



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                  |                                                                                   |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | ガリウムの電解析出に対するバイヤー液中の阻害物質について                                                      |
| Author(s)        | 豊田, 武司; 塩原, 雅之; 佐々木, 健 他                                                          |
| Citation         | 北海道大學工學部研究報告, 155, 29-39                                                          |
| Issue Date       | 1991-05-24                                                                        |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/42279">https://hdl.handle.net/2115/42279</a> |
| Type             | departmental bulletin paper                                                       |
| File Information | 155_29-40.pdf                                                                     |



## ガリウムの電解析出に対するバイヤー液中の阻害物質について

豊田 武司\* 塩原 雅之\*\*

佐々木 健 石川 達雄

(平成 2 年 12 月 27 日受理)

### On the Inhibiting Materials Against Electrodeposition of Gallium in Bayer Liquor

Takeshi TOYODA, Masayuki SHIOBARA,

Takeshi SASAKI and Tatsuo ISHIKAWA

(Received December 27, 1990)

#### Abstract

In order to identify the materials inhibiting electrodeposition of gallium in Bayer liquor, the electrolysis with gallium electrode was carried out in alkaline sodium aluminate solutions with additives of co-existing materials in Bayer liquor, and the dependency of current efficiency on the quantity of the additives was investigated.

Vanadium, silicon, and iron retarded the electrodeposition, but only in a much higher concentration range than those in Bayer liquor as treated by cooling. On the other hand, humic acid of 200 ppm, much lower than that in Bayer liquor, severely depressed electrodeposition. The results suggest that the humic compounds remaining in Bayer liquor under cooling treatments are mainly responsible for low current efficiency in gallium deposition.

The attempt to remove the humic compounds from Bayer liquor was conducted by pre-electrolysis followed by cooling treatments.

A considerable amount of fuming compounds was taken away by those treatments, but the current efficiency of gallium deposition decreased. It is probably due to the dissolution of gallium through some redox cycles caused by low molecular weight degradation products from humic compounds. The dissolution can also be accelerated by the concentration reduction of poisoning organic compounds.

#### 1. ま え が き

前報では、バイヤー液の性状を変えることなく、また水銀以外の電極を用いて、ガリウムを直接電解採取するために種々の検討をおこなった。その結果、バイヤー液を冷却して、バナジウム、砒素、燐などの共存物質を晶出除去し、それらの濃度を低下させることによって初めて、直接電

---

金属工学科 金属第五講座

\* いすゞ自動車 (株)

\*\* 日本鋼管 (株)

析が可能になることを明らかにした。しかし、その電流効率は0.06～0.08%であってきわめて低い値にとどまっている<sup>1)</sup>。これは、ガリウム電析に対する妨害物質を、冷却処理のみによって無害化するまで、その濃度を低下させることができなかったものと推定できる。

本報告では、それら冷却残存物質の中の電析阻害物質を推定するために、バイヤー液とほぼ等しい濃度のアルミン酸ソーダ溶液中に、種々のバイヤー液共存物質を添加したいわゆる合成バイヤー液を調製し、定電位電解時のカソード電流値、ならびにガリウム電析の電流効率を調べた。なお、明石氏等は同様の検討をしたと報告しているけれども<sup>2)</sup>、結果を要約して記載しているだけで、その詳細は不明である。次に、電析阻害物質の除去法を検討した。

## 2. 実 験

基準母液としてのアルミン酸溶液は、バイヤー液の組成とほぼ等しくなるように、濃厚水酸化ナトリウム溶液中にアルミニウム(99.99%)を溶解し最終濃度としてNaOH 200 g/l, Al 26.7 g/lになるように調製した。この基準母液に、ガリウムのみ、あるいはガリウムとバナジウム、砒素、磷、などのバイヤー液共存物質を種々の濃度で添加した。用いた試薬および溶液を表1に示した。なお、二酸化珪素は関東化学(株)製、その他の試薬は和光純薬(株)製である。これらの試薬のうちで、酸化ガリウム、五酸化バナジウム、二酸化珪素は、ニッケル製の坩堝中で、水酸化ナトリウムによって融解し母液に加えた。これらの溶液中で、ガリウムプール電極を用いて定電位電解をおこない、電流値ならびに溶液中のガリウム濃度の経時変化を調べ、流れた電気量依存性を調べた。用いた電解槽は、前報告と同様なものであって、使用直前にガリウムプールと銅製受け皿との濡れ性をよくするために、約14 g/lのガリウム含有強アルカリ溶液中でガリウムを電析させて用いた<sup>1)</sup>。電解温度は35℃であり、電位は銀-塩化銀電極に照合して測定した。本報告中の電位は、すべて銀-塩化銀電極に照合した値で示してある。

次に、バイヤー液中のフミン質有機物を電解によって分解し除去することを試みるために、グラファイト製端子電極を用いた活性炭充填電解槽、あるいは白金電極電解槽を用いた。活性炭充填電解槽の模式図を図1に示す。充填粒子として、関東化学(株)製粒状活性炭を用い、アノードとカソードとの短絡を防ぐため、およびアノライトとカソライトとの混合を避けるために隔膜を配してある。この電解槽では、電極面積がきわめて大きく、しかもグラファイトが酸素電極および水素電極反応に対して高い過電圧を示すことから、有機物の酸化あるいは還元分解に対して

表1 合成バイヤー液への添加試薬

| 元素 | 試薬・溶液                                                                         |
|----|-------------------------------------------------------------------------------|
| Ga | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                |
| V  | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                 |
| As | Arsenic Acid solution<br>(H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> ・½H <sub>2</sub> O) |
| P  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                 |
| Si | SiO <sub>2</sub>                                                              |
| Fe | 原子吸光分析用標準溶液                                                                   |
|    | Humic Acid (フミン酸)                                                             |
|    | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                               |
|    | Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                 |

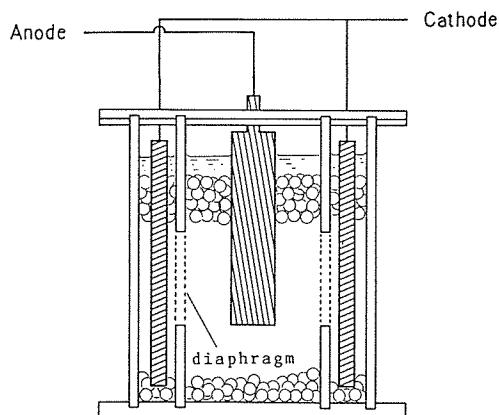


図1 活性炭充填電解槽

高い電解効率を期待した。白金電極電解槽は、上記電解槽からグラファイト粒子を除き端子電極を白金と置き換えたものであって、アノライトおよびカソライトはともに 400 ml である。これらの電解槽を用いて、バイヤー液をそのまま、あるいは冷却処理したバイヤー液を 5～10 時間電解し、ガラスフィルターによる濾過液をそのままあるいは冷却処理して、上記と同様にガリウム電極を用いた電解実験をおこない、予備電解の効果を調べた。バイヤー液中の共存物質の分析は ICP 発光分光分析により、また炭素の分析は差動熱伝導法によった。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 合成バイヤー液中におけるガリウム電析に対する電流効率

##### 3.1.1 基準母液にガリウムのみを溶解した場合の電流効率

ガリウムの酸化還元電位は pH=14 で  $-1.54 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  であり<sup>3)</sup>、バイヤー液から電解析出させる際に、水素発生をとまなう。従って、バイヤー液と等しいアルカリ濃度とアルミン酸濃度の溶液中に 200 ppm 程度のガリウムが存在する場合に、ガリウム電極上でのガリウム電析の電流効率を知ることは、バイヤー液から理想的にガリウム電析妨害物質を除くことができた場合の電流効率を示すと予想できる。この知見を得るために、基準母液に約 200 ppm のガリウムのみを溶解した溶液中で電解を試みた。

図 2-1 および図 2-2 に、 $-1.7 \text{ V}$  から  $-2.1 \text{ V}$  間で定電位電解した時の、電流密度とガリウム濃度の流した電気量依存性を示す。図中で、実線はガリウム濃度の変化、鎖線は電流密度の変化を示す。バイヤー液の電解に比較して濃度の低下が大きく  $-1.7 \text{ V}$  にも電析が認められ最大の電流効率、9.9%が得られた。なお、 $-1.65 \text{ V}$  より貴な電位ではガリウムの溶出が認められた。

これらの電解実験により得られた電流効率をカソード電位に対して整理して図 3 に示す。なお、図では、ガリウムの溶出による濃度の増加をマイナスの電流効率で示し、比較のために  $-20^\circ\text{C}$  に冷却処理した後のバイヤー液の電解結果をあわせて示してある。合成液での電流効率はバイヤー液でのそれに比べて常に高い値を示している。また、バイヤー液中では、合成液で高い電流効率を示す電位域でガリウムの溶出が起きていることがわかる。

合成液の電解において、カソード電流は、ガリウム電析と水素発生の上に消費されるとみなして、各電位における平均の電解電流とガリウム電析の平均電流効率から、ガリウムの電析電流  $i_{\text{Ga}}$  ならびに水素発生電流  $i_{\text{H}_2}$  を算出して図 4 に示した。縦軸は電流密度の対数で示してある。電位が

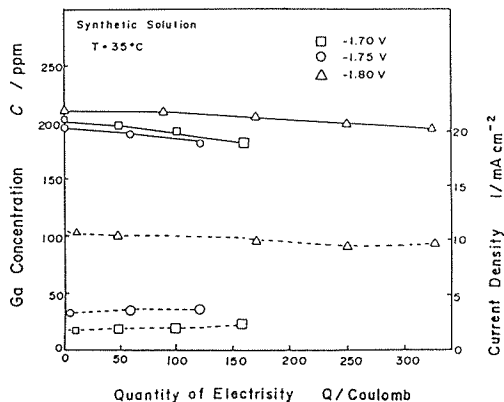


図 2-1 合成バイヤー液の定電位電解

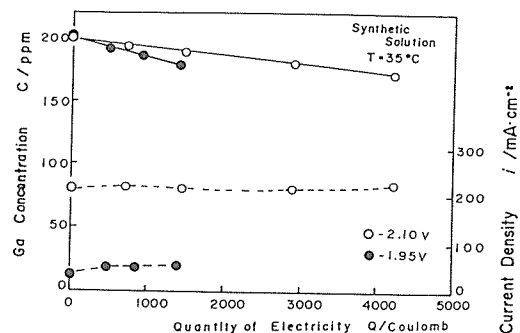


図 2-2 合成バイヤー液の定電位電解

卑になってもガリウムの電析電流は緩やかに増大するだけであるが、水素発生電流は著しく増大していることがわかる。しかもガリウムの電析電流には明確な拡散限界電流が現れずに増大し続ける。このことは、水素発生による電極面近傍の攪拌効果が大きいために、水素発生量の増大と共に攪拌効果が増大していることを示している。実際に、電極面から発生する気体による攪拌効果は非常に大きいものであって<sup>4)</sup>この系では、溶液の攪拌のみによってガリウムの電析効率を増大させることはほぼ不可能のように思われる。従って、バイヤー液の電解にあたって水素発生速度を減少させる方策をたてるか、水素発生量の少ない $-1.8\text{ V}$ より貴な電位でガリウムの電析を可能にする新たな方策を探らなければならないであろう。

### 3.1.2 共存物質の効果

基準母液にガリウムと種々の共存物質を添加して、電極電位 $-1.75\text{ V}$ で定電位電解した際の、ガリウムの濃度および電流密度変化を電解電流あるいは通電した電気量に対して図5から図11に示す。

図5は、バナジウムを0から200 ppm含む溶液中の電解結果を、電解電流に対して示してある。ガリウム濃度は、バナジウム濃度が0から100 ppmまでは時間と共にほぼ同様に低下するが、200 ppmでは濃度低下が見られなくなる。一方、電解電流は、バナジウム濃度と共に増大する傾向を示す。従って、電流効率はバナジウム濃度と共に低下し200 ppmで0となる。このようにバナジウムは、100 ppmまでの濃度では水素発生反応を促進することによって、電流効率を低下させ、200 ppmの濃度になるとガリウム析出に対する阻害効果も示すようになる。ガリウムは、今まで報告されている電極のうちで、水銀について水素過電圧の大きいsp金属である。一方、バナジウ

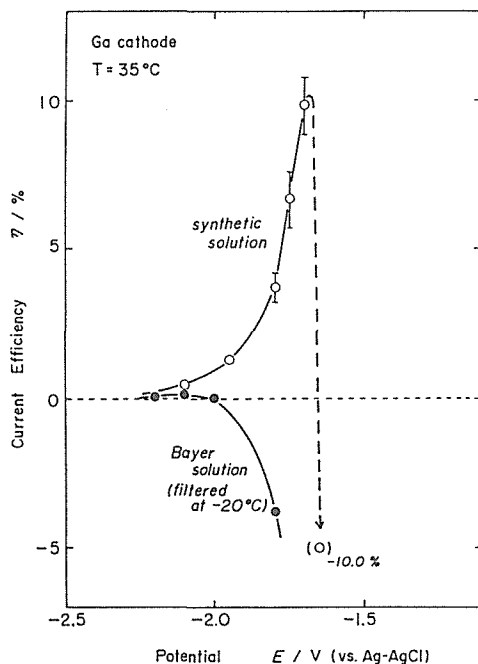


図3 合成バイヤー液およびバイヤー液（ $-20^{\circ}\text{C}$ 冷却処理）電解における平均電流効率

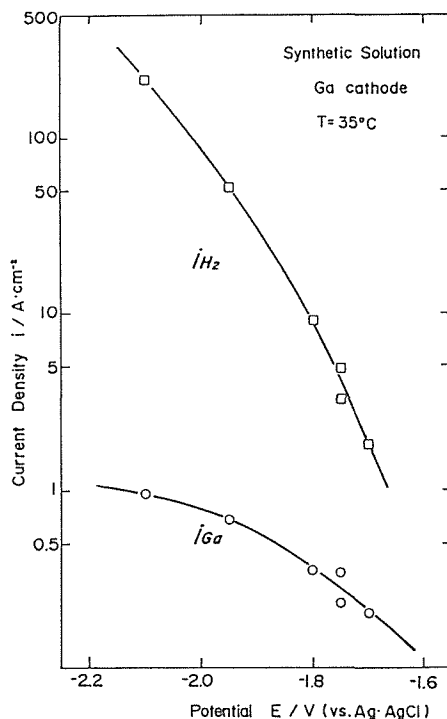


図4 合成バイヤー液電解におけるガリウム電析電流と水素発生電流

ム上の水素電極反応の活性に関して、実験データを持ち合わせていないが、それはd金属であって、ガリウムより水素電極反応に対する活性が高いことは容易に予想できる<sup>5)</sup>。100 ppmと200 ppmの場合で、電流の経時変化の挙動が異なっているが、バナジウムの水素発生反応に対する影響と密接に関連していると思われるがその詳細は不明である。バナジウムの阻害機構について、酸化還元サイクルを形成して析出ガリウムを溶解するとの推測があるけれども確かではない<sup>6)</sup>。

図6に500 ppmの砒素あるいは燐を含む溶液中の結果を示す。電流効率はそれぞれ7.0%、6.9%となり砒素、燐ともに500 ppm程度の濃度ではガリウム析出に何等影響を示さないことがわかる。

図7にシリコンの200 ppmおよび500 ppmの結果を示す。電流効率は200 ppmで6.6%、500 ppmで5.4%を示し、前者では妨害が認められないが、後者では電流値が増大し、結果として電流効率が低下している。シリコンはバナジウムと同様に水素発生反応を促進するようである。

次に、上記元素が共存する場合に、ガリウムの電解析出に対する妨害効果が相乗的に働くか否かを調べるために、これらの元素を同時に添加して電解をおこなった。結果を図8に示す。それぞれの元素濃度は図中に示す通りであって、冷却後のバイヤー液中の濃度よりそれぞれ少し高めにしている<sup>7)</sup>。電流値は少し上昇しているけれども、電流効率は6.7%であってこれらの元素の共存による相乗効果は現れていない。

以上の結果から、バナジウムおよびシリコンは、ガリウムの電析を妨害したりあるいは水素発生を促進することによって、ガリウム電析の電流効率を低下させることがわかった。しかし、その効果が現れるのは、冷却処理されたバイヤー液になお残存するそれらの濃度よりはるかに高い場合である。従って、冷却処理したバイヤー液できわめて低い電流効率しか得られないのは、なお残存する上記元素以外の物質のためと考えられる。

バイヤー液は、ボーキサイトからアルミニウム成分を抽出するために、アルミナ製造行程中を循環している濃厚アルカリ溶液であって、その中には、鉱石中のアルカリ可溶成分が濃縮されている。従って、フミン質有機物を多量に抽出し溶解している。バイヤー液中の炭素成分濃度を他

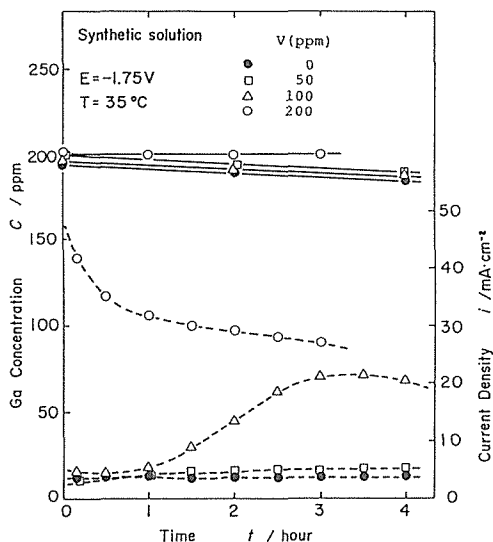


図5 合成バイヤー液電解におけるバナジウム添加量の効果

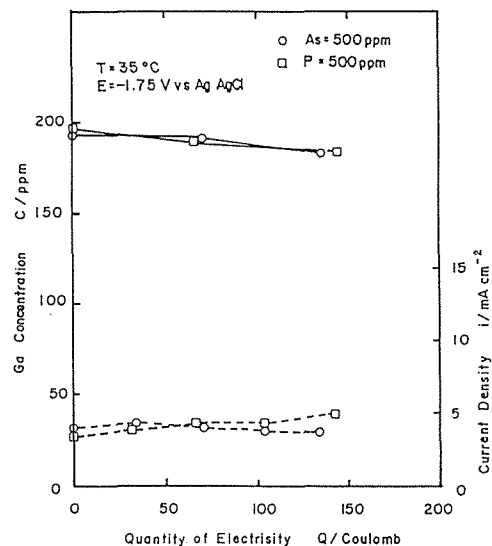


図6 合成バイヤー液電解における砒素および燐添加の効果

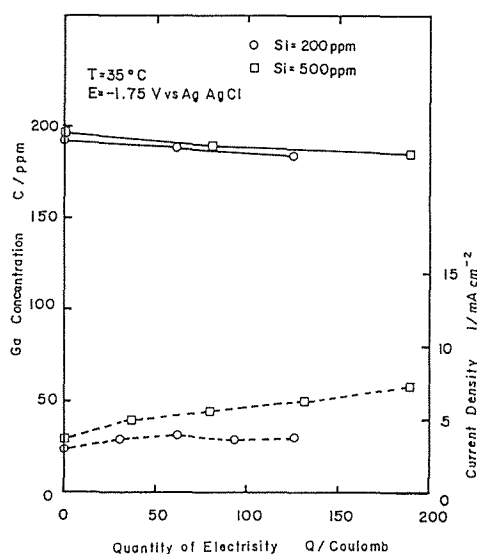


図7 合成バイヤー液電解におけるシリコンの添加効果

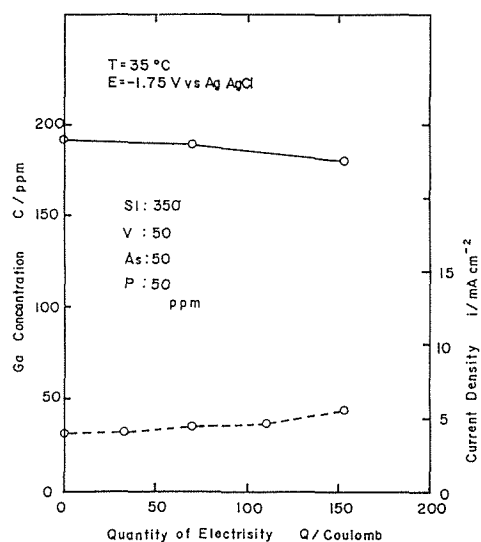


図8 合成バイヤー液電解における種々の元素の添加効果

の含有元素と共に表2に示す。バイヤー液を室温で保持すると徐々に水酸化アルミニウムが沈澱し、それと共に他の成分も沈澱するため、きわめてゆっくりとその濃度が変化する。従って、表2はバイヤー液中含有元素濃度の一例である。フミン質有機物は、系内を循環するにつれて徐々に低分子有機物に分解されてゆき、最終的には炭酸ガスと水になり、炭酸ガスは炭酸ナトリウムの形で液中に蓄積するといわれている<sup>7)</sup>。従って、12 g/lの炭素がすべてフミン質有機物とはいえないけれども、バイヤー液は種々の分子量レベルのフミン質有機物をきわめて多量に含むことがわかる。また、表は冷却処理によって炭素成分が約3/4に減少することを示している。

表2 バイヤー液の元素濃度 (ppm)

| バイヤー液 | Na               | Al                | C               | Si  | V    | Ga  | As   | P    | Fe   |
|-------|------------------|-------------------|-----------------|-----|------|-----|------|------|------|
| バイヤー液 | $131 \cdot 10^3$ | $12.5 \cdot 10^3$ | $12 \cdot 10^3$ | 238 | 119  | 190 | 49.7 | 28.4 | 0.05 |
| 冷却濾過液 | $134 \cdot 10^3$ | $22.7 \cdot 10^3$ | $9 \cdot 10^3$  | 332 | 23.4 | 180 | 17.8 | 10.0 | 0.05 |

次に、基本母液にフミン酸、修酸ナトリウムあるいは炭酸ナトリウムを加え、フミン質有機物およびそれから派生する有機物のガリウム電析に対する効果を調べた。この場合、バイヤー液中に含まれるフミン質有機物の分子式および構造は不明であるので、市販のフミン酸を用いた。図9に0.2 g/lのフミン酸を含む場合、図10に1 g/lの修酸ナトリウムあるいは14.6 g/lの炭酸ナトリウムを含む場合の電解結果を示す。図9からわかるように、バイヤー液中に比較してきわめてわずかのフミン質有機物の添加にもかかわらず、電流効率は、2.2%に低下した。電解電流は時間と共に増大し、しかも、カソードのガリウム電極上には、フミン酸が分解して形成されたと思われるカーボン質がみられた。このことは、フミン質有機物がカソード上で還元され低分子量有機物に、そして一部は炭素にまで還元されガリウム上に析出し、水素発生速度を促進するものと考えられる。また、バイヤー液中の電解ではこのようなことは起こらないので、バイヤー液中のフミン質有機物は、系内を循環しているあいだに安定な形に変化しているものと考えられる。し

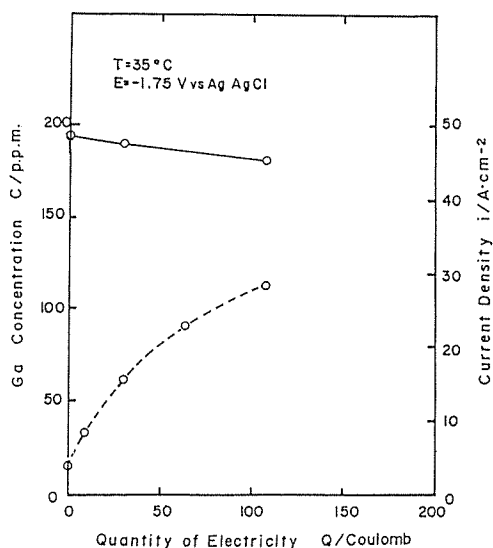


図9 合成バイヤー液電解におけるフミン酸の添加効果

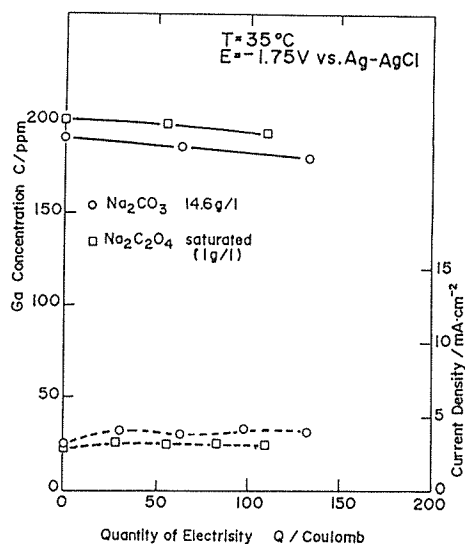


図10 合成バイヤー液電解における炭酸ナトリウムおよび蓚酸ナトリウムの添加効果

かし、それらもカソードで一部還元されることは十分に予想できる。一方、図10では、蓚酸ナトリウムおよび炭酸ナトリウムの影響はほとんどないことがわかる。これらの濃度は、バイヤー溶液中のそれらよりはるかに高濃度であるので、フミン質が蓚酸や炭酸ナトリウムまで還元されると影響を与えなくなることがわかる。

表2からわかるように、われわれが取り扱っているバイヤー液中に鉄は0.05 ppm以下しか含まれず、その影響はほとんど現れないけれども、鉄が存在する場合にきわめて大きな電解析出阻害効果を持つと報告されている<sup>6)</sup>。図11に、2 ppmの鉄を含む溶液の電解結果を示す。図からわかるように2 ppmの鉄の添加によって電流値が急増し電流効率が1.3%と低下している。鉄は酸化還元サイクルを形成して析出したガリウムを溶解するために電流効率を低下させると説明されている<sup>6)</sup>。しかし、ガリウム濃度の低下速度は無添加の場合よりもむしろ大きく、電流効率の低下は、異常な電流の増大のためである。これは、ガリウム上での水素電極反応の過電圧に比較して鉄上のそれははるかに小さいことから、水素発生反応が微量の鉄によって促進されたと説明されよう。

以上示した添加物のガリウム析出反応に対する効果を、電流効率の一覧として示したのが図12である。バナジウムと鉄およびフミン質有機物が明かに電流効率を低下させることがわかったけれども、冷却処理バイヤー液ではバナジウムと鉄の濃度はそれらが影響を示すよりも

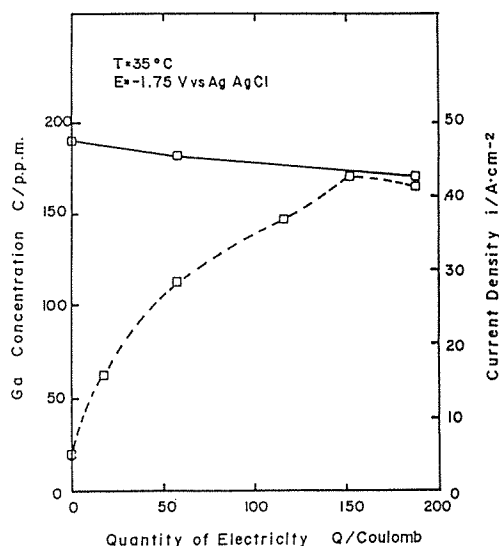


図11 合成バイヤー液電解における鉄添加効果

はるかに低いことから、冷却処理バイヤー液で高い電流効率を得ることができないのは、残存するフミン質有機物のせいであると結論できる。

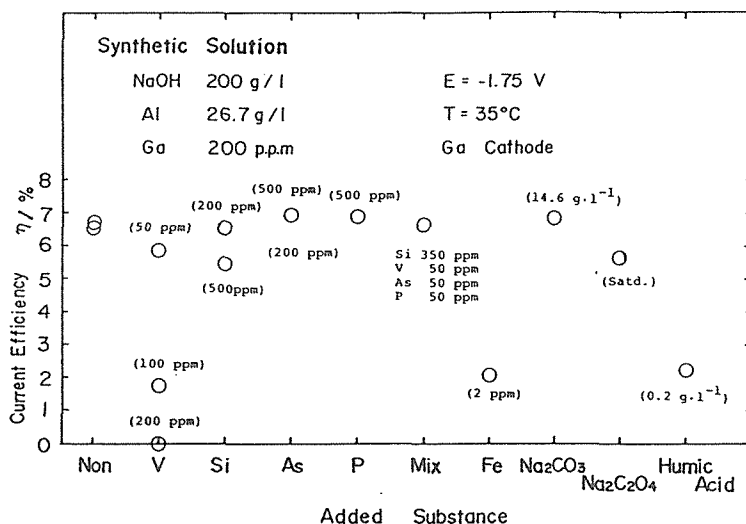


図12 合成バイヤー液電解の電流効率に対する添加物の効果

### 3.2 バイヤー液の予備電解による含有有機物の除去の試み

バイヤー液からフミン質有機物を除去するためにいくつかの方法が提案され、検討されている<sup>8)</sup>。か焼処理、オゾンによる酸化処理、活性炭、活性アルミナ、イオン交換樹脂などによる吸着処理、種子の添加あるいは加熱蒸発による析出除去などである。著者らは、オゾンによる酸化処理とイオン交換樹脂による吸着処理を除いて、上記の全ての場合について検討した。その結果、きわめて多量のエネルギーと時間の消費によって、有機物炭素量を低下させることができたけれども、ガリウムの電解析出に対してむしろ電流効率を低下させる結果となった。そこでフミン質有機物を分解するために、比較的手軽におこなえる電解法を採用し、ガリウムの電解析出に対する予備電解の効果を検討した。

#### 3.2.1 活性炭充填電解槽による予備電解

約 700 ml のバイヤー液を冷却処理せずあるいは $-20^{\circ}\text{C}$ に冷却処理して、10 A で 5 ～ 6 時間電解した。時間の経過と共に、ジュール熱による液温の上昇がみられたために、水冷し $80^{\circ}\text{C}$ 以下に保った。電解の進行と共に気泡は赤褐色から白色に変わり、バイヤー液特有の臭いも消失した。電解終了後のバイヤー液には、遊離した微粒活性炭が浮遊し黒褐色を呈し、粘度は低下したように感じられた。この液を G-4 規格のガラスフィルターで濾過し、そのまま、あるいは $-5^{\circ}\text{C}$ に 2 昼夜冷却保持した後、沈澱を濾過してガリウム電解に供した。

予備電解直後の溶液、および $-5^{\circ}\text{C}$ に冷却した液の濾液と沈澱物中の元素濃度を表 3 に示す。予備電解前にあらかじめ $-20^{\circ}\text{C}$ に冷却処理した溶液でも、予備電解処理することによって $-5^{\circ}\text{C}$ で多量の沈澱が生じた。このことは、高分子量有機物が酸化あるいは還元されて分解され、沈澱しやすい分子構造に変化したこと、また、高分子量有機物に安定化されて過飽和に溶解していた低分子量有機物が沈澱したためと考えられる。

表 3 中で有機物炭素量に関しては、活性炭の崩壊によって溶液中に遊離した微粒炭素を、G-4

ガラスフィルターによっても除ききれないこと、および測定誤差のために絶対値を問題にできないけれども、予備電解することによって沈澱に濃縮されるといえる。一方、他の元素は濾液に濃縮されることがわかる。また、シリコン濃度がきわめて大きな値を示し、鉄濃度が約 3 ppm になっているのは、活性炭から溶出したためである。

図 13 に冷却濾過液を予備電解処理し、そのままガリウム電解に用いた場合のガリウム濃度と電流値の経時変化を示す。図 14 には、予備電解処理した後に  $-5^{\circ}\text{C}$  に冷却し沈澱を除いて電解した場合の結果を示してある。設定電位はそれぞれ  $-1.9\text{ V}$  および  $-2.0\text{ V}$  である。図から明らかなようにいずれの場合にもガリウムの溶解がおき、特に  $-1.9\text{ V}$  の場合に著しい。共存する鉄の影響もあろうが、次節で述べるように分解された有機物の性質によるものと思われる。

### 3.2.2 白金電極電解槽による予備電解

前節で示したように、予備電解のために活性炭充填電解槽を用いると、シリコンと鉄が溶出する。さらに、G-4 ガラスフィルターでも浮遊微粒活性炭を除くことは困難であった。これらを避

表 3 予備電解後の濾過液および沈澱中の元素濃度 (ppm)

| バイヤー液        | 冷却温度                 | 状 態 | C               | Si  | V    | Ga  | As   | P    | Fe  |
|--------------|----------------------|-----|-----------------|-----|------|-----|------|------|-----|
| 冷却濾過液        | 未冷却                  | 濾過液 | $6 \cdot 10^3$  | —   | —    | 246 | —    | —    | 3.5 |
|              | $-5^{\circ}\text{C}$ | 濾過液 | $6 \cdot 10^3$  | 547 | 31.1 | 231 | 24.1 | 23.2 | 3.3 |
|              | 48時間                 | 沈 澱 | $8 \cdot 10^3$  | 278 | 16.6 | 114 | 11.8 | 15.5 | —   |
| 未冷却<br>バイヤー液 | 未冷却                  | 濾過液 | $10 \cdot 10^3$ | 440 | 76.4 | 205 | 34.7 | 31.2 | —   |
|              | $-5^{\circ}\text{C}$ | 濾過液 | $10 \cdot 10^3$ | 507 | 89.4 | 250 | 41.1 | 35.3 | 3.2 |
|              | 72時間                 | 沈 澱 | $16 \cdot 10^3$ | —   | —    | —   | —    | —    | —   |

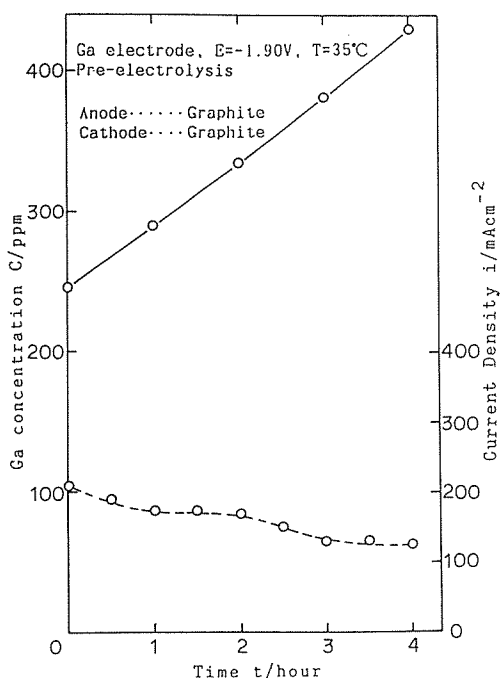


図13 活性炭充填電解槽による予備電解処理バイヤー液の電解

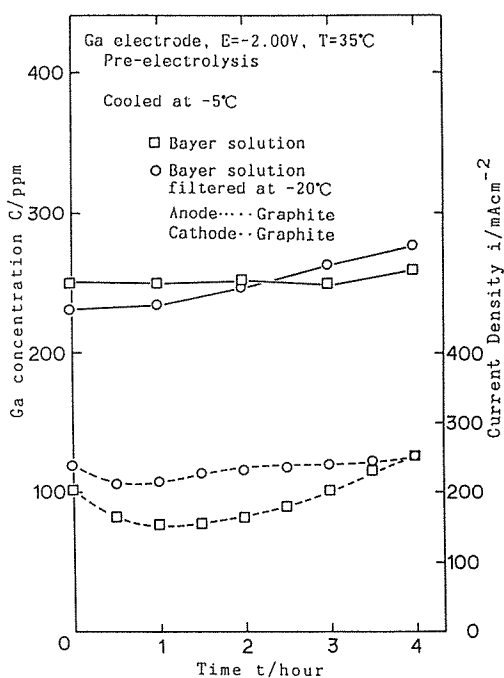


図14 活性炭充填電解槽による予備電解および冷却処理バイヤー液の電解

表4 予備電解によるアノライトおよびカソライト中の元素濃度 (ppm)

| バイヤー液 | Na               | Al              | C              | Si  | V    | Ga  | As   | P    |
|-------|------------------|-----------------|----------------|-----|------|-----|------|------|
| アノライト | $99 \cdot 10^3$  | $27 \cdot 10^3$ | $7 \cdot 10^3$ | 379 | 28.4 | 214 | 24.4 | 15.6 |
| カソライト | $132 \cdot 10^3$ | $22 \cdot 10^3$ | $7 \cdot 10^3$ | 325 | 20.8 | 170 | 18.1 | 12.1 |

けるために白金電極電解槽を用いて予備電解し、そのアノライトおよびカソライトに対する効果を別々に検討した。

800 ml の冷却濾過液を (アノライトおよびカソライトともに 400 ml) 5 A, 9 時間, 70~75℃ で電解した。両室の液は時間と共に退色し、その傾向はアノライトに著しく現れ、電解途中でわずかながらも水酸化アルミニウムと思われる白色沈澱を生じた。電解後、-20℃, 36 時間保持した後、ガラスフィルター G-1 で濾過した。アノライトにより多くの沈澱がみられ、濾液の量はアノライトで 210 ml, カソライト 326 ml になった。両溶液の元素分析の結果を表 4 に示す。

表 2 の冷却濾過液の組成と比較すると、両溶液共に、ナトリウムと炭素濃度の減少が著しい。

(なお、アノライトとカソライトの冷却晶出した沈澱中の炭素量は、共に 12 g/l であった。) 一方、他の元素量は増大しており、アノライトでその傾向が大きく現れている。以上の結果は、アノードおよびカソードで相当量の高分子量有機物が酸化あるいは還元され、低分子量有機物、あるいは炭酸ナトリウムに分解され、冷却することによって高分子量有機物に安定化され溶解していた有機物、炭酸ナトリウム、アルミナなどが沈澱したものと考えられる。これらの沈澱が多量の結晶水を持っているために、炭素以外の元素は濾過液に濃縮されたものと思われる。

これらの溶液中で、ガリウム電解をした結果を図 15 に示す。図のようにどちらの溶液でもガリウムの溶解が起きた。これらの溶液では、表 4 でシリコン以外の共存元素の濃縮が見られたけれども、図 12 と比較すると、ガリウム析出に害をおよぼすほどの値になっていない。従って、予備電解とその後の冷却処理によって、高分子量有機物の濃度が低下し、電極面の被毒が低下したためにガリウムの再溶解が起きやすくなったり、生成された電極反応活性な分解有機物を介して、なんらかの酸化還元サイクルを形成してガリウムの溶解が促進されたものと思われる。一方、電流値は、予備電解をしていないバイヤー液中のそれらの 2~5 倍になっている。従って、生成された低分子量有機物が水素発生反応の触媒作用をしたり、分解された有機物の一部が炭素にまで還元されて水素発生速度を促進したためと思われる。

以上のように、予備電解とそれに続く冷却濾過処理によって、フミン質有機物炭素レベルを下げることはできたけれども、ガリウムの直接電析には逆効果となった。

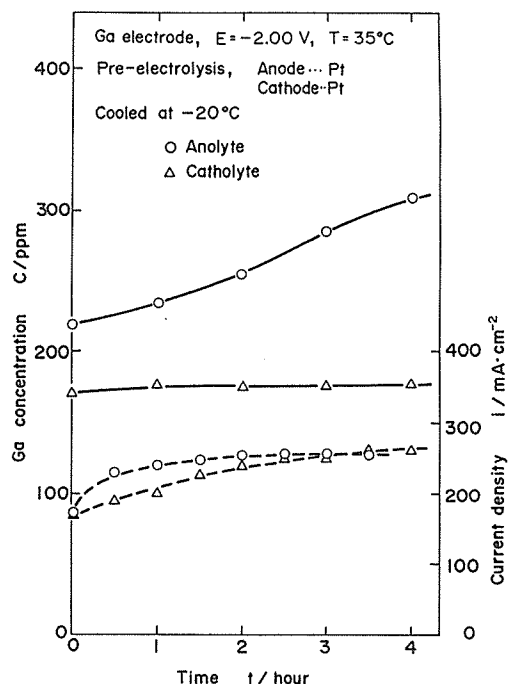


図15 白金電極電解槽による予備電解および冷却処理バイヤー液の電解

#### 4. ま と め

冷却処理してもなお残存するガリウム電析阻害物質を推定するために、バイヤー液中に存在する種々の物質を合成バイヤー液中に添加して電解し、電流およびガリウム析出に対する電流効率を調べた。その結果、バナジウム、シリコンおよび鉄は、それぞれ 100 ppm, 500 ppm, 2 ppm と、冷却処理後の濃度よりはるかに高い濃度になって初めて阻害効果を現すことがわかった。一方、フミン酸は 200 ppm で明かに抑制効果を示す。このことは、冷却処理後もバイヤー液中には 9 g/l ものフミン質有機物炭素が残留していることから、ガリウム電析に対する電流効率が低い値にとどまっているのは、このフミン質有機物のせいであることを示唆する。

予備電解およびそれに続く冷却処理によって、フミン質有機物の分解除去を試みた。その結果フミン質炭素量を 6 ~ 7 g/l に下げることができた。しかし、予備電解後のバイヤー液中では、ガリウムを電解析出させることができなくなり、予備電解はガリウム析出に対して逆効果を示した。それは、高分子量フミン質有機物が分解除去されて、ガリウム電極面の被毒が減少し、ガリウムが溶解しやすくなったり、生成された低分子量の分解有機物が、なんらかの形で酸化還元サイクルを形成してガリウムを溶解させるためと考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) 水野博文, 豊田武司, 佐々木健, 石川達雄, 北海道大学工学部研究報告, 152 号 (1990) 31
- 2) 明石和夫, 江上一郎, 広橋満知子, 日本鉱業会誌, 92 (1976) 351
- 3) M. Pourbaix, Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, (1966) p 431
- 4) T. Sasaki and T. Ishikawa, Electrochim. Acta, 31 (1986) 745
- 5) H. Kita and T. Kurisu, J. Res. Ins. Cat. Hokkaido Univ., 18 (1970) 16
- 6) 江上一郎, 三宅重信, 明石和夫, 生産研究, 23 (1971) 89
- 7) G. Lever, Light Metals, 2 (1978) 71
- 8) B. Gnyra and G. Lever, Light Metals, 1 (1979) 151