

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4565178号
(P4565178)

(45) 発行日 平成22年10月20日 (2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月13日 (2010.8.13)

(51) Int. Cl. F 1
C 2 2 B 13/06 (2006.01) C 2 2 B 13/06
C 2 2 B 9/02 (2006.01) C 2 2 B 9/02
C 2 2 B 9/10 (2006.01) C 2 2 B 9/10 1 O 1

請求項の数 6 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-221067 (P2004-221067)	(73) 特許権者	306039131
(22) 出願日	平成16年7月29日 (2004.7.29)		DOWA メタルマイン株式会社
(65) 公開番号	特開2006-37186 (P2006-37186A)		東京都千代田区外神田4丁目14番1号
(43) 公開日	平成18年2月9日 (2006.2.9)	(74) 代理人	100129470
審査請求日	平成19年6月13日 (2007.6.13)		弁理士 小松 高
		(74) 代理人	100076130
			弁理士 和田 憲治
		(72) 発明者	鈴木 一成
			東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
			和鉱業株式会社内
		(72) 発明者	菅野 学
			東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
			和鉱業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Pb中のSb、Sn含有量低減方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Sbを含有するPb溶湯中に純Cu材またはCu-Pb合金を添加し、生じたSb含有ドロスをPb溶湯から分離するPb中のSb含有量低減方法。

【請求項2】

Snを含有するPb溶湯中に純Cu材またはCu-Pb合金を添加し、生じたSn含有ドロスをPb溶湯から分離するPb中のSn含有量低減方法。

【請求項3】

SnおよびSbを含有する純Cu材またはCu-Pb合金を添加し、生じたSnおよびSb含有ドロスをPb溶湯から分離するPb中のSn含有量低減方法。

【請求項4】

Sbを含有するPb溶湯中に純Cu材またはCu-Pb合金を添加し、少なくとも700℃未満の温度範囲で溶湯中のCuとSbを反応させ、生じたSb含有ドロスをPb溶湯から分離するPb中のSb含有量低減方法。

【請求項5】

Sbを含有するPb溶湯中に純Cu材またはCu-Pb合金を添加し、その後溶湯温度を低下させながらCuとSbの反応生成物を含むSb含有ドロスを生成させ、Pb溶湯の凝固開始温度より高温且つ600℃未満の温度域において溶湯中のSb含有量が所望の濃度まで低減された時点で溶湯温度の降下を終了し、生じたSb含有ドロスをPb溶湯から分離するPb中のSb含有量低減方法。

10

20

【請求項 6】

純Cu材またはCu-Pb合金添加後にPb溶湯中のSb濃度を1回以上測定し、その測定値に基づいて溶湯温度の降下終了時期を決める請求項5に記載のPb中のSb含有量低減方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、SbやSnを含有するPbの溶湯から乾式法にてSbやSnを回収し、Pbの品位を向上させる方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

鉛の精製プロセスにおいては、硫酸鉛等の原料を溶融還元して中間生産物である「粗鉛」が製造される。粗鉛には通常、SbやSnがそれぞれ数%以内の範囲で含まれている。これらの不純物は後工程での電解に供する前に、乾式プロセスの段階で含有量を低減しておくことが望ましい。ただし、Sbについては電解精製に供するPbアノード中にある程度（例えば1.5質量%程度）含まれていることが好ましいことから、Pb溶湯から完全に除去してしまうのではなく、含有量を低減させて適正範囲に収める技術の確立が望まれている。

【0003】

従来、Pbの溶湯中に含まれるSbやSnを除去する方法として、酸化による手法が知られている。例えば、高温ではPbよりもSbやSnの方が酸素との親和力が大きいことを利用してSbやSnを酸化させドロスとして回収する方法として、反射炉を用いて溶湯を700～900℃の高温にしSbやSnを酸化する手法が知られている。また、塩基性酸化物との親和性を利用してSbやSnをPb溶湯中から除去する方法として、苛性ソーダやNaNO₃を用いて500℃以下の温度で錫酸ナトリウム、アンチモン酸ナトリウムを含むハリス滓としてSbやSnをPbから分離する手法（ハリス法）が知られている。

20

【0004】

一方、特許文献1には、ISP法（Imperial Smelting Process）の鉛溶鉱炉から出たCu、Sn、Sb、As等を含む1200℃程度の高温の粗鉛溶湯を800℃程度まで急冷し、その温度域に保持してCuに富む相を浮上分離させ、さらに400℃程度まで冷却して浮上したドロスを除去する方法が開示されている。

30

【0005】

【特許文献1】特開平4-224639号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記の酸化法によりPb溶湯からSbやSnを除去する方法では、反射炉等の高価な設備が必要となる。また、ハリス法では、Pb溶湯表面に苛性ソーダを供給し攪拌する方法と、ハリスシリンダーと呼ばれる円筒（上と下に穴が開いている）に苛性ソーダを入れ、その下端をPb溶湯に浸漬し苛性ソーダを溶融させたのち、Pb溶湯を循環ポンプくみ上げハリスシリンダーに供給する方法があるが、前者では溶融した苛性ソーダの回収が難しく、冷えると塊状に固まってしまうため取扱いに難点があり、Sb、Snの除去速度も遅い。後者では苛性ソーダがシリンダー内に保持されるため、苛性ソーダ回収が容易であるとともに、Pbと苛性ソーダの接触機会が増えるためにSb、Snの除去速度も上がるが、循環ポンプやシリンダーといった設備面の投資が必要になる。

40

また、純度の高いPbを溶湯中に加えて「希釈」することによりSbなどの不純物濃度を低減することも可能だが、一度精製したPbを繰り返し使用するため、精製コストが増大し好ましくない。

【0007】

特許文献1の手法は、Sn、Sb、Asの合計含有量の1～10倍のCuを含有する鉛溶鉱

50

炉から出た1200℃程度の高温粗鉛を対象としている。そして、発明の名称からわかるとおり、特に銅を除去する点に主眼が置かれている。しかし、硫酸鉛を電気炉で熔融還元して粗鉛を得るプロセスでは、電気炉へのCuの供給量が増加するとマット、スパイスの発生量が増え、操業上好ましくない。

【0008】

本発明は、Sb、Snの少なくとも一方を含むPb溶湯においてSbまたはSn含有量を低減させる方法であって、700℃以下の比較的低温のPb溶湯やCu含有量が例えば1質量%以下と少ないPb溶湯に好適に適用できる低コストな処理方法、およびそのような処理によって得られる電解精製用鉛を提供しようというものである。

【課題を解決するための手段】

10

【0009】

上記目的は、SbあるいはSnを含有するPb溶湯中に金属Cu含有物質として純Cu材またはCu-Pb合金を添加し、生じたSb含有ドロスあるいはSn含有ドロスを回収することによって達成される。

特にSb含有量を低減する場合は、Sbを含有するPb溶湯中に金属Cu含有物質として純Cu材またはCu-Pb合金を添加し、少なくとも700℃未満好ましくは少なくとも600℃未満の温度範囲で溶湯中のCuとSbを反応させ、生じたSb含有ドロスを回収する方法が好適に採用できる。

ここで、「金属Cu含有物質」とは、酸化されていない状態（いわゆるメタルの状態）のCuを含有する物質であり、例えば電気銅のような不純物の少ない単体の金属Cuの他、Cu合金が挙げられる。

20

【0010】

また本発明では特に、Sbを例えば1.0～3.5質量%含有するPb溶湯中に、Cu材またはCu-Pb合金を添加し、その後溶湯温度を降下させながらCuとSbの反応生成物を含むSb含有ドロスを生成させ、Pb溶湯の凝固開始温度より高温且つ600℃未満好ましくは400℃未満の温度域において溶湯中のSb含有量が所望の濃度に低減された時点で溶湯温度の降下を終了し、生じたSb含有ドロスを回収するPb中のSb含有量低減方法を提供する。この場合、Cu材またはCu-Pb合金添加後にPb溶湯中のSb濃度を1回以上測定し、その測定値に基づいて溶湯温度の降下終了時期を決める手法が採用できる。

【0011】

30

ここで、「溶湯温度の降下を終了し」とは、Sb含有ドロスの生成を促進させるための温度降下の処理を終了させること、具体的には例えば強制冷却による場合はその冷却を停止することであり、その後の溶湯温度の変動を禁止するものではない。

【発明の効果】

【0013】

本発明はPb溶湯への金属Cu含有物質として純Cu材またはCu-Pb合金を添加するという簡単な手法を使ってPb溶湯中のSbあるいはSnの含有量を低減するものであり、以下のようなメリットを有する。

[1] 湿式処理で得られた硫酸鉛に由来する比較的低温の粗鉛が好適な処理対象となるので、鉛資源の有効活用に資することができる。

40

[2] 反射炉等の大がかりな設備を必要とせず、比較的低温でSb、Snが除去できるため実施化が容易である。

[3] 添加したCuも同時に低減可能である。

[4] Pbアノードに適したSb含有量にコントロールすることができる。

[5] 純度の高いPb添加によるSb等の「希釈」を回避できる。

[6] 鉛蓄電池の電極などに使用されているSb含有Pb（硬鉛）の処理に有効である。

[7] Cu添加により発生するドロスは数十μmから数mmの粒子状の固体であるため、熔融した苛性ソーダに比べPb溶湯からの掻き取りが容易に行える。

したがって本発明は、湿式処理と組み合わせた鉛精製プロセスに適した低コストのSb、Sn低減手段を提供するものであり、鉛資源のリサイクル促進に寄与し得る。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明では、Pb溶湯中に存在するSbあるいはSnを低減させるために、Pb溶湯中に金属Cu含有物質を添加する。Pb溶湯中に溶解した金属CuはSbおよびSnと反応してそれぞれCu-Sb化合物およびCu-Sn化合物を形成する。これらの化合物はCu₃SbあるいはCu₃Snといった金属間化合物を主体とするものである。Sb、Snは主としてこれらの化合物の形で湯面に浮上しドロスを形成する。このドロスを回収除去することでSb、Sn含有量を低減したPbが得られるのである。

【0015】

添加する金属Cu含有物質としては、電気銅などの純銅原料の他、Cu-Pb合金も好適に使用できる。ただし、いずれの金属Cu含有物質を使用する場合であっても、目的とするPb溶湯に応じて不純物量が適正にコントロールされていることが望ましい。

【0016】

従来、Pb溶湯中のCuと、SbあるいはSnとを反応させて金属間化合物Cu₃Sb、Cu₃Snを含むドロスを生成させるには、Cuを溶解した溶湯を600～900℃に急冷し所定の温度範囲で保持すべきであると提案されていた（特許文献1）。しかしながら、本発明者らの研究によれば、そのような高温で保持しなくても上記金属間化合物を形成してドロスとすることは十分に可能であることがわかった。特に、もともとCu含有量が例えば1質量%以下と少ないPb溶湯に外部からCuを高々1～3質量%程度と少量添加してSb、Sn含有量を低減させる場合、600℃未満の低温で反応を進行させることがエネルギー的観点および脱銅を促進させる観点から効果的である。600℃以上の溶湯温度でCuを添加する場合、その後温度を降下させていくと粗鉛に溶解したCuもドロスとして析出してくるので、Sb除去を促進する効果が高まる。

【0017】

添加した金属Cu含有物質はPb溶湯中で溶解する必要がある。Cuの融点は1083℃と高いこともあり、Cu添加時の溶湯温度があまり低いとCuの溶解に時間がかかり効率的ではない。種々検討の結果、金属Cu含有物質添加時の溶湯温度は400～750℃程度とすればよい。硫酸鉛を溶融還元して得られた粗鉛の乾式精製現場に適用する場合、Pb溶湯温度が600～700℃の範囲で金属Cu含有物質を添加し、よく攪拌して完全溶解させたのち、溶湯温度を降下させて行き、600℃未満の温度領域でCuとSbあるいはSnとの反応を進行させることで脱Sb、Snと脱Cuを同時に実施することが望ましい。

【0018】

金属Cu含有物質の添加方法としては、それを直接Pb溶湯中に投入することが簡単である。ただし、一度に多量に投入すると温度低下が大きく溶けにくい場合があるので、溶湯温度を維持しながら少量ずつ添加すると良い。

【0019】

湿式処理した硫酸鉛を溶融還元して得られた粗鉛は、Sbを3.5質量%以下程度含有しているものが大部分である。一方、電解精製に供するPbアノードにはある程度（例えば1.5質量%程度）のSbが含まれている方が望ましい。したがって、実際のPbの乾式精製過程においては、Pb溶湯中のSb含有量を所望の濃度（例えば1.5質量%程度）に低減させ、同時に脱銅も済ませてしまうことが極めて有効である。この場合、例えば次のようにすればよい。

【0020】

すなわち、まずSbを含有するPb溶湯中に金属Cu含有物質として例えば電気銅や銅板スクラップなどの純Cu材あるいはCu-Pb合金を投入添加する。添加時の溶湯温度は600℃未満としてよいが、600～700℃の範囲で添加し、攪拌により溶解を促進させ、完全に溶解してから溶湯温度を降下させて行くことが好ましい。

また、例えば下記(1)式で表されるA値が0.3～1.0となるように、溶湯中の初期Sb量に応じてコントロールすることも有効である。

$$A = \left[\text{Pb溶湯中の初期Cu量} + \text{添加Cu量} \right] / \left[\text{Pb溶湯中の初期Sb量} \right] \quad \cdots (1)$$

10

20

30

40

50

ここで、「Pb溶湯中の初期Cu量」および「Pb溶湯中の初期Sb量」は、それぞれ金属Cu含有物質を添加する直前のPb溶湯中に含まれるCuおよびSbの絶対量をいう。「添加Cu量」は、添加する金属Cu含有物質中に含まれるCuの絶対量である。

A値が0.3より小さいとSb含有量を1.5質量%前後まで安定的に低減することが難しくなる。A値が1.0を超えるとCu含有量が過剰となり、脱銅のための負荷が増大する。なお、CuはSnとも反応し消費されるが、Cu添加前のSn含有量が概ね5質量%以内であれば上記A値の範囲でSbを1.5質量%前後に低減することが可能である。予め脱Sn工程を経ることが可能であれば、Cu添加前のSn含有量を1質量%以下に低減しておくことが望ましい。

【0021】

10

添加したCuが完全に溶解した後、溶湯温度を降下させることにより、脱銅が促進され有利となる。脱銅の進行に伴ってSb含有量も低減してくる。そして、Sb含有量が目標の1.5質量%前後、具体的には1.0～2.0質量%好ましくは1.3～1.8質量%になった時点で溶湯温度の降下を停止すると、脱銅が終了するとともに溶湯中のSb含有量もほぼ一定に落ち着く。その後、湯面上のSb含有ドロスを通常の手法により回収除去すればよい。脱銅の終了温度はPb溶湯の凝固開始温度より高温且つ400℃未満とすることが望ましい。これにより、Cu添加前から含まれていた初期のCu含有量以下にまで脱銅を進行させることができる。

【0022】

溶湯中のSb含有量が1.5質量%程度の目標値に到達する時期、すなわち溶湯温度の降下を終了する時期を判断するためには、過去の操業データに基づいて刻々のSb含有量を推定する手法を用いてもよいが、より精度を高めるためには金属Cu含有物質添加後にPb溶湯中のSb濃度を1回以上測定し、その測定値に基づいて溶湯温度の降下終了時期を決めることが望ましい。

20

【実施例1】

【0023】

自溶炉煙灰および亜鉛製錬プロセスから発生したPb含有残渣を硫酸浸出し、得られた硫酸鉛を乾燥した後、電気炉において熔融還元して粗鉛Aを得た。分析の結果、粗鉛A中のSb含有量は2.2質量%、Sn含有量は3.3質量%であった。

【0024】

30

粗鉛Aの溶湯5kgを700℃に維持し、当該溶湯100質量部に対し電気銅2.7質量部を少量ずつ投入し、溶湯を攪拌しながら完全に溶解させた。その後、溶湯温度を700℃に維持しながら攪拌を続けたところ、湯面にドロスが生成してきた。Cu添加から50分経過後にはドロスの量がほとんど変化しなくなったので、攪拌を停止し、ドロスをかき取り回収して除去した。その後直ちにPb溶湯からサンプルを採取し蛍光X線分析を行った結果、Sb含有量は1.7質量%、Sn含有量は2.2質量%であり、Pb溶湯中のSbおよびSn含有量低減が実現できた。

【実施例2】

【0025】

実施例1と同じ粗鉛Aを用い、電気銅の投入量を溶湯100質量部に対して5.6質量部としたこと以外、実施例1と同様の実験を行った。ただしこの場合、Cu添加から120分経過後にドロスの量がほとんど変化しなくなったので、その時点で攪拌を停止し、ドロスをかき取り回収して除去した。その後直ちにPb溶湯からサンプルを採取し蛍光X線分析を行った結果、Sb含有量は1.3質量%、Sn含有量は2.0質量%であり、Pb溶湯中のSbおよびSn含有量の一層の低減が実現できた。

40

【実施例3】

【0026】

自溶炉煙灰および亜鉛製錬プロセスから発生したPb含有残渣を硫酸浸出し、得られた硫酸鉛を乾燥した後、電気炉において熔融還元して粗鉛Bを得た。粗鉛Bの溶湯を600℃×10時間攪拌しながら酸化させることによりSn酸化物含有ドロスを生成させ、これ

50

をかき取り回収して除去し、Sb含有量2.25質量％、Sn含有量0.03質量％、Cu含有量0.24質量％の脱Sn粗鉛B'を得た。

【0027】

最終的にPb溶湯中のSb含有量を1.5質量％まで低減し、且つCu含有量を0.2質量％以下とすることを目標として、脱Sn粗鉛B'の溶湯74トンに対し電気銅の板10枚を合計740kg添加した。添加方法は、電気銅の板（以下「銅板」という）を1枚ずつ約30分かけて順次投入する方法とした。銅板の添加量は溶湯100質量部に対し1質量部であり、このとき、前記(1)式によるA値は $\frac{0.24 + 1}{2.25} = 0.55$ となる。銅板投入時は銅板の溶解を促進するために溶湯を強撹拌し、その後銅板が完全に溶解するまで強撹拌を継続した。銅板投入開始時の溶湯温度は634℃、銅板すべてが完全に溶解した時点の溶湯温度は609℃であった。

10

【0028】

銅板が完全に溶解した時点で溶湯の冷却を開始した。冷却は鍋を自然放冷する方法で行い、冷却速度はほぼ1.0～1.2℃/分の間に維持された。冷却途中の溶湯温度が434℃の時点で溶湯をサンプリングし、蛍光X線分析したところ、Sb含有量1.72質量％、Sn含有量0.03質量％、Cu含有量0.22質量％であった。この分析結果と過去の操業データから溶湯温度が364℃に降下したときにSb含有量が目標の1.5質量％になると推定された。そこで、溶湯温度が364℃になった時点で冷却を停止し、湯面上に生成したドロスをかき取り回収して除去した。またその直後に溶湯をサンプリングし、蛍光X線分析したところ、Sb含有量1.51質量％、Sn含有量0.03質量％、Cu含有量0.08質量％であった。Sb含有量は目標の1.5質量％に精度良く合わせることができ、またCu含有量も初期値より大幅に低減できた。

20

なお、回収したドロスを分析したところ、Sb：18.3質量％、Sn：1.4質量％、Cu：24.9質量％を含むものであった。

フロントページの続き

(72)発明者 井野口 康祐
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和鉱業株式会社内

審査官 河口 展明

(56)参考文献 特開昭55-161037 (JP, A)
特開平04-224639 (JP, A)
特開昭62-033728 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C22B 1/00-61/00