レア金属の電解法の動向*

沖 猛 雄**

Recent Trends of Electrowinning of Rare Metals

Takeo OKI

表1 レア金属とその利用

Li	ブラウン管添加用, リチウム電池, 合金添加
Be	原子炉減速材, 合金用 (Al, Cu), X線窓材, ベリリヤ磁器 LSI 放熱部品, 絶縁板
B	合金添加, 高融点金属ホウ化物, 原子炉制御材
Ca	Pb 合金 (電池), 脱酸および還元用
Ti	航空機材料, 化学装置, 電極
Ga	化合物半導体, 低融点合金, 金属セメント, カラーテレビ, 緑色発光材 ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$) $\text{GGG}(\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12})$
Ge	トランジスタ, 赤外線フィルター, レンズ
As	化合物半導体 (GaAs , InAs) 赤外線透過ガラス (As_2S_3 , As_2S_5)
Se	乾式複写器, 整流器, 光電池, 赤色着色材
Zr	原子炉被覆材, 耐食材料, 高力電導材料 (Cu-Zr) 超電導材 (Nb-Zr)
Nb	超電導材料, スーパーアロイ
In	化合物半導体 (InP , Inb , InAs , InGaAs)
Te	電子冷凍 ($(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$) 光電池 (CdTe), 熱電池 (PbTe)
RE	カラーテレビ蛍光材, 磁石, 光学レンズ, 水素吸蔵合金 (La-Ni)
Ta	コンデンサー, 超硬工具
Tl	赤外線分光 (ヨウ化物)

1. はじめに

レア金属は希有金属とか特殊金属などといわれている。これについては学術的あるいは産業技術的用語としての定義はあまり明確ではない。地球上での天然の存在量がきわめてまれであるとか, 地球上での存在量が多いけれどもその金属を抽出するだけの濃度もなく, 経済性のある品位の鉱石が少ないもの, また化学的物理的に純粋な金属として抽出することが極めて困難である。更に抽出された金属を利用するだけの用途が少なく, 物性も明らかでないため未開発であったものなどをいう。具体的には, バリウム, ベリリウム, ビスマス, コバルト, クロム, ガリウム, ゲルマニウム, リチウム, モリブデン, ニオブ, ニッケル, インジウム, レアアース, セレン, シリコンストロンチウム, タンタル, テルル, チタン, バナジウム, タングステン, ジルコニウム, ハフニウム等を含む概念である。またクリティカルエレメントともいわれる。

レア金属は, 先端産業といわれている殆んどすべての分野に重要な役割を果たすようになった。電子工業, 情報産業, エネルギー産業, 航空宇宙産業, 輸送産業, 化学, 機械その他すべての産業といってよいほど, レア金属は関与しているといつて過言ではないし, また今後益々その重要性が増加すると思われる。レア金属は, 量産される金属とは異なり, 一般的な需要の量からゆくと少ないしまた, 技術の発展展開によってその必要量の変動や急変がある。先端産業の盛んな日本の消費比率は高い。またこの価格の変動も大きい。これらは低品位鉱石の経済的処理技術の開発, レア金属資源の開発, 資源リサイクル技術開発などにより, その重要性は更に増すことであろう。(表1)

このようなレア金属はすぐれた需要特性をもつが,

* 昭和60年11月12日本会第75回例会において発表

** 名古屋大学工学部
昭和60年10月2日受理

供給面においては, 国内では殆んど産出されないの, 国際的にも南アフリカ等の政情不安な地域に偏在している。技術面においても, 需要構造が多品種少量であることに加えて, レア金属の純度, 形態等が多様であるため経済的規模での製錬が困難であり, まだ, 選鉱製錬技術が確立されていないものも多い。

2. 電解法の位置

レア金属を製錬する方法は大きくわけて, (1)乾式還元法と(2)電解法とが考えられる。

(1)の乾式還元法に属するものに, マグネシウムやカルシウムなどによる金属還元法と炭素による還元法などが

よく使用されている方法である。例えば

Pt 属: 塩化白金酸アンモン数の H_2 還元

レアアース: 塩化物のカルシウム還元,

酸化物の金属還元法

などがあげられる。

これに比して電解法は(1)の方法やそれに準ずる方法では還元しにくい、あるいは電解の方がより有効である時、またはこれにより高純化精錬が出来るなどの利点がある時に使用される。電解法には水溶液電解法と熔融塩電解法が主に使用され、水素発生と競争しうる金属、すなわち、水素平衡電位より貴な金属や、水素過電圧の大きいものは水溶液電解で、その他のものは主に熔融塩電解法が採用される。ここではこの電解法についてのその方法論とその動向について論じてみたい。

3. レアメタルの電解法

電解法には電解採取法と電解精製法があり、それぞれ主に水溶液電解法および熔融塩電解法がある。各レアメタルに関して記すと、

以上概略をのべたようにレアメタルは多種類複雑であるので、ここでは例として水溶液の電解法としての代表を現状重要なものであるガリウム、インジウムの電解製精錬についてのべ、又熔融塩法としてはニオブ、タンタルの熔融塩電解法およびレアアースの電解法をあけて、レアメタルの電解法の動向についてふれたい。

4. 亜鉛焼鈍浸出残査からのガリウム、インジウムの回収

この浸出残査は浸出工程、脱銅工程、中和工程、脱鉄工程をへている。このときの中和工程から生ずる第2中石膏をガリウム原料とする。

こゝで Ga, In は95%以上の浸出率で溶液中にくる。

脱銅工程: 硫化水素を用いて, Ag, Cu を回収する工程で, Cu を完全に除去し, ガリウム, インジウムを硫化物にならないようにする。

中和工程: 第1中和工程—— CaCO_3 で中和し, $\text{pH}=1$ とし, Ga や In が CaSO_4 と共沈しないようにする。

第2中和工程—— $\text{pH}=4.0 \sim 4.2$ とし,

Ga, In 等のレアメタルを回収すると同時に亜鉛電解に有害な金属 Ge, As, Sb を共沈除去する。この沈殿は水力分級により石膏と水酸化物とに分離し, ガリウム, インジウムの高品位化を計る。

脱鉄工程: Fe^{2+} を酸素で酸化してヘマタイトとして沈殿除去する。この工程で, Ga は鉄と共に共沈するが, インジウムは若干しか沈殿しない。この性質を利用してインジウムの

回収率の向上をはかる。

上の工程の第2中和残査を原料としてガリウムおよびインジウムを回収している。浸出と不純物除去工程、ガリウム・インジウムの分離濃縮、ガリウム、インジウムの分離、ガリウムの電解採取、インジウムの精製の工程がとられる。

(1) 浸出工程

第2中和残査を硫酸で浸出し、水酸化物を溶出し、石膏と分離する。この時 Ga, In の浸出率は約93%である。ガリウム・インジウムの水酸化物は鉄等の水酸化物と同様な特性があり、長時間放置すると難溶性となるためすみやかに浸出を行う必要がある。

(2) 脱銅工程

浸出液に硫化水素を吹き込み、 Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元し、さらに As, Cu, Pb, Tl 等を硫化物として除去する。このとき液の酸化還元電位を 200 mV vs SCE とし In が硫化物として沈殿するのを防ぐ、さらに共沈した In を回収するために pH=0.5 程度の硫酸溶液で沈物を洗浄する。

(3) 脱アルミニウム工程

脱砒素後液にアンモニアを吹きこみ、冷却後アルミニウムをアンモニウム明バンとして晶出させて除去する。

(4) ガリウム、インジウムの分離濃縮工程

ガリウムおよびインジウムは pH=2.5 附近より第3脂肪酸であるバーサチック10 (Versatic 10) を灯油で希釈したものによって抽出が始まり pH=3.5 で終結する。ここでガリウムは88%、インジウムは92%抽出される。抽出後液は煙灰処理施設に送られ亜鉛やカドミウムを回収している。

(5) ガリウムとインジウムの分離工程

ガリウムとインジウムを抽出した溶媒に塩酸を添加し混合攪拌して、溶媒に含まれていた金属を塩酸相に移行さす。塩酸相の酸濃度を調整し、エーテルによる抽出を行いガリウムを抽出し、インジウムおよび他の金属との分離を行う。又 DP 2 PM²⁰ (Diphenyl-2-Pyridylmethane) によっても行なわれる。

エーテル抽出後の塩酸相に T. B. P-灯油の溶媒を混合攪拌し、インジウムの抽出を行い、他の金属との分離を行う。

(6) ガリウムの電解採取工程

エーテル相中のガリウムは水で逆抽出を行い、ガリウムは水相にうつる。アルカリで pH をあげて、カリウム酸ソーダとして固液分離を行い鉄その他の不純物と分離する。得られた液に硫酸を加えて pH=6 とし水酸化ガリウムの沈殿を生成させ分別後、カ性ソーダを加えて溶解し、ガリウムの電解原液とする。電解はアノードと

カソードにステンレス板を用い電流密度 2000 A/m²、温度 30°C 以上の条件で電解を行い、得られる金属ガリウムは電解時は液体金属で得られる (m. p. 29.75°C)。99.99% のものが得られる。

(7) インジウムの精製工程

TBP 相に含まれているインジウムを水で逆抽出し、インジウムを水相に移し、次の工程で金属インジウムを回収精錬する。

置換工程：水相にアルカリを添加し、pH=2.5 とし、pH をいじしながら 70°C で亜鉛あるいはアルミニウム置換を行い、インジウムをスポンジインジウムとして採取する。

溶融工程：スポンジ状インジウムはカ性カリをフラックスとして溶融し、アノードに铸込む。

電解工程：硫酸酸性溶液中でインジウムアノードと、ステンレスカソードを用いて、2段階にわけて電解精製を行う。第1段電解は 220 A/m² でを行い、第2段電解は 105 A/m² で電解精製を行い、99.99%の金属インジウムがえられる。

5. レアアース金属の電解法

トン単位で溶融塩電解で作られているものはミッシュメタルのみである。(52 Ce, 18 Nd, 5 Pr, 1 Sm, 24 (La etc)) 使用される RECl_3 はクロリネーションによって作られる。

含水塩化物は加熱あるいは融解によって脱水する。このとき NH_4Cl , NaCl , CaCl_2 などと共に融解すると特によい。また最近無水塩化物は乾式塩化法によって作られるようになった。

電解液は $\text{RECl}_3 + \text{NaCl}$ を主として用いる。800°C ~ 900°C で電解する。

レアアース元素はその化学的性質が相互に異常に類似しているため、相互の分離は非常に困難である。レアメタルの分離法のおもなものは、

(1) 原子価変化法

- (i) 酸化法 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}$, $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{4+}$
- (ii) 還元法 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$, $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$

(2) 分別法

- (1) 分別結晶法
- (ii) 分別沈澱法
- (iii) 分別熱分解法
- (iv) 錯塩の分別分解法

(3) 溶媒抽出法

(4) イオン交換法

これらのうち原子価変化法は異原子価をとりうる元素に適用して効果的なもので、この中でも安定な Ce^{4+} , Eu^{2+} の分離精製に常用されている。例えばまず多量に含まれているセリウムを4価に酸化して分別沈澱などの方法で分離し、その他の元素は溶媒抽出法によって分離する。分別法は古典的方法で、レアメタルの分離の工業的利用は困難といえる。

今日、工業的に用いられている分離法はイオン交換法と溶媒抽出法。レアアースの分離には隣接した元素間の分離係数 SF (Separation Factor) の大きな溶媒ほど有利である。溶媒には有機の中性リン酸塩、酸性リン酸塩、カルボン酸塩、アミン塩、アンモニウム塩など各種あるが、現在よく使用されているのは、TBP と D2EHPA である。隣接した元素間の分離係数はおよそ TBP においては1.3~1.8, D2EHPA において2.0~2.5が実用的な値である。溶剤はキシロールやケロシンを主に使用する。

例としてカドリニウム (Gd) の溶融塩電解³⁾ において 80モル%LiCl-18モル%LiF-2モル% GdF₃ で電析 Gd のモルフォロジーは板状であるが、75モル%LiF-10モル%BaF₂-15モル%GdF₃ では塊状である。また 75モル%LiF-10モル%GdF₃ では針状になることが見出されている。LiF-GdF₃ 系の時に高純な Gd がえられるという。

LiF-BaF₂-GdF₃ 系では電流密度が 1.6 A/cm² 以上になると塊状から針状に変化する。電流効率は LiF-GdF₃ 系が最もよいという結果をえている。これは GdF₃ の濃度が大きいためかも知れない。この様に条件に敏感である。

6. Ta および Nb の電解法

Ta の溶解塩電解法は基本的には $KF-NaF-K_2TaF_7$ 系を 700~800°C で電解することを原理としている。この時酸化物をフィードすることがある。この電解液系は $KF-K_2TaF_7$, $K_2TaF_7-Ta_2O_5$, $KF-K_2TaF_7-Ta_2O_5$, $K_2TaF_7-Ta_2O_5-KCl-KF$, $KCl-KF-K_2TaF_7$, $KCl-K_2TaF_7-Ta_2O_5$ などが用いられる。これらの方法で得られる Ta 金属は高純で、炭素アノードを用いたときでも 0.06 C, 0.02 Fe, 0.01 Ni, などを含む。Ta₂O₅ はアノード効果を防ぐことが出来る。

この系の通常の電解すなわちアノード効果がない時に

は

のようなアノード反応があるともいえる。

電解反応としては

で示される。

電解中に次の様な反応により電流損失が考えられる。

電解溶液中の Nb の量が低濃度のとき、或は比較的高い電流密度のときには Nb^{3+} がカソードで生成され、殆んどすぐ金属にまで還元される。Nb の量の少な溶からは長い樹枝状晶が得られる。

工業的に Ta や Nb の製造は、溶融塩電解法かアルカリ金属還元であるが、電解法は直接電気エネルギーを利用出来るが、装置が複雑となりがちである。ナトリウムなどによる還元法は装置は簡単であるが、還元剤のナトリウム金属などは電解によって再生されなければならない。

生成物の純度は共に高く、主にフィード物質によって決まると同時に洗滌に充分注意を払う必要がある。この電解法と還元法の大きな差は生成物の粒子径が異なる。電解法のは大きく、樹枝状や密な粒子であるが、ナトリウム還元法のは非常に細かく、しばしばポーラスである場合が多い。電解法によるものは洗滌法が大変容易である利点がある。

参 考 文 献

- 1) Hideki ABe et al: Recovery of In & In at Dow Mining. 4th Toint Meeting. MMIJ-AIME 1980. Tokyo, 65
- 2) Hasany, S. M. et al: Solvent Extraction of Ga from HCl Solution with DP 2 PM: J. Less (Common Metal: 771, 1981). 157
- 3) Zwilling. G: Fused Salt Electrowinning of Gd, J. Less Common Metals., 78(1981) 109