

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/164271 A1

- (51) 国際特許分類:
C25C 7/02 (2006.01) C25C 1/20 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C25C 7/00 (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011596
- (22) 国際出願日: 2017年3月23日(23.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-060239 2016年3月24日(24.03.2016) JP
- (71) 出願人: 田中貴金属工業株式会社(TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鯖江 慶(SABAE Yoshichika); 〒2540021 神奈川県平塚市長▲瀬▼2-14 田中貴金属工業株式会社湘南工場内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新

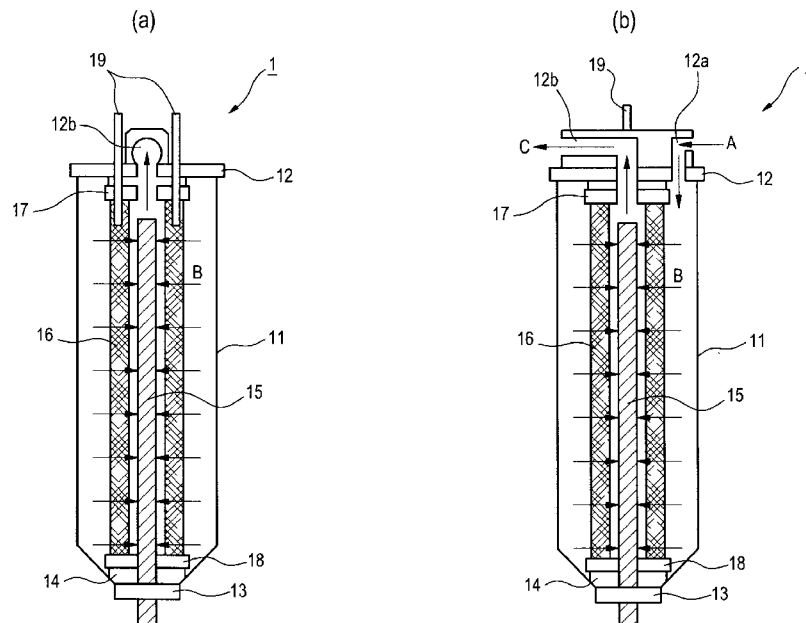
橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

- (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: METAL RECOVERY DEVICE

(54) 発明の名称: 金属回収装置



(57) Abstract: Provided is a metal recovery device (1) for recovering metal in an aqueous solution, the metal recovery device being provided with: a container (11) that constitutes an electrolysis tank; an anode (15) that is disposed inside the container (11); and a cathode (16) that is disposed inside the container (11), wherein the cathode (16) is constructed with an activated charcoal molding, which is obtained by molding activated charcoal that has a BET specific surface area of 100-5000 m²/g as determined by a nitrogen adsorption method.

(57) 要約: 水溶液中の金属を回収する金属回収装置であって、電解槽を構成する容器(11)と、容器(11)の内部に配置された陽極(15)と、容器(11)の内部に配置された陰極(16)と、を備え、陰極(16)が活性炭成型体により構成され、活性炭成型体は、窒素吸着法により算出されるBET比表面積が100~5000m²/gである活性炭を成型したものである、金属回収装置(1)。

WO 2017/164271 A1

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

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 金属回収装置

技術分野

[0001] 本発明は、金属を含む廃液から金属を電解法により回収するための回収装置に関する。

背景技術

[0002] 例えば、貴金属めっき液といった各種廃液中に残留する貴金属を回収する手段として、電解（還元）法が一般的に用いられている。この電解法による貴金属回収装置では、電解槽中に廃液を導入し、これに不溶性陽極及び陰極を浸漬させて通電することで液中の金属イオンを還元析出させるものである。

[0003] 特許文献 1 および特許文献 2 は、金属の回収装置を開示している。特許文献 1 に開示の金属回収装置は、電解槽を構成する円筒状の容器と、容器の中心に配置され、廃液を容器上部から容器底部へと流通させるように底部に開口を有するパイプ状の陽極と、容器の内周に沿って配置される筒状の陰極と、を備える金属回収装置であり、陰極の内周に、陰極と電氣的に接続される網状又はラス状の第 1 の筒体が配置されている。

[0004] 特許文献 2 に開示の貴金属回収装置は、電解槽を構成する円筒状の金属製容器と、金属製容器を密閉し取外し可能な、廃液流出口を有する絶縁性蓋体と、絶縁性蓋体の中心を貫通し、廃液を上部から底部へと流通させるパイプ状陽極と、金属製容器の内周に沿って配置される筒状のエキスパンダ陰極と、パイプ状陽極の外周に沿って配置される筒状のエキスパンダ陽極と、を備える貴金属回収装置である。エキスパンダ陰極の上部は金属製容器の上肩部と断面逆 L 字形に接続固定されており、エキスパンダ陰極の下部は金属製容器の底部と接続固定されており、エキスパンダ陽極の両端はパイプ状陽極と断面コの字形に接続固定されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2006-28555号公報

特許文献2：日本国特開2012-17491号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献に開示の技術は、電流異常による析出量や析出粒子のばらつきや、電流集中に由来する貴金属の異常析出による短絡不良を抑制することにより、回収物の精製の際の溶解に都合の良い均一な貴金属を安定的に析出させることを図っている。

[0007] しかしながら、上記特許文献に記載の技術においても、実用上十分な貴金属の回収効率を達成することが困難であり、一層の回収効率の向上が望まれている。

[0008] そこで、本発明は、貴金属を含む金属全般を高効率かつ安定的に回収するための金属回収装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の金属回収装置は、水溶液中の金属を回収する金属回収装置であって、電解槽を構成する容器と、前記容器の内部に配置された陽極と、前記容器の内部に配置された陰極と、を備え、前記陰極が活性炭成型体により構成され、前記活性炭成型体は、窒素吸着法により算出されるBET比表面積が $100 \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ である活性炭を成型したものである。

[0010] 本発明の実施態様の一例として、例えば、前記活性炭成型体がフィルター状に成形されたものである。

[0011] 本発明の実施態様の一例として、例えば、前記容器が筒状容器であり、前記陽極が前記筒状容器の長手方向に延びるように配置された棒状体であり、前記陰極が前記陽極の周囲を取り囲むように配置された筒状体である。

[0012] 本発明の実施態様の一例として、例えば、前記容器が箱状容器であり、前記陽極が前記箱状容器の内部に配置された板状体であり、前記陰極が前記陽

極に対面するように配置された板状体である。

発明の効果

[0013] 本発明の金属回収装置によれば、陰極の材料に比表面積の大きな活性炭成型体を用いる事で、回収効率を飛躍的に向上させる事が出来る。また、陰極である活性炭成型体に金属の吸着に優れた性能を持つ活性炭を利用する事により吸着と電解の複合的作用による優れた回収特性を達成することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、本発明の金属回収装置の一実施形態を示す断面概略図であり、(a)は図2におけるA-A線に沿った断面図であり、(b)は図2におけるB-B線に沿った断面図。

[図2]図2は、実施形態の金属回収装置の一部の分解斜視図。

[図3]図3は、金属回収装置を用いた金属回収システムの概念図。

[図4]図4は、本発明の金属回収装置の他の実施形態を示す断面概略図であり、(a)は図1を横型に配置し、液の導入路を変更した実施形態であり、(b)は(a)における陽極と陰極の組み合わせが3組、容器の上下もしくは水平方向に設けられた実施形態。

[図5]図5は、本発明の金属回収装置のさらに他の実施形態を示す断面概略図であり、箱状の容器の内部に板状体の陽極及び陰極が複数配置された実施形態。

[図6]図6は、Pd廃液の回収試験結果を示す表であり、本発明の実施形態の活性炭フィルターを陰極として用いた装置と、従来型のTi電極を陰極として用いた装置の双方の結果を示す表。

[図7]図7は、図6の表に対応したグラフであり、縦軸をPd濃度[mg/L]としたグラフ。

[図8]図8は、図6の表に対応したグラフであり、縦軸を $\log_{10}$ [Pd濃度[mg/L]]としたグラフ。

[図9]図9は、Rh廃液の回収試験結果であり、本発明の活性炭フィルターを

陰極に用いた装置の結果を示す表。

[図10]図10は、図9の表に対応したグラフであり、(a)は縦軸をRh濃度[mg/L]としたグラフであり、(b)は縦軸を $\log_{10}$ [Rh濃度[mg/L]]としたグラフ。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の金属回収装置の実施の形態を、図面を用いて説明する。図1は、本発明の金属回収装置の一実施形態を示す断面概略図であり、図1(a)は図2におけるA-A線に沿った断面図であり、図1(b)は図2におけるB-B線に沿った断面図である。図2は、同実施形態の一部の分解斜視図である。

[0016] 実施形態の金属回収装置1は、樹脂製であって電解槽を構成する筒状の容器11と、容器11の上端および下端を封止する上蓋12と下蓋13とから、その外形が構成される。容器11の内部であって、下蓋13の直上には支持台14が形成されている。さらに、棒状の陽極(アノード)15および円筒状の陰極(カソード)16が、上支持板17および下支持板18により支持されつつ、容器11の内部に配置されている。

[0017] 下支持板18は支持台14の上に配置され、陽極15は下蓋13、支持台14、下支持板18を貫通しつつ、これらの部材によって支持されている。一方、陰極16には金属製の陰極端子19が固定され、この陰極端子19は上支持板17および上蓋12を貫通しつつ、これらの部材によって支持されている。構成を容易に把握するため、図1(b)では、本来表れない陰極端子19を示している。

[0018] 上蓋12には、回収対象の金属を含む水溶液(廃液)を電解槽である容器11に導入する導入路12aおよび処理済みの廃液を容器11から排出する排出路12bが形成されている。廃液は容器11の外部から矢印Aで示すように導入路12aに導入され、矢印Bで示すように陰極16を通過して陽極15に向かう過程で処理される。さらに処理済みの廃液は、矢印Cで示すように、排出路12bから容器11の外部へ排出される。

- [0019] 本実施形態において、容器 11 は筒状容器であり、陽極 15 は筒状容器の長手方向に延びるように配置された棒状体である。陽極 15 は、不溶性の材料が好ましくその材質としては、少なくとも表面が白金族の金属、合金または酸化物よりなるものが好ましい。更に、チタン等のバルブ金属に白金または白金合金をめっきしたものあるいは酸化イリジウムまたは酸化ルテニウムを被覆したものがコスト的にも耐久性においてもより好ましい。
- [0020] 本実施形態において、陽極 15 に隣接して配置された陰極 16 は、活性炭を材料とした活性炭成型体により形成される。特に本実施形態では、この活性炭成型体がフィルター状に成形された活性炭フィルターの態様を取り、陽極 15 の周囲を取り囲むように配置された中空の筒状体である。言い換えると、棒状体の陽極 15 が、陰極 16 の中心の筒状空間に配置されている。尚、図 1 では、理解を容易にするため、陽極 15 および陰極 16 にのみハッチングが施されている（他の図でも同様）。
- [0021] 本発明の活性炭成型体に使用する活性炭は、窒素吸着法により算出される B E T 比表面積が $100 \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の範囲から選択でき、例えば、 $300 \sim 4000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $500 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。比表面積が小さすぎると、電着に供する容積の低下により回収効率が低下し、大きすぎると、嵩密度の低下により電気抵抗が高くなり、効率が低下する。
- [0022] 本発明の活性炭成型体に使用する活性炭の形状は、特に限定されず、粒状、繊維状、不定形状などであってもよいが、通常、粒状又は繊維状である。粒状活性炭の平均一次粒径は、例えば、 $1 \mu\text{m} \sim 5 \text{ mm}$ （特に $10 \mu\text{m} \sim 2 \text{ mm}$ ）程度であってもよい。繊維状活性炭の平均繊維径は、例えば、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度であり、特に $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であってもよい。
- [0023] 本発明に使用する活性炭成型体は、前記活性炭を含んでいればよく、例えば、前記活性炭とバインダとを含む混合物の成型体であってもよい。また、活性炭繊維の単体による成型体であってもよい。また、活性炭成型体の比表

面積は、例えば $500 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の範囲から選択できる。

[0024] バインダは、活性炭を成型体に固定できればよく、例えば、活性炭を結合して成型体を形成するためのバインダであってもよく、成型体を構成する基材に活性炭を担持させるためのバインダであってもよい。バインダとしては、通常、フィブリル化繊維及び／又は熱可塑性バインダ粒子が使用される。

[0025] 次に、金属回収装置 1 を用いた金属回収システムおよび金属回収方法について、図 3 を用いて説明する。図 3 は金属回収装置 1 を含む金属回収システム 100 を示し、金属回収システム 100 は、金属回収装置 1 と、回収廃液槽 20 と、ポンプ 21 と、フィルター 22 と、電源 30 とを含む。金属回収方法において、金属を含む廃液を収容する回収廃液槽 20 から廃液をポンプ 21 などで送液し、送液された廃液が金属回収装置 1 の導入路 12a に導入される（図 1 の矢印 A）。廃液は容器 11 を上部から底部へと流通しつつ、活性炭フィルターの陰極 16 を通過して陽極 15 に向かう（図 1 の矢印 B）。電源 30 は陽極 15 と、陰極端子 19 を介して陰極 16 に電氣的に接続されており、陽極 15 と陰極 16 の間に電圧が印加されて電気分解が生ずる。この過程で、廃液中の金属が陰極 16 により吸着され、回収される。このようにして処理された廃液は、容器 11 を底部から上部へ流通し、排出路 12b から排出される（図 1 の矢印 C）。排出された廃液は、フィルター 22 を通して回収廃液槽 20 へ戻され、その戻された廃液が循環される。

[0026] 本発明の金属回収装置において、回収廃液の金属回収装置 1 内の空間速度 SV は対象となる廃液中の金属イオン種、電解条件等により異なるが、空間速度 SV は、特に限定されない。空間速度 SV としては、例えば、 $10 \sim 10,000/\text{h}$ であることが好ましく、 $50 \sim 5,000/\text{h}$ であることがより好ましい。空間速度 SV は、高いほど処理量が増えるが、陰極 16 との接触時間が短くなるので、金属の回収率が低下する傾向がある。本実施形態に係る回収方法では、比較的速い空間速度であっても、例えば、空間速度 $500/\text{h}$ 以上という比較的高速な条件下で、活性炭成型体に水溶液を通過させる場合であっても、比較的高い回収率が維持できる。このことから、空間速

度 SV が上記範囲内であっても、十分に優れた回収率を実現できる。

[0027] なお、空間速度 SV は、公知の方法で測定することができる。空間速度 SV は、例えば、流量を測定し、その測定した流量を、陰極 16 である活性炭成型体の体積で除することによって、算出される。また、陰極 16 の電流密度は $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ A/dm}^2$ で行うことが望ましい。

[0028] 陰極 16 に電着した金属を脱着する方法としては、特に限定されない。この脱着方法としては、具体的には、金属が電着された活性炭成型体を、直接、無機強酸やアルカリ溶液等で金属塩として解離させ、還元することにより、金属として回収する方法や、金属を電着した活性炭成型体を燃焼させて灰化し、得られた灰化物から無機強酸等で抽出し、還元する方法等が挙げられる。また、燃焼させて得られた灰化物を銅等の金属と同時に熔融させ、合金として回収する方法が挙げられる。

[0029] 図 4 (a) および図 4 (b) は他の実施形態の金属回収装置 1 を示し、図 4 (a) および図 4 (b) の双方において、容器 11 が筒状の容器であり、陽極 15 が筒状の容器の内部に配置された棒状体であり、陰極 16 が陽極 15 に対面するように配置された筒状体である。図 4 (a) において、送液された廃液が金属回収装置 1 の導入路 12 a に導入される（矢印 A）。廃液は容器 11 を横方向に流通しつつ、活性炭フィルターの陰極 16 を通過して陽極 15 に向かう（矢印 B）。この過程で、廃液中の金属が陰極 16 により吸着され、回収される。このようにして処理された廃液は、さらに容器 11 内を横方向へ流通し、排出路 12 b から排出される（矢印 C）。図 4 (b) も同様であるが、図 4 (a) における陽極 15 と陰極 16 の組み合わせが 3 組、容器 11 の上下または水平方向に設けられている。

[0030] 図 5 はさらに他の実施形態の金属回収装置 1 を示す。本実施形態においては容器 11 が箱状容器であり、陽極 15 が箱状容器の内部に配置された板状体であり、陰極 16 が陽極 15 に対面するように配置された板状体である。そして本実施形態においては、複数の陽極 15 と陰極 16 が、廃液の流通方向にそって交互に配置されている。送液された廃液が金属回収装置 1 の導入

路 1 2 a に導入される（矢印 A）。廃液は容器 1 1 を横方向に流通しつつ、活性炭フィルターの陰極 1 6 を通過して陽極 1 5 に向かう（矢印 B）。この過程で、廃液中の金属が陰極 1 6 により吸着され、回収される。陽極 1 5 と容器 1 1 には図示せぬ隙間などが設けられており、廃液は通過することができる。陽極 1 5 も廃液の通過用の穴を設けてもよい。そして総ての陽極 1 5 と陰極 1 6 と通過して処理された廃液は、排出路 1 2 b から排出される（矢印 C）。

[0031] 図 6 は、P d 廃液の回収試験結果を示す表であり、本発明の実施形態の活性炭フィルターを陰極（活性炭フィルター電極）として用いた装置と、従来型の T i 電極を陰極として用いた装置の双方の結果を示す表である。対象液は P d 含有アルカリ液であり、液量は 4 0 L、流量は 2 0 L / m i n、電流値は約 3. 0 A である。また、図 7 は、図 6 の表に対応したグラフであり、縦軸を P d 濃度 [m g / L] としたグラフである。図 8 は、図 6 の表に対応したグラフであり、縦軸を $\log_{10}$ [P d 濃度 [m g / L]] としたグラフである。

[0032] 図 6 ～図 8 より、実施形態の活性炭フィルターを陰極に用いることにより、従来の T i 電極を用いた場合に比べて、電解時間の経過とともに回収液中の P d の濃度がより速く減少し、より効率的に P d を回収できることが理解される。

[0033] 図 9 の表は、R h 廃液の回収試験結果であり、本発明の活性炭フィルターを陰極に用いた装置の結果である。試験条件（電解条件）は、R h 濃度 1 0 0 m g / L、液量 2 0 L、流量 2 0 0 L / h r である。図 1 0 のグラフは図 9 の表に対応したものであり、図 1 0 (a) は縦軸を R h 濃度 [m g / L] とし、図 1 0 (b) は、図 1 0 (a) の縦軸を対数標記にしたもの、すなわち、 $\log_{10}$ [R h 濃度 [m g / L]] としたものである。図 9 の表および図 1 0 のグラフから、実施形態の活性炭フィルターを陰極に用いることにより、電解時間の経過とともに回収液中の R h の濃度が減少し、確実に R h を回収できることが理解される。

[0034] これまでの金属回収においては、TiやSUS等の金属を電極として電解回収するケースが一般的である。また、カーボン粒子等の流動床を電極として回収するケースも知られている。しかしながら、金属の中でも特に白金族金属は、電解回収した後、王水、シアン化アルカリ等の薬液で溶解し、電極から剥離することが困難である。また、これらの金属は電極への密着性が悪く、金属微粒子が廃液中に浮遊し、配管内をめっきする等の不具合を起こすことがある。

[0035] 本実施形態では、陰極16の全体が活性炭フィルターにより構成されており、陰極16の面積が極めて大きくなっている。したがって、水溶液中の金属の陰極16への密着効率、析出効率が高い。また、陰極16を構成する活性炭フィルターの内部に金属を電着させることができるため、金属微粒子が廃液中に浮遊することも防止できる。すなわち、陰極16の材料に、金属の吸着に優れた性能を持つ活性炭を利用することにより、吸着と電解の複合作用による優れた回収特性を達成することができる。さらに、金属の吸着回収後、陰極16を焼成灰化すれば、回収精製が容易となる。本実施形態の金属回収装置は、金属全般の回収に優れた性能を有するが、特に貴金属、とりわけPt、Pd、Rh、Ir等の難溶解性の白金族金属の回収に優れた性能を有する。なお、陰極16の少なくとも一部を本実施形態の活性炭成型体、活性炭フィルターにより構成することにより、上述したような効果を発揮し得る。

[0036] また、本実施形態では、従来は別々の部材であった陰極と金属のフィルター（フィルターカートリッジ）が、一体の部材（活性炭成型体の陰極）で構成されていると把握される。よって、陰極の交換とフィルターカートリッジの交換を一つのプロセスで行うことが可能となり、保守交換が容易となる。

[0037] 本出願は、2016年3月24日出願の日本特許出願、特願2016-060239に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

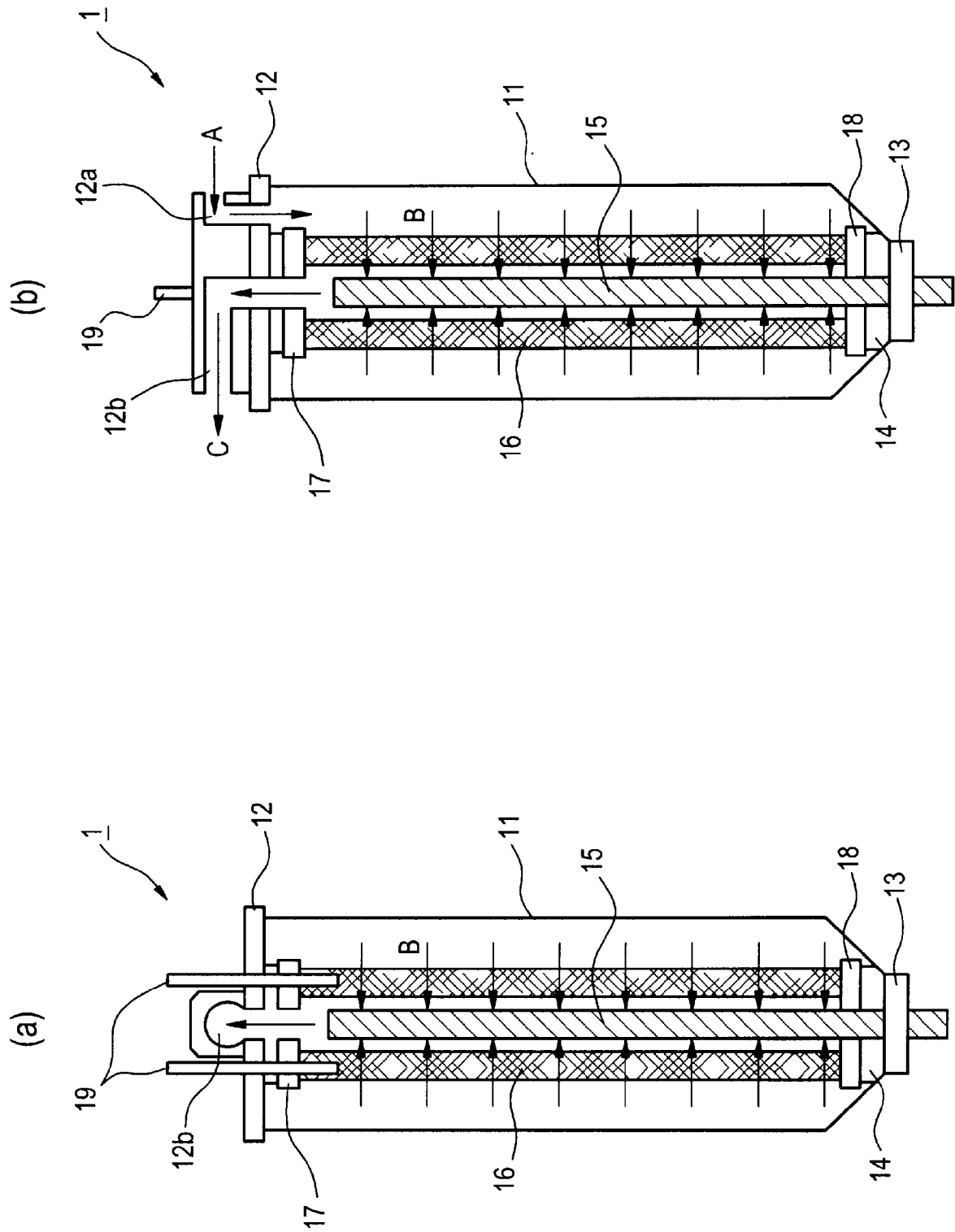
符号の説明

- [0038] 1 金属回収装置
- 1 1 容器
 - 1 2 上蓋
 - 1 3 下蓋
 - 1 4 支持台
 - 1 5 陽極
 - 1 6 陰極（活性炭成型体、活性炭フィルター）
 - 1 7 上支持板
 - 1 8 下支持板
 - 1 9 陰極端子
 - 2 0 回収廃液槽
 - 2 1 ポンプ
 - 2 2 フィルター
 - 3 0 電源
 - 1 0 0 金属回収システム

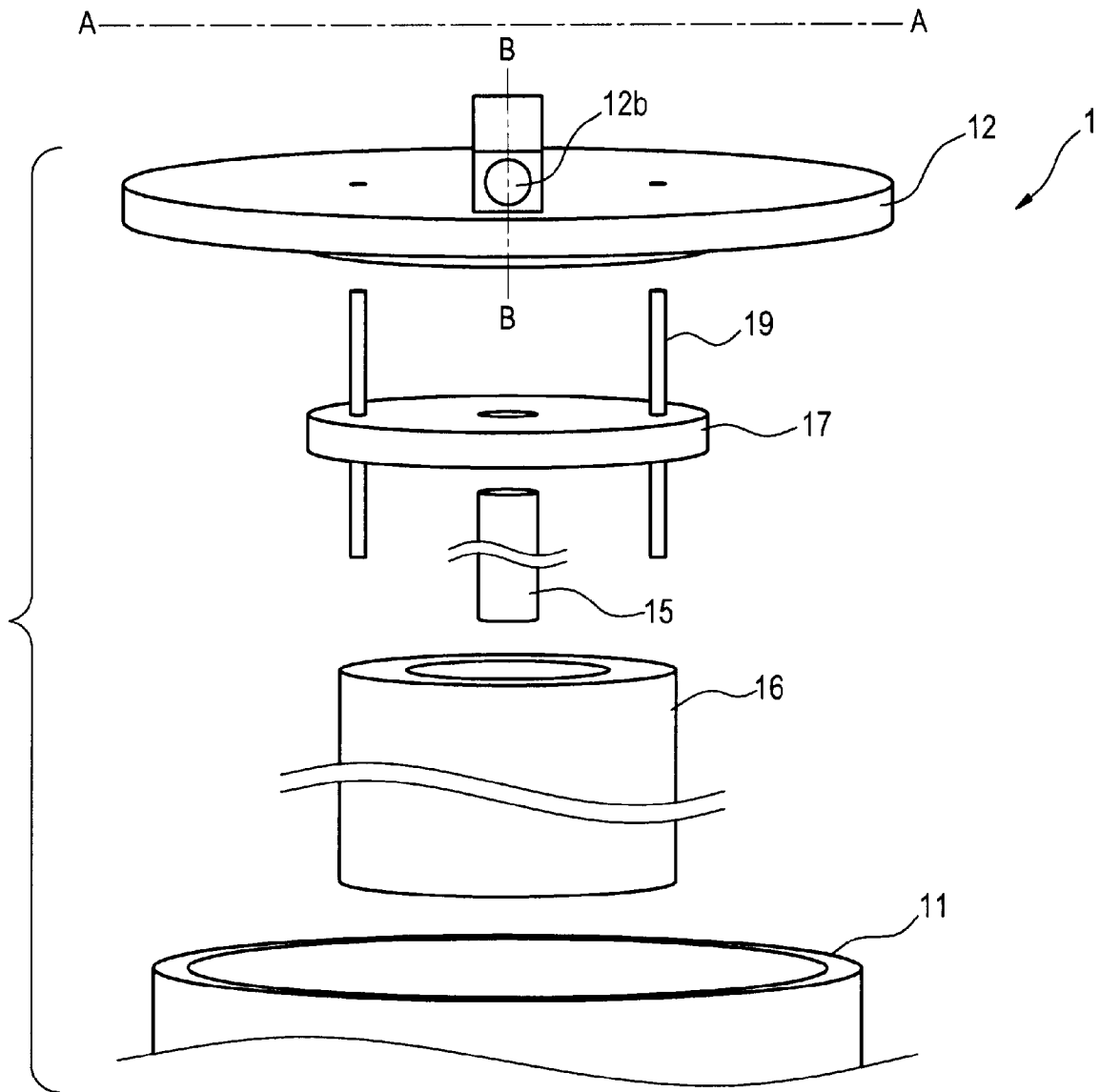
請求の範囲

- [請求項1] 水溶液中の金属を回収する金属回収装置であって、
電解槽を構成する容器と、
前記容器の内部に配置された陽極と、
前記容器の内部に配置された陰極と、を備え、
前記陰極が活性炭成型体により構成され、
前記活性炭成型体は、窒素吸着法により算出されるBET比表面積が $100 \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ である活性炭を成型したものである、
金属回収装置。
- [請求項2] 前記活性炭成型体がフィルター状に成形されたものである、請求項1に記載の金属回収装置。
- [請求項3] 回収対象の金属が貴金属である、請求項1に記載の金属回収装置。
- [請求項4] 前記容器が筒状容器であり、
前記陽極が前記筒状容器の長手方向に延びるように配置された棒状体であり、
前記陰極が前記陽極の周囲を取り囲むように配置された筒状体である、請求項1に記載の金属回収装置。
- [請求項5] 前記容器が箱状容器であり、
前記陽極が前記箱状容器の内部に配置された板状体であり、
前記陰極が前記陽極に対面するように配置された板状体である、請求項1に記載の金属回収装置。

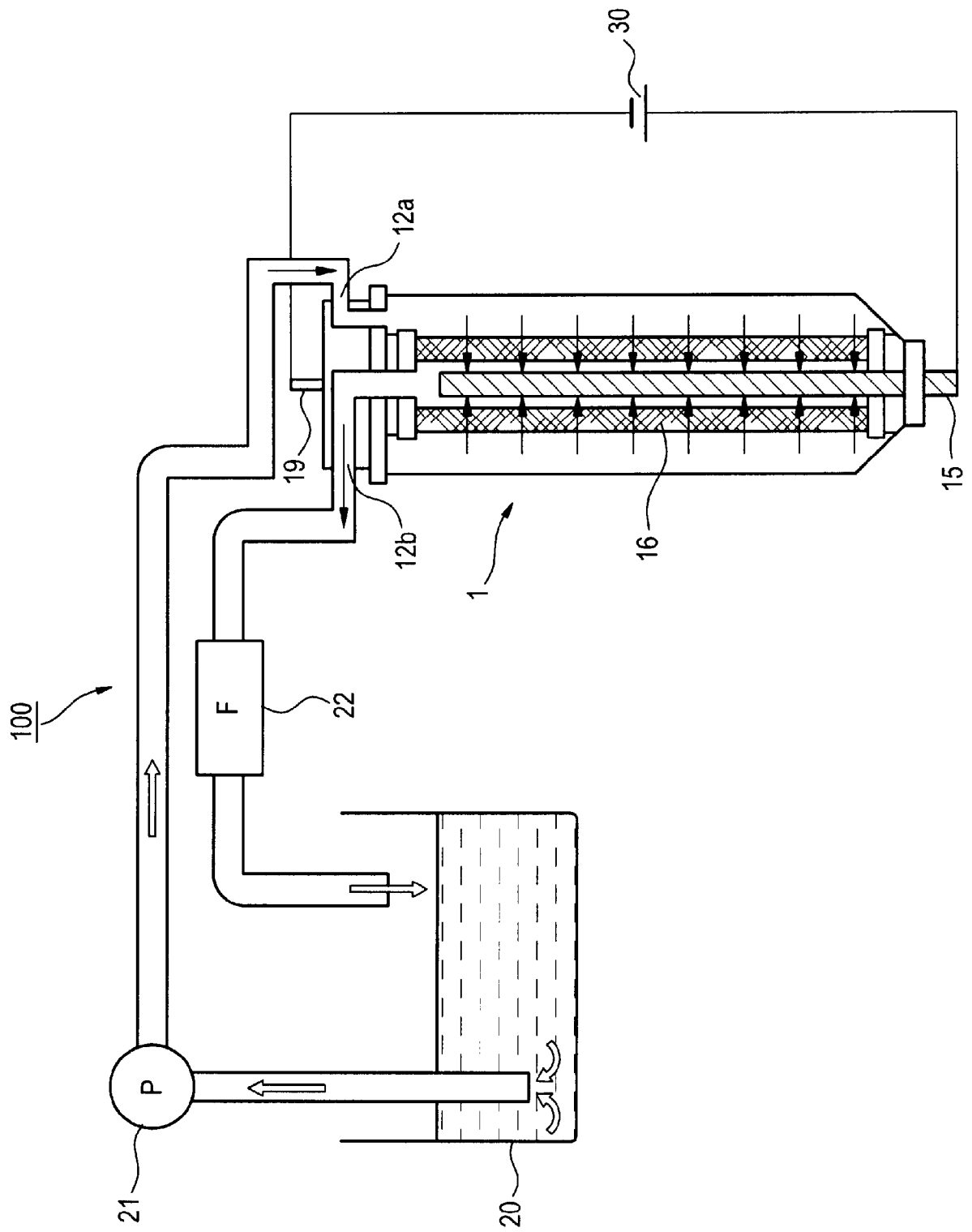
[図1]



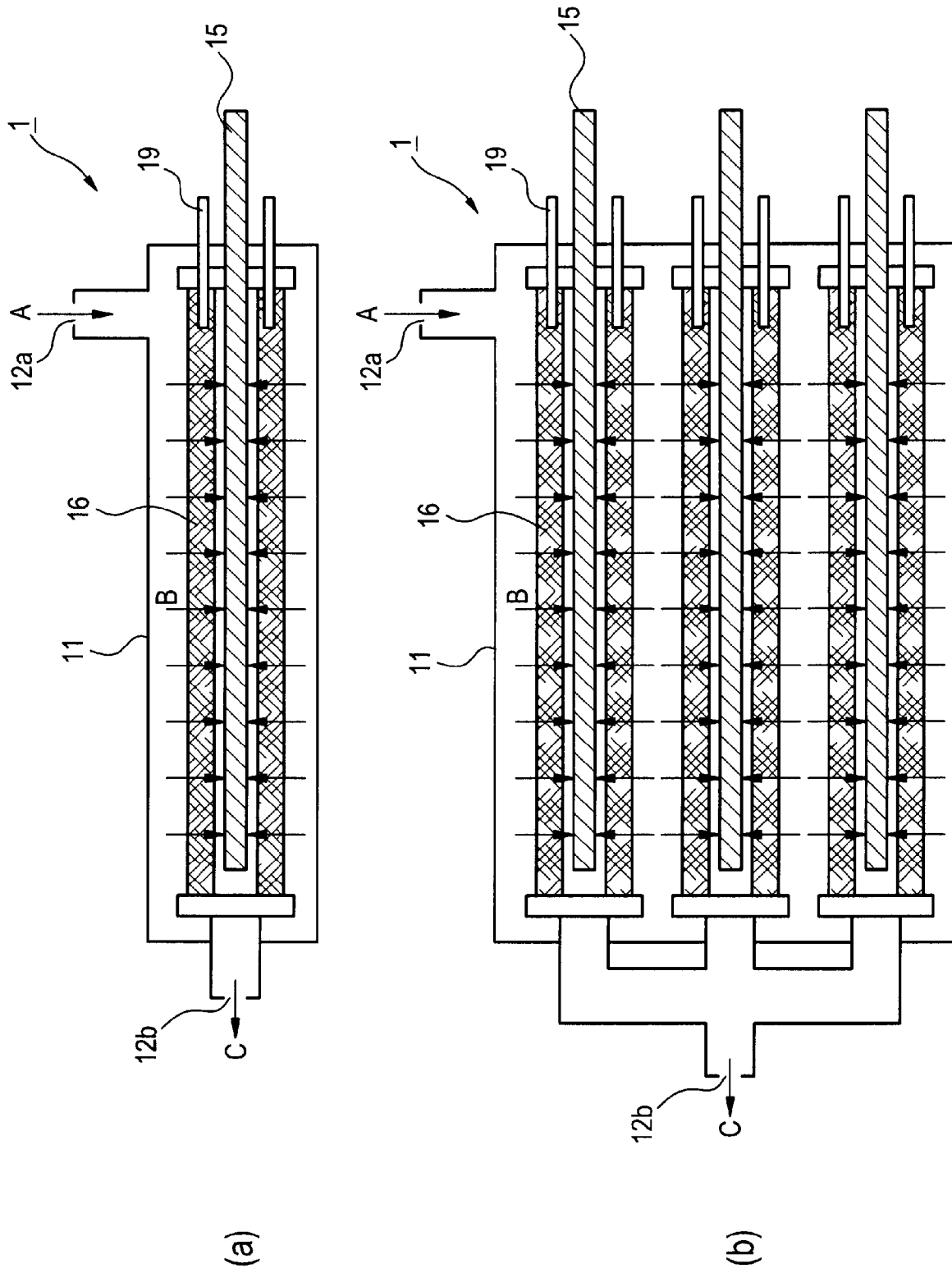
[図2]



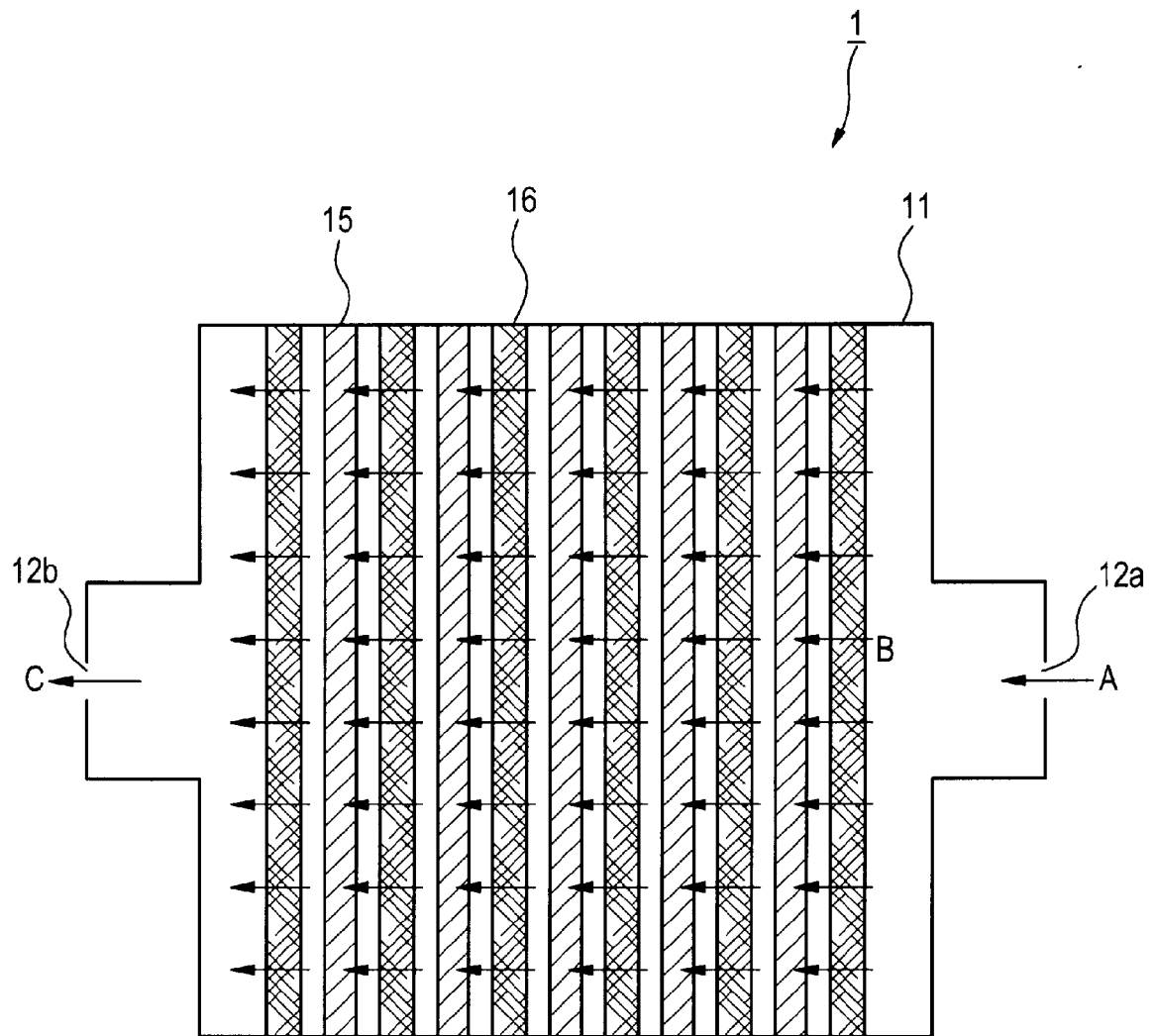
[図3]



[図4]



[図5]

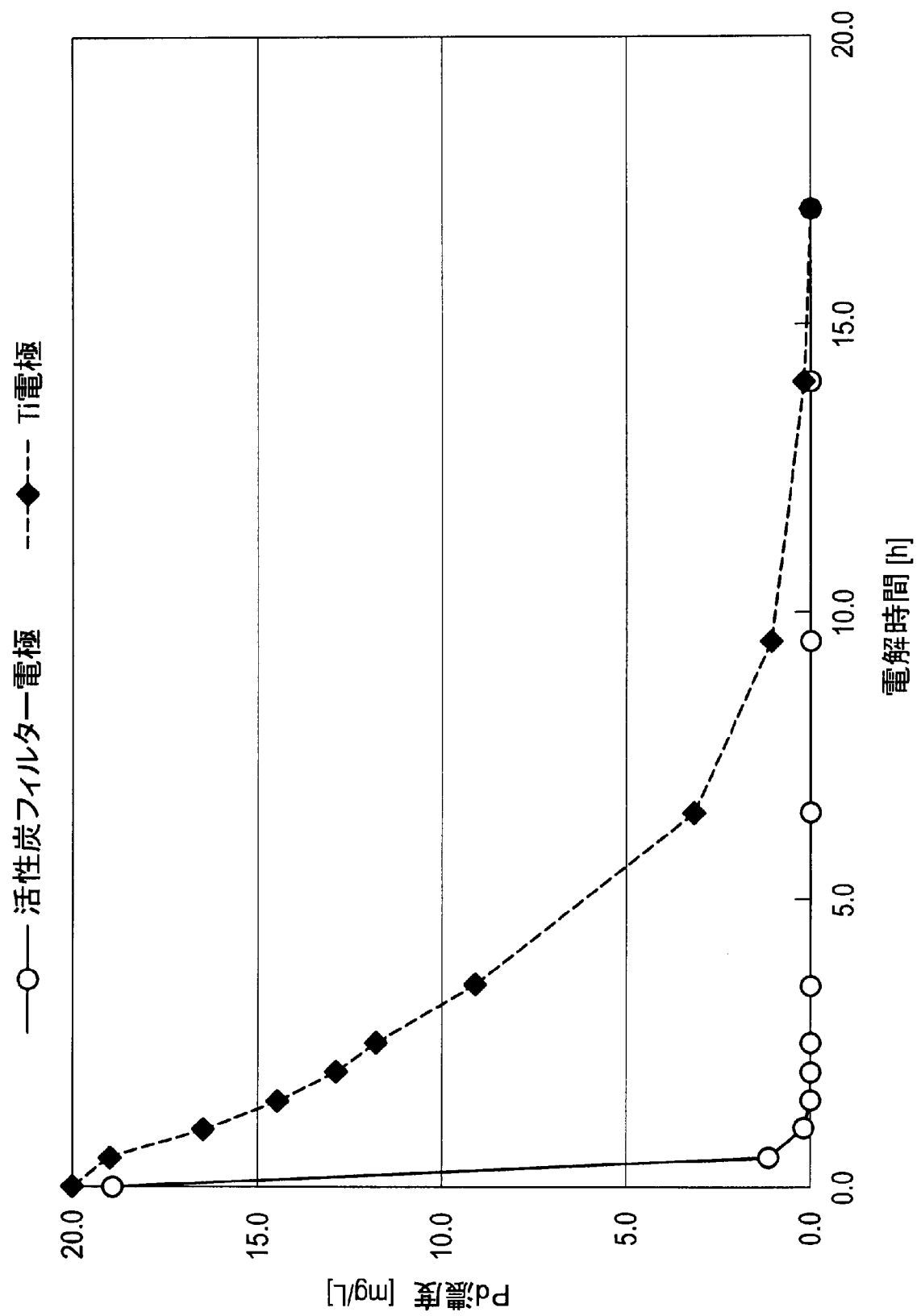


[図6]

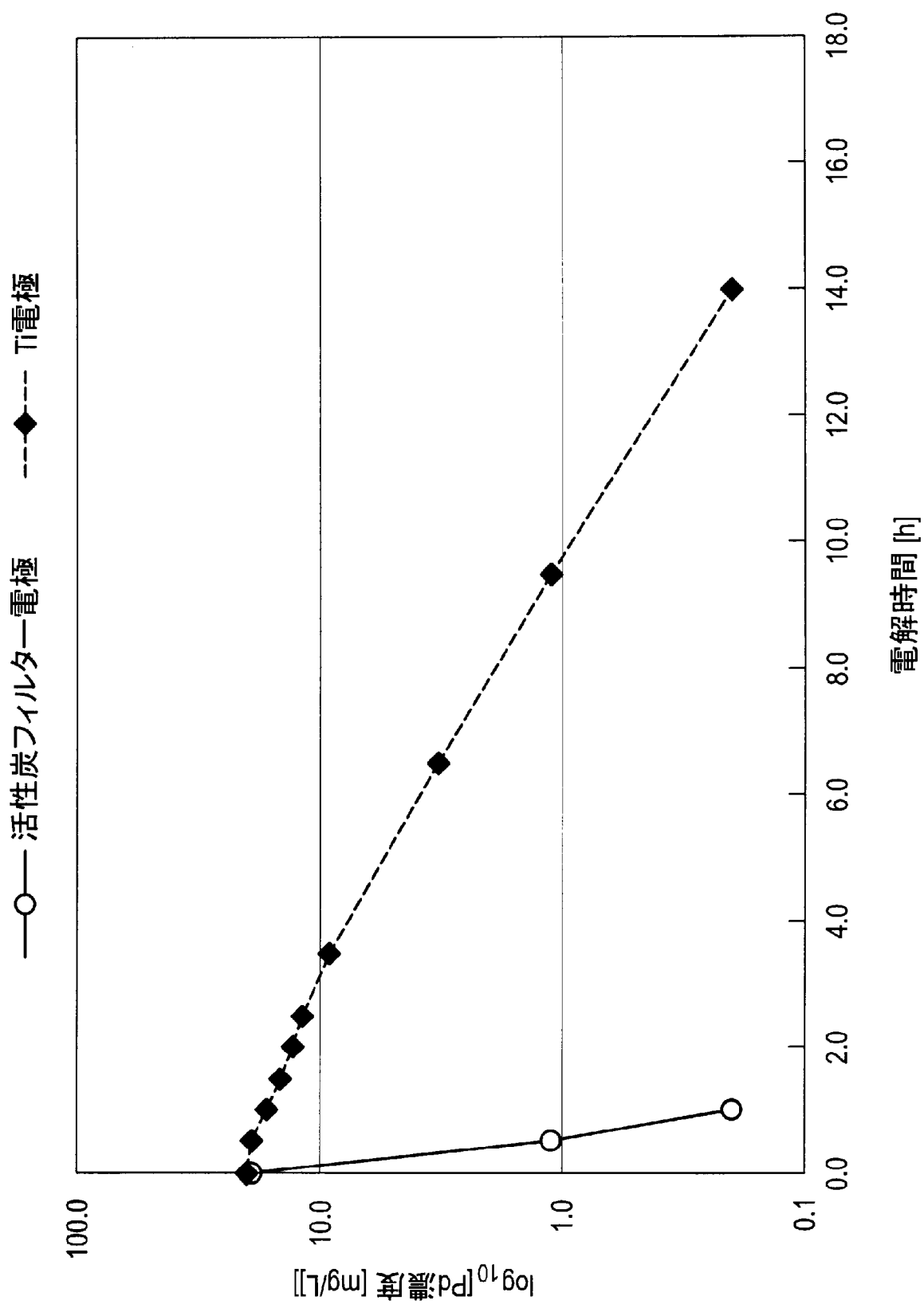
陽極	IrO2/Ti		IrO2/Ti	
陰極	活性炭フィルター電極		Ti電極	
陰極サイズ	10インチタイプ×1		10インチタイプ×1	
液量	40L		40L	
流速	20L/min		20L/min	

	活性炭フィルター電極			Ti電極		
時間 [h]	電流 [A]	Pd濃度 [mg/L]	析出効率 [%]	電流 [A]	Pd濃度 [mg/L]	析出効率 [%]
0.0	2.7	18.9	-	2.6	20.0	-
0.5	2.8	1.1	23.2%	2.7	19.0	1.5%
1.0	2.8	0.2	12.3%	3.0	16.5	2.6%
1.5	2.9	<0.2	-	3.0	14.5	2.6%
2.0	2.9	<0.2	-	3.0	12.9	2.5%
2.5	2.9	<0.2	-	3.0	11.8	2.3%
3.5	2.9	<0.2	-	3.0	9.1	2.1%
6.5	2.9	<0.2	-	3.0	3.2	1.7%
9.5	2.9	<0.2	-	3.0	1.1	1.3%
14.0	2.9	<0.2	-	3.0	0.2	1.0%
17.0	2.9	<0.2	-	3.0	<0.2	-

[図7]



[図8]

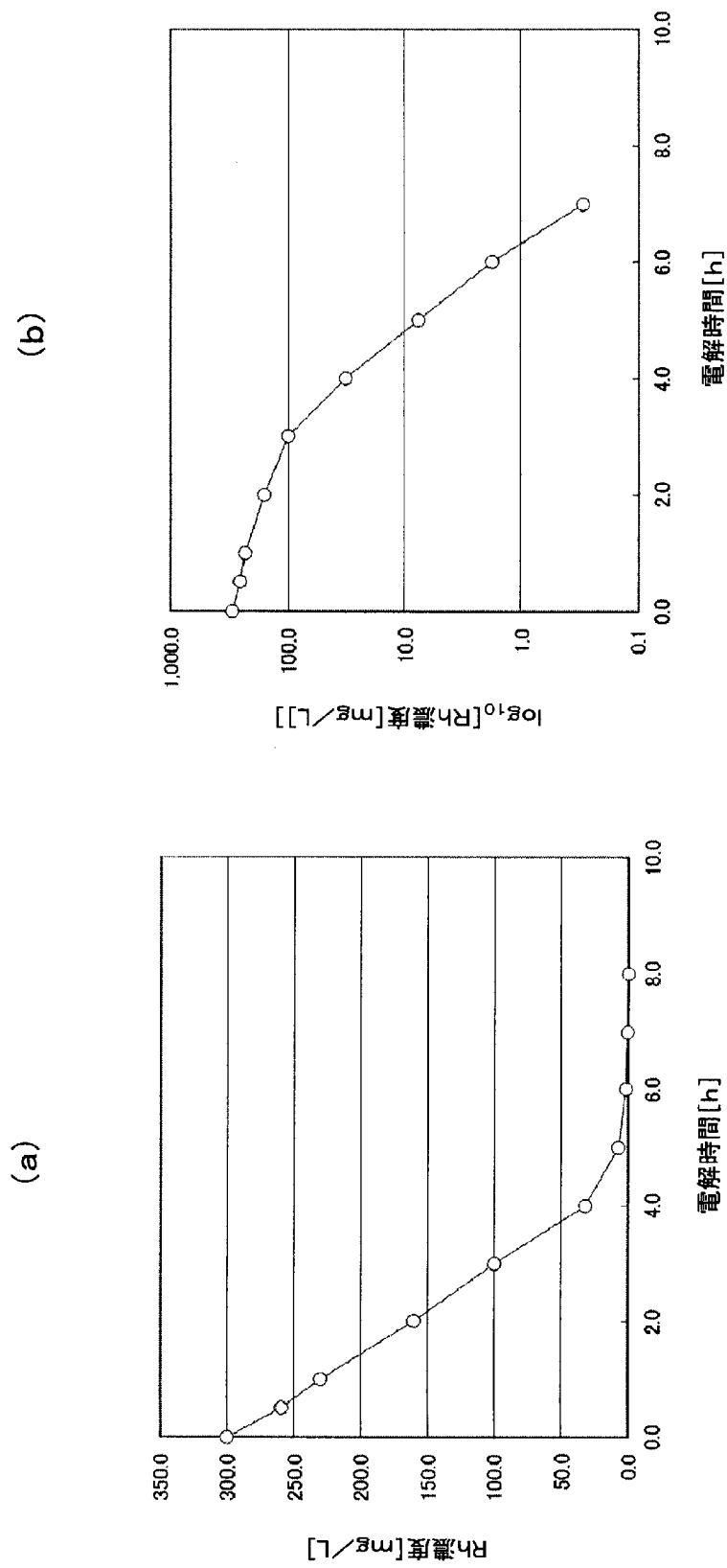


[図9]

陽極	IrO ₂ /Ti		
陰極	活性炭フィルター電極		
陰極サイズ	10インチタイプ×1		
液量	20L/min		
流速	3.3L/min		

	活性炭フィルター電極		
時間 [h]	電流 [A]	Rh濃度 [mg/L]	析出効率 [%]
0.0	1.0	88.0	—
1.0	1.3	78.0	13.59%
2.0	1.3	63.0	15.95%
4.0	1.4	40.0	14.57%
6.0	1.4	15.5	14.25%
9.0	1.4	5.9	10.56%
12.0	1.4	1.6	8.26%
14.0	1.3	0.8	7.15%
17.0	1.3	0.3	5.97%

[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25C7/02(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F1/461(2006.01)i, C25C1/20(2006.01)i, C25C7/00(2006.01)i

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)

C25C7/02, C02F1/28, C02F1/461, C25C1/20, C25C7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X Y	WO 2008/039192 A1 (APPLIED INTELLECTUAL CAPITAL), 03 April 2008 (03.04.2008), page 3, lines 2 to 9; page 8, lines 1 to 14; page 10, line 22 to page 11, line 17; fig. 1, 2 & US 2010/0089763 A1 & WO 2008/039478 A2	1-3, 5 4
X A	JP 02-170993 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 02 July 1990 (02.07.1990), claim 1; page 2, upper right column, line 13 to lower left column, line 1; page 2, lower right column, lines 5 to 10 (Family: none)	1, 3 2, 4, 5

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 April 2017 (13.04.17)

Date of mailing of the international search report
25 April 2017 (25.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011596

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 04-308097 A (Tsurumi Soda Co., Ltd.), 30 October 1992 (30.10.1992), claims; paragraphs [0001], [0013] to [0015] (Family: none)	4
Y	JP 11-158681 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 15 June 1999 (15.06.1999), claims; paragraphs [0008], [0012], [0013] (Family: none)	4
Y	JP 2004-059948 A (Mishima Kosan Co., Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), claims; paragraph [0020] (Family: none)	4
A	JP 10-174975 A (Konica Corp.), 30 June 1998 (30.06.1998), claims; paragraphs [0004], [0021], [0026], [0028], [0039]; fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2006-510481 A (Ebara Corp.), 30 March 2006 (30.03.2006), claims; paragraphs [0018] to [0026], [0082]; fig. 3 & US 2006/0076297 A1 claims; paragraphs [0073] to [0081], [0137]; fig. 3 & WO 2004/056712 A1 & AU 2003221349 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25C7/02(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F1/461(2006.01)i, C25C1/20(2006.01)i, C25C7/00(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C25C7/02, C02F1/28, C02F1/461, C25C1/20, C25C7/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 年

国際調査で使用した電子データベース (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 請求項の番号
X Y	WO 2008/039192 A1 (APPLIED INTELLECTUAL CAPITAL) 2008.04.03, 第3頁第2行-第9行, 第8頁第1行-第14行, 第10頁第22行-第11頁第17行, Figure 1, 2 & US 2010/0089763 A1 & WO 2008/039478 A2	1-3, 5 4
X A	JP 02-170993 A (大阪瓦斯株式会社) 1990.07.02, 請求項1, 第2頁右上欄第13行-左下欄第1行, 第2頁右下欄第5行-第10行 (ファミリーなし)	1, 3 2, 4, 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

の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

1 3 . 0 4 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 4 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

萩原 周治

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

9 8 3 5

C (続き) . 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 請求項の番号
Y	JP 04-308097 A (鶴見曹達株式会社) 1992. 10. 30, 特許請求の範囲, 段落 [0001], [0013] - [0015] (ファミリーなし)	4
Y	JP 11-158681 A (三井金属鉱業株式会社) 1999. 06. 15, 特許請求の範囲, 段落 [0008], [0012], [0013] (ファミリーなし)	4
Y	JP 2004-059948 A (三島光産株式会社) 2004. 02. 26, 特許請求の範囲, 段落 [0020] (ファミリーなし)	4
A	JP 10-174975 A (コニカ株式会社) 1998. 06. 30, 特許請求の範囲, 段落 [0004], [0021], [0026], [0028], [0039], 図1 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2006-510481 A (株式会社荏原製作所) 2006. 03. 30, 特許請求の範囲, 段落 [0018] - [0026], [0082], 図3 & US 2006/0076297 A1 claims, [0073]-[0081], [0137], FIG. 3 & WO 2004/056712 A1 & AU 2003221349 A	1-5