

(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
2012年7月26日(26.07.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/099009 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 11/02 (2006.01) *B09B 3/00* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
B01J 38/00 (2006.01) *C22B 9/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050573
- (22) 国際出願日: 2012年1月13日(13.01.2012)
- (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 2011-008293 2011年1月18日(18.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): DOWAメタルマイン株式会社(DOWA METALS & MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中村 譲(NAKAMURA Yuzuru) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAメタルマイン株式会社内 Tokyo (JP). 河崎 実(KAWASAKI Minoru) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 株式会社日本ピージーエム内 Tokyo (JP). 山口 勉功

(YAMAGUCHI Katsunori) [JP/JP]; 〒0200066 岩手県盛岡市上田3-11-22-306 Iwate (JP).

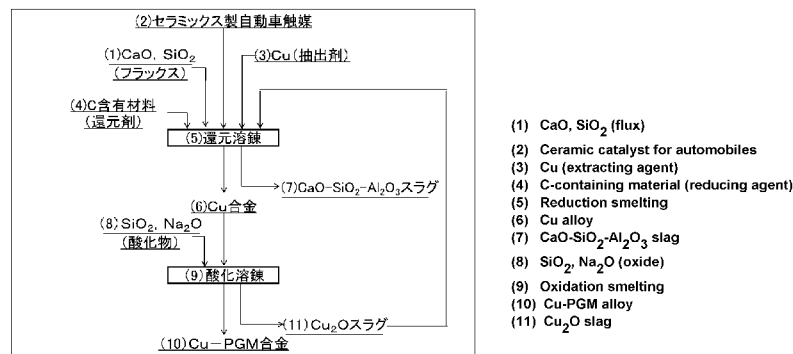
- (74) 代理人: 阿仁屋 節雄, 外(ANIYA Setuo et al.); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目6番1号 21東和ビル3F Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING PGM

(54) 発明の名称: PGMの回収方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a method for suppressing distribution of PGM to Cu₂O slag in oxidation smelting in a method for recovering PGM. Specifically provided is a method for recovering PGM, which comprises: a reduction smelting step wherein a member to be processed that contains PGM, Cu and/or Cu₂O and a reducing flux are subjected to reduction smelting so that molten slag and a Cu alloy containing PGM are produced; and an oxidation smelting step wherein the Cu alloy containing PGM is subjected to oxidation smelting so that Cu₂O slag containing PGM and a Cu alloy having a higher PGM concentration than the above-described Cu alloy containing PGM are produced. An acidic oxide or a basic oxide is added in the oxidation smelting step of the method for recovering PGM.

(57) 要約: PGMの回収方法の酸化溶錬においてCu₂OスラグへのPGMの分配を抑制する方法を提供する。PGMを含有する被処理部材と、Cuおよび/またはCu₂Oと、還元性のフラックスとを還元溶錬し、溶融スラグと、PGMを含有するCu合金とを生成させる還元溶錬工程と、前記PGMを含有するCu合金を酸化溶錬し、PGMを含有するCu₂Oスラグと、前記PGMを含有するCu合金よりPGM濃度が濃縮したCu合金とを生成させる酸化溶錬工程と、を有するPGMの回収方法であって、前記酸化溶錬工程において、酸性酸化物または塩基性酸化物を添加するPGMの回収方法を提供する。

WO 2012/099009 A1



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： PGMの回収方法

技術分野

[0001] 本発明は、白金族元素を含有する各種の部材、例えば、使用済みの自動車排ガス浄化用触媒、使用済みの電子基板やリードフレーム、使用済みの石油化学系触媒から白金族元素を回収する方法に関する。

背景技術

[0002] 例えば、使用済みの自動車排ガス浄化用触媒のように、白金族元素を含有する各種の部材から白金族元素（本発明において「PGM」と記載する場合がある。）を、効率的に回収する方法として、本発明者らは、PGMを含有する被処理部材を銅源材料と共に加熱溶融して溶融メタル中にPGMを吸収させるPGMの乾式回収法について開示し、さらに、操業性とPGMの回収率改善方法について開示した（特許文献1参照）。

[0003] 特許文献1は、PGMを含有する被処理部材と、酸化銅を含有する銅源材料とを、フラックス成分および還元剤と共に密閉型電気炉に装填して還元溶錬し、酸化物主体の溶融スラグ層の下方に金属銅主体の溶融メタルを沈降させ、当該下方に沈降した溶融メタル中にPGMを濃縮させること、当該PGMが濃縮した溶融メタルを、溶融スラグから分別して別の炉に溶融状態のまま移し替え、当該別の炉において当該溶融メタルを酸化溶錬することにより酸化物主体のスラグ層とPGMがさらに濃縮した溶融メタル層に層分離するPGMの乾式回収法において、銅の含有量が3.0質量%以下にまで低下した溶融スラグ層を該電気炉から排出すること、当該別の炉で生成した溶融スラグを高温状態から水冷することにより径が0.1mm以上10mm以下の粒状物からなる前記の酸化銅を含有する銅源材料を得るという、PGMの回収法（本発明において「ROSEプロセス」と記載する場合がある。）を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-24263号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、上述の成果に満足することなく、PGMを含有する被処理部材からの、さらに効率的なPGM回収方法について研究を行った。

その結果、上述の酸化溶錬の際における Cu_2O -溶銅間のPGM（白金、ロジウム、パラジウム）の分配比は、還元溶錬の際の $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ-溶銅間の分配比の値に比べ100倍程度大きな値を示すことから、銅中のPGMを濃縮する酸化溶錬過程で発生する酸化炉の Cu_2O スラグ中へ、相当量のPGMが分配されてしまうことを知見した。そして、相当量のPGMが酸化炉の Cu_2O スラグ中に分配されてしまう為、 $\text{Cu}-\text{PGM}$ 合金としてのPGMの回収率は抑制され、 Cu_2O スラグ中へ分配されたPGMは、ROSEプロセスの系内を循環することになっていたのである。

[0006] 上述の知見より本発明者らは、酸化溶錬において Cu_2O スラグへのPGMの分配を抑制することが出来れば、ROSEプロセスの系内を循環するPGM量を抑制し、PGMの回収率の向上と回収までの時間の短縮を図ることが可能なことに想到した。

そこで、本発明が解決しようとする課題は、PGM回収方法の酸化溶錬において Cu_2O スラグへのPGMの分配を抑制する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] ここで本発明者らはさらに研究を進め、酸化溶錬の際に、酸化物として塩基性酸化物である Na_2O または酸性酸化物である SiO_2 を添加することで、 Cu_2O スラグへのPGMの分配を抑制することが可能であるとの画期的な知見を得て、本発明を完成したものである。

[0008] すなわち、上述の課題を解決するための第1の発明は、

P G Mを含有する被処理部材と、C uおよび／またはC u₂Oと、フラックスとを還元溶錬し、溶融スラグと、P G Mを含有するC u合金とを生成させる還元溶錬工程と、

前記P G Mを含有するC u合金を酸化溶融し、P G Mを含有するC u₂Oスラグと、前記P G Mを含有するC u合金よりP G M濃度が濃縮したC u合金とを生成させる酸化溶錬工程と、を有するP G Mの回収方法であって、

前記酸化溶錬工程において、酸性酸化物または塩基性酸化物を添加することを特徴とするP G Mの回収方法である。

[0009] 第2の発明は、

前記酸性酸化物としてS i O₂を用いることを特徴とする第1の発明に記載のP G Mの回収方法である。

[0010] 第3の発明は、

前記S i O₂の添加により、前記P G Mを含有するC u₂Oスラグ中におけるS i O₂含有量を0.01質量%以上10.0質量%以下とすることを特徴とする第2の発明に記載のP G Mの回収方法である。

[0011] 第4の発明は、

前記塩基性酸化物としてN a₂O、N a₂C O₃およびN a H C O₃から成る群より選ばれた少なくとも1種のものを用いることを特徴とする第1の発明に記載のP G Mの回収方法である。

[0012] 第5の発明は、

前記P G Mを含有するC u₂Oスラグ中における前記塩基性酸化物のN a₂O換算含有量を0.01質量%以上20.0質量%以下とすることを特徴とする第4の発明に記載のP G Mの回収方法である。

[0013] 第6の発明は、

前記酸化溶錬工程で生成したP G Mを含有するC u₂Oスラグを、以降の還元溶錬工程へ投入することを特徴とする第1から第5の発明のいずれかに記載のP G Mの回収方法である。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、酸化溶錬において、PGMがCu₂Oスラグへ分配されるのを抑制し、Cu合金へのPGM濃縮度を増加したので、PGM回収の生産性を上げることが出来た。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明に係るPGM回収の工程フロー図である。

[図2]従来の技術に係るPGM回収の工程フロー図である。

[図3]Cu₂O-SiO₂系スラグと溶銅間のPt、Rh、Pdの分配比を示すグラフである。

[図4]Cu₂O-Na₂O系スラグと溶銅間のPt、Rh、Pdの分配比を示すグラフである。

[図5]酸性酸化物としてSiO₂添加量を2質量%、Cu量100kgに設定したときのマスフロー図である。

[図6]酸性酸化物としてSiO₂添加量を5質量%、Cu量100kgに設定したときのマスフロー図である。

[図7]酸性酸化物としてSiO₂を添加せず、Cu量100kgに設定したときのマスフロー図である。

[図8]酸性酸化物としてSiO₂添加量を2質量%、Cu量50kgに設定したときのマスフロー図である。

[図9]酸性酸化物としてSiO₂添加量を5質量%、Cu量50kgに設定したときのマスフロー図である。

[図10]酸性酸化物としてSiO₂を添加せず、Cu量50kgに設定したときのマスフロー図である。

発明を実施するための形態

[0016] まず、図面を参照しながら従来の技術に係るROSEプロセスについて、簡単に説明する。

図2は、従来の技術に係るROSEプロセスのフロー図である。

PGMを含有する被処理部材（例えば、セラミックス製自動車触媒（2））と、抽出剤であるCu（3）と、フラックス（CaO、SiO₂（1））、

そして還元剤であるC含有材料(4)とを、還元炉に装入して還元溶錬(5)する。すると、酸化物主体の溶融スラグ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ(7))層の下方にCu合金(6)の溶融メタルが沈降し、当該下方に沈降したCu合金(6)中にPGMが濃縮する。一方、Cu含有量が3.0質量%以下にまで低下した $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ(7)は当該電気炉から排出する。

このPGMが濃縮したCu合金(6)を溶融状態のまま酸化炉に移し替え酸化溶錬(9)することにより、酸化物主体の Cu_2O スラグ(11)層とPGMがさらに濃縮した溶融メタル(Cu-PGM合金(10))層とに層分離させる。

湯面上に生成した酸化物主体の Cu_2O スラグ(11)層は炉外に排出し、酸化炉において酸化処理と酸化物層の排出処理を繰り返すことにより、PGMがさらに濃縮した溶融メタル(Cu-PGM合金(10))層中のPGM含有量を10~75%まで濃縮させる。

[0017] しかしながら、上述したように、酸化溶錬(9)における Cu_2O スラグ(11)-Cu-PGM合金(10)間の白金、ロジウム、パラジウムの分配比は、還元溶錬(5)における $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ(7)-Cu合金(6)間の分配比の値に比べ100倍程度大きな値を示す。この為、Cu合金(6)中のPGMを濃縮する過程で発生する Cu_2O スラグ(11)中へ、相当量のPGMが分配されてしまう。結局、当初の被処理部材(例えば、セラミックス製自動車触媒(2))に含まれる相当量のPGMは、酸化溶錬(9)で発生する Cu_2O スラグ(11)中に分配されてしまう。 Cu_2O スラグ(11)は還元溶錬(5)へ戻される為、Cu-PGM合金(10)としてのPGMの回収率は抑制され、 Cu_2O スラグ(11)中へ分配されたPGMは、ROSEプロセスの系内を循環することになっていた。

[0018] 本発明者らは、酸化溶錬(9)の際、酸化物を添加することで、発生する Cu_2O スラグ(11)へのPGMの分配を低減することが可能ではないかとの着想を得た。

そこで、まず予備的な試験として、 Cu_2O スラグに酸化物として塩基性酸化物である Na_2O 、又は酸性酸化物である SiO_2 を添加し、 Cu_2O 融体と溶銅間のPt、Rh、Pdの分配を 1250°C で測定した。

[0019] 測定試験方法について説明する。

〈試料の調製〉

金属Cu 5 gと、スラグと見立てた Cu_2O 5 gを秤量した。そして、当該スラグと見立てた Cu_2O の質量に対して、 SiO_2 、 Na_2O 含有量が0質量%、2質量%、5質量%、7質量%となるように SiO_2 、または、 Na_2CO_3 を秤量した。次に、金属Cu 5 gと、スラグと見立てた Cu_2O 5 gの合計10 gに対し、1質量%である100 mgのPt、Rh、Pdを秤量した。

そして、金属Cuと Cu_2O とを混合した試料中へ、酸化剤として秤量された各々の SiO_2 または Na_2CO_3 を加え、得られた各々の試料へ、さらに、秤量した各々のPt、Rh、Pdを加えて最終の試料とした。

[0020] 〈試料の溶融〉

最終の試料を、各々マグネシアルツボに装填し、 1250°C で1時間、溶融保持した。

溶融保持が完了し、冷却して得られた試料は、金属銅相とスラグ相とに分離していた。

溶融後の試料における金属銅相とスラグ相との組成分析について、 Na_2O については原子吸光法を用いて定量し、その他の元素についてはICP-AES法にて定量分析した。

[0021] 〈測定結果〉

まず、 1250°C において酸化物を添加しない場合における Cu_2O 系スラグとCu合金との間のPGM分配比とを測定した。

その結果を表1に示す。

[0022] [表1]

Pt	Rh	Pd
0.05	0.008	0.025

[0023] 次に、酸化物として SiO_2 を添加した場合における Cu_2O スラグと Cu 合金との間の Pt 、 Rh 、 Pd の分配比を図 3 に示す。

図 3 は縦軸に L^{s/Cu_x} の対数値をとり、横軸に Cu_2O スラグ中の SiO_2 の濃度を質量％でとり、 Pt を○でプロットし実線で結び、 Rh を△でプロットし短破線で結び、 Pd を□でプロットし長破線で結んだグラフである。

尚、 L^{s/Cu_x} は、 Cu_2O 系スラグと溶銅間の PGM 分配比であって、(式 1) で定義されるものである。

$$L^{s/\text{Cu}_x} = (\text{スラグ相中における X の質量\%}) / [\text{溶銅相中における X の質量\%}] \cdots (\text{式 1})$$

但し、 $X: \text{Pt}$ 、 Rh 、 Pd であり、() はスラグ相に関する値を、[] は溶銅相に関する値を示す。

[0024] 図 3 より、 Pt 、 Rh 、 Pd の分配比は、酸化溶錬工程への SiO_2 添加濃度の増加に伴い減少することが判明した。 SiO_2 を 3～4 質量％含む Cu_2O スラグの Pt 、 Rh 、 Pd の分配比は、純粋な Cu_2O スラグと比較して $1/3 \sim 1/2$ の値になり、5 質量％以上からは安定した。さらに、当該分配比の減少傾向は、 SiO_2 10 質量％まで確認された。

このことから、酸化溶錬工程での、 Cu_2O スラグ重量に対する SiO_2 添加は、0.01～10.0 質量％、好ましくは 2.0～8.0 質量％、より好ましくは 3.0～5.0 質量％の範囲で調整することがよい。これにより、 Cu_2O スラグに分配される PGM 量を抑制し、 PGM の回収効率が高められる。なお、上記 SiO_2 添加量が 10.0 質量％を超えると添加効果が飽和しやすい。

[0025] さらに、酸化物として Na_2O を添加した場合における Cu_2O スラグと Cu 合金との間の Pt 、 Rh 、 Pd の分配比を図 4 に示す。

図 4 は図 3 と同様に、縦軸に L^{s/Cu_x} の対数値をとり、横軸に $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ 系スラグ中における Na_2O 系の濃度を質量％でとり、 Pt を○でプロットし実線で結び、 Rh を△でプロットし短破線で結び、 Pd を□でプロットし長破線で結んだグラフである。

[0026] 図4より、Pt、Rh、Pdの分配比は、酸化溶錬工程前のスラグ中の Na_2O 濃度の増加に伴い減少することが判明した。 Na_2O を5質量%含む Cu_2O スラグのPt、Rh、Pdの分配比は、純粋な Cu_2O スラグと比較して4/5～1/3の値になり、9質量%以上からは安定した。さらに、当該分配比の減少傾向は、 Na_2O 20質量%まで確認された。

このことから酸化溶錬工程での、 Cu_2O スラグ重量中における Na_2O に換算された塩基性酸化物含有量（塩基性酸化物の Na_2O 換算含有量）は、0.01～20.0質量%、好ましくは5.0～20.0質量%、より好ましくは9.0～10.0質量%の範囲で調整することがよい。これにより、 Cu_2O スラグに分配されるPGM量を抑制し、PGMの回収効率が高められる。なお、上記塩基性酸化物の Na_2O 換算含有量が20.0質量%を超えると、添加効果が飽和しやすい。

[0027] 以上の試験結果から、酸化溶錬の際、酸化物として酸性酸化物である SiO_2 または塩基性酸化物である Na_2O を添加することで、 Cu_2O スラグとCu合金との間のPGMの分配比が当該酸化物を加えない場合に比べて小さくなること、 Cu_2O スラグ中のPGM濃度を低減出来ることが判明した。

[0028] ここで、酸化物を添加した Cu_2O スラグにおいて、 Cu_2O スラグと溶銅間のPGMの分配比が減少した理由についての考察について、簡単に説明する。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ 系スラグとCu合金との間におけるPGMの分配比は、酸素分圧の減少に伴い小さくなる。これは、酸素分圧の減少によりPGMの酸化物が生成し難くなるということ、および、スラグ中の銅溶解度が小さくなることに起因していると考えている。PGMの溶融 Cu_2O スラグに対する溶解度は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ スラグなどに比べ大きく、PGMと Cu_2O スラグの間には、抽象的な表現ではあるが引力が働いていると考えられる。

[0029] 一方、 Na_2O は塩基性酸化物であり、 SiO_2 は酸性酸化物である。また Cu_2O は中性酸化物（両性酸化物）であることが知られている。両性酸化物の

Cu_2O へ、強塩基性の Na_2O や強酸性の SiO_2 を添加されたことで Cu_2O スラグの性質が変化し、当該 Cu_2O と、 Na_2O または SiO_2 との間で中和反応による結合力が発生したために、相対的に当該 Cu_2O と、PGMとの間の引き合う力が弱まったのではないかと考えられる。そして、 Cu_2O と、PGMとの間の引き合う力が弱まったため、PGMが Cu_2O スラグへ分配され難くなったと考えられる。

[0030] ここで、図面を参照しながら本発明に係るROSEプロセスについて、簡単に説明する。

図1は、本発明に係るROSEプロセスのフロー図である。

PGMを含有する被処理部材（例えば、セラミックス製自動車触媒（2））と、抽出剤であるCu（3）と、フラックス（ CaO 、 SiO_2 （1））、そして還元剤であるC含有材料（4）とを、還元炉に装入して還元溶錬（5）する。酸化物主体の溶融スラグ（ $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7））層の下方にCu合金（6）の溶融メタルを沈降させ、当該下方に沈降したCu合金（6）中に白金族元素を濃縮させる。一方、Cu含有量が3.0質量％以下にまで低下した $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7）は当該電気炉から排出する工程までは、上述した従来の技術に係るROSEプロセスと同様である。

[0031] このPGMが濃縮したCu合金（6）を溶融状態のまま酸化炉に移し替え、溶融したCu合金（6）を酸化溶錬（9）する際、上述した酸化物（8）として SiO_2 または Na_2O を添加し、酸化物主体の Cu_2O スラグ（11）層とPGMがさらに濃縮した溶融メタル（Cu-PGM合金（10））層とに層分離させる。そして、 Cu_2O スラグ（11）は、還元溶錬（5）へ戻される。

ここで、酸化物（8）の添加により、 Cu_2O スラグ（11）とCu-PGM合金（10）間のPGMの分配比が、酸化物（8）を加えない場合に比べて小さくなるため、 Cu_2O スラグ（11）中のPGM濃度を低減出来た。この結果、ROSEプロセス内を循環するPGM量も削減出来た。

実施例

[0032] 上述の試験結果に基づき、本発明に係るROSEプロセスにおけるPtの分配挙動を検討した。

[0033] [実施例1]

実施例1において、被処理部材（セラミックス製自動車触媒）とする Al_2O_3 製自動車触媒を破砕し、縮分した後にICP-AES法にて定量分析を行った結果、Ptが0.5質量%含まれていた。

[0034] 実施例1に係る操業条件について説明する。

〈1〉フラックスとして、 CaO 、 SiO_2 (1) を、それぞれ853kg、995kgとなるように調整した。

〈2〉被処理部材として、前記 Al_2O_3 製自動車触媒 (2) を、1000kg用いた。

〈3〉抽出剤として、 Cu (3) を、100kg用いた。

〈4〉酸化物として、 SiO_2 (8) を、 Cu_2O スラグ (11) 中に含有される酸化物

(SiO_2) の質量%が、2質量%、5質量%、0質量%の3水準となるように調整した。

〈5〉還元剤として、コークス (4) を、酸化物量に応じ後述する量を添加した。

[0035] 〈 SiO_2 2質量%の場合〉

本発明に係るROSEプロセスにおけるPtの分配挙動について図5を参照しながら説明する。

[0036] 1回目の還元溶錬 (5) に際し、フラックスとして CaO および SiO_2 (1) をそれぞれ853kg、995kg（スラグ組成が CaO 30質量%、 SiO_2 35質量%になるよう調整した。）、被処理部材として Al_2O_3 製自動車触媒 (2) を1000kg、抽出剤として Cu (3) を100kg準備した。還元剤として、コークス (4) を15.5kg準備した。

これらを電気炉に投入し、還元雰囲気条件下、1450℃、6時間、密閉

状態で保持し1回目の還元溶錬(5)を行った。その結果、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ(7)層の下方にCu合金(6)の熔融メタルが沈降した。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ(7)中のPt量は0.04030kg、Cu合金(6)中のPt量は4.9597kgであった。これらを用いて上記式(1)にて算出した当該還元溶錬(5)におけるPtの分配比は0.0003であった。

[0037] Cu合金(6)の熔融メタルを酸化炉へ移し、さらにCu合金(6)と、 Cu_2O スラグ(11)の質量比が1:17前後となることを前提として、 SiO_2 (8)を Cu_2O スラグに対して2質量%になるように2.26kg添加し、40%酸素を30L/hで流し込む酸化雰囲気条件下、1300℃、6時間、保持し1回目の酸化溶錬(9)を行った。

一方、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ(7)は廃棄した。

その結果、 Cu_2O スラグ(11)層の下方に、Cu-PGM合金(10)が沈降した。 Cu_2O スラグ(11)中のPt量は1.693kgであった。Cu-PGM合金(10)中のPt量は3.267kgで、Ptを50%含有していた。これらを用いて算出した当該酸化溶錬(9)におけるPtの分配比は0.03であった。

[0038] 上記得られた Cu_2O スラグ(11)と、フラックスとしてCaOおよび SiO_2 (1)(但し、スラグ組成としてCaO30質量%、 SiO_2 35質量%になるよう調整した。)、被処理部材として Al_2O_3 製自動車触媒(2)を1000kg、抽出剤として追加のCu(3)を準備した。還元剤として、コークス(4)を準備した。

ここで当該 Cu_2O スラグ(11)には、96.73kgのCuと、2.26kgの SiO_2 とが含有されていた。このため、フラックスとしてCaOおよび SiO_2 (1)は、それぞれ853kg、993kg、抽出剤としてCu(3)は3.27kgとした。還元剤としてコークス(4)は24.7kgとした。

[0039] これらを電気炉に投入し、還元剤としてコークス(4)を24.7kg用

いた以外は、1回目と同条件で2回目の還元溶錬（5）を行った。その結果、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7）層の下方にCu合金（6）の溶融メタルが沈降した。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7）中のPt量は0.05301kg、Cu合金（6）中のPt量は6.637kgであった。これらを用いて算出した当該還元溶錬（5）におけるPtの分配比は0.0003であった。

[0040] Cu合金（6）の溶融メタルを酸化炉へ移し、さらにCu合金（6）と、 Cu_2O スラグ（11）の質量比が1：11前後となることを前提として SiO_2 （8）を Cu_2O スラグに対して2質量%になるように2.22kg添加し、1回目と同条件で2回目の酸化溶錬（9）を行った。一方、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7）は廃棄した。

その結果、 Cu_2O スラグ（11）層の下方に、Cu-PGM合金（10）が沈降した。

Cu_2O スラグ（11）中のPt量は1.663kgであった。Cu-PGM合金（10）中のPt量は4.974kgで、Ptを50%含有していた。これらを用いて算出した当該酸化溶錬（9）におけるPtの分配比は0.03であった。

[0041] 上記得られた Cu_2O スラグ（11）と、フラックスとしてCaOおよび SiO_2 （1）（但し、スラグ組成としてCaO30質量%、 SiO_2 35質量%になるよう調整した。）、被処理部材として Al_2O_3 製自動車触媒（2）を1000kg、抽出剤として追加のCu（3）を準備した。

ここで当該 Cu_2O スラグ（11）には、95.03kgのCuと、2.22kgの SiO_2 とが含有されていたため、フラックスとしてCaOおよび SiO_2 （1）は、それぞれ853kg、993kg、抽出剤としてCu（3）は4.97kgとした。

[0042] これらを電気炉に投入し、還元剤としてコークス（4）は24.2kg用いた以外は、1回目と同条件で3回目の還元溶錬（5）を行った。その結果、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7）層の下方にCu合金（6）の溶融メ

タルが沈降した。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7）中のPt量は0.05279kg、Cu合金（6）中のPt量は6.607kgであった。これらを用いて算出した当該還元溶錬（5）におけるPtの分配比は0.0003であった。

[0043] Cu合金（6）の溶融メタルを酸化炉へ移し、さらにCu合金（6）と、 Cu_2O スラグ（11）の質量比が1：11前後となることを前提として SiO_2 （8）を Cu_2O スラグに対して2質量%になるように2.22kg添加し、1回目と同条件で3回目の酸化溶錬（9）を行った。一方、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7）は廃棄した。

その結果、 Cu_2O スラグ（11）層の下方に、Cu-PGM合金（10）が沈降した。 Cu_2O スラグ（11）中のPt量は1.664kgであった。Cu-PGM合金（10）中のPt量は4.943kgで、Ptを50%含有していた。これらを用いて算出した当該酸化溶錬（9）におけるPtの分配比は0.03であった。

[0044] 以上、3回の還元溶錬（5）および酸化溶錬（9）により、 Al_2O_3 製自動車触媒（2）は3000kg（内、Pt15kg）が処理され、Cu-PGM合金（10）中のPtとして、合計（1回目3.267kg+2回目4.974kg+3回目4.943kg=）13.184kgが得られた。一方、ROSEプロセス内のPtは1.664kgとなった。

[0045] 〈 SiO_2 5質量%の場合〉

次に、PGMを含有する Cu_2O スラグ（11）中における酸化物である SiO_2 （8）含有量について、5質量%に設定した場合の本発明に係るROSEプロセスにおけるPtの分配挙動について図6を参照しながら説明する。

尚、図6は上述の操業条件であって、酸化物である SiO_2 （8）添加量を5質量%に設定したときのマスフローを示す図面である。

[0046] 1回目の還元溶錬（5）に際し、上述した〈 SiO_2 2質量%の場合〉と同様に、フラックスとしてCaOおよび SiO_2 （1）をそれぞれ853kg、995kg（CaO30質量%、 SiO_2 35質量%になるよう調整した。）

、被処理部材として Al_2O_3 製自動車触媒（２）を 1000 kg 、抽出剤として Cu （３）を 100 kg 準備した。還元剤として、コークス（４）を 15.4 kg 準備した。

これらを電気炉に投入し、〈 SiO_2 質量％の場合〉と同様に１回目の還元溶錬（５）を行った。その結果、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ（７）層の下方に Cu 合金（６）の溶融メタルが沈降した。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ（７）中の Pt 量は 0.04030 kg 、 Cu 合金（６）中の Pt 量は 4.9597 kg であった。これらを用いて算出した当該還元溶錬（５）における Pt の分配比は 0.0003 であった。

[0047] Cu 合金（６）の溶融メタルを酸化炉へ移し、さらに Cu 合金（６）と、 Cu_2O スラグ（１１）の質量比が $1:15$ 前後となることを前提として SiO_2 （８）を Cu_2O スラグに対して 5 質量％になるように 5.76 kg 添加し、〈 SiO_2 質量％の場合〉と同様に１回目の酸化溶錬（９）を行った。一方、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ（７）は廃棄した。

その結果、 Cu_2O スラグ（１１）層の下方に、 $\text{Cu}-\text{PGM}$ 合金（１０）が沈降した。 Cu_2O スラグ（１１）中の Pt 量は 1.152 kg であった。 $\text{Cu}-\text{PGM}$ 合金（１０）中の Pt 量は 3.808 kg で、 Pt を 50% 含有していた。これらを用いて算出した当該酸化溶錬（９）における Pt の分配比は 0.02 であった。

[0048] 上記得られた Cu_2O スラグ（１１）と、フラックスとして CaO および SiO_2 （１）、被処理部材として Al_2O_3 製自動車触媒（２）を 1000 kg 、抽出剤として追加の Cu （３）を準備した。

ここで Cu_2O スラグ（１１）には 96.19 kg の Cu と、 5.76 kg の SiO_2 とが含有されていたため、フラックスとして CaO および SiO_2 （１）は、それぞれ 853 kg 、 989 kg 、抽出剤として Cu （３）は 3.81 kg とした。

[0049] これらを電気炉に投入し、還元剤としてコークス（４）を 24.5 kg 用いた以外は１回目と同条件で２回目の還元溶錬（５）を行った。その結果、

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7）層の下方にCu合金（6）の溶融メタルが沈降した。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7）中のPt量は0.04892kg、Cu合金（6）中のPt量は6.101kgであった。これらを用いて算出した当該還元溶錬（5）におけるPtの分配比は0.0003であった。

[0050] Cu合金（6）の溶融メタルを酸化炉へ移し、さらにCu合金（6）と、 Cu_2O スラグ（11）の質量比が1：11前後となることを前提として SiO_2 （8）を Cu_2O スラグに対して5質量%になるように5.69kg添加し、1回目と同条件で2回目の酸化溶錬（9）を行った。一方、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7）は廃棄した。

その結果、 Cu_2O スラグ（11）層の下方に、Ptを50%含有するCu-PGM合金（10）が沈降した。 Cu_2O スラグ（11）中のPt量は1.138kgであった。Cu-PGM合金（10）中のPt量は4.963kgで、Ptを50%含有していた。これらを用いて算出した当該酸化溶錬（9）におけるPtの分配比は0.02であった。

[0051] 上記得られた Cu_2O スラグ（11）と、フラックスとしてCaOおよび SiO_2 （1）、被処理部材として Al_2O_3 製自動車触媒（2）を1000kg、抽出剤として追加のCu（3）を準備した。

ここで当該 Cu_2O スラグ（11）には、95.04kgのCuと、5.69kgの SiO_2 とが含有されていたため、フラックスとしてCaOおよび SiO_2 （1）は、それぞれ853kg、989kg、抽出剤としてCu（3）は4.96kgとした。

[0052] これらを電気炉に投入し、還元剤としてコークス（4）を24.2kg用いた以外は1回目と同条件で3回目の還元溶錬（5）を行った。その結果、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7）層の下方にCu合金（6）の溶融メタルが沈降した。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ（7）中のPt量は0.04885kg、Cu合金（6）中のPt量は6.091kgであった。これらを用いて算出した当該還元溶錬（5）におけるPtの分配比は0.0003

であった。

[0053] Cu合金(6)の溶融メタルを酸化炉へ移し、さらにCu合金(6)と、Cu₂Oスラグ(11)の質量比が1:11前後となることを前提としてSiO₂(8)をCu₂Oスラグに対して5質量%になるように5.69kg添加し、1回目と同条件で3回目の酸化溶錬(9)を行った。一方、CaO-SiO₂-Al₂O₃スラグ(7)は廃棄した。

その結果、Cu₂Oスラグ(11)層の下方に、Cu-PGM合金(10)が沈降した。Cu₂Oスラグ(11)中のPt量は1.138kgであった。Cu-PGM合金(10)中のPt量は4.953kgで、Ptを50%含有していた。これらを用いて算出した当該酸化溶錬(9)におけるPtの分配比は0.02であった。

[0054] 以上、3回の還元溶錬(5)および酸化溶錬(9)により、Al₂O₃製自動車触媒(2)は3000kg(内、Pt15kg)が処理され、Cu-PGM合金(10)中のPtとして、合計(1回目3.808kg+2回目4.963kg+3回目4.953kg=)13.724kgが得られた。一方、ROSEプロセス内のPtは1.138kgとなった。

[0055] 〈SiO₂0質量%の場合〉

次に、酸化物としてSiO₂(8)を添加しなかった場合の、本発明に係るROSEプロセスにおけるPtの分配挙動について図7を参照しながら説明する。

尚、図7は上述の操業条件であって、酸化物であるSiO₂(8)を添加しなかったときのマスフローを示す図面である。

[0056] 1回目の還元溶錬(5)に際し、上述した〈SiO₂2質量%の場合〉と同様に、フラックスとしてCaOおよびSiO₂(1)をそれぞれ853kg、995kg(CaO35質量%、SiO₂30質量%になるよう調整した。)被処理部材としてAl₂O₃製自動車触媒(2)を1000kg、抽出剤としてCu(3)を100kg準備した。還元剤として、コークス(C)を15.7kg準備した。

これらを電気炉に投入し、〈 SiO_2 質量%の場合〉と同様に1回目の還元溶錬(5)を行った。その結果、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ(7)層の下方にCu合金(6)の溶融メタルが沈降した。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ(7)中のPt量は0.04030kg、Cu合金(6)中のPt量は4.9597kgであった。これらを用いて算出した当該還元溶錬(5)におけるPtの分配比は0.0003であった。

[0057] Cu合金(6)の溶融メタルを酸化炉へ移し、酸化物としての SiO_2 (8)を添加せず、〈 SiO_2 質量%の場合〉と同様に1回目の酸化溶錬(9)を行った。一方、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ(7)は廃棄した。

その結果、 Cu_2O スラグ(11)層の下方に、Cu-PGM合金(10)が沈降した。当該酸化溶錬(9)におけるPtの分配比は0.05であることから、 Cu_2O スラグ(11)中のPt量は2.825kg、Cu-PGM合金(10)中のPt量は2.135kgで、Ptを50%含有していた。これらを用いて算出した当該酸化溶錬(9)におけるPtの分配比は0.05であった。

[0058] 上記得られた Cu_2O スラグ(11)と、フラックスとしてCaOおよび SiO_2 (1)、被処理部材として Al_2O_3 製自動車触媒(2)を1000kg、抽出剤として追加のCu(3)を準備した。

ここで Cu_2O スラグ(11)には97.87kgのCuが含有されていたため、フラックスとしてCaOおよび SiO_2 (1)は、それぞれ853kg、995kg、抽出剤としてCu(3)は2.13kgとした。

[0059] これらを電気炉に投入し、還元剤としてコークス(4)を24.9kg用いた以外は1回目と同条件で2回目の還元溶錬(5)を行った。その結果、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ(7)層の下方にCu合金(6)の溶融メタルが沈降した。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ(7)中のPt量は0.06142kg、Cu合金(6)中のPt量は7.769kgであった。これらを用いて算出した当該還元溶錬(5)におけるPtの分配比は0.0003であった。

[0060] Cu合金(6)の溶融メタルを酸化炉へ移し、酸化物としてのSiO₂(8)は添加せず、1回目と同条件で2回目の酸化溶錬(9)を行った。一方、CaO-SiO₂-Al₂O₃スラグ(7)は廃棄した。

その結果、Cu₂Oスラグ(11)層の下方に、Cu-PGM合金(10)が沈降した。Cu₂Oスラグ(11)中のPt量は2.742kgであった。Cu-PGM合金(10)中のPt量は5.027kgで、Ptを50%含有していた。これらを用いて算出した当該酸化溶錬(9)におけるPtの分配比は0.05であった。

[0061] 上記得られたCu₂Oスラグ(11)と、フラックスとしてCaOおよびSiO₂(1)、被処理部材としてAl₂O₃製自動車触媒(2)を1000kg、抽出剤として追加のCu(3)を準備した。

ここで当該Cu₂Oスラグ(11)には、94.97kgのCuが含有されていたため、フラックスとしてCaOおよびSiO₂(1)は、それぞれ853kg、995kg、抽出剤としてCu(3)は5.03kgとした。

[0062] これらを電気炉に投入し、還元剤としてコークス(4)を24.2kg用いた以外は1回目と同条件で3回目の還元溶錬(5)を行った。その結果、CaO-SiO₂-Al₂O₃スラグ(7)層の下方にCu合金(6)の溶融メタルが沈降した。CaO-SiO₂-Al₂O₃スラグ(7)中のPt量は0.06077kg、Cu合金(6)中のPt量は7.679kgであった。これらを用いて算出した当該還元溶錬(5)におけるPtの分配比は0.0003であった。

[0063] Cu合金(6)の溶融メタルを酸化炉へ移し、さらに酸化物としてのSiO₂(8)を添加せず、1回目と同条件で3回目の酸化溶錬(9)を行った。一方、CaO-SiO₂-Al₂O₃スラグ(7)は廃棄した。

その結果、Cu₂Oスラグ(11)層の下方に、Cu-PGM合金(10)が沈降した。Cu₂Oスラグ(11)中のPt量は2.744kgであった。Cu-PGM合金(10)中のPt量は4.935kgで、Ptを50%含有していた。これらを用いて算出した当該酸化溶錬(9)におけるPtの分

配比は0.05であった。

[0064] 以上、3回の還元溶錬（5）および酸化溶錬（9）により、 Al_2O_3 製自動車触媒（2）は3000kg（内、Pt15kg）が処理され、Cu-PGM合金（10）中のPtとして、合計（1回目2.135kg+2回目5.027kg+3回目4.935kg=）12.097kgが得られた。一方、ROSEプロセス内のPtは2.744kgとなった。

[0065] [実施例2]

抽出剤としてのCu（3）を50kgとした以外は、実施例1と同様の操業条件により、被処理部材である Al_2O_3 製自動車触媒（2）を処理した。

[0066] 〈 SiO_2 2質量%の場合〉

Cu合金（6）と、 Cu_2O スラグ（11）の質量比が1：6前後（1～3回目）となることを前提として、PGMを含有する Cu_2O スラグ（11）中における酸化物である SiO_2 （8）を2質量%に設定した場合の本発明に係るROSEプロセスにおけるPtの分配挙動について図8に示した。当該図面の記載方法は、実施例1と同様である。

[0067] 3回の還元溶錬（5）および酸化溶錬（9）により、 Al_2O_3 製自動車触媒（2）は3000kg（内、Pt15kg）が処理され、Cu-PGM合金（10）中のPtとして、合計（1回目4.120kg+2回目4.923kg+3回目4.913kg=）13.956kgが得られた。一方、ROSEプロセス内のPtは0.789kgとなった。

[0068] 〈 SiO_2 5質量%の場合〉

Cu合金（6）と、 Cu_2O スラグ（11）の質量比が1：6前後（1～3回目）となることを前提として、PGMを含有する Cu_2O スラグ（11）中における酸化物である SiO_2 （8）を5質量%に設定した場合の本発明に係るROSEプロセスにおけるPtの分配挙動について図9に示した。当該図面の記載方法は、実施例1と同様である。

[0069] 3回の還元溶錬（5）および酸化溶錬（9）により、 Al_2O_3 製自動車触媒（2）は3000kg（内、Pt15kg）が処理され、Cu-PGM合金

(10) 中のPtとして、合計(1回目4.377kg+2回目4.926kg+3回目4.916kg)=14.219kgが得られた。一方、ROSEプロセス内のPtは0.540kgとなった。

[0070] 〈SiO₂O質量%の場合〉

次に、酸化物としてのSiO₂(8)を添加しない場合の、本発明に係るROSEプロセスにおけるPtの分配挙動について図10に示した。当該図面の記載方法は、実施例1と同様である。

[0071] 3回の還元溶錬(5)および酸化溶錬(9)により、Al₂O₃製自動車触媒(2)は3000kg(内、Pt15kg)が処理され、Cu-PGM合金(10)中のPtとして合計(1回目3.583kg+2回目4.944kg+3回目4.903kg)=13.43kgが得られた。一方、ROSEプロセス内のPtは1.302kgとなった。

[0072] [まとめ]

上記、実施例1、2において図5～10で示した本発明に係るROSEプロセスにおけるPtの分配挙動について、Cu-PGM合金中のPt質量(但し、3回合計)、Cu₂Oスラグ中のPt質量(但し、3回目)、CaO-SiO₂-Al₂O₃スラグ中のPt質量(但し、3回合計)の観点から結果を集計して、表2に示した。

[0073] 表2より、実施例1、2の両者において、酸化溶錬時におけるSiO₂添加によりROSEプロセスを循環するPt量を顕著に削減できることが判明した。一方、3回合計のCu-PGM合金中のPt質量は増加した。他方、ROSEプロセスを循環するPt量の顕著な削減に伴い、CaO-SiO₂-Al₂O₃スラグ中のPt質量も減少した。

以上のことから、ROSEプロセスの酸化溶錬工程において、SiO₂のような酸性酸化物または塩基性酸化物を添加することは、Cu-PGM合金中のPt質量、Cu₂Oスラグ中のPt質量、CaO-SiO₂-Al₂O₃スラグ中のPt質量のいずれの観点においても、生産性の向上をもたらす好ましい結果を得ることが出来た。

[0074] さらに、発明を実施するための形態欄にて説明したPtと、RhおよびPdとの挙動比較より、上述した実施例1、2の効果は、PGMにおいて発現するものと考えられる。同様に「発明を実施する為の形態」欄にて説明した、Cu₂Oスラグ中に添加されるSiO₂と、Na₂O、Na₂CO₃およびNaHCO₃から成る群より選ばれた少なくとも1種のものとの挙動比較より、上述した実施例1、2の効果は、Cu₂Oスラグ中へ当該塩基性酸化物を添加した場合でも発現するものと考えられる。

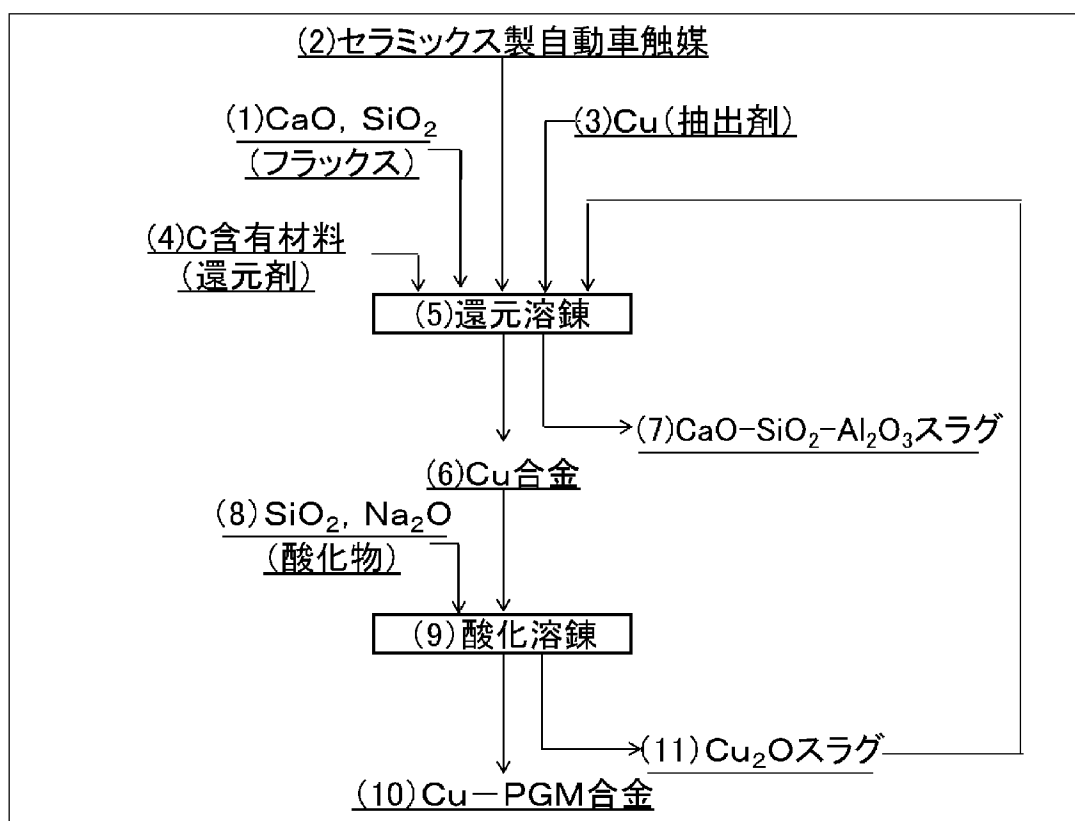
[0075] [表2]

毎回ごとの Cu投入量	毎回ごとの SiO ₂ 添加量	Cu-PGM合金中の Pt重量(3回合計)	CuO ₂ スラグ中の Pt重量(3回目)	CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ スラグ 中のPt重量(3回合計)
(Kg)	(質量%)	(Kg)	(Kg)	(Kg)
100	2	13.184	1.664	0.14686
	5	13.724	1.138	0.13889
	—	12.097	2.744	0.1627
50	2	13.956	0.789	0.25228
	5	14.219	0.54	0.24544
	—	13.43	1.302	0.27012

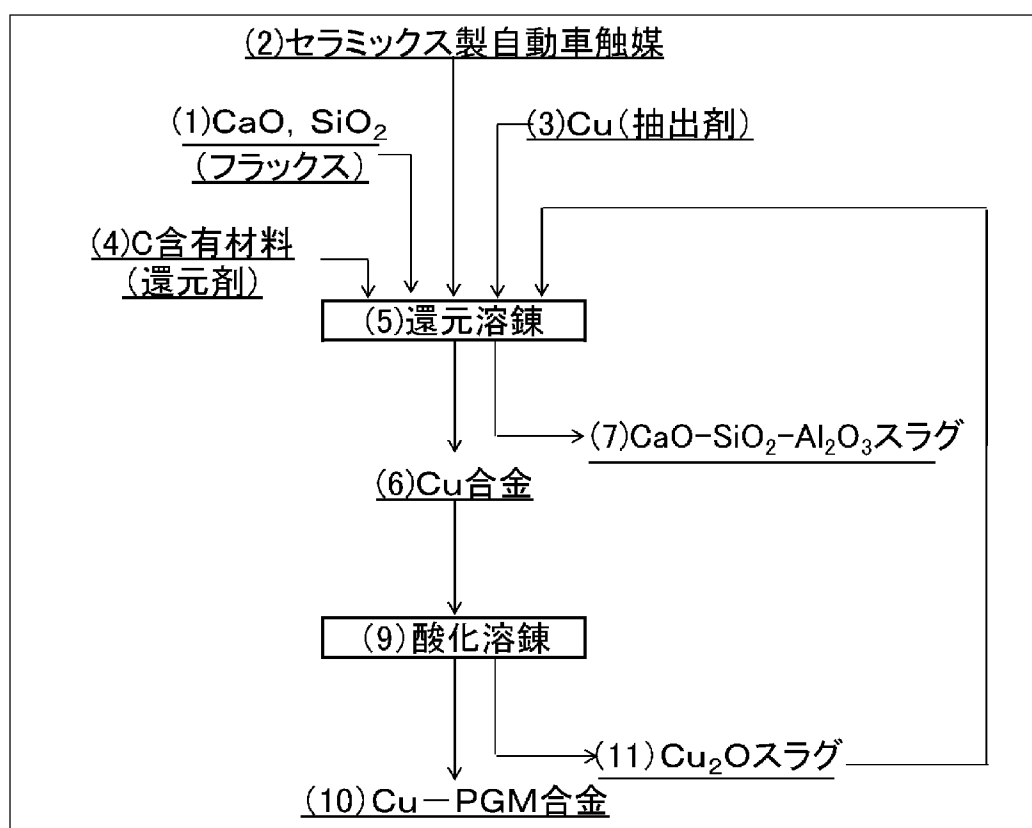
請求の範囲

- [請求項1] PGMを含有する被処理部材と、Cuおよび／またはCu₂Oと、フラックスとを還元溶錬し、溶融スラグと、PGMを含有するCu合金とを生成させる還元溶錬工程と、
- 前記PGMを含有するCu合金を酸化溶錬し、PGMを含有するCu₂Oスラグと、前記PGMを含有するCu合金よりPGM濃度が濃縮したCu合金とを生成させる酸化溶錬工程と、を有するPGMの回収方法であって、
- 前記酸化溶錬工程において、酸性酸化物または塩基性酸化物を添加することを特徴とするPGMの回収方法。
- [請求項2] 前記酸性酸化物としてSiO₂を用いることを特徴とする請求項1に記載のPGMの回収方法。
- [請求項3] 前記SiO₂の添加により、前記PGMを含有するCu₂Oスラグ中におけるSiO₂含有量を0.01質量%以上10.0質量%以下とすることを特徴とする請求項2に記載のPGMの回収方法。
- [請求項4] 前記塩基性酸化物としてNa₂O、Na₂CO₃およびNaHCO₃から成る群より選ばれた少なくとも1種のものを用いることを特徴とする請求項1に記載のPGMの回収方法。
- [請求項5] 前記PGMを含有するCu₂Oスラグ中における前記塩基性酸化物のNa₂O換算含有量を0.01質量%以上20.0質量%以下とすることを特徴とする請求項4に記載のPGMの回収方法。
- [請求項6] 前記酸化溶錬工程で生成したPGMを含有するCu₂Oスラグを、以降の還元溶錬工程へ投入することを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のPGMの回収方法。

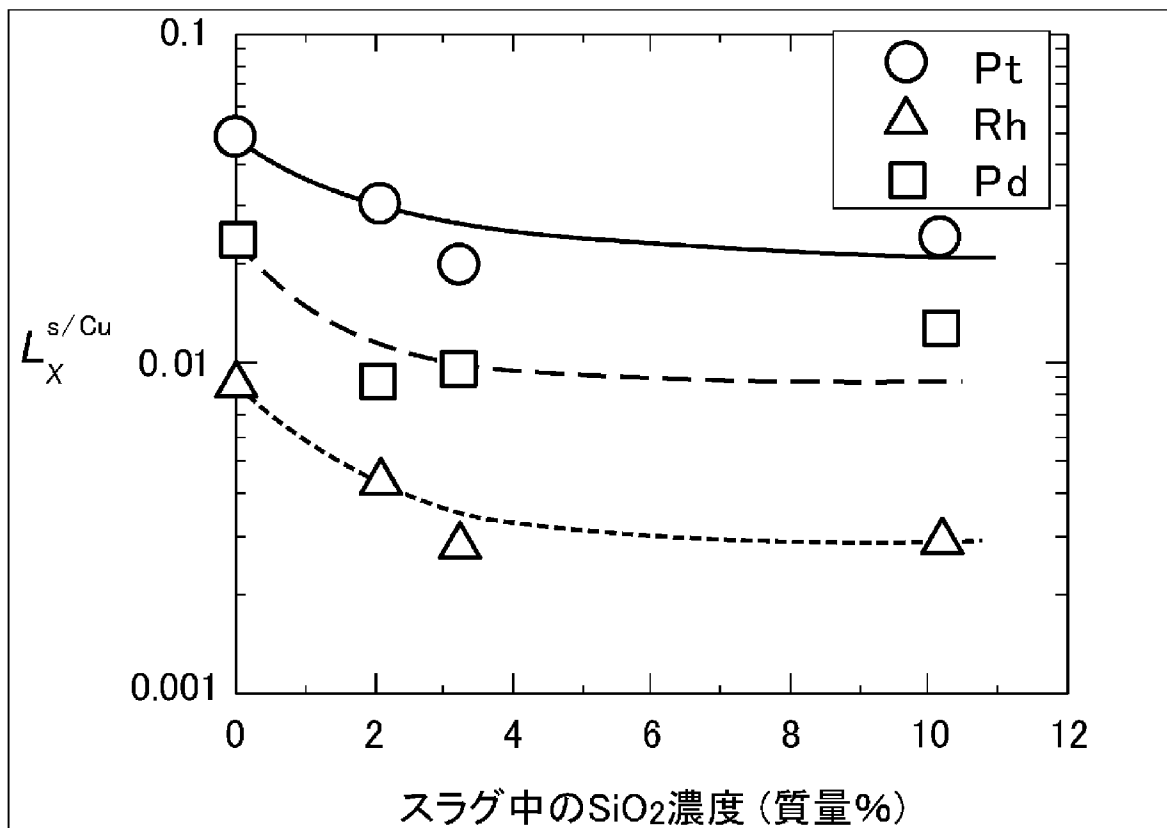
[図1]



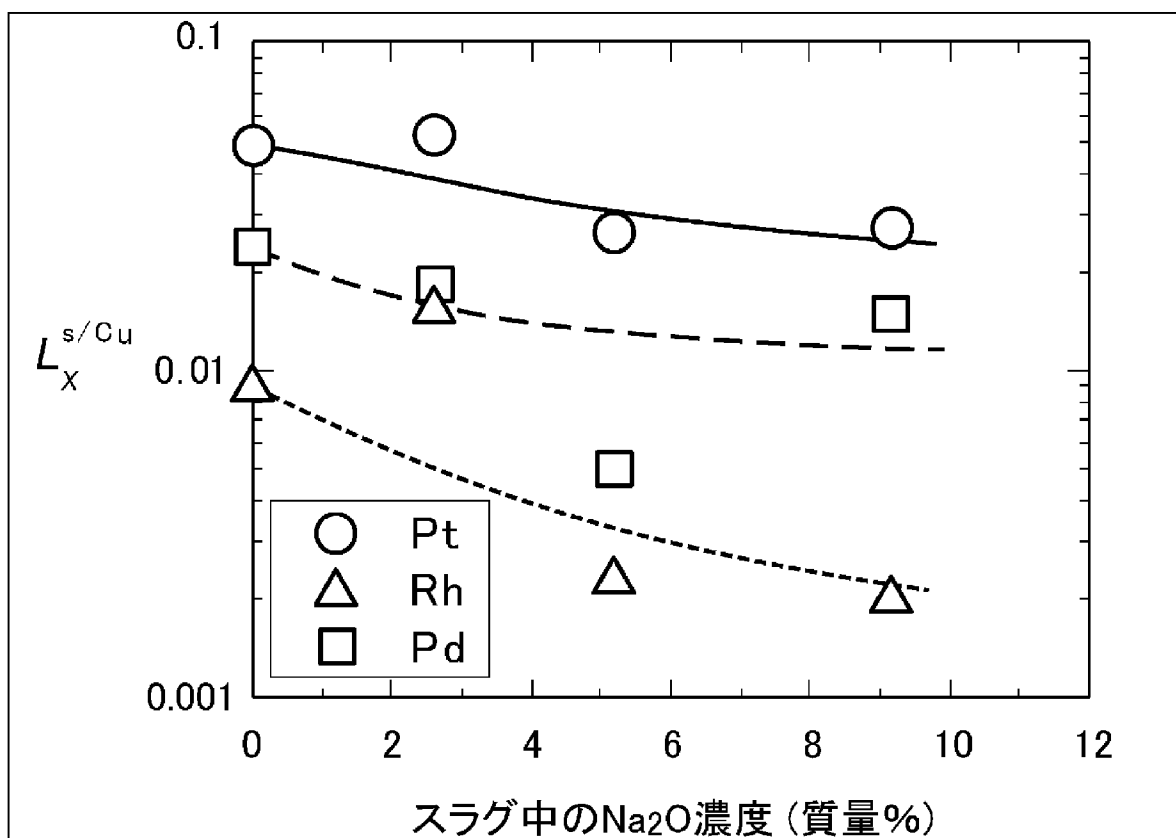
[図2]



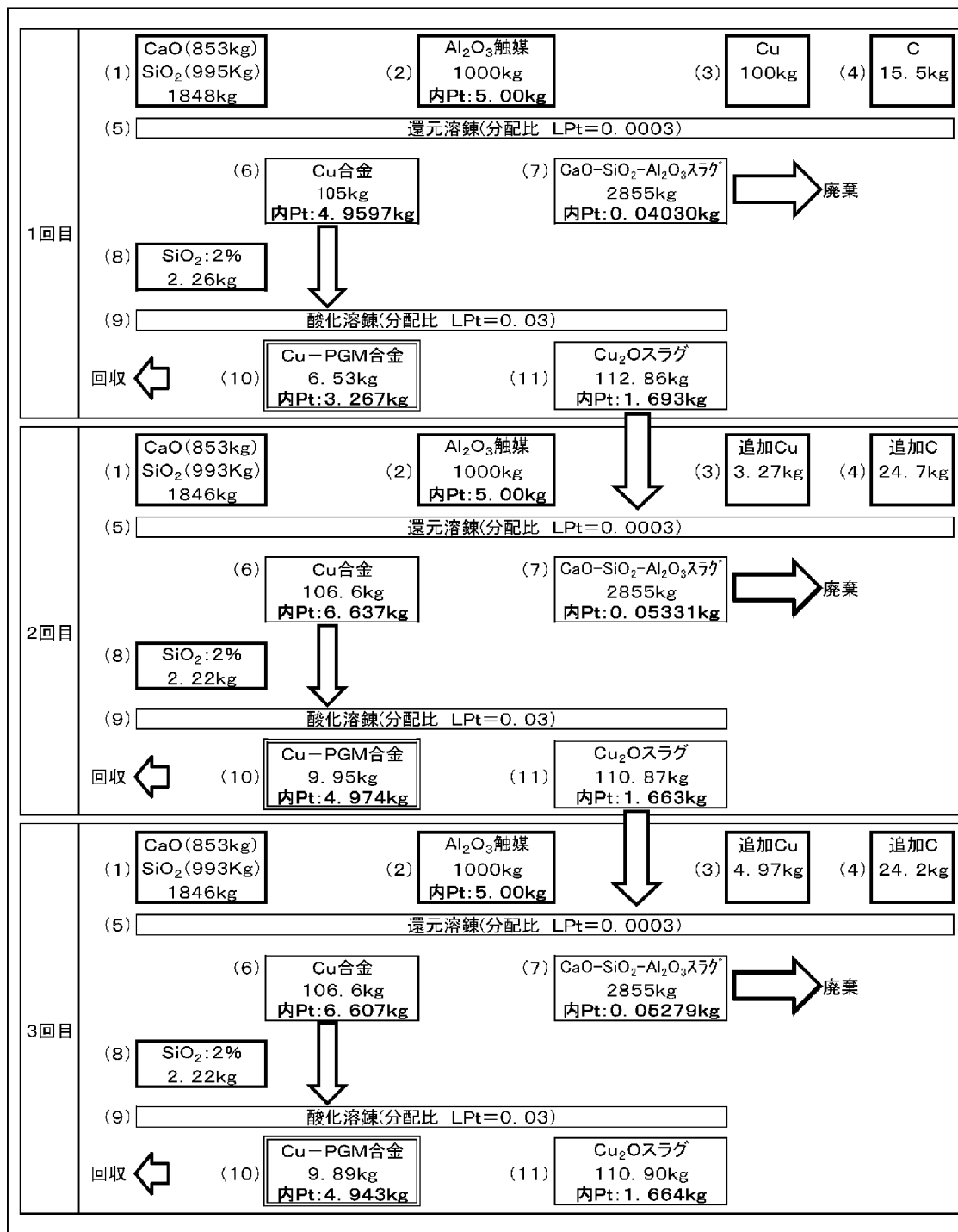
[図3]



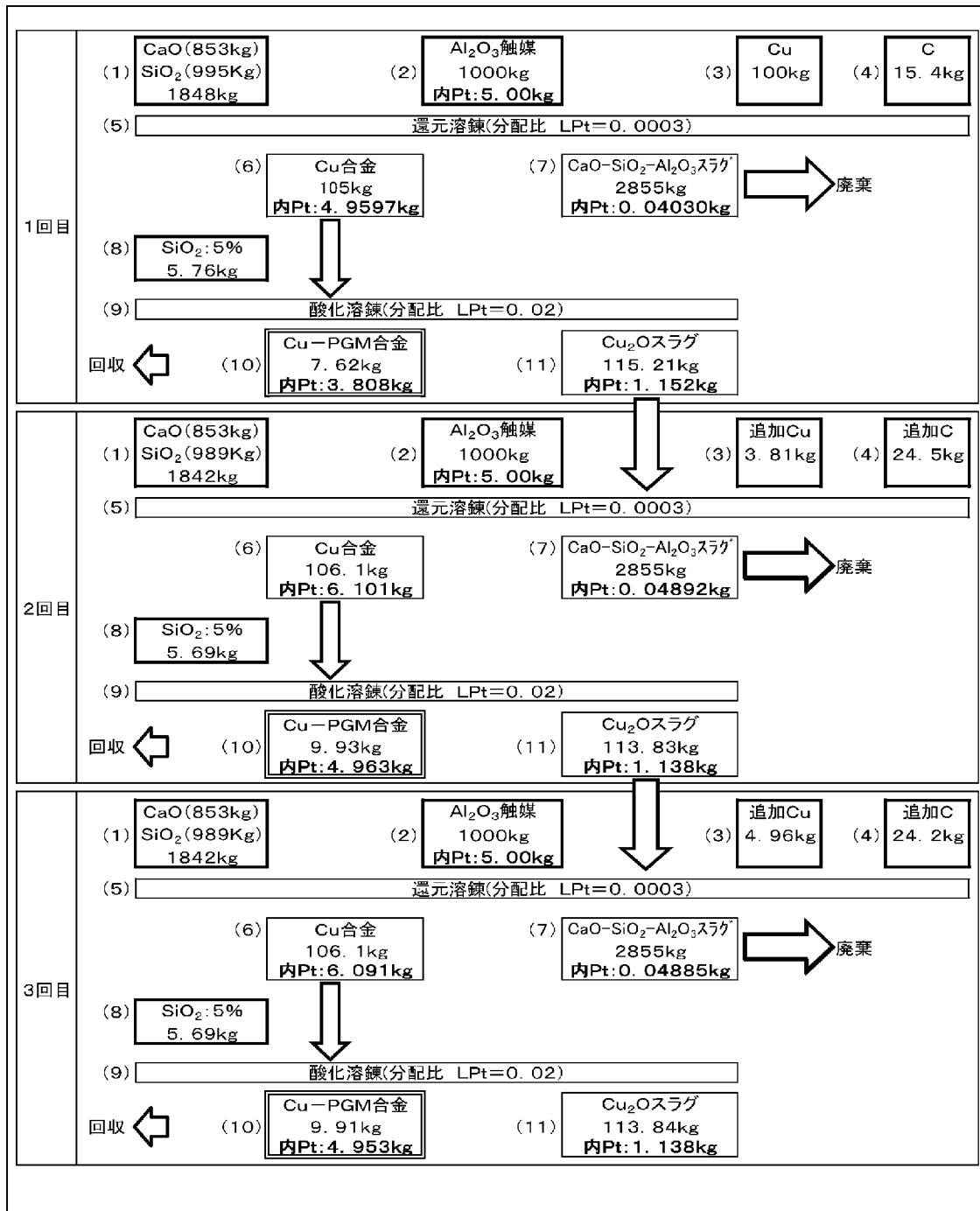
[図4]



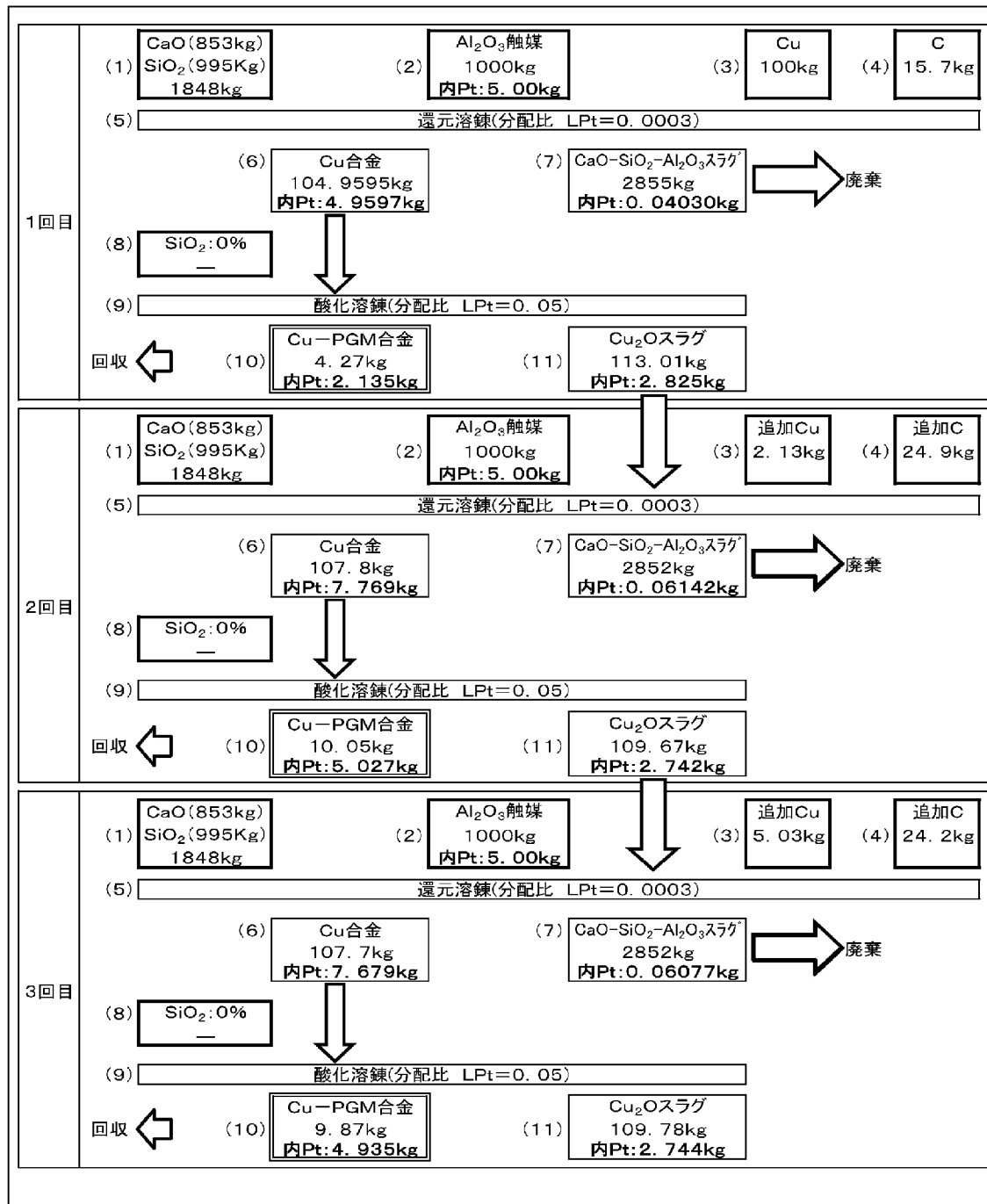
[図5]



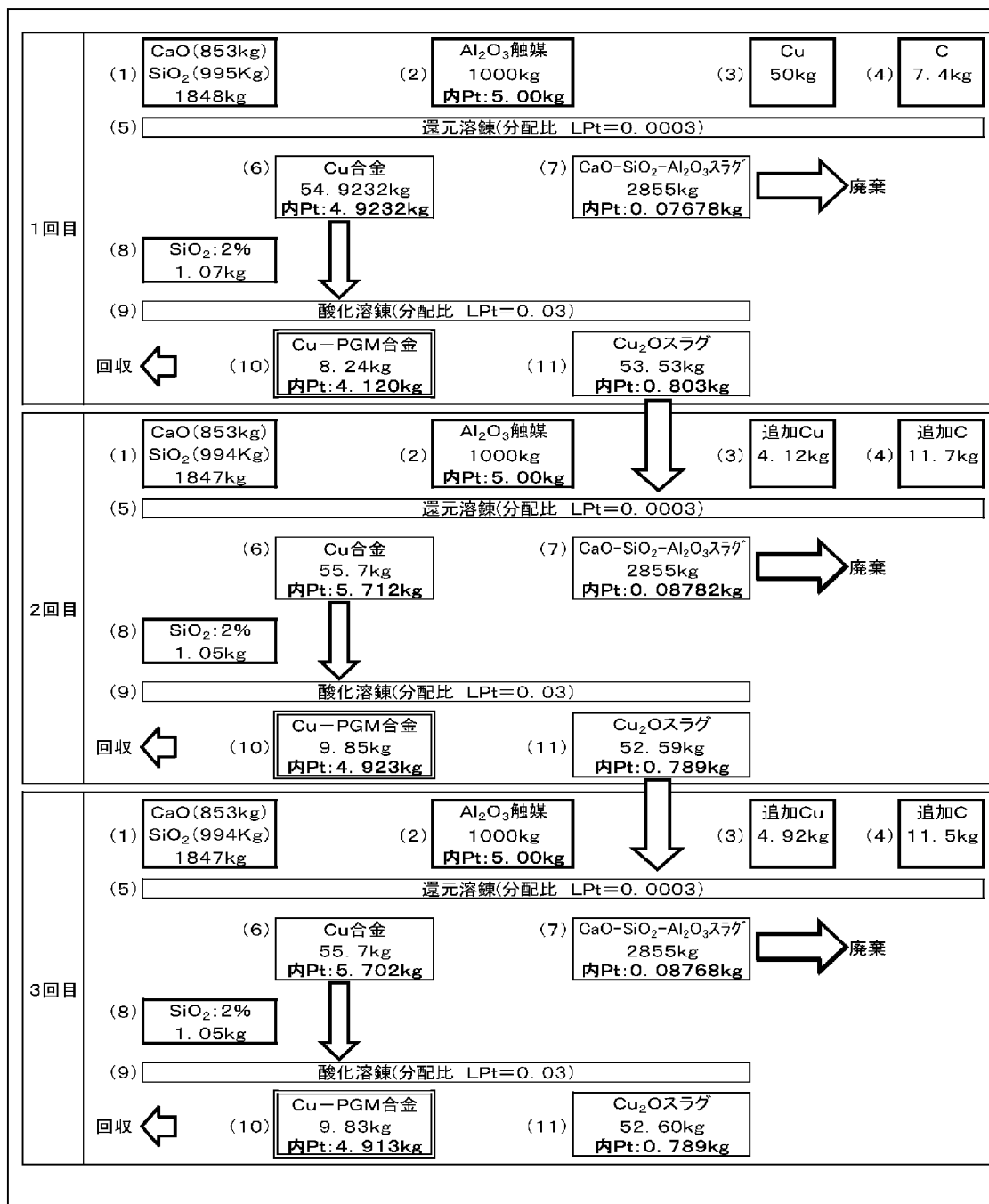
[図6]



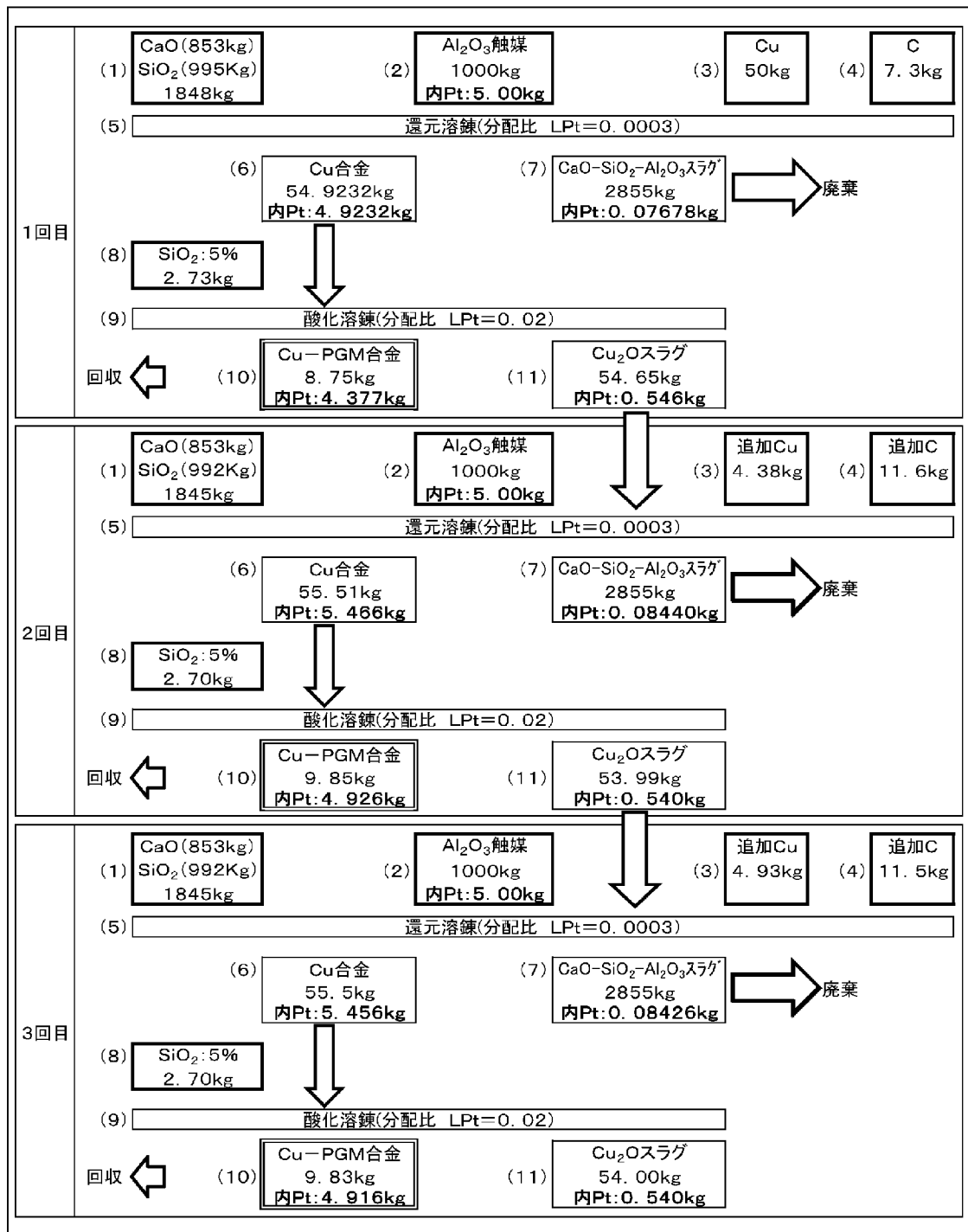
[図7]



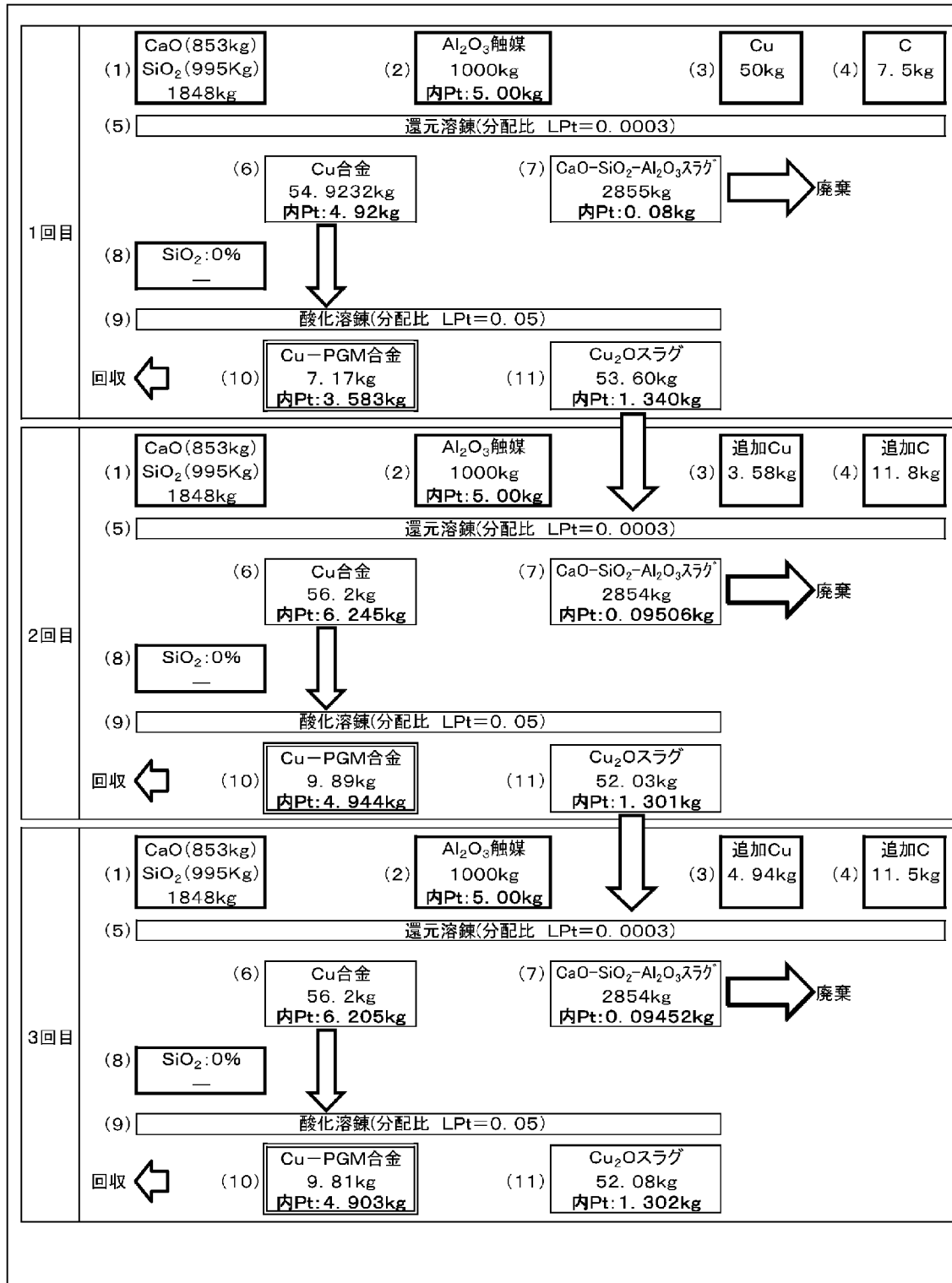
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B11/02(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J38/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i, C22B9/10(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)

C22B1/00-61/00, B01J23/42, B01J38/00, B09B3/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 A	JP 4-317423 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha, Dowa Mining Co., Ltd., Kosaka Smelting & Refining Co., Ltd.), 09 November 1992 (09.11.1992), claims 1 to 4; paragraphs [0005], [0006], [0009] & US 5252305 A & EP 512959 A2 & CA 2065601 A1 & DE 69220617 D	1, 4-6 2, 3
A	JP 2004-270008 A (Dowa Mining Co., Ltd., Nippon PGM Co., Ltd.), 30 September 2004 (30.09.2004), claims 1 to 6; paragraph [0010] (Family: none)	1-6

☒ 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
19 March, 2012 (19.03.12)

Date of mailing of the international search report
27 March, 2012 (27.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050573

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-68071 A (Dowa Mining Co., Ltd., Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha, Kosaka Smelting & Refining Co., Ltd., Nippon PGM Co., Ltd.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims 1 to 8; paragraph [0012] & US 2005/0166707 A1 & US 2011/0001279 A1 & EP 1553193 A1 & WO 2004/013361 A1 & DE 60333111 D & KR 10-2005-0032112 A & CN 1675385 A & CN 101121963 A & AT 471994 T	1-6
A	JP 2003-301225 A (Asahi Pretec Corp.), 24 October 2003 (24.10.2003), claims 1 to 6; paragraphs [0010], [0011], [0025], [0026] (Family: none)	1-6
A	JP 2000-248322 A (Dowa Mining Co., Ltd., Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha, Kosaka Smelting & Refining Co., Ltd.), 12 September 2000 (12.09.2000), claims 1 to 7; paragraph [0024] (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050573

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 and 6 relate to an invention in which an acidic oxide or a basic oxide added in the oxidation smelting process is not specified as a concrete compound.

Claims 2 and 3 relate to an invention in which an acidic oxide or a basic oxide added in the oxidation smelting process is SiO_2 .

Claims 4 and 5 relate to an invention in which an acidic oxide or a basic oxide added in the oxidation smelting process is at least one substance that is selected from the group consisting of Na_2O , Na_2CO_3 and NaHCO_3 .

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22B11/02(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J38/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i,
C22B7/00(2006.01)i, C22B9/10(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. C22B1/00-61/00, B01J23/42, B01J38/00, B09B3/00

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 A	JP 4-317423 A (田中貴金属工業株式会社, 同和鉱業株式会社, 小坂製錬株式会社) 1992. 11. 09, 請求項 1-4, 【0005】, 【0006】, 【0009】 & US 5252305 A & EP 512959 A2 & CA 2065601 A1 & DE 69220617 D	1, 4-6 2, 3
A	JP 2004-270008 A (同和鉱業株式会社, 株式会社日本ピージーエム) 2004. 09. 30, 請求項 1-6, 【0010】 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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 9 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 3 . 2 0 1 2

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)

河口 展明

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

4 K

3 7 7 0

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
A	JP 2004-68071 A (同和鉱業株式会社, 田中貴金属工業株式会社, 小坂製錬株式会社, 株式会社日本ピージーエム) 2004. 03. 04, 請求項 1-8, 【0012】 & US 2005/0166707 A1 & US 2011/0001279 A1 & EP 1553193 A1 & WO 2004/013361 A1 & DE 60333111 D & KR 10-2005-0032112 A & CN 1675385 A & CN 101121963 A & AT 471994 T	1-6
A	JP 2003-301225 A (アサヒプリテック株式会社) 2003. 10. 24, 請求項 1-6, 【0010】, 【0011】, 【0025】, 【0026】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-248322 A (同和鉱業株式会社, 田中貴金属工業株式会社, 小坂製錬株式会社) 2000. 09. 12, 請求項 1-7, 【0024】 (ファミリーなし)	1-6

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1, 6に係る発明は、酸化溶錬工程で添加する酸性酸化物、あるいは塩基性酸化物が、具体的な化合物として特定されていない発明に関するものである。

請求項2, 3に係る発明は、酸化溶錬工程で添加する酸性酸化物、あるいは塩基性酸化物が、 SiO_2 である発明に関するものである。

請求項4, 5に係る発明は、酸化溶錬工程で添加する酸性酸化物、あるいは塩基性酸化物が、 Na_2O 、 Na_2CO_3 および NaHCO_3 からなる群より選ばれた少なくとも1種である発明に関するものである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。