

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7534305号
(P7534305)

(45)発行日 令和6年8月14日(2024.8.14)

(24)登録日 令和6年8月5日(2024.8.5)

(51)国際特許分類		F I	
C 2 2 C	13/00 (2006.01)	C 2 2 C	13/00
C 2 2 B	9/02 (2006.01)	C 2 2 B	9/02
C 2 2 B	25/08 (2006.01)	C 2 2 B	25/08
C 2 2 C	11/06 (2006.01)	C 2 2 C	11/06
C 2 2 B	13/06 (2006.01)	C 2 2 B	13/06
請求項の数 11 (全48頁)			
(21)出願番号	特願2021-541126(P2021-541126)	(73)特許権者	517344099
(86)(22)出願日	令和2年1月30日(2020.1.30)		アウルビス ペーアセ
(65)公表番号	特表2022-519457(P2022-519457 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/EP2020/052226		弁理士法人浅村特許事務所
(87)国際公開番号	WO2020/157168	(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	レメンス、ベレ
(31)優先権主張番号	19154614.2		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】 鉛製品及びスズ製品の改良された同時生産

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

乾燥重量基準で、意図しない不純物を除いて、

- ・少なくとも0.08wt%で6.90wt%以下の鉛（Pb）、
- ・少なくとも0.50wt%で3.80wt%以下のアンチモン（Sb）、
- ・少なくとも92.00wt%で98.90wt%以下のスズ（Sn）、
- ・合計で少なくとも96.00wt%のスズ、鉛及びアンチモン、
- ・少なくとも1wtppmで500wtppm以下の銅（Cu）、
- ・少なくとも10wtppmで0.0500wt%以下の銀（Ag）、
- ・0.40wt%以下のヒ素（As）、
- ・0.1wt%以下の総量のクロム（Cr）、マンガン（Mn）、バナジウム（V）、チタン（Ti）及びタングステン（W）、
- ・0.1wt%以下のアルミニウム（Al）、
- ・0.1wt%以下のニッケル（Ni）、
- ・0.1wt%以下の鉄（Fe）、並びに
- ・0.1wt%以下の亜鉛（Zn）

からなる金属組成物（10）。

【請求項2】

軟鉛製品（27）、硬鉛製品（28）及びスズ製品（20）の製造プロセスであって、
a）主として大量の鉛及びスズを少量のアンチモンと共に含むはんだ混合物（6）を準備

するステップ、

b) ステップ a) からのはんだ混合物 (6) を含む供給材料から蒸発により主として鉛を分離することにより、オーバーヘッド生成物としての第 1 の濃縮鉛流 (7) 及びスズが富化された第 1 の底部生成物 (8) を生成する第 1 の蒸留ステップ (200) であって、前記第 1 の濃縮鉛流 (7) が前記軟鉛製品 (27) を得るための基礎原料を形成する、前記第 1 の蒸留ステップ (200)、

c) 銀がはんだ混合物 (6) 内に存在する場合に、任意選択で、ステップ b) (200) からの前記第 1 の底部生成物 (8) を含む供給材料に対して実行される分別結晶化ステップ (300) であって、銀をスズから分離し、前記分別結晶化ステップの液体エンドから銀が富化されたドレイン生成物 (9) 及び前記分別結晶化ステップの結晶エンドから第 1 のスズ富化生成物 (10) を生成するための、前記分別結晶化ステップ (300)、

d) ステップ c) (300) からの前記第 1 のスズ富化生成物 (10) 及びステップ b) (200) からの前記第 1 の底部生成物 (8) から選択される請求項 1 に記載の前記金属組成物から蒸発により主として鉛及びアンチモンを分離することにより、オーバーヘッド生成物としての第 2 の濃縮鉛流 (12) 及び第 2 の底部生成物 (13) を生成する第 2 の蒸留ステップ (400) であって、前記第 2 の底部生成物 (13) が前記スズ製品 (20) を得るための基礎原料を形成する、前記第 2 の蒸留ステップ (400)、

e) ステップ d) (400) からの前記第 2 の濃縮鉛流 (12) から蒸発により主として鉛及びアンチモンを分離することにより、オーバーヘッド生成物としての第 3 の濃縮鉛流 (21) 及び第 3 の底部生成物 (22) を生成する第 3 の蒸留ステップ (600) であって、前記第 3 の濃縮鉛流 (21) が前記硬鉛製品 (28) を得るための基礎原料を形成する、前記第 3 の蒸留ステップ (600)

を含む、前記プロセス。

【請求項 3】

前記はんだ混合物 (6) が次の条件：

- ・少なくとも 45 w t % の鉛 (P b) を含む、
- ・少なくとも 10 w t % のスズ (S n) を含む、
- ・少なくとも 90 w t % のスズ及び鉛を共に含む、
- ・少なくとも 0.42 w t % のアンチモン (S b) を含む、
- ・少なくとも 0.0010 w t % の銀 (A g) を含む

の少なくとも 1 つを満たす、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

金属ヒ素及びスズから選択される少なくとも 1 種の汚染物質を前記第 3 の濃縮鉛流 (21) から除去することにより、前記硬鉛製品 (28) として精製硬鉛流を生成するステップ (800) を更に含む、請求項 2 又は請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記第 3 の濃縮鉛流 (21) が少なくとも 0.50 w t % で 15.0 w t % 以下のアンチモンを含む、請求項 2 から 4 までのいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 6】

分別結晶化ステップ c) (300) を含む、請求項 2 から 5 までのいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記分別結晶化ステップ c) (300) への前記供給材料の銀濃度が少なくとも 10 w t p p m で、任意選択で 0.85 w t % 以下の銀である、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記第 2 の底部生成物 (13) が更に精製されて高純度のスズ主製品 (20) を得る、請求項 2 から 7 までのいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

更に、金属ヒ素、スズ及びアンチモンから選択される少なくとも 1 種の汚染物質を前記第 1 の蒸留ステップ b) (200) で得られた前記第 1 の濃縮鉛流から除去するステップ

10

20

30

40

50

(700)を含み、これにより精製軟鉛流を前記軟鉛製品(27)として生成する、請求項2から8までのいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項10】

前記第1の蒸留ステップb)(200)のための前記供給材料が少なくとも0.16wt%で、任意選択で10wt%以下の総量のクロム(Cr)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、タングステン(W)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)及び／又は亜鉛(Zn)を含む粗はんだ組成物(1)であり、前記供給材料が少なくとも500℃の温度で入手可能であり、前記プロセスが更に、ステップb)(200)の前に前記粗はんだ組成物(1)を前処理して、前記第1の蒸留ステップb)(200)のための前記供給材料に含まれる前記はんだ混合物(6)を形成する前処理ステップ(100)を含み、前記前処理ステップ(100)が、

f) 前記粗はんだ組成物を最高で825℃の温度に冷却して、重力により第1の液体熔融金属相に浮くようになる第1の上澄み浮きかす(4)を含有する浴を生成させるステップ、
g) アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属、又はアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む化学化合物から選択される化学薬品(2)を前記第1の液体熔融金属相に加えて、重力により第2の液体熔融金属相の上に浮くようになる第2の上澄み浮きかす(5)を含有する浴を形成するステップ、
h) 前記第2の上澄み浮きかす(5)を前記第2の液体熔融金属相から除去するステップを含む、請求項2から9までのいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項11】

前記第1の蒸留ステップb)(200)に供給される前記はんだ混合物(6)が、重量基準で、

- ・合計で少なくとも90wt%のスズ及び鉛、
- ・スズより多くの鉛、
- ・0.1wt%以下の総量のクロム(Cr)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、チタン(Ti)及びタングステン(W)、
- ・0.1wt%以下のアルミニウム(Al)
- ・0.1wt%以下のニッケル(Ni)
- ・0.1wt%以下の鉄(Fe)、並びに
- ・0.1wt%以下の亜鉛(Zn)

を含む、請求項2から10までのいずれか一項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一次源及び／又は二次原材料からの、非鉄金属、特に鉛(Pb)及びスズ(Sn)の、或いは銅(Cu)の生産と組み合わせた乾式冶金による生産に関するものである。より詳細には、本発明は、主として鉛及びスズを含有する混合物からの高純度の鉛製品及び高純度のスズ製品の生産及び回収に関する。

【背景技術】

【0002】

金属の鉛は古代からそうであったように現代の産業において主要な非鉄商品である。今日の鉛の市場は主として鉛蓄電池、主に鉛酸電池でのその用途に依存している。建築用の鉛板、放射線障壁として、死荷重(dead weight)として、水中ケーブルの保護として、銃弾として、そして真鍮の合金金属としての鉛を含めて、他の使用分野での鉛の消費量は自動車産業でのその消費量により少なくなっている。

【0003】

鉛の獲得は主要な原材料、最も重要なことには方鉛鉱(硫化鉛-PbS)から数世紀、紀元前5000年の古代エジプトまで遡る。鉛に富む鉱物は他の金属、特に銀、亜鉛、銅、そして時には金と一緒に存在することが多い。現代社会において、鉛はまたあらゆる一般に使用される金属のうち最もよくリサイクルされるようになった。また二次的な原材料

においても、鉛は他の金属と組み合わせて存在することが多い。例えば、はんだ材料中に存在する鉛はかなりの量の他の金属、主としてスズを伴い、硬鉛は18%wtまでの他の金属、最も一般的にはアンチモンを容易に含有し得る。したがって主要及び二次的な原材料から高純度の鉛製品を回収するには、高純度の鉛主製品を得るために、他の金属からの鉛の分離及び鉛の精錬又は鉛と他の非鉄金属との混合物の精錬が必要とされる。

【0004】

またスズも価値の高い非鉄金属である。スズの多くの最終用途は汚染物質に敏感であり、高純度のスズ品質を必要とする。これは例えば窒化スズ、テルル化アンチモン、ヒ化スズ及び超電導体合金のような半導体化合物の製造において高級の無鉛はんだの製造を必要とする。

【0005】

特に銀はスズ金属の汚染物質として望まれない。スズ金属中の銀の有意な存在はスズ金属の機械的特性を低下させる。銅のスズメッキに使用されるスズ中の銀の存在は更に電解腐食の発生リスクを生じ、それによりブリキ缶の壁は内部から外部表面まで腐食するであろう。これは食品産業に使用されるブリキ缶にとって主要な問題となる。

【0006】

高純度のスズ製品の生産における目標の1つは主として有意な量の鉛、及びある程度はそれより少量のアンチモンの主要なスズ製品からの除去である。

【0007】

Guo-Bin Jia et al, "Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation", in Transactions of Nonferrous Metals Society of China, English edition, Vol. 23, No. 6, 1 June 2013, pages 1822-1831は、電気分解及び結晶化を含むこの分離に対する伝統的な方法に代わる代替手段として、無鉛はんだを得るための真空蒸留によるスズからの鉛の深い除去に関する。文書は最初に、77.99wt%の鉛含量を有する粗な鉛に対する、及び12.21wt%の鉛を含有する粗なスズに対するバッチ式の小規模な真空蒸留実験について記載している。原料はそれぞれ0.0386wt%及び0.3384wt%のアンチモンを含有し、更に少量のCu、Bi、As、Fe及びAgを含有していた。900℃～1100℃の範囲の4つの異なる温度での20、40、60及び80分の真空蒸留後に得られた揮発性成分及び残渣成分内の鉛及びスズ含量の発生が報告されている。また、同様にKunming Universityにおけるおそらく同じ原料から出発する連続工業化実験も記載されている。粗な鉛は約0.05%のスズを含有する99.5%より高い純度のオーバーヘッド鉛製品で分離された。8%の鉛及びおよそ91%のスズを含有する残渣が粗なスズ材料と混合しもう一回の蒸留で精製するのに適していると述べられている。粗なスズ内の鉛は一回の蒸留で直接12.21%から0.01%に除去することはできず、したがって二回蒸留した。これら2つの最初の蒸留において粗なスズ内の鉛は10～12%のスズ及びおよそ88%の鉛を含有する揮発性の成分を蒸留して除去することにより0.2%に低減することができた。しかし揮発性成分の量は非常に少なく、副産物は更なる精錬のために粗な鉛と混合するのに適していると考えられた。第1の蒸留からの残渣を2つのうちの第2の蒸留に供し、その間にスズ中の鉛は0.01%未満に除去された。この第2の蒸留からの揮発性成分の組成は70%のPb及び30%のSnと述べられている。ここでもこの副産物は更なる精錬のために粗な鉛材料と混合するのに適していると考えられた。実験結果に基づいて文書は、80%／20%のPb／Snの粗な鉛材料を第1ステップのオーバーヘッドとしてのPbが99%超の粗な鉛製品、及び第3ステップの残渣としての0.01%未満のPbを含有する99.5%超の精錬されたスズに分離するために、それぞれが先のステップから得られた残渣を処理する更なる蒸留ステップである3ステップの真空蒸留シーケンスを提案している。第2及び第3の蒸留ステップからのオーバーヘッド副産物はリサイクルし、第1の蒸留ステップに供給される粗な鉛原料と混合するべきである。文書はアンチモンを含む他の

10

20

30

40

50

供給成分のいずれの結末については記載していないし、関心もない。

【0008】

CN102492861は少なくとも83.80%wtで96%wtまでのSnを含む幾つかの異なる起源由来の粗なスズから精錬されたスズを生産するプロセスを開示しており、プロセスは連続した2つの真空蒸留ステップのシーケンスを含み、ここで、第1の蒸留のオーバーヘッド生成物は第2の真空蒸留ステップに供されて、第2の真空蒸留ステップからの二次的な未精製スズ底部生成物内に同伴されたスズのほとんどを回収し、この二次的な未精製スズを第1の真空蒸留ステップにリサイクルする。プロセスはまた、第2の真空蒸留ステップからのオーバーヘッド生成物として鉛-アンチモン合金も、また真空処理により91~99%wtのAsを含有する未精製のヒ素副産物も生産する。粗なスズ供給材料は第1の真空蒸留に先立って鉄含量が低下する遠心分離ステップ及び銅を除去するためのイオウ添加ステップにかける。第1の真空蒸留ステップから底部生成物として得られた精錬されたスズは、精錬されたスズを、痕跡量のヒ素及びアンチモンを更に低減するためにアルミニウムで処理し、残留するアルミニウムをその後のステップで除去することにより、業界の標準規格GB/T 728-2010によって必要とされる少なくとも99.95%wtの純度に更に精錬する。

10

【0009】

CN101570826は連続した3つの真空蒸留ステップによりスズから鉛を分離するプロセスを開示しており、それぞれの下流のステップは上流のステップからの底部生成物に対して行なわれる。文書はPb及びSnの分離のみに焦点を当てており、0.005%wt以下の鉛を含有する精錬されたスズを標的としている。文書は少量の「他のもの」の種類について全く詳細を与えてなく、またそれらがどうなるかも記載していない。それぞれのステップにおいてある量のいわゆる「スカム」が分離されているが、これについても詳細は全く開示していない。

20

【0010】

CN101570827もまた、今度はある量のアンチモン(Sb)の存在下でPbをSnから分離することに関する。開示されている2段階の真空蒸留プロセスにおいても第1の段階の底部を第2の段階で再び蒸留して最終の底部生成物として99+%Snを含有する粗なスズを得、一方第2の段階でオーバーヘッドとして得られるいわゆるスズ-鉛-アンチモン合金を第1の段階に戻す。またこの文書は高純度のスズ製品を得ること、及びそれぞれの段階における及び2段階プロセス全体での高い金属回収率を得ることのみに関するようである。

30

【0011】

また、CN104651625も、2及び3段階の真空蒸留プロセスを記載しており、それによると最後の段階において先行する段階からの1又は複数のオーバーヘッドが再蒸留される。それぞれのプロセスにおける最後の段階のオーバーヘッド凝縮器は異なる温度で作動し2つの異なるオーバーヘッド生成物を生じる2つの部分に分割され、第1の最も熱い凝縮物はまだSnを含有しており、最後の蒸留段階にリサイクルされ、一方第2の最も冷たい凝縮物はSn含量がかなり低く、Pb-Sb合金として除去される。

【0012】

上記文書は二次的な原材料からの非鉄金属の回収、特に銅との同時生産における他の非鉄金属の回収の一部としての、そのような回収に関連する問題と比較してかなり簡略化される分離の問題に対処している。この特定の産業において原材料の種類は膨大であり、個々の原材料源の入手可能性は急速且つ広く変化し得る。上に開示されたプロセスは、その品質が十分に高く、また経時的にかなり一定でもある主製品を生産するためにこの産業で必要とされる柔軟性を提供しない。したがって上記プロセスに関する原材料許可可能性に対して改良された柔軟性を有するプロセスに対するニーズが残されたままである。

40

【0013】

WO2018/060202A1は下流の流れの真空蒸留を乱す可能性がある汚染物質を除去するためのはんだタイプの原材料の前処理を含むのはんだタイプの原材料の鉛流オー

50

バーヘッド及び底部生成物としてのスズ流への真空蒸留を開示している。オーバーヘッド生成物は慣用の手段を用いて更に精錬されて主要な高純度の「軟鉛」製品を形成すると述べられているが、更なる詳細は与えられていない。底部生成物は存在する金属の幾つか、特にスズ、アンチモン及び残留する鉛、しかしことによると銀（Ag）のような他の金属分の商業的に重要な量に更にアップグレードするのに適していると述べられている。WO 2018/060202 A1はどのように行なわれるかについて詳細を提供していない。この文書は鉛がはんだタイプの原材料から蒸発する真空蒸留ステップの実施可能性に関する。非鉄金属回収産業における広く変化する原材料の入手可能性の問題に対処していない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【文献】中国特許第102492861号明細書

【文献】中国特許第101570826号明細書

【文献】中国特許第101570827号明細書

【文献】中国特許第104651625号明細書

【文献】国際公開第2018/060202号

【文献】米国特許第1674642号明細書

【文献】中国特許第101696475号明細書

【文献】中国特許第104141152号明細書

【文献】中国特許第102352443号明細書

【文献】中国特許第104651626号明細書

【文献】中国特許第104593614号明細書

【非特許文献】

【0015】

【文献】Guo-Bin Jia et al, “Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation”, in Transactions of Nonferrous Metals Society of China, English edition, Vol. 23, No. 6, 1 June 2013, pages 1822-1831

【文献】Yang et al, “Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation”, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25 (2015), 1315-1324, Elsevier Science Press

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は一般に、上記問題を取り除くか若しくは少なくとも軽減すること及び／又は改良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】

【0017】

本発明に従って、添付の特許請求の範囲のいずれかに定義されるプロセスが提供される。

【0018】

1つの実施例において、本発明は、乾燥重量基準で、

- ・少なくとも0.08%wtであって6.90%wt以下の鉛（Pb）、
- ・少なくとも0.50%wtであって3.80%wt以下のアンチモン（Sb）、
- ・少なくとも92.00%wtであって98.90%wt以下のスズ（Sn）、
- ・合計で少なくとも96.00%wtのスズ、鉛及びアンチモン、
- ・少なくとも1ppm wtであって500ppm wt以下の銅（Cu）、
- ・0.0500%wt以下の銀（Ag）、

- ・ 0.40%wt以下のヒ素 (As)、
- ・ 0.1%以下のクロム (Cr)、マンガン (Mn)、バナジウム (V)、チタン (Ti) 及びタングステン (W) の総量、
- ・ 0.1%以下のアルミニウム (Al)、
- ・ 0.1%以下のニッケル (Ni)、
- ・ 0.1%以下の鉄 (Fe)、及び
- ・ 0.1%以下の亜鉛 (Zn)

を含む金属組成物を提供する。

【0019】

1つの実施例において、本発明は、軟鉛製品、硬鉛製品及びスズ製品の生産プロセスであって、

a) 主として主要量の鉛及びスズを少量のアンチモンと共に含む粗はんだ組成物を準備するステップ、

b) ステップa) からの粗はんだ組成物から蒸発により主として鉛を分離することにより、オーバーヘッド生成物としての第1の濃縮鉛流及びスズが富化された第1の底部生成物を生産する第1の蒸留ステップであって、第1の濃縮鉛流が軟鉛製品を得るための基礎原料を形成するステップ、

c) 銀が粗はんだ組成物中に存在する場合、任意選択でステップb) からの第1の底部生成物に対して行なわれることがある分別結晶化ステップであって、銀をスズから分離し、結晶化ステップの液体エンドから銀が富化されたドレイン生成物を、結晶化ステップの結晶エンドから第1のスズ富化生成物を生産するステップ、

d) ステップc) からの第1のスズ富化生成物及びステップb) からの第1の底部生成物から選択される本発明の金属組成物から主として鉛及びアンチモンを蒸発により分離することにより、オーバーヘッド生成物としての第2の濃縮鉛流及び第2の底部生成物を生産する第2の蒸留ステップであって、第2の底部生成物がスズ製品を得るための基礎原料を形成するステップ、

e) ステップd) からの第2の濃縮鉛流から蒸発により主として鉛及びアンチモンを分離することにより、オーバーヘッド生成物としての第3の濃縮鉛流及び第3の底部生成物を生産する第3の蒸留ステップであって、第3の濃縮鉛流が硬鉛製品を得るための基礎原料を形成するステップ

を含む、プロセスを提供する。

【0020】

本出願人は、本発明の金属組成物が、本発明のプロセスの中間流として、より特定的には第2の蒸留ステップd) の供給材料として分離されるのに極めて適しており、単一の蒸留ステップで、そこで鉛及びアンチモンのほとんどが蒸発により除去されて、化学的手段により容易に精製されて高純度のスズ主製品となり得る残渣としてスズ濃縮物を生じ、一方蒸留ステップからのオーバーヘッドは蒸留物を形成し、これはステップe) における更なる蒸留ステップによって硬鉛主製品、より特定的には2～15%wtの範囲のアンチモンを含有する鉛製品をそれから誘導するのに非常に適切であることを見出した。

【0021】

本出願人は、記載されている蒸留ステップd) において鉛はアンチモンのほとんどをオーバーヘッドに持ち越す担体として作用するので、規定されている本発明の金属組成物中の鉛の存在がこの適合性に大きく寄与することを見出した。したがって本発明の金属組成物中のより高い鉛の存在は供せられる蒸留ステップd) の底部のアンチモンのより低いレベルを生じる。

【0022】

本出願人は、銀が本発明の組成物中に存在するときアンチモンに対するのと同じ論理が適用されることを見出した。蒸留ステップd) は、ステップd) への供給材料中の銀の主要な部分がオーバーヘッドに持ち越され、したがって限定された量の銀のみが存在するのが好ましい底部残渣から除去されるように作動し得る。したがってより高い鉛の存在は

10

20

30

40

50

同じ理由から供せられる蒸留ステップ d) の底部のより低いレベルの銀につながる。

【0023】

しかしながら、本出願人は、本発明の金属組成物の鉛含量が規定された上限に従って限定されたまま保たれ得ることを見出した。本出願人は、余分な鉛又は鉛含有供給材料が本発明の金属組成物と混合されて蒸留ステップ d) のための供給材料を形成し得ることを見出した。これは、本発明の金属組成物が本発明の金属組成物の生産において上流の同じ容積測定処理能力に対して鉛より価値の高いスズをより多く運び得るという利点をもたらす。したがってこの利点はプロセスオペレーターにとってことによると高まった経済上の利点に直接関係する。この議論は、存在するいかなる鉛も余分な供給材料を蒸留ステップ d) に加えることにより供給する必要がないので、本発明の組成物中の規定されている鉛の下限との適合性の利点を除かない。

10

【0024】

本出願人はアンチモンが規定された範囲で本発明の金属組成物中に存在することを好む。これは、組成物がそれから高純度のスズ主製品と共に硬鉛製品を誘導するための原材料として適しているという利点をもたらす。本発明のプロセスの標的は軟鉛製品及びスズ製品と共に硬鉛製品を第3の主製品として生産することである。アンチモンの規定された最小の存在は硬鉛製品を得る能力を確実にする。

【0025】

本出願人は、本発明の金属組成物中のスズの存在に関して規定された範囲の限界が、通例、他の成分に関して規定されている限界、及びそれに加えて許される他の元素の任意選択の存在の帰結であると主張する。

20

【0026】

本発明の金属組成物中のスズ、鉛及びアンチモンの合計総含量は規定された範囲内であるべきである。規定されている下限は他の元素、特に本発明の一部として規定されていない元素の可能な存在を低減し、かかる元素は金属組成物の更なる処理の際にあまり望ましくなく、それから標的主製品を誘導する際に余分な負荷をもたらし得る。1つの実施例において、本発明の金属組成物は、本文書で組成について論じている元素に加えて、論じても規定されてもいない任意の他の元素を意図的でない不純物以下の濃度で、本発明の標的を形成する技術的な効果、特に組成物に対して行なわれる真空蒸留ステップの滑らかな操作、及び商用グレードの品質の主製品を誘導体として生産する能力に影響することなく含む。

30

【0027】

本出願人は、銀が本発明の金属組成物中に存在し得、但しそのレベルは限定されたままであることを見出した。上述の背景技術の欄で論じたように、高い銀レベルは商業上の高級のスズ主製品では望まれない。本出願人は、組成物が記載されている蒸留ステップ d) に供されるとき、銀は好ましくはオーバーヘッドに行くようにされ得るので、銀が規定されている上限まで組成物中に許容され得ることを見出した。本出願人は、底部残渣の銀のレベルが十分に低く、したがって誘導されるスズ主製品が上市可能な高純度のスズ主製品の仕様に合うように蒸留ステップ d) が行なわれ得るので、規定されているレベルが許容できることを見出した。

【0028】

40

本出願人はまた、規定されている限界以内のヒ素の存在が本発明の金属組成物に許されることも見出した。本出願人は、蒸留ステップ d) がまたヒ素のほとんどをオーバーヘッド生成物となるように作動し得、アンチモンと共に硬鉛最終製品の許容できる微量成分となり得ることを見出した。本出願人は、蒸留ステップ d) の底部残渣と共に留まり得る少量のヒ素が、本文書中以下に更に記載されるように、本発明のプロセスにより生産される3つの主製品の1つとして所望のスズ製品を得るために化学的手段によるその流れの更なる精錬により更に減らすことができるレベルを生じることを見出した。

【0029】

加えて、本発明の金属組成物は、下流の蒸留ステップ d) 及び e) の作動条件下で、お互い又はスズとの反応により固体の金属間化合物を形成し得、また機器に付着することが

50

でき、蒸留操作を損ない得る特定の元素が低い。

【0030】

本発明の金属組成物はかなりであるが限定された量のアンチモンを含む。規定された量のアンチモンは、アンチモンが通常アンチモンより揮発性である鉛と共に蒸発するように適当な蒸留条件をステップd)に準備することによって容易にスズから留去され得るので、この量のアンチモンは許され得る。アンチモンの許容は本発明の金属組成物を得ることができる上流のプロセスの原材料としての合格基準を拡大する。

【0031】

本出願人は、本発明のプロセスが、いろいろなプロセスステップを導く及び／又は制御するための作動及び／又は制御目標の変更を必要とすることなく組成が広く変化し得る原材料として粗はんだを容認することができるという利点をもたらすことを見出した。

10

【0032】

第1の蒸留ステップb)は例えば入ってくる鉛のほとんどのできるだけ選択的な蒸発を完全に標的とし続け得ることにより、下流の軟鉛精錬ステップにより主要な軟鉛製品を誘導するのに必要とされる品質を有するオーバーヘッド生成物を生産することにより、その原材料からのほとんどのスズ及びアンチモンを第1の底部生成物中にその底部残渣として保つ。蒸留ステップb)はこのように蒸発により主として鉛を除去することに焦点を当て得、一方鉛を蒸発させながらできるだけ少しのアンチモン、銀及びスズを同伴する。工程順序は、更なる蒸留ステップd)及びe)において、アンチモン及びスズを、またスズ主製品を汚染するであろうし及び／又は追加の副産物流内に銀を回収するための任意選択のステップc)を含ませることを正当化するであろうレベルで存在し得る銀をも取扱うことができる。

20

【0033】

第2の蒸留ステップd)は下流のスズ精錬ステップによりスズ主製品を誘導するのに適した残りのスズが富化された生成物をその残渣として完全に標的とし続け得ることにより、その原材料からのほとんどの鉛及びアンチモンを第2の濃縮鉛流にそのオーバーヘッド流として持っていく。ステップd)はこのようにスズの所望の純度を有する残渣を生産することに焦点を当て得る。下流の蒸留ステップe)のおかげで、プロセスはステップd)からオーバーヘッド生成物として得られるどんな蒸留物でも取扱うことができる。

【0034】

第3の蒸留ステップe)はその原材料からのアンチモンの、及び存在するときは鉛のそのオーバーヘッドとしての第3の濃縮鉛流中への選択的な蒸発を完全に標的とし続け得る。ステップe)はこのようにできるだけ多くのアンチモン、及び存在するときはヒ素を含有するオーバーヘッド流を生産することに焦点を当て得、この操作上の標的を得るのに必要な担体としての量の鉛を蒸発させ得る。蒸留ステップe)から得られる第3の底部生成物は本発明のプロセスの最も適当な位置でリサイクルするのに極めて適した流れである。

30

【0035】

存在する場合、分別結晶化ステップは、最終的なスズ主製品の銀含量が十分に低く顧客の期待に合うように、主スズ流からの銀の除去に完全に焦点を当て得る。本出願人は、第1の底部生成物中の銀のレベルが少なくとも120重量ppmであるとき、分別結晶化ステップが本発明のプロセスに含まれることを好む。これは、余分な銀が富化された副産物の経済的利益が結晶化ステップの余分な負荷及び操作コスト、例えばこのステップが要求する余分なオペレーターの注意に勝ると考えられるからであり、また、この余分なステップは下流の第2の蒸留ステップd)が上で説明したその操作上の標的をより容易に達成することを可能にするからである。本出願人は、任意選択の分別結晶化ステップc)におけるかなりの量の鉛の存在が、結晶化ステップc)の結晶副生物の一部として回収されるスズのほとんどから、本発明のプロセスの余分な副産物として、銀を液体ドレイン生成物中に分離するのを容易にすることを見出した。

40

【0036】

本発明のプロセスの主要な有利な技術的效果はプロセスのほとんどの個々のステップの

50

作動標的を変更する必要なく広範囲の供給材料流組成物を容易に取扱うことができるその能力である。容易に許容できる供給材料流組成物の広い範囲の結果として、比較的広範囲の許容できる組成も有する本発明による製品が得られる。

【0037】

本発明のプロセスのそのはんだ原材料に関する原材料の柔軟性は、本発明のプロセスの上流のプロセスステップが広範囲の原料を容認するという更なる利点をもたらす。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明のプロセスの好ましい実施例を含むより大きいプロセス全体を示す流れ図である。

【発明を実施するための形態】

【0039】

以下特定の実施例に関して特定の図面を参照して本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されることなく、特許請求の範囲によってのみ制限される。記載されるいかなる図も単に概要であり、限定するものではない。図面において、幾つかの要素の大きさは誇張されることがあり、説明のために一定の縮尺で描かれていないことがある。図面中の寸法及び相対寸法は本発明の実際の具体化に必ずしも対応していない。

【0040】

また、本明細書及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ており、必ずしも一連の又は実際の順序を記載したものではない。これらの用語は適当な状況下で互換性があり、本発明の実施例は本明細書に記載及び／又は例示されたものとは別の順序で作動することができる。

【0041】

また、本明細書及び特許請求の範囲において頂部、底部、上方、下方などの用語は説明の目的で便宜的に使用されており、必ずしも相対的な位置を記載したものではない。そのように使用される用語は適当な状況下で互換性があり、本明細書中に記載される本発明の実施例は本明細書に記載又は例示されているのとは別の配向で作動してもよい。

【0042】

特許請求の範囲で使用される用語「含む」は、それに関連して挙げられている要素に限定されると考えるべきではない。他の要素又はステップがあることが排除されない。これらの特徴、完全体 (integer)、ステップ又は成分の必要に応じて提供された存在と考えるべきであるが、1以上の他の特徴、完全体、ステップ若しくは成分、又はこれらのグループの存在又は追加を除外しない。したがって、「手段A及びBを含む物」の内容は主体A及びBのみで構成される物に限定されない。A及びBは単に本発明に関連する主題の対象たる要素であることを意味する。これに従って、用語「含む」又は「埋め込む」はより制限的な用語「本質的にからなる」及び「からなる」も包含する。したがって「含む」又は「包含する」を「からなる」で置き換えることによってこれらの用語は、本発明に関して本文書の内容の一部として提供される好ましいが狭まった実施例の基礎を表わす。

【0043】

他に規定されない限り、本明細書に挙げられている全ての範囲は与えられた終点まで、及びその終点を含み、組成物の構成成分又は成分の値は組成物中のそれぞれの成分の重量パーセント又は重量%で表わされる。

【0044】

本明細書で使用されるとき、「重量パーセント」、「%wt」、「wt-%」、「重量によるパーセント」、「重量%」、「ppm wt」、「重量ppm」、「重量ppm」又は「ppm」及びその変形は、別に規定されない限り、ある物質の重量を組成物の総重量で割り、適宜100又は1000000をかけたときのその物質の濃度を指す。ここで使用されるとき、「パーセント」、「%」は、「重量パーセント」、「%wt」、等と同義であることが意図されていると理解されたい。

【0045】

10

20

30

40

50

本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用されるとき、単数形態「a」、「an」、及び「the」は、内容が明らかに他のことを示さない限り、複数の指示対象を包含することに留意すべきである。したがって、例えば、「ある化合物」を含有する組成物に対する言及は2以上の化合物を有する組成物を包含する。また、用語「又は」は、内容が明らかに他のことを示さない限り、一般に「及び／又は」を含んで使用されていることにも留意されたい。

【0046】

加えて、本発明で使用されるそれぞれの化合物はその化学式、化学名、略語、等に関して互換可能に述べられている。

【0047】

本発明のプロセスにおける金属流のほとんどは鉛の主要な部分を、多くの場合有意な量のスズと共に含有する。かかる流れは比較的に低い融点を有しており、既に何世紀にもわたって「はんだ付け」と呼ばれることが多いプロセスにより1つの固体をもう1つ別の固体に付けるために使用されて来ている。したがってかかる流れはいわゆる「はんだ」流又は「はんだ」であるといわれることが多く、この用語も本文書ではかかる流れに対処するのに使用されている。

【0048】

本発明が回収する標的金属からSn及びPbは「はんだ金属」と考えられる。これらの金属は他の金属から、特に2つの他の標的金属の銅及びニッケルから、また鉄からも区別される。これは、主要量のこれらの金属を含有する混合物は通常主要量の銅及び／又はニッケルを含有する混合物よりずっと低い融点を有するからである。かかる組成物は既に数千年も前に2つの金属片の間に永久的な接合を作り出すのに使用されており、これには最初に「はんだ」を融解させ、所定の位置に置き、固化させる。したがってはんだはそれが接合させる金属片の金属より低い融解温度を有する必要があった。本発明との関連で、本文書を通じて互換可能に使用される2つの用語のはんだ製品又ははんだ金属組成物は、はんだ金属の組合せ、したがってPbプラスSnのレベルが組成物の主要な部分、即ち少なくとも50%wt、好ましくは少なくとも65%wtを表わす金属組成物を意味する。はんだ製品は更に少量レベルの他の標的金属の銅及び／又はニッケル、並びに非標的金属、例えばSb、As、Bi、Zn、Al及び／又はFe、及び／又はSiのような元素を含有し得る。

【0049】

本文書において、別に規定されない限り、金属及び酸化物の量は乾式冶金における典型的な慣行に従って表わされる。それぞれの金属の存在は通例、金属がその元素形態（酸化状態＝0）又は何らかの化学的結合形態、通例酸化形態（酸化状態＞0）で存在するかどうかに関わりなくその総存在で表わされる。比較的容易にその元素形態に還元され得る金属で、高温冶金プロセスにおいて溶融した金属として生じ得る金属では、スラグ又は浮きかすの組成が与えられていても、かかる金属の大部分が実際に酸化した及び／又は化学的に結合した形態で存在し得る場合、その存在を元素金属形態として表わすのがかなり一般的である。したがってステップ（a）への供給材料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の含量を規定する。より少ない貴金属は非鉄高温冶金条件下で還元するのがより困難であり、大部分は酸化形態で存在する。これらの金属は通例その最も一般的な酸化物形態として表わされる。したがってスラグ又は浮きかす組成物は通例それぞれSiO₂、CaO、Al₂O₃、Na₂Oとして表わされるSi、Ca、Al、Naの含量を与える。

【0050】

本発明の1つの実施例において、本発明の金属組成物は少なくとも0.09%wt又は更には少なくとも0.10%wtの鉛、好ましくは少なくとも0.15%wt、より好ましくは少なくとも0.20%wt、更により好ましくは少なくとも0.50%wt、好ましくは少なくとも0.75%wt、より好ましくは少なくとも1.00%wt、更により好ましくは少なくとも1.50%wt、好ましくは少なくとも2.00%wt、より好ま

10

20

30

40

50

しくは少なくとも2.50%wt、更により好ましくは少なくとも3.00%wt、好ましくは少なくとも3.50%wt、より好ましくは少なくとも4.00%wt、更により好ましくは少なくとも4.50%wtの鉛を含む。本出願人は、鉛は下流の真空蒸留ステップでアンチモンの蒸発を容易にするので、本発明の金属組成物には少量の鉛が容易に許され、更には望ましいことを見出した。その比較的に高い揮発性のために、鉛は蒸留ステップにおいて蒸気相を薄めることにより、より多くのアンチモンを残りの液体から引き付け、したがってアンチモンに対する一種の担体として作用する。アンチモンに対するのと同じ論理が組成物中に存在し得る銀に適用される。結果として、鉛はアンチモン及び／又は銀の主スズ流からの除去を促進し、したがってより高い純度のスズ主製品を最終的に得る際に貢献する。

10

【0051】

本発明の1つの実施例において、本発明の金属組成物は6.80%wt以下の鉛、好ましくは6.50%wt以下、より好ましくは6.00%wt以下、更により好ましくは5.50%wt以下の鉛、好ましくは5.00%wt以下、より好ましくは4.50%wt以下、更により好ましくは4.00%wt以下の鉛を含む。本出願人は、本発明の金属組成物中の鉛の量がより少ない場合、これが分別結晶化ステップにより生産されるとき、ドレイン副産物の体積がより低く保たれ得、ドレイン中の銀の濃度がより高く保たれ得ることを見出した。これは、銀がより薄い原材料から効率的に回収され得、同時に銀の効果的且つ効率的な回収を許容するほど銀が十分に高いドレインを生産するという利点をもたらす。ドレインのより低い体積及びより高い銀含量はまたドレインからの銀の回収のためのプロセスステップの効率性及び有効性の利益にも通じる。

20

【0052】

本発明の組成物の鉛の存在に対する上限を順守することの更なる利点は、同じ量の組成物において同じ機器でより大きい体積のスズを処理するためのより多くの余地が残されることである。スズの主製品への経済的価値のアップグレードは鉛のそれより高いので、組成物中の鉛の制限はスズ生産に対する高まった利益に関する能力を提供する。本出願人は、それでもなおその供給材料の一部として本発明の金属組成物を採る第2の蒸留において更により多くの鉛が所望であれば、スズ生産に生じ得る可能な下降のために、本発明の組成物中により多くの鉛を有することを要求するのではなく、鉛又は適切な鉛を含有する新鮮な供給材料を直接蒸留の供給材料に添加するのが好ましい可能性があることを見出した。

30

【0053】

本発明の1つの実施例において、本発明の金属組成物は少なくとも0.75%wt、好ましくは少なくとも1.25%wt、より好ましくは少なくとも1.50%wt、好ましくは少なくとも1.75%wt、より好ましくは少なくとも1.80%wt、更により好ましくは少なくとも1.90%wt、好ましくは少なくとも1.95%wt、より好ましくは少なくとも2.00%wt、更により好ましくは少なくとも2.10%wtのアンチモンを含む。任意選択で金属組成物は3.70%wt以下のアンチモン、好ましくは3.50%wt以下、より好ましくは3.20%wt以下、更により好ましくは3.00%wt以下、好ましくは2.75%wt以下、より好ましくは2.50%wt以下、更により好ましくは2.25%wt以下、好ましくは2.15%wt以下、より好ましくは2.10%wt以下、更により好ましくは2.00%wt以下のアンチモンを含んでいてもよい。本出願人は、アンチモンは下流の真空蒸留ステップで蒸発させられ得、最終的に高純度のスズ主製品が容易に得られ得、一方この蒸留ステップのオーバーヘッドから価値の高い硬鉛主製品が得られ得るので、金属組成物にはかかる量のアンチモンが容易に許されることを見出した。

40

【0054】

本発明の1つの実施例において、本発明の金属組成物は少なくとも92.50%wtのスズ、好ましくは少なくとも93.00%wt、より好ましくは少なくとも93.50%wt、更により好ましくは少なくとも94.00%wt、好ましくは少なくとも94.50%wt、より好ましくは少なくとも95.00%wt、更により好ましくは少なくとも

50

95.50%wt、好ましくは少なくとも96.00%wt、より好ましくは少なくとも96.50%wt、更により好ましくは少なくとも97.00%wtを含む。これは、本発明の金属組成物が蒸留により鉛及びアンチモンのような揮発性成分をより多く除去し、その蒸留ステップから得られた第2の底部生成物をスズ主製品に精錬することにより更に処理されれば、高純度のスズ主製品のより高い収率という利益をもたらす。任意選択で本発明の金属組成物は98.80%wt以下のスズ、好ましくは98.70%wt以下、より好ましくは98.50%wt以下、更により好ましくは98.25%wt以下、好ましくは98.00%wt以下、より好ましくは97.50%wt以下、更により好ましくは97.25%wt以下、好ましくは97.00%wt以下、より好ましくは96.50%wt以下、更により好ましくは96.25%wt以下、好ましくは96.00%wt以下、より好ましくは95.75%wt以下、更により好ましくは95.50%wt以下、好ましくは95.25%wt以下、より好ましくは95.00%wt以下、更により好ましくは94.50%wt以下、好ましくは94.00%wt以下、より好ましくは93.50%wt以下、更により好ましくは93.00%wt以下のスズを含んでいてもよい。本出願人は、より少ないスズ含量の材料がより容易により広い多様な起源から、したがってより魅力的な条件で入手可能であることを見出した。したがって本発明の金属組成物におけるより低いスズ要件は組成物を生産するプロセスに対してより広い原材料の柔軟性を提供するという利点をもたらす。

【0055】

1つの実施例において、本発明の金属組成物は、合計で少なくとも96.25%wtのスズ、鉛及びアンチモン、好ましくは少なくとも96.50%wt、より好ましくは少なくとも96.75%wt、更により好ましくは少なくとも97.00%wt、更に一層好ましくは少なくとも97.25%wt、好ましくは少なくとも97.50%wt、より好ましくは少なくとも97.75%wt、更により好ましくは少なくとも98.00%wt、更に一層好ましくは少なくとも98.25%wt、好ましくは少なくとも98.50%wt、より好ましくは少なくとも98.75%wt、更により好ましくは少なくとも98.90%wt、更に一層好ましくは合計で少なくとも99.00%wtのスズ、鉛及びアンチモンを含む。任意選択で、本発明の金属組成物は合計で99.95%wt以下のスズ、鉛及びアンチモン、合計で、好ましくは99.75%wt以下、より好ましくは99.50%wt以下、更により好ましくは99.25%wt以下、更に一層好ましくは99.00%wt以下、好ましくは98.75%wt以下、より好ましくは98.50%wt以下、更により好ましくは98.25%wt以下、更に一層好ましくは98.00%wt以下、好ましくは97.75%wt以下、より好ましくは97.50%wt以下、更により好ましくは97.25%wt以下、更に一層好ましくは97.00%wt以下のスズ、鉛及びアンチモンを含んでいてもよい。本出願人は、組成物中のスズ、鉛及びアンチモンの総量が規定された下限を上回ることを好む。これは、他の元素の存在がより低いことを暗示するからである。二、三の例外は排除されるが、これら他の元素のほとんどは故意でない汚染物質を超えるレベルでは望まれないし、突出し過ぎると、本発明の金属組成物の加工処理における余分な負荷、又は誘導される主製品の少なくとも1つの価値の損失をもたらし得る。

【0056】

本出願人は、スズ、鉛及びアンチモンの総量が必ずしも本発明の組成物の100%全体を表わさないことを許容する。これは、本文書中他所で述べられるように、幾らかの他の元素も通常は限定されたレベルで許容できるからである。

【0057】

本出願人は、本発明により得られる効果が、本発明の金属組成物の蒸留による分離、及びそれによる高温冶金手段でのより高い純度の主製品の誘導に関することを指摘する。したがってこれらの効果に影響を及ぼし得ることが知られている元素のみを論じるべきであり、適当であれば本発明を定義するときに考慮され得る。

【0058】

1つの実施例において、本発明の金属組成物は0.0450%wt以下の銀、好ましくは0.0400%wt以下、より好ましくは0.0350%wt以下、更により好ましくは0.0300%wt以下、更に一層好ましくは0.0250%wt以下、好ましくは0.0200%wt以下、より好ましくは0.0175%wt以下、更により好ましくは0.0150%wt以下、更に一層好ましくは0.0125%wt以下の銀を含む。銀は本文書の他所で論じられる理由から汚染物質として商業的な高級のスズ製品に望まれない。本出願人は、したがって本発明の金属組成物中の存在を規定された上限に制限する方がよいことを見出した。それは、そうすると誘導体として高級のスズ主製品を得るプロセスを容易にするからである。

【0059】

1つの実施例において、本発明の金属組成物は0.35%wt以下のヒ素、好ましくは0.30%wt以下、より好ましくは0.250%wt以下、更により好ましくは0.200%wt以下、更に一層好ましくは0.175%wt以下、好ましくは0.150%wt以下、より好ましくは0.125%wt以下、更により好ましくは0.100%wt以下、更に一層好ましくは0.075%wt以下のヒ素を含む。本発明の金属組成物中のヒ素の幾らかは下流で主製品に精錬されるスズに富む流れになるらしいので、本出願人は本発明の金属組成物中のヒ素の存在を規定されたように限定することを好む。しかしながら本出願人は、幾らかのヒ素は下流の処理のために本発明の金属組成物中に許容され得ることを見出した。これは、上流のプロセスがヒ素を含有する供給流を容認し得るという利点をもたらす。したがって本出願人は、本発明の金属組成物が少なくとも0.0001%wtのヒ素、好ましくは少なくとも0.0010%wt、より好ましくは少なくとも0.0050%wt、更により好ましくは少なくとも0.0100%wt、更に一層好ましくは少なくとも0.0150%wt、好ましくは少なくとも0.0200%wt、より好ましくは少なくとも0.0250%wt、更により好ましくは少なくとも0.0300%wt、更に一層好ましくは少なくとも0.0350%wt、好ましくは少なくとも0.040%wt、より好ましくは少なくとも0.045%wt、更により好ましくは少なくとも0.050%wt、更に一層好ましくは少なくとも0.055%wtのヒ素を含むことを好む。本出願人は、本発明の金属組成物のための本文書に記載された下流のプロセスが規定された量のヒ素に容易に対処する能力を有することを見出した。この能力は、本発明の金属組成物を生産するプロセスがヒ素を含有する原材料を容認できるという利点をもたらす。

【0060】

本発明者は、特にクロム(Cr)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、タングステン(W)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、亜鉛(Zn)及びアルミニウム(Al)が、真空蒸留ステップへの供給材料内の存在により真空蒸留中攪乱する金属間化合物を引き起こし得る金属であることを見出した。これらの潜在的に攪乱する金属のうち、通例制御するのにより重要なのはCu、Ni、Fe、Zn及び／又はAlである。この理由は、Cu、Ni、Fe、Zn及び／又はAlを含有する原材料からスズ及び／又は鉛を回収することがより有利であるということである。鉄及び／又はアルミニウムはまた、プロセス理由からスズ及び／又は鉛回収ステップの上流でプロセス全体に導入され得る。したがって、スズ及び／又は鉛を回収したい中間生成物中のCu、Ni、Fe、Zn及び／又はAlの存在はより可能性があり、上流のプロセスステップにおける選択及び通例高温冶金的特性の上流のプロセスステップのための原材料の選択の結果である。

【0061】

本発明者は、供給材料が鉛の少なくとも一部の蒸発によりより濃縮された流れに分離される蒸留ステップへの供給材料中のこれらの金属の濃度を特定のレベル内で制御することによって、特定の問題をかなり軽減することができ、更には回避さえできることを見出した。

【0062】

本発明者は更に、これらのことによると有害な金属、特に銅が、供給材料を真空蒸留に

適したものとするのに蒸留供給材料から完全に禁じられる必要がないことを見出した。本発明者は、例えば、少量の銅が蒸留ステップへの供給材料中に存在するままであるとき、特定の問題を実際上且つ経済的に許容できるレベルに低減することができることを見出した。この知見は、一次及び／又は二次原材料からの、特に二次原材料からの、更により重要なことには使用済み材料を含有する原材料からの銅の回収の副産物として供給流を処理できるという利点をもたらす。

【0063】

1つの実施例において本発明の金属組成物は少なくとも2 ppm wtの銅、より好ましくは少なくとも3 ppm wt、更により好ましくは少なくとも4 ppm wt、更に一層好ましくは少なくとも5 ppm wtの銅、好ましくは少なくとも6 ppm wt、より好ましくは少なくとも7 ppm wt、更により好ましくは少なくとも8 ppm wt、更に一層好ましくは少なくとも9 ppm wtの銅、好ましくは少なくとも10 ppm wt、より好ましくは少なくとも12 ppm wt、更により好ましくは少なくとも14 ppm wt、更に一層好ましくは少なくとも15 ppm wtの銅、好ましくは少なくとも16 ppm wt、より好ましくは少なくとも18 ppm wt、更により好ましくは少なくとも20 ppm wtの銅を含む。本出願人は、ここで規定された量の銅が、本発明の金属組成物の真空蒸留ステップのための供給流としての有用性を損なうことなく、したがって得られる効果を有意に低下させたり又は損なったりすることなく、即ち本発明の金属組成物に対して行なわれる真空蒸留ステップが連続モードで延長された期間にわたって蒸留操作を損なう銅を含む金属間化合物の問題に直面することなく作動できなくなるというリスクを増大することなく、本発明の金属組成物中に残され得ることを見出した。本出願人は、蒸留ステップに対する供給材料として使用されたとき、規定された少量の銅が本発明の金属組成物中に存在するままである場合、特定された問題を実際上且つ経済的に許容できるレベルに低減できることを見出した。

【0064】

上に規定された本発明の金属組成物中の許容された銅のより高いレベルはまた、本発明のプロセスの供給流が誘導される上流のプロセスが操作の増大した自由度を享受するという利点ももたらす。これらのプロセスは或いは銅金属の高温冶金的回収にさえ関し得る。本発明の金属組成物に従って副産物を生産するプロセスはずっと広範囲の可能な原料、一次並びに二次、例えば使用済み金属含有材料からスズ及び／又は鉛のような主要金属を回収し得る。

【0065】

1つの実施例において本発明の金属組成物は450 ppm wt以下の銅、好ましくは400 ppm wt以下、より好ましくは350 ppm wt以下、更により好ましくは300 ppm wt以下、更に一層好ましくは250 ppm wt以下、好ましくは200 ppm wt以下、より好ましくは150 ppm wt以下、更により好ましくは125 ppm wt以下、更に一層好ましくは100 ppm wt以下、好ましくは80 ppm wt以下、より好ましくは60 ppm wt以下、更により好ましくは40 ppm wt以下、更に一層好ましくは20 ppm wt以下、好ましくは15 ppm wt以下、より好ましくは10 ppm wt以下、更により好ましくは7 ppm wt以下の銅を含む。本出願人は、本発明の金属組成物を蒸発により組成物中の鉛及びアンチモンの少なくとも一部を除去するための真空蒸留にかけるとき、本発明の金属組成物中の銅の濃度が低ければそれだけ金属間化合物の形成のリスクが低いことを見出した。本出願人は、更に、本発明の金属組成物中の銅の存在が低ければそれだけ下流の真空蒸留の生成物流中の銅の濃度が低いことを見出した。これは、特に化学的消費量の観点及び好ましくは本発明のプロセスの上流にリサイクルされる副産物の量の観点から、したがって例えば高温冶金のプロセスステップにおいて耐火性の材料を攻撃することによってこのリサイクル操作においてこれらの化学品の潜在的な損傷効果を低減する観点からも、主製品になる途上でのこれらの流れからの銅の更なる除去における負荷を減らす。

【0066】

1つの実施例において、本発明の金属組成物は0.10%wt以下の合計総量のクロム(Cr)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、チタン(Ti)及びタングステン(W)、合計で、好ましくは0.010%wt以下、より好ましくは0.005%wt以下、更により好ましくは0.0010%wt以下、好ましくは0.0005%wt以下、より好ましくは0.0001%wt以下のクロム(Cr)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、チタン(Ti)及びタングステン(W)を含む。本出願人は、これらの化合物の存在をより低いレベルより低く制御することにより、潜在的に攪乱する金属間化合物の形成のリスクが低減することを見出した。

【0067】

1つの実施例において、本発明の金属組成物は少なくとも0.0001%wtの合計総量のクロム(Cr)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、チタン(Ti)及びタングステン(W)、好ましくは少なくとも0.0005%wt、より好ましくは少なくとも0.0010%wt、更により好ましくは少なくとも0.0020%wt、好ましくは少なくとも0.0030%wt、より好ましくは少なくとも0.0050%wt、更により好ましくは少なくとも0.010%wtの合計総量のクロム(Cr)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、チタン(Ti)及びタングステン(W)を含む。本出願人は、満足な蒸留操作を得るのに、これらの化合物を非常に低いレベルに、例えば約1ppm wtのそれらの検出限界未満に除去することが本質的ではないことを見出した。本出願人は、他方、これらの化合物の非常に低いレベル以下への除去がかなりの余分な努力、プロセスステップ、化学品及び注意を必要とすること、及び蒸留操作における余分な獲得がこれらの余分の程度を正当化しないことも見出した。本出願人は、したがってこれらの化合物の存在を上規定された2つの測定可能な限界以内に制御することが有益であることを見出した。

【0068】

1つの実施例において本発明の金属組成物は0.10%wt以下の亜鉛(Zn)、好ましくは0.010%wt以下、より好ましくは0.0050%wt以下、更により好ましくは0.0010%wt以下、好ましくは0.0005%wt以下、より好ましくは0.0001%wt以下の亜鉛を含む。本出願人は、本発明の金属組成物に対して行なわれる真空蒸留が亜鉛の存在に対して特に敏感であり得ることを見出した。亜鉛はまず第一に金属間化合物を形成することができ、したがって論じられた問題に寄与する。亜鉛はまたむしろ揮発性の金属でもあり、存在する亜鉛はまた少なくとも部分的に蒸留機器の内部で蒸気相の一部にもなり得る。蒸留機器内での加熱は非常に多くの場合、蒸留機器内部の加熱電極を通して電流を送ることによって電氣的に提供される。本出願人は、亜鉛の存在の所定の限界内の制御が、互いに近接して位置し得、それらの間に電圧差があるこれらの加熱電極の2点間に生じる電気アークのリスクを低減することを見出した。かかる電気アークは加熱装置の電気回路におけるショートを示し、即時の機器の運転停止の原因であることが多い。ヒューズの欠如又は故障の場合、電気系統の変圧器及びAC/DC変換器に損傷を起こすことがある。アークは電極を損傷し、ことによると破壊し、更にまた、特に電極と炉壁との間に生じたとき、炉壁を焼き尽くし得る。

【0069】

1つの実施例において本発明の金属組成物は少なくとも0.0001%wtの亜鉛(Zn)、好ましくは少なくとも0.0005%wt、より好ましくは少なくとも0.0010%wt、更により好ましくは少なくとも0.0050%wt、好ましくは少なくとも0.010%wt、より好ましくは少なくとも0.050%wtの亜鉛を含む。本出願人は、亜鉛が本発明の金属組成物の真空蒸留中に引き起こし得る問題を十分に軽減するために、亜鉛を過度に低いレベルまでに除去する必要があることを見出した。本出願人は、したがって規定された少量の亜鉛が真空蒸留のための供給材料として金属組成物中に残され得ることを見出した。本出願人は、規定された限界で、主要な最終製品中の所望の低レベルの亜鉛が容易に到達し得ることを見出した。

【0070】

1つの実施例において本発明の金属組成物は0.10%wt以下のニッケル(Ni)、好ましくは0.050%wt以下、より好ましくは0.010%wt以下、好ましくは0.0050%wt以下、より好ましくは0.0010%wt以下のニッケル(Ni)を含む。ニッケルは非鉄金属の回収のために利用可能な多くの原料、特に二次原料、殊に使用済み材料に存在する金属である。したがってプロセスがニッケルの存在に対処することができる非鉄金属の回収において重要である。更に、非鉄金属を回収するための高温冶金プロセスはプロセス薬品としてかなりの量の鉄を消費することが多い。この目的に二次的な鉄を含有する材料を使用することができると有利である。これらの材料は多くの量の鉄に加えて少量のニッケルも含有し得る。これらの種類のプロセス薬品にも対処することができると有利である。しかしながらニッケルは真空蒸留中に金属間化合物を形成し得る金属でもある。本出願人は、本発明の金属組成物中に存在するニッケルの量を規定された限界以内に制御すると金属組成物の真空蒸留中のニッケルを含有する金属間化合物の形成のリスクを十分に低減することができるということを見出した。本出願人は更に、より多い量のニッケルをプロセスの下流で除去するよりはむしろ供給材料のニッケル含量を真空蒸留ステップに持ち越すことが好ましいということを見出した。かかる下流のニッケル除去は通例ヒ素(As)及び／又はアンチモン(Sb)の除去と共に行なわれ、非常に毒性のガスであるアルシン(AsH₃)及び／又はスチビン(SbH₃)を発生するリスクをもたらす。したがって規定された限界以内までのニッケル除去は下流の毒性のガスの発生リスクも低減し、したがって安全性及び産業衛生の評価基準でもある。

【0071】

1つの実施例において本発明の金属組成物は少なくとも0.0005%wtのニッケル(Ni)、好ましくは少なくとも0.0010%wt、より好ましくは少なくとも0.0050%wt、好ましくは少なくとも0.010%wt、より好ましくは少なくとも0.050%wtのニッケル(Ni)を含む。本出願人は、ニッケルを非常に低いレベル、例えば1ppm wtの検出限界未満まで除去することが必須ではないことを見出した。本出願人は、本発明の金属組成物中に存在するニッケルの量の規定された限界以内への制御が、本発明の金属組成物の真空蒸留中のニッケルを含有する金属間化合物の形成のリスクを十分に低減することができ、また可能なアルシン及び／又はスチビンガス発生に関連する下流の安全性及び産業衛生のリスクの増大を回避し、一方真空蒸留のための供給材料としての本発明の金属組成物の調製におけるその清浄化での不必要な努力を避けられることを見出した。

【0072】

1つの実施例において本発明の金属組成物は0.10%wt以下の鉄(Fe)、好ましくは0.070%wt以下、より好ましくは0.050%wt以下、更により好ましくは0.010%wt以下、好ましくは0.0050%wt以下、より好ましくは0.0040%wt以下、更により好ましくは0.0030%wt以下の鉄を含む。鉄は非鉄金属の回収に利用可能な多くの原料、特に二次原料、殊に使用済み材料中に存在する金属である。更に、非鉄金属を回収するための高温冶金プロセスはプロセス薬品としてかなりの量の鉄を消費することが多い。鉄は真空蒸留中に金属間化合物を形成し得る金属である。本出願人は、本発明の金属組成物中に存在する鉄の量の規定された限界内への制御が金属組成物の真空蒸留中の鉄を含有する金属間化合物の形成のリスクを十分に低減できるということを見出した。

【0073】

1つの実施例において本発明の金属組成物は少なくとも0.0001%wtの鉄(Fe)、好ましくは少なくとも0.0002%wt、より好ましくは少なくとも0.0003%wt、更により好ましくは少なくとも0.0005%wt、好ましくは少なくとも0.0010%wt、より好ましくは少なくとも0.0015%wt、更により好ましくは少なくとも0.0020%wtの鉄を含む。本出願人は、非常に低いレベル、例えば1ppm wtの検出限界未満まで鉄を除去することが必須でないことを見出した。本出願人は、本発明の金属組成物中に存在する鉄の量の規定された限界内への制御が金属組成物の真

空蒸留中の鉄を含有する金属間化合物の形成のリスクを十分に低減することができ、一方真空蒸留のための供給材料としての本発明の金属組成物の調製におけるその清浄化の不必要な努力を回避できることを見出した。

【0074】

1つの実施例において本発明の金属組成物は0.10%wt以下のアルミニウム（Al）、好ましくは0.050%wt以下、より好ましくは0.010%wt以下、更により好ましくは0.0050%wt以下、更に一層好ましくは0.0010%wt以下、好ましくは0.0005%wt以下、より好ましくは0.0001%wt以下のアルミニウムを含む。アルミニウムは非鉄金属の回収に利用可能な多くの原料、特に二次原料、殊に使用済み材料、例えば廃棄飲料缶中に存在する金属である。更に、非鉄金属を回収するための高温冶金プロセスははんだタイプの液体金属流から銅を除去するために粒状のアルミニウムのようなアルミニウムをプロセス薬品として使用し得る。アルミニウムは真空蒸留中に金属間化合物を形成し得る金属である。本出願人は、本発明の金属組成物中に存在するアルミニウムの量を規定された限界内に制御すると、本発明の金属組成物の真空蒸留中のアルミニウムを含有する金属間化合物の形成のリスクを十分に低減できるということを見出した。

10

【0075】

1つの実施例において本発明の金属組成物は少なくとも0.0001%wtのアルミニウム（Al）、好ましくは少なくとも0.0002%wt、より好ましくは少なくとも0.0003%wt、更により好ましくは少なくとも0.0005%wt、好ましくは少なくとも0.0010%wt、より好ましくは少なくとも0.0015%wt、更により好ましくは少なくとも0.0020%wtのアルミニウムを含む。本出願人は、アルミニウムを非常に低いレベル、例えば1ppm wtの検出限界未満にまで除去することが必須でないことを見出した。本出願人は、本発明の金属組成物中に存在するアルミニウムの量の規定された限界内での制御が、本発明の金属組成物の真空蒸留中のアルミニウムを含有する金属間化合物の形成のリスクを十分に低減することができ、一方真空蒸留のための供給材料としての本発明の金属組成物の調製の際のその清浄化に対する不必要な努力を回避できることを見出した。

20

【0076】

1つの実施例において、本発明の金属組成物は溶融した液体である。本発明は、本発明のプロセスの高温冶金ステップにおける本発明の金属組成物の溶融した液体としての挙動、特に沸騰する液体としての挙動、及び特定の元素がどのようにその挙動に影響し得るかに関する。したがって本発明のプロセスの一部としての流れが冷却の際に固化するときの結晶構造に関するいかなる関心も、例えば溶融した液体が電気分解ステップのための供給材料として若しくは分別結晶化ステップの一部としてアノードに投入される、又は最終の主製品がインゴット若しくは他の上市可能な形態に鑄造されるプロセスの特定の点にかなり限定される。

30

【0077】

本発明の1つの実施例において、本発明の金属組成物は少なくとも10又は更には15ppm wtの銀（Ag）を含む。好ましくは本発明の金属組成物は少なくとも20ppm wtの銀、より好ましくは少なくとも30ppm wt、更により好ましくは少なくとも40ppm wt、好ましくは少なくとも50ppm wt、より好ましくは少なくとも60ppm wt、更により好ましくは少なくとも70ppm wt、好ましくは少なくとも80ppm wt、より好ましくは少なくとも90ppm wt、更により好ましくは少なくとも95ppm wtの銀を含む。任意選択で金属組成物は450ppm wt以下の銀、好ましくは400ppm wt以下、より好ましくは350ppm wt以下、更により好ましくは300ppm wt以下、更に一層好ましくは250ppm wt以下、好ましくは200ppm wt以下、より好ましくは150ppm wt以下、更により好ましくは120ppm wt以下、更に一層好ましくは110ppm wt以下、好ましくは100ppm wt以下、より好ましくは90ppm wt以下の銀を含んでもよい。本出

40

50

願人は、規定された限定された量の銀が本発明の金属組成物に許容されることを見出したが、許容される理由は、そのほとんどが蒸発させられ、下流の真空蒸留ステップで蒸発する鉛及びアンチモンと共に主スズ流から留去させられ得、したがって最終的に顧客の期待に合い、またより要求が厳しい最終用途にも適する高純度のスズ主製品を得ることができるからである。この流れに幾らかの銀が許容されると、スズに富む本発明の金属組成物を生産する上流のプロセスステップの操作目標を緩和する。

【0078】

その一方で、本出願人は、限定された量の銀が許容されること、及び銀含量を非常に低い限界まで除去するための余分な努力は正当化されないことを見出した。したがって、本出願人は、本発明の金属組成物が上で規定された少なくとも最小レベルの銀を含むことを好む。

10

【0079】

本発明の1つの実施例において、本発明の金属組成物は少なくとも100 ppm wt、1000 ppm wt以下のインジウム(In)を含む。好ましくは本発明の金属組成物は少なくとも200 ppm wt以下のインジウム、より好ましくは少なくとも300 ppm wt、更により好ましくは少なくとも400 ppm wt以下を含む。任意選択で本発明の金属組成物は900 ppm wt以下のインジウム、好ましくは800 ppm wt以下、より好ましくは700 ppm wt以下、更により好ましくは600 ppm wt以下、好ましくは500 ppm wt以下、より好ましくは400 ppm wt以下のインジウムを含んでもよい。本出願人は、インジウムが蒸留ステップで蒸発させられてインジウムのほとんどがスズ製品前駆体から蒸留残渣として除去され得ること、及び少量のインジウムのみが高純度のスズ主製品内の少量のみの汚染物質となり得ることを見出した。本出願人は、得られる高純度のスズ主製品中のインジウムのレベルがその商品化のために許容されることを見出した。加えて、最終のスズ製品中に存在する少量のインジウムが「スズペスト」と呼ばれる現象が生じ得る温度を低下させるという利点をもたらす。スズペストは十分に低い温度における白色のベータ形態の連続した固体のスズの、白色のスズ表面に灰色の光沢のない様相を与え得る灰色のアルファースズ粉末形態への自己触媒的な変換であり、ことによると変換の自己触媒特性故にスズ金属物体の灰色の粉末への物理的な崩壊を引き起こすことさえある。

20

【0080】

本発明のプロセスの1つの実施例において、ステップa)で準備されるはんだ混合物は次の条件の少なくとも1つ、好ましくは全てに従う：

- ・少なくとも45 wt%の鉛(Pb)を含む
- ・少なくとも10 wt%のスズ(Sn)を含む
- ・合計で少なくとも90 wt%のスズ及び鉛を含む
- ・少なくとも0.42 wt%のアンチモン(Sb)を含む
- ・少なくとも0.0010 wt%の銀(Ag)を含む。

30

【0081】

好ましくははんだ混合物は少なくとも50 wt%の鉛、より好ましくは少なくとも55 wt%、更により好ましくは少なくとも60 wt%、更に一層好ましくは少なくとも65 wt%、好ましくは少なくとも70 wt%の鉛、場合により95 wt%以下の鉛、好ましくは90 wt%以下、より好ましくは85 wt%以下、更により好ましくは80 wt%以下、好ましくは75 wt%以下の鉛を含む。本出願人は、鉛はより高い密度、したがってより良好な物理的分離の利益をもたらすので、より多い量の鉛がはんだ混合物を生産するプロセスステップの操作に好都合であることを見出した。本出願人は、より高い経済的価値が本発明のプロセスではんだ混合物を処理することから得られ得るように、鉛より価値の高いより多くのスズの余地を残すために、規定された上限より下に留まることを好む。

40

【0082】

1つの実施例においてはんだ混合物は少なくとも15 wt%のスズ、好ましくは少なくとも20 wt%、より好ましくは少なくとも22 wt%、更により好ましくは少なくとも

50

24%wt、好ましくは少なくとも26%wt、より好ましくは少なくとも28%wt、更により好ましくは少なくとも30%wtのスズを含む。本出願人は、はんだ中のより多い量のスズが混合物の融点を下げ、このためより少ない加熱エネルギーで取扱うのがより容易になることを見出した。はんだ混合物中のより多くのスズはまた、スズ主製品のより高い生産、したがって本発明のプロセスからの生産のより高い経済的価値も生じる。

【0083】

1つの実施例においてははんだ混合物は合計で少なくとも91%wtのスズ及び鉛、合計で、好ましくは少なくとも92%wt、より好ましくは少なくとも93%wt、更により好ましくは少なくとも94%wt、更に一層好ましくは少なくとも95%wt、好ましくは少なくとも96%wt、より好ましくは少なくとも96.5%wt、更により好ましくは少なくとも97%wt、更に一層好ましくは少なくとも97.5%wt、好ましくは少なくとも98%wt、より好ましくは少なくとも98.5%wt、更により好ましくは少なくとも98.7%wtのスズ及び鉛を含む。はんだ混合物は本発明のプロセスによる高純度のスズ及び鉛の回収のための供給流である。したがって、より高い合計含量のスズ及び鉛ははんだ混合物から回収され得る主製品の量を増大し、蒸留生成物の主製品流への更なる精製から現れ得る通常はより低い値の副産物流の量を低減する。

【0084】

1つの実施例においてははんだ混合物は0.42%wtより多くのアンチモン(Sb)、好ましくは少なくとも0.43%wt、より好ましくは少なくとも0.45%wt、更により好ましくは少なくとも0.47%wt、好ましくは少なくとも0.50%wt、より好ましくは少なくとも0.55%wt、更により好ましくは少なくとも0.60%wt、更に一層好ましくは少なくとも0.65%wt、好ましくは少なくとも0.75%wt、より好ましくは少なくとも1.0%wt、更により好ましくは少なくとも1.5%wt、好ましくは少なくとも2.0%wt、より好ましくは少なくとも2.5%wtのアンチモン(Sb)を含む。本出願人は、はんだ混合物が規定された限界内で測定可能な、更には有意な量のアンチモンを含有し得、アンチモンのこの存在がないとプロセス能力にかなりの障害をもたらすことを見出した。本出願人は、これが、本発明のプロセスに対する供給流が誘導される上流のプロセスのための操作の追加の自由度を提供することを見出した。それらが中間流として、及び本発明のプロセスに対する供給材料として生産するはんだ混合物中のこのある量のアンチモンの許容のおかげで、これらの上流のプロセスはアンチモンが存在するある量の原料を許容することができる。アンチモンは非鉄金属のための多様な一次及び／又は二次原材料、並びに多くの使用済み材料に存在し得る。アンチモンは例えばローマ時代から鉛管として使用されていた鉛に存在し得る。これらの材料は今や、多くの場合管及び他の目的用に銅と、そしてはんだ接続用にスズ及び鉛と組み合わせて解体材料として入手可能になった。はんだ混合物にある量のアンチモンを許容することにより、上流のプロセスがかかる混合使用済み材料を許容する能力を得られる。本出願人は、かなりの濃度のアンチモンが、本発明のプロセスに対して、並びに真空蒸留ステップにより生成された流れを更にアップグレードする下流のプロセスに対してかなりの困難性を作り出すことなくはんだ混合物に許容されることを見出した。

【0085】

1つの実施例においてははんだ混合物は少なくとも20ppm wtの銀(Ag)、好ましくは少なくとも50ppm wt、より好ましくは少なくとも100ppm wt、更により好ましくは少なくとも125ppm wt、更に一層好ましくは少なくとも150ppm wtの銀を含む。本出願人は、銀が、真空蒸留中に金属間化合物を容易に形成しないと判明したので、プロセスの操作性を損なうことなく、かかる貴金属にとって有意である量で本発明のプロセス流に許容され得ることを見出した。この銀に対する寛容は、本発明のプロセスに対する適切な供給流であり、スズに富む本発明の金属組成物の起源であるはんだ混合物を生産する上流のプロセスが、銀を含有する原料を容認することを可能にする。銀は第1の底部生成物中に濃縮される傾向があり、ここから分別結晶化ステップにより回収され得る。したがってはんだ混合物の蒸留の底部流からの銀の回収は本発明のプロ

セスに追加の経済的価値をもたらすはずである。

【0086】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第3の底部生成物は少なくとも部分的に、好ましくは全体が第2の蒸留ステップd)の供給材料及び／又は分別結晶化ステップの供給材料にリサイクルされる。本出願人は、第3の底部生成物が、第3の底部生成物中の価値の高い金属の高い純度及び非標的金属の低い含量のおかげで、本発明のプロセスの上流の指示された位置の少なくとも1つにリサイクルされるための極めて適切な組成を有することを見出した。これは、価値の高い金属が高いプロセス負荷なしで適当な主製品中に回収され得るという利点をもたらす。本出願人は、分別結晶化ステップが銀を除去することができ、それによりプロセスにおける許容できるレベルを超える銀の蓄積を避けられるので、第3の底部生成物をリサイクルするためのプロセス位置の選択を流れの銀含量に依存させることを好む。

10

【0087】

本発明のプロセスの1つの実施例において、鉛を含有する新鮮な供給材料が第2の蒸留ステップd)の供給材料に加えられる。これは、第2の蒸留ステップにおけるアンチモンの蒸発を容易にし、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品質を改良するという利点をもたらす。

【0088】

本発明のプロセスの1つの実施例において、鉛を含有する新鮮な供給材料は第3の蒸留ステップe)の供給材料に加えられる。本出願人は、鉛はアンチモンの蒸発を容易にするので、ある量の鉛が第3の蒸留ステップへの供給材料にも望ましいことを見出した。これは、第3の蒸留ステップにおけるアンチモンの蒸発を容易にし、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品質を改良するという利点をもたらす。鉛は蒸留ステップにおいて蒸気相を薄め、したがってアンチモンに対するある種の担体として作用する。結果として、鉛は第3の濃縮鉛流のほとんどのアンチモンの回収を促進し、したがって硬鉛主製品の効率的な生産に寄与する。例えば第2の濃縮鉛流は約40/40/20%wtのPb/Sn/Sbを含有し得る。本出願人は、この供給材料の組成が更に改良され得ることを見出した。本出願人は、鉛を含有する新鮮な供給材料の添加によって第3の蒸留ステップに対する供給材料を約10~12%wtのSb及び／又は18~10%wtのSnまで希釈することを好む。本出願人は、これが第3の蒸留ステップにおいてより多くの蒸気相を提供し、また供給材料の融点を低下させることを見出した。これは、第3の底部生成物中に留まるSnからのオーバーヘッドとしての第3の濃縮鉛流へのSbのより良好な除去を可能にする。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位置にリサイクルされるならば、第3の蒸留ステップにおけるより良好な分離が第2及び第3の蒸留ステップを越えて循環するアンチモンの量を減らすことである。

20

30

【0089】

1つの実施例において、本発明のプロセスは更に、金属ヒ素及びスズから選択される少なくとも1種の汚染物質を第3の濃縮鉛流から除去することにより、精製硬鉛流を硬鉛製品として生産するステップを含む。本出願人は、第3の濃縮鉛流が当技術分野で公知の手段により更に精製されて精製硬鉛流を硬鉛製品として得られ得るということを見出した。

40

【0090】

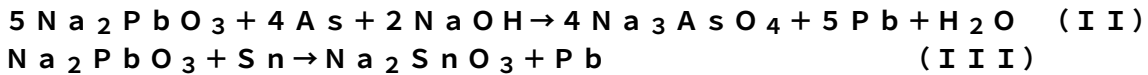
本発明のプロセスの1つの実施例において、ヒ素及びスズから選択される少なくとも1種の汚染物質は、第3の濃縮鉛流を600℃より低い温度で第2の塩基及び第2の酸化剤により処理し、対応する汚染物質金属のメタレート化合物を含有する第4の上澄み浮きかすを生成させ、続いて第4の上澄み浮きかすを精製硬鉛流から分離することによって除去される。

【0091】

第3の濃縮鉛流は好ましくはNaOH及びNaNO₃の組合せと接触させる。これらの化学薬品で意図される化学は次の反応により表わされ得る：



50



【0092】

この化学の鍵は反応（I）による中間体亜鉛酸ナトリウム（ Na_2PbO_3 ）の生成を可能にすることである。この中間体鉛酸塩は不純物As及び／又はSnとそれぞれの反応（I I）～（I I I）に従って反応することができ、これらを毎回それぞれのナトリウムメタレート化合物に捕獲し、一方Pbを再び遊離させる。形成されるナトリウムメタレート化合物はそれぞれヒ酸ナトリウム及びスズ酸ナトリウムである。

【0093】

それぞれのナトリウムメタレート化合物は通例「浮きかす」と呼ばれ、又は時には「スラグ」ともいわれる上澄み相に集まる。これらの用語は同じ意味で使用されることが多いが、用語「スラグ」は通例液体相に使用され、「浮きかす」は通例より流体が少なく、より固体が多い稠度の相を意味する。用語「スラグ」はより典型的には銅のような高い融点の非鉄金属を生産することに関連して使用され、したがって通常主として金属酸化物を含むことが多い流体である。用語「浮きかす」はSn、Pb、Zn、Alのような固体又はほこりっぽい形態であることが多いより低い融点の非鉄金属に関連してより頻繁に使用される。しかしながら稠度に関するこれら2つの用語の概要説明は必ずしも明らかでない。

【0094】

第4の上澄み浮きかすはすくい取ることができ、好ましくは上流のプロセスステップで、その構成成分の少なくとも幾らかを回収するために更に処理してもよい。

【0095】

硬鉛精錬ステップは好ましくは最高で550℃、好ましくは最高で500℃、より好ましくは最高で450℃、場合により少なくとも370℃、好ましくは少なくとも390℃、より好ましくは少なくとも400℃の温度で行なわれる。規定された上限温度とのコンプライアンスは、供給流が、この流れは第3の真空蒸留ステップから通例約960～970℃の温度で利用可能になるので、冷却されるという利点をもたらす。この冷却は、第3の真空蒸留ステップのオーバーヘッド凝縮物となり得るいかなる銅も溶液から来、頂部に浮いて来て、すくい取ることにより、場合により第4の上澄み浮きかすのすくい取りと共に除去され得るという利点をもたらす。このステップを下限に応じた温度で実行することはより速い反応速度の利点をもたらす。この冷却及びすくい取りの後に残り得る更なる銅はイオウを加えてCuSを含有する浮きかすを形成することにより除去でき、そのCuSを含有する浮きかすもまたすくい取ることにより液体金属から除去し得る。

【0096】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第4の上澄み浮きかすは1.0%wt以下の塩素、好ましくは1.0%wt以下の総ハロゲンを含む。

【0097】

本出願人は、第4の上澄み浮きかす中の塩素及び／又は他のハロゲンの規定された低い含量により、その浮きかすが上流の高温冶金プロセスステップ、好ましくはSn及びAsのナトリウムメタレートの少なくとも1種が還元されてそれぞれの金属Sn又はAsを、好ましくはその元素形態となるPbと共に生成し得るプロセスステップに導入されるのにより適切となることを見出した。

【0098】

第4の上澄み浮きかすはその限定された塩素及び／又はハロゲン含量のおかげで高温冶金プロセスステップに許容できる。浮きかすの低い塩素含量は排出ガスを生成する高温冶金プロセスステップから排出ガス中への価値の高い金属の同伴のリスクを減らし、したがってかかる高温冶金プロセスステップに関連する排出ガス処理機器内のクーラー、フィルター及び他の機器設備機器への粘着性の固体の沈殿の形成のリスクも減らす。

【0099】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第4の上澄み浮きかすは第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、金属分、特にあらゆる同

10

20

30

40

50

伴された鉛が本発明のプロセスの標的主製品の1つの一部として容易に回収され得るという利点をもたらす。第4の上澄み浮きかすに同伴された鉛の主要な部分は好ましくは軟鉛主製品の一部となるか、又は、必要であれば、第3の濃縮鉛流に戻され、硬鉛主製品の一部となり得る。

【0100】

この浮きかすりサイクル能力の利点は、特にUS1674642に記載された非常に複雑な湿式化学回収経路と比較して、複雑さのずっと低い全プロセスを可能にすることである。

【0101】

第4の上澄み浮きかすの高温冶金プロセスステップにリサイクルされる適合性は単一のプロセスステップで1種より多くの汚染物質を、この場合As及びSnと一緒に第1の濃縮鉛流から同時に除去することを可能にする。これは、当技術分野で記載されているずっと複雑な鉛精錬ステップと比較して顕著な改良を表わす。

【0102】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第2の酸化剤は空気より強い酸化剤である。本出願人は、21% volの酸素を含有する空気より強い酸化剤を使用することを好む。本出願人は、十分に強い酸化剤の選択が、所望の化学がより速く進行するという利点をもたらすことを見出した。より高い反応速度は、より小さい反応容器を使用できるか、又は所与の反応容器がより大きいスループットを取扱うことができるように、所望の変換を得るのにより短い滞留時間が必要であるという利点をもたらす。

【0103】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第2の酸化剤は NaNO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 KNO_3 、オゾン、硝酸、マンガン酸ナトリウム及びカリウム、(過)マンガン酸ナトリウム及びカリウム、クロム酸、炭酸カルシウム(CaCO_3)、重クロム酸ナトリウム及びカリウム、好ましくは NaNO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 又は KNO_3 、より好ましくは NaNO_3 から選択される。本出願人は、このリストの酸化剤が極めて適しており、リストの好ましい要素がより一層適していると考える。

【0104】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第2の塩基は NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び Na_2CO_3 並びにこれらの組合せから選択され、好ましくは NaOH である。本出願人は、強い塩基の使用が速い反応速度、したがってより小さい反応機器、したがってより低い投資コストに貢献することを見出した。プロセスは標的の汚染物質のいずれか1種の選択的な除去を必要としないので、第2の塩基は群Zn、As及びSnの特定の要素に対して選択的であることを示すか又はそのようにされる必要はない。本出願人は、 CO_2 のような余分な副産物を回避するので第2の塩基として(水)酸化物を好む。二酸化炭素の生成は浴の発泡を引き起こし得、体積がずっと大きく側面からあふれ出て安全上の危険要因となることがある浮きかすの生成を引き起こし得る。本出願人は、 NaOH が炭酸ナトリウムのように二酸化炭素を生じることがないため、またそのより豊富な入手可能性のため NaOH の使用を好む。本出願人は、固体の水酸化ナトリウムが浮きかす及び溶融鉛流間の相分離を容易にするのでこれを使用することを好む。浮きかすを固くし、その除去を容易にするために砂を加えてもよい。本出願人は、第2の塩基としての NaOH が、第4の上澄み浮きかすの選択的な除去を容易にする浮いている浮きかすの凝集を促進するという利益をもたらすことを見出した。

【0105】

本発明のプロセスの1つの実施例において、 NaOH 及び NaNO_3 に加えて、第3の濃縮鉛流を処理するための試薬としてある量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も加えられる。本出願人は、これが、これが「乾燥剤」となり、機器に対して接着性がより低いので、浮きかすの物理的な特性を改良することを見出した。「乾燥剤」の浮きかすは、より少ない液体を含有する浮きかすであり、後者は下にある液体相に由来する同伴された溶融鉛である。したがって「乾燥剤」浮きかすは、鉛と浮きかすとの分離を改良し、より少ない(金属の)鉛が

第4の上澄み浮きかすと共に除去され、回収される必要があるという利点をもたらす。

【0106】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第2の塩基対第2の酸化剤の重量比は、それぞれNaOHが第2の塩基として使用され、NaNO₃が第2の酸化剤として使用され、他の化合物が第2の塩基及び／又は第2の酸化剤として使用される場合について化学量論に従って再計算された場合に、1.5:1.0~4.0:1.0の範囲であり、好ましくは1.8:1~2.5:1の範囲であり、好ましくは第2の塩対第2の酸化剤の重量比は、それぞれNaOHが第2の塩基として使用され、NaNO₃が第2の酸化剤として使用され、他の化合物が第2の塩基及び／又は第2の酸化剤として使用される場合について化学量論に従って再計算された場合に、最高で2.90である。本出願人は、第2の塩基対第2の酸化剤の比に対して規定されたこの範囲を配慮すると、第4の上澄み浮きかすの粘度が十分に高いが、この浮きかすが過度に堅くならないという利点をもたらすことを見出した。本出願人は、規定された比の上限より下に留まり、反応熱の発生が制御されたままであり、硬鉛精錬ステップにおける過度の加熱が回避されるという利益をもたらすことを好む。より少ない量の強塩基はまた、第4の上澄み浮きかすを上流の高温冶金プロセスステップへリサイクルにより容易に許容できるようにもする。なぜならば、NaOH又は他の強塩基はそのステップの機器の耐火性のライニングに対して腐食性であるからである。より少ないNaOH又は他の塩基は、第4の上澄み浮きかすがリサイクルされる機器の耐火性ライニングにより少ない摩耗及び引き裂きを引き起こし得る。

【0107】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第2の塩基及び第2の酸化剤は処理に導入する前に互いに混合される。これは、当技術分野で記載されている接触及び／又は添加の方法と比較して化学薬品の簡略化されたより容易な添加の利点をもたらす。本出願人は、この処理ステップが単一の操作で容易に行なわれ得ることを見出した。特に第4の上澄み浮きかすが高温冶金プロセスステップにリサイクルすることが意図されるとき、本出願人は、回収された汚染物質が反応(II)~(III)のいずれかで反応しなかった反応(I)からの残りの亜鉛酸ナトリウム中に存在する鉛及び精製硬鉛製品からその分離後に第4の上澄み浮きかすと共に物理的に同伴された鉛と共に容易に処理され一緒に回収され得ることを見出した。本発明のプロセスはまた、浮きかす内の同伴されたか又はその酸化物塩としての鉛の限定された存在に対して当技術分野のプロセスより感受性が低い。かかる余分な鉛のリサイクルは、量は合理的なままであるとして、限定されたプロセスの非効率性を示すのみである。

【0108】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第3の濃縮鉛流は少なくとも0.50%wtであって15.0%wt以下のアンチモンを含む。規定された範囲のアンチモンの存在は第3の濃縮鉛流から誘導された硬鉛主製品の特性を軟鉛よりも硬鉛を好む最終用途の点で改良するという利益をもたらす。

【0109】

1つの実施例において、本発明のプロセスは分別結晶化ステップを含む。これは、プロセスがまた、銀に富んでおり、本発明のプロセスにより生産される製品の経済的価値に寄与し得る副産物も生産するという利益をもたらす。本発明のプロセスの1つの実施例において、適切な新鮮な供給材料はまた晶析装置ステップへの追加の供給材料としても加えられる。

【0110】

本発明のプロセスの1つの実施例において、分別結晶化ステップへの供給材料は少なくとも0.1%wtであって20.0%wt以下の鉛を含む。

【0111】

本出願人は、規定された範囲の鉛の存在が顕著な利点をもたらすことを見出した。

【0112】

1つの利点は、分別結晶化ステップへの供給材料中の規定された最小の鉛の存在が分別

結晶化ステップのプロセス成功要因であることである。

【0113】

38.1%wtのPb及び61.9%wtのSnの混合物はたった183℃の融解温度を有しており、即ち純粋な鉛の融解温度(327.5℃)及び純粋なスズの融解温度(232℃)より低い。38.1/61.9パーセント混合物Pb/Snは共晶組成物と呼ばれる。共晶組成物と異なる組成を有するスズ及び鉛の熔融した二元混合物を冷却すると、共晶組成物とは更に異なる組成を有する結晶が生成し、共晶組成物により近い組成を有する液体相はそのまま残る。本出願人は、この現象が、鉛及びスズの適切な混合物を、分別結晶化により、結晶側のSn又はPbのいずれかが富化した生成物に、液体側の共晶組成により近い組成を有する生成物に分離することを可能にするを見出した。このように出発材料中の鉛の最小の存在は結晶エンドでの分別結晶化によりより高い純度のスズ製品の出発材料より多くの鉛を含有する液体生成物からの分離を可能にする。

10

【0114】

本出願人は、更に、スズと鉛の共晶組成より多くのスズを含有する鉛/スズ混合物で、その混合物が更に比較的少量の銀を含有しているならば、混合物の分別結晶化において銀が鉛のほとんどと共に液体相に留まることを好み、銀及び鉛がずっと低いスズ結晶が得られ得るを見出した。本出願人は、鉛が銀の担体として作用するを見出した。本出願人は、更に、かかる分別結晶化プロセスにおいて、銀が供給材料混合物のより低いレベルから液体晶析装置生成物のより高いレベルに濃縮され得るを見出した。

20

【0115】

本出願人は、更に、分別結晶化ステップへの供給材料中の鉛の量が規定された上限より低く保たれるとき、供給材料から液体結晶化生成物への銀濃度の増大がかなり改良され得るを見出した。本出願人は、これが、むしろ低い濃度の銀を含有し、それでも同時に、体積が限定され銀含量がかなり富化された生成物流を得る出発材料の処理を可能にし、したがって銀を回収する目的で更に処理するのに適切になるを見出した。

【0116】

好ましくは分別結晶化ステップへの供給材料の鉛の量は少なくとも0.15%wt、好ましくは少なくとも0.20%wt、より好ましくは少なくとも0.30%wt、更により好ましくは少なくとも0.40%wt、更に一層好ましくは少なくとも0.50%wt、好ましくは少なくとも0.60%wt、より好ましくは少なくとも0.70%wt、更により好ましくは少なくとも0.80%wt、好ましくは少なくとも0.90%wt、より好ましくは少なくとも1.00%wtである。鉛は分別結晶化ステップに対する成功要因であり、ステップが未精製のスズの主要な流れから除去したい銀に対する溶媒として作用する。銀はほとんどの鉛と共に留まり、ドレイン中に入ることを好み、ドレインの組成は38.1%wt/61.9%wtのPb/Snの共晶組成に近づく。Pbの存在に対するこの下限を順守することは、例えば液体及び結晶の良好で密な接触が効率的な分離を得るのに望まれる晶析装置段階において十分な液体相を確実にするという点で、分別結晶化ステップの操作性に有利である。

30

【0117】

好ましくは分別結晶化ステップへの供給材料は20.0%wt以下のPb、好ましくは18.0%wt以下、より好ましくは16.0%wt以下、更により好ましくは14.0%wt以下、好ましくは12.0%wt以下のPb、好ましくは10.0%wt以下、より好ましくは8.0%wt以下、更により好ましくは7.5%wt以下、好ましくは6.5%wt以下のPb、好ましくは6.0%wt以下、より好ましくは5.5%wt以下、更により好ましくは5.25%wt以下、好ましくは5.00%wt以下、より好ましくは4.90%wt以下、更により好ましくは4.80%wt以下、好ましくは4.00%wt以下、より好ましくは3.00%wt以下、更により好ましくは2.00%wt以下のPb、好ましくは1.50%wt以下のPbを含む。分別結晶化ステップへの供給材料中のより低い量の鉛で、本出願人は、第1の銀が富化した液体ドレイン生成物の体積がより低く保たれ得、ドレイン中の銀の濃度がより高く保たれ得るを見出した。これは、

40

50

より薄い原材料から銀が回収され得、一方同時に銀の効果的且つ効率的な回収を可能にするほど充分に銀が高い第1の銀が富化した液体ドレイン生成物を生成するという利点をもたらす。第1の銀が富化した液体ドレイン生成物のより低い体積及びより高い銀含量はまた第1の銀が富化した液体ドレイン生成物から銀の回収のためのプロセスステップの効率及び有効性の利益のためにもなる。

【0118】

本発明のプロセスの1つの実施例において、分別結晶化ステップへの供給材料中の鉛濃度は分別結晶化ステップへの供給材料中の銀濃度の少なくとも3.0、好ましくは少なくとも5.0倍、好ましくは供給材料中の銀濃度の少なくとも4.0、より好ましくは少なくとも5.0、更により好ましくは少なくとも6.0、更に一層好ましくは少なくとも7.0倍である。本出願人は、分別結晶化への供給材料中の鉛対銀濃度の比に対するこの下限を順守することが、第1の銀が富化された液体ドレイン生成物組成が鉛／スズ／銀の三成分図における共晶組成に近付くことを回避することを見出した。

【0119】

本発明のプロセスの1つの実施例において分別結晶化ステップへの供給材料は少なくとも10 ppm wtの銀 (Ag)、好ましくは少なくとも20 ppm wt、より好ましくは少なくとも25 ppm wt、更により好ましくは少なくとも30 ppm wt、更に一層好ましくは少なくとも50 ppm wt、好ましくは少なくとも100 ppm wt、より好ましくは少なくとも200 ppm wt、更により好ましくは少なくとも300 ppm wt、更に一層好ましくは少なくとも500 ppm wt、好ましくは少なくとも750 ppm wt、より好ましくは少なくとも1000 ppm wt、更により好ましくは少なくとも1100 ppm wt、更に一層好ましくは少なくとも1200 ppm wtの銀、場合により0.85% wt以下の銀、好ましくは0.80% wt以下、より好ましくは0.75% wt以下、更により好ましくは0.70% wt以下、更に一層好ましくは0.65% wt以下、好ましくは0.60% wt以下、より好ましくは0.55% wt以下、更により好ましくは0.50% wt以下、更に一層好ましくは0.45% wt以下、好ましくは0.40% wt以下、より好ましくは0.35% wt以下、更により好ましくは0.30% wt以下、更に一層好ましくは0.25% wt以下、好ましくは0.20% wt以下、より好ましくは0.175% wt以下又は1750 ppm wt以下、更により好ましくは1600 ppm wt以下、更に一層好ましくは1500 ppm wt以下を含む。分別結晶化ステップへの供給材料としての未精製スズ混合物中のより高い銀含量は、より多くの銀が回収されるのに利用可能であり、分別結晶化ステップからの第1の銀が富化された液体ドレイン生成物がより多くの銀を含有し得、したがってより高い経済的価値を示すだけでなく、銀の回収がより効率的且つより効果的にされ得るという利益をもたらす。銀含量に対する上限を順守することは、ドレイン組成物がPb／Sn／Agに対する三成分図における共晶組成に近付くより低いリスクを示す利点をもたらす。分別結晶化ステップへの供給材料としての未精製スズ混合物中の銀に対する上限はまた、供給材料から晶析装置の第1の銀が富化された液体ドレイン生成物へのかなりの濃度増大を可能にし、結果としてプロセスはまた銀含量がより低い、即ちAgが非常に薄められ得る原材料を容認することができるという利点をもたらす。

【0120】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第1のスズ富化生成物は少なくとも0.10% wtの鉛、好ましくは0.10% wtより多く、より好ましくは少なくとも0.15% wt、更により好ましくは少なくとも0.20% wtの鉛を含む。これは、この流れが、鉛及びアンチモンが蒸発により主スズ流から除去され、より多くの揮発性の鉛が蒸留ステップにおいて蒸気相を希釈することによりアンチモンの蒸発を容易にする第2の蒸留ステップのための供給材料としてより適切であるという利点をもたらす。このように鉛はアンチモンの一種の担体として作用する。本出願人は、アンチモンと組み合わせた鉛が第3の蒸留ステップ後硬鉛主製品を誘導す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。

【0121】

本発明のプロセスの1つの実施例において、分別結晶化ステップへの供給材料は更に銅、鉄、ビスマス、ニッケル、亜鉛、金、インジウム及びヒ素から選択される少なくとも1 ppm wtの少なくとも1種の金属を含む。微量の銅及び鉄の存在は、はんだ混合物が高温冶金プロセスにより銅の生産の副産物として得られることの強いインジケータである。リストされた金属の少量の許容は、第1の蒸留ステップに対する原材料としてはんだ混合物を提供する上流のプロセスに対する原材料の柔軟性を提供する。本出願人は、リストされた金属の多くが、少なくとも部分的に結晶化ステップの第1の銀が富化した液体ドレイン生成物になり、時には第1の銀が富化した液体ドレイン生成物に濃縮さえする傾向があり、したがって少なくとも部分的に高純度のスズ主製品がより容易に誘導され得る主スズ流から除去されることを見出した。

10

【0122】

本発明のプロセスの1つの実施例において、分別結晶化ステップへの供給材料は合計で少なくとも99.0%wtのスズ、鉛、アンチモン及び銀、合計で、好ましくは少なくとも99.1%wt、より好ましくは少なくとも99.2%wt、更により好ましくは少なくとも99.3%wt、更に一層好ましくは少なくとも99.4%wt、好ましくは少なくとも99.5%wt、より好ましくは少なくとも99.6%wt、更により好ましくは少なくとも99.7%wtのスズ、鉛、アンチモン及び銀を含む。これは、分別結晶化ステップへの供給材料がより少ない他の材料を含有し、ことによると晶析装置生成物の更なる処理に対する負荷となり得、及び／又は誘導され得る主製品の少なくとも1つの汚染物質となり得るという利点をもたらす。

20

【0123】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第2の底部生成物は高純度のスズ主製品を得るために更に精製される。本出願人は、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製品を得るために更に精製するのに極めて適切であることを見出した。

【0124】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第2の底部生成物はアルミニウム金属で、好ましくは存在するアンチモンの量に対して化学量論過剰のアルミニウム金属で、処理され、好ましくはそれと共に反応混合物を混合し400℃未満に冷却し、続いて処理により形成したAl/Sb/Asを含有する浮きかすを分離する。本出願人は、アルミニウムがスズ流中の微量の汚染物質、特にアンチモンと共に固体の金属間化合物を容易に形成することを見出した。本出願人は化学量論過剰のアルミニウムを使用することを好む。これが、アンチモンを除去するのにより効果的である一方で、本文書に更に記載されるように残りのアルミニウムがかなり容易に除去可能であるからである。混合及び冷却は反応及び溶解したスズから形成された固体の化合物の分離を容易にする。本出願人は約250℃の温度未満に冷却することを好む。これが、高い温度が好まれる反応動力学とより低い温度が好まれる改良された分離とのより良好なバランスを提供することが見出されたからである。形成されたAl/Sb/Asを含有する浮きかすがすくい取られ、上流の高温冶金プロセスステップにリサイクルされ得る。本出願人は、極めて毒性のガスアルシン及び／又はスチピンの形成を生じ得る浮きかすと水との接触を回避するために、Al/Sb/Asを含有する浮きかすを密閉され密封される鋼ドラム缶に収集することを好む。アルミニウムは好ましくは、ダストの問題を引き起こすことなく高い表面積を提供する顆粒として加えられる。本出願人は、湿った顆粒が熱い液体のスズとの突然の接触のために爆発する可能性を避けるために、これらの顆粒を激しく混合することなく、好ましくは静的に浴に加えることを好む。

30

40

【0125】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第2の底部生成物は、アルミニウム処理の後、好ましくはAl/Sb/Asを含有する浮きかすの除去の後、好ましくはNaOH、Ca(OH)₂及びNa₂CO₃並びにこれらの組合せから選択される第3の塩基、より好ましくはNaOHで処理し、続いて処理により形成された塩基を含有する浮きかすを分離

50

する。本出願人は、より少ない塩基を必要とするように、第3の塩基の添加前にAl/Sb/Asを含有する浮きかすをすくい取ることを好む。本出願人は第3の塩基としてNaOHを使用することを好む。これが上流の高温冶金プロセスステップへのリサイクルにより良好に許容できるアルミン酸ナトリウム浮きかすを形成するからである。本出願人は、化学薬品消費を節約するために、この処理を、連続して繰り返されるステップで、スズ流のそのアルミニウム含量の分析に基づいて、繰り返して行なうことを好む。意図された化学は水素ガスを発生し得るので、本出願人はある量のイオウ顆粒を反応する液体に投入して、熱いプロセス温度でイオウを発火させ、反応で放出され得る水素を燃やすことを好む。浮きかすは、好ましくは砂の形態の二酸化ケイ素を添加することにより硬化させられる。

【0126】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第2の底部生成物は、第3の塩基での処理後、イオウで処理され、続いて処理により形成されたSを含有する浮きかすを分離する。イオウはナトリウムと反応し、Na₂S浮きかすを形成する。この処理の終わりに、本出願人は反応後残留するイオウを酸化するより多くの酸素を周囲の空気から取り込むために攪拌速度を増大することを好み、形成されたイオウ酸化物は液体の最終生成物から容易に逃れられる。

【0127】

1つの実施例において、本発明のプロセスは金属ヒ素、スズ及びアンチモンから選択される少なくとも1種の汚染物質を第1の蒸留ステップb)で得られた第1の濃縮鉛流から除去することにより精製軟鉛流を軟鉛製品として生産するステップを含む。本出願人は、当技術分野で公知の手段を用いて、軟鉛主製品が第1の濃縮鉛流からヒ素、スズ及び／又はアンチモンを除去することにより誘導され得ることを見出した。好ましくは本出願人は、代理人整理番号PAT 2533521 EPOで遂行され、本出願と同日に出願された同時係属中の特許出願に記載されているようにして、この軟鉛精錬ステップを行なう。

【0128】

本発明のプロセスの1つの実施例において、少なくとも1種の汚染物質は、第1の濃縮鉛流を600℃より低い温度で第1の塩基及び第1の酸化剤によって処理して、対応する汚染物質金属のメタレート化合物を含有する第3の上澄み浮きかすを生成させ、続いて本発明のプロセスの軟鉛主製品となる精製軟鉛流から第3の上澄み浮きかすを分離することにより除去する。

【0129】

第1の濃縮鉛流は、好ましくはNaOH及びNaNO₃の組合せと接触させる。これらの化学薬品により意図される化学は反応(I)～(III)により上で説明したのと同じであり、これに次の反応が加わる：



【0130】

形成されたナトリウムメタレート化合物はここで標的としてアンチモン酸ナトリウムも含む。それぞれのナトリウムメタレート化合物は第3の上澄み浮きかすに集まる。この浮きかすはすくい取ることができ、その構成成分の少なくとも幾らかの回収のために、更に、好ましくは上流の高温冶金プロセスステップで処理することができる。

【0131】

本発明のプロセスの1つの実施例において、軟鉛精錬ステップは最高で550℃、好ましくは最高で500℃、より好ましくは最高で450℃、場合により少なくとも370℃、好ましくは少なくとも390℃、より好ましくは少なくとも400℃の温度で行なわれる。規定された上限の温度との適合性は、供給流が通例第1の蒸留ステップから約960～970℃の温度で利用可能となるので、この流れが冷却されるという利点をもたらす。この冷却は、第1の真空蒸留ステップからのオーバーヘッドとして第1の濃縮鉛流となり得る銅が溶液から出て、頂部に浮いてくるので、すくい取ることにより、場合により第3の上澄み浮きかすのすくい取りと共に除去し得るという利点をもたらす。このステップを下限に従った温度で行なうことはより速い反応速度の利点をもたらす。この冷却及びすく

10

20

30

40

50

い取りの後残り得る更なる銅はいずれもイオウを加えてCuSを含有する浮きかすを形成することにより除去することができ、そのCuSを含有する浮きかすはまたすくい取ることにより液体金属から除去し得る。

【0132】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第1の酸化剤は空気より強い。本出願人は21%volの酸素を含有する空気より強い酸化剤を使用することを好む。本出願人は、十分に強い酸化剤の選択が、所望の化学がより速く進行するという利点をもたらすことを見出した。より高い反応速度は、所望の変換を得るのにより短い滞留時間が必要であり、したがってより小さい反応容器を使用し得、所与の反応容器でより大きいスループットを取扱うことができるという利点をもたらす。

10

【0133】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第3の上澄み浮きかすは1.0%wt以下の塩素、好ましくは1.0%wt以下の総ハロゲンを含有する。

【0134】

本出願人は、第3の上澄み浮きかす中の塩素及び／又は他のハロゲンの規定された低い含量により、浮きかすが、上流の高温冶金プロセスステップに、好ましくはSn、Sb及びAsのナトリウムメタレート of の少なくとも1種が還元されてそれぞれの金属Sn、Sb又はAs、好ましくは最後にはその元素形態となるPbをもたらすプロセスステップに導入することにより適切になることを見出した。

20

【0135】

第3の上澄み浮きかすはその限定された塩素及び／又はハロゲン含量のおかげで高温冶金プロセスステップにより良好に許容できる。浮きかすの低い塩素含量は排出ガスが生成する高温冶金プロセスステップからの価値の高い金属の排出ガス中への同伴のリスクを低減し、したがってかかる高温冶金プロセスステップに関連する排出ガス処理機器におけるクーラー、フィルター及び他の設備機器への粘着性の固体沈殿の生成のリスクも低減する。

【0136】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第3の上澄み浮きかすは第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、金属分、特に同伴された鉛が、本発明のプロセスの標的主製品の1つの一部として容易に回収され得るという利点をもたらす。第3の上澄み浮きかすに同伴された鉛の主要な部分は好ましくは最後には軟鉛主製品の一部となり得るか、又は必要であれば、最後には第3の濃縮鉛流となり、硬鉛主製品の一部となり得る。

30

【0137】

浮きかすのリサイクル能力の利点は、特にUS1674642に記載されている非常に複雑な湿式化学回収経路と比較して、ずっと低い複雑さのプロセス全体を可能にすることである。

【0138】

第3の上澄み浮きかすの高温冶金プロセスステップへリサイクルされる適合性は、単一のプロセスステップにおいて、1種より多くの汚染物質を、この場合As、Sb及びSnと一緒に第1の濃縮鉛流から同時に除去することを可能にする。これは、当技術分野で記載されているずっと複雑な鉛精錬ステップと比較してかなりの改良を表わす。

40

【0139】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第1の酸化剤はNaNO₃、Pb(NO₃)₂、KNO₃、オゾン、硝酸、マンガン酸ナトリウム及びカリウム、(過)マンガン酸ナトリウム及びカリウム、クロム酸、炭酸カルシウム(CaCO₃)、重クロム酸ナトリウム及びカリウムから選択され、好ましくはNaNO₃、CaCO₃、Pb(NO₃)₂又はKNO₃であり、より好ましくはNaNO₃である。本出願人は、このリストの酸化剤が極めて適切であり、リストの好ましい要素が更に一層適切であると主張する。

【0140】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第1の塩基はNaOH、Ca(OH)₂及

50

び Na_2CO_3 並びにこれらの組合せから選択され、好ましくは NaOH である。本出願人は、強い塩基の使用が速い反応速度、したがってより小さい反応機器、したがってより低い投資コストに貢献することを見出した。プロセスは標的汚染物質のいずれか1種の選択的な除去を必要としないので、第1の塩基は群 Zn 、 As 、 Sb 及び Sn の特定の元素に選択性を示すか又は選択的にされる必要はない。本出願人は、第1の塩基として、(水)酸化物が CO_2 のような余分な副産物を回避するので(水)酸化物を好む。二酸化炭素の生成は浴の発泡及び体積がずっと高く、側面からあふれ出て安全上の危険要因を示し得る浮きかすの発生を引き起こすことがある。本出願人は NaOH の使用を好む。それは炭酸ナトリウムのように二酸化炭素を生成しないからであり、またそのより豊富な入手可能性があるからでもある。本出願人は固体の水酸化ナトリウムの使用を好む。というのは、これが浮きかすと溶融した鉛の流れとの相分離を容易にするからである。砂を加えて浮きかすを硬化させ、その除去を容易にしてもよい。本出願人は、第1の塩基としての NaOH が浮いている浮きかすの凝集を促進し、これが第3の上澄み浮きかすの選択的な除去を容易にするという利益をもたらすことを見出した。

10

【0141】

本発明のプロセスの1つの実施例において、 NaOH 及び NaNO_3 に加えて第1の濃縮鉛流を処理する試薬としてある量の Ca(OH)_2 も添加する。本出願人は、これが、「乾燥剤」となり、機器に対して接着性が少ないので、第3の上澄み浮きかすの物理的な特性を改良することを見出した。「乾燥剤」浮きかすはより少ない液体を含有する浮きかすであり、後者は下にある液体相から溶融した鉛に同伴される。したがって「乾燥剤」浮きかすは、液体の鉛と浮きかすとの改良された分離、及び第3の上澄み浮きかすと共に除去され回収される必要があるより少ない(金属)鉛の利点をもたらす。

20

【0142】

本発明のプロセスの1つの実施例において、使用される第1の酸化剤に対する第1の塩基の重量比はそれぞれ NaOH が第1の塩基として使用され、 NaNO_3 が第1の酸化剤として使用され、他の化合物が第1の塩基及び／又は第1の酸化剤として使用される場合について化学量論に従って再計算され他場合に $1.5 : 1.0 \sim 4.0 : 1.0$ の範囲、好ましくは $2 : 1 \sim 3 : 1$ の範囲である。或いは、本出願人は $3.18 \sim 8.5$ 、好ましくは $4.25 \sim 6.38$ の範囲の第1の酸化剤に対する第1の塩基のモル比を適用することを好む。本出願人は、第1の塩基対第1の酸化剤の比に対して規定されたこの範囲を順守することが、第3の上澄み浮きかすの粘度が十分に高いが、この浮きかすが過度に堅くならないという利点をもたらすことを見出した。

30

【0143】

本発明のプロセスの1つの実施例において、使用される第1の酸化剤に対する第1の塩基の重量比はそれぞれ NaOH が第1の塩基として使用され、 NaNO_3 が第1の酸化剤として使用され、他の化合物が第1の塩基及び／又は第1の酸化剤として使用される場合について化学量論に従って再計算される場合に 2.90 以下である。好ましくは本出願人は 2.80 以下、より好ましくは 2.70 以下、更により好ましくは 2.60 以下、好ましくは 2.50 以下、より好ましくは 2.40 以下、更により好ましくは 2.30 以下、好ましくは 2.25 以下、より好ましくは 2.20 以下、更により好ましくは 2.15 以下、好ましくは 2.10 以下、より好ましくは 2.05 以下、更により好ましくは 2.00 以下の比を適用する。これらの限界は第1の塩基としての NaOH 及び第1の酸化剤としての NaNO_3 に適用し、1以上の他の化合物が使用される場合化学量論に従って変換され得る。限界はまた係数 $*85 / 40$ を用いてモル比に変換され得る。本出願人は、上流の高温冶金プロセスステップへの第3の上澄み浮きかすのリサイクルに鑑みて限定された第1の塩基の量、特に NaOH の量を保つことを好む。これは、 NaOH 又は他の強い塩基がそのステップの機器の耐火性のライニングに対して腐食性であるからである。したがってより少ない NaOH 又は他の塩基は、第3の上澄み浮きかすがリサイクルされる機器の耐火性のライニングに対してより少ない摩耗及び引き裂きを引き起こし得る。

40

【0144】

50

本発明のプロセスの1つの実施例において、第1の濃縮鉛流は少なくとも0.0400%wtであって0.3000%wt以下のスズを含む。本出願人はこの流れに少なくとも0.0500%wtのスズ、好ましくは少なくとも0.0700%wt、より好ましくは少なくとも0.0800%wt、更により好ましくは少なくとも0.0900%wt、更に一層好ましくは少なくとも0.100%wtのスズを有することを好む。場合により本出願人は0.2500%wt以下のスズをこの流れに、好ましくは0.2250%wt以下、より好ましくは0.2000%wt以下、更により好ましくは0.1500%wt以下のスズを有することを好む。本出願人は、第1の真空蒸留ステップからのオーバーヘッドとしての第1の濃縮鉛流のスズの規定された量を有することが、軟鉛精錬ステップで除去する必要があるSnの量と軟鉛精錬ステップに入り精製軟鉛流を得るために軟鉛精錬ステップで除去する必要があるSbの量との間の有利なバランスを表わすことを見出した。Snは軟鉛精錬ステップでSbより容易にその反応(III又はIV)に係わって対応するナトリウムメタレートを形成するので除去するのがSbより容易である。

【0145】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第1の蒸留ステップb)は15Pa(絶対)以下、好ましくは10Pa以下、より好ましくは5Pa以下、更により好ましくは1Pa以下、更に一層好ましくは0.7Pa(絶対)以下の圧力で行なわれる。本出願人はより低い圧力が有益であることを見出した。より揮発性の高い金属のより揮発性の低い金属からの分離を容易にするからである。更なる利点は、より高い作動圧力を用いるときと比較してより低い温度で分離を行なうことができるということである。これは、操作がエネルギー的により効率的でもあるという利益をもたらす。

【0146】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第1の真空蒸留ステップb)は少なくとも800°C、好ましくは少なくとも850°C、より好ましくは少なくとも900°C、更により好ましくは少なくとも930°Cの温度で行なわれる。本出願人は、例えばより高い温度はより揮発性の金属の揮発性を増大するので、より高い温度が蒸気及び残留する液体相への金属の分離を促進することを見出した。より高い温度はまた、蒸発させられる金属と液体相に保たれる金属との揮発性の差も増大し得る。本出願人は更に、より高い温度がまた、金属間化合物が生成し得、及び/又は機器の壁に接着し得、したがって蒸留操作を損なう可能性があるというリスクを低減することを見出した。

【0147】

本発明のプロセスにおける真空蒸留ステップはバッチ式に行なわれ得、かかるバッチ真空蒸留技術はCN101696475、CN104141152、CN101570826、及びYang et al, "Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25 (2015), 1315-1324, Elsevier Science Pressに開示されている。金属の真空下での蒸留はまた連続モードで行なってもよく、かかる連続蒸留技術はCN102352443、CN104651626及びCN104593614に開示されている。本出願人は第1の蒸留ステップをWO2018/060202A1に記載されているように行なうことを好む。

【0148】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第1の蒸留ステップb)のための供給材料は少なくとも0.16%wtであって場合により10%wt以下の総量のクロム(Cr)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、タングステン(W)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)及び/又は亜鉛(Zn)を含む粗はんだ組成物であり、供給材料は少なくとも500°Cの温度で入手可能であり、プロセスは更に第1の蒸留ステップb)のための供給材料としてはんだ混合物を形成するためにステップb)の前に粗はんだ組成物を前処理するステップを含み、前処理ステップは、f)粗はんだ組成物を最高で825°Cの温度に冷却して、重力により第1の液体熔融金属

相上に浮くようになる第1の上澄み浮きかすを含有する浴を生成させるステップ、
g) アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属、又はアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む化学化合物から選択される化学薬品を第1の液体溶融金属相に加えて、重力により第2の液体溶融金属相の上に浮くようになる第2の上澄み浮きかすを含有する浴を形成するステップ、

h) 第2の浮きかすを第2の液体溶融金属相から除去するステップを含む。

【0149】

これは、第1の蒸留ステップが、作動条件で固体であり、蒸留機器に接着し操作上の問題を引き起こす傾向がある金属間化合物を形成することなく行なわれ得るという利点をもたらす。本出願人はWO2018/060202A1に記載されているように前処理ステップを行なうことを好む。

【0150】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第1の蒸留ステップb)に供給されるはんだ混合物は、重量基準で

- ・合計で少なくとも90%のスズ及び鉛、
- ・スズより多くの鉛、
- ・0.1%以下の総量のクロム(Cr)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、チタン(Ti)及びタングステン(W)、
- ・0.1%以下のアルミニウム(Al)、
- ・0.1%以下のニッケル(Ni)、
- ・0.1%以下の鉄(Fe)、及び
- ・0.1%以下の亜鉛(Zn)

を含む。

【0151】

本出願人は、第1の蒸留ステップに対する供給材料としてのはんだ混合物の規定された元素の上限が、固体の金属間化合物の形成による問題を生じることなく、第1の蒸留ステップの欠点のない連続モード操作を確実にすることを見出した。

【0152】

本出願人は更に、第1の蒸留プロセスに関するこれらの予防策はまた、第2及び第3の蒸留ステップをそつなく、金属間化合物の形成による類似の問題なく操作することを可能にすることも見出した。

【0153】

本発明のプロセスの1つの実施例において、第1の蒸留ステップb)に供給されるはんだ混合物は重量基準で、少なくとも1 ppm wtで5000 ppm wt以下の銅を含む。

【0154】

本発明者は更に、ことによると有害な金属、特に銅が、はんだ混合物を真空蒸留に適切なものとするためにはんだ混合物から完全に除去する必要がないことを見出した。例えば本発明者は、特定された問題が、少量の銅が第1の蒸留ステップへのはんだ供給材料中に存在するままであるとき實際上経済的に許容できるレベルに低減され得ることを見出した。この知見は、一次及び／又は二次原材料、特に二次原材料、更に一層重要なことには使用済み材料を含有する原材料からの銅の回収の副産物として生じるはんだの流れが処理され得るという利点をもたらす。

【0155】

はんだ混合物は好ましくは少なくとも0.0001%wtのイオウ(S)も含む。本出願人は、イオウ含量の制御で標的とされる結果を達成するために、イオウのレベルを非常に低いレベル、例えば1 ppm wtの検出限界未満に下げる必要がないことを見出した。それどころかはんだ混合物中のイオウの存在は技術的な利益をもたらす。

【0156】

本出願人は、イオウがかなり容易に銅と結合して銅硫化物（例えば CuS ）を形成し、銅硫化物がプロセスの2つの主要な成分、即ちスズ及び鉛を含有する液体金属混合物から重力により容易に分離することを見出した。したがってイオウの存在はまた、上澄み浮きかすの Cu を分離することを意図するあらゆるプロセスステップにおいて Cu の除去に貢献することができる。実際本出願人は、本発明のプロセスにプロセス薬品として S を含ませることを好む。本出願人は、イオウを含有する化学化合物、例えば黄鉄鉱（ FeS ）の添加が実際にはんだ混合物の銅含量を低下させるのを助けるために適当な位置でこの目的に適切であり得ることを見出したが、元素状のイオウの使用が1種以上の余分な化学元素の導入を回避するので本出願人は元素状のイオウを使用することを好む。したがってあらゆる形態のイオウ、特に元素状のイオウは、本発明者にとって、望まれない金属の幾つか、特に銅の除去において非常に適切なプロセス薬品である。

10

【0157】

したがってはんだ混合物中のイオウの存在は、そのはんだ混合物が銅生産プロセスの副産物として生産されていることを示す強いインジケータである。結果として、本発明のプロセスの出発材料は測定可能な量の銅を不純物として含有し得る。かかる出発流れの銅含量は多種多様な可能なプロセスステップにより低減し得、 Cu の S による結合は単にその一例である。 Cu の除去のためのいかなる S - 処理も測定可能な微量の S を金属混合物中に残す可能性が非常に高い。したがってはんだ混合物中の S の存在は、好ましくはイオウ又は適切な S 含有化合物による処理を含むステップを含む銅生産の副産物として生産されているはんだ混合物との強い関連を提供する。

20

【0158】

本出願人は更に、はんだ混合物中のイオウの存在が、規定されたように、幾らかの銅も存在すれば妨害にならないことを見出した。 S の存在は、産業上許容できる品質に到達する経路においてより少ない貴金属流から Cu を除去するその後の清浄化ステップに貢献することができる。したがって本発明によるはんだ混合物中の S は好ましい存在であり、下流に有利な利益を示す。

【0159】

本発明のプロセスの1つの実施例において、プロセスの少なくとも一部は電子的に、好ましくはコンピュータープログラムにより監視及び／又は制御される。本出願人は、本発明のプロセスのステップの電子的、好ましくはコンピュータープログラムによる制御がずっと良好な処理の利点をもたらし、結果はずっと良好に予測可能であり、プロセス標的により近いことを見出した。例えば温度測定、所望であれば更に圧力及び／又はレベル測定に基づいて及び／又はプロセス流から採った試料の化学分析の及び／又はオンラインで得られる分析結果と組み合わせて、制御プログラムは電気エネルギーの供給又は除去、熱若しくは冷却媒体の供給、流れ及び／又は圧力制御について機器を制御し得る。本出願人は、かかる監視又は制御が連続モードで作動するステップで特に有利であるが、バッチ又は半バッチ式に作動するステップでも有利であり得ることを見出した。加えて、そして好ましくは、本発明のプロセスにおけるステップの実行中又は実行後に得られる監視結果はまた、本発明のプロセスの一部としての他のステップ、及び／又は本発明のプロセスが一部でしかないプロセス全体の一部としての本発明のプロセスの上流又は下流に適用されるプロセスの監視及び／又は制御にも使用される。好ましくはプロセス全体が、より好ましくは少なくとも1つのコンピュータープログラムにより電子的に監視される。好ましくはプロセス全体ができるだけ電子的に制御される。

30

40

【0160】

本出願人は、コンピューター制御がまた、データ及び命令が限定されることはないが本文書に記載されているプロセスを含めて他のプロセスの監視及び／又は制御のために1つのコンピューター又はコンピュータープログラムから少なくとも1つの他のコンピューター又はコンピュータープログラム又は同じコンピュータープログラムのモジュールへ送られると規定することを好む。

【実施例】

50

【 0 1 6 1 】

以下の実例は本発明のプロセスがいかに作動し得るかをより詳細に、またいかに目標とする効果が得られるかを示す。実例はまた、本発明のプロセスがいかにして、より多くの主製品を導くより大きい全プロセスの一部となり得るかも示す。添付の図 1 は、この実例で作動したプロセスステップ及びシーケンスの流れ図を示す。この実例で報告される組成は重量単位で表わされ、日々採取され 7 3 日の作動期間にわたり結果を平均した試料の分析の結果である。

【 0 1 6 2 】

図 1 で、数字は次の特許請求の範囲の特徴を表わす：

1. 前処理ステップ 1 0 0 への供給材料としての粗はんだ組成物 10
2. 前処理ステップ 1 0 0 で加えられる NaOH
3. 前処理ステップ 1 0 0 で加えられるイオウ
4. 前処理ステップ 1 0 0 からの第 1 の上澄み浮きかす
5. 前処理ステップ 1 0 0 からの第 2 の上澄み浮きかす
6. 前処理ステップ 1 0 0 から得られる溶融はんだ混合物
7. 真空蒸留ステップ 2 0 0 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 2 0 0 の第 1 の底部生成物
9. 結晶化ステップ 3 0 0 の液体エンドからの第 1 の銀富化液体ドレイン生成物
10. 結晶化ステップ 3 0 0 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 4 0 0 に加えられる新鮮な供給材料 20
12. 第 2 の真空蒸留ステップ 4 0 0 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 4 0 0 からの第 2 の底部生成物
14. スズ精錬ステップ 5 0 0 へのアルミニウム塊
15. スズ精錬ステップ 5 0 0 で加えられる第 3 の塩基
16. スズ精錬ステップ 5 0 0 で加えられるイオウ
17. スズ精錬ステップ 5 0 0 からの Al / Sb / As を含有する浮きかす
18. スズ精錬ステップ 5 0 0 からの塩基を含有する浮きかす
19. スズ精錬ステップ 5 0 0 からのイオウを含有する浮きかす
20. スズ精錬ステップ 5 0 0 からの高純度のスズ主製品
21. 第 3 の真空蒸留ステップ 6 0 0 からのオーバーヘッド生成物としての第 3 の濃縮鉛流 30
22. 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
23. 軟鉛精錬ステップ 7 0 0 に加えられる銅
24. 軟鉛精錬ステップ 7 0 0 で加えられる第 1 の塩基
25. 軟鉛精錬ステップ 7 0 0 で加えられる第 1 の酸化剤
26. 軟鉛精錬ステップ 7 0 0 で形成される第 3 の上澄み浮きかす
27. 軟鉛精錬ステップ 7 0 0 からの精製軟鉛流又は製品
28. 硬鉛精錬ステップ 8 0 0 からの精製硬鉛流又は製品
29. 先のキャンペーンからのオーバーヘッド生成物 2 1 のレフトオーバー
30. 硬鉛精錬ステップ 8 0 0 で加えられる第 2 の塩基
31. 硬鉛精錬ステップ 8 0 0 で加えられる第 2 の酸化剤 40
32. 硬鉛精錬ステップ 8 0 0 で形成される第 4 の上澄み浮きかす
33. 粗はんだ前処理ステップ 1 0 0 に加えられる新鮮な供給材料
34. 第 3 の真空蒸留ステップ 6 0 0 に加えられる新鮮な供給材料
35. 分別結晶化ステップ 3 0 0 に加えられる新鮮な供給材料
36. 第 1 の真空蒸留ステップ 2 0 0 に加えられる新鮮な供給材料
- 1 0 0 前処理ステップ
- 2 0 0 第 1 の真空蒸留ステップ
- 3 0 0 分別結晶化ステップ
- 4 0 0 第 2 の真空蒸留ステップ
- 5 0 0 スズ精錬ステップ 50

600 第3の真空蒸留ステップ

700 軟鉛精錬ステップ

800 硬鉛精錬ステップ

【0163】

熔融した金属流の分析のために、液体金属の試料を採り、モールドに注入し、固体になるまで放冷する。きれいで平らな表面が得られるまで、試料を一回又は好ましくはそれより多数回 Herzog HAF / 2 フライス盤に通過させることにより固体の試料の1つの表面を調製する。きれいで平らな試料表面を次いで、会社 Ametek (DE) を通じて入手可能な、会社 Spectro Analytical Instruments (US) のスパーク発光分光分析 (OES) 装置 Spectrolab M を用いて分析し、これによりパラメーター、結晶、検出器及びチューブが容易に選択され得、所望の精度及び／又は検出限界に対して最も適当な性能を達成するために適応させ得る。分析は試料中の多様な金属、例えば銅、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、カドミウム及び更には元素イオウに対する結果を提供し、これはこれらの金属のほとんどに対して約 1 ppm wt の検出限界に低下する。

10

【0164】

浮きかすの分析のために、本発明者は適切に較正された蛍光 X 線 (XRF) 技術の使用、好ましくは会社 PANalytical B.V. (NL) 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の流れ図の流れ6及びその上流の流れのようかなりの量の汚染物質を含有する金属の試料を分析するための上述の OES よりも好ましい。また、この技術では、詳細は分析の目的に最も適切な精度及び／又は検出限界の観点から結果を最適化するために容易に選択し適応させることができる。

20

【0165】

粗はんだ出発材料1は約 85 % wt の Cu を含有する「粗銅」中間体を生産する銅製錬所 (図示せず) における銅、鉛及びスズを有する材料の精錬に由来した。この粗銅を次いで、一方ではより高純度の銅主製品を、他方では幾つかのスラグ副産物を生産する精銅所で一連の高温冶金精錬ステップ (図示せず) に供した。精錬操作の一部として、粗はんだ出発材料1をこれらの精錬所スラグの幾つかから回収する。この粗はんだの浄化は、存在すると他の場合には下流の真空蒸留ステップ中の妨害となるリスクがあ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によって行なわれる。浄化ステップの標的とする不純物は主として Cu、Fe、Ni 及び／又は Zn であり、粗はんだ浄化の目標ははんだが真空蒸留を用いて更に、滑らかに、且つそつなく処理され得ることである。

30

【0166】

粗はんだ1は約 835 °C の温度での上流の精錬操作から入手可能であった。浄化操作シーケンス100の第1のステップにおいて、はんだを 334 °C に冷却し、これを2段階で行なった。第1の冷却ステップにおいて、粗はんだを約 500 °C に冷却し、第1の浮きかすを熔融液体金属の表面から除去した。第2の冷却ステップにおいて、粗はんだを更に 334 °C に冷却し、第2の浮きかすを熔融液体金属の表面から除去した。冷却ステップは、粗はんだ中に存在する銅の大部分を含有する総浮きかすを形成し、これを副産物 (図示せず) として除去し、上流の高温冶金プロセスステップの1つにリサイクルした。残留するはんだ中間体 (流れ1) における対象の金属の総流量及び濃度を表1に提供する。はんだ中の銅含量はこの一連の冷却ステップ及び浮きかす除去により平均して 3.0000 % wt に低下していた。またはんだ中の Fe 及び Zn 濃度もかなり低下していた。冷却操作中に形成した全ての浮きかす相を除去し (図示せず)、プロセスの上流で製錬所ステップにリサイクルして、その価値の高い金属含量の価値をできる限り決めることができた。

40

【0167】

50

【表 1】

表 1：冷却ステップ後の粗はんだ

%wt	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

10

20

【0168】

浄化操作シーケンス100の第2の部分において、固体の水酸化ナトリウム（流れ2）を表1のはんだ中間体に加えた。この処理ステップにおいて、亜鉛が水酸化ナトリウムと結合して、おそらく Na_2ZnO_2 を形成し、別個の相を形成した。これを第1の上澄み固体浮きかすとしてはんだから分離し、流れ4として除去した。結果として、はんだ流6中の亜鉛含量は更に低下していた。水酸化ナトリウムの量を調節して、はんだ中のZn濃度を13重量ppmに低下させた（表2）。このステップで形成された浮きかすも上流の製錬所ステップにリサイクルされ（流れ4）、そこで亜鉛は発煙し酸化亜鉛ダストとして回収され得る。

30

【0169】

浄化操作シーケンス100の次の部分において、水酸化ナトリウムの添加及び第1の上澄み固体浮きかす相4の除去後、金属相に存在する銅の量に対して化学量論の約130%を表わす量の元素状イオウ（流れ3）も加えてはんだの銅含量を更に低減した。元素状のイオウとして、Tarnobrzeg（PL）の会社Zakłady Chemiczne Siarkopolから得ることができる粒状形態のイオウを使用した。イオウ3は主として銅と反応して銅硫化物を形成し、第2の上澄み浮きかすに移動した。この第2の上澄み浮きかすを次いで流れ5として除去し、適切な上流のプロセスステップにリサイクルした。ステップ100におけるイオウの添加の後、更なる量の水酸化ナトリウム（流れ2）を加えて残りの微量のイオウに化学的に結合させてもう1つ別の浮きかすを形成した。幾らかの時間反応させた後、一握りの粒状化したイオウ3を浴表面の上にばら撒いた／広げた。イオウは発火し、水素を燃焼させ、これは反応副産物として液体から放出させることができた。その後、少量の白砂を浴上方にばら撒いて／広げて、浮きかすを乾燥／硬化させた後、プロセスから除去し（流れは図面に示さない）、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浄化したはんだ（流れ6、流量及び組成を表2に提供する）はたった38ppmだけのCuを含有しており、前処理ステップ100から得られた熔融はんだ混合物としてステップ200で真空蒸留によって更に処理した。第2の上澄み浮きかす5を上流の精錬所プロセスで再処理して、その価値の高い金属含量の価値を決めることができた。

40

50

【 0 1 7 0 】

【表 2】

表 2：真空蒸留のための浄化したはんだ

Wt%	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

10

20

【 0 1 7 1 】

溶融はんだ混合物 6 を更に、真空蒸留（ステップ 2 0 0）を用いて、9 8 2℃の平均温度及び 0 . 0 1 2 m b a r（1 . 2 P a）の平均絶対圧力で処理した。真空蒸留ステップは 2 つの生成物流を生成した。一方で我々はオーバーヘッド流 7 として主として鉛を含有する第 1 の濃縮鉛流を得、他方で我々は第 1 の蒸留ステップ 2 0 0 の第 1 の底部生成物 8 として主としてスズを含有する生成物流を得た。これら 2 つの蒸留生成物流 7 及び 8 の流量及び組成を表 3 に提供する。

30

【 0 1 7 2 】

40

50

【表 3】

表 3：第 1 の真空蒸留 2 0 0 の生成物流

Wt%	オーバーヘッド 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 7 3 】

第 1 の真空蒸留ステップ 2 0 0 は連続モードで行ない、金属間化合物の形成に起因する蒸留機器の遮断又は閉塞を観察することなく約 3 年の期間操作することができた。

【 0 1 7 4 】

第 1 の濃縮鉛流 7 は約 5 6 2 °C の温度での蒸留機器から入手可能となった。流れ 7 の温度は攪拌しながら約 4 5 0 °C になるように制御し、その後この流れを更に精製した。1 0 0 ～ 1 2 0 トンの連続した体積の流れ 7 をタンクに集めた。これらの体積をバッチ式に軟鉛精錬操作 7 0 0 に付した。それぞれのバッチから試料を採り、A s、S n 及び S b について分析して、金属相に存在する A s、S n 及び S b と反応するのに必要とされる固体の水酸化ナトリウム（流れ 2 4）及び固体の硝酸ナトリウム（流れ 2 5）の量を決定し、これらの量を第 1 の塩基及び第 1 の酸化剤として加えた。幾らかの時間反応させた後、そして反応により形成された第 3 の上澄み浮きかす 2 6 を除去した後、試料採取及び分析を繰り返した。結果が満足でなければ、プロセスステップを繰り返した。7 3 日の作動期間にわたって生成した総体積の軟鉛に対して、2 9 . 3 メートルトン（水酸化ナトリウム（4 0 1 k g / 日）及び 1 5 . 5 メートルトンの硝酸ナトリウム（2 1 2 k g / 日）をプロセスに使用して、平均で 4 6 k g / 日の A s、6 2 k g / 日の S n 及び 1 3 8 k g / 日の S b、合わせて平均で 2 4 6 k g / 日の 3 つの元素全体のほとんどを除去した。これらは流れ 7 としてのステップ 7 0 0 への供給材料に存在した。この精錬ステップはそれぞれのバッチで、第 1 の濃縮鉛流 7 に存在していた A s、S n 及び S b の大部分を含有する第 3 の上澄み浮きかす相を形成し、これを副産物（流れ 2 6）として除去した。第 3 の上澄み浮きかす相から試料を採取し、D I N E N 1 4 5 8 2 規格に従う方法を用いて塩素含量を分析した。分析は約 1 2 9 重量 p p m の塩素の存在を示した。軟鉛主製品 2 7 を次いでモールドに注入し、固化させ、冷却して鉛インゴットにした。

【 0 1 7 5 】

ほとんどのバッチで、ある量の C u を含有する軟鉛を生成させるために、少量の銅 2 3 をステップ 7 0 0 への供給材料に加えた。存在する少量の銅は軟鉛の機械的な性質を改良し、これにより軟鉛は、建築産業用の鉛膜への圧延に又は表面の鉛被覆に、より適切となる。平均含量を超える B i を含有する幾つかのバッチも、特定の最終用途に許容され、B

i を含有する原料が本発明のプロセス及び／又はその原材料を提供する上流のプロセスにより容易に許容できるという利点をもたらすBiに富む軟鉛として別々に離しておいた。この軟鉛の精錬は以下で更に論じる硬鉛の精錬と同じ機器でバッチ式に行なった。軟鉛及び硬鉛のバッチ間の遷移はある量の間品質の材料を生成し、これは「未精製軟鉛」として商業化される。これらの様々な軟鉛最終製品流27の日々の平均生産速度（考慮される73日の生産期間にわたる）及び組成を表4に挙げる。

【0176】

【表4】

表4：軟鉛最終製品27の組成（wt%）

軟鉛製品27	未精製軟鉛	Cuタグ付き軟鉛	Biに富む軟鉛
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

【0177】

第1の真空蒸留ステップ200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600からの第3の底部生成物22と混合し、混合物を12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。晶析装置は完全水平から少し傾いた円筒状の容器であり、形成される結晶を円筒状の容器の下端から上端へ動かす内部の回転スクリューを含んでいた。温度ゾーンには下端から上端に向かって0から11と番号を付けた。適当な加熱及び冷却手段により、晶析装置の内部に温度プロファイルを確立した。供給材料を受けるゾーン3の温度を約210℃に制御した。温度を、スズに富む結晶が装置から除去される晶析装置内で段階的にゾーン3からゾーン11に（230～250℃）上向きに増大した。温度を少し下方へ晶析装置内でゾーン3からゾーン0まで（199℃）低下させたが、ゾーン0で再び約220℃まで上げて、そのゾーンの温度が常に相図の液相線より上に残ることを確実にして、スクリューの刃上の固体の成長を回避した。これはそうしないと、オペレーターの介入及び機器の一時的な廃棄の必要性を導入する可能性があった。

【0178】

供給流を晶析装置に供給する前に、生産の二、三時間のホールドアップを有する緩衝容器に流れを通して、ここでは幾らかの混合が上流で起こったかもしれないあらゆる温度変化を滑らかにして、晶析装置のゾーン3に入る供給材料の温度をかなり一定にし、その変化が非常に遅い。加えてゾーン3への供給材料の温度を晶析装置のゾーン3の温度より幾らか高く維持して、供給系での固体の形成を避ける。晶析装置のゾーン3に入ることにより、供給流は冷却され、この組成を有する流れが、スズがより乏しいが鉛及び貴金属により富む液体相と平衡しているスズ含量が富化された小さい結晶の固体相に分離する範囲内

に来る。晶析装置内をゾーン1から更に下へ0まで移動する液体の温度上昇は、スクリーンの刃の境界上の固体の成長が円筒状の容器の下部で防がれて、スクリーンの下に液体が円筒状の容器の上端から下端まで流れるための十分なスペースが残っていたという利益がもたらされた。

【0179】

晶析装置は傾いていて、容器内の液体相は重力により装置の上端から下端に向かって容易に動くことができた。晶析装置内部の回転スクリーンが晶析装置内に存在する連続した液体相を通して結晶を反対の方向に移動させた。晶析装置内の液体レベルは、結晶のオーバーフロー点より低く維持して、第1のスズ富化生成物に伴う液体の同伴を最小にしたが、容器の壁から容器の中味への熱の伝達を容易にするように十分に高く維持した。最後には上端に来る結晶はスズが富化されており、供給材料からの鉛及び貴金属の実質的に全てが下端で晶析装置を去る液体の第1のドレイン内に回収された。この第1のドレインは更にスズをかなりの量、しかし晶析装置の供給材料内のスズのレベル未満の濃度で含有していた。

10

【0180】

Sn結晶を第1の晶析装置の上端から除去し、同様に0から11の番号を付けた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）へ導入した。第2の晶析装置においても、第1の晶析装置と同様な温度プロファイルを適用し、これは第1のスズが富化された結晶からの第2の液体ドレインの更なる分離を引き起こし、その後これらの結晶は上端で第2の晶析装置を去った（流れ10）。

20

【0181】

晶析装置供給材料と共に入るアンチモンは主としてスズの主要な流れの経路に従う。第2の晶析装置からのドレインを第1の晶析装置にリサイクルし、そこで供給材料中に混入した。Pb濃度が過度であると思われる、第2の晶析装置からのドレインを一時的に上流の第1の真空蒸留ステップ200の供給材料にリサイクルして、真空蒸留底部流8から正味の第1の銀富化液体ドレイン生成物9へのAgのより高い濃度係数を維持した。また、晶析装置流内、したがってまた第2の晶析装置からのドレイン内のCu濃度であるとき、このドレインを一少なくとも一時的に一好ましくは第1の晶析装置への供給材料より更に上流のプロセスステップに、好ましくは浄化操作シーケンス100の第1のステップの供給材料にリサイクルして粗はんだ組成物1と混合する。

30

【0182】

第1の銀富化液体ドレイン生成物は晶析装置供給材料内に存在するAgのほとんどを含有するSn/Pb合金副産物として第1の晶析装置を出て行った。ステップ300において2-晶析装置アセンブリの出口生成物流9及び10の流量及び組成を表5に示す。Sbは第2の晶析装置を去る第1のスズが富化された結晶相中に富化されたことも判明したが、幾らかのSbはまた第1の銀富化液体ドレイン生成物中にも回収された。表5の銀が富化された液体ドレイン生成物9は正味のドレイン体積及びその組成を表わす。一時的に、且つその組成に応じて、銀が富化された液体ドレイン生成物のリサイクルは第1の晶析装置の下端から第1の晶析装置の供給材料へと操作され、晶析装置供給材料（流れ8+22）から正味の第1の銀富化液体ドレイン生成物9へのAgの濃度係数を更に上昇させた。

40

【0183】

【表 5】

表 5：晶析装置アセンブリの生成物流

Wt%	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

【0184】

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）に移して全ての貴金属並びに Sn 及び Pb を回収した。その目的で、銀が富化した液体ドレイン生成物をアノードに投入し、電気分解ステップに供したところ、純粋な Pb 及び Sn を含有するカソードが生成し、他の金属はアノードスライム中に残った。この電気分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 ）、フルオロホウ酸及び／又はフェニルスルホン酸に基づく電解液；温度約 40°C ；電流密度 $140 \sim 200 \text{ A/m}^2$ ；電極間隔約 100 mm である。アンチモンはアノード組成物に、通例約 $1.5 \text{ wt\%}$ の濃度に加えられる。これは、アノードスライムがアノードに付着したまま残り、電解液内に分散しないという利点をもたらす。電気分解の抑止を引き起こす完全なアノード不動態化を回避するために、周期的に、且つ連続的にアノードの一部を浴から取り出し、そのアノードスライムを、例えば機械的に除去し、浄化したアノードを次いでセル内で取り替えてもよい。アノードはまた、浄化したアノードが十分に薄くなっていて、新しいアノードにより効率的及び／又は効果的に融解するように設計してもよい。これらのアノードスライム（平均して約 180 kg/日 ）を、例えばろ過により、同伴した電解液から回収し、これらのアノードスライムは約 $20 \text{ wt\%}$ の銀及びまたずっと低い濃度の金を、第 1 の銀富化液体ドレイン生成物中に存在した他の金属のほとんど、例えばアンチモン及びあらゆる白金族金属（PGM）と共に含有していた。アノードスライムを銀及び他の貴金属の回収のために更に処理した。ろ液を電解セルにリサイクルした。

【0185】

第 2 の晶析装置からの第 1 のスズが富化された結晶 10 を、 1049°C の平均温度及び 0.005 mbar (0.5 Pa) の平均絶対圧力で作動する第 2 の真空蒸留ステップ 400 に通して更に処理した。73 日の作動期間にわたって、 157.6 トンの量の鉛を含有する原材料 11 を平均して 1 日当たり約 2.2 メートルトンで、第 1 のスズが富化された結晶に徐々に加えてステップ 400 からのオーバーヘッド生成物の凝固点を低く保った。流れ 11 の流量及び組成を表 6 に示す。

【 0 1 8 6 】

【表 6】

表 6：第 2 の真空蒸留への供給材料に加えた原材料

Wt%	P b を含有する 原材料
	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

【 0 1 8 7 】

第 2 の真空蒸留ステップ 4 0 0 は 2 つの生成物流を生成した。一方で我々はオーバーヘッド生成物 1 2 として主として供給材料からの鉛、アンチモン及び銀のほとんど、プラス幾らかのスズを含有する生成物流を得、他方で我々は第 2 の底部生成物 1 3 として主としてスズを痕跡量のみその他の成分と共に含有する生成物流を得た。これら 2 つの蒸留生成物流 1 2 及び 1 3 の流量及び組成を表 7 に示す。

【 0 1 8 8 】

10

20

30

40

50

【表 7】

表 7：第 2 の真空蒸留の生成物流

Wt%	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 8 9 】

第 2 の真空蒸留ステップ 4 0 0 を連続モードで行なった。このステップは、金属間化合物の形成に起因する蒸留機器の遮断又は閉塞の観察なしに約 3 年の期間操作することができた。

【 0 1 9 0 】

ステップ 4 0 0 からの第 2 の底部生成物 1 3 を、流れ図にスズ精錬ステップ 5 0 0 として合わせて示されている 3 つの連続したステップでバッチ式に更に精製した。第 1 のスズ精錬ステップは第 2 の底部生成物 1 3 を冷却し、4 3 0 °C の平均温度を有する第 2 の底部生成物に掻き混ぜながらある量のアルミニウム塊（流れ 1 4）を加えて S b 及び A s と反応させ、確立された国際産業規格に従ったレベルまで除去することからなっていた。加えられる 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、化学量論要件を超える分を含んでいた。反応後、組成を再び分析し、結果、特に S b 含量が不十分であれば、第 2 の反応ステップを引き起こすための追加の量の A l を導入した。合計で、第 2 の底部生成物 1 3 の 1 メートルトンにつき平均して約 4 . 3 k g の量の A l を使用した。最後の添加後約 3 0 分で、加熱及び掻き混ぜを停止し、液体の熔融金属組成物を放冷した。この平均して約 2 5 0 °C の温度までの冷却中、A l / S b / A s を含有する浮きかすの層が形成され、この浮きかすを熔融した液体金属の表面から定期的に除去した。浮きかすを集め、乾燥した閉じられた二重壁の鋼バレルに保存して、スチビン及び／又はアルシンの形成を引き起こす可能性がある水又は湿気との接触を防いだ。バレルを副産物（流れ 1 7）として除去し、上流の高温冶金プロセスステップにリサイクルし、そこで閉じたまま熔融した金属及び／又はスラグの液体浴に導入することにより、湿気との接触のリスクを回避した。

【 0 1 9 1 】

スズ製品の温度を再び約 3 3 0 °C まで上昇させた後、熔融した液体金属を、固体の水酸化ナトリウム（流れ 1 5）を第 3 の塩基として加えた第 2 のスズ精錬ステップに供した。この処理ステップで、アルミニウムは水酸化ナトリウムにより結合させられ、おそらく Na_3AlO_3 を形成し、別個の相を形成し、これを上澄みの固体の浮きかすとして熔融した液体金属から分離し、流れ 1 8 として除去した。幾らかの時間反応させた後、一握りの粒状にしたイオウを浴表面の上にばら撒いた／広げた。イオウが発火し、熔融した液体金

属から反応の副産物として放出され得る水素を燃焼させた。結果として、第２の底部生成物１３のアルミニウム含量が更に低下した。加えるべき水酸化ナトリウムの量を調節して、第２の底部生成物のアルミニウム濃度を１重量ｐｐｍの検出限界未満に低下させた（表８）。このステップで形成された浮きかすも上流の高温冶金プロセスステップにリサイクルした（流れ１８）。

【０１９２】

第３及び最後のスズ精錬ステップにおいてある量の元素状のイオウ（流れ１６）を加えて溶融した液体金属の銅含量を更に低減し、第２のスズ精錬ステップから残留する水酸化ナトリウムを除去した。元素状のイオウとしてTarnobrzeg（PL）の会社Zakłady Chemiczne Siarkopolから入手することができる粒状化形態のイオウを使用した。イオウ１６は主として銅と反応して銅硫化物を形成し、水酸化ナトリウムと反応して Na_2SO_2 を形成し、これは別の上澄み浮きかす相に移動した。イオウ添加の後掻き混ぜ機を約１０分間作動させ続けて残りの微量のイオウを酸化し別の浮きかすを形成した。浮きかすを溶融した液体金属から流れ１９として除去した。このようにして得られた高純度のSn主製品（流れ２０、その流量及び組成を表８に示す）はたった１４ppmのCuを含有しており、２２kgのインゴットに鑄造し、積み重ね、秤量し、結び付けた。イオウ１９を含有する浮きかすは上流の高温冶金プロセスステップで再処理した。

【０１９３】

【表８】

表８：高純度Sn最終製品

Wt%	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

【０１９４】

第２の真空蒸留ステップ４００のオーバーヘッド生成物１２を、１０００℃の平均温度及び０．０３３mbar（３．３Pa）の平均絶対圧力で作動する第３の真空蒸留ステップ６００で更に処理した。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。一方で我々はオーバーヘッド生成物２１として主として鉛及びアンチモンを含有する生成物流を得、他方で我々は第３の底部生成物２２として主としてスズ及びアンチモンの一部、更に蒸留供給材料中に存在していた貴金属のほとんどを含有する生成物流を得た。これら２つの蒸留生成物流２１及び２２の流量及び組成を表９に示す。

【 0 1 9 5 】

【表 9】

表 9：第 3 の真空蒸留の生成物流

Wt%	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 9 6 】

第 3 の真空蒸留ステップ 6 0 0 は連続モードで行ない、金属間化合物の形成に起因する蒸留機器の遮断又は閉塞を観察することなく約 3 年の期間作動させることができた。

【 0 1 9 7 】

第 3 の底部生成物 2 2 は上流のステップ 3 0 0 の第 1 の晶析装置にリサイクルし、そこでステップ 2 0 0 からの第 1 の底部生成物 8 と混合して、その価値の高い金属中味を回収した。

【 0 1 9 8 】

オーバーヘッド生成物 2 1 をステップ 8 0 0 においてバッチ式に、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 としての第 1 の濃縮鉛流の軟鉛精錬ステップ 7 0 0 中に使用した同一の機器で更に精製した。7 3 日の作動期間にわたって、先のキャンペーンから残された第 3 の真空蒸留からの更に別の 8 1 0 . 2 メートルトンのオーバーヘッド生成物（流れ 2 9）、平均して約 1 1 . 1 トン／日を、流れ 2 1 と混合し共に精製した。この硬鉛の精錬は 1 0 0 ～ 1 2 0 トンの総供給材料の体積でバッチ式に行なった。この実例で考えた 7 3 日の作動時間中、約 9 日は約 1 2 9 トン／日で 1 1 5 9 トンの硬鉛の精錬に専念させ、4 3 日の間平均して約 1 0 2 トン／日で全体で 4 4 0 0 トンの上記軟鉛製品の精錬に機器を使用した。

【 0 1 9 9 】

硬鉛精錬ステップ 8 0 0 のための硬鉛の熔融液体金属供給材料を最初に攪拌しながら約 4 5 0 °C まで加熱した。試料を採り、As 及び Sn について分析して、熔融液体金属相から As 及び Sn を除去するのに必要とされと思われた固体の水酸化ナトリウム（流れ 3 0）及び固体の硝酸ナトリウム（流れ 3 1）の量を決定し、これらの量を第 2 の塩基及び第 2 の酸化剤として加えた。この実例で考えられた 7 3 日の作動期間にわたって、合計 1 5 . 2 メートルトンの水酸化ナトリウム（平均して 2 0 8 k g／日）プラス 7 . 6 メートルトンの硝酸ナトリウム（平均して 1 0 4 k g／日）をこの精錬ステップに加えて、流れ 2 1 及び 2 9 と共にステップ 8 0 0 に入って来た平均して 2 6 k g／日の As 及び 3 2 k g／日の Sn のほとんどを一緒に除去した。硬鉛精錬ステップ 8 0 0 への供給流中に存在

した1502kg／日のSbのほとんど全てが精製硬鉛製品28中に残った。この硬鉛精錬ステップは第4の上澄み浮きかす相全体を形成し、これはオーバーヘッド生成物21及び29中に存在したAs及びSnの大部分を含有し、副産物（流れ32）として除去された。第4の上澄み浮きかす相の試料を採取し、DIN EN 14582に従った方法で塩素含量を分析した。分析は約130重量ppmの塩素の存在を示した。精製された硬鉛最終製品流28の流量及び組成を表10に示す。

【0200】

【表10】

表10：硬鉛最終製品の組成

Wt%	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

【0201】

したがって、この硬鉛精錬ステップはステップ800において平均して58kg／日の不純物の総量の除去のみを標的としており、これはステップ700の除去標的よりかなり低い。加えて、ステップ800への供給材料中のAs及びSnの濃度もまたステップ700への供給材料中のこれらの濃度より高かった。したがってステップ800はその標的にステップ700よりずっと容易に到達する。それぞれの鉛精錬ステップ700及び800に入る（As+Sn+Sb）の総量に対して、ステップ800は有意に少ない化学薬品を消費し、またステップ700より有意に少ない上澄み浮きかすを生成し、これも上澄み浮きかすを上流の高温冶金プロセスにリサイクルするためのより少ない負荷を生ずるという利益をもたらす。また、ステップ800において、As及びSnは非常に低いレベルにうまく除去することができたが、除去される必要があるSbはほとんどできなかったことも観察された。

【0202】

以上、本発明について十分に記載したが、当業者には分かるように、本発明は、特許請求の範囲により定義される本発明の範囲から逸脱することなく、特許請求の範囲に記載の広範なパラメーター内で実行することができる。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

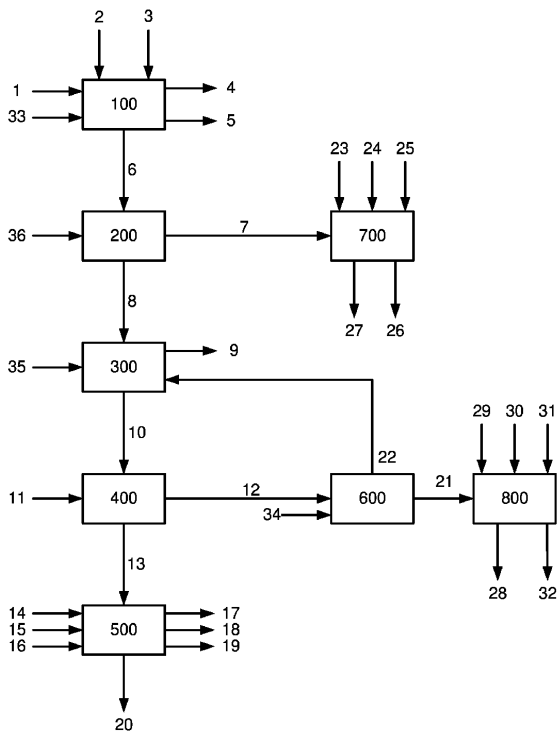


Figure 1

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 ゴリス、ヤン、ダーク、アー。
 ベルギー王国 2340 ベアセ、ニュー ドレーフ 33
- (72)発明者 デ ヴィツシェール、イブ
 ベルギー王国 2340 ベアセ、ニュー ドレーフ 33
- (72)発明者 ジーネン、シャルル
 ベルギー王国 2340 ベアセ、ニュー ドレーフ 33
- (72)発明者 コレッティ、ベルト
 ベルギー王国 2340 ベアセ、ニュー ドレーフ 33
- 審査官 國方 康伸
- (56)参考文献 特開2010-111912 (JP, A)
 特開平08-225863 (JP, A)
 中国特許出願公開第104651625 (CN, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 C22C 11/00-13/02
 C22B 1/00-61/00