

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4831408号
(P4831408)

(45) 発行日 平成23年12月7日(2011.12.7)

(24) 登録日 平成23年9月30日(2011.9.30)

(51) Int.Cl.

C25C 1/12 (2006.01)

F1

C25C 1/12

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2006-7107 (P2006-7107)
(22) 出願日 平成18年1月16日(2006.1.16)
(65) 公開番号 特開2007-186769 (P2007-186769A)
(43) 公開日 平成19年7月26日(2007.7.26)
審査請求日 平成20年9月8日(2008.9.8)

(73) 特許権者 502362758
J X 日鉱日石金属株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(72) 発明者 土屋 弘雄
茨城県日立市白銀町1-1-2 日鉱金属
株式会社 技術開発センター内

審査官 國方 康伸

(56) 参考文献 特開昭56-119776 (JP, A)

特開昭55-002796 (JP, A)

特開平07-145496 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 板状電気銅の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハロゲン系銅電解液からの銅を回収する方法における銅電解採取工程において、
前記ハロゲン系電解液をカソード表面に対し1m/秒以上、6m/秒以下の速度で流し、カソー
ド電流密度300A/m²以上3000A/m²以下で電解し、緻密な板状の電気銅を製造することを特
徴とする板状電気銅の製造方法。

【請求項2】

請求項1において、前記ハロゲン系銅電解液が、支持塩として3mol/L以上のアルカリ金属
の塩化物及びまたは臭化物及びまたはその混合物を含む液に、銅の塩化物及びまたは臭化
物を溶解した溶液であることを特徴とする板状電気銅の製造方法。

【請求項3】

請求項1 或いは請求項2のいずれかの方法において、カソード母板に電着した銅をカソー
ドごとに電解槽から取り出し、電着銅を剥離して回収することを特徴とする板状電気銅の
製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解採取による金属銅の製造に関するものであり、より詳しく述べるならば

ハロゲン系溶液から緻密な組織を有する板状の電気銅を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電解採取法は、金属銅の製造方法として広く実用化されている。現在使われている方法は、例えばSX-EW法に代表されるように、主に酸化亜鉛を対象として硫酸を使って原料銅鉱石から銅を浸出し溶媒抽出などの各種浄液工程を経て精製・濃縮した銅電解液から金属銅を製造するものであり、対象とする液は硫酸系の溶液である。これに対して、塩化浴などのハロゲン系の液を用いて銅を浸出した液から銅を電解採取する技術が検討されてきた。(特許第2857930号：特許文献1)

【0003】

10

ハロゲン系溶液を用いる場合の長所としては、

(1) アノード酸化で生じた単体塩素や臭素またはその化合物の強い酸化性を利用して反応性の低い硫化亜鉛等も浸出できること、

(2) 高濃度のハロゲン塩類を含む液中で銅が、一価の状態では安定に溶存するため一価銅イオンとして電解することで硫酸浴での二価電解に比べ半分の電気量で金属銅が製造できること、

(3) イオンの伝導性・交換電流密度が高く、高電流密度でも大幅には電流効率が低下しないため生産性が高いこと、

などが挙げられる。

【0004】

20

しかし、ハロゲン系溶液からの電解採取では、電着する金属銅がデンドライト状の粉末ないしは凝集粗粒となる。このため、硫酸浴におけるSX-EWの電着銅が、板状の電着カソードのまま取り出し販売できるのに対し、ハロゲン系溶液からの電解採取では、電槽からの銅の取り出し・洗浄・製品鑄造などのハンドリングに手間がかかる。また、洗浄を重ねても銅粉末は酸化しやすいため、製品の品位低下の要因となっていた。

【0005】

こうした問題を解決するため、塩化浴の一価銅電解についても平滑な電着物を得る条件が実験的に検討されてきた。

塩化浴などのハロゲン系溶液では、硫酸浴に比べてデンドライト状の電着をする傾向が強く、ニカワなどの硫酸浴で平滑化に効果のある添加剤では、長時間にわたって緻密で平滑な電着銅を製造する実用的な条件は知られていなかった。

30

発明者は、この課題の解決のため検討した結果、ポリエチレングリコールがハロゲン化浴において優れた平滑化効果を有する添加剤であることを見出し、これを利用した板状電気銅の製造方法を発明した。(特許文献2)

【特許文献1】特許第2857930号

【特許文献2】特願2005-147122号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

40

しかし、前記の発明は電解液に添加剤を加えるため、電解工程単独で操業を考えた場合には問題ないものの、浸出工程と組み合わせ銅濃度の低下したアノライトを鉱石からの銅浸出に繰り返し利用する場合には、有機添加剤がたとえ微量であっても浸出工程において反応妨害要因となることが懸念されることが、特に長期的な挙動を考えた場合の安定した操業を保証する点では問題があった。

【0007】

本発明は、ハロゲン系溶液からの銅電解採取において、一価電解による電力節減の利点を生かす一方、電槽からの取り出しや製品洗浄などのハンドリング性に優れた緻密な板状の電気銅を、添加剤を利用せずに製造可能とする技術を提案するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

一般に溶液からの金属電着においては、液を攪拌してカソードへのイオン供給を促すことで拡散限界電流密度を上げ、緻密な組織を有する金属層を形成できることが知られている。

発明者は、ハロゲン系溶液からの銅電着において、カソード近傍の液を高速で流すことでデンドライト成長を抑制し電着銅の組織を緻密化できることを見出し、この知見を活用する技術として本発明に至った。

すなわち本発明は、

(1) ハロゲン系銅電解液からの銅を回収する方法における銅電解採取工程において、前記ハロゲン系電解液をカソード表面に対し1m/秒以上、6m/秒以下の速度で流し、カソード電流密度300A/m²以上3000A/m²以下で電解し、緻密な板状の電気銅を製造する板状電気銅の製造方法。

10

(2) 上記(1)において、前記ハロゲン系銅電解液が、支持塩として3mol/L以上のアルカリ金属の塩化物及びまたは臭化物及びまたはその混合物を含む液に、銅の塩化物及びまたは臭化物を溶解した溶液である板状電気銅の製造方法。

(3) 上記(1)或いは上記(2)のいずれかの方法において、カソード母板に電着した銅をカソードごとに電解槽から取り出し、電着銅を剥離して回収する板状電気銅の製造方法。

である。

【発明の効果】

【0009】

20

本発明によれば、

(1) ハロゲン系溶液から緻密な組織を有し、母板に密着した電着銅を製造できるため、電解槽からの製品取り出しが容易である。

(2) 電着物の洗浄性に優れ、表面汚染・酸化の問題が少なく、硫酸浴で得られる電気銅に準じた高品位な製品が得られる。

などの効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明においては、カソード近傍のハロゲン系銅電解液を、例えばポンプを用いて流しながら電解を行う。

30

本発明の実施方法の一例を図1に示す。

処理対象とするハロゲン系電解液は、塩基性塩や一価銅ハロゲン化物の沈殿生成を防ぐため、pH = 1 ~ 3の酸性条件の銅浸出液中でかつ一価銅がハロゲン錯イオンとして安定に溶解するよう、塩化ナトリウムなどのハロゲン化アルカリを支持塩として高濃度に溶解した液を用いる。

銅錯イオンが安定で十分に高い溶解度を持つためには、支持塩は少なくとも3mol/L以上、好ましくは4mol/L以上で飽和溶解度未満の濃度とする。

【0011】

一価銅溶液の電解装置は、アノードとカソードを対向させ、その間に液を流す構造となっていれば良いが、実用的にはアノード室とカソード室とを濾布で隔離した装置を用いた隔膜電解法を用いる。

40

カソード室ではカソードと隔膜との間の液を、ポンプにより高速で流し、カソード表面への銅イオン供給を促進する。

カソード室内の電解液は循環してタンクに戻る。カソードに電着した銅の分だけ液の銅濃度が低下するので、浸出工程で製造した銅濃度の高い浸出液を循環系に補給する。

カソード室内の液の一部は隔膜を透過してアノード室に流入する。アノード室では残りの一価銅の二価銅への酸化およびハロゲンの酸化反応により液の浸出能力を復帰させた後、アノード室から排出して浸出工程に繰り返し利用する。カソード室循環系の給液量とアノード室からの液排出量をつりあわせて全体の液量のバランスを取る。

【0012】

50

カソードには耐食性を考慮してチタンを用いる。カソード近傍の液の流動条件は流路内における液の平均線速度とこれに応じた流路内でのレイノルズ数(Re)により定められる。イオン供給促進のためには乱流条件(Re>2300)が前提となるが、電着状態に影響するカソード近傍での拡散要因には液線速度がより強く影響する。

線速度が小さいと攪拌効果による緻密電気銅電着の効果はほとんど得られない。実用的な生産性がある電流密度、例えば300~1000A/m²でカソード母板に密着した緻密な銅を電着させるには、少なくとも1m/秒の線速度を要する。

線速度を大きくするほど、カソードに密着した緻密な電気銅が得られる電流密度の上限が大きくなるので生産性が向上する。一方、線速度が大きくなるほど液の流量が増加し液循環のためのポンプの必要能力が大きくなるので、設備投資・運転動力コストの点で速度の10
上限が制約される。また、流速が大きいと液の送り圧増加、流路内での圧損発生のため隔膜を利用してカソード室とアノード室の液を隔離し混合を防ぐことが困難となる。液線速度は、実用上は5~6m/秒が上限となる。

【0013】

密着・緻密電着可能な電流密度の上限は、線速度2.5m/秒では2000A/m²、線速度6m/秒では3000A/m²であった。

カソード電流密度は、電解液の線速度とともに、電着銅の厚さ(ないしは電着時間)にも制約される。チタンカソードには最初緻密な組織の銅が電着するが、電着が進むとともに成長方向に優先して配向した柱状組織となるとともに表面の凹凸が増加し、最後に表面からランダムにデンドライト状の突起が成長し始める。20

特に電流密度の高い条件では、一度突起が成長すると液の流れが乱され突起成長が激しくなりアノードとの間でショートを起こしやすい。このため液速度を十分に上げた条件でも電流密度を上げて長時間にわたり安定して厚い板状銅を電着させることは困難である。

この場合でも最初に電着した緻密な銅の層と下地のチタンカソードとの密着性がよいため、電着銅はカソード母板とともに電槽から容易に取り出すことができる。

したがって電着銅のハンドリング性改善を目的とする場合、電着銅の表面にある程度凹凸があっても前述の突起成長を抑制できる条件においては、銅を母板につけたまま扱うことで、電槽からの取り出し、洗浄作業を容易に行うことができる。洗浄の後、電着銅を母板から剥離して回収する。回収した電着銅は、鑄造して外販製品の形とすることができる。30

【0014】

以上に述べたように、本発明により、ハロゲン系銅電解液から、一価電解による電力節減の利点を生かしながら、緻密で洗浄の容易な、粉体に比べてハンドリング性に優れた板状の電着銅を製造できる。

【実施例】

【0015】

(実施例1)

本発明における、液流速と緻密・密着するカソード電流密度の関係を調べた装置の構造を図2に示す。この装置では、隔膜は使わず、アノードには銅板を用いて銅を溶解させ、カソードと接触する液の組成変化を防いだ。この試験では銅濃度維持のための液補給は省いた。40

表1に組成を示した、ハロゲン系銅電解液(ハロゲン化アルカリの濃度5mol/L、液調製後に金属銅片を加えて空気を絶って60℃で加熱攪拌して液中の二価銅をあらかじめ還元した後、pH=1に調節)を、断面が幅10mm×5mm、または幅20mm×10mmの長方形となった流路に流しながら電気を流しチタン板カソード(有効面寸法10または20×100mm)上に銅を電着させた。

【0016】

【表 1】

	実施例液組成	
	電解液	電解給液
NaCl	280g/L	280g/L
NaBr	28g/L	28g/L
CuCl	39g/L	117g/L
	(Cu25g/L)	(Cu75g/L)

【 0 0 1 7 】

流速0.5～6m/秒でカソライトを流しながら電流密度や通電時間を変えて電解した。得られた電着銅の外観の一例を図3に示す。電着銅はいずれもチタンカソードに密着して板状に析出した。電着銅はいずれももろく、曲げると容易に破断する他、カソードから剥がす場合にも割れやすいが、緻密かつ凹凸の少ない電着をする長時間通電が可能な条件では、一枚の板として剥離可能であった。

10

電流密度が高くなると表面の凹凸が増加しコブや突起が成長しやすくなる。流速が大きいほどコブが成長し始める電流密度は増加する。流速2.5m/秒では2000A/m²で凹凸が目立ち始める。流速6m/秒では凹凸成長は抑制されるが3000A/m²を超えるとコブや突起が多発する。逆に流速が0.5m/秒まで低下すると1000

A/m²でも部分的な突起成長を抑えるのは困難となった。実用上は、電着銅にある程度凹凸が生じて、電着銅自体はカソード母板に密着しているのカソードとともに取り出し洗浄を行ううえでは支障はないが、突起成長しやすい条件では装置内でのショート発生のため電解はできなくなる。

20

実施例1における電着状態と電解条件の関係を図4に示す。

(実施例2)

【 0 0 1 8 】

実施例1と同様にしてカソライト流速を2.7m/秒として電解して、緻密かつ平滑な電着の可能な、電流密度1000A/m²で電解したところ、図5に示すように、通電時間が長くなると共に次第に表面の凹凸が大きくなり、コブ状の突起が成長した。こうしたコブが成長するとこの部分に電流が集中して突起が成長しショートを起こしやすいため通電時間が制約される。

(比較例)

30

【 0 0 1 9 】

前記の実施例1および2と同一組成の液を用い、図6に示した構造の耐酸濾布の隔膜をつけた電解槽に入れ57～60℃で保温した。この電解槽のカソード室にチタン板カソード(有効面100mm角)を、アノード室に不溶性アノード(チタン板にイリジウム化合物を焼付け塗布したもの、有効面100mm角)を入れた。

カソード側の液はポンプなどによる強制流動はさせずに、カソード室に銅濃度75g/Lの液を補給しながら槽内の液混合を促すためにカソード下側からアルゴンガスを吹き込んで常時攪拌しながら1.5A(電流密度150A/m²)の電流を流し24時間の電解採取を行った。

電流密度が低いにも関わらず、電着銅は図7に示すように全面に突起状の凹凸が生じた。電着銅の洗浄性は悪く、カソード母板への密着性も弱くカソード引上げ時に容易に砕け剥がれ落ちるため、電解槽からの取り出し作業性は劣っていた。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図1】本発明の銅電解採取方法

【図2】実施例における銅電解採取方法

【図3】実施例1における銅電着状態(実施例における銅電着状態(液線速度0.5-6m/秒))

【図4】実施例1における銅電着状態と電解条件の関係

【図5】実施例2における通電時間に伴う銅電着状態の変化

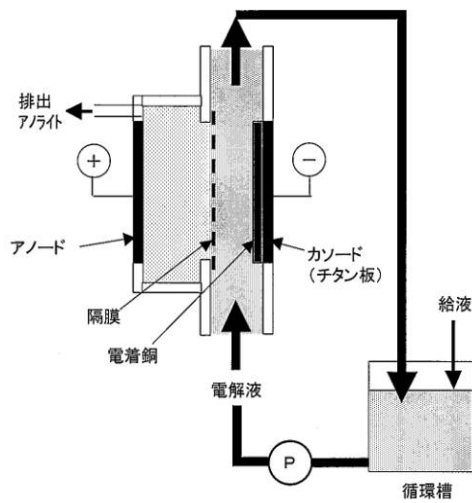
【図6】比較例における銅電解採取方法

【図7】比較例における液静止状態での銅電着状態 (比較例における液静止条件での

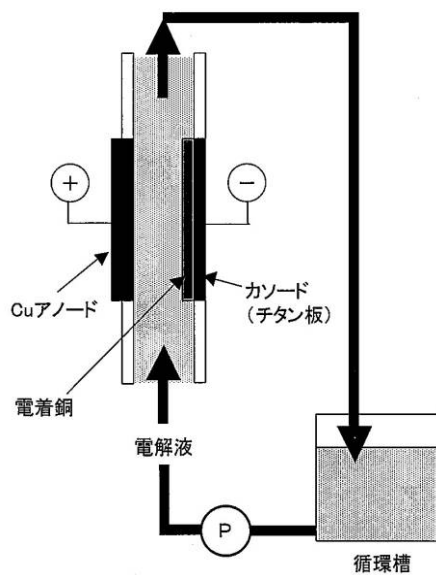
50

銅電着状態 ($150\text{A}/\text{m}^2 \times 24\text{h}$)

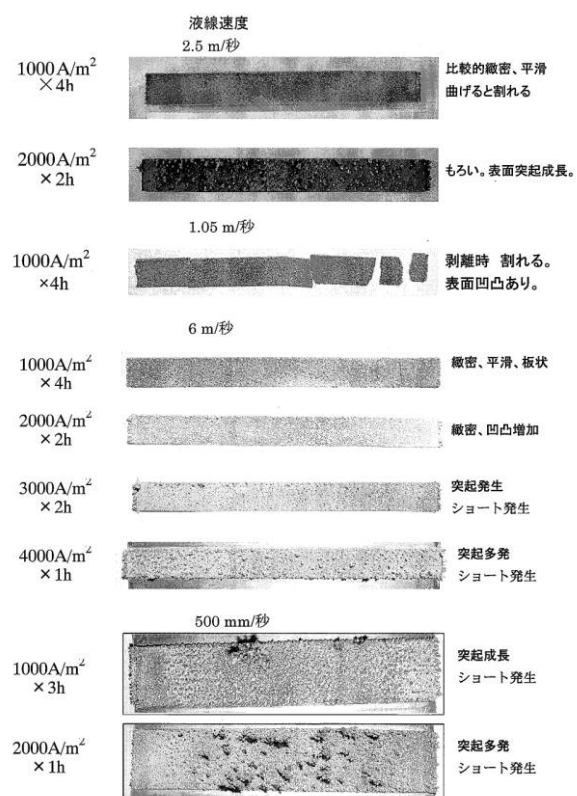
【図 1】



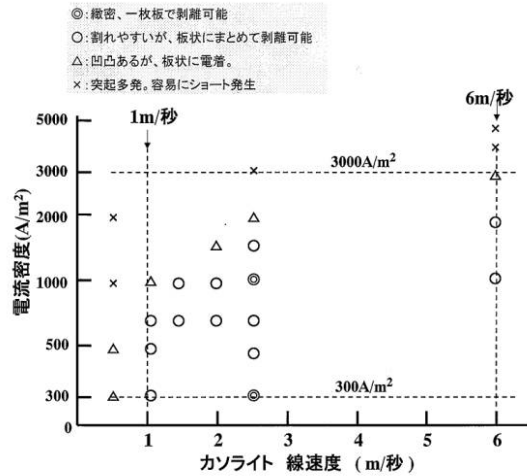
【図 2】



【図 3】

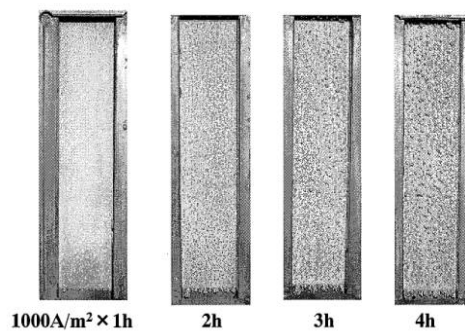


【図 4】

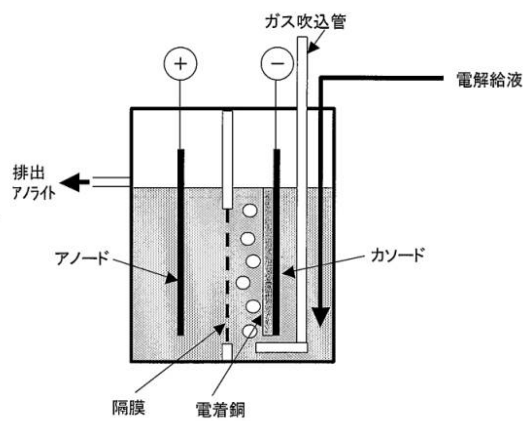


【図 5】

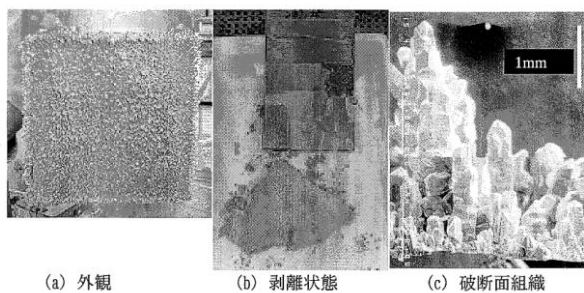
電解時間に伴う銅電着状態の変化 (液流速 2.7m/秒, 電流密度 $1000A/m^2$)



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 5 C 1 / 0 0 - 7 / 0 8