

銅電解精製工程における  
ノジュール成長メカニズム\*安達 謙<sup>1</sup> 仲井 雄哉<sup>2</sup> 三野 翔平<sup>3</sup> 宮本 真之<sup>4</sup>  
北田 敦<sup>5</sup> 深見 一弘<sup>6</sup> 邑瀬 邦明<sup>7</sup>

## The Mechanism of Nodular Growth in Copper Electrorefining

by Ken ADACHI<sup>a</sup>, Yuya NAKAI<sup>a</sup>, Shohei MITSUNO<sup>a</sup>, Masayuki MIYAMOTO<sup>a</sup>,  
Atsushi KITADA<sup>a</sup>, Kazuhiro FUKAMI<sup>a</sup> and Kuniaki MURASE<sup>a\*</sup>

a. Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, 36-1 Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan (\*Corresponding author, E-mail: murase.kuniaki.2n@kyoto-u.ac.jp)

The mechanism of nodulation in copper electrorefining process was investigated by experimental method and simulation, in particular as for its growth in height. Due to the high current density at the tip, the nodule height increased as an exponential function of the time for electrolysis. Therefore, the growth behavior of nodules was strongly affected by the size of the nucleus and the existence of the threshold size to lead an electrical short circuit was suggested. Since some nodules obtained in the industrial process included mold releasing agent carried from anode-casting process, mold releasing agents are considered to be one of the main causes of the large nodule and need to be removed for the improvement in the current efficiency.

**KEY WORDS:** Copper Tank House, Electrorefining Process, Nodulation, Electrolysis Experiment, Simulation of Current Distribution

## 1. 緒 言

基幹金属である銅 (Cu) の製錬プロセスの最終工程にあたる電解精製では、粗銅 (純度 99.4 ~ 99.5%) をアノードとして用い、カソードとして電気銅 (純度 99.99%) を得る。Cu 電析は水素発生をとまなわないため、電流効率は原理的に 100% 近くになるはずであるが、実操業での電流効率は 93 ~ 98% である<sup>1)</sup>。電流効率が低下する最大の原因は、カソード表面において Fig. 1 のように突起状の異常析出 (ノジュール; 現場では一般に「コブ」と呼ばれる) が形成され、それが成長してアノードと接触して起こる部分的な短絡にある<sup>2)</sup>。この偶発的な短絡によって、電流が流れているにもかかわらず、電解反応が起こらないアノード-カソード対がある割合で生じ、電流効率を低下させる。平成 31 年 (2019 年) 4 月現在の銅地金価格 (765,500 円/トン) から試算すれば、電流効率を 1% 改善することは、20 万トン/年の銅生産能力をもつ製錬所において、年間 15 億円相当の Cu 生産拡大を可能にする。

ノジュールに関する従来の研究では、導電性の懸濁粒子が電解液中に存在する場合にカソード表面に微小な突起が形成されるこ

と<sup>3)</sup>や、ノジュールの根元からアノードスライム由来の不純物が見出されること<sup>4)</sup>などが報告されており、電解液中の不純物がノジュール形成が始まる原因となると考えられている。しかし、それらの研究のほとんどは異常析出のごく初期 (高さ 1 ~ 2 mm 未満) に関するものであり、ノジュールが 25 ~ 35 mm も隔たったアノードに到達するほどまでに異常な成長をするメカニズムは明らかにされていない。ちなみに、平滑な銅電析 ( $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ ) を  $350 \text{ A m}^{-2}$  の電流密度で 1 週間行ったとしても、得られる厚さは 7.8 mm である。このことから、アノードに到達するようなノジュール成長がいかに異常な析出挙動であるか分かる。

我々は、ノジュールの成長を促進させる要因を解明する手始めとして、ノジュール周りの電流分布を検討した。定性的には、ノジュール先端はアノードとの距離が小さいため電流が集中することでより成長し、また、その高さが増すとともに成長はより加速すると予想される。しかし、操業時間内にアノードに至るまでの異常成長をもたらす得るか否かについては、ノジュール高さごとの成長挙動に関する定量的な検討が必要となる。

本研究では、ノジュールを模した突起をあらかじめ付与した電極を用いてピーカースケールでの電解実験を行い、ノジュールの成長挙動および、電極短絡の原因となる不純物のサイズについて検討した。また、2 次電流分布シミュレーションにより、ノジュール周りの電流密度分布を推定した。加えて、実プロセスで得られたノジュールの分析により、ノジュールの原因となる不純物種についても考察した。

## 2. 実験およびシミュレーション方法

## 2・1 電解実験

実プロセスにおいて偶発的に発生するノジュールの成長メカニズムについて実験的に再現性よく研究するために、ノジュールを

\*2019 年 5 月 23 日受付 2019 年 12 月 15 日受理 資源・素材学会平成 29 年度春季大会, TMS2018 Annual Meeting & Exhibition, 資源・素材学会平成 30 年度春季大会, 資源・素材学会平成 30 年度秋季大会にて一部発表

1. 学生会員 京都大学工学研究科材料工学専攻 博士後期課程  
2. 京都大学工学研究科材料工学専攻 修士課程  
3. 京都大学工学研究科材料工学専攻 修士課程  
4. 京都大学工学研究科材料工学専攻 修士課程  
5. 正会員 京都大学工学研究科材料工学専攻 助教  
6. 京都大学工学研究科材料工学専攻 准教授  
7. 正会員 京都大学工学研究科材料工学専攻 教授

【著者連絡先】E-mail: murase.kuniaki.2n@kyoto-u.ac.jp

キーワード: 銅製錬, 電解精製, ノジュール, コブ, 電解実験, 電流分布シミュレーション

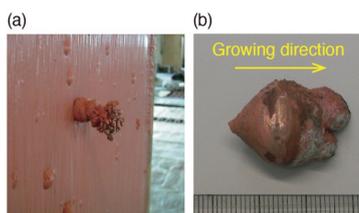


Fig.1 Photographs of nodules obtained in an industrial copper tankhouse: (a) a nodule growing on a copper cathode<sup>2)</sup> and (b) another nodule removed from a cathode.

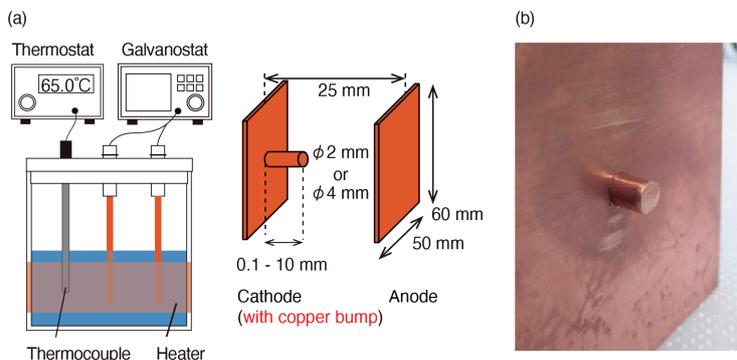


Fig.2 (a) The setup of electrolysis experiment and (b) the photograph of cathode with copper bump.

模した銅突起をカソード上に付与し、電解における突起の成長挙動を検討した。実プロセスで得られるノジュールの形状はバラつきがあるものの、Fig. 1 (b) に示すように先端よりも根元が細い傾向がみられる。これは、電析によって突起の高さが増大する過程において、突起の側面にも銅が電析されることで太さが増加するためと考えられる。ここではノジュールを模擬する突起の形状パラメータとして、高さおよび太さに着目し、単純な形状として円柱状の突起によりノジュールを模擬した。電解セルの構成を Fig. 2 (a) に示す。カソードおよびアノードにはいずれも、放電加工機により切り出した 0.8 mm 厚の銅板 (99.96%, ニラコ) を使用し、フッ素樹脂テープで被覆して、それぞれの片面の縦 60 mm、幅 50 mm のエリアのみを露出させた。両電極を平行に配置し、実プロセスにおける電極間距離を参考に<sup>1, 5-7)</sup> 極板の最表面同士の距離を 25 mm とした。電解槽は内径 80 mm の円筒形であり、電解液量は 500 mL とした。カソードには、露出エリアの中心に円形の貫通孔を設け、同じ径の銅丸棒 (99.96%, ニラコ) を差し込み樹脂で固定することで、アノード側に突き出した銅突起を付与した (Fig. 2- (b))。銅板と銅丸棒の間に接触抵抗のないことはその都度テスターで確認した。銅丸棒はノジュールの根元の太さを模擬するため直径 2 mm あるいは 4 mm とし、それぞれについて突起高さが 0.1 mm から 10 mm にわたる複数のものを用意した。電解前には 0.1 mol dm<sup>-3</sup> 硝酸水溶液を用いて酸洗を行った。

電解液組成は実プロセスを参考に<sup>1, 5-7)</sup>、用いた電解液条件を Table 1 に示した。試薬として硫酸銅五水和物 (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; JX 金属株式会社より譲受)、硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 純度 97%, ナカライテスク株式会社製)、チオ尿素 (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S; 純度 99%, 東京化成工業株式会社製)、ニカフ (JX 金属株式会社より譲受)、塩酸 (HCl; 濃度 1 mol dm<sup>-3</sup>, 東京化成工業株式会社製) を用いた。電解液の調製にはイオン交換水を用い、液温は 65 °C とした。本研究ではカソード上での電流分布の影響を明らかにすることが目的のため、異種金属 (例えば Ni<sup>2+</sup>) などの不純物成分を含まない電解液を用いた。電解液中の異種金属による影響は今後の課題である。

電解条件は実プロセスの解析に取り組んだ既報<sup>8, 9)</sup> の条件を参考にした。平板電極の矩形面積 (30 cm<sup>2</sup>) に対して電流密度を 350

Table 1 Composition of electrolyte and conditions for electrolysis.

| Composition                    |                           | Conditions for electrolysis |                       |
|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| CuSO <sub>4</sub>              | 0.76 mol dm <sup>-3</sup> | Temperature                 | 65 °C                 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1.94 mol dm <sup>-3</sup> | Current density             | 350 A m <sup>-2</sup> |
| Cl <sup>-</sup>                | 60 mg dm <sup>-3</sup>    | Time                        | 40 h                  |
| Thiourea                       | 5 mg dm <sup>-3</sup>     | Agitation                   | None                  |
| Glue                           | 0.5 mg dm <sup>-3</sup>   |                             |                       |

A m<sup>-2</sup> (35 mA cm<sup>-2</sup>), 電解時間を 40 h とした定電流条件で行った。電析される銅の理論厚さは 1.86 mm である。

### 2・2 電流分布シミュレーション

電解実験における電極上の電流分布を定量評価するため、有限要素法解析ソフトウェア COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> を使用し、電流分布シミュレーションを行った。この手法では電極および電解液の幾何形状と境界条件をもとに、メッシュ分割した解析領域ごとにラプラス方程式を解くことで電流分布が計算される。電流分布シミュレーションは、モデルとして単純化する際に考慮する要因および考慮しない要因によっていくらかの型に分類される<sup>10)</sup>。すなわち、電気化学反応を無視して槽構造と電極配置のみで電流分布が決定される「1次電流分布」と、電気化学反応で生じる表面過電圧を加えて組み込んだ「2次電流分布」、さらに Cu<sup>2+</sup> イオン濃度の勾配に由来する分極や電解液の対流の影響を組み込んだ「3次電流分布」が存在する。本研究では2次電流分布を用いた解析を行い、Cu<sup>2+</sup> イオン濃度の勾配に由来する分極や電解液の対流の影響は今後の検討課題とする。

解析領域は電極表面および電極間の空間を対象とし、それ以外の領域への電流の漏洩は考慮しない。2次電流分布では、極板間は均一な電解液で満たされていると仮定し、電解液中でラプラス方程式 (1) およびオームの法則 (2) が成立する。

$$\nabla^2 \phi = 0 \dots\dots\dots (1)$$

$$i_j = -\kappa \nabla \phi \dots\dots\dots (2)$$

$\phi$  と  $i_j$  は電解液中の電位と電流密度を表す。 $\kappa$  は電解液の導電率であり、Table 1 で示した液を導電率計 (ES-71, HORIBA 製) を用いて測定した実測値 76 S m<sup>-1</sup> を用いた。この値は、類似の条件の浴 ([Cu<sup>2+</sup>] = 55 g dm<sup>-3</sup>, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 200 g dm<sup>-3</sup>, 55°C) の報告値<sup>1)</sup> 67.2 S m<sup>-1</sup> と比較して、温度由来の差を含むものの近い値であり、妥当であると考えられる。

電極 - 電解液界面では電極反応 (3) による電流のみが横切る (すなわち、反応 (3) が電流効率 100% で起こる) と仮定して、バトラー - ボルマー式 (4) ならびに式 (5) で表される分極特性を設

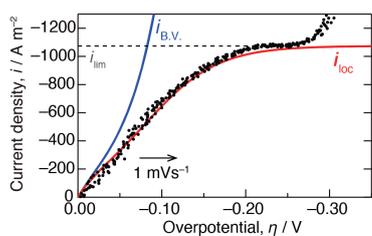


Fig. 3 The polarization curve for electrodeposition of copper measured in the prepared bath and the fitting curve using Butler-Volmer equation.

定した。



$$i_{B.V.} = i_0 \left[ \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (4)$$

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (5)$$

$i_{B.V.}$  は電極-電解液界面を横切る電流密度、 $i_0$  は交換電流密度、 $\alpha$  は対称係数、 $n$  は律速過程の反応電子数、 $F$  はファラデー定数、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度 338 K (65°C)、 $\eta$  は過電圧、 $\phi_s$  は電極 (Cu) の表面側の内部電位、 $E_{eq}$  はその平衡時の電極電位を表す。

分極特性値である  $i_0$  および  $\alpha$  は、Cu 電析におけるカソード分極曲線を実測し、バトラー-ボルマー式にフィッティングすることで求めた。具体的には Fig. 3 に示すように実測した分極曲線をまず拡散限界を考慮したバトラー-ボルマー式 (6)<sup>11)</sup> から導出される式 (7) でフィッティングし、求めた  $i_0$  および  $n\alpha$  を拡散限界を考慮しない式 (4) に代入してカソード上およびアノード上での電流分布計算に用いた。

$$i_{loc} = i_0 \left( 1 - \frac{i_{loc}}{i_{lim}} \right) \left[ \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (6)$$

$$= \frac{i_{B.V.}}{1 + \left| \frac{i_{B.V.}}{i_{lim}} \right|} \quad (7)$$

$i_{loc}$  は限界電流密度を考慮したバトラー-ボルマー式における電極-電解液界面を横切る電流密度、 $i_{lim}$  は限界電流密度を表す。分極曲線の測定は Table 1 に示した模擬電解液中で三電極法 (作用極と対極: Cu 板, 参照極: Ag|AgCl in 3.33 M KCl) により行った。同様の系において分極曲線を測定した既報<sup>11, 12)</sup> を参考にし、掃引速度は 1 mV sec<sup>-1</sup> とした。

電流値が飽和する領域を含む分極曲線が得られ、これは既報<sup>13)</sup> と同様に Cu<sup>2+</sup> の拡散律速に由来すると考えられる。フィッティングにより求めた  $i_0$  は 150 A m<sup>-2</sup>、 $n\alpha$  は 0.7 であり、また  $i_{lim}$  は 1074 A m<sup>-2</sup> であった。これらの値のうち、とくに  $i_0$  は報告や条件によって数十から数百倍のオーダーで報告値にバラツキがある<sup>14)</sup> ため比較が難しいが、 $n\alpha$  と  $i_{lim}$  は既報<sup>12, 14-15)</sup> の報告値と近い値であり、妥当であると考えられる。また、報告値<sup>14)</sup> を参考に  $n=2$  とした。

式 (8) により電極-電解液界面を横切る電流が電解液中の電流と接続される。また、式 (9) により電極表面全体での平均電流密度が 350 A m<sup>-2</sup> となる境界条件を設け、電極表面以外の境界 (たとえば電解液と空気や電解槽の界面) では電流の漏出がないとし、式 (10) を設定した。

$$i_1 \cdot n = i_{B.V.} \quad (8)$$

$$\int i_{B.V.} dS = i_{ave} \cdot S \quad (9)$$

$$i_1 \cdot n = 0 \quad (10)$$

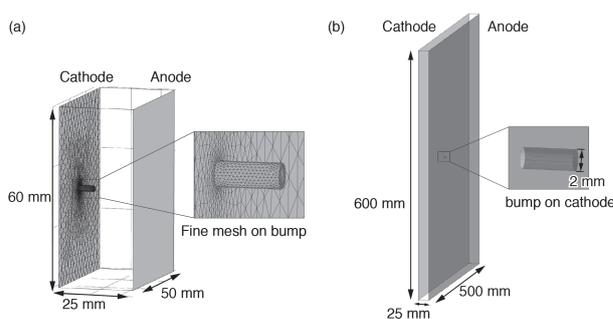


Fig. 4 The modeling for the simulation of current-potential distribution: (a) the meshing condition on the electrode and (b) the shape of electrodes with large scale.

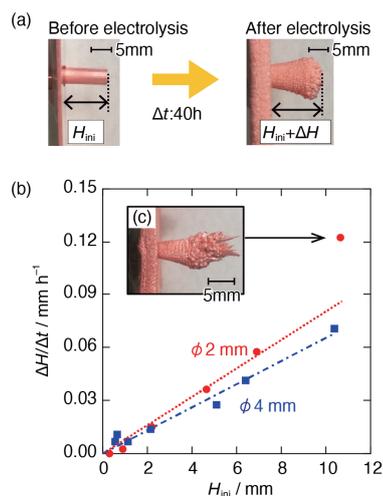


Fig. 5 (a) The growth of copper bump on cathode by electrolysis for 40 h at average current density of 350 A m<sup>-2</sup>, (b) the relationship between initial bump height  $H_{ini}$  and average growth rate  $\Delta H/\Delta t$ , and (c) the dendritic growth on the copper bump.

$n$  は境界面での法線方向の単位ベクトル、 $S$  は各電極の表面積、 $i_{ave}$  は突起がない場合の平均電流密度 (350 A m<sup>-2</sup>) を表す。

解析領域は、四面体要素から構成されるメッシュにより分割した。Fig. 4 (a) のように電極表面近傍では一辺の大きさを 0.09 mm から 1.08 mm の範囲で細く設定し、それに連なる周りの領域での四面体要素の一辺の大きさは電極間距離 25 mm 以下になるように、滑らかに分割した。また、電極面積を変化させた場合のシミュレーションでは、Fig. 4 (b) で例示するように突起位置をカソード中心に保ち、電極間距離や電極のアスペクト比を一定にしながらか電極サイズを変えた形状モデルを用いた。

### 2・3 ノジュール分析

短絡をもたらし、実プロセスから回収されたノジュール (JX 金属株式会社より譲受) を硝酸に溶解し、得られた不溶性残渣を分析した。ここでは硝酸試薬 (純度 97%, ナカライテック株式会社製) およびイオン交換水を用いて作製した希硝酸を使用し、まず 10wt% 希硝酸に 10 分間浸漬して表面を洗浄した後、十分量の 30wt% 希硝酸に浸漬し 60°C の加温と 300 rpm の攪拌条件下で 6 h 保持し溶解した。その後、吸引濾過により得られた残渣を濾別して乾燥し、XRD 解析による相同定を行った。

## 3. 結果および考察

### 3・1 電解実験によるノジュール成長挙動の検討

電解実験前後でのカソード上に付与した銅突起の外観の例を Fig. 5 (a) に示す。電解後の銅突起の表面は 1 mm 以下のスケール

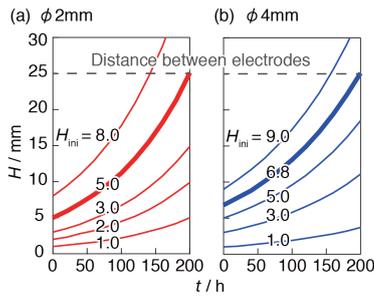


Fig. 6 The relationship between bump height and time for electrolysis at average current density of  $350 \text{ A m}^{-2}$  depending on initial bump height: bump with the diameter of (a)  $\phi 2 \text{ mm}$  and (b)  $\phi 4 \text{ mm}$ .

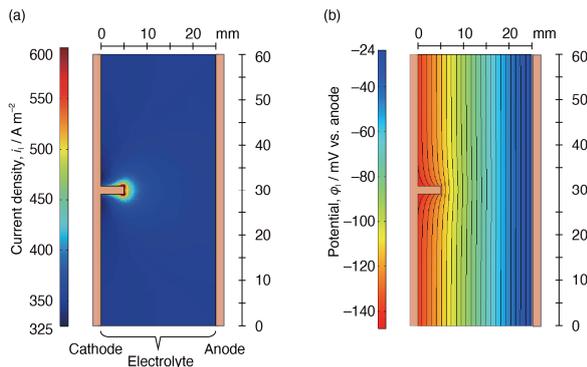


Fig. 7 An example of the result of simulation of the current-potential distribution for electrolysis using a cathode with a copper bump: (a) the distribution of current density and (b) the distribution of potential with equipotential lines at every 5 mV.

の凹凸を持ち、粗大な結晶粒に由来する光沢を有していた。これは突起周りの電流密度が高いため、下地の結晶方位を引き継いだエピタキシャル成長が起りやすくなり<sup>16)</sup>表面の粗度が大きくなったためと考えられる。Fig. 5 (a) で示すように電解前の初期高さを  $H_{ini}$ 、成長高さを  $\Delta H$  として、Fig. 5 (b) に定電流電解（電流密度  $350 \text{ A m}^{-2}$ 、電解時間  $\Delta t = 40 \text{ h}$ ）における突起の平均成長速度  $\Delta H/\Delta t$  と初期高さ  $H_{ini}$  の関係を 2 種類の突起径ごとに示す。

40 h の定電流電解における突起の平均成長速度は突起の高さに対して直線的に増加し、 $\phi 2 \text{ mm}$  の突起は  $\phi 4 \text{ mm}$  のものより早く成長した。なかでも  $\phi 2 \text{ mm}$ 、 $H_{ini} = 10.5$  の条件では、他の条件と比べ特異的に速い成長が起り、このとき突起先端には Fig. 5 (c) のように dendritic 状の析出がみられた。一般に、dendritic 状の金属電析は拡散限界電流に近い条件でおこりやすいことが知られている<sup>13)</sup>。後述のように、突起先端の電流密度がある程度高くなり、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンの拡散が反応を律速し始めたため、平滑に電析されなくなったと考えられる。

dendritic 析出が発生しない他の条件において  $H_{ini}$  と  $\Delta H/\Delta t$  の間にみられた直線関係から、突起高さの時間変化を検討した。 $H_{ini}$  と  $\Delta H/\Delta t$  の関係が直線で近似でき、その関係が  $\Delta t$  の大きさに依存しないと仮定すると、式 (11) で表される微分方程式が得られる。これを積分し、 $t = 0$  における初期高さ  $H_{ini}$  を用いると、式 (12) が得られる。

$$\frac{dH(t)}{dt} = aH(t) \dots\dots\dots (11)$$

$$H(t) = H_{ini} \cdot e^{at} \dots\dots\dots (12)$$

$t$  は電解時間 (h)、 $H(t)$  は時間  $t$  における突起高さ (mm) を表し、近似直線の傾きから得られる定数  $a$  は  $\phi 2 \text{ mm}$  のとき  $6.5 \times 10^{-3}$

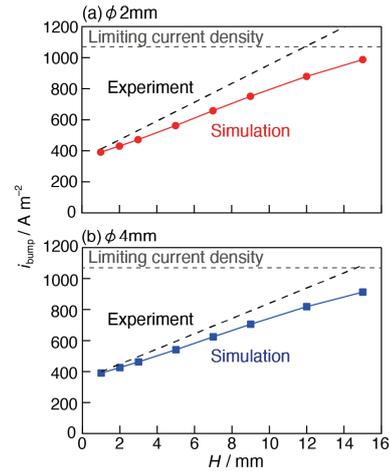


Fig. 8 The relationship between bump height and the maximum current density at the tip of the bump: bump with the diameter of (a)  $\phi 2 \text{ mm}$  and (b)  $\phi 4 \text{ mm}$ .

$\text{h}^{-1}$ 、 $\phi 4 \text{ mm}$  のとき  $8.0 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  となった。Dendritic 状の析出が起らない場合、電極上の突起の高さは電解時間に対して指数関数的に増大することが示唆され、一定時間での高さ成長量は主にその初期高さに依存することが期待される。式 (12) を用いて描いた、様々な初期高さをもつ突起が電解時間とともに高さを増す成長曲線 (Fig. 6) からも、成長挙動の初期高さ依存性が確かめられる。

この結果を実プロセスにおけるノジュール成長挙動にあてはめると、ノジュールが操業時間内にどの高さにまで成長するかは、突起の初期高さを決定する要因と考えられるノジュールの核となる不純物のサイズに依存すると考えられる。一般的な電解時間 200 h (約 9 日間) において、突起高さが電極間距離相当の 25 mm 以上に成長する条件は、突起径  $\phi 2 \text{ mm}$  では  $H_{ini} > 5.0 \text{ mm}$ 、 $\phi 4 \text{ mm}$  では  $H_{ini} > 6.8 \text{ mm}$  であり、これ以上のサイズをもつ異物を核とするノジュールは、dendritic 状の析出をともなった成長が起らなくてもアノードに接触するサイズにまで成長することが見込まれる。実際には突起高さ 10 mm 程度においては、前述の dendritic 状析出のようにより急速な成長も起り得るため、短時間で大きなサイズまでノジュールが発達することが予想される。一方で、核となる異物のサイズが小さいノジュールの成長は遅く、2 mm 程度の異物を核とする場合は電解時間 200 h で突起高さは 10 mm 以下であり電極間距離の半分以下のサイズまでにしか発達せず、電極間の短絡および電流効率の低下には寄与しないと考えられる。つまり、電極間の短絡を招くか否かを定める異物のサイズ閾値は 3 mm 程度であると考えられ、電解時間内に dendritic 状の急速な成長モードに切り替わり得ることが重要であると考えられる。

3・2 電流分布解析

電解実験と同じモデルを解析した電流分布シミュレーションの結果を Fig. 7 に示す。例として、突起の高さ  $H = 5 \text{ mm}$  の条件における電極中央での鉛直方向の断面における電流密度分布を Fig. 7 (a) に、電位分布および等電位線を Fig. 7 (b) に示す。電流密度は、突起部の根元では小さく、先端にゆくにつれて増大することがわかる。また、等電位線が突起周りで突起を外側にする形で曲がっていることから、等電位線と垂直となる電流密度ベクトルが回り込むようにして突起に集中することがわかる。

Fig. 8 に電流分布シミュレーションで求めた突起の高さ  $H$  と突起先端部にあらわれる電極 - 電解液界面を横切る電流密度の最大値  $i_{bump}$  の関係を実線で表し、突起太さごとに Fig. 8 (a-b) にそれ

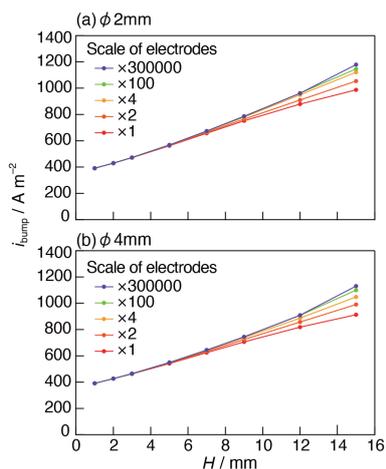


Fig.9 The effect of the scale of electrodes on the maximum current density at the tip of the bump: bump with the diameter of (a)  $\phi 2$  mm and (b)  $\phi 4$  mm.

それぞれ示した。突起の高さが増すとともに突起先端部の最大電流密度は増大し、高さが 10 mm を上回ると平板部の 2 倍以上の電流密度となることが分かる。特に、電解実験でデンドライト状析出がみられた  $\phi 2$  mm,  $H_{ini} = 10.5$  の条件では、突起先端の電流密度は  $800 \text{ A m}^{-2}$  程度すなわち限界電流密度の 80% 程度の高い値となった。このような条件では電析反応は  $\text{Cu}^{2+}$  拡散律速下で進行すると考えられ<sup>16)</sup>、このためにデンドライト状の析出が発生したと考えられる。突起径が 4 mm から 2 mm と小さくなると  $i_{bump}$  は大きくなるものの、その差はあまり顕著ではなく、高さ  $H$  の影響のほうがより支配的であると考えられる。

突起先端部の電流密度は電解実験の結果からも検討できる。突起先端で銅が均一な厚みで電析されると仮定すると、突起の成長速度と単位時間あたりに突起先端で析出する銅の厚みの関係は式 (13) で表され、これに式 (11) を代入することで、突起の高さと突起先端における電流密度の関係である式 (14) が得られる。

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{M}{mF\rho} (i_{bump} - i_{ave}) \dots\dots\dots (13)$$

$$i_{bump} = \frac{mF\rho}{M} aH(t) + i_{ave} \dots\dots\dots (14)$$

$M$  は銅のモル質量、 $m$  は銅イオンの価数、 $\rho$  は金属銅の密度を表す。突起太さごとに求めた定数  $a$  を式 (14) に代入し、電解実験の結果から試算した突起先端の電流密度を Fig. 8 (a-b) にそれぞれ破線で示す。実線で示した電流分布シミュレーションの結果との差異は突起高さとともに増大し、デンドライト状の析出が発生しない  $H = 9$  mm の条件と比較すると  $\phi 2$  mm のとき 19%、 $\phi 4$  mm のとき 12% である。これらの差異は、とくに突起高さが小さい条件では小さいため、突起周りの電流分布の半定量的な評価として本シミュレーション結果を活用することができると考えられる。これらの差異の原因は、電解実験では前述の通り突起上の表面にマクロな凹凸が形成され凸部に電流が集中するために、平滑な表面形状を想定した上記の推定では電流密度が見かけ上高くなったためと考えられる。また、電流分布シミュレーションで用いた  $i_0$  などの分極パラメータが真の値より小さいために電流密度が小さく見積もられたことや、本シミュレーションで考慮しなかった電解液の対流などによる影響なども、これらの差異の原因となり得る。これらの要因を検討することで突起周りの電流密度

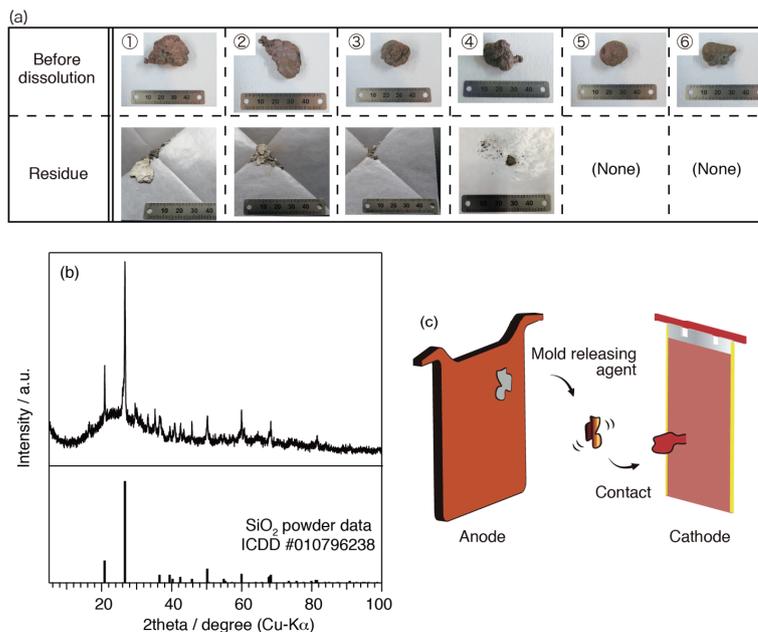


Fig.10 (a) The results of dissolution tests with nodules obtained in the industrial process: nodules before dissolution test and residues insoluble in nitric acid, (b) the representative XRD pattern of the residues, and (c) schematic illustration of nodule generated by mold releasing agent as the nuclei.

をより正確に見積もることは今後の課題である。また、電解実験と実機プロセスのスケールの違いによる影響についても検討した。ここまで述べてきた電解実験は実機電解槽と電極面積が大きく異なっている。実機では 1 m 四方の電極が 1 槽あたり 50 対ほど並列に並べられる<sup>1)</sup>ことを考慮すると、電極面積からみたスケールは電解実験の 3 万倍程度と考えられる。このスケールの違いが突起先端への電流集中に与える影響を実験で確かめることは困難であるため、シミュレーション時の電極面積を電解実験と同じ  $30 \text{ cm}^2$  から、その 3 万倍まで段階的に変化させた場合の電流分布をシミュレーションすることで検討した。Fig. 9 に 5 種類の電極面積ごとの突起高さ  $H$  と突起先端の最大電流密度  $i_{bump}$  の関係を示す。電極面積の増大とともに  $i_{bump}$  は増加する傾向がみられるものの、電極面積が電解実験の 3 万倍である実機スケールにおいてもその影響は限定的であり、特に突起高さ 10 mm 以下ではほとんど違いが見られない。このことから特に、デンドライト析出をとまわらない均一な電析が可能な突起高さ 10 mm 以下においては、実機スケールでのノジュール成長挙動を、ピーカースケールでの電解実験における突起成長挙動を用いて検討することが十分可能であると考えられる。

### 3・3 ノジュール分析

実プロセスで実際に短絡をもたらし、切除されたノジュール 10 個に対して硝酸溶解試験を行ったところ、6 個のノジュールから白色面と褐色面をもつ薄片状の残渣が得られ、その大きさは数 mm ~ 20 mm 程度であった (Fig. 10- (a))。これらは XRD 解析により  $\text{SiO}_2$  と同定され (Fig. 10- (b))、アノード鑄造工程で用いられる離型剤<sup>17-19)</sup>がアノード上に残留して電解工程に持ち込まれたものと考えられる。薄片状になった離型剤の溶湯と接していた面は、金属銅がいくぶん固着しているため褐色を呈し、導電性を有する。電解工程でアノードから剥離したある程度大きな離型剤片が電解液中を浮遊しカソードに付着することで、離型剤片上での銅電析がはじまり、ノジュールの核となったと考えられる (Fig. 10- (c))。顕著な残渣が得られなかったノジュールに関しては、硝酸に可溶のアノードスライム成分や銅粉などの異物が核となり

発達したと考えられる。

前述の通り、操業のタイムスケール内に電極間を短絡するサイズのノジュールが発達するためには、その核となる不純物が3 mm程度のサイズをもつことが必要であると考えられる。残留離型剤はその条件を満たし、また、実際に短絡したノジュール中に一定の割合で含まれていたことから、大きいスケールのノジュールを発生させる主な要因の一つであることが示唆される。従来からノジュール形成の原因と指摘されてきたアノードスライム等の不純物に加え、アノード casting 工程から持ち込まれる離型剤についても、その素材の選定や使用量、ならびに除去方法の最適化によって電解工程への持ち込みを低減することがノジュールの発生を抑制し、高い電流効率での操業を行う上で重要であると考えられる。

#### 4. 結 論

銅電解精製工程におけるノジュール成長挙動を電解実験および電流分布シミュレーションにより検討した。電極上の突起の高さは電解時間に対して指数関数的に増大することが示唆され、このことから、電極の短絡を招く大サイズのノジュールが形成されるためには、一定のサイズをもつ不純物を核とする必要があると考えられる。実プロセスから回収したノジュールを分析したところ、数 mm から 20 mm 程度のサイズのアノード casting 工程で用いられる離型剤片を含むものが一定の割合で存在した。残留離型剤はサイズの大きいノジュールを形成する主な要因の一つであると考えられる。一方で、離型剤に由来しないノジュールの発生もある一定の割合で見られる。その要因については詳しくは現段階で分かっていない。ノジュール内部に含まれる不純物の分布や、短

絡に至っていない成長段階のノジュールを解析することで、今後それを明らかにしていきたい。

**謝辞** 本研究は、JOGMEC 委託研究「金属資源の生産技術に関する基礎研究」にて行なったものである。ここに謝意を表する。

#### References

- 1) M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole and W. G. Davenport: *Extractive Metallurgy of Copper*, (Elsevier, Netherland, 2011), pp. 268-273.
- 2) K. Shimokawa: Ph.D. thesis, Kyoto University, 2013.
- 3) T. N. Andersen, C. H. Pitt, and L. S. Livingston: *Journal of Applied Electrochemistry*, **13** (1983), 429-38.
- 4) J. E. Dutrizac and T. T. Chen: *Proc. Copper 99-Cobre 99 International Conference* (1999), vol.3, pp. 383-403.
- 5) Y. Temmaya, M. Matsumoto and H. Inoue: *Journal of MMIJ*, **109** (1993), 937-942.
- 6) T. Kimura and H. Kurokawa: *Journal of MMIJ*, **109** (1993), 964-970.
- 7) K. Sasaki: *Journal of MMIJ*, **109** (1993), 953-958.
- 8) K. Shimokawa, D. Tetsuka, K. Shikada, K. Murase, H. Sugimura and Y. Awakura: *Journal of MMIJ*, **129** (2013), 72-77.
- 9) K. Shimokawa, K. Kawaguchi, K. Nishida, K. Murase, H. Sugiyama and Y. Awakura: *Journal of MMIJ*, **128** (2012), 155-159.
- 10) K. Ohara: *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **64** (2013), 537-542.
- 11) A. J. Bard and L. R. Faulkner: *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, (John Wiley & Sons, New York, 2000), pp.106.
- 12) L. Cifuentes and J. Simpson: *Chemical Engineering Science*, **60** (2005), 4915-4923.
- 13) A. R. Despić and K. I. Popov: *Modern Aspects of Electrochemistry* No. 48, (Springer US, Boston, 2010), pp. 1-55.
- 14) E. Mattsson and J. O'M. Bockris: *Transactions of the Faraday Society*, **55** (1959), 1586-1601.
- 15) K. Ando and M. Sugimoto: *Journal of MMIJ*, **117** (2001), 885-890.
- 16) R. Winand : *Journal of Applied Electrochemistry*, **21** (1991) , 377-385.
- 17) Y. Miyamoto: *Toku Kai* S53-63219.
- 18) N. Kemori and Y. Matsumoto: *Toku Kai* H9-122891.
- 19) A. Yamashita and N. Furui: *Toku Kai* H10-15659.