

京都大学	博士 (工学)	氏名	宮本 真之
論文題目	Studies on the Electrodeposition of Copper and Lead towards Enhanced Metal Refining Processes (金属製錬プロセスの高度化に向けた銅と鉛の電析に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、非鉄金属の湿式電解精製プロセスにおける諸課題について、実際の工業プロセス特有の要素や要件を主眼に置いてその解決を目指した研究をまとめたものである。具体的には、「銅の電解精製におけるコブ状の異常析出(ノジュール)の成長要因の解明とその抑制」および「フッ素を含まない低環境負荷の鉛電解浴の提案」という2つの目標に対して、実プロセスを念頭に置いたプロセス解析や電解浴設計をもとに行った電析に関する研究をまとめたもので、緒論、3つの章、ならびに結論から構成されている。</p> <p>緒論では、資源循環における非鉄金属製錬の役割と其中での湿式製錬プロセスの位置付け、ならびに持続可能な社会を実現する上での湿式プロセスへの要求や課題について論じた。湿式プロセスにおける開発目標として、第一に「プロセスの省エネルギー化および高効率化」、第二に「リサイクル原料処理に由来する各種操業異常への対応」、第三に「環境負荷物質の使用や排出の削減」を掲げ、これらの目標に対する現行プロセスの具体的な課題や、その対策として基礎研究から操業管理にいたるまで幅広い範囲で進められている近年の研究開発について総説している。この動向を踏まえ、実プロセスを念頭に置いた現象理解やプロセス設計の必要性について強調している。</p> <p>第1章および第2章では、銅電解精製において電極間の短絡を招き電流損失の主要因となるノジュールについて、その成長要因を調べている。特に、実プロセスを考える上で特筆すべき要素である各種形態の不純物元素(不純物粒子および不純物イオン)の影響を個別に検討し、ノジュールの抑制に資する知見を得ている。</p> <p>第1章では、不純物粒子(アノードスライム)の取り込みをともなうノジュール成長挙動について論じた。実際の電解工場から回収したノジュールの観察および分析から、アノードスライム粒子は成長中のノジュールに取り込まれ、その後の電析形態を変化させることを示した。また、このスライム粒子の取り込みは、特にノジュールの上面で優先的に起こることを見出した。電解浴中でのスライム粒子の取り込まれ方について考察するため、有限要素法の数値シミュレーションによる3次元電流分布、自然対流、および粒子輸送の連成解析を行った。シミュレーションの結果、ノジュールの上方には強い上昇対流とそれにとまなう渦が形成しており、粒子は渦に沿って循環運動を繰り返すことが予測された。スライム粒子はこのような循環運動を繰り返す最中に、ノジュールの上前面に優先的に取り込まれると考察した。以上をもとに、スライム粒子の取り込みによるノジュールの成長機構を提案し、電解浴からのスライム粒子の回収除去が電極間の短絡抑制に有効であると提言した。</p> <p>第2章では、電解浴中の不純物イオン、特にニッケルとアンチモンがノジュールの成長におよぼす影響について調べている。ノジュールを模擬した銅突起を付与した電極を用いて、不純物イオンを添加した電解浴中で電解実験を行うことで、その影響を評価した。電解実験の結果、これらの不純物イオンは銅電析における粗大な結晶粒の形成を促進し、やがて突起上に激しい凹凸を有する電析形態を招くことで成長促進に寄与することを見出した。不純物イオンが突起上において銅と共析した可能性は低く、また不純物源の添加に起因する浴導電率の低下は突起上で平滑電析が進行する限り電</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	宮本 真之
<p>流分布にほとんど影響しないことから、これらの因子はラフな電析面が形成する原因にはなり得ないと結論づけた。残る可能性として、不純物イオンは電極表面において銅電析に吸着など何らかの作用を介して電析組織形成に影響し、粗大粒の形成を促進したものと考察している。また、不純物イオンが、電析銅の結晶組織に強く影響する各種添加剤と競合し、それらの作用を抑制した可能性を指摘している。加えて、数値シミュレーションによる2次電流分布解析をもとに、表面のマイクロラフネスが突起上の電流分布におよぼす影響について評価した。ここから、不純物イオンの存在下で電解初期に生じたラフな電析面は、突起への過剰な電流集中ならびに凸部への局所的な電流集中を促すことで、やがて激しい凹凸状の電析形態をもたらす急速成長につながることを示した。一連の研究は、ノジュールの成長抑制に向けた電解浴組成の管理に関して一定の方向性を提示している。</p> <p>第3章では、濃厚塩化カルシウム水溶液をベースとした新規の鉛電解浴を提案し、その利用性について調べている。現行の鉛製錬における最終精製では、ケイフッ酸水溶液を電解浴として用いた電解精製プロセスが広く用いられている。一方で近年の環境意識の高まりから、フッ素を含まない代替電解浴の必要性が増してきている。鉛の電解浴設計を制限する要因の一つに、汎用で経済的かつ鉛塩が可溶性な電解系が限られることがあげられる。すなわち、汎用な無機酸である硫酸や塩酸中での鉛イオンの溶解性が低いことが課題となる。本研究で対象とした濃厚水溶液（ハイドレートメルト）では、塩化カルシウム濃度の増加にともない本来純水に難溶性な塩化鉛の溶解度が上昇し、その溶液を鉛電析浴として活用できることを示した。熱力学平衡計算および金属鉛の自然電位測定から、鉛イオンは濃厚水溶液の高い塩化物イオン活量に起因して塩化物錯体を形成して溶解することを示した。また、濃厚水溶液からの電析により得られた金属鉛は、通常希薄水溶液を用いた場合に比べて微細で緻密な結晶粒からなることがわかった。各種電気化学測定をもとに、鉛電析に関する電気化学挙動やイオン輸送特性を評価し、濃厚水溶液からの金属電析における特徴を見出している。塩化カルシウムは安価かつ低毒性で排水基準のない、取り扱いの容易な薬剤であるため、工業プロセスに適用する要件を満たすと考えられる。以上から、低環境負荷の新規鉛電解浴として濃厚塩化カルシウム水溶液を活用できることを示した。</p> <p>結言では、本論文で述べた研究成果について総括するとともに、工学的な意義について述べている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、金属製錬プロセスの高度化に向けて、湿式電解精製における諸課題の解決を目指した銅と鉛の電析に関する研究をまとめたものであり、緒論、3つの章、ならびに結論から構成されている。

緒論では、持続可能な社会の実現に向けた湿式製錬プロセスの現状や課題について述べるとともに、各種課題の解決に向けた研究開発動向を総説し、実プロセスを念頭に置いた現象理解やプロセス設計の重要性について言及している。

第1章および第2章では、銅電解精製において電極間の短絡を招き電流損失の主要因となるコブ状の異常析出（ノジュール）について、その成長要因として不純物粒子および不純物イオンの影響を個別に検討している。

第1章では、不純物粒子の取り込みによるノジュール成長機構について調べている。ここでは、ノジュールの観察や分析に関する実験結果と、電解浴中の輸送現象にまつわる数値シミュレーションを組み合わせて考察を行い、アノードスライム粒子の取り込みをとまなうノジュールの成長機構を提案している。以上の研究より、電解浴からの懸濁粒子の除去が電解精製プロセスの効率改善に有効との指針を得ている。

第2章では、電解浴中に含まれる不純物イオン、特にニッケルとアンチモンによるノジュールの成長促進効果について調べている。突起状の模擬ノジュールを付与した電極を用いて行った電解実験から、これらの不純物イオンが存在すると、粗大な結晶粒を含む銅の電析組織が形成され、やがて突起上に非平滑な電析形態が現れることを明らかにした。また、数値シミュレーションによる電流分布解析をもとに、電析面のラフネスによって誘起される突起の成長促進効果について議論している。この研究は、ノジュールの成長抑制に資する電解浴組成の適正な管理について、今後の調査方針を与えている。

第3章では、経済的で環境負荷が小さい鉛電解浴として濃厚塩化カルシウム水溶液が活用できる可能性を提示しており、その利用性について調べた内容を述べている。濃厚水溶液の高い塩化物イオン活量に起因して、塩化物錯体を形成することで塩化鉛の溶解性が上昇することを見出している。さらに、濃厚水溶液からの鉛電析挙動やイオン輸送特性を評価し、電解浴としての利用性について批評を加えている。一連の研究から、濃厚水溶液を用いた電析浴設計に関する有用な知見を得ている。

結論では、本論文で得られた研究成果と今後の展望について簡潔に述べている。

以上、本論文では湿式電解精製の高度化に向けた電析プロセスにおける各種課題について、実プロセスに特有の要素や要件を主眼に置いて幅広く研究を行い、それぞれにおいて課題解決およびプロセス改善に資する提言を述べている。これらの成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。