

(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2017-137555

(P2017-137555A)

(43) 公開日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード(参考)
<b>C 2 2 B 30/02 (2006.01)</b>	C 2 2 B 30/02	4 K 0 0 1
<b>C 2 2 B 7/00 (2006.01)</b>	C 2 2 B 7/00	F
<b>C 2 2 B 5/10 (2006.01)</b>	C 2 2 B 5/10	
<b>C 2 2 B 9/10 (2006.01)</b>	C 2 2 B 9/10	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2016-21199(P2016-21199)  
 (22) 出願日 平成28年2月5日(2016.2.5)

(71) 出願人 502362758  
 J X 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 笹岡 英俊  
 茨城県日立市宮田町3453 J X 金属株式会社 日立事業所HMC製造部内  
 (72) 発明者 時田 裕次郎  
 茨城県日立市宮田町3453 J X 金属株式会社 日立事業所HMC製造部内  
 Fターム(参考) 4K001 AA21 BA14 BA16 DA05 DA06 HA01 KA13

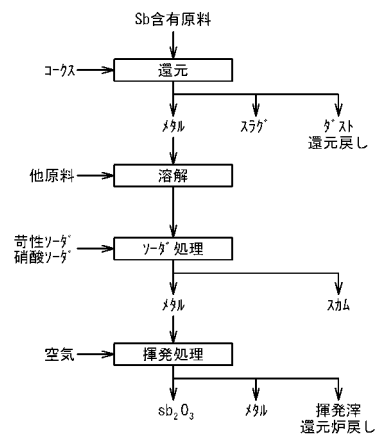
(54) 【発明の名称】 S b 含有残渣の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 S b 含有残渣からの S b を効率よく回収することができる S b 含有残渣の処理方法を提供する。

【解決手段】 塩化鉛出浸出残渣の処理方法は、S b 含有残渣を溶解炉にて溶解させる処理方法において、前記溶解炉内に、前記 S b 含有残渣を投入し、前記 S b 含有残渣に対して重量比で 0 % 以上 1 0 % 以下のコークスを投入する投入工程と、前記投入工程後、追加のコークスを添加しもしくは添加しないで、総量で前記 S b 含有残渣に対して重量比で 1 0 % 以上 3 0 % 以下とし、前記 S b 含有残渣を溶解還元させる溶解還元工程と、を含む。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

S b 含有残渣を溶解炉にて溶解させる処理方法において、  
前記溶解炉内に、前記 S b 含有残渣を投入し、前記 S b 含有残渣に対して重量比で 0 % 以上 10 % 以下のコークスを投入する投入工程と、

前記投入工程後、追加のコークスを添加しもしくは添加しないで、総量で前記 S b 含有残渣に対して重量比で 5 % 以上 30 % 以下とし、前記 S b 含有残渣を溶解還元させる溶解還元工程と、を含むことを特徴とする S b 含有残渣の処理方法。

## 【請求項 2】

前記溶解炉内の温度を  $1000 \pm 100$  とすることを特徴とする請求項 1 記載の S b 含有残渣の処理方法。 10

## 【請求項 3】

前記溶解炉から発生するダストを、前記 S b 含有残渣とともに前記溶解炉に投入することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の S b 含有残渣の処理方法。

## 【請求項 4】

前記 S b 含有残渣は、銅電解澱物から脱銅して塩化浸出し、塩化浸出後液を冷却することで析出した沈殿にアルカリ浸出を行った際の浸出残渣であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の S b 含有残渣の処理方法。

## 【請求項 5】

前記溶解還元工程によって得られた溶融メタルに対してソーダ処理することで、不純物を前記溶融メタルから分離するソーダ処理工程と、 20

前記ソーダ処理工程後の前記溶融メタルから S b を酸化揮発させる揮発工程と、を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の S b 含有残渣の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、S b 含有残渣の処理方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

銅電解澱物からの精金銀工程では、S b 含有残渣として塩化鉛出浸出残渣が発生する。例えば、塩化鉛出浸出残渣は、銅電解澱物を湿式処理して得られる塩化銀を除去した浸出残渣（特許文献 1 参照）である。 30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2011 - 68528 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

この塩化鉛出浸出残渣からの S b（アンチモン）の回収が望まれている。 40

## 【0005】

本発明は上記の課題に鑑み、S b 含有残渣からの S b の回収を効率よく行うことができる S b 含有残渣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 S b 含有残渣の処理方法は、S b 含有残渣を溶解炉にて溶解させる処理方法において、前記溶解炉内に、前記 S b 含有残渣を投入し、前記 S b 含有残渣に対して重量比で 0 % 以上 10 % 以下のコークスを投入する投入工程と、前記投入工程後、追加のコークスを添加しもしくは添加しないで、総量で前記 S b 含有残渣に対して重量比で 5 % 以上 30 % 以下とし、前記 S b 含有残渣を溶解還元させる溶解還元工程と、を含む。 50

## 【0007】

前記溶解炉内の温度を1000 ± 100 としてもよい。前記溶解炉から発生するガスを、前記S b含有残渣とともに前記溶解炉に投入してもよい。前記S b含有残渣は、銅電解澱物から脱銅して塩化浸出し、塩化浸出後液を冷却することで析出した沈殿にアルカリ浸出を行った際の浸出残渣としてもよい。前記溶解還元工程によって得られた溶融メタルに対してソーダ処理することで、不純物を前記溶融メタルから分離するソーダ処理工程と、前記ソーダ処理工程後の前記溶融メタルからS bを酸化揮発させる揮発工程と、を含んでいてもよい。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明に係るS b含有残渣の処理方法によれば、S b含有残渣からS bを効率よく回収することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0009】

【図1】塩化鉛出浸出残渣の処理方法を表す工程図である。

【図2】(a)はS bの分配率を示し、(b)はS eの分配率を示す。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

本発明の対象である「不純物を含むS b」とは、不純物を含むメタル状のS bのことである。S bは、銅電解澱物中の各種の有価物の一つである。銅電解澱物中の各種の有価物を分離回収していく中で、S bも濃縮される。本明細書では、「不純物を含むS b」として、濃縮されたが、まだ、多くの不純物を含む状態のS bであり、濃縮回収工程における中間状態を対象とする。以下、「不純物を含むS b」の一例として、銅電解澱物には各種有価物が濃縮する工程の中の発生するS bを多く含む塩化鉛出浸出残渣からの処理方法を例にして説明するが、これに限定されるものではない。

## 【0011】

銅電解澱物には各種有価物が濃縮されている。この銅電解澱物を硫酸浴にリパルプし、空気を吹き付け酸化浸出することで、銅電解澱物が脱銅される。銅電解澱物中のS b(アンチモン)は酸化物となり、脱銅した澱物中に留まる。脱銅した澱物に対しては、塩化浸出を行う。得られる塩化銀を分離した塩化浸出後液を冷却することによって、鉛とアンチモンを沈殿析出させることができる。析出した鉛とアンチモンの析出物にアルカリ浸出を行って不純物を除去することで、浸出残渣中にアンチモンを濃縮することができる。この浸出残渣が、塩化鉛出浸出残渣である。塩化鉛出浸出残渣は、S b含有残渣の一例である。

## 【0012】

図1は、塩化鉛出浸出残渣の処理方法を表す工程図である。図1で例示するように、出発原料は、塩化鉛出浸出残渣である。この塩化鉛出浸出残渣には、塩化鉛とともにS b(アンチモン)などの不純物が濃縮されている。塩化鉛出浸出残渣の成分は、例えば、S b、P b(鉛)、S e(セレン)、T e(テルル)、C u(銅)、F e(鉄)、S n(錫)、A g(銀)などである。例えば、塩化鉛出浸出残渣の各品位は、S b: 50 mass %以下、P b: 30 mass %以下、S e: 1 mass %以下、T e: 5 mass %以下、C u: 7 mass %以下である。

## 【0013】

## (乾燥工程)

塩化鉛出浸出残渣には水分が含まれていることから、乾燥によって水分量を低減する。例えば、塩化鉛出浸出残渣をコルゲート缶などに入れ、蒸気熱を用いた乾燥設備等で乾燥を行う。

## 【0014】

## (投入工程)

次に、乾燥後の塩化鉛出浸出残渣をソーダ灰(無水炭酸ソーダ)などとともに溶解炉に

10

20

30

40

50

投入し、塩化鉛出浸出残渣に対して重量比で0～10%のコークスを溶解炉に投入する。溶解炉の温度は、 $1000 \pm 100$  とすることが好ましい。この場合、溶解炉内が弱還元雰囲気となる。弱還元雰囲気では、塩化鉛出浸出残渣に含まれるアンチモン酸ソーダ ( $\text{NaSbO}_3$ ) が酸化ナトリウムと酸化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) とに分解すると推定される。アンチモン酸ソーダ ( $\text{NaSbO}_3$ ) の融点が1427 であるのに対して、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の融点：656 および  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  の融点：380 が低くなっている。また、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  および  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  の融点は、上記溶解炉の温度よりも低くなっている。したがって、塩化鉛出浸出残渣の溶解を促進することができる。

#### 【0015】

(溶解還元工程)

また、上記コークスの添加によって、塩化鉛出浸出残渣を還元することができる。還元によって、塩化鉛出浸出残渣中の塩化成分から塩素が除去され、溶融メタルと、溶融スラグとに分離する。溶融メタルには、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Ag}$  などが含まれる。溶融スラグには、ソーダ灰に含まれる  $\text{Na}$ 、 $\text{O}$  などとともに、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$  などが含まれる。なお、溶解炉から発生するダストには  $\text{Sb}$ 、 $\text{Pb}$  などが含まれるため、溶解炉に塩化鉛出浸出残渣とともに再度投入される。

#### 【0016】

なお、上記溶解炉の温度範囲においては、コークスは固体状態で存在する。塩化鉛出浸出残渣が溶解しなければ、上記の還元は、固固反応によって進むことになる。この場合、良好な反応性が得られないため、還元率が低下する。これに対して、塩化鉛出浸出残渣が溶解すれば、上記の還元は、固液反応によって進むことになる。この場合、良好な反応性が得られるため、還元率が向上する。

#### 【0017】

コークスの投入量が少な過ぎると、 $\text{Sb}$  の還元反応が不十分になるため、 $\text{Sb}$  がスラグへ残留するおそれがある。一方で、コークスの投入量が多すぎると、 $\text{Sb}$  の還元率が低下するおそれがある。したがって、コークスの投入量には最適な範囲が存在する。本発明者の鋭意研究によって、溶解炉に対する塩化鉛出浸出残渣の投入量に対するコークスの投入量は、重量比で、5%以上30%以下とすることが好ましいことがわかった。この範囲では、溶融メタルへの  $\text{Sb}$  の分配率が特に高くなる。

#### 【0018】

そこで、還元率を向上させるために、必要に応じて追加でコークスを溶解炉に投入することが好ましい。この場合において、溶解炉に投入する塩化鉛出浸出残渣に対するコークスの総量(重量比)が5%～30%になるように、コークスを投入する。溶解炉に投入する塩化鉛出浸出残渣に対するコークスの総量(重量比)は、10%以上15%以下とすることがより好ましい。また、投入工程で投入するコークスの投入量は、溶解還元工程で投入するコークスの投入量以下であることが好ましい。この工程で得られるメタル状の  $\text{Sb}$  は、本実施形態が対象とする「不純物を含む  $\text{Sb}$ 」となりうる。さらに、溶融メタルの状態では揮発工程に持ち込むことも可能である。

#### 【0019】

(ソーダ処理工程)

しかしながら、不純物および不純物の量によっては、溶融メタルを揮発工程に直接持ち込むことが好ましくない場合がある。たとえば、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{As}$  などを多く含む場合である。この場合には、溶融メタルを苛性ソーダ溶液でソーダ処理する必要がある。ソーダ処理によって、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{As}$  などを、スカムとして溶融メタルから分離することができる。溶融メタルには、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Bi}$  の1種以上が不純物として含まれるので、本実施形態が対象とする「不純物を含む  $\text{Sb}$ 」として、ソーダ処理工程後のメタルは、揮発工程に持ち込まれる。溶融メタルの状態では揮発工程に持ち込むことも可能である。

#### 【0020】

(揮発工程)

溶融還元によって得られたメタルおよびソーダ処理によって得られたメタルを「不純物

10

20

30

40

50

を含むSb」として、揮発炉に投入し、熱によって溶解する。さらに、溶湯を酸化することによって、Sbを酸化させて揮発性の $Sb_2O_3$ を生成する。例えば、溶湯に対して酸素を吹き付ける、吹き込む、酸化剤を添加する、などによってSbを酸化させることができる。 $Sb_2O_3$ は揮発性が高いため、溶湯から揮発する。それにより、Sbを回収することができる。例えば、溶湯温度を660～700とし、溶湯への吹きつけ空気量を溶湯表面 $1m^2$ あたり $51\sim 56Nm^3/h$ とすることが好ましい。溶湯温度を680～700とすることがより好ましい。また、溶湯中のSb濃度を50mass%以下、好ましくは40mass%以下とすることで、不揮発性の $Sb_2O_4$ 、 $Sb_6O_{13}$ などの生成を抑制して、 $Sb_2O_3$ を生成することができる。なお、溶湯中のSb濃度を希釈するに際して、Sb品位の低い(40mass%以下)原料を用いることができる。例えば、PbやBiなどの低融点金属を主成分とする原料を用いることが好ましい。ただし、Pbは揮発性を有していることから、Biを用いることがより好ましい。なお、揮発によって得られた揮発率は、上記の溶解炉に戻して還元に供することが好ましい。

10

#### 【0021】

本実施形態によれば、Sb含有残渣を溶解炉にて溶解させる処理方法において、溶解炉内に、Sb含有残渣を投入し、Sb含有残渣に対して重量比で0%以上10%以下のコークスを投入する投入工程が行われる。それにより、溶解炉内が弱還元性雰囲気となり、Sb含有残渣の溶解が促進される。投入工程後、追加のコークスを添加しもしくは添加しないで、総量でSb含有残渣に対して重量比で5%以上30%以下とすることで、還元率を向上させることができる。また、ソーダ処理によって、Se、Teなどを溶液中に浸出させ、スカムとして溶融メタルから分離することができる。また、ソーダ処理後のメタル中のSbを酸化させることで、Sbを揮発分離することができる。

20

#### 【実施例】

#### 【0022】

溶解炉中で塩化鉛出浸出残渣を酸化させた後に、コークスを添加して還元を行った。還元においては、溶解炉を1000に維持し、還元時間を8時間とした。また、塩化鉛出浸出残渣に対するコークスの添加率を、重量比で、5%(サンプル1)、10%(サンプル2)、15%(サンプル3)、25%(サンプル4)とした。この場合の、Sb、Ag、Seの分配率を測定した。図2(a)は、Sbの分配率を示す。図2(b)は、Seの分配率を示す。表1は、各分配率の数値を示す

30

【表 1】

	Sb分配率		
コークス(%)	メタル(mass%)	スラグ(mass%)	ダスト(mass%)
5	67.6	23.1	9.3
10	86.1	4.2	9.7
15	85.3	6.6	8.1
25	64.2	18.9	16.9

10

	Se分配率		
コークス(%)	メタル(mass%)	スラグ(mass%)	ダスト(mass%)
5	2.7	84.4	12.9
10	0.0	84.1	15.9
15	0.0	88.7	11.3
25	9.2	72.0	18.8

20

## 【0023】

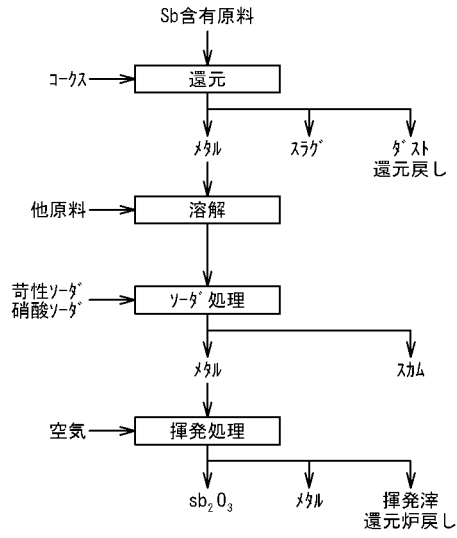
図2(a)および表1に示すように、サンプル2～4において、溶融メタルへのSbの分配率が高くなった。これは、コークスの添加量を重量比で10%以上30%以下とすることで、還元率が向上したからであると考えられる。また、サンプル2およびサンプル3では、サンプル1およびサンプル4よりも、溶融メタルへのSbの分配率が高くなった。

## 【0024】

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。

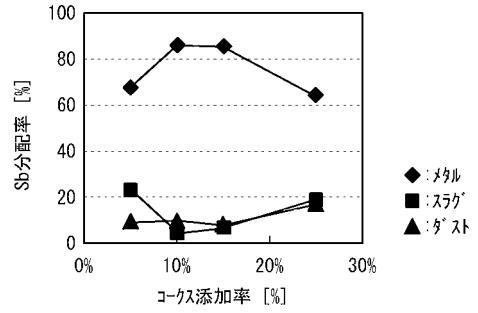
30

【 図 1 】



【 図 2 】

(a)



(b)

