

© 1985 ISIJ

電解製錬の最近の進歩

山内 睦文*・坂尾 弘*・増子 昇*²

Recent Developments in Electrometallurgy

Chikabumi YAMAUCHI, Hiroshi SAKAO and Noboru MASUKO

1. 緒 言

非鉄製錬では対象となる資源の態様に合わせて製錬方式を組み立てるために、同一金属の製造に対しても原理的に異なる方法が用いられることが多い。ここでは金属製造の主要なプロセスの一つである工業電解を取り上げて最近の動向を紹介する。

貯蔵ができないという欠点のために、化学工業原料としての電気エネルギーの位置づけは世界各国においてそれぞれ事情が異なり、地域性に大きく依存する。ある地域では電解法の採用が最もエネルギーコスト的に有利であるのに対し、ある地域では電解法が生産コスト上成立し得なくなる。特にアルミニウムのように酸素との親和力が大きいために電気エネルギー以外では製錬し得ない金属の生産は、産業用電力価格が比較にならないほど高いわが国では、産業として成り立たなくなる。鉄鋼製錬分野でいえば、直接還元-電気炉製鋼方式の製錬やフェロアロイの電熱製錬が可能な地域が工業電解にとつても良い立地である。

しかし、一方で化学工業原料としての電気エネルギーは (i) エクセルギー 100%, (ii) エネルギー原料に由来する製品汚染がない, (iii) 輸送, 制御が容易, (iv) 小型オンサイト技術に適する, などのほかにかえがたい利点をもっている。工業電解法は原料製造以外でもすでに鉄鋼業にも大幅に取り入れられている。合金めつきラインのような材料加工技術や電解脱色, 電解浮上法, 重金属回収などのような環境化学技術, 燃料電池にみられるようなエネルギーの変換貯蔵などのさまざまな分野に利用されている。

本稿では、このような工業電解法を特に非鉄金属製錬への応用に的を絞って紹介する。まず始めに電解法の特徴について一般的な紹介を行い、次いで電解製錬における省電力技術の現状をアルミニウム溶融塩電解および亜鉛の水溶液電解を例にとつて述べる。さらに希少金属製

錬分野における最近の動向を述べる。

2. 金属電解製錬技術

2.1 電解浴

電解反応装置(電解槽)は電解浴, アノード, カソード, 隔膜の四つの基本要素から成り立っている。

電解浴は原料となる化学物質をイオンの状態で保有し, 反応界面である電極表面に補給する。金属電解の媒体としては水溶液, 有機溶媒, 溶融塩のような液体の電解質が使われる。特別な例として, 固体電解質(ベータ・アルミナを用いた金属ナトリウム電解)を用いる場合もあるが, この場合には反応によつて消費もしくは生成する物質は流体(液体もしくは気体)でなければならない。

金属の電解析出に使われる電解浴としては金が塩化物水溶液, 銀が硝酸塩水溶液, 銅および亜鉛が硫酸塩水溶液, 鉛が珪ふつ化物水溶液, アルミニウムがふつ化物溶融塩, マグネシウムが塩化物溶融塩のようにそれぞれ金属の個性に応じた合目的選択がなされる。これらの選択に当たつては次のような因子を総合してかつ経済的であることが考慮される。(i) 目的金属塩とそれに共役な酸またはアルカリを多量に溶解できる, (ii) 電気伝導度が大きい, (iii) 析出物の表面性状がよい, (iv) 不純物の共析出を抑制できる, (v) 原料溶解や不純物除去などの浴管理が容易である, (vi) 反応装置, 配管, 電極支持などに適切な材料がある, などである。

水溶液電解では一般に厚みが 10 μm 程度以下の析出は特別な添加剤なしに可能であるが, 素材生産のように 1 mm を越える場合には析出応力緩和, 樹枝状析出防止, 表面平滑化などの目的で添加剤が必要となる。溶融塩電解では目的金属の融点以下での固相析出は工業的には行われていないので, 上記の目的のための添加剤は使用されない。

昭和 59 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1984) (依頼解説)

* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*² 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

2.2 アノード

金属の電解精製[†]におけるアノードは不純物を含む目的金属である。生成するカソード金属の純度を保証するためには電解浴中の不純物濃度を許容限界値以下にしなければならない。一般に電流密度を上げるとこの限界値は下がる。電解法で超高純度金属をつくるためには電解浴を徹底して高純度にしなければならない。アノードをあらかじめ処理することで電解中の電解浴精製の負担を軽くするか、不純物分離をすべて電解浴処理で行うかは場合による。

金属の電解採取[†]にあつては、一般に電解浴に精製された金属塩を供給し、非消耗性アノードを使つて電解を行う。アルミニウムの場合には、電解採取であつても、当量的に消耗する炭素アノードであり、カソード析出物を高純度(99.9%以上)に保つには炭素アノードの純度管理が不可欠となる。水溶液中で使われる非消耗性のアノードの材質および使用条件を表1に示した。非消耗性アノードとして要求される一般的性質は次のようになる。(i) 導電性: 電極自体の抵抗率が小さいことが必要であるが、チタンのように抵抗率の高いものでは集電部の構造に工夫が必要になる。(ii) 低過電圧: 目的とする反応に対する触媒活性が高く、反応過電圧が低いこと。(iii) 選択性: 熱力学的に可能性をもつ副反応に対して過電圧が高いこと。(iv) 耐食性: 反応条件下での消耗速度が低く、溶解生成物や剥離皮膜による系の汚染がないこと。(v) 加工性: 物質移動抵抗を減少させるような形状加工が容易であること。(vi) 構造強度: 電極自体の抗析力、抗張力など強度が大であること、電極重量当たりの反応面積が大きくとれるものが望ましい。(vii) 経済性: 初期価格および再生価格が安価で資源的にも安定していること。

近年、水溶液電解採取の非消耗性アノードとして、貴金属および貴金属複合酸化物被覆チタン電極の開発研究が活発に進められている。例えば、銅電解採取での Pt・30 Ir 被覆チタンアノード¹⁾、ニッケル電解採取における空気中で熱処理した Ru・4% Ir 被覆チタンアノード²⁾などである。後者の場合には、チタン基体の酸化を防止し、Ru・4% Ir 合金の基体への密着性を改善するために、チタン基体と Ru・4% Ir 合金の間に Pd, Ir, Pt などの中間層を置き、さらに電解初期における Ru のアノード溶解を防止するために表面に RuO₂ を被覆した RuO₂ | Ru・4% Ir | Pd, Ir, Pt | Ti のような多層被覆チタンアノードが提案されている³⁾。さらに耐食性と電極触媒能の優れた電極として RuIr_{0.5}Ta_{0.5}O_x などの提案もあり⁴⁾、TiO₂ をドーブした RuO₂ 被覆チ

表 1 非消耗電極の実用例

材 質	アノード/カソード	電 解 プ ロ セ ス	
鉛	+	-	硫酸溶液の電解
	+	+	有機化合物
鉄	+	+	水電解(アルカリ浴)
	+	+	アルカリ溶液中の有機化合物
	-	+	食塩電解カソード
	-	+	塩素酸塩、過塩素酸塩、ペルオキソ塩
	-	+	熔融塩電解(Na, Li, Be, Ca)
鉄-シリコン合金	+	-	電気防食用アノード
黒鉛	+	-	食塩電解
	+	+	次亜塩素酸塩の生成
	+	-	塩素酸塩製造
	+	+	熔融塩電解(Na, Li, Be, Ca)
	+	-	有機化合物
マグネタイト	+	-	電気防食用アノード
	+	-	塩素酸塩製造
	+	-	水処理用アノード
フェライト (Mo・Fe ₂ O ₃)	+	+	電気透析, 水処理
	+	-	硝酸銅浴の脱銅電解
	+	-	珪ふつ化物浴, 珪ふつ化物浴アノード
ニッケル	+	-	水電解
	+	+	Fe(III)シアンアミド, 過マンガン酸塩
	+	+	有機化合物
	+	+	熔融塩電解(Na)
白金	+	-	塩素酸塩, 過塩素酸塩, ペルオキソ塩
	+	-	過硫酸アンモニウム
	+	+	塩化物イオン含有液中の有機化合物
水銀	-	+	食塩電解
	-	+	有機化合物
アルミニウム	-	+	亜鉛電解用カソード
チタン	+	-	二酸化マンガン電解
	-	+	銅の種板電解
チタン/RuO ₂ ・TiO ₂	+	-	食塩電解
	+	-	次亜塩素酸塩生成
	+	-	塩素酸塩製造
	+	-	金属採取電解
	+	-	電気防食
チタン/PdO	+	-	食塩電解
	+	-	海水電解
タンタル/白金	+	-	過塩素酸塩製造
	+	-	次亜塩素酸塩生成
	+	+	電気透析
チタン/白金	+	-	電気めつき, 電気防食
	+	+	有機化合物
チタン/PbO ₂	+	-	有機化合物
	+	-	過よう素酸, よう素酸
PbO ₂	+	-	白金の代用

注) +工業的使用例があることを示す

ンアノード(DSA[®])はコバルト電解採取においてスウェーデンですでに工業的にも使用されている⁵⁾。わが国でも DSA[®] はニッケル・コバルト電解採取に応用されている³⁾。

2.3 カソード

金属電解でのカソードは一般に高純度を要求される製

[†] 電解精製とはアノードに粗金属を使用しアノード主反応が目的金属の溶解反応である場合の電解プロセスをいい(銅電解など)、不溶性アノードを使つて目的金属の溶解反応以外のアノード反応が起こる場合は電解採取(亜鉛電解など)と呼ばれる

品であるから材料そのものの選択の自由度は少ない。カソードの開発は、主として、電解槽単位体積当たりの生産性の向上を目ざして、カソード表面への物質移動を促進させる技術に向けられてきた。

板状カソードの場合には強制液循環法⁶⁾⁷⁾、機械攪拌法⁸⁾、非電導粒子流動法⁹⁾、ガス攪拌法¹⁰⁾¹¹⁾、超音波法¹²⁾などがある。

電解精製あるいは電解採取を対象にして、粉末状カソードを用いて物質移動の促進をはかると同時に電解槽を三次元反応容器に近づけようとする試みに流動層カソードと振動層カソードがある。この考え方はもちろんアノードにもそのままあてはまる。流動層カソードとは電解浴流により流動化された粒子層カソードで、個々の粒子表面でカソード反応が起こる。ヒープリーチングやインプレースリーチングを想定した希薄溶液、浸出後溶媒抽出による濃縮を想定した濃厚溶液を対象にして銅^{13)~16)}、ニッケル¹⁷⁾¹⁸⁾、コバルト¹⁹⁾、亜鉛²⁰⁾²¹⁾、銀²²⁾などの電解採取について開発研究が進められている。これに対して振動層カソードとは電解槽全体に与えられた垂直振動と水平揺動により懸濁化された粒子層カソードで銅²³⁾、ニッケル²⁴⁾の電解精製と亜鉛²⁵⁾の電解採取について研究が進められている。

さらに、資源有効利用技術ならびに環境化学技術として、微量レベルまで主金属塩濃度を下げる目的で特殊形状の電極が使われる。それには次のようなものがある。

1) 円筒型カソード：カソードに回転運動を与えてカソードと電解浴の間に相対運動を起こす (Eco-Cell²⁶⁾ など)。ピスコース生糸工場からの亜鉛の回収²⁷⁾や金属酸洗水からの銅や亜鉛の回収に用いられる。

2) 円板型カソード：カソードを水平あるいは垂直回転軸のまわりに回転させる。カドミウム²⁸⁾や銀²⁹⁾の回収に用いられている。

3) 帯状カソード：エンドレスバンド状カソードの一部を電解浴中に浸漬し、強制移動させる。腐食液からの脱銅³⁰⁾などに用いられる。

4) 大表面積を有するカソード：合成繊維布をはさんでカソード箔とアノード箔をコイル状に巻きつける (Swiss Roll³¹⁾)。希薄溶液からの銅の回収に用いられる。

5) 粒子カソード

i) 固定粒子層カソード：粒子間に相対運動が生じない程度に充填粒子層に電解浴を流す³²⁾。固定層に金属繊維を用いる場合もある³³⁾。金属塩の濃縮手段として利用されることが多い。

ii) 運動粒子層カソード

- ①流動粒子層カソード：前述。
- ②振動粒子層カソード：前述。
- ③機械攪拌粒子層カソード：カソード粒子層を攪拌機で機械的に攪拌する³⁴⁾。

④回転釣鐘型電解槽に装入された粒子層カソード：斜めに置かれた円筒容器に電導粒子を充填し、斜軸を回転軸にして円筒容器を回転し、粒子に運動を与える³⁵⁾。

⑤バレル型電解槽に装入された粒子層カソード：④の円筒容器の代わりに孔あきバレル容器を使用し、水平軸のまわりに回転させる³⁶⁾。

このほかにも、これらのカソードをベースにして改良された数多くの特殊カソードが報告されているが、これについては文献³⁷⁾を参照されたい。

2.4 隔 膜

電解槽の第4の要素である隔膜は電解精製において不純物を含むアノライトを分離したり、塩素などのアノードガスを分離するために使われている。このような隔膜は液の混合を機械的に防止するろ布隔膜であるが、今後はイオン交換膜のような機能性膜の利用が一つの課題となる。すでに動燃事業団では、ウラニル塩のウラナス塩への電解還元を行うのにアノードをカチオン交換膜で仕切つて、プロトン供給を目的とするアノード電極系として分離して使用する技術が実用されている³⁸⁾。

2.5 実用例

わが国における水溶液電解採取による純金属生産の現状を表2に示した。亜鉛は世界的にみても乾式製錬法と電解法とが競合しており、わが国では総生産量約70万tのうち約40万tが電解採取されている。世界的にみると今後の新規製錬工場建設はほとんど電解法となりつつある。わが国では電力原単位の低下が最大の技術的関心事となつている。カドミウムはコットレルダストおよび電解清浄工程残渣などを原料として湿式法で処理されるが、最終還元工程では亜鉛末による還元と電解法とが競合する。

電解採取によるニッケル生産は新しいニッケル・コバルト原料に対する最適技術として近年わが国において初めて工業的成功をみたものである³⁹⁾⁴⁰⁾。この表の残り2万tは電解精製で製造されている。コバルト電解採取は新原料になつて本格的に行われるようになり、ニッケルとコバルトの分離には溶媒抽出法が実用化されている。住友金属鉱山の方式は塩化物電解浴³⁹⁾、日本鉱業の方式

表2 わが国における金属電解採取 (水溶液) 工業の現状

金 属	年間生産高/ 10^3 ty^{-1}		
	総生産高	内電解採取法	電解採取設備能力/ 10^3 ty^{-1}
亜 鉛	700	400	600
カドミウム	2.4	1	2.5
ニッケル	25	5	6
コバルト	2.5	2.5	3
マンガン	4.5	4.5	9.6
ク ロ ム	3	3	3

注) 1980年を参考にした概数で示す

は硫酸塩電解浴⁴⁰⁾を利用する。前者はアノードとしてソーダ工業で開発された塩素発生用寸法安定電極 DSA[®] を利用しており、後者では硫酸塩のままニッケルとコバルトの分離が可能な有機ホスホン酸試薬を開発したことがキーポイントとなっている。金属マンガンは 1970 年頃をピークとして需要が減退してきているが、純金属製造法としては電解法が唯一である。クロムは電解法が純度の点で優れているが、世界市場ではテルミット法による商品が競合する。

これら表 2 にあげた金属のほかにわが国では現在テルル、タリウム、ガリウムなどが水溶液電解採取されている。ガリウムは融点が 30°C であるので水溶液電解でも液体カソードとして製造される。歴史的には銅、アンチモン、インジウムなどに対しても電解採取法が応用されたことがある。小規模原料からの金属還元には今後共応用可能性の大きな方法である。

水溶液電解精製は銅、鉛、銀、金、ビスマス、ニッケル、インジウム、タリウム、鉄などに利用されている。

熔融塩電解はふつ化物浴からの電解採取にアルミニウム、ミッシュメタル、塩化物浴からの電解採取にマグネシウム、カルシウム、リチウム、塩化物浴による電解精製にはアルミニウムなどの例がある。現在アルミニウムを 4-nine 以上の純度にするには三層電解法と呼ばれる電解精製技術にたよらざるを得ない。これは熔融純アルミニウムよりも密度の大きな電解浴を用いて熔融したカソードを上部に浮かすのが特徴である。アノードとカソードの電極間距離を大きくとるため精製であるにもかかわらず Hall-Héroult 法よりも大量の電力を必要とする。

3. 電解技術の省エネルギー化

3.1 電解電力の解析

電解プロセスの技術内容は個別分野で異なる点が多々あるので、一般論として述べることは難しいが、省電力対策の考え方には共通した解析が可能である⁴¹⁾。

物質生産量あたりの電力消費量 W [kWh/t] は (1) 式で表される。

$$W = \frac{Q_0 V_i}{\bar{\epsilon}_F} \dots\dots\dots (1)$$

Q_0 は物質 1t 当たりを生産するのに必要な理論電気量 [kAh/t] で、理論電気量原単位と呼ばれる。 $\bar{\epsilon}_F$ は平均カソード電流効率、 V_i は電解槽電圧 [V] である。 Q_0 は目的とする反応式で定まる量であるから、現行法を踏襲する限り、 W を考察するに当たっては V_i と $\bar{\epsilon}_F$ が問題になる。

図 1 に金属の電解システム (隔膜が使用される場合もあるが、煩雑さを避けるため除外してある) の抵抗構成を示す。このシステムに電流が流れる時の電解槽電圧 V_i と電流 I の関係は次のように表される。

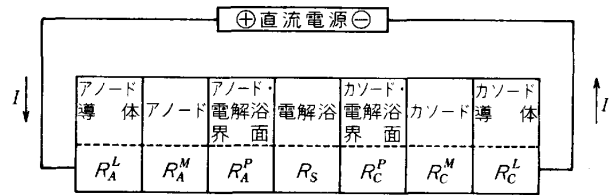


図 1 電解システムの抵抗構成

$$V_i = (E_A)_{eq} - (E_C)_{eq} + (R_A^P + R_C^P) \cdot I + (R_A^L + R_C^L) \cdot I + (R_A^M + R_C^M) \cdot I + R^S \cdot I = |V_r| + (R^P + R^L + R^M + R^S) \cdot I \dots\dots\dots (2)$$

$(E_A)_{eq}$ と $(E_C)_{eq}$ はそれぞれアノードとカソードの平衡電位で、その差は電解反応の理論分解電圧 $|V_r|$ に等しい。 R^P は分極抵抗、 R^L は直流電源からアノード端子およびカソード端子に接続されている導体の全抵抗 (導体間および導体と各端子間の接触抵抗も含む)、 R^M は電極内部の等価抵抗、 R^S は電解浴の等価抵抗で、下付添字の A と C はそれぞれアノードとカソードを意味する。(2)式において R^L 、 R^M 、 R^S は本質的には線型抵抗であり、非線型抵抗は R^P のみである。

ところで、工業電解槽の操業電流密度は定格電流密度を中心にして -50%~+20% 程度の範囲にあり、定格電流密度は電解槽設計で定まる限界電流密度より十分小さな値に設定される。このような操業電流密度の範囲では、 V_i と I あるいは電流密度 i ($i=I/S$, S [cm²]: 電極の有効表面積) の関係は次のような一次式となることが実測されている。

$$V_i = \alpha + \beta' I = \alpha + \beta i \dots\dots\dots (3)$$

したがって、(2)式中の R^P を一次近似して(3)式と比較すれば、 α と β の内容が具体的に明らかになる。 R^P の一次近似法については文献⁴¹⁾を参照されたい。得られた結果は次のように表される。

$$V_i = \alpha + (\beta_A + \beta_C + \beta_{ohm} + \beta_{sol}) \cdot i \dots\dots\dots (4)$$

$$\beta = \beta_A + \beta_C + \beta_{ohm} + \beta_{sol} \dots\dots\dots (5)$$

この関係を図 2 に模式的に示した。 α は理論分解電圧 $|V_r|$ と R^P に依存する直線分極近似の時に現れる定数項との和である。 β_A と β_C は分極抵抗に関する比抵抗で、 $\beta_{ohm} = (R^L + R^M) \cdot S$ 、 $\beta_{sol} = R^S \cdot S$ である。

表 3 にアルミニウムと銅および亜鉛の工業電解プロセスの特性値を示した。電解精製はアノードに粗金属を使用し、アノード反応が目的金属の溶解反応である場合の電解プロセスであるから、理論分解電圧は事実上零である。目的金属の溶解反応以外のアノード反応を利用する電解採取の場合は $|V_r|$ は大きな値となる。電極反応の分極抵抗に依存する $\beta_A + \beta_C$ の値は通常全体の 2 割にも満たず、導体、電極、溶液のオーム抵抗に関連する $\beta_{ohm} + \beta_{sol}$ が 8 割以上の大きな値を占めている。

電流効率の低下は主として次の五つの原因で起こる。
(i) 副反応の同時進行: 水溶液電解のアノードでの水

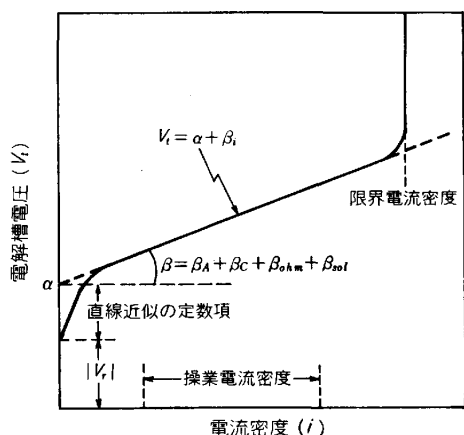


図2 工業電解槽における電解槽電圧 (V_t) と電流密度 (i) の関係

表3 金属工業電解槽のエネルギー特性

プロセス 特性値	アルミニウム 電解採取	銅 電解精製	亜鉛 電解採取
α [V]	1.6	0	2.7
$\alpha' = \alpha - V_r $ [V]	0.43	0	0.7
β [$\Omega \text{ cm}^2$]	3.7	12	17
$\beta_A + \beta_C$ [$\Omega \text{ cm}^2$]	0.2	2	2
$\beta_{sol} + \beta_{ohm}$ [$\Omega \text{ cm}^2$]	3.5	10	15
電解槽電圧 [V]	4.2	0.3	3.5
電力原単位 [kWh/t]	14000	269	3190

素発生など、(ii) 電解電流による短絡：電解浴中に、例えば、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ が存在すると、アノードで一部 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ が進行し、カソードで一部 $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ が進行して一種の短絡が起きる、(iii) 非電解的な副反応：カソードで析出した金属が再び電解浴に溶解し酸化されるような現象やカソードで析出した金属樹枝状晶の一部崩落など、(iv) 電極間の直接短絡：樹枝状晶の析出や極板の曲がりなどによる、(v) 電極以外の場所からの電流の流入・流出：電解槽から大地への漏洩や環流する電解浴を通しての漏洩など。

(1)式と(3)式から明らかなように、電力原単位 W は電流密度 i に依存する値である。したがって、電解プロセスにおける省電力の技術水準を W で評価することはできない。 i に無関係な α と β および電流効率 $\bar{\epsilon}_F$ が省電力の技術水準を評価するパラメータとなる。

3.2 アルミニウム溶融塩電解採取

アルミニウム電解で用いられるふつ化物浴は浸食性が著しいので、電解炉は内熱方式をとり、内部から外部へ熱を放散させて凝固浴(凝固した電解浴の層)をつくり、炉の側壁内面を保護している。

熱損失の全くない理想的な内熱式の電解炉であつても温度の低下を引き起こすことなく、電解を継続するためには、電解反応に伴う吸熱に必要な熱エネルギーを電気エネルギーの形で補う必要がある。したがって、この場合の反応物質の昇温ならびに反応に伴うエンタルピーの増加分が内熱式電解炉の理論電力原単位 W_H^0 [kWh/t]

(必要最小限の電気エネルギー)に相当する。しかし、現実の Hall-Héroult 電解炉では内部から外部へ向けての熱放散による熱損失 W_{loss} [kWh/t] があるので、実際の電解に必要な電気エネルギー W_{out} [kWh/t] は

$$W_{out} = W_H^0 + W_{loss} \dots \dots \dots (6)$$

で表される。

一方、電解炉へ供給される電気エネルギー W_{in} [kWh/t] は(4)式を(1)式に代入することによつて得られる。

$$W_{in} = \{ |V_r| + \alpha + (\beta_A + \beta_C + \beta_{ohm} + \beta_{sol}) \cdot i \} \frac{Q_0}{\bar{\epsilon}_F} \dots \dots \dots (7)$$

電解操業の定常状態では $W_{in} = W_{out}$ が成り立っている。

入力電気エネルギー W_{in} を節約する方策の一つは、(7)式から明らかなように電流密度 i を小さくすることである。しかし、炉が小型で比表面積が大きく、その結果として W_{loss} も大きい場合には、内熱式電解炉の宿命として、この大きな W_{loss} に見合う電気エネルギーを供給してやらねばならない。このことは、必要悪として、電流密度をむしろ大きくせねばならないことを意味し、省電力対策に逆行する結果を招く。したがって、省電力の技術が W_{out} の技術限界で支配されていた時代には、電解炉の大型化が省電力対策に最も有効であつた。図3に電解炉の大型化の歴史⁴²⁾を示す。炉の電気容量は年と共にほぼ指数関数的に増大しており、1940年代までが W_{out} により支配された時代といえよう。その後さらに炉の大型化が進んで W_{loss} が低下し、 W_{out} が十分小さくなつた結果省電力対策として W_{in} を引き下げる必要が生じてきた。(7)式において $|V_r|$ と Q_0 は熱力学的に決まる定数であり、省電力対策の対象にはならない。したがって、 W_{in} を引き下げるため

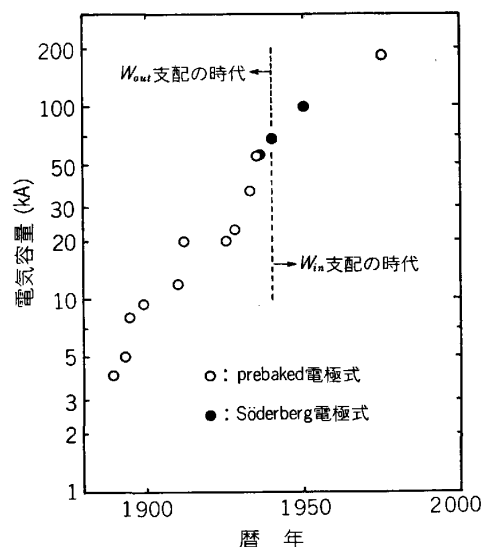


図3 電気容量の推移

には、 α , $\beta = \beta_A + \beta_C + \beta_{ohm} + \beta_{sol}$ と i を小さくし、 $\bar{\epsilon}_F$ を大きくするということになる。省電力技術が W_{in} の技術限界で支配されるようになってようやく α , β , i , $\bar{\epsilon}_F$ を対象とした省電力対策が注目を集め、電解の省電力技術に本腰が入れられるようになってきた。これについてそう拍車をかけたのが第1次オイルショック以降の電気エネルギー代の高騰である。そこで、以下に上記四つのパラメータを対象にした省電力技術の進歩を展望する。

3.2.1 β と $\bar{\epsilon}_F$ を対象にした技術開発

1) 電極間距離の短縮

前述したように、 β の8割以上を $\beta_{sol} + \beta_{ohm}$ が占め、この両者のうちでは β_{sol} が5割以上を占める。 β_{sol} の値を小さくするための最良の方策は電極間距離の短縮である。1 mm の短縮で 0.03~0.035 V の炉電圧の低下をもたらす、年産 10 万 t の工場では約 2 億円分の電力費の節約につながる。したがって、電極間距離の短縮は省電力の重要なポイントになる。しかし、電極間距離の短縮には電磁力による溶融アルミニウムの隆起流動・振動や電流効率との兼ね合いで限界があるため、この限界をどこまで克服できるかが技術開発の課題である。

電流効率を低下させる原因の一つに、電解浴中に金属霧として溶解したアルミニウムの副生ガス（主として CO_2 ）による再酸化反応 ($2Al + 3CO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 3CO$) がある。この問題も上記溶融アルミニウムの流動・振動やアノードで発生した副生ガスによる電解浴と界面の攪乱に密接な関係がある⁴³⁾。電極間距離と電流効率の関係の一例を図4に示す⁴⁴⁾。電極間距離が 40 mm 以下になると電流効率が急激に低下しており、この点からも電極間距離をむやみに短縮できないことがわかる。

2) 電解浴の組成

浴の電導度を増大させることを目的としてリチウム化合物などを添加する提案もみられるが^{45)~48)}、炉電圧に

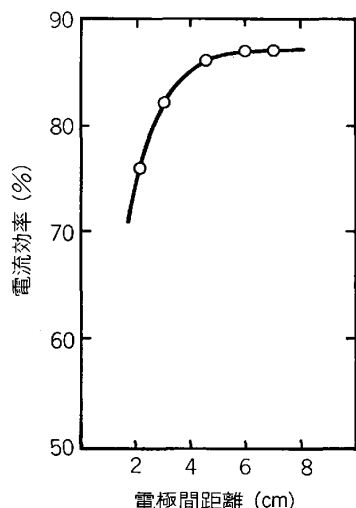


図4 電極間距離と電流効率の関係⁵²⁾

最も影響する因子は浴中のアルミナ濃度である。アルミナ濃度が低下し過ぎると陽極効果を引き起こし、通常 4 V 程度の炉電圧が 30 V 程度にまで上昇する。スラリー形成や陽極効果に関連して浴中アルミナ濃度の制御は重要な技術である。

3) β_{ohm} の低下

このためには、電極と、電極に電気を導く電子導体の開発およびそれらの間の接触抵抗を減少させるための技術開発が必要である。電極面積、電極トラブル、アルミナの投入、接触抵抗、環境保全などの面から、最近ではほとんど prebaked 電極式が採用されるようになってきている。

3.2.2 i と α を対象にした技術開発

与えられた電解炉の特性である α , β , $\bar{\epsilon}_F$ の値を変化させない範囲で電流密度 i を小さくすると、(7)式から明らかなように W_{in} が減少するので、省電力につながる。しかし、一定の生産速度の下で電流密度を小さくすることは電極面積を大きくすることにつながり、電解炉の大型化や建屋面積の拡大を余儀なくし、固定費の増大を招く。したがって、電流密度の一次関数として増大する電解電力費と電流密度に比例して減少する固定費の和を極小にするような最経済電流密度 i_{opt} が存在することになる。この問題は著者の一人によつて解析されており、 $i_{opt} = \sqrt{X/\beta Y}$ (X : 建設費を電極面積当たりで表した単価と金利・償却年限の積、 Y : 電解電力費の単価) の関係が誘導されている⁴¹⁾。工業電解で電流密度を低下させる場合には、この値が目標値となる。

α の値を切り下げるためには、現行法では、上述したように反応性のよい炭素材の開発が重要となる。

消耗性の炭素電極のかわりに非消耗性の寸法安定電極を使うと、 α の増加は避けられないが β_{ohm} の削減と電極間距離の短縮が可能となり、結果として V_t を切り下げる可能性がある。K. HORINOUCI ら⁴⁹⁾ はアノードに遷移金属のフェライト系酸化物電極、カソードに TiB_2 電極を用いると、電力原単位が現行法に比べて若干低下することを試算している。

現行 Hall-Héroult 法によるアルミニウム電解の電力原単位は 13000~14000 [kWh/t·Al] であるが、1976 年に電気化学協会に設けられたアルミニウム新製錬技術委員会の報告によると、現行法の技術の延長では 12300 [kWh/t·Al] を切ることは不可能になっている⁵⁰⁾。

3.3 亜鉛水溶液電解採取

著者の一人は亜鉛電解製錬での省エネルギーのための指針を立ててそれぞれの対策の効果を予測したが⁴¹⁾、その後の各社の具体的対応もこの線に沿って行われた。列挙すると次のとおりである。

- i) 電解液温度の上昇: α と β_{sol} の低下。
- ii) 酸濃度の増加: β_{sol} の低下。
- iii) マグネシウム濃度の低下: β_{sol} の低下。

- iv) 電極間距離の短縮： β_{sol} の低下。
- v) アノード整備周期の短縮（電解の進行に伴ってアノード表面に MnO_2 が析出して電極抵抗を増大させるので、周期的にスケールを除去する必要がある）： β_{ohm} の低下。
- vi) 浄液の改善（電解液中のコバルト濃度を下げる）： $\bar{\epsilon}_F$ の上昇。
- vii) 電流密度の減少：安価な深夜電力を最大限に利用するため、一槽当たりの極板枚数を増加させたり、カソードの有効浸漬面積を増加させる方策がとられている。これにより昼間操業の電流密度は低下することになる。

亜鉛電解の電力原単位は 3 100 [kWh/t·Zn] 程度であるが、現行技術の延長では 2 730 [kWh/t·Zn] を切ることはきわめて難しい。この壁を打ち破ろうと思えば、電解プロセスの三要素であるカソード、アノード、電解液の変更に挑戦しなければならない。

カソードは製品であるから、特殊電極の使用を除けば、変更は不可能である。アノードの変更には、酸素過電圧の小さな電極材あるいはアノード復極剤、の使用が考えられる。電解液を、例えば、塩化物溶液に変更すると、アノードでは塩素が発生する。ソーダ電解で開発された DSA[®] を用いれば塩素過電圧が低く、また溶液の電導度も大きいので、塩化物溶液の使用は α と β の減少に寄与する。硫化鋳を扱う非鉄製錬では、硫酸の需給バランスと環境問題で、常に硫黄の問題がつきまとう。この問題の進展次第で、塩酸浸出-電解採取という新しい型のプロセスが生まれる可能性がある。パイライトソンダーを塩化物溶液で浸出し、溶媒抽出後電解採取する方法は、すでにスペインで稼働している⁵¹⁾。

著者の一人は、アノードと電解液を変更した時の電力原単位を試算した⁵²⁾。その結果を表 4 に示す。アノード

復極剤として水素やメタノールを用いると、電力原単位が現行法の半分またはそれ以下になる。しかし、いずれの方法も表示したような問題を抱えている。これらの方法は、原単位の削減に伴う電力料金の節減がこれらの困難の解決のための費用より大になれば実用上の可能性がでる。

4. 電解製錬法の展望

電気化学製品の多くはそれぞれ固有の用途をもっており、産業社会に必須の製品として価格とは半ば独立に一定の生産量が必要とされる。今後も製品純度、省資源、省力、産業安全、環境保全の立場から物質製造法としての電解技術の重要さが増加するものと思われる。

既存電解法においては、省電力技術を中心に、プロセスの改善、開発が強力に推し進められるであろう。

希少金属に関して開発途上にある電解法の提案も枚挙にいとまがない。しかし熔融塩電解法のうち目的金属が融点以下で固相析出する電解法は工業的には応用不可能であろう。電解析出反応は高温では速い反応であり、析出物の形状は樹枝状になる。電解後の析出物と電解浴との分離、樹枝状生成物の取扱い損失などのために大量生産には向かないというのが理由で、熔融塩電解の工業的成功例はすべて液体金属の析出となつている。たとえばチタン⁵³⁾⁵⁴⁾、ジルコニウム⁵⁵⁾⁵⁶⁾、タングステン⁵⁷⁾などについて魅力的な電解基礎実験例はあつても恐らく工業的には多くの問題を抱える。この観点に立つて米国鋳山局では希土類金属を対象にして液体状態で金属を熔融塩電解採取する方法が研究された⁵⁸⁾⁵⁹⁾。その概略をまとめて表 5 に示す。いずれもふつ化物浴に原料としての酸化物を溶解し、金属の融点以上で電解が行われている。アノードにはグラファイト、カソードには Mo または W、

表 4 新しい亜鉛電解採取プロセスに関する考察

プロセス	物質収支	理論分解電圧 V _r [V]	α, β, V_t [V]	電力原単位 [kWh/t]	問題点
現行法	$ZnSO_4(aq) + H_2O$ $= Zn + H_2SO_4(aq) + \frac{1}{2} O_2(g)$	2.00	$\alpha: 2.67$ $\beta: 17.2$ $V_t: 3.41$	3 110 ($\bar{\epsilon}_F: 0.90$)	酸素過電圧
酸素過電圧の 小さいアノード	同上	2.00	$\alpha: 2.30$ $\beta: 15.8$ $V_t: 2.98$	2 700 ($\bar{\epsilon}_F: 0.90$)	電極が高価
塩化物溶液	$ZnCl_2(aq)$ $= Zn + Cl_2(g)$	2.20	$\alpha: 2.20$ $\beta: 14.0$ $V_t: 2.80$	2 500 ($\bar{\epsilon}_F: 0.92$)	電解液の調整 デンドライト生成
SO ₂ による アノード復極	$ZnSO_4(aq) + SO_2(aq) + 2 H_2O$ $= Zn + 2 H_2SO_4(aq)$	0.94	$\alpha: 1.30$ $\beta: 20.5$ $V_t: 2.18$	2 080 ($\bar{\epsilon}_F: 0.86$)	隔膜 槽構造
H ₂ による アノード復極	$ZnSO_4(aq) + H_2(g)$ $= Zn + H_2SO_4(aq)$	0.76	$\alpha: 0.80$ $\beta: 15.0$ $V_t: 1.45$	1 320 ($\bar{\epsilon}_F: 0.90$)	ガス電極 槽構造
CH ₃ OHによる アノード復極	$ZnSO_4(aq) + \frac{1}{3} CH_3OH(aq) + \frac{1}{3} H_2O$ $= Zn + \frac{1}{3} CO_2(g) + H_2SO_4(aq)$	0.81	$\alpha: 1.27$ $\beta: 18.2$ $V_t: 2.05$	1 870 ($\bar{\epsilon}_F: 0.90$)	触媒毒 アノード効率

表 5 溶融希土類金属の溶融塩電解採取

金 属	融点 (K)	電解温度 (K)	電 解 浴	電 極	溶 器	純 度	文 献
Ce	1071	1123	63 wt% CeF ₃	A: グラファイト C: Mo	グラファイト (炉床: Mo)	0.076% Mo 0.02% W	60
			16 " BaF ₂				
			21 " LiF Ce ₂ O ₃				
La	1193	1223 ~ 1273	48 wt% LaF ₃	A: グラファイト C: Mo	グラファイト (炉床: W)	0.12% C	61
			27 " BaF ₂				
			25 " LiF La ₂ O ₃				
Y	1799		YF ₃ Y ₂ O ₃ LiF			>0.08% C	
Gd	1585	<1973	GdF ₃	A: グラファイト C: W	グラファイト (炉床: 凝固浴)	>0.05% C	62
Dy	1682		LiF Gd ₂ O ₃				
			DyF ₃ Dy ₂ O ₃ LiF				
Nd	1289		NdF ₃ Nd ₂ O ₃ LiF	A: グラファイト C: W	グラファイト (炉床: 凝固浴)	99.9% 99.9%	63
Pr	1204	PrF ₃ Pr ₂ O ₃ LiF					
ミッシュメタル		1223	50 wt% RE F ₃ 20 " BaF ₂ 30 " LiF 前処理した bastnasite 精鉱		グラファイト (炉床: Mo)	0.56% Fe, 0.38% Mo 0.20% Si, 0.17% Al 0.15% C	64

A: アノード, C: カソード, RE: 希土類金属, 凝固浴: 凝固した電解浴

電解浴の支持容器にはグラファイト, 溶融金属のそれには Mo, W あるいは凝固電解浴が用いられている. しかし高温になると析出金属と電解浴との反応性が増して物質収率からみた電流効率が低下するので, Y, Gd, Dy のような高融点を有する金属の場合には, 低融点, 高蒸気圧を有する金属 (Pb, Zn, Al, Cd, Bi, Mg など) の液体カソードを用いて溶融状態で合金析出させる提案もなされている⁵⁹⁾⁶²⁾. シリコンについても液体状態で電解採取する方法が提案されており⁶³⁾, これらの方法は今後溶融塩電解法のとるべき道を示唆していると言えよう.

前述したニッケルとコバルトの採取における住友金属鉱山や日本鉱業の方式にみられるように, 溶媒抽出法と電解採取法の組み合わせが, とくに小規模原料からの金属還元の分野において, 応用範囲が広がるものと思われる. すでにモリブデン精鉱からのレニウムの回収について提案がなされている⁶⁴⁾. 米国鉱山局ではモリブデン精鉱の酸化浸出の研究を行っており⁶⁵⁾, この時に使用する酸化剤の次亜塩素酸ソーダはフローシートに組み込まれた食塩の無隔膜電解で供給されている.

隔膜については機能性膜の応用範囲が広がることが予想される. 前述した水溶液のイオン交換膜に対して溶融塩では固体電解質が使われる. ベータ・アルミナの Na を Ga や In で置きかえた固体電解質を Ga⁶⁶⁾ や In⁶⁷⁾

の電解精製に応用した結果が報告されている.

以上, 電解技術の現状, 電解製錬分野における既存技術の省エネルギー化の方策および将来に向けての種々の可能性の追求に関して解説を試みた. 今後もまだ多くの発展の余地が残されている分野であり, 多くの方々に興味をもつていただけると幸いである.

文 献

- 1) D. WENSLEY and T. H. WARREN: Metall. Trans. 10B (1979), p. 503
- 2) A. J. SCAPELLINO, Jr. and G. L. FISHER: J. Electrochem. Soc., 129 (1982), p. 515
- 3) A. J. SCAPELLINO, Jr. and G. L. FISHER: 同上, 129 (1982), p. 522
- 4) R. S. YEO, J. ONEHOTSKY, W. VISCHER and S. SRINIVASAN: 同上, 128 (1981), p. 1900
- 5) H. B. BEER: 同上, 127 (1980), p. 303 C
- 6) S. J. WALLEN, S. T. HENRIKSSON, P. G. ARBSTDY and Th. MIÖEN: J. Met., 11 (1959), p. 528
- 7) G. R. SMITH, W. R. THOMPSON and P. E. RICHARDSON: J. Met., 32 (1980), p. 10
- 8) A. STORK and D. HUTIN: Electrochimica Acta, 26 (1981), p. 117
- 9) C. L. LOPEZ-CACICEDO: Trans. Inst. Met. Fin., 53 (1975), p. 74
- 10) N. IBL, E. ADAM, J. VENCZEL and E. SCHALCH: Chem. Ing. Tech., 43 (1971), p.

- 202
- 11) W. W. HARVEY, M. R. RANDLETT and K. I. BANGERSKIS: *J. Met.* **30** (1978), p. 32
 - 12) R. WALKER: *Hydrometallurgy*, **4** (1979), p. 209
 - 13) M. FLEISCHMANN, J. W. OLDFIELD and L. TENNAKON: *J. Appl. Electrochem.* **1**(1971), p. 103
 - 14) D. S. FLETT: *Chem. Ind.* (1972), p. 983
 - 15) S. GERMAIN and F. GOODRIDGE: *Electrochimica Acta*, **21** (1976), p. 545
 - 16) I. F. MASTERTON and J. W. EVANS: *Metall. Trans.*, **13B** (1982), p. 3
 - 17) W. G. SHERWOOD, P. B. QUENEAU, C. NICKOLIS and P. R. HODGES: 同上, **10B** (1979), p. 659
 - 18) Ch. YAMAUCHI, H. KAMETANI and R. KAMMEL: *Metall*, **35** (1981), p. 401
 - 19) M. DUBROVSKY and J. W. EVANS: *Process and Fundamental Considerations of Selected Hydrometallurgical Systems*, ed. by M. C. KUHN (1981), p. 353[SME-AIME, New York]
 - 20) F. GOODRIDGE and C. J. VANCE: *Electrochimica Acta*, **22** (1977), p. 1073
 - 21) M. J. CUSIK, L. O. AQUIRRE and G. P. MARTINS: *J. Met.*, **32** (1980), p. 28
 - 22) G. KREYZO and E. A. HERTZ: *Chem. Ind.* (1975), p. 332
 - 23) 亀谷 博, 森中 功: *日本鉱業会誌*, **89** (1973), p. 165, p. 307
 - 24) H. KAMETANI and Ch. YAMAUCHI: *Erzmetall*, **27** (1974), p. 107
 - 25) Ch. YAMAUCHI and H. KAMETANI: *Chem. Ind.* (1975), p. 381
 - 26) F. S. HOLLAND: 同上 (1978), p. 453
 - 27) DR-Patent 115 362
 - 28) V. TAFEL: *Lehrbuch der Metallhüttenkunde*, Bd. 2 (1953), p. 570 [S. Hirzel Verlag, Leipzig]
 - 29) US-Patent 3964990
 - 30) DT-OS 2537757
 - 31) P. M. ROBERTSON, B. SCHALDER, G. THEIS and N. IBL: *Chem. Ind.* (1978), p. 459
 - 32) A. K. P. CHU, N. FLEISCHMANN and G. J. HILLS: *J. Appl. Electrochem.*, **4** (1974), p. 323
 - 33) US-Patent 3450622
 - 34) V. D. ZLATKOVIC, Z. D. STANKOVIC and V. D. STANKOVIC: *Erzmetall*, **31** (1978), p. 229
 - 35) R. BERTRAM, M. CLEMENT, N. GALITIS and H. ILLI: 同上, **30** (1977), p. 491
 - 36) H. W. LIEBER: *Galvanotechnik*, **55** (1964), p. 460
 - 37) 山内睦文, 沖 猛雄訳: *金属表面技術*, **30** (1979), p. 421, p. 477
 - 38) 高田眞吾: *日本鉱業会誌*, **97** (1981), p. 860
 - 39) 小野長城: *日本鉱業会誌*, **95** (1979), p. 441
 - 40) 安藤元雄, 大宮司弘昌, 田中克芳: *日本鉱業会誌*, **97** (1981), p. 763
 - 41) 高橋正雄, 増子 昇: *工業電解の化学* (1979) [アグネ]
 - 42) 池内晴彦, 高沢 衛: *軽金属*, **30** (1980), p.111
 - 43) K. GRJOTHEIM, C. KROHN, R. NAEUMAN and K. TORKLEP: *Metall. Trans.*, **1** (1970), p. 3133
 - 44) K. GRJOTHEIM: *Rev. Pure Appl. Chem.* (Australia), **18** (1968), p. 219
 - 45) G. CHOUDHURI: *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973), p. 381
 - 46) T. MÜFTUOĞLU, D. BRATLAND, C. CASTELLANO, K. GRJOTHEIM and J. THONSTAD: *Can. Metall. Quart.*, **18** (1979), p. 19
 - 47) H. WITTNER: *Erzmetall*, **31** (1978), p. 123
 - 48) Th. TSCHOPP, A. FRANKE and E. BERNHAUSER: *Light Metals 1979*, ed. by W. S. PETERSON (1979), p. 457[The metallurgical society of AIME, Warrendale, Pa.]
 - 49) K. HORINOCHI, N. TACHIKAWA and K. YAMADA: *Proc. the First International Sympo. Molten Salt Chemistry and Technology*, Kyoto (1983), p. 65
 - 50) アルミニウム新製錬技術調査報告書 (アルミニウム新製錬技術委員会編) (1976)
 - 51) E. D. NOGUEIRA, J. M. REGIFE and P. M. BLYTHE: *Chem. Ind. (London)* (1980), p. 63
 - 52) N. MASUKO: *Proc. MMIJ-AusIMM Joint Sympo.*, Sendai (1983), p. 257
 - 53) S. TOKUMOTO, E. TANAKA and K. OGISU: *J. Met.* **27** (1975), p. 18
 - 54) M. NARDIN, E. CHASSAING and G. LOTHIOIR: *Molten Salt Electrolysis in Metal Production*, *Instn. Min. Metall.*, London (1977), p. 35
 - 55) P. PINT and S. N. FLENGAS: *Trans. Instn. Min. Metall. C*, **87** (1978), p. C29
 - 56) E. BASILE, E. CHASSAING and G. LOTHIOIR: *J. Appl. Electrochem.*, **11** (1981), p. 645
 - 57) D. INMAN and S. H. WHITE: 同上 (1978), p. 375
 - 58) E. S. SHEDD, J. E. MACHANT, and M. M. WONG: *U. S. Bureau of Mines RI7398* (1970)
 - 59) A. P. BAYANOV, S. F. GURSKAYA and V. V. SEREBRENNIKOV: *Zashchitn Metal. i. Okisdnye Pokrytiya, Korraziya Metal. J. Issled. V. Obil. Elektrichim, Akad. Nauk SSSR, Otd. Obsch. i Tekhn. Khim., Sb. Statei* (1965), p. 231
 - 60) D. BRATLAND, G. BÖE and K. GRJOTHEIM: *Revue Chim. Miner.*, **10** (1973), p. 347
 - 61) E. AAMLAND, D. J. MACDONALD and D. G. KESTERKE: *U. S. Bureau of Mines RI7722* (1973)
 - 62) V. P. BUTOROV and E. A. NOVIKOV: *Tr. Ural. Politekh. Inst.*, **220** (1973), p. 77
 - 63) R. C. De MATTE, D. ELWELL and R. S. FEIGELSON: *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980), p. 380C
 - 64) P. E. CHURCHWOOD and J. B. ROSENBAUM: *J. Met.* **15** (1963), p. 648
 - 65) B. J. SCHEINER, D. L. POOL, R. E. LINDSTROM and G. E. McCLELLAND: *U. S. Bureau of Mines RI8357* (1979)
 - 66) R. GEE and D. J. FRAY: *Electrochim. Acta*, **24** (1979), p. 765
 - 67) M. G. PITT and D. J. FRAY: *Trans. Instn. Min. Metall. C*, **90** (1981), p. C84