(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4470749号
(P4470749)

(45)発行日　平成22年6月2日(2010.6.2)　(24)登録日　平成22年3月12日(2010.3.12)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| C22B 11/00 | (2006.01) | C22B | 11/00 | 101 |
| C22B 3/04 | (2006.01) | C22B | 3/00 | A |
| C22B 3/44 | (2006.01) | C22B | 3/00 | Q |
| C22B 11/02 | (2006.01) | C22B | 11/02 | |

請求項の数 8　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2005-22758(P2005-22758)
(22)出願日　平成17年1月31日(2005.1.31)
(65)公開番号　特開2005-256164(P2005-256164A)
(43)公開日　平成17年9月22日(2005.9.22)
審査請求日　平成19年3月30日(2007.3.30)
(31)優先権主張番号　特願2004-33083(P2004-33083)
(32)優先日　平成16年2月10日(2004.2.10)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000006264
三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町一丁目３番２号
(74)代理人　100088719
弁理士　千葉　博史
(72)発明者　岡田　智
埼玉県さいたま市大宮区北袋町１丁目２９７番地　三菱マテリアル株式会社総合研究所大宮研究センター内
(72)発明者　宇野　貫博
埼玉県さいたま市大宮区北袋町１丁目２９７番地　三菱マテリアル株式会社総合研究所大宮研究センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ロジウムの回収方法、および金属ロジウムの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ロジウムと共にルテニウムおよびビスマスの一種または二種を含む塩酸性溶液について、亜硝酸塩を添加してロジウムを亜硝酸錯イオンとし、さらにアンモニウム塩またはカリウム塩を添加してロジウムの亜硝酸塩を沈殿させ、該沈殿を分離する第一沈殿工程と、次に上記沈殿を硝酸に溶解し、この硝酸性溶液について第一沈殿工程と同様にしてロジウムの亜硝酸塩を再沈殿させ、該沈殿を分離する第二沈殿工程を有し、上記二段階の沈澱処理によってロジウムの亜硝酸塩を沈殿させることにより、ルテニウムおよびビスマスの一種または二種から分離してロジウムを回収することを特徴とするロジウムの回収方法。
【請求項２】
第二沈殿工程において、第一沈殿工程の一次沈澱を硝酸に溶解して硝酸性溶液にすることによって、ロジウム亜硝酸塩を再沈殿させる際に、一次沈殿に混入したルテニウムおよびビスマスの一種または二種の再沈殿化を防止してルテニウムないしビスマスとの分離性を高める請求項１に記載するロジウムの回収方法。
【請求項３】
第一沈澱工程の塩酸性溶液、および第二沈殿工程の硝酸性溶液のｐＨをおのおの０～２に調整した後に亜硝酸塩を添加し、次いで、ｐＨ２～５の範囲でこれらの溶液にアンモニウム塩またはカリウム塩を添加してロジウムの亜硝酸塩を沈殿させる請求項１～請求項２の何れかに記載するロジウムの回収方法。
【請求項４】

第一沈澱工程において、アンモニウム塩またはカリウム塩としてこれらの硝酸塩または塩化物を用い、第二沈殿工程において、アンモニウム塩またはカリウム塩としてこれらの硝酸塩を用いる請求項１～請求項３の何れかに記載するロジウムの回収方法。
【請求項５】
亜硝酸塩沈澱時の亜硝酸イオン濃度と、アンモニウムイオン濃度またはカリウムイオン濃度が０．５～２mol/Lである請求項１～請求項４の何れかに記載するロジウム回収方法。
【請求項６】
ロジウムを含む塩酸性溶液が、脱銅電解スライムから金、セレンおよびテルルを回収した処理残渣の塩酸浸出液である請求項１～請求項５の何れかに記載するロジウム回収方法。
【請求項７】
請求項１～請求項６の何れかに記載する方法において、第二沈殿工程で回収したロジウムの亜硝酸塩を、乾燥後、非酸化性雰囲気下、８００℃～１２００℃で焼成し、粉末状またはスポンジ状の金属ロジウムを得る金属ロジウムの製造方法。
【請求項８】
請求項１～請求項６の何れかに記載する方法において、第二沈澱工程の硝酸性溶液に硝酸アンモニウムを添加して亜硝酸ロジウムアンモニウムを沈殿させ、この沈澱を回収して乾燥した後に、水素気流中、９００℃前後で焼成し、粉末状またはスポンジ状の金属ロジウムを得る金属ロジウムの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、非鉄金属製錬工程で発生する貴金属含有塩酸性溶液などからロジウム(Ｒｈ)を回収する方法、およびその金属ロジウムの製造方法に関する。本発明の回収方法は、脱銅電解スライムから貴金属を回収するプロセスにおいて、ロジウムと共にルテニウム(Ｒｕ)など他の白金族元素やビスマスを含む塩酸酸性溶液から、ロジウムを効率よく分離して回収する方法として好適である。
【背景技術】
【０００２】
非鉄金属製錬工程において得られる白金族元素を含有する塩酸浸出液などからロジウムを分離回収する方法として、この塩酸浸出液に亜硝酸塩を添加した後に、亜硝酸錯塩の安定性の差を利用してロジウム以外の白金族元素を沈澱分離する方法や、ロジウムをアンモニア塩や難溶性塩化物錯塩として沈澱分離する方法が知られている。また、ロジウムに対して過剰の塩化物イオンを共存させてヒドラジン等を添加し、ロジウムを沈澱分離する方法が知られている（特許文献１）。
【０００３】
また、この塩酸浸出液をアルカリで一次中和して固液分離し、この濾液に蟻酸を加えてロジウムを還元析出させ、濾別した固形分を溶解し、アルカリを加えて二次中和し、生じたビスマス沈澱を分離後、濾液中のロジウムを二次還元してロジウムを析出させる方法が知られている（特許文献２）。さらに、ロジウムとルテニウムを分離する方法として、塩酸浸出液に亜硝酸塩を添加した後に有機抽出剤（ＴＢＰ）を混合してルテニウムを選択的に分離抽出方法が知られている（特許文献３）。
【特許文献１】特開平９－３５６０号公報
【特許文献２】特開平１０－２２６８２８号
【特許文献３】特開平１１－２９３３５５号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
従来の上記処理方法は、ロジウムの回収率が低くかったり、あるいはロジウム以外の白金族元素やビスマスとの分離性が低いなどの問題がある。また、特定の有機抽出剤を用いる方法はコスト高になると云う問題がある。本発明は、従来の処理方法における上記問題を

解決したものであり、白金族元素やビスマスを含有する塩酸性溶液からロジウムを分離し回収する方法であって、ルテニウムやビスマスに対する分離性が良く、効率良くロジウムを回収することができ、不純物の少ない金属ロジウムを得ることができる処理方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明は、以下の構成によって従来の上記問題を解決したロジウムの回収方法および金属ロジウムの製造方法に関する。

〔１〕ロジウムと共にルテニウムおよびビスマスの一種または二種を含む塩酸性溶液について、亜硝酸塩を添加してロジウムを亜硝酸錯イオンとし、さらにアンモニウム塩またはカリウム塩を添加してロジウムの亜硝酸塩を沈殿させ、該沈殿を分離する第一沈殿工程と、次に上記沈殿を硝酸に溶解し、この硝酸性溶液について第一沈殿工程と同様にしてロジウムの亜硝酸塩を再沈殿させ、該沈殿を分離する第二沈殿工程を有し、上記二段階の沈澱処理によってロジウムの亜硝酸塩を沈殿させることにより、ルテニウムおよびビスマスの一種または二種から分離してロジウムを回収することを特徴とするロジウムの回収方法。

〔２〕第二沈殿工程において、第一沈殿工程の一次沈澱を硝酸に溶解して硝酸性溶液にすることによって、ロジウム亜硝酸塩を再沈殿させる際に、一次沈殿に混入したルテニウムおよびビスマスの一種または二種の再沈殿化を防止してルテニウムないしビスマスとの分離性を高める上記[１]に記載するロジウムの回収方法。

〔３〕第一沈澱工程の塩酸性溶液、および第二沈殿工程の硝酸性溶液のｐＨをおのおの０～２に調整した後に亜硝酸塩を添加し、次いで、ｐＨ２～５の範囲でこれらの溶液にアンモニウム塩またはカリウム塩を添加してロジウムの亜硝酸塩を沈殿させる上記[１]～上記[２]の何れかに記載するロジウムの回収方法。

〔４〕第一沈澱工程において、アンモニウム塩またはカリウム塩としてこれらの硝酸塩または塩化物を用い、第二沈殿工程において、アンモニウム塩またはカリウム塩としてこれらの硝酸塩を用いる上記[１]～上記[３]の何れかに記載するロジウムの回収方法。

〔５〕亜硝酸塩沈澱時の亜硝酸イオン濃度と、アンモニウムイオン濃度またはカリウムイオン濃度が０．５～２mol/Lである上記[１]～上記[４]の何れかに記載するロジウム回収方法。

〔６〕ロジウムを含む塩酸性溶液が、脱銅電解スライムから金、セレンおよびテルルを回収した処理残渣の塩酸浸出液である上記[１]～上記[５]の何れかに記載するロジウム回収方法。

〔７〕上記[１]～上記[６]の何れかに記載する方法において、第二沈殿工程で回収したロジウムの亜硝酸塩を、乾燥後、非酸化性雰囲気下、８００℃～１２００℃で焼成し、粉末状またはスポンジ状の金属ロジウムを得る金属ロジウムの製造方法。

〔８〕上記[１]～上記[６]の何れかに記載する方法において、第二沈澱工程の硝酸性溶液に硝酸アンモニウムを添加して亜硝酸ロジウムアンモニウムを沈殿させ、この沈澱を回収して乾燥した後に、水素気流中、９００℃前後で焼成し、粉末状またはスポンジ状の金属ロジウムを得る金属ロジウムの製造方法。

【発明の効果】

【０００６】

本発明の処理方法は、塩酸性溶液にして沈殿化する工程と硝酸性溶液にして沈殿化する工程を有しており、この液性を変えた二段階の処理によって、ロジウムと共にルテニウムなど他の白金族元素やビスマスを含む塩酸酸性溶液からロジウムを効率よく分離して回収することができる。具体的には、ロジウムと共にルテニウムないしビスマスを含む非鉄製錬の残渣等について、これを先ず塩酸性溶液とし、これに亜硝酸塩を添加して亜硝酸錯イオンとし、これからロジウムの亜硝酸塩を選択的に沈殿、さらに第二沈殿工程において、上記沈殿を硝酸に溶解して硝酸性溶液にすることによって、ロジウム亜硝酸塩の再沈殿の際

に、ルテニウムやビスマスの沈殿を防止してその混入を防ぎ、ルテニウムないしビスマスとの分離性を高めて不純物の少ないロジウムを回収することができる。

【０００７】

従って、本発明の処理方法によれば、白金族元素やビスマスを含む塩酸性溶液からロジウムを選択的に回収することができ、ロジウム以外の白金族元素やビスマスに対する分離性に優れるので、これらの残留不純物量が少ない高純度のロジウムを容易に得ることができる。また、本発明の処理方法は高価な有機溶媒を用いる必要がなく、経済的であると共に処理工程も簡単であるので実用性に優れる。

【０００８】

また、本発明の処理方法は、塩酸性溶液を出発原料とするので、非鉄金属製錬において得られる製錬残渣の塩酸浸出液などに容易に適用することができ、有価金属の回収効率を高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００９】

本発明について、図１に示す工程図を参照して具体的に説明する。

図示するように、本発明の方法は、ロジウムを含有する塩酸性溶液に亜硝酸塩を添加してロジウムを亜硝酸錯イオンとし、さらにアンモニウム塩またはカリウム塩を添加してロジウムの亜硝酸塩を沈殿させ、該沈殿を分離する第一沈殿工程と、次に上記沈殿を硝酸に溶解し、この硝酸性溶液について第一沈殿工程と同様にしてロジウムの亜硝酸塩を再沈殿させ、該沈殿を分離する第二沈殿工程とを有し、ロジウムの亜硝酸塩を回収するロジウムの回収方法であり、また好ましくは、回収したロジウムの亜硝酸塩から金属ロジウムを回収する方法である。

【００１０】

本発明において用いるロジウムを含む塩酸性溶液としては、非鉄金属製錬において得られる塩酸浸出液などを用いることができる。具体的には、例えば、銅製錬の脱銅電解スライムの塩酸浸出液には金、白金族元素などの貴金属、およびセレン、テルルなどが含まれている。そこで、この塩酸浸出液に抽出溶媒を添加して金を抽出し、さらに抽出後液を蒸留処理した後に、セレン還元処理およびテルル還元処理を行ってセレンおよびテルルを回収する方法が知られている。本発明はこの処理残渣をさらに塩酸浸出した溶液などを用いることができる。この塩酸浸出液にはロジウムやルテニウムなどの白金族元素やビスマスなどが含まれている。

【００１１】

〔第一沈澱工程〕

ロジウム含有塩酸性溶液に亜硝酸塩を添加して、ロジウムの塩化物錯イオンを亜硝酸錯イオンに転化させる。亜硝酸塩としては亜硝酸ソーダを用いることができる。ロジウム含有塩酸性溶液として上記非鉄製錬残渣等の塩酸浸出液を用いる場合には、この塩酸浸出液は強酸性であるので、これに苛性ソーダ等のアルカリを添加してｐＨを０～２に調整し、次いで亜硝酸塩を添加する。この塩酸性溶液のｐＨが０未満であると、亜硝酸塩を添加したときに亜硝酸イオン($NO^{2-}$)が分解して$NO_X$が発生し、安定にロジウムの亜硝酸錯塩を生成させるのが難しくなる。なお、このｐＨ調整後にさらに亜硝酸塩を添加することによって溶液のｐＨが高くなるので、最初のｐＨ調整の上限は２程度で良い。亜硝酸塩を添加した後の塩酸性溶液のｐＨは２～５が好ましい。このｐＨが５を上回ると、ロジウムの沈澱が生じてロスになる可能性があるので適当ではない。

【００１２】

亜硝酸塩の添加後に、アンモニウム塩またはカリウム塩を添加してロジウムの亜硝酸塩を沈澱させる。このアンモニウム塩としては硝酸アンモニウムまたは塩化アンモニウムを用いることができる。アンモニウム塩を添加することによって、亜硝酸ロジウムアンモニウム$(NH_4)_3Rh(NO_2)_6$が沈澱する。カリウム塩としては塩化カリウムを用いることができる。カリウム塩の添加によって亜硝酸ロジウムカリウム$(K_4)_3Rh(NO_2)_6$が沈澱する。

【００１３】
亜硝酸塩沈澱時の亜硝酸イオン濃度とアンモニウムイオン濃度、またはカリウムイオン濃度は何れも０．５～２mol/Lが好ましい。これらの濃度が０．５mol/Lより低いと、ロジウムの亜硝酸塩が十分に沈澱せず、一方、２mol/Lより高いと経済的に不利である。
【００１４】
第一沈殿工程のロジウム含有塩酸性溶液にロジウムと共にルテニウムやビスマスが含まれていると、ルテニウムおよびビスマスは塩化物錯イオンとなって液中に存在する。これにアンモニウム塩を加えると、ロジウムが亜硝酸ロジウムアンモニウムとして沈殿するのと同時に、僅かながらもルテニウムやビスマスも塩化物錯体のアンモニウム塩を形成して沈殿し、亜硝酸ロジウムアンモニウム沈殿に混入してくる。カリウム塩を加えた場合も同様にロジウムの沈殿にルテニウムやビスマスの沈殿が僅かながら混入する。
【００１５】
そこで、本発明の処理方法は、次の第二沈殿工程において、塩酸を使わずに硝酸を用いて上記沈殿を溶解して硝酸性溶液にすることによって、亜硝酸ロジウムアンモニウムの再度沈殿の際に、不純物であるルテニウムおよびビスマスを沈殿させずに、その混入を防止する。
【００１６】
〔第二沈殿工程〕
濾別したロジウムの亜硝酸塩沈澱を硝酸に溶解させる。なお、塩酸で溶解すると該沈澱に微少量のルテニウムやビスマスが混入していると、これらが塩化物錯体イオンとして液中に存在し、これにアンモニウムイオンやカリウムイオンが添加されるとアンモニウム塩やカリウム塩の沈澱を生じ、これが第二沈澱工程で生じるロジウムの亜硝酸塩沈澱に混入するので、塩酸に代えて硝酸を用い、硝酸性溶液とする。
【００１７】
上記硝酸溶解液（硝酸性溶液）に苛性ソーダ等を添加してｐＨを０～２、好ましくはｐＨを１～２に調整した後に、亜硝酸塩を添加してｐＨ２～５、好ましくはｐＨ３～４に調整し、次いで、アンモニウムまたはカリウムの硝酸塩を添加してロジウムの亜硝酸塩を沈澱させる。第一沈澱工程と同様に、亜硝酸塩沈澱時の亜硝酸イオン濃度とアンモニウムイオン濃度、またはカリウムイオン濃度は何れも０．５～２mol/Lが好ましい。
【００１８】
上記硝酸性溶液にアンモニウム硝酸塩を添加することによって、亜硝酸ロジウムアンモニウム$(NH_4)_3Rh(NO_2)_6$が沈澱する。一方、先に述べたように、この硝酸性溶液にルテニウムやビスマスが微少量混入していると、亜硝酸塩を添加することによって、ルテニウムは亜硝酸錯イオンとなり、ビスマスは陽イオンとして液中に存在し、これらはアンモニウム塩やカリウム塩を添加しても沈殿を生じないので、上記亜硝酸ロジウムアンモニウム沈殿に混入する虞がない。この沈澱を濾別して液中のルテニウムやビスマスと分離し、ロジウムの純度を高めることができる。
【００１９】
アンモニウムまたはカリウムの硝酸塩に代えて、例えば、アンモニウムまたはカリウムの塩化物を添加すると、ルテニウムやビスマスの塩化物錯体沈澱が生じ、ロジウムの亜硝酸塩沈澱に混入するのでロジウムの純度を高めることができない。
【００２０】
〔金属ロジウムの製造〕
第二沈澱工程の後に、上記沈澱を回収して乾燥し、非酸化性雰囲気下、８００℃～１２００℃で焼成する、例えば、水素気流中、９００℃前後で約４時間焼成すると、粉末状またはスポンジ状の金属ロジウムを得ることができる。このロジウムに含まれるルテニウムおよびビスマスの残量は約５０ppm以下であり、純度約９９．９％の高純度金属ロジウムを得ることができる。
【実施例１】
【００２１】

Ｒｈ３００mg/L，Ｒｕ５０mg/L，Ｂｉ５０mg/Lを含むｐＨ０．９の塩酸性溶液５００mlに苛性ソーダを加えてｐＨを１に調整し、亜硝酸ソーダ９０ｇを添加し、８０℃で３０分攪拌し、Ｒｈを塩化物錯イオンから亜硝酸錯イオンに転化した。液の色はピンク色から薄い黄色に変わり、ｐＨを測定すると４．２であつた。冷却後、硝酸アンモニウム５２ｇを添加して亜硝酸ロジウムアンモニウム$(NH_4)_3Rh(NO_2)_6$を沈澱させて濾別した。この沈澱を希釈硝酸(硝酸：水＝１：１)で溶解し、苛性ソーダを加えてｐＨを１に調整した。この硝酸溶解液に再び亜硝酸ソーダ９０ｇを添加し、８０℃で３０分攪拌した。液のｐＨは４．５であった。冷却後、硝酸アンモニウム５２ｇを添加して亜硝酸ロジウムアンモニウムを沈澱させて濾別した。この沈澱を回収し乾燥した後に水素気流中で９００℃で４時間焼成し、Ｒｈメタルを得た。このＲｈメタルに含まれる不純物のＲｕは３０ppm、Ｂｉは５３ppmであった。

【実施例２】

【００２２】

Ｒｈ３００mg/L，Ｒｕ５０mg/L，Ｂｉ５０mg/Lを含むｐＨ０．９の塩酸性溶液５００mlに苛性ソーダを加えてｐＨを１に調整し、亜硝酸ソーダ９０ｇを添加し、８０℃で３０分攪拌し、Ｒｈを塩化物錯イオンから亜硝酸錯イオンに転化した。液の色はピンク色から薄い黄色に変わり、ｐＨを測定すると４．２であつた。冷却後、塩化アンモニウム３５ｇを添加して亜硝酸ロジウムアンモニウム$(NH_4)_3Rh(NO_2)_6$を沈澱させて濾別した。この沈澱を希釈硝酸(硝酸：水＝１：１)で溶解し、苛性ソーダを加えてｐＨを１に調整した。この硝酸溶解液に再び亜硝酸ソーダ９０ｇを添加し、８０℃で３０分攪拌した。液のｐＨは４．５であった。冷却後、硝酸アンモニウム５２ｇを添加して亜硝酸ロジウムアンモニウムを沈澱させて濾別した。この沈澱を回収し乾燥した後に水素気流中で９００℃で４時間焼成し、Ｒｈメタルを得た。このＲｈメタルに含まれる不純物のＲｕは４２ppm、Ｂｉは４８ppmであった。

【比較例】

【００２３】

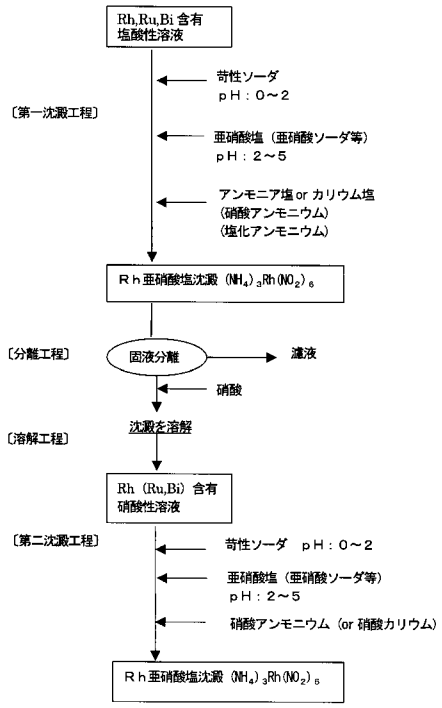
第一沈澱工程で添加するアンモニウム塩として塩化アンモニウム３５ｇを用い、溶解工程で硝酸に代えて希釈塩酸（塩酸：水＝１：１）を用い、第二沈澱工程で添加するアンモニウム塩として塩化アンモニウム３５ｇを用いた他は実施例１と同様にして亜硝酸ロジウムアンモニウム$(NH_4)_3Rh(NO_2)_6$を沈澱させた。この沈澱を濾別回収し、乾燥後、水素気流中で９００℃で４時間焼成しＲｈメタルを得た。このＲｈメタルに含まれる不純物のＲｕは４％、Ｂｉは１．６％であった。

【図面の簡単な説明】

【００２４】

【図１】本発明の回収方法の処理工程図

【図１】


Rh,Ru,Bi 含有
塩酸性溶液
苛性ソーダ
ｐＨ：０～２
〔第一沈澱工程〕
亜硝酸塩（亜硝酸ソーダ等）
ｐＨ：２～５
アンモニア塩 or カリウム塩
（硝酸アンモニウム）
（塩化アンモニウム）
Ｒｈ亜硝酸塩沈澱 $(NH_4)_3Rh(NO_2)_6$
〔分離工程〕
固液分離
濾液
硝酸
〔溶解工程〕
沈澱を溶解
Rh（Ru,Bi）含有
硝酸性溶液
〔第二沈澱工程〕
苛性ソーダ　ｐＨ：０～２
亜硝酸塩（亜硝酸ソーダ等）
ｐＨ：２～５
硝酸アンモニウム（or 硝酸カリウム）
Ｒｈ亜硝酸塩沈澱 $(NH_4)_3Rh(NO_2)_6$

フロントページの続き

(72)発明者　佐藤　一祐
埼玉県さいたま市大宮区北袋町１丁目２９７番地　三菱マテリアル株式会社総合研究所大宮研究センター内

審査官　河口　展明

(56)参考文献　特開昭５１－１４９８２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２８５０３０（ＪＰ，Ａ）

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