論文 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¹ 中村 崇² 伊藤 秀行³
野口 文男⁴ 村部 純一郎⁵

Effect of Fluid Motion of Electrolyte on the Behaviors of V Group Elements (As, Sb, Bi) in Copper Electrorefining under High Current Density

by Tomio TAKASU¹, Takashi NAKAMURA², Hideyuki ITOU¹,
Fumio NOGUCHI¹ and Junichiro MURABE³

1. Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804-8550

2. Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University

3. Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology

A high current density operation is desired to improve the productivity in copper electrorefining. It is known that an agitation of the electrolyte has a potential to overcome the problems such as the passivation of anode and dendritic deposition at cathode in the high current density operation. In this paper, effects of the fluid motion on the behaviors of arsenic, antimony and bismuth were investigated under high current density conditions.

The concentrations of impurities in the deposition increased with increasing the current density without the forced convection. An increase in the fluid velocity suppressed the increase in the impurity concentrations. The impurity concentrations were high especially in the initial stage of the deposition without the forced convection. It corresponded to the decrease in the cathode potential measured in the period. It means that the enrichment of impurities was induced electrochemically. The reason of the decrease in the cathode potential was low concentration of the copper ion on the electrode surface due to the consumption of the ion with the electrolysis. The forced convection of the electrolyte enhanced the ionic mass transfer and thus suppressed the polarization and deposition of the impurities. It was made clear that the fluid motion is effective for the achievement of the electrolysis under the high current density.

KEY WORDS : Copper Electrorefining, High Current Density, Fluid Motion, Arsenic, Antimony, Bismuth

1. 緒 言

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に分けられるが、本質的に生産性を決めているのは電解精製工程である。この工程で生産性の向上を行うには原理的に、①高電流密度化、②電極面積の増大の方法のみで、反応容器当たりの生産性を考えるなら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電解精製による生産性の向上が望まれている (Fuents and Abel, 1995)。

高電流密度で電解を行ったときに問題となるのは、アノードにおいてはアノードスライムの増加による不働態化であり、カソー

ドにおいては濃度分極に起因する局所的な電解条件の変化によるコブ状やデンドライト状の析出などの密着状態の悪化や、電解液中からの不純物の混入による純度の悪化などである。これらの問題の軽減には容器攪拌の強化が有効であるとされている (Winand and Harlet, 1987)。また Smith ら (1979) は、電解液流速 670~2,000 mm/s で電流密度 800~3,200 A/m² の条件で電解を行い、平滑なカソードを得ている。さらに、Walsh らによる報告 (Robinson and Walsh, 1991 a ; Robinson and Walsh, 1991 b ; Walsh, 1993) があるがこちらは回転電極を用いたものであり、アノードの不働態化やカソードへの不純物の混入については考察されていない。

われわれもこれまでビーカー試験ながら電解液を実際に高速で循環させ、かつ高電流密度での電解を行い、カソードでの電着状態およびアノードの不働態化に対する電解液流速の影響について検討し (Tsubouchi ら, 1997)、電解液の流動がカソード析出の平滑化とアノードの不働態化防止に大きな効果があることを見出している。しかしながら、不純物の挙動についてはこれまでまったく報告がない。そこで本論文では、高電流密度電解における不純物 (As, Sb, Bi) の析出挙動に及ぼす電解液の流動の影響を調

* 1999年5月10日受付 7月29日受理

1. 正会員 工博 九州工業大学講師 工学部物質工学科

2. 正会員 工博 東北大学教授 素材工学研究所・素材再生プロセス研究センター

3. 正会員 九州工業大学助手 工学部物質工学科

4. 正会員 工博 九州工業大学助教授 工学部物質工学科

5. 九州工業大学大学院生 大学院工学研究科物質工学専攻 (現 コマツ電子金属(株))

[著者連絡先] FAX 093-884-3351 (九工大・物質)

キーワード: 銅電解精製, 高電流密度, 流動, ひ素, アンチモン, ビスマス

Fig. 1 Schematics of electrode configuration.

Table 1 Analytical value of metallic impurities of anode used in this experiment [ppm].

Ag	As	Bi	Sb	Pb	Au	Ni
790	1890	80	70	90	60	830

べたので、その結果を報告する。

2. 実験

2・1 試料

実験に使用したカソードとアノードの概略図を Fig. 1 に示す。カソードは、厚さ 2 mm の市販の電気銅プレートを 16 mm × 10 mm に切断後、裏面に銅リード線をはんだ付けし、側面および裏面を塩化ビニル樹脂で被覆したものを用いた。実験前の前処理として、バフ研磨後、精製水で洗浄、冷風で乾燥を行った。アノードは実プロセスで使用されている粗銅を直径 10 mm、高さ 10 mm の円柱状に加工後、上面に銅リード線をはんだ付けし、カソード同様上面と下面を樹脂で被覆した。アノードに含まれる金属不純物元素濃度を Table 1 に示す。5 族元素では As が高いが、実操業で使用されている平均的な組成といえる。このアノードを電流密度 200 A/m² で 120 秒間電解研磨し、精製水で洗浄、乾燥し、実験に用いた。

電解液は、銅 40 kg/m³、硫酸 180 kg/m³ の基本組成に As を 3 kg/m³、Sb を 0.5 kg/m³、Bi を 0.2 kg/m³、膠を 0.06 kg/m³ 添加し、調整した。

2・2 実験装置と方法

実験に用いた装置の概略を Fig. 2 に示す。電極は、中央にアノード、その両側にカソードを 2 枚配置した。カソードとアノードの極間は 30 mm とした。電解液は液溜めのタンクを介し、ポンプによって循環させた。ポンプ流量とカソード、アノード近傍の液の流れと流速は電解前にあらかじめ高速ビデオによって流れのトレーサを撮影することによって測定した (Tsubouchi ら, 1997)。実験は定電流法で行い、実験中のカソード電位の変化を電気銅を参照電極として測定した。さらにクーロンメータにより電気量の測定も行った。電解槽は、恒温槽中に浸し、電解浴の温度を 333 K に保った。

電解は電流密度を 400~2,000 A/m²、カソード近傍の電解液流速 0~380 mm/s (電解液流量 0~0.47 × 10⁻³ m³/s) と種々変化させ定電流法で 7.2 ks 行った。カソード電位は、通常ペンレコーダーで連続測定を行ったが、特に電解初期の電位低下を詳細に観察する場合は、データロガーを用い測定を行った。

実験終了後は、カソードを取り出し、水洗、アルコール洗浄、

Fig. 2 Schematic illustration of electrolytic cell and circulating system.

乾燥後重量の測定を行った。またその一部を採取し、カソード中の As, Sb, Bi の分析を行った。さらに銅析出断面の EPMA による As, Sb, Bi の線分析や SEM による電極面と析出物界面の観察を行った。

3. 実験および考察

3・1 As, Sb, Bi のカソード混入量と電解液流量の関係

一定電解液流速でカソード中に混入する As 濃度に対する電流密度の影響を Fig. 3 に示す。なお、図中のデータ点は各 1 回の実験で得られたものである。カソード中の As 濃度として一般の電解精製の場合よりかなり高い値を示している。詳細は後述するが、本実験の場合電極が小さく、さらに電解時間が短いために As が非常に混入しやすい条件となっていると考えられる。したがって、本実験で得られたカソード中の不純物に関しては、定性的な傾向について議論を行う。いずれの流速でも、電流密度 1,200 A/m² まではカソード中に As の混入はほとんど見られないが、電流密度 2,000 A/m² になると急激に As 濃度の増加が見られた。特に電解液を流動させない場合、その増加の程度が著しい。カソード中の As の増加は、電解液の流速を高くすることにより急激に低下し、カソード近傍の流速が 380 mm/s になると僅かな増加に止まることがわかった。すなわち電解液の流速を高

Fig. 3 Effect of electrolyte fluid velocity on As concentration in deposited copper.

Fig. 4 Effect of electrolyte fluid velocity on Sb concentration in deposited copper.

Fig. 5 Effect of electrolyte fluid velocity on Bi concentration in deposited copper.

くすることで不純物濃度は減少することがわかった。Fig. 4とFig. 5にSbとBiの場合の同様なプロットを示す。Sbの場合、流速が180 mm/sでカソードへの混入は大きく抑制されている。Biについては、電解液の流動がない場合、電流密度の増加に伴いカソード中の不純物濃度が増加する傾向が顕著に見られる。いずれにしろ高電流密度電解におけるAs, Sb, Biのカソードへの混入に対し、電解液の流動は大きな抑制効果があることがわかった。

ここで高電流密度(2,000 A/m²)で電解液を流動させない条件で得られたカソード試料を樹脂に埋め込み、断面をEPMAによ

り分析した。Asのみを添加したときの結果をFig. 6に示す。図では左が基板であり、析出物の成長は右方向になっている。組成像より、基板近傍には数十μmの小さな析出物が、その上に100μmから200μmの大きな粒状の析出物が存在している。CuとAsの特性X線像から、基板近傍の小さな粒の特に表面近傍でAs濃度が高くなっており、この部分では銅の存在も確認されることから、Cu-As合金として析出していることがわかる。すなわち、Asは銅と合金を作りながら電解の初期に集中して析出することがわかる。

この条件で得られた析出銅は容易にカソード表面から剥離でき

Fig. 6 Cross section of cathode after electrolysis with As addition. (2,000 A/m², 0 mm/s)

Fig. 7 Cathode surface after electrolysis with As addition. ($2,000 \text{ A/m}^2$, 0 mm/s)

たので、基板に残った析出物すなわち電解初期のカソード析出物について SEM および EPMA による分析を行った。カソードと析出銅との界面付近を、析出面に垂直な方向より撮影した SEM 写真と、EPMA による Cu と As の特性 X 線像を Fig. 7 に示す。数 μm から数十 μm の球状に見える Cu-As 合金が観察され、電解初期に As が銅と合金を作りながら析出を行ったため、カソードと析出銅の分離が容易に起こったものと思われる。

さらに、高電流密度で液の流動がない場合、As 以外の Sb, Bi も極端にそのカソード中の濃度が高くなるので、EPMA を用い、

液を流動させないときと 380 mm/s で液を流動させたときに得られた銅析出断面の As, Sb, Bi の線分析を行った。結果を Fig. 8 に示す。液を流動させない場合、いずれの元素もカソードと接している析出初期に濃度が極端に高くなっている。これから液の流動がない場合は、不純物が電解初期に集中して析出していることがわかった。したがって、本実験では電解初期にまとまった不純物の析出があり、実験全体の電解時間が 7.2 ks と短いため、析出初期の影響が出やすく、そのために前述したように通常の実操業に比べカソード中の As, Sb, Bi 濃度が高くなったものと推察される。

Fig. 8 Distribution of impurities in deposited copper. ($2,000 \text{ A/m}^2$) Fig. 9 Cathode potential with fluid velocity of 0 mm/s and with impurities.

Table 2 Electrochemical properties of cathode reactions in this experimental condition.

M	reaction	E° (V)	dE°/dT (mV/K)	E (V)
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.337	+0.008	+0.330
As	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.248	-0.51	+0.199
Sb	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	+0.204	-0.37	+0.139
Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Bi}$	+0.317	+0.13	+0.255

E° : Standard equilibrium electrode potential at 298 K.

dE°/dT : Isothermal temperature coefficient at 298 K.

E : Equilibrium electrode potential at 333 K calculated by using Nernst equation.

Values of E° and dE°/dT for Cu and As are quoted from the book edited by Bard and for Sb and Bi from the book edited by Bard et al.

Fig. 10 Cathode potential with fluid velocity of 380 mm/s and with impurities.

3・2 電解時のカソード電位

5族元素のカソード析出状況から考え、析出初期の反応に時間変化があると考え、カソード電位の測定を行った。

Fig. 9に液の流動がない場合のカソード電位の時間変化を示す。これからわかるように電解開始直後の電位は電流密度が高くなるにつれて大きく負に移行しており、それから電解が進むに従い通常の電位へ戻っていることがわかった。図中には、Table 2に示すAs, Sb, Biの析出反応の平衡電位も示している。高電流密度の電解初期ではこれらの電位よりはるかに低く、電解液中のこれらの不純物濃度が低濃度でも十分に析出可能なことがわかる。したがって、Fig. 8に示したAs, Sb, Biの電解初期における高濃度の析出は、この条件で電気化学的に析出したものと考えられる。

一方、カソード近傍流速を380 mm/sとしたときの同様なカソード電位をFig. 10に示す。電流密度が大きくなるに従い、多少電位は負に移行しているがFig. 9で見られたような電解初期における電位の大きな低下は認められず、電解時間に対しほぼ一定の値を示した。これらの結果からこの高電流密度での初期カソード電位の大きな低下は、高電流密度においてカソード近傍での銅イオンの拡散が間に合わず、大きな濃度分極を起こしたものと考えられる。Fig. 10の結果は、液の流動を行うことによりカソード近傍での銅イオンを含む物質移動が十分となり、濃度分極を抑制できることを示している。

ここでFig. 9で示した高電流密度で液の流動をしない場合の初期カソード電位が大きく負に偏移しているのが濃度分極であれば、電解開始直後は通常のカソード電位を示し、その後負に偏移するはずである。ここでFig. 9の電位変化は、ペンレコーダーを使用したため非常に速い電位変化には追従できなかったためと考え、データーロガーを用いてカソード電位を記録した。ロガーの記録間隔は2 msとした。2,000 A/m²の電流密度で電解液の流動をせず、基本電解液組成(銅40 kg/m³、硫酸180 kg/m³)と

Fig. 11 Variation of cathode potential in early stage of electrolysis without addition of impurity.

Fig. 12 Variation of cathode potential in early stage of electrolysis with addition of each impurity.

それにAs, Sb, Biを別々にそれぞれ3 kg/m³, 0.5 kg/m³, 0.2 kg/m³添加した浴組成、さらにはそれら5族元素を同時に添加した液組成で各々電解実験を行った。Fig. 11に基本電解浴組成でのカソード電位の時間変化を示す。初期電位は、Fig. 9の電流密度が低い400 A/m²の場合とほとんど変わらないが、徐々に低下し始め3秒後に大きく低下し、約3.5秒で最低の電位を示し、その後徐々に回復する傾向を示した。これで電解液の流動がない場合、高電流密度では非常に早い段階でカソード近傍の銅イオンが消費され、大きな濃度分極が起こることが証明された。

As, Sb, Biをそれぞれ単独に添加した浴で、同一の実験を行ったときのカソード電位の時間変化をFig. 12に示す。As添加の場合、電解開始から僅かに電位が低下する傾向はFig. 11と一緒であるが電位の急激な低下の始まりが4秒後と遅く、しかも電位は-0.2 Vまでしか低下していない。これは明らかにAsの析出反応が寄与しているものと考えられる。ただしこの電位は、Fig. 6, 7からわかるようにCu-As合金電着反応によるものであり、

Fig. 13 Variation of cathode potential in early stage of electrolysis with addition of impurities.

純粋な As 析出反応の電位ではないと考えられる。Sb のみを添加した浴では、基本浴に比べ若干全体的に正に平行移動した電位変化となり Sb の析出反応を明確に示す結果とはならなかった。Bi 添加の実験では、僅かではあるが急激な電位の低下時間が 3.7 秒後と遅く、さらにそれまでの電位低下の割合が小さくなった。Sb, Bi の場合、液中に添加した濃度が小さく、電位の経時変化に及ぼす不純物の影響が明確には現れなかったものと考えられる。

Fig. 13 に As, Sb, Bi すべてを添加した液組成のカソード電位の時間変化を示す。電位の急激な低下が 3 秒と 4 秒で見られ、最低電位も -0.37 V とこれまでと異なる結果を得た。詳細は不明であるが、明らかにカソード電位の変化に 5 族元素添加の影響が現れている。それも同時に添加すると、それぞれの単独添加とは異なった電位変化を示し、銅イオンの枯渇による電極反応の変化は共存元素によって影響を受けることがわかった。以上、いずれにしても高電流密度で電解液の流動がないと電解開始後数秒で大きな濃度分極を起こすことがわかった。

ところで、高電流密度電解で濃度分極が起こり、カソード電位がいったん急激に低下するが、Fig. 9 に示したように時間が経過するとかなり回復する。この現象は重要な意味を持つ。濃度分極を抑制するには液を流動させ銅イオンのカソードへの供給を十分にしないといけない。したがって、Fig. 9 の条件では時間が経つにつれて自然に流動が起こっていることを意味している。本実験では、電極は非常に小さいがカソードは平板である。したがって Denpo ら (1983) が示したようにカソード近傍では液密度が小さくなり上昇流が、アノードでは液密度が大きくなり下降流が生じ、電極間で循環流が起こったものと考えられる。この流動により、濃度分極が低下したと推察される。電位の上昇に時間がかかった理由は、この密度対流が発達して濃度分極を低下させるのに十分な速度となるのに時間を要したためと思われる。Denpo ら (1983) の報告では、電極間に形成される密度対流の速度は

100 A/m^2 において 5 mm/s 程度であり、本実験の強制循環流より 2 桁小さいが、それでも濃度分極を押さえるのにかなりの効果があるといえる。従来の実操業でも、電解液の循環にかなりの注意を払っているが、多くの場合、狭い電極間にそれほど有効な流れを作る工夫はなされていない。それでも十分に均一な電着がなされているのは、この密度対流によるものと思われる。なお、本実験の結果から推察するに、実操業では電解開始直後に急激に電流を流すことなく、徐々に所定の値にもって行くことが電着初期の不純物の析出を防ぐ意味で効果的といえる。

4. 結 言

高電流密度電解精製プロセス開発の基礎研究として、高電流密度電解時の 5 族元素のカソード析出挙動に対する電解液流動の影響を調べた。その結果、電流密度の増大に従い As, Sb, Bi のカソードへの混入量は増大するが、電解液の流動によりその増加を抑制できることがわかった。さらに、電解液の流動がない条件で得られたカソード析出物を EPMA で分析した結果、電析開始直後に As, Sb, Bi 濃度が高くなっていた。カソード電位の測定から、初期に電位の大きな低下が観察され、不純物は電気化学的に析出していることが明らかとなった。

その原因は、カソード近傍の急激な銅イオンの消費による濃度分極のためとわかり、電解液の流動によりその濃度分極が抑制され、その結果不純物の析出が起こりにくいことがわかった。

以上の結果より、高電流密度での銅電解精製には、高速での液の流動が効果的であることが明らかとなった。

引 用 文 献

- Bard, A. J. (1974): Encyclopedia of electrochemistry of the elements, Dekker
- Bard, A. J., Parsons, R. and Jordan, J. (1985): Standard potentials in aqueous solution, Dekker
- Denpo, K., Teruya, S., Fukunaka, Y. and Kondo, Y. (1983): Metallurgical Transactions B, Vol. 14 B, p. 633-643
- Fuentes, J. C. and Abel, R. F. (1995): Proc. COPPER 95-COBRE 95 Int. Conf. Vol. III-Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper (Cooper, W. C., Dreisinger, D. B., Dutrizac, J. E., Hein, H. and Ugarte, G., ed.) CIM, Santiago, Chile, p. 287-292
- Robinson, D. and Walsh, F. C. (1991a): Hydrometallurgy, Vol. 26, p. 93-114
- Robinson, D. and Walsh, F. C. (1991b): Hydrometallurgy, Vol. 26, p. 115-133
- Smith, G. R., McCawley, F. X., Needham Jr, P. B. and Richardson, P. E. (1979): Electrorefining Copper at High Current Densities, Report of Investigations 8397, Bureau of Mines, USA
- Tsubouchi, A., Nakamura, T., Noguchi, F. and Takasu, T. (1997): Aqueous Electrotechnologies, Progress in Theory and Practice (Dreisinger Ed.) TMS, p. 3-18
- Walsh, F. C. (1993): Hydrometallurgy, Vol. 33, p. 367-385
- Winand, R. and Harlet, P. (1987): Proc. The Electrorefining and Winning of Copper, TMS, Denver, USA, p. 239-270