

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560894

研究課題名(和文) 電解液流動を用いた分極制御による銅電解精製の高電流密度化のための基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental study for higher current density operation of copper electrorefining by controlling polarization with fluid flow of electrolyte

研究代表者

高須 登実男 (Takasu, Tomio)

九州工業大学・工学(系)研究科(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) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：銅電解精製では生産性の向上のために高電流密度化が求められており、電極表面での物質移動の制御が重要であると考えられる。電解には多くの因子が相互に影響しており、物質移動が明確な条件で系統的なデータを取得することが有効と考えられる。小型で制御が容易なRDE(回転ディスク電極)装置を用いて、流動が電解挙動に及ぼす影響を調査した。電流密度を上げると分極が大きくなり、析出が粗くなったが、回転数を上げることで分極を低下させ、析出を平滑にできることを示した。高電流密度では流動下においても不純物によって電位は影響を受けた。ニカワを入れることで流動下であっても分極は増加し、電極表面が平滑となった。

研究成果の概要(英文)：A higher current density operation of copper electrorefining is desired to achieve the higher productivity. It is important to control the mass transfer on the electrodes and hence to acquire systematic data under the clear conditions of the mass transfer because many factors of electrolysis mutually affect each other. In this research, effects of fluid flow on the electrolysis were investigated by using RDE (rotating disk electrode) since the apparatus is small and the control is easy. Increasing the current density increased the polarization and the roughness of the deposit. Increasing the rotation speed decreased the polarization and made the surface flat. The additions of impurity elements changed the electrode potential in the high current density even with the rotation of the electrode. The addition of glue increased the polarization even with the fluid flow and achieved the flat surface.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：銅電解 電解液流動 分極制御 高電流密度 電解精製 モデル化 銅製錬 不純物

1. 研究開始当初の背景

銅製錬は粗銅を作る乾式工程と電気銅を作る電解精製工程から成り、本質的に生産性を決めているのは電解精製工程である。この工程の反応容器当たりの生産性を向上させるには原理的に高電流密度化を図るしかなく、実際に実操業でも高電流密度化による生産性の向上が望まれている。高電流密度での操業が実現できれば、銅や貴金属などの工程内滞留金利の低下、設備の小型化が実現でき、操業コストを飛躍的に低下できる。液加温のための蒸気量を低減することでエネルギー効率を向上させ、さらには、深夜電力利用率を上げることでコストを低減させることも考えられる。また、銅製錬全体の生産性を決めている電解精製工程の生産性を上げるとは、乾式工程まで含めた銅製錬全体の技術の発展に寄与するものと期待できる。これは、マテリアルリサイクルの社会基盤としても重要な銅製錬産業の国際競争力の強化に大きく寄与できるなど、産業と環境に及ぼす効果は非常に高いといえる。

一方、電流密度を上げると、アノードにおいてはスライムの増加による不動態化が生じ、カソードにおいては濃度分極の増大に起因して、コブ状やデンドライト状の析出による密着状態の悪化と、電解液中からの不純物の析出による純度の悪化が生じる。高電流密度化によるこれらの問題は、濃度分極の増大に起因している。したがって、電解液を強制流動させて分極を制御することで問題の軽減が期待できる。

Wallden ら^{a)}は、回転電極、振動極板、液流動の実験室規模の実験を行い、液流速が十分ならアノードの不動態化とカソードへのスライムの巻込みを抑制できることを示している。Smith ら^{b)}は、0.7~2 m/s の流速で電流密度 800~2000 A/m² の条件で電解を行い、平滑なカソードを得ている。

Winand ら^{c)}は実機サイズの流動実験により、添加剤を調整し 1.4~1.8m/s の流速において電流密度 2000A/m² で厚さ 12mm までは平滑な析出を得ている。我々もピーカー試験ながら電解液を強制流動させながら高電流密度で電解を行い、現行より 1 桁高い電流密度で電解できることを見出している^{d) e)}。

Stelter ら^{f)}はステンレスカソードを用い、強制流動の無い条件で 400~1100A/m² にて実験を行ない、電流密度が高くなるほど、表面が粗くなり短絡しやすくなると同時に、不純物濃度も高くなることを明らかにした。また、Denpo ら^{g)}は、電解にともなって密度対流が発生し濃度分極が抑制されていることを明らかにしている。一方、実操業においても電解液を還流させているものの、電極面積が 1m x 1m 程度と大き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攪拌できていない。さらに 1 電解槽当たり 50 対程度の電極があるところでの流れの制御には高度な技術を要する。したがって、極板

付近の物質移動を効果的に促進させるためには強制対流の方法が重要となる。我々はガス攪拌の適用を考え、水モデル^{h)}および数値計算ⁱ⁾によって流動特性と物質移動を調査し、ガス攪拌の有効性を示した。しかしながら、高電流密度、強制流動下での分極特性がカソード不純物濃度に与える影響や、その分極特性と表面粗さとの相互作用について調査した文献は見当たらない。

a) "Electrolytic Copper Refining at High Current Densities", Wallden, S.J., Henriksson, S.T. and Arbstedt, S.T. : JOM, Vol.11, No.8, (1959), pp.528-534.

b) "Electrorefining Copper at High Current Densities", Smith, G.R., McCawley, F.X., Needham, P.B. and Richardson, P.E. : Report of Investigations 8397, Bureau of Mines, USA, (1979)

c) "High Current Density Copper Electrorefining", Winand, R. and Harlret, P. : Trans. Instn. Min. Metall, Vol.101, (1992), C33-C34.

d) "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.

e) "Deposition behavior in copper electrorefining at high current density with forced convection", Hanada Y., Takasu T. and Itou H. : Proceedings of EMC2005 [GDMB], Vol.1, (2005), pp.123-137.

f) "Investigation on Copper Electrorefining at High Current Densities", Stelter, M. and Bombach, H. : Proc. Copper 2003 Int. Conf. [METSOC], Vol.V, (2003), pp.555-567.

g) "Turbulent natural convection along a vertical electrode", Denpo, K., Teruya, S., Fukunaka, Y. and Kondo, Y. : Metall. Trans. B, Vol.14B, (1983), pp.633-643

h) "Fluid Motion Characteristics with Gas Injection for Copper Electrorefining at High Current Density", Y. Hanada, H. Itou, T. Takasu : Proceedings of the Copper2007 International Conference - Vol.V [METSOC], (2007), pp.519-532.

i) "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.

2. 研究の目的

銅濃度、酸濃度、不純物の種類と濃度、浴温度、装置の大きさや形状といった基本的な因子のみならず、添加剤の種類および濃度、

電解液の流速、電流密度といった操作因子によっても、電極におけるカソード分極は大きく変化する。分極には電極表面での電荷移動によって生ずる活性化分極と電極表面でのイオンの消費によって生ずる電解液濃度分極がある。添加剤は主に活性化分極に、電解液流速は主に濃度分極に、電流密度は両者の分極に影響している。

分極によって、電解精製の消費電力、カソードにおける析出形態、不純物濃度は大きく影響される。逆に、析出形態および不純物濃度によっても分極特性は変化する。これらの因子や電解挙動は相互に影響し合っていることから、操作因子の単独の影響を評価することは難しい。高電流密度電解プロセスを最適化するためには、実験と理論の両面から、液流動が物質移動現象および電解挙動に及ぼす影響を総括的かつ定量的に明らかにすることが有効であると考えられる。すなわち、高電流密度電解に必要な流動を明らかにし、それを効果的に実現するための流動方法および電解条件を明らかにすることは、プロセスの実現にとって必須であると考えられる。

以上より、本研究では、銅電解精製の高電流密度化によって生じる問題を軽減するために、高電流密度電解精製に及ぼす添加剤および流動の効果を実験と計算の両面から定量的に明確にすること、得られた知見を基に実操業化に向けた効果的な流動方法を開発し、その最適条件を提案することを目的とした。

3. 研究の方法

銅電解精製では生産性の向上のために高電流密度化が求められているが、実操業には適用されていない。その主因は、効果的な攪拌の方法と攪拌を利用した場合の最適な条件が明確でないことにあると考えられる。電解には多くの因子が相互に影響しており、またスケールアップに対応できることを考慮すると、物質移動が明確な条件で系統的なデータを取得することが有効と考えられる。小型で制御が容易な RDE(回転ディスク電極)装置を用いて、流動が電解挙動に及ぼす影響を調査した。

図 1 に実験に用いた RDE 装置の模式図を示す。カソードとして Cu (φ 5 mm)を用いた。アノードと参照電極には φ 2 mm の銅線を用いた。電解液組成は実操業を基にしており、電解液の基本組成として Cu 濃度 40 g/L、遊離 H₂SO₄ 濃度 180 g/L とした。不純物として As 濃度 3 g/L、Bi 濃度 0.2 g/L、Sb 濃度 0.5 g/L、添加剤としてニカワを 0.06 g/L とした。電解液量 350 mL、液温度 60 とした。電気化学測定システム HZ-5000 を用いて、定電流電解実験を実施し、カソード電極電位の測定を行った。電流密度を 400 から 2300 A/m² とし、通電電量を 2 × 10⁶ C/m² (2000 A/m² では 1000 s) とした。回転数

を 0 から 1000 rpm とした。電解後のカソードの表面状態を観察した。また、電位のリニアスイープ電解、さらに、定電流での回転数のステップ変化電解を行った。

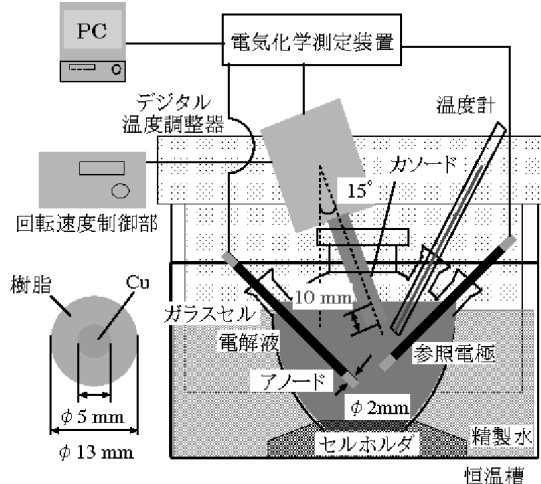


図 1 RDE 装置の模式図.

4. 研究成果

(1) 電位の経時変化に及ぼす回転数変化の影響

図 2 に回転数を 1 min 間隔で増加させたときの電位の経時変化を示す。100 ~ 1000 rpm までは 100 rpm、1000 ~ 10000 rpm では 1000 rpm ずつ増加させた。なお、回転数が 4000 rpm 以上になると自由表面から電解液中へ気泡が巻き込むことが確認されたので、3000 rpm までの電位変化を示している。

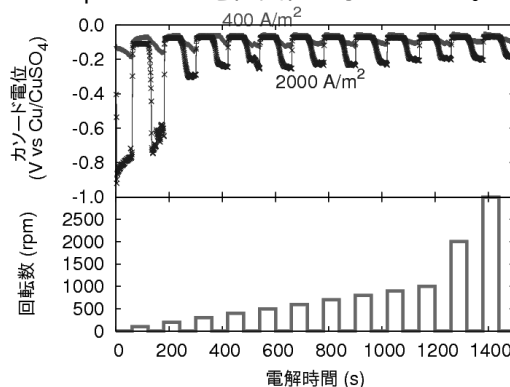


図 2 定電流電解で回転数をステップ的に変化させた場合の電位の経時変化.

回転数を上げると電位が上昇し、回転を止めると電位が低下することがわかる。電流密度が高い方がその変化量は大きくなっている。これは、回転させることによって、電極表面近傍における物質移動が促され、電極表面の銅イオン濃度が上昇するためと言える。

今回の実験条件では、2000 A/m² で 100 rpm より 200 rpm の方が電位が高くなったが、それ以上の回転数では回転数によらず電位はほぼ一定であった。0 rpm と 100 rpm の差が非常に顕著に表われていると言える。0 rpm のときに電位は時間とともに上昇する傾向が見られる。これは、電極表面が粗くな

ることによって表面積が増加し、局所的な電流密度が低下したためであると考えられる。一方で回転させた場合には時間によらずほぼ一定であったことから、回転させることで電位に及ぼす表面粗さの影響が小さくなったと考えられる。

(2) 回転数一定の場合の電位リニアスイープ電解

図3に回転数が0、100、500、1000 rpmのときの電位と電流密度の関係を示す。電位は0から-1 Vに変化させた。回転数が上昇するにつれて電流密度の絶対値が上昇することがわかる。

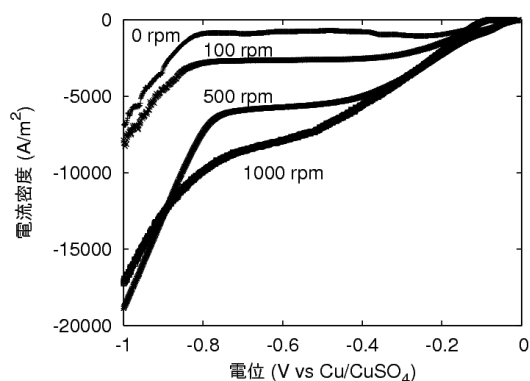


図3 各回転数での電位と電流密度との関係。

各回転数で電位を低下させていくと、電流密度の絶対値が増加していくが、ある電位で平坦となり、-0.8 V程度で電流密度の絶対値が再び上昇している。平坦になっている部分は限界電流密度、すなわち、物質移動が律速となっていると考えられる。-0.8 V以下で電流密度が顕著に増大するのは、水素発生と考えられ、水素発生電位の範囲は明確に調査していないが、低い電位では気泡が発生していることを確認している。

図3の電流密度の値より各回転数における限界電流を求めた。図4に回転数の1/2乗と限界電流との関係を示す。回転数が上昇すると限界電流の値が直線的に増加することがわかる。すなわち、回転によって物質移動を促進させることで、電極表面の銅イオン濃度を高く保つことができ、電位の低下が抑制されることを定量的に確認した。

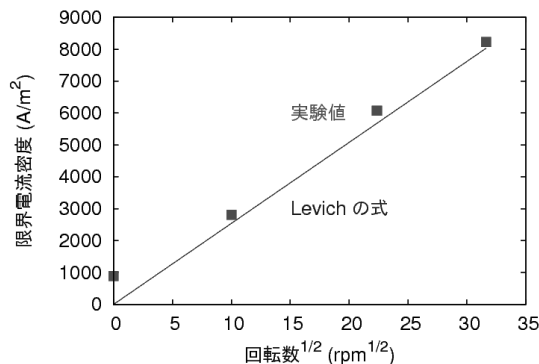


図4 回転数の1/2乗と限界電流密度の関係。

(3) カソード電位の経時変化に及ぼす回転数の影響

不純物および添加剤を加えない電解液を「pure」と記載した。図5に「pure」における2000 A/m²、各回転数でのカソード電位変化を示す。回転数が増すことで初期カソード電位の大きな低下を抑えられていることがわかる。また、1000 sでは、100 rpmから500 rpmへ回転数を上げると電位が上がったが、0 rpmでは500 rpmと同程度に高い値を示した。

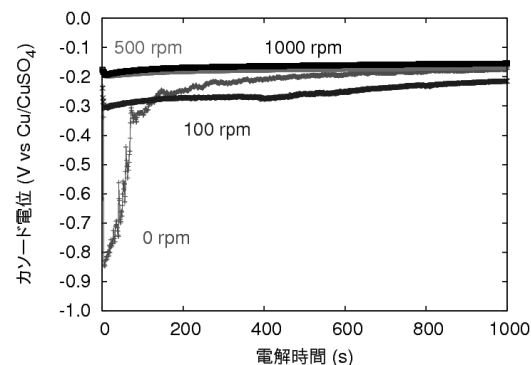


図5 「pure」における電流密度2000 A/m²、各回転数でのカソード電位変化。

(4) カソード表面粗さに及ぼす回転数と電流密度の影響

図6に定電流電解のカソード表面粗さに及ぼす回転数および電流密度の影響を示す。それぞれの電流密度で電流量が一定となるように電解時間を定めた。400 A/m²では、0 rpmで円周上にわずかな盛り上がりが見られ、100 rpmで円周の析出が抑えられ、さらに平滑になった。0 rpmでは、700 A/m²で円周上の一部に粒が見られ、900 A/m²、1200 A/m²となると、円周上の析出が大きくなった。2000 A/m²では電解後の電極洗浄時に析出の剥離がみられた。回転させることで1200 A/m²では50 rpmで、2000 A/m²では少なくとも500 rpmで平滑となった。

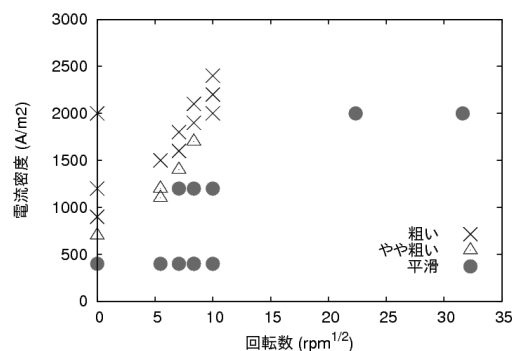


図6 カソード表面粗さに及ぼす回転数の1/2乗と電流密度の影響。

電流密度を上げると表面が粗くなること、回転数を上げると平滑になること、電流密度が高いほど平滑化に必要な回転数が増加することが確認された。

(5) 初期電極粗さがカソード析出に及ぼす

影響

2000 A/m²、0 rpm で 10 s、60 s の事前電解を行うことで、初期電極粗さを変化させた。400 A/m² で定電流電解を実施した。初期電極粗さが大きいと、今回の条件では初期の影響が残るものの、回転させることで平滑になっていく傾向を確認した。

(6)不純物共存下における析出挙動

図 7 に 2000 A/m²、0 rpm でのカソード電位変化を、図 8 に電解開始から 5 s までのカソード電位変化を示す。不純物として As、Bi、Sb を単独で含んだ電解液をそれぞれ「As」、「Bi」、「Sb」とし、三つとも含んだ電解液を「impure」と記載した。「pure」を比較のため載せている。図中には As、Bi、Sb の析出反応の平衡電位も示している。2000A/m² の電解初期では図中に示した平衡電位より低く、電解液中の不純物が十分に析出可能ながわかる。不純物を含んだ電解液の場合、カソード電位の上昇が緩やかになることがわかる。また「Bi」、「Sb」よりも「As」、「impure」の方が電位の上昇が緩いこと、「As」、「impure」でほぼ同じ電位変化になっていることから、特に電解液中の As が電位変化に影響を及ぼしていることが考えられる。

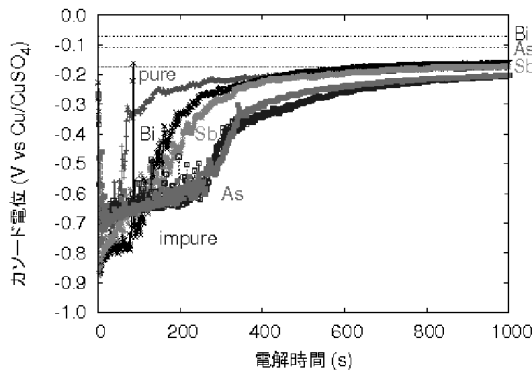


図 7 不純物電解液、電流密度2000 A/m²、回転数 0 rpm でのカソード電位変化。

図 8 より電解初期では、いずれの電解液においてもカソード電位の大きな低下が見られた。これは、表面濃度の低下による過電圧の増大、すなわち濃度分極の増大によるものと考えられる。また、「As」と「impure」でカソード電位が段階的に低くなっているのがわかる。

図 9 に 2000 A/m²、100 rpm でのカソード電位変化を示す。0 rpm と比べて、電解初期における電位の大きな低下は抑制されている。1000 s における電位は 0 rpm と 100 rpm で近い値を示した。回転数が低いと濃度分極によって過電圧が大きくなるが、表面が粗くなることで過電圧が低下し、結果として 1000 s での電位に及ぼす回転数の影響は小さくなったと考えられる。

添加剤としてニカワを単独で含んだ電解液を「ニカワ」とし、ニカワと三つの不純物を含んだ電解液を「ig」と記載した。図 10 に 2000 A/m²、100 rpm でのカソード電位変化を

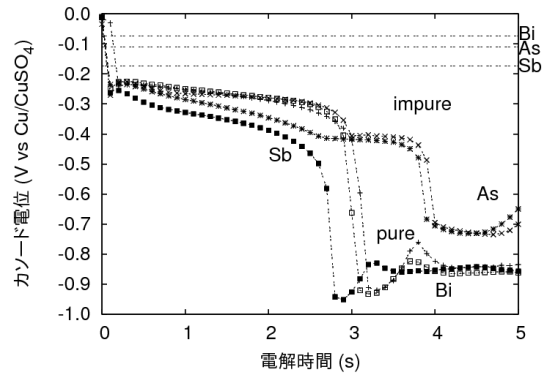


図 8 不純物電解液、電流密度2000 A/m²、回転数0 rpm での初期カソード電位変化。

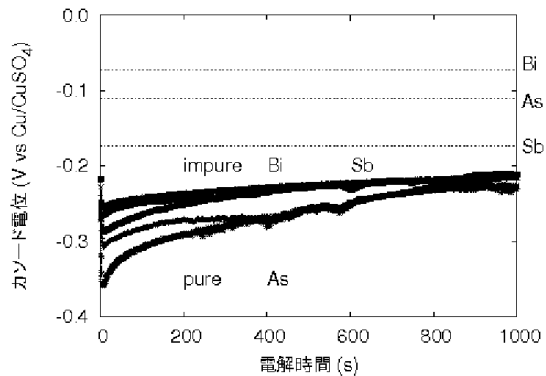


図 9 不純物電解液、電流密度2000 A/m²、回転数100 rpm でのカソード電位変化。

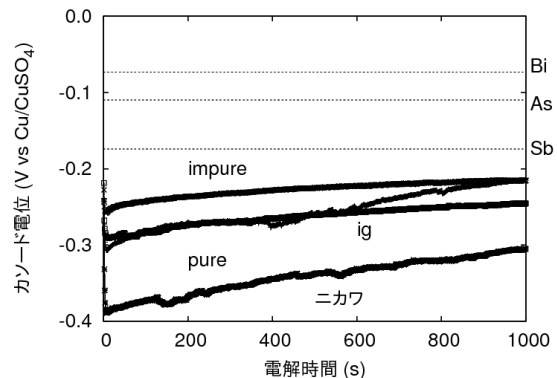


図 10 添加剤電解液、電流密度2000 A/m²、回転数100 rpm でのカソード電位変化。

示す。回転させることでカソード電位の低下が抑えられ、電解初期における電位の大きな低下は見られなくなった。ニカワを含むことでカソード電位が低下し、他の条件よりも低い電位を保っていた。

2000 A/m² の定電流電解を行った後の電極表面状態に及ぼす回転数の影響をまとめると以下になる。0 rpm でいずれの電解液においても円周上に析出物が見られた。なお、0 rpm では、端の粒が電解後の電極洗浄時に剥がれ、表面が非常に粗くなっていたと言える。

0 rpm では剥離のため、単純な比較はできないものの、「pure」と比較して不純物があることで大きな穴と突起ができており、電極表面が粗くなった。不純物だけで比較すると、

「Sb」で穴と突起が比較的少なかった。「ニカワ」は0 rpm で円周上に析出物が見られたが中心部分は平滑であった。

100 rpm とすると、いずれの電解液においても円周の析出が抑えられ、円周以外でも平滑性が向上していることがわかった。また、不純物あるいは「ニカワ」によって、平滑性が向上した。「ニカワ」の場合には、円周より少し内側に粒状の析出物が見られた。

500 rpm と回転数を上げると、「pure」と「ニカワ」の場合に、表面がより平滑になった。すなわち、「ニカワ」を添加した場合でも、流動によって表面が平滑化されることがわかった。

次に、400A/m² の場合には、いずれの回転数および不純物に依らず、平滑な析出物が得られた。1200 A/m² の場合、不純物を添加しないときには、0, 30, 50, 70rpm と回転数を上げるほど平滑性が向上し、70 rpm と100rpm では同程度に平滑であった。不純物を添加すると、0rpm のときには、穴や突起が観察されるようになり、30rpm では不純物無しと比較して平滑性が著しく低下した。50rpm 以上では不純物無しと同程度の平滑性が得られた。すなわち、不純物によって平滑性が低下するが、物質移動を促進させることで不純物の影響を抑制できることが明らかになった。また、不純物無しで平滑性が得られる物質移動条件とほぼ一致しており、電極表面での銅イオン濃度の低下による電位の低下に対応していることが明確となった。

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 0 件)

[学会発表](計 3 件)

田畑仁志、持田侑希、伊藤秀行、高須登実男、銅電解精製の陰極析出挙動に及ぼす電解液流動の影響、資源・素材学会九州支部平成 25 年度春季例会、2013 年 05 月 31 日、熊本

高須登実男、持田侑希、伊藤秀行、銅電解精製の高電流密度化に関する基礎研究、資源・素材学会 平成 25 年度春季大会研究・業績発表講演会、2013 年 03 月 28 日、習志野

持田侑希、伊藤秀行、高須登実男、銅電解精製に及ぼす電解液流動の影響、資源・素材学会九州支部 平成 24 年度春季例会、2012 年 05 月 25 日、福岡

6. 研究組織

(1)研究代表者

高須 登実男 (TAKASU, Tomio)
九州工業大学・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・工学研究院・助教
研究者番号：90213074

(3)連携研究者

()

研究者番号：