

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298870
(P2005-298870A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷**C25C 1/22**
C25C 1/00
C25C 7/06

F 1

C 2 5 C 1/22
C 2 5 C 1/00 3 0 1 A
C 2 5 C 7/06 3 0 1 A

テーマコード(参考)

4 K 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2004-114180 (P2004-114180)

(22) 出願日

平成16年4月8日 (2004.4.8.)

(71) 出願人 594157511

新興化学工業株式会社

大阪府堺市築港新町3丁27番地13

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

(72) 発明者 菅原 誠

大阪府堺市築港新町3丁27番地13 新

興化学工業株式会社内

(72) 発明者 藤田 彰彦

大阪府堺市築港新町3丁27番地13 新

興化学工業株式会社内

(72) 発明者 西田 和彦

大阪府堺市築港新町3丁27番地13 新

興化学工業株式会社内

F ターム(参考) 4K058 AA21 BA07 BA34 BB04 CA01

CA04 DD18 DD22

(54) 【発明の名称】電解採取による金属インジウムの回収方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 塩素ガスの発生を伴わずに電解採取でき、安全で電極の腐食などが少ない電解採取による金属インジウムの回収、およびペルオキシ二硫酸ナトリウム塩、ペルオキシ二硫酸アンモニウム塩などの価値のある化学品を併産しうる電解採取による金属インジウムの回収方法を提供する。

【解決手段】 不溶性電極を配置した陽極室の電解液を硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアルカリ金属塩の水溶液とし、陰極室の電解液をインジウムイオンを含有する水溶液とし、前記陰極室と前記陽極室との間に陽イオン交換膜を存在させて電解を行い、陰極に金属インジウムを得るとともに陽極液中にペルオキシ二硫酸のアルカリ金属塩を生成させ、該陽極液の濃縮によってこれを得る電解採取による金属インジウムの回収方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

インジウムイオンを含有する水溶液から金属インジウムを電解採取により回収する方法であって、不溶性電極を配置した陽極室の電解液を硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の水溶液とし、陰極室の電解液をインジウムイオンを含有する水溶液とし、前記陰極室と前記陽極室との間に陽イオン交換膜を存在させて電解を行い、陰極に金属インジウムを得ることを特徴とする電解採取による金属インジウムの回収方法。

【請求項 2】

インジウムイオンを含有する水溶液が、インジウム硫酸水溶液又はインジウム塩酸水溶液である請求項 1 記載の回収方法。 10

【請求項 3】

インジウムイオンを含有する水溶液から金属インジウムを電解採取により回収する方法であって、不溶性電極を配置した陽極室の電解液を硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアンモニウム塩の水溶液とし、陰極室の電解液をインジウムイオンを含有する水溶液とし、前記陰極室と前記陽極室との間に陽イオン交換膜を存在させて電解を行い、陰極に金属インジウムを得ると共に陽極液中にペルオキシ二硫酸のアンモニウム塩を生成させ、該陽極液の濃縮によってこれを得ることを特徴とする電解採取による金属インジウムの回収方法。

【請求項 4】

陽極液を陽極室から外部に取り出し、減圧下で濃縮してペルオキシ二硫酸のアンモニウム塩を析出させて濾過・取得すると共に、そのペルオキシ二硫酸のアンモニウム塩に対応する量の硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアンモニウム塩の水溶液を追加し、陽極室に循環させる請求項 3 記載の回収方法。 20

【請求項 5】

不溶性電極を配置した陽極室の電解液を、硫酸アンモニウムの水溶液及び／又は酸性硫酸アンモニウムの水溶液とする請求項 3 又は 4 記載の回収方法。

【請求項 6】

不溶性電極を配置した陽極室の電解液を、亜硫酸アンモニウムの水溶液及び／又は酸性亜硫酸アンモニウムの水溶液とする請求項 3 又は 4 記載の回収方法。 30

【請求項 7】

インジウムイオンを含有する水溶液が、インジウム硫酸水溶液又はインジウム塩酸水溶液である請求項 3 ~ 6 いずれか記載の回収方法。

【請求項 8】

インジウムイオンを含有する水溶液から金属インジウムを電解採取により回収する方法であって、不溶性電極を配置した陽極室の電解液を硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアルカリ金属塩の水溶液とし、陰極室の電解液をインジウムイオンを含有する水溶液とし、前記陰極室と前記陽極室との間に陽イオン交換膜を存在させて電解を行い、陰極に金属インジウムを得ると共に陽極液中にペルオキシ二硫酸のアルカリ金属塩を生成させ、該陽極液の濃縮によってこれを得ることを特徴とする電解採取による金属インジウムの回収方法。 40

【請求項 9】

陽極液を陽極室から外部に取り出し、減圧下で濃縮してペルオキシ二硫酸のアルカリ金属塩を析出させて濾過・取得すると共に、そのペルオキシ二硫酸のアルカリ金属塩に対応する量の硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアルカリ金属塩の水溶液を追加し、陽極室に循環させる請求項 8 記載の回収方法。

【請求項 10】

不溶性電極を配置した陽極室の電解液を、硫酸ナトリウムの水溶液及び／又は酸性硫酸ナトリウムの水溶液とする請求項 8 又は 9 記載の回収方法。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

不溶性電極を配置した陽極室の電解液を、亜硫酸ナトリウムの水溶液及び／又は酸性亜硫酸ナトリウムの水溶液とする請求項8又は9記載の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解採取による金属インジウムの回収方法に関する。特に、本発明は、電解採取により、陰極室に仕込んだインジウムイオンを含有する溶液から金属インジウムを回収する方法に関する。本発明は、金属インジウムを回収するとともに、陽極酸化反応を利用して陽極室に仕込んだ特定の化合物の溶液から同時に有用な化合物を併産する方法をも包括している。

10

【背景技術】

【0002】

金属インジウムの湿式の工業的な生産は、通常、金属インジウムの無機酸塩水溶液を経て行われている。その際、金属インジウムの無機酸塩水溶液から金属インジウムを得るために、亜鉛板、アルミニウム板などを使用した置換処理（以下、セメンテーションということがある）を行うことにより、金属インジウムを亜鉛板、アルミニウム板などの表面上に水を含んだ軟らかい状態、通称スponジインジウムとして析出させ、圧搾脱水、熔融、鋳造などを経て、金属インジウムとすることが最も一般的に行われている。

【0003】

このセメンテーションにおいては、置換処理（セメンテーション）用金属、即ち亜鉛、アルミニウムなどより標準電極電位(E°/V)が高いインジウム無機酸塩水溶液中の金属イオン Mn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 、(In^{3+})、 Tl^{+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mo^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 、 Pd^{2+} などは、原則的に金属インジウムとともに析出してしまう。

20

【0004】

そのため、夾雑金属含有率の低い金属インジウムを得るために、亜鉛によるセメンテーションの前に、これらの Mn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Tl^{+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mo^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 、 Pd^{2+} などをインジウム無機酸塩水溶液中から除去しておかなくてはならない。

30

【0005】

また、アルミニウムによるセメンテーションの前には、これらに加えて Zn^{2+} も除去しておかなければならぬ。

【0006】

この要求に対応するために、キレート型のイオン交換樹脂を使用して Fe 、 Zn 、 Cu などの金属イオンを除去する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、その除去率は低いため、この方法は、4N(99.99%)程度の高純度金属インジウムを製造するのに適していない。

【0007】

これに対して、インジウム無機酸塩水溶液中から金属インジウムを電解採取する方法では、標準電極電位が金属インジウムよりも低い金属イオン（以下、卑な金属イオンということがある） Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 及び Cd^{2+} は、電解で析出しないので、あらかじめ原料のインジウム無機酸塩水溶液中から除去しておく必要がない。

40

【0008】

このような理由でインジウム無機酸塩水溶液中から金属インジウムを得る方法として、セメンテーション法に代わって、例えば、電解採取法が注目されている（例えば、特許文献2参照）。

【0009】

この電解採取法においては、インジウム無機酸塩水溶液中の標準電極電位が金属インジウムよりも高い金属イオン（以下、貴な金属イオンということがある）は、金属インジウムとともに析出する。そのため、これらの貴な金属イオンの濃度が目的とする金属インジ

50

ウムの純度に対応するものである場合には、該インジウム無機酸塩水溶液をただちに電解採取に付することが行われている。

【0010】

一方、それらの貴な金属イオンの濃度が目的とする金属インジウムの純度に合致しない場合（目的とする金属インジウムが高純度である場合を含む）には、該インジウム無機酸塩水溶液を電解採取に付する前に、硫化その他の公知の化学的精製法によってそれらの貴な金属イオンの濃度の低減を図ることが行われている。

【0011】

他方、電解採取法に特有の短所を除く提案も行われている。例えば、従来のインジウム塩酸塩水溶液からなる電解液中に陰極及び陽極を挿入して電解を行う方法においては、次式に従って塩素ガスが発生し、機器及び環境に悪影響を及ぼすという欠点がある。



【0012】

前記欠点を解消する方法として、前記特許文献2に記載の発明では、以下の方法が採用られている。

【0013】

1. 陽イオン交換膜を陰極室と陽極室との間に配置することにより、電解室を陰極室と陽極室とに分離する。

2. 陰極電解液としてインジウム塩酸塩水溶液を陰極室に満たし、陽極電解液として硫酸を陽極に満たす。

3. 陰極室の塩素イオン及び陽極室の硫酸イオンは、いずれも、陽イオン交換膜に遮られるため、他方の電解室に移動することができない。

4. 陽イオン交換膜は、1価の陽イオンを透過させるが、多価の陽イオンを透過させないので、3価のインジウムカチオンは、陽極室に移動することができない。

5. その結果、電解反応は、次のように進行する（例えば、非特許文献1参照）。

【0014】



【0015】

このように、前記電解では、塩素ガスが発生せず、酸素ガスが発生する。しかし、この方法には、第1の問題点として、陽極室に硫酸溶液を使用するため、発生する酸素ガスが硫酸ミストを同伴しており、その完全な吸収及び除害が困難なため、設備全体の腐食対策が必要であるという欠点がある。つまり、従来のインジウム塩酸溶液セメンテーション法よりも却って設備の腐食対策が重要となる。

【0016】

また、第2の問題点として、従来の方法では、陰極側で以下に説明するように水素ガスが発生するが、貴重な化合物を生成させることができない。

【0017】

なお、例えば、過硫酸アンモニウムの一般的な製造方法としては、陽極側で硫酸及び硫酸アンモニウムを含有した水溶液を用い、即ち、硫酸水素アンモニウム水溶液を原料とした電解製法が知られている（例えば、特許文献3参照）。この方法では、生成した過硫酸アンモニウムを真空晶析・遠心分離などにより、濃縮・分離・乾燥することにより、製品化されている。

【0018】

また、例えば、プロトン、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを伴った硫酸イオンの水溶液を隔膜電解槽中で陽極酸化することによって過硫酸アルカリ塩又はアンモニウム塩の製造方法が提案されている（例えば、特許文献4参照）。

【0019】

しかしながら、これらの過硫酸塩を製造する方法では、いずれも、陰極においては水素

10

20

30

40

50

が発生するか又は生成するのみであり、陰極側を有効に活用して高価な金属である金属インジウムを製造することについては、まったく触れられていない。

【0020】

その他の過硫酸アルカリ塩やアンモニウム塩の製造方法が知られているが（例えば、特許文献5及び特許文献6参照）、これらの文献では、いずれも、前記のとおり、陰極及び陽極の双方において有価物を製造する方法については触れられていない。

【0021】

【特許文献1】特開2002-308622号公報

【特許文献2】特開平8-60264号公報

【特許文献3】特開2001-200384号公報

10

【特許文献4】特開昭55-34700号公報

【特許文献5】特開2003-3286号公報

【特許文献6】特開2001-233606号公報

【非特許文献1】（社）電気化学協会「電気化学便覧」第4版、丸善（株）、平成5年4月30日、p.317-327「8.7.金属電解採取」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

本発明者らは、前記第1の問題点に対応するために、陽極室の電解液（以下、陽極液又は陽極電解液と言うことがある）として、硫酸溶液に代えて硫酸ナトリウム又は硫酸アンモニウムの水溶液に代表される硫酸塩などの水溶液を使用することによって、硫酸溶液に比べて取扱いなどに安全で電極の腐食性が少なく、かつ硫酸ミストによる作業環境の汚染も少ない電解採取による金属インジウムの回収方法を見出し、前記第1の問題点を解決し、第1段階を完成した。かくして、本発明においては、「硫酸溶液」ではなく、「硫酸塩などの水溶液」を用いるので取扱いが容易であり、従来の塩酸インジウムセメンテーション系システムの腐食対策に関する工場設備の全面変更を必要としない。

20

【0023】

本発明者らは、更に検討の結果、前記第2の問題点、つまり本発明の電解採取による金属インジウムの回収方法における陽極側において、有価物質の併産製造に寄与できるという従来にないまったく新規な知見を見出すに至った。

30

【0024】

その最初の例は、陽極電解液として、例えば、亜硫酸ナトリウム又は酸性亜硫酸ナトリウムを用い、電解後に陽極液中に有価物質の硫酸ナトリウムを併産製造する技術である。これが本発明の第2段階である。

【0025】

更に、本発明者らは、鋭意この研究の発展に努めた結果、この電解採取を終了した硫酸アンモニウム陽極液は、ヨウ化カリ濃粉紙を紫変させ、更にロイコメチレンブルーの無色液を青色に発色させることができることに着目するに至った。

【0026】

この着目を基に、硫酸アンモニウム水溶液を使用した電解終了後の陽極液には酸化剤として有用な価値ある過硫酸アンモニウムの生成が確認され、過硫酸アンモニウムの併産が可能であることを実験によって確認し、本発明の完成に至った。つまり、陽極側で例えば、硫酸ナトリウム又は硫酸アンモニウムを電解液中に存在させ、陽極液中にペルオキシ二硫酸ナトリウム又はペルオキシ二硫酸アンモニウムを生成せしめ、該陽極液の濃縮、好ましくは真空濃縮することによってペルオキシ二硫酸ナトリウム又はペルオキシ二硫酸アンモニウムを析出せしめ、濾過により取得し、濾液を陽極電解液として循環させる金属インジウムとペルオキシ二硫酸ナトリウム又ペルオキシ二硫酸アンモニウムとの併産製造方法に到達した。これが本発明の第3段階であり、まさに画期的なプロセスを確立することができたのである。

40

【課題を解決するための手段】

50

【0027】

本発明の第1は、インジウムイオンを含有する水溶液から金属インジウムを電解採取により回収する方法において、不溶性電極を配置した陽極室の電解液を硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の水溶液とし、陰極室の電解液（以下、陰極液又は陰極電解液と言うことがある）をインジウムイオンを含有する水溶液とし、前記陰極室と前記陽極室との間に陽イオン交換膜を存在させて電解を行い、陰極に金属インジウムを得ることを特徴とする電解採取による金属インジウムの回収方法である。

【0028】

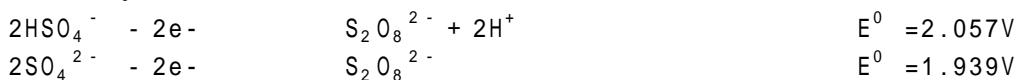
また、本発明の第2は、インジウムイオンを含有する水溶液から金属インジウムを電解採取により回収する方法において、不溶性電極を配置した陽極室の電解液を硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアンモニウム塩の水溶液とし、陰極室の電解液をインジウムイオンを含有する水溶液とし、前記陰極室と前記陽極室との間に陽イオン交換膜を存在させて電解を行い、陰極に金属インジウムを得るとともに陽極液中にペルオキシ二硫酸のアンモニウム塩を生成させ、該陽極液の濃縮によってこれを得ることを特徴とする電解採取による金属インジウムの回収方法である。

【0029】

更にまた、本発明の第3は、インジウムイオンを含有する水溶液から金属インジウムを電解採取により回収する方法において、不溶性電極を配置した陽極室の電解液を硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアルカリ金属塩の水溶液とし、陰極室の電解液をインジウムイオンを含有する水溶液とし、前記陰極室と前記陽極室との間に陽イオン交換膜を存在させて電解を行い、陰極に金属インジウムを得るとともに陽極液中にペルオキシ二硫酸のアルカリ金属塩を生成させ、該陽極液の濃縮によってこれを得ることを特徴とする電解採取による金属インジウムの回収方法である。

【0030】

電気化学的方法による硫酸イオン又は酸性硫酸イオンからの過硫酸イオンの生成は次の式で表される。

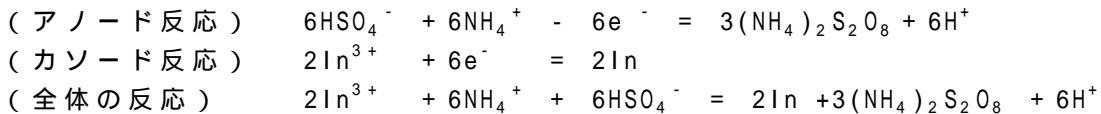


【0031】

よって、上記の金属インジウムと過硫酸アンモニウム（ペルオキシ二硫酸アンモニウム）との同時製造法の電解反応式は、下記のとおりであると考えられる。

【0032】

1. 陽極電解液として酸性硫酸アンモニウム水溶液を使用する場合



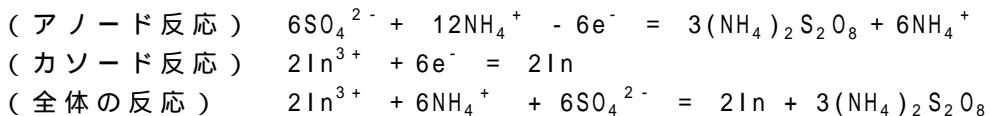
【0033】

2. 陽極電解液として硫酸アンモニウム水溶液を使用する場合



【0034】

硫酸アンモニウムを使用すると上記のカチオン及びアニオンが発生するので、電解反応式は、下記のようになる。



【発明の効果】

【0035】

本発明の電解採取による金属インジウムの回収方法によれば、陰極液（電解液）と陽極液（電解液）との間に陽イオン交換膜を存在させて電解を行うという構成が採られている

10

20

30

40

50

ので、塩素ガスの発生を伴わずに電解採取することができ、また、陽極液（電解液）として硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の水溶液からなる陽極液を用いるという構成が採られているので、例えば、特許文献2（特開平8-60264号公報）に記載の硫酸溶液を陽極液（電解液）として用いる方法と比べて、取扱い時などにおいて安全で、かつ電極の腐食などが少ないという優れた特有の効果があり、更に、本発明の回収方法においては、当初の目的とする金属インジウムとともに、例えば、ペルオキシ二硫酸ナトリウム塩、ペルオキシ二硫酸アンモニウム塩などの価値ある化学品との併産することができるので、その工業的利用価値は計り知れないものがある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

本発明は、インジウムイオンを含有する水溶液から金属インジウムを電解採取により、回収する方法において、不溶性電極を配置した陽極室の電解液を硫酸、酸性硫酸、亜硫酸もしくは酸性亜硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の水溶液とし、陰極室の電解液をインジウムイオンを含有する水溶液とし、前記陰極室と前記陽極室との間に陽イオン交換膜を存在させて電解を行うことを特徴とする。

【0037】

本発明の方法において、インジウムイオンを含有する水溶液の好適な例としては、インジウム塩酸水溶液、インジウム硫酸水溶液などが挙げられ、殊にインジウム塩酸水溶液が本発明で好ましく用いられる。該水溶液としては、特に限定されないが、例えば、水溶液系の標準電極電位が金属インジウムよりも高い金属イオン及び／又は金属インジウムよりも低い金属イオンとともに含有する酸性の水溶液が用いられる。

【0038】

ここで、水溶液系の標準電極電位とは、主に、（社）電気化学協会「電気化学便覧」第4版、丸善（株）、平成5年4月30日、71～74頁に掲載されているE⁰/Vをいう。

【0039】

具体的には、標準電極電位(E⁰/V)が金属インジウムよりも高い金属イオンを含む溶液とは、つまり金属インジウムよりも貴な金属イオン、例えば、Tl⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Mo³⁺、Sn²⁺、Pb²⁺、Sn⁴⁺、Bi³⁺、Cu²⁺、Cu⁺、Fe³⁺、Hg²⁺、Ag⁺、Pd²⁺などを含む溶液を意味し、また、標準電極電位(E⁰/V)が金属インジウムよりも低い金属イオン含む溶液とは、つまり金属インジウムより卑な金属イオン、例えば、Al³⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Ga³⁺、Fe²⁺、Cd²⁺などを含む溶液が挙げられる。

【0040】

但し、金属インジウムよりも標準電極電位が低い（通称よりも卑な）金属イオンAl³⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Ga³⁺、Fe²⁺、Cd²⁺は、電解で析出することができないので、予め、原料のインジウム無機酸塩水溶液中から除去しておく必要がない。

【0041】

これに対して、金属インジウムよりも標準電極電位の高い（通称よりも貴な）金属イオンは、金属インジウムとともに析出する。そのため、それらの貴な金属イオンの濃度が目的とする金属インジウムの純度に対応するものである場合には、該インジウム無機酸塩水溶液をただちに電解採取に付することができる。

【0042】

一方、それらの貴な金属イオンの濃度が目的とする金属インジウムの純度に合致しない場合（目的とする金属インジウムが高純度である場合を含む）には、該インジウム無機酸塩水溶液を電解採取に付する前に、例えば、塩酸溶解、硫化物処理、及び／又はイオン交換処理、セメンテーションなどの化学的精製法、その他の公知の種々の方法でそれらの貴な金属イオンの濃度の低減が図られる。

【0043】

また、4N(99.99%)以上、即ち、夾雑金属の合計量が100ppm以下の高純度金属インジウムを得るためにには、化学的精製法、その他の公知の種々の方法により、これらの金属インジウムよりも貴な金属イオンを溶液中でその合計量が通常、20mg/L以下とすることが必

10

20

40

50

要である。

【0044】

原料溶液のインジウム濃度が200g/Lである場合には、電解採取においては、金属インジウムよりも貴な金属は液中に溶解したまま除去されることはなく、金属として析出するので、採取された金属インジウム中では溶液中のmg/Lの約5倍の数値のppmを示す。従って、溶液中のより貴な金属イオンの合計濃度は少なくとも20mg/L以下でなくてはならないことが予測される。特定のより貴な金属の含有量を所定の値以下にするためにも、同様の予測をすることができる。

【0045】

なお、化学的精製法の代わりに、本発明の電解採取による金属インジウムの回収方法を10
予め浄液目的で低電流において実施し、金属インジウムの一部を貴な金属の含有率の高い粗金属として回収し、貴な金属イオンをできるだけ除去した後に、インジウムイオンを含有する水溶液を調製し、再び本発明の電解採取による金属インジウムの回収方法を実施することもできる。この方法は、極めて効率的であり、工業的に有利である。

【0046】

また、本発明の電解採取による金属インジウムの回収方法において、塩酸溶液中のインジウムイオンの濃度は、特に制限されるものではないが、あまりにも低いと電流効率が低くなるので、電解の開始の際には、通常、100～200g/Lである。

【0047】

本発明の電解採取による金属インジウムの回収方法に用いられる陽イオン交換膜としては、特に限定されない。好適な陽イオン交換膜の具体例としては、旭化成(株)製、商品名:ACIPLEX K-501、K-192、旭硝子(株)製、商品名:セレミオンCMVなどが挙げられる。
20

【0048】

また、本発明にいう硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の水溶液は、具体的には、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、酸性硫酸ナトリウム、酸性硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、酸性亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、酸性硫酸アンモニウム、酸性亜硫酸アンモニウムなどの水溶液が挙げられる。中でも硫酸ナトリウム(無水芒硝)、酸性硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸ナトリウムは安価でもあるので、好ましく、更に有価物の併産などの目的においては、硫酸アンモニウム及び亜硫酸アンモニウムが好ましい。
30

【0049】

本発明の電解採取による金属インジウムの回収方法は、塩酸と陽極の直接接触を避け、陽極での塩素発生反応を防止するため陽極液に硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の水溶液を使用することを特徴とする。

【0050】

また、場合により、電解電圧を低下させるためには、陽極液の硫酸、酸性硫酸、亜硫酸若しくは酸性亜硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の水溶液の濃度は、20～180g/Lであることが好ましい。
40

【0051】

更に、本発明の電解採取による金属インジウムの回収方法において、陽極として使用する不溶性電極は、例えば、硫酸塩若しくは亜硫酸塩の水溶液に溶解しないものであって、白金酸化物をコーティングした電極、白金電極など酸化耐蝕性に優れたものを使用することが好ましい。好適な不溶性電極の具体例としては、ペルメレック電極(株)製、商品名:DSC Y-1211などが挙げられる。

【0052】

ただし、陽極液中に過硫酸塩を生成させることを目的とする場合には、酸素の無駄な発生を避けて酸化反応の効率を高めるために、酸素過電圧が高い白金板を電極とすることが好ましい。
50

【 0 0 5 3 】

本発明の金属インジウムの電解採取において用いられる陰極としては、ジルコニアム板、ステンレス鋼(SUS)板、インジウム種板などが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

これらの陰極の電極材料として、最も一般的には、ステンレス鋼(SUS)板、例えば、SUS-316Lなどが挙げられる。しかし、SUS-316Lでは、腐食に基づく夾雜金属の混入を完全に防止することができない。そのため、更に高純度の製品を目的とするときには、電極材料として、ジルコニアム又は高純度インジウムが好ましい。

【 0 0 5 5 】

更に、電解槽が大型化するのを避け、操業を容易にするために、陰極液は、濃度チェック及び陰極室の液の補充も兼ねて、電解槽外に設けられた陰極電解液貯槽との間で循環させ、陽極液は電解槽外に設けられた陽極電解液貯槽、減圧濃縮装置、陽極電解液補充分調整装置などを経て循環させる。

【 0 0 5 6 】

本発明の電解採取法で陽極室に使用される例えば、硫酸塩又は亜硫酸塩の水溶液から酸素が発生する。硫酸塩又は亜硫酸塩の水溶液中に酸素ガスが気泡として滞留すると、陽極液と陽極との接触面積が低下し、アノード側の電流密度が上昇し、更に槽電圧が高まる。したがって、この酸素ガスの抜き取りを促進すると槽電圧が低下するので好ましい。

【 0 0 5 7 】

陰極電解液貯槽内の電解液は、電解の終点ではインジウムイオンの濃度が低くなるよう設定されている。その際の電解液は、電解尾液として電解装置圈外にもたらす。電解尾液は、主に金属インジウムよりも卑な金属イオンとともに金属インジウムをもかなりの量を含有しているので、有効に利用する必要がある。

【 0 0 5 8 】

その方法としては、陰極電解液、即ち、濃厚なインジウム塩酸溶液の調製工程、例えば、金属インジウム含有スクラップの溶解工程、又は金属インジウムの溶媒抽出に続く塩酸水溶液への逆抽出液に添加することができる。しかし、電解尾液には、金属インジウムよりも卑な金属イオンを多量に含有しているので、この方策には採用の限度がある。

【 0 0 5 9 】

そのため、電解尾液はセメンテーションなどの方法で一旦、粗製金属インジウムとして回収し、苛性アルカリとともに溶融して夾雜金属をスカムなどとして除去するか、又は再度、溶解した後、溶液の精製を行う必要がある。

【 0 0 6 0 】

従って、電解尾液中の金属インジウムがゼロになるまで電解採取を行うことが望まれる。しかし、それが、10g/L以下となるまで電解を続けると電流効率の大きな低下を伴い電力の無駄に繋がることになる。

【 0 0 6 1 】

このような事情によって前記したように、塩酸溶液中のインジウムイオンの濃度は、特に制限されるものではないが、1%以下では電流効率が低くなるので、電解の開始にあたっては、通常、100～200g/Lが用いられる。

【 0 0 6 2 】

即ち、電解採取の初期では、塩酸溶液中のインジウムイオンの濃度は、100g/L以上、好ましくは200g/L以上とし、終点では10g/L程度とすることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

本発明の方法を実施するにあたっては、電着状態が悪化し、電着面に金属インジウムが突起状に析出すると、これが陽イオン交換膜を突き破り、液組成の異なる陰極液(電解液)と陽極液が混ざり、塩素ガスが発生する。そのため、円滑な電着状態を保つように電流密度、添加剤の種類・量、陽極・陰極室の寸法、陰極液の循環などの電解条件を適切に設定することが重要である。

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

例えば、電流密度を500～1000A/m²とし、添加剤としてニカワ又はPVA(ポリビニルアルコール)を陰極液に対して100～1000ppmで添加し、陰極液を十分に攪拌しながら電解採取を行うと円滑な電着を行うことができる事が見出された。

【0065】

また、本発明の特徴とする有価物である過酸化物の併産においては、電解液に電流効率向上剤(分極剤)として、必要量のチオシアノ酸塩、シアノ化物、シアノ酸塩、フッ化物などを添加することが好ましい。

【0066】

本発明の第2段階の有価物の併産、つまり過酸化物の分離・取得方法は、特に制限的ではないが、例えば、以下の方法で有利に行なわれる。

10

【0067】

すなわち、陽極液を真空濃縮してペルオキシ二硫酸のアンモニウム塩又はアルカリ金属塩を析出させて濾過・取得する。あるいは、ペルオキシ二硫酸のアンモニウム塩又はアルカリ金属塩の水溶液をそのまま製品とすることもできる。

20

【0068】

通常、陽極液を陽極室から外部に取り出し、減圧下で濃縮し、ペルオキシ二硫酸のアンモニウム塩又はアルカリ金属塩を析出させて濾過・取得するとともに、そのペルオキシ二硫酸のアンモニウム塩若しくはアルカリ金属塩に対応する量の硫酸、酸性硫酸、亜硫酸又は酸性亜硫酸のアンモニウム塩又はアルカリ金属塩の水溶液及び陰極側でのインジウムイオンの金属としての析出による陽イオンを補うために、陽イオン交換膜を通過して陰極側に移動したアンモニウムイオン又はプロトンを追加(補充)し、陽極室に循環させる方法が採用される。

20

【0069】

また、前記のとおり、陽極液から、例えば、ペルオキシ二硫酸アンモニウム塩を析出により分離するには、好ましくは濃縮晶析槽が用いられる。かかる濃縮晶析槽は、減圧下で使用することができれば特に制限がなく、攪拌機を備えたものであってもよい。好ましくは、ダブルプロペラ型などの清澄ゾーンを持つ晶析槽が好ましい。このような晶析槽を用いることにより、陽極原料の一部となる晶析母液を抜き出すことが容易となる。晶析槽内の温度は、15～60、好ましくは20～35である。これ以下の温度では、共存する硫酸アンモニウムの析出が起こりやすくなり、過硫酸アンモニウムの結晶純度が低下する。また、これ以上の温度では、過硫酸アンモニウムの分解量が多くなり、結果的に低収率となる。晶析槽における滞留時間は、要求する過硫酸アンモニウムの粒径に左右されるが、一般的には、1～10時間の範囲内で選択される。要求する過硫酸アンモニウムの粒径が小さい場合には、これ以下の時間でも実施することは可能である。

30

【0070】

過硫酸ナトリウムは、過硫酸アンモニウムと類似の方法で製造することができる。ただし、その処方は、ナトリウムイオンだけでなく、アンモニウムイオンも共存させて反応させた後、過硫酸アンモニウムを分離するなどのより複雑な処方を採用する必要があるのに對して、現状では需要量が少ないので、大量に生産される過硫酸アンモニウムを経て生産する方が現在の技術水準では経済的であるので、詳細な記載は省略する。

40

【実施例】

【0071】

次に、本発明を図面に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0072】

図1は、目的物を金属インジウムのみとする電解採取法に使用する装置の一実施例を示す。図1中、1は陽極(不溶性電極)6と陰極5に電気的に接続された定電流装置、2は耐酸性の材質で作られた電解採取槽、3は陽イオン交換膜4で仕切られた耐酸性の材質で作られた陰極室、4は陽イオン交換膜、5は陰極、6は陽極(不溶性電極)、7及び8は電解液を攪拌できる回転子7とマグネットスター8、9は高濃度インジウム塩酸溶液

50

の循環貯槽 10 より電解採取槽 2 に循環するポンプ、10 は高濃度インジウム塩酸溶液循環貯槽、11 は電解液貯槽、12 は電解液貯槽 11 より電解採取槽 2 に循環するポンプ、13 は陰極室からの排気管（陽極発生ガス出口）である。

【0073】

図 1 は、目的物を金属インジウムのみとする電解採取法に使用する装置の基本構成である。

【0074】

具体的な電解操作としては、電解採取に供される高濃度インジウム塩酸溶液は、その循環貯槽 10 から循環ポンプ 9 により電解採取槽 2 に供給循環される。

【0075】

一方、電解液はその電解液貯槽 11 から循環ポンプ 12 により、電解採取槽 2 内に配置された陰極室 3 に供給循環される。

【0076】

図 2 は、本発明の金属インジウムと過硫酸アンモニウムを併産する電気化学的方法に使用する装置の一実施例を示す図である。

【0077】

図 2 は、陰極に金属インジウムを電解採取するとともに、陽極液中にペルオキシ二硫酸アンモニウム（過硫酸アンモニウム）を生成させ、該陽極液を陽極室から取り出して冷却し、ペルオキシ二硫酸アンモニウムを析出させて濾過・取得した後、得られたペルオキシ二硫酸アンモニウムに対応する量の硫酸アンモニウムなどを補給した後、該溶液を陽極室に戻す方法を模式的に示したものである。

【0078】

陽極としては、目的物を金属インジウムのみとする電解採取では酸素を定量的に発生させるのに対して、この場合は酸素の発生は極力抑制して、酸化反応を増進する必要上、不溶性電極の中でも酸素過電圧の高い白金板を用いることが好ましい。

【0079】

図 2 中、101 は定電流装置、102 は中央に設けた陽イオン交換膜で陽極室と陰極室に区画された耐酸性の材質で作られた電解採取槽、103 は陰極、104 は陽イオン交換膜、105 は陽極、106 は陽極発生ガス出口、107 は陽極電解液溢流管、108 は陽極電解液貯槽、109 は陽極電解液減圧濃縮装置、110 は過硫酸アンモニウム取得用遠心分離器、111 は過硫酸アンモニウム母液調整槽、112 は陽極電解液補充仕込み管、113 は陰極電解液液面調整・循環ライン、114 は陰極電解液貯槽、115 は陰極電解液戻りラインである。

【0080】

図 1 及び図 2 において、電解採取槽 2 又は 102（陰極室）に供給循環され電解液は、例えば図 1 に示されるような回転子 7 とマグネットスターラー 8 により攪拌されながら、定電流装置 1 から陰極室 3 に設置した陽極（不溶性電極）6 と電解採取槽内に設置した陰極 5 に一定時間通電して電解を行う。電解により、陰極 5 に析出する金属インジウムの取り出しは、通電を一時停止して、陰極ごと引き上げ、水中に掻き落とし、水洗、乾燥して回収することができる。

【0081】

一方、図 1 では陰極室 3 内では、電解により陽極（不溶性電極）液中では定量的に、副反応生成する気泡として発生する酸素ガスは陰極室の天板孔より排気管（陽極発生ガス出口）13 を経て外部環境に放出され、図 2 では陽極発生ガス出口 106 から外部環境に放出される。

【0082】

実施例 1（目的物を金属インジウムのみとする電解採取法 - 1）

塩酸溶解、硫化物処理及びイオン交換処理など公知の方法により不純物を除去したインジウム塩酸溶液は、表 1 に示す組成であった。

【0083】

この液 4.25L を電解液（陰極液）として図 1 の装置を用いて電解採取を行った。ここで

10

20

30

40

50

、陽極液として無水芒硝10%水溶液0.6Lを使用し、陽イオン交換膜として旭化成（株）製、商品名:ACIPLEX K-501を陰極室の両面に取り付け、陽極としてペルメレック電極（株）製、商品名:DSC Y-1211を用い、また陰極にはSUS-316Lを使用した。

【0084】

なお、電解条件は、液温17~34℃、電流密度820A/m²、電圧4.0~7.0V、8時間電解を行い、陰極析出金属89.2gを得た（電流効率95.2%）。取得した電解採取金属の組成は、表1に示すとおりであった。

【0085】

【表1】

金属の種類	In	Sn	Al	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe	Ni
インジウム塩酸溶液における各金属の含有量(mg/L)	41300	<1	17	505	<1	<1	<1	33	<1
採取したインジウムにおける各金属の含有量(ppm)	*1 99.99	2	1	1	1	1	1	1	1

(注)

*1：採取したインジウムにおけるインジウムの含有量の単位のみ、重量%である。

10

20

【0086】

実施例2（目的物を金属インジウムのみとする電解採取法-2）

塩酸溶解、硫化物処理及びイオン交換処理など公知の方法により不純物を除去したインジウム塩酸溶液は、表2に示す組成であった。

【0087】

この液40Lを電解液（陰極液）として図1の装置を用いて、電解採取を行った。ここで、陽極液として無水芒硝10%水溶液1Lを使用し、陽イオン交換膜として旭化成（株）製、商品名:ACIPLEX K-501を陰極室の両面に取り付け、陽極6としてペルメレック電極（株）製、商品名:DSC Y-1211を用い、また陰極5には、最初SUS-316Lを使用し、低電流の160A/m²で48時間電解した。この間の陰極金属析出量は311.7gであり、電流効率は91.8%であった。

30

【0088】

この金属は、金属インジウムよりも貴イオンである不純物のPbを38ppm含み、電解液中のPb不純物を低電流での電解で優先減少させることになる。

【0089】

次に、陰極5をジルコニウムに付け替えて電流密度480A/m²で56時間電解を行い、電解採取金属2265.8gを得た。この間の電流効率は、94.46%であった。

【0090】

その後、更に同条件で電解を8時間継続し、電解採取金属184.0gを得た。この間の電流効率は、電解液中のインジウムイオンの濃度が希薄となってきたため、53.7%に低下した。なお、電解終了時（液）のインジウムイオンの濃度は、13g/Lであった。取得した電解採取金属の組成は表2に示すとおりであった。

40

【0091】

【表2】

金属の種類	In	Sn	Al	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe	Ni
インジウム塩酸溶液における各金属の含有量 (mg/L)	50000	0.1	25	410	0.1	0.1	0.1	25	0.3
採取したインジウムにおける各金属の含有量 (ppm)	*1 99.998	1	<1	<1	1	<1	1	2	7

(注)

*1 : 採取したインジウムにおけるインジウムの含有量の単位のみ、重量%である。

10

【0092】

実施例3（目的物を金属インジウムのみとする電解採取法-3）

塩酸溶解、硫化物処理及びイオン交換処理などの公知の方法により、不純物を除去したインジウム 塩酸溶液は、表3に示す組成を有していた。

【0093】

この液4.6Lを電解液（陰極液）として図1の装置を用いて電解採取を行った。ここで、陽極液として無水亜硫酸ナトリウム0.5モル溶液0.6Lを使用し、陽イオン交換膜4として旭化成（株）製、商品名：ACIPLEX K-501を陰極室3の両面に取り付け、陽極6としてペルメレック電極（株）製、商品名:DSC Y-1211を用い、また陰極5にはSUS-316Lを使用した。

20

【0094】

なお、電解条件は、液温21~39、電流密度820A/m²、電圧4.0~7.5Vで6時間電解を行い、陰極析出金属65.5gを得た（電流効率93.24%）。取得した電解採取金属の組成は、表3に示すとおりであった。

【0095】

【表3】

金属の種類	In	Sn	Al	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe	Ni
インジウム塩酸溶液における各金属の含有量 (mg/L)	90000	0.1	380	230	0.3	0.1	0.1	4.3	0.01
採取したインジウムにおける各金属の含有量 (ppm)	48	99.99	0.2	<0.1	0.4	38	0.1	<0.1	<0.1
	104	99.998	<0.1	1.1	0.1	1.1	0.1	0.1	0.3
	112	99.992	0.3	0.9	5.0	0.9	0.1	0.7	0.3

30

(注)

*1 : 採取したインジウムにおけるインジウムの含有量の単位のみ、重量%である。

40

【0096】

実施例4（陰極に金属インジウムを電解析出させるとともに、陽極電解液中で過硫酸アンモニウムを併産する電解採取法-1）

図2に示す装置を用いた。電解採取槽102は、塩化ビニル樹脂製の深さ100mm、幅100mm、長さ200mmで長手方向の中央にシリコーンシーラントで固定した陽イオン交換膜104〔旭化成（株）製、商品名：ACIPLEX K-501〕で陰極室と陽極室に区切った。

【0097】

陰極103として、高さ100mm、幅70mm、厚さ2mmのSUS-316L板を使用し、高さ70mmまで

50

電解液に浸漬した。陽極105として、高さ100mm、幅70mm、厚さ1mmの白金板を使用し、高さ70mmまで電解液に浸漬した。

【0098】

電極の両面がほぼ有効であると考えて、有効電解面積は、いずれも $70\text{mm} \times 70\text{mm} \times 2 = 9800\text{mm}^2 (=0.98\text{dm}^2)$ であるものとした。両電解槽中の電解液の量は、いずれも、 $80\text{mm} \times 80\text{mm} \times 50\text{mm} = 320\text{mL}$ である。陰極室には、表4に示す組成のインジウム塩酸溶液320mLを満たした。

【0099】

電解に際しては、陰極電解液貯槽114に前記インジウム塩酸溶液920mLを満たし、陰極電解液液面調整・循環ライン113及び陰極電解液戻りライン115を用いて陰極室に供給・循環させた。陽極室には、過硫酸アンモニウム33容量%、硫酸アンモニウム10容量%、硫酸1容量%及びチオシアノ酸アンモニウム0.04容量%の溶液を満たした。

【0100】

電解に際しては、過硫酸アンモニウム母液調整槽111において、過硫酸アンモニウム8.0容量%、硫酸アンモニウム(分子量:132.14)34容量%、硫酸1容量%、チオシアノ酸アンモニウム0.04容量%の溶液を調製し、陽極電解液補充仕込み管112を通じて、陽極室に622mL/hrの速度で供給した。

【0101】

両電解室には、冷却管(図示せず)を挿入して冷却水を循環させて電解中を通じて、両方の電解液の液温をいずれも25~35に保った。

【0102】

電極間には、定電流装置101を使用して、電流密度 45A/dm^2 となるように電流を44Aに設定して電流を通じた。電圧は4.8~6.0Vを示した。

【0103】

3時間電解を行ったところ、陰極板上に金属インジウムが析出したので、これを陰極板から加熱によって溶融後、鋳造し、表4に示す分析値を有する金属インジウムインゴット160gを得た。原料溶液からの取得率は92.2%であり、電流効率は85%であった。

【0104】

【表4】

金属の種類	In	Sn	Al	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe	Ni
インジウム塩酸溶液における各金属の含有量(mg/L)	140000	0.2	46	12600	0.5	0.6	4.2	54	0.6
採取したインジウムにおける各金属の含有量(ppm)	*1 99.99	2	<1	<1	2	<1	<1	<1	2

(注)

*1: 採取したインジウムにおけるインジウムの含有量の単位のみ、重量%である。

【0105】

これ以上電解を続けると、電解液中のインジウムイオンの濃度が希薄に過ぎるため、電流効率が甚だしく低下する。そのため、電解は上記の段階で留めた。

【0106】

電解尾液中には約17gの金属インジウムが溶解しているので、アルミニウムセメントーションで回収した。

【0107】

陽極室からは過硫酸アンモニウム 33 ± 0.3 容量%、硫酸アンモニウム 10 ± 0.2 容量%、硫酸1容量%及びチオシアノ酸アンモニウム0.04容量%の溶液が $620 \pm 10\text{mL/hr}$ の速度で陽極電解液溢流管104を通じて流出した。

【0108】

10

20

30

40

50

この液を3時間に亘って、陽極電解液貯槽108に集め、少量のアンモニアでpH 6.5~7.5に調整した後、陽極電解液減圧濃縮装置109に仕込み、過硫酸アンモニウムの種結晶を添加し、2660Pa(約20Torr, 30°C)で濃縮晶析を行った。母液のサンプルの密度測定によって濃縮の終点を定めた。この晶析懸濁液を過硫酸アンモニウム取得用遠心分離器110を用いて遠心分離を行った後、乾燥して過硫酸アンモニウム460gを得た。電流効率は82%であった。

【0109】

遠心分離で生じた母液は過硫酸アンモニウム母液調整槽111において、引き続いて行う電解の陽極電解液の原料とした。

【0110】

塩素ガス：実施例1~4中に定期的に電解槽上の塩素ガス濃度の測定を塩素ガス検知管を用いて行ったところ、いずれの場合も塩素ガスを検知することはなく、塩素ガス発生を防止できることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0111】

以上説明したように本発明によれば、現状の塩酸系システムの全面変更を必要とするこなく、塩素の発生を防止しつつ、例えば、インジウムイオンを含有する水溶液から金属インジウムを高電流効率で直接電解採取することができ、アノードの鋳造工程が省略され、省エネルギーと生産量増大が可能となった。また、電解採取された金属インジウムの品位は従来の電解精製品と同等の高品位のものであり、更に過硫酸アンモニウムの併酸が可能となるなど、その工業的利用価値は、計り知れないものがある。

【図面の簡単な説明】

【0112】

【図1】図1は、本発明の方法に用いられる装置の一実施態様を示す概略説明図である。

【図2】図2は、本発明の方法に用いられる装置の他の実施態様を示す概略説明図である。

【符号の説明】

【0113】

- 1 定電流装置
- 2 電解採取槽
- 3 陰極室
- 4 陽イオン交換膜
- 5 陰極
- 6 陽極（不溶性電極）
- 7 攪拌回転子
- 8 マグネットスター
- 9 循環ポンプ
- 10 高濃度インジウム塩酸溶液循環貯槽
- 11 電解液貯槽
- 12 循環ポンプ
- 13 排気管（陽極発生ガス出口）
- 101 定電流装置
- 102 電解採取槽
- 103 陰極
- 104 陽イオン交換膜
- 105 陽極
- 106 陽極発生ガス出口
- 107 陽極電解液溢流管
- 108 陽極電解液貯槽
- 109 陽極電解液減圧濃縮装置

10

20

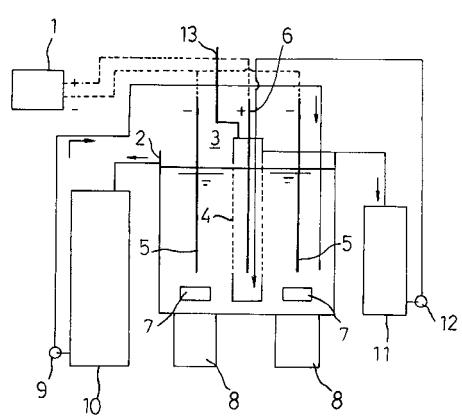
30

40

50

- 110 過硫酸アンモニウム取得用遠心分離器
 111 過硫酸アンモニウム母液調整槽
 112 陽極電解液補充仕込み管
 113 陰極電解液液面調整・循環ライン
 114 陰極電解液貯槽
 115 陰極電解液戻りライン

【図1】



【図2】

