浮選法による中和殿物からのガリウムの回収*

薛 玉 蘭¹ 谷 峰²
藤 田 豊 久³ 真 宮 三 男⁴

[UDC 622.765/669.871]

Flotation of Gallium from Precipitates Formed in Neutralization Process

by Yulan XUE¹, Feng GU², Toyohisa FUJITA³ and Mitsuo MAMIYA⁴

In the leaching process for the residue in zinc hydrometallurgy, most of gallium is concentrated into the solution together with zinc and sulfuric acid. Such solution is then neutralized with calcium carbonate till pH 4.0, thus forming the precipitates of gallic hydroxide and gypsum. In order to recover and utilize gallium from the precipitates, selective flotation of gallic hydroxide from gypsum has been investigated.

The floatability of gallic hydroxide was first examined using dodecylammonium acetate (DAA) and sodium dodecylsulfate (SDS) as a collector. Gallic hydroxide floated completely with SDS in the pH range of 4 ~ 7. On the contrary, it didn't float entirely with DAA in the same conditions. When the flotation was made in saturated solution of gypsum, both gallic hydroxide and gypsum floated to some extent with either of these collectors. As gypsum was quite floatable in these conditions, it was necessary to use some depressant for the selective flotation of gallic hydroxide from gypsum. Then, selective flotation was made for the mixture of gallic hydroxide and gypsum. It was shown that soluble starch and gum arabic were effective depressant for gallic hydroxide in DAA flotation.

Synthetic metallurgical process with water containing 100 mg/l of gallium ions, 3700 mg/l of sulfate ions and 621 mg/l of calcium ions was neutralized with calcium carbonate from its pH 1.5 till pH 4.0. Flotation tests were conducted for the precipitates thus formed. Gallic hydroxide was effectively separated from gypsum with DAA collector when soluble starch or gum arabic was added as a depressant, and some 91% of gallic hydroxide was recovered in the tailing. Also, gallium was up graded from 1.65% to 14.73%.

1 ~ 4. Mining College, Akita University.

1. Visiting Associate Prof.

2. Graduate Student

3. Lecturer, Dr.

4. Prof., Dr.

1. 緒 言

ガリウムはヒ化ガリウム、リン化ガリウムなどの化合物半導体の素材であり、また、ガドリニウム・ガリウム・ガーネット (GGG) などの機能性酸化物の素材である。ヒ化ガリウムは超高速コンピュータ用 IC 基板として、また、GGG は磁気パブル・メモリー基板として、現在実用化が進展しており、これに伴い、ガリウムの需要は今後さらに拡大するものと期待される。

日本のガリウムの需要は1989年の推定で約38トンと、世界消費の62%を占め、また供給は約20トンで、世界の40%を占めている¹⁾。日本のガリウム産業は世界の市場をリードしていると言える。

ガリウムは天然に濃縮された鉱物資源としては存在しない。ボ

ーキサイトやセン亜鉛鉱に $10^{-2} \sim 10^{-4}$ %程度含まれるので¹⁾、アルミ製錬や亜鉛製錬の工程から副産物として回収されている。わが国では前者は住友化学工業(株)、後者は同和鉱業(株)で実施されており、その他国内数社により、輸入原料やスクラップ原料から回収されている。

亜鉛湿式製錬の場合、ガリウムは焙焼鉱の硫酸浸出工程で、酸化物ないしはその化合物として²⁾残渣の中に集まり、さらに残渣処理工程水の中に濃縮される。そして工程水の中和段階で、中和殿物の中に水酸化ガリウムの形で含まれる。中和殿物は多量の石膏などから構成されているので、石膏の中から少量の水酸化ガリウムを分離し濃縮する必要がある。この方法として秋田製錬(株)飯島製錬所ではシクナを用いる分級法を採用している³⁾。

本研究では、このような場面に浮選法を適用し、水酸化ガリウムを石膏から分離・回収することを意図した。まず基礎研究として水酸化ガリウムの浮遊性を調べ、次いで水酸化ガリウムと石膏の混合殿物について、その浮選分離性を調べた。さらにガリウム、硫酸およびカルシウムの各イオンを含む合成鉱水を作り、この鉱水を炭カルで中和してえられる中和殿物を対象に浮選を行ない、

* 1989年2月10日受付 8月2日受理 平成元年度資源・素材学会春季大会にて一部発表

1. 中国・中南工業大学副教授 鉱物工程系(現 秋田大学客員研究員)

2. 中国・武漢工業大学(現 秋田大学大学院)

3. 正会員 工博 秋田大学講師 鉱山学部採鉱学科

4. 正会員 工博 秋田大学教授 鉱山学部採鉱学科

殿物中の水酸化ガリウムと石膏の分離性を検討した。

2. 試料ならびに実験方法

2.1 試料

試料として用いた水酸化ガリウムは、金属ガリウムから作った Ga^{3+} 濃度 1000 mg/l の硫酸ガリウム溶液をかくはんしつつ、これに 8 N の水酸化カリウムを徐々に加え、 $\text{pH } 6.0$ まで中和して作った。この沈殿は上澄液を純水で数回デカンテーションし、数日熟成してから使用した。金属ガリウムは同和鉱業(株)小坂鉱業所から提供された。

石膏は前報⁴⁾と同じであり、硫酸ナトリウム溶液に当量の塩化カルシウム溶液を加えて作った沈殿石膏であり、数日間熟成のち使用した。

合成鉱水試料は上記硫酸ガリウム溶液を石膏飽和溶液で希釈し、硫酸と水酸化カリウムを用いて調製した。試料の組成は $\text{Ga}^{3+} 100 \text{ mg/l}$, $\text{SO}_4^{2-} 3700 \text{ mg/l}$, $\text{Ca}^{2+} 621 \text{ mg/l}$, $\text{pH } 1.5$ で、液温は 70°C である。この溶液条件は亜鉛製錬残渣の処理工程水を参考にして決定した。実際の工程水には多量の Zn^{2+} や Fe^{2+} が含まれているが、 $\text{pH } 4.0$ までの中和では、中和殿物を構成しないので省略した。

2.2 試薬

浮選の捕収剤には市販純品のドデシルアンモニウムアセテート(以下DAAと略記)およびドデシル硫酸ナトリウム(以下SDSと略記)の各試薬を用い、起泡剤は使用しなかった。数種類の有機抑制剤を使用した。原液の調製法は前法⁵⁾と同じである。浮選 pH の調節剤には 0.1 N の硫酸および水酸化カリウムを用いた。

2.3 浮選実験

浮選実験には前報⁴⁾と同じ容量 350 ml のデンバー型浮選機を用い、また操作も同様に行なった。1回の浮選試料は水酸化ガリウムの場合、 $\text{Ga } 70 \text{ mg}$ を含む沈殿として、また、石膏との混合試料の場合は、 $\text{Ga } 70 \text{ mg}$, $\text{Ca } 220 \text{ mg}$ をそれぞれ含む沈殿の混合物として用いた。浮選産物の分析方法も前報⁴⁾と同様であり、ガリウム、カルシウムともキレート滴定法で分析した。ガリウムはPVを指示薬とする方法を採用した。

3. 実験結果および考察

3.1 水酸化ガリウムの性状と浮遊性

水酸化ガリウムの沈殿の生成状況を調べるため、前記 Ga^{3+} 濃度 1000 mg/l の原液を水で10倍希釈して作った Ga^{3+} 濃度 100 mg/l の硫酸ガリウム溶液 100 ml に対し、 0.1 N の水酸化カリウム溶液で滴定し、 pH -滴定曲線を求めた。図1にその結果を示す。溶液

Fig. 1 pH-titration curve for gallic sulfate solution. ($\text{Ga}^{3+} 100 \text{ mg/l}$, $\text{pH } 1.40$, 100 ml , 20°C)

Fig. 2 Dissolution of gallic hydroxide as a function of pH.

の pH は 1.40 、液温は 20°C である。この溶液条件では、 $\text{pH } 2.8$ で (A点) 水酸化ガリウムの沈殿生成を示す溶液の白濁が認められる。 $\text{pH } 4.2$ (B点) 付近で沈殿の生成は完了し、さらに $\text{pH } 6.5$ (C点) から沈殿の再溶解が始まり、 $\text{pH } 7.7$ (D点) 付近では溶液の白濁はまったく消失する。すなわち、D点は沈殿の再溶解の完了を示している。

AB区間は(1)式の反応が進行し、この区間のKOHの消費量は(1)式による計算値と一致する。CD区間のKOH消費量はAB区間の1/3に相当しており、CD区間の反応は(2)式に基づくものと推定される。

上記水酸化ガリウムの浮選試料1回分を、水とともに浮選機に入れ、溶液の pH を変えて30minかくはんし、沈殿の溶解性を調べた。水温は $18 \sim 20^\circ\text{C}$ である。図2にその結果を示す。沈殿の溶解に伴って pH はドリフトするので、硫酸ないしは水酸化カリウムを随時添加して pH を一定に保持した。同図に示されるように、水酸化ガリウムはこの条件で $\text{pH } 3$ から 7 の範囲で安定であり、 $\text{pH } 3$ 以下の強酸性域および $\text{pH } 7$ 以上のアルカリ性域で沈殿は急激に溶解する。この結果から、以下、殿物の浮選実験は $\text{pH } 3 \sim 7$ の範囲で行なった。ガリウムの化学的性質はアルミニウムのそれと類似しており、すでに水酸化アルミニウムの沈殿について指摘⁶⁾したが、水酸化ガリウムもまた生成後長時間熟成すると変形し、次第に酸やアルカリに対し難溶性になると言われている。沈殿の浮遊性にも影響をおよぼすことが懸念される。このため、3日と10日の熟成沈殿を比較したが、この程度の熟成期間では、溶解性にほとんど差は認められなかった。以下、本研究では、試料の熟成が10日を越えない範囲で実験に使用した。

顕微鏡電気泳動法で水酸化ガリウムのゼータ電位を求めた結果を図3に示す。水酸化ガリウムはあらかじめ超音波で1h分散させてから測定した。支持電解質には硝酸カリウム ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) を、また pH の調節には水酸化カリウム、硫酸、塩酸を用いた。同図から、水酸化ガリウムは $\text{pH } 3 \sim 7$ の範囲で正に荷電していることが認められる。 $\text{pH } 7$ 以上で、電位は急激に負に移行するが、図2に示すように、この pH 領域(点線)ではすでに沈殿表面の溶解が始まっており、(2)式の $[\text{GaO}_2]^-$ イオンの生成が影響しているものと考えられる。硫酸で pH を調節した場合は沈殿の正電位が多少低下する傾向を示す。この現象は水酸化亜鉛でも指摘⁴⁾されたが、硫酸イオンの影響であると考えられる。

図4は水酸化ガリウムの浮遊性と pH との関係性を調べた結果で

Fig. 3 Zeta potential of gallic hydroxide as a function of pH.

あり、捕収剤DAAおよびSDSの濃度はいずれも29 mg/lである。水酸化ガリウムと石膏の混合系の浮選は石膏飽和溶液の中で行なわれるので、水の代りに石膏飽和溶液中でも実験した。水の中では、水酸化ガリウムはSDS浮選で浮きやすく、とくにpH 4~7の範囲ではほぼ完全に浮遊する。反対に、DAA浮選では概して浮きにくく、とくにpH 4~7の範囲ではほとんど浮遊しない。水酸化ガリウムは正に荷電しているの、陰イオン捕収剤では浮きやすく、陽イオン捕収剤では浮きにくいものと解釈され、この場合の水酸化ガリウムの浮遊性を捕収剤の静電的な吸着に基づく作用として説明できる。石膏飽和溶液中での水酸化ガリウムの浮遊率は、SDS浮選では35~50%程度と、水の場合に比べて大きく減少し、反対にDAA浮選ではかなり増大して30~40%程度となる。すなわち、水の場合とはかなり異なった浮遊性となる。石膏の溶解度は260 mg $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml と実測され⁷⁾、その飽和溶液中には相当量の Ca^{2+} や SO_4^{2-} が存在する。しかし、SDSやDAAは水の硬度に対して反応性がにぶいものであり、これらの溶存イオンによって捕収剤が消費されるという懸念は少ない。一方、水に石膏飽和溶液を少量ずつ添加して行くと、水酸化ガリウムの正の電位は次第に低下して行く現象が認められる。このような電位の変化が原因で浮遊性の変化を引き起こしたものと考えられるが、石膏飽和溶液中での水酸化ガリウムのゼータ電位を本法で実測することが困難であり、浮遊性が変わる原因を今回の研究で明らかにすることはできなかった。

すでに報告したが⁸⁾、石膏は酸性、アルカリ性の広いpH領域にわたって、DAA、SDSいずれの捕収剤を用いても比較的浮きや

Fig. 4 Flotation response of gallic hydroxide. (DAA and SDS 29 mg/l)

すい。とくにDAAによる石膏の浮遊性はすぐれている。この結果と、図4の結果から、水酸化ガリウムと石膏を浮選で分離するためには、捕収剤としてはDAAが適当であり、石膏をフロスとして浮かし、水酸化ガリウムを抑制することが良く、そのため、水酸化ガリウムに対する効果的な抑制剤を見出す必要があると判断された。

3・2 混合試料の分離性

以上の経過から、水酸化ガリウムと石膏の混合試料を対象に、石膏飽和溶液の中でDAA浮選を行ない、その分離性におよぼす抑制剤の効果を調べた。図5には可溶性澱粉およびタンニン酸の効果を、また、図6にはアラビアゴムおよびゼラチンの効果を示す。これらの抑制剤はいずれも鉱物浮選の分類上⁹⁾陰イオン性の有機抑制剤に属し、分子量1000~25万程度の水溶性高分子重合体である。しかもその構造の中に強親水基を持ち、親水化作用に基づく抑制効果が期待される。すでに鉱物や石炭の抑制剤として実績があり、また、水酸化鉄と石膏の浮選分離において、水酸化鉄の抑制剤として有効性が認められている⁵⁾。

図5と図6から、水酸化ガリウムは抑制剤を使用しない場合、40%程度浮遊して石膏フロスの中に入るが、抑制剤の増量に伴って次第に浮遊しなくなる。ただし、タンニン酸は他の試薬に比べて抑制効果が悪く、またゼラチンは石膏をもある程度抑制する傾向が認められ、可溶性澱粉とアラビアゴムがこの場合優れた抑制

Fig. 5 Effect of soluble starch and tannin on the separation of gallic hydroxide from gypsum. (DAA 29 mg/l, pH 4.0)

Fig. 6 Effect of gum arabic and gelatin on the separation of gallic hydroxide from gypsum. (DAA 29 mg/l, pH 4.0)

Fig. 7 Amount of Ga and Ca precipitated as gallic hydroxide and gypsum, respectively, in the course of neutralization.

剤であると判定される。この2試薬は石膏の浮遊性をそこうことなく、選択的に水酸化ガリウムのみを良く抑制し、両殿物の分離性の改善に寄与している。

3.3 合成鉱水中和殿物の浮選分離

前記合成鉱水の試料溶液300mlに対し、液をかくはんしながら炭酸カルシウム粉末を100mgずつ1min間隔で添加し、pH 4.0付近まで中和した。この間液温はホットスターを用いて加温し、70℃を保持した。

図7にこの中和過程で生ずる水酸化ガリウムと石膏の両殿物の生成状況を示す。各pHで生成した殿物は1h熟成後、浮選産物と同じ方法で分析した。熟成期間中にpHが若干酸性側にシフトすることがあるが、熟成前のpHを横軸にとった。両殿物の生成量はガリウムおよびカルシウムの各重量で示した。同図から、水酸化ガリウムの沈殿はpH 2.8付近から始まり、pH 3.3付近ではほぼ完了する。一方、石膏の沈殿は中和当初から始まり、pH 2.5付近までは急激な増大を示している。中和完了時点(pH 4.0)では水酸化ガリウムはGaとして30mgを含み、また石膏はGaとして約410mgを含む混合殿物溶液になっている。この混合殿物を50℃で24h乾燥した乾燥殿物のガリウム品位は1.7%、水酸化ガリウムとしては2.8%である。

図8はこのような中和で生成する水酸化ガリウムと石膏の両中和殿物を含む溶液全量を浮選セルに移し、可溶性殿物ないしはアラビアゴムを抑制剤として浮選した結果であり、DAAの濃度は29mg/l、浮選pHは4.0である。この場合、中和時の液温はとく

Fig. 8 Influence of gum arabic and soluble starch on the selective flotation of precipitates formed by neutralization. (DAA 29 mg/l, pH 4.0)

Fig. 9 Flotation response of precipitates formed by various neutralization. (DAA 29 mg/l, gum arabic 29 mg/l, pH 4.0)

に加熱することなく、常温(20℃)であった。また、熟成時間は24hとした。同図から、抑制剤を添加しない場合は、石膏の浮遊率は92%、水酸化ガリウムの浮遊率は37%であるが、アラビアゴムや可溶性殿物の適用は有効であり、水酸化ガリウムを抑制し、両殿物の分離性を改善している。前記混合試料の浮選結果と類似の傾向がえられた。

中和条件を変えた場合、すなわち中和時の溶液温度を70℃および20℃とした場合、また、中和殿物の熟成期間を変えた場合の殿物の分離性についても調べた。その結果を図9に示す。DAAの濃度は29mg/l、抑制剤としてアラビアゴムを使用した。その濃度は29mg/l、浮選pHは4.0である。70℃の液温は中和終了時点まで保持されたが、それ以降の熟成や浮選は常温で行なわれた。図9に示されるように、常温で中和し、熟成期間をおかずにすぐこの殿物を浮選すると、石膏の浮遊率は78%と悪く、また、水酸化ガリウムも23%浮遊する。すなわち両殿物の分離性は悪い。しかし、熟成の時間を長くするにつれ、殿物相互の分離性は徐々に向上する。また、中和時の液温は20℃よりも70℃のほうが分離性は良い。中和時の液温が70℃で、熟成時間が24hの場合もっとも浮選分離性が良く、石膏はフロースとして92.1%回収され、フロースに混入する水酸化ガリウムの浮遊率は8.8%に止めることができた。中和殿物は混合殿物試料と異なり、微細な殿物の集合体であり⁴⁾、液温が高く、熟成時間が長いほど、殿物粒子の成長がうながされる。これが分離成績の向上に寄与するものと考えられる。実際のガリウム含有製錬工程水はオートクレーブ溶解工程を経ており、70℃の高温である。この条件は浮選によるガリウムの回収に好都合であるといえる。なお、抑制剤として、アラビアゴムの代りに可溶性殿物を用いた場合も、図9とほとんど同じ結果がえられている。

以上の経過から、合成鉱水試料に対し、最適の中和条件と浮選条件を与え、浮選分離を行なった結果の1例を表1に示す。中和時の液温は70℃、熟成時間は24h、また、浮選捕収率はDAA、その濃度は29mg/l、抑制剤はアラビアゴム、その濃度は29mg/l、浮選pHは中和完了pHと同じ4.0である。浮選産物は水和物や水酸化物が変形しないように留意し、50℃の低温で24h乾燥した。テイリングの歩留りは10.2%であり、水酸化ガリウムはこの中に濃縮され、91.2%回収される。当然ガリウム品位は向上し、1.65%から14.73%になっている。一方、フロースの歩留りは約90%であり、石膏の92%がフロースとして回収される。この結果は一応満足すべき分離成績であると評価される。

Table 1 Flotation result of precipitates formed in neutralization process.
(temp. at neutralization 70°C, aging time 24 h, DAA 29 mg/l, gum arabic 29 mg/l, pH 4.0)

	Feed	Froth	Tailing
Distribution, %			
Gypsum	100.0	92.1	7.9
Gallic hydroxide	100.0	8.8	91.2
Wt. %	100.0	89.8	10.2
Grade, % Ga	1.65	0.16	14.73

4. 結 言

亜鉛湿式製錬の残渣処理工程水に含まれるガリウムを回収することを意図し、そのためガリウムを含む硫酸酸性溶液を炭酸カルシウムで中和してえられる中和酸化物の中から、石膏と水酸化ガリウムを浮選分離する方法について検討した。

主要な結果を要約すれば次のようである。

- 1) 水酸化ガリウムは水の中で正に荷電しており、陰イオン捕収剤である SDS を用いる浮選では、pH 4～7 の範囲できわめて良く浮遊する。反対に、陽イオン捕収剤である DAA を用いる浮選では、この pH 領域でほとんど浮遊しない。
- 2) 石膏飽和溶液中での水酸化ガリウムの浮遊性は水の場合とかなり異なり、DAA、SDS のいずれの捕収剤を用いても、ある程度の浮遊性がえられる。一方、石膏は DAA の使用できわめて良く浮くので、両酸化物の分離には、DAA を捕収剤とし、水酸化ガリウムを抑制する方式が適当であると判断される。
- 3) 両酸化物の混合試料の DAA 浮選においては、可溶性澱粉ないしはアラビアゴムの併用は有効であり、これらの試薬は水酸化ガリウムを良く抑制し、両酸化物の分離性を高める。

4) 100 mg/l のガリウムを含む硫酸酸性の合成鉱水試料を、炭酸カルシウムを用いて pH 4.0 まで中和し、ここでえられる中和酸化物を浮選する場合、1 例として中和時の液温は 70°C、酸化物の熟成期間は 24 h という中和条件が良く、また、浮選条件として捕収剤に DAA、抑制剤にアラビアゴム、ともにその濃度は 29 mg/l、浮選 pH は 4.0 が適当である。

5) 上記の中和条件と浮選条件で、水酸化ガリウムはテイリングに分離濃縮され、歩留り 10.2%、ガリウムの回収率 91.2% の成績をあげ、ガリウム品位を浮選前の 1.65% から 14.73% に向上させた。

秋田製錬(株)飯島製錬所からご協力をいただいた。また、日本鉱業会量産金属に伴う有害・有価金属の挙動と除去・回収に関する研究委員会から研究の援助を受けた。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 金属時評編集部編：88' 新金属データブック，156，(1987)，ホーム・マート・アド出版（東京）
- 2) 山内陸文・沖 猛雄：日本鉱業会昭和 58 年度春季大会講演要旨集，167～168
- 3) 阿部秀来：日本鉱業会誌，98 [1133]，561～564，(1982)
- 4) 真宮三男・孫田裕美・藤田豊久・韋 悦周：日本鉱業会誌，102 [1186]，859～864，(1986)
- 5) 真宮三男・薛玉蘭・葛野栄一：日本鉱業会誌，101 [1165]，157～161，(1985)
- 6) 真宮三男・薛玉蘭・葛野栄一：秋田大学地下資源研究施設報告，47，1～9，(1982)
- 7) 真宮三男：秋田大学地下資源研究施設報告，45，169～174，(1979)
- 8) 真宮三男・松岡 功・保坂寛治：日本鉱業会誌，95 [1091]，27～31，(1979)
- 9) M. C. Fuerstenau and B. R. Palmer：Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume, 1, 240, (1976)

□ 正 誤 表 □ Curie Point of Magnesium-Manganese-Ferrite in Slow-Cooled Steelmaking Slags and Its Implication for Phosphorus Removal*

by Toyohisa FUJITA¹ and Iwao IWASAKI²

□ Vol. 105 No. 9 (1989), p. 673 (23)～678 (28), Fig. 6 と Fig. 7 の図中の書き込みが、逆に印刷されましたので、下記のようにお詫びとともに訂正させていただきます。

Fig. 6 Effect of aluminum addition on the magnetization-temperature curve of Mg-Mn-ferrite (Applied magnetic field 0.13T).

Fig. 7 Effect of calcium addition on the magnetization-temperature curve of Mg-Mn-ferrite (Applied magnetic field 0.13T).

1. 正会員 工博 秋田大学講師 鉱山学部採鉱学科
 2. 正会員 S. C. D. 工博 ミネソタ大学教授 鉱物資源研究所
- 注 — 部分の片書を訂正いたしました。