(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2012-153985
(P2012-153985A)
(43)公開日　平成24年8月16日(2012.8.16)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C25B 1/00 (2006.01)		C25B 1/00	Z	4K021

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 6 頁）

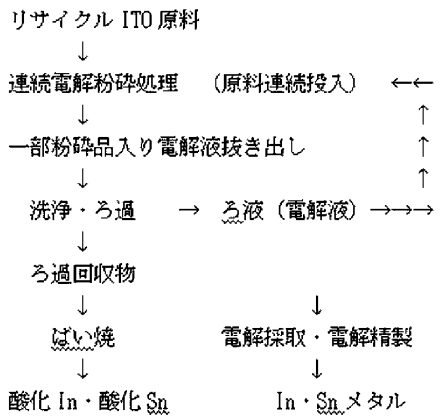
(21)出願番号　特願2012-119882 (P2012-119882)
(22)出願日　平成24年5月25日 (2012.5.25)
(62)分割の表示　特願2009-201308 (P2009-201308)の分割
原出願日　平成21年9月1日 (2009.9.1)

(71)出願人　502362758
ＪＸ日鉱日石金属株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番３号
(74)代理人　110000523
アクシス国際特許業務法人
(72)発明者　河村　寿文
茨城県日立市白銀町１－１－２　日鉱金属株式会社技術開発センター内
(72)発明者　新藤　裕一朗
茨城県北茨城市華川町臼場１８７－４　日鉱金属株式会社磯原工場内

Ｆターム(参考) 4K021 AB25

(54)【発明の名称】導電性のある金属酸化物を含有するスクラップの電解粉砕方法

(57)【要約】
【課題】連続で、安定的に導電性のある酸化物を含有するスクラップを粉砕するに際して、有効な電解反応を見出し、効率的な前記酸化物の電解による粉砕方法を見出すことを課題とする。
【解決手段】導電性のある金属酸化物を含有するスクラップを電解により水酸化物にし、粉砕する方法において、電解処理に際し、電解反応系内の金属水酸化物濃度を、０．１～２０ｇ／Ｌに制御することを特徴とする導電性のある金属酸化物を含有するスクラップの電解粉砕方法。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
導電性のある金属酸化物を含有するスクラップを電解により水酸化物にし、粉砕する方法において、
電解処理に際し、電解反応系内の金属水酸化物濃度を、０．１～２０ｇ／Ｌに制御することを特徴とする導電性のある金属酸化物を含有するスクラップの電解粉砕方法。
【請求項２】
請求項１記載の金属酸化物が、インジウム及び又はスズであることを特徴とする導電性のある金属酸化物を含有するスクラップの電解粉砕方法。
【請求項３】
請求項１或いは請求項２記載の何れかの金属水酸化物濃度の制御のために、電解液の一部を系外で固液分離して、浄液を系内電解液に戻すことを連続的に行うことを特徴とする導電性のある金属酸化物を含有するスクラップの電解粉砕方法。
【請求項４】
請求項１から請求項３記載の何れかにおいて、系外で固液分離する量（体積％）を、インジウム及びスズの水酸化物生成速度Ａ（ｇ／ｍｉｎ・Ｌ）とした場合に、３×Ａ（体積％／ｍｉｎ・Ｌ）以上とすることを特徴とする導電性のある金属酸化物を含有するスクラップの電解粉砕方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この発明は、使用済みインジウム－錫酸化物（ＩＴＯ）スパッタリングターゲット又は製造時に発生するＩＴＯ端材等のＩＴＯスクラップを代表例とする、導電性のある酸化物を含有するスクラップ（本願明細書においては、これらを以下「導電性のある金属酸化物を含有するスクラップ」と総称する）からの有価金属の回収のための前処理工程の方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ＩＴＯからのＩｎ回収は、粉砕・酸溶解・電解が主流である。特に粉砕に関しては、ボールミル、クラッシャー等の乾式が主流である。しかし粉砕はＩＴＯ微粉の環境問題などあり、粉砕機からの不純物混入による精製工程の複雑化も問題になっている。代替方法として、酸溶解、電解、溶媒抽出などの湿式処理が安全で有効な処理とされている。
【０００３】
しかし、近年、高特性ＩＴＯ製造のため高密度化されておりその結果、酸溶解の条件もシビアになってきており、これもまた環境問題、ハンドリング性など、問題になってきている。
【０００４】
特開２０００－１６９９９１号（特許文献１）記載のように、高純度インジウムの回収方法がある。ＩＴＯを塩酸で溶解し、これにアルカリを加えてｐＨが０．５～４となるようにして、スズを水酸化物として除去し、次に硫化水素ガスを吹き込み銅、鉛等の有害物として除去し、次いでこの溶解液を用いて電解によってインジウムメタルを電解採取する技術がある。
この技術も精製工程が複雑であるという問題がある。
【０００５】
特開２００２－６９６８４号（特許文献２）記載のように、ＩＴＯインジウム含有スクラップを塩酸で溶解して塩化インジウム溶液として、この溶液に水酸化ナトリウムを添加してスズを水酸化スズとして除去、除去後さらに水酸化ナトリウム水溶液を添加して水酸化インジウムとし、これをろ過して、ろ過後の水酸化インジウムを硫酸インジウムとし、これを用いて電解採取によりインジウムとする方法が記載されている。
これは精製効果が大きく有効な方法であるが、工程が複雑である不利な点がある。

【０００６】
特開２００２－６９５４４号（特許文献３）記載のように、ＩＴＯインジウム含有スクラップを塩酸で溶解して塩化インジウム溶液とする工程、該塩化インジウム溶液に水酸化ナトリウムを添加してスクラップ中に含有するスズを水酸化スズとして除去する工程、該水酸化スズを除去した後液から亜鉛によりインジウムを置換、回収する工程からなるインジウム回収方法が記載されている。
この方法も精製効果が大きく有効な方法だが、工程が複雑である不利な点がある。
【０００７】
特許第４２１０７１５号（特許文献４）記載のように、導電性のある酸化物スクラップを、極性を周期的に反転して電解して、水酸化物を回収することを記載している。非常に簡便で原料純度を維持したままの有望な方法である。また、近年の環境問題にも対応した粉砕を介さない処理としても有効な方法ともなっている。
しかし、生成する金属水酸化物は該金属酸化物と異なり導電性がない。そのため、系内に生成した水酸化物がある一定以上増加すると電解に不具合を生じる問題がある。バッチ処理することで回避できるが、生産性が悪くなる欠点がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特開２０００－１６９９９１号　高純度インジウムの回収方法　同和鉱業
【特許文献２】特開２００２－６９６８４号　インジウムの回収方法　株式会社日鉱マテリアルズ
【特許文献３】特開２００２－６９５４４号　インジウムの回収方法　株式会社日鉱マテリアルズ
【特許文献４】特許第４２１０７１５号　導電性のある酸化物を含有するスクラップからの有価金属の回収方法　日鉱金属株式会社
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
連続で、安定的に導電性のある酸化物を含有するスクラップを粉砕するに際して、有効な電解反応を見出し、効率的な前記酸化物の電解による粉砕方法を見出すことを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
（１）導電性のある金属酸化物を含有するスクラップを電解により水酸化物にし、粉砕する方法において、電解処理に際し、電解反応系内の金属水酸化物濃度を、０．１～２０ｇ／Ｌに制御する導電性のある金属酸化物を含有するスクラップの電解粉砕方法。
（２）上記（１）記載の金属酸化物が、インジウム及び又はスズである導電性のある金属酸化物を含有するスクラップの電解粉砕方法。
【００１１】
（３）上記（１）或いは上記（２）記載の何れかの金属水酸化物濃度の制御のために、電解液の一部を系外で固液分離して、浄液を系内電解液に戻すことを連続的に行う導電性のある金属酸化物を含有するスクラップの電解粉砕方法。
（４）上記（１）から上記（３）記載の何れかにおいて、系外で固液分離する量（体積％）を、インジウム及びスズの水酸化物生成速度Ａ（ｇ／ｍｉｎ・Ｌ）とした場合に、３×Ａ～１０×Ａ（体積％／ｍｉｎ・Ｌ）とする導電性のある金属酸化物を含有するスクラップの電解粉砕方法。
【発明の効果】
【００１２】
本発明によれば、以下の効果を得ることができる。
（１）廃棄物処理対象のＩＴＯを容易に粉砕することができる。

（２）廃ＩＴＯから有価物の回収が、容易にできる事前の公的な処理を提供できる。
（３）本方法の条件内で処理することで、生成した水酸化物の系内濃度をコントロールできるようになり、電解反応に悪影響を及ぼさない範囲で連続して操業できる。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】本発明の一態様である処理フロー

【図２】本発明の一態様である水酸化物生成速度と抜き出し量との関係

【発明を実施するための形態】

【００１４】

本発明の処理対象は、導電性のある金属酸化物を含有するスクラップであり、例えば、使用済みインジウム－錫酸化物（ＩＴＯ）スパッタリングターゲット又は製造時に発生するＩＴＯ端材等のＩＴＯスクラップを代表例とする。

ＩＴＯの代表的な組成は、Ｉｎ：７４～８０ｍａｓｓ％，Ｓｎ：２～７ｍａｓｓ％，Ｏ：１９～２１ｍａｓｓ％である。

【００１５】

固液分離方法は、通常手段でかまわない。例えば、遠心分離、静置分離、フィルトレーションなどがあげられる。

【００１６】

生成したＩＴＯ水酸化物は、組成を維持しているので、ばい焼により簡便にＩＴＯ原料として再生できる。もちろん、ＩｎとＳｎをｐＨ調整法や硫化物処理法などの定法により分離して、電解等でメタル化して回収するなども可能である。

【００１７】

系内の水酸化物濃度の範囲は０．１～２０ｇ／Ｌ、好ましくは０．５～８．０ｇ／Ｌである。

高すぎると導電性の無い水酸化物が電解反応を妨害し、電解反応が安定して継続しなくなる。低すぎるのは、電解反応してとしては問題無いが、生産性が悪く実用的ではない。

【００１８】

電解反応液の電解反応槽系内からの、抜き出し・清浄化・戻し量は、水酸化物生成速度Ａ（ｇ／ｍｉｎ・Ｌ）に依存し、概ね３×Ａ（体積％／ｍｉｎ・Ｌ）以上が必要である。

この関係は、図２により具体的に示される。横軸を水酸化物生成速度として、抜き出し・清浄化・戻し量の好適範囲を示したものであり、黒色で囲われた部分で示される量が好適範囲に相当する。

これ以下では、水酸化物濃度の上昇を抑えられず、請求項１の濃度上限を超えてしまうため、電解反応の安定継続が出来なくなる。一方、上限は、電解反応には全く問題無いが、量産装置を考えた際、送液ポンプ体積等で現実的ではない。

【００１９】

反応温度は、好ましくは高温が良いが、槽の材質などの制約があるので、室温でも何ら問題ない。

【００２０】

電解液は、通常の電解液が使用できる。例えば硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化カリウム等があげられる。

【実施例】

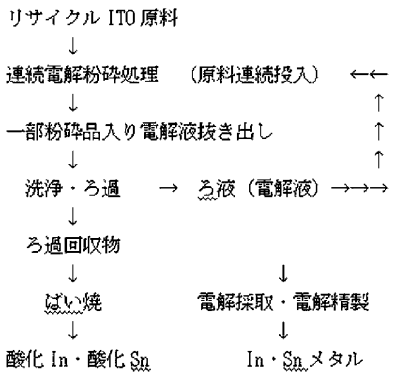
【００２１】

（実施例１）

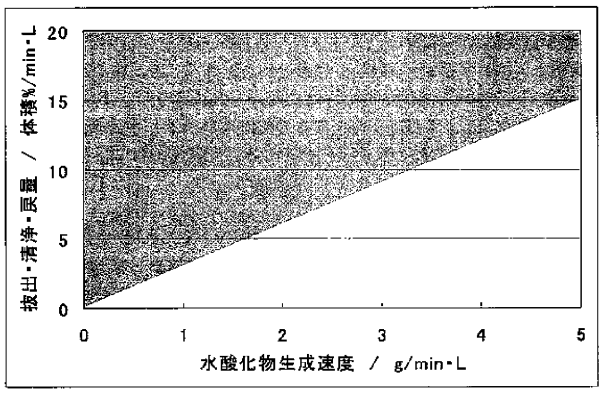
ＩＴＯくずを１０ｋｇ、１００Ｌの電解反応槽で、硫酸ナトリウムを電解液として、処理温度５０℃で１０Ｖの定電圧で電解処理をした。この際、生成するＩＴＯ水酸化物は０．２ｇ／ｍｉｎ・Ｌ生成した。そこで、反応槽比３体積％／ｍｉｎ抜き出して、静置分離処理で固液分離して上澄液を反応槽内に戻し、反応槽内の濃度を約５０分後に一定とした。その時の反応層内のＩＴＯ水酸化物濃度は、６ｇ／Ｌであった。１０時間連続処理しても電流・電圧の不具合現象は起きなかった。

【００２２】
（実施例２）
ＩＴＯくずを１０ｋｇ、１００Ｌの電解反応槽で、硫酸ナトリウムを電解液として、処理温度室温で２０Ｖの定電圧で電気分解処理した。この際、生成するＩＴＯ水酸化物は１．０ｇ／ｍｉｎ・Ｌ生成した。そこで、反応槽比１０体積％／ｍｉｎ抜き出して、遠心分離処理で固液分離して浄液を反応槽内に戻し、反応槽内の濃度を約３０分後に一定とした。その時の反応層内のＩＴＯ水酸化物濃度は、９ｇ／Ｌであった。１０時間連続処理しても電流・電圧の不具合現象は起きなかった。
【００２３】
（実施例３）
ＩＴＯくずを１０ｋｇ、１００Ｌの電解反応槽で、硫酸ナトリウムを電解液として、処理温度室温で５Ｖの定電圧で電気分解処理した。この際、生成するＩＴＯ水酸化物は０．１ｇ／ｍｉｎ・Ｌ生成した。そこで、反応槽比０．５体積％／ｍｉｎ抜き出して、遠心分離処理で固液分離して浄液を反応槽内に戻し、反応槽内の濃度を約９０分後に一定とした。その時の反応層内のＩＴＯ水酸化物濃度は、１９ｇ／Ｌであった。１０時間連続処理しても電流・電圧の不具合現象は起きなかった。
【００２４】
（実施例４）
ＩＴＯくずを５ｋｇ、１００Ｌの電解反応槽で、硫酸ナトリウムを電解液として、処理温度室温で５Ｖの定電圧で電気分解処理した。
この際、生成するＩＴＯ水酸化物は０．０２ｇ／ｍｉｎ・Ｌ生成した。そこで、反応槽比５体積％／ｍｉｎ抜き出して、遠心分離処理で固液分離して浄液を反応槽内に戻し、反応槽内の濃度を約９０分後に一定とした。その時の反応層内のＩＴＯ水酸化物濃度は、０．３ｇ／Ｌであった。１０時間連続処理しても電流・電圧の不具合現象は起きなかった。このＩＴＯ水酸化物を洗浄ろ過して、ｐＨ調整によりＩｎ化合物とＳｎ化合物を分離し、それぞれを電解精製することで、純度９９．９９％以上のＩｎとＳｎを得た。
【００２５】
（比較例１）
抜き出す電解液量を、反応槽比０．４体積％／ｍｉｎとした以外、実施例１と同様に処理した。電解処理を２時間ほど行ったところで電流にバラツキが発生して安定して処理が出来なくなった。この時の反応槽内のＩＴＯ水酸化物濃度は２５ｇ／Ｌであった。
【００２６】
（比較例２）
抜き出す電解液量を、反応槽比２体積％／ｍｉｎとした以外、実施例２と同様に処理した。
電解処理を４０分ほど行ったところで電流にバラツキが発生して安定して処理が出来なくなった。この時の反応槽内のＩＴＯ水酸化物濃度は２８ｇ／Ｌであった。

【図１】


リサイクル ITO 原料
連続電解粉砕処理
（原料連続投入）
一部粉砕品入り電解液抜き出し
洗浄・ろ過
ろ液（電解液）
ろ過回収物
ばい焼
電解採取・電解精製
酸化 In・酸化 Sn
In・Sn メタル

【図２】


抜出・清浄・廃量 / 体積%/min・L
20
15
10
5
0
0
1
2
3
4
5
水酸化物生成速度 / g/min・L