

(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2010-77470

(P2010-77470A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 11/02 (2006.01)	C 2 2 B 11/02 Z A B	4 D 0 0 4
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00 B	4 G 1 6 9
C 2 2 B 61/00 (2006.01)	C 2 2 B 61/00	4 K 0 0 1
C 2 2 B 3/44 (2006.01)	C 2 2 B 3/00 P	
B 0 9 B 3/00 (2006.01)	B 0 9 B 3/00 3 O 3 A	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-245295 (P2008-245295)
 (22) 出願日 平成20年9月25日 (2008.9.25)

(71) 出願人 306039131
 DOWA メタルマイン株式会社
 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
 (71) 出願人 599027242
 株式会社日本ピージーエム
 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
 (74) 代理人 100076130
 弁理士 和田 憲治
 (74) 代理人 100129470
 弁理士 小松 高
 (72) 発明者 荻野 正彦
 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

最終頁に続く

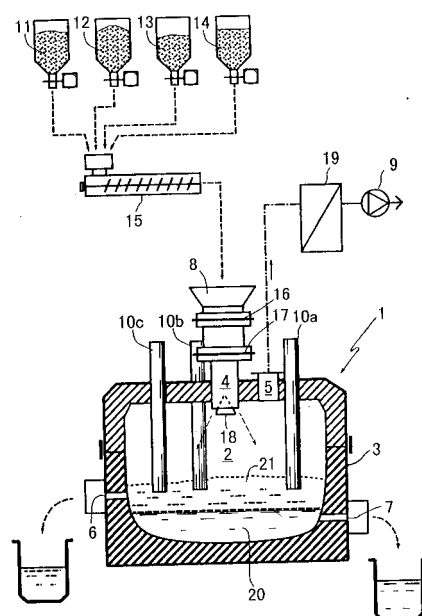
(54) 【発明の名称】 白金族元素とレニウム及び又は砒素を含有する被処理物質の処理法

(57) 【要約】

【課題】被処理物質中に白金族元素、レニウム、砒素が含有されている場合に、白金族元素を溶融メタル側に移行させ濃縮するとともに、これらのレニウム、砒素を効率的に濃縮して分離することを目的とする。

【解決手段】白金族元素、レニウム、砒素を含有する被処理物質と、銅源材料とを、フラックス成分及び還元剤と共に電気炉に装入して溶融し一次スラグ層と一次メタル層に層分離した後、該一次メタルを酸化炉に装入して酸化処理し二次スラグ層と二次メタル層に層分離するとともに、該酸化炉内空間から導いたガスからダストを回収し、これをアルカリ溶液で浸出し固液分離してレニウム及び砒素が浸出された溶液を得た後、該溶液に塩化物を添加し固液分離する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金族元素とレニウムとを含有する被処理物質と、金属銅と酸化銅からなる群から選ばれる少なくとも一種が主体の銅源材料とを、フラックス成分及び還元剤と共に電気炉に装入して溶融し酸化物主体の一次スラグ層と金属銅主体の一次メタル層に層分離した後、該一次メタルを酸化炉に装入して酸化処理し酸化物主体の二次スラグ層と白金族元素が濃縮した金属銅主体の二次メタル層に層分離する工程において、該酸化炉内空間から導いたガスからダストを分離することによって、白金族元素を回収する工程からレニウムを分離する、白金族元素とレニウムとを含有する被処理物質の処理法。

【請求項 2】

白金族元素と砒素とを含有する被処理物質と、金属銅と酸化銅からなる群から選ばれる少なくとも一種が主体の銅源材料とを、フラックス成分及び還元剤と共に電気炉に装入して溶融し酸化物主体の一次スラグ層と金属銅主体の一次メタル層に層分離した後、該一次メタルを酸化炉に装入して酸化処理し酸化物主体の二次スラグ層と白金族元素が濃縮した金属銅主体の二次メタル層に層分離する工程において、該酸化炉内空間から導いたガスからダストを分離することによって、白金族元素を回収する工程から砒素を分離する、白金族元素と砒素とを含有する被処理物質の処理法。

【請求項 3】

白金族元素、レニウム及び砒素を含有する被処理物質と、金属銅と酸化銅からなる群から選ばれる少なくとも一種が主体の銅源材料とを、フラックス成分及び還元剤と共に電気炉に装入して溶融し酸化物主体の一次スラグ層と金属銅主体の一次メタル層に層分離した後、該一次メタルを酸化炉に装入して酸化処理し酸化物主体の二次スラグ層と白金族元素が濃縮した金属銅主体の二次メタル層に層分離する工程において、該酸化炉内空間から導いたガスからダストを分離することによって、白金族元素を回収する工程からレニウム及び砒素を分離する、白金族元素、レニウム及び砒素を含有する被処理物質の処理法。

【請求項 4】

前記の回収されたダストの少なくとも一部を前記電気炉と前記酸化炉のうちの少なくとも一方の炉に装入する、請求項 1～3 のいずれかに記載の処理法。

【請求項 5】

前記二次スラグの少なくとも一部を溶融状態のまま水冷して酸化銅を含有する粒状体を得て、該粒状体を前記銅源材料として使用する、請求項 1～4 のいずれかに記載の処理法。

【請求項 6】

前記の回収されたダストをアルカリ溶液で浸出し、固液分離することによってレニウム及び／又は砒素を濃縮した溶液を得る、請求項 1～5 のいずれかに記載の処理法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、白金族元素とレニウム及び又は砒素を含有する被処理物質、例えば使用済みの石油化学系触媒、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等から上記各元素を濃縮して分離する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、使用済みの自動車排ガス浄化用触媒（排ガスコンバータのセラミック担体触媒やメタル担体触媒など：これらを「自動車用触媒」とよぶ）等から白金族元素等の各含有元素を回収する方法として、王水などの酸に酸化剤を加えた溶液、アルカリ水溶液、アンモニア水溶液などで白金族元素等を抽出する方法、硫酸等を用いて担体を溶かし未溶解の白金族元素等と分離する方法などの湿式処理法がある。

【0003】

さらに、本出願人らによる特開平 4-317423 号公報、特開 2000-24832

10

20

30

40

50

2号公報、特開2005-54201号公報には、自動車用触媒等の白金族元素含有物質を電気炉内で銅源材料（酸化銅および／または金属銅）と共に溶融処理することによって溶融メタル（溶融銅メタル）中に白金族元素を移行させ、このようにして得られた白金族元素を含む溶融メタルをさらに酸化処理して溶融酸化物と白金族元素が一層濃縮した溶融メタルとに層分離する乾式処理法の記載がある。

【特許文献1】特開2006-130387号公報

【特許文献2】特開平6-17160号公報

【特許文献3】特開平4-317423号公報

【特許文献4】特開2000-248322号公報

【特許文献5】特開2005-54201号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、白金族元素とレニウム及び又は砒素を含有する被処理物質の処理については、前記の特許文献1～2などの湿式処理法（すなわち、酸又はアルカリを用いて浸出する方法）によれば、白金族元素等の抽出率が悪かったり、担体を溶かすのに多量の酸を用いたりするなどの欠点があるなど、回収率やコストの点で問題があって実用的な方法ではなかった。

一方、前記の特許文献3～5などの溶融メタル中に白金族元素を移行させる乾式処理法（すなわち、溶融処理法）は、高収率で且つ低コストで白金族元素を回収することができるものであって効率的な有価金属回収法として湿式処理法にはない利点を有している非常に優れた方法であるが、被処理物質中に白金族元素とともにレニウム及び又は砒素が含有されている場合には、これらのレニウム、砒素の分離法が未解決であった。

20

本発明は被処理物質中に白金族元素とともにレニウム及び又は砒素が含有されている場合に、白金族元素を溶融メタル側に移行させ濃縮させるとともに、これらのレニウム、砒素を効率的に濃縮して分離する方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

前記の課題を解決せんとしてなされた本発明は、第1に、白金族元素とレニウムとを含有する被処理物質と、金属銅と酸化銅からなる群から選ばれる少なくとも一種が主体の銅源材料とを、フラックス成分及び還元剤と共に電気炉に装入して溶融し酸化物主体の一次スラグ層と金属銅主体の一次メタル層に層分離した後、該一次メタルを酸化炉に装入して酸化処理し酸化物主体の二次スラグ層と白金族元素が濃縮した金属銅主体の二次メタル層に層分離する工程において、該酸化炉内空間から導いたガスからダストを分離することによって、白金族元素を回収する工程からレニウムを分離する、白金族元素とレニウムとを含有する被処理物質の処理法であり、第2に、白金族元素と砒素とを含有する被処理物質と、金属銅と酸化銅からなる群から選ばれる少なくとも一種が主体の銅源材料とを、フラックス成分及び還元剤と共に電気炉に装入して溶融し酸化物主体の一次スラグ層と金属銅主体の一次メタル層に層分離した後、該一次メタルを酸化炉に装入して酸化処理し酸化物主体の二次スラグ層と白金族元素が濃縮した金属銅主体の二次メタル層に層分離する工程において、該酸化炉内空間から導いたガスからダストを分離することによって、白金族元素を回収する工程から砒素を分離する、白金族元素と砒素とを含有する被処理物質の処理法であり、第3に、白金族元素、レニウム及び砒素を含有する被処理物質と、金属銅と酸化銅からなる群から選ばれる少なくとも一種が主体の銅源材料とを、フラックス成分及び還元剤と共に電気炉に装入して溶融し酸化物主体の一次スラグ層と金属銅主体の一次メタル層に層分離した後、該一次メタルを酸化炉に装入して酸化処理し酸化物主体の二次スラグ層と白金族元素が濃縮した金属銅主体の二次メタル層に層分離する工程において、該酸化炉内空間から導いたガスからダストを分離することによって、白金族元素を回収する工程からレニウム及び砒素を分離する、白金族元素、レニウム及び砒素を含有する被処理物質の処理法である。

30

40

50

なお、本発明における「レニウム」はレニウム元素を意味するものであって、レニウム単体、レニウム合金、レニウム化合物などの場合を含む概念であり、本発明における「砒素」は砒素元素を意味するものであって、砒素単体、砒素化合物などの場合を含む概念である。

【0006】

これらの本発明において、前記の回収されたダストの少なくとも一部を前記電気炉と前記酸化炉のうちの少なくとも一方の炉に繰り返して装入することが好ましく、これによってダスト中のレニウム及び又は砒素を一層高濃度化することができ、レニウム及び又は砒素を一層高濃度に濃縮させて分離することができる。

さらにはこれらの本発明において、前記二次スラグの少なくとも一部を溶融状態のまま水冷して酸化銅を含有する粒状体を得て該粒状体を前記銅源材料として使用することが好ましい、また、前記二次スラグの少なくとも一部を溶融状態のまま還元して金属銅含有材を得て該金属銅含有材を前記銅源材料として使用することが好ましい。これらの態様によれば、銅原材料の少なくとも一部を繰り返し使用することができ且つ廃棄スラグ量を削減することができ、コスト削減を図ることができる。

また、被処理物質から白金族元素を回収する前記の工程から分離され回収されたダストをアルカリ溶液で浸出し、そのスラリーを固液分離することによってレニウム及び／又は砒素を濃縮した溶液を得ることができ、その浸出残渣は白金族元素を含有することから前記電気炉と前記酸化炉のうちの少なくとも一方の炉に繰り返して装入することによって、浸出残渣中の白金族元素を回収して回収率を向上させることが一層好ましい。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、自動車排ガス浄化用触媒などの白金族元素とレニウム及び又は砒素を含有する被処理物質から溶融メタル銅中に白金族元素を濃縮するという乾式処理によって炉操業を合理化しながら白金族元素を高い収率で回収して廃資源から効率的に白金族元素を回収することができ、且つ、被処理物質に白金族元素とともに含有されるレニウム及び又は砒素を効率的に濃縮して分離することができ、レニウムと砒素の両者が含有される場合には両者を分離することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明でいう白金族元素とレニウム及び又は砒素を含有する被処理物質とは、たとえば使用済みの石油化学系触媒、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、リードフレーム等のもとより、それらの製造工程から得られるロットアウト品やスクラップ等も含まれる。このような白金族元素とレニウム及び又は砒素を含有する被処理物質は、通常は金属酸化物やセラミックス等の担体に微量の白金族元素とレニウム及び又は砒素が担持された状態にある。

【0009】

これら白金族元素とレニウム及び又は砒素（これらの元素を白金族元素等と総称することがある。）を含有する被処理物質は、先ず、金属銅と酸化銅からなる群から選ばれる少なくとも一種が主体の銅源材料、フラックスおよび炭素質などの還元剤と共に電気炉（好ましくは、密閉型電気炉）に装入して溶融し、形成される酸化物主体の溶融一次スラグ層の下方に金属銅主体の溶融一次メタル層を沈降させ、下方に沈降した溶融一次メタル層に白金族元素等を濃縮させるものであるが、その際、装入物の溶融から融体排出に至るまで電気炉内の圧力を大気圧より低い圧力に維持し、また、電気炉に装入する銅源材料として粒径が0.1mm以上10mm以下の粒状体を使用するのが好ましい。

以下、本発明で特定するこれらの事項について説明する。

【0010】

図1に本発明法で使用する電気炉の例を示した。図1において、1は密閉型電気炉を示している。この密閉型電気炉1は、外気と実質的に遮断された炉内空間2をもつ炉体3と、この炉体3の上半身部分に設けられた装入物投入口4および排気口5と、この炉体3の

下半身部分に設けられた高さレベルの異なる少なくとも2個の流体排出口6および7と、該装入物投入口4に連結された装入物投入シュート8と、該排気口5に連結された排気装置9と、炉内に装入された装入物を通電加熱するための電極10a、10b、10cとからなる。

【0011】

図例の炉体3は耐火物で内張りされた円形の内壁をもつ炉であり、その天井面のほぼ中央に納入物投入シュート8が配置されており、この装入物投入シュート8を中心とした同心円上に3本の電極10a、10b、10cが互いに等間隔で垂直に天井面から配置されている。換言すれば、垂直な電極10a、10b、10cの配置位置は正三角形の各頂点にあり、この正三角形のほぼ中心に装入物投入シュート8が存在している。

10

【0012】

このように構成された密閉型電気炉1には、白金族元素とレニウム及び又は砒素を含有する粒状の被処理物質11、金属銅と酸化銅からなる群から選ばれる少なくとも一種が主体の銅源材料12、固形還元材（例えば、粉状コークス）13および粉状のフラックス14が混ぜ合わされて装入される。すなわち、これらの装入原料は、それぞれのホーパから計量して切り出され、スクリュコンベア15によって混合搬送されつつ電気炉1の装入物投入シュート8に送り込まれる。装入物投入シュート8には、材料の炉内への投入時に気密が保たれるように、上下二段のシャッター16と17が設けられている。まず、上段シャッター16を開、下段シャッター17を閉にして、シュート8内に装入物を1バッチ分だけ投入し、次いで上段シャッター16を閉、下段シャッター17を開にしてシュート8内に貯溜しているバッチ分を炉内に投入する。このバッチの炉内への投入を終えると上下のシャッター16と17を閉じて次の投入操作に備える。図例の設備では、シュート8の下端（装入物投入口4の下方）に分岐部材18を取付けることによって、シュート8から炉内に落下する装入物が3本の電極10a、10b、10cを結ぶ三角形の各辺の近傍に、より好ましくは各三辺のそれぞれの中点位置近くに着地するようにしてある。これにより、各電極10a、10b、10cを結ぶ最短距離に新たな投入装入物が堆積することになり溶融効率が高まる。

20

【0013】

新たな装入物が投入される炉の操業初期には、炉体3の下半身部分に設けられた高さレベルの異なる少なくとも2個の流体排出口6および7はいずれも閉塞されている。各電極10a、10b、10cに通電することによって炉内に装入された物質は溶融し始めるが、その間、排気装置9の駆動により炉内で発生する排ガスは排気口5から粉塵除去装置19に導かれ、排ガスの処理を終えたうえで系外に排出される。排気装置9の連続した稼働により、外気と実質的に遮断されている炉内空間2は大気圧よりも低い圧力に保持されることになる。

30

【0014】

なお、この粉塵除去装置19は洗浄液を用いない乾式方式、洗浄液で排ガスを洗浄する湿式方式のいずれでもよい。また、乾式方式の場合、稲妻型煙道（Zig-Zag Flue）、集塵室（Dust Chamber）、サイクロン、バグハウス、コットレルなど任意に選定することができる。また、この粉塵除去装置19で回収されたダストは必要に応じて焼結又は製団して前記装入原料とともに密閉型電気炉1に繰り返し装入することができる。

40

【0015】

炉内において装入物が溶融し始めると、被処理物質及び銅源材料中の金属銅は溶融し、酸化銅は還元材（例えば、粉状コークス）によってメタル銅に還元され、溶融した一次メタル銅を形成する。このメタルの融解物は、酸化物の融解物（スラグ）よりも比重が重いのでスラグ中を下降し、炉の下方に沈降してメタル溶湯のプール20を形成する。このメタル溶湯20の上には酸化物の融解物すなわち一次スラグ層21が形成される。

【0016】

金属銅及び酸化銅が還元されて生成したメタル銅の融液がスラグ中を下降する過程で、

50

スラグ中に存在する白金族元素等をそのメタル銅の融液中に取り込む。すなわち溶け込ませる。これによって、メタル溶湯 20 中に白金族元素等が溶け込んだ状態で収集され、白金族元素等の濃度が高くなったメタル溶湯 20 が得られる。他方、白金族元素等がメタル溶湯 20 に溶け込んだ分だけ、スラグ 21 中の白金族元素等の濃度は低下する。したがって、高い方の流体排出口 6 から白金族元素等の濃度が低くなった一次スラグ 21 を、また、低い方の流体排出口 7 から白金族元素濃度等の高い一次メタル溶湯 20 を互いに分別しながら炉外に流出させると、白金族元素濃度等の高いメタル溶湯（金属銅中に白金族元素等が溶け込んだメタル）を採取することができる。

【0017】

この密閉型電気炉 1 内は還元雰囲気にあるため、白金族元素とともに装入されたレニウム及び又は砒素は、その多くが白金族元素とともにメタル溶湯 20 に移行する。すなわち、還元雰囲気の密閉型電気炉 1 に装入された白金族元素、レニウム、砒素のいずれの元素もメタル溶湯 20 に濃縮される。

【0018】

本発明法においては、電気炉に装入する銅源材料として粒径が 0.1 mm 以上 10 mm 以下の粒状体を使用するのが好ましい。銅源材料として粒径が 0.1 mm 以上 10 mm 以下の粒状体を用いると、被処理物質と銅源材料が加熱溶融する段階で、被処理物質中の白金族元素等が溶融メタル中に移行しやすくなることがわかった。とくに銅源材料は粒径が 0.1 mm 以上 10 mm 以下のものが 50 重量%以上存在することが望ましく、その条件が満たされるのであれば、それ以外のものは 10 mm 以上の塊状物であってもよく、場合によっては 0.1 mm 未満の粉体が混入していてもよい。

【0019】

白金族元素等を含有する被処理物質についても、銅源材料との混合性を良好にするために、その少なくとも 50 重量%以上が粒径 10 mm 以下の粒状体であるのが好ましい。被処理物質と銅源材料がともに適切な粒度をもつ粒状体であり、これが炭素質還元材およびフラックスと共に混合された状態で炉内に装入されると、銅源材料中の金属銅が溶融されやすく、また、酸化銅が溶融・還元されやすくなり、生成した溶融メタルの銅がその近傍に存在する被処理物質中の白金族元素等と接触する機会が多くなって、白金族元素等が溶融メタル銅に多く取り込まれるようになる。

【0020】

被処理物質と銅源材料のメルトダウンを促進し且つ生成するスラグの流動性を改善するために、フラックスを装入原料中に同時に添加するのが望ましい。フラックスとしては、シリカ、酸化カルシウム、炭酸カルシウム等を適当な比率で混合したものがよい。フラックス成分の混合比は原料の組成により異なるが加熱溶融後のスラグの組成として、 Al_2O_3 : 20 ~ 40 質量%、 SiO_2 : 25 ~ 35 質量%、 CaO : 20 ~ 30 質量%、 FeO : 1 ~ 30 質量%となるようにフラックス成分を装入原料に配合するのが好ましい。

【0021】

還元剤として好ましくはコークスを配合するが、コークス以外にも還元作用のある有価金属を含有する卑金属や、炭素源としての樹脂系材料、活性炭、 SiC 等も使用することができる。これらの還元剤の中に含有されている有価金属（貴金属類や白金族元素）も本発明によれば同時に回収することができる。

【0022】

本発明の実施にさいしては、密閉型電気炉に被処理物質、銅源材料、フラックスおよび還元剤を混合したものを装入し、炉内圧を大気圧より若干低い圧力に維持しながら 1100℃ ~ 1700℃、さらに好ましくは 1300℃ ~ 1500℃ の温度で加熱溶融し、装入材料中の酸化物を溶融し、装入材料中の酸化銅を銅に還元する。加熱溶融温度が 1100℃ 未満ではスラグの溶融状態が完全でなく粘性も高まって白金族元素等の回収率が低下する恐れがあり、1700℃ を越えるとエネルギーの浪費はもちろん電気炉の炉体の破損を招く要因となる。炉内を減圧下に維持することにより、還元雰囲気が保持され、酸化銅の銅への還元が良好に進行し、白金族元素等のメタル溶湯への吸収効率も高まる。

【0023】

装入物のメルトダウンの状態では、被処理物質の殆どはガラス状の溶融した酸化物層（スラグ層）となる。金属銅は溶融し、酸化銅は還元剤によって還元されて溶融メタル銅となる。スラグ層とメタル層は比重差により自然に2層に分離し、上層に一次スラグ層、下層に一次メタル層を形成する。このとき被処理物質中の白金族元素、レニウム、砒素はいずれも下層の溶融一次メタル層に移行し吸収されるが、前記のように、銅源材料の粒径がそのセトリング時間の短縮および溶融メタル層に吸収される白金族元素等の収率の向上に大きく影響を及ぼし、銅源材料の粒径を0.1mm以上10mm以下とした時にそれらの向上に対して顕著な効果が現れる。

【0024】

その理由は必ずしも明確ではないが次のように考えることができる。被処理物質中の白金族元素等は、その被処理物質がフラックスと共にメルトダウンした時点で適度な粘性を有するスラグ中に分散される。また、同時に添加された金属銅や酸化銅も還元された直後ではスラグ中に溶融メタルとなって分散され、適度な粘性を有するスラグ中に分散浮遊している白金族元素等を吸収しながら、スラグ層中を下降する。発明者らはこの溶融メタル（銅メタル）が白金族元素等を吸収する挙動を「銅のシャワリング効果」と名付けた。初期に投入された銅源材料の粒径が0.1mm未満の粉体であると、スラグ中に分散された溶融メタル銅も微粒であるために下層のメタル層にまで沈降するのに多くの時間がかかり、銅のシャワリング効果が十分に作用しない。一方、初期に投入される銅源材料の径が10mmを越えるような塊状であると、スラグ中に分散している白金族元素等を十分に吸収する前に溶融メタル銅が下層のメタル層にまで沈降してしまっており、この場合にも銅のシャワリング効果が十分に機能しない。また、スラグ中に分散した白金族元素等を、降下する溶融メタル銅が吸収するにはそれなりの表面積および断面積が必要である。すなわち、投入する銅源材料の重量が同じでも表面積および断面積が大きいほど吸収効率が挙がる。このような理由により、初期に投入する銅源材料の粒径が0.1mm以上10mm以下であるときに銅のシャワリング効果が最も効率よく作用することになり、メルトダウンした被処理物質から溶融メタル中への白金族元素等の移行が良好に行われるようになると思われる。

【0025】

本発明者らの経験によれば、銅源材料の50質量%以上、好ましくは80質量%以上がこの範囲の粒径を有していれば、白金族元素等の回収に実質上問題はなく、この粒径のものが50質量%未満の場合には、白金族元素等の回収率を高くするには静置すなわちセトリング時間を長くとる必要があった。ここで、静置すなわちセトリングとは、電気炉に材料投入後に既に融解したスラグを所定温度に維持するためにそのまま通電することを意味する。その間、密閉型電気炉内の圧力は減圧下に維持しておくのが好ましい。

【0026】

この静置後、上層の溶融一次スラグを炉外に排滓する。この際、上層の溶融一次スラグはその一部を炉内に残す状態で大半を炉外に排滓すると炉内温度変化による炉内耐火物への応力を軽減できて好ましい。炉内の下層に存在する白金族元素等を吸収した溶融一次メタル層も炉外にタッピングする。この際も同様に、炉内の下層に存在する白金族元素等を吸収した溶融一次メタル層も、その一部を炉内に残したまま炉外にタッピングすると炉内温度変化による炉内耐火物への応力を軽減できて好ましい。上記の好ましい状態では、炉内には溶融スラグおよび溶融メタルの他部が残存するが、この状態で次ヒートの装入材料を炉内に装入し、炉内耐火物への応力を軽減して再び同じ操作を繰り返すことができる。

【0027】

密閉型電気炉から、溶融一次スラグとは分別して取り出された白金族元素等が濃縮した溶融一次メタルは、これを（好ましくは溶融状態のまま）酸化炉に装入して、さらに白金族元素を溶融メタル中に濃縮する処理を行う。

【0028】

酸化炉ではこの溶融メタルを溶融状態のまま酸化処理し、湯面上に生成した溶融酸化物

(酸化銅)は炉外に排出し、白金族元素がさらに濃縮した溶融メタルを残す。すなわち、湯面上に生成する溶融酸化物層(二次スラグ)には白金族元素は殆ど移行せず、下層の溶融二次メタル層に残存するので、生成した溶融酸化物層を排出する度に、溶融メタル層中の白金族元素濃度は高くなる。この酸化炉での酸化処理は材料温度を $1100^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $1200^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の温度に維持しながら、酸素ガスまたは酸素含有ガスを導入して行うのがよい。 1100°C 未満では溶融酸化物または溶融メタルの凝固が起こって酸化の進行を阻害するようになる。また 1700°C を越すと炉体の破損が生じる。

【0029】

このようにして、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、白金族元素が濃縮した溶融二次メタル層は、白金族元素の含有量を $10\sim 75$ 質量%にまで高めることができる。これを酸化炉から取り出したあと、次工程の白金族元素回収精製に送り、金属銅と白金族元素を分離精製する。

【0030】

他方、酸化炉から排出された溶融酸化物層(酸化銅が主体の酸化物)は、電気炉に装入する銅源材料として再利用することができる。そのさい、酸化炉から溶融状態で排出された酸化物層を水中に投入することにより、すなわち水砕化することによって、粒径が 0.1mm 以上 10mm 以下の粒状体が 50 質量%以上好ましくは 80 質量%以上含有した銅源材料とすることができる。得られた水砕品は、乾燥後、さらに篩等によって整粒化し、本発明の処理に適した粒度の銅源材料とすることができる。また、この酸化炉から溶融状態で排出された酸化物層は還元して金属銅として銅源材料とすることもできる。酸化炉から排出された溶融酸化物層(酸化銅が主体の酸化物)は、少量の白金族元素が不可避免的に同伴するが、銅源材料として再利用することによって、この同伴する少量の白金族元素もやがて溶融メタル層中に移行するので白金族元素の回収率がさらに高まることになる。

【0031】

またこの酸化炉においては酸素ガスまたは酸素含有ガスを導入した酸化雰囲気であるため、酸化炉に白金族元素とともに装入された溶融メタル中のレニウム及び又は砒素はその多くがダストとなり、酸化炉内で発生するこのダストを含有する排ガスは酸化炉内空間から排気口を経由してダスト回収装置に導かれて、ダストが回収される。すなわち、酸化雰囲気の酸化炉に装入された溶融メタル中のレニウム、砒素のいずれの元素もダストとなって二次メタル溶体から分離される。

【0032】

この酸化炉排ガスからのダスト回収装置は、酸化炉装入物が一次溶体メタルであることから排ガス中には水分が殆んど含有されないため、洗浄液を用いずに酸化炉排ガスからダストを回収する乾式ダスト回収装置でも、洗浄液を用いて酸化炉排ガスを洗浄して排ガス中のダストを洗浄液中に回収する湿式ダスト回収装置のいずれの装置でも採用することができる。ここで、酸化炉排ガス中には水分が殆んど含有されないため、乾式方式においては、稲妻型煙道(Zig-Zag Flue)、集塵室(Dust Chamber)、サイクロンなどを採用した場合には排ガス通路に湿ったダストが付着して通路が狭くなって排気ファンに負荷がかかったりダスト回収が不安定になる不都合は発生せず、また、バグハウスを採用した場合にはバグフィルターが湿ったダストで目詰まりを起こして排気ファンに負荷がかかったりダスト回収が不安定になる不都合は発生せず、さらに、コットレルを採用した場合には、排ガス中の水分の変動や、集塵電極にダストが付着することなどによって電場が不安定化してダスト回収が不安定になる不都合も発生しないという利点があり、さらに、乾式方式で回収されたダストは回収装置内の下方等のダスト保管部で一時的に保管することができる。

【0033】

引続いて、酸化炉のダスト回収装置で回収されたダストの浸出処理を行う。乾式方式でダストを回収した場合はダスト回収部またはダスト保管部から抜き出してアルカリ溶液でダストを浸出する。この浸出処理によって、ダスト中にレニウムが含有される場合はその

レニウムが、ダスト中に砒素が含有される場合はその砒素が、ダスト中にレニウムと砒素が含有される場合はそのレニウムと砒素が共に浸出される。

ここでアルカリ溶液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムなどを用いることができる。

【0034】

なお、前記の酸化炉排ガスからのダスト回収装置としてアルカリ溶液を洗浄液として酸化炉排ガスを洗浄して排ガス中のダストを洗浄液中に回収する湿式ダスト回収装置を採用した場合には、ダスト回収とアルカリ溶液浸出処理を同時に行うことができる。

【0035】

なお、前記の浸出処理は回収したダストの全量を処理してもよい。また、回収したダストの一部を前記電気炉と前記酸化炉のうちの少なくとも一方の炉に装入して系内で繰り返し、残部を浸出処理するようにすれば、ダストのレニウム、砒素が濃縮してレニウム、砒素を高濃度に浸出させることができる。

【0036】

次いで、ダスト浸出処理後の前記スラリーを固液分離してレニウム、砒素が溶解した溶液と浸出残渣とに分別する。浸出残渣は少量のレニウム、砒素と酸化炉から飛散した銅、白金族元素を含有するため、前記電気炉と前記酸化炉のうちの少なくとも一方の炉に装入し系内に繰り返す。

【0037】

当初の被処理物質が白金族元素と砒素を含有する場合には上記の浸出後のスラリーを固液分離して得られた砒素溶液を公知の排水処理工程で脱砒素処理することができる。

また、当初の被処理物質が白金族元素とレニウムを含有する場合には上記の浸出後のスラリーを固液分離して得られたレニウム溶液に塩化物を添加することによってレニウムをレニウム塩化物沈殿として回収することができる。

さらに、当初の被処理物質が白金族元素、レニウム及び砒素を含有する場合には上記の浸出後のスラリーを固液分離して得られたレニウム及び砒素が溶解した溶液に塩化物を添加することによってレニウムをレニウム塩化物沈殿として分離して回収し、一方、砒素溶液は公知の排水処理工程で脱砒素処理することができる。

上記の添加用の塩化物としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウムなどを用いることができる。

【実施例】

【0038】

〔実施例1〕

Ptを900ppm、Reを40ppm含有し、不純物である砒素を100ppm含有した被処理物質1500kgに対して、銅源材料（金属銅）700kgを混合し、さらに、フラックス成分としてCaO1000kg、Fe₂O₃200kgおよびSiO₂800kg、そして還元剤としてコークス60kgを混合した。

この混合物を電気炉に投入し、1350℃に加熱し溶融状態で4時間保持したのち、上層に生成したガラス状の氧化物である一次スラグを電気炉の側面より流出させ、次いで下層の金属銅である一次メタル500kgを電気炉の下部より抜き出して加熱された酸化炉に導いた。この金属銅を分析したところPt：1890ppm、Re：82ppm、As205ppmであった。酸化炉において上記の金属銅（一次メタル）に酸素40%とした酸素富化空気をランスで融解している湯の表面下約50mmの位置に吹きつけ、金属銅の一部を酸化し、酸化銅450kgを得た。この間、酸化炉の上部から集塵し、バッグフィルターに1.05kgの酸化炉ダストを回収した。

このダストを分析したところ、Pt：520ppm、Re：26000ppm、As：65000ppmであった。

次いで該ダストを25%NaOH溶液4リットル（Lと表す。）に浸出させたところ、Reの浸出率が96.4%、Asの浸出率は75.6%、Ptは浸出せず残渣に残った。

この浸出残渣を水洗し、100℃で乾燥して質量を測定したところ0.6kgで、Pt

10

20

30

40

50

：910ppm、Re：1630ppm、As：27800ppmであった。該浸出残渣はPtを回収するために、他の被処理物質とともに電気炉に投入した。

一方、NaOH浸出後液4LにはRe：6.6g/L、As：12.9g/L含まれ、これに室温20℃で塩化カリウム600gを攪拌しながら、添加して沈殿物を得た。この沈殿物を水洗して100℃で乾燥したところ、質量は0.12kg、Re：20.5質量%、As：2.2質量%のRe濃縮物を得た。該Re濃縮物はRe回収対象とし、濾液についてはAsの排水処理工程へ送った。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】本発明で使用する電気炉の例を示す略断面図である。

【符号の説明】

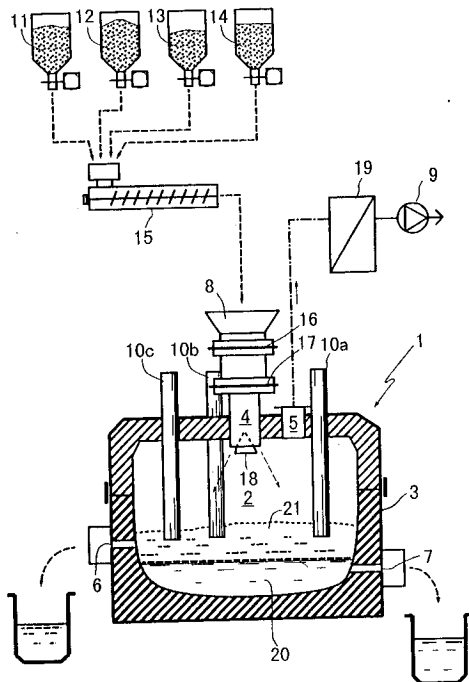
【0040】

- 1 密閉型電気炉
- 2 炉内空間
- 3 炉体
- 4 装入物投入口
- 5 排気口
- 6 高い方の流体（一次スラグ）排出口
- 7 低い方の流体（一次メタル）排出口
- 8 装入物投入シュート
- 9 排気装置
- 10 電極

10

20

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 38/00 (2006.01)	B 0 9 B 3/00 3 0 3 B	
B 0 1 J 23/96 (2006.01)	B 0 9 B 3/00 3 0 4 J	
B 0 1 J 23/656 (2006.01)	B 0 9 B 3/00 3 0 4 L	
	B 0 1 J 38/00 3 0 1 Z	
	B 0 1 J 23/96 A	
	B 0 1 J 23/64 1 0 4	

(72)発明者 松本 武

東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 株式会社日本ピージーエム内

F ターム (参考) 4D004 AA24 AA47 AC05 BA05 CA13 CA29 CA32 CA37 CB04 CB31
 CB45 CC11 CC12
 4G169 AA10 BC64A BC64B BC75A BC75B CA03 GA01
 4K001 AA41 AA42 BA14 BA22 CA08 DA05 DB08 DB22 GA16 GB03
 HA01 JA01 KA02 KA05 KA06