(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2017-179499
(P2017-179499A)
(43)公開日　平成29年10月5日(2017.10.5)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C22B 30/06	(2006.01)	C22B	30/06	4K001
C22B 3/10	(2006.01)	C22B	3/10	
C22B 3/22	(2006.01)	C22B	3/22	
C22B 3/44	(2006.01)	C22B	3/44	101A
C22B 7/00	(2006.01)	C22B	7/00	G

審査請求 未請求　請求項の数 3　ＯＬ　（全 6 頁）

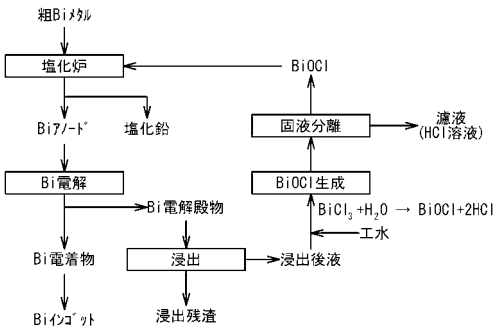
(21)出願番号　特願2016-69536(P2016-69536)
(22)出願日　平成28年3月30日(2016.3.30)

(71)出願人　502362758
ＪＸ金属株式会社
東京都千代田区大手町一丁目１番２号
(74)代理人　100087480
弁理士　片山　修平
(72)発明者　小野　瑛基
茨城県日立市宮田町３４５３ＪＸ金属株式会社日立事業所ＨＭＣ製造部内
(72)発明者　笹岡　英俊
茨城県日立市宮田町３４５３ＪＸ金属株式会社日立事業所ＨＭＣ製造部内

Ｆターム(参考)　4K001 AA05 BA17 BA23 CA13 DB04 DB21 DB23

(54)【発明の名称】ビスマス電解澱物の処理方法

(57)【要約】
【課題】　Ｂｉ電解澱物から純度の高いＢｉＯＣｌを得ることができるビスマス電解澱物の処理方法を提供する。
【解決手段】　ビスマス電解澱物の処理方法は、ビスマス電解澱物を塩酸にてｐＨ１以下に調整して浸出する工程と、前記浸出後、固液分離を行う工程と、前記固液分離によって得られた浸出後液のｐＨが１を超えるように水を添加することでオキシ塩化ビスマスを生成させる工程と、を含むことを特徴とする。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ビスマス電解澱物を塩酸にてｐＨ１以下に調整して浸出する工程と、
前記浸出後、固液分離を行う工程と、
前記固液分離によって得られた浸出後液のｐＨが１を超えるように水を添加することでオキシ塩化ビスマスを生成させる工程と、を含むことを特徴とするビスマス電解澱物の処理方法。
【請求項２】
前記オキシ塩化ビスマスを生成させた後の前記浸出後液に対して固液分離を行い、得られた溶液を塩酸溶液として用いることを特徴とする請求項１記載のビスマス電解澱物の処理方法。
【請求項３】
前記浸出する工程において、前記塩酸溶液を用いることを特徴とする請求項２記載のビスマス電解澱物の処理方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ビスマス電解澱物の処理方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
Ｂｉ（ビスマス）電解澱物には、ＢｉＯＣｌ（オキシ塩化ビスマス）等とともに、不純物が含まれている。このＢｉ電解澱物から不純物を分離するために、澱物中のＢｉを塩酸で$BiCl_3$とする浸出が行われている。浸出後、ろ過により$BiCl_3$を含む浸出後液と不純物とを分離することができる（例えば、特許文献１参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２０１２－１４４７５４号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
上記技術では、浸出後液が苛性ソーダで中和され、水酸化物としてＢｉが回収されてしまう。すなわち、Ｂｉ電解電物から純度の高いＢｉＯＣｌを得ることができない。
【０００５】
本発明は上記の課題に鑑み、Ｂｉ電解澱物から純度の高いＢｉＯＣｌを得ることができるビスマス電解澱物の処理方法を提供すること目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明に係るビスマス電解澱物の処理方法は、ビスマス電解澱物を塩酸にてｐＨ１以下に調整して浸出する工程と、前記浸出後、固液分離を行う工程と、前記固液分離によって得られた浸出後液のｐＨが１を超えるように水を添加することでオキシ塩化ビスマスを生成させる工程と、を含むことを特徴とする。前記オキシ塩化ビスマスを生成させた後の前記浸出後液に対して固液分離を行い、得られた溶液を塩酸溶液として用いてもよい。前記浸出する工程において、前記塩酸溶液を用いてもよい。
【発明の効果】
【０００７】
本発明に係るＢｉ電解澱物の処理方法によれば、Ｂｉ電解澱物から純度の高いＢｉＯＣｌを得ることができる。
【図面の簡単な説明】
【０００８】

【図１】粗ＢｉメタルからＢｉを製造する工程を表すフロー図である。
【図２】Ｂｉ－Ｃｌ－$Ｈ_2Ｏ$系のｐＨ電位図である。
【図３】ＢｉＯＣｌを塩化炉に投入した場合の反応シミュレーションの結果を例示する図である。
【図４】ＢｉＯＣｌの熱分析（ＴＧ－ＤＴＡ）の解析結果を例示する図である。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
（実施形態）
図１は、Ｐｂ（鉛）などを不純物として含む粗ＢｉメタルからＢｉを製造する工程を表すフロー図である。図１で例示するように、まず、粗Ｂｉメタルを塩化炉に投入する。塩化炉においては、塩素源から得られる塩素によって粗Ｂｉメタル中の不純物が塩化して揮発する。例えば、粗Ｂｉメタル中のＰｂが、塩化物として除去される。それにより、Ｂｉアノードが生成される。塩化によって得られた$ＰｂＣｌ_2$（塩化鉛）は、鉛電気炉へと投入されることで、鉛製造工程に供される。なお、塩素源、塩化炉の条件等の詳細については後述する。
【００１０】
次に、ＢｉアノードからＢｉを電解採取するＢｉ電解処理を行う。Ｂｉ電解処理によって得られた電着Ｂｉは、製品Ｂｉとして出荷される。Ｂｉ電解処理によって得られたＢｉ電解澱物は、塩酸を含む浸出液を用いた浸出工程に供される。図２は、Ｂｉ－Ｃｌ－$Ｈ_2Ｏ$系のｐＨ電位図である。このｐＨ電位図は、本発明者らがシミュレーションによって得た電位図である。このｐＨ電位図によれば、ｐＨ＝１において$ＢｉＣｌ_3$（ｌ）とＢｉＯＣｌ（ｓ）とが平衡する。そこで、本実施形態においては、浸出工程において、塩酸を用いて浸出液のｐＨを１以下に調整する。それにより、以下の反応式（１）によって、Ｂｉ電解澱物中のＢｉを$ＢｉＣｌ_3$として溶解させることができる。なお、浸出液の温度は、常温～７０℃程度が好ましい。
$ＢｉＯＣｌ＋２ＨＣｌ→ＢｉＣｌ_3＋Ｈ_2Ｏ$　　（１）
【００１１】
浸出工程で得られた浸出後液には、上記反応式（１）によって$ＢｉＣｌ_3$が含まれている。そこで、図２のｐＨ電位図に基づいて、浸出後液に対して工水などの水を添加することで、浸出後液のｐＨを、１を越える値に調整する。それにより、以下の反応式（２）によって、$ＢｉＣｌ_3$からＢｉＯＣｌ（ｓ）を生成することができる。なお、浸出後液のＣｌ濃度は、一例として６０ｇ／Ｌ～８０ｇ／Ｌ程度である。すなわち、Ｃｌ濃度が比較的低くなっている。この場合においては、浸出後液中のＢｉは過度に安定しない。したがって、低いｐＨ値（例えば１＜ｐＨ値≦１．３）でもＢｉＯＣｌ（ｓ）を生成することができる。すなわち、アルカリを添加せずに水添加で十分にＢｉＯＣｌ（ｓ）を生成することができる。
$ＢｉＣｌ_3＋Ｈ_2Ｏ→ＢｉＯＣｌ（ｓ）＋２ＨＣｌ$　　（２）
【００１２】
次に、浸出後液に対して固液分離を行うことで、浸出後液を濾液とＢｉＯＣｌとに分離する。濾液には、キレート中和滓および塩酸が添加される。それにより、キレート酸洗浄が行わる。その後、固液分離によって、脱銅キレート滓が濾液から分離される。濾液には塩酸が含まれるため、浸出工程の塩酸として用いる。それにより、塩酸の使用量が低減される。
【００１３】
ｐＨの調整によって得られたＢｉＯＣｌは、上述した塩素源として塩化炉に戻される。それにより、ＢｉＯＣｌを塩素ガスの代わりとして用いることができる。例えば、以下の反応式（３）によって、粗Ｂｉメタル中のＰｂおよびＡｇが、この順に塩化物として除去される。それにより、Ｂｉアノードが生成される。
$２ＢｉＯＣｌ＋３Ｐｂ→２ＰｂＯ＋ＰｂＣｌ_2$　　（３）
【００１４】

ここで、ＢｉＯＣｌを塩化炉に投入した場合の反応シミュレーションについて説明する。図３は、ＢｉＯＣｌを塩化炉に投入した場合の反応シミュレーションの結果を例示する図である。図３で例示するように、塩化炉にＢｉＯＣｌを投入することによって、メタル中のＰｂを０．８ｍａｓｓ％程度まで除去することができる。しかしながら、ＢｉＯＣｌ／Ｐｂ＝０．７（モル比）以上添加しても、ＢｉＯＣｌが残ることになる。そこで、塩化炉における粗Ｂｉメタルの反応初期にＢｉＯＣｌを添加し、その後に塩素ガスを添加することが好ましい。

【００１５】

ここで、ＢｉＯＣｌの熱分析（ＴＧ－ＤＴＡ）の解析結果について説明する。図４は、ＢｉＯＣｌの熱分析（ＴＧ－ＤＴＡ）の解析結果を例示する図である。図４で例示するように、ＴＧ曲線（質量変化）とＤＴＡ曲線（発熱／吸熱）の傾きから、ＢｉＯＣｌの溶融温度がわかる。図４では、約２２５℃からＤＴＡ線の傾きが緩やかになっており、吸熱程度が弱まったことから、ＢｉＯＣｌは、２２５℃程度で溶融することがわかる。また、ＢｉＯＣｌ中の塩素は、７００℃程度でCl_2として揮発する。この得られたCl_2を用いることで、ＢｉＯＣｌを有効利用することができる。

【００１６】

塩化炉は、以下の条件で操業することが好ましい。

塩化炉条件

溶湯温度：４５０℃～６００℃、より好ましくは４７０℃～５２０℃。

ＢｉＯＣｌの添加時期：反応開始初期が好ましく、具体的には溶湯に鉛が１％以上含まれる状態で添加するのが良い。これは、０．８ｍａｓｓ％以下では未反応のＢｉＯＣｌが残るためおそれがあるためである。

添加量及び添加順序：特に限定をしない。

【００１７】

本実施形態においては、溶液に対してＢｉおよび不純物が溶解するｐＨ値の差に着目している。具体的には、浸出工程において、塩酸を用いて浸出液のｐＨを１以下に調整することで、Ｂｉ電解澱物中のＢｉを$BiCl_3$として溶解させている。それにより、不溶性の塩化物と溶解した$BiCl_3$とを分離することができる。次に、不純物を分離した浸出後液に工水などの水を添加して浸出後液のｐＨを、１を超える値に調整することで、$BiCl_3$からＢｉＯＣｌ（ｓ）を生成することができる。この場合、ＣｕやＦｅなどの不純物は沈殿しないため、純度の高いＢｉＯＣｌを得ることができる。Ｂｉ以外の成分の沈殿を抑制するためには、ｐＨ値は、１を超える値であって２以下であることが好ましい。この１＜ｐＨ値≦２であれば、ＣｕやＦｅなどの不純物の沈殿をより抑制することができるからである。また、ｐＨ値は、１．２以上１．５以下であることがより好ましい。１．２以上１．５以下とすることで、過剰な水添加をなくすことができ、排水処理が容易になるからである。また、本実施形態においては、浸出液のｐＨに応じて塩酸が添加されるため、塩酸を過剰に添加する必要がない。それにより、塩酸の使用量を低減することができる。なお、ｐＨを下げてＢｉを浸出する場合、ｐＨの好ましい範囲は、０．１以上１以下である。ｐＨのより好ましい範囲は、０．２以上０．５以下である。０．２～０．５とし、過剰な塩酸添加をなくすことで、水を添加してＢｉ沈殿させるときに少ない水でｐＨをあげることができる。

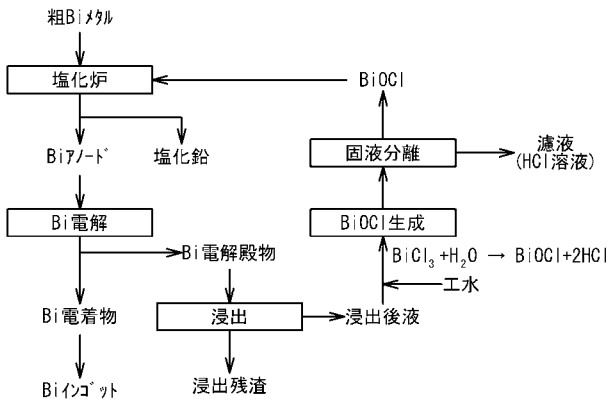
【００１８】

また、本実施形態においては、塩化炉におけるＢｉＯＣｌの反応に着目している。塩化炉にＢｉＯＣｌを供給することで、粗ビスマスメタル中の不純物を塩化除去することができる。すなわち、ＢｉＯＣｌを塩化炉における塩素源として用いることで、塩素ガス以外の塩素源を用いることができる。また、ＢｉＯＣｌとして浸出後液から得られるＢｉＯＣｌを用いることで、ＢｉＯＣｌを有効利用することができる。また、ＢｉＯＣｌに含まれる塩素は浸出工程で用いられた塩酸から得られるものであるため、塩酸の有効利用も可能となる。また、浸出後液からＢｉＯＣｌを生成しているため、浸出後液を中和などしてビスマスの水酸化物を得る必要がなくなる。それにより、工程が簡略化される。

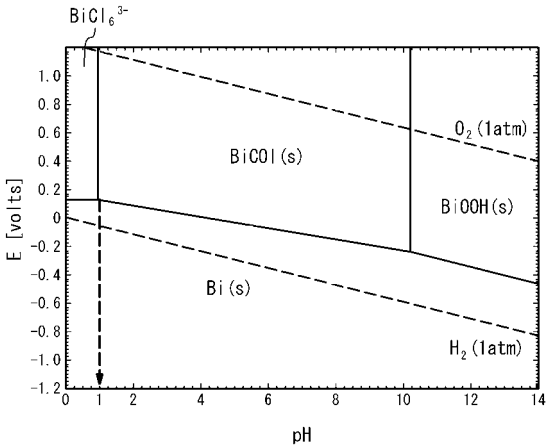
【００１９】

以上、本発明の実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

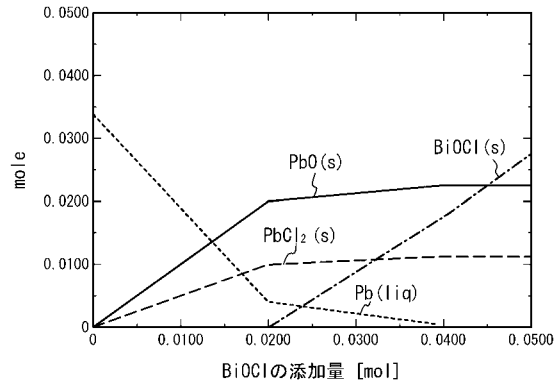
【図１】



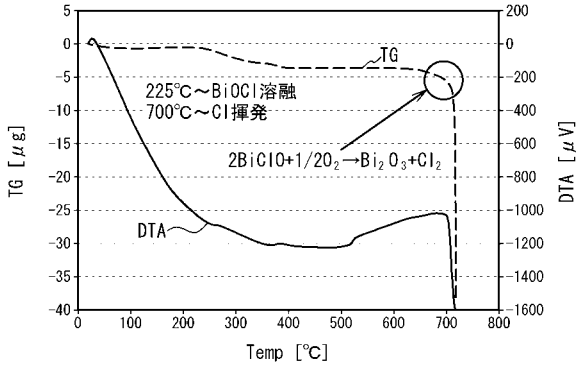
【図２】



【図３】


0.0500
0.0400
0.0300
0.0200
0.0100
0
mole
PbO(s)
BiOCl(s)
PbCl2 (s)
Pb(liq)
0
0.0100
0.0200
0.0300
0.0400
0.0500
BiOClの添加量 [mol]

【図４】


TG
225℃～BiOCl溶融
700℃～Cl揮発
2BiClO+1/2O2→Bi2O3+Cl2
DTA
TG [μg]
DTA [μV]
Temp [℃]