



# JOGMEC

平成27年度第1回金属資源セミナー

## 低品位銅アノードの電解精製技術の開発

平成27年6月9日

金属資源技術部 生産技術課

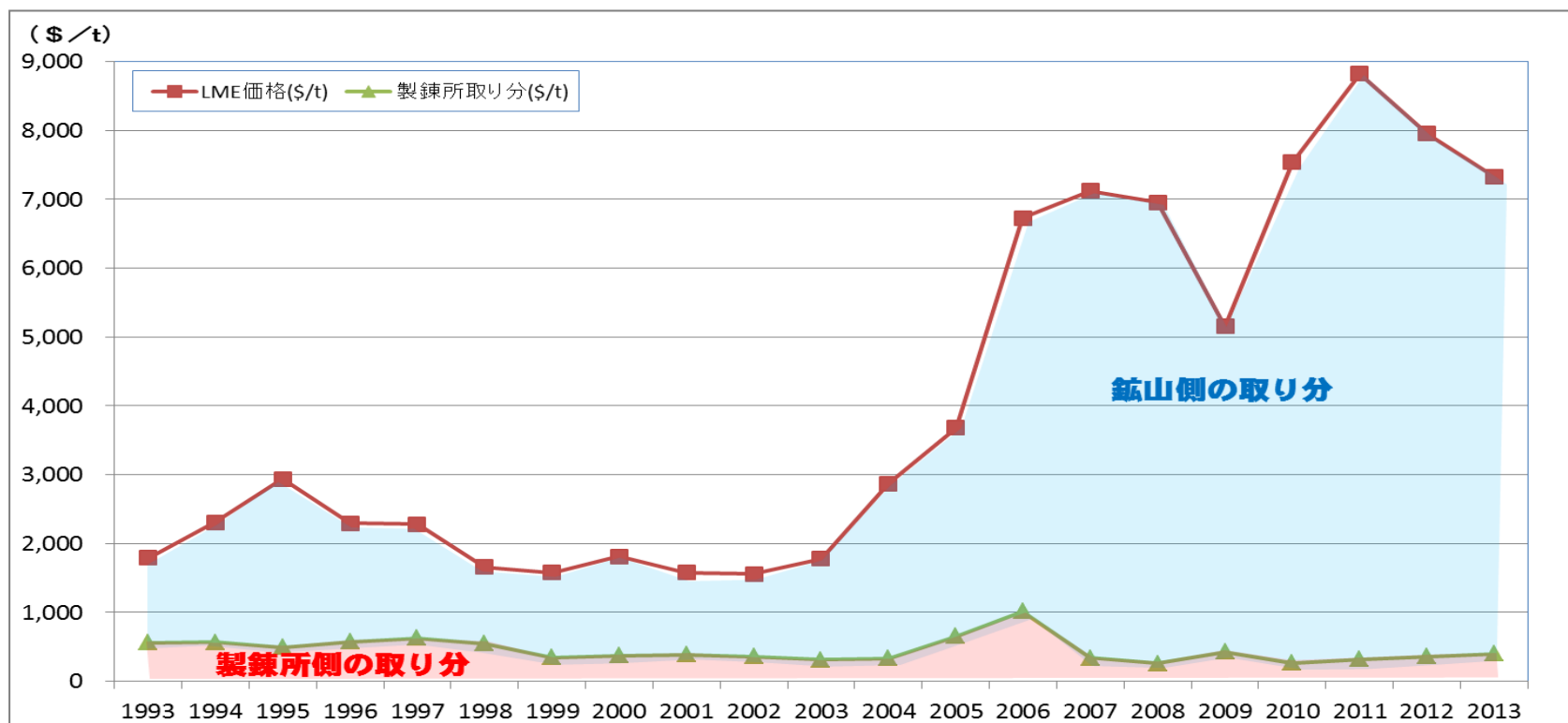
砂田 和也

独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構

# ■ 電力料金値上げの影響

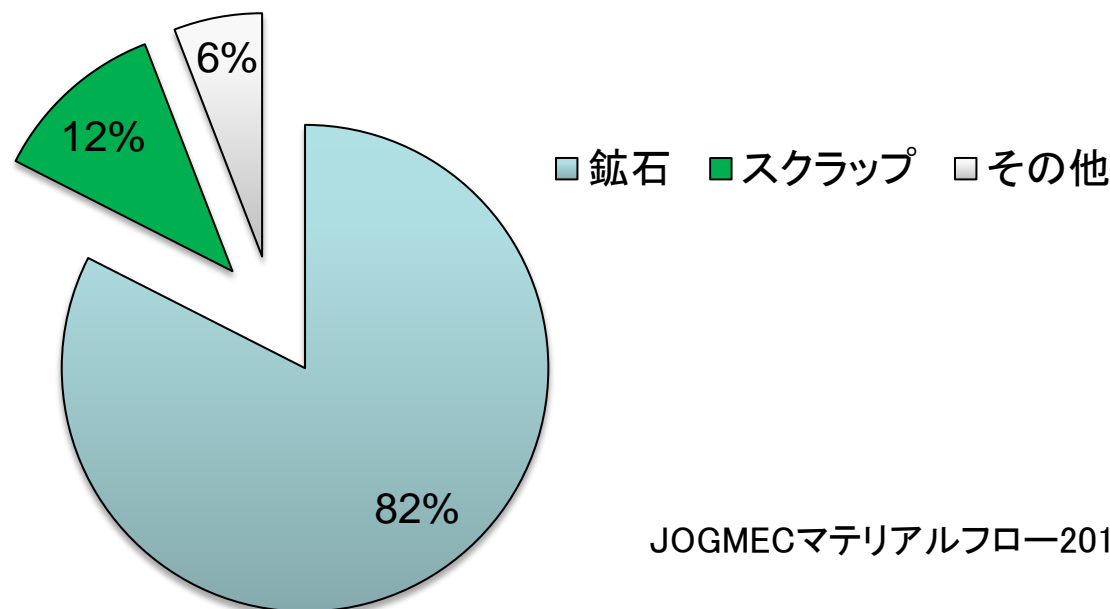
- 資源メジャー等が権益を有する鉱山側と製錬所側は、毎年、契約上の製錬加工費(TC(溶錬費)／RC(精製費))等を交渉にて決定。近年、資源メジャーの寡占化、中国等新興国の製錬メーカー台頭の影響から契約条件が悪化。2003年以降、LME価格が高騰したが、高騰分は鉱山側の取り分となり、製錬所側の取り分は相対的に低下。
- こうした状況の下で、東日本大震災以降の電気料金の値上げ及び燃料調整費により、国内の製錬所では電力コストが製造コストに占める割合が23%(平成24年度)となっている。

## 銅(Cu)



(出典) LME等各種資料を元に、METI作成資料

## 生産量（純分トン割合）2014年生産量1,468千トン

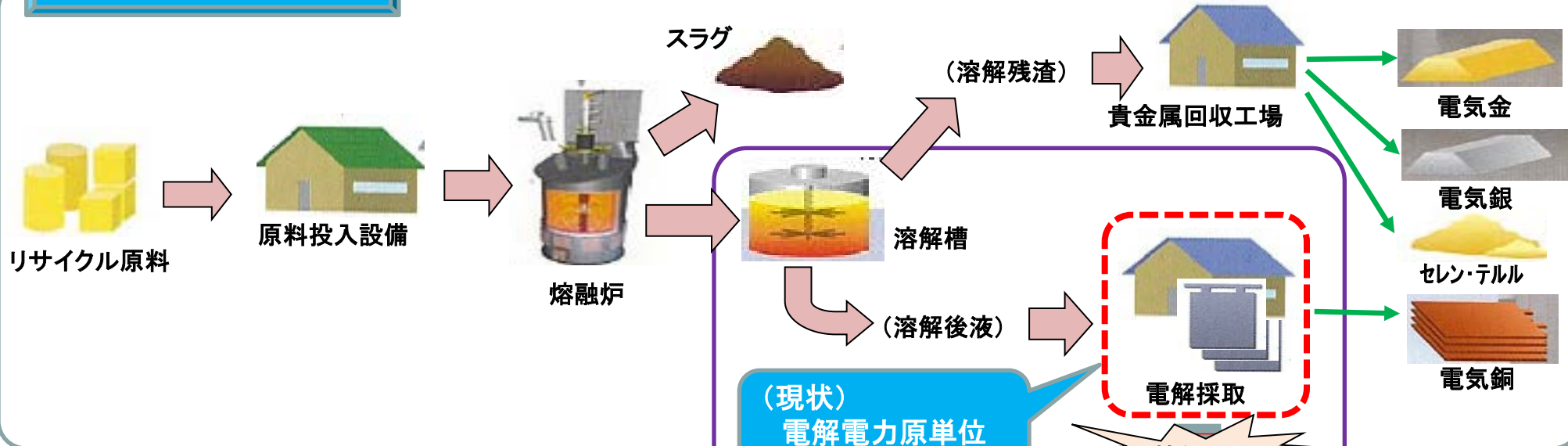


JOGMECマテリアルフロー2014より

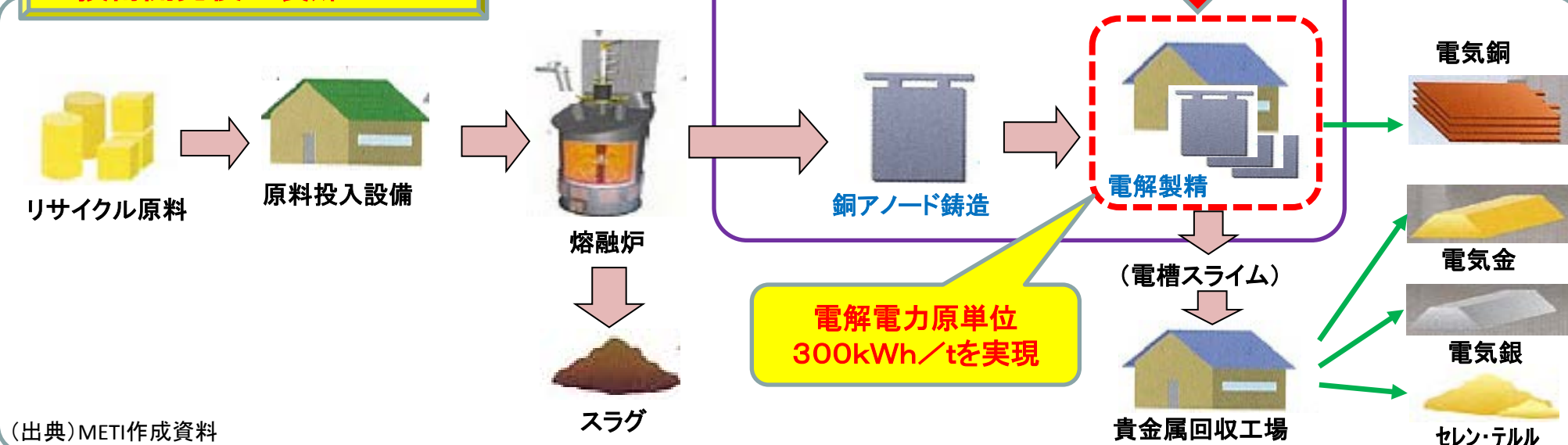
- スクラップ等のリサイクル原料から生産される銅地金の割合は12%。
- 不純物の多いリサイクル原料を主体とした銅の精製では、80～90%純度の粗銅が発生し、これを硫酸浸出し、「電解採取法」によって電解採取電気銅として回収、販売をしている。
- ところが、この方法においては、アノード側がガス発生電極を使うため、電力原単位が極めて高い。（例：2,200kWh/t-Cu）
- 銅のリサイクル製錬において製造される純度の粗銅では、電解精製法による実操業の事例がない。
- 本事業では、消費電力の大幅削減を目的とし、電解精製プロセスの技術開発を行い、実用化の推進を図る。

# ■銅製錬フロー(電気銅製造プロセス)

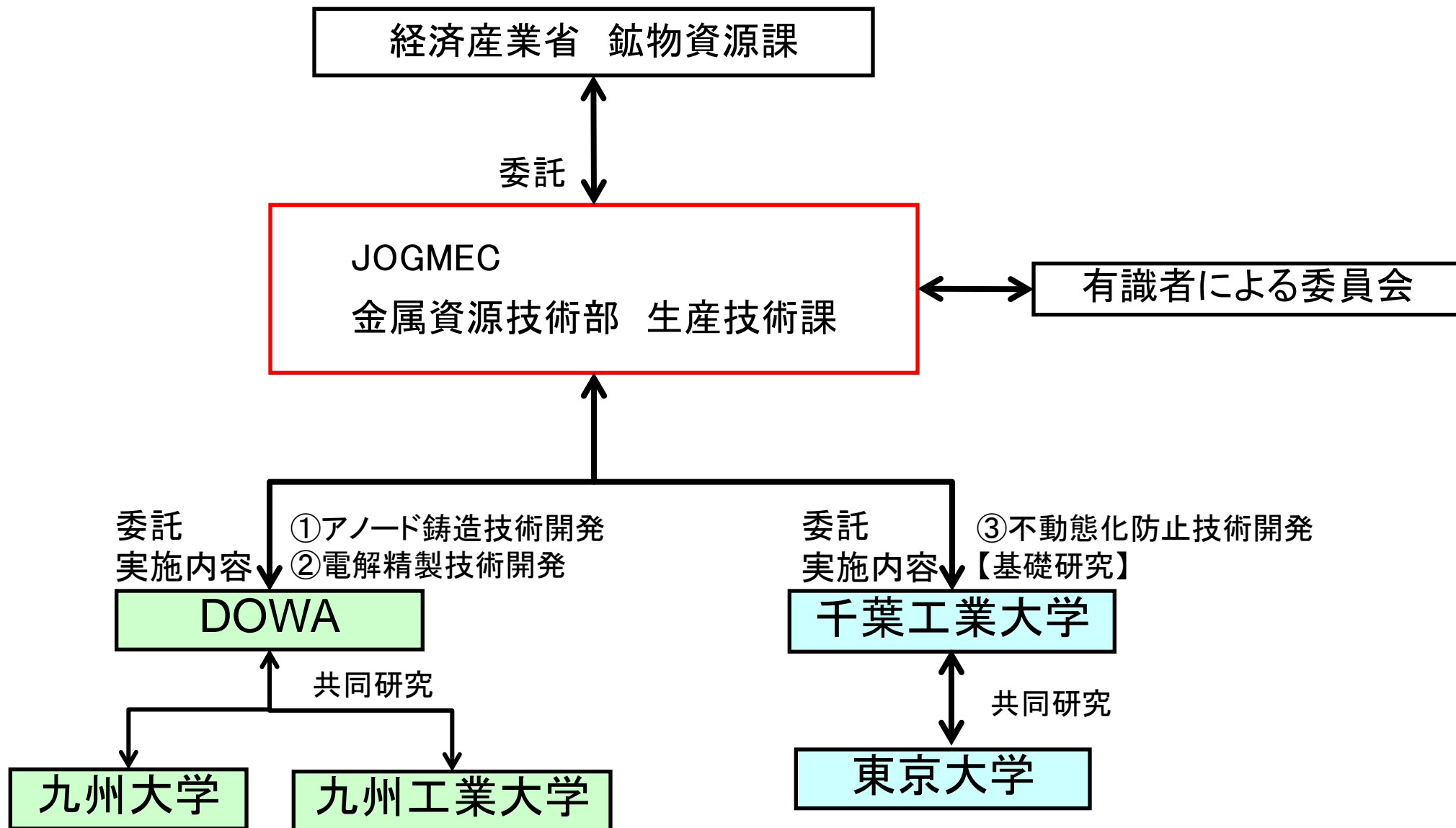
## 現在の製錬フロー



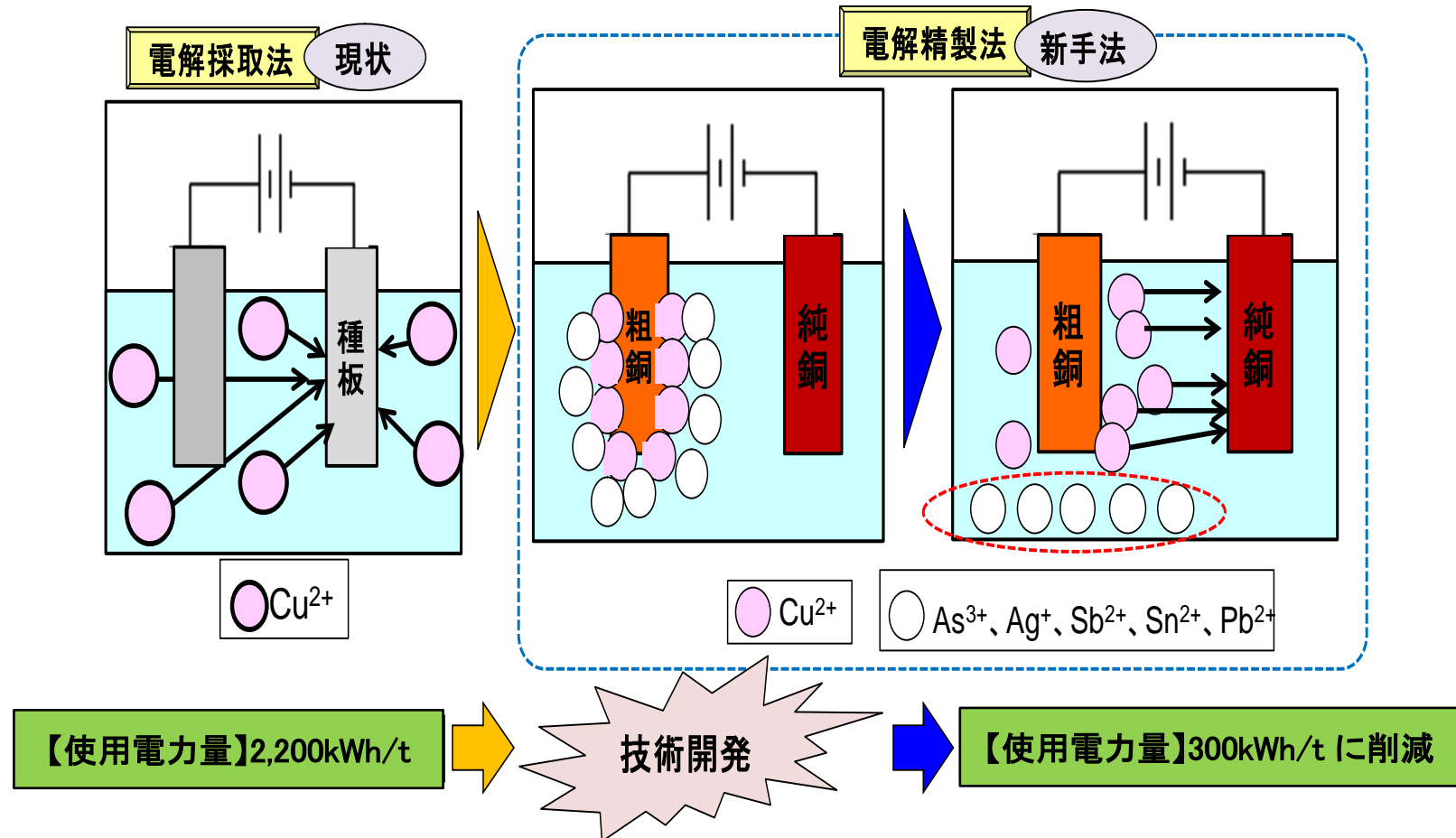
## 技術開発後の製錬フロー



# ■ 実施体制図



# ■ 技術開発課題『不動態化の防止』



低品位粗銅アノードでは不純物が多いため、電解精製を行うと不純物がアノード表面を覆い、Cuの溶出が停止。(不動態化)

⇒ スライム層の除去、Cuイオンの拡散を図り、不動態化を防止する。  
(鑄造技術の開発、電解精製技術の開発)

# ■全体計画(スケジュール)

項目	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度
(1)アノード実用化技術の開発				
①低品位粗銅のアノード鑄造技術の開発	→			
②新アノード技術の開発	→			
(2)アノード実用化技術を用いた電解精製技術の開発	→			
(3)補完する基礎研究・調査(原料からの不純物除去を含む)				
①高濃度不純物を含有した銅アノードの電解精製における不動態化挙動の解析	→			
②不動態化防止技術の提案	→			
(4)最終とりまとめ				→

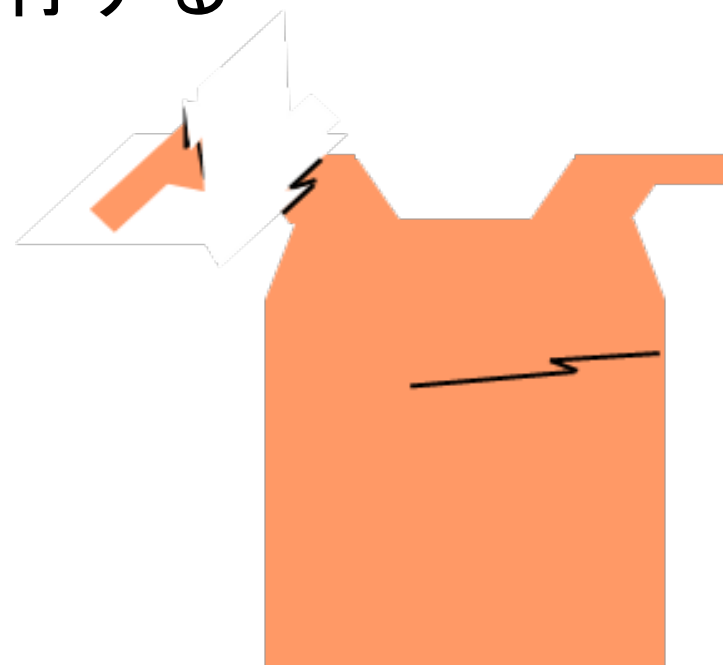
# ①アノード鑄造技術開発



# ①アノード鑄造技術開発の目的

低品位粗銅では不純物が多く存在するため、割れや折れ曲がり懸念される。

⇒組成・組織のコントロールにより  
 実用規模に耐えうる強度を有する  
 アノード鑄造技術を開発



# 不純物濃度とアノードの力学特性の関係(ラボ試験)

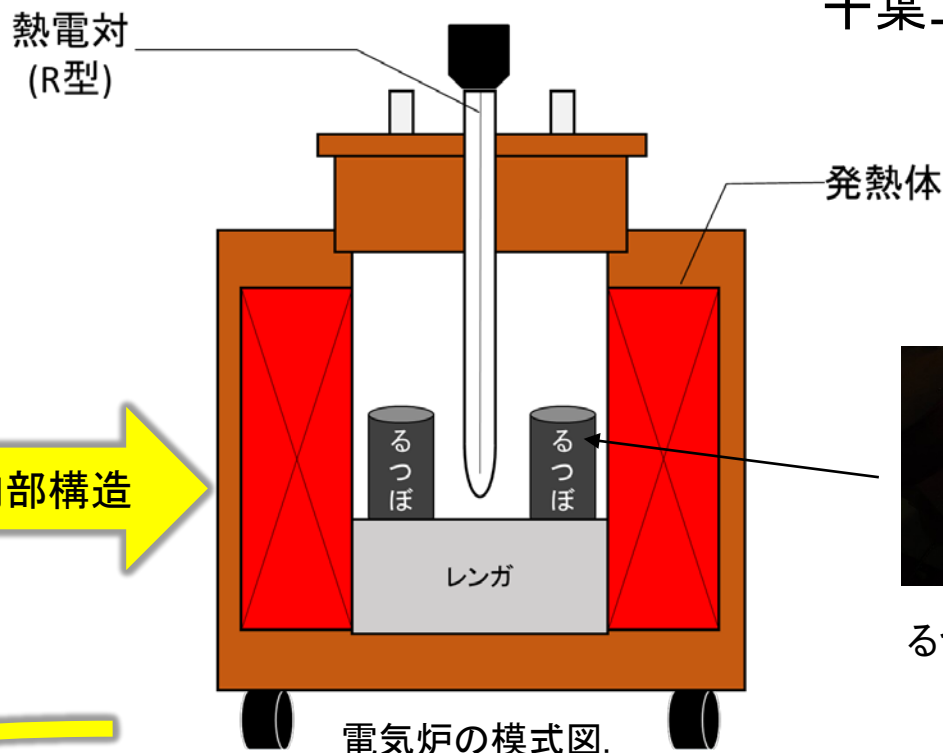
千葉工業大学による研究

## 実験装置〔電気炉〕



電気炉.

内部構造



電気炉の模式図.



るつぼ内の写真.



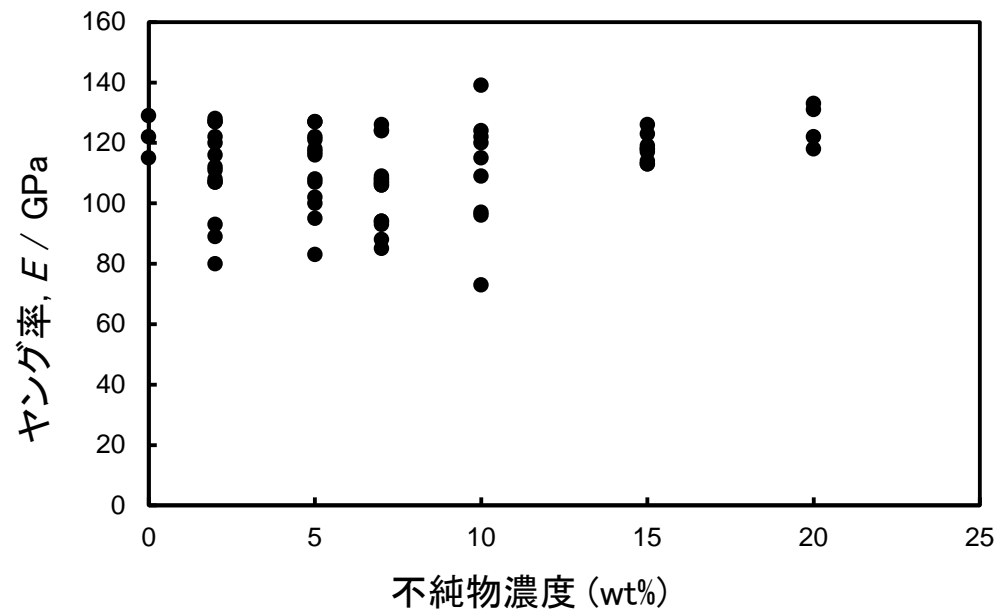
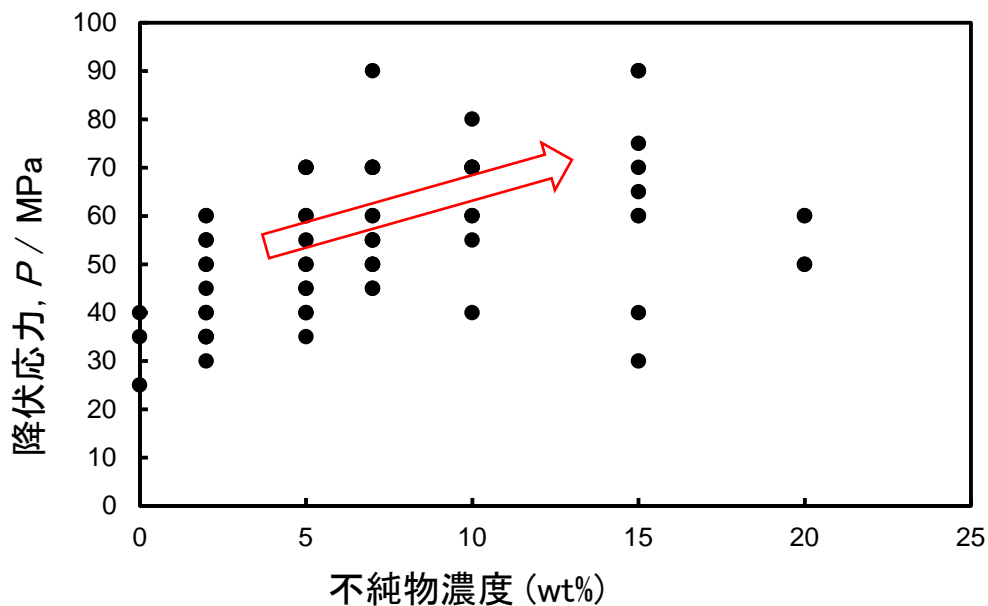
試験片



引張試験機

# 不純物濃度とアノードの力学特性の関係(ラボ試験)

## 鑄造基礎試験

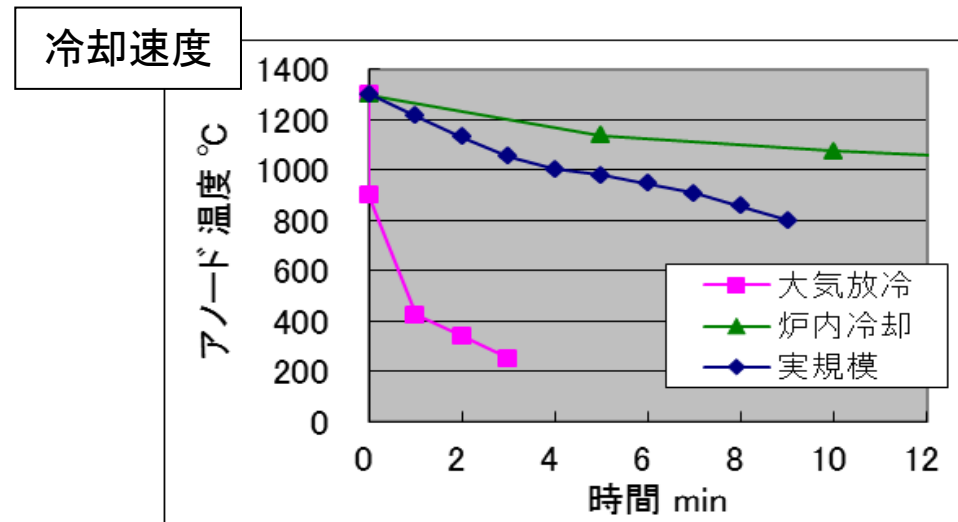
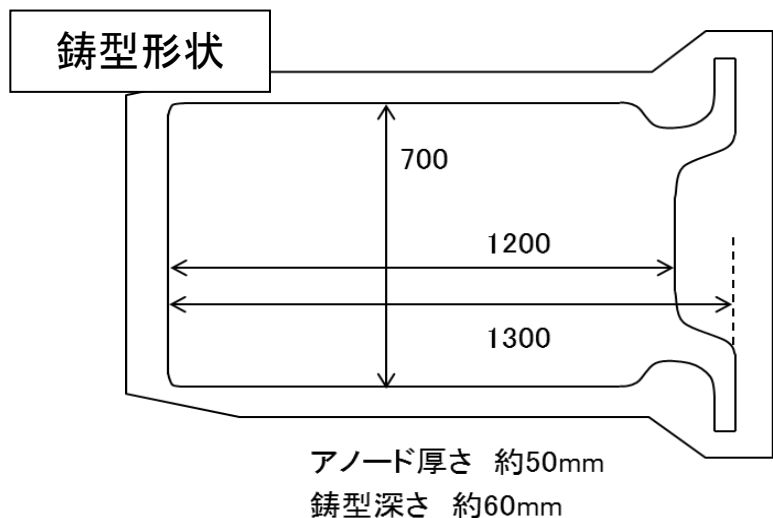


降伏応力は、不純物を添加することによって大きくなる傾向がみられた。  
 純銅と比較して、不純物含有銅の降伏応力は大きい

⇒ 不純物含有銅をアノードとして問題ないと考えられる

# アノード強度確認(実規模サイズ試験)

条件	溶解設備	高周波誘導炉 黒鉛坩堝
	原料	粗銅 300kg/B (Cu:83~89%)
溶解条件	溶解条件	温度 1300°C 保持時間 60~90分 木炭で湯面を覆う
	鑄型	材質 Cu カーボン系離型剤塗布 バーナーによる事前予熱あり
	冷却速度	鑄造後空冷





- ・Cu品位83%のアノードでも懸垂可能であることを確認(荷重280kg)

# 鑄造条件の検討(ラボ試験)

## <目的>

- アノードの強度向上
- アノードが不動態化し電圧が急上昇するまでの時間(以下、「不動態化時間」という。)の延長

を目的とし、鑄造条件の検討を行った。

鑄造条件	期待される効果
①徐冷	粒径↑
②熱処理	組織の均質化
③鑄造雰囲気	酸化防止、内部気泡低減

## <鑄造基本条件>

溶解設備	マッフル炉、黒鉛坩堝、黒鉛蓋付
原料	粗銅 500g
溶解条件	温度 1300°C、保持時間 30分
鑄型	材質 Cu、形状 60mm × 100mm × 10mmt カーボン系離型剤塗布、事前予熱あり
冷却速度	鑄造後空冷

# 鑄造条件の検討：①徐冷

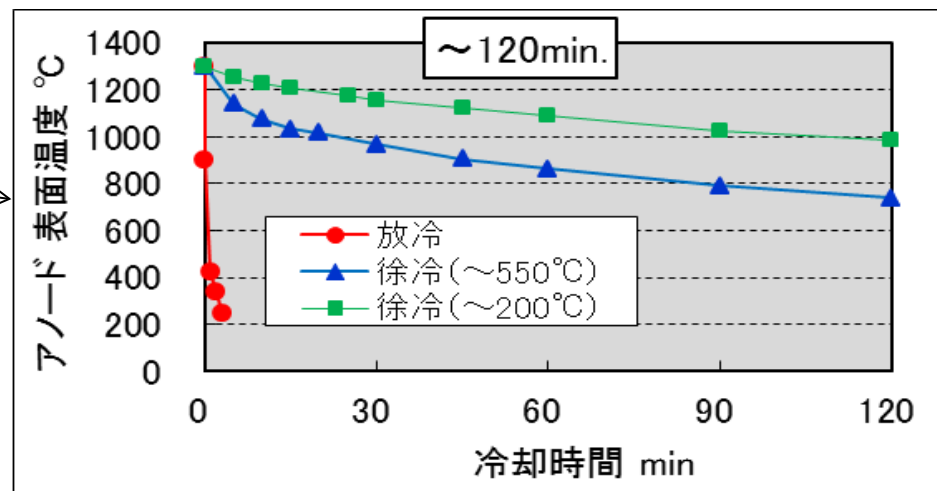
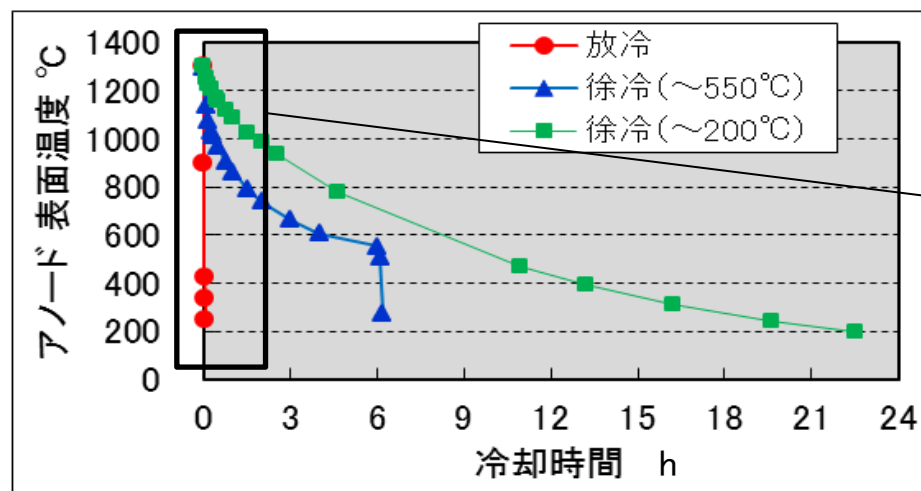
## <鑄造条件>

原料 鑄造品 (Cu : 78.3%)

設備 マッフル炉、カーボン鑄型、カーボン蓋

条件 1300°C保持後、マッフル炉電源OFF

## <冷却速度>

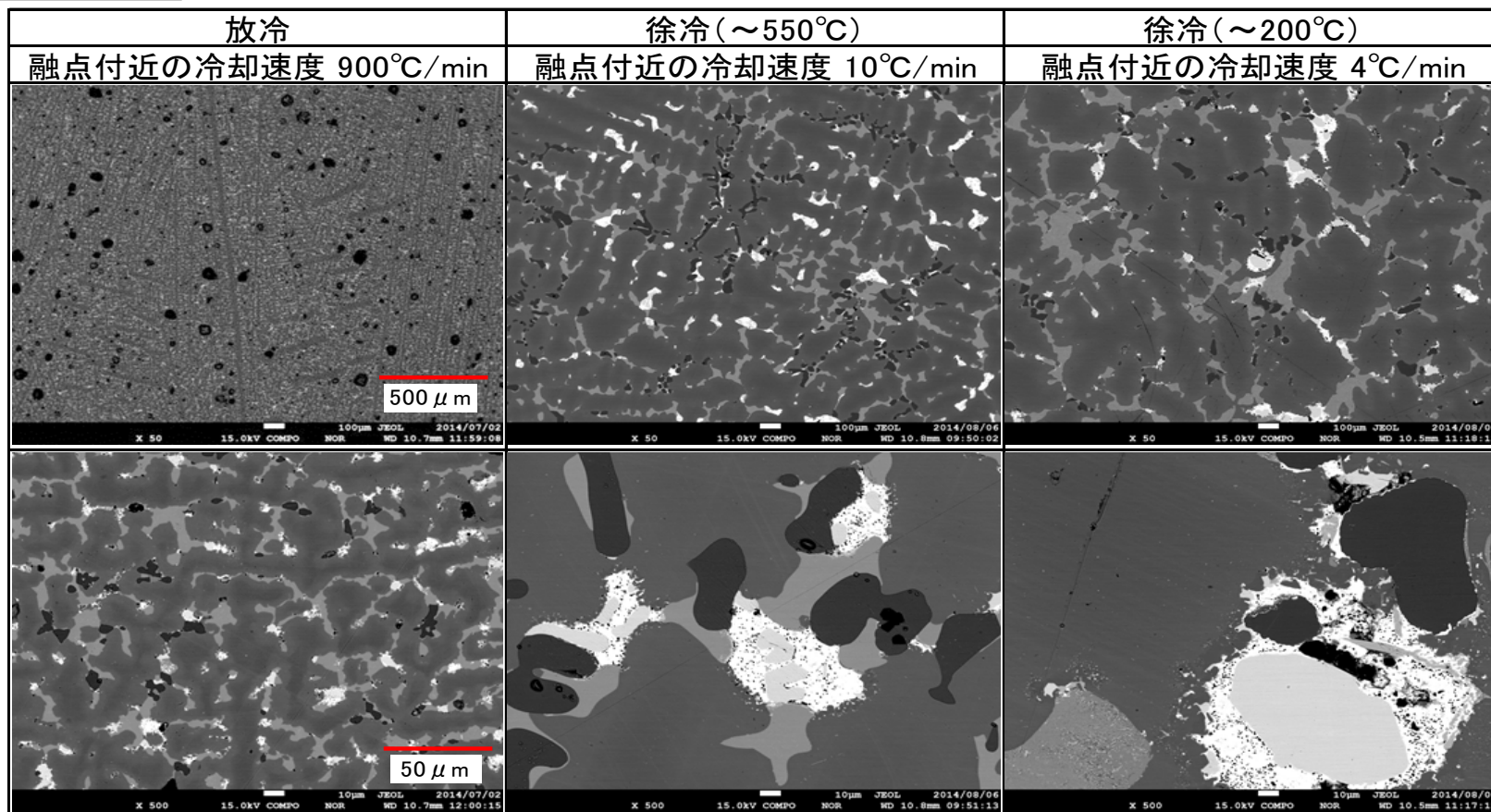


### 融点付近の冷却速度

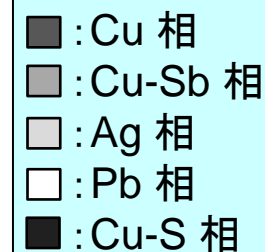
- 放冷 900°C/min.
- 徐冷 (~550°C) 10°C/min.
- 徐冷 (~200°C) 4°C/min.

# 鑄造条件の検討: ①徐冷

## <組織>



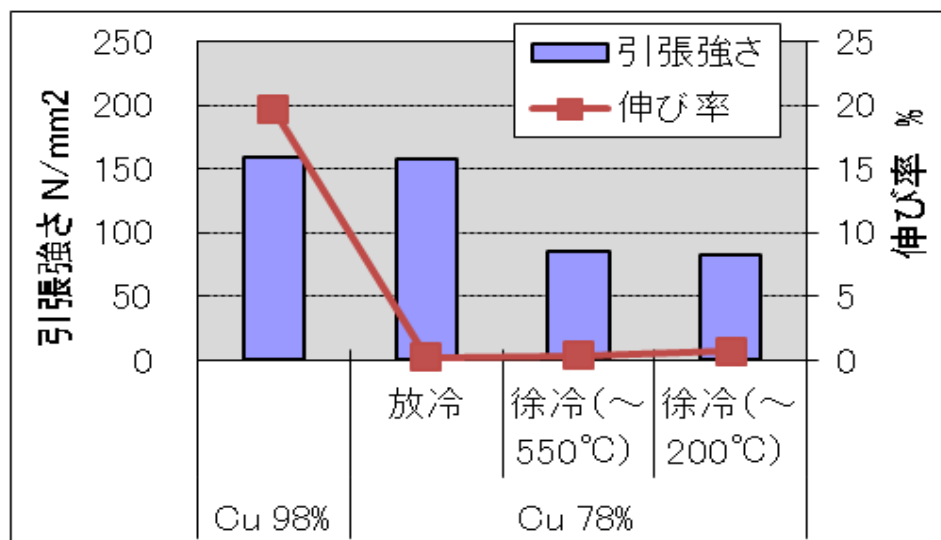
- 徐冷により結晶粗大化。550°Cまで徐冷した方は100μm程度、200°Cまで徐冷した方は300μm程度まで結晶粗大化。
- Pb相以外の不純物相も粗大化
- Cu-Sb 相のネットワークは形成されている。





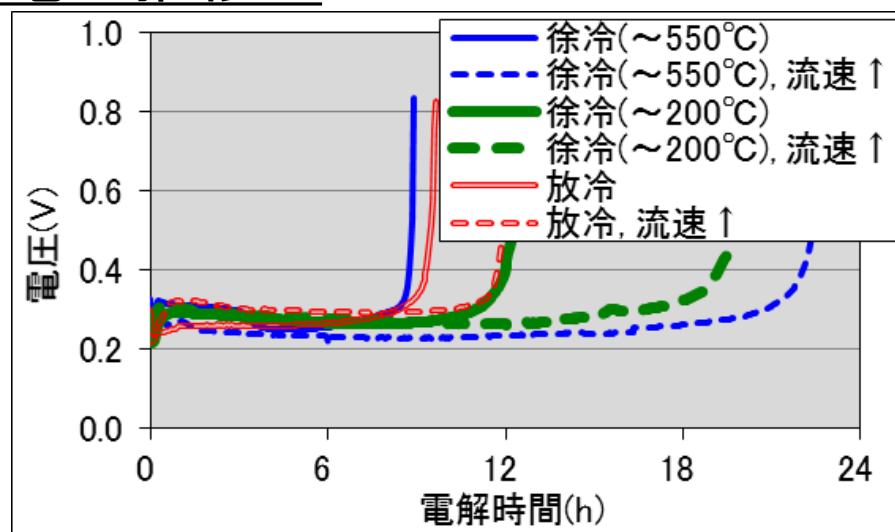
# 鑄造条件の検討: ①徐冷

## <強度特性>



- 徐冷により、強度 ↓

## <電圧推移>

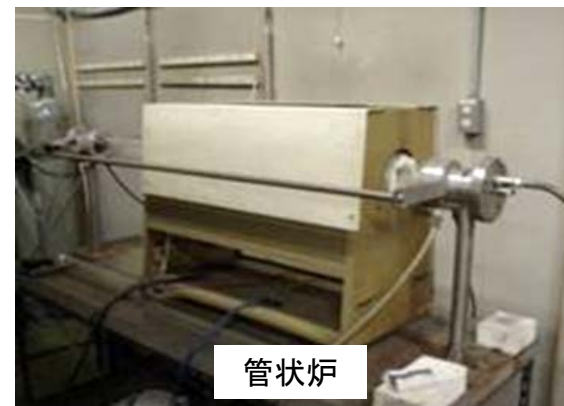


- 徐冷により大幅に不動態化時間 ↑

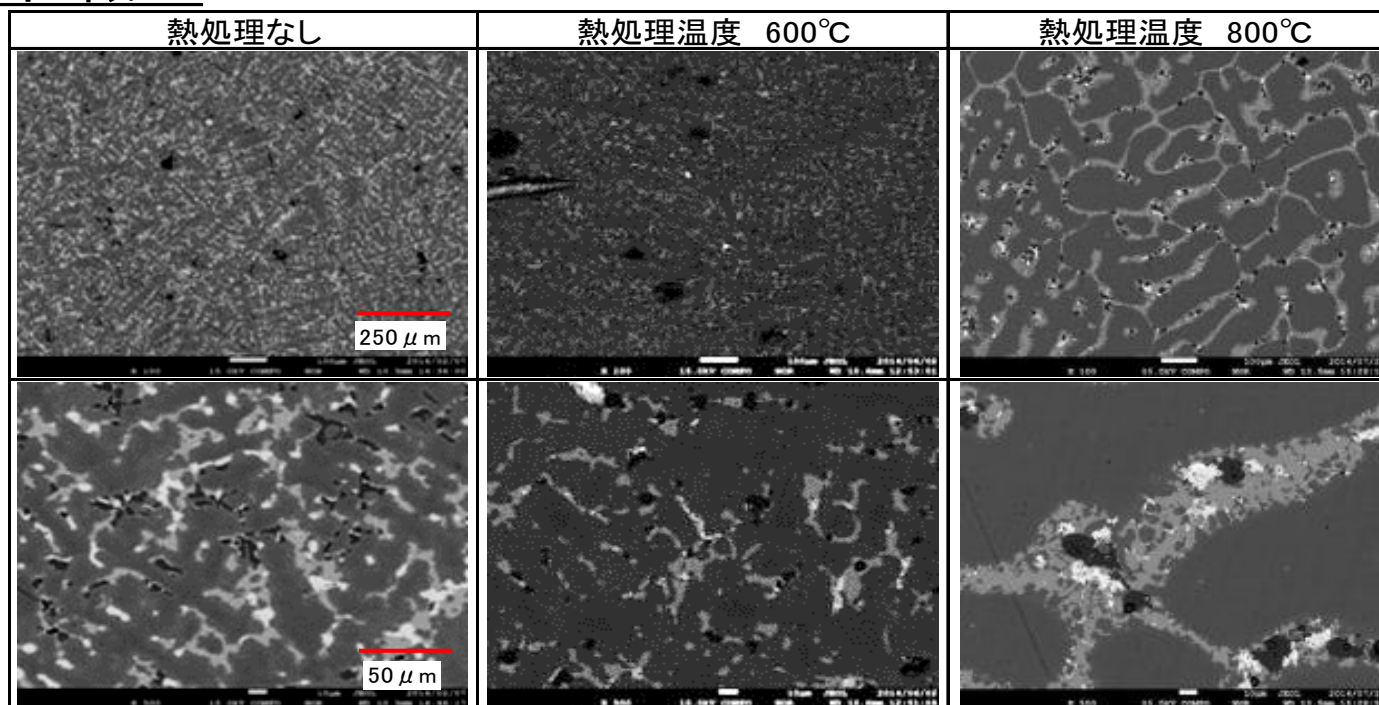
# 鑄造条件の検討：②熱処理

## <熱処理条件>

原料 鑄造品 (Cu : 78.3%)  
 設備 管状炉、カーボン板上に設置  
 条件 N<sub>2</sub> ガス1L/min.気流下、保持時間 120分  
 冷却 水冷



## <組織>

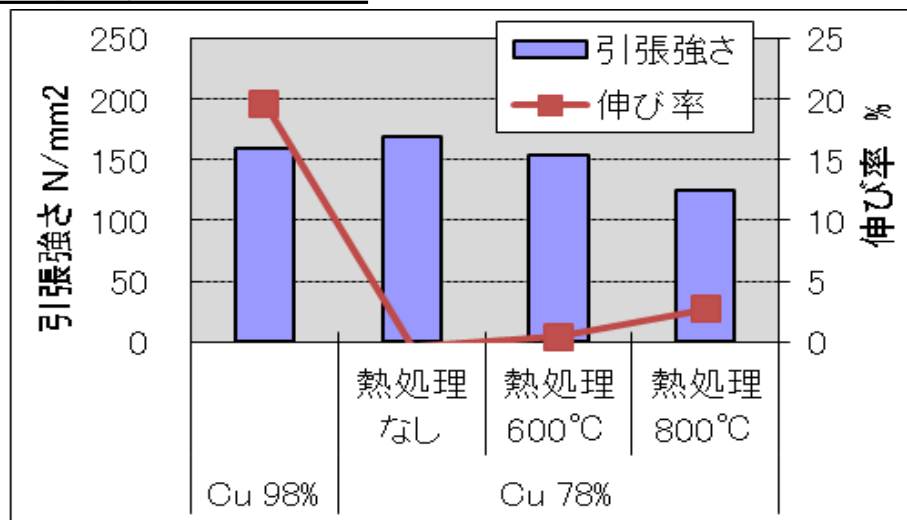


: Cu 相  
 : Cu-Sb 相  
 : Ag 相, Pb 相  
 : Cu-S 相

- 800℃まで温度を上げると、Cu相は100μmを超えるサイズまで結晶粗大化。
- Cu-Sb 相が細長く、ネットワークを形成。

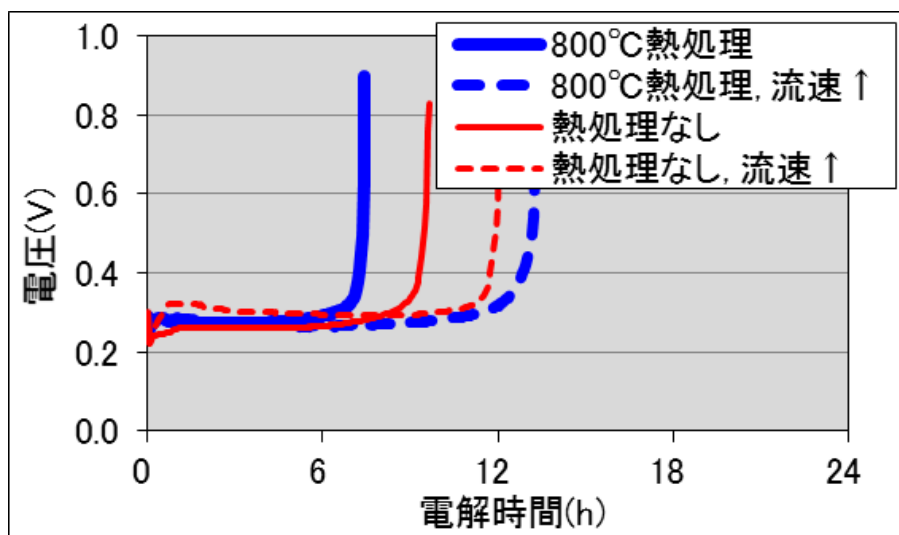
# 鑄造条件の検討：②熱処理

## <強度特性>



- 熱処理800°Cで  
引張強度↓、伸び率↑

## <電圧推移>



- 流速↑の条件では、  
熱処理実施により、不動態化時間↑




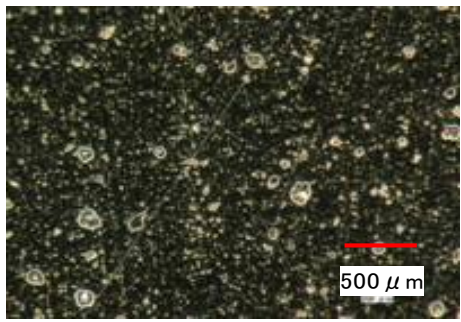
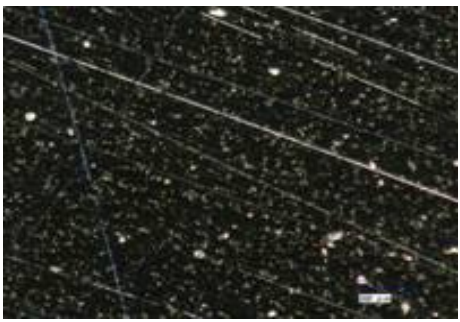
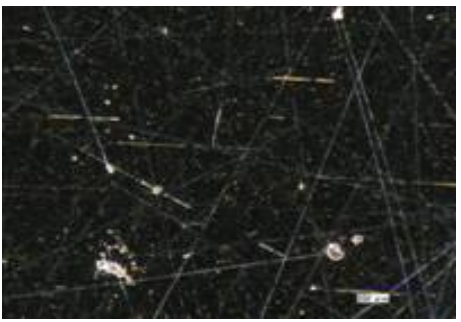
⇒組織の粗大化の影響

# 鑄造条件の検討: ③ 鑄造雰囲気

## < 鑄造条件 >

原料	大気雰囲気鑄造品 (Cu : 78.3%)
溶解設備	誘導炉、黒鉛坩堝
溶解・鑄造条件	融点以上、15分間保持、Ar 雰囲気 or 真空(1Torr)
冷却	放冷

## < 外観・組織 >

大気雰囲気	Ar雰囲気	真空雰囲気
		
		

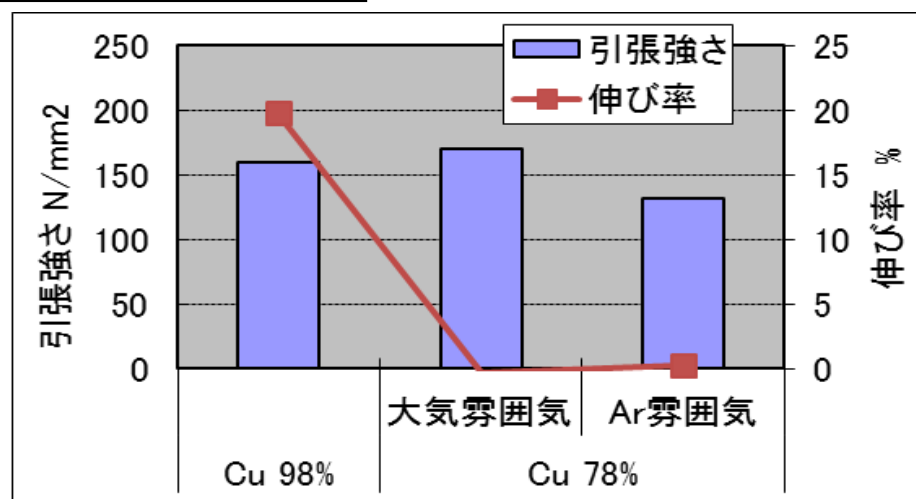
- Ar雰囲気、真空雰囲気では酸化被膜なく、内部の気泡も低減。

# 鑄造条件の検討: ③ 鑄造雰囲気

## <組成>

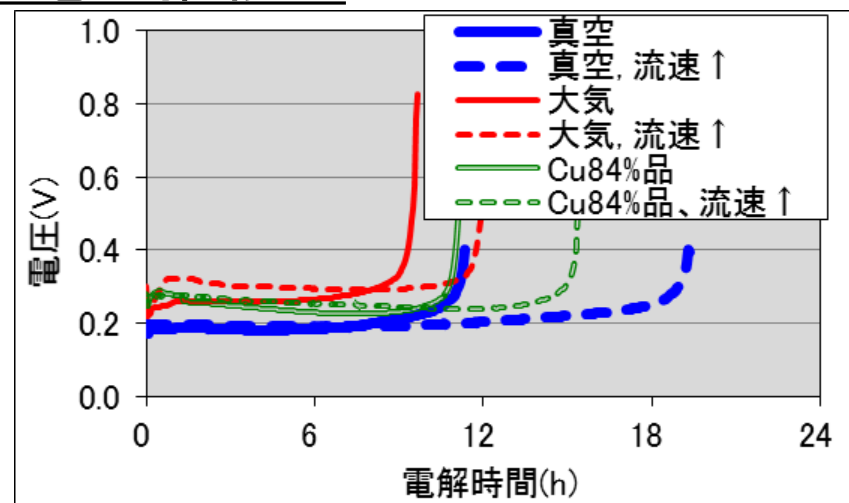
- 真空雰囲気では、PbやBiが揮発、Oも大幅に低減

## <強度特性>



- Ar 雰囲気品では強度低下  
⇒ 気泡低減し、強度特性の改善を期待したが、効果見られず。

## <電圧推移>



- 真空溶解・鑄造したものは Cu品位が同等の大気鑄造品よりも不動態化が抑制される。  
⇒ Pbが不動態化を促進

# 【まとめ】低品位アノード鑄造技術の開発

- ◆低品位粗銅は非常に脆いが、実規模サイズのアノードでも懸垂は可能。
- ◆徐冷鑄造する事により、不動態化時間が大幅に増加。
- ◆真空にて溶解・鑄造する事で、Pb,Bi が揮発し、不動態化時間が大幅に増加。(Pbが不動態化を促進させることを確認。)

## 【今後の課題】

- ◆実機サイズの鑄造では、アノードに反りや湯面の酸化層が発生し、電解に悪影響を及ぼすため、反りの低減が必要。

## ②電解精製技術の開発

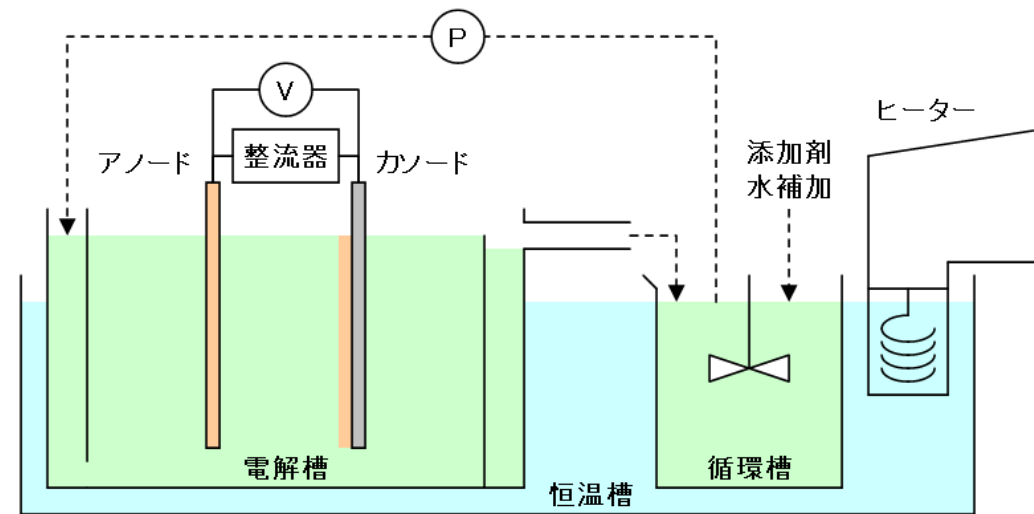
- 以下のような構成でラボ試験を実施

電流密度	200 A/m <sup>2</sup>
極間距離	50 mm
液量	2,000 mL
給液量	60 mL/min
液温	60 °C

反応面積

縦70mm × 横60mm × 1面

液面・側背面マスキング



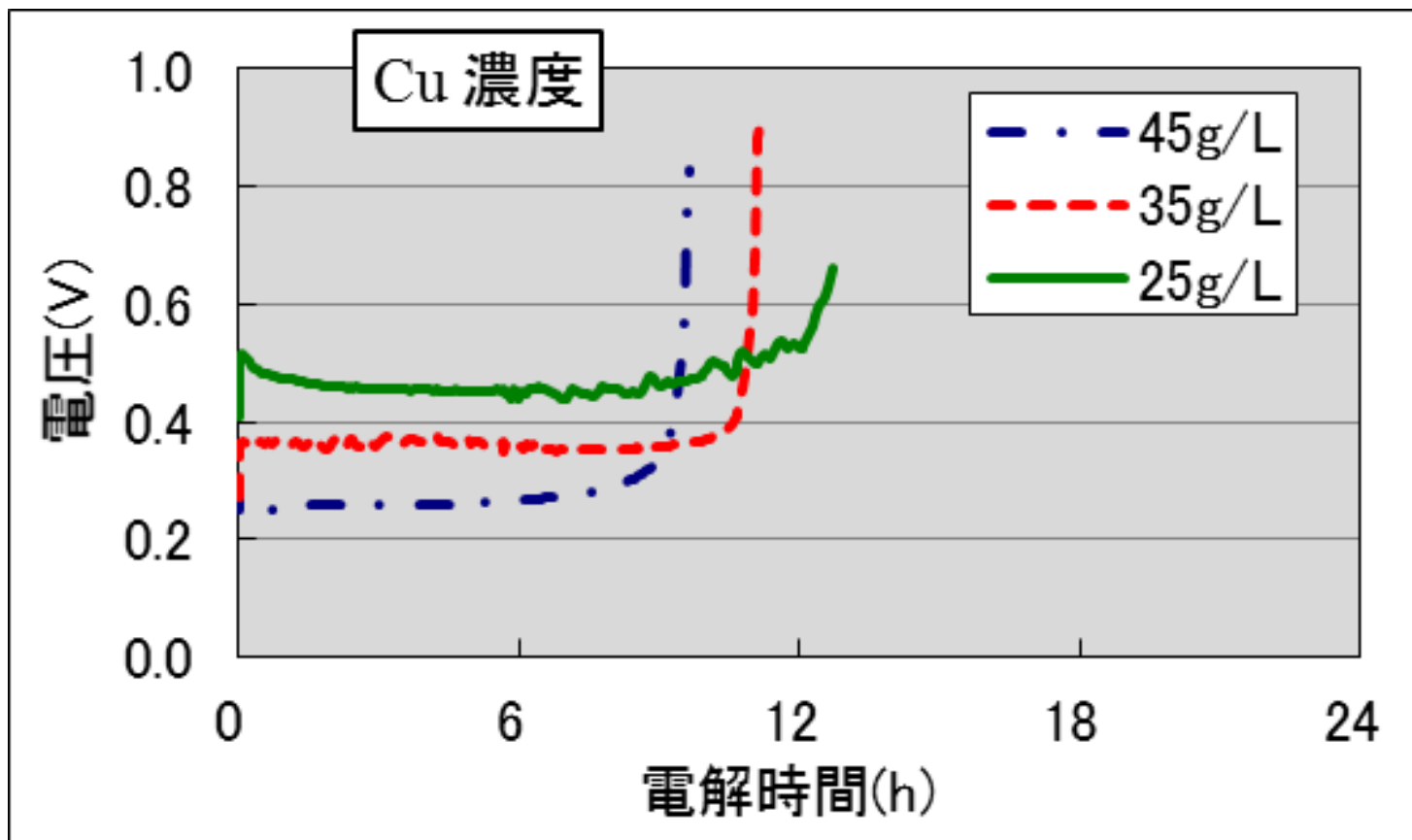
試験装置概略図

- アノード … Cuアノード Cu : 78.3%
- カソード … SUS316L



# 電解ラボ試験：①電解液組成の影響

## • 液Cu濃度の影響

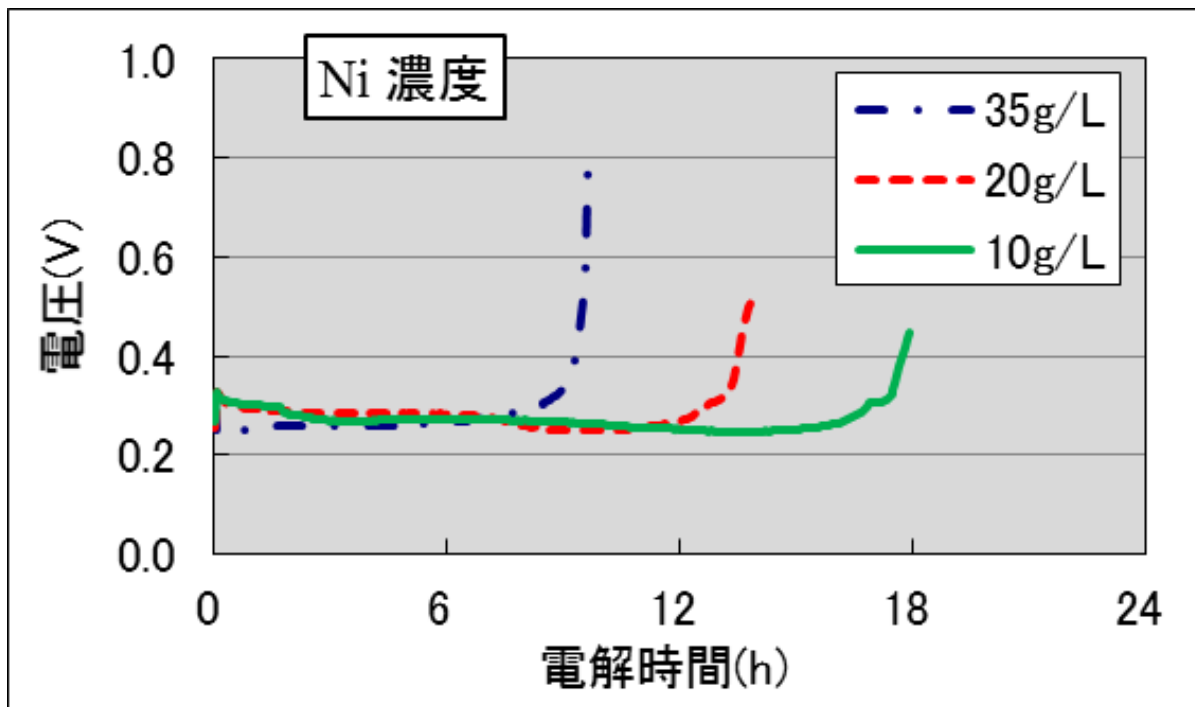


Cu濃度 ↓ により

- 不動態化時間 ↑
- 電圧が上昇

# 電解ラボ試験：①電解液組成の影響

## ● 液Ni濃度の影響



### 不動態化時間比較

Cu g/L	Ni g/L	不動態化 h	電圧 V
45	35	9.2	0.26
35	35	10.5	0.35
25	35	12.3	0.45
-----			
45	20	13.4	0.27
45	10	17.6	0.27

● Ni濃度 ↓ で不動態化時間 ↑

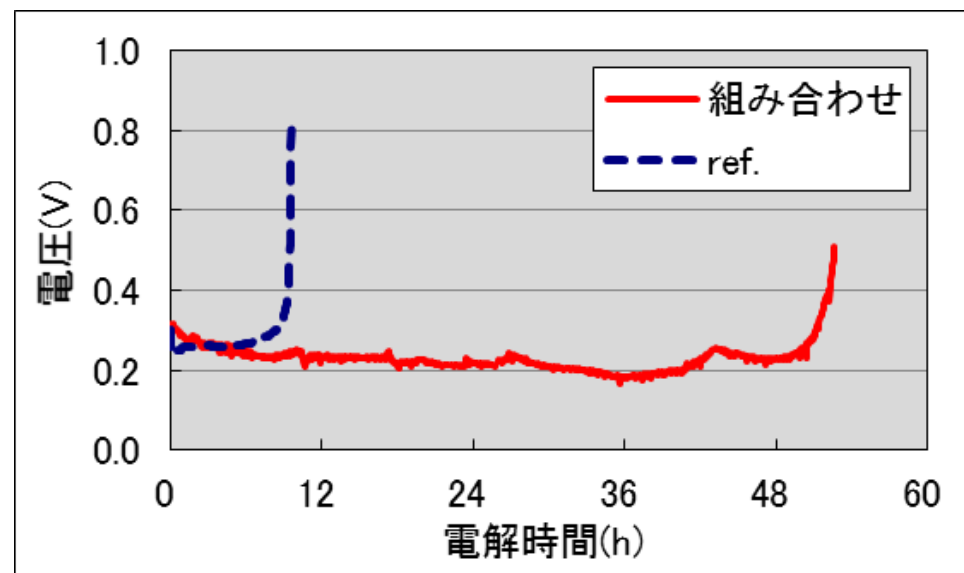
# 電解ラボ試験：②最適条件試験

- 不動態化時間延長に効果のあった条件を組み合わせで電解実施

⇒ ref.と比較して、

不動態化時間：**5.6倍**

電着量：**4.7倍**



条件組み合わせ

電解方式	液温 ℃	給液速度 mL/min	Cu濃度 g/L	Ni濃度 g/L	不動態化 h	電着量 g	効果倍
通常	60	60	45	35	9.2	9.1	1.0
PR電解	60	60	45	35	17.6	14.6	1.6
通常	<b>70</b>	60	45	35	13.4	13.3	1.5
通常	60	<b>360</b>	45	35	11.6	11.5	1.3
通常	60	60	<b>35</b>	35	10.5	10.5	1.1
通常	60	60	45	<b>10</b>	17.6	17.5	1.9
<b>PR電解</b>	<b>70</b>	<b>360</b>	<b>35</b>	<b>10</b>	<b>51.7</b>	<b>42.8</b>	<b>4.7</b>

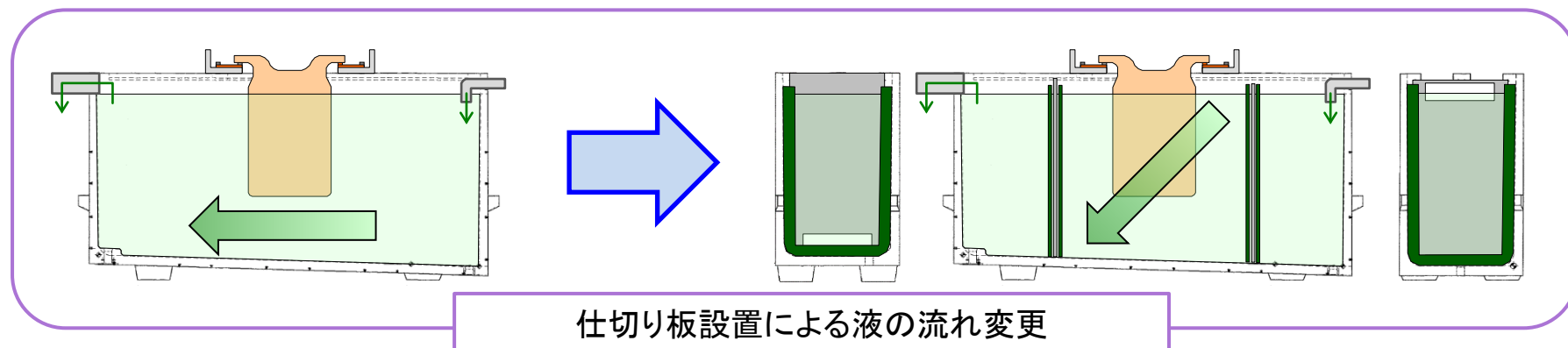
# 電解実機試験：不動態化防止策の検討

- 不動態化して電圧が上昇した後にアノードを引き上げ、表面洗浄によりスライムを除去して再度電解した
- 試験毎に条件変更

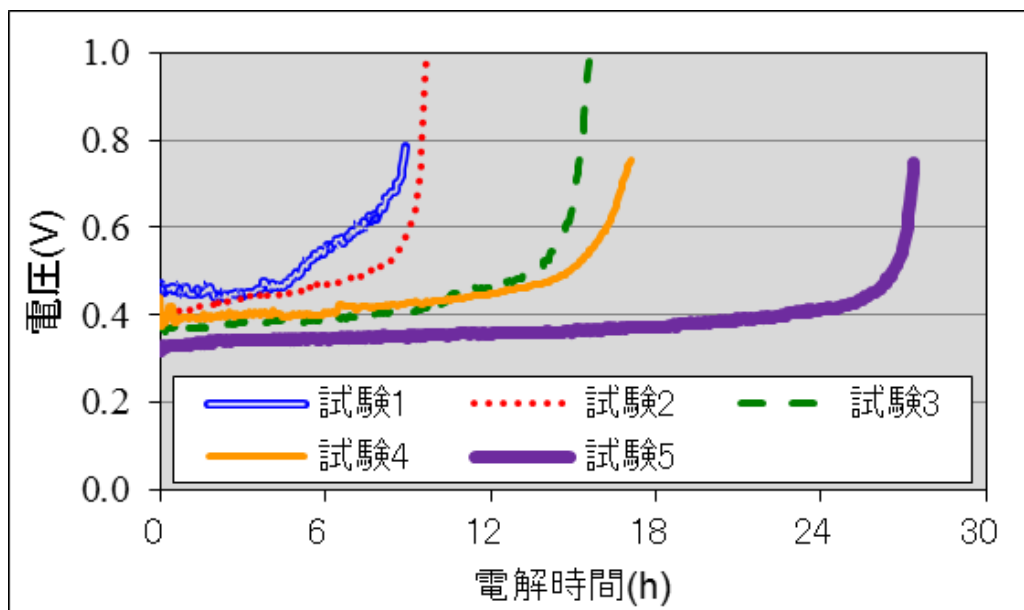
- 給液量
- 液温
- F.A.濃度
- 槽内の流路
- PR電解

条件表

No.	給液量 m <sup>3</sup> /min	液温 ℃	F.A. g/L	仕切板 設置	PR 電解
試験1	0.25	60	140	-	-
試験2	0.50	60	140	-	-
試験3	0.50	70	140	-	-
試験4	0.50	70	180	○	-
試験5	0.50	70	180	○	○



# 電解実機試験：不動態化防止策の検討



- 不動態化時間はカソード:アノード1:1のラボ試験結果と同じ。
- 電圧はラボ試験よりやや高め

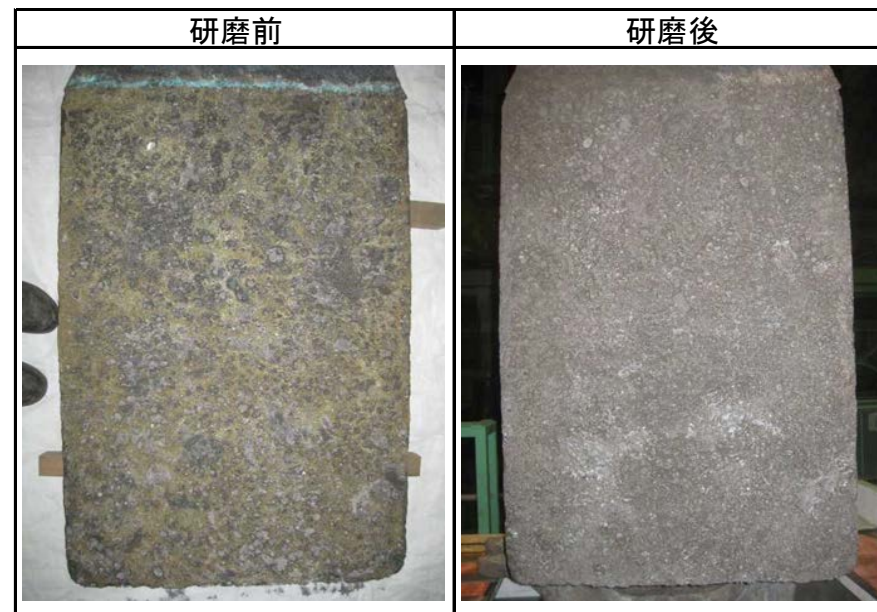
No.	給液量 m <sup>3</sup> /min	液温 ℃	F.A. g/L	仕切板 設置	PR 電解	不動態化 h	電圧 V	電力原単位 kWh/t
試験1	0.25	60	140	-	-	6.4	0.47	414
試験2	<b>0.50</b>	60	140	-	-	8.3	0.44	388
試験3	0.50	<b>70</b>	140	-	-	12.6	0.39	344
試験4	0.50	70	<b>180</b>	○	-	14.3	0.38	339
試験5	0.50	70	180	○	○	25.9	0.35	390

- 液温 ↑、PR電解により不動態化時間が大きく増加
- 電力原単位はPR電解なしで340kWh/t、PR電解ありで390kWh/t

# 電解実機試験：酸化層の除去

## <その他の条件の工夫>

- ▶ 湯面の酸化層を除去  
 研磨により実施  
 凹凸は残るが、表面に金属光沢が現れる



給液量 m <sup>3</sup> /min.	湯面 酸化被膜	不動態化 h	電圧 V	電力原単位 kWh/t
0.5	あり	14.3	0.38	339
0.5	<b>除去</b>	22.3	0.37	321

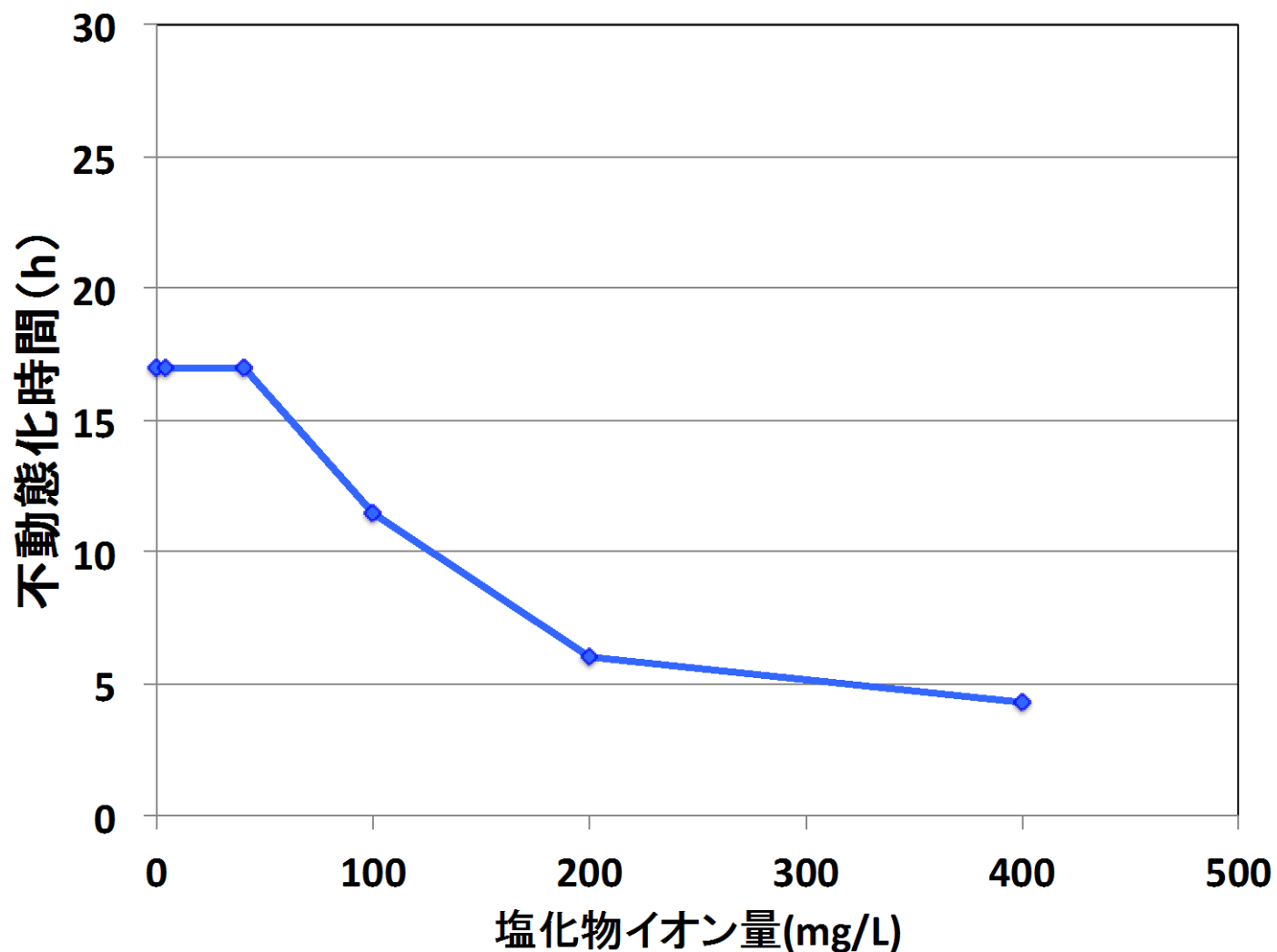
- 湯面酸化被膜除去により、不動態化時間が22.3hr に上昇
- 電力原単位はPR電解なしで 321kWh/t に低減
- カソード重量分布は変動係数(CV)が27.0% ⇒ 9.2% に大きく低下

# 【基礎研究】不動態化に影響を与える電解条件の調査

九州大学による研究

浴組成		電解条件	
<b>基本浴</b>			
Cu	45g/L	Cathode	Cu (99.99%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180g/L	(H4 × W2cm <sup>2</sup> )	
<b>不純物</b>		Anode	LowCu (78.7%)
なし			(H2.5 × W0.8cm <sup>2</sup> )
<b>添加剤</b>		電流密度	200A/m <sup>2</sup> (Anode)
ニカワ (M.W.2000)		浴温	60°C
100mg/L		攪拌	なし
チオ尿素	40mg/L	浴の循環	なし
Cl <sup>-</sup>	0~400mg/L		

# 不動態化時間に及ぼすCl<sup>-</sup>濃度の影響

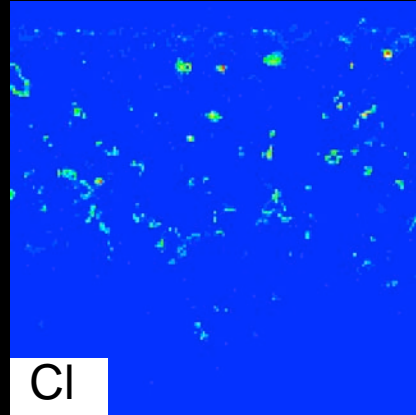
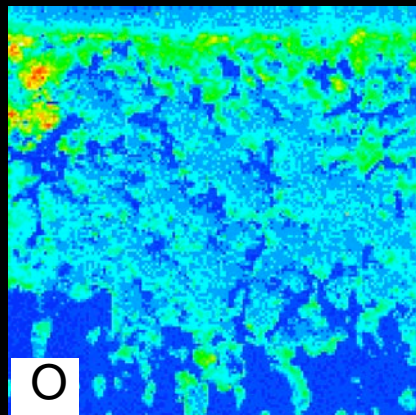
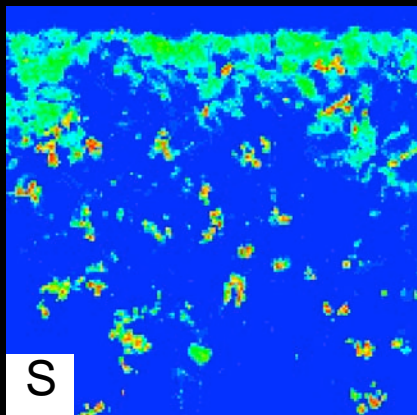
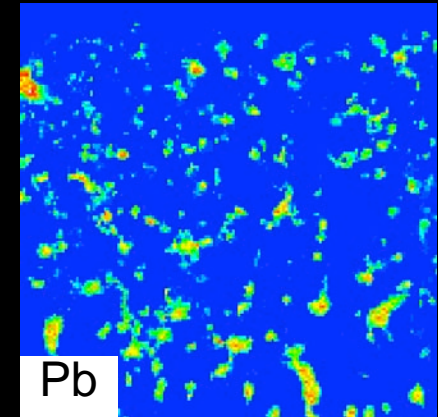
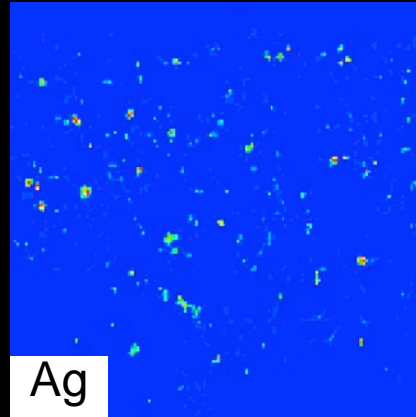
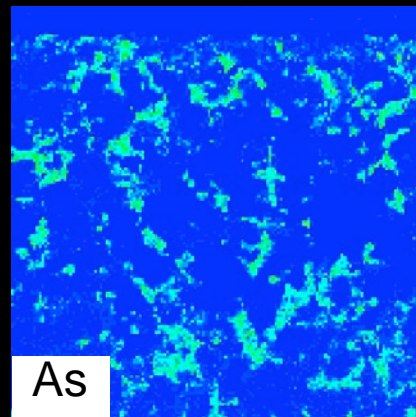
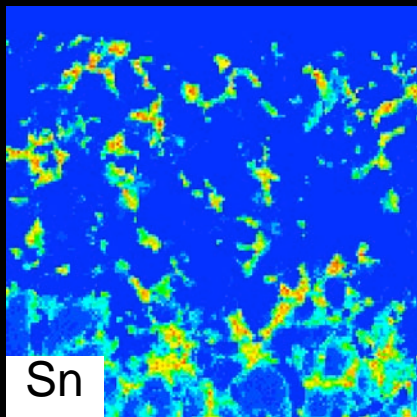
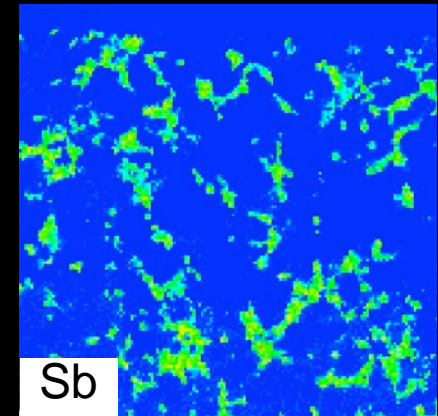
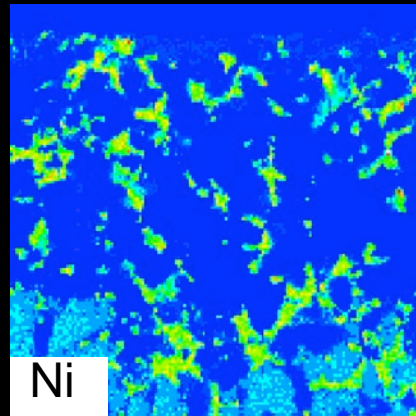
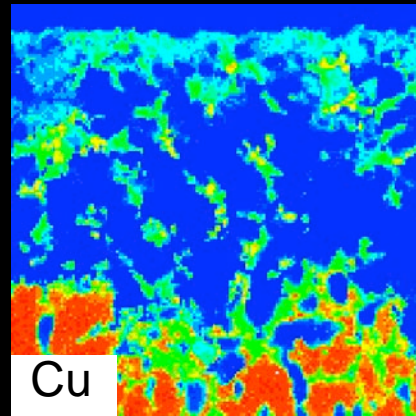
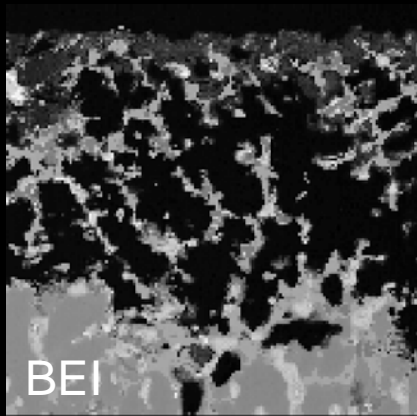


塩化物イオン濃度が高いほど不動態化が促進される。




# 断面EPMA ①平常時

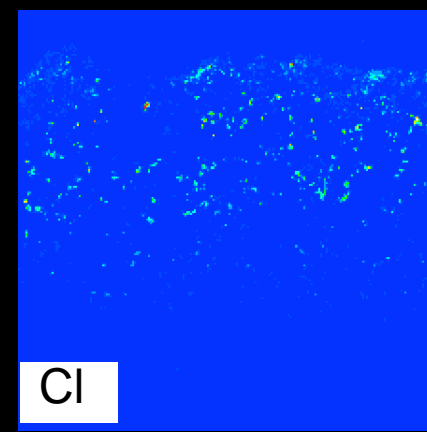
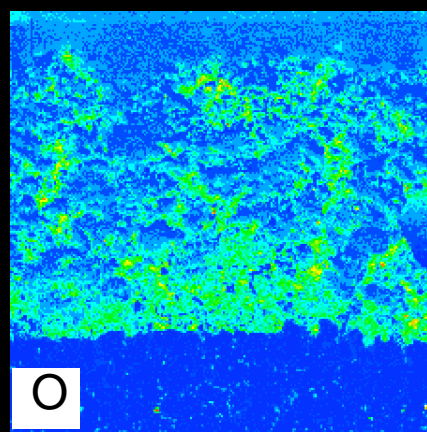
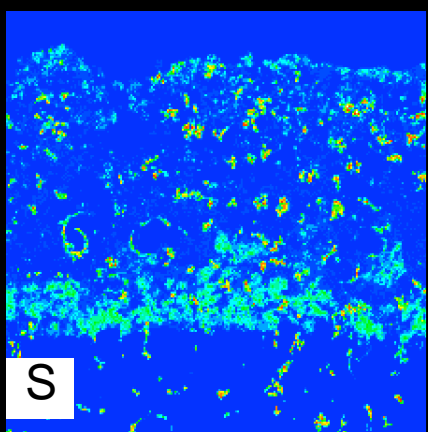
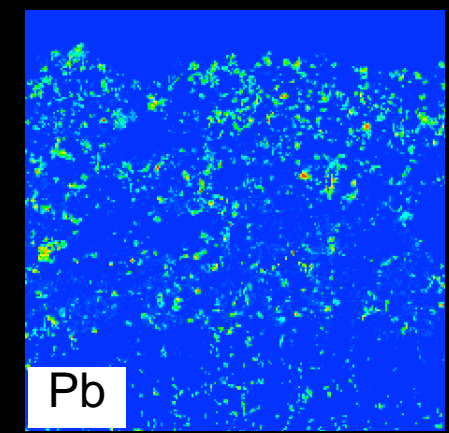
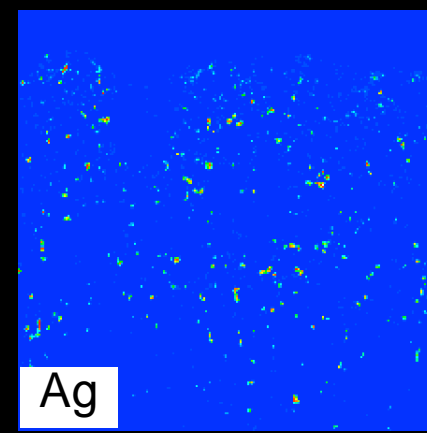
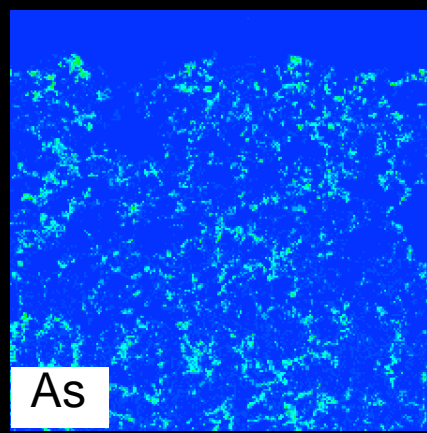
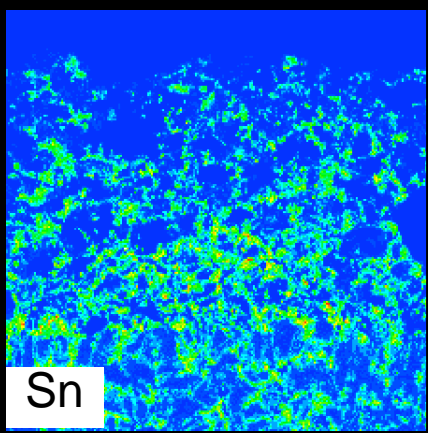
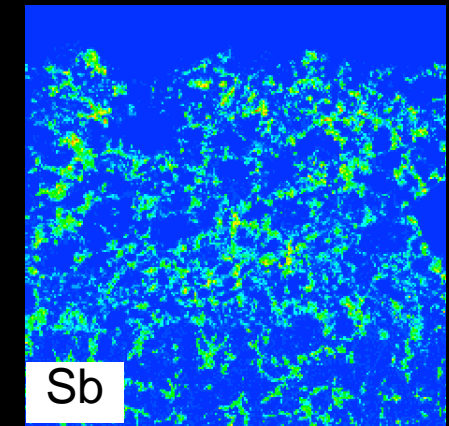
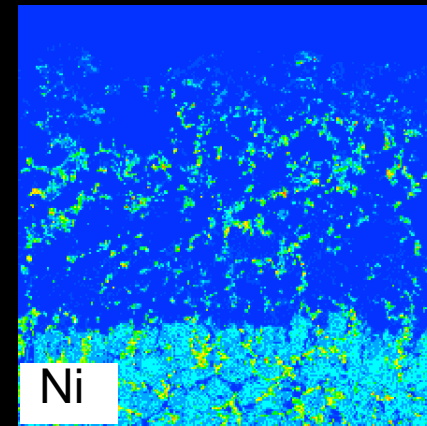
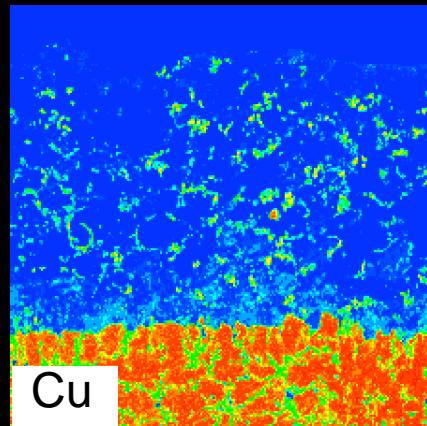
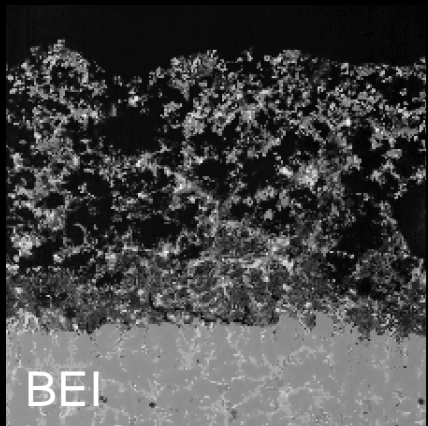
多  少 50μm



- ・Cu-Ni-Sb-Sn-As組織およびCu-S組織が皮膜の骨格を形成している
- ・上記組織は溶解前の組織にも存在するため、溶解し難い組織である
- ・PbおよびAgが皮膜中に点在している
- ・皮膜上部にCu-S-O組織およびPb-Cl組織が存在している


# 断面EPMA像 ②不動態前兆

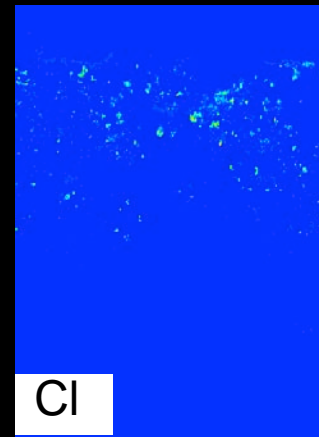
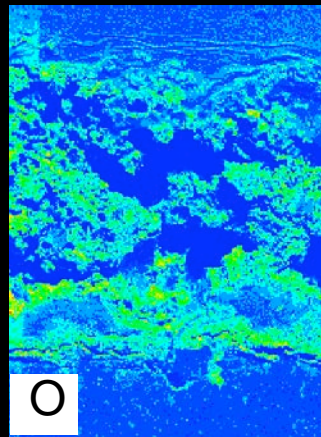
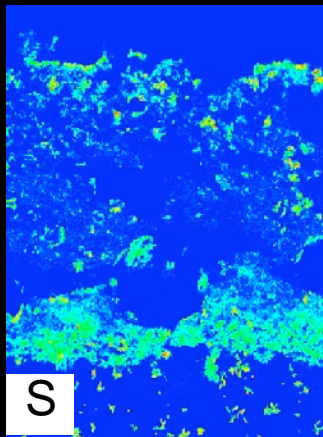
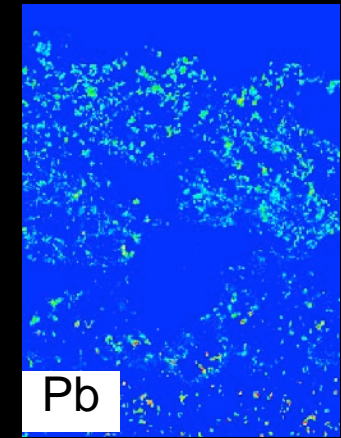
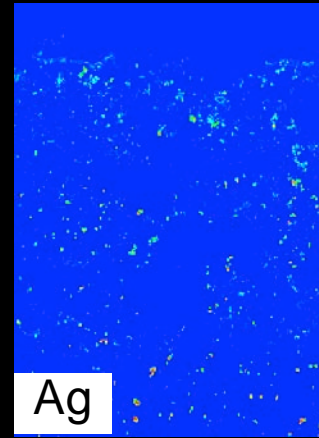
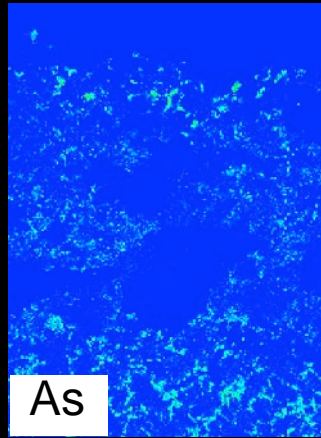
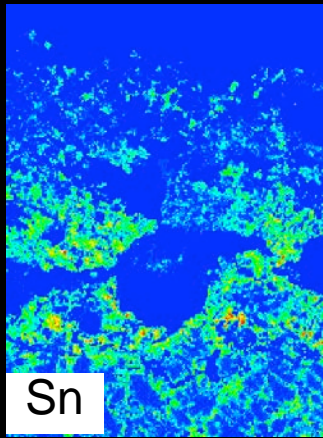
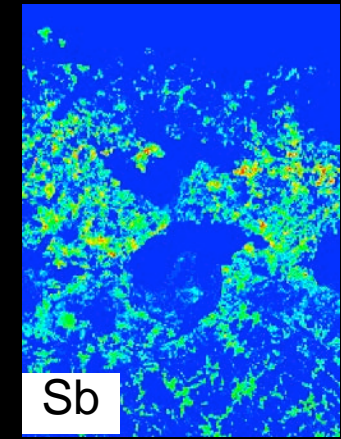
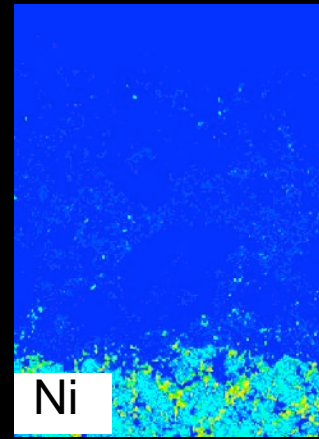
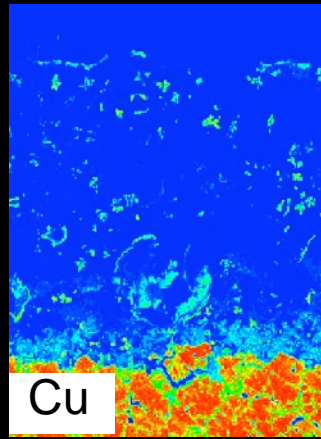
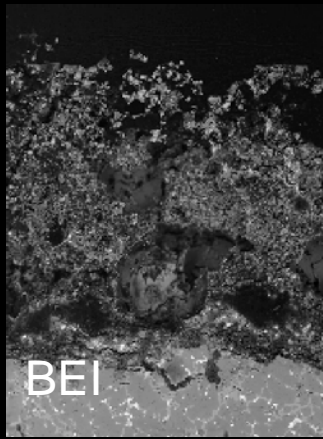
多  少 100μm



- ・Cu-Ni-Sb-Sn-As組織は溶解が進行し、皮膜上部はSb、下部はSnが濃化
- ・Cu-S組織は皮膜全面に点在
- ・皮膜上部にPb-Cl組織およびAg-Cl組織が存在
- ・皮膜下部にCu-S-O組織が存在

# 断面EPMA ③不動態化

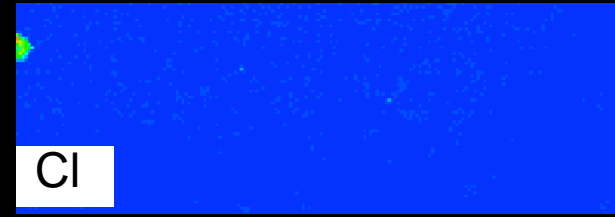
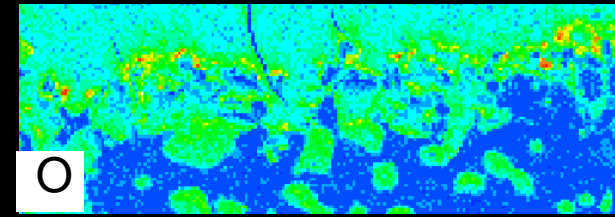
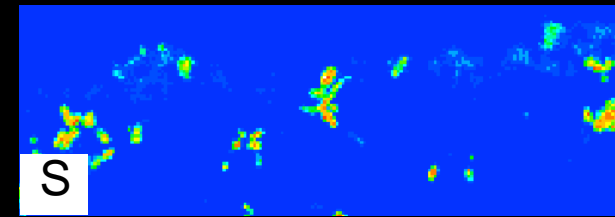
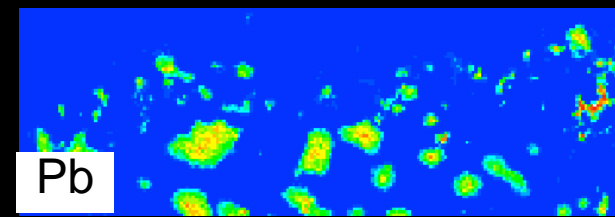
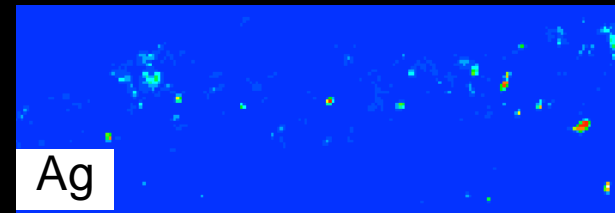
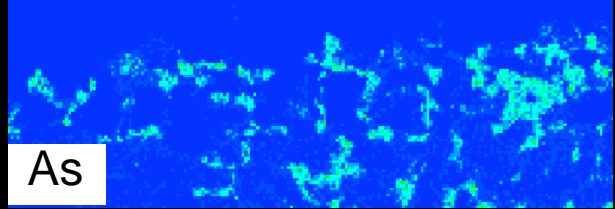
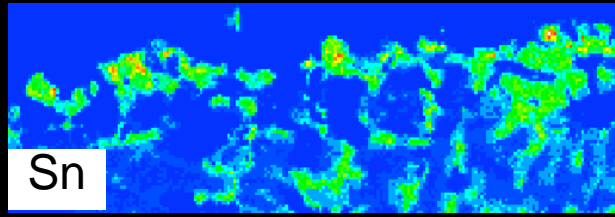
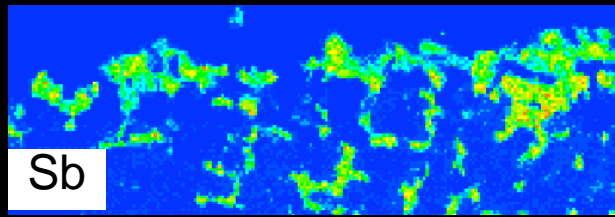
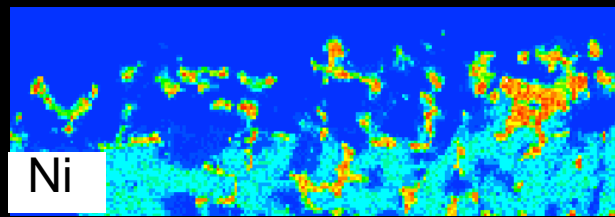
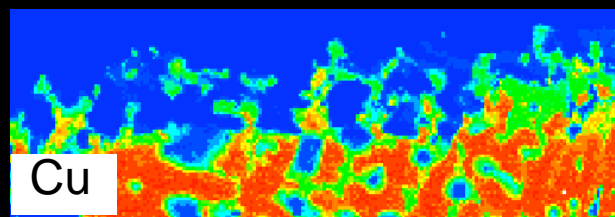
多  少 100μm



- ・Cu-Ni-Sb-Sn-As組織は溶解が進行し、Niは全て溶解
- ・皮膜上部にはSb、下部にはSnが濃化
- ・Cu-S組織は皮膜全面に点在
- ・皮膜上部のAg-Clの割合が増加
- ・皮膜下部にCu-S-O組織が存在

# 断面EPMA ④不動態消失

多  少



50μm



Cu-Ni-Sb-Sn-Asから成る骨格が最出現

- 電解浴中の $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ は不動態化を促進する作用がある。
- 一方, 不動態化に及ぼすSb, Biイオンの悪影響はほとんど認められない。
- 浴中にNiイオンが存在すると, アノードスライムの膜厚が薄くても不動態化が生じた。
- アノードはデンドライト状に溶解しており, 鑄造組織の形態がアノードの溶解に影響を及ぼすと考えられる。

## ラボ試験

- Cu78%粗銅では、不動態化時間は51.7h (PR電解あり)。
- 電力原単位は<300kWh/t。

## 実機試験

- 実機試験でも、液温、PR電解などで不動態化抑制効果を確認。
- 不動態化時間はPR電解なしで22.3h、PR電解ありで25.9h。(液組成やアノード要因調整なし)
- 電力原単位はPR電解なしで321kWh/t、PR電解ありで390kWh/t。

## 今後の課題

- アノード表面からのスライムの除去が不動態化防止のポイントだが、不動態化前のスライムは硬く、除去が容易でない。
- 実機試験でのカソードの電着状態は非常に悪い。液流れや添加剤の調整が必要。

# これまでの成果の総括及び平成27年度の計画

項目	平成25年度結果	平成26年度結果	平成27年度計画
【開発段階】	(基礎研究)	(基礎研究・実証研究)	(基礎研究・実証研究)
①低品位粗銅のアノード製造技術開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ 低品位粗銅は非常に脆いが、実規模サイズのアノードでも懸垂は可能。</li> <li>◆ 徐冷製造する事により、不動態化時間が大幅に増加。</li> <li>◆ 真空にて溶解・製造する事で、Pb,Bi が揮発し、不動態化時間が大幅に増加。(Pbが不動態化を促進させることを確認。)</li> </ul>	<p>-----&gt;</p> <p>→</p>	<p>アノード<b>製造段階で不純物を除去し、Cu品位90%のアノードを製造</b>するための基礎的研究および、酸化防止、懸垂性向上を目的とした実証試験を実施する。</p>
②低品位アノードの電解精製技術の開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ 電解浴中のNi<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>は不動態化を促進する作用がある。</li> <li>□ 実機試験での不動態化時間は<b>PR電解なしで22.3h、PR電解ありで25.9h</b>。(液組成やアノード要因調整なし)</li> <li>□ 電力原単位は<b>PR電解なしで321kWh/t、PR電解ありで390kWh/t</b>。</li> </ul>	<p>→</p>	<p>実証試験により、不動態化時間の延長を達成する。<b>今年度実証試験結果の約6倍(26h→168h)を目指す</b>。</p>
③新形状アノード(バスケットアノード)実用化技術の開発	<p>反応面積の増大や荷重をかける事により、電解継続時間を44hまで向上させたものの、スライム層形成によるアノード片同士の接触不良が発生し槽電圧が高くなる事を確認した。</p>	<p>→</p>	<p>実規模サイズのバスケットアノードによる実証試験を実施し、導入可能性を検討する。</p>