

平成 22 年 4 月 30 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360345
 研究課題名 (和文) 電解法による金属高純度化における直鎖状高分子化合物の作用機構
 研究課題名 (英文) Effect of straight chain polymer additives on the purification of metal by electrolysis
 研究代表者
 福島 久哲 (FUKUSHIMA HISAAKI)
 九州大学・大学院工学研究院・教授
 研究者番号：50038113

研究成果の概要 (和文) : Cu 電解精製および Zn 電解採取で添加される高分子化合物の作用機構を明確にするために、ゼラチンおよびポリエチレングリコールを添加剤として用いた。Cu, Zn の電析挙動、電析物の表面性状、微細構造に及ぼす添加剤の影響、添加剤による Sb, Ge などの有害な不純物の隠蔽性を調べた。更に、スライムを形成させる Cl^- と高分子化合物の相互作用、および電解浴における分子量を定量化することによって、高分子添加剤の作用機構および劣化機構を明確にした。

研究成果の概要 (英文) : Gelatin and polyethylene glycol were used as additives to make clear the effect of polymer additives on Cu electrorefining and Zn electrowinning. The effect of polymer additives on the deposition behavior, surface morphology and micro structure of Cu and Zn, and suppression effect of harmful impurity by additives were investigated. The effect and degradation behavior of polymer additives were clarified by synergistic effect of Cl^- ions and polymer additives and quantification of molecular weight of additives in electrolytic solution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2008 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2009 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：電解製錬

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：電解精製，電解採取，銅，亜鉛，分極曲線，高分子添加剤，電位

1. 研究開始当初の背景

湿式製錬は、今後の高品位鉱の枯渇、環境対応型製錬プロセスの開発を考えると、次世代製錬技術の主流になると言われており、近年ますます重要性が増している貴金属のリサ

イクル回収技術においても湿式法による新しいプロセスの導入が不可欠になっている。

しかし、実際の製錬現場においては作業者の勘と経験によって操業されている例が多々見られる。その代表例が電解製錬における添

加剤の問題である。Zn の電解採取や Cu, Pb の電解精製など基幹金属の湿式電解製錬においては、電析金属の純度確保と良好な陰極外観・形状の維持のため、電解浴へのニカワなど天然由来の各種高分子化合物の添加が行われている。

2. 研究の目的

Cu の電解精製工程および Zn の電解採取工程で汎用される高分子化合物の作用機構を明確にするために、ニカワを精製して得られるゼラチンおよび合成高分子であるポリエチレングリコール(PEG)を添加剤として用い、それらの添加と Cu, Zn の電析挙動、電析物の表面性状、微細構造との関連性、ニカワによる As, Sb, Ge などの有害な不純物の影響の隠蔽性、あるいはスライムを形成させる Cl⁻ との高分子化合物の相互作用、および電解浴における分子量(サイズ)を調査することによって、これまで永きに渡り不明であった高分子添加剤の作用機構および添加剤の劣化機構を明確にする。本研究の成果により、従来技術である電解法に理論的裏付けが与えられるとともに、先端技術としての電解法の展開の基礎となることが期待できる。

3. 研究の方法

(1) Zn, Cu 電解に及ぼす高分子添加剤の影響調査

Zn 電解液の組成は Zn²⁺ 0.765mol/L, 遊離 H₂SO₄ 1.53mol/L であり、高純度 ZnO(5N 相当)を精密分析用硫酸に溶解して作製した。Cu 電解液は CuSO₄ · 5H₂O 0.708mol/L, H₂SO₄ 2.04mol/L となるように純水に溶解させて作製した。これに高分子添加剤 [ゼラチン, ポリエチレングリコール(PEG)] や不純物元素を実験ごとに所定量添加する。浴温は 40℃, 無撹拌にて実験を行った。Zn 電解の陰極には Al, 陽極には Pt を用い、Cu 電解の陰極, 陽極には Cu を用いた。電解は電流規制下で行い、電極電位を測定することによって全分極曲線を求めた。電析物の表面形態を SEM により観察した。また、X 線回折法により電析 Zn の結晶構造を解析し、各指数面の結晶配向性指数を算出した。

(2) 連続 Zn, Cu 電解における高分子添加剤の経時劣化挙動の解明

高分子添加剤として、ゼラチン, PEG をそれぞれ添加して、浴温 40℃, 無撹拌にて 200A/m² で長時間連続電解を行った。所定の時間毎に、浴中の高分子添加剤の分子量分布と陰極電位を測定した。分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation

Chromatography, GPC) により測定した。

4. 研究成果

(1) Zn, Cu の電解精製におけるゼラチン, PEG 添加の効果調べ、以下の結果を得た。ゼラチン, PEG は Zn, Cu 電析の分極剤として作用し、電析電位を卑な方に移行させた。分極の程度は、添加剤の濃度、分子量が増加するにつれて大きくなった。ただし、Cu 電析の抑制効果は、PEG 添加では分子量が 10³ を越えると逆に減少し、またゼラチン添加では分子量 2×10⁴ 以上で飽和した。銅粉末表面へのゼラチンの吸着量は、その分子量に依存し分子量が大きくなるほど増加しており、陰極電位の結果と良く対応した。(図 1) これより、ゼラチン添加による Cu 析出電位の分極は、ゼラチンの吸着能に依存することが明らかとなった。一方、電析 Zn, Cu の形態は、ゼラチン, PEG を添加して陰極電位が卑になるほど、結晶粒径が微細となり、表面が平滑となった。

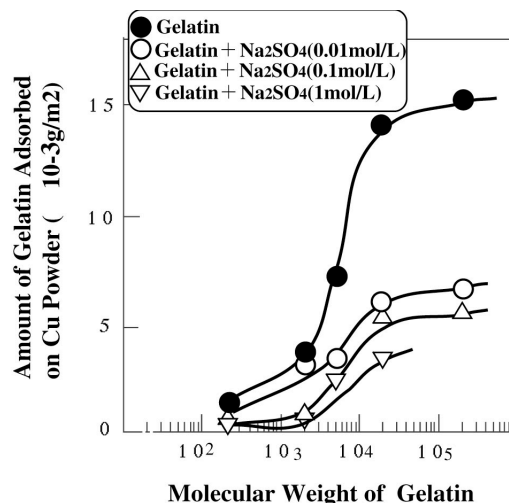


図 1 銅粉末に吸着したゼラチン量に及ぼすゼラチン分子量の影響

(2) Cu の電解精製における高分子添加剤と Cl⁻ の相乗効果を陰極電位により評価し、回転リング・ディスク電極法, 交流インピーダンス法により、相乗効果が生じる際の Cu の電析反応を調べた。高分子添加剤を含まない溶液においても Cl⁻ が存在すると Cu の電析電位が卑に分極し、電析 Cu の結晶粒が若干小さくなった。回転リング・ディスク電極法により、微量の Cl⁻ を含む溶液からの Cu 電析は、Cu⁺ の吸着中間体 CuCl_{ad} を経由して進行することが予想された。この CuCl_{ad} を経由することにより Cu 電析が分極したと考えられる。ゼラチンまたは PEG と Cl⁻ が共存すると Cu の電析電位は更に分極し、電析 Cu の結晶粒は微細化しており、明らかに高分子添加剤と Cl⁻ の相乗効果が

認められた。(図2) 高分子添加剤は、 Cu^+ の吸着中間体 CuCl_{ad} から金属 Cu への還元反応を抑制することが交流インピーダンス法より推察された。(図3)

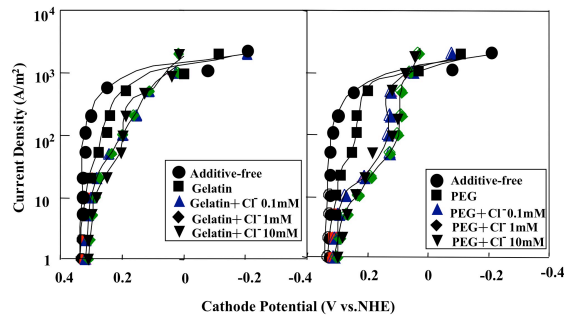


図2 ゼラチンまたはPEGと種々の濃度の Cl^- が共存した場合のCu電析の全分極曲線

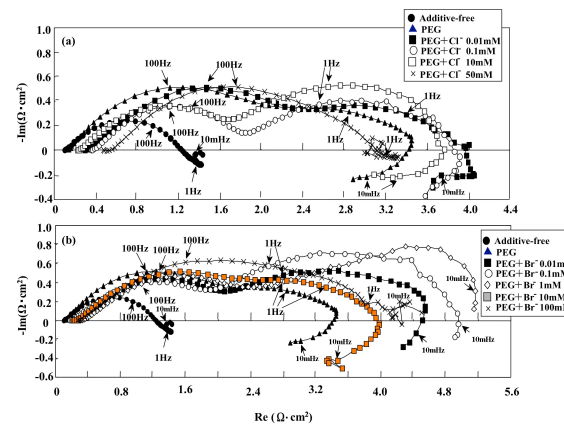


図3 PEGと種々の濃度の Cl^- , Br^- が共存した溶液から電流密度 50A/m^2 においてCu電析を行い得られたNyquist図

(3) Zn, Cuの連続電解におけるゼラチンの分子量の経時変化およびゼラチン, PEGの添加効果の経時変化を調べ以下の結果を得た。Zn, Cuの連続電解を行った場合, ゼラチン, PEG添加によるZn, Cu電析電位の分極は時間の経過とともに減少した。分極に対する添加剤の効果は, 分子量に大きく依存し, またPEGの方がゼラチンより長く持続した。一方, 電解液中のゼラチンの分子量は電解時間の経過と共に低分子量域に移行していることが示された。(図4) 特に陽極室の方が陰極室よりゼラチンの分子量は小さくなっており, 陽極においてゼラチンの分解が促進されていることが分かった。電解液を放置した場合においても, ゼラチンの分子量は時間の経過と共に低下し, 分極効果も減少した。ゼラチンの分子量とZn, Cu電析電位には相関関係があり, 電解時間の経過に伴いゼラチンが分解して分子量が低下すると陰極電位が貴な方向に移行することが確認された。また, 交流インピーダンス法より,

PEGを含む電解液において, 電解時間の経過と共に, Zn, Cu電析の反応抵抗が減少していることが分かった。以上のように, 高分子添加剤の経時劣化は, その分解に起因するものであり, 添加剤の分子量分布, Zn, Cu電析の陰極電位および反応抵抗により評価することができた。

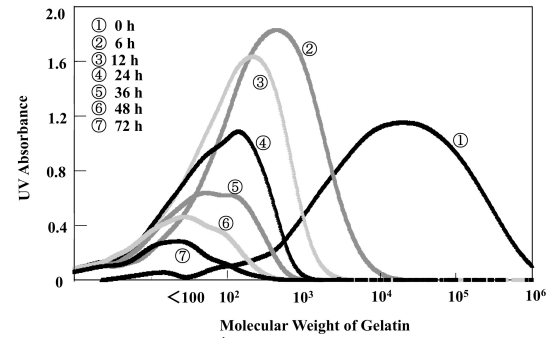


図4 分子量 2×10^4 のゼラチンを含む電解液において連続Cu電解を行った場合のゼラチンの分子量分布の経時変化

(4) 不純物を含むZn電解採取浴における電析Znの再溶解挙動に及ぼすPEG添加の影響を調べ, 以下の結果を得た。電析Znの再溶解に及ぼすPEGの影響は, 共存する不純物の種類により異なった。不純物としてI群のCuを含む浴では, PEGを添加した方が電析Znの再溶解が起こり易くなった。PEGはZnの析出を抑制するが, 拡散限界で析出しているCuに対しては影響を及ぼさないため, PEG添加により電析物のCu含有率が高くなり, 陰極の水素過電圧が低下したためと考えられる。不純物としてII群のNi, Coを含む浴では, PEGを添加すると水素の析出反応が抑制され, Znの再溶解が生じ難くなった。III群のSbを含む浴では, 水素析出が促進され電流効率が大きく低下したが, PEGを添加すると電位が分極

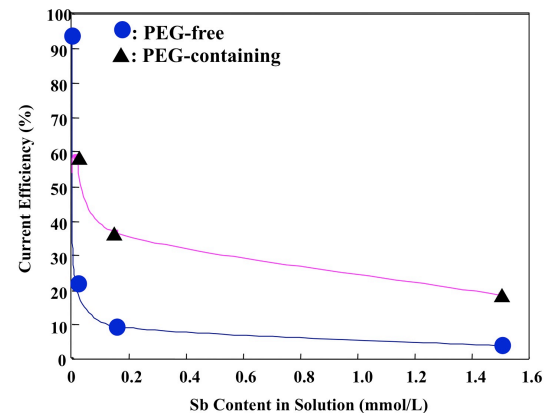


図5 不純物としてSbを含む浴からの陰極電流効率に及ぼすPEG添加の影響

し電流効率も増加した。(図 5) Zn 電析の再溶解, 電位の復極に対する II, III 群の不純物の悪影響は, PEG の分子量が大きくなるほど, また添加量が多くなるほど緩和された。

(5) Cu の電解精製におけるチオ尿素の効果電析電位, 表面形態により評価した。Cu の電析電位は, チオ尿素の濃度が 0.1 mmol/L 以下では, 若干復極し, その濃度が 0.1 mmol/L を越えると大きく分極した。このように, チオ尿素にはその添加量に応じて Cu 電析に対する復極と分極の相反する効果が認められた。Cu の表面形態は, チオ尿素の添加により結晶粒が小さくなった。チオ尿素とゼラチンが共存した場合, チオ尿素の濃度が 0.1 mmol/L 以下では, ゼラチンによる分極が減少した。(図 6) また, チオ尿素とゼラチンまたは PEG が共存するとチオ尿素のみを添加した場合に比べ Cu の結晶粒が小さくなった。一方, チオ尿素と Cl⁻ が共存すると, チオ尿素の濃度が 10 mmol/L と高い場合に, Cu 電析の分極に対するチオ尿素と Cl⁻ の相乗効果が認められた。しかし, チオ尿素の濃度が 0.1 mmol/L と少ない場合は, Cl⁻ が共存しても Cu 電析に対して復極効果が見られた。

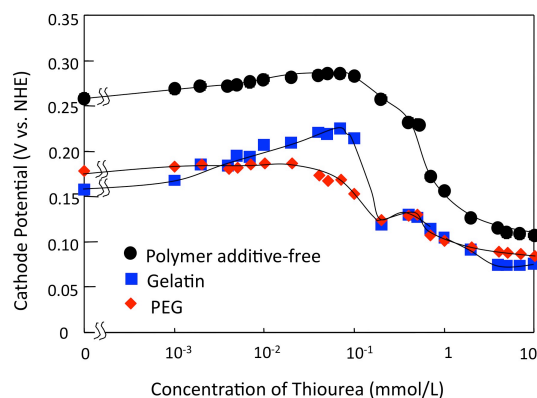


図 6 高分子添加剤と種々の濃度のチオ尿素を含む溶液における Cu の電析電位 (200 A/m²)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① 久保山宏, 中野博昭, 大上 悟, 福島久哲 小林繁夫, 銅の電解精製におけるチオ尿素添加の影響, Journal of MMIJ, 査読有, vol.125, No.2, 2009, pp.62-67

- ② 中野博昭, 大上 悟, 藤本 敦, 久保山宏 福島久哲, 林部 豊, 銅電解精製における高分子添加剤の経時劣化の評価, Journal of MMIJ, 査読有, vol.124, No.10,11, 2008, pp.626-631
- ③ 中野博昭, 大上 悟, 清水誠一郎, 久保山宏, 福島久哲, 林部 豊, 亜鉛電解採取における高分子添加剤の経時劣化 Journal of MMIJ, 査読有, vol.124, No.9, 2008, pp.583-588
- ④ 中野博昭, 大上 悟, 萩本雅久, 福島久哲 小林繁夫, 不純物を含有した亜鉛電解採取浴における電析亜鉛の再溶解挙動に及ぼすポリエチレングリコール添加の影響, Journal of MMIJ, 査読有, vol.123, No.6,7, 2007, pp.351-356
- ⑤ 中野博昭, 大上 悟, 青屋健吾, 久保山宏 福島久哲, 小林繁夫, 銅の電解精製における高分子添加剤と塩化物イオンの相乗効果 Journal of MMIJ, 査読有, vol.123, No.4,5, 2007, pp.165-170

[学会発表] (計 4 件)

- ① 中野博昭, Synergistic effect of Polymer additives and Chloride Ions and the degradation of Polymer Additives in Copper Electrorefining, Third International Conference on Processing Materials for Properties, 2009年9月7日, 北海道大学 (北海道)
- ② 中野博昭, Degradation of Polymer Additives during Long-Term Zn Electrowinning, European Metallurgical Conference 2009, 2009年7月1日, インスブルック国際センター (オーストリア)
- ③ 成清久純, 亜鉛電解採取における直鎖状高分子添加剤の経時劣化挙動, 資源・素材学会, 2008年10月7日, 仙台・国際センター
- ④ 中野博昭, Effect of polymer additives on zinc electrowinning, European Metallurgical Conference 2007, 2007年6月13日, ドイツ, デュッセルドルフ

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
 発明者 :
 権利者 :
 種類 :
 番号 :
 出願年月日 :

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K001417/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

福島久哲 (FUKUSHIMA HISAAKI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50038113

(2)研究分担者

中野博昭 (NAKANO HIROAKI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70325504

大上 悟(OUE SATOSHI)

研究者番号：90264085

(3)連携研究者

()

研究者番号：