

(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2004-231977

(P2004-231977A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 3/04	C 2 2 B 3/00	4 K 0 0 1
C 2 2 B 7/00	C 2 2 B 7/00	G

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-18345 (P2003-18345)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人 科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成15年1月28日 (2003.1.28)	(74) 代理人	100110249 弁理士 下田 昭
特許法第30条第1項適用申請有り 平成14年9月23日 (社) 資源・素材学会主催の「平成14年資源・素材関係学協会合同秋季大会」において文書をもって発表		(72) 発明者	藤田 豊久 秋田県秋田市広面字高田13-4
		(72) 発明者	劉 克俊 秋田県秋田市横森5-6-3-23
		(72) 発明者	柴山 敦 秋田県秋田市手形休下町9-33 休下町 宿舍3号
		Fターム(参考)	4K001 AA04 AA41 BA22 DB02 DB04

(54) 【発明の名称】 貴金属の浸出方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】複数種の貴金属が含まれる試料から所望の貴金属を浸出する方法を提供する。

【解決手段】少なくとも2段階から成る貴金属の浸出方法であって、この2段階において、それぞれ酸化段階の異なるハロゲン化オキシ酸を用るか、又は同種のハロゲン化オキシ酸を用いてその濃度を変える。即ち、複数の貴金属を含む試料を、次亜ハロゲン酸又は亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩及びこのハロゲンの酸のアルカリ金属塩を主成分とする浸出液により浸出する第1段階、及び、この第1段階で溶解しない固体を、ハロゲン酸又は過ハロゲン酸のアルカリ金属塩及び該ハロゲンの酸を主成分とする浸出液により浸出する第2段階から成る。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複数の貴金属を含む試料を、次亜ハロゲン酸又は亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩及びこのハロゲンの酸のアルカリ金属塩を主成分とする浸出液により浸出する第 1 段階、及び、この第 1 段階で溶解しない固体を、ハロゲン酸又は過ハロゲン酸のアルカリ金属塩及び該ハロゲンの酸を主成分とする浸出液により浸出する第 2 段階から成る、貴金属の浸出方法。

## 【請求項 2】

前記ハロゲンが塩素、臭素又はヨウ素であり、前記アルカリ金属がナトリウム又はカリウムである請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記次亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩が  $\text{NaClO}$ 、亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩が  $\text{NaClO}_2$ 、ハロゲンの酸のアルカリ金属塩が  $\text{NaClO}_3$ 、過ハロゲン酸のアルカリ金属塩が  $\text{NaClO}_4$ 、ハロゲンの酸が  $\text{HCl}$ 、ハロゲンの酸のアルカリ金属塩が  $\text{NaCl}$  である請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記次亜ハロゲン酸又は亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩の濃度が 1 モル/リットル以上、前記ハロゲンの酸のアルカリ金属の塩の濃度が 0.05 モル/リットル以上、前記ハロゲン酸又は過ハロゲン酸のアルカリ金属塩の濃度が 0.01 モル/リットル以上、前記ハロゲンの酸の濃度が 5.0 モル/リットル以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

複数の貴金属を含む試料を、ハロゲン化オキソ酸のアルカリ金属塩及び該ハロゲンの酸又はそのアルカリ金属塩を主成分とする浸出液により浸出する第 3 段階、及び、この段階で溶解しない固体を、この第 3 段階と成分を同じくする浸出液であって、前記ハロゲン化オキソ酸のアルカリ金属塩及び該ハロゲンの酸又はそのアルカリ金属塩の濃度がいずれも前段階より高濃度である浸出液により浸出する第 4 段階から成る、貴金属の浸出方法。

## 【請求項 6】

前記ハロゲンが塩素、臭素又はヨウ素であり、前記アルカリ金属がナトリウム又はカリウムである請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記ハロゲン化オキソ酸のアルカリ金属塩が  $\text{NaClO}$ 、 $\text{NaClO}_2$ 、 $\text{NaClO}_3$  又は  $\text{NaClO}_4$  であり、ハロゲンの酸が  $\text{HCl}$ 、ハロゲンの酸のアルカリ金属塩が  $\text{NaCl}$  である請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記第 3 段階におけるハロゲン化オキソ酸のアルカリ金属塩の濃度が 0.001 モル/リットル以上、前記ハロゲンの酸のアルカリ金属塩の濃度が 0.05 モル/リットル以上、前記ハロゲンの酸の濃度が 5.0 モル/リットル以上、前記第 4 段階におけるハロゲン化オキソ酸のアルカリ金属塩の濃度が 0.01 モル/リットル以上、前記ハロゲンの酸のアルカリ金属塩の濃度が 0.05 モル/リットル以上、前記ハロゲンの酸の濃度が 5.0 モル/リットル以上である請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記貴金属が、少なくとも Pd 及び Pt を含む、少なくとも Au 及び Pt を含む、又は少なくとも Au、Pd 及び Pt を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記浸出液の pH が 2.0 以下である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、貴金属の浸出方法に関し、より詳細には、複数種の貴金属が含まれる試料から所望の貴金属を浸出回収する方法に関する。

10

20

30

40

50

## 【0002】

## 【従来の技術】

金、白金、パラジウムなどの貴金属類は、高い宝飾性と特有の物理・化学性質を持つことから、宝飾品や歯科材料、また、電気・機械産業やIT産業など、各種の産業界で幅広く使用されている。それに伴って、廃棄物として発生する貴金属が膨大に発生するため、それら貴金属を廃棄物から回収することや再資源化していくことが社会的に要求されてきた。ところが、貴金属は、物理的、化学的性質が類似していることから、貴金属類同士が混在する条件下では、これまで相互分離を行うことが極めて難しいとされてきた（非特許文献1）。また、比較となる従来技術においても、貴金属の浸出・溶解方法が幾つか提案されてきたが、効率性や工程の複雑さなどの課題が残されていた。

10

## 【0003】

金、パラジウム、白金などの貴金属をリサイクルする方法は、これまで幾つも提案されてきた。例えば、浸出処理方法を用いるものでは、貴金属の溶解技術として、王水等の無機酸により貴金属を溶解する方法が知られ、その他、シアン化物による溶解方法、塩酸中に塩素を吹き込むことで白金族を溶解する方法、及び塩酸中に $H_2O_2$ を添加して白金族を溶解する方法などが提案されている（非特許文献2、特許文献1）。ところが、これらの方法では、ほとんどの場合、加熱処理が必要であり、処理工程の複雑さも指摘されてきた。また、ハロゲン単体、可溶性ハロゲン化塩、及び水や有機溶媒の溶解液で貴金属を溶解・浸出させる方法が報告されてきたが（特許文献2）、貴金属の中でもパラジウム、白金に限定した浸出処理法の研究報告は現在も極めて少ないのが実状である。例えば、金につ

20

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開平08-53720

## 【特許文献2】

特開平7-157832

30

## 【非特許文献1】

清水 進：防錆・防食技術総論， 第五章材料の耐環境性， 第一節金属材料， 貴金属とその合金， p. 404 - 549 （2000）

## 【非特許文献2】

芝田 隼次・奥田 晃彦：資源と素材， Vol. 118, No. 1, p. 1 - 8 （2002）

## 【非特許文献3】

T. Fujita et. al., Proceedings of 4th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, p. 36 - 45, (Kunming, China, 1997)

40

## 【非特許文献4】

Marcel Pourbaix et. al., Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, p. 357 - 377 (First English edition 1966) (Oxford; New York: Pergamon Press, 1966)

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、複数種の貴金属が含まれる試料から所望の貴金属をハロゲン化オキソ酸のアル

50

カリ金属塩を含む溶液を用いて浸出回収する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、次亜塩素酸ナトリウムと塩素酸ナトリウムを用いて、これまで選択浸出が困難であったパラジウム及び白金の浸出条件を明らかにし、さらに実際の廃棄物を対象に多段型浸出試験を行うことにより得た知見を基に、ハロゲン化オキソ酸のアルカリ金属塩を用いて貴金属相互の選択回収を可能とする方法を見出し、本発明を完成させた。

本発明の方法は、少なくとも2段階から成る貴金属の浸出方法であって、この2段階において、浸出液としてそれぞれ酸化段階の異なるハロゲン化オキソ酸塩を用るか、又は同種のハロゲン化オキソ酸塩を用いてその濃度を変えることにより、その浸出力の差を利用する。

10

【0007】

即ち、本発明の第1の方法は、複数の貴金属を含む試料を、次亜ハロゲン酸又は亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩及びこのハロゲンの酸のアルカリ金属塩を主成分とする浸出液により浸出する第1段階、及び、この第1段階で溶解しない固体を、ハロゲン酸又は過ハロゲン酸のアルカリ金属塩及び該ハロゲンの酸を主成分とする浸出液により浸出する第2段階から成る、貴金属の浸出方法である。

本発明の第2の方法は、複数の貴金属を含む試料を、ハロゲン化オキソ酸のアルカリ金属塩及び該ハロゲンの酸又はそのアルカリ金属塩を主成分とする浸出液により浸出する第3段階、及び、この段階で溶解しない固体を、この第3段階と成分を同じくする浸出液であって、前記ハロゲン化オキソ酸のアルカリ金属塩及び該ハロゲンの酸又はそのアルカリ金属塩の濃度がいずれも前段階より高濃度である浸出液により浸出する第4段階から成る、貴金属の浸出方法である。

20

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の方法の分離対象は貴金属を含む試料である。貴金属には、金、銀及び白金族金属が含まれる。この試料は、1)少なくともPd及びPtを含むもの、2)少なくともAu及びPtを含むもの、又は3)少なくともAu、Pd及びPtを含むものが好ましい。本発明の方法はこの中で従来分離が困難であったPd及びPtを分離することができる点に特徴がある。

30

また、この試料には貴金属以外の金属が含まれていてもよい。この場合には、本発明の処理を行う前に、適当な酸、例えば、後述の実施例2のように4.5モル/リットルの濃度の塩酸により処理することが望ましい。この処理により貴金属以外の金属をほぼ除去することができるので、その残渣について本発明の方法を施せばよい。

【0009】

本発明において用いるハロゲン化オキソ酸は次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、ハロゲン酸又は過ハロゲン酸であるが、過ハロゲン酸は酸化力が強く危険であるため使用を避けることが好ましい。このハロゲンは塩素、臭素又はヨウ素であり、好ましくは塩素である。このアルカリ金属は好ましくはナトリウム又はカリウム、より好ましくはナトリウムである。

40

【0010】

本発明の第1の方法においては、ハロゲン化オキソ酸として、第1段階では次亜ハロゲン酸、第2段階ではハロゲン酸を用いることが好ましい。次亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩としてはNaClO、亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩としてはNaClO<sub>2</sub>、ハロゲンの酸のアルカリ金属塩としてはNaClが好ましい。ハロゲンの酸のアルカリ金属塩としてはNaClO<sub>3</sub>、過ハロゲン酸のアルカリ金属塩としてはNaClO<sub>4</sub>、ハロゲンの酸としてはHClが好ましい。

【0011】

また次亜ハロゲン酸又は亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩の濃度は好ましくは1モル/リットル以上、より好ましくは更に3.0モル/リットル以下、最も好ましくは1.5~2モ

50

ル/リットルであり、ハロゲンの酸のアルカリ金属の塩の濃度は好ましくは0.05モル/リットル以上、より好ましくは0.05~2.0モル/リットルであり、ハロゲン酸又は過ハロゲン酸のアルカリ金属塩の濃度は好ましくは0.01モル/リットル以上、より好ましくは更に1.8モル/リットル以下、最も好ましくは0.02~1.5モル/リットルであり、ハロゲンの酸の濃度は好ましくは5.0モル/リットル以上、より好ましくは5.0~15モル/リットルである。

## 【0012】

本発明の第2の方法においては、ハロゲン化オキソ酸として、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、ハロゲン酸又は過ハロゲン酸のいずれを用いてもよいが、好ましくは次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸又はハロゲン酸、より好ましくは亜ハロゲン酸又はハロゲン酸、最も好ましくはハロゲン酸である。またハロゲンの酸のアルカリ金属塩よりもハロゲンの酸が好ましい。更に、次亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩としてはNaClO、亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩としてはNaClO<sub>2</sub>、ハロゲンの酸のアルカリ金属塩としてはNaClO<sub>3</sub>、過ハロゲン酸のアルカリ金属塩としてはNaClO<sub>4</sub>、ハロゲンの酸としてはHCl、ハロゲンの酸のアルカリ金属塩としてはNaClが好ましい。

10

## 【0013】

また第3段階において、ハロゲン化オキソ酸のアルカリ金属塩の濃度は好ましくは0.001モル/リットル以上、より好ましくは1.0モル/リットル以下、最も好ましくは0.002~0.8モル/リットル、ハロゲンの酸のアルカリ金属塩の濃度は好ましくは0.05モル/リットル以上、より好ましくは0.05~2.0モル/リットルであり、ハロゲンの酸の濃度は好ましくは5.0モル/リットル以上、より好ましくは5.0~15モル/リットルである。第4段階において、ハロゲン化オキソ酸のアルカリ金属塩の濃度は好ましくは0.01モル/リットル以上、より好ましくは1.8モル/リットル以下、最も好ましくは0.02~1.5モル/リットルであり、ハロゲンの酸のアルカリ金属塩の濃度は好ましくは0.05モル/リットル以上、より好ましくは0.05~2.0モル/リットルであり、ハロゲンの酸の濃度は好ましくは5.0モル/リットル以上、より好ましくは5.0~30モル/リットルである。

20

浸出液の媒体は水であり、上記成分以外に金属の無機イオンなどを浸出液の性能を害さない範囲で含んでもよい。

また、いずれの方法とも浸出液のpHは2.0以下が好ましい。

30

## 【0014】

本発明の方法によれば、パラジウムと白金をはじめとする貴金属種を選択的に浸出回収することができる。本発明の方法の各段階における浸出液の成分及びその濃度は、対象に混在する貴金属その他の金属及び浸出しようとする貴金属により、これらが各段階で分離できるよう適宜選択すればよい。例えば、白金とパラジウムとが混在する試料を対象とした場合、最初の段階で白金の溶解が小さい溶液条件下でパラジウムを溶解させ、次段階で白金を溶解させれば、両者を選択的に浸出できる。

次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)と塩素酸ナトリウム(NaClO<sub>3</sub>)によるパラジウムと白金の浸出特性を表1に示す。

40

【表1】

Reagent	NaClO		NaClO <sub>3</sub>			
	1.34 mol/L		0.005 mol/L		0.47 mol/L	
Element	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt
Leaching Percentage (%)	100	—	100	1.5	—	100
Others	Leaching time, 1.5 hours pH 1.2, NaCl 0.068 mol/L		Leaching time, 2 hours HCl 3.0 mol/L		Leaching time, 2 hours HCl 12 mol/L	

## 【0015】

50

次亜塩素酸ナトリウムと塩素酸ナトリウムとの組み合わせ、あるいは塩素酸ナトリウムの添加量を変えることで、PdとPtを選択的に浸出回収できる。例えば、次亜塩素酸ナトリウムを1.34 mol/L用いることで、Pdの浸出率が100%になり、このときPtは回収されなかったため、Pdの選択的な浸出回収が可能である。一方、塩素酸ナトリウムを用いると、塩素酸ナトリウム濃度が0.005 mol/LのときにPdが選択的に浸出され、浸出率は100%になるが、Ptはほとんど溶出しない。また、塩素酸ナトリウム濃度が0.47 mol/Lのときには、PdとPtのどちらも回収することができる。おそらく、Ptの耐酸性による影響（酸に対する安定性）で、より強い酸であるNaClO<sub>3</sub>の濃度が濃い状態でないとPtは浸出されないものと考えられる。

#### 【0016】

また、本発明の方法により分離した後に、実施例2のようにAuとPdとが分離されない場合には、金(I)イオンを含むチオ硫酸塩の水溶液を水相とし、トリオクチルメチルアンモニウムなどの四級アンモニウムを含む有機溶媒を有機溶媒相とした水相-有機溶媒相の溶媒抽出を行うと（特願2002-22809参照）、Pdはほとんど浸出されず、Auのみ浸出することができる。

また、銀については、硝酸を用いるなどして、他の金属成分もある程度段階的に浸出分離することができる。

更に、本発明の方法の次亜塩素酸ナトリウムあるいは塩素酸ナトリウム以外に、塩酸、硝酸、チオ硫酸アンモニウムなどを段階的に使用することで、目的金属類を各条件で回収できる。

#### 【0017】

一方、浸出した溶液から貴金属を回収する方法については、有機溶剤を使用した溶媒抽出法があり、浸出した金属を浸出液である水相から有機相に移行させて回収することができる。これを多段に併用しながら目的金属をそれぞれ回収することができる。

また、この他の回収方法としては、浸出溶液中の金属類を還元処理することで、粗金属粉とし、精製処理を加える方法や、pH調整・試薬投入等で沈殿物を形成させ、熱溶解処理することで同じく粗金属粉とし、精製してもよい。さらに、浸出液を電解処理することで、電析させてもよい。この方法においては、金属を浸出させた溶液を電解浴とし電極へ析出させる。

#### 【0018】

##### 【実施例】

以下、実施例にて本発明を例証するが、本発明を限定することを意図するものではない。以下の試験例及び実施例では、ナカライテスク株式会社製の次亜塩素酸ナトリウム溶液（活性塩素；5～10%）、塩素酸ナトリウム（99% NaClO<sub>3</sub>）、及び塩酸を浸出剤として用いた。浸出用のサンプルとしては、ナカライテスク株式会社製のパラジウム粉末（品位99.9%）と、横浜金属株式会社より提供された純度99%以上の粉状白金を使用した。なお試料であるパラジウムと白金はSEM（走査型電子顕微鏡JSM-5900LV）で観察し、表面観察を行った。その結果、パラジウムは2μm程度の凝集粉末で形成されており、白金は1μm以下の微細粒子が凝集した海綿状構造を有する粒子群であることが確認された。なお、白金プレートの塩素酸ナトリウム溶液による浸出状態確認には、白金プレートとして示差熱天秤用の白金パンを切断したものを使用し、浸出後のプレート表面を走査プローブ顕微鏡SPI3800N（セイコーインスツルメンツ株式会社製）で観察した。

#### 【0019】

浸出は以下の方法で行った。各種条件下で浸出液を作成し、300mlの三角フラスコに浸出液100mlを入れ、パラジウム又は白金サンプルを投入した直後から、加温式マグネチックスターラーで加熱攪拌し、所定時間ごとに浸出液を2mlずつ採取した。

浸出率については、まず、浸出をしている溶液を定量採取した。その採取溶液（浸出液）についてICP発光分光分析装置（セイコーインスツルメンツ株式会社製、SPS3000）を用いて、浸出液中のパラジウム及び白金の濃度を測定し、浸出率を次式に従って算

10

20

30

40

50

出した。

浸出率 (%) = ( 浸出液中の Pd 又は Pt のモル濃度 ( mol / L ) × 浸出液の容積 ( L ) / 浸出前の Pd 又は Pt のモル数 ( mol ) ) × 100

【0020】

以下の試験例では、それぞれ品位99%以上の粉末状のパラジウム又は白金を用いて、浸出に必要となる次亜塩素酸ナトリウム、塩素酸ナトリウムの各濃度、HClやNaClの添加濃度による影響、pHの依存性、浸出温度などの各種条件を調べた。

#### 試験例 1

本試験例ではパラジウム(濃度10g/L)を用いて、次亜塩素酸ナトリウム濃度を0~2.67 mol/Lと変化させて、NaCl濃度0.034 mol/L、pH1.2、温度298Kの条件で浸出を行った。その結果を図1に示す。 10

次亜塩素酸ナトリウム濃度が増加するにつれてパラジウムの浸出率は増大し、次亜塩素酸ナトリウムが1.34 mol/Lの場合(印)、浸出開始3時間後に、パラジウム浸出率が約100%に達した。また、濃度2.67 mol/Lの場合には、浸出開始40分後に浸出率が100%になった。一方、次亜塩素酸ナトリウムを添加しない場合(印)にはパラジウムはほとんど浸出されないことが確認された。

【0021】

#### 試験例 2

本試験例では、NaClの添加濃度がパラジウムの浸出率に及ぼす影響を調べた。そのため、Pd濃度を10g/L、次亜塩素酸ナトリウム濃度を1.34 mol/Lとして、NaCl濃度を0~0.17 mol/Lまで変化させて、pH1.2、温度298Kの条件で浸出を行った。その結果を図2に示す。なお、このときの次亜塩素酸ナトリウム濃度は、図1の結果を参考に1.34 mol/Lに調整した。 20

図2より、NaCl濃度の増加に伴ってパラジウムの浸出率が上昇する一方、本浸出処理ではNaClを添加しない場合(印)にパラジウムの浸出率が低くなった。NaCl濃度が0.068 mol/L及び0.17 mol/Lのとき、浸出を開始してから1.5時間後に99%以上の浸出率が得られた。このことからNaClは、次亜塩素酸ナトリウム溶液によってパラジウムを浸出する際に、浸出率を向上させる有効な添加剤であることが分かった。

【0022】

#### 試験例 3

本試験例では、浸出液のpHの影響を調べた。pHを0.4~4と変化させて、Pd濃度を10g/L、次亜塩素酸ナトリウム1.34 mol/L、NaCl 0.068 mol/L、温度298Kという条件で浸出を行った。その結果を図3に示す。

pH0.4(印)又は1.2(印)では、高い浸出率を示すが、pHの上昇とともにパラジウムの浸出率は大きく減少した。特にpH2.0以上になるとパラジウムの浸出率が急激に低下し、パラジウムはほとんど浸出されず、pH1前後の強酸性領域でなければパラジウムの酸化溶解が促進されないことがわかった。

【0023】

#### 試験例 4

本試験例では、浸出温度の影響を調べた。そのため、Pd濃度を10g/L、次亜塩素酸ナトリウム1.34 mol/L、NaCl 0.068 mol/L、pH1.2の条件下で、浸出温度を298K、323K、373Kとしてパラジウム浸出率の変動を調べた。その結果を図4に示す。

温度による影響は明確には確認されなかったが、浸出液の温度を373Kにしたときは、やや高い浸出率を示す傾向が確認された。

【0024】

#### 試験例 5

本試験例では、パラジウムを浸出するために塩素酸ナトリウムを用いた。Pd濃度を10g/Lとして、塩素酸ナトリウム濃度を0~0.018 mol/Lに変化させて、HCl 50

1 濃度 12 mol/L、温度 298 K、pH < 1 の条件でパラジウムの浸出を行った。その結果を図 5 に示す。

塩素酸ナトリウムを添加しない場合 ( 印 ) は、浸出開始後、2 時間を経過してもパラジウムの浸出率が極めて低いが、塩素酸ナトリウムを微量添加すると、パラジウムの浸出率が急に上昇することがわかった。以上のことから、微量の塩素酸ナトリウムを用いることで極めて効率的なパラジウム浸出が可能であることが明らかになった。

【0025】

#### 試験例 6

本試験例では、HCl 濃度の影響を調べた。そのため、Pd 濃度 10 g/L、塩素酸ナトリウム濃度 0.005 mol/L、温度 298 K の条件で、HCl 濃度を 0 ~ 12 mol/L と変化させてパラジウムの浸出を行った。その結果を図 6 に示す。 10

HCl 濃度が増加するにつれてパラジウムの浸出率が増大した。また、HCl 濃度が 3 mol/L ( 印 ) のとき、浸出を開始してから 2 時間後に浸出率が 100% になった。これに対し、HCl を添加しない場合 ( 印 ) は、パラジウムの浸出率が低く浸出反応が促進されていないことがわかる。以上のことから、パラジウムの浸出プロセスに HCl は不可欠な添加剤であり、塩素酸ナトリウム溶液に HCl を添加することでパラジウムの浸出が効果的に行われることが明らかになった。

【0026】

#### 試験例 7

本試験例では、白金の浸出について調べた。そのため、最初に HCl 濃度を 12 mol/L、温度 298 K とし塩素酸ナトリウム濃度を変化させて白金の浸出を行った。その結果を図 7 に示す。 20

塩素酸ナトリウム濃度が 0.09 mol/L ( 印 ) から 0.47 mol/L ( 印 ) までは濃度の増加に伴って白金の浸出率は上昇した。ところが、それ以上添加濃度が増えたと浸出率は低下し、1.88 mol/L ( 印 ) になると、白金の浸出率は著しく低下することが確認された。この原因については、過量の Na<sup>+</sup> イオンは、水溶液中で塩素酸ナトリウムの解離を抑制する可能性があり、このことが白金の浸出を抑制し、浸出率を低下させる原因のひとつになったと考えられる。一方、塩素酸ナトリウムを添加しない場合には ( 印 )、ほとんど溶解しないことが確認された。

【0027】

#### 試験例 8

本試験例では、HCl 濃度の影響を調べた。そのため、HCl 濃度を 0 ~ 12 mol/L に変化させて、塩素酸ナトリウム 0.47 mol/L、温度 298 K の条件で白金の浸出を行った。その結果を図 8 に示す。

HCl 濃度が 0, 3, 6, 12 mol/L と増加するにつれて白金の浸出率は増大するが、濃度 6 mol/L 以下では白金の浸出率は低く、HCl を添加しない状態 ( 印 ) では白金はほとんど浸出されないことが確認された。

【0028】

#### 試験例 9

本試験例では、浸出温度について調べた。そのため、異なる塩素酸ナトリウム濃度において、浸出温度が白金の浸出率にどのような影響を与えるのかを調べた。その結果を図 9 に示す。パラジウムの時と同様、浸出温度は白金の浸出率に明確な影響を及ぼさず、室温状態で充分浸出できることがわかった。 40

HCl の濃度を 12 mol/L とし、塩素酸ナトリウム濃度 0 mol/L ~ 1.88 mol/L の条件下で、温度を 298 K、323 K、343 K、373 K と変化させた場合 ( 図では反応開始 2 時間後の白金の浸出率を示す )、塩素酸ナトリウムを添加しない場合 ( 印 ) は温度が上昇しても白金が溶解しないことが確認された。一方、温度が 343 K 以下の場合、塩素酸ナトリウム濃度が 0.47 mol/L の場合 ( 印 ) に浸出率が最も高く、以下 0.94 mol/L、1.88 mol/L と濃度が高くなるにつれ、浸出率は低下した。一方、温度 343 K 以上になると塩素酸ナトリウム濃度による 50



影響はみられず、いずれもほぼ100%の浸出率が得られた。

【0029】

#### 試験例10

本試験例では、白金の浸出特性を見出すために、浸出サンプルとして白金プレートを用い、走査プローブ顕微鏡によるAFM(原子間力顕微鏡)を利用して白金表面の浸出状態を観察した。この際、温度298Kで白金プレートを0.47 mol/Lの塩素酸ナトリウム浸出液に浸してから、0, 0.5, 8時間後に採取し、純水で洗浄後、浸出したプレート表面の状態を測定を行った。

図10は浸出前の白金プレート表面を10μm区間で示した状態図を示し、図11は浸出開始0.5時間後、図12は8時間後のプレート表面を示している。浸出前の図10ではプレート表面の凹凸がなく、ほぼ様な表面を有しているが、浸出0.5時間後の図11では表面に凹凸がみられ、プレート表面から塩素酸ナトリウムによる浸出の進行が確認される。図12ではさらに表面の凹凸が激しく、かつ微細で鋭利な凹凸になり、表面の浸出が著しく進んでいることが確認される。以上のAFM像観察結果から、塩素酸ナトリウムによる白金表面の浸出プロセスが確認でき、白金の浸出状態を段階的に検証することが可能であることが分かる。

10

【0030】

#### 実施例1

本実施例では、0.01gのパラジウムと0.015g白金を混合した0.025gのサンプルを使って浸出を行った。

20

このサンプルを、次亜塩素酸ナトリウム(1.34 mol/L)及び塩化ナトリウム(0.068 mol/L)を水に溶解させた浸出液(pH 1.2) 20mlで浸出を行うと、その浸出液にはパラジウムが99%以上浸出されたが、白金はほとんど浸出されなかった。

次に、浸出後の固形残渣を塩素酸ナトリウム(0.47 mol/L)及び塩酸(12.0 mol/L)を水に溶解させた浸出液 20mlで浸出すると、2時間後には白金の浸出率が約99%に達した。

最初の段階を、塩素酸ナトリウム(0.005 mol/L)及び塩酸(3.0 mol/L)を水に溶解させた浸出液 20mlを用いて同じ操作を行ったが、同じ結果が得られた。

30

以上の結果を図13にまとめる。

以上より、本発明の方法を用いて、次亜塩素酸ナトリウムと塩素酸ナトリウムの濃度、あるいはHCl濃度などの浸出条件を制御することで、パラジウムと白金をそれぞれ選択的に回収できることが分かる。

【0031】

#### 実施例2

本実施例では、実際の歯科廃棄物に対する浸出処理を行った。用いた歯科廃棄物の粒度は-200 mesh、合計質量が2.204gであり、主な金属成分は表2に示すように銅、亜鉛が高濃度に含まれる他、貴金属として金、パラジウム、白金などを含んでいる。

【表2】

40

Element	Au (ppm)	Pd (ppm)	Pt (ppm)	Cu (%)	Zn (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Others (%)
Grade	1554.3	2344.3	102.7	0.1	2239.9	3740.7	412.2	97.8

【0032】

本実施例では、第一段階としてHCl 4.5 mol/Lを40ml使用し、第二段階として塩素酸ナトリウム(0.005 mol/L)及び塩酸(6.0 mol/L)を水に溶解させた浸出液 40mlを使用し、ついで第三段階として塩素酸ナトリウム(0.47 mol/L)及び塩酸(12.0 mol/L)を水に溶解させた浸出液 20mlを

50

使用して多段浸出を行った。各段階とも、前段の浸出が終わってから純水で洗浄を繰り返してろ過し、ろ過した残渣を次の浸出のサンプルとして用いた。なお、それぞれの過液を採取し、分析して回収率を求めた。浸出工程と浸出結果を図14に示す。

銅、亜鉛、鉄、ニッケルなどの金属はほとんど最初の塩酸に溶解し、金、パラジウムは二段目の塩素酸ナトリウム  $0.005 \text{ mol/L}$  の浸出液で浸出され、金が98%、パラジウムが97%回収された。一方、白金は第一段及び第二段処理で使用したHClや  $0.005 \text{ mol/L}$  の塩素酸ナトリウム浸出液にはほとんど溶解せず、最終段階の  $0.47 \text{ mol/L}$  の塩素酸ナトリウム浸出液に99%溶解した。

以上のように実際の歯科廃材を用いて本発明の浸出処理を行うと、塩素酸ナトリウムやHClの濃度を制御することにより、各浸出段階で銅、亜鉛、鉄、ニッケルなどの金属と金、パラジウム及び白金などの貴金属をそれぞれ選択的に回収することができた。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】パラジウムの浸出率と浸出時間及び次亜塩素酸ナトリウムの濃度との関係を示す図である。

【図2】パラジウムの浸出率と浸出時間及びNaCl濃度との関係を示す図である。

【図3】パラジウムの浸出率と浸出時間及び浸出液のpHとの関係を示す図である。

【図4】パラジウムの浸出率と浸出時間及び浸出温度との関係を示す図である。

【図5】パラジウムの浸出率と浸出時間及び塩素酸ナトリウムの濃度との関係を示す図である。

【図6】パラジウムの浸出率と浸出時間及びHCl濃度との関係を示す図である。

20

【図7】白金の浸出率と浸出時間及び塩素酸ナトリウムの濃度との関係を示す図である。

【図8】白金の浸出率と浸出時間及びHCl濃度との関係を示す図である。

【図9】白金の浸出率と浸出温度及び塩素酸ナトリウムの濃度との関係を示す図である。

【図10】塩素酸ナトリウムで浸出する前の白金の表面の原子間力顕微鏡(AFM)像を示す図である。

【図11】塩素酸ナトリウムで浸出して0.5時間後の白金の表面のAFM像を示す図である。

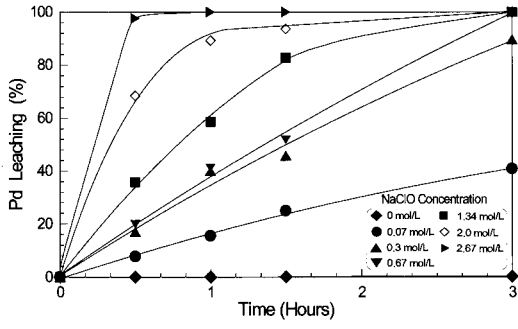
【図12】塩素酸ナトリウムで浸出して8時間後の白金の表面のAFM像を示す図である。

【図13】PdとPtの混合物からPdとPtとを分離するフローシートを示す図である。

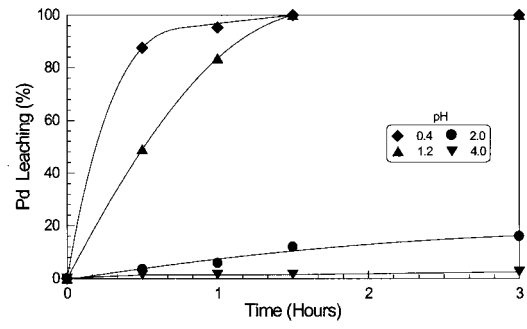
30

【図14】歯科廃棄物から貴金属を分離するフローシートを示す図である。

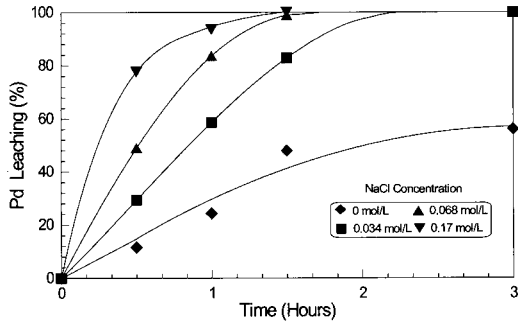
【 1 】



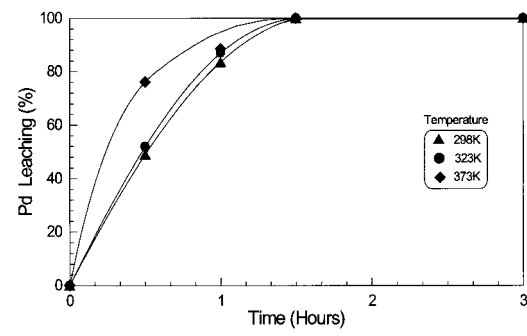
【 3 】



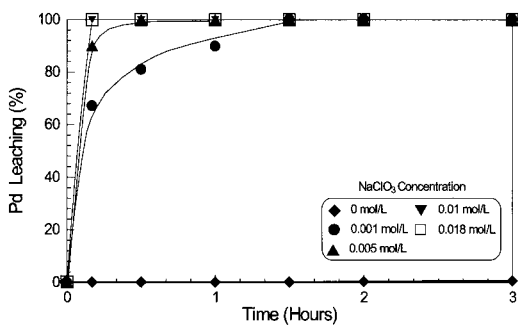
【 2 】



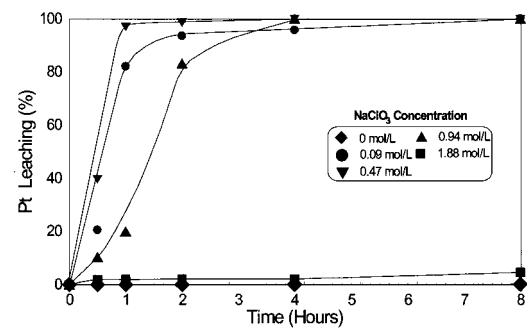
【 4 】



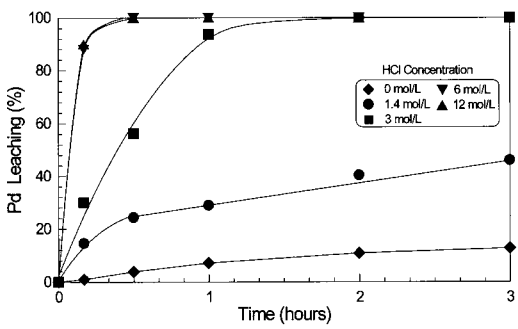
【 5 】



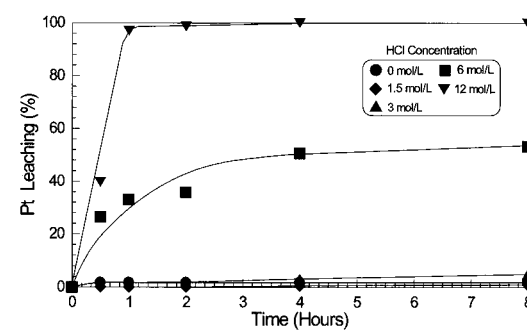
【 7 】



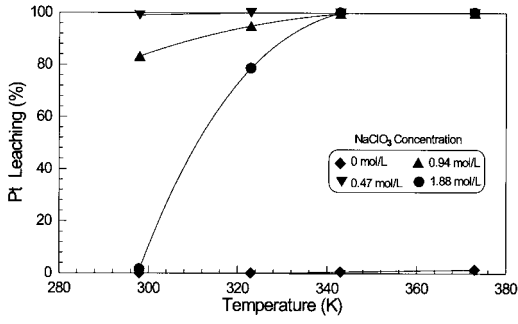
【 6 】



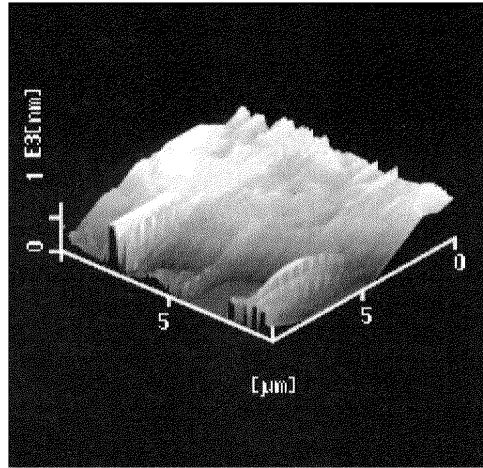
【 8 】



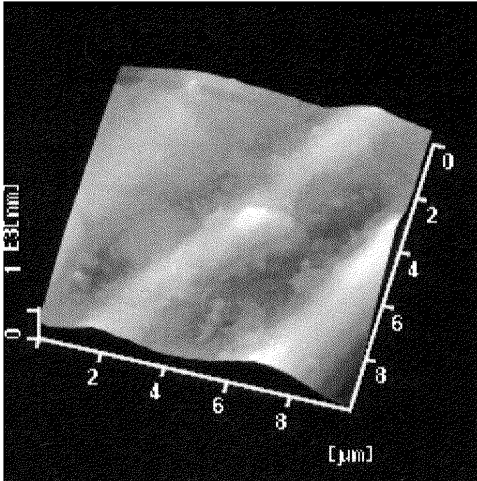
【 9 】



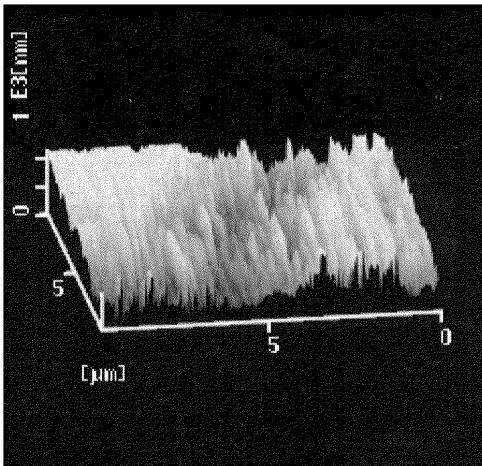
【 1 1 】



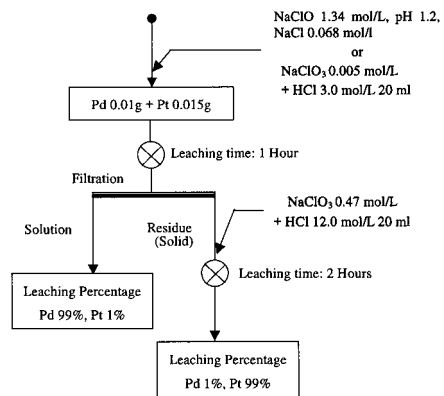
【 1 0 】



【 1 2 】



【 1 3 】



【 図 1 4 】

