

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-508566
(P2013-508566A)

(43) 公表日 平成25年3月7日(2013.3.7)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 2 2 B 11/00 (2006.01) C 2 2 B 11/00 1 0 1 4 K 0 0 1
C 2 2 B 3/44 (2006.01) C 2 2 B 3/00 P

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2012-537247 (P2012-537247)
 (86) (22) 出願日 平成23年5月2日 (2011.5.2)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年4月26日 (2012.4.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/034849
 (87) 国際公開番号 W02012/012011
 (87) 国際公開日 平成24年1月26日 (2012.1.26)
 (31) 優先権主張番号 12/842, 925
 (32) 優先日 平成22年7月23日 (2010.7.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

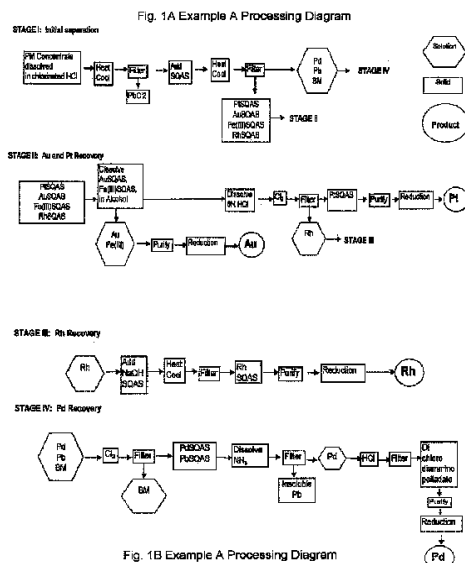
(71) 出願人 512110639
 メタルス リカバリー テクノロジー インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 92806 カリフォルニア、アナハイム、イースト ミラロマ アベニュー 3305、スイート 174
 (74) 代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100112243
 弁理士 下村 克彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 貴金属の回収法

(57) 【要約】

固形物からの金属（以下、PM）の回収法は、PM及び卑金属を酸に溶解することを含む。置換第4級アンモニウム塩（以下、SQAS）を使用してPMを沈殿させる。PMは酸化又は還元することができる。置換第4級アンモニウム塩は、一般に、 $H_{0-3}R_{4-1}NX$ （式中、H = 水素、R = 有機基、N = 窒素、及びX = ハロゲン化物）と表され、実施例においては塩化テトラメチルアンモニウムが用いられる。Au-SQASが溶媒で洗浄することにより分離される。Rh-SQASを酸に溶解し、酸化して塩を沈殿させ、分離する。SQASを濾液に添加し、加熱及び冷却してRh-SQASを沈殿させ、それを分離する。Rh-SQASは、最終生成物を形成する前に精製する。他の金属は、金属の最初の酸性溶液を沸騰させて金属塩を沈殿させ、冷却及び分離することにより分離する。その濾液を酸化する。Pd-SQASは溶解及び分離する。スラリーは溶解及び分離により分離する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金 [Pt]、パラジウム [Pd]、ロジウム [Rh]、ルテニウム [Ru]、イリジウム [Ir]) 及び金 [Au] からなる群から選択される金属 (PM) の回収のための湿式冶金法であって；

置換第 4 級アンモニウム塩 (S Q A S) を使用して少なくとも 1 種の前記 PM を沈殿させることにより酸性ハロゲン化物水溶液中で卑金属から前記少なくとも 1 種の PM を分離することを特徴とする、上記湿式冶金法。

【請求項 2】

分離が、前記 S Q A S の使用前に前記酸性ハロゲン化物水溶液を加熱すること及び前記 S Q A S の存在下で前記溶液を酸化することを含む請求項 1 に記載の方法であって；

不溶性 Au - S Q A S、Pt - S Q A S、Pd - S Q A S、Ir - S Q A S 及び Fe (I I I) - S Q A S の少なくとも 1 つから BM 並びに可溶性 Rh、及び Ru の少なくとも一方を濾過することを含む、前記溶液から前記沈殿物を取り除くこと、
をさらに含む上記方法。

10

【請求項 3】

分離が、置換第 4 級アンモニウム塩 (S Q A S) を添加すること、前記 S Q A S の添加後に前記酸性水溶液中で多様な酸化状態を有する全ての金属をそれぞれの最も高い酸化状態まで酸化すること、並びに少なくとも 1 種の PM 及び S Q A S を含有する前記溶液を加熱して前記溶液から前記少なくとも 1 種の PM を沈殿させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 4】

分離が、置換第 4 級アンモニウム塩 (S Q A S) を添加すること、並びに前記少なくとも 1 種の PM 及び S Q A S を含有する前記溶液を加熱して前記溶液から前記少なくとも 1 種の PM を沈殿させることを含み、前記少なくとも 1 種の PM が Au を含む請求項 1 に記載の方法であって；

前記沈殿物から Au を取り除くために十分な有機溶媒で前記沈殿物を洗浄すること、
をさらに含む上記方法。

【請求項 5】

分離が、置換第 4 級アンモニウム塩 (S Q A S) を添加すること並びに前記少なくとも 1 種の PM 及び S Q A S を含有する前記溶液を加熱して前記溶液から前記少なくとも 1 種の PM を沈殿させることを含み、前記少なくとも 1 種の PM が Rh を含む請求項 1 に記載の方法であって；

30

前記溶液から前記沈殿物を取り除くこと；

前記取り除かれた沈殿物を酸性水溶液で溶解すること；

前記酸性水溶液を酸化することにより、前記取り除かれ溶解された沈殿物から多様な酸化状態を有する溶解 PM を沈殿させること；

前記沈殿した溶解 PM から Rh 溶液を分離すること、

をさらに含む上記方法。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 種の PM が Pd を含み、前記少なくとも 1 種の PM を分離することが Pd を Pd - S Q A S として沈殿させることを含む請求項 1 に記載の方法であって；

40

前記 Pd - S Q A S 沈殿物を水又は酸に添加すること；

前記水又は酸を沸騰させて沈殿した Pd - S Q A S を可溶化すること；

任意の残りの沈殿物を取り除くこと、

をさらに含む上記方法。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種の PM が Pt 及び Ir をさらに含み、前記少なくとも 1 種の PM を分離することが、Pt 及び Ir をそれぞれ Pt - S Q A S 及び Ir - S Q A S として沈殿させることを含む請求項 6 に記載の方法であって；

50

残る Pt - S Q A S 及び Ir - S Q A S 沈殿物を水中でスラリー化すること；
 NaNO₂ を添加すること；
 Pt - S Q A S 沈殿物を取り除くこと；
 Ir - S Q A S を塩酸で沈殿させること、
 をさらに含む上記方法。

【請求項 8】

分離が、置換第 4 級アンモニウム塩 (S Q A S) を添加すること、並びに前記少なくとも 1 種の P M 及び S Q A S を含有する前記溶液を加熱して前記溶液から前記少なくとも 1 種の P M を沈殿させることを含み、前記 B M が鉛 [P b] を含み、前記溶液が塩素を含む請求項 1 に記載の方法であって：

10

各金属の最初の酸性水溶液を沸騰させて P b C l₂ を沈殿させること；
 前記 S Q A S の添加前に前記 P b C l₂ 沈殿物を取り除くこと、
 前記少なくとも 1 種の P M を沈殿させるのに必要な量を上回る S Q A S を添加すること、

をさらに含む上記方法。

【請求項 9】

前記 P M が P d を含む請求項 8 に記載の方法であって：

酸化により S Q A S を有する前記濾液から P b - S Q A S 及び P d - S Q A S の両方を沈殿させること；

20

前記 P d - S A Q S をアンモニアで溶解すること；及び
 不溶性 P b 化合物から前記 P d - S A Q S を分離すること、
 をさらに含む上記方法。

【請求項 10】

S Q A S が H₀₋₃ R₄₋₁ N X (式中、H = 水素、R = 有機基、N = 窒素、及び X = ハロゲン化物) であり；前記ハロゲン化物酸性水溶液が塩酸であり、前記 S Q A S が前記酸性ハロゲン化物水溶液に可溶である、請求項 1 から 9 までのいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明の分野は、元素の分離法である。

【背景技術】

【0002】

貴重な貴金属、例えば、白金 [P t]、パラジウム [P d]、イリジウム [I r]、ロジウム [R h]、ルテニウム [R u] 及び金 [A u] の回収、分離及び精製は、一般に、許容される金属回収率及び金属純度を達成するために乾式冶金、湿式冶金又は電解採取法を繰り返し適用する必要がある手間のかかるプロセスである。鉱石、使用済触媒、めっき液、スラッジ、精鉱及び製錬マットなどの原料物質の大部分は、原料物質中の貴金属元素の多様性だけでなく、大量の非貴金属の存在が原因で化学的に複雑である。これらの原料物質からの貴金属元素の回収、精製及び分離は、非常に困難であり、時間がかかり、費用がかかり、一部の元素、特にロジウムについては不満足なものである。

40

【0003】

貴金属化学は非常に複雑であり、必ずしも十分に理解されていない。酸性ハロゲン媒体、より具体的には塩化物媒体において、貴金属は、一般的な卑金属により形成されるタイプの単純なアクアカチオン (例えば、Ni (H₂O)⁺²) を形成しない。貴金属は、多種多様な配位子と共存配位錯体を形成する。例えば知られているロジウム (I I I) 錯体としては、[R h C l₆]⁻³、[R h C l₅ (H₂O)]⁻²、[R h C l₄ (H₂O)₂]⁻² 及び [R h C l₃ (H₂O)₃] が挙げられる。1 M 塩化物溶液において、平衡複合体は、約 80% [R h C l₅ (H₂O)]⁻²、10% [R h C l₆]⁻³、10% [R h C l₄ (H₂O)₂]⁻² 及び約 1% 未満の [R h C l₃ (H₂O)₃] を含む

50

(Manziek 編、「貴金属の回収及び精錬、国際貴金属協会紀要 (Precious Metals Recovery and Refining, Proceedings of the International Precious Metals Institute)」、p. 7~41のGrant, R. A., 1989、「ロジウム及びイリジウムの分離化学 (The Separation Chemistry of Rhodium and Iridium)」を参照されたい)。しかし、多様な貴金属が関与する工業的用途においては特に、共存錯体の分布は、平衡複合体となりそうなものではない。貴金属の配位子交換速度の速度論は、極端な範囲を示す。例えば、パラジウムに対する白金 (IV) の相対的交換速度は 10^{-12} である。パラジウムは数時間又は数日以内に配位子交換を行うことができる一方、白金 (IV) 配位子交換は数カ月かかる場合がある。結合した複雑な貴金属化学種、反応速度等の因子により、今日の複雑で手間及び時間のかかる貴金属回収手順 (それは、期待はずれの結果又は支出に悩まされることも多い) を開発する必要が生じたと考えられる。

10

20

30

40

50

【0004】

貴金属回収に関する現在の業界の実務では、非効率性、長い作業時間、大量の溶液及び無数の他の問題にもかかわらず、通常イオン交換及び伝統的な化学的方法により補完される、溶媒抽出に主に依存している。米国特許第 5, 201, 942 号及び同第 7, 291, 202 号は、貴金属回収及び精製に関する困難の一部を再検討している。これらの特許並びに米国特許第 7, 175, 818 号における貴金属回収及び精製法は、現在の制限又は高い費用の問題を完全には解決していない手間がかかって複雑なプロセスを開示している。

【0005】

貴金属産業では、金及び一部の白金金属のための溶媒抽出法の開発及び改善に数十年にわたって多大な労力をかけてきた。かなり前進したにもかかわらず、各手順は、一般に、各元素に様々な抽出剤を利用するものである。溶媒交換法は平衡制御されている。各溶媒抽出は、抽出剤及び母液の多数回の接触、抽出剤のストリッピング、不純物を取り出すための抽出剤のスクラビング及び抽出剤の再生を必要とし得る。したがって、所望の金属の完全な抽出を達成することはできず、各抽出の度に累積の金属損失が増大する恐れがある。さらに、所望の金属と共に汚染元素も抽出する恐れがあり、したがって所望の金属の精製が必要となる。溶媒抽出は最適な方法ではあるが、不十分な溶媒-母液分離、母液又はスクラブ溶液中での抽出剤の溶解性、所望の金属の多数のサイドストリーム、処理を必要とする大量の水溶液並びに有機抽出剤の毒性又は引火性によりさらに込み入ったものとなる恐れがある。

【0006】

各イオン交換法が工業用貴金属回収手順に選択的に組み込まれてきたが、その使用は各溶媒抽出法より制限されたものであり、回収及び精錬の課題を解決していない。各イオン交換法は一般に平衡制御されており、所望の金属を完全に取り出すことはできない恐れがある。各イオン交換法は、他の貴金属の共抽出につながる貴金属の不十分な選択性又は汚染物の共抽出にも悩まされる可能性がある。一般に、貴金属用のイオン交換樹脂は、費用がかかり、比較的低い能力を有し、したがって大量に必要となり、所望の金属を回収するために大量のストリップ溶液を必要とし、抽出した金属がさらなる精製を必要とすることが多い。

【0007】

溶媒抽出及び/又はイオン交換と同時に沈殿及び揮発の他の化学的方法を使用することができる。一般に、これらの方法を使用して、母液から選択した元素を取り出すか、又は純度が不十分な金属の精製を行う。

【0008】

ロジウムの分離及び回収は特に厄介な問題である。一般的な現在の抽出法において、ロジウムは、他の白金金属の回収の後に最後に残る。このことは、少なくとも3つの不利益を有する。ロジウムが上流での抽出の多くのサイドストリームにおいて失われること、

ロジウムが他の貴金属の回収の間に固定されること、並びにロジウム及びイリジウムが最終溶液中に存在することが多く、これらの2種の金属の分離は任意の知られている方法によっても困難であること。

【0009】

多くの努力がなされてきたにもかかわらず、ロジウムの回収及び精錬は、依然として厄介な問題である。ロジウム用の知られている容易に使用可能な溶媒抽出剤は存在していない。米国特許第5,201,942号は、高モル過剰のスズによるRhの錯化を必要とするロジウム用の溶媒抽出剤を提案した。提案された溶媒抽出法は、明らかな制限を有する。該方法は、他の方法によりオスミウム及びイリジウムが取り除かれたと仮定し、ロジウム抽出は定量的ではなく、10倍モル過剰であり得るスズを取り除くためにRhをさらに処理しなければならない。工業規模でのRhの回収及び精製のためのイオン交換法は、同様に期待はずれの結果を生じたか、又は不首尾に終わった。必然的に、該産業では、ロジウムを精製するために、手間のかかる沈殿及び溶解法を主に利用している。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

貴金属に対する需要を満たすために、該産業では、化学的に多様な一次及び二次原料から貴金属を回収することができる、現在の実務に代わるより単純で費用がより低い手段が必要とされている。

【0011】

上記の全ての米国特許参考文献は、全ての有用な目的のために参照によりその全体を組み込むものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、酸性ハロゲン化物水溶液中での、白金[Pt]、パラジウム[Pd]、ロジウム[Rh]、ルテニウム[Ru]、イリジウム[Ir]及び金[Au]からなる群から選択される貴金属の卑金属からの回収のための湿式冶金法を対象としている。該方法において、分離のために、置換第4級アンモニウム塩を利用して貴金属(単数又は複数)を沈殿させる。様々な貴金属が沈殿する段階は、該溶液中での条件に依存する。

【0013】

本発明の第1のさらなる態様において、ハロゲン酸、アルカリ金属又はアルカリ土類ハロゲン化物、置換第4級アンモニウムハロゲン化物塩、及びそれらの組合せを含むハロゲン化物水溶液中で溶解貴金属を加熱、還流又はオートクレーブ処理する。

30

【0014】

本発明の第2のさらなる態様において、沈殿の前に、置換第4級アンモニウム塩の存在下で貴金属をより高い酸化状態まで酸化する。これは、塩素の該溶液への添加により達成することができる。

【0015】

本発明の第3の別個のさらなる態様において、沈殿の前に、置換第4級アンモニウム塩の存在下で貴金属をより低い酸化状態まで還元する。これは、該溶液の加熱及びその後の冷却により、又は還元剤の適用により達成することができる。

40

【0016】

本発明の第4の別個のさらなる態様において、1種又は複数の溶媒中での溶解性の差を介して、置換第4級アンモニウム塩の存在下で貴金属を相互に分離する。

【0017】

本発明の第5の別個のさらなる態様において、置換第4級アンモニウム塩の存在下、大気温度(ambient temperature)で、Rh、Ru及び卑金属をAu、Pt、Pd、Ir及びFe沈殿物から分離する。

【0018】

本発明のさらなる態様において、前述の別個の態様のいずれかをより有利に組み合わせ

50

ることが企図される。

【0019】

したがって、特定の貴金属の改善された回収法を提供することが本発明の目的である。他の及びさらなる目的及び利点は以下で明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】例Aの処理流れ図である。

【図2】例Bの処理流れ図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

酸性ハロゲン化物水溶液からの貴金属白金 [Pt]、パラジウム [Pd]、ロジウム [Rh]、ルテニウム [Ru]、イリジウム [Ir]) 及び金 [Au] (以下、単数及び複数の PM) の回収、卑金属からの PM の分離及び高純度金属にするための PM 同士の分離のための湿式冶金法を開示している。Ag の分離及び回収については詳細に検討されていないが、貴金属の回収及び精製の副産物としてかなりの量が回収されている。

【0022】

PM 原料物質は、鉱石、使用済触媒、燃焼触媒コンバーター、電子機器スクラップ、医療廃棄物等とすることができる。より化学的に複雑な原料物質は、PM 及び卑金属の混合物からなることが多い。卑金属は、Ni、Co、As、Sb、Pb、Cu、Fe、Zn、Te、Se、S、Na、Ca、Mg、Al、Si、希土類及び他の元素 (以下、単数及び複数の BM) を含む。その濃度は、好ましい該方法には関係ない。PM 及び BM は、酸及び酸化剤の有無にかかわらず酸性ハロゲン化物水溶液に溶解する。好ましい実施形態において、該ハロゲン酸は、費用が低く該産業において広範に使用されているため、塩酸であることが好ましい。

【0023】

好ましい実施形態において、置換第4級アンモニウム塩 (以下、単数及び複数の SQA S) で PM を沈殿させる。SQA S は、一般式： $H_{0-3}R_{4-1}NX$ (式中、H = 水素、R = 有機基、N = 窒素、及び X = ハロゲン化物) により記載される。該方法に導入する PM 次第である SQA S の望ましい特性の一部及び所望の結果は、以下の通りである。

1. 水及び酸性溶液中での溶解性；
2. 大部分の BM が溶液中に残る；
3. 選択可能な化学的環境において大部分の PM と不溶性沈殿物を形成する；
4. PM 酸化状態次第で異なる溶解性を有する PM 沈殿物を形成する
5. SQA S 濃度次第で異なる溶解性を有する PM 沈殿物を形成する；
6. 適切な方法により容易に分離し洗浄される PM 沈殿物を形成する；
7. その一部が有機溶媒に可溶である PM 沈殿物を形成する。

【0024】

貴金属の多数の置換第4級アンモニウム塩が合成され、特性評価されてきた。J. W. Mellor、*「無機及び理論化学についての総合論文 第15巻 (a Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. XV)*」 (Longmans, London 1936) を参照されたい。好ましい該方法において、塩化ジメチルアンモニウム、塩化トリメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、及び臭化テトラエチルアンモニウムの PM 錯体が検討されてきた。所望の特性を有し該一般式に一致する他の置換第4級アンモニウム塩は好適な PM - SQA S 錯体を形成すると考えられる。望ましい特性を満たし、広く利用可能であり、費用が低く、一般に塩酸中の PM 濃厚溶液 (liquor) に添加したときに溶液中で混合ハロゲン化物を生じないため、塩化テトラメチルアンモニウムが好ましい。

【0025】

SQA S 錯体の加熱、冷却、沈殿、溶解、酸化及び還元プロセスを含む PM の回収及び

10

20

30

40

50

精錬は、急速で費用がより低い方法で、BMからのPMの分離、PMの相互の分離及び定量的回収の目的を満たす。一般に溶液の冷却後にPM-SQAS沈殿が完了すると、論じたいずれの場合にも、濾過、遠心分離、蒸発又は他の好適な方法により、濾液から沈殿物を物理的に分離する。卑金属はほぼ全ての方法で濾液中に残る。BM-SQAS沈殿物が形成する特定の例においては、以下に記載の通り好都合に取り除かれるPbを除いて、アルコール、ジメチルホルムアミド等を含む有機溶媒中での溶解により卑金属を容易に取り除く。さらに、他の利点が明白である。

1. PM-SQAS錯体が急速に沈殿し、沈殿物が容易に分離、洗浄及び精製される；
2. 該方法は融通が利き、様々な絶対及び相対量のPM及びBMを有する供給原料に対応するために当業者が個々のプロセスを容易に調整することができる；
3. 同時精錬のためにPMが別個の処理流れに分割され、したがって、PM又はBM相互汚染、サイドストリームのPMの減少、多数の逐次プロセスによる累積損失及び精錬時間が低減される；
4. PM-SQAS錯体沈殿が定量的又はほぼ定量的であり、濾液中の残留PM濃度が誘導結合プラズマ分光法(ICP)により検出不能レベルから一桁前半ppmレベルである；
5. PM-SQAS錯体がよく知られている方法により容易に精製され、溶液、塩又は高純度金属に変換される；
6. 試薬及び副産物が再利用可能であるため廃棄流れが最小化される；
7. 洗浄及び精製処理において沈殿後に残る金属が容易及び定量的に回収される。

10

20

【0026】

本発明者らはいかなる特定の法則も証明することはできないが、SQASを利用するPMの回収及び精製により、長い間解決されてこなかった、ハロゲン化物水溶液中でのPMの熱力学的及び速度的性質により課される固有の制約が低減される様に見受けられる。水性塩化物媒体中のPM化学種は、他のハロゲン化物水溶液中の化学種が知られているにもかかわらず、他のハロゲン化物媒体と比較して特によく知られている。クロロ-アクア錯体の相対存在量は、水溶液中の塩化物イオン濃度に部分的に依存している。一般に、塩化物濃度が高いほど、高いクロロ-対アクア-配位子比を有する種が増大し、低い比を有する種が抑制される。一例として、同じ溶液中に最大で4種のRhのクロロ-アクア錯体が共在することができ、他のPMについても類似の化学種が知られている。化学種により、化学処理並びに他の現在の工業プロセスに対する重要な課題が生じていると考えられている。SQASの適用により、PMの回収及び精錬の最終的な完了が可能となるようにPM化学種を十分に低減し得ると考えられる。

30

【0027】

好ましい実施形態において、溶液中の最小合計塩化物イオン濃度は、PMに対する総定数の(full complement)クロロ配位子(Au(III)については3；Pt(II)及びPd(II)については4；Pt(IV)、Pd(IV)、Rh(III)、Ru(III)及びRu(IV)については6；及びAgについては1)を化学量論的に形成するのに必要なものである。塩化物イオン濃度は実質的により高くPM-クロロ錯体に有利であることがより好ましく、飽和限界までの範囲とすることができる。塩化物イオンは、塩酸、アルカリ金属塩、アルカリ土類塩、置換第4級アンモニウム塩及びそれらの組合せを含む様々な源に由来し得る。

40

【0028】

一実施形態において、濃縮HClも利用することもできるが、定沸点HClを再利用することができるという点でさらに便利である6N HCl中でPMを回収、分離及び精錬する。別の実施形態において、塩化物はNaClに由来する。例えば、Cl₂存在下で十分な水を添加して、NaCl及びRhの融解から生じる生成物の混合物を溶解する。Rh-SQASのさらなる処理及び沈殿により、10ppm未満のRhを有する濾液が生じる。類似の結果が他のPMでも達成された。

【0029】

50

したがって、塩化物の組合せの飽和までのバックグラウンド濃度が、好ましい該方法にとっては有益である。本発明者らは、塩基性溶液の効果を詳細には調査してこなかったが、塩基性溶液は、一部の卑金属及び一部のPMが共沈し、所望の生成物が汚染されるため、塩化物の存在下でさえ該方法の妨げとなる。例えば、Pd-SQASは塩基性Pd溶液からは沈殿しない。

【0030】

反応速度も、一部のPM-SQAS化合物、特に遅い配位子交換速度を有するPM [例えばRh及びPt(IV)]の沈殿において重要な役割を有すると考えられる。上記の通り、好ましい該方法において、PMについては、水性塩化物媒体中でのクロロ-アクア配位子交換速度は 10^{1-2} 倍も変動する。高塩化物濃度の場合でさえ、クロロ-アクア交換の反応速度は、工業プロセスに適切な時間枠内で、クロロとアクア種との間の熱力学的平衡の確立を妨げるために十分に遅いものとすることができると考えられている。非平衡PM化学種は、PM-SQAS錯体の効果的な沈殿をほぼ定量的レベルまで妨げると考えられている。例えば、ヘキサクロロ種を形成するために十分すぎるほどの塩化物が存在する飽和NaCl溶液中での、Cl₂存在下でのSQASによるNaCl融解からのRhの沈殿により、一部のRh-SQASの沈殿が生じる。しかし、濾液中のRh濃度は1000ppmを超える。

10

【0031】

反応速度因子は、残留溶液中のPM濃度を許容されるレベルまで低減しないPM-SQAS沈殿のために、必要に応じて熱的に低減するか、又はほぼ排除してもよい。塩化物水溶液に溶解したPMを加熱して沸騰又は還流させ、便宜上数時間又は数日間反応させる。しかし、オートクレーブ中でSQASの安定限界まで、より低い温度までより長い期間又はより高い温度までより短い期間の加熱が許容される。一実施形態において、PMを塩化物水溶液中で熱的に処理する。例えば、前述のNaCl融解溶液からの最初のRh-SQASの沈殿において、濾液中のRh濃度は1000ppmを超える。加熱還流、冷却及び約24時間のRh-SQAS沈殿により、ほぼ定量的なRh-SQAS沈殿が生じ、濾液中の残留Rh濃度は10ppm未満である。別の実施形態において、PMをSQASの存在下で熱的に反応させ、それにより、同様に反応速度が促進され、定量的PM-SQAS沈殿が著しく改善すると考えられる。

20

【0032】

塩化物水溶液中のPM化学種に関する正確な知識及び反応速度の問題を克服する機序は完全には知られていないが、十分に高い塩化物濃度及び必要に応じた熱処理の組合せにより、予測可能で確実なPMの回収及び精製が生じる。

30

【0033】

PM元素とSQASとの間の反応から生じるPM-SQAS化合物(又は錯体)の種別(identity)は正確には分かっていない。むしろ、本発明者らは、該化合物(単数又は複数)をPM-SQAS錯体と呼び、個々の錯体、例えば、ロジウムのもものなどはRh-SQASと呼ぶ。個々のPM-SQAS錯体沈殿物の組成は、それらが単核若しくは二核PM錯体、クロロ-アクア変異体又は他の因子であるかどうかに応じて、それら自体が複数の異なる錯体の混合物であり得る。一般に、単離PM-SQAS錯体中の金属アッセイ量は、知られている端成分組成(end-member composition)と正確に一致していないか、又は同じPM-SQASの異なる沈殿の間で、分析的不確実性を超えてわずかに変動し得る。PM-SQAS錯体に関する知識が曖昧であるにもかかわらず、それらは同じ反応条件下で予想通り及び確実に形成し、PMを効率的に回収及び精製するように設計された異なる化学的処理に予想可能かつ確実に応答する。

40

【0034】

好ましい該方法は、相互に及びBMと関連したPMの物理的及び化学的性質を様々な形態でSQASと共に利用する。PM-SQAS及びPM溶液を水溶液中で、又は固形状態で熱的及び化学的に処理して、所望の結果、例えば、比較的低い費用、短期間での高い回収率及び高純度の生成物などを達成することができる。

50

【 0 0 3 5 】

S Q A S 及び P M - S Q A S の存在下での P M の溶解性は、元素同一性、酸化状態、熱履歴、S Q A S 濃度及び溶媒組成を含む多数の因子に依存している。1つの S Q A S 組成に関する P M - S Q A S の溶解特性を表 1 にまとめている。塩化テトラメチルアンモニウムが例となるものであり、単に強固な (r o b u s t) なデータベースのために示しているものである。該表は包括的なものではなく、P M 及び塩化テトラメチルアンモニウムの元素の素性、酸化状態、熱履歴、S Q A S 濃度及び溶媒組成の関数として溶解性の変化の一部を代表するものである。当業者は、溶媒タイプ、S Q A S 濃度、該一般式の範囲内の S Q A S 組成、熱履歴及び酸化状態を変えて、類似のデータベースを作成し、次いで、相互に及び B M から P M を回収、分離及び精製するための、所望の元素の溶解性及び不溶性に対する一連のプロセスステップを考案することができる。

【表 1】

表1. 塩化テトラメチルアンモニウム (SQAS) 錯体の溶解性

溶媒	水 /HCl	水 /HCl	水 /HCl	水 /HCl	水 /HCl	水 /HCl
Wt. % SQAS	5	5	5	5	5	5
推定酸化状態	還元	還元	還元	酸化	酸化	酸化
SQASと共に加熱	なし	あり	あり	なし	あり	あり
溶解性	可溶	可溶	不溶	可溶	不溶	可溶
	各卑金属	各卑金属		大部分の卑金属	Fe(III)	大部分の卑金属
			Au(III)		Au(III)	
	Pd(II)	Pd(II)			Pd(IV)	
	Pt(II)	Pt(II)			Pt(IV)	
	Rh(III)	Rh(III)		Rh(III)		Ru(III)
	Ru(III)	Ru(III)			Ru(IV)	
	Ir(III)	Ir(III)			Ir(IV)	
	Pb(II)	Pb(II)			Pb(IV)	
溶媒	水 /HCl	水 /HCl		アルコール	アルコール	
Wt. % SQAS	20	20		0	0	
推定酸化状態	酸化	酸化				
SQASと共に加熱	あり	あり		該当なし	該当なし	
溶解性	可溶	不溶		可溶	不溶	
	大部分の卑金属	Fe(III)		Fe(III) Cu(II)		
		Au(III)		Au(III)		
		Pd(IV)			Pd(IV)	
		Pt(IV)			Pt(IV)	
		Rh(III)			Rh(III)	
		Ru(IV)			Ru(IV)	
		Ir(IV)			Ir(IV)	
		Pb(IV)			Pb(IV)	

【 0 0 3 6 】

複数の酸化状態を有する P M 元素については、推定酸化状態が溶解性に対して非常に大

10

20

30

40

50

きな影響を有する(表1)。Pt-SQAS、Pd-SQAS、Ir-SQAS及びRu-SQASは、一般に、低い酸化状態で可溶であり、高い酸化状態で不溶である。各酸化状態は、よく知られている酸化若しくは還元剤の適用に基づいて、又は還元若しくは酸化条件の変更により推定している。ほとんどの酸化及び還元反応は可逆的であり、他の因子、例えば、PM-SQAS組成又は構造における不特定の化学変化などより酸化又は還元を示唆している。例えば、PM濃縮物の溶解に由来する精練濃厚溶液又は溶液中のPt、Pd、Ir及びRuが低い酸化状態にある場合、それらは、塩素、過酸化水素等を含む強力な酸化剤でより高い酸化状態まで酸化することができる。高い酸化状態にある4種の各元素が概して不溶であるため、塩素が好ましい。塩素酸化の間に塩化物バックグラウンドを増大することにより、酸化PM-SQAS錯体の溶解性が維持又は低下される。酸化した不溶性Pb-SQAS及びPd-SQASを知られている還元剤の適用又は還流により還元して可溶性PMとすることができる。SQAS溶液中の可溶性Pd及びPbは、その後、酸化剤で可逆的に酸化して不溶性Pb-SQAS又はPd-SQASとすることができる。

10

【0037】

還元状態の同じ金属のSQAS錯体と比較した酸化Pt-SQAS、Pd-SQAS、Ir-SQAS、及びRu-SQAS錯体の不溶性により、該4種の金属を相互に分離するための効果的な機序が得られる。当業者は、該4種の金属の1つ又は複数の選択的酸化又は還元を実施することができる。例えば、水又は酸性水溶液中でのPt-SQAS、Pd-SQAS、Ir-SQAS、及びRu-SQASの沸騰は、Pdを還元及び可溶化するために十分である一方、他の3種のPM錯体は不溶性のままであることが知られている。白金及びイリジウムは、イリジウムの選択的還元により分離することができる。Irを還元するために十分な亜硝酸ナトリウムをSQAS水溶液中の不溶性酸化Pt-SQAS及びIr-SQASの共沈に添加する。イリジウムは NaNO_2 と急速に反応し可溶性となるが、一方、白金は反応せず、不溶性Pt-SQASとして残る。

20

【0038】

好ましい該方法の一般的な実施形態においてRh及びAuが高い酸化状態を有さないことは、特にRhの分離、回収及び精製に大いに都合よく利用することができる。一実施形態において、Rhの塩化物水溶液は、Pt、Pd、Ir、及びRu並びにSQASを化学量論的過剰に含有する。好ましくは Cl_2 による酸化により、Pt、Pd、Ir及びRuがより高い酸化状態まで高められ、その後、それらのSQAS塩が沈殿するが、一方、Rhは溶液中に残り、分離可能である。逆に、別の実施形態において、Rhは酸性溶液(便宜上6N HCl)に溶解することができるが、一方、不溶性酸化PM-SQAS沈殿物は残存し、分離可能である。この実施形態において、最も価値ある金属、ロジウムを、プロセスの終わり間近ではなくその早い段階で、回収及び精練することができる。

30

【0039】

一般的な実施形態において、酸化は、SQASの存在下での大部分のBMの溶解性にほとんど影響を及ぼさない。大部分のBMは、低い及び高い酸化状態のいずれでも可溶性であり、不溶性PM-SQAS沈殿物から容易に分離される。しかし、一部の応用例において、Pb(IV)及びFe(III)の存在により不溶性Pb(IV)-SQAS及びFe(III)-SQAS沈殿物並びに所望のPMの沈殿物が生じ得る(表1)。それらを酸化PM沈殿物から分離するために特定の手順を組み込むことができる。

40

【0040】

Pb(IV)-SQASは、Rh-SQAS、Au(SQAS)、Pt-SQAS、Fe(III)-SQAS及びPd-SQASと共に、塩素含有塩酸中での鉛含有PM濃縮物の溶解に由来する溶液へのSQASの添加時に生じ易いが、望ましくない共沈物である。しかし、鉛共沈は、大いに低減するか、又はほぼ排除することができる。SQASの添加の前に、PM濃縮物の溶解に由来する酸性ハロゲン化物溶液を約110で約24時間加熱沸騰させる。Au-SQAS、Pt-SQAS、Rh-SQAS及びFe(III)-SQASを沈殿させるのに必要な量より化学量論的過剰のSQASを添加し、冷却の前

50

に約110 でさらに24～72時間還流する。Au-SQAS、Pt-SQAS、Rh-SQAS及びFe(III)-SQASは定量的に沈殿するが、おそらく沸騰によりPd及びPbの高い酸化状態が低下するため、Pb及びPdは溶液中に残る。可溶性Pb、Pd及びBMはPM-SQASから容易に分離する。

【0041】

Fe(III)-SQAS沈殿物は、所望のPM-SQASから分離可能である。Fe(III)-SQASは、アルコール、ジメチルホルムアミド等を含む有機溶媒に可溶であり、不溶性PM-SQASから洗浄することができる。金を含有する供給原料において、Fe(III)-SQASでAu-SQASを共沈させることができる。Au-SQASは、一般に、Fe(III)-SQASと同じ有機溶媒に可溶である。しかし、Auは、当業者によく知られている方法(例えばシュウ酸)によりFeから分離することができる。

10

【0042】

ハロゲン化物水溶液の熱履歴及び組成により、PMを相互に分離するさらなる機序が得られる。1つの好ましい実施形態において、該方法の第1のステップとして、Rh、Ru及び他のPMを含有する6N HCl溶液を約110 まで約24時間以上加熱する。或いは、該溶液は、より低い温度でより長い時間又はオートクレーブ中でより高い温度でより短い時間加熱してもよい。最初の加熱及び冷却後、Pt-SQAS、Pd-SQAS、Au-SQAS、Ir-SQAS及びFe(III)-SQASを沈殿させるのに必要な量よりわずかに過剰に、約2～3モルのSQAS/1モルPMの量、SQASを添加する。得られたスラリーを塩素で酸化することにより、Rh、Ru又はBMに影響を及ぼすことなくPt-SQAS、Pd-SQAS、Au-SQAS、Ir-SQAS及びFe(III)-SQASの定量的沈殿が生じる。可溶性Rh、Ru及びBMを含有する濾液から沈殿物を分離する。

20

【0043】

直前に記載したものなどのハロゲン化物溶液中でのBMからのRh、Ruの分離は、SQASと共に加熱することにより2種のPM同士の及びBMからの分離が可能となる異なる実施形態を例示している。酸化していないRu、Rh、BM溶液をSQASと共に約110 で24～72時間加熱する。後の冷却時のRh-SQAS沈殿は、SQASが飽和限界までの濃度で存在する場合及び加熱の前に約60mlの50%NaOH/リットルを添加したときに、いっそうほぼ定量的である。Rh-SQASをRu及びBM溶液から物理的に分離する。Ru及びBM溶液をCl₂で酸化することが好ましい。Ruを酸化するとRu-SQAS沈殿物が形成し、それをBM溶液から分離する。

30

【0044】

様々な溶媒中でのPM-SQAS溶解性の差は、溶媒組成、元素及び元素の酸化状態に依存する(表1)。これらの溶解性の差は、選択したPMを相互に分離すること、BMからPMを分離すること又は沈殿物からの不純物の洗浄に最大限に利用することができる。例えば、Au-SQAS、Fe(III)-SQAS及びCu(II)-SQASは、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド等を含む有機溶媒に可溶である。該有機溶媒を使用して、可溶性Au、Fe(III)及びCu(II)を不溶性のままである他のPM-SQAS錯体から分離する。

40

【0045】

ハロゲン化物水溶液中のPM-SQASの溶解性はSQAS濃度と共に変化し、これは、PM相互の分離に又はBMからの分離に有用である。一実施形態において、Rh-SQASを含めたPM-SQASを加熱及び冷却後に沈殿させる。PM-SQAS沈殿物の分離後、残留BM溶液により沈殿物が汚染される。最大で30重量%SQASを含有するハロゲン化物水溶液で残留BM溶液を沈殿物から洗い流す。BMは可溶性のままであり、沈殿物から洗い流される。しかし、SQAS濃度が高いため、所望のPM-SQASの溶解は妨げられる。別の実施形態において、Rhは溶液中に存在し、PM-SQAS沈殿物を汚染する。Rhを沈殿物から洗い流すために、5～10重量%SQASを有するハロゲン

50

化物洗浄水溶液は、Rh-SQASを沈殿させるためには不十分であるが、より溶解性が低いPM-SQAS錯体の溶解を妨げるためには十分なSQASを有する。

【0046】

好ましい該方法により、一般に高品質又は高純度の中間SQAS生成物が生じるが、工業規格では、最終生成物への変換の前の中間PM-SQAS錯体のさらなる精製によってのみ達成することができる非常に高純度(99.95%以上)の金属が必要とされる。PM-SQASなどの沈殿物の精製は当業者によく知られており、溶解及び濾過、再結晶、溶解及び再沈殿、溶解及び酸化、溶解及びNaOHの添加により塩基性に調整した溶液からの沈殿等を含む。複数の特定の精製法を下記の各例で説明する。

【0047】

必要に応じて、工業的用途において金属単体、溶液又は塩が求められることがある。PM-SQAS錯体は、適切な最終生成物に容易に加工することができる。例えば、よく知られている還元法により高純度の金属スポンジを製造することができる。ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、ヒドロキシルアミン等を含む還元剤で還元して水溶液中の可溶性PM-SQASを金属スポンジにすることができる。或いは、精製PM-SQASの熱分解により金属スポンジを回収することができる。

【0048】

他の工業的ニーズのために、PM溶液又はPM塩がより望ましい。PM-SQAS錯体は、可溶性金属溶液又は可溶性塩に容易に変換される。精製PM-SQASは、アルカリ金属水酸化物(例えばNaOH)で不溶性水酸化物に変換される。PM-水酸化物沈殿物を分離及び水洗浄して、SQAS及び他の可溶性物質を除去する。次いで、高純度のPM水酸化物を好適な酸、例えば塩化物塩のためには塩酸、硝酸塩のためには硝酸等で処理して、該水酸化物を可溶性金属塩に変換する。これらのPMの大部分とは言わなくてもその多くが触媒等の製造において可溶性塩として使用されるため、この変換は非常に有益である。さらに、Ir及びRu金属は溶解することが非常に困難であり、かつそれらは原則的に可溶性塩として使用されるため、Ir及びRuのような金属を金属塩に変換することはずっと好ましい。

【0049】

最後に、PMの回収率はいかなる精錬システムにとっても重要である。好ましい該方法において、再利用回収と合わせた1回目のパスポセス後のPMの回収率は分析限界内で定量的又はほぼ定量的である。以下(表2)で説明している2つの例におけるPMの1回目のパス及び再利用回収は、所望の高い回収率を示している。

10

20

30

【表 2】

表2. PMの回収パーセント

例 A	Rh	Au	Pt	Pd	Ru	Ir
1回目のパス	95	65	95	95	該当なし	該当なし
再利用	5	35	5	5		
例 B	Rh	Au	Pt	Pd	Ru	Ir
1回目のパス	98	96	95	98	97	97
再利用	2	4	5	2	3	3

10

【0050】

20

1回目のパスは、PM - S Q A Sの最初の分離及び沈殿から回収及び精錬して受渡適合金属とした各金属のパーセンテージを表している。再利用回収は、洗浄剤、再結晶濃厚溶液等を獲得することにより再利用した各PMのパーセンテージを表している。これらのPMの値は、過剰な溶媒を蒸留して取り除き、H₂O、HCl、S Q A S、及びPMを含有する減少した体積を最初のPM - S Q A S沈殿又は最初のPM溶解に再利用することにより再獲得されたものであり、これによりほとんど完全なPMの獲得を確実にする。2週間の期間を必要とする最初の沈殿段階において、平均で、存在する総PMの約95%を獲得し、精製する。ずっと小さい再利用要素は次のバッチに戻し、最後には、合計で4週間かけて回収する。Pdの場合、一部が鉛沈殿物中に残り、最初のPM溶解段階に戻される。

【0051】

30

次に、好ましい実施形態を例として説明する。表1の情報、上記の説明、及び以下の各例を使用して、当業者は、提示している各例とは異なる原料物質に対応するように、記載した方法の手順を適用することができよう。

【実施例】

【0052】

(例A)

図1で模式的に例示しているように、2つのロットからの、BMと共にPMを含有する固形物の複数の200グラム試料を精錬した。それらの試験の一般的な条件及び結果を表3にまとめている。

【表 3】

40

表3. 例Aの2つのロットの平均金属濃度

段階	材料	Rh	Pd	Pt	Au	Cu	Fe	Pb	Ag	Ni
I	最初	2,500	30,800	23,000	530	10,700	8,900	6,000	960	5,500
III	Rh 供給	20,740	不検出	不検出	不検出	10,000	8		16	
IV	Pd-Pb 供給	28	30,640	1,500	不検出	2	3,100	5,200	900	5,200

50

【 0 0 5 3 】

段階Ⅰにおいて、PMを溶解するために十分な Cl_2 を添加しながら、110 で、約1リットルの6N HCl中で固形物をスラリー化した。冷却後、不必要な固形物及び $PbCl_2$ を濾過により分離した。濾過した溶液を約110 で約24時間還流し、表3に段階Ⅰとして示している溶液を得た。300グラムのSQAS、特に塩化テトラメチルアンモニウムを添加し、約110 でさらに約24時間還流した。還流した溶液を室温まで約24時間以上冷却させ、その結果、スラリーが生じた。PM-SQASと共に過剰なSQASが沈殿したとしても、それはその後の処理の妨げとならなかった。スラリーを濾過により、Pt-SQAS、Au-SQAS、Fe(III)-SQAS及びRh-SQASの複合沈殿物を含む固形物と、Pd、Pb及びBMを含む濾液とに分離した。各沈殿物を段階Ⅱの処理に送り、濾液を段階Ⅳの処理に送った。

10

【 0 0 5 4 】

段階ⅡのPt-SQAS、Au-SQAS、Fe(III)-SQAS及びRh-SQASの複合沈殿物を、濾過用漏斗において約1リットルのアルコール(メタノール)で洗浄して、Au、Fe、Cu及びSQASを溶解及び溶離した。最終洗浄液は目視では着色されていなかった。該洗浄液は、1ppm未満のPt及びRh、並びに数ppmのPdを含むしていた。当業者によく知られている方法(例えば SO_2 によるスパージ(sparging))及び該溶液からの金単体の分離によりアルコールからAuを回収した。Au回収率は分析限界内で定量的であり、純度は99.9%であった。

20

【 0 0 5 5 】

段階Ⅱのアルコール不溶性Pt-SQAS及びRh-SQAS沈殿物を110 で乾燥して残留アルコールを蒸発させた。約100mlの6N HCl中で乾燥した沈殿物を攪拌しながら溶解してRh-SQASを溶解した。該溶液を Cl_2 で75分間スパージして、Pt-SQAS及び他の微量元素の完全な沈殿を実施した。スラリーを濾過によりPt-SQASと、Rhを含む濾液に分離し、それをRh回収のために段階Ⅲに送った。Pt-SQASを溶解するために十分な(約750ml)沸騰 H_2O 又は6N HClに溶解することによりPt-SQAS沈殿物を精製した。該溶液を熱いうちに濾過して、主に汚染物からなるいかなる不溶性物質をも除去した。精製した濾過Pt溶液を冷却し、一晚以上再結晶させた。精製Pt-SQASを濾過により分離した。残留可溶性Pt並びに汚染物を含む濾液を原体積の約25%まで減少させ、冷却し、濾過して、可溶性汚染物から高純度のPt-SQASを分離した。最初の沈殿及び体積減少からの精製Pt-SQASを当業者によく知られている方法(例えば約600での熱分解)により還元した。Pt回収率は約95%であり、純度は99.9%であった。未回収のPtを最終的に回収するため、次のバッチのPt-SQAS再結晶に、又は最初のPM-SQASの沈殿に再利用した。

30

【 0 0 5 6 】

溶解SQASも含有していた高濃縮の段階Ⅲの溶液(表3)からRhを回収した。溶液1リットル当たり約60mlの50%NaOHを添加し、次いで、十分なSQAS(約20重量%)を添加して、該溶液を大気温度で飽和させた。該溶液を約110まで24時間以上加熱した。Rh-SQASを、一般に約24時間、該溶液中のRh濃度が一定となるまで沈殿させた。Rh-SQASと濾液を分離した。かろうじて十分な量の沸騰水(約20重量%)に溶解すること及び該Rh溶液から不溶性汚染物を分離することによりRh-SQASを精製した。精製したRh溶液は、Ag、Pt及び他の汚染物の可溶性の微量の不純物を含むしていた。該溶液のpHをNaOHで約pH8まで調整して、Rh(OH)₃の沈殿を約24時間にわたって実施した。該溶液からRh(OH)₃を分離し、適切な量のアルカリ水又はアルコールで洗浄して可溶性汚染物を除去した。精製したRh(OH)₃を最小限の量のHClに溶解し、次いで、当業者によく知られている方法(例えばヒドラジン)により金属まで還元した。全収率は約95%であり、最終純度は99.9%であった。未回収のRhを次のバッチに再利用した。

40

【 0 0 5 7 】

50

段階ⅠからのPd、Pb及びBM溶液(表3)で開始した段階Ⅳにおいてパラジウムを回収した。該溶液をCl₂で約1時間スパージして、不溶性酸化Pd-SQAS及びPb-SQASの定量的共沈を実施した。複合沈殿物を濾過により可溶性BMから分離した。PdとPbの分離法は当業者によく知られているが、便宜上、Pd-SQAS及びPb-SQAS共沈物を5%アンモニア水に溶解した。パラジウムにより可溶性アンモニア錯体が形成されたが、一方、鉛により不溶性化合物が形成され、それらは容易に分離された。HClを添加してジクロロジアンミノパラジウム沈殿物を形成するよく知られている方法により可溶性Pd-アンモニア錯体を沈殿させ、それをアンモニア溶液から分離した。水で洗浄したPd塩は、一般に、プロセスを更に進めるために十分な純度のものであった。もっとも、ジクロロジアンミノパラジウムの2回目のアンモニア溶解及び結晶化が好ましいこともある。ジクロロジアンミノパラジウムのパラジウム金属への還元は当業者によく知られている(例えば熱分解)。Pdの全回収率は95%であり、純度は99.98%であった。溶液中の残留Pdを回収し(例えば水素化ホウ素ナトリウム)、最初のPM溶解のために再利用した。

10

【0058】

(例B)

図2で図式的に例示しているように、PMの回収及び精錬のために高濃縮PM元素及びBMの塩酸溶液を処理した。この材料は、主にRu及びIrがさらに存在する点で例Aとは異なる。

20

【表4】

表4. 例Bにおける出発溶液の平均金属濃度

Rh	Pd	Pt	Au	Cu	Fe	Ir	Ru
40,000	2,000	4,000	400	20,000	20,000	5,000	30,000

【0059】

段階Ⅰにおいて、他のPMからロジウム、ルテニウム及び卑金属を分離した。70グラムの濃厚溶液を約110で約36時間加熱し、次いで、室温まで冷却させた。12グラムのSQAS(塩化テトラメチルアンモニウム)を該溶液に溶解した。該溶液をCl₂で約70分間スパージした。Au-SQAS、Pt-SQAS、Pd-SQAS、Ir-SQAS及びFe(III)-SQASは沈殿したが、一方、Rh、Ru及びBMは可溶性のままであった。濾液から沈殿物を分離した。Ru及びRhの逐次回収のためにRh、Ru及び卑金属濾液を段階ⅠⅠ及び段階ⅠⅠⅠに送った。他のPMの回収のために各沈殿物を段階Ⅳ及び段階Ⅴに送った。

30

【0060】

段階ⅠⅠにおいて、Rh、Ru及びBMを有する段階Ⅰの濾液を処理して2種のPMを相互に及びBMから分離した。40グラムのSQAS(塩化テトラメチルアンモニウム)を濾液に溶解した。該溶液を約24時間約110で加熱し、次いで、室温まで24時間以上の期間にわたって冷却させた。Ru-SQAS及びRh-SQASが該溶液から沈殿し、可溶性BMを含有する濾液から分離された。Rh-SQAS及びRu-SQAS共沈物を乾燥し、次いで、アルコール(メタノール)で洗浄して可溶性Fe(III)-SQAS並びに残留可溶性BMを除去した。次いで、一般に約15重量%の溶解性を有する、Rh-SQASを溶解するために十分な6N HClに該共沈物を溶解した。該溶液をCl₂で約40分スパージしてRuの完全な酸化及びRu-SQASの沈殿を確実に実施した。可溶性Rhを含有する濾液からRu-SQASを分離した。Rh回収のために可溶性Rhを含有する濾液を段階ⅠⅠⅠに送った。Rh-SQASの除去後に残った固形Ru-SQASは、99%を超える純度及び97%の全収率を有していた。

40

【0061】

50

段階IIIにおいてRhを回収した。その方法は、例Aにおける段階IIIとそれほど異なっていなかった。回収したRh純度は99.9%であり、収率は98%であった。

【0062】

段階IVにおいて、段階IからのAu-SQAS、Pt-SQAS、Pd-SQAS、Ir-SQAS及びFe(III)-SQAS共沈物进行处理して、不溶性Pt-SQAS、Pd-SQAS及びIr-SQASから可溶性Au-SQAS及びFe(III)-SQASを取り出した。全ての5種の元素を有する共沈物を乾燥し、次いで、約150mlのアルコール(メタノール)中で混合した。不溶性Pt-SQAS、Pd-SQAS及びIr-SQASから可溶性Au及びFeを分離した。便宜上、SO₂によるスパージ及びAu微粒子の分離により濾液からAuを回収した。Auの収率は96%であり、純度は99.9%であった。

10

【0063】

次いで、段階IVにおいて、アルコール不溶性Pt-SQAS、Pd-SQAS及びIr-SQAS共沈物进行处理してPdを回収し、Pt及びIrからPdを分離した。約15重量%SQAS(塩化テトラメチルアンモニウム)を有する約100mlの6N HClに該共沈物を添加し、約110で24時間沸騰させた。スラリーの沸騰によりPdが可溶化した。SQASの存在によりPt-SQAS及びIr-SQASの溶解が抑制された。Pt-及びIr-SQASからPd濾液を分離した。Pd濾液は微量のPt及びIrで汚染されており、さらに精製した。Pd濾液のpHを50%NaOHで8まで調整して、Pd(OH)₂を沈殿させた。Pd(OH)₂を水で洗浄して微量の可溶性Pt及びIr塩を除去した。次いで、当業者によく知られている方法(例えばHCl溶解及びヒドラジン還元)により精製したPd(OH)₂を金属まで還元した。Pd収率は98%であり、純度は99.9%であった。

20

【0064】

段階VのPt及びIrの回収において、Pt-SQAS及びIr-SQAS共沈物を、20重量%SQASであった50mlの水溶液でスラリー化した。2.5グラムのNaN₂O₂を該溶液に溶解し、1時間未満反応させた。イリジウムは可溶化した。一方、Pt-SQASは固形物として残った。次いで、Ir濾液とPt-SQASを分離した。十分なHClで酸性化することによりIr濾液を精製してIr-SQASを再沈殿させ、それをPtを含有する濾液から分離した。Ir-SQAS沈殿、NaN₂O₂溶解及び再沈殿のプロセスを繰り返して不純物を除去し、高度に精製されたIr-SQASを得た。便宜上、Ir-SQASを600で熱分解した。全収率は97%であり、99.9%純度であった。

30

【0065】

段階VにおいてIrの回収後に残ったPt-SQASを、約110での15mlの6N HCl中での溶解、5mlへの体積減少、及び大気温度への冷却により精製した。濾液からPt-SQASを分離し、便宜上、600での熱分解により還元した。Ptの全収率は95%であり、純度は99.9%であった。

【0066】

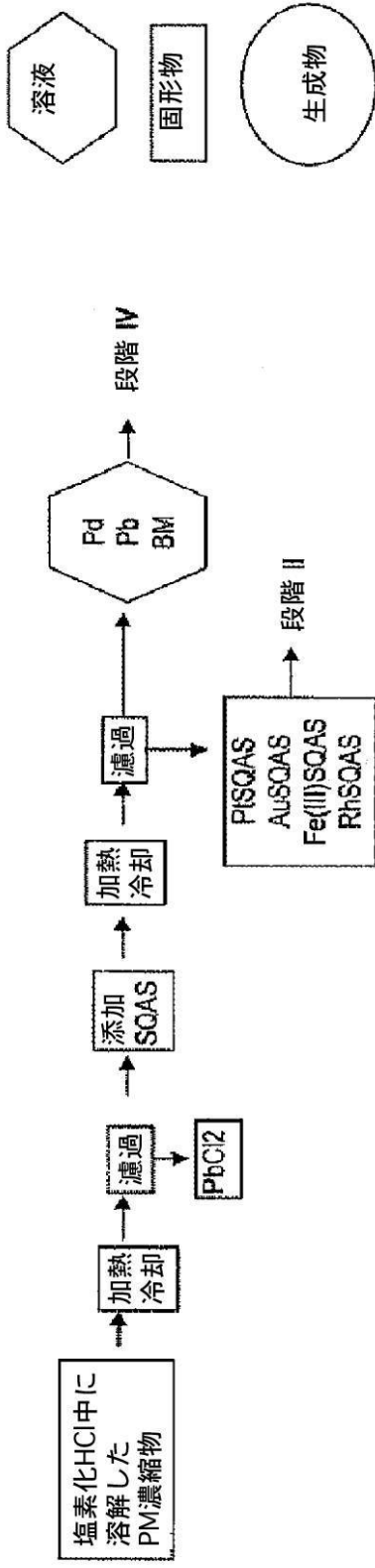
したがって、白金[Pt]、パラジウム[Pd]、ロジウム[Rh]、ルテニウム[Ru]、イリジウム[Ir]及び金[Au]からなる群から選択される金属の回収、分離及び精製のための湿式冶金法を開示している。本発明の実施形態及び応用例を示し、説明してきたが、ここに開示の本発明の概念から逸脱することなくより多くの変更が可能であることが当業者には明らかであろう。したがって、本発明は、添付の特許請求の範囲の精神以外で限定されることはない。

40

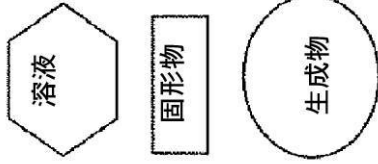
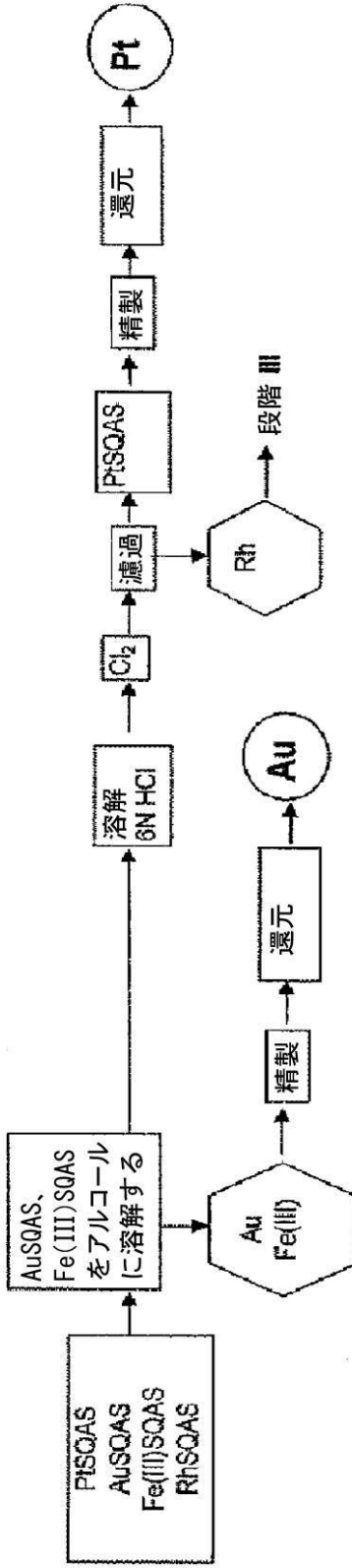
【 図 1 A 】

図1A 例Aの処理流れ図

段階 I: 最初の分離

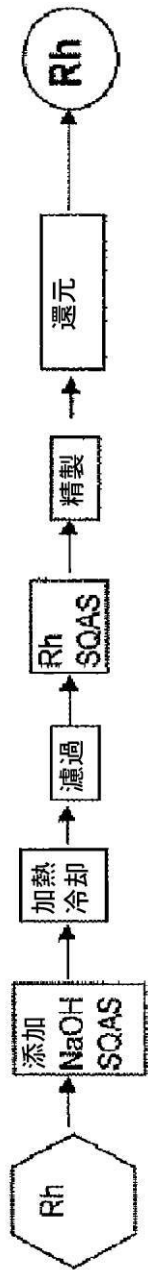


段階 II: Au及びPt回収



【 図 1 B 】

段階 III: Rh 回収



段階 IV: Pd 回収

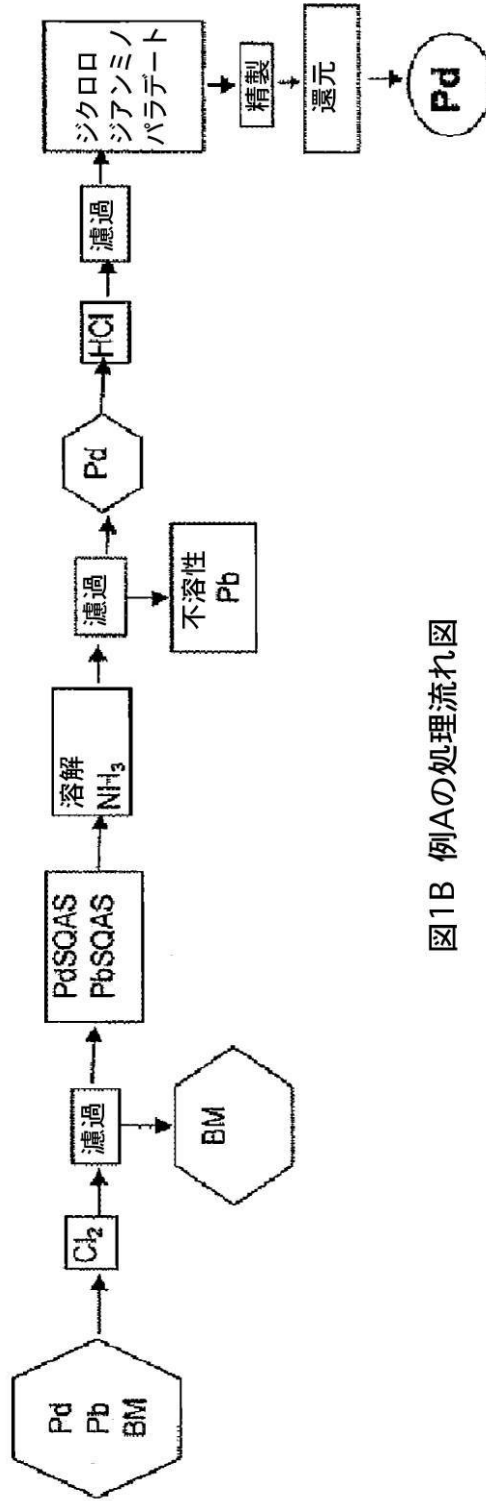
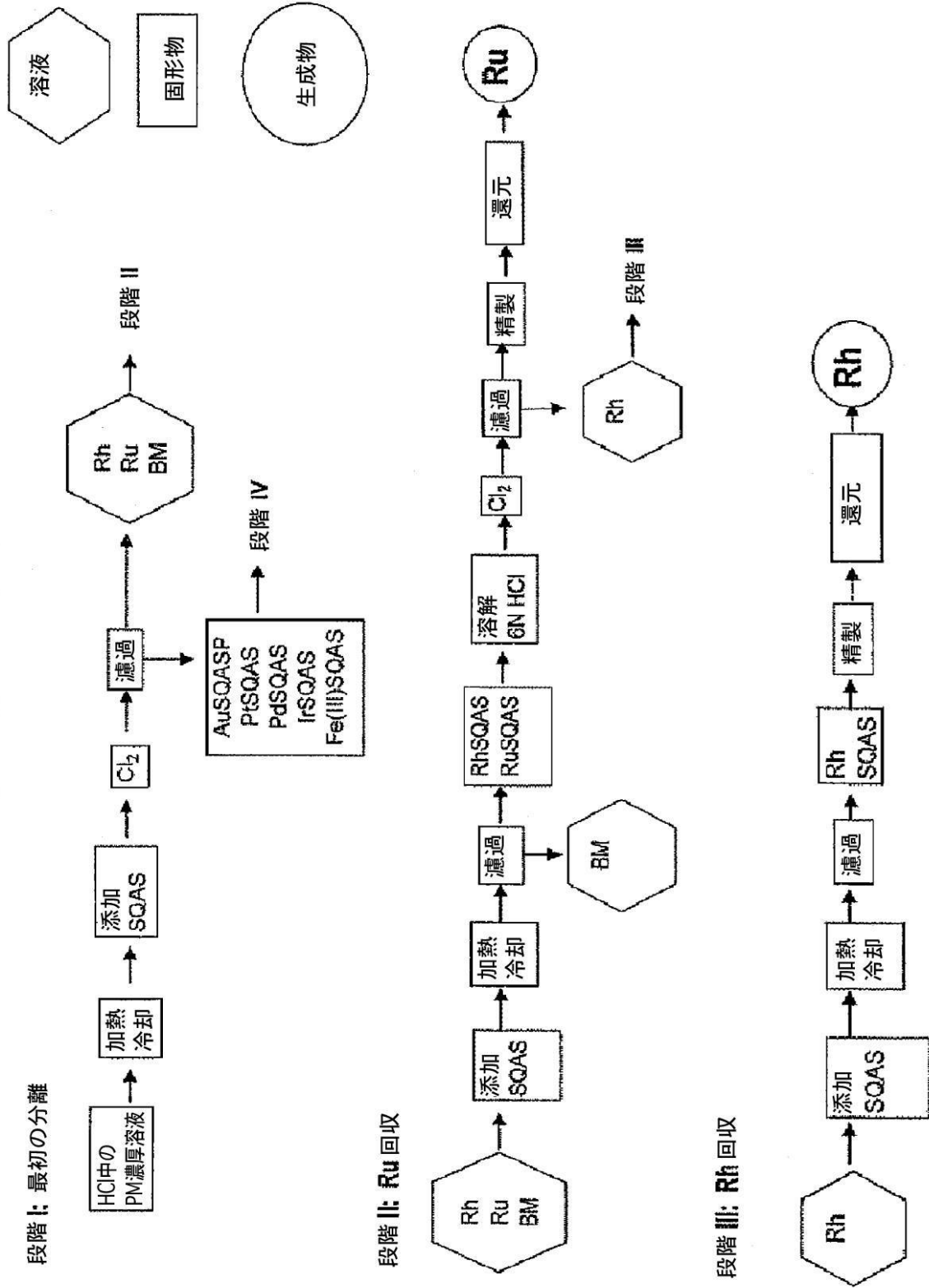


図1B 例Aの処理流れ図

【 図 2 A 】

図2A 例Bの処理流れ図



段階I: 最初の分離

段階II: Ru回収

段階III: Rh回収

段階IV

段階II

段階III

【 図 2 B 】

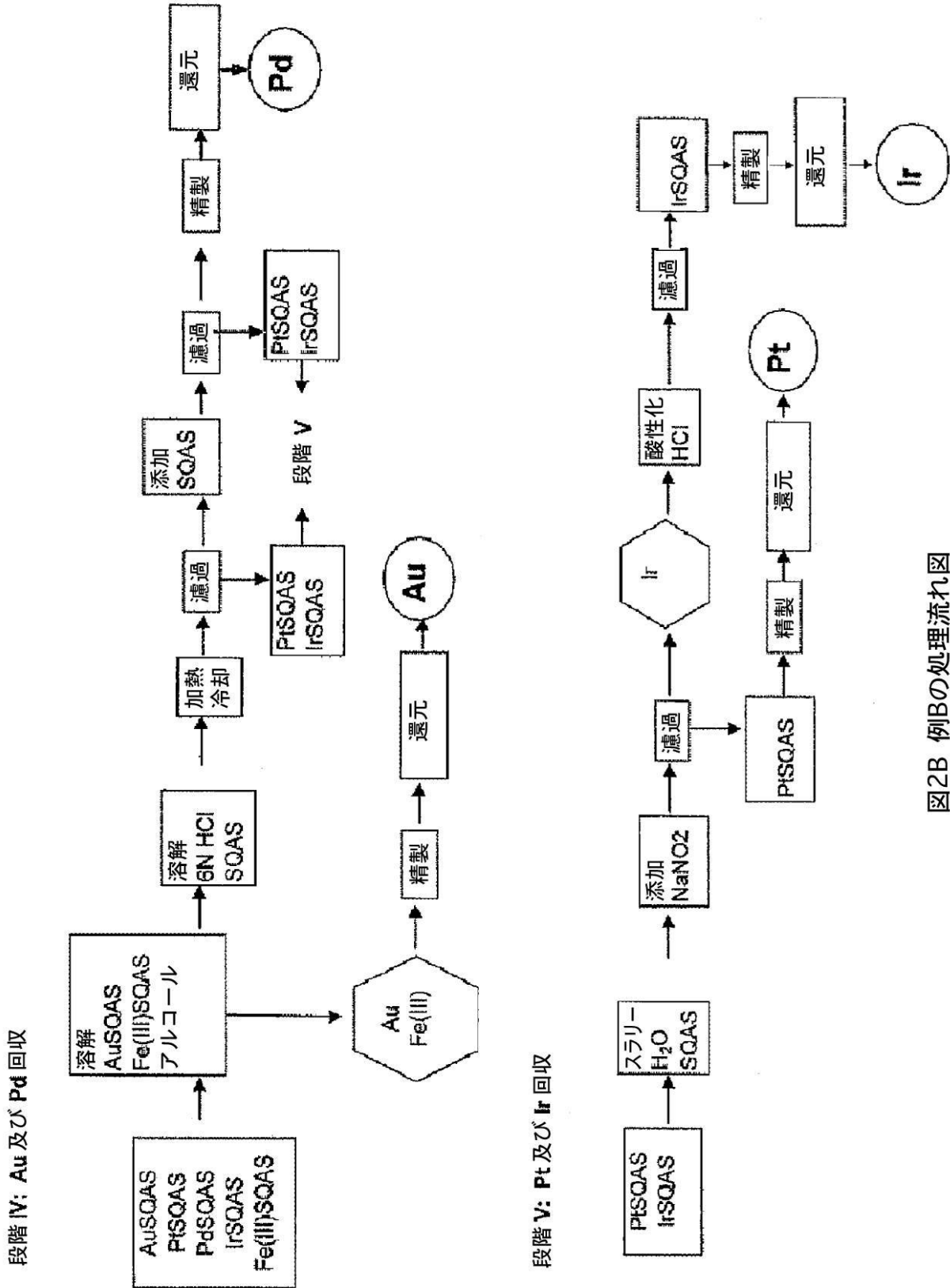


図2B 例Bの処理流れ図

【 手続補正書 】
 【 提出日 】平成24年4月26日(2012.4.26)
 【 手続補正 1 】
 【 補正対象書類名 】特許請求の範囲
 【 補正対象項目名 】全文
 【 補正方法 】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

白金 [Pt]、パラジウム [Pd]、ロジウム [Rh]、ルテニウム [Ru]、イリジウム [Ir]) 及び金 [Au] からなる群から選択される金属 (PM) の回収のための湿式冶金法であって ;

少なくとも1種の置換第4級アンモニウム塩 (S Q A S) を使用して 少なくとも1種の前記 PM を沈殿させることにより酸性ハロゲン化物水溶液中で少なくとも1種の卑金属 (B M) から前記 少なくとも1種の PM を分離することを特徴とする、上記湿式冶金法。

【請求項2】

分離が、前記 S Q A S の使用前に前記酸性ハロゲン化物水溶液を加熱すること及び前記 S Q A S の存在下で前記溶液を酸化することを含む請求項1に記載の方法であって ;

不溶性 Au - S Q A S、Pt - S Q A S、Pd - S Q A S、Ir - S Q A S 及び Fe (I I I) - S Q A S の 少なくとも1つから B M 並びに可溶性 Rh、及び Ru の 少なくとも一方を濾過することを含む、前記溶液から前記沈殿物を取り除くこと、
をさらに含む上記方法。

【請求項3】

分離が、少なくとも1種の置換第4級アンモニウム塩 (S Q A S) を添加すること、前記 S Q A S の添加後に前記酸性水溶液中で多様な酸化状態を有する全ての金属をそれぞれの最も高い酸化状態まで酸化すること、並びに 少なくとも1種の PM 及び S Q A S を含有する前記溶液を加熱して前記溶液から前記 少なくとも1種の PM を沈殿させることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

分離が、少なくとも1種の置換第4級アンモニウム塩 (S Q A S) を添加すること、並びに前記 少なくとも1種の PM 及び S Q A S を含有する前記溶液を加熱して前記溶液から前記 少なくとも1種の PM を沈殿させること

を含み、前記 少なくとも1種の PM が Au を含む請求項1に記載の方法であって ;
前記沈殿物から Au を取り除くために十分な有機溶媒で前記沈殿物を洗浄すること、
をさらに含む上記方法。

【請求項5】

分離が、少なくとも1種の置換第4級アンモニウム塩 (S Q A S) を添加すること並びに前記 少なくとも1種の PM 及び S Q A S を含有する前記溶液を加熱して前記溶液から前記 少なくとも1種の PM を沈殿させること

を含み、前記 少なくとも1種の PM が Rh を含む請求項1に記載の方法であって ;
前記溶液から前記沈殿物を取り除くこと ;
前記取り除かれた沈殿物を酸性水溶液で溶解すること ;
前記酸性水溶液を酸化することにより、前記取り除かれ溶解された沈殿物から多様な酸化状態を有する溶解 PM を沈殿させること ;
前記沈殿した溶解 PM から Rh 溶液を分離すること、
をさらに含む上記方法。

【請求項6】

前記 少なくとも1種の PM が Pd を含み、前記 少なくとも1種の PM を分離することが Pd を Pd - S Q A S として沈殿させること

を含む請求項1に記載の方法であって ;
前記 Pd - S Q A S 沈殿物を水又は酸に添加すること ;
前記水又は酸を沸騰させて沈殿した Pd - S Q A S を可溶化すること ;
任意の残りの沈殿物を取り除くこと、
をさらに含む上記方法。

【請求項7】

前記 少なくとも1種の PM が Pt 及び Ir をさらに含み、前記 少なくとも1種の PM を分離することが、Pt 及び Ir をそれぞれ Pt - S Q A S 及び Ir - S Q A S として沈殿

させることを含む請求項 6 に記載の方法であって：

残る Pt - S Q A S 及び Ir - S Q A S 沈殿物を水中でスラリー化すること；

NaNO₂ を添加すること；

Pt - S Q A S 沈殿物を取り除くこと；

Ir - S Q A S を塩酸で沈殿させること、

をさらに含む上記方法。

【請求項 8】

分離が、少なくとも 1 種の置換第 4 級アンモニウム塩 (S Q A S) を添加すること、並びに前記少なくとも 1 種の P M 及び S Q A S を含有する前記溶液を加熱して前記溶液から前記少なくとも 1 種の P M を沈殿させることを含み、前記 B M が鉛 [P b] を含み、前記溶液が塩素を含む請求項 1 に記載の方法であって：

各金属の最初の酸性水溶液を沸騰させて P b C l₂ を沈殿させること；

前記 S Q A S の添加前に前記 P b C l₂ 沈殿物を取り除くこと、

前記少なくとも 1 種の P M を沈殿させるのに必要な量を上回る S Q A S を添加すること、

をさらに含む上記方法。

【請求項 9】

前記 P M が P d を含む請求項 8 に記載の方法であって：

酸化により S Q A S を有する前記濾液から P b - S Q A S 及び P d - S Q A S の両方を沈殿させること；

前記 P d - S A Q S をアンモニアで溶解すること；及び

少なくとも 1 種の不溶性 P b 化合物 から前記 P d - S A Q S を分離すること、

をさらに含む上記方法。

【請求項 10】

S Q A S が H_{0 ~ 3} R_{4 ~ 1} N X (式中、H = 水素、R = 有機基、N = 窒素、及び X = ハロゲン化物) であり；前記ハロゲン化物酸性水溶液が塩酸であり、前記 S Q A S が前記酸性ハロゲン化物水溶液に可溶である、請求項 1 から 9 までのいずれか一項に記載の方法

。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 11/34849
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C22B 11/00 (2011.01) USPC - 75/741 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) IPC(8): C22B 11/00 (2011.01); USPC: 75/741 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: 75/741,744,722 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Google Scholar, Google Patents, PubWEST (PGPB,USPT,EPAB,JPAB) (Recover, precious, metal, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Fe, dissolve, particulate, oxidize, halide, acid, HCl, heat, precipitate, separate, remove, quaternary, ammonium, salt, boil, water, NaNO.sub.2, PbCl.sub.2)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X — Y Y Y	US 2004/0200782 A1 (Singh) 14 Oct 2004 (14.10.2004) paragraphs [0007]-[0014], [0052], [0059]-[0062], [0076]-[0096], [0109], [0128], [0143] US 2005/0066774 A1 (Asano, et al.) 31 Mar 2005 (31.03.2005) paragraphs [0084], [0125], [0104], [0141]-[0144], [0162], [0198]-[0200] US 2009/0272229 A1 (dos Santos) 05 Nov 2009 (05.11.2009) paragraphs [0021], [0029], [0192]	1-2, 4 3, 5-10 3, 5, 7 6-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 "G" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 Sep 2011 (20.09.2011)		Date of mailing of the international search report 03 OCT 2011
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, 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, RO, RS, RU, 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

(74)代理人 100102897

弁理士 池田 幸弘

(72)発明者 トーマス、ジョセフ、エル .

アメリカ合衆国、カリフォルニア、ヨルバ リンダ、ガーデニア 3 1 8 4

(72)発明者 プレム、ジェラルド、エフ .

アメリカ合衆国、カリフォルニア、チノ ヒルズ、ヴィレッジ ドライブ 1 1 3 1

Fターム(参考) 4K001 AA01 AA04 AA09 AA10 AA19 AA20 AA41 BA01 BA19 BA21

BA22 CA05 DB02 DB04 DB22