



Title	バイヤー液からのガリウムの直接電析の試み
Author(s)	水野, 博文; Mizuno, Hirobumi; 豊田, 武司 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 152, 31-46
Issue Date	1990-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42247
Type	departmental bulletin paper
File Information	152_31-46.pdf



バイヤー液からのガリウムの直接電析の試み

水野 博文* 豊田 武司** 佐々木 健*** 石川 達雄***

(平成2年6月30日受理)

Electrodeposition of Gallium on Gallium Electrode in Bayer Solution

Hirobumi MIZUNO, Takeshi TOYODA,
Takeshi SASAKI, and Tatsuo ISHIKAWA

(Received June 30, 1990)

Abstract

In order to remove materials coexisting in Bayer solution which may restrain the electrodeposition of gallium on a gallium electrode, Bayer solution was cooled at various temperatures with or without sodium salts of coexisting materials as a seed for crystallization.

The concentrations of vanadium, arsenic, and phosphorous decrease to 1/5~1/2 of original concentrations by cooling at -20°C for about one week. The electrolysis by using a gallium electrode in the Bayer solution as treated at -20°C achieves the electrodeposition of gallium at lower potential than -2.1 V vs. Ag-AgCl. The largest current efficiency as 0.06 ~ 0.08% is observed at -2.1 V electrolysis.

1. ま え が き

近年、ガリウムは、各種化合物半導体をはじめとして、低融点合金、アイソトープとしての医療機関での利用など、種々の分野でその需要が増大しつつある。

しかし、ガリウムは分布が極めて薄く分散度の大きい元素であり、主成分とする鉱物としてGalliteが報告されているにすぎず、これも極めて希産である。このため、現在、ガリウムは亜鉛鉱やボーキサイトなど、0.001~0.05%程度含有する鉱石から、亜鉛およびアルミニウムの副産物として回収されている。亜鉛鉱からの回収では、亜鉛精錬残さが対象となっているが、亜鉛とガリウムは化学的にも電気化学的にも性質が類似しているために、何段階もの分離行程が必要であり最終的には有機溶媒による抽出をおこなわなければならない。これに対してボーキサイトからの回収では、バイヤー法と呼ばれるアルミナ製造行程で、系を循環しているアルカリ溶液(バイヤー液とよばれる)が対象であり、強アルカリ性であるため亜鉛鉱残さに比較して、共存金属イオンが少ない点で有利である。

* 労働省大館労働基準監督署

** いすゞ自動車㈱

*** 金属工学科 金属第五講座

バイヤー液からガリウムを回収するために現在おこなわれている方法を大別すると二種類となる。一方は、二酸化炭素を吹き込むことによってpHを調整し、ガリウムとアルミニウムを共沈させてガリウムの濃縮物を得、これを水酸化ナトリウムに溶解して電解し、金属ガリウムを得る方法である。他方は、水銀電極を用いて直接バイヤー液を電解し、アマルガムとして回収する方法である。バイヤー液は、アルミナ製造行程で循環しながら、一方でボーキサイトからアルミナ成分の抽出をおこない、他方で水酸化アルミニウムの析出回収を同時に連続的にこなう強アルカリ溶液であって、この溶液の性状を変えることなくガリウムを回収することが望ましい。上記の回収法のうちで前者では、バイヤー液の組成を明らかに変えてしまう。後者では、水銀が電解中に散逸しアルミナの品位を低下させる原因になるうえ、水銀へのガリウムの溶解度が低いために、大量の水銀を必要とすることが大きな問題となっている。

しかし、水銀以外の電極を用いて、バイヤー液からガリウムを直接電解回収した例はない。水銀電極上では、水素過電圧が高いために、水素発生反応による電流効率の低下を避けうること、ガリウムとアマルガムを形成することによって、ガリウムの活量を低下させ、その溶解反応を抑制できることなどのために、ガリウムを直接電解回収することができるものと思われる。

ガリウムの直接電析を困難にしている原因は、バイヤー液に共存する物質が、ガリウム錯イオンの電極表面への拡散を妨害したり、酸化還元化学サイクルを形成して、電流効率を極端に下げってしまうなどと考えられている¹⁾。

本研究室においても、入手したままのバイヤー液からガリウムの直接電析の可能性を調べるために、積槽型回転二重電極電解槽²⁾を用いて物質移動を高めて電解を試みたり、水素発生速度を抑制するために低温で電解するなど、種々の試みをおこなったがすべて不成功に終わった。このことから、バイヤー液の性状を変えずに、ガリウムを電解回収する可能性を調べるために、まず、バイヤー液を冷却することによって種々の共存物質を除去しようと試みた。次に、その溶液中で、ガリウム電極を用いて電解し、溶液中のガリウム濃度の変化を調べた。

2. バイヤー液

バイヤー液は、上述のように、強アルカリ性であって、高温でボーキサイトからアルミニウム成分を抽出し、水酸化アルミニウムとして析出回収する循環液である。従って、バイヤー液中には、アルミニウム成分のみならず、ボーキサイトに含有されている種々の他の成分も濃縮されて存在する。通常、約200 ppmのガリウムを溶解しているといわれている。アルミニウム成分は、アルミン酸イオンの重合体、或はアルミン酸イオンの重合イオンと水酸化アルミニウムの複合イオンとして過飽和から飽和状態で存在し、水酸化アルミニウムの沈澱速度は極めて遅いといわれている³⁾⁴⁾。通常、行程中で循環している溶液(60~70℃)を、室温に保持すると数日後に白泥(水酸化アルミニウム)の沈澱がみられ、組成が徐々に変化する。

バイヤー液の組成の一例として、白泥沈澱以前の組成と、白泥の沈澱により室温でほぼ溶解平衡に達したバイヤー液の組成を、表1に示す⁵⁾。表から白泥の沈澱によって、アルミニウム成分の減少と共に、バナジウム、砒素、磷の濃度が1/2.5~1/3.3に低下しているのがわかる。すなわ

表1 白泥沈澱前後のバイヤー液中元素濃度の一例 (ppm)

白泥沈澱	Na	Al	Ga	Si	V	As	P
前	$1.2 \cdot 10^5$	$3.5 \cdot 10^4$	185	229	251	137	74
後	$1.2 \cdot 10^5$	$2.7 \cdot 10^4$	190	228	90	42	29

ち、白泥と共にこれらの化合物も析出沈澱したことになる。一方、ガリウムおよびシリコンの濃度は変化していない。なお、室温でほぼ溶解平衡に達したバイヤー液を、 -30°C で10日間保持しても白泥の沈澱はみられない。

3. 実 験

上述のように、バイヤー液の温度が下がることによって、共存物質の析出がみられることから、冷却によってその濃度を低下させる試みをした。この方法は、バイヤー液の性状を変えないことにとどまらず、不純物を除去することになり、その性状を向上させる。

入手したバイヤー液を暖かのまま、あるいは室温で溶解平衡に達してから、プラスチック容器に分取して冷却器 (TRL-107 ST, トーマス科学^株) 中のメチルアルコール冷媒体に浸漬させて冷却し、所定時間毎にサンプリングし、ガラスフィルター (3 G-3) で吸引ろ過して結晶を除き、ろ液中の元素の濃度を ICP 発光分光分析器 (SPS 1100, セイコー電子工業^株) で分析した。なお設定温度は $-20, -10, -5, 0^{\circ}\text{C}$ であり、それぞれ同様の操作を繰り返した。

一般に、結晶生成に対して、その結晶と同種の粒子を種子として添加することによって、生成を促進できることは良く知られている。このバイヤー液に対して、住友アルミニウム^株からの公開特許のなかで、種子を添加する試みがなされている⁶⁾。しかし、その効果については詳しい記述がなされていない。そこで、種子として、日本軽金属^株苫小牧工場より提供された白泥、和光純薬^株製の試薬、オルトバナジン酸ナトリウム、硫酸二ナトリウム、燐酸三ナトリウムを用いて上記の冷却実験と同様な操作でそれらの効果を調べた。すなわち、プラスチック容器4個に、バイヤー液をそれぞれ500 ml 分取し、無添加、白泥の添加、ナトリウム塩の添加、白泥とナトリウム塩の添加の場合につき実験をおこなった。また、析出速度に対する添加ナトリウム塩の濃度の効果も調べた。この場合、単一のナトリウム塩のみを加えた。

次に、 -20°C に冷却し、共有物濃度レベルを低下させたバイヤー液中で、ガリウム電極を用いて定電流電解をおこなった。溶液中のガリウム濃度の経時変化を調べることにより、直接電析の有無を調べた。その際、電流の経時変化と共に、通電電気量から電流効率をあわせもとめた。

白金リード線を付したガラス製受け皿に、ガリウムをのせて電極として用いた場合、ガラスとガリウムのヌレ性が悪いため、溶液がガラスとガリウムの隙間に奥深く侵入しうる。通電に際し、その隙間で水素ガスが発生し、時々大きな気泡となって溶液中に放出される。時には、ガリウムとリード線の白金との接触不良を起こすこともわかり、このことが電流効率を低くする原因の一つと考えられた。ガリウムと受け皿との間に溶液が侵入するのを防ぐために、銅製の受け皿を埋め込み樹脂で固定し、リード線を結線した電極で電解実験をおこなった。電解槽の模式図を図1に示す。銅製受け皿にはあらかじめガリウムメッキを施し、これにガリウムをのせて電極として使用した。電極面積は約 1.13 cm^2 であり、溶液量は、100 ml である。

また、電解によりガリウム濃度を大きく低下させた場合の電流効率を調べるために、電極面積を大きくした電解槽を作製し、実験を試みた。

この電解実験に用いた電解槽の模式図を図2に示す。電解槽の底部にガリウムプールをつくり、底部から白金線でリードをとりカソードとした。液量は155 ml、電極面積は約 11 cm^2 である。当初、マグネチックスターラによってガリウムを攪はんすることによって、電流効率の向上を計ったけれども、ガリウム金属の飛散をもたらし、逆に電流効率が低下したため、攪はんをおこなわずに電解した。

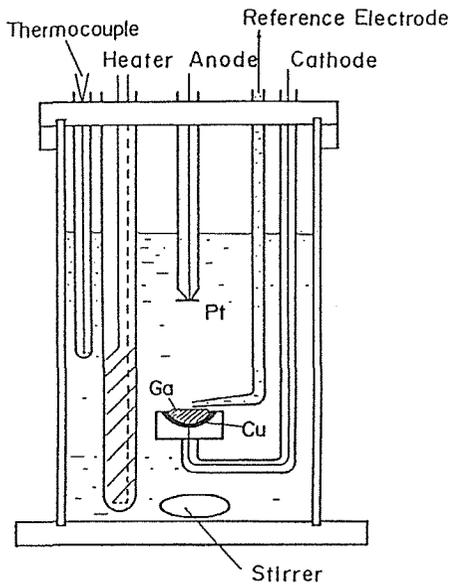


図1 電解槽

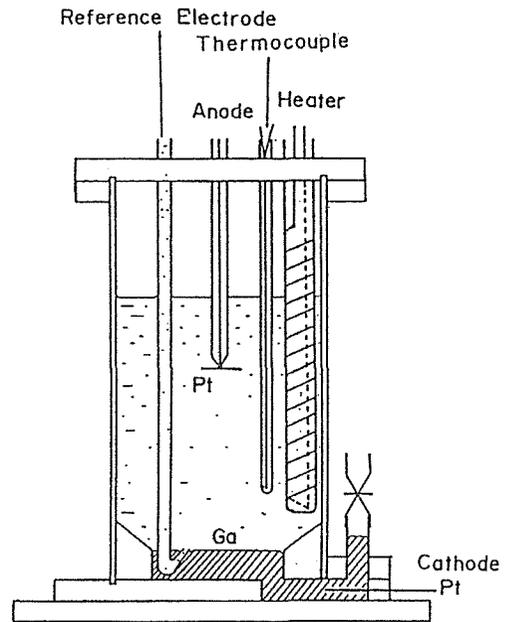


図2 プール電極電解槽

4. 結果と考察

4.1 冷却による共存物質の析出

表1に示したバイヤー液を、種々の温度に冷却した場合の各種元素濃度の経時変化を図3に示す。なお、冷却開始時のバナジウム、砒素、燐の濃度が異なっているが、これは、上述したように、バイヤー液を室内に放置していたため、白泥が徐々に沈澱し、それと共に、それらの成分も徐々に共沈してしまったからである。図から、ガリウムとシリコン濃度は冷却によっても低下しないことが分かる。一方、バナジウム、砒素、燐の濃度は、冷却温度が低いほど低下速度が大きく、溶解平衡濃度は低い。 -20°C の場合、100時間の冷却でほぼ平衡に達し、バナジウム、砒素、燐濃度は、それぞれ17, 19, 15 ppmになった。この値は、表1の室温における値と比較すると、1/5から1/2になっていることがわかる。

冷却することによって、多量の鱗片状、透明結晶が得られ、それは水に容易に溶解した。その時、ナトリウム濃度が低下し、アルミニウム濃度がわずかに上昇することから、得られた結晶は、主として多量の水分子を配位したバナジウム、砒素、燐のナトリウム塩であると推定できる。しかし、X線によって分析を試みたが、回折像に極めて多数のピークがあらわれそれらの同定は不可能であった。

白泥の沈澱と、共存物の析出を同時におこさせることによって、共存物の除去を促進することができるか否かを調べた。図4に、白泥の沈澱以前に急冷した場合と、白泥の沈澱が完了し、平衡濃度に達した後に冷却した場合とにつき、共存物濃度の経時変化を比較して示す。なお、ガリウム、シリコン濃度は冷却により変化はみられなかったため、示していない。図のように、バナジウム、燐の析出速度は明らかに促進されている。これは、バイヤー液を急冷すると、水酸化アルミニウムが、バイヤライトのような不安定な結晶形で析出すると言われており³⁾、この不安定な結晶が、共存イオンの析出核となったためと思われる。

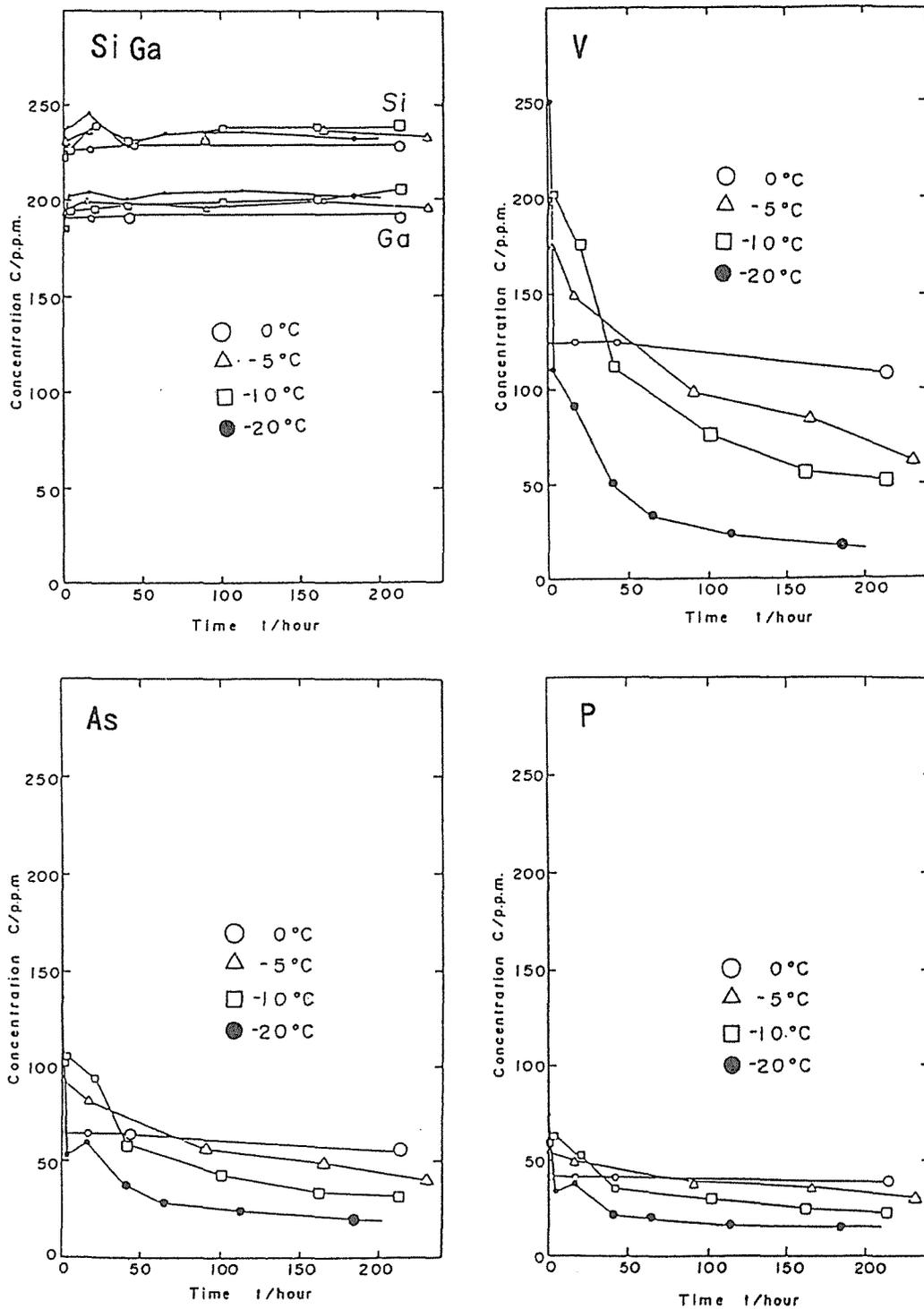


図3 バイヤー液の冷却における各種元素の濃度変化に対する冷却温度の効果

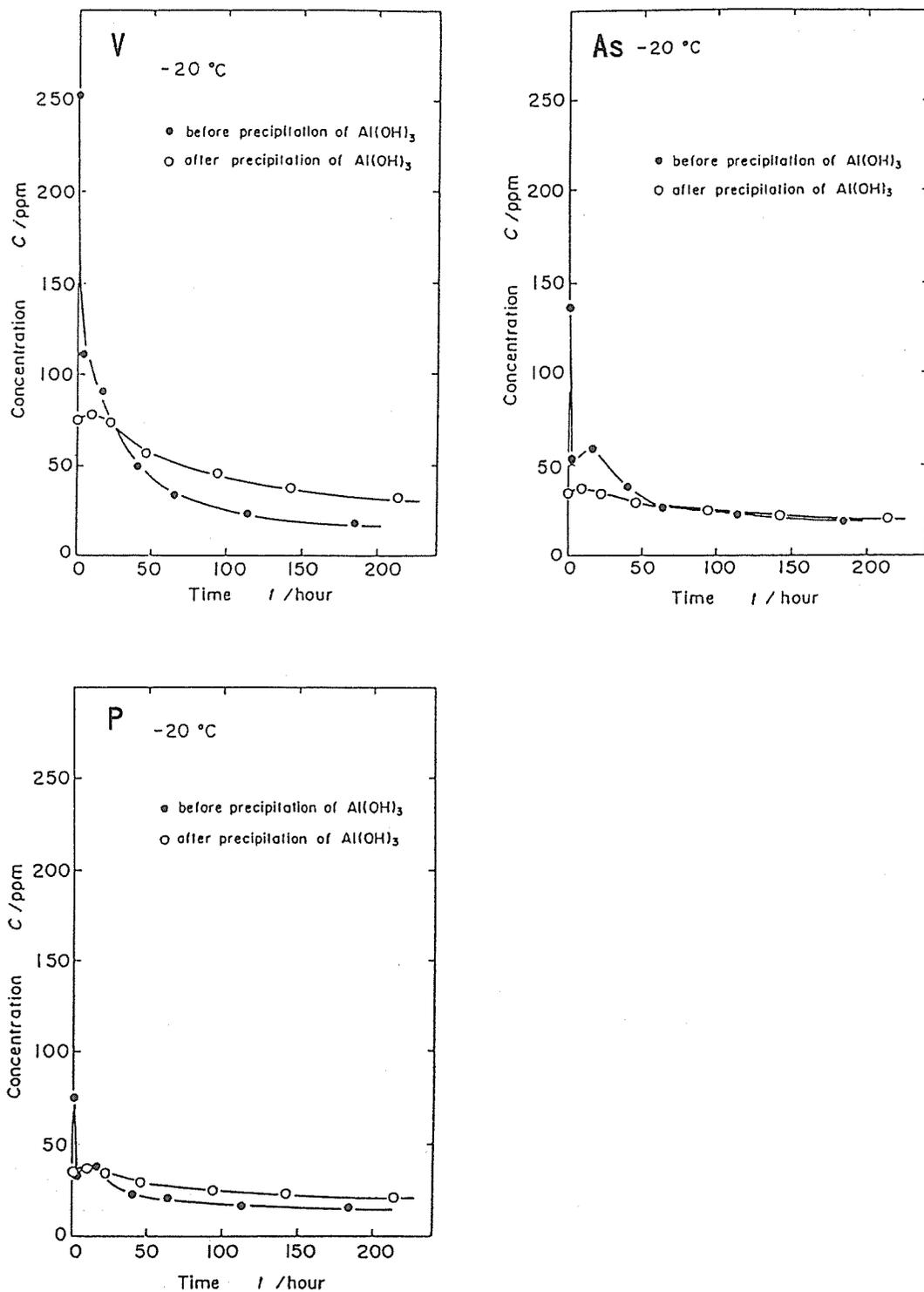


図4 白泥沈澱前後の冷却における各種元素の濃度変化

4.2 析出速度に対する種子添加効果

表2 添加種子および濃度

試料	種	子
1	without seeds	
2	白泥	200g/l
3	Na ₃ VO ₄	10g/l
	Na ₂ HAsO ₄	5g/l
	Na ₃ PO ₄	5g/l
4	白泥	200g/l
	Na ₃ VO ₄	10g/l
	Na ₂ HAsO ₄	5g/l
	Na ₃ PO ₄	5g/l

表3 添加種子量 (g/l)

試料	Na ₃ VO ₄	Na ₂ HAsO ₄	Na ₃ PO ₄
5	0	0	0
6	0.02	0.01	0.01
7	0.10	0.05	0.05
8	1.00	0.50	0.50
9	10.00	5.00	5.00

室温で溶解平衡に達したバイヤー液に、表2に示した種々の種子をそれぞれの濃度で添加した場合の結果を無添加の場合と比較して図5から図8に示す。図5は、-10℃に冷却したときの各種元素の濃度変化を示したものである。シリコン、ガリウムの濃度は低下せず、むしろ若干濃縮される傾向にあり、種子の違いによる差はみられない。一方、バナジウム、砒素、燐の濃度は、それらのナトリウム塩の添加により大幅に減少している。特に冷却初期では、ナトリウム塩を添加したものと、しないものとの間で大きな差異が認められ、これらナトリウム塩が結晶生成の核として有効であることがわかる。また、白泥だけを添加したものは、無添加のものとは比べて濃度低下が緩やかで、むしろ結晶生成を阻害しているようである。-20、-5、0℃で冷却した場合も-10℃冷却の場合と同様に、ナトリウム塩添加の効果が認められるが、白泥の添加は有

効でないといえる。また、ナトリウム塩添加の効果は、冷却温度が高いほど大きいことがわかる。

以上の結果から、バイヤー液にそれぞれのナトリウム塩を添加することにより、バナジウム、砒素、燐の濃度を効率よく低下させられると結論できる。また、種子の添加量を変化させた実験結果を図9に示す。添加量は、バナジン酸ナトリウム0~10 g/l、砒酸二ナトリウム0~5 g/l、燐酸三ナトリウム0~5 g/lであって、対応する濃度は図中に示してある。冷却温度は-20℃である。バナジウム、砒素、燐ともに、添加したナトリウム塩の量が多いほど、液中濃度は低くなっていることがわかる。

以上から、バナジウム、砒素、燐のナトリウム塩の、種子としての効果が認められたけれども、その効果は実験当初に期待したほどの急激な濃度低下を示さず、また、添加物も多量に必要とするものである。図4と図5とを比較すると、急冷して白泥と共に共存イオンを析出させる場合に、種子添加量を最も多くした場合と、その濃度低下速度はほぼ同じになっていることがわかる。従って、急冷による共有物析出除去法が有効であり推奨される。

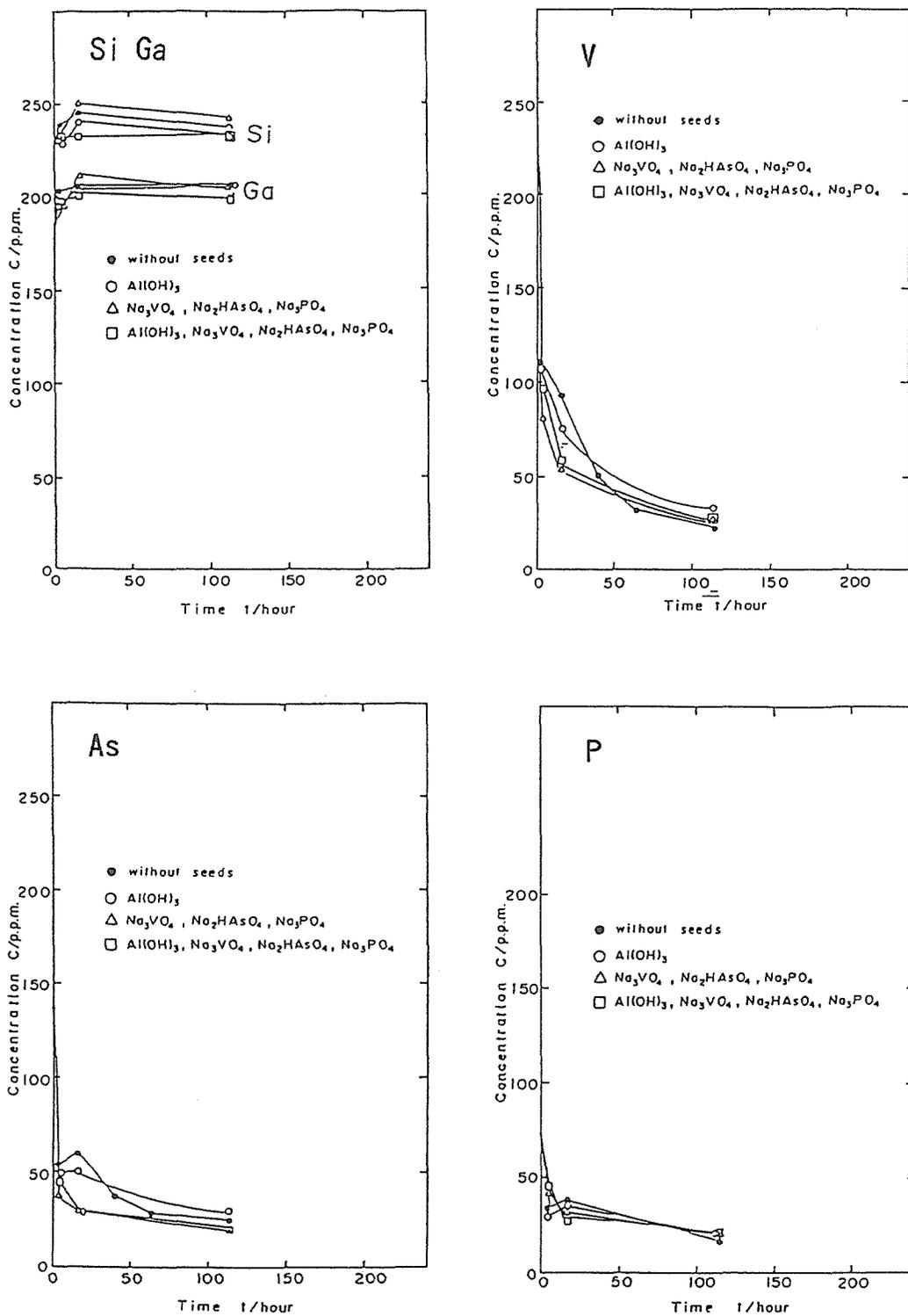


図5 バイヤー液-20℃冷却における、各種元素濃度変化に対する種子添加効果

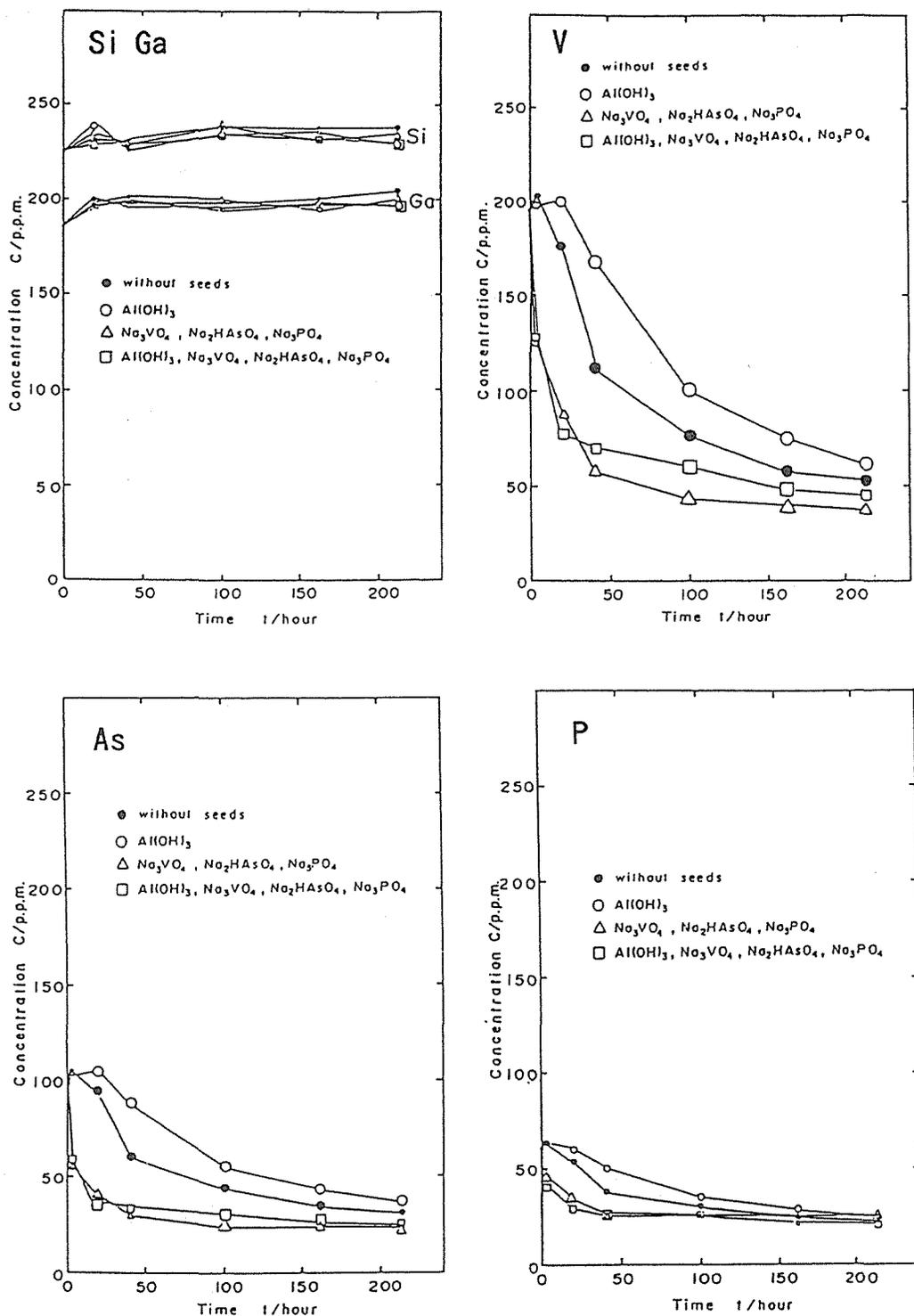


図6 バイヤー液-10℃冷却における、各種元素濃度変化に対する種子添加効果

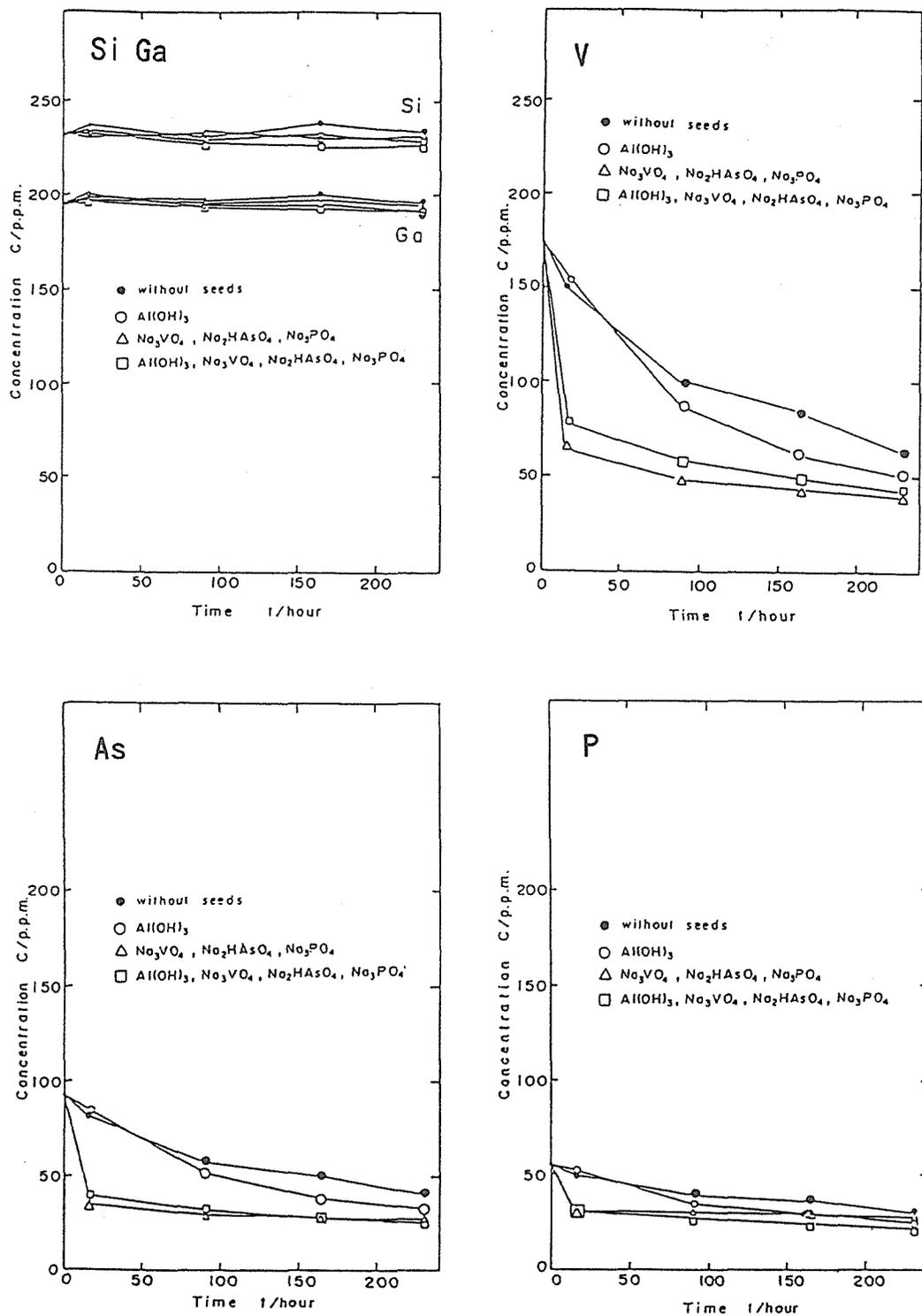


図7 バイヤー液-5℃冷却における、各種元素濃度変化に対する種子添加効果

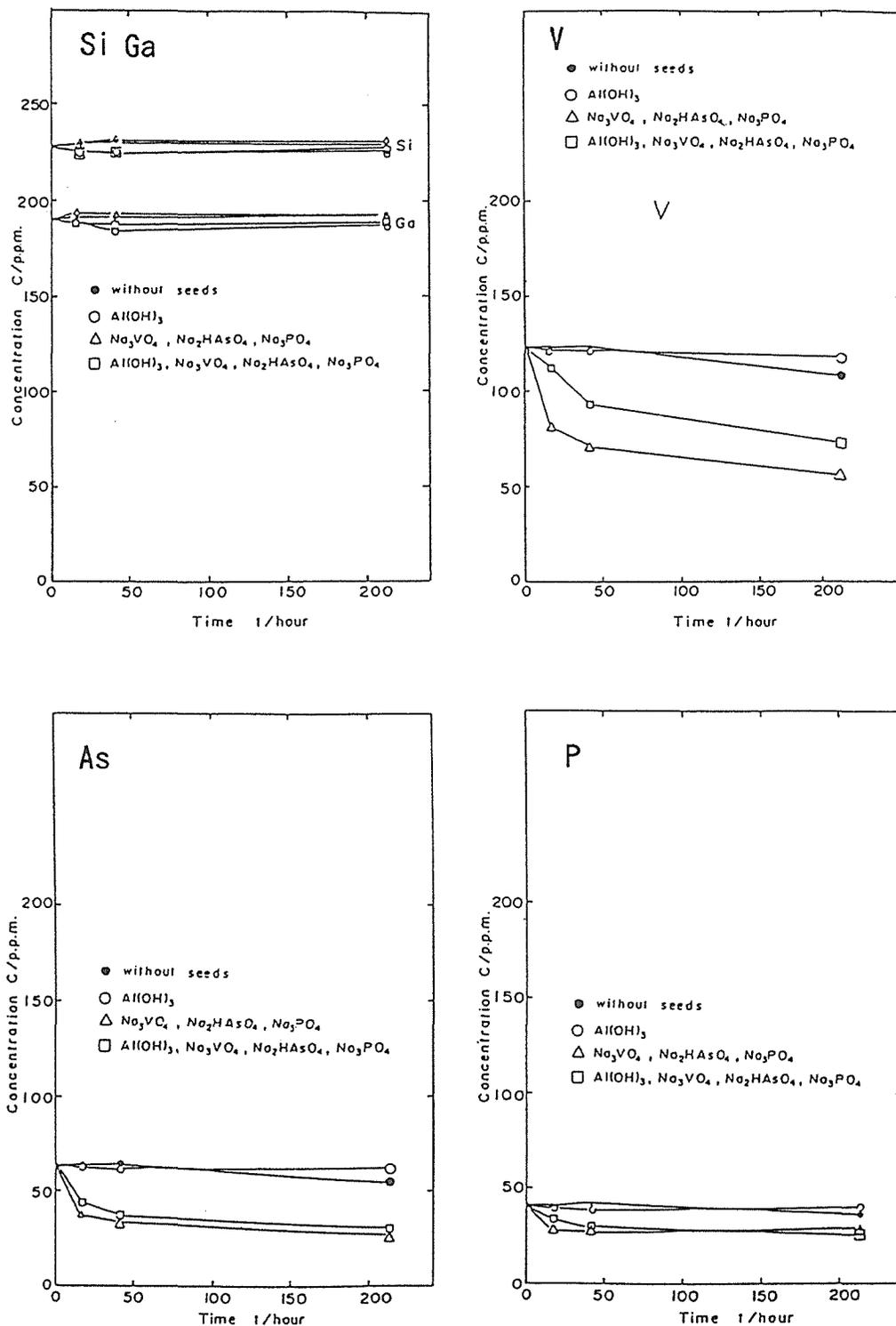


図8 バイヤー液0℃冷却における、各種元素濃度変化に対する種子添加効果

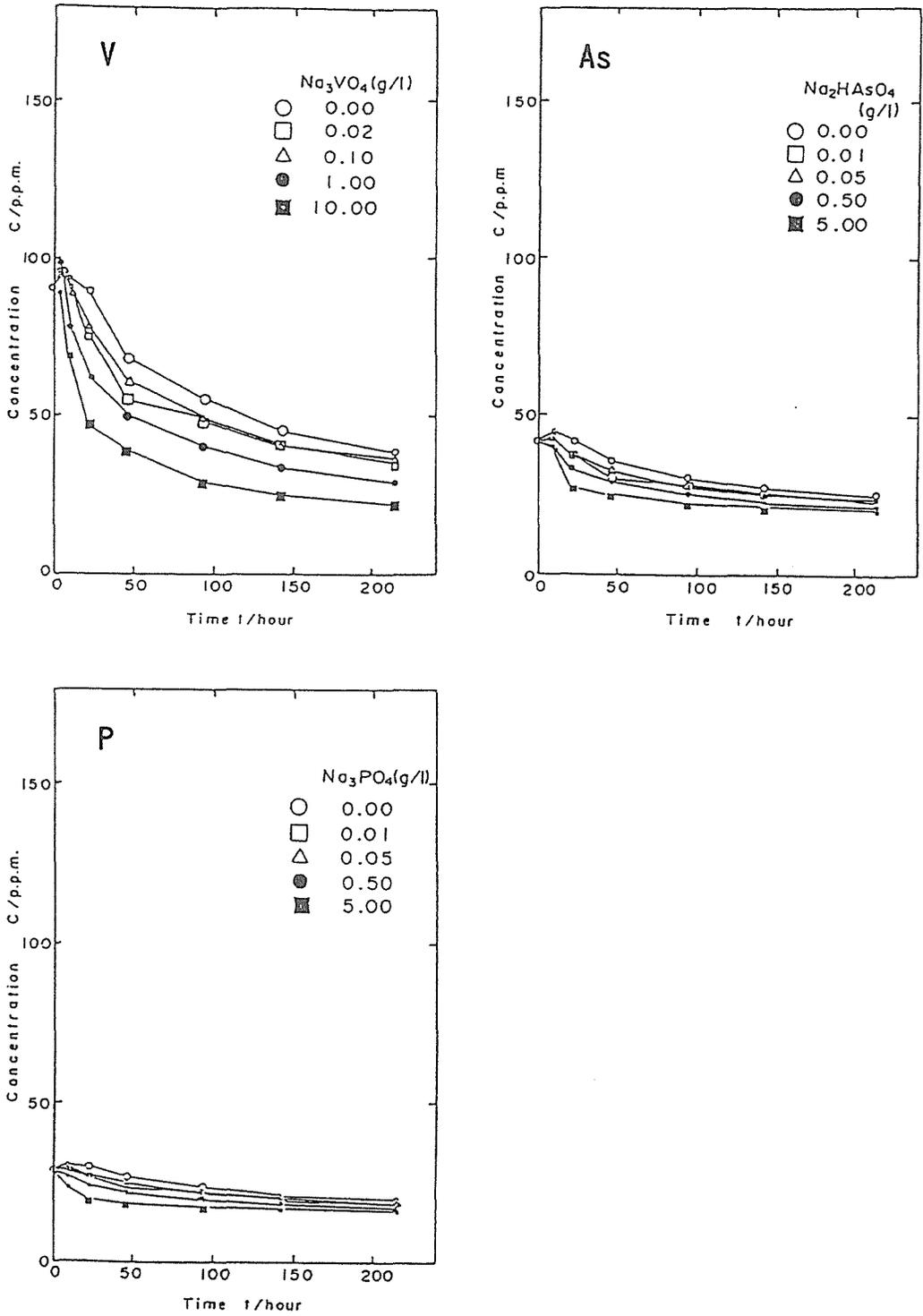
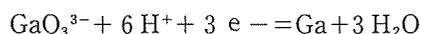


図9 バイヤー液-20℃冷却における、各種元素濃度変化に対する種子添加効果

4.3 バイヤー液における電解実験

4.3.1 バイヤー液中におけるガリウム電極のカソード分極曲線

金属を電気化学的に回収する場合、その析出電位を知るうえで、酸化還元電位は最も基本的な知見のひとつである。Pourbaix の図表⁷⁾によると、強アルカリ性溶液中でガリウムの安定なイオン種は、 GaO_3^{3-} として存在する。従って、ガリウムの析出反応は次の式で表されると推定できる。



pH が 14 の場合に、上記の反応の平衡電位は $-1.54\text{ V vs. Ag/AgCl}$ と与えられる。

一方、主成分濃度がバイヤー液とほぼ等しい、人工的に合成したガリウム含有アルミン酸溶液中で、 $-1.75 \sim -1.8\text{ V vs. Ag/AgCl}$ より卑な電位でガリウムの析出が認められることが報告されている⁸⁾⁹⁾。この値は、上式で予想される電位よりも遥かに卑であって、希薄溶液から、ガリウムを析出回収するためには、上式の反応のみではなく、強アルカリ溶液によって、析出ガリウムの溶解も同時に起きていることを考慮しなければならないようである。

一方、バイヤー液中におけるガリウムイオンの存在状態が明らかではなく、合成アルミン酸溶液中のそれと同一とは限らないことから、実際にバイヤー液中で確かめる必要がある。しかし、入手したままのバイヤー液中で分極曲線を測定しても、ガリウムの析出に関する知見は得られないので、ガリウムを陽極溶解して濃度を増大したバイヤー液中で、ガリウム電極を用いてカソード分極曲線を測定した。

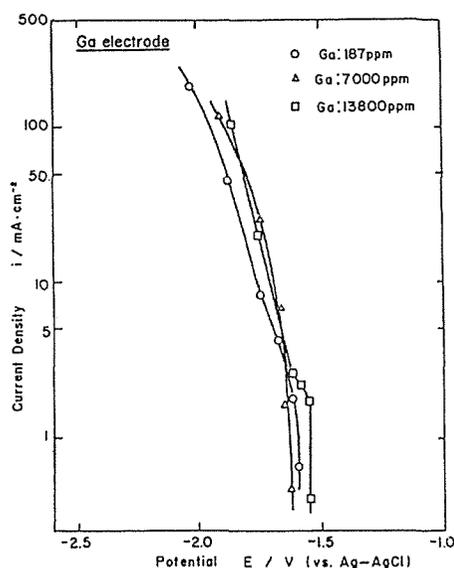


図10 バイヤー液中におけるガリウム電極の分極曲線

その結果を、入手したままのバイヤー液中の結果と共に、図 10 に示す。図から、ガリウム濃度が 7000 ppm までの濃度では、電位の低下と共に、ガリウムの析出に対応する電流変化が現れず水素発生反応に起因する電流値と区別がつかない。一方、13800 ppm の場合に、約 -1.55 V から電流の急増そして停滞が現れ、約 -1.65 V から再び電流の急上昇が現れる。約 2 mA/cm^2 のこの停滞は、ガリウムの拡散限界電流値と思われる。すなわち、この停滞より貴な電位域において、主としてガリウムの電析反応が、卑な電位域においては、ガリウム上での水素発生反応が起きていると推定できる。この析出電位は約 -1.55 V であって、上記で予想された値とほぼ一致する。従って、 14 g/l 程度のガリウムを含む場合には、強アルカリ性のための溶解反応や、多量に共存する妨害物質の影響を無視し得ることがわかる。

4.3.2 冷却し妨害物質濃度を低下させたバイヤー液における電解

上述したように、入手したままのバイヤー液中で、ガリウム電極を用いて電解してもガリウムを析出させることができないうばかりでなく、多くの場合、用いたガリウム電極の溶解損失を起こす。そこで、 -20°C に冷却して共存物質濃度を低下させたバイヤー液中で定電位電解を試みた。その時の通電電量に対する溶液中のガリウム濃度の変化を、共存物質の濃度と共に図 11 に示し、

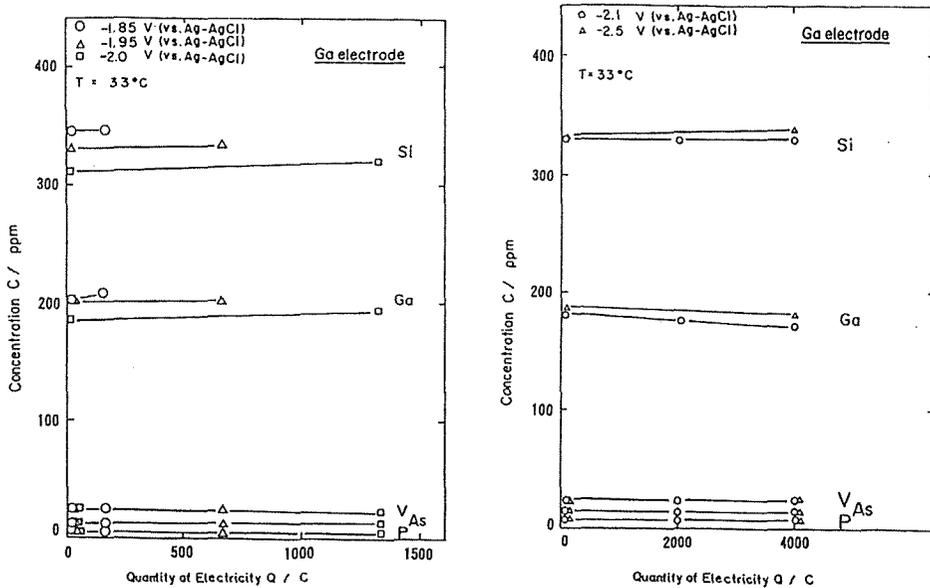


図11 定電位電解によるバイヤー液中の各種元素の濃度変化

図 12 には、電解温度 0 °C の結果を示した。

図 11 から、 -1.85 V から -2.0 V までの電位領域での電解では、ガリウム濃度は増大を示しているが、 -2.1 V と -2.5 V の場合には濃度低下を示し、ガリウムの析出が認められる。 -2.1 V 電解の場合、初期濃度 180 ppm が 174 ppm まで低下し、電流効率は、 0.06% である。この値は極めて

僅かではあるが、冷却処理しただけでガリウムの直接電析を可能にすることを示している。一方、低温電解をすることによって、水素発生反応を主とする副反応の速度の低下を招き、電流効率の改善を期待したが、図 12 に示すように濃度低下は小さく、電流効率は 35°C 電解の場合とほぼ同等であった。これは、低温でガリウムが個体析出となることが、電流効率に影響を与えているのかもしれない。さらに、これらの図から、ガリウム以外の共存物質の濃度は、電解によって変化しないことがわかる。

ガリウムプールを電極として用いて電解した結果を、図 13 に示す。 -2.1 V の電解においては、 178 ppm から 155 ppm まで、 -2.2 V の電解では 190 ppm から 168 ppm まで低下した。平均の電流効率はそれぞれ 0.08% 、および 0.05% であって、比液量、すなわち電極面積に対する溶液量が小さく、 20 ppm 程度の濃度低下に対してもほぼ同様の電流効率を示すことがわかった。

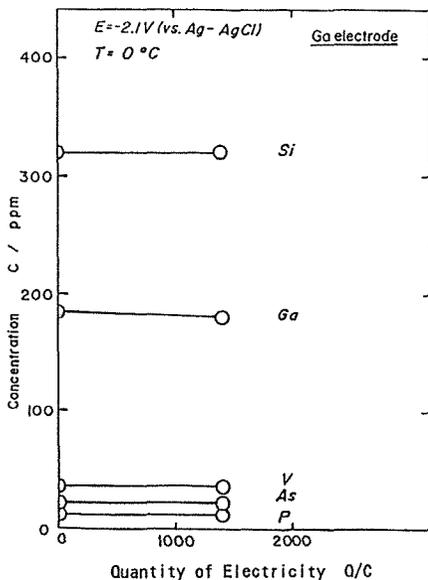


図12 ガリウム固体電極を用いた定電位電解における各種元素の濃度変化

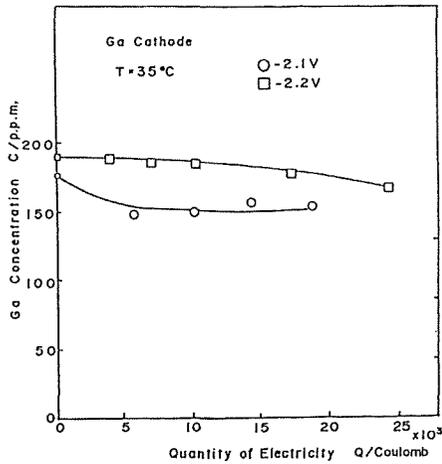


図13 ガリウムプール電極電解槽を用いた定電位電解におけるガリウム濃度変化

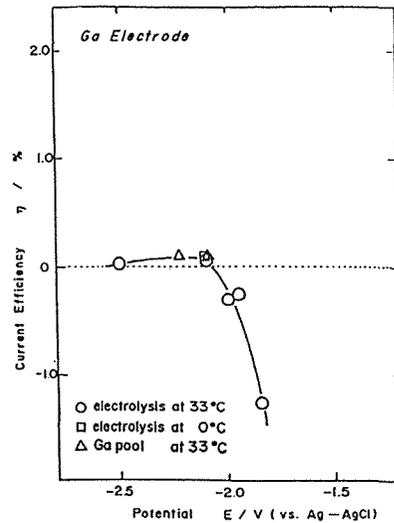


図14 バイヤー液の定電位電解における、ガリウム析出の電流効率

図14に電流効率の電解電位依存性を、低温電解およびプール電極による電解結果と共に示した。ここで、電極の溶解によって濃度が増大した場合は、負の電流効率として表示してある。電流効率は、 -2.1 V 近傍で最大値 $0.06\sim 0.08\%$ を示している。この様に電流効率が低いのは、この電位領域では水素発生反応が激しく起きているからである。この様に水素発生が激しく起きている場合には、外部からの攪はんによって物質移動をより大きくすることは難しく、電流効率の向上のためには、もっと貴な電位で電解しなければならない。しかし、貴な電位域では、ガリウムの溶解起きてしまい、バイヤー液の冷却による妨害物質濃度低下が、まだ不十分であるといえる。

5. ま と め

バイヤー液を冷却することによって、ガリウムの濃度を低下をさせることなく、共存する種々の物質を晶出除去できる。特に、急冷して白泥と共に晶出させる方法が、短時間に濃度を下げることができて有効である。 -20°C の冷却処理の場合、バナジウム、砒素、磷の濃度を $1/5\sim 1/2$ に下げることができる。

このように、冷却処理することによってはじめて、バイヤー液中から、ガリウムの直接電析が可能となる。従って、この冷却処理法は、バイヤー液の性質を変えないばかりではなく、むしろアルミナ製造行程中の不純物を除去することになり、極めて有効な方法となりうる。しかし、その電流効率は $0.06\sim 0.08\%$ 程度であって極めて低い値に留まっており、電流効率の向上のためには、残留共存物質の濃度をさらに低下させるべく何らかの方策がこうぜられねばならない。

参考文献

- 1) 江上 一郎, 三宅 重信, 明石 和夫, 生産研究, **23**, 89 (1971)
- 2) T. Sasaki, T. Ishikawa, *Electrochim. Acta*, **31**, 745 (1986)
- 3) 下里 純一郎, 工業化学雑誌, **65**, 1783 (1962)

- 4) 下里 純一郎, 工業化学雑誌, **66**, 172 (1963)
- 5) バイヤー液は, 日本軽金属(株)小牧工場より提供された
- 6) 山田 興一, 原戸 貞雄, 新矢 靖夫, 加藤 久勝, 公開特許, 昭 58-58239
- 7) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, (1966), 431
- 8) V.G.Khayak, S.P.Yatsenko, V.N.Diev, G.M.Rubinstein, and E.N.Dieva, Tsvet. Met., **1983**, (12) 37-39
- 9) N.I.Eremin, Izv.Vuz.Tsvetnaya metallurgiya. **1961**, (4) 97-101