

【特許請求の範囲】

【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。 10

【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、 20
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。

【発明の詳細な説明】

【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、 30
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。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-28555（特許第4151904）号公報

【特許文献2】特開2012-17491（特許第4666418）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、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

10

20

30

40

50

ィルターを陰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。

【図 7】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。

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

【図 9】図 9 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 R h 濃度 [m g / L] としたグラフであり、(b) は縦軸を $\log_{10}$ [R h 濃度 [m g / L]] としたグラフ。

10

【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。

20

【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 12 a および処理済みの廃液を容器 11 から排出する排出路 12 b 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 12 a 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 12 b から容器 11 の外部へ排出される。

30

【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。

40

【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とり、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

50

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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ A} / \text{dm}^2$ 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

50

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12a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12b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。

10

【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12a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。陽極15と容器11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15も廃液の通過用の穴を設けてもよい。そして総ての陽極15と陰極16と通過して処理された廃液は、排出路12bから排出される(矢印C)。

20

【0031】

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(活性炭フィルター電極)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である。対象液はPd含有アルカリ液であり、液量は40L、流量は20L/min、電流値は約3.0A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Pd濃度[mg/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 $\log_{10}$ [Pd濃度[mg/L]]としたグラフである。

30

【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Ti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Pdの濃度がより速く減少し、より効率的にPdを回収できることが理解される。

【0033】

図9の表は、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である。試験条件(電解条件)は、Rh濃度100mg/L、液量20L、流量200L/hrである。図10のグラフは図9の表に対応したものであり、図10(a)は縦軸をRh濃度[mg/L]とし、図10(b)は、図10(a)の縦軸を対数標記にしたもの、すなわち、 $\log_{10}$ [Rh濃度[mg/L]]としたものである。図9の表および図10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Rhの濃度が減少し、確実にRhを回収できることが理解される。

40

【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

50

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。

10

【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。

20

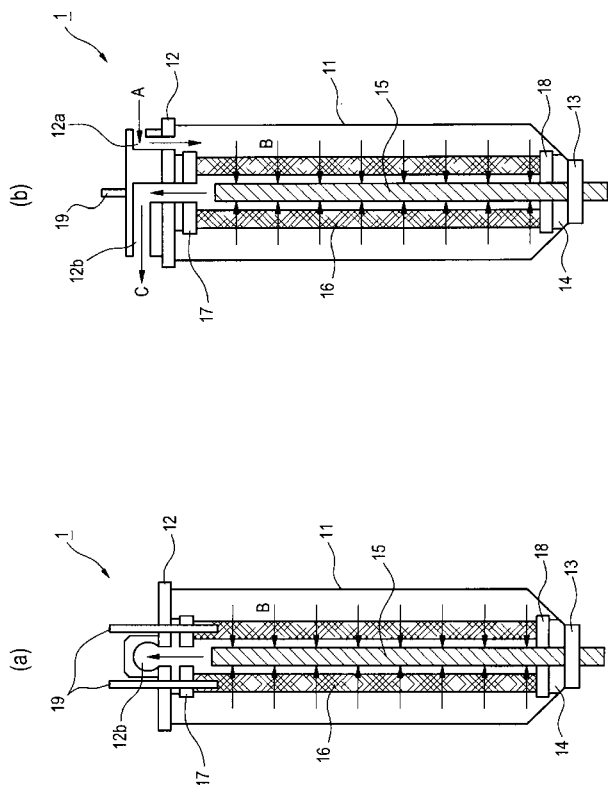
【符号の説明】

【0037】

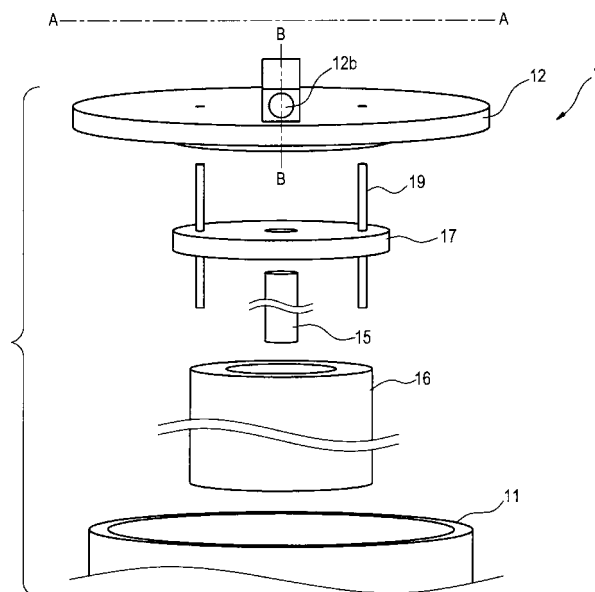
- 1 金属回収装置
- 11 容器
- 12 上蓋
- 13 下蓋
- 14 支持台
- 15 陽極
- 16 陰極（活性炭成型体、活性炭フィルター）
- 17 上支持板
- 18 下支持板
- 19 陰極端子
- 20 回収廃液槽
- 21 ポンプ
- 22 フィルター
- 30 電源
- 100 金属回収システム

30

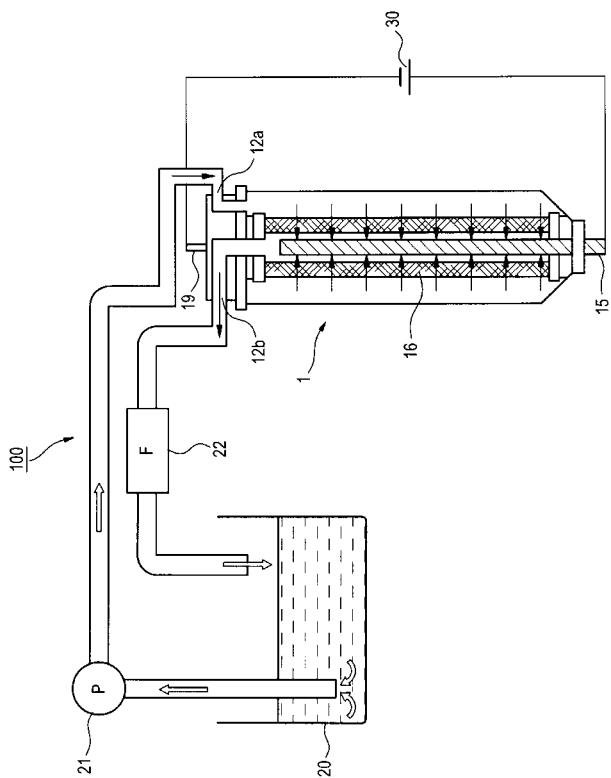
【図 1】



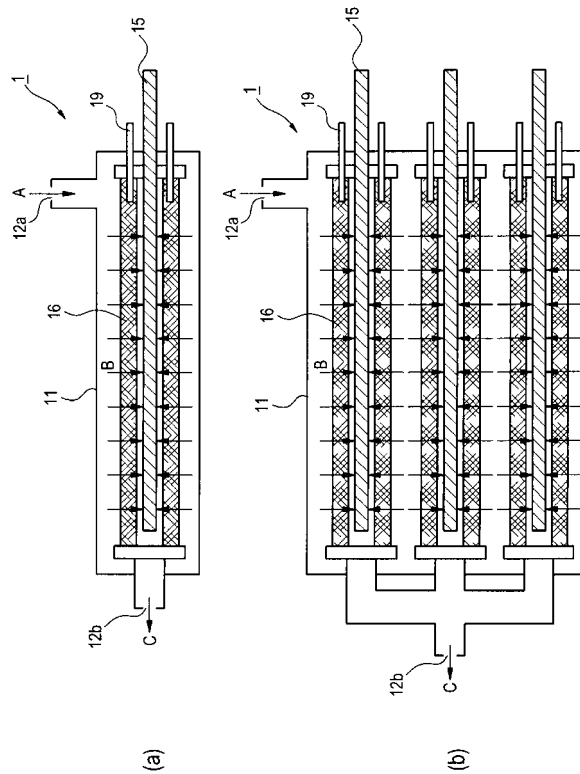
【図 2】



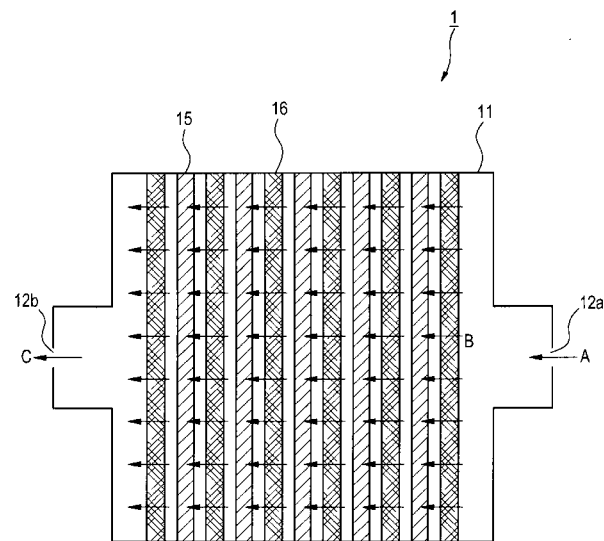
【図 3】



【図 4】



【図 5】

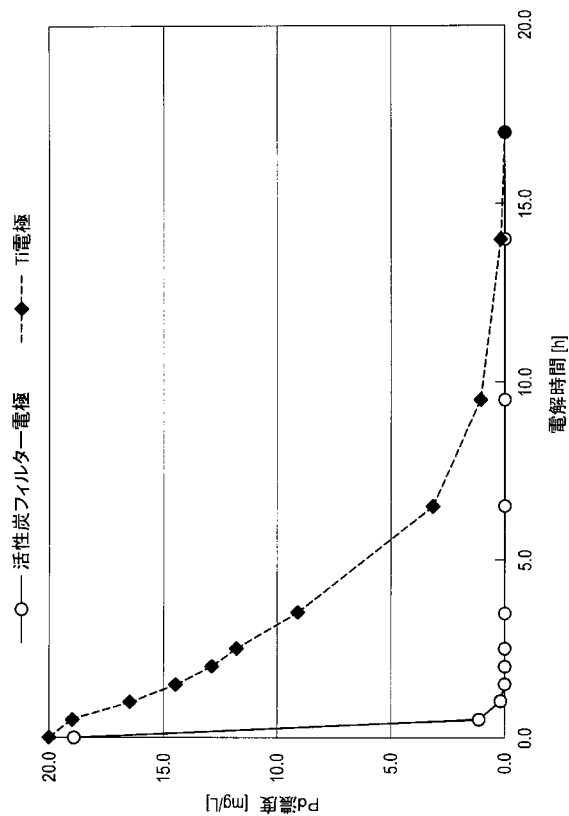


【図 6】

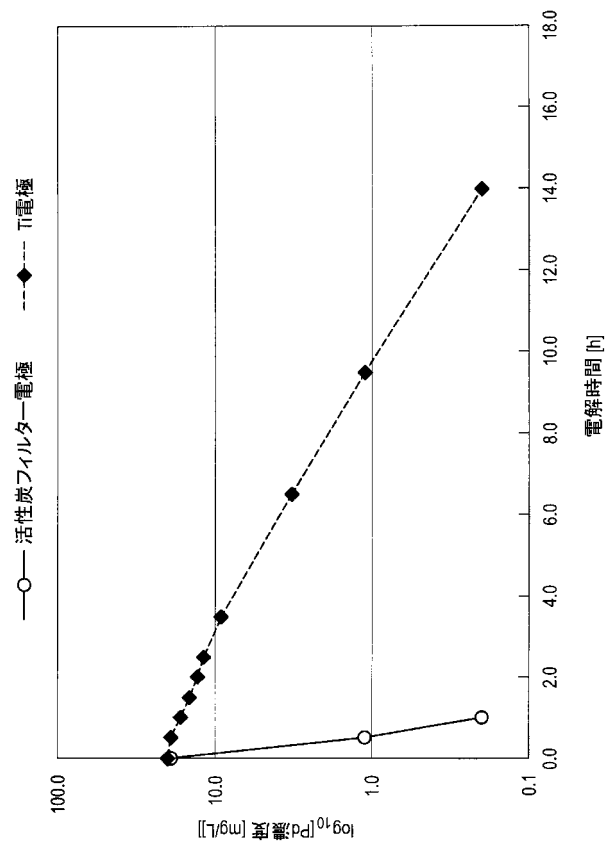
陽極	IrO ₂ /Ti		IrO ₂ /Ti	
陰極	活性炭フィルター電極		Ti電極	
陰極サイズ	10インチタイプ×1		10インチタイプ×1	
液量	40L		40L	
流速	20L/min		20L/min	

時間 [h]	活性炭フィルター電極			Ti電極		
	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】



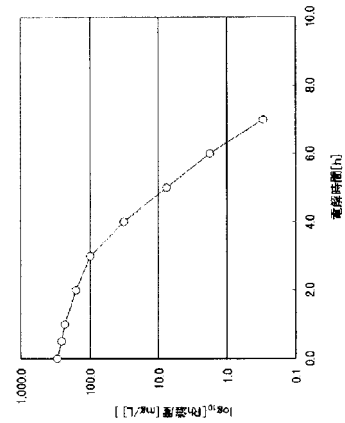
【図 9】

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

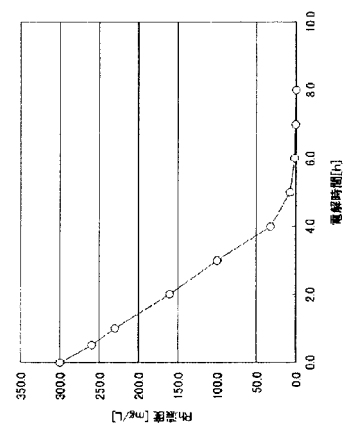
活性炭フィルター電極			
時間 [h]	電流 [A]	Pb濃度 [mg/L]	析出効率 [%]
0.0	1.0	88.0	-
1.0	1.3	78.0	13.59%
2.0	1.3	63.0	15.95%
4.0	1.4	40.0	14.57%
6.0	1.4	15.5	14.25%
9.0	1.4	5.9	10.56%
12.0	1.4	1.6	8.26%
14.0	1.3	0.8	7.15%
17.0	1.3	0.3	5.97%

【図 10】

(b)



(a)



【手続補正書】

【提出日】平成29年3月14日(2017.3.14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【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100～5000 m²/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。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明の金属回収装置は、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 B E T 比表面積が $100 \sim 500$ m^2 / g である活性炭を成型したものである。