



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I874497 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：109140746

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 20 日

(51)Int. Cl. : C22B15/00 (2006.01)

(30)優先權：2019/11/22 歐洲專利局 19210921.3

(71)申請人：比利時商梅泰洛比利時公司 (比利時) METALLO BELGIUM (BE)
比利時(72)發明人：剛斯 華特 GUNS, WALTER (BE)；莫倫 妮可 MOLLEN, NIKO (BE)；寇勒提
柏特 COLETTI, BERT (BE)；斯梅茲 史蒂芬 SMETS, STEVEN (BE)；布魯蓋
爾曼斯 安迪 BREUGELMANS, ANDY (BE)；葛瑞絲 珍 德克 A GORIS, JAN
DIRK A. (BE)；德 維斯雪 伊芙 DE VISSCHER, YVES (BE)；吉尼 查爾斯
GEENEN, CHARLES (BE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW	201638343A	CN	104120287A
CN	107475522A	CN	108611499A
US	3682623		

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 57 頁

(54)名稱

改良式銅熔煉製程

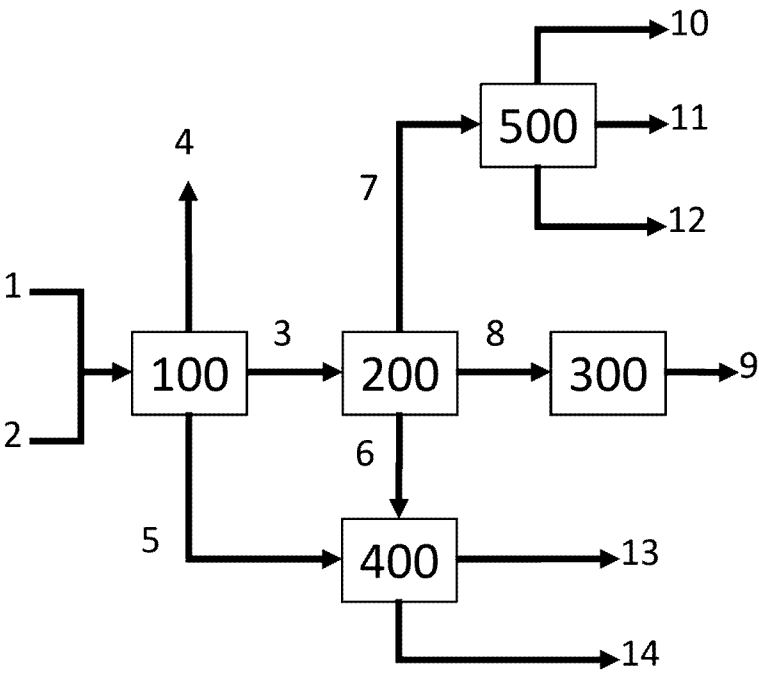
(57)摘要

本發明揭示一種用於自次級原材料回收銅之製程，其包括在一進料分批中於一爐中熔煉(100)包括用於形成一濃縮銅中間物(3)之氧化銅及元素鐵之一原料(1、2)，其中藉由將鐵轉換成氧化物且將氧化銅轉換成銅之氧化還原反應來產生熱，其中銅以一熔融液體金屬相聚集，且氧化鐵以一上清液渣相聚集，其中在該分批結束時，該等液體相分離且可自該爐移除作為熔煉渣(5)及該濃縮銅中間物(3)，該製程之特徵在於：在該熔煉步驟期間，相對於完成該等氧化還原反應所需之量，在該爐中維持元素鐵之一過量，及藉由注射一含氧氣體用於氧化該過量鐵來提供進一步熱輸入。

Disclosed is a process for recovering copper from secondary raw materials comprising in a feed batch smelting (100) in a furnace a feedstock (1, 2) comprising copper oxide and elemental iron for forming a concentrated copper intermediate (3), whereby heat is generated by the redox reactions converting iron to oxide and copper oxide to copper, whereby copper collects in a molten liquid metal phase and iron oxides collect in a supernatant liquid slag phase, whereby at the end of the batch the liquid phases separate and may be removed from the furnace as smelter slag (5) and as the concentrated copper intermediate (3), characterized in that, during the smelting step

an excess of elemental iron is maintained in the furnace relative to the amount required for completing the redox reactions, and
further heat input is provided by the injection of an oxygen containing gas for oxidizing the excess iron.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

- 1:粗原料部分
- 2:微細原料部分(粉塵)
- 3:黑銅(濃縮銅中間物)
- 4:冶煉粉塵
- 5:熔煉渣
- 6:精煉渣
- 7:粗焊料金屬組合物
- 8:精煉銅產物
- 9:銅陽極產物
- 10:軟鉛產物
- 11:硬鉛產物
- 12:精煉錫產物
- 13:煙化渣
- 14:煙化粉塵
- 100:熔煉步驟/熔煉爐
- 200:銅精煉
- 300:銅陽極鑄造步驟
- 400:渣煙化步驟
- 500:鉛/錫回收步驟



I874497

【發明摘要】

【中文發明名稱】

改良式銅熔煉製程

【英文發明名稱】

IMPROVED COPPER SMELTING PROCESS

【中文】

本發明揭示一種用於自次級原材料回收銅之製程，其包括在一進料分批中於一爐中熔煉(100)包括用於形成一濃縮銅中間物(3)之氧化銅及元素鐵之一原料(1、2)，

其中藉由將鐵轉換成氧化物且將氧化銅轉換成銅之氧化還原反應來產生熱，

其中銅以一熔融液體金屬相聚集，且氧化鐵以一上清液渣相聚集，

其中在該分批結束時，該等液體相分離且可自該爐移除作為熔煉渣(5)及該濃縮銅中間物(3)，

該製程之特徵在於：在該熔煉步驟期間，

相對於完成該等氧化還原反應所需之量，在該爐中維持元素鐵之一過量，及

藉由注射一含氧氣體用於氧化該過量鐵來提供進一步熱輸入。

【英文】

Disclosed is a process for recovering copper from secondary raw materials comprising in a feed batch smelting (100) in a furnace a feedstock (1, 2) comprising copper oxide and elemental iron for forming a concentrated copper intermediate (3),

whereby heat is generated by the redox reactions converting iron to oxide and copper oxide to copper,

whereby copper collects in a molten liquid metal phase and iron oxides collect in a supernatant liquid slag phase,

whereby at the end of the batch the liquid phases separate and may be removed from the furnace as smelter slag (5) and as the concentrated copper intermediate (3),

characterized in that, during the smelting step

an excess of elemental iron is maintained in the furnace relative to the amount required for completing the redox reactions, and

further heat input is provided by the injection of an oxygen containing gas for oxidizing the excess iron.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:粗原料部分
- 2:微細原料部分(粉塵)
- 3:黑銅(濃縮銅中間物)
- 4:冶煉粉塵
- 5:熔煉渣
- 6:精煉渣
- 7:粗焊料金屬組合物
- 8:精煉銅產物

9:銅陽極產物

10:軟鉛產物

11:硬鉛產物

12:精煉錫產物

13:煙化渣

14:煙化粉塵

100:熔煉步驟/熔煉爐

200:銅精煉

300:銅陽極鑄造步驟

400:渣煙化步驟

500:鉛/錫回收步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】

改良式銅熔煉製程

【英文發明名稱】

IMPROVED COPPER SMELTING PROCESS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於藉由熱冶金製程步驟來主要自次級原料回收銅(Cu)及其他非鐵金屬，諸如錫(Sn)、鉛(Pb)、鎳(Ni)及鋅(Zn)。本發明較佳地係關於次級原料，亦稱為可回收材料。可回收材料可為(例如)金屬發生器之副產物、廢料及壽命終止材料。

【先前技術】

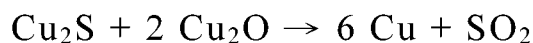
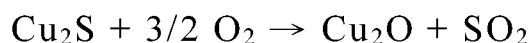
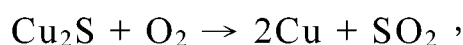
【0002】 本發明主要係關於銅生產中之一熟知熱冶金步驟，即，熔煉步驟。取決於原料之源，熔煉步驟可進一步指定為一初級或一次級熔煉步驟。

【0003】 熔煉係其中最通常在一初級冶煉中將熱及化學試劑施加於金屬礦石以提煉一賤金屬之一製程。技術上更詳細而言，熔煉係其中使用最終生成金屬之一化學反應來液化含金屬固體之一製程。其用於自礦石之惰性脈石組分提煉諸多金屬，其包含銀、鐵、銅及其他賤金屬。其係提煉冶金之一形式，其中使用化學反應來將其他元素作為氣體或渣驅除以留下含有呈元素或一化學鍵結形式(諸如與硫鍵結且稱為一「冰銅」)之金屬之一液浴。依一分離熔融金屬相擷取元素金屬。冰銅通常亦形成一分離液相。大部分礦石係不純的且通常需要使用諸如石灰岩或矽石之熔劑來將伴隨脈石岩作為另一分離液相之部分移除以形成典型副產物，

其稱為「渣」。

【0004】此外，在自次級材料回收銅中，熔煉可用作用於自次級原材料回收一濃縮銅相之一第一步驟，次級原材料可能過度污染及/或其銅含量可能太低而不適合於直接作為進料用於精煉成陽極銅品質。此等次級原材料通常比初級銅源(諸如銅礦石或甚至通常首先藉由(例如)熔煉步驟之礦物浮選上游來自礦石獲得之銅濃縮中間物)更富含銅。次級材料中之銅之一部分亦可以元素形式存在且因此不化學鍵結。由於此等原因，運行於次級原材料上之一銅熔煉步驟中之操作條件明顯不同於操作於一銅濃縮物或偶爾一銅礦石上之一初級銅熔煉步驟中之操作條件。

【0005】在一初級銅冶煉中，典型起始材料係含銅硫化物，諸如黃銅礦(CuFeS_2)、斑銅礦(Cu_5FeS_4)及輝銅礦(Cu_2S)。其等與氧之反應(氧化)將S作為廢氣中之 SO_2 驅除且形成一「冰銅」相($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$)及一渣相($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)，渣相藉由與所添加之矽石反應來形成。在一第二步驟中，通常亦在熔煉爐中，藉由與氧及矽石進一步反應以形成更多渣及更多 SO_2 氣體來驅除FeS以留下通常具有小於1%之剩餘Fe之一所謂之「白金屬」(Cu_2S)。接著，根據以下反應使用一含氧氣體(較佳地空氣)來氧化 Cu_2S ：



【0006】通常在一所謂之「皮爾斯-史密斯(Pierce-Smith)」轉爐中執行此初級銅熔煉製程以形成所謂之「泡銅」(其包含Ni及貴金屬)、一渣(其包含Fe、Zn之大部分及2%至15%之Cu)、爐塵(其包含Sb、As、Bi、Cd、Pb之大部分)及廢氣(再次含有 SO_2)。在此等製程步驟中變自由之大

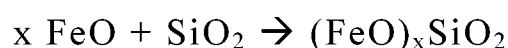
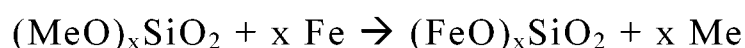
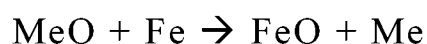
量S作為 SO_2 被驅除且以硫酸之形式回收。因此，初級銅冶煉步驟通常且主要係一強氧化步驟。例如，JPS61531 (A)或其授權版本JPH0515769 (B2)中描述初級銅熔煉。例如，CN101871050 A及GB2462481 A中描述處理銅冰銅相。US 3,954,448進一步描述用於進一步處理來自一初級銅熔煉步驟之銅冰銅或一渣之一製程。

【0007】 JP 2003253349描述其中冰銅原材料亦含有硫化鐵之一初級銅熔煉製程。在一第一步驟中，使用富氧空氣來將此硫化鐵氧化成氧化鐵。氧化鐵及所添加之矽石以一分離渣相結束，在一第二步驟中進一步處理硫化銅之前自爐移除渣相。可用硫化鐵之量及其變成 FeO 之反應可能不足以產生維持此第一步驟期間之爐溫所需之反應熱，特定言之，當要處理冷原材料時。在第一步驟中，每處理一噸冰銅，即添加一定量之額外金屬鐵以防止鐵進一步氧化成磁鐵礦(Fe_2O_3)，其原本會提高渣之黏度且損及第一步驟結束時之後續相分離及渣移除。在通常在初級銅熔煉步驟中操縱之氧化條件下，氧化額外金屬鐵且此反應產生額外熱。

【0008】 用於一次級銅熔煉步驟之典型起始材料中之金屬主要作為氧化物存在，但少量硫化物可存在。因此，與一初級銅熔煉步驟之一重要差異係無作為中間物之任何銅冰銅。原材料中的一些銅可實際上已以其元素形式(但濃度太低)或較不適合於熱冶銅精煉且甚至較不適合於熱冶金回收(瀝濾+電解冶煉)之一形式存在。接著，在一熔煉步驟中藉由添加一還原劑(例如一碳源(諸如焦炭)及/或通常呈廢鐵之形式之金屬鐵)來還原氧化物中之銅。因此，與一初級銅熔煉步驟之一進一步主要差異包含對次級原材料操作熔煉步驟之還原條件。

【0009】 US 3,682,623 (Ludo Dierckx等人)描述自次級原材料開始

之一銅精煉製程，其第一步驟係執行於一熔融爐中之一熔融步驟(即，一還原步驟)，其中含銅材料與含有金屬鐵之固體材料一起在一富氧中性火焰下加熱，且藉由輕微攪動此爐料來產生包含一渣相之一溶液。可添加少量鹼性或中性熔劑來最佳化所形成之渣之特定重力及黏度。此外，可添加額外矽石來吸收產生於還原反應中之鐵化合物。隨著爐中之熔融浴之溫度升高，敘述使用固態金屬鐵來還原爐料中之化學組合之銅、鉛、錫或鎳以形成一熔融金屬(稱為「黑銅」)及含有矽酸鐵之一熔融渣。敘述典型製程反應，其包含：



【0010】此等反應確認US 3,682,623之所謂之「熔融」步驟相當於本發明中之一「熔煉」步驟。此等反應係放熱的，且敘述反應熱快速升高爐料之溫度。在材料熔融至其將易於沿容器壁流動之點之後，可增加容器攪動。當還原步驟結束時，形成一黑銅及一熔融渣，其等可藉由重力來彼此分離且可單獨自爐移除。

【0011】在整個還原操作中，將溫度控制為儘可能低以符合維持一流體渣。在熔融爐循環期間，必須調節燃料供給以防止反應質量之溫度在任何長時間內超過約1300°C。較佳地，應使溫度維持不實質上高於渣變成實質上流體之溫度。敘述約1180°C之一浴溫度適合於正常爐料材料，但可在硼砂用作一助熔劑時採用更低溫度。

【0012】低溫不僅最小化鉛及錫之蒸發，且亦限制所產生之熔融銅中之固體鐵之溶解。敘述需要存在大量固體鐵以提供渣之快速及完整還

原。亦應最小化鐵之溶解以維持鉛及錫在產生黑銅中之高溶解度。隨著還原反應繼續且含固體氧材料逐漸溶解於熔融金屬中，可有利地在熔融完成之後添加含有金屬鐵之額外固體材料以實現留在渣中之銅、錫、鉛及鋅之最終還原。使用留在爐中之總體上過量之鐵，其至少一部分溶解於黑銅中。鋅自爐揮發出去，但相當量之鋅亦在熔融步驟結束時留在黑銅中。

【0013】 當所謂之熔融步驟結束時，在最終還原步驟完成時，如由進一步渣分析所指示，自爐頂澆熔融渣且使其顆粒化。在自爐傾倒熔融渣之後，隨後在相同爐中預精煉所得黑銅及所添加之已相當富含銅之更多次級原材料，且此預精煉使用一強氧化火焰。因此，此預精煉步驟不再係上游熔融步驟(其係以一還原環境為特徵之一還原步驟)之部分。

【0014】 在US 3,682,623之實例1中，至熔融爐之爐料「在一中性富氧火焰下」熔融(col. 15, lines 1-2)，中性富氧火焰被理解為使用富氧空氣之一中性火焰。在添加額外量之廢銅/廢鐵之後，渣在一略微還原火焰下進一步還原(col. 15, l. 33-35)。所存在之大部分鋅蒸發且在排氣系統中作為粉塵回收。隨後，頂澆渣且使其顆粒化。

【0015】 DE 10 2012 005 401 A1描述一浴熔煉爐，其中一含銅物質(較佳地一含銅次級原材料)經受一熔煉製程，其由藉由一浸沒注射噴槍來注射至浴中之石油及/或天然氣及空氣及/或氧氣作為燃料。熔煉步驟產生具有相對較少雜質且自製程排放之一初級渣及自浴熔煉爐轉移至一旋轉鼓形爐中用於進一步處理之一第二渣。旋轉鼓形爐在一端處具有一燃燒器，其可供應有石油或天然氣且亦視情況地具有來自一氧儲存器之氧。進一步處理逐步發生且循序產生陽極等級銅、黑銅、可進一步由矽

處理之一生錫混合物及一最終渣。在製程步驟之各者中將煤引入至旋轉鼓形爐中。在DE 10 2012 005 401 A1之製程之每一步驟中，藉由燃燒一煤及空氣及/或氧氣來加熱爐。

【0016】 EP 0185004描述一製程，其中為試圖提高有價值金屬之良率而對次級材料所執行之一氧化熔煉步驟導致一液浴，循序在兩個步驟中藉由煙化來自液浴移除錫及鋅，其後使一含鐵渣出爐且保留一含銅金屬相。進一步處理此金屬相以首先分離出矽酸鉛渣、鎳含量低之一泡銅及隨後可經還原以形成銅鎳合金之銅鎳氧化物浴。

【0017】 US 2017/0198371 A1係關於一冶煉原料中之有機成分之可能大變動及其對製程處理量之影響。文件提出依分批模式在一第一階段中移除有機組分，同時產生一所謂之「黑銅」，其可在一後續階段中藉由進一步氧化來轉換成泡銅。第一步驟之其他產物係一最終少金屬渣。文件敘述「將一經適當調適數量之氧吹至製程腔室中」。在此製程中，「在熔融製程期間藉由取得樣本且快速分析樣本來監測渣之組成及仍存在於其中之有價值金屬之含量」。

【0018】 US 3,682,623之熔煉步驟之缺點係在大部分熔煉步驟期間，熱輸入之一大部分由運行於富氧空氣上之中性火焰提供。此需要空氣及純氧之一大燃料源及其相關聯複雜性、額外設備及操作負擔。

【0019】 自爐上方之火焰輸入至熔融浴中之熱不盡如人意，因為熱必須自燃燒氣體轉移至液浴中。熱自氣體轉移至液體相當緩慢，且爐之頂部中之燃燒器與液浴之間的接觸表面面積係有限的。使用一浸沒燃燒器，重力迫使氣體快速上升且離開液相。因此，燃燒氣體與熔融浴之間存在相對較少接觸時間。因此，自火焰輸入至浴中之熱主要藉由輻射。

因此，由火焰輸入之熱並非高度有效的且來自火焰之熱輸入位能之一主要部分結束於以排放氣體離開爐，其中其表示排放氣體冷卻系統之一額外負擔。

【0020】 由火焰產生之大量煙道氣體需要安裝及操作一大排放氣體處理系統。

【0021】 發明者已發現，需更方便且更有效地將熱輸入至一次級銅熔煉爐中，同時維持或甚至改良用於控制熔煉步驟中之溫度之方法。

【0022】 本發明旨在消除或至少緩解上述問題及/或大體上提供改良。

【發明內容】

【0023】 根據本發明，提供隨附請求項之任何者中所界定之一製程。

【0024】 在一實施例中，本發明提供一種自次級原材料回收銅之製程，其包括以下步驟：在至少一進料分批中，在一爐中熔煉包括該等原材料之一原料以自該爐回收一濃縮銅中間物，

其中將原材料之該原料逐漸引入至該爐中，該原料包括銅及視情況在爐操作條件下比銅更惰性之至少部分作為氧化物之至少一金屬，

其中該原料進一步包括鐵及視情況在該等爐條件下至多與鐵或鋅一樣惰性之至少一金屬或化合物，該鐵及至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬至少部分以其元素形式存在，

其中藉由將元素鐵及至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬或化合物轉換成氧化物且將銅及比銅更惰性之金屬之氧化物轉換成元素金屬之氧化還原反應來在該爐內產生熱，

其中該等元素金屬至少部分以一熔融液體金屬相聚集，且該等氧化物至少部分以一上清液渣相聚集，

其中該等液相能夠分離出去，且在該熔煉步驟結束時，自該爐至少部分移除該等液相之至少一者作為一熔煉渣及/或濃縮銅中間物，

該製程之特徵在於：

在該熔煉步驟期間，相對於完成該等氧化還原反應所需之量在該爐中維持鐵及在該等爐條件下至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬或化合物之元素形式之一過量，及

在該熔煉步驟期間，藉由注射一含氧氣體用於氧化存在於該爐中之該過量鐵及至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬或化合物及視情況用於可另外引入至該爐中之碳及/或氫之一易燃源之燃燒來提供至該爐中之進一步熱輸入。

【0025】 較佳地，藉由故意將富含鐵及/或至少一金屬或適合化合物之至少一額外原材料作為該原料之部分添加至該爐中來維持鐵及視情況在該等爐條件下至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬或化合物之該過量。

【0026】 申請人已發現，維持該爐中之鐵及視情況至多與鐵或鋅一樣惰性之其他金屬及/或化合物之該過量提供用於控制該熱輸入之一高度可控部分及因此該熔煉爐內之該溫度之一非常方便方法(即，藉由控制將該含氧氣體注射至該爐中)，因為此氣體中之該氧可用於氧化該過量元素鐵及/或至多與鐵或鋅一樣惰性之其他金屬或化合物。申請人已發現，此方法允許在最受期望之位準處(即，其中應發生該等氧化還原反應及相變之該金屬相與該渣相之間的界面)直接、準確及正確配給用於產生反應熱之一部分(且更有利地，變成可易於、直接及完全用於該爐內之該液浴中

之一部分)之該氧輸入。

【0027】 來自鐵及至多與鐵或鋅一樣惰性之其他金屬及/或化合物藉由與來自該含氧氣體之氧反應來氧化之該熱產生於該浴本身中且無需任何額外傳熱步驟。此反應熱完全且立即消散至該熔煉浴中。

【0028】 申請人已發現，歸因於本發明，該熔煉爐中之溫度控制係簡單及非常快反應的。此係高度有利的，因為當該熔融液浴之溫度升高時，更多鐵溶解於該熔融液體金屬中且變成可用於與可用氧氧化，其在存在充足氧之情況中將產生更多熱且能夠產生一溫度失控。

【0029】 本發明能夠避免一溫度失控之此風險，因為在根據本發明之製程中，使氧作為含氧氣體之部分輸入係非常可控的。若一特定時刻之該原料引入變成可用於參與該等氧化還原反應之更高量之氧，且若由此等額外氧化還原反應產生之熱會導致該熔煉浴溫度升高，則可易於藉由降低該含氧氣體之注射速率來使該熔煉浴之該溫度受控，且易於避免或至少顯著降低一溫度失控之任何風險。

【0030】 本發明之另一優點係：不同於天然氣或另一含碳及/或氫燃料之燃燒，鐵及至多與鐵或鋅一樣惰性之其他金屬或化合物之氧化通常不產生高量廢氣，且與其中操作根據本發明之製程之熔煉設備相關聯之爐排放氣體處理系統可被設計得更小且因此需要一更低投資成本且在操作期間消耗一更低操作成本。更低廢氣量之另一優點係通常亦蒸發更少價值錫、鉛及鋅，且因此無需排放氣體處理系統中擷取有價值錫、鉛及鋅。

【0031】 因此，申請人已發現，藉由將氧氣注射至該熔煉浴中用於氧化(例如該過量鐵至氧化鐵)來產生熱比在該爐中燃燒基於碳及/或氫之

一易燃源之一火焰更有效得多且亦更高效得多。申請人已評估，約80%之注射氧與該爐之該液浴中之化合物反應，且此等反應產生之該熱保持於該液浴中，其與可藉由燃燒諸如天然氣之碳氫燃料來促成之熱相比係一非常高良率，即使此燃燒運行於純氧或富氧空氣上。申請人認為，此差異係因為鐵至氧化鐵之轉換發生於該液浴本身中，而天然氣之燃燒發生於該氣相中且仍必須將該燃燒熱傳遞至該液相中以促成該液浴之烓含量。另外，此一燃燒未必係完整的。

【0032】 申請人亦已發現，元素鐵及至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬或化合物之適合源可易於自各種源找到且可易於以經濟條件獲得，其使熱輸入之此方法即使僅基於操作成本也比藉由一中性火焰之熱輸入更有利。另外，根據本發明之製程之碳佔用面積低於上文先前技術中所描述之製程。

【0033】 儘管其包含於本發明之範疇內，但申請人偏向於不操作該選項來藉由在該爐中燃燒碳及/或氫之一易燃源將總熱輸入之一部分提供至該爐中。申請人已發現，在特定經濟條件下，可有利地操作此選項，但當此選操作時，申請人亦總是偏向於藉由注射該含氧氣體來控制該爐溫，因為其方便度更高、更易於控制且一溫度失控之風險更低。

【0034】 與溶解於該爐內之熔融液體金屬層中之鐵之過量存在相關聯之本發明之另一優點係固體鐵及/或氧化鐵之一層形成於浸沒風口周圍，該含氧氣體可透過該等風口引入且形成此等風口之一額外保護以抵抗磨損，因為此等風口由通常比該熔煉浴冷之氣體流冷卻。此保護層通常呈一中空蘑菇之形狀且形成係因為：該等風口本身較冷，且該等風口周圍之該熔融液體金屬變冷，其中降低鐵在該濃縮熔融液體銅相中之溶

解度，鐵沉澱且黏附至除透過其來注射氣體之嘴之外的該風口之外表面。

【0035】 溫度控制之高回應性係有利的，因為當該熔融液體之溫度升高時，此保護層可再次溶解且該風口會失去其保護層以導致可能嚴重損壞及生產損失。溫度控制系統之高反應性帶來可極大降低且較佳地避免此風口損壞之風險及相關聯生產損失之效應。

【0036】 申請人已發現，本發明之有益效應導致一更穩定及可靠熔煉步驟。該熔煉步驟通常係一更複雜總熱冶金製程之一非常早期步驟。

【0037】 總製程可(例如)將根據根據主請求項之製程之熔煉步驟之產物進一步處理成衍生物。

【0038】 可(例如)藉由煙化來進一步處理來自該熔煉步驟之該渣以產生在填埋及/或用於更高價值最終用途時引起更少問題之一渣，如本發明中所進一步描述。

【0039】 可(例如)藉由精煉來進一步處理該濃縮銅中間物(較佳地在自形成於該熔煉步驟中之該熔煉渣分離之後)以產生變得適合於更高價值最終用途之一更濃縮精煉銅產物，視情況藉由鑄造銅陽極作為電解之原料，其可最終導致符合銅之更苛刻最終用途之諸多(若非全部)當前工業標準之高純度銅陰極。

【0040】 該濃縮銅中間物及/或來自該熔煉步驟之該渣之該進一步處理可導致該精煉銅產物之其他更有價值副產物。

【0041】 此一有價值副產物可(例如)為可自銅精煉渣獲得之一粗焊料流，銅精煉渣可源自精煉該濃縮銅中間物。可藉由移除會影響下游處理及/或損及或抑制自該焊料流獲得之最終產品之特定應用之元素來進一

步精煉及/或調諧(即，清理)此一粗焊料。此等有價值副產物可(例如)包含屬於由一軟鉛主要產物、一硬鉛主要產物、一富銀陽極黏質產物及高等級錫主要產物組成之列表之產物之至少一者，如本發明所進一步解釋。

【0042】 申請人認為，由本發明帶來之有利效應貫穿上文已列舉之該熔煉步驟之該等產物之該等衍生物之生產全程。該熔煉步驟之提高穩定性及可靠性帶來生產此等衍生物之下游製程確保源自該熔煉步驟之一更穩定及可靠進料流之優點，其使下游製程本身操作更穩定及可靠。此允許最終產品之生產具有一更穩定及可靠品質。此進一步允許降低製程監測負擔及/或操作者注意力，且提高電子監測及控制此等製程及總製程中之各步驟之可能性。

【圖式簡單說明】

【0043】 圖1展示包含作為用於自次級原料回收非鐵金屬之一總製程之部分之根據本發明之製程之一製程流程圖。

【實施方式】

【0044】 下文將在特定實施例中且可能藉由參考特定圖式描述本發明，但本發明不受限於此，而是僅受限於申請專利範圍。所描述之任何圖式僅係示意性而非限制性的。在圖式中，為了說明，一些元件之大小可誇大而非按比例繪製。圖式中之尺寸及相對尺寸未必對應於本發明之實踐之實際減小。

【0045】 此外，描述及申請專利範圍中之術語「第一」、「第二」、「第三」及其類似者用於在類似元件之間區分且未必描述一循序或時間順序。術語可在適當情境下互換，且本發明之實施例可依除本文中所描述及/或繪示之順序之外的順序操作。

【0046】此外，描述及申請專利範圍中之術語「頂部」、「底部」、「上」、「下」及其類似者僅用於描述且未必用於描述相對位置。如此使用之術語可在適當情境下互換，且本發明之實施例可依除本文中所描述及/或繪示之定向之外的定向操作。

【0047】申請專利範圍中所使用之術語「包括」不應被視為受限於具有其之內文中所列舉之元件。其不排除存在其他元件或步驟。其應被視為視需要提供此等特徵、整體、步驟或組件之存在，而不排除存在或添加一或多個其他特徵、整體、步驟或組件或其群組。因此，「包括構件A及B之一物品」之規模可不受限於僅由介質A及B組成之一物體。其意謂A及B係與本發明相關之標的之唯一關注元件。根據此，術語「包括」或「嵌入」亦涵蓋更限制性術語「本質上由…組成」及「由…組成」。藉由「由…組成」替換「包括」或「包含」，此等術語因此表示亦提供為關於本發明之此文件之內容之部分之較佳但縮窄實施例之基礎。

【0048】除非另有說明，否則本文中所提供之所有範圍包含高達且包含所給出之端點，且組合物之成分或組分之值以組合物中之各成分之重量百分比或重量%表示。

【0049】如本文中所使用，除非依不同方式說明，否則「重量百分比」、「wt-%」、「重量之百分比」、「重量%」、「ppm wt」、「重量之ppm」、「重量ppm」或「ppm」及其變型將一物質之濃度指稱該物質之重量除以組合物之總重量且視情況乘以100或1000000。應瞭解，如本文所使用，「百分比」、「%」意欲與「重量百分比」、「wt-%」等等同義。

【0050】應注意，除非內文另有明確指示，否則如本說明書及隨附

申請專利範圍中所使用，單數形式「一」、及「該」包括複數個參考對象。因此，例如，含有「一化合物」之一組合物之參考包含具有兩個或更多個化合物之一組合物。亦應注意，除非內文另有明確指示，否則術語「或」一般以其包含「及/或」之意義被採用。

【0051】 另外，本文中所使用之各化合物可相對於其化學式、化學名稱、縮寫等等互換地被討論。

【0052】 至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬及化合物係在爐條件下藉由至少相同或甚至高於鐵或鋅且因此亦高於銅、鎳、錫及鉛之對氧之親和性之化合物。此界定參考「鐵或鋅」，因為鋅及鐵相對於其在爐條件下對氧之親和性之相對位置非常靠近且可甚至根據爐條件來改變。因此，為使此界定正確及全面，需要參考此等兩種金屬。在爐條件下，此等選定金屬或化合物相當易於在作為本發明之部分之氧化還原反應之氧化側上接合。適合金屬係(例如)本身元素鋅及鐵、鋁、矽及鈣。適合化合物可(例如)為金屬矽化物，較佳地因而已適合之金屬之矽化物(諸如矽化鐵(FeSi))，但雙金屬或多金屬化合物亦可為適合的，其包含諸如SnAl、CuFe、FeSn或合金(諸如黃銅(ZnCu))之混合物。其他適合化合物可為金屬硫化物，諸如FeS、ZnS及/或其他金屬之硫化物，其他金屬之硫化物或金屬至多與鐵或鋅一樣惰性。

【0053】 比銅更惰性之金屬及化合物係在爐條件下具有比銅低之對氧之一親和性之化合物。此等原材料相當易於在作為本發明之部分之氧化還原反應之還原側上接合且導致對應金屬以其元素形式自由。例如，銀、金、其他貴金屬(其包含鉑族金屬)、合金及其等之混合物(其包含包括其他金屬之混合物)係適合的。

【0054】 在本發明之內文中，術語「冶煉」、「待熔煉」、「熔煉」或與「熔煉」之類似偏差意謂包括遠不只一化合物之物質自固體至液體之狀態改變之一製程。在一熱冶金冶煉步驟中，發生將特定化學化合物轉換成其他化學化合物之若干化學製程。此等轉換之重要者可為可能與形成氧化物相關之氧化或一些原子之氧化狀態藉由其來改變之還原。在整個本發明中，術語「冶煉」、「冶煉爐」及「熔煉爐」可互換使用且全部意謂其中發生此製程步驟之爐。

【0055】 在本發明之內文中，術語「浮渣」意謂由於一操作步驟而形成之通常呈膏狀之一物質，且其通常在重力之影響下與一不同液相分離且通常變成漂浮於頂部上。浮渣通常可自下方液體刮除或移除。

【0056】 本發明之內文中之術語「焊料」意謂富含錫及/或鉛且亦可含有其他金屬之一金屬組合物。焊料以一相對較低熔融溫度為特徵，其使組合物適合於在加熱至一相對有限溫度之後經冷卻能夠形成兩個其他金屬部分之間的一金屬連接，即所謂之「焊接」。

【0057】 在本發明中且除非依不同方式說明，否則根據熱冶金中之典型實踐來表示金屬及氧化物之量。通常以各金屬之總存在表示其存在，不管金屬以其元素形式(氧化狀態=0)或任何化學鍵結形式(通常以氧化形式(氧化狀態>0))存在。針對可相對易於還原成其元素形式且在熱冶金製程中可作為熔融金屬出現之金屬，依據其元素金屬形式來表示其存在係相當常見的，即使在給出一渣之組合物時，其中此等金屬之大部分實際上可係以氧化形式存在。因此，一渣(諸如根據本發明之製程中所獲得之渣)之組合物指定作為元素金屬之Fe、Zn、Pb、Cu、Sb、Bi的含量。較不惰性之金屬更難以在非鐵熱冶金條件下還原，且主要係以氧化形式出現。通常

依據其最常見氧化形式來表示此等金屬。因此，渣之組合物通常給出表示為 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Na_2O 之Si、Ca、Al、Na的含量。

【0058】 一冶金渣通常並非一純物質，而是諸多不同組分之一混合物。因此，一冶金渣不具有一明確熔融溫度。在此項技術中，通常使用術語「液相溫度」，其係渣完全呈液體之溫度。

【0059】 在根據本發明之製程之一實施例中，原料進一步包括選自由鎳、錫及鉛組成之群組之至少一第二金屬。包括選自此列表之至少一第二金屬之原材料倍受關注，因為自其回收銅，但第二金屬之存在會比不包括第二金屬之原材料造成額外負擔或困難。申請人已發現，熔煉步驟係用於引入包括至少一此第二金屬之原材料之一高度適合製程步驟。申請人已發現，此至少一第二金屬亦可作為其氧化物或以能夠在爐條件下參與氧化還原反應且以其元素形式釋放金屬之另一形式存在於原料中。在本發明中，申請人偏向於氧化物形式，因為其在有利條件處之更高可用性，因為由其參與之氧化還原反應產生之反應熱，亦因為其貢獻至爐中之氧，其減少需注射之氧的量。氧注射需要之減少亦減少通過熔煉步驟之氣體流，其係有益的，因為反應速率不受限於氧氣之外部供應之速率，而是僅受限於反應動力學。更少氣體輸入亦可意謂需要處理之更少爐排放氣體及更少其中挾帶之固體。

【0060】 在其中原料包括至少一第二金屬之根據本發明之製程之一實施例中，濃縮銅中間物進一步包括至少一第二金屬。申請人已發現，熔煉步驟可經操作使得亦最易於藉由除其他方式外(a.o.)在適當程度上驅動熔煉爐中之氧化還原反應來擷取作為濃縮銅中間物之部分之大部分第二金屬。申請人已發現，此特徵帶來至少一第二金屬亦可進一步在下游

作為所要高品質之一主要產物之部分被回收之優點。

【0061】 在根據本發明之製程之一實施例中，原料包括廢鐵、矽、鋅及/或鋁，更較佳地廢鐵。申請人已發現，可易於藉由使適當數量與其他原材料混合作為進料分批之部分來足夠準確地配給此廢料。申請人亦可將此廢料作為一額外原材料流添加至爐中。申請人已發現，廢料(諸如廢鐵及鋁及某種程度上之廢矽)可相當易於以適合數量及經濟有利條件獲得。申請人亦已發現，將廢料作為一額外原材料進料流單獨添加至爐(較佳地廢鐵)提供高度方便地能夠控制及維持鐵及/或在爐條件下至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬及/或化合物之元素形式之過量之優點。

【0062】 在根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括自爐至少部分移除熔煉渣。申請人偏向於在開始後續進料分批之前自爐移除熔煉渣之至少一部分。若原料在新進料分批包括一顯著細部分時可用，則申請人偏向於在爐中維持一層渣，因為此層提供一適合毯覆物，在其下方，可在不產生細原料粒子變成由爐排放氣體挾帶且形成爐排放氣體處理系統之一額外負擔及/或麻煩之過度風險之情況下引入原料之細部分或包括顯著細部分之原料。若可用原料包括一顯著粗部分，則申請人偏向於在開始後續進料分批之前自爐移除實質上所有形成渣。此帶來可使更多爐體積可用於後續進料分批之優點且因此有益於熔煉爐之處理量及/或生產率。申請人已發現，可在相同爐進料分批期間執行自爐移除渣之步驟若干次。

【0063】 在根據本發明之製程之一實施例中，製程包括自爐移除濃縮銅中間物之至少一部分(較佳地至多一部分)之步驟。申請人偏向於確保在開始一後續進料分批或包括一系列進料分批之一活動時熔融金屬適當

實體存在於爐中。接著，此熔融金屬可易於在新進料分批或整個活動開始時作為一熱液體用於接收及濕潤固體原料及可能額外量之元素形式之鐵及在爐條件下至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬或化合物，其可為易於產生及/或維持根據本發明之製程之此等添加物之過量所要或所需。溶解於此熔融金屬中之鐵可易於用於與注射至液浴中之氧反應且因此立即產生反應熱。一進一步優點係可在新進料分批開始時添加至爐中之固體鐵保持飄浮於熔融金屬相上，其係固體鐵能夠完全促成製程中所欲之氧化還原反應之準確位置。申請人已發現，在開始一新爐進料分批時使濃縮銅中間物之一部分保持於爐中顯著減少爐可再次依高容量操作作為該下一進料分批之部分之前的時間，且因此顯著提高熔煉步驟之生產率。申請人偏向於在開始一新爐進料分批之前移除先前進料分批期間所形成之熔融金屬之一部分。申請人已發現，可甚至在相同爐進料分批期間執行自爐移除濃縮銅中間物之一部分之步驟若干次。

【0064】 申請人偏向於在一幾乎半連續模式中儘可能多地操作熔煉步驟，其中可在充分使用可用爐容積之前將適合材料持續添加至爐。當渣及金屬相接著達到所要品質時，首先可(例如)經由可藉由傾斜爐來穿過饋送埠之一溢流來自爐移除渣之至少一主要部分，且隨後在已移除所有渣時亦可依相同方式移除液體熔融金屬相之一大部分或經由適當定位於爐壁中之一「底部分接」孔來使液體熔融金屬相之一大部分出爐。由於上文所解釋之原因，當開始將下一進料分批引入至熔煉爐中時，熔融金屬之一適合部分較佳地保持於爐中。申請人已發現，此操作可在一非常長時段內持續且僅可由於外部原因或在需要熔煉爐之一維護介入時必須中斷或停止。申請人已發現，可藉由依據分批中之固體之組成及大小製

備進料材料之適合預混合分批來進一步改良此操作。申請人已發現，此可帶來在一系列步驟之時序及每次自爐移除作為主產物之濃縮銅中間物之品質方面更穩定得多之一操作之優點。

【0065】 在根據本發明之製程之一實施例中，與原料一起引入之鐵及至多與鐵或鋅一樣惰性之化合物包括固體鐵、固體矽、固體鋅及/或固體鋁，較佳地包括含銅/鐵廢料、含矽廢料、含鋅廢料及/或含鋁廢料。申請人已發現，鐵、矽、鋅及鋁之此等源可易於自各種源獲得。另外，其等可包括在熔煉步驟中及熔煉步驟之下游可以其元素形式回收且值得回收之少量其他金屬。此等其他金屬可包含錫、鉛及鎳。其等亦可包含微量更惰性及甚至貴金屬(PM)(諸如銀或金)及甚至鉑族金屬(PGM)(諸如鈦、鎢、鐵、鈮、鉍及鉑本身)，由於其之稀缺性及高經濟價值，少量其可值得回收。

【0066】 在根據本發明之製程之一實施例中，原料至少部分呈固體，且其中較佳地在大部分熔煉進料分批期間且更較佳地在大部分整個熔煉活動期間較佳地藉由至少一運送帶及/或搖動運送機來將固體原料逐漸(較佳地連續)饋送至爐。如本發明中別處所解釋，申請人偏向於在一爐進料分批及/或活動之早期階段中饋送可用原料之粗部分之部分，且此直至冶金渣之一方便厚層在爐中形成為熔融金屬相之一毯覆物。若使渣之此層可自進料分批之開始使用或在藉由在可用原料之粗部分上運行爐來形成渣之此層之後，申請人偏向於亦將可用原料之若干量之細部分引入至爐中，且申請人偏向於經由浸沒於液浴中且在熔融金屬相與上清熔融渣相之間的界面周圍釋放細部分材料之一噴槍來氣動引入此細部分，因為此帶來由於爐排放氣體而使細原料粒子鬆散之一低風險之優點。

【0067】 在根據本發明之製程之一實施例中，使原料之輸入速率保持低於其中熱產生將變得不足以熔融固體原料及/或使原料升至所要爐溫之速率。申請人偏向於儘可能避免爐之烔平衡由於熱產生將不足以加熱及熔融被引入之原料(在該情況中爐中之溫度具有下降之風險)而變得缺乏之風險。申請人已發現，有利地控制原料之輸入速率，且可依使得元素形式之鐵及在爐條件下至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬及化合物之過量保持足夠高之一速率添加(例如)鐵，且鐵與氧之足夠輸入組合能夠產生足夠反應熱來達成被引入之原料之一備便加熱及熔融。

【0068】 在根據本發明之製程之一實施例中，原料之至少一部分呈一微細部分之形式，且微細原料部分具有至多10 mm之一平均粒子大小，較佳地微細原料部分材料具有至多3.36 mm之一平均粒子大小。申請人已發現，根據本發明之製程關注之包括銅及其他金屬之微細原材料通常難以在替代製程中處理且因此可以大量及在經濟上有吸引力之條件找到。申請人已發現，可易於在根據本發明之製程中無暇處理此等材料。申請人已發現，僅在熔融渣之一連續層變成可用於爐中，漂浮於下方熔融金屬相之頂部上之後將此等微細原料部分引入至爐中。申請人偏向於將微細原料部分引入於熔融金屬用於熔融渣之間的界面周圍，使得渣層可充當能夠在小粒子能夠到達爐氣相且具有由排放氣體挾帶且不參與爐內之製程之風險之前陷留任何小粒子之一毯覆物。

【0069】 在其中進料包括微細原料部分之根據本發明之製程之一實施例中，氣動運送精細原料部分材料且將注射至爐中。申請人已發現，此係用於引入此一微細原料部分之一高度方便方法，且此方法提供將部分引入於其中所存在之任何元素鐵(諸如廢鐵)亦通常漂浮且其中發生大部

分化學反應之最有利位置(即，緊密位於液體金屬與液體渣之間的界面上方)之可能性。

【0070】 在其中進料包括微細原料部分之根據本發明之製程之一實施例中，微細原料部分材料被注射至液體渣相中且位於液浴之金屬相上方。申請人已發現，渣相緊密位於液體金屬與液體渣之間的界面上方，其中所存在之任何元素鐵(諸如廢鐵)亦通常漂浮。其係其中發生大部分化學反應且其中亦產生大部分反應熱之位置。

【0071】 在其中進料包括微細原料部分之根據本發明之製程之一實施例中，在整個熔煉進料分批中饋送於爐中之微細原料部分之平均組合物在加熱至1150°C之後符合以下條件之至少一者且較佳地全部：

- 包括至少5%wt之總金屬，較佳地至少5%之銅、鎳、錫、鉛及鋅之總和，較佳地至少6%wt、更較佳地至少7%wt，甚至更較佳地至少8%wt，較佳地至少9%wt，更較佳地至少10%wt之總金屬，較佳地銅、鎳、錫、鉛及鋅之總和；

- 包括至多70.0%wt之銅(Cu)，較佳地至多65.0%wt，更較佳地至多60.0%wt，甚至更較佳地至多55.0%wt，但更較佳地至多50.0%wt，較佳地至多48.0%wt之銅，且視情況至少10%wt之銅，較佳地至少15%wt，更較佳地至少20%wt，甚至更較佳地至少25%wt，但更較佳地至少30%wt，較佳地至少35%wt，更較佳地至少40%wt且甚至更較佳地至少42.0%wt之銅；

- 包括至多2.00%wt之鎳(Ni)，較佳地至多1.5%wt，更較佳地至多1.00%wt之鎳；

- 包括至少0.50%wt且至多10.00%wt之鉛(Pb)，較佳地至少

1.00%wt，更較佳地至少1.50%wt且視情況至多9.00%wt，較佳地至多8.00%之鉛；

- 包括至多15.00%wt之錫(Sn)，較佳地至多14.00%wt，較佳地至多13.00%wt，甚至更較佳地至多12.00%wt之鉛；

- 包括至多2.00%wt之銻(Sb)，較佳地至多1.5%wt，更較佳地至多1.00%wt之銻；

- 包括至多7.0%wt之鐵(Fe)，較佳地至多6.0%wt，更較佳地至多5.0%wt，甚至更較佳地至多4.0%wt，但更較佳地至多3.5%wt之鐵；及

- 包括至多55%wt之鋅(Zn)，較佳地至多50%wt，更較佳地至多45%wt，甚至更較佳地至多43%wt，甚至更較佳地至多40%wt，但更較佳地至多35.0%wt之鋅。

【0072】 申請人已發現，指定微細原材料部分高度適合於根據本發明之製程，因為金屬之存在由於在製程之下游以高品質產物回收而受關注及/或因為金屬之存在可帶來反應熱作為根據本發明之製程之部分，而同時微細原料部分之此等金屬之含量低至足以使得部分對於用於自初級及/或次級原材料回收金屬之替代製程而言不具有足夠經濟利益，且因此原料可以在經濟上有吸引力之條件找到，其提供在根據本發明之製程中處理之一顯著升級。符合作為上述列表中之條件之一者之部分之硫含量之上限進一步避免一分離銅冰銅相形成，且因此明確區分包含此特徵之根據本發明之製程與其中一冰銅相形成為產物或中間物之一者之銅熔煉製程。

【0073】 在根據本發明之製程之一實施例中，原料包括來自由製程

形成之熔融液體金屬相及/或液體渣相之處理之至少一退回材料。申請人已發現，熔煉步驟係用於退回副產物之一高度方便步驟，副產物可藉由進一步處理形成於熔煉步驟中之熔融液體金屬相及/或液體渣相來形成。此進一步處理可在相同爐中發生於熔煉步驟之後，但較佳地在熔煉步驟之下游且在不同設備中。本發明下文將進一步解釋此下游處理之實例。

【0074】在其中原料包括至少一退回材料之根據本發明之製程之一實施例中，至少一退回材料包括選自棄用陽極或包括銅、錫及/或鉛、一金屬氧化物或硫化物(較佳地銅、鎳、錫、鉛及/或鋅之氧化物或硫化物)之其他產物之至少一材料，其包含含有自一下游處理步驟形成及移除之作為氧化物或硫化物之金屬、一金屬矽化物(較佳地選自銅、鋅、鎳、鐵、鉛及錫之一金屬之矽化物)之浮渣及抵靠用於轉移已自一爐移除之一熔融金屬及/或一熔融渣之一坩堝或一澆斗之壁形成之一結殼或其他固體。申請人已發現，熔煉步驟係用於退回其含量可相當不明確之副產物之一高度適合製程位置，副產物諸如上述列表中之一些材料或可含有各種關注金屬之副產物，諸如可藉由過濾執行各種熱冶金製程步驟之爐之排放氣體來收集之氧化鋅粉塵或含有會對其更典型出口造成負擔或妨礙其更典型出口及/或會適當化通過總金屬回收製程之一額外通路之位準處之可回收金屬之爐渣。

【0075】在根據本發明之製程之一實施例中，將原料集中引入至爐中之液浴中。此帶來固體原料歸因於浸沒於熔融金屬相中時其所經歷之浮力而通常能夠漂浮於熔融金屬相之頂部上且不與爐中之耐火襯裡接觸之優點。此減少固體原料可能帶給耐火襯裡之磨損及破裂，且因此改良耐火襯裡之壽命及因此用於修復耐火襯裡之兩個維護介入之間的時間。

【0076】 在根據本發明之製程之一實施例中，原料包括一粗部分，粗原料部分較佳地具有至少5 mm之一平均粒子大小，較佳地至少10 mm，甚至更較佳地至少15 mm，且在整個熔煉進料分批中饋送於爐中之粗原料部分之平均組合物在加熱至1150°C之後符合以下條件之至少一者且較佳地全部：

- 包括至少20%wt之總金屬，較佳地至少20%之銅、鎳、錫、鉛及鋅之總和，較佳地至少30%wt、更較佳地至少40%wt，甚至更較佳地至少50%wt，較佳地至少60%wt，更較佳地至少70%wt且視情況至多95%wt之總金屬，較佳地銅、鎳、錫、鉛及鋅之總和；

- 包括至少10.0%wt且至多70.0%wt之銅(Cu)，較佳地至少15.0%wt，更較佳地至少17.0%wt，甚至更較佳地至少18.0%wt，但更較佳地至少19.0%wt，且視情況至多65.0%wt，較佳地至多60.0%wt，更較佳地至多55.0%wt，甚至更較佳地至多50.0%wt但更較佳地至多45.0%wt之銅；

- 包括至少0.50%wt且至多2.00%wt之鎳(Ni)，較佳地至少0.60%wt，更較佳地至少0.70%wt，甚至更較佳地至少0.80%wt，但更較佳地至少0.90%wt，且視情況至多1.90%wt，較佳地至多1.80%wt，更較佳地至多1.70%wt，甚至更較佳地至多1.60%wt但更較佳地至多1.50%wt之鎳；

- 包括至少1.00%wt且至多8.00%wt之鉛(Pb)，較佳地至少1.10%wt，更較佳地至少1.25%wt，甚至更較佳地至少1.50%wt，但更較佳地至少1.60%wt，且視情況至多7.50%wt，較佳地至多7.00%wt，更較佳地至多6.50%wt，甚至更較佳地至多6.00%wt但更較佳地至多5.50%wt

之鉛；

- 包括至少 0.50%wt 且至多 2.50%wt 之錫 (Sn)，較佳地至少 0.60%wt，更較佳地至少 0.70%wt，甚至更較佳地至少 1.00%wt，但更較佳地至少 1.20%wt，且視情況至多 2.40%wt，較佳地至多 2.30%wt，更較佳地至多 2.20%wt，甚至更較佳地至多 2.00%wt 但更較佳地至多 1.90%wt 之錫；

- 包括至多 0.10%wt 之銻 (Sb)，較佳地至多 0.08%wt，更較佳地至多 0.06%wt 之銻；

- 包括至少 10.0%wt 且至多 35.00%wt 之鐵 (Fe)，較佳地至少 11.0%wt，更較佳地至少 12.0%wt，甚至更較佳地至少 13.0%wt，但更較佳地至少 14.0%wt，且視情況至多 34.5%wt，較佳地至多 34.0%wt，更較佳地至多 33.0%wt，甚至更較佳地至多 32.0%wt 但更較佳地至多 31.0%wt 之鐵；

- 包括至少 2.00%wt 且至多 15.00%wt 之鋅 (Zn)，較佳地至少 2.50%wt，更較佳地至少 3.00%wt，甚至更較佳地至少 3.50%wt，但更較佳地至少 4.00%wt，且視情況至多 14.00%wt，較佳地至多 12.00%wt，更較佳地至多 11.00%wt，甚至更較佳地至多 10.00%wt 但更較佳地至多 9.00%wt 之鋅。

【0077】 申請人已發現，粗原料部分高度適合作為根據本發明之製程之原料。部分包括使整個部分受關注之足夠量之關注金屬，但有價值金屬之含量未高至足以使關注粗部分用於回收一些此等金屬之替代製程。申請人已發現，指定粗部分富含銅及/或錫及鉛不足以使部分成為用於銅之熱冶金精煉之一適合原料，諸如(例如) WO 2019/115533 A1中所

描述。符合作為上述列表中之條件之一者之部分之硫含量之上限進一步促成避免一分離銅冰銅相形成，且因此明確區分包含此特徵之根據本發明之製程與其中一冰銅相形成為產物或中間物之一者之銅熔煉製程。

【0078】 申請人已進一步發現，原料之粗部分中易於接受相對較低含量之硫。此帶來熔煉步驟中可接受之原材料之一更寬選擇之優點，其包含用於處理此等原材料之替代製程中不可接受或更不期望之原材料。

【0079】 在根據本發明之製程之一實施例中，使溶解於爐內之熔融金屬中之鐵及/或至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬及化合物之含量維持至少1.0%wt，較佳地至少1.5%wt，其中將至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬及化合物之濃度轉換成一等效鐵濃度，其中等效鐵濃度係能夠在爐條件下與氧反應時貢獻相同於至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬或化合物之反應熱之量之鐵濃度。申請人已發現，符合此條件係非常便於監測及維持的且易於確保鐵及在爐條件下至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬或化合物之元素形式之一足夠過量。符合此條件亦確保鐵及/或至多與鐵或鋅一樣惰性之其他金屬或化合物之足夠過量始終存在於爐中，使得可易於使用足夠氧注射來維持爐內之溫度。一進一步優點係此條件確保本發明之別處所描述之藉由固體鐵及/或氧化鐵之風口保護。

【0080】 在根據本發明之製程之一實施例中，使溶解於爐內之熔融金屬中之鐵及/或在爐條件下至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬及化合物之含量維持至多10.0%wt，較佳地至多9.0%wt，更較佳地至多8.0%wt，甚至更較佳地至多7.0%wt，但更較佳地至多6.0%wt，較佳地至多5.0%wt，更較佳地至多4.0%wt，甚至更較佳地至多3.5%wt，但更較佳地至多3.0%wt，較佳地至多2.5%wt，其中將至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬及化

合物之濃度轉換成一等效鐵濃度，其中等效鐵濃度係能夠在爐條件下與氧反應時貢獻相同於至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬或化合物之反應熱之量之鐵濃度。符合此條件降低鐵會在爐中之較冷點(諸如抵靠爐壁)處自溶液析出之風險，其中其會減少可用爐容積且損及爐內之液浴之攪動。

【0081】 在根據本發明之製程之一實施例中，依使高於其在爐條件處至金屬浴中之溶解度之一過量鐵在製程期間維持於熔融浴中之一速率將元素鐵引入至熔煉步驟中。申請人已發現，此係將足夠鐵提供於爐中以確保其所要過量之一高度方便方法。

【0082】 在根據本發明之製程之一實施例中，藉由至少週期性取樣爐中之熔融金屬相且針對鐵分析樣本來維持存在於爐中之過量鐵之量。較佳地使過量鐵之量保持有限以使在爐之液浴中四處移動之固體鐵部分之量保持有限以限制此等遊移部分可能帶給爐中之耐火襯裡之可能損壞、磨損及破裂。

【0083】 在根據本發明之製程之一實施例中，碳及/或氫之易燃源係選自由焦炭、木炭、碳黑、碳氫化合物、天然氣、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷組成之群組，碳氫化合物在標準條件處呈液體，碳氫化合物含有聚合物、一塑膠、一廢塑膠、油脂、油、塗料、清漆、橡膠(較佳地其一廢棄物)及其等之組合。申請人已發現，各種源係適合的，且一些此等源可相當易於在有吸引力之供應條件處使用。

【0084】 在根據本發明之製程之一實施例中，使碳及/或氫之易燃源之量保持低於其中渣發泡會損及熔煉步驟之操作之位準，較佳地顯著低於此位準，使得渣發泡之風險亦保持可接受地低。申請人已發現，上可接受位準取決於選定源，但可易於由試誤法判定。符合此防護之一進

一步優點係爐廢氣之溫度及該廢氣之一氧化碳含量保持可接受。替代地，使碳及/或氫之易燃源之量保持有限，低於其中爐廢氣之溫度保持可接受地低之位準，或低於其中該廢氣之一氧化碳濃度保持可接受地低之位準。

【0085】 在根據本發明之製程之一實施例中，將含氧氣體之至少一部分引入至上清渣相中，較佳地實際上儘可能靠近金屬相與上清渣相之間的界面。申請人偏向於將含氧氣體之至少一部分引入於此目標位置中，其中最易於藉由氧化溶解於金屬相中之元素金屬(諸如鐵)來消耗氧，且由氧化反應形成之氧化物可易於以至蓋之一最小擴散距離自該目標位置移動至上清渣相中。

【0086】 在根據本發明之製程之一實施例中，藉由其尖端浸沒至液體渣相中之至少一金屬噴槍來引入含氧氣體之至少部分。申請人已發現，此係將含氧氣體引向其目標位置之一高度方便方法。噴槍可經由爐壁中之一專用開口來引入或可透過爐之填充嘴(原料亦可經由其來引入)來引入。

【0087】 在使用至少一金屬噴槍之根據本發明之製程之一實施例中，透過金屬噴槍所注射之氣體包括至少30%vol之氧氣，較佳地至少40%vol，更較佳地至少50%vol，但更較佳地至少75%vol，且甚至更較佳地氣體係高純度氧氣。與使用空氣作為含氧氣體相比，此帶來減少且較佳地避免額外爐排放氣體產生之優點。因此，可使排放氣體處理系統變小或可更高效地操作其。一進一步優點係爐排放氣體含有更少氧化氮，且因此更係環境可接受。

【0088】 在使用至少一金屬噴槍之根據本發明之製程之一實施例

中，通過金屬噴槍之氣體流提供足夠冷卻以避免噴槍會在浸沒至熔融渣之液浴中之條件下腐蝕及/或熔融。申請人偏向於將氣體噴槍自液浴上方引入至爐中，且僅將噴槍浸沒至上清渣相中而不遠至熔融金屬浴中。申請人已觀察到，如所規定，噴槍歸因於通過其之氣體之足夠冷卻效應而可保持長時間暴露於熱渣相，但會相當快速地溶解於下伏熔融金屬相中。

【0089】 在根據本發明之製程之一實施例中，透過至少一風口(較佳地複數個風口，更較佳地複數個風口等距分佈於爐之底部上)將含氧氣體之至少一部分引入於爐之底部中。此帶來爐中之液浴之高攪動之優點。

【0090】 在使用風口之根據本發明之製程之一實施例中，透過至少一風口所引入之氣體係一含氧氣體，其包括至多50%vol之氧氣，較佳地至多40%vol，更較佳地至多30%vol，甚至更較佳地至多25%vol，但更較佳地由風口引入之氣體係空氣。氣體需要克服由液體爐物料之高度強加之靜水壓力。因此，氣體需要經壓縮以能夠經由風口來引入。若氣體包括空氣，則因此在此空氣引入之前壓縮其。

【0091】 在使用風口之根據本發明之製程之一實施例中，透過至少一風口所引入之氣體比包圍風口之熔融液體金屬相冷。藉此冷卻風口周圍之熔融液體金屬相且藉此降低其針對鐵之溶解度，且當熔融液體金屬相在較高溫度處飽含鐵時，導致鐵及/或含鐵化合物(諸如氧化鐵)沉澱且形成風口周圍之一沈積物(通常呈一中空蘑菇之形式)，其提供風口之對抗由靠近風口之鐵之氧化之高熱引起之腐蝕之一受歡迎保護。

【0092】 在根據本發明之製程之一實施例中，由製程產生之熔煉渣

包括至少 20%wt 之鐵 (Fe)，較佳地至少 22.5%wt，更較佳地至少 25.0%wt，甚至更較佳地至少 27.50%wt，但更較佳地至少 30.00%wt 之鐵。在本發明中，鐵含量係以所有其價態存在之鐵之總和，因此作為元素鐵存在之所有鐵及以一化學鍵結形式(通常以氧化物之形式)存在之鐵之總和。此帶來相同溫度處之一更高渣流動性(即，一更低黏度)之優點。

【0093】 在根據本發明之製程之一實施例中，所產生之熔煉渣之組合物符合以下條件之至少一者且較佳地全部：

- 包括至多 1.00%wt 之銅 (Cu)，較佳地至多 0.90%wt，更較佳地至多 0.80%wt，甚至更較佳地至多 0.70%wt，但更較佳地至多 0.60%wt 之銅；
- 包括至多 0.20%wt 之鎳 (Ni)，較佳地至多 0.17%wt，更較佳地至多 0.15%wt，甚至更較佳地至多 0.12%wt，但更較佳地至多 0.10%wt 之鎳；
- 包括至多 2.00%wt 之鉛 (Pb)，較佳地至多 1.50%wt，更較佳地至多 1.00%wt，甚至更較佳地至多 0.95%wt，但更較佳地至多 0.90%wt 之鉛；
- 包括至多 1.00%wt 之錫 (Sn)，較佳地至多 0.80%wt，更較佳地至多 0.60%wt，甚至更較佳地至多 0.40%wt，但更較佳地至多 0.25%wt 之錫；
- 包括至多 22.50%wt 之鋅 (Zn)，較佳地至多 20.00%wt，更較佳地至多 17.50%wt，甚至更較佳地至多 15.00%wt，但更較佳地至多 12.50%wt 之鋅。

【0094】 符合銅、鎳、錫及鉛之指定上限帶來來自製程之有價值金屬之一低排斥率之優點。本發明係針對一種用於回收銅之製程，對熔煉渣中之銅損耗之限制帶來自可用原材料之一高銅回收之優點。

【0095】 申請人已發現，諸多含銅原材料(特定言之，該群組中之次級材料)亦主要含有大量錫，但亦可含有大量鉛、鎳及鋅。申請人已發

現，若不允許此等金屬在熔煉渣中滑走，則可自相同原材料回收除銅之外的大部分此等金屬。符合其他金屬之上限(主要針對錫及鎳，但亦針對鉛且在一定程度上針對鋅)帶來自可用原材料之此等金屬之一高回收之優點。

【0096】 若提供其中煙化熔煉渣以降低其鋅含量且視情況亦降低其鉛含量之一額外渣煙化步驟，則可允許鋅在熔煉渣中之存在更高。申請人偏向於添加此一額外煙化步驟以自熔煉渣移除更多鋅，較佳地亦進一步移除微量鉛，較佳地如WO 2016/156394 A1中所描述。

【0097】 申請人已發現，可藉由相對於爐溫、爐攪動及添加氧、還原劑及其選擇及熔劑材料(或亦可將其稱為渣成形劑)及其選擇之熔煉步驟之一適合操作來控制及獲得熔煉渣中之有價值金屬之低損耗之上述特徵。

【0098】 在根據本發明之製程之一實施例中，來自熔煉步驟之主要產物之濃縮銅中間物的組合物符合以下條件之至少一者且較佳地全部：

- 包括至少50.0%wt之銅(Cu)，較佳地至少55.0%wt，更較佳地至少60.0%wt，甚至更較佳地至少65.0%wt，但更較佳地至少70.0%wt，較佳地至少72.5%wt，更較佳地至少75.0%wt，甚至更較佳地至少77.0%wt，但較佳地至少78.0%wt或甚至79.0%wt之銅(Cu)，且視情況至多97.0%wt，較佳地至多95.0%wt，更較佳地至多90.0%wt，甚至更較佳地至多85%wt，但更較佳地至多82.0%wt，較佳地至多80%wt，更較佳地至多79.0%wt，甚至更較佳地至多78.0%wt，但較佳地至多77.0%wt之銅(Cu)；

- 包括至少0.01%wt之鎳(Ni)，較佳地至少0.05%wt，更較佳地至少

0.10%wt，甚至更較佳地至少0.50%wt，但更較佳地至少1.00%wt，較佳地至少1.10%wt，更較佳地至少1.25%wt，甚至更較佳地至少1.40%wt，但較佳地至少1.50%wt或甚至1.70%wt之鎳(Ni)，且視情況至多15.00%wt，較佳地至多12.50%wt，更較佳地至多10.00%wt，甚至更較佳地至多7.50%wt，但更較佳地至多5.00%wt，較佳地至多4.00%wt，更較佳地至多3.00%wt，甚至更較佳地至多2.50%wt，但較佳地至多2.40%wt之鎳(Ni)；

- 包括至少0.10%wt之鉛(Pb)，較佳地至少0.50%wt，更較佳地至少1.00%wt，甚至更較佳地至少2.00%wt，但更較佳地至少3.00%wt，較佳地至少3.50%wt，更較佳地至少4.00%wt，甚至更較佳地至少4.50%wt，但較佳地至少5.00%wt或甚至5.50%wt之鉛(Pb)，且視情況至多15.00%wt，較佳地至多14.50%wt，更較佳地至多14.00%wt，甚至更較佳地至多13.50%wt，但更較佳地至多13.00%wt，較佳地至多12.50%wt，更較佳地至多12.00%wt，甚至更較佳地至多11.50%wt，但較佳地至多11.00%wt，較佳地至多10.50%wt，更較佳地至多10.00%wt，甚至更較佳地9.50%wt，但較佳地至多9.00%wt之鉛(Pb)；

- 包括至少1.00%wt之錫(Sn)，較佳地至少1.25%wt，更較佳地至少1.50%wt，甚至更較佳地至少1.75%wt，但更較佳地至少2.00%wt，較佳地至少2.25%wt，更較佳地至少2.50%wt，甚至更較佳地至少2.75%wt，但較佳地至少3.00%wt或甚至3.25%wt之錫(Sn)，且視情況至多12.00%wt，較佳地至多10.00%wt，更較佳地至多8.00%wt，甚至更較佳地至多7.00%wt，但更較佳地至多6.00%wt，較佳地至多5.50%wt，更較佳地至多5.00%wt，甚至更較佳地至多4.50%wt，但較佳地至多4.00%wt

之錫(Sn)；

- 包括至少0.05%wt之鐵(Fe)，較佳地至少0.10%wt，更較佳地至少0.30%wt，甚至更較佳地至少0.50%wt，但更較佳地至少0.60%wt，較佳地至少0.70%wt，更較佳地至少0.80%wt，甚至更較佳地至少0.90%wt，但較佳地至少1.00%wt或甚至1.10%wt之鐵(Fe)，且視情況至多5.00%wt，較佳地至多4.00%wt，更較佳地至多3.00%wt，甚至更較佳地至多2.50%wt，但更較佳地至多2.00%wt，較佳地至多1.75%wt，更較佳地至多1.50%wt，甚至更較佳地至多1.25%wt，但較佳地至多1.00%wt之鐵(Fe)；

- 包括至少0.10%wt之鋅(Zn)，較佳地至少0.50%wt，更較佳地至少1.00%wt，甚至更較佳地至少2.00%wt，但更較佳地至少2.50%wt，較佳地至少3.00%wt，更較佳地至少3.50%wt，甚至更較佳地至少4.00%wt之鋅(Zn)，且視情況至多10.00%wt，較佳地至多9.50%wt，更較佳地至多9.00%wt，甚至更較佳地至多8.50%wt，但更較佳地至多8.00%wt，較佳地至多7.50%wt，更較佳地至多7.00%wt，甚至更較佳地至多6.50%wt，但較佳地至多6.00%wt，較佳地至多5.50%wt，更較佳地至多5.00%wt之鋅(Zn)；

- 包括至多5%wt之硫(S)，較佳地至多4.5%wt，更較佳地至多4.0%wt，甚至更較佳地至多3.5%wt，但更較佳地至多3.0%wt，較佳地至多2.5%wt，更較佳地至多2.0%wt，較佳地至多1.5%wt，更較佳地至多1.0%wt，甚至更較佳地至多0.5%wt，但更較佳地至多0.1%wt之硫，且視情況至少5重量之ppm，較佳地至少50重量之ppm，更較佳地至少100重量之ppm，甚至更較佳地至少500重量之ppm，但更較佳地至少1000重量之

ppm，較佳地至少0.5%wt，更較佳地至少1.0%wt之硫。

【0099】申請人已發現，亦可藉由上述熔煉步驟之一適當操作(其包含進料材料之選擇)來控制及獲得本發明之上述特徵。符合作為上述列表中之條件之一者之部分之硫含量之上限進一步避免一分離銅冰銅相形成，且因此明確區分包含此特徵之根據本發明之製程與其中一冰銅相形成為產物或中間物之一者之銅熔煉製程。申請人已進一步發現，上文所指定之金屬相高度適合於由熱冶金製程步驟所列舉之有價值金屬之回收，如本發明之下文將描述。

【0100】申請人已發現，可使金屬相中之高量銅充當來自渣相之其他有價值金屬(諸如鎳、錫及鉛)之一提煉劑，且因此其自身促成除銅之外的此等金屬之一高回收。

【0101】申請人已進一步發現，符合指定鉛含量帶來回收更經濟有利之金屬錫之優點，因為錫及鉛可回收為一焊料型副產物流，其可歸因於鉛含量而經適當調諧且隨後經蒸餾用於回收一高純度錫主要產物及亦具有價值之不同品質之含鉛副產物。

【0102】在根據本發明之製程之一實施例中，該爐中之該液浴具有1100°C至1300°C之範圍內之一溫度，較佳地至少1120°C，更較佳地至少1140°C或甚至1150°C，且視情況至多1250°C，較佳地至多1200°C，更較佳地至多1180°C。申請人已發現，此溫度範圍可帶來足夠渣流動性及已來自熔煉步驟之鋅之適當煙化之優點，同時維持來自熔煉步驟之錫及/或鉛之一低煙化速率，因此促成錫及/或鉛及/或鋅之一高回收及熔煉步驟之一高可操作性。申請人偏向於在自爐移除金屬之前使爐物料冷卻至至多1140°C。申請人已發現，此防護促成其中熔融金屬被接納且轉移至後續

製程步驟之容器之一更長使用壽命。

【0103】 在根據本發明之製程之一實施例中，藉由冷卻及/或過濾來收集及處理來自爐之排放氣體。申請人已發現，來自熔煉步驟之排放氣體含有值得回收之有價值金屬且指定處理亦減少與熔煉步驟排放氣體釋放至大氣相關聯之環境問題。

【0104】 在根據本發明之製程之一實施例中，亦藉由過濾(視情況結合冷卻)來收集及處理來自爐周圍之次級排放氣體。申請人已發現，此特徵進一步減少可與根據本發明之爐操作相關聯之環境問題。

【0105】 在根據本發明之製程之一實施例中，在一熔煉爐中執行熔煉。

【0106】 一熔融爐提供操作及設備簡單因此經濟有利之優點。一熔融爐帶來對原材料品質寬容之進一步優點。一熔融爐能夠接受經高度稀釋及/或受各種組分(諸如各種有機物)污染之原材料。在一熔煉爐中，熔融金屬且燒除有機物及其他易燃材料。因為此等混合及/或受污染原材料幾乎不具有任何其他最終用途，所以其等可以經濟上非常有吸引力之條件供應。因此，根據本發明之製程之操作者關注處理此等原材料且使含於其內之有價值金屬升級之能力。

【0107】 一熔融爐係由僅需能夠在一全圓之一部分上圍繞其縱向軸線傾斜之一大圓柱形爐組成之一相當簡單及便宜之裝置。此發現帶來一低資本投資及/或用於執行熔煉步驟之操作費用之優點。

【0108】 在根據本發明之製程之一實施例中，在爐壁表面上至少部分冷卻爐之壁。此帶來減少爐壁磨損及破裂之優點，且特定言之，針對提供為用於移動爐以可攪動液浴且增強及/或控制浴攪動之構件之部分之

可移動部分。

【0109】 在本發明之一實施例中，製程進一步包括煙化形成於熔煉步驟中之渣相以獲得一煙化渣之步驟，較佳地在一煙化爐中執行煙化。煙化步驟產生一煙化渣及含有已自熔煉渣煙化之大部分金屬(通常以其氧化形式)之至少一粉塵。申請人已發現，有利地提供此額外製程步驟，因為其藉由包含含有更多鋅及視情況鉛之原材料來放寬熔煉步驟之原材料之接受準則。此等原材料通常難以在其中原材料可表示一製程及/或經濟負擔之替代製程中處理且因此可以一更高豐度及更有吸引力之經濟條件使用。可執行一鋅煙化步驟，諸如由Michael Borell在採礦及環境金屬及能量回收國際會議「確保安全」(其在2005年於瑞士Skellefteå舉行)期間之「Slag - a resource in the sustainable society」(會議文獻第130頁至第138頁)中所描述。然而，申請人偏向於如WO 2016/156394 A1中所揭示般執行此一額外煙化步驟。

【0110】 在根據本發明之製程之一實施例中，在自熔煉步驟或煙化步驟移除渣時使其顆粒化。較佳地，來自熔煉步驟之渣及/或來自煙化步驟之渣作為一液體自各自爐移除。優點係爐可在所獲得之渣冷卻時經釋放用於進一步生產及/或渣處理。可藉由使渣與一冷卻介質(諸如空氣(可能環境空氣))接觸來冷卻及/或凝固渣。

【0111】 在根據本發明之製程之一實施例中，藉由使液體渣與水接觸來執行渣之冷卻。申請人已發現，使用水來冷卻係非常有效的且可依各種方式應用以導致相對良好地控制冷卻速率。

【0112】 在根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括將產生渣用於選自以下各者之一最終用途之步驟：提供屋頂瓦或屋頂瓦片之

一磨損層及/或塗層；作為一噴沙或噴砂組分；較佳地在建築產品中，更較佳地在黑瓦中以一黑色著色劑作為一發泡瓦組分；作為黑色硬塊，較佳地用於裝飾目的；及作為一高密度壓載物，較佳地用於水下應用，更較佳地用於水利工程及用於其等之組合。

【0113】 在用於生產建築業之一物體之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括以下步驟：在建築業之一物體之生產期間添加產生渣作為一集料及/或一黏結劑，較佳地作為集料之一黏結劑、較佳地作為一活性黏結劑、更較佳地作為具有火山灰活性之一黏結劑，甚至更較佳地作為波特蘭(Portland)水泥之一替代，甚至更較佳地作為波特蘭水泥之一部分替代。

【0114】 在根據本發明之製程之一實施例中，產生渣添加為一無機聚合物組合物中之一黏結劑，較佳地結合一基體，更較佳地作為一無機聚合物組合物中之主黏結劑，甚至更較佳地作為一無機聚合物組合物中之唯一黏結劑。

【0115】 在其中在建築業之一物體之生產期間添加產生渣之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括使無機聚合物組合物發泡之步驟。

【0116】 在用於生產建築業之一物體之根據本發明之製程之一實施例中，建築業之物體係一建築元素，建築元素較佳地係選自一瓦、一鋪路材料、一磚塊、一混凝土磚塊及其等之組合之列表。

【0117】 在用於生產建築業之一物體之根據本發明之製程之一實施例中，建築業之物體具有一發泡結構。

【0118】 在用於生產建築業之一物體之根據本發明之製程之一實施

例中，製程進一步包括使用物體來改良隔熱及/或隔音、屏蔽X射線及其等之組合之步驟。

【0119】 在根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括精煉濃縮銅中間物以獲得一精煉銅產物及至少一銅精煉渣之步驟。申請人已發現，可如WO 2019/115543 A1中所描述般適當執行此精煉步驟。

【0120】 在其中濃縮銅中間物進一步包括錫及鉛之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括自濃縮銅中間物回收一粗焊料金屬組合物。可如WO 2019/115524 A1中所描述般適當執行一粗焊料金屬之此回收。

【0121】 在包括回收一粗焊料金屬組合物之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括自粗焊料金屬組合物回收一純化軟鉛產物、一純化硬鉛產物及一純化錫產物之至少一者之步驟。申請人已發現，粗焊料金屬組合物係用於回收所列產物之至少一者(較佳地至少純化錫產物，更較佳地亦添加純化鉛產物之一者，且甚至更較佳地兩種純化鉛產物)之一高度適合原料。

【0122】 在包括回收一粗焊料金屬組合物之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括預精煉粗焊料金屬組合物以產生一預精煉焊料金屬組合物之步驟。

【0123】 可自精煉自根據本發明之製程獲得之濃縮銅中間物獲得作為一副產物之粗焊料金屬組合物可經進一步預精煉或處理以移除更多其污染物，特定言之，銅。此可藉由使粗焊料金屬組合物作為一熔融液體與元素矽及/或鋁(在操作條件下與Cu、Ni及/或Fe鍵結且形成一分離矽化物及/或鋁化物合金相之元素)接觸來執行。申請人偏向於使用含矽及/或鋁之廢

料。添加材料較佳地進一步包括Sn及/或Pb，因為此等金屬在引入於此製程階段中時易於升級成各自主要產物。因為Sb及As通常存在於粗焊料金屬組合物中，所以申請人偏向於使用矽且避免鋁，但此通常更易於使用且更具反應性。此避免在處理容器中形成H₂S（其係一有毒氣體）及更放熱反應且亦避免導致合金相副產物與水接觸可產生銻化氫及/或砷化氫（其係高毒性氣體）。申請人已發現，用於此處理步驟之矽進料可含有有限量之鐵（Fe），易於多於1%wt且易於高達5%wt或甚至高達10%wt之Fe。因此，可使用其他矽消費者不可接受（諸如來自生產線之棄用材料）且因此可更易於使用之Si產物來操作製程。申請人已發現，處理此額外Fe（其亦與Si鍵結）之負擔通常易於由矽源之供應之有利條件補償。

【0124】 此預精煉可如WO 2019/115524 A1中所描述般適當執行且產生一所謂之「亞銅相」副產物，其可較佳地在「被清洗」（如所描述）之後有利地再循環至根據本發明之製程之熔煉步驟。

【0125】 在包括回收一粗焊料金屬組合物之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括調諧粗焊料金屬組合物或預精煉焊料金屬組合物以產生一經調諧焊料金屬組合物之步驟。此調諧步驟能夠進一步製備焊料，使得其變得適合於真空蒸餾，真空蒸餾係對特定金屬污染物之過量存在敏感之一技術高度苛刻製程步驟。可如WO 2018/060202. A1中所描述般適當執行此調諧及蒸餾。

【0126】 在產生一經調諧焊料金屬組合物之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括用於蒸餾經調諧焊料組合物之一第一蒸餾之步驟，其中藉由蒸發來自焊料移除鉛且獲得一第一蒸餾塔頂產物及一第一蒸餾塔底產物。可如WO 2018/060202. A1中所描述般適當執行此一第

一蒸餾。

【0127】 在產生第一蒸餾塔頂產物之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括自第一蒸餾塔頂產物移除選自金屬砷、銻及錫之至少一污染物以獲得一純化軟鉛產物之步驟。較佳地如WO 2020/157165 A1中所描述般產生純化軟鉛產物。

【0128】 在包括第一蒸餾步驟之根據本發明之製程之一實施例中，第一蒸餾步驟之第一蒸餾塔底產物含有鉛及銀，且製程進一步包括以下步驟：藉由分步結晶來將第一蒸餾步驟之塔底產物分離成結晶步驟之液體端處之一第一富銀排液產物及結晶步驟之晶體端處之一第一富錫產物。申請人偏向於如WO 2020/157167 A2中所描述般執行此分離。

【0129】 在包括分步結晶步驟之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括以下步驟：較佳地藉由電解來將第一富銀排液產物分離成富含鉛及錫之一產物及富含銀之一產物，其中陽極黏質物表示富含銀之產物。申請人偏向於如WO 2020/157167 A2中所揭示般執行此分離。

【0130】 在產生第一富錫產物且第一富錫產物進一步含有鉛及銻之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括用於蒸餾第一富錫產物之一第二蒸餾之步驟，其中主要蒸發鉛及銻且獲得一第二蒸餾塔頂產物及一第二蒸餾塔底產物。

【0131】 在包括第二蒸餾步驟之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括用於蒸餾第二蒸餾塔頂產物之一第三蒸餾之步驟，其中蒸發鉛且獲得一第三蒸餾塔頂產物及一第三蒸餾塔底產物，第三蒸餾塔底產物較佳地至少部分再循環至第二蒸餾步驟之進料及/或分步結晶步驟之進料。

【0132】 在包括第三蒸餾步驟之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括自第三蒸餾塔頂產物移除選自金屬砷及錫之至少一污染物以獲得一純化硬鉛產物之步驟。申請人偏向於如WO 2020/157168 A1中所描述般執行此步驟。

【0133】 在包括第二蒸餾步驟之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括精煉第二蒸餾塔底產物以獲得一純化錫產物之步驟。申請人偏向於如WO 2020/157168 A1中所描述般執行此步驟。

【0134】 在包括精煉濃縮銅中間物以獲得一精煉銅產物之根據本發明之製程之一實施例中，製程進一步包括鑄造精煉銅產物以產生精煉銅陽極之步驟。申請人已發現，呈銅陽極之形式之精煉銅產物使產物高度適合於用於產生高純度之銅陰極及可經進一步處理以回收含於其內之有價金屬之陽極黏質物之一進一步電解製程步驟。申請人偏向於如WO 2019/219821 A1中所描述般執行此電解純化製程步驟。

【0135】 在根據本發明之製程之一實施例中，電子監測及/或控制製程之至少一部分。申請人已發現，電子(較佳地藉由一電腦程式)控制來自根據本發明之製程之步驟帶來一好得多之處理之優點，其中結果更可預測得多且更靠近製程目標。例如，基於溫度量測及視情況壓力及/或位準量測及/或結合自製程流取得之樣本之化學分析之結果及/或線上獲得之分析結果，控制程式可控制與供應或移除電能、供應熱或一冷卻介質、一流及/或一壓力控制相關之設備。申請人已發現，此監測或控制特別有利於依連續模式操作之步驟，但其亦可有利於分批或半分批操作之步驟。另外及較佳地，執行根據本發明之製程中之步驟期間或之後所獲得之監測結果亦用於監測及/或控制作為根據本發明之製程之部分之其他步

驟及/或應用於根據本發明之製程之上游或下游之製程，其作為根據本發明之製程僅係其內之一部分之一總製程之部分。較佳地電子監測整個總製程，更較佳地由至少一電腦程式監測整個總製程。較佳地，儘可能多地電子控制總製程。

【0136】 申請人偏向於電腦控制亦提供資料及指令，其自一電腦或電腦程式傳至至少一其他電腦或電腦程式或相同電腦程式之模組用於監測及/或控制其他製程，其包含(但不限於)本發明中所描述之製程。

【0137】 所主張之本發明由圖1進一步繪示，其展示包括用於回收一濃縮銅中間物之如技術方案1之製程步驟之作為一較佳實施例之一總製程之一製程流程圖。

【0138】 在圖1中，以下元件符號係指以下製程步驟或流：

- 100. 熔煉步驟或冶煉
- 200. 銅精煉
- 300. 銅陽極鑄造
- 400. 渣煙化步驟
- 500. 鉛/錫回收
- 1. 粗原料部分
- 2. 微細原料部分或粉塵
- 3. 作為濃縮銅中間物之黑銅
- 4. 來自熔煉爐之冶煉粉塵副產物
- 5. 熔煉渣
- 6. 精煉渣
- 7. 來自銅精煉之粗焊料副產物

8. 精煉銅
9. 銅陽極產物
10. 軟鉛產物
11. 硬鉛產物
12. 精煉錫產物
13. 煙化渣
14. 來自煙化爐之煙化粉塵副產物

【0139】圖1展示將粗原料部分1及微細原料部分2饋送至熔煉爐100，其中注射含氧氣體(圖中未展示)以控制爐中之反應及因此爐中之溫度。冷卻及過濾爐排放氣體，其中收集冶煉粉塵4。自爐移除熔煉渣5且將其饋送至煙化步驟400以回收煙化粉塵14且產生最終渣或所謂之「清潔渣」13作為第二渣。

【0140】將作為濃縮銅中間物之黑銅3饋送至銅精煉200，其產生一精煉銅產物8、一粗焊料副產物7及一精煉渣6。可將精煉渣6路由至煙化400以增加最終渣13及煙化粉塵14之量。將精煉銅8饋送至銅陽極鑄造步驟300以產生銅陽極9。將粗焊料7路由至鉛/錫回收步驟500，其中產生一軟鉛產物10、一精煉錫產物12及視情況一硬鉛產物11。

【0141】申請人已發現，本發明之有益技術效應(不僅僅但尤其熔煉步驟100之更穩定及可靠操作)易於向下游轉移且始終向下直至產生圖1中所展示之衍生物9、10、11、12、13及14。歸因於本發明，衍生物享有源自熔煉步驟之一更穩定及可靠進料流且因此能產生具有一更穩定及可靠品質之最終產物。一進一步益處係本發明減少用於操作下游製程步驟及總製程之監測負擔及操作者注意力。

實例

【0142】 在具有3米之一內徑之一旋轉鼓形爐中，保持約1,00米之一位準之液體黑銅作為來自先前進料分批之一濃縮銅中間物，其表示約113公噸之一量。

【0143】 在跨越約16個連續月之一操作時段期間，使用以下操作模式之一重複序列依半連續模式操作爐，在其期間，各循環與已藉由自可用原材料之一大庫存選擇分部來組合及收集之不同預混合進料分批相關：

模式1：將粗焊料原材料自一適合進料分批逐漸饋送至爐。視需要包含此模式直至獲得漂浮於液體金屬相之頂部上之渣之一連續層。

模式1+2：若渣之一連續層存在於爐中，則通常亦隨時間逐漸自為此組合之另一適合預混合進料分批將微細原料(亦稱為「粉塵」)氣動運送及注射至液體渣相中及液浴之金屬相上方，同時亦較佳地持續粗固體材料之逐漸饋送。

模式3：通常(但僅視需要)，在完成進料分批及/或認為爐裝滿之後，包含一時段作為操作之部分，在該時段期間，維持爐條件且允許化學反應繼續，且此直至獲得渣及金屬之所要組合物。

模式4：藉由傾斜回轉爐來自爐傾倒渣直至上清渣相透過爐之進料埠至少部分溢出。渣較佳地在一適合容器中以液體形式轉移至一煙化爐用於藉由煙化來進一步回收鋅及視情況鉛，且亦可回收銅作為煙化步驟之一金屬相副產物之部分。藉由使熱液體渣與一大水流接觸來冷卻、凝固及顆粒化自此煙化步驟獲得之渣(若煙化步驟不可用，則來自熔煉步驟之渣)。

模式5：若方便，則自爐部分移除金屬直至約1,00米之一最小位準之

液體金屬及可能一些液體渣再次保留於爐中。若藉由亦允許金屬相經由進料埠溢出來完全移除渣，則執行移除，且若僅移除渣相之一部分，則經由爐壁中之一適當定位分接孔來使金屬出爐。

【0144】 在依模式4及/或模式5移除渣及/或金屬之後，即，當爐中再次獲得更多空間時，依上述模式1或模式1+2根據爐中渣之存在來重新開始原材料之饋送，且若完成先前進料分批，則自一下一進料分批開始。

【0145】 若濃縮銅中間物之下游處理需要更多進料原料，則在之前自爐間歇性移除液體金屬相之一部分或恰好在移除金屬之前或緊接在移除金屬之後不移除任何上清渣相。

【0146】 基於需要將額外熔劑材料(有時亦稱為「渣成形劑」，作為德語中常用之術語之一翻譯)(通常係沙)添加至爐以確保足夠渣流動性。在顆粒化來自爐或下游煙化之渣之前，視需要添加額外二氧化矽以確保Fe/Si之一正確比率，使得在渣傾倒及顆粒化期間產生氫之風險及相關聯爆炸風險在控制下。在處理進料分批所需之時段內，將平均總共11.5噸之沙每進料分批地引入至爐中。

【0147】 在模式1、模式1+2及模式3期間，當需要維持爐溫時，經由透過進料埠所引入之一噴槍來注射純氧氣。在此等操作模式期間，當可能時，搖動鼓形爐以攪動其液體物料。

【0148】 在所有操作模式期間，依10巴計量之一壓力將壓縮空氣饋送至提供於爐壁中之適合位置處之4個風口之液位下方，且將壓縮空氣注射至爐中主要用於浴攪動，但亦用於將額外氧引入至浴中用於參與所欲化學反應。

【0149】 在所考量之時段期間，將平均約92.4噸之一總量之包含一

些退回材料之粗固體原材料每進料分批地引入至爐中，且將約23.2噸之一總量之微細原材料引入至爐中。粗固體原材料及微細原材料具有表I中所展示之平均組合物。使足夠額外固體廢矽成為粗固體原材料之預混合進料分批之部分且將足夠額外固體廢矽饋送至爐作為其一部分以維持漂浮於金屬相上之固體鐵之一存在。因此，所引入之此量之額外廢鐵包含於表I之粗固體原材料之組合物中。

表I

元素(wt%)	粗	粉塵
Cu	40.45	44.82
Pb	5.02	6.74
Sn	1.67	4.93
Ni	0.99	0.76
Fe	27.10	3.43
Si	1.99	1.70
Al	0.25	0.00
Zn	9.30	16.07
Bi	0.02	0.01
As	0.01	0.07
Sb	0.01	0.16
CaO	0.51	4.64
SiO2	5.49	5.58
Al ₂ O ₃	1.33	1.75
總(wt%)	94.14	90.66

【0150】 在整個考量操作時段期間，每進料分批地，將平均約6.6噸之一總量之氧作為壓縮空氣在約環境溫度處透過4個風口來注射於爐之底部中及作為氧氣經由靠近金屬相與其上清渣相之間的界面之噴槍來注射。爐中之溫度可高度方便及準確地維持於1150°C至1180°C之窄範圍

內。最重要地，控制氧注射允許避免溫度偏離至高於此範圍，使得可最小化錫及/或鉛之蒸發。控制原材料(其包含粗固體材料及粉塵注射)之饋送速率允許避免溫度下降至低於所要位準，且氧注射允許易於在發生此下降時自一暫時溫度下降恢復。為自爐移除金屬，允許溫度下降至約1140°C以降低損壞熔融金屬轉移至其中之容器之風險。

【0151】 冷卻及過濾來自爐之排放氣體以將冷卻氣體中之固體作為冶煉粉塵回收。

【0152】 在整個考量操作時段內，每進料分批地獲得平均量之產物及表II中所展示之組合物且將其等自熔煉爐移除。

表II

元素(wt%)	熔煉渣	金屬	粉塵
Cu	0.60	77.41	6.18
Pb	0.30	9.40	10.99
Sn	0.11	4.25	1.03
Ni	0.04	1.74	0.03
Fe	35.85	1.12	0.50
Si	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00
Zn	11.48	4.98	48.90
Bi	0.00	0.04	0.00
As	0.00	0.04	0.03
Sb	0.00	0.07	0.04
CaO	2.20	0.00	0.00
SiO2	31.40	0.02	0.60
Al ₂ O ₃	3.58	0.00	0.01
總量	85.56	99.07	68.31
公噸	70.1	61.1	2.5

【0153】 判定自實例中之製程作為濃縮銅中間物獲得之金屬相之硫含量且發現針對各進料分批，其遠低於2%wt，確切言之，在至多0.25%wt之範圍內。針對各進料分批，發現渣中之硫含量係至多0.33%wt，且粉塵中之硫含量係至多0.21%wt。

【0154】 現已完全描述本發明，但熟習技術者應瞭解，可在不背離由申請專利範圍界定之本發明之範疇之情況下在所主張之事物內在參數之一寬範圍內執行本發明。

【符號說明】

【0155】

- 1:粗原料部分
- 2:微細原料部分(粉塵)
- 3:黑銅(濃縮銅中間物)
- 4:冶煉粉塵
- 5:熔煉渣
- 6:精煉渣
- 7:粗焊料金屬組合物
- 8:精煉銅產物
- 9:銅陽極產物
- 10:軟鉛產物
- 11:硬鉛產物
- 12:精煉錫產物
- 13:煙化渣
- 14:煙化粉塵

100:熔煉步驟/熔煉爐

200:銅精煉

300:銅陽極鑄造步驟

400:渣煙化步驟

500:鉛/錫回收步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種自次級原材料(raw materials)回收銅之製程，其包括以下步驟：
在至少一進料分批中，於一爐中熔煉(100)包括該等次級原材料之一原料(feedstock)(1、2)以自該爐回收一濃縮銅中間物(3)，

其中將該等次級原材料之該原料逐漸引入至該爐中，該原料包括銅及視情況在爐操作條件下比錫更惰性之至少部分作為氧化物之至少一金屬，

其中該原料進一步包括鐵及視情況在該等爐操作條件下至多與鐵或鋅一樣惰性之至少一金屬或任何化合物，該鐵及/或視情況存在之至多與鐵或鋅一樣惰性之至少該金屬至少部分係以其元素形式存在，

其中藉由將元素鐵及在該等爐操作條件下視情況存在之至多與鐵或鋅一樣惰性之至少元素金屬或化合物之至少一者轉換成氧化物且將銅之氧化物及比錫更惰性之金屬之氧化物轉換成元素金屬之氧化還原反應來在該爐內產生熱，

其中該等元素金屬至少部分以一熔融液體金屬相(molten liquid metal phase)聚集，且該等氧化物至少部分以一上清液渣相(supernatant liquid slag phase)聚集，

其中該熔融液體金屬相及該上清液渣相能夠分離出去，且在該熔煉步驟結束時，自該爐至少部分移除該熔融液體金屬相及該上清液渣相之至少一者作為一熔煉渣(5)及/或該濃縮銅中間物(3)，

該製程之特徵在於：

在該熔煉步驟期間，相對於完成該等氧化還原反應所需之量，在該

爐中維持鐵及在該等爐操作條件下視情況存在之至多與鐵或鋅一樣惰性之至少金屬或化合物之至少一者之元素形式之一過量，及

在該熔煉步驟期間，藉由注射一含氧氣體用於氧化存在於該爐中之該過量鐵及在該等爐操作條件下視情況存在之至多與鐵或鋅一樣惰性之至少金屬或化合物之至少一者及視情況用於可另外引入至該爐中之碳及/或氫之一易燃源之燃燒來提供至該爐中之進一步熱輸入。

【請求項2】

如請求項1之製程，其中該原料進一步包括選自由鎳、錫及鉛組成之群組之至少一第二金屬。

【請求項3】

如請求項2之製程，其中該濃縮銅中間物(3)進一步包括該至少一第二金屬。

【請求項4】

如請求項1之製程，其中該原料(1、2)至少部分呈固體，且其中將該固體原料逐漸，較佳地連續，饋送至該爐。

【請求項5】

如請求項1之製程，其中該原料(1、2)之至少一部分係呈一微細部分(finely divided portion)(2)之形式，且該微細原料部分(2)具有至多10 mm之一平均粒子大小。

【請求項6】

如請求項1之製程，其中使溶解於該爐內之該熔融液體金屬相中之鐵及在該等爐操作條件下視情況存在之至多與鐵或鋅一樣惰性之金屬及化合物的至少一者之含量維持一總鐵濃度至少1.0%wt，其中將在該等爐操作

條件下視情況存在之至多與鐵或鋅一樣惰性之該等金屬及化合物的至少一者之濃度轉換成一等效鐵濃度(equivalent iron concentration)，其中該等效鐵濃度係能夠在該等爐操作條件下與氧反應時貢獻相同於在該等爐操作條件下視情況存在之至多與鐵或鋅一樣惰性之該金屬或化合物的至少一者之反應熱之量的鐵濃度，且該總鐵濃度應包括該等效鐵濃度。

【請求項7】

如請求項1之製程，其中藉由至少一金屬噴槍(metal lance)來引入該含氧氣體之至少部分，該至少一金屬噴槍之尖端浸沒至該上清液渣相中。

【請求項8】

如請求項1之製程，其中透過至少一風口(tuyere)將該含氧氣體之至少一部分引入於該爐之該底部中。

【請求項9】

如請求項1之製程，其中來自該熔煉步驟(100)之作為主要產物之該濃縮銅中間物(3)的組合物符合以下條件之至少一者：

- 包括至少50.0%wt之銅(Cu)；
- 包括至少0.01%wt之鎳(Ni)；
- 包括至少0.10%wt之鉛(Pb)；
- 包括至少1.00%wt之錫(Sn)；
- 包括至少0.05%wt之鐵(Fe)；
- 包括至少0.10%wt之鋅(Zn)；及
- 包括至多5%wt之硫(S)。

【請求項10】

如請求項1之製程，進一步包括以下步驟：煙化(fuming)(400)經形成

於該熔煉(100)之步驟中之該熔煉渣(5)以獲得一煙化渣(fumed slag)(13)，較佳地在一煙化爐中執行該煙化。

【請求項11】

如請求項1或10之製程，進一步包括以下步驟：在建築業之一物體之生產期間添加如請求項1所獲得之該熔煉渣(5)或如請求項10所獲得之該煙化渣(13)作為一集料(aggregate)及/或一黏結劑(binder)。

【請求項12】

如請求項1之製程，進一步包括精煉(200)該濃縮銅中間物(3)以獲得一精煉銅產物(8)及至少一銅精煉渣(6)的步驟。

【請求項13】

如請求項12之製程，其中該濃縮銅中間物(3)進一步包括錫及鉛，該製程進一步包括自該濃縮銅中間物(3)回收一粗焊料金屬組合物(crude solder metal composition)(7)。

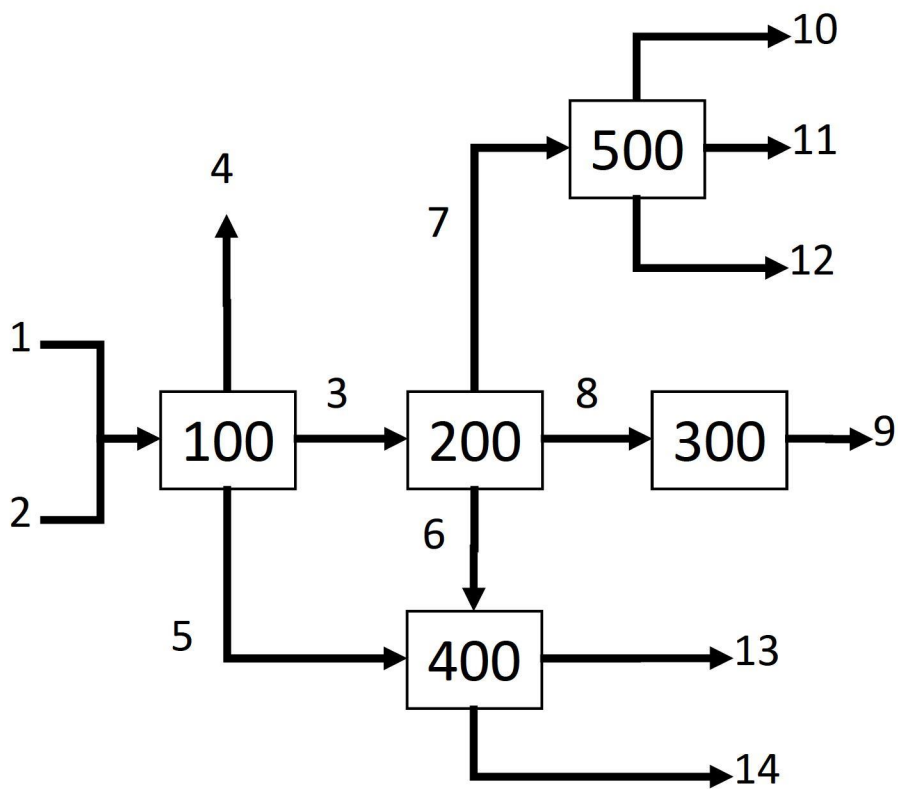
【請求項14】

如請求項13之製程，進一步包括自該粗焊料金屬組合物(7)回收(500)一純化軟鉛產物(10)、一純化硬鉛產物(11)及一純化錫產物(12)之至少一者的步驟。

【請求項15】

如請求項12之製程，進一步包括鑄造該精煉銅產物(8)以產生精煉銅陽極(9)之步驟。

【發明圖式】



【圖1】