金属硫化物の懸濁直接電解

亀谷 博*

固体を含む不均一系反応では、一般に固体を微粉化し表面積を大きくすることによって反応速度を高めている。金属硫化物の懸濁直接電解、すなわち硫化亜鉛や銅、ニッケル鉱のような電解原料を液中に懸濁させた状態で直接電解する方法もその一例にすぎないが、通常の湿式処理(たとえば浸出、加圧還元)と比較すると電解としての特殊性がある。すなわち、電解は陽極系と陰極系の組合せからなるので、これら2つの系の反応速度のバランスが必要である。板状の電極を用いる通常の電解では電流密度は200~500 A/m²で、これを反応濃度⁽¹⁾(反応容器内 cm³ 当りの反応速度 mol/hr)[†]で表すとおよそ5×10⁻⁵ mol/hr, cm³にすぎず、一般の湿式処理(2~5×10⁻⁴ mol/hr, cm³)や乾式処理(10⁻³~5×10⁻⁴ mol/hr,

cm³)と較べて著しく低い。したがって板状陰極系と懸濁陽極系とを組合せると、電解全体の反応速度は陰極系が律速になって低い値に抑えられてしまう。懸濁陽極系が十分な機能を発揮できるようにするためには、現在の10倍程度の反応速度をもつ陰極系がまず必要になるわけである。

高い電解速度をもつ電解法として、最近、振動床、流動床、攪拌床などを利用した懸濁電解法が開発され、Cu, Pb, Ni, Znなどの電解精製、採取について発表されている。このような金属の懸濁電解についてはすでに会報にて概要を説明した⁽²⁾ので、純金属種粒子を用いる懸濁陰極系についてはそれを参考にして頂くこととし、ここでは原料硫化物粉末を懸濁させた陽極系を主体として説明するが、その前に板状の硫化物陽極を用いた直接電解について簡単に述べる。

Ni製錬ではNi濃鉱(Ni₃S₂)の直接電解が1951年より工業化されている。Cu製錬ではかなり以前(1885年)に白鉱(Cu₂S)の直接電解の試験が行われたが、工業的には成功しなかった。NiやCuの場合には、(1)精鉱中の品位が低いこと、(2)溶錬で容易に品位を上げられること、(3)溶錬工程の融体から鑄造し得ること、(4)硫化

表1 板状陽極および懸濁陽極を用いた直接電解の比較。

金属	電解原料および陽極 (懸濁濃度)	陽極液	温度 (°C)	槽電圧 (V)	電極または懸濁電位 (V)	電流密度 (A/dm ²)	陽極電流効率 (%)	S ^o 生成率 (%)	文献
板状陽極	Cu 白鉱 78% Cu 19% S 鑄造 10×7.5×1 cm	酸性 CuSO ₄ 系	20~50	2.0~5	E _h 第1段 0.6~0.8 第2段 2.0~2.0	2.0	Cu : 91~97	84	4
	Ni (INCO) Ni濃鉱 75% Ni 19% S 980°C溶解、鑄造 560~150°C徐冷 110×85×7.5 cm	NiSO ₄ 系 pH~4	50	3.5~4.7	E _h 第1段 0.2 第2段 0.9 第3段 1.3~1.5	2.4	Ni : 95	97	5
	Zn 精鉱 57% Zn 32% S 精鉱3 : グラファイト混合、充填	ZnSO ₄ 系 pH 4~5	40	—	—	1.0	Zn : 100	90	6
懸濁陽極	Cu 白鉱 70% Cu 20% S -200メッシュ (470 g/l) Pt網電極	酸性 CuSO ₄ 系 20 g/l Fe*	90	8.2	E _{SCE} 第1段 0.35 第2段 0.45	58 (隔膜)	Cu : 118	64	7
	Ni Ni濃鉱 73% Ni 19% S -150メッシュ (200 g/l) Pt網電極	NiSO ₄ 系 3 g/l Fe* pH<1	90	16*	E _{SCE} 第1段 -0.32 第2段 -0.20 第3段 0.4	<27 (隔膜)	Ni : 90	75	8
	Zn 精鉱 61% Zn 31% S <0.03 mm φ (60 g/l) PbO ₂ /Pb電極	1 M H ₂ SO ₄ 90 g/l グラファイト 30 g/l Fe ³⁺	40~60	—	E _h 0.6~0.8	2.0** (陽極)	Zn : 94	97	9

* 陰極室内の電圧降下は13 V

** 隔膜電流密度(推定)6 A/dm²

* 金属材料技術研究所製錬研究部
Direct Electrolysis of Metal Sulphide Suspension; Hiroshi
Kametani (National Research Institute for Metals, Process
Metallurgy Division, Tokyo)
1975年8月6日受理

† 通常の電解では、陽極陰極間の体積を考える場合と、この体積を半分にしてそれぞれ陽極室、陰極室として考える場合とがある。

物の電導性がよいこと, などの理由によって, 板状に鋳造した硫化物陽極を用いる直接電解が主流をなしている. Zn や Pb では上記のちょうど逆の条件にあるので, 数%のグラファイト粉末を精鉱に添加, 混合した後, 板状にプレスして陽極として電解する方法が研究されている. 多くの場合陽極と陰極は隔膜で隔てられ, 電解液には一般に従来と同じ液組成のものが用いられ, Cl^- の添加や温度上昇は陽極の不働態化防止に有効である. 電流密度はおおよそ $1\sim 2 \text{ A/dm}^2$, 槽電圧は $2\sim 5 \text{ V}$ (表 1 参照) で, この辺が工業的に応用できる限界といえよう.

いずれの直接電解においても陽極について, (1) 鋳造時の割れやプレスの設備, 能率, (2) 脆い陽極の取扱い, (3) 電解中の電圧上昇および陽極の割れ, 脱落, (4) 含有されている多量, 多量の不純物の挙動や浄液, (5) 多量のアノード残渣(主に単体 S) の取扱い, などの問題点があり, 結論的には現在 Ni 濃鉱の直接電解のみが工業化されている. しかし, 溶錬工程の単純(省略)化や公害防止と関連して, 近年直接電解に関する研究が多くなってきた.

さて, 懸濁直接電解に移る. この電解の陽極系は隔膜により陰極系と区分され, 基本的には金属硫化物粉末(原料)および電解液と懸濁状態に保つための攪拌器ならびに陽極からなる. 原料粉末の密度が低く, また粒度が小さいことが望ましいので, 攪拌器はほぼ回転羽根あるいは往復動羽根などに限定されるであろうが, 要するに懸濁状態を保つことができればよい. 陽極は, 従来の意味の陽極と異なりその表面で陽極反応が起らないことが必要であり, 単に電流を流すための電極(current feeder)という意味しかないが, これも従来の(ないしは新しい)不溶性電極の中から選択される. 主要な問題は, 懸濁した硫化物粒子の表面における陽極反応 ($\text{M} : 2 \text{ 価金属}$),

にて生じた 2 つの電子 (e) をどのようにして迅速に陽極に移して電解を進行させるかにある.

硫化物粒子から陽極に電子を移動させる方法には化学的およ

び物理的の 2 つの方法がある. 化学的な方法とは, たとえば $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の酸化還元反応,

を利用し, 硫化物粒子表面にて式 (2) の右から左の反応, 陽極表面にて式 (2) の左から右の反応を行わしめる. このときの $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ は触媒的に働き, その目的からエレクトロン・キャリアーと呼ばれている. 一般に硫化物原料中に少量の Fe が不純物として含有されているので, その量の調節により溶出した Fe をそのまま利用できる利点がある. 物理的な方法は, 硫化物粒子と陽極との衝突による接触の際に直接的に電子を移動させる方法であるが, この場合粒子 - 電極(一般に網状)間だけでは衝突頻度が少ないのでさらに不溶性の電導性粒子, たとえばグラファイト粒子をさらに懸濁させて媒介させる. この方法では媒介粒子の分離, 回収にやや難点がある.

上記のように $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ をエレクトロン・キャリアとして利用すると溶液中に Fe^{3+} および Fe^{2+} が存在し, したがって式 (2) に対応する溶液の酸化還元電位,

図1 各種のフローシート

- (a) 浸出槽と酸化槽から成る基本フローシート
- (b) 浸出槽と電解槽から成る基本フローシート
- (c) CuFeS_2 を原料とした Cymet 法フローシート
- (d) 懸濁直接電解の基本フローシート

$$E_h = 0.771 + 0.0591 \log \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (3)$$

が決まる。懸濁系の電位については基本的に解明されていない点が多いが、実験的に Pt 電極と参照電極を用いて測定すると、ネルンスト電位については多くの場合固体電極の電位や計算値に対応する値が得られている。式(1)の陽極反応が進行しつつある状態における個々の硫化物粒子の反応速度論的な電位の測定は困難であるが、仮りに硫化物粒子表面にて平衡電位が存在し、これと溶液主体中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の測定電位の差が反応の駆動力になっていると考えると、白鉄や Ni 濃鉄の懸濁系の酸化についてある限界値までこの差と反応速度は比例するが、その限界値以上では反応速度は一定になる⁽³⁾。一方、ZnS 精鉄などの場合には反応速度は懸濁液の電位には関係なく Fe^{3+} 濃度によって決まる。このように硫化物粒子とそれを囲む溶液だけについて考えると、単なる Fe^{3+} による酸化浸出と変らないといえるが、通常の浸出では懸濁液の電位についてはあまり考慮されていない。

従来の湿式製鉄と懸濁直接電解との関連を図 1 に示した。同図(a)は Fe^{3+} による浸出槽と Fe^{3+} 溶液再生のための酸化槽および電解採取からなる基本的なフローシートである。この酸化槽と電解採取を組合せたものが図(b)であり、原料に CuFeS_2 を用いた場合過剰になる Fe を電解採取するようにしたものが図(c) (Cymet 法)である。さらに浸出槽と酸化槽を一緒にして電解採取と組合せたものが図(d)の懸濁直接電解である。非鉄金属は一般に最後に電解によって純度を上げる必要があるが、この電解の酸化および還元の両反応をできるだけ有効に利用しようとするのが図(b)～(d)である。また、懸濁直接電解では陽極室内で Fe^{3+} を再生させることにより、硫化物の酸化に必要な Fe 量をできるだけ少量に抑えることができる。この Fe 量(陽極液中の全 Fe 濃度)は陽極における O_2 発生を抑制するのに必要な電位および Fe^{2+} 濃度によって決まり、槽電流に依存する。

懸濁直接電解についての研究は現在 2, 3 の国で進められつつあるところで、発表された研究は $\text{Cu}^{(7)}$, $\text{Ni}^{(8)}$, $\text{Zn}^{(9)}$ の各一例に過ぎない。これらの研究の概要を、板状陽極を用いた直接電解の概要とともに表 1 に示した。

いずれの懸濁陽極の研究も実験を簡単にするために陰極は普通の板状のものを用いているので、高電流密度 ($30 \sim 50 \text{ A/dm}^2$) では陰極室内における電圧降下が大きく、したがって槽電圧も高い。陽極系のみについていえば、上記のような高電流密度でも電圧降下はおよそ 4 V 以下で、この電圧は電流密度にほぼ比例する。Cu, Ni の研究ではエレクトロン・キャリアーとして $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ を用いているが、Zn の研究ではさらにグラファイト粉末を添加して精鉄とともに懸濁させている。このような基礎研究では、Zn や Pb は浮選精鉄そのままの直接電解を目指す。Cu や Ni ではしばらくの間溶錬(予備処理に当る)でできた各種の鉄を粉砕して直接電解する方向に進むであろう。Cu や Ni の浮選精鉄の直接電解は精鉄中に含まれている多量の Fe をどのように処理するかという問題が解決されるまで待たねばならない。

今後の主な問題点は、まず、適当な懸濁陰極との組合せ、隔膜や陽極材料の選択、連続電解などによって電解槽を完成させることである。この懸濁電解槽そのものに限定すれば、高い電流密度に伴う槽電圧の上昇や動力などの点で電解電力は多分増大するであろう。したがって原料の精鉄から製品の金属までの全工程を含めて、高能率と連続化の特徴を生かした新しいプロセスの設計が必要である。

文 献

- (1) 亀谷 博：鉄山，日本鉄業協会，昭和 49 年 10 月，No. 292, 34.
- (2) 亀谷 博：金属学会会報，**13**(1974)，201.
- (3) 亀谷 博：日本鉄業会昭和 49 年春季大会発表，講演要旨集，255.
- (4) F. Habashi and N. Torres-Acuña: Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968)，780.
- (5) L. S. Renzoni, T. E. Fregren und G. Romanis: Symposium Nickel, G. D. M. B. (1970)，117.
- (6) 沢本八衛，沖 猛雄：日本鉄業会誌，**81**(1965)，87.
- (7) 亀谷 博，武内丈児：日本鉄業会昭和 49 年春季大会発表，講演要旨集，257.
- (8) 山内睦文，亀谷 博：日本鉄業会昭和 50 年春季大会発表，講演要旨集，278.
- (9) T. Oki and R. Kammel: AIME Annual Meeting, New York, Feb., (1975).