★★ 論文・報告 ★★

UDC 669.34

銅のアノード精製とその電解について*

(昭和32年度渡辺賞牌受賞)

正 会 員 田 中 俊 夫**

Anode Furnace Refining and Electrolysis of Copper

Toshio TANAKA

At Mitsubishi Osaka Refinery, the study and experiments of anode furnace refining and electrolysis of refined anodes had been operated since 1950. When the increase of the copper production to 2000 tons from 1500 tons per month was decided at Osaka Refinery in 1954, we adopted this electrolytic process according to the results of our study.

Therefore, the furnace refining installation was constructed at Naoshima Smelter in December 1954, and the electrolytic refining of the refined anodes has been operated at Osaka Refinery since February 1955. It was the first practice in Japan.

Moreover we enlarged the production capacity of both of Naoshima and Osaka to 3000 tons per month in November 1957. Since that time our plants have been operated so smoothly and effectively.

In this report the results of the comparison experiments with blister anodes and refined anodes, the practical operating data and the effects of the enlarging construction are discussed.

1. 緒 言

銅電解精製において転炉より産出した粗銅を反射炉にて精製した後アノードとして電解することは諸外国においては古くから行われており常道と考えられている。しかし本邦においてはわが大阪製煉所が昭和30年に始めて採用して以後まだほとんど行われていない。

筆者らはかねてからこれに関心を持っていたので昭和25年6月よりこれの研究を開始していたところ、翌年9月日本鋳業会の冶金専門委員会でもこの問題が採り上げられたので筆者らも同委員会に参加し全面的に研究に協力した。同委員会としての研究は一応昭和27年11月に終了したが、筆者らはその後も研究を続けてその有利性を確認することが出来た。すでに昭和26年12月以来残基銅鑄返えしのアノードは、すべていわゆる精製アノードとして試験操業を行っていたので筆者らの研究推進に大いに役立てることが出来た。かくして全面的な精製アノード電解法の採用を企図していたところ、たまたま昭和29

年大阪製煉所の電解能力増強の必要が生じたのでこれが動機となり本法の採用を見るに到った。

すなわち起業方針としては大阪製煉所の電解槽を増設せずに少ない起業工事費をもつて電気銅月産1500tより2000tに増強するとともに、製錬費の軽減、実収率の向上、および製品品質の向上等を計り諸外国製錬所と比較して遜色のない製錬所とすることにあつた。この方針にまったく合致するものとして精製アノード電解法の採用が決定されたのである。このため直島製煉所に精製炉を新設することになり、昭和29年4月工事を開始した。そして同年9月末に完成、10月よりアノード精製の試験操業を開始し翌年(昭和30年)1月より本格的精製操業に入つた。これに伴つて大阪製煉所では2月より本格的な精製アノード電解が行われるようになった。このようにしてその後予期以上の効果を挙げ順調な操業を続けていたところ、さらに昭和31年12月直島製煉所の製錬能力をアノード月産3000tに、大阪製煉所の電解能力を電気銅月産最大3000tに増強することになった。工事は昭和32年11月に完成しここに本邦最大の製錬設備を備えるに到つた。相つぐ増産工事が少額の工事費と短かい工事期間で

* 昭和33年4月15日受理

** 三菱金属鉱業株式会社直島製煉所副長

達成されたことはまったく精製アノード電解法の採用に
はかならず、その効果は高く評価されている。

2. 研究事項の概要

2.1 アノード精製工程に関する研究

直島製煉所で本格的なアノード精製を実施するようになったのは前述の通り昭和30年1月であるが、研究の開始は昭和25年6月であつた。すなわち当時は大阪製煉所において転炉アノード電解より生成した残基銅を残基銅熔解反射炉をもつて熔融し鑄返しをしていたので、これを利用して精製試験を開始したのである。第1表に当時の精製試験の1例を示す。

第1表 精製工程の各段階における成分の変化(%)

	残基銅	酸化後	還元後	精製アノード
Cu	98.20	98.60	99.02	99.08
S	0.030	0.010	0.033	0.008
O	0.350	0.470	0.150	0.120
Pb	0.132	0.099	0.088	0.078
As	0.050	0.046	0.040	0.040
Sb	0.100	0.060	0.055	0.055
Bi	0.005	0.005	0.005	0.005
Fe	0.030	0.009	0.009	0.009
Ni	0.140	0.135	0.130	0.133
Zn	0.007	0.006	0.006	0.005
Au	0.00670	0.00676	0.00680	0.00680
Ag	0.228)	0.2253	0.2270	0.2290
Se+Te	0.050	0.048	0.042	0.042
Al	0.010	0.007	0.007	0.006
比重	7.60	8.640	8.84	8.83

摘 要	量 39.6 t	時間 2hrs 圧力 1kg/cm ² (1" 銑管) 温度 1200°C	松量 75kg/t 温度 1150°C	量 38.8 t 層カラミ 1.8 t 精製歩留 98% 重油 90t/t
-----	----------	---	------------------------	--

(1) 不純物の変化

アノード中の不純物の内 S, Fe, Zn, Pb などよく酸化除去されている。また Ni, Bi, Se, Te などは酸化に対して強い抵抗力のあることを示している。

(2) 精製工程における金属組織の変化

第1図に精製過程における金属組織の変化が示されているが、これによつて酸化、還元の状態を知ることが出来る。

(1) 表面 精製アノード

転炉アノード

(2) 断面 精製アノード

転炉アノード

第2図 精製アノードと転炉アノード
の外観上の比較

(3) 外観、比重に及ぼす影響

第2図の(1)は精製アノードの表面が転炉アノードと違って平滑であり細かいシワで覆われていることを示している。また断面は(2)のように精製アノードには気泡はまったくなく非常に緻密である。

比重は転炉アノード7.6に対して精製アノードは8.8と上昇している。

2.2 精製アノードの電解成績に及ぼす影響

精製アノードが電解成績にどのような影響を与えるか

溶解後×100 O₂=0.371%(化学分析)

風掛後×100 O₂=0.524%(化学分析)

還元後×100 O₂=0.153%(化学分析)

第1図 精製工程における組織の変化

第3図 各種アノードの陽極動電位
(電解液: Cu 40g/l, FA175g/l)

を知るためにつぎのような実験を行った。

(1) 槽電圧に及ぼす影響

槽電圧は液抵抗が一定であれば陽極動電位と陰極動電位との差で決まる。陰極動電位はいずれも純粋な析出銅を陰極として使用するのほとんど差がない訳である。陽極動電位の大小でほとんど槽電圧は決定される。それで陽極動電位を測定すればアノード種別の槽電圧に及ぼす影響を知ることが出来る訳である。

実験には第2表に示す通りの直島転炉アノード、直島精製アノード、大阪精製アノード(残基銅返アノード)電気銅および無酸素銅をおのおのアノードとして陽極動電位の測定を行った。その測定結果は第3図の通りである。

この測定結果よりつぎの事がいえる。

a) 電流密度と温度が同一であれば転炉アノードの動電位がもつとも高く精製アノード、電気銅、無酸素銅の順に低くなっている。つまり液抵抗による電圧降下が同一であれば槽圧はこの順序になる訳である。

b) 温度勾配に転炉アノードと精製アノードは正で、電気銅と無酸素銅は負となっている。また転炉アノードの温度勾配0.4mV/°C に対し精製アノードは0.3mV/°C となっておりわずかであるが少ない値を示している。いずれにしても両方とも電解液温が上昇する粗陽極動電位は高くなる訳である。以上の通り、陽極動電位として性質はわずかではあるが精製アノードの方が転炉アノードより優れているといえる。しかし実際的に精製アノードを使用して槽電圧を下げるにはむしろ表面の平滑なこと、比重の大きいことを利用して極間距離を狭くして液抵抗を少なくすることが効果的である。

(2) 不純物の陽極動電位に及ぼす影響

合金あるいは化合物として多くの種類の元素を含む粗銅は純銅に比べて電極電位が一般に高く、また温度勾配は正の傾向を持っている。これら不純物の影響について行った実験の内2,3主なものを概要説明する。

実験には棹銅と同質の銅地金 (TPC) に不純物として Ag, Pb, Ag₂Se, Cu₂Se, PbS をそれぞれ必要量添加してアノードを作製した。電解液は Cu40g/l, FA175g/l 電流密度は 2.0A/dm² の電解条件で陽極動電位の測定を行った。

a) Ag の影響: Ag を単体として添加すると Ag は Cu と完全固溶体を造るので合金電位の一般原則に従って影響を与える。実際に使用されているアノード中の Ag は Ag₂Se として含有されている場合が多いので Se の影響を受けた第6図のような電位を示すようになる。温度勾配は TPC と等しい。(第4図参照)

b) Pb の影響: 銅電解液は硫酸酸性硫酸銅液であるので Pb は電解液中では PbSO₄ となり、電解液に不溶となる。このため陽極動電位は Pb の含有量が増すにしたがい高くなる訳である。温度勾配は TPC と等しい。(第5図参照)

c) Se の影響: Se は他のものと違って陽極動電位を下げる働きがある。温度勾配は TPC と等しい。(第6図参照)

d) 硫化物の影響: PbS, Cu₂S の存在はいずれも陽極動電位を高める。温度勾配の TPC と等しいことは a) b) c) と同じである。(第7図参照)

e) O₂ の影響: 無酸素銅 (O₂ 0.002%, 0.003%, 0.007%) TPC (O₂ 0.04%) 精製アノード (O₂ 0.15%) 転炉アノード (O₂ 0.32%) について温度勾配を求め図示すると第8図のようになり一つの連続した傾向を示した。a) ~d) の不純物は温度勾配には影響を与えていないので、この一つの傾向は O₂ が影響していることを示しているように思われる。O₂ 0.02% 以下では負でこれ以上では正の温度勾配となつている。

以上の不純物に関する実験によつて精製アノードが転炉アノードより陽極動電位の低い理由を明らかにすることが出来た。

(3) 電流効率に及ぼす影響

精製アノードは転炉アノードの表面のような凹凸および電解液に不溶性のクラストなどがなく表面から均一に

第2表 供試アノードの分析結果 (Au, Ag: g/t その他: %)

種 別	Cu	Au	Ag	S	Pb	Ni	Fe	As	Sb	Bi	Se	Te	O ₂
直島転炉アノード	98.6	90	3000	0.003	0.25	0.10	0.011	0.05	0.04	0.004	0.03	0.02	0.32
直島精製アノード	99.2	50	2000	0.008	0.22	0.09	0.0033	0.04	0.03	0.003	0.04	0.02	0.12
大阪精製アノード	99.1	90	3000	0.001	0.22	0.10	0.005	0.02	0.02	0.004	0.03	0.02	0.12
電気銅	99.99	0.1	8	0.0006	-	-	0.0005	0.0001	0.0002	-	-	-	-
無酸素銅	99.99	-	-	0.0006	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00

第4図 Ag 添加の陽極動電位に及ぼす影響

第5図 Pb 添加の陽極動電位に及ぼす影響

第6図 Se 添加の陽極動電位に及ぼす影響

第7図 硫化物添加の陽極動電位に及ぼす影響

第8図 陽極電位温度勾配とアノード中 O₂ 含有量との関係

第3表 アノード主要成分 (Au, Ag: g/t, その他: %)

種 別	Au	Ag	Cu	Pb	Ni	As
転炉アノード	45.5	1542	98.11	0.532	0.088	0.036
精製アノード	73.8	1875	98.99	0.271	0.131	0.059
種 別	Sb	Se	S	O ₂	Insol	
転炉アノード	0.043	0.025	0.043	0.40	0.142	
精製アノード	0.018	0.024	0.009	0.10	0.050	

溶解されるので、電解条件が同じであれば電流効率は精製アノードの方が高いのである。これを定量的に知るため工場実験を行ったので、その結果を概要説明する。

この実験に用いたアノードの主要成分を第3表に、電解条件を第4表に、実験結果の電流効率を第5表に示す。

第5表により精製アノードの電流効率は常に転炉アノードより高くその特長をよく知ることが出来る。

(4) 陽極スライム粒度に及ぼす影響

すでに述べたように精製アノードは表面が平滑で全体が緻密であるので陽極スライムも自然微細となる

第4表 電解条件

項 目	条 件
電流密度 (DK)	1.82A/dm ²
電解液組成 F・A	180g/l
Cu	40g/l
電解液温度上段入口	55°C
下段出口	47°C
環流方式及び速度	3段カスケード 15l/min
項 目	条 件
アノード間中心距離	135mm
添 加 剤	60g/t, Cl10mg/l
アノード在槽日数	7, 8, 8 日
1槽中アノード枚数	33 枚
1槽中カソード枚数	34 枚
総 電 流	6000 A

が、これについて行つた測定結果を第6表に示した。この表より精製アノードスライムの微細なことをよく知ることが出来る。

第5表 電 流 効 率 (%)

	第1回仕上	第2回仕上	第3回仕上	平 均
転 炉 アノード { 環流	87.3	92.9	93.4	90.4
上段	85.6	91.9	91.8	
中段	87.3	92.1	91.3	
精 製 アノード { 環流	92.7	93.1	93.1	93.0
上段	92.7	92.9	93.4	
中段	93.9	92.6	93.5	

第6表 陽極スライム粒度分布 (%)

種 別	mesh	+16	-16~+100	-100~+150	-150~+200	-200
転炉アノード スライム {	1	2.96	6.08	2.38	4.30	84.29
	2	5.99	11.30	5.71	6.03	70.94
	3	5.43	5.37	4.64	3.70	80.86
	4	5.60	8.41	6.33	6.88	72.78
精製アノード スライム {	1	0.18	1.18	1.29	0.77	96.56
	2	0.14	3.46	3.13	2.84	90.43
	3	0.35	4.82	4.26	2.10	88.47
	4	0.14	3.13	3.28	3.13	90.32

3. 設備の概要

試験研究の結果と諸外国の実施例を参照して昭和30年に新設した主要設備は概要つぎの通りである。

3.1 直島製煉所

1) 保温炉(旧デルシエル炉転用) 1基

容量 40t

型式 水平円筒型。360°回転式

外法 8590mm(長)×2700mm(径), セル鋼板19mm

内径 2140mm

煉瓦 胴部はコルハートブラック, 煙道バーナ側はマグネシヤ煉瓦

備考 昭和32年度実施の粗銅月産3000t増産起業工事によつて不要となり廃止。

2) 精製炉 2基(内1基は予備)

旧デルシエル炉転用, セルは新品改造

容量 30t

型式 水平円筒型, 360°回転式

外法 5339mm(長)×2700mm(径), セル鋼板19mm

内径 2040mm

煉瓦 全部クロマグ煉瓦。厚さ250mm

装入口 600mm×300mm

タップホール 60mmφ

バーナー L.B.30 改造型(中外炉工業製)

備考 昭和32年度実施の粗銅月産3000t増産起業工事によつて保温炉を廃止し精製炉を2基(煉瓦積を改造し40t容量とする)交互使用するようになった。現在は常用2基のほか予備としてセル1基分準備している。

3) 余熱ボイラー 1基

型式 HK-C 型水管式(平川鉄工製)

伝熱面積 43m²

蒸汽発生量 1t/hr

制限圧力 16kg/cm²

常用圧力 5kg/cm²

4) ポーリング用クレーン 1基

揚程 6.1m

巻上速度 8.5m/min

走行速度 50m/min

スパン 7.7m

モーター 5HP・3HP

5) その他

精製炉の新設に伴い, 鋳造設備の移設改造, アノード取扱の機械化, アノード倉庫の移設等付帯設備の改良工事を行った。

3.2 大阪製煉所

直流電源として従来よりあつた750kW(135V, 5555A)と900kW(150V, 6000A)の2台の電動発電機を

安全に並列運転出来るように自動制御装置を設置した。また従来のコンダクターは6000A 通電の設計のものであつたので, これを9000A 通電出来るようにコンダクターの容量を増加した。

4. 操業法の概要

4.1 アノード精製の概要

昭和32年度粗銅月産3000t増産起業工事によつて保温炉を廃止して精製炉2炉を交互に使用するようになったので, この操業法について説明する。

転炉粗銅の基準仕上りはS 0.03%, O₂ 0.45% としている。8t レードルにて直接精製炉に装入する。粗銅量40t に達すればカラミ引きをして加熱し温度を上げる。1150°C に達すれば風掛作業を開始する。風掛は1" ガス管(長さ約6m)をカラミ引口より炉の中央部に向つて湯内に深くさし込み高圧空気(5kg/cm²)を吹き込む。炉内は酸化焰とする。風掛の終点はS 0.01% 以下, O₂ 0.8% を標準としている。風掛の後カラミ引を完全にし, 再び1150°C まで加熱する。ポーリングは炉内を還元気圏とし生松丸太を用い2回に分けて行う。その仕上りはS 0.01% 以下, O₂ 0.1% を標準としている。

第9図 直島製煉所における精製炉とウォルカ式鋳造機

第10図 大阪製煉所における電解室の一部

鑄造は湯温 1120°C、モールド温度 120°C を基準としている。モールドは精製粗銅で作られており、湯はがれ、焼付を防止するためにスプレーにて骨灰をモールド面に吹き付けている。鑄造運転手は精製炉よりの湯出し、レードルの昇降調節、鑄造機の回転等を1人で行っている。アノードの吊上げおよび水洗は鑄造機と連動し完全な自動運転装置となっている。アノード重量は 155kg±5kg となっている。

第 7 表

装 入	粗 銅	約 38 t
産 出	精製アノード カ ラ ミ 炭 銅 (不良アノード) 屑 銅 (銅のイバリ付銅)	約37 t 約0.5 t 約0.2 t 約0.15 t

第 8 表

Au	Ag	Cu	S	O ₂	Pb	Zn	Ni
g/t	g/t	%	%	%	%	%	%
62.6	1408	99.23	0.008	0.12	0.137	0.003	0.031

Fe	Al	Se+Te	Bi	As	Sb	S·G
%	%	%	%	%	%	
0.005	0.003	0.058	0.002	0.016	0.020	8.8

第 9 表

項 目	Cu	S	O ₂	Pb	Ni	Se+Te
	%	%	%	%	%	%
1. 粗製炉風掛10分後	98.79	0.030	0.478	0.222	0.123	0.049
2. 精製炉風掛10分後	98.80	0.030	0.484	0.218	0.122	0.047
3. クリ 20分後	98.83	0.023	0.542	0.216	0.120	0.045
4. クリ 35分後	98.84	0.015	0.774	0.212	0.116	0.044
5. クリボーリング1回	99.31	0.008	0.227	0.203	0.114	0.044
6. クリボーリング2回	99.46	0.008	0.113	0.202	0.112	0.044
7. 鑄造中(アノード)	99.45	0.008	0.115	0.201	0.112	0.045

第 12 表

項 目	単 位	転 炉 ア ノ ード 電 解			精 製 ア ノ ード 電 解		
		昭和 29 年 3 月			昭和 32 年 1 月		昭和 32 年 9 月
電 1 槽 日 銅 生 産 量	t	1565			2047		2727
同 操 業 上 業 比 日	kg/槽	157			220		222
電 解 槽	%	100			140		142
保 有 槽 数	槽	334 (No. 1, No. 2)			332 (No. 1, No. 2)		452 (No. 1, No. 2, No. 3)
稼 働 槽 数	槽	322			320		422
接 続 方 法	mm	4790(D)×800(W)×1010(D)			同 左		同 左
環 流 方 法		ホワイトヘット式			No. 1 ホワイトヘット		No. 1, No. 2, No. 3
重 寸	kg	138			155		155
ア ノ ード	mm	750(D)×640(W)×40(D)			780(D)×640(W)×35(D)		780(D)×640(W)×35(D)
陰 陽 電 極	mm	33			No. 1 { 41 No. 2 { 45		No. 1 { 41 No. 2 { 45
残 留 電 極	%	135			No. 1 { 110 No. 2 { 100		No. 1 { 110 No. 2 { 100
カ ン ゾ ン	%	47			37, 32.5		37, 32.5
組 成	%	22			17		16
電 解 液	g/l	1.6			1.2		1.2
温 度	°C	34			No. 1 42 No. 2 46		No. 1 42 No. 2 46
添 加 剤	g/t	3			3		No. 1 42 No. 2 46
平 均 電 流	A	175			190		190
電 流 密 度	A/dm ²	49			40		40
電 流 効 率	%	55			55		55
電 解 電 力	kWh/t	45			51		51
	%	4			5		5
	A/dm ²	6100			8200		8400
	V	1.76			1.91		1.91
	%	0.29			0.29		0.29
	%	91			94		95
	kWh/t	334			335		310
	%	294 (100)			267 (91)		255 (86)

第 10 表

種 別	Cu	S	Pb	Zn	Ni	Fe
風 掛 後 の カ ラ ミ	33.61	0.06	7.59	0.80	0.51	3.43
ボーリング後のカラミ	34.07	0.23	10.00	1.40	1.01	4.74

種 別	Al	Se+Te	Bi	As	Sb
風 掛 後 の カ ラ ミ	12.40	tr	0.01	0.08	0.11
ボーリング後のカラミ	10.13	0.02	0.01	0.09	0.04

第 11 表

工 程	時 間	温 度
カ ラ ミ	20min	1,106°C
風 加 熱	30	1,100
加 熱	40	1,180
一 リ ン	40	1,100
ボ カ	10	1,100
加 熱	30	1,180
ボ カ	40	1,100
一 リ ン	40	1,130
加 熱	2br40min	1,120
計	6時間50分	

4・2 電 解 の 概 要

転炉アノードの電解ではアノードピッチは135mm であったが昭和30年度の起業工事で精製アノードの電解となつたので110mm に短縮し1槽当りのアノード枚数は33枚より41枚に増加した。また昭和32年度の起業工事でアノードピッチをさらに短縮することにし現在新設の電解室は100mm ピッチ(アノード45枚/槽)にしており、在来の110mm ピッチのものも漸次切換えることにしている。

アノードピッチの短縮で電流を多く通すことが出来るようになり従来最大 6100A であったものが、8500A の

第 13 表

種 別	Au	Ag	Cu	Pb	Ni	Fe	As	Sb	Se	Te	S	O ₂	見掛 比重
	g/t	g/t	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
アノード	62	2080	98.30	0.35	0.15	0.02	0.05	0.10	0.04	0.02	0.028	0.40	7.10
精製	63	2100	99.10	0.18	0.13	0.005	0.03	0.06	0.03	0.02	0.008	0.12	8.80
電気銅	0.1	10	99.99	0.0000	0.0000	0.0008	0.0002	0.0005	0.0000	0.0000	0.0009		
精製	0.1	7	99.99	0.0000	0.0000	0.0005	0.0001	0.0002	0.0000	0.0000	0.0005		

通電が出来るようになった。このために直流電源としては在来の 900kW (150V, 6000A) と 750kW (135V, 5555A) を並列運転をするようになった。

5. 操業成績の概要

5.1 アノード精製操業の 1 例

- 1) 物量収支 (第 7 表)
- 2) 精製アノード月平均品位の 1 例 (第 8 表)
- 3) 工程別品位の 1 例 (第 9 表)
- 4) カラミの成分の 1 例 (第 10 表)
- 5) 精製作業例 (第 11 表)
- 6) 原 単 位

生松丸太		0.10 石/t アノード
重油	精 製	22.9/t アノード
	保 温	17.6/t
	合 計	40.5/t

7) 精製実収率 (%)

Au 99.99	Ag 99.98	Cu 99.98	Se 94.50
Ni 92.00			

5.2 電解操業の 1 例

- 1) 転炉アノードと精製アノードとの操業成績比較 (第 12 表)
- 2) アノード, 電気銅分析品位の 1 例 (第 13 表)

5.3 考 察

(1) アノード精製

精製工程において要する主たる経費は重油, 松丸太および煉瓦等であるのでこれらの経費節減にはとくに留意している。

重油は炉壁よりの熱損失を防ぐため断熱材の使用試験を行つているが好成績をあげている。また排煙中の熱回収に余熱ボイラーを設置しているが, これから使用重油の 30% の熱量を蒸気として回収している。

精製炉に使用する煉瓦は操業当初は全部高品位のマグネシア煉瓦を使用した。ところがバーナー口, 装入口, 天井部はスポーリングが激しく寿命が短かかった。その後全部クロマグ煉瓦に切換え良好な成績を収めている。天井部, 装入口, バーナー口, カラミ引口は耐スポーリング性クロマグ煉瓦でメタルライン部は耐蝕性のクロマグ煉瓦を使用している。とくに胴部全体に特殊な断熱煉瓦を使用し重油使用量を 20% 節減した。炉の命数はおおむねつぎのような実績がえられた。

胴 部	精製銅 3 万 t 以上
装 入 口	精製銅 1.2 万 t
バーナー口カラミ引口	精製銅 1.2 万 t

松丸太は地域的に運搬が不便であるので, 松の餅度が落ち不利である。10 尺物を使用している。

(2) 電 解

転炉アノードより精製アノードになつて, 電解操業上合理化された点は主につぎのようなものである。

電解槽 1 槽当りの生産能力が電流の増加, 電流効率の向上で 40% 向上した。すなわち電流については 1 槽当りのアノードを 33 枚 (アノードピッチ 135 mm) より 41 枚 (アノードピッチ 110 mm) ないし 45 枚 (アノードピッチ 100 mm) に増加することが出来たので電流を 6100A より 8500A に増すことが出来るようになった。また電流効率はアノードピッチの短縮にもかかわらず 3~4% 上昇した。

槽電圧は電流密度が高くなつてもアノードピッチの短縮でかえつて低下している。このため電流効率の上昇と相まち電解電力使用量がかなり減少した。

残基銅生成率は転炉アノードの 22% より 16~17% に減少した。このため残基銅銑返しへの負担が軽減されることになった。生成率減少の理由としてはアノード重量の増加, 電解中の溶解が均一に行われることなどを挙げる事が出来る。

アノードスライムの生成率は 1.6% より 1.2% に減少し, またその性状も処理しやすいものとなつた。生成率の減少, 性状の改良はスライム処理工場の負担を軽減するばかりでなく大きな合理化がもたらされることになった。これについては詳しく後述する。

6. 合理化発展事項の概要

6.1 アノード精製操業に伴う合理化事項

(1) 転炉能力の増加

銑銅時の待時間が必要でなくなつたので転炉の操業時間が短縮されるようになったこと, 製銅工程で発生する繰返物の減少したこと, および銑銅歩留の向上したことなどで転炉の能力は約 10% 向上し, アノード精製による増加経費はかなり抑制された。

(2) そ の 他

アノード鑄造後の手入整装に要する工数の減少, アノード形状のよくなつたことによる運搬の容易, 大阪製煉

第 11 図 分銅濃物処理方法の改良

所への輸送途中の手折廃銅品の根絶，アノード品質の均一化による分析試料数の減少などにより相当の経費節減となつた。

6.2 電解操業に伴う合理化事項

(1) 分銅濃物処理

従来転炉アノードスライムの脱銅法はスライムを 350～400°C で焙焼し Cu を酸化し銅電解液で浸出し脱銅スライム中の Cu を 0.5% 以下にする方法であつた。もしこれを焙焼しないで浸出すると 3～4% の Cu が残り脱銅が十分に出来なかつた。

精製アノード電解法に切替えてからアノードスライムの性状が変り，アノードスライムをそのまま銅電解液をもつて空気を吹き込みながら浸出して 0.5% まで下げることが出来るようになった。このため現在はこの方法に改め浸出作業を行つている。

この改良によつて設備の変更をほとんど行わないでスライム中の Se 回収法の改良，中間生成物の減少など予期以上の成果が挙げられた。さらにまた最近新しい処理方法の研究に成功，近く工業化の予定であるがこれが実施の段階に入れば画期的な成果が収められるものと期待している。

第11図にアノードスライム処理の従来の方法と現在の方法を示す。これにしたがい Se 回収につき概要説明する。従来の方法はまずアノードスライムを 350～400°C にて焙焼し分銅液で浸出脱銅し焙焼炉で Se を鉍中に収め，この鉍をチリ硝石とソーダ灰との混合物で加熱処理を行うと Se は亜セレン酸ソーダとなつてカラミ中に集まる。これを熱湯で浸出し亜セレン酸ソーダ溶液とし，精製し，SO₂ ガスで還元して金属セレンを回収する工程が主流で，その他の Se はほとんど全部コットレル収塵装置の煙灰として捕集し，この煙灰を焙焼して SeO₂ として昇華回収していた。この方法の Se 総合実収率は 70% であつた。

これに対し現在の方法はスライムを前述した通りそのまま溶解槽で空気を吹き込みながら分銅液にて Cu を溶解除去した後 700°C にて焙焼し Se の約 80～90% を揮発し SeO₂ として捕集する。この SeO₂ と焙焼スライムの処理よりえられた亜セレン酸ソーダより金属セレンの回収が行われるが，Se の総合実収率は 90～93% である。

このように Se の実収率が 70% より 90～93% に向上したが，このほか熔澱工程までの半製品が半減してかなりの収益が挙りスライム処理費と

しては 25～30% の節減となつた。また Au, Ag の実収率が向上した。

(2) 分銅廃液処理

銅電解液の清浄でアノード中の不純物の内一般に問題になるものは Ni と Fe である。Fe については精製工程において 70～90% を除去して 0.005% 位までになっているからほとんど問題にならない。Ni はほとんど損失されないでアノード中にあり，転炉アノードの場合よりも電解液に溶け易くなつてい。Ni の電解液に対する溶出率は転炉アノードの 90% に対して精製アノードは 98% 以上である。Ni の回収については精製工程の追加で一応回収率の低下が予想されるが総合的に考察すればほとんど問題にならないようである。分銅廃液の量を転炉アノードの時の約 1/2 に減らしても電解液中の主不純物は Ni 12～15g/l, Fe 0.3～0.8g/l, As 2～5g/l (転炉アノードの時は Ni 6～8g/l, Fe 2～3g/l, As 2～3g/l) となり電解にはなんら支障を来さないので分銅廃液処理についての設備上，経費上の負担が軽減されることになつた。

(3) 残基銅熔解反射炉の負担軽減

残基銅生成率が精製アノードになつて 23% より 16～17% に減少したので反射炉に加わる負担が軽減し電鍍費はかなり軽減された。これをいい換えれば反射炉の能力がそのまま約 30% 増加したことになるので電気銅増産起業工事の経費節減には少なからぬ貢献をした。

(4) 3000t 起業計画の促進

昭和 31 年夏比島トード鋳を増処理する事に契約が締結されたので，直島製煉所の製錬能力を粗銅月産 3000t，大阪製煉所を電気銅月産最大 3000t の能力とすることになつた。これを転炉アノード法にて実施しようとする非常に高い起業費と長期の工事期間を要し，多分この計画は非常に困難なものとなつたに違いない。しかしすでに精製アノード電解法を採用していたので，大阪製煉

所の電解工場は120槽の増槽のみにてすみ、アノードスライム処理設備および分銅廃液処理設備はまったく工事を必要としないで、大部分が直島製煉所関係の工事のみとなつた。しかも工事期間は昭和31年12月に着工してわずか12カ月で全工事を完成するというように万幸きわめて容易に3000t起業工事を運ぶことが出来たのはまったく精製アノード電解法の効果といつても過言ではない。工事費の内容は概略つぎの通りである。

第14表 昭和32年電気銅増産工事費内訳

直島製煉所	銅製錬関係	4.8億円	40tPS転炉1基新設, その他
	硫酸関係	6.7	220t ルルギ式新設
	計	11.5	
大阪製煉所	分銅関係	0.8	120槽新設, その他
	型銅関係	0.2	装入機1基新設
	計	1.0	
	合計	12.5	

7. 起 業 効 果

以上粗銅の精製および精製アノードの電解について概要を述べたが、その起業効果をここに要約する。

(1) 増産工事費の軽減

昭和30年、昭和32年と2度の相次ぐ増産起業工事が短期間で、少額の工事費で、しかも比較的容易に完成したことはまったく精製アノード電解法の採用によるものである。

(2) 製錬費の軽減

電錬費の軽減と電錬工程以降の合理化によつて、アノード精製のための増加製錬費は十分償われ総合製錬費としてはかなり減少した。現在なお精製アノード電解法の特徴を生かすための研究が続けられているのでさらに製錬費は減少するものと期待している。

電気銅t当り製錬費を指数をもつてあらわすと第15表のようになる。

第15表 電気銅t当り製錬費比較

原料アノードの種類	直島精製費	大阪分銅費	残基熔錬費	スライム処理費	合計
転炉銅による場合	-	100	17	34	151(100)
精製銅による場合	18	74	13	26	131(87)

(3) 実収率の向上

直島製銅工程以降のCu実収率が0.1%以上向上した。他の金属Au, Ag, Ni, Seなどについても同様にいく

か実収率は向上したようである。

(4) 転炉能力の増進

転炉操業時間の短縮、繰返物の減少で約10%能力が増進した。

(5) 電解槽1槽当能力の増進

アノードピッチの短縮、電流効率の向上、電流密度の上昇などで約40%能力が増進した。

(6) 分銅澱物ならびに分銅廃液処理の簡素化

アノード精製工程の付加でアノード中のSおよびFeが非常に少なくなつた。このため分銅澱物は処理し易い性状となり、分銅廃液は少なくて済むようになった。このため分銅澱物処理工程は非常に改善され、分銅廃液処理工程の負担は軽減された。

(7) 残基銅溶解反射炉の負担軽減

残基銅生成率が精製アノードになつて23%より16~17%に減少した。このため残基銅溶解反射炉に加わる負担は軽減された。

(8) 製品品質の向上

転炉アノードよりは容易にえられない高純度の安定した製品がえられるようになった。このため優良なる棹銅がえられるようになり、銅荒引線品質も向上した。さらに無酸素銅の大量生産が容易となり、将来の発展が大いに期待されるようになった。

8. 結 言

諸外国においてはすでに古くから行われているが、本邦においては従来採算的に有利なものではないと考えられ久しく採用するに到らなかつた。この精製粗銅の電解をここに実際操業において予期以上の多大の好成績を収めることが出来た。筆者としてこれに過ぎたよろこびはない。

この成功はもちろす到底1, 2の人の力でなしうる筈のものではなく、会社主脳部の理解と英断および先輩各位の御鞭撻の賜であることはもちろん、また直接試験研究および起業の完成とその後の運営に筆者と労苦をともした技術者各位の努力等、これに関係した多くの人々の協力に負うものであることをここに強調し、この機会にこれらの人々に対し深甚なる敬意と感謝の意を捧げたい。