/L)
逆抽出後溶媒中濃度	< 0.1	1
抽出前液	20	30
逆抽出後液	20	0.5
逆抽出後溶媒	< 0.1	30.5

【 0 0 5 6 】

(実施例 6 : 銀の逆抽出)

銀と錯体を形成することができる水溶液であれば T B P 中の銀を逆抽出可能である。そこで、銀の逆抽出液の選定を行うため、銀を 25 mg/L 含んだ T B P に対し、5 mol/L の NaCl 溶液、塩酸溶液、1 mol/L のチオ硫酸ナトリウム溶液を用いた逆抽出を行った。逆抽出条件は O/A = 1/1、室温、反応時間は 15 分間とした。逆抽出結果を表 5 に示す。いずれの液を用いた場合においても銀の良好な逆抽出が成されていることを確認した。

30

【 0 0 5 7 】

【表 5】

	逆抽出前 T B P 中 Ag 濃度 (mg/L)	逆抽出後 T B P 中 Ag 濃度 (mg/L)
NaCl 溶液	25	3.3
塩酸	25	1.5
チオ硫酸ナトリウム	25	< 1

40

【 0 0 5 8 】

(実施例 7 : 銀セメンテーション)

銀の逆抽出後液として銀を 1.0 g/L、チオ硫酸ナトリウムを 1.0 mol/L 含む水溶液に対し、窒素ガスを吹き込みながら銅板を用いてセメンテーションを行った。試験

50

条件は銀溶液 1 L、窒素ガス流量 0.5 L/min、析出面積 40 cm²、反応温度 40、反応時間は 3 時間とした。

試験結果として、反応時間と液中の銀濃度の関係を図 3 に示す。試験結果から、銀の良好な析出が確認され、液中の銀濃度としては 1.0 g/L から 50 mg/L 未満程度まで減少し、粗銀を 0.9 g 回収することができた。得られた粗銀の銀品位は 80% 以上であった。この結果より、逆抽出で得られた銀溶液からセメンテーションにより容易に高純度の銀を析出回収させることができることを確認した。

【0059】

(実施例 8：セメンテーション後液による繰り返し逆抽出)

本発明では、銀セメンテーション後液は再度逆抽出に供することができる。そこで、セメンテーション後液の繰り返し使用が可能か否かを確認するための繰り返し試験を行った。

逆抽出液には、チオ硫酸ソーダを 1.0 mol/L、銀を 350 mg/L、銅を 1100 mg/L 含んだ銀セメンテーション後液を用い、溶媒は銀を 25 mg/L 含有した TBP を用いた。これらを用いて、O/A = 2/1、室温、反応時間 15 分の条件で逆抽出を行った。試験結果を表 6 に示す。試験結果から、銅を含んだセメンテーション後液を用いた場合でも、TBP 中の銀をほぼ全量逆抽出することができており、実施例 6 記載の、銀や銅を含まない場合と比べ遜色ない結果が得られたことが確認された。また、逆抽出後の溶媒に銅が混入することは無く、セメンテーション後液の繰り返し使用が可能であることを確認した。

【0060】

【表 6】

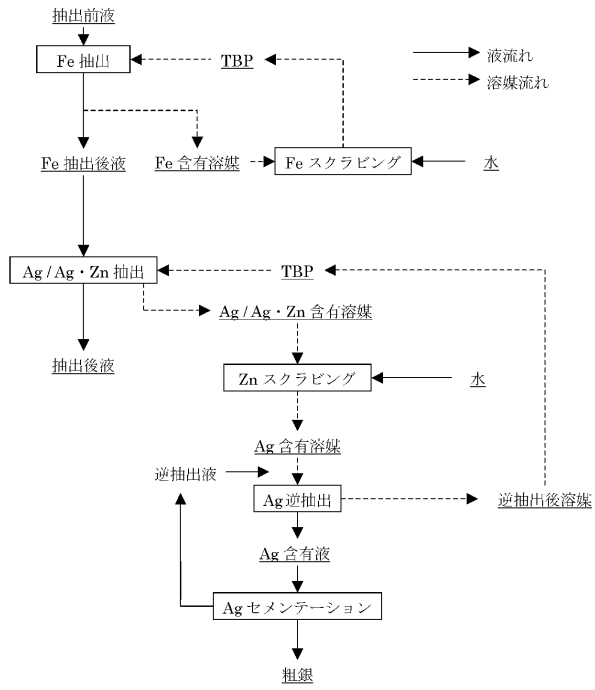
	セメンテーション後液	逆抽出前 TBP	逆抽出後液	逆抽出後 TBP
Cu 濃度 (mg/L)	1100	< 0.1	1100	< 10
Ag 濃度 (mg/L)	350	25	400	< 1

10

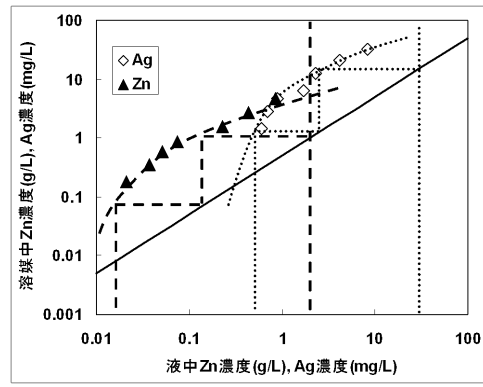
20

30

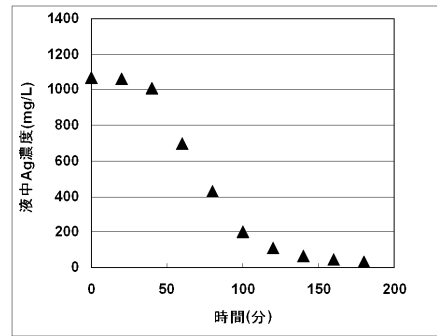
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 2 2 B 7/00 (2006.01) C 2 2 B 7/00 G

Fターム(参考) 4K001 AA01 AA09 AA10 AA30 BA03 BA06 BA19 BA22 DB01 DB03
DB04 DB18 DB31 DB34