

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420757

研究課題名(和文) 銅電解精製のカソードへの粒子取込みとコブ状析出生成についての基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental study on engulfment of particles into cathode and formation of nodules in copper electrorefining

研究代表者

高須 登実男 (Takasu, Tomio)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：20264129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究にて開発した実験装置と条件にて、カソードへの粒子の取込みを再現できることを確認した。大きな凝集体の上にコブが生成することを明らかにした。流動を強くすると析出する銅の結晶粒が細かくなり平滑になった。Al₂O₃ 粒子に比べて Ag 粒子は取り込まれやすいこと、Ag 凝集体が取り込まれると、それを起点として結晶粒は扇状に成長し、コブを生成しやすいことを明らかにした。凝集体の取込みの抑制には、十分な強さの流動が有効であることが示された。

研究成果の概要(英文)：The experimental apparatuses and conditions developed in this research were confirmed to reproduce the engulfment of particles into cathode. The nodules were clearly formed on the large agglomerated particles. Increasing the fluid intensity decreased the size of crystalline grains of copper and improved the flatness of deposition surface. It was made clear that, compared to the Al₂O₃ particles, the Ag particles were easier to be engulfed and the agglomerate was easier to become origin of radial growth of copper crystals, leading to the nodule. It was shown that higher intensity of flow is effective to suppress the engulfment of the agglomerates.

研究分野：金属製錬工学

キーワード：金属生産工学 素材精製 電解精製 モデル化 銅製錬 スライム 析出形態 電解液流動

1. 研究開始当初の背景

銅製錬では精鉱やリサイクル物を原料として生活や産業に必要な銅を生産するとともに、貴金属やレアメタルなどの各種元素を分離回収している。電解精製工程においては、前工程である乾式製錬工程にて製造した粗銅(銅濃度 99.5% 程度) をアノードとして、硫酸酸性溶液中にて電気分解を行うことで、カソード側に電気銅(銅濃度 99.99%) を得ている。銅以外の元素の挙動は以下の3つに大別され濃縮される。(1) 銅より貴な元素はアノードにおいて酸化溶解されないで、微粒子となって電解槽底部に沈降し陽極泥(アノードスライム) を形成する。金、銀、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、セレン、テルルなどが上げられる。なお、硫酸浴中で鉛は溶解度の低い硫酸鉛を形成するためスライムとなる。(2) 銅より卑な元素は電解液に酸化溶解するが、カソードでは還元析出しないので、電解時間の増加とともに電解液に濃縮する。鉄、ニッケル、亜鉛が上げられる。(3) 酸化還元電位が銅に近い元素は、アノードにてスライムと電解液の両方に分配され、電解液に溶解した一部はカソードにて還元析出することになる。ヒ素、ビスマス、アンチモンが上げられる。

銅電解精製では、上に記載したように、銅以外の元素が共存する環境から純度の高い銅を析出させることだけでなく、共存元素を濃縮させ回収することも重要である。

最近では、鉱石事情の悪化等により銅以外の元素濃度の高い原料を取り扱う必要があり、また、生産性やエネルギー効率を向上させるために、より厳しい条件での操業を行っている。例えば、種板電解を必要としない不溶性のカソード母板(パーマネントカソード) を用いた操業が行われ、アノードとカソードとの間隔を一定にして電流密度分布を均一にすることで、高電流密度化による生産性の向上やアノード-カソード間隔の減少によるエネルギー効率の向上が行われている。このような操業によって、従来から指摘されている(1) アノードにおける不動態化、(2) カソードにおける析出状態の悪化や不純物濃度の上昇、の問題が益々顕著になってきている。

これらの問題にたいして、電解液を流動させることで、アノード表面における硫酸銅濃度の上昇を抑制したり、カソード表面における銅イオン濃度の低下を抑制することができ、問題の抑制にとって有効である。実操業においては銅や不純物また添加剤の濃度を一定にするために電解液を還流させているものの、1 電解槽当たり 50 対程度の電極があり、電極面積が 1m×1m 程度と広いのにたいして極板間は 30mm 程度と狭いため、極板付近の液を十分には攪拌できていない。すなわち、電極間においては、電解に伴って銅イオン濃度の分布に起因する密度対流が発生し、その流動による物質移動[1] に頼っているのが現状である。より積極的な電解液

の攪拌による物質移動の促進が期待される。

実際に強制流動を付与することで、高い電流密度においても不動態化を抑制し、平滑なカソードが得られることが実験的に示されている[2] [3]。我々も強制流動によって現行より1桁高い電流密度で電解できることを見出し[4]、水モデル[5] および数値計算[6] によって攪拌の有効性を示してきた。

一方、攪拌を行った場合に危惧されていることとして、アノードで生成するスライムのカソードへの取込みによるカソード純度の低下および貴金属の回収率の低下、さらには、付着したスライムによってコブ状析出物[7] が生成され電流効率が低下することが上げられる。しかしながら、スライムの生成挙動についても組成のみで単純には整理できない複雑な現象であり[8]、また、粒子の取込み過程については分散メッキを対象に行われた研究成果[9] があるものの、銅電解精製への適用性については不明である。すなわち、アノードスライムのカソードへの取込みやそれによるコブ状析出物の生成については操業因子と対応した定量的なデータは示されておらず、抑制指針が不明であるといえる。

参考文献

- [1] "Turbulent natural convection along a vertical electrode", K. Denpo, S. Teruya, Y. Fukunaka and Y. Kondo : Metall. Trans. B, Vol.14B, (1983), pp.633-643.
- [2] "Electrolytic Copper Refining at High Current Densities", S.J. Wallden, S.T. Henriksson and S.T. Arbstedt : JOM, Vol.11, No.8, (1959), pp.528-534.
- [3] "High Current Density Copper Electrorefining", R. Winand and P. Harlret : Trans. Instn. Min. Metall, Vol.101, (1992), C33-C34.
- [4] "銅の高電流密度電解精製における5族元素(As, Sb, Bi) の挙動に及ぼす電解液流動の影響", 高須登実男, 中村崇, 伊藤秀行, 野口文男, 村部純一郎: 資源と素材, Vol.115,(1999), pp.841-846.
- [5] "Fluid Motion Characteristics with Gas Injection for Copper Electrorefining at High Current Density", Y. Hanada, H. Itou, T. Takasu : Proceedings of the Copper 2007 International Conference-Vol.V [METSOC], (2007), pp.519-532.
- [6] "Numerical Simulation of Mass Transfer in Copper Electrorefining with Gas Injection", Y. Hanada, T. Takasu, H. Itou : Proceedings of the third International Conference on Processing Materials for Properties [TMS], (2009), pp.729-736.
- [7] "A mineralogical study of nodulated copper cathode", J.E. Dutrizac and T.T. Chen : Proceedings of the Copper99 International Conference-Vol.III [TMS], (1999), pp.383-401.

[8] “銅電解精製における不純物の挙動”, 小山和也: 資源・素材学会平成 25 年度春季大会研究・業績発表講演会、春季大会講演集,(2013), pp.9-12.

[9] “ニッケル-アルミナ分散メッキにおけるアルミナ粒子の析出挙動”, 増子昇, 虫明克彦: 金属表面技術, Vol.31, (1980), pp.523-528.

2. 研究の目的

銅電解精製において電解液の流動により銅イオンの物質移動を促進させれば、アノードの不動態化の抑制、カソードの平滑化や純度向上が可能であるが、実操業には適用されていない。その主因は、アノードで生成するスライムのカソードへの取込みによるカソード純度の低下および貴金属の回収率の低下、さらには、付着したスライムによってコブ状析出物が生成され電流効率が低下することが危惧されるためと考えられる。そこで、本研究では、カソードへの粒子の取込みとそれに起因するコブ状析出物の生成について、模擬スライム粒子を用いた実験を実施し、各種因子の影響を学術的に明らかにすることで、これらの問題を抑制するための方法についての指針を示すことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、主に 2 種類の電解実験装置を開発して実験を行った。

1 つは円筒電解槽の低部をカソードとして、その上部に攪拌子を設置したものである。図 1 に実験装置の模式図を示す。カソードには 3 mm 厚の無酸素銅 C1020 (20 mm×20 mm) を用いた。カソードとガラス管(内径 16.4 mm)の間にシリコンシートを入れ、ボルトとナットで締めることで密封し電解セルとした。作用面が上を向くようにカソードを配置した。アノードにはパイプ状に加工したタフピッチ銅板(16 mm)を用いた。参照電極には、電気用銅線(1.6 mm)の先端部の被覆部を 10 mm 取り除いたものを用いた。攪拌にはガラス棒(5 mm)に 2 mm 厚の攪拌翼(5 mm×7 mm) 2 枚を取り付けたものを用いた。電解液組成を銅濃度 40 g/L、遊離硫酸濃度 180 g/L とし、電解液量を 20 mL、液温度を 60 に設定した。電流密度は 400 A/m² で、理論析出厚さが 0.5 mm となるように時間を設定して電解を行った。攪拌速度は 0, 300, 600, 1200 rpm の 4 つの条件で行った。プロペラの位置は 1200 rpm ではカソードから 3 mm 離れた場所にし、それ以外では 10 mm 離れた場所に設置した。添加した模擬スライム粒子は Ag (3~45 μm) と Al₂O₃ (5~50 μm) の 2 種類で、粒子による投影面積を計算し、カソード電極表面の被覆率が約 30% になるように Ag では 13 mg、Al₂O₃ では 5 mg を量り取り、カソード上に設置した。電解液を入れた後、攪拌を開始する前に粒子がカソード上になるべく均一になるようにした。マイクロチューブポンプでアノード室からカソード室へ液を一定の速度で供給した。その後、攪拌を開

始し電解を行った。また、模擬スライム粒子を添加しない実験も行った。電解後のカソード表面を 3D-SEM で撮影した後、樹脂埋めしダイヤモンドカッターを用いて切断した。断面を研磨後、6.57 M HNO₃ でエッチングをし、光学顕微鏡でカソード電極の断面状態を撮影した。

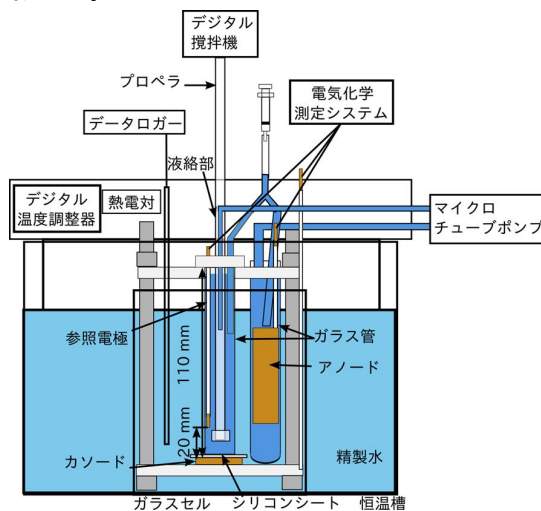


図 1. 攪拌子流動型の電解実験装置。

もう 1 つの電解実験装置では、矩形電解槽の側壁に電極を設置するもので、外部に粒子を懸濁させるための分散槽を設置し液を循環させた。図 2 に実験に用いた電解セルの模式図を示す。カソードには 1.5 mm 厚の SUS316 (15 mm×15 mm) を用いた。アノードには 2 mm 厚の無酸素銅板 C 1020 (15 mm×15 mm) を用いた。参照電極には芯線 1.6 mm の電気用銅線の被覆部を 10 mm 取り除いたものを用いた。電解液組成は Cu 40 g/L、遊離 H₂SO₄ 180 g/L とし、電解液量 500 mL、液温度 60、電流密度 400 A/m² として、電解時間は析出厚さが 0.5 mm となるように 33.9 ks として定電流電解を行った。添加模擬スライム粒子として、Al₂O₃ (1~44 μm 以下)、Ag (3~44 μm 以下) の 2 種類を用い、体積を等しくするよう(体積添加率 2.5×10⁻² vol%) に Al₂O₃ を 0.5 g、Ag を 1.3 g 量り取り、電解液に添加した。電解液の流量を小型耐薬ギアポンプで制御し、電解液セル中の平均流速を 60 mm/s と 90 mm/s の 2 条件とした。電解セルに電解液を流し始めると、電解液温度は下がるため、電解液を流し始めてから 10 分程度液を循環させ、電解を行った。電解終了後、カソード表面から電析物を剥離させ、表面を観察した後、冷間樹脂埋めし、切断後に断面を研磨し観察した。Ag 粒子添加の場合、析出層の膜厚が薄かったため剥離をせず、カソード基板ごと樹脂埋めし、断面観察した。Ag 粒子を添加した電解実験では、電解後の溶液中の Ag 濃度を原子吸光分光光度計で測定した。

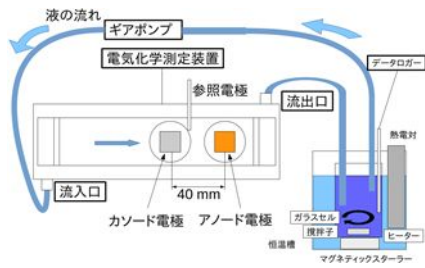


図 2. 循環流動型の電解実験装置の模式図.

4. 研究成果

(1) 攪拌子流動型装置を用いた実験結果

本実験系では攪拌子の回転によって、中央で上昇流が、端部で下降流が生ずる。そのため、電極表面では端部と中央部において淀み域が形成される。回転数による電極表面での粒子の状態を表 1 に示す。×は粒子が常駐している状態、△は動いている状態、○は存在しない状態を示す。端部においては、全ての条件において粒子の常駐が見られた。中心部と中心部周辺では、 Al_2O_3 の場合には、600rpm で粒子が常駐せずに表面で動いている様子が観察された。1200 rpm では表面に粒子が観察されず、液に分散していた。Ag の場合には、600 rpm でも粒子が常駐しており、1200 rpm で液に分散することがわかった。

表 1. 電極表面での粒子の分散状態.

端部	回転数 (rpm)		
	300	600	1200
Al_2O_3	×	×	×
Ag	×	×	×
中心部周辺	300	600	1200
Al_2O_3	×	△	○
Ag	×	×	○
中心部	300	600	1200
Al_2O_3	×	△	○
Ag	×	×	○

図 3 に電解後のカソード表面写真を示す。添加なしの場合、0 rpm ではカソード表面に小さな凹凸があったが、コブと呼べるほど大きなものはなく平滑といえる。300 rpm ではカソード表面の小さな凹凸もなくなり、さらに平滑化した。銅の析出表面の結晶粒の大きさは 0, 300, 600, 1200 rpm の順で小さくなっていった。

Al_2O_3 粒子添加の場合、0 rpm ではカソード表面に凹凸が多数あったが、カソード表面に均一になるように置いたためマクロで見ると平滑となっていた。SEM 画像をみると表面の粒の大きさが $250 \mu m$ と析出厚さの半分のサイズとなっていた。300 rpm では中心部と端部に粒子が集まり小さなコブが出来ていた。600 rpm では電解中に中心部と端部に粒子が集まっていたがコブは出来ていなかった。これは攪拌速度が高くなったことにより、 Al_2O_3 粒子がカソードに取り込まれない

速度で動いていたためだと考えられる。1200 rpm では粒子がカソード表面に常駐する様子は見られず、析出表面は平滑となっていた。

Ag 粒子添加の場合、0 rpm では電解前に大きな粒子が存在していた場所にコブが出来ていた。SEM 画像をみると表面の粒の大きさは $500 \mu m$ で析出厚さと同等のサイズとなっており、 Al_2O_3 より大きなコブができていた。300 rpm では粒子が中心部と端部に集まりコブが多数出来ていた。粒子が表面に存在していない部分にはコブはなく、平滑となっていた。600 rpm では平滑な析出面が多くなっていた。また 300 rpm のときよりもコブの数は減っていた。1200 rpm では電解中 Ag 粒子はカソード表面から離れ電解液中を舞っていたが、電解が進むに連れカソード表面に Ag 粒子が引付きコブが出来ていた。しかし、コブの大きさはそれほど大きくなかったため流速を上げることでコブの抑制が起きると考えられる。

また攪拌速度を上げることでコブの表面も平滑になっていた。またどちらの模擬スライム粒子を添加していても流速が高く模擬スライム粒子が常駐しない場所では添加なしの場合と同じ析出が起きていると考えられる。

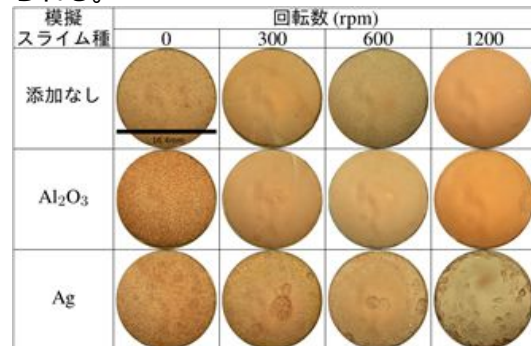


図 3. 電解後のカソード表面.

図 4 に電解後のカソード中心部の断面状態を示す。添加なしの場合、結晶粒は初期カソード面に垂直な方向に成長していた。0 rpm ではカソード表面に小さな凹凸があったが、コブと呼べるほど大きなものはなかった。攪拌速度を高くすればするほど、結晶粒が小さくなっていき銅の析出表面の凹凸は小さくなり平滑化した。

Al_2O_3 添加の場合、結晶粒は添加無しの場合と同様に初期カソード面に垂直な方向に成長していた。これは Al_2O_3 は非導電性であり、粒子の表面には析出しないためだと考えられる。また粒子周りの析出に巻き込まれてカソード中に取り込まれていると考えられる。0 rpm ではカソード表面に凹凸が多数あったが、カソード表面に均一になるように置いたためマクロで見ると平滑となっていた。母板と析出層の間に Al_2O_3 粒子が入っている穴があった。穴の大きさは $100 \mu m$ ほどのもので Al_2O_3 の粒子径よりも大きいため粒子が集まってできていると考えられる。300 rpm

では粒子が集まっていた場所に小さなコブができていた。600 rpm では電解中に中心部と端部に粒子が集まっていたがコブはできていなかった。これは攪拌速度が高くなったことにより、 Al_2O_3 粒子がカソードに取り込まれない速度で動いていたためだと考えられる。1200 rpm では粒子がカソード表面に常駐する様子は見られず、析出表面は平滑となっていた。また 600 rpm と 1200rpm の条件では電解後の液中に取り込まれなかった Al_2O_3 粒子が存在していた。

Ag 粒子添加の場合、結晶粒は大きな Ag 粒子が取り込まれている部分では扇状に成長していた。0 rpm では電解前に大きな粒子が存在していた場所にコブができていた。300rpm では粒子が中心部と端部に集まりコブができていた。中心部のコブは 1 mm ほどの大きさまで成長した。粒子が存在していない部分にはコブはなく平滑となっていた。600rpm では 300 rpm のときより平滑な析出面が多くなりコブの数も減少した。1200 rpm では Ag 粒子はカソード表面から離れて液中に分散していた。そのためコブは生成されないと考えていたが、いくつか不規則な場所にできていた。しかし他の攪拌速度と比べて小さいコブとなっていたため、流速を上げるとコブが大きくなることを抑制できる傾向があると考えられる。また析出層のかなり上に Ag 粒子が取り込まれていることがわかる。このことから Ag 粒子は Al_2O_3 粒子とは違い流動下でも取り込まれやすいと考えられる。また 300 rpm や 600 rpm のとき Ag 粒子が凝集していた場所には析出前のカソード電極表面との間に空洞ができていた。この空洞は攪拌により巻き上げられ凝集した Ag 粒子の中に電解液が巻き込まれ、Ag 粒子の上から Cu が析出し覆われたことでできたと考えられる。

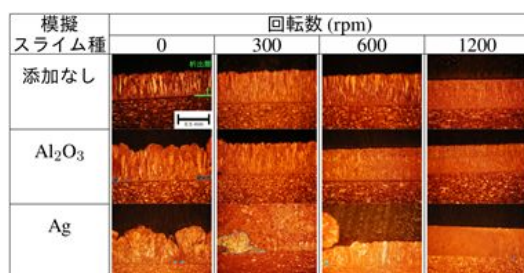


図 4. 電解後のカソード中心部の断面状態。

(2) 循環流動型装置を用いた実験結果

図 5 に電解後のカソード表面の光学顕微鏡観察と SEM 観察の結果を示す。添加粒子なしと Al_2O_3 粒子の場合、流速の高い方が表面の平滑性の高いことがわかる。添加粒子なしと Al_2O_3 粒子を比較すると、 Al_2O_3 粒子添加の方が表面に析出した粒は大きかった。Ag 粒子を添加した場合、他の条件と析出形態が大きく異なり、カソード表面のランダムな場所からデンドライト状の析出物が生成された。

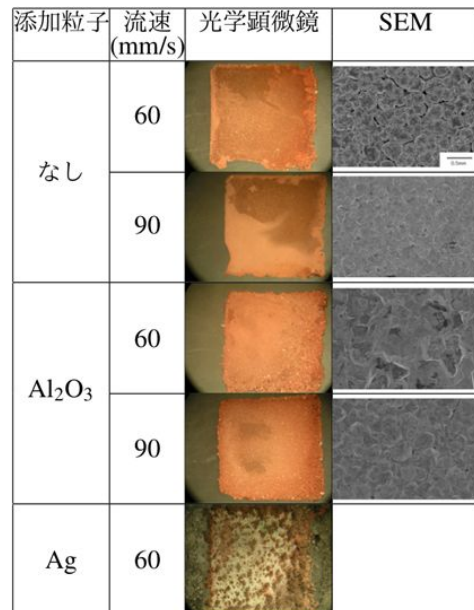


図 5. 電解後のカソード表面。

図 6 に電解後のカソード断面の光学顕微鏡観察結果を示す。切断断面から、添加の有無に関わらず、流速が高くなると表面の凹凸が少なくなっていた。硝酸を用いてエッチングを行い、カソード断面を観察すると、添加粒子なしと Al_2O_3 粒子添加の場合は結晶粒の形状が大きく異なっていた。添加無しの場合は、基板から垂直方向に伸びる結晶の形状をしているが、 Al_2O_3 粒子添加の場合は粗大でランダムな形をしていた。結晶粒が粗大化した要因は現状では不明である。Ag 粒子添加の場合は、デンドライト状の析出が観察された。基板と電析物の間に空隙が発生し、電析物と基板の界面も粗くなっていた。

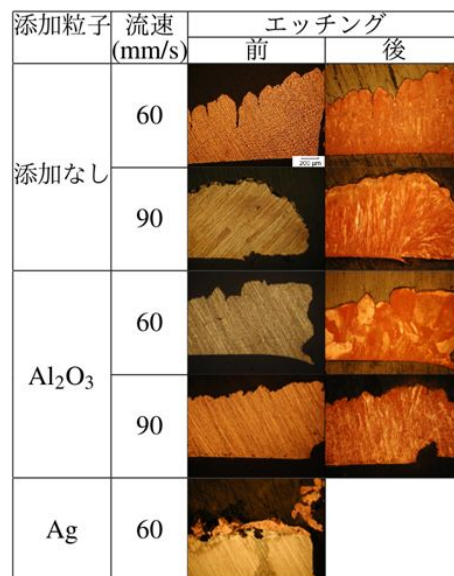


図 6. 電解後のカソード断面。

図 7 に Ag 粒子添加した場合の電解中のカソード表面の経時変化を示す。0 ks の時点でカソード表面に Ag 凝集体が附着していることが確認された。また、時間が経つと共に、0 ks で附着した粒子を起点にデンドライト状の析出物の成長が起こっていた。電解中の

カソード表面観察では、電解液中を舞っている粒子がデンドライト状析出物にぶつかり、附着することが確認された。したがって、デンドライト状の析出物は電析と粒子の取り込みによって成長していると考えられる。

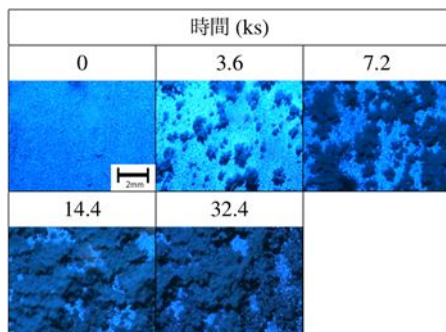


図 7. Ag 粒子添加した場合の電解中のカソード表面の経時変化(60 mm/s).

図 8 に Ag 凝集体のカソードへの附着の様子を捉えた写真を示す。0.3mm 程度の Ag 凝集体がカソードに附着し、そのまま取り込まれる様子が確認できた。

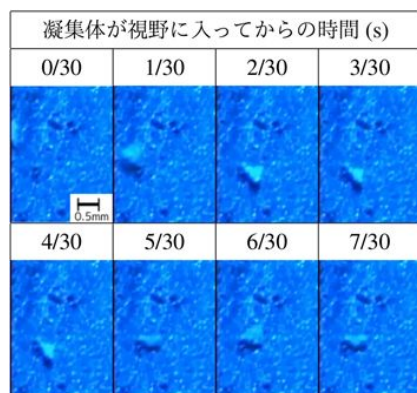


図 8. Ag 凝集体のカソードへの附着 (60mm/s).

図 9 に Ag 粒子を添加した場合のカソード断面の SEM 画像を示す。(a) に示す SEM 画像でデンドライト状析出物付近を観察すると、析出物中に白色の部分を確認できた。EDS 測定を行ったところ、デンドライト析出物中に Ag 凝集体の存在が確認された。(b) に示すデンドライト析出物とカソード界面は、デンドライト状析出物が直上に存在しない界面にくらべ、粗くなっていることが確認された。粗くなっているところには、Ag 凝集体が存在すると予測したが、EDS 測定を行ったところ、Cu であることが確認された。

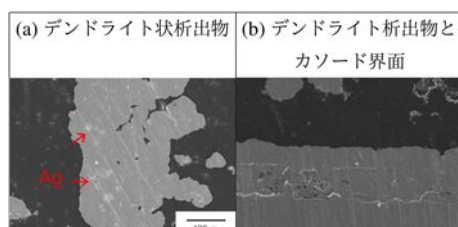


図 9. Ag 粒子添加した場合の断面 SEM 画像.

電解後の溶液を 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液の Ag 濃度を原子吸光分光光度計で測定した。Ag 濃度は 58 ppm であった。Ag 粒子の溶解は、分散槽で大気から導入された溶存酸素による酸化溶解であると考えられる。溶存 Ag はカソードにおいて一部還元析出することで、カソード析出形態に影響したと思われる。

図 10 に Al₂O₃ 粒子を添加した場合のカソード表面と断面の SEM 観察結果を示す。表面観察の結果、流速に関わらず、1~5 μm 程度の Al₂O₃ 粒子の附着が確認された。断面観察の結果、電析物の断面に 10 μm 以下の黒色部が確認され、その付近の EDS 測定を行ったところ、Al₂O₃ 粒子の存在が確認できた。このことから、今回の実験条件において、電析物中に Al₂O₃ 粒子が取り込まれることが確認された。

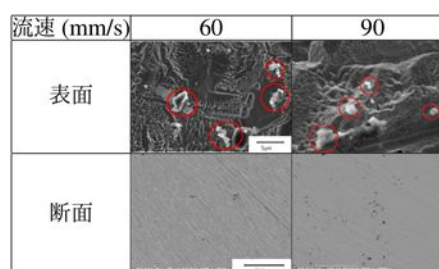


図 10. Al₂O₃ 粒子を添加した場合のカソード表面と断面の SEM 画像.

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)

[学会発表](計 2 件)

永嶋和樹、仁志裕一郎、高須登実男、伊藤秀行、銅電解精製における模擬スライム粒子のカソードへの取込みに及ぼす液流動の影響、日本金属学会・鉄鋼協会九州支部材料プロセス談話会、2017 年 3 月 10 日、九州大学(福岡県福岡市)。

仁志裕一郎、石飛秀士、高須登実男、伊藤秀行、銅電解精製の cathode 析出に及ぼす模擬スライム粒子の影響、資源・素材学会九州支部平成 27 年度若手研究者および技術者の研究発表会 講演要旨集、pp.13-15、2015 年 6 月 12 日、九州大学(福岡県福岡市)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高須 登実男 (TAKASU, Tomio)
九州工業大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：20264129

(2) 研究分担者

伊藤 秀行 (ITOU, Hideyuki)
九州工業大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：90213074