

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7198079号  
(P7198079)

(45)発行日 令和4年12月28日(2022.12.28)

(24)登録日 令和4年12月20日(2022.12.20)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B	19/02	(2006.01)	C 0 1 B	19/02	B
C 2 2 B	3/12	(2006.01)	C 2 2 B	3/12	
C 2 2 B	3/44	(2006.01)	C 2 2 B	3/44	1 0 1 Z
C 2 2 B	11/00	(2006.01)	C 2 2 B	11/00	1 0 1
C 2 2 B	61/00	(2006.01)	C 2 2 B	61/00	

請求項の数 9 (全11頁)

(21)出願番号 特願2018-245410(P2018-245410)  
 (22)出願日 平成30年12月27日(2018.12.27)  
 (65)公開番号 特開2020-105587(P2020-105587  
 A)  
 (43)公開日 令和2年7月9日(2020.7.9)  
 審査請求日 令和3年9月22日(2021.9.22)

(73)特許権者 502362758  
 J X 金属株式会社  
 東京都港区虎ノ門二丁目 1 0 番 4 号  
 (74)代理人 110000523  
 アクシス国際弁理士法人  
 (72)発明者 真鍋 学  
 茨城県日立市白銀町 1 - 1 - 2 J X 金  
 属株式会社技術開発センター内  
 (72)発明者 野呂 正  
 茨城県日立市白銀町 1 - 1 - 2 J X 金  
 属株式会社技術開発センター内  
 審査官 田口 裕健

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 貴金属、セレン及びテルルを含む酸性液の処理方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

貴金属、セレン、及びテルルを含む酸性液の処理方法であって、

(1) 前記酸性液に、液温を 5 0 以上の状態で二酸化硫黄、亜硫酸、亜硫酸塩のうちの少なくとも 1 種を供給して、前記貴金属、セレン、及びテルルを含む沈殿物を得る沈殿工程、

(2) 前記沈殿物を固液分離し、次いで 0 . 1 ~ 3 N のアルカリ溶液に投入することで、前記テルルを浸出するテルル浸出工程、

(3) 前記テルル浸出工程後の残渣に亜硫酸イオンを含むアルカリ溶液を添加して、前記セレンを浸出するセレン浸出工程

を含む方法。

## 【請求項 2】

前記セレン浸出工程では、前記亜硫酸イオンを含むアルカリ溶液の温度を 5 0 以上とすることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記亜硫酸イオンを含むアルカリ溶液は、前記テルル浸出後の残渣に含まれる前記セレンに対して、前記亜硫酸イオンを 1 モル倍以上含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記亜硫酸イオンを含むアルカリ溶液は 0 . 1 N 以上のアルカリ溶液であることを特徴

とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記テルル浸出工程及び前記セレン浸出工程の一方又は両方において、酸化剤を供給しないことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

さらに、前記テルル浸出工程後の残渣から前記貴金属を回収する工程を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記沈殿工程では、ヨウ化物イオンを添加することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記テルル浸出工程では、0.1 ~ 2.25 N のアルカリ溶液に投入することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記テルル浸出工程では、0.1 ~ 1.5 N のアルカリ溶液に投入することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は貴金属、セレン及びテルルを含む酸性液の処理方法に関する。とりわけ、貴金属、セレン及びテルルを含む塩酸酸性液を処理することで、テルルとセレンを分離（「分離」は、完全な分離のみならず部分的な分離も含む。以下同様。）回収する方法に関する。本発明は、特に銅製錬の電解精製工程で発生するスライム処理工程に適用する場合に効果が高い。

【背景技術】

【0002】

銅乾式製錬では銅精鉱を溶解し、転炉、精製炉で 99% 以上の粗銅とした後に電解精製工程において純度 99.99% 以上の電気銅を生産する。近年では転炉においてリサイクル原料として電子部品由来の貴金属を含む金属屑が投入されており、銅以外の有価物は電解精製時にスライムとして沈殿する。

【0003】

このスライムには金、銀、白金、パラジウムのほかにモルテニウムやロジウム、イリジウムといった貴金属、銅精鉱に含まれているセレンやテルルが同時に濃縮される。銅製錬副産物としてこれらの元素は有価物として個別に分離・回収される。

【0004】

このスライムの処理には湿式製錬法が適用される場合が多い。例えば特許文献 1 においてはスライムを塩酸 - 過酸化水素により銀を回収し、溶解した金は溶媒抽出により回収した後に、その他の有価物を二酸化硫黄で順次還元回収する方法が開示されている。特許文献 2 には同様の方法で金銀を回収した後、二酸化硫黄で有価物を還元して沈殿せしめ、セレンのみを蒸留して除去して貴金属類を濃縮する方法が開示されている。

【0005】

貴金属を回収した後の溶液には希少金属イオン、テルル、セレンが含まれておりさらにこれら有価物を回収することが必要である。回収方法としては還元剤により生じた沈殿を回収する方法、溶液ごと銅精鉱に混合しドライヤーで乾燥させて製錬炉に繰り返す方法が知られる。

【0006】

とりわけ特許文献 1 に示されている、二酸化硫黄により生じた沈殿を回収する方法はコストや製造規模の面で利点が多い。加えて各元素が順次沈殿することから分離精製にも効果がある。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

【0007】

【文献】特開2001-316735号公報  
特開2004-190134号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0008】

二酸化硫黄を用いて有価物を回収する方法では溶解後に順次有価物を還元して回収するのが通常である。テルルはテルルオキシニウムアニオンとして存在する 경우가多いが、テルルオキシニウムアニオンの酸化還元電位が比較的低いため還元を受け難い。そのため、

10

この段階で回収されたテルル沈殿物は不純物としてセレンを多量に含むことが多い。さらにはルテニウムやロジウム、イリジウム等の金属類も混在することが多い。

【0009】

沈殿物に含まれるセレンとテルルは個別に分離され各回収工程に投入される。セレンとテルルを除いた残渣には貴金属類が濃縮するので貴金属原料として扱われる。

【0010】

テルルを含む沈殿物は分離後にアルカリ溶解する方法が考えられる。アルカリ溶解でテルルはセレンと共に浸出され、浸出液を中和することによりテルルを二酸化テルルとして沈殿させて回収することができる。例えば、アルカリ溶解を90 g/L水酸化ナトリウム液中で80 に加熱して行う方法が考えられる。

20

【0011】

しかし、アルカリ溶解は反応が遅い。例えば、100 g/Lで処理する場合、二段階浸出では一段目がORP(参照電極Ag/AgCl) - 300 mV、二段目が - 200 mVになるまで浸出するには、一段目で12時間程度、二段目でも8時間程度要することもある。

【0012】

また、浸出後液を中和するときでもアルカリ強度が高いと使用する酸の量も増加してしまう。そのためアルカリはなるべく弱い方がよいが、アルカリが弱いと浸出反応がさらに遅くなる。

30

【0013】

さらには、アルカリと酸化剤による同時浸出は反応速度が遅いばかりでなく元素選択性も低い。そのため、テルルとセレンを別々に浸出できれば、個別分離が効率的になる。テルルとセレンを別々に浸出することができれば、既存の各元素回収工程への投入は容易になる。

【0014】

本発明は上記の発想に基づき、貴金属、セレン及びテルルを含む酸性液から、貴金属とセレンとテルルを個別に回収する方法を提供することを目的とする。特に銅製錬における電解精製工程で発生するスライムを溶解した液は好対象である。

## 【課題を解決するための手段】

40

【0015】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、テルルとセレンを別々に浸出するに必要な条件を見出した。そこで、本発明は以下のように特定される。

(1) 貴金属、セレン、及びテルルを含む酸性液の処理方法であって、

(i) 前記酸性液に、液温を50 以上の状態で二酸化硫黄、亜硫酸、亜硫酸塩のうちの少なくとも1種を供給して、前記貴金属、セレン、及びテルルを含む沈殿物を得る沈殿工程、

(ii) 前記沈殿物を固液分離し、次いで0.1~3Nのアルカリ溶液に投入することで、前記テルルを浸出するテルル浸出工程、

(iii) 前記テルル浸出工程後の残渣に亜硫酸イオンを含むアルカリ溶液を添加して、

50

前記セレンを浸出するセレン浸出工程

を含む方法。

(2) 前記セレン浸出工程では、前記亜硫酸イオンを含むアルカリ溶液の温度を50以上とすることを特徴とする(2)に記載の方法。

(3) 前記亜硫酸イオンを含むアルカリ溶液は、前記テルル浸出後の残渣に含まれるセレンに対して、亜硫酸イオンを1モル倍以上含むことを特徴とする(1)又は(2)に記載の方法。

(4) 前記亜硫酸イオンを含むアルカリ溶液は0.1N以上のアルカリ溶液であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の方法。

(5) 前記テルル浸出工程及び前記セレン浸出工程の一方又は両方において、酸化剤を供給しないことを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の方法。

10

(6) さらに、前記テルル浸出工程後の残渣から貴金属を回収する工程を含むことを特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載の方法。

(7) 前記沈殿工程では、ヨウ化物イオンを添加することを特徴とする(1)~(6)のいずれかに記載の方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、貴金属、セレン及びテルルを含む酸性液から、貴金属とセレンとテルルを個別に回収する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0017】

【図1】NaOH 10g/L、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 20g添加して温度を変化させた時のセレンとルテニウムの濃度の経時変化。破線はルテニウム濃度を示す図である。

【図2】NaOH 10g/L、液温50でNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>添加量を変化させた時のセレンとルテニウムの濃度の経時変化。破線はルテニウム濃度を示す図である。

【図3】NaOH 60g/L、液温75でエアレーションして浸出した時のセレンとテルルの濃度の経時変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、銅製錬の電解精製工程で発生するスライムを例として、本発明の実施形態を説明するが、本発明はこれに限らず、貴金属、セレン及びテルルを含む酸性液であれ、本発明を適用できることはいうまでもない。

30

【0019】

非鉄金属製錬、とりわけ銅製錬の電解精製工程で生じる電解スライムはカルコゲン元素と貴金属を多く含む。一例を示すと金を10~30kg/t、銀を100~250kg/t、パラジウムを1~3kg/t、白金を200~500g/t、テルルを15~25kg/t、セレンを5~15wt%程度含有する。

【0020】

塩酸と過酸化水素を添加すればこの電解スライムを溶解するが、銀は溶解直後に塩化物イオンと不溶性の塩化銀沈殿を形成する。酸化剤と塩素を含む溶液、例えば王水や塩素水であれば貴金属類は溶解して銀を塩化銀として分離できる。塩化物浴であるため浸出貴液(pregnant leached solution、以下「PLS」ともいう)には貴金属元素、希少金属元素、セレン、テルルが分配する。

40

【0021】

浸出貴液(PLS)は一度冷却され、鉛やアンチモンといった卑金属類の塩化物を沈殿分離する。然る後に溶媒抽出により金を有機相に分離する。金の抽出剤はジブチルカルビトール(DBC)が広く使用されている

【0022】

金を抽出した後のPLSを還元すれば有価物は沈殿-回収できるが、元素により酸化還元電位が異なるために自ずと沈殿の順序が決まっている。初めに貴金属類、次にセレンや

50

テルルといったカルコゲン、さらにルテニウムやイリジウムが沈殿する。セレンは、当該酸性水溶液中に主にセレンオキシニウムとして含まれる。

【 0 0 2 3 】

貴金属類を回収した後に液中のセレンを還元し、固液分離してセレンを回収する。還元剤は二酸化硫黄、亜硫酸及び亜硫酸塩などの還元性硫黄が価格と効率の面から利用され、なかでも二酸化硫黄は転炉ガスや硫化鉍の焙焼により大量にしかも安価に供給できるため最適である。

【 0 0 2 4 】

亜セレン酸（セレンオキシニウムの1種）と亜テルル酸では亜セレン酸の方が酸化還元電位が高い。そのため、還元性硫黄による還元ではセレンのみを先に還元して回収することができ、セレン濃度が5 g / Lに低下するまで二酸化硫黄と反応させれば純度の高いセレンを沈殿させることが可能である。

10

【 0 0 2 5 】

セレンが沈殿した後、テルルが還元を受ける。しかしながら、塩酸酸性液から還元性硫黄により還元してテルルを沈殿させると反応効率が低い。塩酸15%溶液からは二酸化硫黄などによる還元を受けにくいことが知られている。

【 0 0 2 6 】

（ 1 . 沈殿工程 ）

そのため、本発明ではテルルの大部分を二酸化テルルとして回収する。二酸化テルルは水に溶けにくい、強アルカリや強酸には溶解する。ただし、そのままこの液を単純に中和することに問題がある。一度電解スライムを溶解した溶解液は強酸であり、中和による二酸化テルルの回収は可能であるけれども多量のアルカリが必要だからである。

20

【 0 0 2 7 】

二酸化テルルとして回収するには液温50以上として二酸化硫黄、亜硫酸、亜硫酸塩のうちの少なくとも1種を供給することで実現できる。好ましくは二酸化硫黄を吹き込むことで実現できる。好ましくは液温を70以上とし、さらには80以上とすることができる。なお、このとき貴金属及びセレンも沈殿する。この時の反応速度は速くない。もし二酸化硫黄を吹き込むと同時にヨウ化物イオンを添加するのであればテルルは迅速に二酸化テルルとして沈殿する。

【 0 0 2 8 】

ヨウ化物イオン添加の場合でも液温は高い方がよく、例えば50以上、さらには70以上、さらには80以上とすることが好ましい。二酸化テルルの再溶解の懸念があるが、二酸化硫黄により塩濃度の高くなった溶液には二酸化テルルは溶けにくい。

30

【 0 0 2 9 】

（ 2 . テルル浸出工程 ）

還元性硫黄の供給により沈殿した沈殿物は適当な方法により固液分離される。この沈殿物からアルカリ溶液によりテルル分のみを溶出することができる。単体テルルは溶解しにくい、二酸化テルルは容易に溶解してセレンと分離できる。

【 0 0 3 0 】

そこで、沈殿物をアルカリ溶液に添加する。反応を促進する観点から、添加に際し沈殿物をアルカリ溶液に懸濁させて、さらに攪拌することが好ましい。ここで、アルカリの濃度は0.1~3Nが好ましい。アルカリの濃度が高すぎると後工程で中和の時に消費する酸が多く必要になる。アルカリの濃度が低すぎると二酸化テルルの溶出効率が低下する。

40

【 0 0 3 1 】

このとき、混在する単体セレンはアルカリ溶液には溶解しにくい、酸化剤があれば溶解してしまう。セレンとテルルの分離の観点から、ここでセレンの溶解を抑制すべく、酸化剤を添加しないことが好ましい。より具体的にはエアレーションしないことが好ましい。また温度が高いとセレンは溶解しやすいので、セレンの溶解を抑制する観点から、液温は50以下とすることができる。

【 0 0 3 2 】

50

溶出液はそのままテルルを電解採取することも可能であるが、中和することにより二酸化テルルのみを選択的に沈殿することが出来る。中和に使用する酸は二酸化テルルを溶解しなければいずれの酸でもよい。塩酸を用いると亜テルル酸はポリ亜テルル酸塩化物を形成して沈殿しやすい。硫酸を用いると価格面から利点がある。中和の終点はpH7以下とすることが好ましい。

【0033】

中和で沈殿した二酸化テルルは濾過等により分離回収することができる。分離された二酸化テルルは既知の方法で単体テルルまで精製される、例えば二酸化テルルを再度アルカリ液へ溶解して電解採取すれば単体テルルを得る。

【0034】

(3. セレン浸出工程)

テルルを溶出した後の残渣は亜硫酸イオンを含むアルカリ液を添加しセレンをセレノ硫酸として浸出する。この浸出は、亜硫酸イオンはアルカリ液中で単体セレンと反応してセレノ硫酸として溶解するという反応を利用するものである。この反応は加熱することで加速するので液温は30以上が好適である(好ましくは50以上)。

【0035】

亜硫酸イオンを含むアルカリ液の濃度は浸出すべきセレンの量を考慮して適宜設定し得るが、例えば0.1N以上とすることができる。

【0036】

亜硫酸イオンの濃度は、テルル浸出後の残渣に含まれるセレンに対して、1モル倍以上とすることが好ましい。溶解度等を考慮すると100g/Lスラリーに対しては亜硫酸ナトリウムとして100g/L以上になるよう添加してもよい。もちろん、適当な亜硫酸濃度を含むアルカリ液で複数回浸出してもよい。

【0037】

セレノ硫酸イオンは酸化を受けて再度単体セレンを生じやすい。また投入する亜硫酸イオンも容易に酸化を受ける。一般的に単体セレンを酸溶解する時には酸化剤を添加してセレンオキシニウムにして溶解するが、前述のようにセレンはセレノ硫酸として浸出するので酸化剤を添加する必要はない。したがって、セレン浸出工程でも、酸化剤を添加しないことが好ましい。より具体的にはエアレーションしないことが好ましい。

【0038】

亜硫酸ナトリウムは比較的高価であることから、亜硫酸ガスをアルカリ溶液に吸収した液のアルカリ濃度や亜硫酸イオン濃度を調整して使用することもできる。このときのアルカリは水酸化ナトリウムが好適である。

【0039】

セレンを溶解後適当な方法で固液分離する。セレン溶解液はpHを1以下に調整すると分解してセレンを析出することができる。加温したり、酸化剤を供給すればなお析出反応は速くなる。既存のセレン回収工程に繰り返して二酸化硫黄ガスにより処理することもできる。

【0040】

テルル浸出工程後の残渣に含まれる貴金属(ルテニウム、ロジウム、イリジウム等)は既知の方法で回収することができる。

【実施例】

【0041】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0042】

銅製錬から回収された電解スライムを硫酸により銅を除いた。濃塩酸と60%過酸化水素水を添加して溶解し、固液分離してPLSを得た。このPLSを6まで冷却して卑金属分を沈殿除去した。さらに、DBC(ジブチルカルビトール)とPLSを混合して金を抽出した。

10

20

30

40

50

金抽出後の P L S を 7 0 に加温し、銅製錬転炉排ガスを吹き込んで貴金属を還元し固液分離した。分離後の溶液を再度 7 0 ~ 7 5 に加温し銅製錬転炉排ガスを吹き込んだ。セレン濃度が 5 g / L 以下になった時に反応を停止、固液分離して粗セレンを分離、セレン分離後液を得た。

セレン分離後液を 8 0 ~ 8 3 に加熱した。銅製錬転炉排ガスを吹き込んだ。テルル濃度が 5 0 m g / L に達した時に排ガスの供給を停止して固液分離し貴金属 - セレン - テルル沈殿物を得た。沈殿物の組成を表 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

元素	Se	Te	Ru	Rh	Ir
組成(wt%)	53	32	1.7	<0.1	<0.1

10

【 0 0 4 4 】

(実験例 1)

貴金属 - セレン - テルル沈殿物を 2 0 g 分取した。水酸化ナトリウム 2 0 g / L 液を 2 0 0 m l 注いで 3 0 ~ 3 5 に加温し攪拌しテルルを浸出した。4 5 分後に攪拌を停止して濾過した。

ろ紙上をピーカーに移し、表 2 に示す濃度の水酸化ナトリウム液を 2 0 0 m l 注いだ。表 2 に示す温度に加熱し、表 2 のとおり亜硫酸ナトリウムを添加した。温度を維持して攪拌しセレンを浸出した。一定時間ごとにサンプルを分取して濾過後に液中の各成分を分析した。

20

8 0 分後に反応を停止、濾別して残渣を 1 0 倍希釈塩酸 1 0 m l で洗浄後に水で洗浄した。6 0 で一晩乾燥させて重量を測定した。

分析は塩酸で酸性にした後過酸化水素で沈殿を分解、適当に希釈してイットリウムを内部標準として各種元素濃度を I C P - O E S (セイコー社製 S P S 3 1 0 0 ) で定量した。

比較として貴金属 - セレン - テルル沈殿物を 1 0 0 g / L になるように 9 0 g / L の水酸化ナトリウム液と混合した。温度 7 5 でエアーをおよそ 2 L / 分吹き込みながら 5 時間反応させた。表 2 の 8 番の実験が相当する。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

	NaOH	温度	亜硫酸Na	回収残渣g
1	1 g/L	50℃	10g	8.75
2	10 g/L	50℃	10g	8.38
3	10 g/L	50℃	20g	5.59
4	10 g/L	50℃	30g	2.98
5	10 g/L	70℃	20g	5.89
6	10 g/L	30℃	20g	7.32
7	5 g/L	50℃	20g	5.76
8	90 g/L	75℃	なし	-

30

【 0 0 4 6 】

アルカリ溶液のみによるテルル浸出時の各種元素濃度の経時変化を表 3 に示す。表 2 における実験水準 1 ~ 7 までにはほとんど変わらないので代表値を一つ示す。テルル浸出後のセレン浸出時の各種元素の濃度経時変化を図 1 ~ 2、表 4 に示す。時間の経過と共に濃度が低下するのはサンプリングや蒸発で減少した水分を純水で補って液量を一定に維持したことに起因する。また図 3 には比較である表 2 の実験水準 8 のセレンとテルルの経時変化を示す。

40

【 0 0 4 7 】

50

【表 3】

テルル浸出時の各種元素濃度	15分	30分	45分
Se (g/L)	0.14	0.15	0.14
Te (g/L)	20	21	18
Ru (mg/L)	14	10	7

【0048】

【表 4】

セレン浸出時の各種元素の濃度経時変化						
NaOH	亜硫酸Na		0分	20分	40分	82分
1g/L	10g	Se (g/L)	0.07	15.8	13.3	12.8
		Ru (mg/L)	16	20	20	18
10g/L	10g	Se (g/L)	0.09	14.7	14.6	12.9
		Ru (mg/L)	24	30	31	25
5g/L	20g	Se (g/L)	0.07	27.3	27	24.1
		Ru (mg/L)	40	48	41	31
10g/L	20g	Se (g/L)	0.07	29.4	27	25
		Ru (mg/L)	19	42	36	29

10

【0049】

表3の結果から、テルルは20g/Lの水酸化ナトリウム液に容易に溶解することが分かる。図3においては90g/Lの水酸化ナトリウム液で95%以上のテルルが30分以内に溶解したことが分かる（スラリー中のTeは32g/L程度）。

20

【0050】

それに対して、セレンはほとんど溶解していない。図3においても300分経過後もセレン濃度は1500mg/Lまでしか上昇しなかった。アルカリ液によりテルルのみ迅速に溶解できることが分かる。

【0051】

図1の結果は亜硫酸ナトリウムによるセレンの溶出は温度が高い方が効果的であることを示す。30でも溶出するが50以上では効果が高い。さらに70の方が効果が高い。

30

【0052】

またセレン溶出時に温度が低いとルテニウムの溶出が見られる。前述のように、ルテニウムは残渣に分配させておくことが好ましい。そのため浸出時には70以上に加熱してルテニウムを再沈殿させることが好ましい。

【0053】

図2の結果から、亜硫酸イオンは高濃度の方がセレンの溶解は促進されることが分かる。スラリー中にはセレンは53g/L程度含まれており、これはおよそ0.67mol/Lである。亜硫酸ナトリウム10gは0.08mol/Lなので0.40mol/Lに相当する。亜硫酸ナトリウム30gでセレンを75%、亜硫酸ナトリウム10gでセレンを25%溶解することができる。セレンに対して亜硫酸イオンが1mol倍以上あればほぼ半分のセレンの溶出が可能である。表4の結果もこのことを示している。

40

【0054】

表4の結果から、セレンの溶出に決定的に効果があるのは亜硫酸イオンであることが分かる。ただし、酸性領域では亜硫酸イオンは不安定であるので中性からアルカリ域である必要はある。亜硫酸ナトリウムは水に溶解すると弱アルカリ性を示すので亜硫酸塩として亜硫酸ナトリウムを使用するのであれば特にpHの調整は必要ない。

【0055】

表2の水準4と水準8で回収した残渣0.1g程度量り取り王水10mlで溶解し、100mlに規正してイットリウムを内部標準として濃度を測定した。濃度から固体品位を算出した。セレンとテルル、ルテニウムの品位を表5に示す。

50



【 0 0 5 6 】

【表 5】

元素	Se	Te	Ru
水準4(実施例)	56	9.6	9.2
水準8(比較例)	85	2.1	2.5

【 0 0 5 7 】

実施例ではルテニウムが濃縮し、セレンとテルルが効率的に溶解したことが判る。比較例ではセレン品位が高いため、見かけのテルル品位が低くなっている。また比較例ではルテニウムの濃縮が進んでいない。

10

【 0 0 5 8 】

( 実験例 2 )

実験例 1 と同じセレン - テルル沈殿物を 1 0 g 分取した。各種濃度の水酸化ナトリウム液を 1 0 0 m l 注いで所定の温度に加熱し攪拌しテルルを浸出した。テルル浸出条件と残渣の品位を表 6 に示す。

1 2 0 分後に反応を停止、濾別して残渣を 1 0 倍希釈塩酸 1 0 m l で洗浄後に水で洗浄した。6 0 で一晩乾燥させて重量を測定した。

分析は 0 . 1 g 程度量り取り王水で分解、1 0 0 m l に規正してイットリウムを内部標準として各種元素濃度を I C P - O E S ( セイコー社製 S P S 3 1 0 0 ) で定量した。

【 0 0 5 9 】

20

【表 6】

	NaOH	エア-	温度	残渣 (g)	Te (wt%)	Se (wt%)	Ru (wt%)
1	10 g/L	×	70~75℃	7.03	17	72	2.3
2	20 g/L	×		6.03	6.4	83	2.6
3	40 g/L	×		5.54	4.0	87	2.9
4	60 g/L	×		5.71	4.2	87	2.9
5	20 g/L	あり		6.00	5.4	80	2.5
6	20 g/L	×	50~55℃	5.85	6.7	82	2.5
7	20 g/L	×	30~35℃	5.91	6.4	84	2.5

【 0 0 6 0 】

30

表 1 の分析値によると、テルルの含有量は 3 . 2 g であり、表 6 の結果からアルカリ溶液と接触させるとテルルを選択的に溶出できることが分かる。アルカリ濃度は高い方が効果が高いが、最も効果の低かった 1 0 g / L 液 ( 0 . 2 5 N ) でも 6 3 % 程度のテルルを溶解した。2 0 g / L では 8 8 % 程度を溶解することができた。テルルの含有量にもよるが 0 . 1 N 以上のアルカリでテルルを溶出できることも分かる。

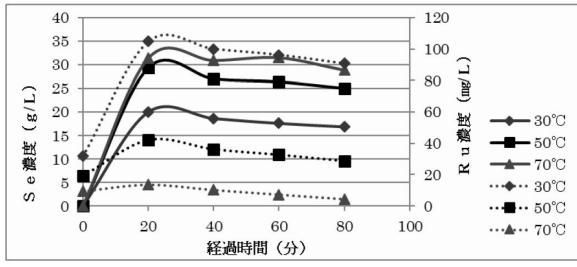
【 0 0 6 1 】

テルル溶出の時、温度やエア-はテルル浸出率に大きく影響を与えなかったがルテニウムには影響があった。ルテニウムは低温では幾らか溶出される。7 0 以上ならばルテニウムの溶出は無視できる。水酸化ナトリウムの濃度を上げたとしても、酸化剤が無ければセレンの溶解は抑制できることも分かる。

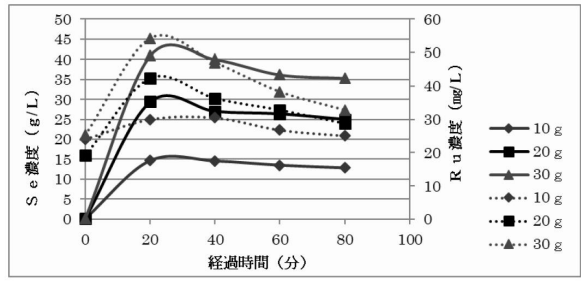
40

【図面】

【図 1】

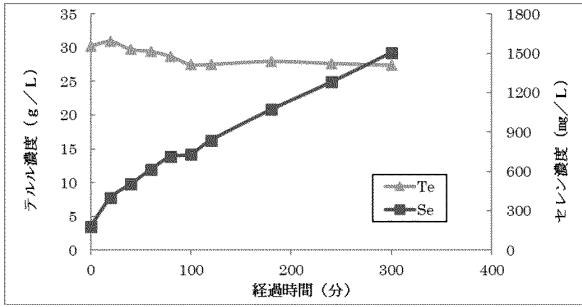


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-238735(JP,A)  
特開2000-169116(JP,A)  
特開2011-068528(JP,A)  
特開2004-035969(JP,A)  
特開2018-062685(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C01B 15/00 - 23/00  
C22B 1/00 - 61/00