

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4450945号  
(P4450945)

(45) 発行日 平成22年4月14日 (2010. 4. 14)

(24) 登録日 平成22年2月5日 (2010. 2. 5)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 B 7/00 (2006. 01)

C 2 2 B 7/00 E

C 2 2 B 1/00 (2006. 01)

C 2 2 B 7/00 G

C 2 2 B 11/00 (2006. 01)

C 2 2 B 1/00 6 O 1

C 2 2 B 34/12 (2006. 01)

C 2 2 B 11/00 1 O 1

C 2 2 B 3/04 (2006. 01)

C 2 2 B 34/12

請求項の数 4 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-119863 (P2000-119863)  
 (22) 出願日 平成12年4月20日 (2000. 4. 20)  
 (65) 公開番号 特開2001-303141 (P2001-303141A)  
 (43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)  
 審査請求日 平成19年4月17日 (2007. 4. 17)

(73) 特許権者 000136561  
 株式会社フルヤ金属  
 東京都豊島区南大塚2丁目37番5号  
 (74) 代理人 110000626  
 特許業務法人 英知国際特許事務所  
 (74) 代理人 100090619  
 弁理士 長南 満輝男  
 (74) 代理人 100109955  
 弁理士 細井 貞行  
 (74) 代理人 100111785  
 弁理士 石渡 英房  
 (72) 発明者 島宗 孝之  
 東京都豊島区南大塚2丁目37番5号 株  
 式会社フルヤ金属内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属電極から貴金属を回収する処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン、タンタル、ジルコニウム、ニオブ並びにそれらの合金でできた金属製電極基材の表面に、貴金属酸化物を含有する電極物質の被覆層を設けた金属電極のうち、前記被覆層から貴金属を回収する処理方法において、

前記金属電極を予め2～7cmの大きさに切断した後、共擦りによる研磨を行なって前記金属製電極基材の表面から前記被覆層を剥離し、その後、酸洗いによって表面に残留する前記被覆層物質を除去することを特徴とする金属電極から貴金属を回収する処理方法。

【請求項 2】

前記研磨がバレル研磨であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属電極から貴金属を回収する処理方法。 10

【請求項 3】

前記酸洗いを、フッ酸と硝酸との混合水溶液で行うことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の金属電極から貴金属を回収する処理方法。

【請求項 4】

前記酸洗いを、硼フッ酸と過酸化水素との混合水溶液で行うことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の金属電極から貴金属を回収する処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属電極から貴金属を回収する処理方法に係り、特に工業用電解に使用されて使用済となったチタン、タンタル、ジルコニウム、ニオブ並びにそれらの合金でできた金属製電極基材上に、貴金属酸化物を含有する電極物質の被覆層を設けた不溶性金属電極等から貴金属を回収する回収プロセスにおける金属電極の処理方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来から、使用済となったチタン等の金属製電極基材上に、貴金属酸化物を含有する電極物質の被覆層を設けた不溶性金属電極等から貴金属を回収することは知られている。例えば、寸法安定性電極（DSE）と称される表面に白金族系の貴金属酸化物を被覆した金属電極は、表面被覆層が安定なセラミックであるが、電極基材とは、ある種の化学結合を有するため物理的にも化学的にも極めて安定であることは知られているが、長年の使用において徐々に腐食による消耗が進行し、一定の性能を維持できなくなって使用不能となり、最終的には廃棄処分される。

10

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、前述したように物理的にも、化学的にも極めて安定な例えばチタン製の金属電極から金属や被覆層を回収することはかなり困難であり、適当な方法が無いのが現状である。

即ち、白金族金属酸化物は白金族金属に比べて化学的な面から見ても遥かに安定であるため、アルカリ熔融等の一部の特殊な処理方法しか通用せず、しかも、水溶液中ではこの白金族金属酸化物が電極基材の表面を電気化学的に保護するため、被覆層を剥離して電極基材と分離することが極めて困難である。

20

【 0 0 0 4 】

そこで、本願発明者等は、白金族金属酸化物がアルカリ熔融塩に溶解することを利用して、電極基材を保護しながら表面の白金族金属酸化物を含有する被覆層を溶解するように当該電極基材の表面に高濃度のアルカリ水溶液を塗布し、それを炉中で加熱して水分を蒸発させると共にアルカリが実質上熔融状態となるようにして被覆層をアルカリ中に溶解するという実用化に向けた開発を行ってきた。

しかし、この方法では高価な白金族金属の回収が実質上困難で、しかも、大きな処理設備が必要になる等の問題がある。又、電極基材をそのまま使う場合は問題にならないが、電極基材と白金族金属酸化物を含有する被覆層との双方を回収しようとする場合には実質上殆ど不可能であった。

30

【 0 0 0 5 】

又、電極基材の表面を腐食性の酸により溶解して電極基材から被覆層を剥離する方法が提案されている（例えば特開昭59-123730号公報等において提案されている）。

ところが、この方法では理屈上は可能であるものの、実際の問題として電極基材と被覆層の間に介在する酸化物が強固であるために思うように被覆層が剥離しないばかりか、電極基材（チタン）の回収率が悪い。又、使用する酸の量が極めて多く不経済であるという問題が残されている。

又、溶解された電極基材を含む酸中には白金族金属酸化物のスラッジが含まれており、この貴金属金属酸化物の濃度が相対的に小さくなってしまいうことから、この回収が困難になるといった問題をも合せ持っていた。

40

【 0 0 0 6 】

ところで、電極基材の回収においてはセラミックからなる被覆層を完全に取り除かなければ、チタンとして再生することはできないが、従来では完全に剥離が行えないため、通常はフェロアロイ等のように付加価値の低い合金材料（鉄合金）としてしか使用することができず、価値が下がるという問題をも合せ持っていた。

【 0 0 0 7 】

更に、電極側から見れば、チタン、被覆用白金族金属、又はその酸化物用原材料とも実質的に過去に経歴を持たない方が望ましく、取扱いも容易であるので、チタンを再溶解し

50

た新しいチタンを用いることが結局は安価であり、取扱いも容易であるという点から従来法では満足できるものではなかった。

【 0 0 0 8 】

又、過去には廃純チタンをチタンとして再溶解して使うことは表面付着物の完全除去が困難である点等から殆ど行なわれていないのが実情であった。しかし乍ら、今後高価なチタンがアルミニウム並みに使われるためには、使用済になったチタン又はチタン合金製金属電極からチタンを回収するリサイクルが工業上重要となる。そのためには、チタン又はチタン合金製電極基材の表面から被覆層等の付着物を完全に且つ低コストにて取り除くための電極基材と被覆層とを分離する処理方法の出現が今後の展開に大きく左右することとなる。

10

【 0 0 0 9 】

本発明はこの様な従来事情に鑑みてなされたものであり、その目的とする処は、使用済となった不溶性金属電極から簡単に且つ効率的に、しかも、低コストにて貴金属を分離回収し得るように改良した処理方法を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

課題を解決するために本発明は、チタン、タンタル、ジルコニウム、ニオブ並びにそれらの合金でできた金属製電極基材の表面に、貴金属酸化物を含有する電極物質の被覆層を設けた金属電極のうち、前記被覆層から貴金属を回収する処理方法において、前記金属電極を予め2～7cmの大きさに切断した後、共擦りによる研磨を行なって前記金属製電極 20  
基材の表面から前記被覆層を剥離し、その後、酸洗いによって表面に残留する前記被覆層物質を除去するようにしたことである。

【 0 0 1 1 】

又、上記共擦りによる研磨を、金属電極を2～7cm角の大きさに切断した後に、バレル研磨により電極基材の表面から被覆層の剥離を行なうようにしたことである。ここで、金属電極の切断としては特に限定されるものではないが、予めスリッターを通した後にチップング機を通して行なうようにすることが望ましい。又、その切断形状としては例えばチップ状が望ましい。

【 0 0 1 2 】

又、上記酸洗いを、フッ酸と硝酸との混合水溶液又は硼フッ酸と過酸化水素との混合水溶液で行なうようにしたことである。

30

【 0 0 1 3 】

上記した本発明の技術的手段によれば、予めスリッターを通し、更にチップング機を通して2～7cm角のチップ状に切断した金属電極をバレル研磨機内に入れると、金属電極同士が互いの共擦りによる研磨によって電極基材の表面被覆層を剥がしていく。そして、剥離されずに電極基材の表面に残留する被覆層物質はフッ酸と硝酸との混合水溶液又は硼フッ酸と過酸化水素との混合水溶液を用いた酸洗いによるエッチング作用により剥離される。それにより、簡単且つ効率的に電極基材の表面から被覆層を剥離せしめて電極基材と被覆層とから貴金属を回収することができる。

【 0 0 1 4 】

40

【発明の実施の形態】

本発明の実施形態の具体例を説明する。

金属電極としては、例えばエキスパンドメッシュ、或いはパンチドプレート等のチタン製電極基材の表面に、貴金属酸化物を含有する電極物質の被覆層を設けた例えば食塩電解装置等に組み込み内蔵されて使用される工業電解用の不溶性金属電極である。

そして、本発明ではこの金属電極を予めスリッターを通し、更にチップング機を通して所定の大きさに切断した後、バレル研磨機等に入れて共擦りによる研磨を行なって電極基材の表面から被覆層を剥離し、その後、酸洗いを行なって電極基材の表面に残留する被覆層を完全に除去せしめてチタン製電極基材と被覆層を回収する。

尚、電極基材の基材金属としては、チタン、タンタル、ジルコニウム、ニオブ並びにそ

50

これらの合金等が挙げられる。

【0015】

金属電極の切断大きさとしては、回収後の再溶解等を考慮すると、2～7cm角程度が望ましい。

但し、後の処理工程によって更に小さく又は大きくチップングすることも勿論差し支えはないが、あまり小さすぎると、被覆層が付いていない切断面の露出が被覆面に比較して大きくなり、物理的な剥離でチタン同士の共擦りが多くなりすぎて廃スラッジの中にチタンの混入が多くなると共にチタンの回収率が減ってしまうからである。逆に大きすぎると、露出するチタン表面は減るが、その一方で共擦り面積が減るために表面被覆層の剥離が十分で無くなる可能性があるからである。

10

【0016】

又、本発明では、この様にして回収したチタン製電極基材を再溶解する際にブロック状（インゴット）に固めて溶解装置に投入するが、チタンの場合は真空又は不活性雰囲気が必要となるため、電子線溶解炉等の比較的規模が小さい装置を使わなければならない。そのために、ブロック状に固めるサイズも通常は10cm<sup>2</sup>程度の断面積が必要であることから、前述したように金属電極の切断を2～7cm角であることが望ましく、又、その切断形状としては例えばチップ状が望ましい。

【0017】

そして、本発明ではこの様にして得られた被覆層を有するチップ状金属電極をバレル研磨機に入れ、回転させながら共擦りによる研磨を行なって電極基材の表面から被覆層を剥離させるものであるが、この共擦りによる研磨時に互いに擦り合うチップ状金属電極同士の摩擦によって熱が発生し、その熱によって最悪の場合、発火する可能性があることから、少量の水を加える。

20

尚、チップ状金属電極が薄くて軽い場合には互いに擦り合う共擦り作用が十分に発揮されない可能性がある場合にはブロック状の金属をバレル研磨機に入れて行なうものである。

【0018】

上記バレル研磨機による物理的処理条件については、研磨機の種類によって異なり特に限定されるものではないが、通常30～200回転/分で10時間を越えない程度が良く、それ以下が望ましい。10時間を越えると、電極基材表面の被覆層の剥離よりも、電極基材の摩耗が大きくなりすぎ、剥離スラッジ中の金属分の増加が著しくなる。

30

又、回転研磨中にチップ状金属電極同士が互いに擦り合う時の衝突の確立性を高め且つ均一な研磨処理を可能とするために、振動を定期的に与えたり、一定時間毎に回転方向を逆転させる等が有効である。

【0019】

そして、チタン又はチタン合金製金属電極では電極基材の表面が平滑でなく、通常はブラストやエッチング加工等により凸凹になっている。そして、この凸凹な表面の凹みには前述の共擦りによる研磨処理では取り除くことができない被覆層の一部が残っている。即ち、物理的処理では取り除くことが困難な表面の凹みに残る被覆層物質をも完全に取り除く化学的処理として酸洗いを行なうものである。

ところで、電極基材の表面は、前述した物理的処理により傷つき表面積が大きくなっている。換言すれば、凸部部分が削られて凹部部分の深さが浅くなっているものと予測される。又、チタンやチタン合金金属面の露出が大きくなる。従って、表面をエッチングする作用を有する酸により比較的容易に酸化物電極物質の被覆層を当該表面から剥離せしめて取り除くことができる。

40

【0020】

又、使用する酸としては、フッ酸と硝酸との混合水溶液が望ましく。この場合、白金族金属酸化物の溶解は殆ど起らず、又、室温（略25℃）で十分に電極基材表面をエッチングするために比較的容易に剥離せしめて取り除くことができる。

但し、白金族金属酸化物近傍では選択的に水素が発生してエッチングが進むために、混合水溶液の攪拌を十分に行ないながら反応を進めるようにすることが望ましい。

50

尚、金属電極によっては硼フッ酸に過酸化水素を適宜混合した混合水溶液を使うと良い。即ち、酸化イリジウムを主とする被覆層を有する金属電極の場合、理由が分からないが、硼フッ酸の濃厚溶液の方がスムーズに剥離が進行するようである。

#### 【0021】

又、硼フッ酸を剥離液として使う場合、電極基材の腐食が激しくなるので、過酸化水素を液中に添加すると良い。この場合、添加量は硼フッ酸に対して5～10%程度が望ましい。特に、酸素発生用電極では表面に鉛化合物等の不純物がついている時には有効である。硼フッ酸の場合は、反応が若干弱いようであり、反応が遅いことで、その分、電極基材の溶解が起り難いという特徴があり、取扱いが容易である。

この場合、反応条件は特に限定されないが、温度は室温で良く、時間は1時間程度で良い。但し、剥離条件は金属電極によって変わってくるので調節する必要がある。例えば、表面に鉛等の重金属が僅かに付いている場合は室温で1時間程度の処理で殆ど電極基材（チタン）の溶出が無い状態で被覆層のみをスラッジ状態で取り出すことができる。

#### 【0022】

又、理由は分からないが、ルテニウム系の金属電極ではより過酷な条件が必要であり、硼フッ酸では加える過酸化水素量を減少させてチタンの溶解量を増加させることが必要である。何れの場合にも液攪拌又は供試料の揺動を行ないながら剥離を進める必要がある。

#### 【0023】

而して、以上の如く詳述した本発明の処理方法では、電極基材表面からの被覆層の剥離を共擦りによる研磨によって行なう物理的処理により予め被覆層を剥離回収し、その後、化学的処理によって電極基材の表面から付着残留する被覆層物質を完全に回収し取り除くことによって、比較的容易に電極基材の表面から被覆層を剥離せしめて電極基材（チタン材料）と分離することができることから、電極基材と被覆層との両者を効率的に回収することが可能になる。又、チタン等の溶出が最低限に抑えることができることで、極めて処理液の消耗が少なくなり、経済性、公害問題等の面から有利となる。

#### 【0024】

次に、具体的な各実施例1～3について更に説明するが、この実施例詳述に限定されるものではないことをまず始めに述べておく。

##### 実施例1

イオン交換膜法食塩電解用として例えば10年間使用され、初期量の60～70%の被覆層が残る厚さを略1mmにロール掛けした表面に酸化イリジウムと酸化ルテニウムを含む被覆層を有する金属電極を3cm角に切断した。そして、この3cm角の金属電極片をステンレス製のバレル研磨機に入れ、更に僅かに水を加えて3時間研磨を行なった。この時、研磨機内に研磨剤は入れなかったが、処理後に軽く研磨機を回しながら高圧水で洗浄し、水と共に出てきたスラッジを濾過器を通して採集した。すると、採集した電極基材片の表面は見掛け上で金属光沢を示していた。更に、蛍光エックス線分析法を用いて表面の残留被覆量を測定してみたところ、バレル研磨以前の約40%であることが分かった。即ち、60%の被覆層がバレル研磨により除去され、スラッジとして回収されたことが分かった。

#### 【0025】

次に、バレル研磨された電極基材片をフッ硝酸エッチング液に浸漬した。すると、浸漬から2分後において激しく反応が始まり、10分経過後に電極基材片を取り出したところ、温度は40℃になっていた。この時用いたフッ硝酸エッチング液は（100gHN03 + 40gHF）/ 1からなる水溶液であり、この水溶液は加温は行なわずに室温（約25℃）であった。

又、電極基材片を取り出したエッチング液は紫色を呈し、液中には黒色の沈殿物が残っていた。そして、取り出した電極基材片の表面にも黒色物が付着していたため、これを高圧水で洗浄して濾過器に集めた。又、黒色沈殿物が残るエッチング液をも濾過器に集めた。

これらの操作により、電極基材片の表面はくすんだ灰色となり、蛍光エックス線分析法を用いて測定してみたところRu、Irの何れもが全く検出されなかった。これにより、電極基材から被覆層が完全に剥離されていることが分かった。即ち、被覆層が剥離されて回収

10

20

30

40

50

された電極基材片は略純粋なチタンであることが分かった。

又、バレル研磨機から水と共に出てきたスラッジはルテニウム、イリジウム及びチタンからなり、酸化物であることが分かった。

この酸化物を700 で水素処理を行なってルテニウムとイリジウムを還元し金属とした後に、銀粉末と共に加熱溶解して、銀、イリジウム、ルテニウムの三元合金としてチタンを除いた。そして、銀を溶解した後に、700 まで加熱して塩素ガスを吹き込み、塩化物に転換して塩酸に溶解して塩化イリジウム酸と塩化ルテニウム酸との混合液としてイリジウムとルテニウムとを回収した。

【0026】

#### 実施例 2

又、本発明では前述した実施例 1 と同様にバレル研磨による共擦りによる研磨を行なって表面から略60%の被覆層を剥離した電極基材片を沸騰する20%塩酸エッチング液に浸漬した。すると、浸漬から5分後において反応が始まり激しく気泡が発生し始めた。そして、この様に激しい反応が始まってからこの状態を15分間保持した後に電極基材片を取り出したところ、電極基材片の表面は灰色となっていた。この時の電極基材片の重量を測定したところ、重量の減少はなく、浸漬する前の重量の6%であった。尚、電極基材片の表面に付着していた被覆層の残量は2%程度であった。

【0027】

そして、本実施例では電極片を取り出した塩酸エッチング液を冷却した後、東洋濾紙(株)製のNo.5濾紙を用いて濾過したところ、濾紙上に多数の被覆層片が集まった。この被覆層片の見掛け大きさは実施例 1 詳述に比較して大きく、濾過性は極めて良好であった。

又、バレル研磨による剥離スラッジを合わせて再度20%沸騰塩酸エッチング液に浸漬して処理し、金属分を取り除いた後に、苛性ソーダと苛性カリの混合熔融塩を用いて溶解し、そして、塩素ガスを通して塩化物として分離した後に、まず始めに塩化ルテニウムを塩酸にてトラップし、熔融物を固化し、塩酸にて中和して見た。すると、チタンは塩化物とはならないので、沈殿し、僅かに残るルテニウムとイリジウムの全てがチタンと分離して塩化物として液中に残ることが分かった。これにより、塩化イリジウム-塩化ルテニウムの混合塩化物として回収することができることが分かった。

【0028】

#### 実施例 3

又、本発明では銅箔製造に使用された酸化イリジウム-酸化タンタルからなる酸化物電極物質の被覆層を有する厚さ1mmの板状の金属電極において、電極基材の表面付着物を洗浄した後に25mm角程度の大きさに切断した後に、実施例 1 と同様にバレル研磨による共擦りにより、表面付着物を剥離せしめて取り除いた。これにより、約50%の被覆層がスラッジとして剥離されて回収された。更に、40 、40%の硼フッ酸に2%の過酸化水素を加えたエッチング液中に浸漬させて処理を行なったところ、最初の10分間程度で発泡し、その後静かになった。1時間経過後エッチング液を強く攪拌したところ、被覆層が黒色粉末として液中に沈殿すると共に、基材は灰色を呈した。このエッチング液を実施例 1 と同様に濾過して被覆層の回収を行なった。

尚、この時の電極基材の重量減少は4.5%であり、蛍光X線分析の結果、酸化イリジウム、酸化タンタルの残留は共に1%以下であった。

【0029】

#### 【発明の効果】

本発明の金属電極から貴金属を回収する処理方法は叙上の如く構成してなることから下記の作用効果を奏する。

1. 本発明では所定の大きさに切断した金属電極同士の共擦りによる研磨により電極基材の表面から貴金属酸化物を含有する電極物質の被覆層を剥離した後に、物理的処理では取り除くことができない表面の凹みに残留する被覆層物質をも完全に除去する化学的処理として酸洗いを行なうようにしたこと、電極基材の表面からの被覆層の剥離回収を確実

10

20

30

40

50

に行なうことができる。換言すれば、従来では困難とされた電極基材と白金族金属酸化物を含有する被覆層との双方から純粋な貴金属として回収することができる。

【 0 0 3 0 】

2 . 又、本発明では金属電極を 2 ～ 7 cm角の大きさに切断した後に、共擦りによる研磨によって電極基材の表面から被覆層を剥離除去するようにしたことから、金属電極の切断面が、被覆層が付いている被覆面（表面積）に比較して大きくなり、そのために、研磨中に当該切断面同士の共擦りが多くなりすぎて電極基材を作る基材金属例えばチタンの廃スラッジ中への混入が大きくなってその回収率が減ったり、逆に共擦り面積が減って表面の被覆層の剥離が十分でなくなるといったこともなく、被覆層を電極基材の表面から効率的に剥離回収することができる。それにより、回収率の向上が期待できる。

10

【 0 0 3 1 】

3 . 又、本発明ではフッ酸と硝酸との混合水溶液、又は、硼フッ酸に過酸化水素を適宜混合した混合水溶液を用いた酸洗いによる化学的処理により電極基材の表面に残る被覆層物質を除去するようにしたことから、電極基材の溶出を抑えた状態で被覆層のみをスラッジ状態で効率的に回収することが可能になる。それにより、処理の手間が最小にできるので、回収コストの低減を図り得る。

【 0 0 3 2 】

従って、本発明によれば、電極基材表面からの被覆層の剥離を共擦りによる研磨によって行なう物理的処理により予め被覆層を剥離回収し、その後、酸洗いによる化学的処理によって電極基材の表面から付着残留する被覆層物質を完全に回収し取り除くことによって、比較的容易に電極基材の表面から被覆層を剥離せしめて電極基材と分離することができることから、電極基材と被覆層との両者を効率的に回収することが可能になる。又、電極基材の溶出が最低限に抑えることができることで、極めて処理液の消耗が少なくなり、経済性、公害問題等の面からも有利な処理方法を提供することができる。

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 2 2 B 3/00 A

(72)発明者 赤塚 重治  
東京都豊島区南大塚 2 丁目 3 7 番 5 号 株式会社フルヤ金属内

審査官 河口 展明

(56)参考文献 特開平 0 2 - 1 9 7 5 3 2 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 9 2 4 7 5 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 1 5 7 8 2 1 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 0 7 9 7 3 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C22B 1/00-61/00