

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 10 日 (10.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/106080 A1

(51) 国際特許分類: C25C 1/22, C01G 15/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006310

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 30 日 (30.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本軽金属株式会社 (NIPPON LIGHT METAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1408628 東京都品川区東品川二丁目 2 番 20 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 恭 (KOBAYASHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒1408628 東京都品川区東品川二丁目 2 番 20 号 日本軽金属株式会社内 Tokyo (JP). 佐野 弘 (SANO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒4213291 静岡県庵原郡蒲原町蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 若月 章弘 (WAKAZUKI, Akihiro) [JP/JP]; 〒4213291

静岡県庵原郡蒲原町蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K 西新橋ビル 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD OF RECOVERING GALLIUM

(54) 発明の名称: ガリウムの回収方法

(57) Abstract: A method of recovering gallium metal from a Bayer liquor which comprises: an electrodialysis step in which a gallium-containing liquid obtained by inverse collection is electrodialed to enrich the liquid with gallium and recover an acid; an iron removal step in which iron is removed from the gallium concentrate obtained; an ultrafiltration step in which the resultant iron-free gallium solution is neutralized and the gallium hydroxide slurry generated is subjected to ultrafiltration to concentrate it; a redissolution step in which the concentrated gallium hydroxide slurry is dissolved in an alkali solution; and an electrolysis step in which the alkaline electrolytic solution of gallium obtained by the redissolution is electrolyzed to recover gallium metal.

(57) 要約:

本発明は、バイヤー液から金属ガリウムを回収する方法において、ガリウム含有逆捕集液を電気透析してガリウムを濃縮すると共に酸を回収する電気透析工程と、得られたガリウム濃縮液から鉄分を除去する除鉄工程と、得られたガリウム除鉄液を中和し、生成した水酸化ガリウムスラリーを限外濾過して濃縮する限外濾過工程と、濃縮された水酸化ガリウムスラリーをアルカリ溶液で溶解する再溶解工程と、再溶解して得られたガリウムアルカリ電解液を電気分解して金属ガリウムを回収する電気分解工程とを含むガリウムの回収方法。

WO 2005/106080 A1



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ガリウムの回収方法

技 術 分 野

この発明は、ボーキサイトからアルミナを製造するバイヤー工程で生成したバイヤー液（アルミン酸ナトリウム水溶液）からガリウムを回収するための方法に係り、より詳しくは、バイヤー液に水不溶性置換キノリノールからなるキレート化剤を接触させてこのキレート化剤にガリウムを捕集させ、得られたガリウム捕集キレート化剤に置換キノリノールを含む逆捕集液を接触させてガリウムを逆捕集液中に抽出し、得られたガリウム含有逆捕集液から金属ガリウムを回収するガリウムの回収方法において、極めてガリウム濃度の低いガリウム含有逆捕集液から効率良く金属ガリウムを回収するのガリウムの回収方法に関する。

背 景 技 術

バイヤー工程においては、ボーキサイトから水酸化ナトリウム溶液を用いてアルミナ分を抽出することが行われているが、このボーキサイトの水酸化ナトリウム抽出溶液（バイヤー液）中にはアルミナ分と共にボーキサイトに含まれる微量のガリウムも抽出され、バイヤー液中には微量のガリウムも含まれている。

そして、ガリウムは、半導体化合物やシンチレータ等の原料として有用であることから、これまでに、バイヤー液からガリウムを回収することが行われており、その方法についても例えばアマルガム化法等の幾つかの方法が提案されているが、ガリウムとキレートを形成するキレート化剤の置換キノリノールを多孔質樹脂からなる吸着基材に担持させて吸着材を製造し、この吸着材にバイヤー液を接触させてバイヤー液中のガリウムを吸着材に捕集させ、次いでこの吸着材から塩酸水溶液や硫酸水溶液等の強酸性水溶液からなる逆捕集液でガリウムを抽出し、得られたガリウム含有逆捕集液からガリウムを回収する方法（例えば、特開昭 60-42,234 号、特公平 4-38,453 号及び特公平 7-94,324 号の各公報参照）が提案されており、現在では最も優れた方法であると考えられている。

また、このようにして得られたガリウム含有逆捕集液から工業的に金属ガリウムを分離して回収する方法については、このガリウム含有逆捕集液をアニオンやカチオンのイオン交換樹脂に接触させて選択的にガリウムを捕捉し、次いでイオン交換樹脂に捕捉されたガリウムを塩酸水溶液や硫酸水溶液あるいは純水等の溶離液で抽出し、濃縮して酸性ガリウム溶液を調製し、この酸性ガリウム溶液を電気分解して金属ガリウムを得る方法が提案されている（例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th ed., Vol. A12,

p p 1 6 3 - 1 6 7 (1 9 8 9) 参 照) 。

しかしながら、上記のガリウムの回収方法においては、逆捕集液として強酸性水溶液を用いるだけでなく、イオン交換樹脂を用いた濃縮時の溶離液としても大量の強酸性水溶液を用いるために、必然的に大量の廃酸が発生するが、これらの廃酸中にはバイヤー液由来のガリウム以外の種々の金属不純物を始めとする多くの不純物が含まれており、たとえガリウム回収のための同じプロセス中であっても、単純には再利用することができず、大量に発生する廃酸の廃棄処理が負担になる。

また、得られた酸性ガリウム溶液をそのまま電気分解するのではなく、一旦アルカリ水溶液で中和して水酸化ガリウムを生成させ、次いで得られた水酸化ガリウムスラリーを濾過して水酸化ガリウムを回収し、次いでこの水酸化ガリウムをアルカリ溶液に溶解してアルカリ性ガリウム溶液とし、このアルカリ性ガリウム溶液をガリウムアルカリ電解液として直流により電解精錬して金属ガリウムを回収する方法も提案されている（例えば、特公昭 5 6 - 3 8 , 6 6 1 号公報参照）。

しかしながら、この方法においては、アルカリ中和で生成する水酸化ガリウムの結晶が高々 $2 \mu \text{m}$ 程度と極めて微細であり、スラリーがゲル状となって通常の沈降濃縮や濾過濃縮の操作ではその操作に長時間を要するという問題がある。

しかも、このガリウムアルカリ電解液を電気分解して

金属ガリウムを回収する方法においては、ガリウムアルカリ電解液中の鉄イオン濃度を 5 ppm 以下、好ましくは 2 ppm 以下にまで低減しない限り、電気分解して金属ガリウムを回収する際に不可避免的にスポンジ状ガリウムが発生し、金属ガリウムの回収歩留りが低下するほか、生成したスポンジ状ガリウムを廃棄あるいは最初の処理工程に戻さなければならなくなる。

なお、ガリウムのアルカリ水溶液から電気分解により金属ガリウムを得る方法として、水酸化ガリウムが微細な結晶になるのを防止するために例えばジャイロサイト ($\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) 等のガリウム沈降性の良い物質と共に共沈させ、得られた沈殿物から「ガリウムを苛性ソーダで溶解浸出し」てガリウムアルカリ電解液を調製し、電気分解に供する方法が提案されている（特開 2001-97,716 号公報参照）。しかしながら、この方法においても、ガリウムアルカリ電解液の調製までの工程が複雑になり、また、ジャイロサイト等の添加薬剤の回収や廃棄処理の新たな問題が生じる。

発 明 の 開 示

そこで、本発明者らは、上述した従来のバイヤー液からのガリウム回収方法における種々の問題を解決すべく鋭意検討した結果、ガリウム含有逆捕集液を電気透析で濃縮すると共に酸を回収する電気透析工程と、得られたガリウム濃縮液中の鉄分を水酸化鉄として分離除去する

除鉄工程と、この除鉄工程で得られたガリウム除鉄液を中和した後に限外濾過して水酸化ガリウムが濃縮された濃縮スラリーを得る限外濾過工程とを採用することにより、酸の再利用が可能になって大量の廃酸が生じることがなく、ガリウムアルカリ電解液のガリウム濃度を高めて電気分解工程での電流効率を高めることができるほか、廃液量も低減することができ、しかも、スポンジ状ガリウムの生成を可及的に低減できることを見出し、本発明を完成した。

従って、本発明の目的は、バイヤー液に水不溶性置換キノリノールからなるキレート化剤を接触させてこのキレート化剤にガリウムを捕集させ、得られたガリウム捕集キノリノールに置換キノリノールを含む逆捕集液を接触させてガリウムを逆捕集液中に抽出し、得られたガリウム含有逆捕集液から金属ガリウムを回収するガリウムの回収方法において、酸の再利用が可能になって大量の廃酸が生じることがなく、ガリウムアルカリ電解液のガリウム濃度を高めて電気分解工程での電流効率を高めることができるほか、廃液量も低減することができ、しかも、スポンジ状ガリウムの生成を可及的に低減することができるガリウムの回収方法を提供することにある。

すなわち、本発明は、バイヤー液に水不溶性置換キノリノールからなるキレート化剤を接触させてこのキレート化剤にガリウムを捕集させ、得られたガリウム捕集キノリノールに置換キノリノールを含む酸水溶液からなる

逆捕集液を接触させてガリウムを逆捕集液中に抽出し、得られたガリウム含有逆捕集液から金属ガリウムを回収するガリウムの回収方法において、上記ガリウム含有逆捕集液を電気透析してガリウムを濃縮すると共に酸を回収する電気透析工程と、この電気透析工程で得られたガリウム濃縮液をpH調整し、析出した水酸化鉄を分離除去してガリウム除鉄液を得る除鉄工程と、得られたガリウム除鉄液を中和して水酸化ガリウムを生成させ、次いでこの水酸化ガリウムスラリーを限外濾過して水酸化ガリウムが濃縮された濃縮スラリーを得る限外濾過工程と、得られた水酸化ガリウムの濃縮スラリーをアルカリ溶液で溶解してガリウムアルカリ電解液を調製する再溶解工程と、得られたガリウムアルカリ電解液を電気分解して金属ガリウムを回収する電気分解工程とを含むガリウムの回収方法である。

本発明において、バイヤー液に水不溶性置換キノリノールからなるキレート化剤を接触させてこのキレート化剤にガリウムを捕集する捕集工程と、この捕集工程で得られたガリウム捕集キレート化剤に置換キノリノールを含む酸水溶液からなる逆捕集液を接触させてガリウムを逆捕集液中に抽出してガリウム含有逆捕集液を得る逆捕集工程については、キレート化剤として水不溶性置換キノリノールを用いる従来公知の方法をそのまま採用することができ、具体的には、例えば特開平 7-94,324 号公報に記載の方法を例示することができる。

また、本発明において、上記ガリウム含有逆捕集液の電気透析を行う電気透析工程においては、ガリウム含有捕集液の酸濃度が通常 0.4 ~ 2 N であるが、この酸濃度が通常 0.4 N 以下、好ましくは 0.2 N 以下になるように電気透析を行うのがよく、これによってガリウム含有逆捕集液中のガリウム濃度が 1.2 倍以上、好ましくは 1.5 倍以上に濃縮されたガリウム濃縮液を得ることができると共に、酸の回収も有意的に達成され、酸の再利用が可能になる。この電気透析工程で用いられる電気透析装置としては、特に制限はなく、例えば株式会社トクヤマ製 TS-50-740 型等、市販の装置をそのまま用いることができる。

この電気透析工程で得られたガリウム濃縮液については、通常その鉄イオン濃度が 5 ppm 以上であるが、次に除鉄工程に供給され、鉄イオン濃度が 0.5 ppm 以下、好ましくは 0.2 ppm 以下にまで除鉄されてガリウム除鉄液として回収される。この除鉄工程では、ガリウム濃縮液は、先ずガリウム濃縮液にアルカリを添加して pH 値を 10 以上 13 以下、好ましくは 12 以上 12.5 以下に pH 調整され、次いでこの pH 調整により生成し析出した水酸化鉄がシックナー等の手段により分離除去される。この除鉄工程で得られたガリウム除鉄液の鉄イオン濃度が 0.5 ppm より高いと、スポンジ状ガリウムの生成を有意的に抑制することが難しくなる。

更に、除鉄工程で得られたガリウム除鉄液については、

次に限外濾過工程に供給され、先ず中和して水酸化ガリウムを生成させ、次いで得られた水酸化ガリウムスラリーを限外濾過により濃縮し、水酸化ガリウムが濃縮された濃縮スラリーとされる。

この限外濾過工程において、ガリウム除鉄液の中和処理については、酸を添加してpH値を 7 ± 0.6 、好ましくは 7 ± 0.3 に調整することにより行われ、また、この中和処理で得られた水酸化ガリウムスラリーの限外濾過処理においては、その装置単位として例えば平面膜モジュール、管型モジュール、スパイラルモジュール、中空糸（キャピラリー）モジュール、モノリス型モジュール、槽浸漬型モジュール、回転円盤膜モジュール等の種々のモジュールを用いることができ、膜表面への固形分沈着を防止して高濃度に濃縮できることから、好ましくは回転円盤膜モジュールを用いて行うのがよく、更にこの際に、水酸化ガリウムスラリーの当初の固形分濃度 $0.8 \sim 2.6 \text{ g/L}$ 程度（ガリウム濃度として概ね $0.5 \sim 1.5 \text{ g/L}$ 程度）を少なくとも30倍以上、好ましくは40倍以上70倍以下程度に濃縮するのがよい。濃縮の程度が30倍より低いと、電気分解工程での電流効率を高めることが難しくなり、また、廃液量も多くなる。

このようにして調製された水酸化ガリウムの濃縮スラリーについては、次に再溶解工程でアルカリ溶液により溶解してガリウムアルカリ電解液とし、次いでこのガリ

ウムアルカリ電解液を電気分解工程で電気分解して金属ガリウムが回収される。

再溶解工程では、ガリウム濃度 $30 \sim 70 \text{ g/L}$ 程度の濃縮スラリーにアルカリ、好ましくは高濃度のアルカリ水溶液を添加して濃縮スラリー中の水酸化ガリウムを完全に溶解し、ガリウム濃度 23 g/L 以上 53 g/L 以下、好ましくは 35 g/L 以上 45 g/L 以下のガリウムアルカリ電解液が調製され、また、電気分解工程では、常法により、電流密度 0.1 A/cm^2 以上 0.16 A/cm^2 以下、好ましくは 0.12 A/cm^2 以上 0.14 A/cm^2 以下、電圧 2 V 以上 5 V 以下、好ましくは 3 V 以上 4 V 以下、電解浴温度 40°C 以上 70°C 以下、好ましくは 50°C 以上 60°C 以下の定電流又は定電圧の条件下でガリウムアルカリ電解液の電気分解が行われる。

本発明方法によれば、電気透析工程でガリウム含有逆捕集液を電気透析してガリウム濃度を濃縮すると共に酸の回収を行い、また、次の除鉄工程で上記ガリウム濃縮液を pH 調整して析出した水酸化鉄を分離除去し、更に、次の限外濾過工程で上記ガリウム除鉄液を中和して得られた水酸化ガリウムスラリーを限外濾過により濃縮し、この限外濾過工程で得られた濃縮スラリーからガリウム濃度の高いガリウムアルカリ電解液を調製して電気分解により金属ガリウムを回収するので、酸の再利用が可能になって大量の廃酸が生じることがなく、電気分解工程での電流効率を高めることができ、廃液量も低減するこ

とができ、しかも、スポンジ状ガリウムの生成を可及的に低減してガリウムの回収率を顕著に高めることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のガリウムの回収方法の実施の形態を例示する工程図である。

ST-1…捕集工程、ST-2…逆捕集工程、ST-3…電気透析工程、ST-4…除鉄工程、ST-5…限外濾過工程、ST-6…再溶解工程、ST-7…電気分解工程。

発明を実施するための最良の形態

以下、添付図面に示すフローシートに基づいて、本発明の好適な実施の形態を具体的に説明する。

図 1 に、本発明の実施形態の一例に係るガリウムの回収方法の工程図が示されている。

図 1 において、バイヤー液に水不溶性置換キノリノールからなるキレート化剤を接触させてこのキレート化剤にガリウムを吸着させて捕集する捕集工程（ST-1）と、この捕集工程で得られたガリウム捕集キレート化剤に置換キノリノールを含む酸水溶液からなる逆捕集液を接触させてガリウムを逆捕集液中に抽出し、ガリウム含有逆捕集液を回収する逆捕集工程（ST-2）を実行する吸着塔 1 には、キレート化剤として典型的な水不溶性置換キノリノールである 7-（4-エチル-1-メチルオクチル）-

8-キノリノール（SCHERING 社製商品名：ケレックス 100）を吸着基材の合成吸着材（三菱化学社製商品名：ダイヤイオン HP20）に担持させて形成された吸着材が充填されている。この吸着塔 1 は、工業的に実施する際には、通常は互いに並列に接続された 2 塔以上の複数の吸着塔で構成され、捕集工程（ST-1）での捕集操作と逆捕集工程（ST-2）での逆捕集操作とが交互に、あるいは、順次に行われ、全体として捕集操作と逆捕集操作とを連続的に実施できるようになっている。

この実施形態においては、ライン 2 からガリウムを含むバイヤー液が吸着塔 1 内に導入され、この吸着塔 1 内でバイヤー液を吸着材に接触させてこのバイヤー液中のガリウムを吸着材に吸着させた後、バイヤー液はライン 3 から図示外のバイヤー工程へと供給される。

また、この吸着塔 1 で捕集工程（ST-1）のガリウムの捕集操作が終了した後、常法に従って水洗し、次に吸着塔 1 には 2×10^{-3} 重量 % の置換キノリノール（SCHERING 社製商品名：ケレックス 100）を含む 5.5 wt % - 塩酸水溶液からなる逆捕集液が導入され、吸着塔 1 内の吸着材に吸着されたガリウムがこの逆捕集液中に抽出され、ガリウムを含む逆捕集液（ガリウム含有逆捕集液）がライン 4 から抜き出されて次の電気透析工程（ST-3）に導入される。

そして、この電気透析工程（ST-3）では、ガリウム含有逆捕集液が電気透析によりその酸濃度が 0.2 N 以下

に、また、ガリウム濃度が 1.5 倍以上になるように濃縮され、得られたガリウム濃縮液はライン 5 から次の除鉄工程 (ST-4) に導入され、また、回収された塩酸水溶液はライン 6 から抜き出される。

この実施形態においては、逆捕集工程 (ST-2) のライン 4 から抜き出されたガリウム含有逆捕集液の一部、通常は全体の 40 ~ 60 重量%程度が塩酸再利用のためにライン 11 からミキサー 9 に循環され、そして、ミキサー 9 内には、電気透析工程 (ST-3) のライン 6 から抜き出された塩酸水溶液がライン 10 から分岐されて導入され、また、ガリウム含有逆捕集液のライン 4 に設けられたキレート剤回収塔 8 からライン 11 を介してキレート化剤が導入され、更に必要によりライン 12 から不足したキレート化剤が導入され、このミキサー 9 内で均一に混合されて置換キノリノールを含む酸水溶液 (逆捕集液) となり、ライン 13 から逆捕集工程 (ST-2) へと導入されるようになっている。

上記除鉄工程 (ST-4) では、先ずガリウム濃縮液が pH 調整槽 14 内に導入され、また、この pH 調整槽 14 内にはライン 15 から pH 調整剤として 48 wt% - 水酸化ナトリウム水溶液が導入され、均一に混合して pH 10 ~ 13 に調整することにより水酸化鉄が析出される。この pH 調整槽 14 で得られたスラリーはシックナー 16 に送り込まれ、このシックナー 16 で固液分離され、ライン 17 からガリウム除鉄液が抜き出されて次の限外濾

過工程 (ST-5) に供給されると共に、ライン 18 からは水酸化鉄が抜き出される。この除鉄操作により、ガリウム濃縮液中の鉄イオン濃度は通常 0.2 ppm 以下にまで低減される。

限外濾過工程 (ST-5) では、ガリウム除鉄液は、先ず中和槽 19 に導入され、ライン 20 から供給される塩酸水溶液により pH 7 に中和して水酸化ガリウムを生成させ、次いでこの中和槽 19 で生成した水酸化ガリウムスラリーを回転円盤型モジュールからなる限外濾過装置 21 によりガリウム濃度を 30 ~ 70 倍に濃縮され、水酸化ガリウムが濃縮された濃縮スラリーとしてライン 22 から抜き出されて次の再溶解工程 (ST-6) に供給され、また、ライン 23 からは略中性の廃液が抜き出される。

再溶解工程では、濃縮スラリー中にライン 24 から 48 wt% - 水酸化ナトリウム水溶液が添加され、濃縮スラリー中の固形分 (水酸化ガリウム) が溶解され、ガリウム濃度が概ね 35 ~ 45 g/L のガリウムアルカリ電解液が調製され、次いで次の電気分解工程 (ST-07) に導入され、このガリウムアルカリ電解液が電気分解されてライン 25 から金属ガリウムが取り出されると共に、ライン 26 から水酸化ナトリウム水溶液が抜き出されて廃液処理槽 28 に導入される。

なお、上記逆捕集工程 (ST-2) では、その逆捕集操作の前に酸濃度 0.04 ~ 1.8 重量% 程度の薄い塩酸水

溶液からなる洗浄液が導入され、洗浄操作後の酸性廃液はライン 29 から抜き出されて上記廃液処理槽 28 内に導入され、この廃液処理槽 28 内で上記ライン 26 から導入される水酸化ナトリウム水溶液と合流して中和処理される。また、ライン 30 からは、廃液処理槽 28 で中和処理して生成した中性廃液が抜き出される。

以下、上記の図 1 に示すフローシートに従って行われた実施例及び比較例について説明する。

〔実施例 1〕

以下、図 1 に示す実施の形態に従って実施した実施例 1 について、捕集工程 (ST-1) に導入されたバイヤー液、逆捕集工程 (ST-2) から抜き出されたガリウム含有逆捕集液、電気透析工程 (ST-3) から抜き出されたガリウム濃縮液、除鉄工程 (ST-4) から抜き出されたガリウム除鉄液、限外濾過工程 (ST-5) の中和槽 19 から抜き出された水酸化ガリウムスラリー、限外濾過工程 (ST-5) の限外濾過装置 21 から抜き出された濃縮スラリー、及び再溶解工程 (ST-6) で得られたガリウムアルカリ電解液について、測定された処理流量、ガリウム濃度、鉄イオン濃度、ガリウム処理量、及び鉄処理量を表 1 に示す。

また、電気分解工程 (ST-7) において、陽極として 2 枚のニッケル板を、また、これらニッケル板の間に陰極として 1 枚のステンレス板 (SUS316) をそれぞれ極間距離 5 cm で配置して構成した 2 室型電解槽を用い、電流密度 0.13 A/cm^2 、合計 300 A の定電流下に、

初期電圧 4.2 V 及び 50 °C になってからの電圧 3.6 V、並びに電解中浴温度を 50 °C に維持し、電気分解を行った際のガリウム回収率（Ga 回収率）と平均電流効率とを測定すると共に、廃液処理槽 28 での中性塩（NaCl）発生量を調べた。結果を表 1 に示す。

〔表 1〕

	処理流量	Ga 濃度	Fe 濃度	Ga 処理量
	m ³ /日	g/L	mg/L	kg/L
バイヤー液	540	0.12	—	64.8
ガリウム含有逆捕集液	36	1.06	15	38.2
ガリウム濃縮液	29.41	1.24	15	36.47
ガリウム除鉄液	29.81	1.2	<0.2	35.77
水酸化ガリウムスラリー	29.87	1.2	<0.2	35.84
濃縮スラリー	0.7	50	2.3	35.41
ガリウムアルカリ電解液	0.97	36	2	35.24
Ga 回収率	97 wt %			
平均電流効率	20 %			
中性塩発生量	4.7 kg/日			

〔比較例 1〕

逆捕集工程で得られたガリウム含有逆捕集液をアルカリで pH 7 に中和して水酸化ガリウムスラリーとし、濡れ壁方式蒸発機を用いて蒸発濃縮し、次いで濃厚な水酸化ナトリウム水溶液を添加してガリウムアルカリ電解液を調製し、更に、0.3 μm メンブレンフィルターを用いて濾過処理し、この濾過処理後のガリウムアルカリ電解液を用い、上記実施例 1 と同様にして電気分解を行い、ガリウム回収率（Ga 回収率）、平均電流効率、及び中

性塩（NaCl）発生量を調べた。結果を表2に示す。

[表2]

	処理流量	Ga濃度	Fe濃度	Ga処理量
	m ³ /日	g/L	mg/L	kg/L
バイヤー液	533	0.12	—	64.0
ガリウム含有逆捕集液	35.6	1.06	15	37.74
蒸発濃縮後	1.51	25	350	37.75
ガリウムアルカリ電解液	1.99	20	280	39.8
濾過処理後	1.99	20	15	39.8
Ga回収率	75wt%（他にスポンジ状Ga：22wt%）			
平均電流効率	16%			
中性塩発生量	72kg/日			

産業上の利用可能性

本発明方法においては、酸の再利用が可能になって大量の廃酸が生じることがなく、電気分解工程での電流効率を高めることができ、廃液量も低減することができ、しかも、スポンジ状ガリウムの生成を可及的に低減してガリウムの回収率を顕著に高めることができるので、本発明方法はバイヤー液からガリウムを工業的に回収する上で極めて有用である。

請 求 の 範 囲

1. バイヤー液に水不溶性置換キノリノールからなるキレート化剤を接触させてこのキレート化剤にガリウムを捕集させ、得られたガリウム捕集キレート化剤に置換キノリノールを含む酸水溶液からなる逆捕集液を接触させてガリウムを逆捕集液中に抽出し、得られたガリウム含有逆捕集液から金属ガリウムを回収するガリウムの回収方法において、

上記ガリウム含有逆捕集液を電気透析してガリウムを濃縮すると共に酸を回収する電気透析工程と、

この電気透析工程で得られたガリウム濃縮液をpH調整し、析出した水酸化鉄を分離除去してガリウム除鉄液を得る除鉄工程と、

得られたガリウム除鉄液を中和して水酸化ガリウムを生成させ、次いでこの水酸化ガリウムスラリーを限外濾過して水酸化ガリウムが濃縮された濃縮スラリーを得る限外濾過工程と、

得られた水酸化ガリウムの濃縮スラリーをアルカリ溶液で溶解してガリウムアルカリ電解液を調製する再溶解工程と、

得られたガリウムアルカリ電解液を電気分解して金属ガリウムを回収する電気分解工程と

を含むことを特徴とするガリウムの回収方法。

2. 逆捕集液が塩酸水溶液であり、電気透析工程に

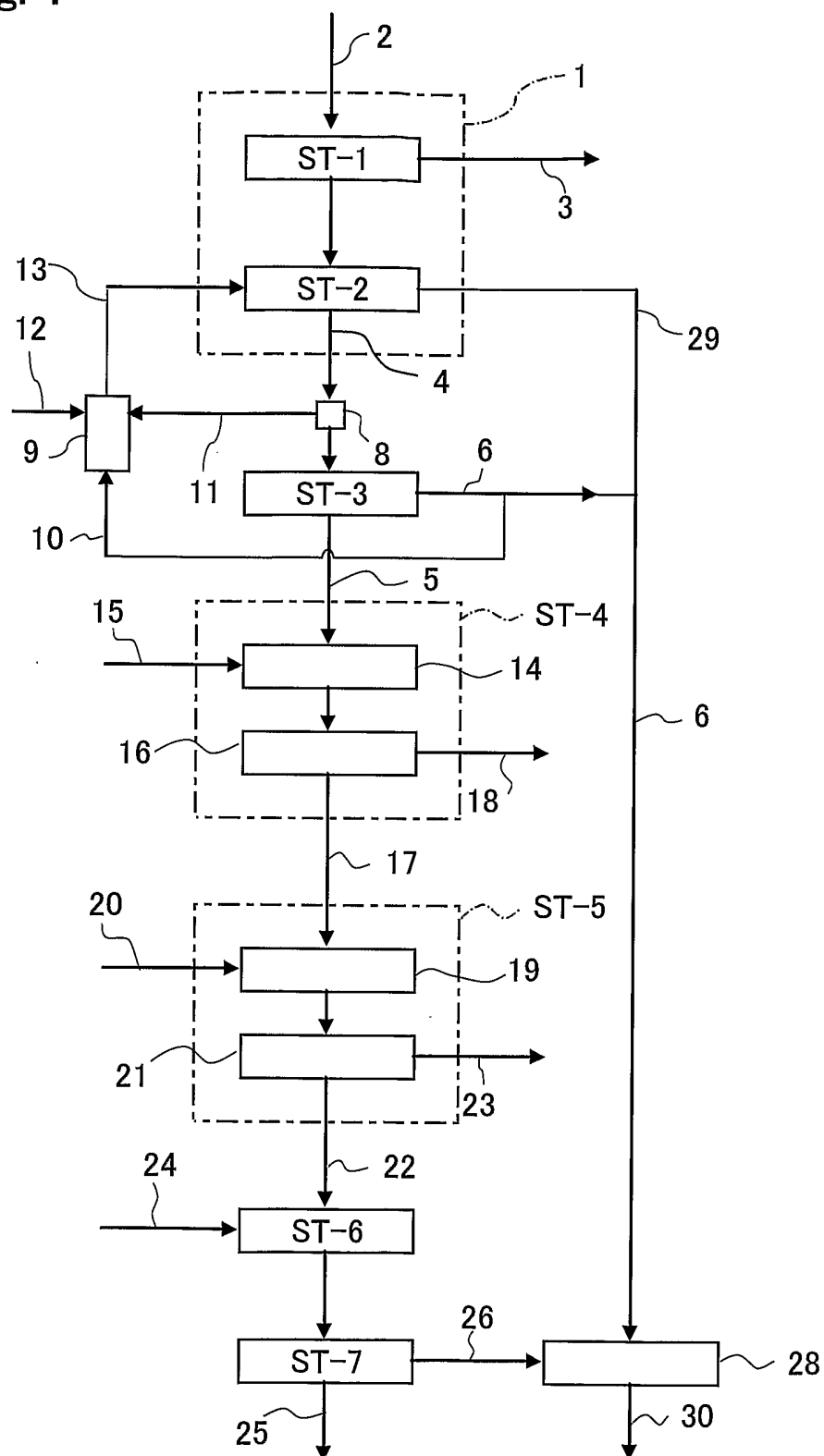
において、ガリウム含有逆捕集液の電気透析を逆捕集液の塩酸濃度が 0.20 N 以下になるまで行う請求項 1 に記載のガリウムの回収方法。

3. 除鉄工程において、pH 調整後のガリウム濃縮液が pH 10 ~ 13 である請求項 1 又は 2 に記載のガリウムの回収方法。

4. 除鉄工程において、ガリウム除鉄液の鉄イオン濃度を 0.2 ppm 以下にする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のガリウムの回収方法。

5. 限外濾過工程において、水酸化ガリウムスラリーのガリウム濃度を 30 ~ 70 倍に濃縮する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のガリウムの回収方法。

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C25C1/22, C01G15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C25C1/22, C01G15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-094324 B2 (Mitsubishi Electric Corp.), 11 October, 1995 (11.10.95), Full text & EP 0234319 A2 & US 4865823 A1	1-5
A	JP 59-050025 A (NEC Corp.), 22 March, 1984 (22.03.84), Claims (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2004 (17.09.04)

Date of mailing of the international search report
05 October, 2004 (05.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C25C1/22, C01G15/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C25C1/22, C01G15/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 07-094324 B2 (三菱化学株式会社) 1995. 10. 11, 全文 & EP 0234319 A2 & US 4865823 A1	1-5
A	JP 59-050025 A (日本電気株式会社) 1984. 03. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17. 09. 2004		国際調査報告の発送日 05.10.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大畑 通隆 電話番号 03-3581-1101 内線 3423