

(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2012-144757

(P2012-144757A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C25C 1/18</b> (2006.01)	C 25 C 1/18	4 K 001
<b>C22B 7/02</b> (2006.01)	C 22 B 7/02	B 4 K 058
<b>C22B 13/00</b> (2006.01)	C 22 B 13/00	1 O 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2011-2071 (P2011-2071)	(71) 出願人	502362758 J X 日鉛日石金属株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(22) 出願日	平成23年1月7日 (2011.1.7)	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
		(72) 発明者	笛岡 英俊 茨城県日立市宮田町3453番地 J X 日鉛 日石金属株式会社日立事業所HMC工場内
			F ターム (参考) 4K001 AA20 BA14 CA09 DB38 4K058 AA13 AA21 BA27 BB03 CA03 CA11 CA17 CA22 EC03 FA03 FA08

(54) 【発明の名称】電気鉛の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】電気鉛を効率的に製造する方法を提供する。

【解決手段】ビスマス濃度が5～30mass%の鉛原料に対してアンチモン濃度が1～3mass%となるように調整してアノードを作製する工程と、前記アノードを用いて電解浴で電解処理を行うことで前記アノードに鉛電解殿物を付着させる工程と、前記アノードを電解浴から取り出して、付着した前記鉛電解殿物を乾燥する工程と、前記乾燥した鉛電解殿物を前記アノードから除去する工程とを備えた電解鉛の製造方法。

【選択図】図3



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ビスマス濃度が5～30 mass %の鉛原料に対してアンチモン濃度が1～3 mass %となるように調整してアノードを作製する工程と、

前記アノードを用いて電解浴で電解処理を行うことで前記アノードに鉛電解殿物を付着させる工程と、

前記アノードを電解浴から取り出して、付着した前記鉛電解殿物を乾燥する工程と、

前記乾燥した鉛電解殿物を前記アノードから除去する工程と、  
を備えた電解鉛の製造方法。

**【請求項 2】**

前記乾燥した鉛電解殿物を、衝撃を与えることで前記アノードから除去する請求項1に記載の電解鉛の製造方法。

**【請求項 3】**

前記鉛電解殿物の乾燥を、水蒸気を用いて行う請求項1又は2に記載の電解鉛の製造方法。

**【請求項 4】**

前記鉛電解殿物の乾燥を、水分含有率5～10 mass %となるまで行う請求項1～3のいずれかに記載の電解鉛の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、電気鉛の製造方法に関する。具体的には、本発明は、非鉄製錠、基盤や電子部品などリサイクル原料の溶融炉、及び、産業廃棄物を溶融処理する乾式炉より発生する乾式煙灰等に含まれている鉛を回収する方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

従来、非鉄製錠、基盤や電子部品などリサイクル原料の溶融炉、及び産業廃棄物を溶融処理する乾式炉より非鉄製錠の乾式煙灰中に含まれている鉛を回収するため、煙灰を硫酸浸出し、硫酸鉛にした後、電気炉で溶融還元を行っている。この溶融還元により分離したメタルはソーダ処理された後、アノード鋳造され、珪フッ素酸浴等を用いて電解精製される。この電解精製により、電気鉛が回収される。

**【0003】**

このような電気鉛の回収方法として、例えば、特許文献1には、ビスマス品位5～30 mass %の高不純物アノードにアンチモン品位が1～3 mass %になるように調整した後、電解処理することで鉛電解殿物を生成させて、高純度の鉛を回収する方法が開示されている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】****【特許文献1】特開2010-222628号公報****【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、特許文献1では、電解処理後に生成する鉛電解殿物を効率的に回収することで、電気鉛を効率的に製造する方法については検討されていない。

**【0006】**

そこで、本発明は、電気鉛を効率的に製造する方法を提供することを課題とする。

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ビスマスとアンチモンとを

10

20

30

40

50

所定の濃度で含む鉛アノードを用いて電解浴で電解処理を行って生成した鉛電解殿物を乾燥させた後、アノードから除去することで、電解処理後に生成する鉛電解殿物を効率的に回収することができるを見出した。

#### 【0008】

以上の知見を基礎として完成した本発明は一側面において、ビスマス濃度が5～30mass%の鉛原料に対してアンチモン濃度が1～3mass%となるように調整してアノードを作製する工程と、アノードを用いて電解浴で電解処理を行うことでアノードに鉛電解殿物を付着させる工程と、アノードを電解浴から取り出して、付着した鉛電解殿物を乾燥する工程と、乾燥した鉛電解殿物をアノードから除去する工程とを備えた電解鉛の製造方法である。

10

#### 【0009】

本発明の電気鉛の製造方法は一実施形態において、乾燥した鉛電解殿物を、衝撃を与えることでアノードから除去する。

#### 【0010】

本発明の電気鉛の製造方法は別の一実施形態において、鉛電解殿物の乾燥を、水蒸気を用いて行う。

#### 【0011】

本発明の電気鉛の製造方法は更に別の一実施形態において、前記鉛電解殿物の乾燥を、水分含有率5～10mass%となるまで行う。

20

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明によれば、電気鉛を効率的に製造する方法を提供することができる。より具体的には、

- (1) 高ビスマス品位の鉛アノードから効率よく、更に設備投資することなく、ビスマス品位が極めて低い高純度の鉛を回収することができる。
- (2) 鉛電解精製後のアノードに付着した鉛電解殿物を効率的に回収することができる。
- (3) 鉛電解液及び鉛電解殿物の抜出し作業を省略することができる。
- (4) 鉛電解液と鉛電解殿物とに固液分離する設備を省略することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】本発明の一態様である鉛アノード中のアンチモン品位と電着鉛中のBi品位との関係図である。

30

【図2】本発明の一態様である鉛の電解精製における電解浴を示す。

【図3】本発明の一態様である鉛アノードの水蒸気による乾燥状態を示す。

【図4】本発明の一態様である水蒸気による乾燥後の鉛アノードを示す。

【図5】本発明の一態様である鉛電解殿物の剥離状況を示す。

【図6】本発明の一態様である鉛電解殿物を剥離した後の鉛アノードを示す。

【図7】本発明の一態様である剥離後の鉛電解殿物を示す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

以下に、本発明に係る電気鉛の製造方法の実施形態を説明する。

40

#### 【0015】

まず、鉛原料として、鉛：70～90mass%、錫：0～0.04mass%、ビスマス：5～30mass%を含有する鉛含有化合物を準備する。この鉛原料は、例えば、非鉄製鍊、基盤や電子部品などリサイクル原料の溶融炉、及び、産業廃棄物を溶融処理する乾式炉より非鉄製鍊の乾式煙灰を硫酸浸出後、硫酸鉛を炭酸ナトリウムにより炭酸鉛にした後、電気炉で溶融還元を行い、分離したメタルをソーダ処理することで得られる。本発明では、このようにビスマスを高品位で含む鉛含有化合物を用いて高不純物アノードを作製し、このアノードから高純度の電気鉛を回収することを目的としている。

#### 【0016】

50

続いて、鉛含有化合物にアンチモンを添加する。ここで、アンチモンの添加量は、図1に示す鉛アノード中のアンチモン品位と電着鉛中のビスマス品位との関係図を参考することにより適切な量を選択する。図1は、アノード中のビスマス品位が21 mass%のときの、アノード中のアンチモン品位と電着鉛中のビスマスとの関係を示している。このように、図1に従い、鉛含有化合物にアンチモンを添加して、アノード中のアンチモン品位が1~3 mass%となるように調整することで、電解精製によって低ビスマス品位の電着鉛を回収することができる。アノード中のアンチモン品位が3 mass%超であると、電解精製の際にアノードに付着する鉛電解殿物が硬く且つ厚くなるため、アノード電位が上昇し、不純物が溶出するおそれがある。アノード中のアンチモン品位が1 mass%未満であると、鉛電解殿物が電解浴内で落下し、取り扱いが困難となる。

10

## 【0017】

次に、鉛含有化合物を鋳造して鉛アノードを作製する。鉛アノードの大きさは、カソードより小さくすることでエッジ効果を防ぐことができ（エッジ部への電流集中を緩和することができ）、平滑で良好な電着鉛を回収することができる。カソードは特に限定されず、例えばステンレス等の公知の材料を用いることができる。

## 【0018】

続いて、図2に示すように、鉛アノードを用いて電解精製を行う。このとき用いる電解浴中の電解液は、例えば、スルファミン酸：20~100 g/L、鉛：20~100 g/Lであるのが好ましい。さらに、平滑剤として、ノイゲン BN-1390、又は、ノイゲン BN-2560を1~700 mg/L含むことが好ましい。また、電解精製の電流密度は100 A/m<sup>2</sup>以下とすることで、平滑で良好な電着鉛を回収することができる。また、電解浴へのアノード及びカソードの装入後、電解浴内に電解液を補充し、電解液の電解浴内滞留時間が1 h程度になるように給液することで、電解浴内の濃度分布を均等にするのが好ましい。また、電解液の温度は、例えば、20~30 とする。

20

## 【0019】

上述の電解精製により、鉛アノードに鉛電解殿物が生成し、付着する。このとき生成した鉛電解殿物は、例えば、ビスマスが55~65 mass%、アンチモンが2~6 mass%、鉛が10~15 mass%、水分含有率が15~25 mass%となっている。

## 【0020】

続いて、図3に示すように、鉛アノードを電解浴から取り出して、付着した鉛電解殿物を乾燥する。乾燥は、ヒータによる加熱、排ガスなどによる間接加熱、水蒸気による加熱等で行うことができるが、工場内で行う場合は水蒸気が豊富であり、コストの点で有利となり、且つ、取り扱いが簡易なため水蒸気を用いて乾燥するのが好ましい。また、水蒸気を用いると、鉛電解殿物に適度な水分を含ませたまま乾燥させることが容易となる。加熱温度は、水蒸気であれば、110~130 のものを使用することができる。加熱温度は、それほど高温である必要はない。また、水蒸気加熱においては、予備の電解浴に、鉛電解殿物が付着した鉛アノードを設け、上部をシート等で覆うことで蒸気が逃げないようにし、4~8 時間の乾燥を行う。

30

## 【0021】

上述の乾燥工程では、鉛アノードに付着した鉛電解殿物は、適度な水分を含有しているのが好ましい。完全に乾燥させてしまうと、鉛アノードに鉛電解殿物が強固に固着して除去することが困難となるためである。具体的には、鉛電解殿物の乾燥は、水分含有率5~10 mass%となるまで行うのが好ましい。水分含有率が5 mass%未満であると、鉛アノードへの鉛電解殿物の付着が強固となり除去することが困難となる。水分含有率が10 mass%超であると、乾燥が不十分であり鉛アノードへ十分固着しないため、鉛電解殿物を鉛アノードから効果的に除去することが困難となる。図4に、水蒸気による乾燥後の鉛アノードを示す。

40

## 【0022】

次に、乾燥した鉛電解殿物が付着した鉛アノードを予備の電解浴から取り出し、吊り下げて固定した状態で衝撃を与える。この衝撃により、鉛アノードに付着した鉛電解殿物が

50

容易に剥がれて落下する。鉛アノードへの衝撃は、特に限定されないが、例えば、図5に示すように、手動によりハンマー等で叩くことで加えてもよい。また、機械等を用いて自動で所定の強さの衝撃を加えてもよい。このように、鉛電解殿物を鉛アノードに付着させたままで衝撃を加えることで、容易に鉛電解殿物を剥がして回収することができるため、従来の鉛電解殿物の一連の処理をまとめて効率よく且つ容易に行うことが可能となる。また、高ビスマス品位の鉛アノードから効率よく、更に設備投資することなく、ビスマス品位が極めて低い高純度の鉛を回収することができる。さらに、鉛電解液及び鉛電解殿物の抜出し作業や鉛電解液と鉛電解殿物とに固液分離する設備を省略することができる。図6に、鉛電解殿物を剥離した後の鉛アノードを示す。図7に、剥離後の鉛電解殿物を示す。

#### 【0023】

鉛アノードからの鉛電解殿物の除去は、上述のような衝撃を与えて剥がすことで行うものに限らず、公知の削取手段を用いて鉛アノードから削り取ってもよい。この場合でも、鉛電解殿物を鉛アノードから容易に除去することができる。

#### 【実施例】

#### 【0024】

以下、本発明の実施例を説明するが、実施例は例示目的であって発明が限定されることを意図しない。

#### 【0025】

まず、鉛原料として、鉛：80 mass%、錫：0.04 mass%、ビスマス：20 mass%を含有する鉛含有化合物を準備した。

続いて、鉛含有化合物にアンチモンを添加して、アンチモン品位が2 mass%となるように調整した後、鉛含有化合物を鋳造して鉛アノード（耳下～下部：850mm）を作製した。

次に、作製した鉛アノードと、別に準備したステンレス製のカソードとを交互に電解浴へ装入した。ここで、カソードの大きさは、アノードの縦および幅の長さに対して、20～30mm大きくした。電解浴の電解液は、鉛：80g/L、スルファミン酸：20g/Lに調整した溶液に平滑剤としてノイゲンBN-1390を500mg/Lとなるように調整した。電解浴のサイズは、長さ：3700mm×幅：790mm×深さ：1150～1265mmとした。

電解浴へのアノード及びカソードの装入後、電解浴内に電解液を補充し、電解液の電解浴内滞留時間が1h程度になるように給液することで、電解浴内の濃度分布を均等にした。

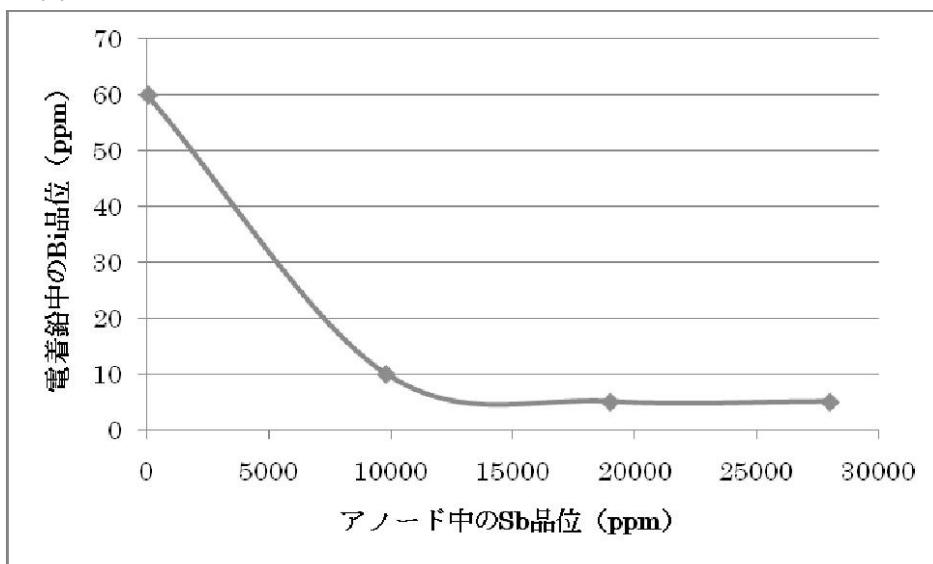
続いて、電解液の温度を20～30℃に調整した後、電流密度を100A/m<sup>2</sup>として電気分解を行った。これにより、鉛アノードに鉛電解殿物が生成し、電解浴内に落下することなく鉛アノード付着した。

次に、鉛電解殿物が付着した鉛アノードを電解浴から回収し、予備の電解浴へ移した。

続いて、鉛アノードを設けた予備の電解浴の上部をシートで覆い、電解浴の浴底部から175mmの高さに設置した直径25mmの配管から、電解浴内に水蒸気を0.3MPaで6時間吹き込んで、電解浴内の温度を80℃まで上昇させて維持した。これにより、鉛アノードに付着した鉛電解殿物を乾燥させた。鉛電解殿物は、乾燥前は水分含有率が19.3mass%であったが、乾燥後は9.1mass%まで低下した。

次に、乾燥した鉛電解殿物が付着した鉛アノードを予備の電解浴から取り出し、吊り下げて固定した状態で、ハンマーにより数回叩いて衝撃を与えた。この衝撃により、鉛アノードに付着した鉛電解殿物が容易に剥がれて落下した。このようにして、鉛電解殿物を極めて容易に回収することができた。

【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

