

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7524199号
(P7524199)

(45)発行日 令和6年7月29日(2024.7.29)

(24)登録日 令和6年7月19日(2024.7.19)

(51)国際特許分類		F I	
C 2 2 B	25/08 (2006.01)	C 2 2 B	25/08
C 2 2 B	9/02 (2006.01)	C 2 2 B	9/02
C 2 2 C	11/06 (2006.01)	C 2 2 C	11/06
C 2 2 C	13/00 (2006.01)	C 2 2 C	13/00
C 2 2 B	13/10 (2006.01)	C 2 2 B	13/10
請求項の数 13 (全43頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-541128(P2021-541128)	(73)特許権者	517344099
(86)(22)出願日	令和2年1月30日(2020.1.30)		アウルピス ペーアセ
(65)公表番号	特表2022-519458(P2022-519458 A)		ベルギー国 2 3 4 0 ペーアセ、ニュー ドレーフ 3 3
(43)公表日	令和4年3月24日(2022.3.24)	(74)代理人	110000855
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/052225		弁理士法人浅村特許事務所
(87)国際公開番号	WO2020/157167	(72)発明者	ホファールツ、クーン
(87)国際公開日	令和2年8月6日(2020.8.6)		ベルギー王国 2 3 4 0 ペーアセ、ニュー ドレーフ 3 3
審査請求日	令和5年1月24日(2023.1.24)	(72)発明者	レメンズ、ペレ
(31)優先権主張番号	19154610.0		ベルギー王国 2 3 4 0 ペーアセ、ニュー ドレーフ 3 3
(32)優先日	平成31年1月30日(2019.1.30)	(72)発明者	マンナエルツ、クリス
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		ベルギー王国 2 3 4 0 ペーアセ、ニュー ドレーフ 3 3
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 改善されたスズ製造

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉛と銀を含む溶融粗スズ混合物（8）を分別結晶化（300）によって、結晶化ステップの液端での第1の銀富化液体ドレイン生成物（9）と、前記結晶化ステップの結晶端での第1のスズ富化生成物（10）に分離する方法であって、前記第1の銀富化液体ドレイン生成物（9）は、乾燥重量基準で、

少なくとも6.0重量%かつ最大27.5重量%の鉛と、

少なくとも72.5重量%かつ最大91重量%のスズと、

鉛とスズを合わせて少なくとも95.0重量%かつ最大99.0重量%と、

少なくとも0.75重量%かつ最大4.50重量%の銀と、

少なくとも0.24重量%のアンチモンと、

少なくとも0.05重量%かつ最大0.5重量%のヒ素と、

少なくとも0.05重量%かつ最大0.6重量%の銅と、

少なくとも0.0030重量%かつ最大0.0500重量%のニッケルと、

少なくとも0.0010重量%かつ最大0.40重量%のビスマスと、

最大1.0重量%の鉄と、

少なくとも0.0005重量%の金と

を含み、

残部が不純物である、方法。

【請求項 2】

前記粗スズ混合物（８）は、第１の蒸留ステップ（２００）からの第１の底部生成物として少なくとも部分的に得られ、鉛（Pb）は、蒸発によって溶融はんだ混合物（６）から除去され、それによって第１の濃縮鉛流（７）をオーバーヘッド生成物として得る、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

精製された軟鉛生成物（２７）を得るために、前記第１の濃縮鉛流（７）から、金属のヒ素、スズ、およびアンチモンから選択される少なくとも１つの汚染物質を除去するステップをさらに含む、請求項２に記載の方法。

【請求項４】

前記第１の銀富化液体ドレイン生成物（９）は、第４の蒸留ステップに供され、鉛が蒸発により第４の濃縮鉛流中に蒸留オーバーヘッド生成物として除去され、それにより第４の蒸留底部生成物を生成する、請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。

10

【請求項５】

精製された軟鉛生成物を得るために、前記第４の濃縮鉛流から、金属のヒ素、スズ、およびアンチモンから選択される少なくとも１つの汚染物質を除去するステップをさらに含む、請求項４に記載の方法。

【請求項６】

前記第４の蒸留底部生成物は、液端に第２の銀富化ドレイン生成物を生成し、結晶端に第２のスズ富化生成物を生成する分別結晶化ステップに供される、請求項４または５に記載の方法。

20

【請求項７】

前記第１の銀富化液体ドレイン生成物（９）は、鉛とスズに富むカソード生成物、および銀に富むアノードスライムを得るための電解精製ステップに供される少なくとも１つのアノードに流し込まれるための供給物として使用される、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。

【請求項８】

前記第２の銀富化液体ドレイン生成物は、鉛とスズに富むカソード生成物、および銀に富むアノードスライムを得るための電解精製ステップに供される少なくとも１つのアノードに流し込まれるための供給物として使用される、請求項６のいずれか一項に記載の方法。

【請求項９】

30

前記第１のスズ富化生成物（１０）は、蒸発によって前記第１のスズ富化生成物（１０）から主に鉛およびアンチモンを分離する第２の蒸留ステップ（４００）に供され、それにより、オーバーヘッド生成物として第２の濃縮鉛流（１２）および第２の底部生成物（１３）を生成する、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１０】

前記第２の濃縮鉛流（１２）は、蒸発によって前記第２の濃縮鉛流（１２）から主に鉛およびアンチモンを分離する第３の蒸留ステップ（６００）に供され、それにより、オーバーヘッド生成物として第３の濃縮鉛流（２１）および第３の底部生成物（２２）を生成する、請求項９に記載の方法。

【請求項１１】

40

前記第３の濃縮鉛流（２１）から金属のヒ素およびスズから選択された少なくとも１つの汚染物質を除去し、それによって硬鉛生成物（２８）としての精製された硬鉛流を生成するステップ（８００）をさらに含む、請求項１０に記載の方法。

【請求項１２】

前記第２の底部生成物（１３）はさらに精製されて、高純度のスズ主要生成物（２０）が得られる、請求項９～１１のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１３】

乾燥重量基準で、

少なくとも６．０重量％かつ最大２７．５重量％の鉛と、

少なくとも７２．５重量％かつ最大９１重量％のスズと、

50

鉛とスズを合わせて少なくとも 95.0 重量%かつ最大 99.0 重量%と、
少なくとも 0.75 重量%かつ最大 4.50 重量%の銀と、
少なくとも 0.24 重量%のアンチモンと、
少なくとも 0.05 重量%かつ最大 0.5 重量%のヒ素と、
少なくとも 0.05 重量%かつ最大 0.6 重量%の銅と、
少なくとも 0.0030 重量%かつ最大 0.0500 重量%のニッケルと、
少なくとも 0.0010 重量%かつ最大 0.40 重量%のビスマスと、
最大 1.0 重量%の鉄と、
少なくとも 0.0005 重量%の金と

を含み、

10

残部が不純物である、金属組成物(9)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一次供給源および/または二次原料からの銀の回収、特に銅(Cu)および鉛(Pb)の製造と組み合わせたスズ(Sn)の製造における銀の回収に関するものである。より具体的には、本発明は、分別結晶化による溶融粗スズ混合物からの銀の分離に関するものである。

【背景技術】

【0002】

20

銀はスズ金属の汚染物質として望ましくない。スズ金属に銀がかなり存在すると、スズ金属の機械的特性が低下する。鋼のスズめっきに使用されるスズ中の銀の存在は、ガルバニック腐食が発生するリスクをさらに高め、これによりスズの壁部が内面から外面に腐食する可能性がある。これは、食品業界で使用されるブリキ缶の大きな問題を表している。

【0003】

スズの他の最終用途も汚染物質に敏感である可能性があり、同様に高純度のスズ品質が必要とされる。これは、例えば、窒化スズ、テルル化アンチモン、ヒ化スズ、および超伝導合金などの半導体化合物の製造における、高品質の鉛フリーはんだの調製に当てはまる。

【0004】

銀もまた、重要な市場価値を有する金属であり、通常、銅および鉛などの最も一般的な非鉄金属、さらにはスズの市場価値よりもはるかに高い。銀は、銅、鉛、および/またはスズなどの他の非鉄金属の工業規模で入手可能な原料に、特にこれらの金属の二次原料に少量含まれている可能性がある。しかしながら、銅および/または鉛の製造における乾式冶金の精錬ステップにおいて非鉄金属含有流中の銀の濃度は非常に低く、通常、その別個の回収を正当化するにはあまりにも低すぎる。出願人らは、銅および/または鉛の乾式冶金精錬にスズが存在し、富化スズ流の回収が同じプロセスの一部である場合、その銀金属はプロセスを通じてスズ金属の主な経路をたどる傾向があり、PbとSnの混合物に基づくはんだ流を含むスズ含有プロセス流で回収されることを見出した。しかしながら、これらの乾式冶金スズ含有流中の銀濃度は、依然として比較的低い。しかしながら、プロセスに高純度のスズ金属主要生成物の回収が含まれる場合、銀レベルは容易に非常に高くなるため、スズ主要生成物では望ましくない。

30

【0005】

したがって、「はんだ」流と呼ばれることが多い鉛/スズ混合物など、比較的低レベルの銀を含むスズ含有流から銀を回収する必要がある。

【0006】

特許文献1および特許文献2は、Sn/Pb/Ag(62~78%、20~38%、0.2~2.0重量%)を含む粗はんだから銀を回収するプロセスを開示している。溶融したはんだを溶融亜鉛と接触させて、高融点の2つの金属間化合物Ag₂Zn₃(665)および/またはAg₂Zn₅(636)を形成する。これらの固体金属間化合物は、装置の6つまたは8つの温度ゾーン内で410~430 から200~220 までの範

50

図の段階的な温度プロファイルを確立することにより、晶析装置タイプの装置で熔融温度 185 ~ 190 の熔融はんだから亜鉛 - 銀合金として容易に分離できる。このプロセスの欠点は、銀が金属間化合物の一部として化学的に結合された形態で得られることであり、これは、銀の回収をより困難にする。

【0007】

スズ含有熔融金属流の処理における分別結晶化の使用も知られている。

【0008】

特許文献3は、99.9 + %グレードのスズを99.99 + %グレードのスズにアップグレードするためのバッチ式2ステップ分別結晶化プロセスを開示している。第1のステップでは、6ゾーン晶析装置に保持されている共晶合金からヒ素、銅、鉄、およびアンチモンが豊富な最大99.88重量%のスズを含むスズ合金をその高温端で除去する。同じ機器で異なる温度プロファイルを使用する第2のステップでは、ターゲットの99.99 + %グレードのスズ生成物から、鉛、インジウム、およびビスマスが豊富な最大99.91重量%のスズを含む共晶合金をその低温端で除去する。99.9 + %グレードのスズ出発材料の量の約半分だけが、最終的に99.99 + %グレードのスズ主要生成物になる。したがって、このプロセスの欠点は、大量の低グレードのスズ合金副生成物、プロセスの複雑さ、およびこのプロセスをバッチモードで実行する必要があることである。副生成物は、スズ以外の元素では依然として非常に希薄であり、したがって、その回収に対して興味深い供給源を表していない。このプロセスでの銀の存在は非常に低く、つまり、出発材料で最大5重量ppm、ステップ2で得られた副生成物で最大21重量ppmである。特許文献3は、出発材料内の少量の銀の回収には明らかに関連していない。

【0009】

特許文献4は、約8%の鉛と約1重量%の銀をさらに含む高銀粗スズ原料中に存在するかなりの量のスズを分別結晶化によって除去するプロセスについて説明している。このプロセスの目的は、貴金属の電解回収にこの混合物を供給する前に金属混合物の体積を減らすことであり、結晶化ステップの前に出発体積の10 ~ 30%の範囲に体積を下げると主張している。晶析装置は粗スズで満たされ、4つのゾーンまたはステージの温度は特定された範囲内に制御され、ゾーン1(約235)からゾーン4(約650)に上昇する。粗スズは連続的に晶析装置に供給され、はんだ副産物は連続的に回収される。生成された精製スズは、晶析装置の高温端に結晶として集まり、少なくとも99.96重量%のスズ、0.03重量%未満の鉛、および100重量ppm未満の銀を含む。晶析装置によって生成されるはんだは、20 ~ 30重量%の鉛と、2.5 ~ 4.6重量%の銀を含み、残りはスズであり、貴金属の電解回収のために下流の電解ステップに送られることを意図している。このプロセスは、中間の結晶化ステップを含まない同じプロセスと比較して、下流の電解ステップで処理する必要のある材料の量をわずか10 ~ 30%にまで削減する。特許文献4のプロセスの欠点は、供給物からドレイン副生成物までの銀濃度に対して最大4の濃度ファクターしか達成されないことである。これにより、銀レベルがすでに重要な(約1重量%)原料の取り扱いに適したプロセスになる可能性がある。より希薄な原料の場合、このプロセスは望ましいものを残す。別の欠点は、生成されるドレインの量が依然として多く、晶析装置に供給される出発材料の量の約1/4 ~ 1/3に相当することである。

【0010】

したがって、銀含有量がかなり希薄である原料から開始することができるスズ含有熔融金属流から銀を回収するためのプロセスであるが、そのプロセスは同時に、銀を回収するのに適した原料として適格である、銀が十分に豊富な副産物流中に銀を送ることができるプロセスの必要性が残っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【文献】中国実用新案第205710871号明細書

10

20

30

40

50

【文献】中国特許出願公開第 1 0 5 9 7 0 0 0 3 号明細書

【文献】中国特許第 1 0 3 6 6 7 7 4 4 号明細書

【文献】中国特許第 1 0 2 5 3 4 2 4 9 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

本発明は、上記の問題を回避または少なくとも軽減すること、および／または一般的に改善を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、添付の特許請求の範囲のいずれかで定義されるような金属組成物および方法が提供される。

【 0 0 1 4 】

一実施形態では、本発明は、乾燥重量基準で、
少なくとも 6 . 0 重量%かつ最大 3 0 . 0 重量%の鉛と、
少なくとも 7 0 . 0 重量%かつ最大 9 1 重量%のスズと、
鉛とスズを合わせて少なくとも 9 5 . 0 重量%かつ最大 9 9 . 0 重量%と、
少なくとも 0 . 7 5 重量%かつ最大 5 . 0 0 重量%の銀と、
少なくとも 0 . 2 4 重量%のアンチモンを含む、金属組成物を提供する。

【 0 0 1 5 】

別の一実施形態では、本発明は、乾燥重量基準で、
少なくとも 6 . 0 重量%かつ最大 3 0 . 0 重量%の鉛と、
少なくとも 7 0 . 0 重量%かつ最大 9 1 重量%のスズと、
鉛とスズを合わせて少なくとも 9 5 . 0 重量%かつ最大 9 9 . 0 重量%と、
少なくとも 0 . 7 5 重量%かつ最大 5 . 0 0 重量%の銀と、
少なくとも 0 . 2 4 重量%のアンチモンから構成され、任意選択で、同基準で、
少なくとも 0 . 0 5 重量%かつ最大 0 . 5 重量%のヒ素と、
少なくとも 0 . 0 5 重量%かつ最大 0 . 6 重量%の銅と、
少なくとも 0 . 0 0 3 0 重量%かつ最大 0 . 0 5 0 0 重量%のニッケルと、
少なくとも 0 . 0 0 1 0 重量%かつ最大 0 . 4 0 重量%のビスマスと、
最大 1 . 0 重量%の鉄と、
少なくとも 0 . 0 0 0 5 重量%、好ましくは最大 0 . 0 5 0 0 重量%の金とをさらに含み、

残部が不純物である、金属組成物を提供する。

【 0 0 1 6 】

以下でさらに説明する本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、カソードが、金属組成物から鑄造されたアノードから、S n および P b の大部分を収集し、必要に応じて S b の一部も収集し、銀が、アノードスライムの一部として収集される電解ステップによる銀の回収に驚くほど適切な供給原料であることを出願人らは見出した。この電解精製ステップに適した技術は、ヘキサフルオロケイ酸 (H_2SiF_6)、フルオロホウ酸、および／またはフェニルスルホン酸に基づく電解質、約 3 5 ~ 4 0 の温度、1 0 0 ~ 2 0 0 A / m² の範囲の電流密度、および約 1 0 0 m m の電極間隔を使用している。

【 0 0 1 7 】

出願人らは、本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物から鑄造されたアノードの電解中に、形成されているアノードスライムがアノードにより良く付着したままであり、アノードスライムがあったとしても、電解質中に分散する可能性ははるかに少ないことを見出した。これは、この電解ステップからのアノードスライムの回収における重要な利点を表している。電解セルでの使用期間後のアノードは、電解浴から引き抜くことができ、アノードスライ

10

20

30

40

50

ムは、アノードからこすり落とすことができる。洗浄されたアノードは、その後、さらなる使用のために電解セルに戻され得るか、または「使用済みアノード」として上流のアノード鑄造ステップにリサイクルすることができる。

【 0 0 1 8 】

アノードスライム回収のこの方法は、アノードスライムが電解質に分散し、おそらくセルの底部に集まり、電解質サイクルまたは電解セル上のポンプに含まれる沈降および／または濾過ステップから得られるフィルターケーキの一部として回収する必要がある従来の方法よりもはるかに簡単である。従来の方法はまた、凝集剤および他の化学物質を使用して、沈降および／または濾過ステップを促進および強化し、これは、電解ステップ自体に影響を及ぼす、および／または最終的にアノードスライム生成物中に入る可能性がある。

10

【 0 0 1 9 】

この理論に拘束されることを望まないが、出願人らは、本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物の利点は、電解で形成されたアノードスライムが、アノードに付着したままであり、規定されているように、金属組成物中のアンチモンの最小限の存在によって引き起こされ、任意選択でピスマスによって増強される（これは同じ効果に寄与することを信じている）。出願人らは、本発明に係る金属組成物中のアンチモン濃度のレベルが過度に高くない場合、すなわち、スズと鉛の合わせた下限および銀の下限のために本質的に順守されている条件である 5 重量 % 未満である場合、この効果は容易に達成できると考えている。

【 0 0 2 0 】

20

出願人らは、スズおよび鉛の相対的存在もまた、本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物に利点をもたらすことを見出した。Pb と Sn の二相図では、組成は共晶組成のスズ側にあり、二元系相図の鉛側よりも熔融温度が低くなっている。これは、本発明に係る金属組成物の熔融温度および／または粘度がより低いという利点をもたらす。これは、本発明に係る金属組成物からのアノードの鑄造において利点をもたらす。なぜなら、より低い粘度は、型のより良い充填の利益をもたらし、より低い熔融温度は、アノードの鑄造後のアノードの冷却中の反りまたは他の形態の変形のリスクが少ないなど、鑄造されたアノードのより高い寸法安定性の利益をもたらすからである。

【 0 0 2 1 】

30

出願人らは、本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物に特定された条件によって本質的に特定されたように、アンチモンと比較して大量のスズが、電解質のイオン含有量が経時的により一定に保たれるため、記載されたような電解ステップの安定した動作に寄与することをさらに見出した。

【 0 0 2 2 】

一実施形態では、本発明は、鉛および銀を含む溶融粗スズ混合物を、結晶化ステップの液端で第 1 の銀富化液体ドレイン生成物と、結晶化ステップの結晶端で第 1 のスズ富化生成物に分別結晶化するためのプロセスを提供し、第 1 の銀富化液体ドレイン生成物は、乾燥重量基準で、

40

- 少なくとも 6 . 0 重量 % かつ最大 3 0 . 0 重量 % の鉛と、
- 少なくとも 7 0 . 0 重量 % かつ最大 9 1 重量 % のスズと、
- 鉛とスズを合わせて少なくとも 9 5 . 0 重量 % かつ最大 9 9 . 0 重量 % と、
- 少なくとも 0 . 7 5 重量 % かつ最大 5 . 0 0 重量 % の銀と、
- 少なくとも 0 . 2 4 重量 % のアンチモンを含む。

【 0 0 2 3 】

本発明に係る方法の別の一実施形態では、第 1 の銀富化液体ドレイン生成物は、乾燥重量基準で、

- 少なくとも 6 . 0 重量 % かつ最大 3 0 . 0 重量 % の鉛と、
- 少なくとも 7 0 . 0 重量 % かつ最大 9 1 重量 % のスズと、

50

鉛とスズを合わせて少なくとも 95.0 重量%かつ最大 99.0 重量%と、
少なくとも 0.75 重量%かつ最大 5.00 重量%の銀と、
少なくとも 0.24 重量%のアンチモンからなり、任意選択で、同基準で、
少なくとも 0.05 重量%かつ最大 0.5 重量%のヒ素と、
少なくとも 0.05 重量%かつ最大 0.6 重量%の銅と、
少なくとも 0.0030 重量%かつ最大 0.0500 重量%のニッケルと、
少なくとも 0.0010 重量%かつ最大 0.40 重量%のビスマスと、
最大 1.0 重量%の鉄と、
少なくとも 0.0005 重量%、好ましくは最大 0.0500 重量%の金とをさらに含み、

10

残部が不純物である、金属組成物を提供する。

【0024】

一実施形態では、本発明に係る方法は、本発明に係る金属組成物を製造することであり、粗スズ混合物が少なくとも 0.1 重量%かつ最大 7.0 重量%の鉛を含むことを特徴とする。

【0025】

一実施形態では、本発明は、粗スズ混合物が少なくとも 0.1 重量%かつ最大 7.0 重量%の鉛を含むことを特徴とする、銀を含む溶融粗スズ混合物の、結晶化ステップの液端での第 1 の銀富化液体ドレイン生成物および結晶化ステップの結晶端での第 1 のスズ富化生成物への分別結晶化のための方法を提供する。

20

【0026】

出願人らは、特定された範囲内の鉛の存在が、本発明に係る方法およびそれが製造する生成物の少なくともいくつかに重要な利点をもたらすことを見出した。

【0027】

1 つの利点は、分別結晶化への供給物中の、特定されたような鉛の最小の存在が、分別結晶化ステップのプロセス成功因子であることである。

【0028】

38.1 重量%の Pb と 61.9 重量%の Sn の混合物は、わずか 183 の溶融温度、つまり、純鉛の溶融温度 (327.5) および純スズの溶融温度 (232) よりも低い溶融温度を有する。38.1 / 61.9 パーセントの混合物は、共晶組成と呼ばれる。共晶組成とは異なる組成を有するスズと鉛の溶融二成分混合物を冷却すると、共晶組成とはさらに異なる組成を有する結晶が形成され、共晶組成により近い組成を有している液相が残る。出願人らは、この現象により、分別結晶化法によって鉛とスズの混合物を、結晶側で Sn または Pb のいずれかが豊富な生成物に、液体側で共晶組成により近い組成を有している生成物に分離できることを見出した。したがって、出発材料中の鉛の最小の存在は、結晶端でのより高純度スズ生成物の分別結晶化による、出発材料よりも多くの鉛を含む液体生成物からの分離を可能にする。

30

【0029】

出願人らは、鉛とスズの共晶組成よりも多くのスズを含んでいる鉛 / スズ混合物で、その混合物が比較的少量の銀をさらに含んでいる場合、混合物の分別結晶化において、銀はほとんどの鉛と共に液相に留まることを好み、銀と鉛がはるかに少ないスズ結晶を得ることができることをさらに見出した。出願人らは、鉛が銀のキャリア (担体) として機能することを見出した。出願人らは、そのような分別結晶化プロセスにおいて、銀が供給混合物中のより低いレベルから液体結晶化生成物中のより高いレベルまで濃縮され得ることをさらに見出した。

40

【0030】

出願人らは、分別結晶化ステップへの供給物中の鉛の量が特定された上限未満に保たれる場合、供給物から液体結晶化生成物への銀濃度の増加が著しく改善できることをさらに見出した。出願人らは、これにより、かなり低濃度の銀を含む出発材料の処理が可能になると同時に、銀を回収する目的でさらに処理するのに適している、量が制限され、銀含有

50

量が大幅に豊富な生成物流が得られることを見出した。

【 0 0 3 1 】

出願人らはさらに、第 1 の銀富化液体ドレイン生成物の鉛含有量が特定されたような上限に従い、同生成物流中のスズ含有量が特定された下限に従っている場合、供給物からドレイン生成物への銀の所望の分離および富化を得るために、プロセスの分別結晶化部分において必要とされるステップがより少ないことを見出した。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 2 】

【図 1】本発明に係る方法の好ましい一実施形態を含む、より大きな全体的なプロセスの流れ図を示している。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 3 】

以下、本発明を特定の実施形態で、特定の図面を参照し得ることにより説明するが、本発明はそれに限定されず、特許請求の範囲によってのみ限定される。説明されている図面は、単に概略的なものであり、限定的なものではない。図面において、いくつかの要素のサイズは、説明の目的のために誇張されており、縮尺通りに描かれていない場合がある。図面中の寸法および相対寸法は、必ずしも本発明の実施に対する実際の縮小に対応するわけではない。

【 0 0 3 4 】

さらに、本明細書および特許請求の範囲における第 1、第 2、第 3 などの用語は、類似の要素を区別するために使用され、必ずしも連続的または時系列の順序を説明するために使用されるわけではない。これらの用語は、適切な状況下で交換可能であり、本発明の実施形態は、本明細書に記載および / または図示されたもの以外の順序で操作することができる。

20

【 0 0 3 5 】

さらに、本明細書および特許請求の範囲における頂部、底部、上、下などの用語は、説明の目的のために使用され、必ずしも相対的な位置を説明するためではない。そのように使用される用語は、適切な状況下で交換可能であり、本明細書に記載の本発明の実施形態は、本明細書に記載または図示されている以外の方向で操作することができる。

【 0 0 3 6 】

30

特許請求の範囲で使用される場合の「含む」という用語は、それに関連してリストされている要素に限定されると見なされるべきではない。それは、他の要素またはステップがあることを排除するものではない。必要に応じて、これらの構成、整数、ステップ、または構成要素の存在と見なす必要があるが、1つ以上の他の構成、整数、ステップ、構成要素、またはそれらの群の存在または追加を排除するものではない。したがって、「手段 A および B を含む物品」のボリュームは、要素 A および B のみで構成される物品に限定されない可能性がある。これは、A および B が、本発明に関連する主題に対して唯一の関心のある要素であることを意味する。これによると、「含む (comprise)」または「組み込む (embed)」という用語は、「本質的にからなる (consisting essentially of)」および「からなる (consisting of)」というより限定的な用語も包含する。したがって、「含む (comprise)」または「含む (include)」を「からなる (consisting of)」に置き換えることにより、これらの用語は、本発明に関して本明細書の内容の一部としても提供される、好ましいが限定された実施形態の基礎を表す。

40

【 0 0 3 7 】

特に明記しない限り、本明細書で提供されるすべての範囲は、所与の終点までおよび終点を含み、組成物の成分または構成要素の値は、組成物中の各成分の重量パーセントまたは重量 % で表される。

【 0 0 3 8 】

本明細書で使用される場合、「重量パーセント (weight percent)」、

50

「重量% (% w t)」、「重量% (w t - %)」、「重量パーセント (% b y w e i g h t)」、「重量 p p m (p p m w t)」、「重量 p p m (p p m w t)」、「重量 p p m (p p m b y w e i g h t)」、「重量 p p m (w e i g h t p p m)」、または「p p m」およびそれらの変形は、物質の濃度を、その物質の重量を組成物の総重量で割って、特に明記しない限り、必要に応じて100または1000000を掛けたものとして指す。本明細書で使用される場合、「パーセント」、「%」は、「重量パーセント」、「重量%」などと同義であることが意図されていることが理解される。

【0039】

本明細書および添付の特許請求の範囲で使用される場合、単数形「a」、「an」、および「the」は、内容が明確に別段の指示をしない限り、複数の指示対象を含むことに留意すべきである。したがって、例えば、「化合物」を含む組成物への言及は、2つ以上の化合物を有する組成物を含む。「または」という用語は、内容が明確に別段の指示をしない限り、「および/または」を含むその意味で一般的に使用されることにも注意すべきである。

10

【0040】

また、本明細書で使用される各化合物は、その化学式、化学名、略語などに関して交換可能に議論することができる。

【0041】

本発明に係るプロセスにおける金属流のほとんどは、鉛の大部分を含み、多くの場合、かなりの量のスズと組み合わされている。そのような流れは比較的低い融点を有し、しばしば「はんだ付け」と呼ばれるプロセスによって、ある固体を別の固体に付着させるために、すでに何世紀にもわたって使用されてきた。したがって、このような流れは、いわゆる「はんだ」流または「はんだ」として扱われることが多く、この用語は、この明細書でもこのような流れを扱うために使用されている。

20

【0042】

本発明が回収している対象金属から、SnおよびPbは「はんだ金属」とみなされる。これらの金属は、他の金属、特に銅およびニッケルとは区別され、これらの金属を大量に含む混合物は、通常、銅および/またはニッケルを大量に含む混合物よりも融点が高めに低いのである。このような組成物は、2つの金属片の間に永久的な結合を作成するためにすでに数千年前に使用されており、これは最初に「はんだ」を溶かし、所定の位置に配置し、固化させることによって行われる。したがって、はんだは、接続する部品の金属よりも低い溶融温度を有する必要があった。本発明の文脈において、はんだ生成物またははんだ金属組成物（本明細書全体で交換可能に使用される2つの用語）は、はんだ金属の組み合わせ、したがってPb + Snのレベルが組成物の主要な部分、すなわち少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも65重量%を表す金属組成物を意味する。はんだ生成物は、少量の他の標的金属である銅および/またはニッケル、およびSb、As、Bi、Zn、Al、および/またはFeなどの非標的金属、および/またはSiなどの元素をさらに含むことができる。

30

【0043】

この明細書では、特に明記されていない限り、金属と酸化物の量は、乾式冶金の一般的な慣行に従って表されている。各金属の存在は、金属がその元素形態（酸化状態 = 0）で存在するか、化学的に結合された形態（通常は酸化形態 > 0）で存在するかに関係なく、通常、その全体の存在で表される。比較的容易に元素形態に還元される可能性があり、乾式冶金プロセスで溶融金属として発生する可能性がある金属の場合、スラグまたはドロスの組成が与えられている場合でさえ、それらの元素金属形態に関してそれらの存在を表現することはかなり一般的であり、そのような金属の大部分は、実際には酸化されたおよび/または化学的に結合された形態で存在し得る。したがって、ステップ(a)への供給物としての金属混合物の組成は、元素金属としてのFe、Zn、Pb、Cu、Sb、Biの含有量を規定する。より少ない貴金属は、非鉄乾式冶金条件下で還元するのがより困難であり、ほとんどが酸化された形態で存在する。これらの金属は通常、最も一般的な酸化物

40

50

の形態で表される。したがって、スラグまたはドロスの組成は、通常、それぞれ SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Na_2O として表される Si 、 Ca 、 Al 、 Na の含有量を与えている。

【0044】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、少なくとも6.5重量%の鉛、好ましくは少なくとも7.0重量%、より好ましくは少なくとも8.0重量%、さらにより好ましくは少なくとも9.0重量%、好ましくは少なくとも10.0重量%、より好ましくは少なくとも11.0重量%、さらにより好ましくは少なくとも12.0重量%、好ましくは少なくとも13.0重量%、より好ましくは少なくとも14.0重量%、さらにより好ましくは少なくとも15.0重量%の鉛を含む。分別結晶化によって粗スズから銀を回収する可能性は、鉛-スズ二元相系中のより低い溶融共晶組成の存在に基づいているため、鉛は、本発明に係る金属組成物を生成する上流プロセスの実現要素である。

10

【0045】

出願人らは、分別結晶化ステップへの供給物中の鉛含有量に対する、本発明に係る金属組成物を生成する分別結晶化ステップのドレイン生成物中のより高い鉛含有量が、結晶化ステップで供給物からドレイン生成物への銀のより高い濃度ファクターをもたらすので、本発明に係る金属組成物中の鉛含有量が、特定されたような下限を超えることを好む。より高い濃度ファクターは、同じドレイン生成物品質に対しては、銀でより希釈された原料を処理できること、および/または同じ銀含有量の原料に対しては、銀でより濃縮されたドレイン生成物を生成できるという利点をもたらす。

20

【0046】

本発明に係る金属組成物中のより多くの鉛はまた、乾式冶金と組み合わせた電解による流れの中の鉛、スズ、およびアンチモンの回収により適した組成物を作る。より多くの鉛はまた、上記の電解ステップで生成されたカソード中のより多くの鉛を意味する。これらのカソードを真空蒸留ステップに供して、鉛とアンチモンをスズから分離し、高純度のスズ前駆体を生成すると、それから化学精製によって高純度のスズ主要生成物を容易に得ることができ、鉛はアンチモンのためのキャリアとして機能する。鉛は、スズからのアンチモンの除去を容易にし、したがって、本発明に係る金属組成物において、より高いレベルの鉛が望まれる。

30

【0047】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、最大27.5重量%、好ましくは最大25.0重量%、より好ましくは最大22.5重量%、好ましくは最大20.0重量%、より好ましくは最大17.5重量%、さらにより好ましくは最大15.0重量%の鉛を含む。鉛のレベルは、スズのレベルと組み合わされて、スズが、高温端で結晶化ステップを後にする結晶生成物に濃縮され、鉛の大部分が、低温端で結晶化ステップを後にするドレイン生成物に最終的になり、その組成は、供給物組成と比較して共晶組成に近くなるように、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られることが好ましい金属組成物が、 Pb/Sn 二元系相図の共晶組成の正しい側に収まるようになるのが好ましい。出願人らは、特定されたように鉛の上限を順守することにより、流れの組成が共晶組成からさらに離れて留まるため、晶析装置内部のスクリュウのブレードでの結晶成長のリスクも低減されることを見出した。

40

【0048】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、少なくとも72.5重量%、好ましくは少なくとも75.0重量%、より好ましくは少なくとも77.5重量%、さらにより好ましくは少なくとも80.0重量%、好ましくは少なくとも81.0重量%、より好ましくは少なくとも82.0重量%、さらにより好ましくは少なくとも83.0重量%、好ましくは少なくとも84.0重量%、より好ましくは少なくとも85.0重量%、さら

50

により好ましくは少なくとも 87.5 重量%のスズを含む。分別結晶化によって粗スズから銀を回収する可能性は、鉛 - スズ二元相系におけるより低い溶融共晶組成の存在に基づいているので、スズはまた、本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物を生成する上流プロセスにおける実現要素である。スズのレベルは、鉛のレベルと組み合わせられて、スズが、高温端で結晶化ステップを後にする結晶生成物に濃縮され、鉛の大部分が、低温端で結晶化ステップを後にするドレイン生成物に最終的になり、その組成は、供給物組成と比較して共晶組成に近くなるように、本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られることが好ましい金属組成物が、Pb / Sn 二元相図の共晶組成の正しい側に収まるようになるのが好ましい。出願人は、この設定により、供給物から晶析装置への銀がドレイン生成物に濃縮され、したがって、晶析装置によって生成されたスズ富化生成物から銀を分離することによって銀の回収が達成されることが保証されることを見出した。

10

【0049】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、最大 90 重量%のスズ、好ましくは最大 89.0 重量%、より好ましくは最大 88.0 重量%、さらにより好ましくは最大 87.0 重量%、好ましくは最大 86.0 重量%、より好ましくは最大 85.0 重量%、さらにより好ましくは最大 84.5 重量%、好ましくは最大 84.0 重量%、より好ましくは最大 83.0 重量%、さらにより好ましくは最大 82.0 重量%のスズを含む。出願人は、スズの上限に従うことで、組成物に鉛の余地が増えるという利点があることを見出した。より多くの鉛は、上流の晶析装置ステップにおいて銀のより高い濃度ファクターを有する能力の利点をもたらすので、より低いスズ含有量は、上流の結晶化ステップの結晶端で得られるスズ富化生成物中のより低いレベルの銀と組み合わせられて、本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物中のおそらくはより高い銀含有量の利点をもたらすと共に、存在する銀のより多くは最終的に対象生成物になり、そこから商用グレードの銀生成物にアップグレードできることを意味する。これは、同量の金属組成物に対して、より高価値の銀を回収できるという利点、または本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物から回収される同量の銀に対して、処理する必要のある金属組成物の体積が少なく、ほとんどのスズおよび鉛を銀から下流で分離した後に処理する必要のある Sn / Pb 副生成物が少ないという利点をもたらす。

20

30

【0050】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、鉛とスズを合わせて少なくとも 95.25 重量%、好ましくは少なくとも 95.5 重量%、より好ましくは少なくとも 95.75 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 96.00 重量%、好ましくは少なくとも 96.25 重量%、好ましくは少なくとも 96.5 重量%、より好ましくは少なくとも 96.75 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 97.00 重量%のスズと鉛を合わせて含む。Sn + Pb のより高い含有量は、本発明に係る金属組成物がより少ない望ましくない元素を含むことができるという利点をもたらす。出願人は、鉛とスズ、および、回収の対象金属としての銀に加えて、いくらかのアンチモンと限られた量のヒ素もまた許容され得るが、他の多くの元素は微量のレベルに保つことが好ましいことを見出した。そのような元素の 1 つは、例えば鉄 (Fe) である。これは、その元素が、銀に富むアノードスライムを回収することができ、同時にスズと鉛の大部分をカソード副生成物に堆積させることができる電解ステップの動作に支障をきたす可能性があるためである。鉄が電解に影響を与え得る機構については、国際特許出願公開第 2019 / 219821 A1 号で詳しく説明されている。ニッケルなどの他の元素も電解において追加の負担を表す可能性があり、また、より高いレベルの銅は、本発明に係る金属組成物および / またはその誘導体の下流処理における追加の対策の必要性を生み出す可能性がある。例えば、出願人ら

40

50

は、銅のレベルが、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物において制限されたままであるべきであることを好む。銅は、アンチモンおよび/またはビスマスの存在によってもたらされる有利な効果に対抗すると考えられているからである。したがって、鉛とスズの含有量が高いほど、これらすべての利点に貢献する。

【0051】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、鉛とスズを合わせて最大98.75重量%、好ましくは最大98.50重量%、より好ましくは最大98.25重量%、さらにより好ましくは最大98.00重量%、好ましくは最大97.75重量%、より好ましくは最大97.50重量%、さらにより好ましくは最大97.25重量%、好ましくは最大97.00重量%、より好ましくは最大96.75重量%、さらにより好ましくは最大96.50重量%の鉛とスズを合わせて含む。鉛とスズの含有量を特定されたような上限未満に保つことは、対象金属銀の存在のための、すなわちその経済的価値のための、および上記のようにプラスの効果がもたらされるために望まれるアンチモンとビスマスの元素のためのより多くの余地が組成物にあるという利点をもたらす。好ましくは、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、鉛、スズ、銀、ビスマス、およびアンチモン以外の金属を、微量レベルを超える濃度で含まない。銅の場合、0.5重量%は依然として微量金属であり、通常、銅精製の副生成物である本発明に係る金属組成の意図しない結果である。他の金属の場合、微量レベルはそれぞれ最大0.2重量%であることが好ましい。より好ましくは、鉛、スズ、銀、ビスマス、アンチモン、銅、ヒ素、およびインジウム以外の元素のレベルは、それぞれ最大0.05重量%である。

【0052】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、少なくとも0.90重量%の銀、好ましくは少なくとも1.00重量%、より好ましくは少なくとも1.25重量%、さらにより好ましくは少なくとも1.50重量%、好ましくは少なくとも1.60重量%、好ましくは少なくとも1.70重量%、より好ましくは少なくとも1.75重量%、さらにより好ましくは少なくとも2.00重量%の銀を含む。銀は、これもまた、本発明に係る金属組成物とすることができ、晶析装置からの第1の銀富化液体ドレイン生成物中の対象金属である。これは、本明細書でこの内容で説明されている他の金属と比較して、より高い市場価値を有する元素である。より高いレベルの銀は、金属組成物に対するより高い経済的関心の利点をもたらす。

【0053】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、最大4.50重量%の銀、好ましくは最大4.00重量%、より好ましくは最大3.50重量%、さらにより好ましくは最大3.00重量%、好ましくは最大2.75重量%、より好ましくは最大2.50重量%、さらにより好ましくは最大2.25重量%、好ましくは最大2.00重量%、より好ましくは最大1.75重量%、さらにより好ましくは最大1.50重量%の銀を含む。出願人は、この銀の上限に従うことを好む。これは、鉛とスズを合わせて上記で規定された下限に従う余地を残し、したがってそれに関連する効果をもたらす能力を開くためである。

【0054】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、少なくとも0.25重量%のアンチモン、好ましくは少なくとも0.30重量%、より好ましくは少なくとも0.35重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.40重量%、好ましくは少なくとも0.45重量%、好ましくは少なくとも0.50重量%、より好ましくは少なくとも0.55重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.60重量%のアンチモンを含む。本発明に係る金

属組成物中のアンチモンによってもたらされる利点は、本明細書において上に論じられている。より高いレベルのアンチモンはこれらの効果を高める。追加の利点は、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物に対して行われる下流の電解ステップで得られるカソードを、高純度のスズ主要生成物を硬鉛主要生成物と共に回収するプロセスに容易に導入できることであり、これは、硬鉛主要生成物がかなりのレベルのアンチモンを許容し、アンチモンが高純度の軟鉛主要生成物と比較して、硬鉛主要生成物の所望の特性に強力に貢献するからである。出願人らは、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物から鑄造され得るアノードにおいて、アンチモンのレベルをさらに上げるために、これは、例えば、本発明に係る方法の下流で得られる少量の硬鉛主要生成物などの少量のPb/Sb濃縮物を導入することによって容易に達成することができることを見出した。出願人らは、そのようにして、本発明に係る金属組成物から鑄造されるアノードにおいて、優れた電解操作に最も好ましいアンチモンのレベルが（ビスマスと共に）容易に得られることを見出した。優れた電解操作に最も好ましいアンチモンのレベル（ビスマスと共に）が容易に得られることを見出した。出願人らは、これらのアノード中のアンチモン+ビスマスのレベルが、少なくとも1.0重量%であり、任意選択で最大1.5重量%であることを好む。

10

【0055】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、最大4.00重量%、またはさらには最大3.50重量%のアンチモン、好ましくは最大3.00重量%、より好ましくは最大2.50重量%、さらにより好ましくは最大2.00重量%、好ましくは最大1.75重量%、より好ましくは最大1.50重量%、さらにより好ましくは最大1.25重量%、好ましくは最大1.00重量%、より好ましくは最大0.75重量%のアンチモンを含む。これは、アンチモンが電解質に溶解せず、アノードスライム中に残り、アノードスライムのアノードへのより強い付着に寄与するという下流の電解ステップにおいて利点をもたらし、その結果、アノードスライムは、使用済みのアノードから簡単に機械的にこすり落とすことで回収できる。アンチモンが少ないことの別の利点は、アノードスライムが対象金属銀中でより濃縮されていることであり、したがって、銀を商用グレードの銀主要生成物にアップグレードするのに適している。

20

30

【0056】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、熔融液体である。これは、本明細書で前述した電解ステップのためにアノードに鑄造され得る前に組成物を再度溶融する必要がなく、そこではSn/Pbカソードを形成することができ、電解セル中に形成されたアノードスライムの一部として、銀をより高濃度で回収できるという利点をもたらし。

【0057】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、少なくとも0.05重量%かつ最大0.5重量%のヒ素、好ましくは少なくとも0.06重量%、より好ましくは少なくとも0.07重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.08重量%、好ましくは少なくとも0.09重量%、好ましくは少なくとも0.10重量%、より好ましくは少なくとも0.11重量%、さらにより好ましくは、少なくとも0.12重量%のヒ素、かつ任意選択で最大0.45重量%のヒ素、好ましくは最大0.40重量%、より好ましくは最大0.35重量%、さらにより好ましくは最大0.30重量%、好ましくは最大0.25%、より好ましくは最大0.200重量%、さらにより好ましくは最大0.175重量%、好ましくは最大0.150重量%、より好ましくは最大0.125重量%のヒ素を含む。出願人らは、本発明に係る金属組成物のさらなる処理において、限られたレベルのヒ素が許容されることを見出した。本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物中のヒ素を許容することは、金

40

50

属組成物が得られる上流プロセスの許容基準を緩和し、拡大する。本発明に係る金属組成物、任意選択で上記のようにいくつか追加されたPb/Sb濃縮物で鑄造されるアノードの下流電解では、ほとんどのヒ素はアノードスライムに留まり、その一部としてプロセスから除去される傾向がある。出願人は、ヒ素が特定されたような上限未満にとどまるのを好む。なぜなら、それはアノードスライム中の銀の希釈を少なくし、このアノードスライムをその銀含有量が商用グレードの銀主要生成物にアップグレードされるのにより適したものにするからである。

【0058】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、少なくとも0.05重量%かつ最大0.6重量%の銅、好ましくは少なくとも0.07重量%、より好ましくは少なくとも0.10重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.12重量%、好ましくは少なくとも0.15重量%の銅、好ましくは少なくとも0.20重量%、より好ましくは少なくとも0.25重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.30重量%の銅、かつ任意選択で最大0.55重量%の銅、好ましくは最大0.50重量%、より好ましくは最大0.48重量%、さらにより好ましくは最大0.45重量%、好ましくは最大0.40重量%、より好ましくは最大0.350重量%、さらにより好ましくは最大0.325重量%、好ましくは最大0.300重量%、より好ましくは最大0.250重量%の銅をさらに含む。本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物中に銅を許容することは、組成物を生成する上流プロセスが、銅精製の副生成物などの銅を含む供給物流を受け入れることができるという利点をもたらす。本発明に係る金属組成物を生成する上流プロセスは、好ましくは、精製銅、精製スズ、および精製鉛の生成を含む全プロセスの一部であり、本発明に係る金属組成物は、好ましくは、プロセス全体に入る銀の回収を目的としたそのようなプロセスからの副生成物である。しかしながら、出願人は、銅が下流のプロセスステップにおける負担を増大させるので、本発明に係る金属組成物中の銅の存在を制限することを好む。例えば、銅の過剰な存在は、本発明に係る金属組成物中にアンチモン（およびビスマス）を有することの上記の利点に対抗すると考えられる。本発明に係る金属組成物の上流の銅含有量が規定の上限を超える場合、銅の一部は、硫黄を添加することによって除去でき、これにより、硫化銅を含むドロスが生成され、簡単にすくい取って上流の乾式冶金プロセスステップにリサイクルでき、これは本発明に係る金属組成物に対して特定された条件のすべてに従う組成物を残すことができる。

【0059】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、少なくとも0.0030重量%かつ最大0.0500重量%のニッケル、好ましくは少なくとも0.0050重量%、より好ましくは少なくとも0.0075重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.0100重量%、好ましくは少なくとも0.0125重量%、好ましくは少なくとも0.0150重量%、より好ましくは少なくとも0.0175重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.0200重量%のニッケル、かつ任意選択で最大0.0450重量%のニッケル、好ましくは最大0.0400重量%、より好ましくは最大0.0350重量%、さらにより好ましくは最大0.0325重量%、好ましくは最大0.0300重量%、より好ましくは最大0.0275重量%、さらにより好ましくは最大0.0250重量%、好ましくは最大0.0225重量%、より好ましくは最大0.0200重量%のニッケルを含む。出願人は、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物中に限られた量のニッケルを許容することを好み、これは、組成物を生成するプロセスが、銅精製および/またはニッケル精製からの副生成物など、ニッケルを含む供給物を受け入れることを許容するからである。ニッケルの存在は、ニッケルが電解質に溶解するがカソードに堆積しない傾向がある電解ステップなどの金属組成物の下流処理において過度の負担を生じさせないために制限されるのが

好ましい。これにより、電解質にニッケルの蓄積を引き起こす可能性があり、これは、国際特許出願公開第2019/219821 A1号明細書で説明されているように、電解ステップから電解質ブリード（放出）流を供給することによって制御する必要がある場合がある。

【0060】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、少なくとも0.0010重量%かつ最大0.40重量%のビスマス、好ましくは少なくとも0.0020重量%、より好ましくは少なくとも0.0030重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.0040重量%、好ましくは少なくとも0.0060重量%、好ましくは少なくとも0.0070重量%、より好ましくは少なくとも0.0085重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.0100重量%のビスマス、かつ任意選択で最大0.30重量%のビスマス、好ましくは最大0.200重量%、より好ましくは最大0.150重量%、さらにより好ましくは最大0.1000重量%、好ましくは最大0.0750重量%、より好ましくは最大0.0500重量%、さらにより好ましくは最大0.0400重量%、好ましくは最大0.0300重量%、より好ましくは最大0.0250重量%のビスマスを含む。出願人らは、限られた量のビスマスが許容され、これは上流のプロセスがビスマスを含む供給物を受け入れることができることを意味することを見出した。出願人らは、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物においてもビスマスは望ましいことをさらに見出した。それは、本発明に係る金属組成物が上記のように電解ステップの供給物として使用される場合、アンチモンによってもたらされる有利な効果に寄与すると考えられているからである。出願人らは、ビスマスがアノードスライム中に留まり、したがってより少ないビスマスは対象金属銀により濃縮されているアノードスライムの利点をもたらし、このアノードスライムをその銀含有量を商用グレードの銀主要生成物にアップグレードするのにより適したものにするため、特定されたような上限に従うことを好む。

【0061】

出願人らはまた、ビスマスが、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい金属組成物に由来するスズ主要生成物中に最終的に到達する可能性があり、限られたレベルは許容可能であることを見出した。また、最終的なスズ生成物中に存在する少量のビスマスは、「スズベスト」と呼ばれる現象が発生する可能性のある温度を下げるという利点をもたらす。スズベストは、十分に低い温度での連続固体スズの白色ベータ型の灰色アルファスズ粉末への自己触媒転換であり、これは白色のスズ表面に灰色の光沢の無い様相を与える可能性があり、おそらくは転換の自己触媒的性質のために、スズ金属物体が物理的に崩壊を引き起こして灰色の粉末になることさえある。

【0062】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、最大1.0重量%の鉄、好ましくは最大0.1重量%、より好ましくは最大0.01重量%、さらにより好ましくは最大0.0050重量%、さらにより好ましくは最大0.0010重量%の鉄を含む。

【0063】

出願人らは、本発明に係る方法の晶析装置から第1の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物が、上記で論じた電解ステップの供給物としてアノードを製造するために使用される場合に、特定されたように鉄含有量を制限することに有意な利点があることを見出した。出願人らは、そのようなステップの電解質中の溶存鉄は、セルを通る電流の一部がアノードからカソードへの鉛およびスズのカチオンの移動に寄与しないという点で、重大なエネルギーの非効率をもたらすことを見出した。この理論に拘束されることを望まないが、出願人らは、おそらくアノードで発生する半反応 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ 、および Fe^{3+} カチオンがカソードに移動した後で、カソー

10

20

30

40

50

ドで逆半反応 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ が起こり、 Fe^{2+} カチオンがアノードに戻ることで、電解質中の鉄カチオンは、価数（別名原子価）を容易に変化させることができると信じている。この機構は、電解質中にかなりの量の鉄が含まれている場合、電流の一部が鉛および／またはスズのカチオンの移動に寄与せずにセルを通過する可能性があるという観察を説明することができる。

【0064】

出願人らはまた、アノード内、したがって電解質内の鉄のために、等しいカソード生産性を維持するために、追加の、しかしながら寄与しない電流が必要であることを見出した。電流が増加すると、セルの電圧が上昇し、また速く上昇し、その結果、カソード内の汚染物質のレベルが上昇し、最大許容レベルに早く到達する。より高い電流はまた、セル内により多くの熱を発生させ、場合によってはホットスポットを発生させ、他の問題を引き起こす。また、それは、同じ生産性で電流密度を高くし、カソード汚染への寄与を高める。鉄の存在によって発生する問題の詳細については、国際特許出願公開第 2019/219821 A1 号明細書に記載されている。

10

【0065】

鉄は、アノードから電解質に溶解すると、電解質の密度と粘度を増加させ、これは、電解セル内の質量と熱伝達機構、例えば、カソードに向かう途中の対象のカチオンの動きに影響を与える。アノード内、ひいては電解質中の高い Fe 含有量は、これらのターゲットカチオンがカソードに向かう途中で克服する必要がある抵抗を高める。

【0066】

20

このため、本発明に係る金属組成物は、規定の上限を下回るレベルで鉄を含むべきである。

【0067】

一実施形態では、本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物は、少なくとも 0.0005 重量%の金、好ましくは少なくとも 0.0010 重量%、より好ましくは少なくとも 0.0020 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 0.0030 重量%、好ましくは少なくとも 0.0040 重量%の金、より好ましくは少なくとも 0.0050 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 0.0060 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 0.0070 重量%、好ましくは少なくとも 0.0080 重量%、より好ましくは少なくとも 0.0085 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 0.0090 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 0.0100 重量%の金、かつ任意選択で最大 0.0500 重量%、好ましくは最大 0.0250 重量%、より好ましくは最大 0.0200 重量%、さらにより好ましくは最大 0.0175 重量%の金を含む。出願人らは、非鉄金属の乾式冶金処理において少量存在する金が、本発明に係る方法の一部として記載されるように、分別結晶化ステップからのドレイン中に濃縮する可能性があり、したがって本発明に係る方法の晶析装置から第 1 の銀富化液体ドレイン生成物として得られるのが好ましい本発明に係る金属組成物中に存在する可能性があることを見出した。金は貴金属であり、特に組成物を供給物として処理することができる電解ステップで形成されるアノードスライムの一部として、組成物中に存在し得る銀および他の貴金属と共に回収することができる。

30

40

【0068】

本発明に係る方法の一実施形態では、結晶化ステップへの供給物としての粗スズ混合物中の鉛の量は、少なくとも 0.15 重量%、好ましくは少なくとも 0.20 重量%、より好ましくは少なくとも 0.30 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 0.40 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 0.50 重量%、好ましくは少なくとも 0.60 重量%、より好ましくは少なくとも 0.70 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 0.80 重量%、好ましくは少なくとも 0.90 重量%、より好ましくは少なくとも 1.00 重量%である。鉛は分別結晶化ステップの成功因子であり、ステップが粗スズの主流から除去したい銀の溶媒として機能する。銀はほとんどの鉛と共に留まり、最終的にドレイン内に到達することを好み、ドレインの組成は 38.1 重量% / 61.9 重量%の Pb / Sn

50

の共晶組成に近づいている。Pbの存在についてこの下限を順守することは、分別結晶化ステップの操作性に、例えば、効率的な分離を得るために液体と結晶の間の良好で密接な接触が望まれる晶析装置ステージで十分な液相を保証するという点で、有利に働く。

【0069】

本発明に係る方法の一実施形態では、結晶化ステップへの供給物としての粗スズ混合物中のスズの量は、少なくとも65重量%、好ましくは少なくとも70重量%、より好ましくは少なくとも80重量%、さらにより好ましくは少なくとも90重量%、好ましくは少なくとも92重量%、より好ましくは少なくとも92.0重量%である。この下限を順守することで、晶析装置が鉛とスズの間の共晶組成の正しい側で動作することが保証される。これにより、共晶組成に近づいた組成でドレインが得られ、鉛の大部分、したがって銀の大部分が、結晶端ではなく結晶化ステップからドレイン生成物に回収されることが保証される。

10

【0070】

本発明に係る方法の一実施形態では、粗スズ混合物は、最大6.5重量%のPb、好ましくは最大6.0重量%、より好ましくは最大5.5重量%、さらにより好ましくは最大5.25重量%、好ましくは最大5.00重量%、より好ましくは最大4.90重量%。さらにより好ましくは最大4.80重量%、好ましくは最大4.00重量%、より好ましくは最大3.00重量%。さらにより好ましくは、最大2.00重量%のPb、好ましくは最大1.50重量%のPbを含む。晶析装置ステップへの粗スズ混合物供給物中の鉛の量が少ないと、出願人は、ドレイン副生成物の体積をより少なく保つことができ、ドレイン中の銀の濃度をより高く保つことができることを見出した。これは、より希薄な原料から回収された銀が存在し得ると同時に、その銀の効果的かつ効率的な回収を可能にするのに銀が十分に高いドレインを生成し得るという利点をもたらす。ドレインのより少ない体積およびより高い銀含有量はまた、ドレインから銀を回収するためのプロセスステップの効率および有効性の利益にもなる。

20

【0071】

本発明に係る方法の一実施形態では、粗スズ混合物中の鉛濃度は、粗スズ混合物中の銀濃度の少なくとも3.0倍、好ましくは少なくとも4.0倍、より好ましくは少なくとも5.0倍、さらにより好ましくは少なくとも6.0倍、さらにより好ましくは、粗スズ混合物中の銀濃度の少なくとも7.0倍である。出願人は、鉛と銀の濃度の比率のこの下限を順守することにより、鉛/スズ/銀の三角図でドレイン組成物が共晶組成に近づくことを回避することを見出した。

30

【0072】

本発明に係る方法の一実施形態では、粗スズ混合物は、少なくとも10重量ppmの銀(Ag)、好ましくは少なくとも20重量ppm、より好ましくは少なくとも25重量ppm、さらにより好ましくは少なくとも30重量ppm、さらにより好ましくは少なくとも50重量ppm、好ましくは少なくとも100重量ppm、より好ましくは少なくとも200重量ppm、さらにより好ましくは少なくとも300重量ppm、さらにより好ましくは少なくとも500重量ppm、好ましくは少なくとも750重量ppm、より好ましくは少なくとも1000重量ppm、さらにより好ましくは少なくとも1100重量ppm、さらにより好ましくは少なくとも1200重量ppmの銀、かつ任意選択で最大0.85重量%の銀、好ましくは最大0.80重量%、より好ましくは最大0.75重量%、さらにより好ましくは最大0.70重量%、さらにより好ましくは最大0.65重量%、好ましくは最大0.60重量%、より好ましくは最大0.55重量%、さらにより好ましくは最大0.50重量%、さらにより好ましくは最大0.45重量%、好ましくは最大0.40重量%、より好ましくは最大0.35重量%、さらにより好ましくは最大0.30重量%、さらにより好ましくは最大0.25重量%、好ましくは最大0.20重量%、より好ましくは最大0.175重量%または最大1750重量ppm、さらにより好ましくは最大1600重量ppm、さらにより好ましくは最大1500重量ppm含む。結晶化ステップへの供給物としての粗スズ混合物中のより高い銀含有量は、より多くの銀が回

40

50

収に利用可能であり、晶析装置からのドレインがより多くの銀を含むことができる、したがってより高い経済的価値を表すだけでなく、これから銀の回収がより効率的かつ効果的に行うことができるという利益をもたらす。銀含有量の上限を順守することは、ドレイン組成物が、 $Pb/Sn/Ag$ の三角図の共晶組成に近づくリスクが低いという利点をもたらす。粗スズ混合物中の銀の上限はまた、結晶化剤の供給から排出までの大幅な濃度増加を可能にするという利点をもたらす、その結果、プロセスは、銀含有量がより低い、すなわち、 Ag が非常に希薄であり得る原料を受け入れることができる。

【0073】

本発明に係る方法の一実施形態では、粗スズ混合物は、少なくとも0.1重量%のアンチモン(Sb)、好ましくは少なくとも0.2重量%、より好ましくは少なくとも0.5重量%、さらにより好ましくは少なくとも1.0重量%、好ましくは少なくとも1.2重量%、より好ましくは少なくとも1.5重量%、さらにより好ましくは少なくとも2.0重量%のアンチモン、かつ任意選択で最大6.0重量%のアンチモン、好ましくは最大5.0重量%、より好ましくは最大4.0%のアンチモンを含む。これは、本発明に係る方法、さらに結晶化ステップの供給物として粗スズ混合物を生成する上流プロセスが、原材料を受け入れるためのより広い柔軟性を享受するという利点をもたらす。出願人はさらに、アンチモンのほとんどが結晶化ステップでスズと共に留まることを好み、アンチモンの存在は、形成される結晶の融点を上昇させ、これは晶析装置での分離を容易にし、するという利点をもたらす。ドレイン中の Pb/Ag と結晶中の Sn/Sb との間のより明確な分離を引き起こすことを見出した。

【0074】

本発明に係る方法の一実施形態では、第1のスズ富化生成物は、少なくとも0.05重量%の鉛、好ましくは少なくとも0.10重量%、より好ましくは少なくとも0.15重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.20重量%の鉛を含む。これは、この流れが、鉛とアンチモンを主スズ流からの蒸発によって除去することができ、より揮発性の鉛が蒸留ステップの気相を希釈することによってアンチモンの蒸発を促進する蒸留ステップの供給物としてより適しているという利点をもたらす。したがって、鉛はアンチモンの一種のキャリアとして機能する。出願人は、本明細書の他の箇所に示されるように、鉛がアンチモンと組み合わせられて、下流の蒸留ステップの後に、そこから硬鉛主要生成物を得るのに適したオーバーヘッド生成物を提供することを見出した。

【0075】

本発明に係る方法の一実施形態では、第1のスズ富化生成物は、連続モードで生成される。これは、第1のスズ富化生成物の品質がより一定で時間的に安定していること、およびこの生成物がさらに処理される下流のステップがより効果的かつより効率的に操作され得るという利点をもたらす。

【0076】

本発明に係る方法の一実施形態では、分別結晶化ステップ全体が連続モードで操作される。これは、分別結晶化ステップからの生成物の品質がより一定で時間的に安定しているという利点をもたらす、その結果、これらの生成物のさらなる処理をより効果的かつより効率的に操作することができる。

【0077】

本発明に係る方法の一実施形態では、第1の銀富化液体ドレイン生成物は、部分的および/または一時的に、分別結晶化ステップの供給物にリサイクルされる。これは、銀の濃縮係数、すなわち、プロセスへの新しい供給物中の銀濃度に対する、プロセスから除去された正味のドレイン生成物中の銀濃度の濃度比がさらに増加するという利点をもたらす。これは、(i)銀がより希薄な原料を本発明に係る方法に受け入れさせること、および(ii)ドレインのさらなる処理をより効率的かつ効果的にすることの既に説明された利点をもたらす。

【0078】

本発明に係る方法の一実施形態では、分別結晶化ステップは、少なくとも4つの結晶化

ステージ、好ましくは少なくとも 8、より好ましくは少なくとも 10、さらにより好ましくは少なくとも 12、さらにより好ましくは少なくとも 16、好ましくは少なくとも 20、より好ましくは少なくとも 24 の結晶化ステージを含む。これは、晶析装置がドレイン中の Pb / Ag と結晶中の Sn / Sb との間のより明確な分離を達成できるという利点をもたらす。これはさらに、供給物組成とドレイン組成との間で銀がより濃縮されるという利点をもたらす、関連する利点は本明細書の他の場所で説明されている。

【0079】

本発明に係る方法の一実施形態では、分別結晶化ステップで使用される晶析装置は、晶析装置への供給物を受け入れるための供給ステージを含み、晶析装置は、少なくとも 1 つの晶析装置ステージ、好ましくは供給ステージと晶析装置の生成物出口のそれぞれ 1 つとの間に少なくとも 2 つのステージをさらに含む。これは、両方の生成物の組成が供給物の組成とはより大きく異なるという利点をもたらす。それは、より高い操作上の柔軟性というさらなる利点をもたらす。さらなる利点は、これが結晶化ステップを通じて温度プロファイルの制御を容易にし、それがさらに明確な分離をもたらすことである。

10

【0080】

本発明に係る方法の一実施形態では、分別結晶化ステップのステージを通した温度プロファイルは、180 ~ 270 の範囲内にある。出願人は、この温度範囲が、ドレイン中の Pb / Ag と、結晶化ステップの結晶端生成物中の Sn および任意選択で Sb との間の所望の分離を達成するのに十分であることを見出した。好ましくは、晶析装置の最低温度は、少なくとも 183、より好ましくは少なくとも 185、さらにより好ましくは少なくとも 187、さらにより好ましくは少なくとも 190、好ましくは少なくとも 193、より好ましくは少なくとも 196 である。任意選択で、晶析装置の最高温度は、最大 265、好ましくは最大 260、より好ましくは最大 255 である。これらの温度規定は、晶析装置全体の温度差がより小さく、その結果、提供が必要な加熱および/または冷却が少ないという利点をもたらす。

20

【0081】

本発明に係る方法の一実施形態では、供給ステージも最終ステージも含まない分別結晶化ステップにおける 2 つの隣接するステージ間の温度差は、最大 20、好ましくは最大 15、より好ましくは最大 10 である。これは、提供される必要のある冷却および/または加熱がより少ないという利点をもたらす、その結果、提供される必要のある熱交換面がより少なく、同時に分離の質も改善される。

30

【0082】

本発明に係る方法の一実施形態では、分別結晶化ステップは、直列の少なくとも 2 つの晶析装置で実行され、上流の晶析装置の結晶端からの生成物は下流の晶析装置に、完全に下流の晶析装置の供給ステージに供給されるか、またはその第 1 の部分のみが下流の晶析装置の供給ステージに供給され、その第 2 の部分は、供給ステージとは異なる下流の晶析装置の第 2 のステージに供給され、第 2 のステージは、下流の晶析装置の結晶端で供給ステージと最終ステージとの間に位置するステージから選択され、好ましくは第 2 のステージは、少なくとも 1 つ、好ましくは 2 つまたは 3 つの中間ステージによって供給ステージから分離されている。出願人は、この設定が非常に便利であり、より良好な分離を達成できることを見出した。また、この設定は、中間流を経路付けする場所、および/または流れをリサイクルする場所を選択するための追加の柔軟性を提供する。

40

【0083】

本発明に係る方法の一実施形態では、下流の晶析装置の液端からの生成物は、少なくとも部分的に、好ましくは全体的に、少なくとも一時的に上流の晶析装置に、任意選択で供給ステージに、しかしながら好ましくは上流の晶析装置の結晶端の供給ステージと最終ステージとの間に位置するステージから選択される第 2 のステージに戻され、好ましくは第 2 のステージは、少なくとも 1 つ、好ましくは 2 つまたは 3 つの中間ステージによって最終ステージから分離されている。これは、下流の晶析装置から上流の晶析装置へのドレインリサイクルで戻された鉛の同伴の可能性と、下流の晶析装置に供給される上流の晶析装

50

置からの結晶生成物の湿潤により、下流の晶析装置に蓄積する可能性のある鉛が少なくなるという利点をもたらす。

【 0 0 8 4 】

本発明に係る方法の一実施形態では、粗スズ混合物は、銅、鉄、ビスマス、ニッケル、亜鉛、金、インジウム、およびヒ素から選択される少なくとも1つの金属を少なくとも1重量ppmさらに含む。微量の銅と鉄の存在は、乾式冶金プロセスによる銅の生成からの副生成物として粗スズ混合物が得られることを示す強力な指標である。リストされた金属の少量を許容することは、結晶化ステップのための原料として粗スズ混合物を提供する上流プロセスのための原料の柔軟性を提供する。出願人は、リストされた金属の多くは、少なくとも部分的に最終的にドレイン内に到達する傾向があり、時にはドレイン内で濃縮する傾向さえあり、したがって、主スズ流から少なくとも部分的に除去され、そこからより容易に高純度のスズ主要生成物を得ることができることを見出した。

10

【 0 0 8 5 】

本発明に係る方法の一実施形態では、粗スズ混合物は、スズ、鉛、アンチモン、および銀を合わせて少なくとも99.0重量%、好ましくは少なくとも99.1重量%、より好ましくは少なくとも99.2重量%、さらにより好ましくは少なくとも99.3重量%、さらにより好ましくは少なくとも99.4重量%、好ましくは少なくとも99.5重量%、より好ましくは少なくとも99.6重量%、さらにより好ましくはスズ、鉛、アンチモン、および銀を合わせて少なくとも99.7重量%含む。これは、粗スズ混合物が他の材料をより少なく含むという利点をもたらす、これは、おそらくは晶析装置生成物のさらなる処理の負担を表す可能性がある、および/またはそこから誘導される可能性のある主要生成物の少なくとも1つの汚染物質を表す可能性がある。

20

【 0 0 8 6 】

本発明に係る方法の一実施形態では、粗スズ混合物は、鉛(Pb)が蒸発によって溶融はんだ混合物から除去され、それによって第1の濃縮鉛流をオーバーヘッド生成物として得る第1の蒸留ステップからの第1の底部生成物として少なくとも部分的に得られる。出願人は、晶析装置への供給物が、はんだ混合物の真空蒸留からの底部生成物として非常に便利に得ることができ、そこから蒸留が蒸発によって鉛の大部分を除去することを見出した。出願人は、国際特許出願公開第2018/060202 A1号明細書に記載されているように、この第1の蒸留ステップを実行することを好む。本発明に係る方法の一実施形態では、適切な新しい供給物もまた、晶析装置ステップへの追加の供給物として加えられる。

30

【 0 0 8 7 】

本発明に係る方法の一実施形態では、分別結晶化ステップにおける少なくとも1つの晶析装置の液端からの少なくとも1つの生成物は、第1の蒸留ステップの供給物、好ましくは分別結晶化ステップを通るスズの流れに対して最も上流に配置される晶析装置からの液体ドレインに少なくとも部分的に戻される。出願人は、これが分別結晶化ステップにおける鉛の存在を低減するための追加の能力をもたらす、その結果、銀の回収のためのプロセスから除去される正味のドレインの量を低減することができ、その銀濃度をさらに増加させることができる。また、このリサイクルにより、銀含有量の少ない材料への原料の受け入れが広がる。

40

【 0 0 8 8 】

本発明に係る方法の一実施形態では、第1の蒸留ステップの第1の底部生成物は、少なくとも0.1重量%の鉛、好ましくは少なくとも0.15重量%、またはさらには少なくとも0.20重量%、より好ましくは少なくとも0.30重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.40重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.50重量%、好ましくは少なくとも0.60重量%、より好ましくは少なくとも0.70重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.80重量%、好ましくは少なくとも0.90重量%、およびより好ましくは少なくとも1.00重量%を含む。これは、第1の底部生成物が分別結晶化ステップの原料としてさらにより適切であり、分別結晶化ステップへの原料について他の場

50

所で説明されている所望の特徴に従っているという利点をもたらす。

【0089】

本発明に係る方法の一実施形態では、第1の銀富化液体ドレイン生成物は、第4の蒸留ステップに供され、そこで、鉛は、蒸発により、蒸留オーバーヘッド生成物として第4の濃縮鉛流に除去され、それにより、第4の蒸留底部生成物を生成する。出願人らは、第1の銀富化液体ドレイン生成物が、真空蒸留によってその鉛の大部分を除去することによって、さらに容易に濃縮できることを見出した。この真空蒸留は、供給量が限定されている場合に便利であるバッチモードで容易に実行することができることを出願人らは見出した。出願人らは、本明細書の他の場所で説明されているように、この第4の真空蒸留からのオーバーヘッド凝縮物が、第1の蒸留ステップで得られる第1の濃縮鉛流に匹敵する適切な品質で作られることができ、それと混合され、さらに共に処理されて軟質鉛主要生成物を得ることができることをさらに見出した。出願人らは、この第4の蒸留ステップによって、第4の底部生成物中の銀濃度が、第4の蒸留ステップへの供給物中の銀レベルよりも著しく高くなり得ることを見出した。

10

【0090】

本発明に係る方法の一実施形態では、第4の蒸留底部生成物は、液端に第2の銀富化ドレイン生成物を生成し、結晶端に第2のスズ富化生成物を生成する分別結晶化ステップに供せられる。出願人らは、これが銀の回収のためにさらなる処理に供される前に、銀含有流中の鉛だけでなくスズレベルも低減することが便利であると見出している。出願人らは、銀回収のためにさらに処理されるためのはるかに少ない体積の第2の銀富化ドレイン生成物を残しながら、結晶端で第2のスズ富化生成物中のスズの大部分を除去することができるという点で、別の結晶化ステップが非常に適切であることを見出した。第2のスズ富化生成物は、依然として少量の鉛を含む可能性があり、第1のスズ富化生成物につながる分別結晶化ステップへの供給物として粗スズ混合物に混合されるのに適している。

20

【0091】

本発明に係る方法の一実施形態では、第1の銀富化液体ドレイン生成物または第2の銀富化液体ドレイン生成物は、鉛 + スズに富むカソード生成物、および銀に富むアノードスライム、好ましくは使用済みアノードに付着し、機械的手段によってそこから除去されるアノードスライムを得るための電解精製ステップに供される少なくとも1つのアノードに鑄造されるための供給物として使用される。出願人らは、このステップが、銀が最終的にさらに濃縮された形態の流れ、すなわち、この電解精製ステップから得られ、容易に約20重量%の銀を含み、銀含有主要生成物として適格であるアノードスライムを得るのに非常に都合がよいことを見出した。出願人らは、ヘキサフルオロケイ酸 (H_2SiF_6)、フルオロホウ酸および/またはフェニルスルホン酸に基づく電解質、約35~40の温度、140~200 A/m²の範囲の電流密度、および約100 mmの電極間隔を使用するなど、この電解精製ステップの技術が当技術分野では知られていると考えている。出願人らは、アノードスライムを使用済みアノードに付着させて、使用済みアノードを浴から引き出し、アノードスライムを機械的手段によって、例えば削り取ることによって、使用済みアノードから除去することができるようにする場合、電解ステップが特に有利であるとさらに考えている。

30

40

【0092】

本発明に係る方法の一実施形態では、鉛 + スズに富むカソード生成物を得るために電解精製ステップで使用される少なくとも1つのアノードは、少なくとも0.5重量%のアンチモン、好ましくは少なくとも1.0重量%、より好ましくは少なくとも1.5重量%のアンチモンを含む。出願人らは、このアンチモンの存在が、アノードスライムが電解質中に分散するのではなく、アノードに付着したままであるという利点をもたらすことを見出した。これにより、アノードスライムの回収が容易になる。出願人らは、アノードに鑄造されることを意図した流れにアンチモンが不十分である場合、適切な量のPb/Sb濃縮物、例えば、記載されたような本発明に係る方法を含むプロセス全体から最終主要生成物の1つとして得られる硬鉛主要生成物のある量を流れに追加することによって、好まし

50

いレベルのアンチモンが容易に達成できることを見出した。

【 0 0 9 3 】

本発明に係る方法の一実施形態では、第 1 の蒸留ステップに供給される溶融はんだ混合物は、スズと鉛を合わせて少なくとも 9 0 重量 % 含む粗はんだ組成物を前処理することによって得られる。出願人らは、例えば二次原料などからの銅の乾式冶金の獲得物からの副産物として、そのような粗はんだ組成物が容易に入手可能であることを見出した。出願人らは、国際特許出願公開第 2 0 1 8 / 0 6 0 2 0 2 A 1 号明細書に記載されているようにこの前処理を実行することを好む。

【 0 0 9 4 】

本発明に係る方法の一実施形態では、粗はんだ組成物は、クロム (C r)、マンガン (M n)、バナジウム (V)、チタン (T i)、タングステン (W)、銅 (C u)、ニッケル (N i)、鉄 (F e)、アルミニウム (A l)、および / または亜鉛 (Z n) の合計を少なくとも 0 . 1 6 重量 %、かつ任意選択で最大 1 0 重量 % 含み、前処理は、粗はんだ組成物を最大 8 2 5 °C の温度まで冷却して、重力によって第 1 の液体溶融金属相に浮くようになる第 1 の上澄みドロスを含む浴を生成するステップを含んでいる。このステップは、粗はんだ組成物中に存在する可能性のある銅の大部分を除去するという利点をもたらす。

【 0 0 9 5 】

本発明に係る方法の一実施形態は、アルカリ金属および / またはアルカリ土類金属から選択される化合物、またはアルカリ金属および / またはアルカリ土類金属を含む化合物を、第 1 の液体溶融金属相に添加して、重力によって第 2 の液体溶融金属相の上に浮かぶ第 2 の上澄みドロスを含む浴を形成し、第 2 の上澄みドロスを第 2 の液体溶融金属相から除去して、溶融はんだ混合物を得るステップをさらに含む。このステップは、粗はんだ組成物中に存在する可能性のある亜鉛のほとんどを除去するという利点をもたらす。

【 0 0 9 6 】

本発明に係る方法の一実施形態は、第 1 の液体溶融金属相から第 1 の上澄みドロスを除去するステップをさらに含む。このドロスは、その金属価値を回収できるように、上流の適切な乾式冶金プロセスステップに容易にリサイクルすることができる。

【 0 0 9 7 】

本発明に係る方法の一実施形態では、分別結晶化ステップにおける少なくとも 1 つの晶析装置の液端からの少なくとも 1 つの生成物が、粗はんだ前処理ステップの供給物に少なくとも部分的に戻される。これは、第 1 の蒸留ステップの供給物への銅の漏出のために増加したかもしれず、分別結晶化ステップへの道を見つけたかもしれない本発明に係る方法における銅の濃度が再び減少するという利点をもたらす、なぜなら、リサイクル中の銅は、粗はんだ前処理ステップで分離された第 1 および / または第 2 の上澄みドロスと共に残る機会を提供されるからである。

【 0 0 9 8 】

本発明に係る方法の一実施形態では、粗はんだ組成物を得るためのプロセスは、金属製錬ステップを含み、第 1 および / または第 2 の上澄みドロスの少なくとも 1 つが製錬ステップにリサイクルされる、好ましくは両方のドロスが製錬ステップにリサイクルされる。これは、C u、N i、および / または Z n などの対象の金属価値だけでなく、同伴された S n、P b、S b、および / または A g も回収され、適切な主要生成物にアップグレードできるという利点をもたらす。

【 0 0 9 9 】

本発明に係る方法の一実施形態では、第 1 の蒸留ステップに供給される溶融はんだ混合物は、乾燥重量基準で、

スズよりも鉛が多く、

クロム (C r)、マンガン (M n)、バナジウム (V)、チタン (T i)、およびタングステン (W) の合計が最大 0 . 1 % であり、

最大 0 . 1 % のアルミニウム (A l) と、

最大 0 . 1 % のニッケル (N i) と、

10

20

30

40

50

最大 0.1% の鉄 (Fe) と、
最大 0.1% の亜鉛 (Zn) とを含む。

【0100】

これは、(i) 主はんだ流の液体密度が高く、任意の上澄みドロスとその下の液相との間の明確な分離を得るのを助長するため、前処理プロセスが容易になり、(ii) 第1の蒸留ステップを完璧に動作させることができる、つまり、蒸留中に固体の金属間化合物が形成され、機器の内部に堆積し、蒸留機器を通る流体の流れを損なうリスクがほとんどないという利点をもたらす。

【0101】

本発明に係る方法の一実施形態では、第1の蒸留ステップに供給される溶融はんだ混合物は、乾燥重量基準で、少なくとも1重量ppmかつ最大5000重量ppmの銅を含む。

10

【0102】

本発明者らは、はんだ混合物を真空蒸留に適したものにするために、潜在的に有害な金属、特に銅をはんだ混合物から完全に除去する必要がないことをさらに見出した。本発明者らは、例えば、第1の蒸留ステップへのはんだ供給中に少量の銅が残っている場合、特定された問題が実際のかつ経済的に許容可能なレベルまで低減できることを見出した。この発見は、一次および/または二次原料、特に二次原料、さらに重要なことに耐用年数を経た材料を含む原料からの銅の回収からの副生成物として発生するはんだ流を処理できるという利点をもたらす。

【0103】

20

本発明の一実施形態では、第1の蒸留ステップに供給される溶融はんだ混合物は、少なくとも0.0001重量%の硫黄(S)を含む。出願人らはまた、硫黄のレベルを1重量ppmの検出限界未満などの非常に低いレベルに下げることが必要ないことも見出した。それどころか、金属混合物中の硫黄の存在は技術的利益をもたらす。

【0104】

出願人らは、硫黄が銅と非常に容易に結合して硫化銅(CuSなど)を形成すること、および硫化銅がプロセス中の2つの主成分、すなわちスズと鉛を含む液体金属混合物から重力によって容易に分離することを見出した。したがって、硫黄の存在は、上澄みドロス中のCuを分離することを意図しているか、または偶然分離するすべてのプロセスステップでCuの除去に寄与することができる。

30

【0105】

したがって、本発明に係る金属混合物中の硫黄の存在は、本発明に係る金属混合物が銅生成プロセスからの副生成物として生成されたことの強力な指標である。結果として、第1の蒸留ステップの供給物は、特定されたレベルなど、不純物として測定可能な量の銅を含む可能性が高いかもしれない。このような開始流の銅含有量は、SによるCuの結合が1つだけである、様々な可能なプロセスステップによって低減され得る。Cuを除去するためのS処理は、金属混合物中にSの測定可能な痕跡を残す可能性が非常に高くなる。したがって、本発明に係る金属混合物中のSの存在は、銅生成からの副生成物として生成された金属混合物との強い関係を提供し、好ましくは硫黄または適切なS含有化合物での処理を含むステップを含む。

40

【0106】

出願人らは、第1の蒸留ステップへの供給物中の硫黄の存在は、特定されているように、いくつかの銅も存在するならば、厄介なものではないことをさらに見出した。Sの存在は、工業的に許容できる品質に到達するための経路で、貴金属のより少ない流れからCuを除去するための後続のクリーンアップステップに貢献することができる。したがって、本発明に係る金属混合物中のSは好ましい存在であり、有利な利点が下流に現れる。

【0107】

本発明に係る方法の一実施形態では、第4の蒸留ステップからのオーバーヘッド生成物として得られる第4の濃縮鉛流を第1の濃縮鉛流と組み合わせて、第5の濃縮鉛流を得る。分別結晶化ステップからの液体ドレインの処理から回収された第4の濃縮鉛流は、第1

50

の蒸留ステップからのオーバーヘッドとして得られた第 1 の濃縮鉛流と容易に組み合わせることができ、ほとんど余計な労力をかけずに軟鉛主要生成物のより高い収率をもたらす可能性があることを出願人らは見出した。

【 0 1 0 8 】

一実施形態では、本発明に係る方法は、第 1 の濃縮鉛流、第 4 の濃縮鉛流、および第 5 の濃縮鉛流から選択される濃縮鉛流から、金属のヒ素、スズ、およびアンチモンから選択される少なくとも 1 つの汚染物質を除去して、精製された軟鉛主要生成物を得るステップをさらに含む。出願人らは、リストされた濃縮鉛流のいずれかが、限られた数の化学精製ステップによって、化学物質の限られた消費およびあらゆる副生成物を再処理するための限られた負担によって、そのような生成物にとっての重要な最終用途の要件に従う軟鉛主要生成物を得るのに非常に適していることを見出した。出願人らは、当技術分野で知られている手段を使用して、第 1、第 4、および第 5 の濃縮鉛流のいずれか 1 つから、ヒ素、スズ、および / またはアンチモンを除去することにより、軟鉛主要生成物を誘導できることを見出した。出願人らは、同時係属中の欧州特許出願 1 9 1 5 4 6 0 6 . 8 に記載されているように、この軟鉛精製ステップを実行することが好ましい。

10

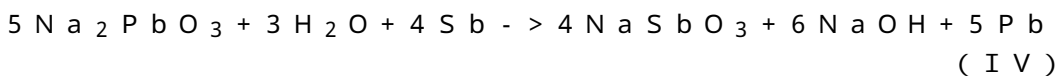
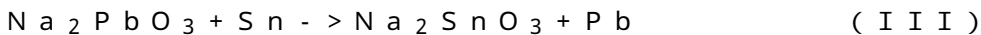
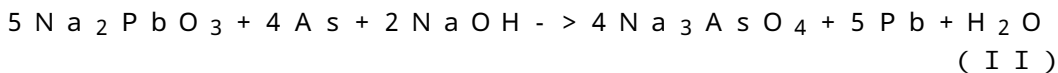
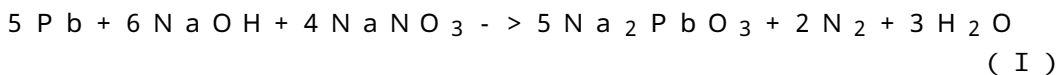
【 0 1 0 9 】

本発明の一実施形態では、600 未満の温度で濃縮鉛流を第 1 の塩基および第 1 の酸化剤で処理することによって少なくとも 1 つの汚染物質が除去され、その結果、対応する汚染金属のメタレート化合物を形成し、続いて精製された軟鉛流または生成物からドロスを分離する。

20

【 0 1 1 0 】

この軟質鉛精製では、不純物 P b 供給物を N a O H と N a N O ₃ の組み合わせと接触させることが好ましい。これらの化学物質で意図されている化学反応は、次の反応によって表すことができる。



30

【 0 1 1 1 】

この化学の鍵は、反応 (I) による中間体の鉛酸ナトリウム (N a ₂ P b O ₃) の生成を可能にすることである。この中間鉛酸塩は、それぞれの反応 (II) ~ (IV) に従って不純物 A s、S n、および S b と反応することができ、P b を再び遊離させながら、これらをそれぞれのメタレートナトリウム化合物に毎回捕捉する。形成されるメタレートナトリウム化合物は、それぞれヒ酸ナトリウム、スズ酸ナトリウム、およびアンチモン酸ナトリウムである。

【 0 1 1 2 】

それぞれのメタレートナトリウム化合物は、通常「ドロス」または時には「スラグ」とも呼ばれる上澄み相に集まる。これらの用語はしばしば交換可能に使用されるが、「スラグ」という用語は通常液相に使用され、「ドロス」は通常、流動性が低く、より固い粘稠度の相を意味する。「スラグ」という用語は、銅などの高融点非鉄金属を製造する状況でより一般的に使用され、したがって通常は流体であり、多くの場合、主に金属酸化物を含む。「ドロス」という用語は、S n、P b、Z n、A l などの低融点の非鉄金属の文脈でより頻繁に使用され、多くの場合、固体または粉末状の形態になっている。ただし、一貫性に関するこれら 2 つの用語間の説明は、必ずしも明確ではない。

40

【 0 1 1 3 】

軟鉛精製ステップ (b) のドロスはすくい取られてもよく、その成分の少なくとも一部を回収するためにさらに処理されてもよい。

50

【 0 1 1 4 】

本発明に係る方法の一実施形態では、第 3 の上澄みドロスは、最大 1 . 0 重量 % の塩素、好ましくは最大 1 . 0 重量 % の全ハロゲンを含む。

【 0 1 1 5 】

出願人らは、第 3 の上澄みドロス中の特定された低含有量の塩素および / または他のハロゲンが、第 3 の上澄みドロスを、上流の乾式冶金プロセスステップ、好ましくは S n、S b、および A s のメタレートナトリウムのうちの少なくとも 1 つを還元して、それぞれの金属 S n、S b、または A s を生成することができる、好ましくは最終的に P b もその元素形態となるプロセスステップに導入するのにより適するようにすることを見出した。

【 0 1 1 6 】

第 3 の上澄みドロスは、塩素および / またはハロゲン含有量が限られているおかげで、乾式冶金プロセスステップでより受け入れられる。第 3 の上澄みドロスの低塩素含有量は、排ガスが生成される乾式冶金プロセスステップからの排ガスへの有価金属の同伴のリスクを低減し、したがって、このような乾式冶金プロセスステップに関連する排ガス処理装置内の冷却器、フィルター、およびその他の機器アイテム上での粘着性の固体沈殿物の形成のリスクも低減する。

【 0 1 1 7 】

本発明に係る方法の一実施形態では、第 3 の上澄みドロスは、第 1 の真空蒸留ステップの上流のプロセスステップにリサイクルされる。これは、金属価値、特に任意の同伴された鉛が、本発明に係る方法の目的主要生成物の 1 つの一部として容易に回収することができるという利点をもたらす。第 3 の上澄みドロスに同伴された鉛の大部分は、好ましくは、最終的に軟鉛主要生成物の一部となるか、または必要に応じて、最終的に本明細書の他の場所で紹介された第 3 の濃縮鉛流中に到達し、硬鉛主要生成物の一部になることができる。

【 0 1 1 8 】

このドロスリサイクル機能の利点は、特に米国特許第 1 6 7 4 6 4 2 号明細書で説明されている非常に複雑な湿式化学回収経路と比較して、はるかにより複雑ではないプロセス全体を可能にすることである。

【 0 1 1 9 】

乾式冶金プロセスステップにリサイクルするための第 3 の上澄みドロスの適合性により、1 つの単一プロセスステップにおいて、第 1 の濃縮鉛流から 2 つ以上の汚染物質を同時に、この場合は A s、S n、および S n を合わせて除去することができる。これは、当技術分野で説明されているはるかにより複雑な鉛精製ステップと比較して、大幅な改善を表している。

【 0 1 2 0 】

本発明に係る方法の一実施形態では、第 1 のスズ富化生成物は、蒸発によって主に鉛およびアンチモンを第 1 のスズ富化生成物から分離する第 2 の蒸留ステップに供され、それにより、オーバーヘッド生成物として、第 2 の濃縮鉛流および第 2 の底部生成物を生成する。

【 0 1 2 1 】

本発明に係る方法の一実施形態では、鉛を含む新たな供給物が、第 2 の蒸留ステップの供給物に加えられる。出願人らは、より多くの鉛が蒸留ステップで気相を希釈するので、第 2 の蒸留ステップへの供給物においてある量の鉛が望ましいことを見出した。これは、第 2 の蒸留ステップでのアンチモンの蒸発を容易にするという利点をもたらす、したがって、第 2 の蒸留ステップで得ることができる分離の質を改善する。鉛は蒸留ステップで気相を希釈するため、アンチモンの一種のキャリアとして機能する。その結果、鉛は主スズ流からのアンチモンの除去を促進し、したがって最終的に高純度のスズ主要生成物を得ることに貢献する。

【 0 1 2 2 】

本発明に係る方法の一実施形態では、第 2 の濃縮鉛流は、蒸発により第 2 の濃縮鉛流が

10

20

30

40

50

ら主に鉛およびアンチモンを分離する第3の蒸留ステップに供され、それにより、オーバーヘッド生成物として第3の濃縮鉛流および第3の底部生成物を生成する。出願人らは、第2の蒸留ステップのオーバーヘッドとしての第2の濃縮鉛流が、この流れに同伴されるスズが別の蒸留ステップによってほとんどの鉛およびアンチモンから容易に除去され得るので、硬鉛主要生成物を得るのに非常に適した基礎となることを見出した。第3の蒸留ステップは、アンチモン、および存在する場合は鉛の、その原料からそのオーバーヘッドとしての第3の濃縮鉛流への選択的蒸発を完全に目的とすることができる。

【0123】

本発明に係る方法の一実施形態では、鉛を含む新たな供給物が、第3の蒸留ステップの供給物に加えられる。出願人らは、鉛がアンチモンの蒸発を促進するので、第3の蒸留ステップへの供給物中においてもある量の鉛が望ましいことを見出した。これは、第3の蒸留ステップでのアンチモンの蒸発を容易に促進するという利点をもたらし、したがって、第3の蒸留ステップで得ることができる分離の質を改善する。鉛は蒸留ステップで気相を希釈するため、アンチモンの一種のキャリアとして機能する。その結果、鉛は第3の濃縮鉛流内のほとんどのアンチモンの回収を促進し、したがって硬鉛主要生成物の効率的な生産に貢献する。第2の濃縮鉛流は、例えば、約40/40/20重量%のPb/Sn/Sbを含み得る。出願人らは、この供給物組成がさらに改善される可能性があることを見出した。出願人らは、鉛を含有する新たな供給物を追加することによって第3の蒸留ステップの供給物を約10~12重量%のSbおよび/または18~10重量%のSnまで希釈することを好む。出願人らは、これが第3の蒸留ステップでより多くの気相を提供し、また供給物の融点を低下させることを見出した。これにより、第3の底部生成物に留まっているSnから、オーバーヘッドとして、第3の濃縮鉛流に向かうSbをより良好に除去することを可能にする。追加の利益は、第3の底部生成物が第2の蒸留ステップの上流の場所にリサイクルされる場合、第3の蒸留ステップにおけるより良好な分離が第2および第3の蒸留ステップにわたって循環するアンチモンの量を減らすことである。

【0124】

本発明に係る方法の一実施形態では、第3の底部生成物は、少なくとも部分的かつ好ましくは完全に、第2の蒸留ステップの供給物および/または分別結晶化ステップの供給物にリサイクルされる。出願人らは、第3の底部生成物が、有価金属の高純度および第3の底部生成物内の非対象金属の低含有量のおかげで、本発明に係る方法の上流の示された場所の少なくとも1つにリサイクルされるのに非常に適した組成を有することを見出した。これは、有価金属を高いプロセス負担なしに適切な主要生成物に回収できるという利点をもたらす。分別結晶化ステップは銀を除去し、それによって許容レベルを超えてプロセス内での銀の蓄積を回避できるため、出願人らは、流れの銀含有量に応じて、第3の底部生成物をリサイクルするためのプロセス場所の選択を行うことを好む。

【0125】

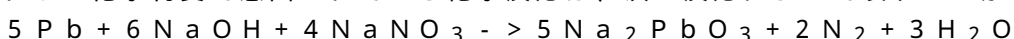
一実施形態では、本発明に係る方法は、第3の濃縮鉛流から金属ヒ素およびスズから選択された少なくとも1つの汚染物質を除去し、それによって精製された硬鉛流を硬鉛生成物として生成するステップをさらに含む。出願人らは、第3の濃縮鉛流が、当技術分野で知られている手段によってさらに精製されて、精製された硬鉛流を硬鉛生成物として得ることができることを見出した。

【0126】

本発明に係る方法の一実施形態では、600未満の温度で第3の濃縮鉛流を第2の塩基および第2の酸化剤で処理することにより、少なくとも1つの汚染物質が第3の濃縮鉛流から除去され、対応する汚染金属のメタレート化合物を含む第4の上澄みドロスの形成をもたらす、続いて、精製された硬鉛流から第4の上澄みドロスを分離する。

【0127】

第3の濃縮鉛流は、NaOHとNaNO₃の組み合わせと接触させることが好ましい。これらの化学物質で意図されている化学反応は、次の反応によって表すことができる。



10

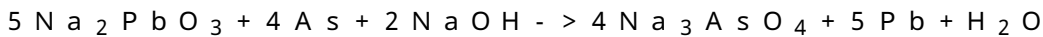
20

30

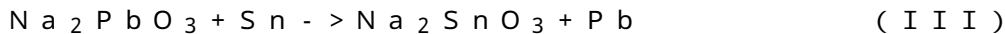
40

50

(I)



(I I)



【 0 1 2 8 】

この化学の鍵は、反応 (I) による中間体の鉛酸ナトリウム (Na_2PbO_3) の生成を可能にすることである。この中間鉛酸塩は、それぞれの反応 (I I) ~ (I I I) に従って不純物 As および / または Sn と反応することができ、Pb を再び遊離させながら、これらをそれぞれのメタレートナトリウム化合物に毎回捕捉する。形成されるメタレートナトリウム化合物は、それぞれヒ酸ナトリウムおよびスズ酸ナトリウムである。

10

【 0 1 2 9 】

それぞれのメタレートナトリウム化合物は、通常「ドロス」または時には「スラグ」とも呼ばれる上澄み相に集まる。

【 0 1 3 0 】

第 4 の上澄みドロスはすくい取ることができ、その成分の少なくともいくつかを回収するために、好ましくは上流のプロセスステップでさらに処理することができる。

【 0 1 3 1 】

本発明に係る方法の一実施形態では、第 4 の上澄みドロスは、最大 1 . 0 重量 % の塩素、好ましくは最大 1 . 0 重量 % の全ハロゲンを含む。

【 0 1 3 2 】

20

出願人らは、第 4 の上澄みドロス中の特定された低含有量の塩素および / または他のハロゲンが、ドロスを、上流の乾式冶金プロセスステップ、好ましくは Sn および As のメタレートナトリウムのうちの少なくとも 1 つを還元して、それぞれの金属 Sn または As を生成することができる、好ましくは最終的に Pb もその元素形態となるプロセスステップに導入するのにより適するようにすることを見出した。

【 0 1 3 3 】

第 4 の上澄みドロスは、塩素および / またはハロゲン含有量が限られているおかげで、乾式冶金プロセスステップでより受け入れられる。ドロスの低塩素含有量は、排ガスが生成される乾式冶金プロセスステップからの排ガスへの有価金属の同伴のリスクを低減し、したがって、このような乾式冶金プロセスステップに関連する排ガス処理装置内の冷却器、フィルター、およびその他の機器アイテム上での粘着性の固体沈殿物の形成のリスクも低減する。

30

【 0 1 3 4 】

本発明に係る方法の一実施形態では、第 4 の上澄みドロスは、第 1 の真空蒸留ステップの上流のプロセスステップにリサイクルされる。これは、金属価値、特に任意の同伴された鉛が、本発明に係る方法の目的主要生成物の 1 つの一部として容易に回収することができるという利点をもたらす。第 4 の上澄みドロスに同伴された鉛の大部分は、好ましくは、最終的に軟鉛主要生成物の一部となるか、または必要に応じて、第 3 の濃縮鉛流に戻され、硬鉛主要生成物の一部になることができる。

【 0 1 3 5 】

40

このドロスリサイクル機能の利点は、特に米国特許第 1 6 7 4 6 4 2 号明細書で説明されている非常に複雑な湿式化学回収経路と比較して、はるかにより複雑ではないプロセス全体を可能にすることである。

【 0 1 3 6 】

乾式冶金プロセスステップにリサイクルするための第 4 の上澄みドロスの適合性により、1 つの単一プロセスステップにおいて、第 1 の濃縮鉛流から 2 つ以上の汚染物質を同時に、この場合は As と Sn を合わせて除去することができる。これは、当技術分野で説明されているはるかにより複雑な鉛精製ステップと比較して、大幅な改善を表している。

【 0 1 3 7 】

本発明に係る方法の一実施形態では、第 3 の濃縮鉛流は、少なくとも 0 . 5 0 重量 % が

50

つ最大15.0重量%のアンチモンを含む。特定されたような範囲のアンチモンの存在は、軟鉛よりも硬鉛を好む最終用途を考慮して、第3の濃縮鉛流から得られる硬鉛主要生成物の特性を改善するという利点をもたらす。

【0138】

本発明に係る方法の一実施形態では、第2の底部生成物をさらに精製して、高純度のスズ主要生成物を得る。出願人らは、第2の底部生成物が、優れた経済的価値を有する高純度のスズ主要生成物を得るためにさらに精製されるのに非常に適していることを見出した。

【0139】

本発明に係る方法の一実施形態では、第2の底部生成物は、好ましくは存在するアンチモンの量に対して化学量論的に過剰で、好ましくは反応混合物を混合し、400 未満に冷却することを伴って、アルミニウム金属で処理され、続いて、処理によって形成されたAl/Sb/Asを含むドロスを分離する。出願人らは、アルミニウムが、スズ流中の微量汚染物質、特にアンチモンと容易に固体金属間化合物を形成することを見出した。出願人らは、化学量論的に過剰なアルミニウムを使用することを好み、これは、本明細書でさらに説明されるように、アンチモンを除去するのにより効果的であり、残りのアルミニウムはかなり容易に除去できるためである。混合および冷却は、熔融スズから形成された固体化合物の反応および分離を促進する。出願人らは、高温によって好まれる反応速度論と、低温によって好まれる改善された分離との間のより良好なバランスを提供することを見出したため、約250 の温度に冷却することを好む。形成されたAl/Sb/Asを含むドロスはすくい取ることができ、上流の乾式冶金プロセスステップにリサイクルされ得る。出願人らは、アルシンおよび/またはスチピンの非常に有毒なガスの形成を生成する可能性がある水とのドロスの接触を回避するために、閉じて密封されたスチールドラムにAl/Sb/Asを含むドロスを収集することを好む。アルミニウムは、好ましくは顆粒として添加され、粉塵の問題を引き起こすことなく高い表面積を提供する。出願人らは、高温の液体スズとの突然の接触によって湿った顆粒が爆発することを回避するために、激しく混合せずに、好ましくは静的に、これらの顆粒を浴に添加することを好む。

【0140】

本発明に係る方法の一実施形態では、アルミニウム処理後、好ましくはまたAl/Sb/Asを含むドロスの除去後の第2の底部生成物は、好ましくはNaOH、Ca(OH)₂およびNa₂CO₃、ならびにそれらの組み合わせから選択される第3の塩基で、より好ましくはNaOHで処理され、続いて、処理によって形成された塩基を含むドロスを分離する。出願人らは、必要な塩基を少なくするために、第3の塩基を添加する前にAl/Sb/Asを含むドロスをすくい取るのを好む。出願人らは、これが上流の乾式冶金プロセスステップへのリサイクルにより受け入れられるアルミン酸ナトリウムドロスを形成するので、第3の塩基としてNaOHを使用することを好む。出願人らは、化学物質の消費を節約するために、連続的に繰り返されるステップで、そのアルミニウム含有量についてのスズ流の分析に基づいて、この処理を繰り返し実行することを好む。意図された化学的性質は水素ガスを生成する可能性があるため、出願人らは、硫黄が高いプロセス温度で発火し、反応から発生した可能性のある水素を燃焼させるように、反応液にある量の硫黄顆粒を投入することを好む。ドロスは、好ましくは砂の形態で二酸化ケイ素を添加することによって硬化させることができる。

【0141】

本発明に係る方法の一実施形態では、第3の塩基で処理した後の第2の底部生成物を硫黄で処理し、続いて処理によって形成されたSを含むドロスを分離する。硫黄はナトリウムと反応し、Na₂Sドロスを形成する。この処理の終わりに、出願人らは、反応後に残っている硫黄を酸化する周囲空気からより多くの酸素を引き込むために攪拌速度を強めることを好み、形成された硫黄酸化物は液体最終生成物から容易に逃げることもできる。

【0142】

本発明に係る方法の一実施形態では、プロセスの少なくとも一部は、好ましくはコンピュータプログラムによって、電子的に監視および/または制御される。出願人らは、本発

10

20

30

40

50

明に係る方法からのステップを電子的に、好ましくはコンピュータプログラムによって制御することにより、はるかにより良好な処理の利点をもたらされ、結果がはるかにより予測可能であり、プロセス目標により近いことを見出した。例えば、温度測定に基づいて、また必要に応じて、圧力および／またはレベル測定、および／またはプロセス流から採取されたサンプルの化学分析の結果および／またはオンラインで得られた分析結果と組み合わせ、制御プログラムは、電気エネルギーの供給または除去、熱または冷却媒体の供給、流量および／または圧力制御に関連する機器を制御することができる。出願人らは、そのような監視または制御は、連続モードで操作されるステップで特に有利であるが、バッチまたはセミバッチで操作されるステップでも有利である可能性があることを見出した。また、好ましくは、本発明に係る方法のステップの実行中または実行後に得られた監視結果はまた、本発明に係るプロセスの一部として他のステップの、および／または本発明に係るプロセスの一部にすぎない全体的なプロセスの一部として、本発明に係るプロセスの上流または下流に適用されるプロセスのモニタリングおよび／または制御にも有用である。好ましくは、プロセス全体が電子的に監視され、より好ましくは、少なくとも1つのコンピュータプログラムによって監視される。全体的なプロセスは、可能な限り電子的に制御されることが好ましい。

10

【0143】

出願人らは、コンピュータ制御が、本明細書で説明されているプロセスを含むが、これに限定されない、他のプロセスの監視および／または制御のために、データおよび命令が1つのコンピュータまたはコンピュータプログラムから少なくとも1つの他のコンピュータまたはコンピュータプログラムまたは同じコンピュータプログラムのモジュールに渡されることも提供することを好む。

20

【実施例】

【0144】

以下の実施例は、どうやって本発明に係る方法をより詳細に操作し得るか、どうやって目的の効果が得られるかを示している。この実施例はまた、本発明に係る方法が、どのようにより多くの主要生成物をもたらすより大きな全体的なプロセスの一部であり得るかを示している。添付の図1は、この実施例で操作されたプロセスステップおよびシーケンスのフロー図を示している。この実施例で報告されている組成は重量単位で表されており、毎日採取したサンプルを分析し、73日間の運転期間にわたって結果を平均した結果である。

30

【0145】

図1では、数字は以下のクレーム構成を表している。

1. 前処理ステップ100への供給物としての粗はんた組成物
2. 前処理ステップ100で添加されたNaOH
3. 前処理ステップ100で添加された硫黄
4. 前処理ステップ100からの第1の上澄みドロス
5. 前処理ステップ100からの第2の上澄みドロス
6. 前処理ステップ100から得られた溶融はんた混合物
7. 真空蒸留ステップ200からのオーバーヘッドとしての第1の濃縮鉛流
8. 第1の真空蒸留ステップ200の第1の底部生成物
9. 結晶化ステップ300の液端からの第1の銀富化液体ドレイン生成物
10. 結晶化ステップ300からの第1のスズ富化生成物
11. 第2の真空蒸留ステップ400に追加された新たな供給物
12. 第2の真空蒸留ステップ400からのオーバーヘッド生成物としての第2の濃縮鉛流
13. 第2の真空蒸留ステップ400からの第2の底部生成物
14. スズ精製ステップ500へのアルミニウムナゲット
15. スズ精製ステップ500で添加された第3の塩基
16. スズ精製ステップ500で添加された硫黄
17. スズ精製ステップ500からのAl/Sb/Asを含むドロス

40

50

- 18．スズ精製ステップ500からの塩基を含むドロス
- 19．スズ精製ステップ500からの硫黄を含むドロス
- 20．スズ精製ステップ500からの高純度スズ主要生成物
- 21．第3の真空蒸留ステップ600からのオーバーヘッド生成物としての第3の濃縮鉛流
- 22．第3の真空蒸留ステップ600からの第3の底部生成物
- 23．軟鉛精製ステップ700に添加された銅
- 24．軟鉛精製ステップ700で添加された第1の塩基
- 25．軟鉛精製ステップ700で添加された第1の酸化剤
- 26．軟鉛精製ステップ700に形成された第3の上澄みドロス
- 27．軟鉛精製ステップ700からの精製された軟鉛流または生成物
- 28．硬鉛精製ステップ800からの精製された硬鉛流または生成物
- 29．前のキャンペーンからのオーバーヘッド生成物21の残り
- 30．硬鉛精製ステップ800で添加された第2の塩基
- 31．硬鉛精製ステップ800で添加された第2の酸化剤
- 32．硬鉛精製ステップ800に形成された第4の上澄みドロス
- 33．粗はんだ前処理ステップ100に追加された新たな供給物
- 34．第3の真空蒸留ステップ600に追加された新たな供給物
- 35．分別結晶化ステップ300に追加された新たな供給物
- 36．第1の真空蒸留ステップ200に追加された新たな供給物

10

100 前処理ステップ

20

200 第1の真空蒸留ステップ

300 分別結晶化ステップ

400 第2の真空蒸留ステップ

500 スズ精製ステップ

600 第3の真空蒸留ステップ

700 軟鉛精製ステップ

800 硬鉛精製ステップ

【0146】

溶融金属流の分析では、液体金属のサンプルを採取し、型に流し込み、冷却して固体にする。固体サンプルの片面は、清浄で平滑な面が得られるまで、サンプルをHerzog HAF/2 フライス盤に1回または好ましくはそれ以上通過させることによって調製される。次に、清浄で平滑なサンプル表面を、Spectro Analytical Instruments社(米国)製のスパーク発光分光法(OES)装置Spectrolab Mを使用して分析され、これは、Ametek社(独国)からも入手でき、これにより、パラメータ、結晶、検出器、およびチューブが、所望の精度および/または検出限界に対して最も適切な性能を達成するために、容易に選択および適合させることができる。分析は、銅、ビスマス、鉛、スズ、アンチモン、銀、鉄、亜鉛、インジウム、ヒ素、ニッケル、カドミウム、さらには硫黄元素を含む、サンプル中の様々な金属の結果を提供し、これは、これらの金属のほとんどに対して約1重量ppmの検出限界までの結果を提供する。

30

40

【0147】

ドロスの分析のために、本発明者らは、適切に校正された蛍光X線(XRF)技術を使用する、好ましくは、PANalytical B.V.社(オランダ)のPANalytical Axios XRF分光計を使用することを好む。この技術はまた、添付の図1のフロー図で、流れ6およびその上流の流れなど、大量の汚染物質を含む金属のサンプルを分析する場合に、上記のOESよりも好まれる。また、この技術によって、分析の目的に最も適した精度および/または検出限界の観点から結果を最適化するために、詳細が容易に選択および適合され得る。

【0148】

粗はんだ出発材料1は、約85重量%のCuを含む「黒色銅」中間体を生成する銅溶鋳

50

炉（図示せず）での銅、鉛、およびスズ含有材料の精製に由来する。次に、この黒色銅は、銅溶鋳炉で一連の乾式冶金ステップ（図示せず）に供され、一方ではより高純度の銅主要生成物、他方では多くのスラグ副生成物を生成する。溶鋳炉の操業の一環として、これらの溶鋳炉のスラグの一部から粗はんだ出発材料 1 が回収される。この粗はんだの清浄化は、含まれる金属不純物のかなりの量を除去するために一連の前処理ステップ 100 によって実行され、そうでなければ、金属不純物の存在は、下流の真空蒸留ステップを妨害するリスクがある。清浄化ステップの対象となる不純物は主に Cu、Fe、Ni、および / または Zn であり、粗はんだを許容可能なレベルを下回るまで清浄化する目的は、真空蒸留を使用して、はんだがさらに円滑にかつ完璧に処理され得ることである。

【0149】

10

粗はんだ 1 は、約 835 の温度で上流の溶鋳炉の操業から入手可能であった。清浄化操作シーケンス 100 の第 1 のステップにおいて、はんだは 334 に冷却され、これは 2 つのステップで行われた。第 1 の冷却ステップでは、粗はんだを約 500 まで冷却し、第 1 のドロスを溶融液体金属の表面から除去した。第 2 の冷却ステップでは、粗はんだをさらに 334 まで冷却し、第 2 のドロスを溶融液体金属の表面から除去した。冷却ステップは、粗はんだ内に存在する銅の大部分を含み、副生成物（図示せず）として除去され、上流の乾式冶金プロセスステップの 1 つでリサイクルされる全ドロスを形成した。残りのはんだ中間体（流れ 1）の総流量と対象金属の濃度を表 1 に提供する。この一連の冷却ステップおよびドロス除去により、はんだ中の銅含有量は平均 3.0000 重量%まで減少した。また、はんだ中の Fe と Zn の濃度は大幅に減少した。冷却操作中に形成されたすべてのドロス相は除去され（図示せず）、溶鋳炉ステップへのプロセスの上流でリサイクルされ、その有価金属含有量を可能な限り評価することができた。

20

【0150】

【表 1】

冷却ステップ後の粗はんだ

重量%	粗はんだ1
トン／日	98.4
Bi	0.0163
Cu	3.0000
Fe	0.0007
Ni	0.0015
Pb	69.5000
Sb	0.8305
Sn	26.7414
Zn	0.0028
Ag	0.0290
Au	0.0010
As	0.0515
Cd	0.0010
In	0.0125
S	0.0025
Te	0.0007
合計	100.1914

30

40

【0151】

清浄化操作シーケンス 100 の第 2 の部分において、固体水酸化ナトリウム（流れ 2）が表 1 のはんだ中間体に添加された。この処理ステップにおいて、亜鉛はおそらく Na_2ZnO_2 を形成するために水酸化ナトリウムによって結合され、はんだから第 1 の上澄み

50

固体ドロスとして分離し、流れ 4 として除去された別の相を形成した。その結果、はんだ流 6 中の亜鉛含有量はさらに減少した。水酸化ナトリウムの量は、はんだ中の Zn 濃度が 13 重量 ppm まで減少するように調整された（表 2）。このステップで形成されたドロスまた、上流の製錬ステップにもリサイクルされ（流れ 4）、そこで亜鉛が溶融され、酸化亜鉛ダストとして回収することができる。

【 0 1 5 2 】

清浄化操作シーケンス 100 の次の部分では、水酸化ナトリウムの添加および第 1 の上澄み固体ドロス相 4 の除去後、また、金属相に存在する銅の量に対して化学量論の約 130 % に相当する量の元素硫黄（流れ 3）が、はんだの銅含有量をさらに減らすために添加された。元素硫黄として、タルノブジェク（ポーランド）の Zakłady Chemiczne Siarkopol 社から入手可能な粒状の硫黄を使用した。硫黄 3 は主に銅と反応して硫化銅を形成し、これが第 2 の上澄みドロスに移動した。次に、この第 2 の上澄みドロスを流れ 5 として除去し、適切な上流プロセスステップにリサイクルした。ステップ 100 で硫黄を添加した後、さらなる量の水酸化ナトリウム（流れ 2）を添加して、残った微量の硫黄を化学的に結合させて、さらに別のドロスを形成した。反応のためにしばらく待った後、一握りの粒状硫黄 3 が浴表面上に散らされた / 広げられた。硫黄は、反応の副生成物として液体から発生した可能性のある水素に点火して燃焼させた。続いて、少量の白い砂が浴上に散らされ / 広げられ、ドロスを乾燥 / 硬化させてから、プロセスから取り出し（図には示されていない流れ）、上流のプロセスステップにリサイクルした。このようにして得られた清浄化されたはんだ（流れ 6、その流量および組成は表 2 に提供される）は、38 ppm のみの Cu を含み、ステップ 200 の真空蒸留によって前処理ステップ 100 から得られた溶融はんだ混合物としてさらに処理された。第 2 の上澄みドロス 5 は、上流の精製プロセスで再処理されたため、その有価金属含有量を評価することができた。

【 0 1 5 3 】

【表 2】

真空蒸留用の清浄化されたはんだ

重量%	溶融はんだ 混合物－ 6
トン／日	72.0
Bi	0.0326
Cu	0.0038
Fe	0.0004
Ni	0.0009
Pb	73.1206
Sb	0.8012
Sn	25.8694
Zn	0.0013
Ag	0.0500
As	0.0871
Au	0.0015
Cd	0.0020
In	0.0202
S	0.0053
Te	0.0010
合計	99.9973

【 0 1 5 4 】

溶融はんだ混合物 6 は、真空蒸留（ステップ 2 0 0 ）を使用して、9 8 2 の平均温度および 0 . 0 1 2 m b a r（1 . 2 P a ）の平均絶対圧力でさらに処理された。真空蒸留ステップにより、2 つの生成物流が生成された。一方では、オーバーヘッド流 7 として、主に鉛を含む第 1 の濃縮鉛流を取得し、他方では、第 1 の蒸留ステップ 2 0 0 の第 1 の底部生成物 8 として、主にスズを含む生成物流を得た。これらの 2 つの蒸留生成物流 7 および 8 の流量および組成を表 3 に提供する。

【 0 1 5 5 】

【表 3】

第 1 の真空蒸留 2 0 0 の生成物流

重量%	オーバ ヘッド 7	底部 8
トン／日	61.8	24.8
Bi	0.0425	0.0014
Cu	0.0000	0.0122
Fe	0.0000	0.0015
Ni	0.0000	0.0028
Pb	99.5375	1.0055
Sb	0.2233	1.9800
Sn	0.1006	96.3129
Zn	0.0018	0.0001
Ag	0.0031	0.1400
As	0.0746	0.0700
Au	0.0000	0.0043
Cd	0.0024	0.0000
In	0.0057	0.0460
S	0.0071	0.0000
Te	0.0014	0.0000
合計	100.0000	99.5767

【 0 1 5 6 】

第 1 の真空蒸留ステップ 2 0 0 は連続モードで実施され、金属間化合物の形成による蒸留機器の閉塞または目詰まりを観察することなく、約 3 年の期間にわたって運転することができた。

【 0 1 5 7 】

第 1 の濃縮鉛流 7 は、約 5 6 2 の温度で蒸留機器から入手可能になった。流れ 7 の温度は、この流れがさらに精製される前に攪拌されている間、約 4 5 0 になるように制御された。1 0 0 ~ 1 2 0 トンの連続した体積の流れ 7 をタンクに収集することができた。これらの体積をバッチごとに軟鉛精製操作 7 0 0 に供した。各バッチからサンプルを採取し、A s、S n、および S b について分析して、金属相に存在する A s、S n、および S b と反応する必要がある固体水酸化ナトリウム（流れ 2 4 ）および固体硝酸ナトリウム（流れ 2 5 ）の量を決定し、これらの量を第 1 の塩基と第 1 の酸化剤として添加した。反応にしばらく時間を置いた後、および反応によって形成された第 3 の上澄みドロス 2 6 を除去した後、サンプリングおよび分析を繰り返した。結果が満足のいくものでない場合は、プロセスステップを繰り返した。7 3 日間の運転期間中に生産された軟鉛の総量については、2 9 . 3 メートルトン（水酸化ナトリウム（4 0 1 k g / 日）と 1 5 . 5 メートルトンの硝酸ナトリウム（2 1 2 k g / 日）が、流れ 7 でステップ 7 0 0 への供給物に存在した平均 4 6 k g / 日の A s、6 2 k g / 日の S n、および 1 3 8 k g / 日の S b、3 つの

元素を合わせて合計平均 2 4 6 k g / 日のほとんどを除去するプロセスに使用された。この精製ステップは、各バッチで、第 1 の濃縮鉛流 7 に存在する A s、S n、および S b の大部分を含み、副生成物として除去された第 3 の上澄みドロス相を形成した（流れ 2 6）。第 3 の上澄みドロス相をサンプリングし、D I N E N 1 4 5 8 2 規格に準拠した方法を使用して塩素含有量を分析した。分析は、約 1 2 9 重量 p p m の塩素の存在を示した。次に、軟鉛主要生成物 2 7 を型に流し込み、固化および冷却して鉛インゴットにした。

【 0 1 5 8 】

ほとんどのバッチにおいて、少量の銅 2 3 がステップ 7 0 0 への供給物に添加されて、大量の C u 含有軟鉛を生成した。存在する少量の銅は、軟鉛の機械的特性を改善し、軟鉛を建設業界または表面のリードクラディング用の鉛フィルムに圧延するのにより適したものにする。B i の平均含有量を超える含有量を含む多くのバッチもまた、B i 富化軟鉛として分離され、特定の最終用途に受け入れられ、B i 含有原料が本発明に係るプロセスおよび/またはその原料を提供する上流プロセスにより容易に受け入れられるようになるという利点をもたらす。この軟鉛の精製は、以下でさらに説明する、硬鉛の精製と同じ機器でバッチ式に実行された。軟鉛と硬鉛のバッチ間の移行により、「未精製の軟鉛」として商品化される中間品質の材料が大量に生成される。これらの様々な軟鉛最終生成物流 2 7 の 1 日の平均生産率（考慮された 7 3 日間の長い生産期間にわたる）と組成を表 4 に示す。

【 0 1 5 9 】

【表 4】

軟鉛最終生成物 2 7 の組成（重量％）

軟鉛 生成物 27	未精製軟鉛	Cuで識別さ れた軟鉛	Bi富化 軟鉛
トン／日	5.7	39.8	14.8
Bi	0.0905	0.0319	0.0568
Cu	0.0001	0.0428	0.0008
Fe	0.0000	0.0000	0.0000
Ni	0.0000	0.0000	0.0000
Pb	99.6306	99.9026	99.9240
Sb	0.2279	0.0000	0.0000
Sn	0.0208	0.0006	0.0004
Zn	0.0001	0.0001	0.0001
Ag	0.0032	0.0034	0.0025
As	0.0259	0.0002	0.0002
Cd	0.0002	0.0000	0.0000
In	0.0007	0.0001	0.0001
S	0.0006	0.0003	0.0003
Te	0.0000	0.0000	0.0000
Au	0.0000	0.0000	0.0000
合計	99.7727	99.9820	99.9852

【 0 1 6 0 】

第 1 の真空蒸留ステップ 2 0 0 からの第 1 の底部生成物 8 を、下流の第 3 の真空蒸留ステップ 6 0 0 からの第 3 の底部生成物 2 2 と混合し、混合物を、1 2 の温度ゾーンを有する第 1 の晶析装置の第 4 のゾーンに供給した。晶析装置は、完全に水平からわずかに傾斜した円筒形の容器であり、円筒形の容器の下端から上端に形成された結晶を移動させるための内部回転スクリーを備えていた。温度ゾーンは、下端から上端まで 0 から 1 1 まで番号が付けられた。適切な加熱および冷却手段により、晶析装置内部では温度プロファイ

ルが確立された。供給物を受け入れていたゾーン3の温度は、約210 にほぼ制御された。温度は、晶析装置内でゾーン3からゾーン11(230~250)まで上方へと段階的に上昇し、そこでスズに富む結晶が装置から除去される。晶析装置の温度は、ゾーン3からゾーン0(199)までわずかに下方へと低下したが、ゾーン0では約220まで再び上昇し、スクリュウのブレード上での固形物の成長が回避されるように、そのゾーンの温度が常に状態図の液相線より上に保たれることを保証し、さもないと、オペレーターの介入および機器の一時的な廃止措置が必要になる可能性がある。

【0161】

供給物流を晶析装置に供給する前に、流れは、数時間の生産のホールドアップを有する緩衝容器を通過し、そこで、いくつかの混合により、上流で発生した可能性のある温度変化が滑らかになり、晶析装置からゾーン3に入る供給物の温度はかなり一定となり、その変化は非常に遅くなる。また、ゾーン3への供給物の温度は、供給システムでの固体形成を回避するために、晶析装置のゾーン3の温度よりもいくらか高く維持される。晶析装置のゾーン3に入ると、供給物流は冷却され、この組成を有する流れが、スズ含有量が豊富な小さな結晶の固相に分離し、スズがより希薄であるが鉛と貴金属が豊富な液相と平衡状態になる範囲内に入る。晶析装置内をゾーン1からさらに0に移動する液体の温度上昇により、円筒形容器の上端から下端に液体が流れることを可能にするのに十分な空間がスクリュウブレードの下に残るように、スクリュウのブレードの周囲での固体の成長が円筒形容器の下部で防止されるという利点をもたらした。

【0162】

容器内の液相が重力によって装置の上端から下端に向かって容易に移動できるように、晶析装置を傾けた。晶析装置内部の回転ねじは、晶析装置内に存在する連続液相を介して結晶を反対方向に移動させた。晶析装置内の液面は、第1のスズ富化生成物との液体の同伴を最小限に抑えるために、結晶のオーバーフローポイントより下に維持されたが、容器の壁から容器の内容物への熱伝達を促進するのに十分な高さであった。最終的に上端にある結晶はスズに富んでおり、供給物からの実質的にすべての鉛および貴金属は液体の第1のドレインに回収され、結晶化剤を下端に残した。この第1のドレインは、かなりの量のスズをさらに含んでいたが、晶析装置供給物中のスズのレベルを下回る濃度であった。

【0163】

Sn結晶は、第1の晶析装置の上端から除去され、同じく0から11まで番号が付けられた12の温度ゾーンを有する第2の晶析装置の第4のゾーン(再びゾーン3)に導入された。第2の晶析装置にも第1の晶析装置のものと同様の温度プロファイルが適用され、第1のスズ富化結晶から第2の液体ドレインのさらなる分離を引き起こした後に、これらの結晶は、上端(流れ10)で第2の晶析装置を離れた。

【0164】

晶析装置供給物とともに入るアンチモンは、主にスズの主な流れの経路をたどる。第2の晶析装置からのドレインは第1の晶析装置にリサイクルされ、そこで供給物と混合された。Pb濃度が過剰であると見なされたとき、第2の晶析装置からのドレインは、真空蒸留の底部流8から正味の第1の銀富化液体ドレイン生成物9までのAgのより高い濃度ファクターを維持するために、上流の第1の真空蒸留ステップ200の供給物に一時的にリサイクルされた。また、晶析装置中のCu濃度が流れる、したがって第2の晶析装置からのドレイン中にも流れる場合、このドレインは、少なくとも一時的に、好ましくは第1の晶析装置への供給物よりもさらに上流のプロセスステップに、好ましくは、清浄化操作シーケンス100の第1のステップの供給物にリサイクルされ、粗はんだ組成物1と混合される。

【0165】

第1の銀富化液体ドレイン生成物は、晶析装置供給物に存在するほとんどのAgを含むSn/Pb合金副生成物として第1の晶析装置を出ていた。ステップ300の2晶析装置アセンブリの出口生成物流9および10の流量および組成を表5に与える。Sbはまた、第2の晶析装置を出る第1のスズ富化結晶相に富むことが見出されたが、いくらかのSb

はまた、第 1 の銀富化液体ドレイン生成物にも回収された。表 5 の銀富化液体ドレイン生成物 9 は、正味のドレイン体積とその組成を表している。一時的にかつその組成に応じて、晶析装置の供給物からの正味の第 1 の銀富化液体ドレイン生成物 9 への A g の濃度ファクターをさらに高めるために（流れ 8 + 2 2 ）、銀富化液体ドレイン生成物のリサイクルを、第 1 の晶析装置の下端から第 1 の晶析装置の供給部まで操作した。

【 0 1 6 6 】

【表 5】

晶析装置アセンブリの生成物流

重量%	第 1 の銀富化液体ドレイン生成物 9	第 1 のスズ富化生成物 10
トン／日	1.3	27.0
Bi	0.0079	0.0010
Cu	0.2900	0.0014
Fe	0.0012	0.0016
Ni	0.0215	0.0023
Pb	16.5000	0.2387
Sb	0.4020	2.1000
Sn	79.5000	97.0536
Zn	0.0042	0.0000
Ag	2.8000	0.0100
As	0.1144	0.0680
Cd	0.0001	0.0000
In	0.1039	0.0411
S	0.0000	0.0000
Te	0.0000	0.0000
Au	0.0129	0.0034
合計	99.7581	99.5211

【 0 1 6 7 】

第 1 の晶析装置からの正味の第 1 の銀富化液体ドレイン生成物 9 を下流の精製ステップ（図示せず）に移して、すべての貴金属ならびに S n および P b を回収した。その目的のために、銀富化液体ドレイン生成物をアノードに入れ、電解ステップにかけ、そこで純 P b および S n を含むカソードが生成されたのに対して、他の金属はアノードスライムに残っている。この電解ステップの典型的な条件は、ヘキサフルオロケイ酸（ H_2SiF_6 ）、フルオロホウ酸、および / またはフェニルスルホン酸に基づく電解質、約 4 0 の温度、1 4 0 ~ 2 0 0 A / m² の電流密度、約 1 0 0 mm の電極間隔である。アンチモンは、典型的には約 1 . 5 重量 % の濃度で、アノード組成物に添加することができる。これは、アノードスライムがアノードに付着したままであり、電解質中に分散しないという利点をもたらす。電解の阻害につながる完全なアノードの不動態化を回避するために、定期的かつ連続的にアノードの一部を浴から取り出し、それらのアノードスライムは、例えば機械的に除去することができ、洗浄されたアノードは、その後セル内で交換することができる。アノードはまた、洗浄されたアノードが十分に薄くなり、それらを新しいアノードに溶解することがより効率的および / または効果的であるように設計することができる。これらのアノードスライム（平均で約 1 8 0 k g / 日）は、例えばろ過により、同伴電解質から回収され、これらのアノードスライムには、約 2 0 重量 % の銀と、さらにははるかに少ない濃度の金が、アンチモンおよび白金族金属（P G M）を含む、第 1 の銀富化液体ドレ

イン生成物内に存在する他のほとんどの金属と共に含まれていた。アノードスライムは、銀およびその他の貴金属を回収するためにさらに処理された。ろ液は電解セルにリサイクルされた。

【 0 1 6 8 】

第2の晶析装置からの第1のスズ富化結晶10は、平均温度1049 および平均絶対圧0.005 mbar (0.5 Pa) で操作された第2の真空蒸留ステップ400を介してさらに処理された。73日間の運転期間にわたって、157.6トンの量の鉛含有原料11、平均で1日あたり約2.2メートルトンが、第1のスズ富化結晶に徐々に添加され、ステップ400からのオーバーヘッド生成物の凝固点を低く維持した。流れ11の流量と組成を表6に与える。

10

【 0 1 6 9 】

【表6】

第2の真空蒸留への供給物に添加された原料

重量t%	Pb含有原料 11
トン／日	2.2
Bi	0.0299
Cu	0.0161
Fe	0.0018
Ni	0.0003
Pb	58.8711
Sb	0.0006
Sn	41.0558
Zn	0.0001
Ag	0.0036
As	0.0015
Cd	0.0000
In	0.0017
S	0.0002
Te	0.0000
Au	0.0001
合計	99.9827

20

30

【 0 1 7 0 】

第2の真空蒸留ステップ400は、2つの生成物の流れを生成した。一方では、オーバーヘッド生成物12として、主に供給物からの鉛、アンチモン、および銀の大部分と、いくらかのスズを含む生成物流を取得し、他方では、第2の底部生成物13として、主にスズと微量の他の成分のみを含む生成物流を取得した。これらの2つの蒸留生成物流12および13の流量および組成を表7に示す。

40

【 0 1 7 1 】

50

【表 7】

第 2 の真空蒸留の生成物流

重量%	オーバーヘ ッド12	底部 13
トン／日	3.6	25.6
Bi	0.0189	0.0004
Cu	0.0000	0.0028
Fe	0.0000	0.0019
Ni	0.0000	0.0025
Pb	37.8602	0.0011
Sb	13.0000	0.3800
Sn	47.7097	99.4584
Zn	0.0000	0.0000
Ag	0.0560	0.0029
As	0.3900	0.0178
Au	0.0000	0.0036
Cd	0.0000	0.0000
In	0.3050	0.0006
S	0.0001	0.0000
Te	0.0000	0.0000
合計	99.3400	99.8719

【 0 1 7 2 】

第 2 の真空蒸留ステップ 4 0 0 は、連続モードで実施され、金属間化合物の形成による蒸留機器の閉塞または目詰まりを観察することなく、約 3 年の期間にわたって運転することができた。

【 0 1 7 3 】

ステップ 4 0 0 からの第 2 の底部生成物 1 3 は、3 つの連続するステップでバッチごとにさらに精製され、流れ図にスズ精製ステップ 5 0 0 としてまとめて示される。第 1 のスズ精製ステップは、第 2 の底部生成物 1 3 を冷却することと、S b および A s と反応し、確立された国際的な業界標準に準拠するレベルまで除去するために、ある量のアルミニウムナゲット（流れ 1 4 ）を攪拌下で平均温度 4 3 0 を有していた第 2 の底部生成物に添加することからなる。添加される A l の量は、第 2 の底部生成物 1 3 の分析に基づいており、化学量論的要件を超える余剰分を含んでいた。反応後、組成物を再度分析し、結果が不十分である場合、特に S b 含有量が不十分である場合は、第 2 の反応ステップをトリガーするために追加量の A l を導入した。合計で、第 2 の底部生成物 1 3 のメートルトンあたり平均約 4 . 3 k g の量の A l が使用された。最後の添加から約 3 0 分後、加熱および攪拌を停止し、液体熔融金属組成物を冷却させた。この冷却中に、平均約 2 5 0 の温度まで、ドロスを含む A l / S b / A s の層が形成され、このドロスは熔融液体金属の表面から定期的に除去された。ドロスは、スチピンおよび / またはアルシンの形成につながる可能性のある水または湿気との接触を防ぐために、乾燥した、閉じた、二重壁の鋼製バレルに収集および保管された。バレルは副生成物として除去され（流れ 1 7 ）、上流の乾式冶金プロセスステップにリサイクルされ、そこでバレルは熔融金属および / またはスラグの液体浴に未開封のまま導入され、それによって湿気との接触のリスクを回避した。

【 0 1 7 4 】

スズ生成物の温度を再び約 3 3 0 まで上昇させた後、熔融液体金属を、固体水酸化ナトリウム（流れ 1 5 ）を第 3 の塩基として添加する第 2 のスズ精製ステップに供した。この処理ステップでは、アルミニウムは水酸化ナトリウムに結合して、おそらく N a ₃ A l

O₃を形成して、熔融液体金属から上澄みの固体ドロスとして分離し、流れ18として除去される別の相を形成した。反応にしばらく時間をかけた後、一握りの粒状硫黄が浴の表面にわたって散らされた／広げられた。硫黄は、反応の副生成物として熔融液体金属から発生した可能性のある水素に点火して燃焼させた。その結果、第2の底部生成物13内のアルミニウム含有量はさらに減少した。添加する水酸化ナトリウムの量は、第2の底部生成物のアルミニウム濃度が1重量ppmの検出限界を下回るまで減少するように調整された(表8)。このステップで形成されたドロスは、上流の乾式冶金プロセスステップにもリサイクルされた(流れ18)。

【0175】

第3の最後のスズ精製ステップでは、熔融液体金属中の銅含有量をさらに減らし、第2のスズ精製ステップで残った水酸化ナトリウムを除去するために、ある量の元素硫黄(流れ16)が添加された。元素硫黄として、タルノブジェク(ポーランド)のZakłady Chemiczne Siarkopol社から入手可能な粒状の硫黄を使用した。硫黄16は主に銅と反応して硫化銅を形成し、水酸化ナトリウムと反応してNa₂SO₂を形成し、これらが別の上澄みドロス相に移動した。硫黄を添加した後、攪拌機を約10分間作動させて、残った微量の硫黄を酸化し、別のドロスを形成した。ドロスは、流れ19として熔融液体金属から除去された。こうして得られた高純度Sn主要生成物(流れ20、その流量および組成は表8に提供される)は、14ppmのCuのみを含み、鑄造されて22kgのインゴットになり、積み重ねられ、計量され、ストラップで固定された。硫黄19を含むドロスは、上流の乾式冶金プロセスステップで再処理された。

【0176】

【表8】

高純度Sn最終生成物

重量%	高純度Sn 20
トン／日	24.6
Bi	0.0001
Cu	0.0014
Fe	0.0004
Ni	0.0000
Pb	0.0008
Sb	0.0160
Sn	99.9758
Zn	0.0000
Ag	0.0030
As	0.0006
Au	0.0001
Cd	0.0000
In	0.0006
S	0.0000
Te	0.0000
Al	0.0001
合計	99.9989

【0177】

第2の真空蒸留ステップ400のオーバーヘッド生成物12は、第3の真空蒸留ステップ600でさらに処理され、平均温度1000 および平均絶対圧力0.033mbar(3.3Pa)で操作された。第3の真空蒸留ステップ600は、2つの生成物流を生成

した。一方では、オーバーヘッド生成物 2 1 として、主に鉛とアンチモンを含む生成物流を取得し、他方では、第 3 の底部生成物 2 2 として、主にスズおよびアンチモンの一部、および蒸留原料に存在するほとんどの貴金属を含む生成物流を得た。これらの 2 つの蒸留生成物流 2 1 および 2 2 の流量および組成を表 9 に示す。

【 0 1 7 8 】

【表 9】

第 3 の真空蒸留の生成物流

重量%	オーバーヘ ッド21	底部 22
トン／日	5.5	2.5
Bi	0.0474	0.0011
Cu	0.0000	0.0265
Fe	0.0000	0.0004
Ni	0.0000	0.0075
Pb	90.1133	0.7827
Sb	9.1014	2.1363
Sn	0.5379	96.8647
Zn	0.0002	0.0001
Ag	0.0100	0.0950
As	0.4700	0.0730
Cd	0.0019	0.0000
In	0.1860	0.0297
S	0.0022	0.0000
Te	0.0013	0.0000
Au	0.0000	0.0000
合計	100.4716	100.0170

【 0 1 7 9 】

第 3 の真空蒸留ステップ 6 0 0 は、連続モードで実施され、金属間化合物の形成による蒸留機器の閉塞または目詰まりを観察することなく、約 3 年の期間にわたって運転することができた。

【 0 1 8 0 】

第 3 の底部生成物 2 2 は、上流ステップ 3 0 0 の第 1 の晶析装置にリサイクルされ、そこで、その有価金属含有量を回収するために、ステップ 2 0 0 からの第 1 の底部生成物 8 と混合された。

【 0 1 8 1 】

オーバーヘッド生成物 2 1 は、ステップ 8 0 0 において、第 1 の真空蒸留ステップ 2 0 0 からのオーバーヘッド流 7 として第 1 の濃縮鉛流の軟鉛精製ステップ 7 0 0 中に使用されたのと同じ機器でバッチごとにさらに精製された。7 3 日間の運転期間にわたって、さらに、前のキャンペーン（流れ 2 9）から残っていた第 3 の真空蒸留からの別の 8 1 0 . 2 メートルトンのオーバーヘッド生成物（平均約 1 1 . 1 トン／日）が流れ 2 1 と混合され、共に精製された。この硬鉛の精製は、1 0 0 ~ 1 2 0 トンの総供給量でバッチ式に実行された。この実施例で検討した 7 3 日間の稼働時間中、1 1 5 9 トンの硬鉛の精製に約 9 日間が約 1 2 9 トン／日で費やされ、機器は 4 3 日間、上記のように軟鉛生成物の合計 4 4 0 0 トンの精製に平均して約 1 0 2 トン／日で使用された。

【 0 1 8 2 】

硬鉛精製ステップ 8 0 0 のための硬鉛の熔融液体金属供給物は、最初に、攪拌しながら約 4 5 0 まで加熱された。サンプルを採取して A s と S n を分析し、熔融液体金属相か

ら A s と S n を除去するために必要と思われる固体水酸化ナトリウム（流れ 3 0 ）と固体硝酸ナトリウム（流れ 3 1 ）の量を決定し、これらの量を第 2 の塩基と第 2 の酸化剤として添加した。この実施例で検討された 7 3 日間の運転期間中に、合計 1 5 . 2 メートルトンの水酸化ナトリウム（平均 2 0 8 k g / 日）と 7 . 6 メートルトンの硝酸ナトリウム（平均 1 0 4 k g / 日）が、流れ 2 1 と流れ 2 9 を共に使用してステップ 8 0 0 に入っていた平均 2 6 k g / 日の A s と 3 2 k g / 日の S n のほとんどを除去するためのこの精製ステップに添加された。硬鉛精製ステップ 8 0 0 への供給物流中に存在する 1 5 0 2 k g / 日の S b のほとんどすべてが、精製された硬鉛生成物 2 8 内に残った。この硬鉛精製ステップは、オーバーヘッド生成物 2 1 および 2 9 内に存在する大部分の A s および S n を含み、副生成物（流れ 3 2 ）として除去された合計の第 4 の上澄みドロス相を形成した。第 4 の上澄みドロス相をサンプリングし、D I N E N 1 4 5 8 2 に準拠した方法で塩素含有量を分析した。分析では、約 1 3 0 重量 p p m の塩素の存在が示された。精製された硬鉛最終生成物流 2 8 の流量および組成を表 1 0 に示す。

10

【 0 1 8 3 】

【表 1 0 】

硬鉛最終生成物の組成

重量%	硬鉛 28
トン／日	15.9
Bi	0.0550
Cu	0.0000
Fe	0.0000
Ni	0.0000
Pb	91.4680
Sb	8.9900
Sn	0.0192
Zn	0.0001
Ag	0.0112
As	0.0025
Cd	0.0002
In	0.0005
S	0.0005
Te	0.0000
Au	0.0000
合計	100.5472

20

30

【 0 1 8 4 】

したがって、この硬鉛精製ステップは、ステップ 8 0 0 で、合計平均 5 8 k g / 日の不純物の除去のみを対象としていたものであり、これは、ステップ 7 0 0 の除去目標よりも大幅に少ない値である。また、ステップ 8 0 0 への供給物中の A s および S n の濃度もまた、ステップ 7 0 0 への供給物におけるこれらよりも高かった。したがって、ステップ 8 0 0 は、ステップ 7 0 0 よりもはるかに容易にその目標に到達する。それぞれの鉛精製ステップ 7 0 0 および 8 0 0 に入る（A s + S n + S b）の総量と比較して、ステップ 8 0 0 は、ステップ 7 0 0 よりも著しく少ない化学物質を消費し、また著しく少ない上澄みドロスを生成し、これはまた、上流の熱冶金プロセスで上澄みドロスをリサイクルするためのより少ない負担を引き起こすという利点をもたらす。また、ステップ 8 0 0 で、A s と S n を非常に低いレベルまで正常に除去でき、S b を除去する必要はほとんどないことも観察された。

40

50

【 0 1 8 5 】

ここで本発明を完全に説明したが、本発明は、特許請求の範囲によって定義されるように、本発明の範囲から逸脱することなく、特許請求の範囲内の広範囲のパラメータ内で実行できることが当業者によって理解されるであろう。

【 図 面 】

【 図 1 】

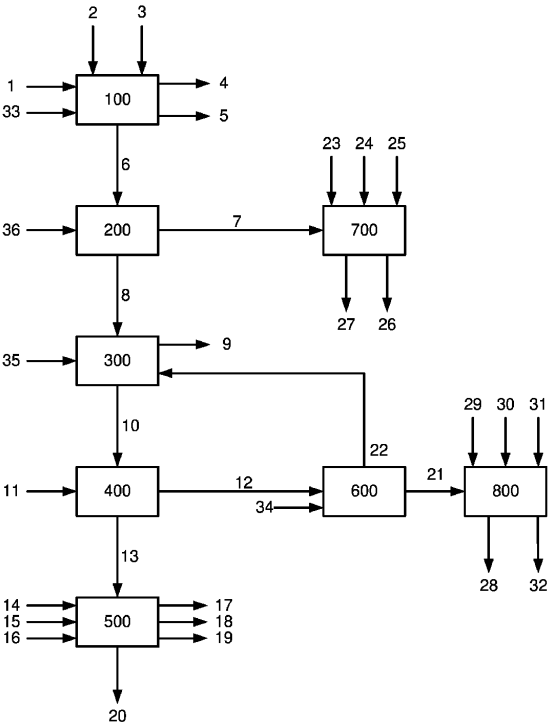


Figure 1

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 2 2 B 11/00 (2006.01) C 2 2 B 11/00

(72)発明者 ゴリス、ヤン、ダーク、アー .
ベルギー王国 2 3 4 0 ベーアセ、ニュー ドレーフ 3 3

(72)発明者 デ ヴィッシェール、イブ
ベルギー王国 2 3 4 0 ベーアセ、ニュー ドレーフ 3 3

(72)発明者 ジーネン、シャルル
ベルギー王国 2 3 4 0 ベーアセ、ニュー ドレーフ 3 3

(72)発明者 コレッティ、ベルト
ベルギー王国 2 3 4 0 ベーアセ、ニュー ドレーフ 3 3

審査官 池ノ谷 秀行

(56)参考文献 特開平 0 3 - 1 0 6 5 9 1 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 2 2 B 2 5 / 0 0 - 2 5 / 0 8

C 2 2 B 9 / 0 0 - 9 / 2 2

C 2 2 C 1 1 / 0 0 - 1 1 / 1 2

C 2 2 C 1 3 / 0 0 - 1 3 / 1 0