

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 457**

51 Int. Cl.:

**C22B 13/02** (2006.01)

**C22B 15/00** (2006.01)

**C22B 15/06** (2006.01)

**C22B 25/02** (2006.01)

**C22B 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2018 PCT/EP2018/084393**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2019 WO19115543**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2018 E 18814623 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024 EP 3724365**

54 Título: **Proceso mejorado de producción de cobre**

30 Prioridad:

**14.12.2017 EP 17207372**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.09.2024**

73 Titular/es:

**AURUBIS BEERSE (100.0%)**

**Nieuwe Dreef 33**

**2340 Beerse, BE**

72 Inventor/es:

**COLETTI, BERT;**

**GORIS, JAN, DIRK, A.;**

**DE VISSCHER, YVES;**

**GEENEN, CHARLES;**

**GUNS, WALTER;**

**MOLLEN, NIKO;**

**SMETS, STEVEN y**

**BREUGELMANS, ANDY**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 978 457 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso mejorado de producción de cobre

### CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a la producción de metales no ferrosos por medio de pirometalurgia, en particular la producción de cobre (Cu) y los llamados productos de soldadura. Más particularmente, la invención se refiere a un proceso mejorado para la co-producción de cobre y corrientes de soldadura a partir de materias primas primarias y secundarias, como productos principales para una mayor mejora a productos de metales de puridades comercialmente deseables. Las corrientes de soldadura con frecuencia pertenecen a la familia de las composiciones de metal o aleaciones que contienen cantidades significativas de estaño (Sn), generalmente pero no necesariamente  
10 junto con plomo (Pb).

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Los metales no ferrosos pueden producirse a partir de minerales frescos como los materiales de partida, también denominados fuentes primarias, o a partir de materiales reciclables, también conocidos como materias primas secundarias, o de una combinación de las mismas. Los materiales reciclables, pueden ser por ejemplo productos secundarios, materiales de desecho y materiales al final de su vida útil. La recuperación de metales no ferrosos de materias primas secundarias se ha vuelto una actividad de importancia primordial con los años. El reciclado de metales no ferrosos después de su uso se ha vuelto un contribuyente clave en la industria, debido a que la demanda de los metales continúa siendo fuerte y la disponibilidad de minerales de metal fresco de alta calidad se está reduciendo. En particular para la producción de cobre, su recuperación a partir de materias primas secundarias se ha vuelto de importancia industrial importante. Además, la reducción de la disponibilidad de minerales de metal frescos de alta calidad también ha llevado a una ganancia en importancia de la recuperación de metales no ferrosos de materias primas de metal de menor calidad. Las materias primas de metal de menor calidad para la recuperación de cobre, por ejemplo, puede contener cantidades significativas de otros metales no ferrosos. Estos otros metales pueden por sí mismos tener un valor comercial potencial significativo tal como estaño y/o plomo, pero estas materias primas primarias y secundarias pueden contener otros metales con un valor económico menor o incluso nulo, tal como zinc, bismuto, antimonio, arsénico o níquel. A menudo estos otros metales no son deseados en los principales productos comerciales de metales no ferrosos, o solo se pueden permitir en niveles muy limitados.

20 Los materiales disponibles como materias primas para la producción de cobre de este modo contienen generalmente una pluralidad de metales. Las materias primas secundarias ricas en cobre son, por ejemplo, bronce, principalmente una aleación de cobre y estaño, y latón, una aleación de cobre y zinc principalmente.

25 Estos metales diferentes necesitan separarse del cobre en el proceso de producción. Las materias primas además pueden incluir pequeñas proporciones de una serie de otros elementos incluyendo hierro, bismuto, antimonio, arsénico, aluminio, manganeso, azufre, fósforo y silicio, la mayoría de los cuales tienen una aceptabilidad limitada en un producto principal de metal comercial de alto volumen.

35 Las materias primas secundarias que contienen cobre también pueden ser partes electrónicas y/o eléctricas al final de su vida útil. Estas materias primas normalmente comprenden además del cobre, los componentes de soldadura principalmente estaño y plomo, pero generalmente también comprenden metales adicionales tales como hierro y aluminio, más ocasionalmente cantidades menores de metales preciosos, y también partes no metálicas, tales como plásticos, pintura, caucho, pegamento, madera, papel, cartón, etc.. Estas materias primas normalmente no están limpias, y por lo tanto generalmente también contienen impurezas adicionales tales como suciedad, grasa, ceras, tierra y/o arena. Muchos metales en dichas materias primas también están a menudo parcialmente oxidados.

40 Debido a que las materias primas tienen puridades más bajas y niveles de contaminantes más altos, tanto las materias primas primarias como las secundarias, están mucho más abundantemente disponibles, existe una necesidad de ampliar las capacidades de los procesos de producción de metales no ferrosos para aumentar la asignación de dichas materias primas de baja calidad como parte de las materias primas para la recuperación o producción de metales no ferrosos tal como cobre.

45 Los procesos de producción de metales no ferrosos normalmente contienen al menos uno y por lo general una pluralidad de etapas del proceso pirometalúrgico. Una primera etapa pirometalúrgica muy común para recuperar el cobre de materiales secundarios de baja calidad es una etapa de fundición. En un horno de fundición los metales se funden y los materiales orgánicos y otros combustibles se queman. Además, varias reacciones químicas se llevan a cabo entre muchos de los otros componentes que se introducen en el horno de fundición. Los metales que tienen una afinidad relativamente alta por el oxígeno se convierten en sus óxidos y se recogen en una fase de escoria de menor densidad que viene flotando en la fase de metal fundido. Los metales más volátiles pueden escapar del líquido a la fase gaseosa y salir del horno con los gases de escape, junto con cualquiera de los óxidos de carbono y/o SO<sub>2</sub> que se pueden formar. Los metales que tienen una afinidad menor por el oxígeno, si se presentan en estado  
50  
55

oxidado fácilmente se reducen a su forma de metal elemental y se mueven a la fase de metal más pesada y subyacente. Si no están oxidados, estos metales permanecen como metal elemental y permanecen en la fase de metal líquido de mayor densidad en el fondo del horno de fundición. En una etapa de producción de cobre, la etapa de fundición se puede operar de manera que la mayor parte del hierro termine en la escoria, mientras el cobre, estaño y plomo terminan en el producto de metal, una corriente que se denomina normalmente "cobre negro". También la mayor parte del níquel, antimonio, arsénico y bismuto normalmente termina como parte del producto de cobre negro.

El documento de Patente EP 0185004 A1 describe un proceso que produce un producto de cobre refinado, denominado "cobre ampolloso" y sugiere que también se pueden obtener sub-productos de zinc, estaño, plomo y níquel, ya sea como metal o como óxido. El documento no sugiere un sub-producto de soldadura en bruto. El documento tampoco dice nada sobre cómo se pueden obtener sus subproductos.

El documento de Patente WO 2015/188799 A1 describe un proceso para la recuperación de metales, tales como metales preciosos y cobre, a partir de materias primas secundarias y otros materiales con componentes orgánicos. El documento se ocupa del aumento de materia prima que se puede procesar, en particular la materia prima con partes de material orgánico. El documento de Patente WO 2015/188799 A1 describe un proceso en dos etapas. La primera etapa comprende la fundición de la materia prima para formar un cobre negro y una escoria gastada que se separa, seguido de refinamiento adicional del cobre negro para formar cobre ampolloso que contiene más del 94% de cobre, y una escoria que contiene niveles de estaño y plomo adecuados para el "Mischzinn" en bruto. Se propone una segunda etapa para la recuperación de este "Mischzinn" en bruto que contiene estaño y plomo mediante reducción química, preferiblemente en una pluralidad de etapas como se describe en el documento de Patente DE 102012005401 A1. En el documento de Patente DE 102012005401 A1 el "Mischzinn" se produce en la etapa 2 y se elimina del horno. En la etapa final 3, esta escoria se hace reaccionar con un agente de reducción para producir una escoria gastada limpia que se retira del horno y se granula.

El documento de Patente US 4515631 describe un proceso para producir cobre ampolloso a partir de concentrados de sulfuro de cobre-hierro. El documento propone someter la alimentación a fundición autógena en un convertidor rotativo de soplado superior, en presencia de un formador de escoria. Una vez realizada y fundida la carga, se añadió coque como agente de reducción, para posteriormente obtener una escoria de fayalita que tiene bajo contenido de magnetita, que se retiró del proceso. El contenido restante del horno era cobre negro. El cobre negro se refina mediante oxidación, es decir, mediante la adición de oxígeno y sílice, para formar cobre ampolloso con un 98,5% de Cu y una escoria que tiene un 25% de Cu. Esta escoria, en el ejemplo del documento de Patente US 4515631, se devuelve a la etapa de reducción de la operación de fundición.

El documento de Patente US 3,682,623, así como sus contrapartes AU 505015 B2 y AU 469773 B2, describen un proceso de refinado de cobre que empieza con una etapa de fusión que conduce a una corriente de cobre negro, seguido por el refinado gradual pirometalúrgico adicional de este cobre negro a una corriente de cobre de grado de ánodo, adecuado para ser fundido en ánodos para el refinado electrolítico. El refinado del cobre negro en el documento de Patente US 3,682,623 dio lugar a la formación de un número de escorias de refinado de cobre consecutivas: las primeras escorias son ricas en zinc, las escorias medias ricas en plomo y estaño y las escorias terminales ricas en cobre. Las diferentes escorias de refinado se acumularon y recogieron juntas, y se transfirieron a un horno de retratamiento de escorias para recuperar el cobre, el plomo y el estaño contenidos en esas escorias. En una primera etapa de retratamiento de escorias, la escoria de refinado de cobre acumulado se redujo parcialmente, mediante la adición de desecho de cobre/hierro, aleación de cobre/aluminio y cal quemada, de modo que se pueda separar una corriente de metal (Tabla XIV) que recuperó aproximadamente el 90% del cobre y aproximadamente el 85% del níquel en el horno. Esta corriente de metal extraída está etiquetada en el documento de Patente US 3,682,623 como "cobre negro" y se recicló al horno de refinado, donde se mezcló con el cobre negro refinado previamente que proviene del horno de fundición y con radiadores (Tabla VI). Después de la extracción de este cobre negro, una escoria extraída permaneció en el horno, cuya escoria se redujo adicionalmente en una etapa posterior al cargar al horno una cantidad de desecho de hierro del 98%. Esta segunda etapa de reducción produjo un metal de plomo/estaño (es decir, un tipo de "soldadura en bruto") que se extrajo para su procesamiento adicional, junto con una escoria gastada (Tabla XV), que presumiblemente se desechó. El producto de metal de soldadura contenía el 3,00% en peso de hierro, el 13,54% en peso de cobre y el 1,57% en peso de níquel, es decir el 18,11% en peso en total. La escoria gastada contenía el 0,50% en peso cada una de estaño y plomo y el 0,05% en peso de cobre. Debido a que la cantidad total de la escoria gastada fue muy alta, estas bajas concentraciones representan cantidades económicamente altas.

El proceso del documento de Patente US 3,682,623 proporciona, para el cobre negro que se obtiene como el producto principal de la etapa de fusión anterior, un punto de entrada en el horno de refinado, es decir, al inicio de la secuencia del proceso de refinado del cobre (Tabla VI). La etapa de fusión anterior acepta materias primas complejas y de baja calidad, tales como escorias, desechos y cenizas. El cobre negro obtenido de la etapa de fusión por lo tanto se basa en los materiales que tienen poca o ninguna otra salida, y por lo tanto están disponibles en

condiciones económicas altamente atractivas. Por lo tanto, sería de interés poder procesar tanto cobre negro como sea posible a partir de la etapa de fusión anterior.

5 Para una capacidad volumétrica determinada del horno de refinado de cobre en el documento de Patente US 3,682,623, alimentar más cobre negro a la primera etapa en la secuencia del proceso de refinado de cobre requeriría, sin embargo, una reducción de la entrada de otras alimentaciones a la primera etapa, es decir, los "radiadores", y también de alimentaciones frescas a las etapas adicionales en la secuencia del proceso de refinado de cobre. La corriente de metal reciclado como "cobre negro" del horno de retratamiento de escoria posterior (Tabla XIV) no tiene otra salida y por lo tanto debe, de hecho, permanecer como parte de las alimentaciones a la primera etapa de la secuencia del proceso de refinado del cobre (Tabla VI). La alimentación de más alimentación de cobre negro a la secuencia de refinado de cobre en el documento de Patente US 3,682,623 estaría de este modo a expensas de otras materias primas frescas, tanto para la primera como para las etapas posteriores de refinado de cobre.

15 Por lo tanto existe la necesidad de un proceso de producción de cobre pirometalúrgico capaz de procesar cantidades más altas de cobre negro que se originan a partir de una etapa de fundición anterior, sin tener que reducir el volumen de otras materias primas frescas que se pueden alimentar a la primera etapa y/o etapas posteriores de la secuencia del proceso de refinado de cobre.

La presente invención pretende obviar o por lo menos mitigar el problema anteriormente descrito y/o generalmente proporcionar mejoras.

### COMPENDIO DE LA INVENCIÓN

20 Según la invención, se proporciona un proceso como se define en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

En una realización, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un producto de soldadura en bruto y un producto de cobre que comprende la etapa de

a) proporcionar una composición de cobre negro que comprende al menos el 50% en peso de cobre junto con al menos el 1,0% en peso de estaño y/o al menos el 1,0% en peso de plomo,

25 el proceso comprende además las etapas de

(i) refinar una primera porción de la composición de cobre negro obtenida de la etapa a) para obtener un producto de cobre refinado junto con al menos una escoria de refinado de cobre,

(ii) recuperar una primera composición de metal de soldadura en bruto, como un primer producto de soldadura en bruto, de al menos una escoria de refinado de cobre, formando de este modo una segunda escoria de refinado de soldadura en equilibrio con la primera composición de metal de soldadura en bruto,

30 que se caracteriza porque el proceso comprende además la etapa de

f) poner en contacto una segunda porción de la composición de cobre negro de la etapa a), diferente de la primera porción, con la segunda escoria de refinado de soldadura formando de este modo una segunda escoria gastada y una segunda composición de metal basada en plomo-estaño, seguido de la separación de la segunda escoria gastada de la segunda composición de metal basada en plomo-estaño.

Los solicitantes sostienen que un proceso según el preámbulo de la reivindicación 1 se conoce de los documentos de Patente US 3,682,623, AU 469773 B2 y AU 505015 B2. El Ejemplo 1 en cada uno de estos documentos describe cómo su etapa de fusión más la etapa de reducción final pueden proporcionar una composición de cobre negro como se especifica en la etapa a) (Tabla VIII). Un número de etapas de oxidación adicionales, con detalles en las Tablas IX, X, XI y XII, describen el refinado del cobre negro, como se especifica en la etapa (i), al producto de cobre refinado de la Tabla XII, junto con un número de escorias que se vierten y se introducen en el horno de retratamiento de escorias al principio del Ejemplo 2. El Ejemplo 2 describe la recuperación de una composición de metal de soldadura en bruto (Metal en la Tabla XV) de estas escorias, formando también de este modo una escoria de refinado de soldadura (Escorias en la Tabla XV). La técnica conocida por lo tanto muestra al menos un método para obtener los ingredientes que son esenciales para permitir la etapa f).

La segunda escoria de refinado de soldadura que entra a la etapa f) contiene metales de soldadura valiosos, es decir, Sn y/o Pb, algunos de estos están en forma de óxidos de los mismos, y también algunos están atrapados, en su forma de metal elemental. El cobre negro que entra a la etapa f), posiblemente junto con otros elementos de alimentación frescos que se pueden añadir en esta etapa, contiene al menos el nivel de cobre prescrito como parte de la etapa a). En el cobre negro, también está presente algo del estaño y plomo, normalmente junto con otros metales que tienen bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el cobre, estaño y/o plomo.

5 Los solicitantes han encontrado que poner en contacto el cobre negro con la segunda escoria de refinado de soldadura en la etapa f) provoca una extracción por el cobre de Sn y/o Pb de la fase de escoria en la fase de metal fundido, y una reacción de óxidos de Sn y/o Pb con metales en el cobre negro que tiene una afinidad mayor por el oxígeno que el cobre, estaño y/o plomo, tal como, por ejemplo Fe o Zn. Los solicitantes han encontrado que estos mecanismos son capaces de ocurrir sin provocar una pérdida inaceptable de cobre en la escoria gastada producida en la etapa f).

10 El proceso según la presente invención tiene sorprendentemente la ventaja de que el proceso puede procesar una cantidad mucho mayor de materia prima de cobre negro que la que la secuencia de etapas consecutivas de refinado de cobre para producir un producto de cobre refinado, enriquecido en contenido de cobre y tener potencialmente hasta una calidad de ánodo, es capaz de acomodar. Los solicitantes han encontrado que esto puede permitir aumentar las capacidades de procesamiento del cobre negro de todo el proceso de manera significativa, en comparación con lo que la secuencia de etapas consecutivas del refinado de cobre para producir un producto de cobre refinado, potencialmente y preferiblemente incluso hasta ser de calidad de ánodo, es capaz de aceptar en su primera etapa.

15 Para que una corriente o producto de cobre concentrado tenga o sea de calidad de ánodo, los solicitantes prefieren que el producto comprenda al menos el 98,0% en peso de cobre, preferiblemente al menos el 98,5% en peso, más preferiblemente al menos el 99,0% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 99,5% en peso, aún más preferiblemente al menos el 99,8% en peso de cobre.

20 Además de la ventaja de poder procesar volúmenes mucho más altos de cobre negro de una etapa del proceso anterior, los solicitantes han encontrado de manera sorprendente que el proceso según la presente invención puede acomodar el cobre negro que tiene un nivel más bajo de cobre y un nivel más alto de otros metales valiosos, en particular de los metales de soldadura estaño y/o plomo, preferiblemente de estaño y opcionalmente también de plomo.

25 Esto ofrece la ventaja de que el proceso según la presente invención es mucho más tolerante a elementos distintos del cobre, la mayoría de los cuales son elementos que tienen bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el cobre, y posiblemente incluso más que el estaño y el plomo. Esta ventaja abre la posibilidad de producir una mayor cantidad de estaño para la misma cantidad de producción del cobre, que ofrece una ventaja económica significativa para el operador del proceso.

30 Los solicitantes señalan que el proceso según la presente invención genera en la etapa f) una escoria gastada, es decir, una escoria que se elimina del proceso. El propósito de la etapa f) es recuperar la mayor parte del estaño y plomo presente en el horno en la composición de metal basada en plomo-estaño, una corriente que es la más adecuada para reciclarse a una etapa del proceso anterior a la etapa f). Este modo de operar la etapa f) ofrece la ventaja de que también la mayor parte del cobre y níquel están presentes en el horno, debido a que el cobre y el níquel tienen bajo las condiciones del proceso una afinidad incluso más baja por el oxígeno que el estaño y el plomo, y también están terminando en la composición de metal a base de plomo-estaño y, por lo tanto, se reciclan fácilmente y, por lo tanto, están disponibles para la recuperación como parte de un producto principal del proceso general. Este modo de operar la etapa f) además ofrece la ventaja de que la mayor parte de los metales y otros elementos que, bajo las condiciones del proceso, tienen una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño y/o plomo, se hacen reaccionar con óxidos de metales que tienen una afinidad menor, tal como el estaño y/o plomo, y de este modo terminan como parte de la escoria gastada. Esto puede aplicarse a los elementos seleccionados de la lista de zinc, hierro, aluminio, manganeso, azufre, fósforo y silicio. La mayoría de estos metales "menos nobles" tienen un valor comercial mucho menor que el cobre, estaño y plomo. El proceso según la presente invención elimina con facilidad la mayor parte de estos metales "menos nobles", cuando se introducen como parte de la porción de cobre negro alimentada a la etapa f), inmediatamente del proceso como parte de la escoria gastada obtenida en la etapa f).

45 Los solicitantes han encontrado que la etapa f) se opera preferiblemente como una etapa de reducción extra f). Operar la etapa f) para tratar la segunda escoria de refinado de soldadura permite la recuperación de la mayor parte de metales de soldadura de esa corriente, y reduce fuertemente las cantidades de metales de soldadura que se pierden con la segunda escoria gastada producida en la etapa f). Los solicitantes han encontrado que esta recuperación adicional de metales valiosos a partir de la segunda escoria de refinado de soldadura permite obtener en la etapa anterior una primera composición de metal de soldadura en bruto que es más rica en los metales de soldadura deseados estaño y/o plomo, y por lo tanto es más pobre en los metales que no son deseables como parte del producto de soldadura y que, por lo tanto, deben eliminarse. La eliminación de estos otros metales de la composición de metal de soldadura en bruto requiere productos químicos, en particular cuando el proceso de refinado comprende el tratamiento con metal de silicio, tal como se explica en el documento de Patente DE 102012005401 A1 para el tratamiento del producto de estaño en bruto. Obtener una composición de metal de soldadura en bruto que contiene menos de otros metales indeseables ofrece, por lo tanto, beneficios económicos significativos para el refinado posterior de esa composición de metal de soldadura en bruto.

Los solicitantes han encontrado además, unido a una mayor producción de producto de soldadura en bruto en una etapa pirometalúrgica anterior, y siempre que la segunda escoria de refinado de soldadura se mantenga en el mismo horno, que ese mayor volumen del horno estará disponible para añadir más cobre negro a la carga del horno de la etapa f). La presente invención por lo tanto ofrece la ventaja de que más cobre negro se puede procesar como parte de la etapa f). Más espacio para cobre negro adicional en la etapa f) significa más espacio para el cobre adicional, que permite una mayor recuperación del estaño y/o plomo en la etapa f) y una presencia reducida de estaño y/o plomo en la escoria gastada de la etapa f).

Los solicitantes han encontrado que la presente invención también relaja de manera significativa los criterios de aceptación para el cobre negro que se introduce en la etapa f). Esta ventaja reduce significativamente cualquiera de las necesidades de refinado previo antes de que el cobre negro se pueda utilizar como material de partida para las etapas de refinado de cobre pirometalúrgico, como se describe en el documento de Patente US 3,682,623. Esta ventaja también amplía los criterios de aceptabilidad para las materias primas que se utilizan en la producción anterior del cobre negro, generalmente en una etapa de fundición. La etapa anterior por lo tanto es capaz de acomodar muchas más materias primas de baja calidad, que generalmente están disponibles de manera más abundante en condiciones económicamente más atractivas.

Los solicitantes han encontrado que la adición de una cantidad significativa de cobre en la etapa f), tal como parte de la composición de cobre negro que se introduce, ofrece una ventaja significativa porque el cobre puede actuar como un excelente agente de extracción para cualquier otro metal valioso que haya permanecido en la segunda escoria de refinado de soldadura de la etapa (ii), y que esta extracción ventajosa puede realizarse sin perder cantidades significativas de cobre en la segunda escoria gastada que se produce en la etapa f).

Los solicitantes además han encontrado que la parte de la segunda porción de la composición de cobre negro que se puede añadir en la etapa f) puede contener cantidades significativas de otros metales valiosos, en particular de zinc, níquel, estaño y/o plomo. Los solicitantes han encontrado, particularmente cuando hay suficiente cobre disponible en la etapa f), que las pérdidas en particular de estaño y/o plomo en la segunda escoria gastada pueden mantenerse muy bajas y, por lo tanto, no ponen en peligro los posibles usos adicionales o el enrutamiento de esta segunda escoria gastada.

Los solicitantes han encontrado que en la etapa f), una cantidad significativa del cobre negro que se proporciona en la etapa a), se puede añadir en la etapa f) para extraer más metales valiosos de la segunda escoria de refinado de soldadura obtenida de la etapa (ii) sin perder excesivamente metales valiosos extra en la segunda escoria gastada de la etapa f). Los solicitantes han encontrado que las cantidades de dicho cobre negro de, por ejemplo, una etapa de fundición anterior que son aceptables en la etapa f) son muy significativas, incluso del orden de magnitud de la cantidad de cobre negro que se puede alimentar a la primera etapa de la secuencia de refinado de cobre. Los solicitantes han encontrado que la inclusión de la etapa f) en el proceso según la presente invención aumenta de manera significativa la capacidad para procesar cobre negro de tipo fundición y, por lo tanto, procesar cantidades más altas de materias primas de menor calidad que aportan metales valiosos a bajo valor de la materia prima y, por lo tanto, con un potencial de mejora de alto valor. Los solicitantes han encontrado que esto ofrece la ventaja adicional de que una porción significativa del cobre negro de la etapa de fundición anterior se puede procesar sin que todo el cobre negro necesite pasar por la primera etapa del refinado de cobre (i). Cualquier metal en la alimentación de cobre negro a la etapa f) que tenga bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el cobre, estaño y/o plomo probablemente ya se haya eliminado antes de que el cobre introducido con esta alimentación fresca de cobre negro a la etapa f) pueda encontrar su camino en la secuencia de etapas del proceso de refinado de cobre (i).

#### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de una realización preferida del proceso según la presente invención.

#### **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

La presente invención se describirá en lo sucesivo en las realizaciones particulares y con posible referencia a dibujos particulares pero la invención no se limita a las mismas sino solo por las reivindicaciones. Cualquiera de los dibujos descritos sólo son esquemáticos y no limitantes. En los dibujos, el tamaño de algunos de los elementos puede estar exagerado y no trazado a escala para fines ilustrativos. Las dimensiones y las dimensiones relativas en los dibujos no corresponden necesariamente a las reducciones actuales para la práctica de la invención.

Además, los términos primero, segundo, tercero y similares en la descripción y en las reivindicaciones, se usan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico. Los términos son intercambiables bajo circunstancias apropiadas y las realizaciones de la invención pueden operar en otras secuencias que las que se describen y/o ilustran en la presente memoria.

Además, los términos superior, inferior, sobre, debajo y similares en la descripción y las reivindicaciones se utilizan para fines descriptivos y no necesariamente para describir las posiciones relativas. Los términos así utilizados son intercambiables bajo circunstancias apropiadas y las realizaciones de la invención que se describen en la presente memoria pueden operar en otras orientaciones que las que se describen o ilustran en la presente memoria.

5 El término "que comprende", como se usa en las reivindicaciones, no debe considerarse como limitado a los elementos que se enumeran en el contexto con el mismo. No excluye que haya otros elementos o etapas. Debe considerarse como la presencia proporcionada de estas características, números enteros, etapas o componentes según se requiera, pero no excluye la presencia o la adición de una o más de otras características, números enteros, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Por lo tanto, el volumen de "un artículo que comprende los medios A y B" no puede limitarse a un objeto que esté compuesto únicamente por los agentes A y B. Significa que A y B son los únicos elementos de interés para el objetivo en cuestión con relación a la presente invención. Según esto, los términos "comprender" o "incorporar" incluyen también los términos más restrictivos "que consiste esencialmente en" y "consiste en". Al sustituir "comprender" o "incluir" con "consistir en", estos términos por lo tanto representan la base de realizaciones preferidas pero limitadas, que también se proporcionan como parte del contenido de este documento con respecto a la presente invención.

A menos que se especifique lo contrario, todos los valores proporcionados en la presente memoria incluyen hasta e incluyen los extremos dados, y los valores de los componentes o constituyentes de las composiciones se expresan en porcentaje en peso o % en peso de cada ingrediente en la composición.

Además, cada compuesto utilizado en la presente memoria podrá ser discutido de modo intercambiable con respecto a su fórmula química, nombre químico, abreviatura, etc..

Dentro del contexto de la presente invención, la terminología "al menos parcialmente" incluye su extremo "completamente". Con relación al grado en que se realiza una etapa particular de oxidación o reducción del proceso, la realización preferida es normalmente un rendimiento parcial. Con relación a una adición o reciclado de una corriente del proceso en una etapa del proceso particular, la realización preferida es normalmente el punto de operación "totalmente" dentro del intervalo que está cubierto por los términos "al menos parcialmente".

En este documento y a menos que se especifique lo contrario, las cantidades de metales y óxidos se expresan según la práctica normal en pirometalurgia. La presencia de cada metal se expresa normalmente en su presencia total, independientemente de si el metal está presente en su forma elemental (estado de oxidación = 0) o en cualquier forma unida químicamente, normalmente en una forma oxidada (estado de oxidación > 0). Para los metales que se pueden reducir relativamente fácilmente a sus formas elementales, y que pueden presentarse como metal fundido en el proceso pirometalúrgico, es bastante común expresar su presencia en términos de su forma de metal elemental, incluso cuando se da la composición de una escoria, en donde la mayor parte de dichos metales puede en realidad estar presente en una forma oxidada. Por lo tanto, la composición de una escoria en este documento especifica el contenido de Fe, Zn, Pb, Cu, Sb, Bi como metales elementales. Los metales menos nobles son más difíciles de reducir bajo condiciones pirometalúrgicas no ferrosas y se presentan en su mayor parte en una forma oxidada. Estos metales se expresan normalmente en términos de su forma de óxido más común. Por lo tanto las composiciones de escoria se dan normalmente con el contenido de Si, Ca, Al, Na expresado respectivamente como SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O.

A menos que se especifique lo contrario o para composiciones acuosas, las concentraciones se expresan en este documento con relación al peso seco de la composición total, excluyendo de este modo cualquier cantidad de agua o humedad presente.

Los solicitantes han encontrado que los resultados de un análisis químico de una fase de metal son significativamente más confiables que estos de un análisis de fase de escoria. Cuando en este documento los números se derivan de un equilibrio de material sobre una o más etapas del proceso, los solicitantes prefieren, si es posible, basar dichos cálculos en la mayor cantidad posible de análisis de fase de metal y minimizar el uso de análisis de escoria. Por ejemplo, los solicitantes prefieren calcular la recuperación del estaño y/o plomo en la primera escoria de refinado de cobre de la etapa b) basado en la cantidad de estaño y/o plomo en las alimentaciones combinadas a la etapa b) que ya no se recuperan en la primera fase de metal de cobre enriquecida de la etapa b), en lugar de basarse en la concentración de estaño y/o plomo reportada para la primera escoria de refinado de cobre.

Los solicitantes han encontrado además que un análisis de una fase de escoria que se procesa adicionalmente a menudo puede corregirse haciendo un balance de masa en la etapa o etapas del proceso posteriores, y calculando de nuevo, usando las cantidades de los productos obtenidos de la etapa posterior en combinación con el análisis de estos productos, al menos uno es preferiblemente un producto de metal líquido que ofrece resultados analíticos mucho más confiables. Dicho cálculo posterior se puede hacer para varios de los metales particulares relevantes de manera individual y puede permitir el establecimiento de equilibrios de materiales confiables en la mayor parte de las etapas individuales del proceso según la presente invención. Dicho cálculo posterior también puede ser instrumental para determinar la composición de una corriente de metal líquido a partir del cual la obtención de una muestra

representativa puede ser altamente desafiante, por un ejemplo, una corriente de metal de soldadura fundida que contiene cantidades altas de plomo junto con estaño.

Los solicitantes prefieren utilizar Fluorescencia de Rayos X (XRF) para analizar una fase de metal en el contexto de la presente invención. Los solicitantes prefieren para este análisis tomar una muestra del metal líquido fundido, y los solicitantes prefieren utilizar un muestreador con fines analíticos instantáneos en el refinado de cobre de la compañía Heraeus Electro Nite, que da como resultado rápidamente una muestra sólida y enfriada para su adicional procesamiento. Una superficie de la muestra fría se trata de manera adecuada antes de realizar el análisis mediante el uso de una sonda de XRF. Sin embargo, la técnica analítica de XRF no analiza el nivel de oxígeno en la muestra. Si es necesario, para establecer la composición completa de una fase de metal incluyendo el contenido de oxígeno, los solicitantes, por lo tanto, prefieren medir por separado el contenido de oxígeno del metal en el metal líquido fundido presente en el horno, preferiblemente utilizando un sensor electroquímico desechable de una sola vez para procesos por lotes en el refinado de cobre ofrecido por la empresa Heraeus Electro Nite. El resultado analítico del análisis de la fase de metal mediante XRF, como se describió anteriormente, se puede ajustar después, si se desea, para el contenido de oxígeno obtenido del análisis de oxígeno separado. Las composiciones reportadas en el Ejemplo de este documento se han ajustado para la inclusión de su contenido de oxígeno.

La presente invención se refiere principalmente a la recuperación de los metales objetivo cobre, níquel, estaño y/o plomo en corrientes de productos adecuados para derivar de ellos productos de metales principales de alta pureza. El proceso según la presente invención comprende diferentes etapas del proceso y estas etapas del proceso se pueden etiquetar ya sea como una etapa de oxidación o una etapa de reducción. Con esta etiqueta, los solicitantes desean abordar las reacciones químicas a las que estos metales objetivo se pueden someter. Una etapa de reducción de este modo comprende que por lo menos uno de estos metales objetivo se va a reducir de al menos uno de sus óxidos correspondientes a su forma de metal elemental, con la intención de mover ese metal de la fase de escoria a la fase de metal en el horno. Dicha etapa de reducción se promueve preferiblemente mediante la adición de un agente de reducción, como se explica en varias localizaciones en este documento. Como las etapas de reducción se califican las etapas del proceso con referencias 400, 600, 700, 900, 1000 y 1100. En una etapa de oxidación, el propósito principal es la conversión de al menos uno de los metales objetivo a al menos uno de sus óxidos correspondiente, con la intención de mover ese metal de la fase de metal a la fase de escoria en el horno. El oxígeno para esa conversión en el contexto de la presente invención se puede suministrar de una variedad de fuentes. El oxígeno no necesariamente tiene que venir del aire o del oxígeno que se puede soplar en el baño líquido. El oxígeno puede suministrarse igualmente mediante la introducción de una fase de escoria que se obtuvo de otra etapa del proceso y en la que el oxígeno está unido en un óxido de al menos otro metal. Por lo tanto, una etapa de oxidación en el contexto de la presente invención puede realizarse posiblemente sin ninguna inyección de aire u oxígeno. Como las etapas de oxidación por lo tanto califican las etapas del proceso con referencias 100, 200, 300, 500, 800 y 1200.

De los metales objetivo que la presente invención está recuperando, Sn y Pb se consideran "los metales de soldadura". Estos metales se distinguen de los otros metales objetivo cobre y níquel porque las mezclas que contienen grandes cantidades de estos metales generalmente tienen un punto de fusión mucho más bajo que las mezclas que contienen grandes cantidades de cobre y/o níquel. Dichas composiciones ya se han utilizado hace milenios para crear una unión permanente entre dos piezas de metal, y esto fundiendo primero la "soldadura", colocándola en su lugar y dejándola que se solidifique. Por lo tanto la soldadura necesita tener una temperatura de fusión más baja que el metal de las piezas que estaba conectando. En el contexto de la presente invención, un producto de soldadura o una composición de metal de soldadura, dos términos que se utilizan de manera intercambiable en todo este documento, significa las composiciones de metal en donde la combinación de metales de soldadura, por lo tanto, el nivel de Pb más Sn, representa la mayor parte de la composición, es decir, al menos el 50% en peso y preferiblemente al menos el 65% en peso. El producto de soldadura puede además contener niveles menores de los otros metales objetivo cobre y/o níquel y de metales no objetivo, tales como Sb, As, Bi, Zn, Al y/o Fe, y/o elementos tales como Si. En el contexto de la presente invención, ya que el proceso se dirige a la producción de un producto de soldadura en bruto y un producto de cobre, el producto de soldadura en bruto o composición de metal de soldadura en bruto obtenida por el proceso en las etapas e) y/o n) se espera que contenga una cantidad medible de al menos cobre, aunque solo sea una impureza inevitable.

El producto de cobre refinado obtenido en la etapa (i) se obtiene al refinar la primera porción de la composición de cobre negro. Consecuentemente e inherentemente, el producto de cobre refinado obtenido en la etapa (i) necesariamente debe tener un contenido de cobre más alto que la composición de cobre negro a partir de la cual se deriva mediante al menos una etapa de refinado.

En una realización del proceso según la presente invención, la etapa f) comprende añadir un tercer agente de reducción a la etapa f).

Los solicitantes han encontrado que el tercer agente de reducción permite conducir el resultado de la etapa de reducción f) hacia la separación deseada de metales valiosos en la segunda composición de metal basada en plomo y estaño y mantener los metales rechazables en la segunda escoria gastada. Los solicitantes han encontrado que el

tercer agente de reducción puede ser un gas tal como metano o gas natural, pero también puede ser un sólido o un líquido, tal como carbono, un hidrocarburo, incluso aluminio o hierro.

5 En una realización del proceso según la presente invención, el tercer agente de reducción comprende y preferiblemente es, un metal que tiene bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño y el plomo, cobre y níquel, preferiblemente metal de hierro, más preferiblemente hierro de desecho. Los solicitantes prefieren utilizar hierro, preferiblemente hierro de desecho como el agente de reducción, debido a su alta disponibilidad en condiciones económicamente muy atractivas. Los solicitantes han encontrado que la adición del agente de reducción sólido puede ofrecer el beneficio adicional de que el horno requiere menos calentamiento adicional para mantener o alcanzar su temperatura deseada. Los solicitantes han encontrado que este beneficio 10 puede ser lo suficientemente grande como para que el calentamiento adicional al quemar un combustible utilizando aire y/u oxígeno pueda ser limitado o incluso apenas necesario para alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han encontrado además que la etapa f) puede beneficiarse aún más de la adición de sílice, como se explica en otra parte de este documento.

15 Los solicitantes prefieren añadir a la etapa f) una cantidad de un tercer agente de reducción que es rico en hierro, preferiblemente como material multimetal, ya que este material multimetal está más fácilmente disponible en condiciones más ventajosas que el estaño de mayor pureza, el cobre de mayor pureza o el hierro de mayor pureza. Otro material adecuado puede ser un motor eléctrico, preferiblemente dicho motor después del uso, debido a su alto contenido de hierro para los núcleos y cobre para los bobinados. Los solicitantes han encontrado que el cobre y/o estaño se puede(n) mantener con facilidad en la fase de metal y evitar que se muevan en la fase de escoria, 20 mientras que cualquier hierro en esta alimentación fresca que contiene cobre se mueve fácilmente a la fase de escoria como óxido de hierro, mientras que ayuda a la reducción química de otros metales que tienen bajo las condiciones del proceso una menor afinidad por el oxígeno que el hierro.

En una realización de la presente invención el proceso comprende además las etapas de

25 (iii) recuperar una segunda composición de metal de soldadura en bruto, diferente de la primera composición de metal de soldadura en bruto, como un segundo producto de soldadura en bruto, de al menos una escoria de refinado de cobre, formando de este modo una quinta escoria de refinado de soldadura en equilibrio con la segunda composición de metal de soldadura en bruto, y

30 o) poner en contacto una tercera porción de la composición de cobre negro obtenida de la etapa a), diferente de la primera porción y de la segunda porción, con la quinta escoria de refinado de soldadura, formando de este modo una tercera escoria gastada y una tercera composición de metal basada en plomo-estaño, seguido de la separación de la tercera escoria gastada de la tercera composición de metal basada en plomo-estaño.

35 Los solicitantes han encontrado que puede ser ventajoso recuperar también un segundo producto de soldadura en bruto, diferente del primer producto de soldadura en bruto, de al menos una escoria de refinado de cobre obtenida del refinado de la primera porción de la composición de cobre negro obtenida de la etapa a). Los solicitantes han encontrado que esto ofrece el beneficio de que la separación puede ser mejor entre el producto de cobre refinado, por un lado, y el primer y segundo productos de soldadura en bruto, por otro lado. Los solicitantes presentan que esta ventaja, y cómo se obtiene, se explica con más detalle en el documento de Patente EP-A-17207370.2.

40 El proceso según la presente invención que comprende la etapa (iii) también genera la quinta escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han encontrado que es ventajoso poner en contacto también, es decir, que comprende hacer reaccionar y extraer, esta quinta escoria de refinado de soldadura con una tercera porción del cobre negro obtenida de la etapa a), siendo la tercera porción diferente de la primera y de la segunda porción de cobre negro.

45 El proceso según la presente invención que incluye la etapa o) sorprendentemente mejora aún más la ventaja de que el proceso es capaz de procesar una cantidad mucho mayor de materia prima de cobre negro que la secuencia de etapas consecutivas de refinado de cobre para producir un producto de cobre refinado, enriquecido en el contenido de cobre y potencialmente hasta tener una calidad de ánodo, es capaz de acomodar. Los solicitantes han encontrado que esto puede permitir aumentar más las capacidades de procesamiento del cobre negro de todo el proceso de manera significativa, en comparación con lo que la secuencia de las etapas consecutivas del refinado de cobre para producir un producto de cobre refinado, potencialmente y preferiblemente incluso hasta ser de calidad anódica, es capaz de aceptar en su primera etapa.

50 Además de la ventaja de ser capaz de procesar volúmenes mucho más altos de cobre negro que se originan de una etapa del proceso anterior, los solicitantes han encontrado de manera sorprendente que el proceso según la presente invención es capaz de acomodar el cobre negro que tiene un nivel más bajo de cobre y un nivel más alto de otros metales valiosos, en particular de los metales de soldadura estaño y/o plomo, preferiblemente de estaño y opcionalmente también de plomo.

Esto ofrece la ventaja de que el proceso según la presente invención es incluso más tolerante a elementos distintos del cobre, la mayoría de los cuales son elementos que tienen bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el cobre, y posiblemente incluso más que el estaño y el plomo. Esta ventaja amplía más la posibilidad de producir una mayor cantidad de estaño para la misma cantidad de producción del cobre, que ofrece una ventaja económica significativa para el operador del proceso.

Los solicitantes señalan que el proceso según la presente invención genera en la etapa o) la tercera escoria gastada, es decir, una escoria que se elimina del proceso. El propósito de la etapa o) es recuperar la mayor parte del estaño y plomo presente en el horno como parte de la tercera composición de metal basada en plomo-estaño, una corriente que es la más adecuada para reciclarse a una etapa del proceso anterior a la etapa o). Este modo de operar la etapa o) ofrece la ventaja de que también la mayor parte del cobre y níquel están presentes en el horno, debido a que el cobre y el níquel tienen bajo las condiciones del proceso una afinidad incluso más baja por el oxígeno que el estaño y el plomo, están terminando en la tercera composición de metal basada en plomo-estaño y, por lo tanto, se reciclan fácilmente y, por lo tanto, están disponibles para la recuperación como parte de un producto principal del proceso general. Este modo de operar la etapa o) además ofrece la ventaja de que la mayor parte de los metales y otros elementos que, bajo las condiciones del proceso, tienen una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño y/o plomo, están terminando como parte de la tercera escoria gastada. Esto puede aplicarse a los elementos tales como zinc, hierro, aluminio, manganeso, azufre, fósforo y silicio. La mayoría de estos metales "menos nobles" tienen un valor comercial mucho menor que el cobre, estaño y plomo. El proceso según la presente invención elimina con facilidad la mayor parte de estos metales "menos nobles", cuando se introducen como parte de la porción de cobre negro alimentada a la etapa o), inmediatamente del proceso como parte de la tercera escoria gastada obtenida en la etapa o).

Los solicitantes han encontrado que la presente invención por lo tanto relaja más los criterios de aceptación para el cobre negro que se introduce en la etapa o). Esta ventaja reduce significativamente cualquiera de las necesidades de refinado previo antes de que el cobre negro se pueda utilizar como material de partida para las etapas de refinado de cobre pirometalúrgicas, como se describe en el documento de Patente US 3,682,623. Esta ventaja también amplía los criterios de aceptabilidad para las materias primas que se utilizan en la producción anterior del cobre negro, normalmente en una etapa de fundición. La etapa anterior por lo tanto es capaz de acomodar muchas más materias primas de baja calidad, que normalmente están disponibles de manera más abundante en condiciones económicamente más atractivas.

Los solicitantes han encontrado que la adición de una cantidad significativa de cobre en la etapa o), tal como parte de la composición de cobre negro que se introduce, ofrece una ventaja significativa debido a que el cobre puede actuar como un excelente agente de extracción para cualquier otro metal valioso que ha permanecido en la quinta escoria de refinado de soldadura de la etapa (iii), y que esta extracción ventajosa puede realizarse sin perder cantidades significativas de cobre en la tercera escoria gastada que se produce en la etapa o).

Los solicitantes además han encontrado que la parte de la tercera porción de la composición de cobre negro que se puede añadir en la etapa o) puede contener cantidades significativas de otros metales valiosos, en particular de zinc, níquel, estaño y/o plomo. Los solicitantes han encontrado, particularmente cuando hay suficiente cobre disponible en la etapa o), que las pérdidas de estaño y/o plomo en particular en la tercera escoria gastada pueden mantenerse muy bajas y, por lo tanto, no ponen en peligro los posibles usos adicionales o el enrutamiento de esta tercera escoria gastada.

Los solicitantes han encontrado que en la etapa o), una cantidad significativa del cobre negro que se proporciona en la etapa a), se puede añadir en la etapa o) para extraer más metales valiosos de la quinta escoria de refinado de soldadura obtenida de la etapa (iii) sin perder excesivamente metales valiosos extra en la tercera escoria gastada producida en la etapa o). Los solicitantes han encontrado que las cantidades de dicho cobre negro de, por ejemplo, una etapa de fundición anterior que son aceptables en la etapa o) son muy significativas, incluso del orden de magnitud de la cantidad de cobre negro que se puede alimentar a la primera etapa de la secuencia de refinado de cobre. Los solicitantes han encontrado que la inclusión de la etapa o) en el proceso según la presente invención aumenta más de manera significativa la capacidad de procesar cobre negro de tipo fundición y, por lo tanto, procesar cantidades mayores de materias primas de menor calidad que traen metales valiosos a bajo valor de la materia prima y, por lo tanto, con un potencial de mejora de alto valor. Los solicitantes han encontrado que esto extiende más la ventaja adicional de que otra vez una tercera porción significativa del cobre negro de la etapa de fundición anterior se puede procesar sin que todo el cobre negro necesite pasar por la primera etapa del refinado de cobre (i). Cualquier metal en la alimentación del cobre negro a la etapa o) que tenga bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el cobre, estaño y/o plomo probablemente ya se haya eliminado antes de que el cobre introducido con esta alimentación fresca de cobre negro a la etapa o) pueda encontrar su camino en la secuencia de etapas del proceso de refinado de cobre (i).

En una realización del proceso según la presente invención, la etapa o) comprende añadir un sexto agente de reducción a la etapa o), preferiblemente antes de reducir la quinta escoria de refinado de soldadura.

Los solicitantes han encontrado que el sexto agente de reducción permite conducir el resultado de la etapa de reducción o) hacia la separación deseada de metales valiosos en la tercera composición de metal basada en plomo y estaño y mantener los metales rechazables en la tercera escoria gastada. Los solicitantes han encontrado que el sexto agente de reducción puede ser un gas tal como metano o gas natural, pero también puede ser un sólido o un líquido, tal como carbono, un hidrocarburo, incluso aluminio o hierro.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa o), el sexto agente de reducción comprende y preferiblemente principalmente es, un metal que tiene bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño, plomo, cobre y níquel, preferiblemente metal de hierro, más preferiblemente hierro de desecho. Los solicitantes prefieren utilizar hierro, preferiblemente hierro de desecho como el agente de reducción, debido a su alta disponibilidad en condiciones económicamente muy atractivas. Los solicitantes han encontrado que la adición del agente de reducción sólido puede ofrecer el beneficio adicional de que el horno requiere menos calentamiento adicional para mantener o alcanzar su temperatura deseada. Los solicitantes han encontrado que este beneficio puede ser lo suficientemente grande como para que el calentamiento adicional al quemar un combustible utilizando aire y/u oxígeno pueda ser bastante limitado o incluso apenas sea necesario para alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han encontrado además que la etapa f) puede beneficiarse aún más de la adición de sílice, como se explica en otra parte de este documento.

Los solicitantes prefieren añadir a la etapa o) una cantidad de un sexto agente de reducción que es rico en hierro, y puede además contener cobre, preferiblemente como material multimetal, ya que este material multimetal está más fácilmente disponible en condiciones más ventajosas que el estaño de mayor pureza, el cobre de mayor pureza o el hierro de mayor pureza. Otro material adecuado puede ser un motor eléctrico, preferiblemente dicho motor después del uso, debido a su alto contenido de hierro para los núcleos y cobre para los bobinados. Los solicitantes han encontrado que el cobre y/o estaño se puede(n) mantener con facilidad en la fase de metal y evitar que se muevan en la fase de escoria, mientras que cualquier hierro en esta alimentación fresca que contiene cobre se mueve fácilmente a la fase de escoria como óxido de hierro, mientras que ayuda a la reducción química de otros metales que tienen bajo las condiciones del proceso una menor afinidad por el oxígeno que el hierro.

En una realización del proceso según la presente invención, la segunda y/o quinta escoria de refinado de soldadura comprende como máximo el 2,0% en peso de cobre y níquel juntos, preferiblemente como máximo el 1,5% en peso, más preferiblemente como máximo el 1,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 0,5% en peso, preferiblemente como máximo el 0,45% en peso, más preferiblemente como máximo el 0,40% en peso de cobre y el níquel juntos. La segunda escoria de refinado de soldadura está al final de la etapa e) en equilibrio con la primera composición de metal de soldadura en bruto y la quinta escoria de refinado de soldadura está al final de la etapa n) en equilibrio con la segunda composición de metal de soldadura en bruto. Menos cobre y níquel en la segunda y/o quinta escoria de refinado de soldadura significa que también hay menos cobre y níquel en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto, que al final de las etapas pirometalúrgicas anteriores están en equilibrio con la segunda y/o quinta escoria de refinado de soldadura. Por lo tanto, las ventajas de tener menos cobre y níquel en la segunda y/o quinta escoria de refinado de soldadura incluyen las ventajas explicadas en otras partes de este documento con respecto a tener menos cobre y/o níquel en la primera y/o cuarta escoria de refinado de soldadura. Además, esta característica ofrece el beneficio adicional de que menos cobre y níquel pueden terminar en la segunda y/o tercera composición de metal basada en plomo-estaño, respectivamente obtenidas en la etapa f) y la etapa o) y necesitarían recuperarse de las mismas. Otra ventaja es que mayor volumen del horno estará disponible para la etapa f) y/o la etapa o), lo que permite que se introduzca una cantidad mayor de cobre negro como parte de la etapa f) y/o la etapa o).

En una realización del proceso según la presente invención, la segunda y/o quinta escoria de refinado de soldadura comprende como máximo el 8,0% en peso y opcionalmente al menos el 1,0% en peso de estaño y plomo juntos, preferiblemente como máximo el 7,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 6,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 5,0% en peso, preferiblemente como máximo el 4,5% en peso, más preferiblemente como máximo el 4,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 3,5% en peso de estaño y plomo juntos. Los solicitantes han encontrado que es ventajoso limitar la presencia de estaño y plomo en la segunda y/o quinta escoria de refinado de soldadura al final de la etapa del proceso anterior respectiva porque la mayor parte de estas cantidades de estaño y plomo que necesitan recuperarse en la etapa f) y/o la etapa o), terminan en la segunda y/o tercera composición de metal basada en plomo-estaño, y necesitan procesarse adicionalmente para su recuperación en productos principales de metal de alta calidad. También es importante recuperar estaño y, en particular, plomo antes de la producción de la segunda escoria gastada en la etapa f) y la tercera escoria gastada en la etapa o). Normalmente cualquier estaño y/o plomo que termina en una escoria gastada representa una pérdida de metales valiosos del proceso y puede imponer un tratamiento adicional antes de que la escoria gastada pueda eliminarse o ser adecuada para su uso en una aplicación económicamente más valiosa.

Por el otro lado, los solicitantes también prefieren tener al menos el 1,5% en peso de estaño y plomo juntos en la segunda y/o quinta escoria de refinado de soldadura, preferiblemente al menos el 2,0% en peso, más preferiblemente al menos el 2,5% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 3,0% en peso, preferiblemente

al menos el 3,5% en peso. Esto ofrece la ventaja de tener también más estaño y plomo juntos en la primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto, que al final de la respectiva etapa del proceso anterior se espera que esté en equilibrio con la segunda y/o la quinta escoria de refinado de soldadura y cuyas ventajas se explican en otra parte de este documento.

- 5 En una realización del proceso según la presente invención, la segunda y/o la tercera composición de metal basada en plomo-estaño comprende al menos el 60% en peso y opcionalmente como máximo el 90% en peso de cobre y níquel juntos, preferiblemente al menos el 65% en peso, más preferiblemente al menos el 68% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 70% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 72% en peso de cobre y níquel juntos. Los solicitantes han encontrado que una alta cantidad de cobre y níquel juntos, en particular una alta cantidad de cobre, en la segunda composición de metal basada en plomo-estaño al final de la etapa f) y/o en la tercera composición de metal basada en plomo-estaño al final de la etapa o) es ventajoso. El cobre y también el níquel actúan en las etapas f) y o) como agentes de extracción para otros metales valiosos, en particular para estaño y plomo, y el equilibrio de la fase del cobre y níquel hace esto posible en las condiciones correctas sin provocar al mismo tiempo una pérdida inaceptablemente alta de cobre y/o níquel en la segunda y/o tercera escoria gastada.
- 10
- 15 Por otro lado, los solicitantes prefieren que la segunda y/o la tercera composición de metal basada en plomo-estaño comprenda como máximo el 85% en peso, preferiblemente como máximo el 82% en peso, más preferiblemente como máximo el 80% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 77,5% en peso, preferiblemente como máximo el 75% en peso de cobre y níquel juntos. Esto deja más espacio para recuperar estaño y/o plomo y reducir la pérdida de estaño y/o plomo en la escoria gastada de la etapa f) y/o la etapa o). Los solicitantes también han encontrado que el cumplimiento de este límite superior reduce en gran medida la pérdida de metales valiosos, en particular de cobre, en la escoria gastada al final de la etapa f) y/o o).
- 20

En una realización del proceso según la presente invención, la segunda y/o tercera composición de metal basada en plomo-estaño comprende al menos el 12% en peso de estaño y plomo juntos, preferiblemente al menos el 15% en peso, más preferiblemente al menos el 17% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 18% en peso, preferiblemente al menos el 19% en peso, más preferiblemente al menos el 20% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 21% en peso, preferiblemente al menos el 22% en peso de estaño y plomo juntos. Los solicitantes han encontrado que una presencia mínima de metales diferentes del cobre, tal como una presencia mínima de estaño y plomo juntos, en la fase de metal al final de la etapa f) y/u o) ofrece la ventaja de que menos cobre se pierde en la escoria gastada que está al final de la etapa f) y/u o) en equilibrio con la misma.

25

30 En una realización del proceso según la presente invención, la segunda y/o tercera composición de metal basada en plomo-estaño comprende al menos el 60% en peso y opcionalmente como máximo el 85% en peso de cobre, preferiblemente al menos el 65% en peso, más preferiblemente al menos el 67% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 69% en peso, preferiblemente al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 71% en peso de cobre. Los solicitantes han encontrado que en particular una alta cantidad de cobre en la segunda y/o tercera composición de metal basada en plomo-estaño al final de la etapa f) y/u o) es ventajosa. El cobre actúa en las etapas f) y/u o) como un agente de extracción para otros metales valiosos, en particular para estaño y plomo, y el equilibrio de la fase del cobre hace esto posible en las condiciones correctas sin provocar al mismo tiempo una pérdida inaceptablemente alta de cobre en la segunda y/o tercera escoria gastada.

35

40 Por otro lado, los solicitantes prefieren que la segunda y/o la tercera composición de metal basada en plomo-estaño comprenda como máximo el 82,5% en peso de cobre, preferiblemente como máximo el 80% en peso, más preferiblemente como máximo el 77,5% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 75% en peso, preferiblemente como máximo el 72,5% en peso de cobre. Esto deja más espacio para recuperar estaño y/o plomo y reducir la pérdida de estaño y/o plomo en la escoria gastada de la etapa f) y/u o). Los solicitantes también han encontrado que el cumplimiento con este límite superior reduce en gran medida la pérdida de cobre valioso en la escoria gastada al final de la etapa f) y/u o).

45

En una realización del proceso según la presente invención, la segunda y/o la tercera escoria gastada comprende como máximo el 2,5% en peso de estaño y plomo juntos, preferiblemente como máximo el 2,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 1,5% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 1,00% en peso, preferiblemente como máximo el 0,95% en peso de estaño y plomo juntos.

50 En una realización del proceso según la presente invención, la segunda y/o tercera escoria gastada comprende como máximo el 2,0% en peso de cobre y níquel juntos, preferiblemente como máximo el 1,5% en peso, más preferiblemente como máximo el 1,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 0,75% en peso, preferiblemente como máximo el 0,60% en peso de cobre y níquel juntos.

55 En una realización del proceso según la presente invención, la segunda y/o tercera escoria gastada comprende como máximo el 2,0% en peso de cobre, preferiblemente como máximo el 1,5% en peso, más preferiblemente como máximo el 1,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 0,70% en peso de cobre.

5 Los límites superiores especificados para la presencia de cobre, níquel, estaño, plomo y cualquier combinación de estos metales juntos, cada uno individualmente ofrece el beneficio de que el valor económico de las cantidades de los metales objetivo que salen del proceso con la segunda y/o tercera escoria gastada de la etapa f) y/u o) se mantiene limitado. Esto reduce la necesidad o deseo de proporcionar etapas del proceso extras en la segunda y/o tercera escoria gastada antes de que esta pueda descartarse y, por lo tanto, ofrece el beneficio de que se necesitan menos o posiblemente incluso ninguna etapa de tratamiento adicional antes de que la segunda y/o tercera escoria gastada se pueda eliminar o antes de que la escoria se considere aceptable en una aplicación o uso final económicamente más atractivo.

10 En la segunda y/o tercera escoria gastada del proceso según la presente invención se recuperan la mayoría de los elementos que bajo las condiciones del proceso tienen una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño y/o el plomo y/o el cobre y/o el níquel. Esto es particularmente válido para metales tales como zinc, cromo, manganeso, vanadio, titanio, hierro, aluminio, sodio, potasio, calcio y otros metales alcalinos y alcalinotérreos, pero también para otros elementos tales como el silicio o el fósforo. Cualquiera de estos elementos que terminan en la segunda y/o tercera escoria gastada se eliminan del proceso y no ocupan volumen útil del horno en comparación con cuando serían reciclados a una etapa del proceso anterior.

15 En una realización del proceso según la presente invención, la composición de cobre negro cumple con al menos una y preferiblemente con todas las siguientes condiciones:

- que comprende al menos el 51% en peso de cobre,
- que comprende como máximo el 96,9% en peso de cobre,
- 20 • que comprende al menos el 0,1% en peso de níquel,
- que comprende como máximo el 4,0% en peso de níquel,
- que comprende al menos el 1,5% en peso de estaño,
- que comprende como máximo el 15% en peso de estaño,
- que comprende al menos el 1,5% en peso de plomo,
- 25 • que comprende como máximo el 25% en peso de plomo,
- que comprende como máximo el 3,5% en peso de hierro, y
- que comprende como máximo el 8,0% en peso de zinc.

30 Los solicitantes prefieren que cualquier cobre negro que se pueda utilizar en el proceso según la presente invención, es decir, también cualquier cobre negro utilizado en una etapa del proceso diferente a la etapa f), cumpla con al menos una de las condiciones anteriores, y preferiblemente con todas.

35 En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende como máximo el 96,9% en peso o mejor como máximo el 96,5% en peso de cobre, preferiblemente como máximo el 96,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 95,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 90,0% en peso, aún más preferiblemente como máximo el 85,0% en peso, preferiblemente como máximo el 83,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 81,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 80,0% en peso, aún más preferiblemente menos del 80,0% en peso y preferiblemente como máximo el 79,0% en peso de cobre. Esto ofrece la ventaja de que el proceso anterior para producir el cobre negro puede aceptar materias primas que comprenden muchos más metales distintos del cobre. Es particularmente ventajoso aceptar más estaño y/o plomo en la producción del cobre negro, y estas cantidades más altas de estaño y/o plomo se pueden procesar con facilidad en una mayor cantidad de co-producto de soldadura en bruto, un producto que tiene un valor económico relativamente alto.

40 En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende al menos el 51% en peso de cobre, preferiblemente al menos el 52% en peso, más preferiblemente al menos el 53% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 54% en peso, aún más preferiblemente al menos el 55% en peso, preferiblemente al menos el 57% en peso, más preferiblemente al menos el 59% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 60% en peso, aún más preferiblemente al menos el 62% en peso, preferiblemente al menos el 64% en peso, más preferiblemente al menos el 66% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 68% en peso, aún más preferiblemente al menos el 70% en peso, preferiblemente al menos el 71% en peso, más preferiblemente al menos el 72% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 73% en peso, aún más preferiblemente al menos el 74% en peso, preferiblemente al menos el 75% en peso, más preferiblemente al menos el 77,5% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 80% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 85% en peso de cobre.

Esto ofrece la ventaja de que una etapa de refinado previo, tal y como se proporciona en el documento de Patente US 3,682,623 para mejorar un cobre negro que contiene de un 75-80% en peso de cobre a aproximadamente un 85% en peso de cobre o más (85,12% en peso de cobre en el Ejemplo, Tabla VI), pueda administrarse con él.

Los solicitantes han encontrado además que el proceso general es más operable y eficiente, y generalmente produce más productos principales, si la concentración de cobre en el cobre negro se mantiene dentro del límite inferior prescrito. Con una menor concentración de cobre en el cobre negro, otros elementos constituyen el equilibrio. Esto es bastante aceptable y, a menudo, incluso deseable si son metales valiosos los que constituyen el equilibrio, tal como el plomo, pero aún más interesante cuando también se incluye el estaño. Estos metales consumen productos químicos durante cualquier etapa de oxidación y/o reducción, pero en última instancia, una parte importante de los mismos terminan en una corriente de producto principal. Sin embargo, si, por el contrario, son los metales o elementos de menor valor los que inevitablemente terminan en una de las escorias de proceso gastadas que forman el equilibrio, entonces la menor concentración de cobre es bastante desventajosa porque estos metales y/o elementos consumen productos químicos en las etapas de oxidación como parte de las etapas de refinado de cobre, y/o pueden consumir otros productos químicos en una de las etapas de reducción posteriores. Además, estos metales o elementos de menor valor ocupan un volumen en el horno, y su presencia por lo tanto demanda hornos más grandes y por lo tanto un costo de inversión mayor. Dentro de un tamaño de equipo disponible determinado, la presencia de estos metales o elementos endurece las restricciones sobre la introducción en cualquiera de las materias primas de valor más alto de las etapas del proceso tal y como las que contienen altas concentraciones de cobre, estaño y/o plomo. La composición de cobre negro normalmente es un intermedio producido por otra etapa del proceso pirometalúrgico, es decir, una etapa de fundición. Una etapa de fundición da como resultado un producto de metal fundido, el así denominado "cobre negro", y una escoria líquida principalmente de óxidos de metal, generalmente en presencia de cantidades significativas de sílice. Los solicitantes prefieren en una etapa de fundición obtener un producto de cobre negro que tiene al menos una cantidad mínima de cobre como se especifica, porque la alta presencia de cobre actúa como un agente de extracción para otros metales valiosos, por ejemplo, estaño y plomo. Mantener la concentración del cobre en la composición de cobre negro por encima del límite especificado por lo tanto da como resultado una recuperación mayor de estos otros metales valiosos presentes en la composición de cobre negro, en lugar de perder estos metales valiosos como parte de la escoria de fundición, en la que estos metales generalmente tienen poco o ningún valor e incluso pueden representar una carga.

En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende al menos el 1,5% en peso de estaño, más preferiblemente al menos el 2,0% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 2,5% en peso, aún más preferiblemente al menos el 3,0% en peso, preferiblemente al menos el 3,5% en peso, más preferiblemente al menos el 3,75% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 4,0% en peso, aún más preferiblemente al menos el 4,5% en peso, preferiblemente al menos el 5,0% en peso, más preferiblemente al menos el 5,5% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 6,0% en peso, aún más preferiblemente al menos el 6,5% en peso, preferiblemente al menos el 7,0% en peso, más preferiblemente al menos el 7,5% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 8,0% en peso, aún más preferiblemente al menos el 8,5% en peso, preferiblemente al menos el 9,0% en peso, más preferiblemente al menos el 9,5% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 10,0% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 11,0% en peso de cobre. El estaño es un metal altamente valioso que está en su forma de producto de mayor pureza, escasamente disponible. Por lo tanto, los solicitantes prefieren producir tanto estaño como su proceso sea capaz de manejar. Además, los solicitantes prefieren recuperar este estaño de las materias primas de bajo valor económico, en donde el estaño está presente normalmente en bajas concentraciones. Dichas materias primas de bajo valor a menudo contienen altas cantidades de elementos que son difíciles de procesar en un proceso de refinado de cobre pirometalúrgico y por lo tanto generalmente se procesan primero en una etapa de fundición. El estaño en estas materias primas de bajo valor termina principalmente así como parte de la composición de cobre negro. Los solicitantes prefieren procesar tanto estaño como sea posible de dichas materias primas de bajo valor, y por lo tanto prefieren tener la composición de cobre negro del proceso según la presente invención que contenga tanto estaño como sea posible dentro de las otras limitaciones del proceso.

En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende al menos el 1,5% en peso de plomo, más preferiblemente al menos el 2,0% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 2,5% en peso, aún más preferiblemente al menos el 3,0% en peso, preferiblemente al menos el 3,5% en peso, más preferiblemente al menos el 3,75% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 4,0% en peso, aún más preferiblemente al menos el 4,5% en peso, preferiblemente al menos el 5,0% en peso, más preferiblemente al menos el 5,5% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 6,0% en peso, aún más preferiblemente al menos el 7,0% en peso, preferiblemente al menos el 8,0% en peso, más preferiblemente al menos el 9,0% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 10,0% en peso, aún más preferiblemente al menos el 11,0% en peso, preferiblemente al menos el 12,0% en peso, más preferiblemente al menos el 13,0% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 14,0% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 15,0% en peso de plomo.

El plomo es también un metal valioso. Además, la presencia de plomo facilita la recuperación del metal de estaño aún más valioso, ya que se comporta de manera similar al estaño, termina en las mismas corrientes de proceso, formando una mezcla denominada "soldadura", y las corrientes de soldadura resultantes tienen una densidad más

5 alta y, por lo tanto, son más fáciles de separar de las corrientes líquidas de menor densidad tal como la escoria o las corrientes sólidas tal como la escoria. Por lo tanto, los solicitantes prefieren tener una cantidad significativa de plomo en su proceso. Además, los solicitantes prefieren recuperar este plomo de las materias primas de bajo valor económico, en donde el plomo está presente normalmente en bajas concentraciones. Dichas materias primas de bajo valor a menudo contienen altas cantidades de elementos que son difíciles de procesar en un proceso de refinado de cobre pirometalúrgico y por lo tanto generalmente se procesan primero en una etapa de fundición. El plomo en esas materias primas de bajo valor por lo tanto termina principalmente como parte de la composición de cobre negro. Los solicitantes prefieren obtener tanto plomo como sea posible a partir de dichas materias primas de bajo valor, y por lo tanto prefieren tener la composición de cobre negro del proceso según la presente invención que contenga tanto plomo como sea posible dentro de las otras limitaciones del proceso.

10 Una mayor presencia de estaño y/o plomo en el cobre negro ofrece la ventaja de que las materias primas que contienen este estaño y/o plomo pueden procesarse en una etapa de fundición, una etapa que es altamente tolerante para otras impurezas, mucho más alta que esta de las etapas típicas realizadas como parte de un proceso de refinado de cobre, incluyendo una cualquiera de las etapas asociadas con la co-producción de otros metales no ferrosos tales como el estaño y/o el plomo. Estas materias primas aceptables de este modo generalmente son de calidad mucho menor y por lo tanto también de valor económico más bajo. La mayor parte del estaño y/o plomo en el cobre negro del proceso según la presente invención termina en un co-producto de soldadura en bruto, que es un producto de valor económico relativamente alto. La mejora económica del estaño y/o plomo en el cobre negro alimentado al proceso según la presente invención por lo tanto es normalmente mucho más alta que una misma cantidad introducida como parte de una materia prima mucho más concentrada que puede ser aceptable directamente en una de las etapas en el proceso de refinado de cobre, incluyendo auxiliares.

15 Por lo tanto, los solicitantes prefieren tener cantidades más altas de estaño y/o plomo en el cobre negro, porque esto ofrece la ventaja de que dentro de una cantidad limitada de estos metales que se van a producir debido a las limitaciones de equipo, más de estos metales se recuperan de las materias primas de bajo valor, y por lo tanto más de estos metales se puede recuperar con una alta mejora económica de su valor más bajo en la materia prima y su alto valor económico en el producto final.

20 En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende como máximo el 15,0% en peso de estaño, preferiblemente como máximo el 14,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 13,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 12,0% en peso, aún más preferiblemente como máximo el 11,0% en peso, preferiblemente como máximo el 10,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 9,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 8,0% en peso, aún más preferiblemente como máximo el 7,0% en peso, preferiblemente como máximo el 6,0% en peso de estaño. Los solicitantes han encontrado que limitar la concentración de estaño en la composición de cobre negro a los límites superiores especificados ofrece la ventaja de que queda suficiente espacio en la composición de cobre negro para otros metales y elementos. Como se argumentó anteriormente, la presencia de cobre es altamente ventajosa en la etapa de fundición anterior y también lo es la presencia de plomo. Por lo tanto, los solicitantes prefieren mantener la concentración de estaño dentro del límite superior especificado.

25 En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende como máximo el 25,0% en peso de plomo, preferiblemente como máximo el 24,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 23,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 22,0% en peso, aún más preferiblemente como máximo el 21,0% en peso, preferiblemente como máximo el 20,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 19,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 18,0% en peso, aún más preferiblemente como máximo el 17,0% en peso, preferiblemente como máximo el 16,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 15,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 14,0% en peso, aún más preferiblemente como máximo el 13,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 12,0% en peso, preferiblemente como máximo el 11,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 10,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 9,0% en peso, aún más preferiblemente como máximo el 8,0% en peso, preferiblemente como máximo el 7,0% en peso de plomo. Los solicitantes han encontrado que limitar la concentración de plomo en la composición de cobre negro a los límites superiores especificados ofrece la ventaja de que queda suficiente espacio en la composición de cobre negro para otros metales y elementos. Como se argumentó anteriormente, la presencia de cobre es altamente ventajosa en la etapa de fundición anterior y también la presencia de cantidades significativas de estaño es altamente deseable. Por lo tanto, los solicitantes prefieren mantener la concentración de plomo dentro del límite superior especificado.

30 Los solicitantes han encontrado que cantidades excesivas de estaño y/o plomo en el cobre negro afectan cualquier etapa de separación entre cobre (y níquel) por un lado y de estaño y plomo por otro lado. La separación es menos clara y más estaño y/o plomo tiende a quedarse con el cobre. Incluso si la corriente de cobre se recicla al menos parcialmente, esto provoca que cantidades más altas de estaño y/o plomo circulen alrededor en el proceso y ocupen el volumen del horno. Pero también si la corriente de cobre de esa separación, o parte de la misma, se elimina del

proceso, las mayores cantidades de estaño y/o plomo en esa corriente representan una carga extra para su procesamiento posterior.

5 En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende al menos el 0,1% en peso y opcionalmente como máximo el 4,0% en peso de níquel (Ni). Preferiblemente la alimentación de cobre negro a la etapa b), que se introduce más adelante en este documento, comprende al menos el 0,2% en peso de níquel, más preferiblemente al menos el 0,3% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 0,4% en peso, aún más preferiblemente al menos el 0,5% en peso, preferiblemente al menos el 0,75% en peso, más preferiblemente al menos el 1,00% en peso de níquel.

10 El níquel es un metal que está presente en muchas materias primas que contienen cobre, estaño y/o plomo y también está presente en muchas aleaciones que contienen o incluso se basan en hierro. El níquel muestra, bajo las condiciones del horno, una afinidad por el oxígeno que es más baja que el estaño y/o el plomo, próxima y algo más alta que la del cobre. Por lo tanto, es un metal que es difícil de separar del cobre por medio de pirometalurgia. En el documento de Patente US 3,682,623, la mayor parte del níquel contenido en el cobre negro refinado previamente (Tabla VI, 541,8 kg) deja el proceso como una impureza en el producto de cobre refinado (Tabla XII, 300 kg), que fue fundido en ánodos (col. 19, líneas 61-62). Una cantidad menor del níquel encuentra su trayectoria al producto de metal de plomo/estaño (Tabla XV, 110 kg). El proceso comprende una corriente significativa de reciclado de cobre negro, en la que el níquel parece aumentar con cada ciclo (Tabla XIV, 630 kg en comparación con la Tabla VI, 500 kg). Los solicitantes han encontrado que el níquel en los ánodos de cobre es un elemento perturbador en la etapa de electrorrefinado posterior. Bajo las condiciones del proceso de electrorrefinado, el níquel se disuelve en el electrolito pero no se deposita en el cátodo. Por lo tanto, puede acumularse en el electrolito y posiblemente puede hacer que las sales de níquel se precipiten cuando exceden su límite de solubilidad. Pero incluso a niveles más bajos, el níquel ya puede conducir a la pasivación del ánodo debido a una posible acumulación de un gradiente de concentración de níquel en la superficie del ánodo. El proceso del documento de Patente US 3,682,623 de este modo se limita en sus capacidades de manejo del níquel. La etapa de fusión en el documento de Patente US 3,682,623 por lo tanto solo puede aceptar una cantidad bastante limitada de materias primas que contienen cantidades significativas de níquel.

15 Los solicitantes ahora han encontrado que el proceso según la presente invención es capaz de aceptar cantidades mucho mayores de níquel, por ejemplo, como parte del cobre negro de una etapa de fundición anterior. Esta mayor tolerancia al níquel ofrece al proceso según la presente invención, y para cualquier etapa del proceso realizado anteriormente, una ventana más amplia de aceptación con respecto a las materias primas. El proceso según la presente invención, así como cualquiera de sus etapas del proceso anteriores, de este modo puede aceptar materias primas que los procesos alternativos conocidos en la técnica no pueden aceptar, o solo aceptar en cantidades muy limitadas, y que de este modo pueden estar más fácilmente disponibles en condiciones económicamente más atractivas.

20 A pesar de la mayor tolerancia al níquel, los solicitantes también han encontrado que el proceso según la presente invención puede ser capaz de producir un producto de cobre del ánodo principal que es más rico en cobre y comprende menos níquel en comparación con el cobre del ánodo producido en el documento de Patente US 3,682,623.

25 En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende como máximo el 3,5% en peso de hierro, preferiblemente como máximo el 3,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 2,5% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 2,0% en peso, aún más preferiblemente como máximo el 1,80% en peso, preferiblemente como máximo el 1,60% en peso de hierro.

30 Opcionalmente, el cobre negro comprende al menos el 0,1% en peso de hierro, preferiblemente al menos el 0,2% en peso, más preferiblemente al menos el 0,5% en peso de hierro. Los solicitantes han encontrado que este hierro promueve las reacciones en la etapa f) y/u o) porque reacciona fácilmente en la etapa f) y/o la etapa o) para formar un óxido de hierro al eliminar al menos un átomo de oxígeno de un óxido de un metal que tiene una afinidad menor por el oxígeno que el hierro en las condiciones de la etapa del proceso, tal como estaño y/o plomo.

35 En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende como máximo el 8,0% en peso de zinc, preferiblemente como máximo el 7,5% en peso, más preferiblemente como máximo el 7,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 6,5% en peso, aún más preferiblemente como máximo el 6,0% en peso, preferiblemente como máximo el 5,5% en peso, más preferiblemente como máximo el 5,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 4,7% en peso de zinc.

40 Opcionalmente, el cobre negro comprende al menos el 0,1% en peso de zinc, preferiblemente al menos el 0,2% en peso, más preferiblemente al menos el 0,5% en peso de zinc. Los solicitantes han encontrado que este zinc promueve las reacciones en la etapa f) y/u o) porque reacciona fácilmente en la etapa f) y/o la etapa o) para formar un óxido de zinc al eliminar al menos un átomo de oxígeno de un óxido de un metal que tiene una afinidad menor por el oxígeno que el zinc en las condiciones de la etapa del proceso, tal como estaño y/o plomo.

Los solicitantes han encontrado que es aconsejable mantener las concentraciones de hierro y/o zinc dentro de los límites especificados. Estos metales generalmente se oxidan en las etapas de refinado de cobre, en donde consume auxiliares. El zinc se reduce fácilmente en una cualquiera de las etapas de reducción del proceso y por lo tanto también consume auxiliares. Además, estos metales ocupan el volumen del horno. Por estas razones, los solicitantes desean limitar estos metales a las concentraciones respectivas como se especifica.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto comprende al menos el 65% en peso de estaño y plomo juntos, preferiblemente al menos el 67% en peso, más preferiblemente al menos el 69% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 70% en peso, preferiblemente al menos el 72% en peso, más preferiblemente al menos el 74% en peso, preferiblemente al menos el 75% en peso, más preferiblemente al menos el 76% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 77% en peso de estaño y plomo. Los solicitantes han encontrado que una mayor cantidad de estaño y plomo presente en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto permite un mayor volumen de estaño de alta pureza y de plomo de alta pureza que pueden recuperarse a partir de los mismos, productos que son de alto valor económico.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto comprende al menos el 5,0% en peso de estaño, preferiblemente al menos el 7,5% en peso, más preferiblemente al menos el 10,0% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 15,0% en peso, preferiblemente al menos el 17% en peso, más preferiblemente al menos el 19% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 20% en peso, preferiblemente al menos el 21% en peso, más preferiblemente al menos el 22% en peso de estaño. Los solicitantes han encontrado que cuanto más estaño esté presente en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto, mayor será el volumen de estaño de alta pureza que se puede recuperar de la misma.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto comprende al menos el 45% en peso de plomo, preferiblemente al menos el 47,5% en peso, más preferiblemente al menos el 50% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 52% en peso, preferiblemente al menos el 53% en peso, más preferiblemente al menos el 54% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 55% en peso de plomo. Los solicitantes han encontrado que cuanto más plomo está presente en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto, mayor es el volumen de plomo de alta pureza que se puede recuperar de la misma, es decir, productos comerciales que disfrutan de importantes primas económicas. El plomo ofrece además la ventaja, en cualquier separación de fases que se produce posteriormente durante el procesamiento adicional de la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto, de que las corrientes de metal líquido que comprenden el plomo tienen una densidad más alta y, por lo tanto, se separan más fácilmente por gravedad de cualquier escoria sobrenadante o fase de escoria. Una ventaja adicional es que se permite que las materias primas de todo el proceso contengan más plomo, de manera que una variedad más amplia de materias primas se vuelve aceptable, ofreciendo el beneficio de una selección más amplia de posibles materias primas, posiblemente incluyendo materias primas que están más abundantemente disponibles y en condiciones más atractivas.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto comprende como máximo el 26,5% en peso de cobre y níquel juntos, preferiblemente como máximo el 25,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 22,5% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 20,0% en peso, preferiblemente como máximo el 17,5% en peso, más preferiblemente como máximo el 16,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 15,5% en peso de cobre y níquel, y opcionalmente al menos el 1% en peso de cobre y níquel, preferiblemente al menos el 2% en peso, más preferiblemente al menos el 3, 4 o 5% en peso de cobre y níquel juntos. Los solicitantes han encontrado que tener menos cobre y níquel en la primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto es ventajoso. La primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto generalmente necesita someterse a etapas de purificación adicionales para reducir la presencia de metales distintos al estaño, plomo y antimonio en la composición de metal de soldadura en bruto, por ejemplo, antes de que esta composición de metal de soldadura en bruto se vuelva adecuada para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de alta pureza. Esto incluye la separación de cobre y níquel. Dicho tratamiento, por ejemplo, puede ser con metal de silicio tal como se describió en el documento de Patente DE 102012005401 A1. El metal de silicio es un proceso químico bastante costoso, y el tratamiento da como resultado compuestos de silicio de los metales contaminantes como producto secundario que necesita ser reelaborado o desechado. El cobre y el níquel que se arrastran en el primer y/o segundo metal de soldadura en bruto provocan un aumento del consumo de metal de silicio en dicha etapa de purificación. Por lo tanto, es ventajoso limitar el cobre y el níquel en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto según los límites superiores prescritos.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto comprende como máximo el 17,5% en peso de cobre, preferiblemente como máximo el 15% en peso, más preferiblemente como máximo el 14% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 13% en

peso, preferiblemente como máximo el 12% en peso, más preferiblemente como máximo el 11% en peso de cobre, y opcionalmente al menos el 1% en peso de cobre, preferiblemente al menos el 2% en peso, más preferiblemente al menos el 3, 4 o 5% en peso de cobre. Por las razones explicadas anteriormente para el cobre y el níquel juntos, los solicitantes prefieren limitar el cobre en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto según el límite superior prescrito.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto comprende como máximo el 9,0% en peso de níquel, preferiblemente como máximo el 7,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 5,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 4,0% en peso, preferiblemente como máximo el 3,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 2,0% en peso de níquel, y opcionalmente por lo menos el 1% peso de níquel, preferiblemente por lo menos el 2% en peso, más preferiblemente por lo menos el 3, 4 o 5% en peso de níquel. Por las razones explicadas anteriormente para el cobre y el níquel juntos, los solicitantes prefieren limitar el níquel en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto según el límite superior prescrito.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto comprende como máximo el 8% en peso de hierro, preferiblemente como máximo el 8,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 7,5% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 7,0% en peso, preferiblemente como máximo el 6,5% en peso, más preferiblemente como máximo el 6,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 5,5% en peso, preferiblemente como máximo el 5,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 4,5% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 4,0% en peso, preferiblemente como máximo el 3,5% en peso de hierro, y opcionalmente al menos el 0,2% en peso de hierro, preferiblemente al menos el 0,4% en peso, más preferiblemente al menos el 0,5, 0,6 o 0,7% en peso de hierro. Los solicitantes han encontrado que tener menos hierro en la primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto es ventajoso. La primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto generalmente necesita someterse a al menos una etapa de purificación adicional para reducir la presencia de metales distintos al estaño, plomo y antimonio en la composición de metal de soldadura en bruto, por ejemplo, antes de que esta composición de metal de soldadura en bruto se vuelva adecuada para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de alta pureza. Esto incluye la eliminación de hierro. Dicho tratamiento, por ejemplo, puede ser con metal de silicio tal como se describió en el documento de Patente DE 102012005401 A1. El metal de silicio es un proceso químico bastante costoso, y el tratamiento da como resultado un compuesto de silicio del metal contaminante como producto secundario que necesita ser reelaborado o desechado. El hierro que se arrastra en el primer y/o segundo metal de soldadura en bruto de este modo provoca un aumento del consumo de metal de silicio en dicha etapa de purificación. Por lo tanto, es ventajoso limitar el hierro en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto según los límites superiores prescritos.

En una realización del proceso según la presente invención, la etapa (i) comprende la etapa de

b) oxidar parcialmente la primera porción de la composición de cobre negro, formando de este modo una primera fase de metal de cobre enriquecida y una primera escoria de refinado de cobre, seguido de la separación de la primera escoria de refinado de cobre de la primera fase de metal de cobre enriquecida.

Los solicitantes han encontrado que la oxidación parcial de una materia prima de cobre negro es altamente efectiva para la producción de una fase de escoria, es decir, la primera escoria de refinado de soldadura, que es escoria particularmente adecuada para la derivación de una corriente de soldadura en bruto, tal como la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto, cuya corriente de soldadura en bruto puede servir después como un intermedio para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de alta pureza.

En una realización del proceso según la presente invención, la recuperación de estaño en la etapa b) como parte de la primera escoria de refinado de cobre, con relación a la cantidad total de estaño presente en la etapa b), es al menos el 20%, preferiblemente al menos el 30%, más preferiblemente al menos el 40,00%, incluso más preferiblemente al menos el 45%, aún más preferiblemente al menos el 50%, preferiblemente al menos el 55%, más preferiblemente al menos el 57%. Ninguna unidad necesita ser especificada para el % de recuperación de un elemento particular, porque independientemente de si se consideran los átomos o el peso, el % de recuperación sigue siendo el mismo.

En una realización del proceso según la presente invención, la recuperación del plomo en la etapa b) como parte de la primera escoria de refinado de cobre, con relación a la cantidad total del plomo presente en la etapa b), es al menos el 20%, preferiblemente al menos el 30,00%, más preferiblemente al menos el 40%, incluso más preferiblemente al menos el 45%, aún más preferiblemente al menos el 50%, preferiblemente al menos el 55%, más preferiblemente al menos el 60%.

El límite inferior especificado en la recuperación del estaño y/o plomo en la etapa b) como parte de la primera escoria de refinado de cobre ofrece la ventaja de que ya en la primera etapa de oxidación que se realiza en el cobre negro, una cantidad significativa del estaño y/o plomo presente se elimina, junto con cantidades significativas de

otros elementos diferentes al cobre. Esto ofrece la ventaja de que menos impurezas se alimentan a las etapas realizadas posteriormente en la primera fase de metal de cobre enriquecida. Esto significa que las etapas del proceso posteriores en la primera fase de metal de cobre enriquecida tienen que hacer frente a una menor cantidad de impurezas, y también a una menor ocupación de volumen por la primera fase de metal de cobre enriquecida.

5 Esto generalmente significa que se libera un volumen de horno máspreciado en las etapas de procesamiento posteriores realizadas en la primera fase de metal de cobre enriquecida, lo que abre espacio para introducir material extra en estas etapas del proceso y, por lo tanto, la oportunidad para una mayor producción de producto de cobre final dentro de las mismas limitaciones de volumen del horno. Las ventajas enumeradas se asocian con el límite inferior en la recuperación del estaño en la etapa b), también con el límite inferior en la recuperación del plomo en la etapa b), y en una combinación de un límite inferior en la recuperación del estaño con un límite inferior en la recuperación del plomo en la etapa b). Los efectos son acumulativos con respecto a los dos metales estaño y plomo, y juntos ofrecen incluso un efecto mejorado con relación a la suma de los dos efectos individuales.

10 Los solicitantes han encontrado que las recuperaciones deseadas en la etapa b) se pueden obtener controlando la presencia de oxígeno y/o donadores de oxígeno en la etapa b) dentro de límites apropiados, si es necesario, combinado con una adición controlada de captadores de oxígeno y la adición de material de flujo.

15 En una realización del proceso según la presente invención, materias primas extras se añaden como alimentación fresca a la etapa b). Los solicitantes prefieren añadir materias primas que contienen metal sólido porque la fusión de este metal sólido es capaz de absorber una parte del calor de reacción y ayudar a mantener la temperatura del horno dentro del intervalo preferido. Los solicitantes prefieren utilizar para este fin materias primas que sean ricas en cobre y que puedan contener al menos cantidades menores de Sn y/o Pb. El intervalo de temperatura preferida se delimita por un límite inferior por debajo del cual la viscosidad de al menos una de las fases líquidas se vuelve excesivamente alta para que el horno funcione. El intervalo de temperatura preferida se delimita por un límite superior por encima de la cual la volatilidad de metales valiosos, en particular de estaño y/o plomo, se vuelve excesiva y la recuperación de estos metales como parte del polvo del horno se vuelve excesivamente problemática, compleja y costosa.

20 En una realización del proceso según la presente invención, la etapa (i) comprende además la etapa de

25 c) reducir parcialmente la primera escoria de refinado de cobre formando de este modo una primera composición de metal basada en plomo-estaño y una primera escoria gastada, seguido de la separación de la primera escoria gastada de la primera composición de metal basada en plomo-estaño, formando esta última la base para un primer baño líquido.

30 Los solicitantes han encontrado que una escoria obtenida del refinado de cobre representa una materia prima altamente adecuada para obtener mediante una reducción parcial, tal como en la etapa c) una composición de metal que contiene cobre junto con al menos un metal de soldadura seleccionado de estaño y plomo y cuya composición de metal es muy adecuada para formar la base para el primer baño líquido como materia prima para la etapa de oxidación parcial d), que se presenta más adelante en este documento. La razón de esto es que una escoria obtenida a partir del refinado metalúrgico de cobre contiene cobre junto con al menos uno de los metales de soldadura estaño y plomo, normalmente tanto con estaño como plomo. Los solicitantes han encontrado que la mayor parte del cobre, que viene con la primera escoria de refinado de cobre, en la etapa c) terminará como parte de la primera composición de metal basada en plomo-estaño que se forma en la etapa c). El cobre que termina en la primera composición de metal basada en plomo-estaño ayuda como un disolvente para el estaño y/o plomo presente en la etapa del proceso c). El cobre presente en la etapa c) de este modo ayuda a mantener el estaño y/o plomo en la fase de metal de la etapa c), es decir, la primera composición de metal basada en plomo-estaño, y reduce las cantidades de estaño y/o plomo que pueden encontrar la trayectoria a la primera escoria gastada de la etapa c) y, por lo tanto, pueden perderse del proceso.

35 Los solicitantes han encontrado además que la inclusión de la etapa c) en el proceso según la presente invención ofrece varios beneficios adicionales. La etapa c) del proceso según la presente invención es una etapa de reducción. Su propósito es reducir selectivamente aquellos metales en el horno que tienen bajo las condiciones del proceso una afinidad menor por el oxígeno, en sus metales respectivos. Estos metales reducidos pueden después separarse como una fase de metal líquido, dejando la separación una fase de escoria líquida que está menos concentrada en esos metales, pero que aún contiene metales y elementos que tienen una mayor afinidad por el oxígeno. En el contexto de la presente invención, el propósito de la etapa c) es preferiblemente recuperar de manera selectiva la mayor parte del cobre a partir de la primera escoria de refinado de cobre como metal de cobre, junto con la mayor cantidad posible de estaño y/o plomo presente. La reducción en la etapa c) por lo tanto, se opera preferiblemente de manera que la primera escoria gastada comprenda como máximo el 20% en peso total de cobre, estaño y plomo juntos. Preferiblemente, la primera escoria gastada comprende menos del 20% en peso total de cobre, estaño y plomo juntos, más preferiblemente incluso mucho menos. Muy preferiblemente, las cantidades de cobre, estaño y/o plomo en esta escoria son lo suficientemente bajas como para que ya no representen un valor económicamente significativo. Lo más preferiblemente, las concentraciones de cobre, estaño y/o plomo son suficientemente bajas de

manera que la primera escoria gastada no provocaría problemas ambientales cuando se elimine como tal, o puede ser aceptable para su eliminación después de un único tratamiento adicional limitado.

5 En la primera escoria gastada de la etapa c) se recuperan preferiblemente la mayor parte de los elementos que, en las condiciones del proceso, tienen una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño y/o el plomo. Esto es particularmente válido para metales tales como hierro, aluminio, sodio, potasio, calcio y otros metales alcalinos y alcalinotérreos, pero también para otros elementos tales como el silicio o el fósforo.

10 Los solicitantes han encontrado que el proceso según la presente invención que incluye la etapa c) produce preferiblemente una primera composición de metal basada en plomo-estaño que es muy adecuada para un procesamiento adicional, en particular para producir la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto que puede tener valor comercial por sí misma y/o ser adecuada para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de pureza mayor y comercialmente aceptable.

15 Los solicitantes han encontrado sorprendentemente que es posible en la etapa c) del proceso según la presente invención obtener una separación bastante clara entre los metales valiosos cobre, níquel, estaño y plomo en la fase de metal, y metales de menor valor tales como el hierro y aluminio, y otros elementos tales como el silicio en la fase de escoria. Esto permite una recuperación muy alta de los metales valiosos mientras se produce una fase de escoria que es muy baja en estos metales y por lo tanto se puede descartar, ya sea directamente o con un tratamiento adicional relativamente menor. Los solicitantes creen que esta separación clara es posible porque la presencia de cobre en la etapa c) como parte de todo el contenido del horno está dentro de una ventana de concentración particular. Por un lado, el cobre actúa como un agente de extracción para el estaño y plomo de la fase de escoria. Por otro lado, la presencia del cobre es suficientemente baja de manera que la pérdida de cobre en la fase de escoria es muy limitada.

25 Otra ventaja principal es que el proceso según la presente invención que incluye la etapa c) se ha vuelto mucho más tolerante a elementos distintos del cobre, la mayoría de los cuales son elementos que tienen bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el cobre, estaño y el plomo y por lo tanto terminan como parte de la primera escoria gastada. Esto amplía de manera significativa los criterios de aceptabilidad para cualquiera de las materias primas que se pueden alimentar adicionalmente a la etapa b), es decir, además del cobre negro. Además, esto también relaja de manera significativa los criterios de aceptación para el cobre negro mismo. Esta característica de este modo amplía de manera significativa los criterios de aceptabilidad para las materias primas que se utilizan en la producción del cobre negro, generalmente en una etapa de fundición. La etapa de fundición por lo tanto está permitida para aceptar muchas más materias primas de baja calidad, que están disponibles de manera más abundante en condiciones económicamente más atractivas.

30 Incluso otra ventaja es provocada por qué en la etapa b) el volumen de escoria es alto con relación al contenido total del horno. La eliminación de la escoria del horno, por lo tanto, libera una parte significativa del volumen del horno, de modo que en el procesamiento adicional de la primera fase de metal de cobre enriquecida obtenida de la etapa b), que generalmente se realiza en el mismo horno, se crea espacio extra para introducir más materias primas extras.

35 Los solicitantes han encontrado que el procesamiento adicional de la primera composición de metal basada en plomo-estaño de la etapa c) se puede operar de manera mucho más efectiva y también mucho más eficiente gracias a la eliminación anterior del proceso, como parte de la primera escoria gastada, de al menos una parte significativa de los metales y elementos que tienen bajo las condiciones del proceso una alta afinidad por el oxígeno. Los solicitantes han encontrado que esta característica del proceso ofrece beneficios significativos posteriores de la etapa b), en el procesamiento de la primera composición de metal basada en plomo-estaño.

40 Una ventaja principal es que el volumen del material que se va a procesar posteriormente se reduce de manera significativa por la eliminación en la etapa c) de una cantidad significativa del material como la primera escoria gastada, es decir, antes de la recuperación de los metales de soldadura (Sn y/o Pb). En etapas posteriores adicionales, este material sería un peso muerto y ofrecería principalmente inconvenientes en lugar de beneficios. En el proceso según la presente invención que incluye la etapa c), el procesamiento adicional de la primera composición de metal basada en plomo-estaño se puede operar de manera mucho más eficiente en cuanto a volumen, lo que significa que se puede usar un equipo más pequeño o el proceso según la presente invención que incluye la etapa c) crea oportunidades para procesar corrientes adicionales para las cuales los procesos conocidos tendrían menos o ningún espacio. Además, el consumo de energía también se puede reducir en esta etapa del proceso posterior, debido al volumen reducido del material caliente que necesita ser procesado.

45 Los solicitantes han encontrado además sorprendentemente que, al eliminar la primera escoria gastada del proceso según la presente invención, que incluye la etapa c), las separaciones en las etapas del proceso pirometalúrgico posterior, es decir, para procesar la primera composición de metal basada en plomo-estaño, también se mejoran mucho. Al tener separaciones más claras entre las fases de metal respectivas y sus correspondientes fases de escoria, la recuperación posterior de metales valiosos puede operarse de manera más efectiva y eficiente, es decir,

con mayores rendimientos de productos principales, menores desechos de metales valiosos y que requieren una menor entrada de energía, por ejemplo, debido a menores volúmenes de corriente de reciclado.

Una ventaja adicional del proceso según la presente invención que incluye la etapa c), es que en el procesamiento adicional de la primera composición de metal basada en plomo-estaño, se pueden introducir materiales extra, gracias al espacio extra del horno disponible por la eliminación del alto volumen de la primera escoria gastada del proceso según la presente invención. Dichos materiales extras, por ejemplo, pueden ser ricos en estaño y/o plomo. Dichos materiales extras por ejemplo, pueden ser escorias del proceso y/o escoria generada como productos secundarios de las etapas de refinado posteriores como parte de la purificación adicional de las corrientes de estaño y/o plomo en productos principales comercialmente valiosos.

Otra ventaja importante del proceso según la presente invención, que incluye la etapa c), es que permite una cantidad mucho mayor de co-producto de soldadura en bruto para la misma cantidad de cobre que se está procesando. Los solicitantes han encontrado que la co-producción de soldadura en bruto, con relación a la cantidad de cobre que se procesa en la primera etapa de refinado de cobre, puede aumentar en aproximadamente un 29% cuando se compara con las cantidades obtenidas en el proceso descrito en el documento de Patente US 3,682,623. El valor económico de la soldadura en bruto, particularmente como un posible intermedio para la producción de un producto de estaño de alta pureza, es altamente significativo con relación al valor del producto principal de cobre del ánodo que se puede obtener del cobre negro. El aumento en la cantidad relativa del co-producto de soldadura en bruto con relación a la cantidad de cobre que se procesa en la primera etapa de refinado de cobre, ofrece, por lo tanto, la ventaja económica significativa al operador del proceso según la presente invención.

Los solicitantes también han encontrado que es ventajoso que la etapa c) tome solo la primera escoria de refinado de cobre, y que cualquier escoria de refinado de cobre posterior se procese mejor por separado y preferiblemente cada una de manera diferente. Los solicitantes han encontrado que la primera escoria de refinado de cobre es la escoria de refinado de cobre que contiene la cantidad total más alta de elementos distintos del cobre, y particularmente los elementos que tienen bajo las condiciones del horno una mayor afinidad por el oxígeno que el cobre, más particularmente una afinidad por el oxígeno que es más alta que también el estaño y plomo. Por lo tanto los solicitantes han encontrado sorprendentemente que lo más efectivo es realizar la etapa c) en la primera escoria de refinado de cobre, es decir, antes de mezclar cualquiera de las otras escorias de refinado de cobre que se producen en las etapas del proceso posterior a la etapa b). Los solicitantes han encontrado que las escorias de refinado de cobre posteriores normalmente comprenden concentraciones más altas de cobre y, por lo tanto, los solicitantes prefieren procesar estas escorias de refinado de cobre posteriores de manera diferente de la primera escoria de refinado de cobre.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa c), la alimentación total a la etapa c) comprende al menos el 29,0% en peso de cobre, preferiblemente al menos el 30,0% en peso, más preferiblemente al menos el 31,0% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 32,0% en peso, aún más preferiblemente al menos el 33,0% en peso, preferiblemente al menos el 34,0% en peso, más preferiblemente al menos el 35,0% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 36,0% en peso, preferiblemente al menos el 37,0% en peso, más preferiblemente al menos el 38,0% en peso de cobre.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa c), la alimentación total a la etapa c), comprende una cantidad de cobre que es al menos 1,5 veces más alta que la cantidad total de metales de soldadura presentes, es decir, la suma de Sn más Pb, preferiblemente al menos 1,6 veces, más preferiblemente al menos 1,7 veces, incluso más preferiblemente al menos 1,8 veces, aún más preferiblemente al menos 1,9 veces, preferiblemente al menos 2,0 veces, más preferiblemente al menos 2,1 veces más alto que la cantidad total de metales de soldadura presentes.

Los solicitantes han encontrado que la cantidad prescrita de cobre ofrece la ventaja de que hay suficiente cobre presente para actuar como disolvente para extraer metales de soldadura de la fase de escoria en la primera composición de metal basada en plomo-estaño, y por lo tanto mejora la recuperación de estaño y/o plomo valioso de la escoria en la etapa c).

Los solicitantes han encontrado que el límite inferior especificado para la presencia de cobre, con relación a la presencia de la suma de Sn más Pb presentes, en la alimentación total a la etapa c) ofrece la ventaja de que se obtiene una mejor extracción de Sn y Pb de la fase de escoria, y esto sin introducir cantidades significativas de cobre en la fase de escoria. Los solicitantes han encontrado que la alta presencia de cobre en la alimentación a la etapa c) afecta los equilibrios para el estaño y el plomo entre las fases de escoria y metal al final de la etapa c), favoreciendo el movimiento de estos metales de soldadura desde la fase de escoria a la fase de metal. Los solicitantes han encontrado que este efecto se puede lograr sin aumentar la concentración de cobre en la escoria gastada obtenida de la etapa c) hasta niveles económicamente significativos y posiblemente inaceptables. Los solicitantes han encontrado que la alta cantidad de cobre en la alimentación a la etapa c) permite obtener una escoria gastada de la etapa c) que contiene solo bajas concentraciones de estaño y/o plomo, así como cobre. Esto ofrece la ventaja de

que la escoria gastada de la etapa c) requiere menos tratamiento adicional, si es que hay alguno, para su eliminación responsable o para su uso en una aplicación posterior adecuada.

5 En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa c), la etapa c) comprende añadir un primer agente de reducción a la etapa c) preferiblemente añadir el agente a la primera escoria de refinado de cobre antes de reducir la primera escoria de refinado de cobre. Los solicitantes han encontrado que la adición del agente de reducción ayuda a lograr la reducción química deseada. Los solicitantes han encontrado que el primer agente de reducción puede ser posiblemente un gas, tal como metano o gas natural, pero también puede ser un sólido o un líquido, tal como carbono, un hidrocarburo, incluso aluminio o hierro.

10 En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa c), el primer agente de reducción comprende y preferiblemente es, un metal que tiene bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño, plomo, cobre y níquel, preferiblemente metal de hierro, más preferiblemente hierro de desecho. Los solicitantes prefieren utilizar hierro, preferiblemente hierro de desecho como el agente de reducción, debido a su alta disponibilidad en condiciones económicamente muy atractivas. Los solicitantes han encontrado que la adición del agente de reducción sólido puede ofrecer el beneficio adicional de que el horno requiere menos calentamiento adicional para mantener o alcanzar su temperatura deseada. Los solicitantes han encontrado que este beneficio puede ser lo suficientemente grande para que el calentamiento adicional al quemar un combustible utilizando aire y/u oxígeno apenas sea necesario para alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han encontrado además que la etapa c) puede beneficiarse más de la adición de sílice, como se explica en otra parte de este documento.

20 En una realización de la presente invención, el proceso comprende además la etapa de

g) reciclar al menos una parte de la segunda composición de metal basada en plomo-estaño a la etapa c), preferiblemente añadir la mayoría, si no toda, la segunda composición de metal basada en plomo-estaño a la etapa c), y preferiblemente antes de reducir la primera escoria de refinado de cobre, y/o reciclar al menos una parte de la segunda composición de metal basada en plomo-estaño a la etapa b) y/o reciclar al menos una parte de la segunda composición de metal basada en plomo-estaño a la etapa d), que se introduce más adelante en este documento.

Los solicitantes han encontrado que los metales valiosos en la segunda composición de metal basada en plomo-estaño de la etapa f) pueden recuperarse fácilmente añadiendo esta composición a la etapa c) y/o a la etapa b) y/o a la etapa d). Los metales en la segunda composición de metal basada en plomo-estaño que tienen una mayor afinidad por el oxígeno bajo las condiciones del proceso, se oxidan fácilmente y dan como resultado una reducción de aquellos metales que se alimentan a la etapa c) que tienen una menor afinidad por el oxígeno en las mismas condiciones. La presencia en la etapa c) de los metales extra de la etapa f) da como resultado una reducción parcial de los metales presentes como óxidos en la primera escoria de refinado de cobre. Como resultado, más metales valiosos, tales como Cu, Ni, Sn, Pb, Sb, As, se mueven en la fase de metal de la etapa c), y más metales rechazables, tales como Fe, Si y Al, se mueven en la primera escoria gastada producida en la etapa c). La adición de esta segunda composición de metal basada en plomo-estaño en la etapa c) mejora por lo tanto la separación deseada de las otras materias primas a la etapa c) en combinación con la obtención de una separación deseada de los metales que se han recuperado de la etapa f).

En una realización del proceso según la presente invención, la etapa (i) comprende además la etapa de

40 d) oxidar parcialmente el primer baño líquido, formando, de este modo una primera composición de metal de cobre diluida y una primera escoria de refinado de soldadura, seguido de la separación de la primera escoria de refinado de soldadura de la primera composición de metal de cobre diluida.

Los solicitantes han encontrado que la etapa d) es muy adecuada para concentrar una mayor cantidad de metales de soldadura, es decir, estaño y/o plomo, presentes en el primer baño líquido, en la primera escoria de refinado de soldadura sin tener que arrastrar una porción significativa de cobre, y posiblemente también níquel, presente en el primer baño líquido, y esto al mismo tiempo recuperando una corriente de metal que contiene la mayor parte del cobre y el níquel presentes en el primer baño líquido sin tener que arrastrar cantidades significativas de metales que tienen una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño y/o el plomo bajo las condiciones de la etapa d). En particular, la etapa d) elimina la mayor parte del cobre y níquel, si están presentes, como parte de la primera composición de metal de cobre diluida, y de este modo produce una fase de escoria que contiene solo pequeñas cantidades de cobre y/o níquel pero cantidades relativamente altas del estaño y/o plomo, junto con la mayor parte de los metales que tienen bajo las condiciones del proceso una afinidad incluso más alta por el oxígeno que el plomo y/o el estaño. Por otro lado, la etapa d) produce una corriente de metal que es altamente adecuada para la recuperación de su contenido de metal porque es rica en metales valiosos con muy poca dilución con metales de poco valor o nulo.

55 Los solicitantes han encontrado que la generación de la primera composición de metal de cobre diluida en la etapa d) ofrece una gran ventaja al obtener una separación relativamente clara entre el cobre por un lado en una corriente

de cobre de alta pureza, potencialmente incluso hasta la calidad del ánodo, y por otro lado, una corriente de soldadura en bruto, tal como la primera composición de metal de soldadura en bruto obtenida en la etapa e), que se introduce más adelante en este documento. Cualquier cobre elemental en la etapa d) actúa en la etapa d) como un agente de extracción para el estaño y/o plomo, pero también anterior. Por lo tanto, el cobre actúa como un portador para el estaño y/o plomo. El arrastre en las etapas b) y/o h), la etapa h) se introduce más adelante en este documento) algo del cobre en las fases de escoria respectivas ayuda a eliminar más estaño y/o plomo de la corriente principal del proceso de cobre que pasa como una corriente de metal a través de las etapas b) y/o h) del proceso de refinado de cobre, en su camino para convertirse en una corriente de producto de cobre principal suficientemente rica para su procesamiento adicional en un producto de cobre de alta pureza. El cobre también ayuda como un disolvente para el estaño y/o plomo en la etapa c) del proceso. El cobre en la etapa c) de este modo ayuda a mantener el estaño y/o plomo en la fase de metal de la etapa c), es decir, la primera composición de metal basada en plomo-estaño, y reduce las cantidades de estaño y/o plomo que pueden llegar a la primera escoria gastada de la etapa c).

Los solicitantes han encontrado además que la etapa de oxidación d), gracias a la producción de la primera composición de metal de cobre diluida como la fase de metal, es capaz de producir una primera escoria de refinado de soldadura que es más rica en estaño y/o plomo, particularmente en estaño y/o plomo juntos, con relación a la cantidad de cobre que se arrastra con esa primera escoria de refinado de soldadura. Debido a que la primera escoria de refinado de soldadura está enriquecida en estaño y/o plomo, esto facilita la recuperación posterior de los metales de soldadura (es decir, estaño y/o plomo) de esta primera escoria de refinado de soldadura.

Los solicitantes también han encontrado que la generación de la primera composición de metal de cobre diluida en la etapa d) ofrece la ventaja adicional de que se puede introducir más estaño y/o plomo con las materias primas. Esto amplía de manera significativa los criterios de aceptabilidad para cualquiera de las materias primas que se pueden alimentar adicionalmente a la etapa b), es decir, además del cobre negro pero también en las etapas posteriores del mismo, tal como en las etapas h), c) y d), y en la etapa j) que se introduce más adelante en este documento. Además, esto también relaja de manera significativa los criterios de aceptación para el cobre negro mismo. Esta característica de este modo amplía de manera significativa los criterios de aceptabilidad para las materias primas que se utilizan en la producción del cobre negro, generalmente obtenido como el producto principal de una etapa de fundición. La etapa de fundición por lo tanto se permite para aceptar muchas más materias primas de baja calidad, que están disponibles de manera más abundante en condiciones económicamente más atractivas.

Los solicitantes han encontrado además que la generación de la primera composición de metal de cobre diluida ofrece la ventaja adicional de que en la etapa d) se puede obtener una mejor separación entre el cobre y el níquel destinados a entrar en la primera composición de metal de cobre diluida, y el estaño y el plomo destinados a entrar en la primera escoria de refinado de soldadura.

Los solicitantes han encontrado que el rendimiento de la etapa c) anterior a, o antes, de la etapa d) permite lograr en la etapa d) una recuperación favorablemente alta del cobre y/o níquel en la etapa d) en el producto de metal, y teniendo solo una cantidad relativamente baja de cobre y/o níquel, si está presente, en la primera escoria de refinado de soldadura. Las cantidades de cobre y/o níquel que terminan como contaminantes en la soldadura en bruto, representan, junto con el hierro presente, una carga para el proceso de refinado de soldadura en bruto, en particular cuando esto se realiza utilizando metal de silicio, y por lo tanto no se desean. Los solicitantes han encontrado en el documento de Patente US 3,682,623, que posterior a la etapa d), un metal de soldadura en bruto se puede producir que de manera que contenga significativamente menos del 18,11% en peso de cobre, níquel y hierro juntos.

Los solicitantes además han encontrado que la primera fase de metal de cobre diluida que se recupera del horno de retratamiento de escoria puede contener muchos menos metales no valiosos. En el documento de Patente US 3,682,623, el cobre negro para reciclar (Tabla XIV) contiene solo el 97,52% en peso del total de Cu, Sn, Pb y Ni, dejando el 2,48% en peso como el equilibrio. Esta diferencia ofrece la ventaja de que la primera fase de metal de cobre diluida se vuelve mucho más fácil de procesar, especialmente para la recuperación de los metales valiosos que contiene la corriente.

Los solicitantes además han encontrado que la primera fase de metal de cobre diluida que se recupera de la etapa d) puede contener cantidades relativamente importantes de estaño y/o plomo. Esto ofrece la ventaja de que la fase de escoria correspondiente obtenida de la etapa d), es decir, la primera escoria de refinado de soldadura que, si se deja suficiente tiempo y mezcla, estaría en equilibrio con la primera fase de metal de cobre diluida, también es más rica en estaño y/o plomo. Como resultado, más estaño y/o plomo se vuelve disponible para la recuperación posterior mediante el procesamiento adicional de la primera escoria de refinado de soldadura para la recuperación de la misma de los metales de soldadura, es decir, el estaño y/o plomo. El resultado general es que se puede producir más soldadura en bruto con relación a la cantidad de cobre que se produce a partir del proceso según la presente invención. Este beneficio ofrece la ventaja extra asociada de que se puede producir una cantidad significativamente mayor de producto de estaño de alta pureza con relación a la tasa de producción de cobre del proceso según la

presente invención. Ya que la co-producción de estaño genera ingresos adicionales por encima de los ingresos de producción de cobre, esta ventaja puede ser de gran beneficio económico para el operador del proceso.

5 Los solicitantes han encontrado además que la presencia más significativa de estaño y/o plomo en la primera fase de metal de cobre diluida que se recupera a partir de la etapa d) hace que sea técnicamente más fácil, y económicamente también más interesante, recuperar de esta corriente el estaño y/o plomo procesando esta corriente por separado, en lugar de simplemente reciclar esta corriente como tal en la primera etapa de refinado de cobre b), como se hace en el documento de Patente US 3,682,623. Los solicitantes encontraron que la primera fase o composición de metal de cobre diluida que se puede obtener a partir de la etapa d), ahora es muy adecuada para separarse más en una corriente más concentrada en estaño y/o plomo, por un lado, y una corriente más concentrada en cobre y/o níquel, por otro lado. La generación de otra corriente más concentrada en estaño y/o plomo ofrece aproximadamente la posibilidad de generar productos secundarios de estaño de pureza incluso mayor con relación a la producción de cobre, lo que se añade a las ventajas discutidas anteriormente sobre ese tema. Incluso si, posteriormente a esa separación adicional, al menos una parte de la corriente más concentrada en cobre y/o níquel se reciclara a la primera etapa de refinado de cobre b), similar a lo que sucedió en el documento de Patente US 3,682,623, entonces habría menos estaño y/o plomo en ese reciclado con relación al contenido de cobre y, por lo tanto, habrá más volumen de horno disponible para procesar alimentaciones frescas extras en las etapas a través de las cuales pasaría este reciclado.

20 Los solicitantes también han encontrado que el proceso que incluye la etapa d) es altamente efectivo para la producción de una fase de escoria, es decir, la primera escoria de refinado de soldadura, cuya escoria es particularmente adecuada para producir una corriente de soldadura en bruto derivada, que puede servir como un intermedio para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de alta pureza. Los solicitantes han encontrado que esta efectividad se debe particularmente a la obtención, en la etapa d), de la primera composición de metal de cobre diluida, pero también debido a la secuencia de etapas de oxidación y reducción como se especifica en el proceso según la presente invención.

25 En una realización, el proceso según la presente invención comprende la adición de una alimentación fresca a la carga del horno de la etapa d). Los solicitantes han encontrado que la etapa d) es muy adecuada para la recuperación de metales valiosos de sus óxidos. El cobre, estaño y/o plomo añadido como parte de la alimentación fresca a la etapa d) en forma de óxido puede recuperarse fácilmente como metal elemental en las fases de metal formadas en la etapa d), e) o f) en las condiciones del proceso. La etapa e) se introduce además a continuación en este documento. Los solicitantes han encontrado que la etapa d) es por lo tanto adecuada para reciclar por ejemplo, volúmenes de una escoria final que contiene metales particulares por encima de los niveles deseables y, por lo tanto, económica o ecológicamente menos adecuados para su eliminación, o volúmenes de capas de escoria que se han acumulado como una corteza que puede crecer en el interior de los contenedores utilizados para transportar escorias fundidas desde una etapa del proceso a otra. Los solicitantes han encontrado que añadir dichos materiales como alimentación fresca a la etapa d) permite una recuperación mejorada de los metales valiosos en la misma.

40 En una realización del proceso según la presente invención, la temperatura de la escoria en la etapa b) y/o en la etapa c) es al menos 1000°C, preferiblemente al menos 1020°C, más preferiblemente al menos 1040°C, incluso más preferiblemente al menos 1060°C, preferiblemente al menos 1080°C, más preferiblemente al menos 1100°C, incluso más preferiblemente al menos 1110°C, preferiblemente al menos 1120°C, más preferiblemente al menos 1130°C, incluso más preferiblemente al menos 1140°C, preferiblemente al menos 1150°C. Los solicitantes han encontrado que la separación entre la fase de metal y la fase de escoria es mejor cuando la temperatura de la escoria cumple con el límite prescrito, y preferiblemente por encima del límite prescrito. Sin querer limitarse a esta teoría, los solicitantes creen que la temperatura más alta ofrece una mejor separación al menos porque la viscosidad de la escoria es más baja a temperaturas más altas. Una viscosidad de escoria más baja permite que las burbujas de metal más pesadas se combinen más rápidamente en burbujas más grandes y se hundan más rápido a través de la fase de escoria hasta que alcancen la fase de metal subyacente y puedan combinarse con ella. Una temperatura más alta también ofrece la ventaja de cinética de reacción más rápida, de modo que se pueda alcanzar más rápido un equilibrio deseado.

50 Sin embargo, los solicitantes también creen que el equilibrio entre la fase de metal y de escoria se ve afectado por la temperatura. Por lo general una temperatura más alta tiende a disminuir las diferencias entre los diferentes metales en términos de su afinidad por el oxígeno bajo las condiciones del proceso. Por lo tanto, los solicitantes prefieren limitar la temperatura del horno en la etapa b) y/o c) como máximo a 1300°C, preferiblemente como máximo 1250°C, más preferiblemente como máximo 1200°C. Los solicitantes prefieren aplicar este límite a la mayoría, sino a todas las etapas del proceso según la presente invención en las que se realiza una separación de fases entre al menos dos fases líquidas, generalmente una fase de escoria sobrenadante y una fase de metal subyacente.

A las temperaturas altas en una etapa de fundición o refinado de metales no ferrosos, los metales y los óxidos de metal ambos se producen en un estado líquido fundido. Los óxidos de metal por lo general tienen una densidad más baja que los metales y forman una fase separada denominada "escoria" que viene flotando como una fase líquida sobrenadante en la parte superior de la fase de metal fundido. Los óxidos de metal por lo tanto se pueden separar

por gravedad como una fase de escoria líquida separada de la fase de metal fundido. Sílice, generalmente en forma de arena normal, se puede añadir como un "material de flujo" así denominado, es decir, como un diluyente de escoria y/o para mejorar la fluidez de la escoria de manera que se separe más fácilmente de la fase de metal y sea más fácil de manejar. La sílice también es capaz de unir elementos particulares, y por lo tanto también afecta el deseo de que elemento se vuelva parte de la fase de escoria en lugar de la fase de metal. Los solicitantes han encontrado que la adición de sílice es un elemento del proceso altamente deseable para muchas de las etapas que son parte del proceso según la presente invención en donde una fase de escoria y una fase de metal deben separarse una de la otra, ya que la sílice en muchas circunstancias ayuda en el cambio de equilibrio entre la fase de metal y la fase de escoria a favor de la separación que se desea con respecto a los metales deseados en la fase de metal y los metales preferidos para permanecer en la fase de escoria. Los solicitantes además han encontrado que cuando la escoria contiene hierro y se retira del horno y se granula poniendo en contacto la escoria líquida caliente con agua, la adición de sílice puede evitar el riesgo de que el hierro esté presente en una forma que actúa como un catalizador para la división de agua y, por lo tanto, la formación de gas hidrógeno, que representa un peligro de explosión. La sílice también aumenta la actividad de cualquier estaño en la escoria, obligando a que algo de SnO<sub>2</sub> se reduzca a metal Sn, cuyo Sn se moverá a la fase de metal. Este último mecanismo reduce la cantidad de Sn que permanece en la escoria para la misma composición de metal subyacente.

En las condiciones de operación de la pirometalurgia, varias reacciones químicas se llevan a cabo entre los diversos metales y los óxidos en el horno. Los metales que tienen una afinidad mayor por el oxígeno se oxidan con más facilidad y esos óxidos tienden a moverse en la fase de escoria, mientras que los metales que tienen una afinidad menor por el oxígeno, cuando están presentes como óxidos, se reducen con facilidad para volver a su estado de metal y estos metales tienden a pasar a la fase de metal líquido. Si se permite suficiente superficie de contacto y tiempo, se establece un equilibrio entre la fase de metal, en la cual los metales que tienen una menor afinidad por el oxígeno en las condiciones del proceso se acumulan, y la fase de escoria, en la que los metales que tienen una mayor afinidad por el oxígeno bajo las condiciones del proceso se acumulan en forma de óxidos.

Los metales tales como sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca) y silicio (Si) tienen una afinidad extremadamente alta por el oxígeno y se recuperarán casi exclusivamente en la fase de escoria. Los metales tales como la plata (Ag), oro (Au) y otros metales preciosos tienen una afinidad extremadamente baja por el oxígeno, y se recuperan casi exclusivamente en la fase de metal. La mayoría de los otros metales se comportan típicamente "en el medio" de estos dos extremos, y su preferencia también puede verse afectada por la presencia de otros elementos o sustancias, o tal vez la ausencia relativa de los mismos.

Los metales de interés para esta invención tienen, bajo las condiciones típicas del horno del refinado de metal no ferroso, afinidades por el oxígeno, y tenderán a distribuirse entre la fase de metal y la fase de escoria. De menor a mayor afinidad por el oxígeno y, por lo tanto, de una afinidad relativamente alta a una menor afinidad por la fase de metal, la clasificación de estos metales puede representarse aproximadamente de la siguiente manera: Au > Ag >> Bi/Cu > Ni > As > Sb > Pb > Sn >> Fe > Zn > Si > Al > Mg > Ca. Por conveniencia, se puede llamar a esto una clasificación de los metales desde los más nobles hasta los menos nobles, pero esta clasificación debe estar unida a las condiciones y circunstancias particulares de los procesos pirometalúrgicos de metales no ferrosos, y puede fallar cuando se exporta a otros campos. La posición relativa de metales particulares en esta lista puede a.o. verse afectada por la presencia o ausencia de otros elementos en el horno, tal como por ejemplo, silicio.

La distribución de equilibrio de metal entre la fase de metal y de escoria también se puede ver influenciada por la adición de oxígeno y/o materiales captadores de oxígeno (o agentes de reducción) en el baño líquido en el horno.

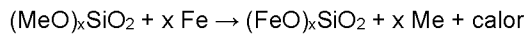
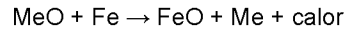
La adición de oxígeno convertirá a algunos de los metales en la fase de metal en su forma oxidada, cuyo óxido entonces se moverá a la fase de escoria. Los metales en la fase de metal que tienen una alta afinidad por el oxígeno serán más propensos a sufrir esta conversión y moverse. Su distribución de equilibrio entre la fase de metal y de escoria de este modo puede estar más sujeto a cambios.

Se puede obtener lo contrario añadiendo materiales captadores de oxígeno. Los consumidores de oxígeno adecuados pueden ser, por ejemplo, carbono y/o hidrógeno, en cualquier configuración o forma, tal como en materiales orgánicos, por ejemplo, madera u otros combustibles, tales como el gas natural. El carbono y el hidrógeno se oxidarán ("quemarán") con facilidad y se convertirán a H<sub>2</sub>O y/o CO/CO<sub>2</sub>, componentes que salen fácilmente del baño líquido y arrastran su contenido de oxígeno desde el baño. Pero también los metales tales como Si, Fe, Al, Zn y/o Ca son agentes de reducción adecuados. De interés particular son el hierro (Fe) y/o aluminio (Al), debido a su disponibilidad inmediata. Al oxidarse, estos componentes reducirán algo de los metales en la fase de escoria de su estado oxidado a su estado de metal, y estos metales después se moverán a la fase de metal. Ahora son los metales en la fase de escoria los que tienen una menor afinidad por el oxígeno que serán más propensos a sufrir esta reacción de reducción y a hacer el movimiento en la dirección opuesta.

En una etapa de fundición, uno de los fines es reducir óxidos de metales no ferrosos valiosos que entran con la alimentación en sus correspondientes metales reducidos. La dirección y la velocidad de las reacciones que se producen en la etapa de fundición se pueden dirigir adicionalmente al controlar la naturaleza de la atmósfera en el

horno. Alternativamente o además, se puede añadir material de donación de oxígeno o material de captación de oxígeno a la fundición.

5 Un material de captación de oxígeno altamente adecuado para dichas operaciones es un metal de hierro, generalmente hierro de desecho. Bajo las condiciones de operación típicas, el hierro reaccionará con óxidos calientes, silicatos y los otros compuestos de metales que tienen una afinidad menor por el oxígeno que el hierro, para producir una fusión que contiene los últimos metales en la forma elemental. Las reacciones típicas incluyen:



10 La temperatura del baño permanece alta debido al calor exotérmico de reacción y el calor de combustión. La temperatura puede mantenerse fácilmente dentro de un intervalo en el que la escoria permanezca líquida y la volatilización del plomo y/o estaño permanezca limitada.

Cada una de las reacciones de reducción que se lleva a cabo en el horno de fundición forma un equilibrio. Por lo tanto, la conversión realizada a través de cada reacción se limita a los equilibrios definidos con relaciones tales como las siguientes:

$$K_1 = \frac{[\text{FeO}] [\text{Me}]}{[\text{MeO}] [\text{Fe}]}$$

$$K_2 = \frac{[(\text{FeO})_x\text{SiO}_2] [\text{Me}]^x}{[(\text{MeO})_x\text{SiO}_2] [\text{Fe}]^x}$$

15 Los parámetros en estas fórmulas representan las actividades de los componentes químicos mencionados bajo las condiciones de operación, siendo a menudo la multiplicación de la concentración del componente por el coeficiente de actividad del componente bajo las condiciones de operación, por lo que este último no siempre es igual a 1,0 o igual para diferentes componentes. Los solicitantes han encontrado que los coeficientes de actividad se pueden ver influenciados por la presencia de otros compuestos químicos, tales como los compuestos de flujo así denominados, algunas veces también denominados formadores de escoria, en particular mediante la adición de dióxido de silicio.

20 En el caso en donde Me es cobre, K1 y K2 son altas a temperaturas de reacción normales y la reducción de los compuestos de cobre por lo tanto procede sustancialmente hasta completarse. En el caso del plomo y estaño, K1 y K2 son ambas relativamente bajas, pero el cobre en la fase de metal extrae plomo y estaño metálico de la zona de reacción de la escoria, lo que reduce de este modo las actividades de estos metales en la escoria y conduce a la reducción de plomo y estaño combinados hasta su finalización.

25 La presión de vapor del zinc es relativamente alta a la temperatura de reacción típica y una mayor proporción de zinc, en contraste con el plomo y el estaño, se pueden volatilizar fácilmente del horno. Los vapores de zinc que abandonan el horno se oxidan por aire que, por ejemplo, se puede aspirar entre la boca del horno y la campana y/o la tubería de escape. El polvo de óxido de zinc resultantes se condensa y se recoge por medio de sistemas convencionales de recogida de polvo.

30 Preferiblemente, el contenido de cobre, estaño y plomo de la escoria en el horno de fundición se reduce cada uno al 0,5% en peso o menos. Para ese fin, la fase de metal debe contener suficiente cobre para actuar como el disolvente para extraer el plomo y el estaño presente de la escoria. También por esta razón, los solicitantes prefieren que la concentración de cobre en la alimentación de cobre negro al proceso según la presente invención esté por arriba del límite inferior especificado en cualquier otro lugar en este documento.

35 En una realización, la etapa (ii) del proceso según la presente invención, comprende además la siguiente etapa:

40 e) reducir parcialmente la primera escoria de refinado de soldadura, formando de este modo la primera composición de metal de soldadura en bruto y la segunda escoria de refinado de soldadura, seguido de la separación de la segunda escoria de refinado de soldadura de la primera composición de metal de soldadura en bruto.

45 Esta etapa e) produce una corriente de soldadura en bruto rica en estaño y/o plomo, que también contiene la mayor parte de las cantidades relativamente pequeñas de cobre y/o níquel que se arrastraron en la primera escoria de refinado de soldadura. La primera corriente de soldadura en bruto es adecuada para procesarse adicionalmente para enriquecimiento adicional en estaño y/o plomo, por ejemplo, mediante el tratamiento con metal de silicio como se describe en el documento de Patente DE 102012005401 A1. Alternativamente o además, esta corriente de

soldadura en bruto, opcionalmente posterior a una etapa de enriquecimiento para aumentar el contenido de estaño y/o plomo, puede ajustarse aún más como se describe en el documento de Patente WO 2018/060202 A1 o similar, y posteriormente someterse a una destilación y recuperación del estaño y/o plomo como productos de metal de alta pureza, como se describe en ese mismo documento.

- 5 Los solicitantes han encontrado que en la etapa e) la recuperación de los metales de soldadura en la primera composición de metal de soldadura en bruto puede ser ventajosamente alta, y cualquier arrastre de estaño y/o plomo, pero también de cualquier cobre y/o níquel, en la segunda escoria de refinado de soldadura puede mantenerse ventajosamente baja.

10 En una realización del proceso según la presente invención la etapa e) comprende añadir un segundo agente de reducción a la etapa e) preferiblemente a la primera escoria de refinado de soldadura antes de reducir la primera escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes también han encontrado que para realizar la reducción en la etapa e), además de la corriente de metal que se puede añadir en la etapa e) o como una alternativa, un agente de reducción se puede añadir a la etapa e). Los solicitantes han encontrado que la adición del agente de reducción ayuda a lograr la reducción química deseada. Los solicitantes han encontrado que el segundo agente de reducción puede ser un gas tal como metano o gas natural, pero también puede ser un sólido o un líquido, tal como carbono, un hidrocarburo, incluso aluminio o hierro.

15 Los solicitantes han encontrado que la reducción en la etapa e) puede realizarse al menos parcialmente añadiendo una corriente de metal adecuado (segundo agente de reducción), es decir, mediante la adición de una composición de metal que contiene metales que tienen bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño y/o plomo, tal como zinc, silicio, magnesio, hierro, calcio o aluminio. Esta corriente de metal preferiblemente además también contiene estaño y/o plomo, y opcionalmente puede contener también algo de antimonio y/o arsénico. Este antimonio, estaño y/o plomo adicionales terminan fácilmente como parte de la primera composición de metal de soldadura en bruto de la etapa e) y puede recuperarse fácilmente posteriormente como parte de un producto principal de metal purificado. La corriente de metal añadida preferiblemente contiene solo cantidades menores de níquel y/o cobre, es decir, metales que es probable que también terminen como parte de la primera composición de metal de soldadura en bruto de la etapa e) pero que puede traer cargas de proceso extras y gastos operativos, tales como el consumo extra de silicio cuando se proporciona una etapa de tratamiento de silicio posterior en el refinado de la primera composición de metal de soldadura en bruto. También el hierro está presente preferiblemente solo en cantidades limitadas, porque no todo el hierro añadido puede terminar en la fase de escoria, sino más bien dejar la etapa e) con la primera composición de metal de soldadura en bruto, y aumentar las cargas del proceso posteriores.

20 En una realización del proceso según la presente invención el segundo agente de reducción comprende y preferiblemente es, un metal que tiene bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño, plomo, cobre y níquel, preferiblemente el segundo agente de reducción comprende metal de hierro, más preferiblemente hierro de desecho. Los solicitantes prefieren utilizar hierro, preferiblemente hierro de desecho como el agente de reducción, debido a su alta disponibilidad en condiciones económicamente muy atractivas. Los solicitantes han encontrado que la adición del agente de reducción sólido puede ofrecer el beneficio adicional de que el horno requiere menos calentamiento adicional para mantener o alcanzar su temperatura deseada. Los solicitantes han encontrado que este beneficio puede ser posiblemente lo suficientemente grande para que el calentamiento adicional al quemar un combustible utilizando aire y/u oxígeno se pueda limitar o incluso apenas sea necesario para alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han encontrado además que la etapa e) puede beneficiarse más de la adición de sílice, como se explica en otra parte de este documento.

25 En una realización del proceso según la presente invención una primera alimentación fresca que contiene Pb y/o Sn se añade a la etapa e), preferiblemente la primera alimentación fresca que contiene Pb y/o Sn que comprende y preferiblemente que es escoria obtenida del procesamiento posterior de las corrientes concentradas de Pb y/o Sn.

30 Los solicitantes han encontrado que la etapa e) es también una localización muy adecuada en el proceso para introducir materiales que son ricos en estaño y/o plomo, incluso pobres en cobre y níquel, pero que pueden contener metales que bajo las condiciones del proceso tienen una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño y plomo. Su adición a la etapa e) ofrece la ventaja de que el estaño y/o el plomo se recuperan con facilidad como parte de la primera composición de metal de soldadura en bruto y se retiran del proceso, mientras que los llamados metales "menos nobles" tienen una trayectoria de proceso corta y recta hacia la segunda escoria gastada producida en la etapa f) posterior.

35 Los solicitantes han encontrado que la etapa e) es muy adecuada para recuperar estaño y/o plomo, y opcionalmente antimonio y/o arsénico, en materias primas o productos secundarios del proceso que son ricos en dichos metales pero relativamente bajos en cobre y/o níquel. Los solicitantes han encontrado que la primera alimentación fresca que contiene Pb y/o Sn puede además contener metales que tienen bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño y/o plomo, tales como sodio, potasio, calcio. Dichos metales, por ejemplo, se pueden introducir como parte de los productos químicos del proceso utilizados en las etapas posteriores para el refinado de

la corriente rica en estaño y/o plomo tal como la primera composición de metal de soldadura en bruto o un derivado posterior. Los solicitantes han encontrado que la etapa e) es muy adecuada para recuperar los metales valiosos de un producto secundario de escoria formado en una de las etapas de refinado realizadas como parte de los procesos descritos en el documento de Patente WO 2018/060202 A1 o similar. Dichas corrientes del producto secundario de escorias normalmente arrastran cantidades económicamente significativas de estaño y/o plomo, pero también contienen los otros metales que pueden haberse introducido como parte de los productos químicos del proceso.

En una realización del proceso según la presente invención la etapa (i) comprende además la etapa de

h) oxidar parcialmente la primera fase de metal de cobre enriquecida, formando de este modo una segunda fase de metal de cobre enriquecida y una segunda escoria de refinado de cobre, seguido de la separación de la segunda escoria de refinado de cobre de la segunda fase de metal de cobre enriquecida.

Los solicitantes han encontrado que la primera fase de metal de cobre enriquecida formada en la etapa b) puede además enriquecerse en cobre al arrastrar la corriente a una etapa de oxidación posterior. La etapa de oxidación posterior conduce a la formación de una segunda escoria de refinado de cobre que puede contener cantidades económicamente significativas de metales valiosos diferentes al cobre, pero en donde también se arrastra una cantidad económicamente significativa de cobre.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa h), al menos el 37,0% en peso de la cantidad total del estaño y plomo que se procesa a través de las etapas del proceso b) y/o h) se recupera en la primera escoria de refinado de cobre y la segunda escoria de refinado de cobre juntas.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa h), al menos el 37,5% en peso y mejor al menos el 38% en peso de la cantidad total de estaño y plomo que se procesa a través de las etapas del proceso b) y/o h) se recupera en la primera escoria de refinado de cobre y la segunda escoria de refinado de cobre juntas, preferiblemente al menos el 40% en peso, más preferiblemente al menos el 45% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 60% en peso, más preferiblemente al menos el 70% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 80% en peso, aún más preferiblemente al menos el 85% en peso, preferiblemente al menos el 90% en peso, más preferiblemente al menos el 92% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 94% en peso, aún más preferiblemente al menos el 95% en peso de la cantidad total de estaño y plomo que se procesa a través de las etapas del proceso b) y/o h). Los solicitantes han encontrado que una mayor recuperación del estaño y/o plomo en las escorias tempranas de la secuencia de etapas de refinado de cobre es ventajoso para obtener una mejor separación entre el cobre por un lado y los metales de soldadura estaño y/o plomo por el otro lado.

En una realización del proceso según la presente invención, al menos el 8,5% en peso de la cantidad total del estaño y plomo que se procesa a través de la etapa del proceso b) se recupera en la primera escoria de refinado de cobre, preferiblemente al menos el 10% en peso, más preferiblemente al menos el 15% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 20% en peso, preferiblemente al menos el 30% en peso, más preferiblemente al menos el 40% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 45% en peso, aún más preferiblemente al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 55% en peso, más preferiblemente al menos el 60% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 64% en peso, aún más preferiblemente al menos el 68% en peso de la cantidad total de estaño y plomo que se procesa a través de la etapa de proceso b). Los solicitantes han encontrado que cuanto antes en la secuencia de las etapas de refinado de cobre b) y h) que más estaño y/o plomo se oxidan y pasan a la fase de escoria de refinado de cobre, se puede hacer más clara la separación general entre el cobre, por un lado, y los metales de soldadura por otro lado.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa h), al menos el 41,0% en peso de la cantidad total del estaño que se procesa a través de las etapas del proceso b) y/o h) se recupera en la primera escoria de refinado de cobre y la segunda escoria de refinado de cobre juntas, preferiblemente al menos el 45% en peso, más preferiblemente al menos el 50% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 55% en peso, preferiblemente al menos el 60% en peso, más preferiblemente al menos el 65% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 70% en peso, preferiblemente al menos el 75% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso, aún más preferiblemente al menos el 85% en peso, preferiblemente al menos el 90% en peso, más preferiblemente al menos el 92% en peso de la cantidad total de estaño que se procesa a través de las etapas del proceso b) y/o h).

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa h), al menos el 34,5% en peso de la cantidad total del plomo que se procesa a través de las etapas del proceso b) y/o h) se recupera en la primera escoria de refinado de cobre y la segunda escoria de refinado de cobre juntas, preferiblemente al menos el 35% en peso, más preferiblemente al menos el 40% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 45% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 50% en peso, más preferiblemente al menos el 55% en peso, preferiblemente al menos el 60% en peso, aún más preferiblemente al menos el 65% en peso, más preferiblemente al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 75% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 80% en peso,

incluso más preferiblemente al menos el 85% en peso, preferiblemente al menos el 90% en peso, más preferiblemente al menos el 91% en peso de la cantidad total de plomo que se procesa a través de las etapas de proceso b) y/o h).

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de

- 5 i) añadir al menos una parte de la segunda escoria de refinado de cobre al primer baño líquido y/o añadir al menos una parte de la segunda escoria de refinado de cobre a la etapa d).

Los solicitantes han encontrado que la composición de la segunda escoria de refinado de cobre es altamente adecuada para añadirse en el primer baño líquido. Por lo tanto los solicitantes prefieren añadir toda la segunda escoria de refinado de cobre en el primer baño líquido. La corriente es adecuada en primer lugar porque la segunda escoria de refinado de cobre ya es relativamente rica en los metales valiosos de interés estaño y plomo, pero también incluye cantidades significativas de cobre que pueden actuar posteriormente como un agente de extracción para metales que no son cobre tales como el estaño y el plomo. En segundo lugar, la segunda escoria de refinado de cobre contiene solo bajas cantidades de metales que tiene bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño y/o plomo, más particularmente, metales que son menos deseados en los productos de metal purificados finales cobre, estaño y/o plomo, y cuyos metales deberán eliminarse del proceso como parte de una escoria gastada. Debido a que la segunda escoria de refinado de cobre es relativamente pobre en dichos metales, la adición de esta escoria en el primer baño líquido no consume un alto volumen de horno inútil en ninguna de las etapas posteriores en la secuencia del proceso d), e) y f), es decir la trayectoria del proceso preferida para dichos metales "menos nobles" para terminar en una escoria gastada, en este caso la segunda escoria gastada.

- 20 Los solicitantes han encontrado que el proceso según la presente invención que incluye las etapas b), h), c), i) y d) es altamente efectivo para la producción de una fase de escoria, es decir, la primera escoria de refinado de soldadura, una escoria que es particularmente adecuada para producir una corriente de soldadura derivada, es decir, la primera composición de metal de soldadura en bruto, que puede servir como un intermedio para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de alta pureza. Los solicitantes han encontrado que esta efectividad se debe particularmente a la obtención, en la etapa d), de la primera composición de metal de cobre diluida, pero también debido a la secuencia de etapas de oxidación y reducción como se especifica.

- Los solicitantes han encontrado además que el proceso según la presente invención que incluye las etapas i) y d) también es altamente eficiente energéticamente. En la etapa d), la segunda escoria de refinado de cobre que se puede añadir a la etapa i) actúa como un oxidante para las impurezas en el primer baño líquido. Los óxidos de cobre en la segunda escoria de refinado de cobre se reducen fácilmente a cobre elemental en ese baño, liberando de este modo el oxígeno y haciendo que ese oxígeno esté disponible para convertir esos metales que están teniendo en las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el cobre, de su forma de metal elemental en óxidos. El cobre elemental formado en la etapa d) por lo tanto se mueve a la fase de metal y deja la etapa d) con la primera composición de metal de cobre diluida. Los metales que se convierten a sus óxidos en la etapa d) se moverán a la fase de escoria y se recuperarán en la primera escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han encontrado que en la etapa d) una cantidad significativa de Sn y/o Pb se puede mover de la fase de metal que entra en el horno hacia la primera escoria de refinado de soldadura que está presente al final de la etapa d). Los solicitantes también han encontrado que estas conversiones químicas en la etapa d), de los óxidos de cobre al cobre elemental y del estaño, plomo y otros metales en sus óxidos, se pueden lograr con una entrada adicional relativamente pequeña de energía, oxidantes y/o reductores externos y, por lo tanto, con un consumo relativamente limitado de energía o entrada de productos químicos del proceso.

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además las etapas de

- 45 j) oxidar parcialmente la segunda fase de metal de cobre enriquecida, formando de este modo una tercera fase de metal de cobre enriquecida y una tercera escoria de refinado de cobre, seguido de la separación de la tercera escoria de refinado de cobre de la tercera fase de metal de cobre enriquecida, formando preferiblemente la tercera fase de metal de cobre enriquecida el producto de cobre refinado obtenido en la etapa (i),

k) añadir al menos una parte de la tercera escoria de refinado de cobre a la primera composición de metal de cobre diluida formando de este modo un segundo baño líquido y/o añadir al menos una parte de la tercera escoria de refinado de cobre a la etapa l),

- 50 l) oxidar parcialmente el segundo baño líquido, formando de este modo una primera composición de metal con alto contenido de cobre y una tercera escoria de refinado de soldadura, seguido de la separación de la tercera escoria de refinado de soldadura de la primera composición de metal con alto contenido de cobre.

- Los solicitantes han encontrado que la segunda fase de metal de cobre enriquecida formada en la etapa h) puede enriquecerse más en cobre al arrastrar la corriente a una etapa de oxidación posterior j). La etapa de oxidación posterior conduce a la formación de una tercera escoria de refinado de cobre, que puede incluso contener

cantidades económicamente significativas de metales valiosos diferentes al cobre, pero en donde también se arrastra una cantidad económicamente significativa de cobre. La ventaja es que estos metales valiosos que no son cobre se vuelven recuperables a partir de la tercera escoria de refinado de cobre de una manera mucho más simple en comparación con las cantidades de metales que no son cobre que quedan en la tercera fase de metal de cobre enriquecida si esta corriente se sometiera a una etapa de electrorrefinamiento de cobre para la recuperación de cobre de alta pureza en el que los metales que no son cobre tienen una tendencia a representar una carga del proceso. Algunos metales que no son cobre permanecen durante el electrorrefinamiento en el llamado limo anódico y algunos otros metales que no son cobre se disuelven en el electrolito.

Los solicitantes han encontrado además que las tres etapas de oxidación consecutivas como parte de las series b), h) y j) son capaces de producir, a partir de una materia prima de partida de cobre negro que puede ser bastante diluida en cobre pero rica en estaño y/o plomo, una tercera fase de metal de cobre enriquecida que tiene una concentración de cobre que es muy adecuada para una purificación adicional mediante electrorrefinamiento, por lo que puede llamarse "grado de ánodo". Los solicitantes han encontrado que la secuencia de las etapas de oxidación como se especifica es capaz, a partir de un cobre negro de apenas más del 75% en peso de cobre producir una tercera fase de metal de cobre enriquecida que contiene tanto como un 99,0% en peso de cobre. Los solicitantes han encontrado además que, junto con el procesamiento del cobre negro alimentado a la etapa b), las materias primas que contienen cobre extra se pueden procesar a través de la secuencia especificada de etapas de oxidación.

Los solicitantes han encontrado que la composición de la tercera escoria de refinado de cobre es muy adecuada para añadirse en el segundo baño líquido. Por lo tanto, los solicitantes prefieren añadir toda la tercera escoria de refinado de cobre en el segundo baño líquido.

La corriente es en primer lugar adecuada porque la tercera escoria de refinado de cobre todavía contiene cantidades económicamente significativas de los metales valiosos de interés estaño y/o plomo, pero también es relativamente rica en cobre, que se puede utilizar como un agente de extracción útil para los metales que no son cobre tal como estaño y/o plomo.

En segundo lugar, la tercera escoria de refinado de cobre contiene cantidades muy pequeñas de metales que tienen bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño y/o plomo, más particularmente, metales que son menos deseados en los productos de metal purificados finales cobre, estaño y/o plomo, y cuyos metales se eliminan preferiblemente del proceso según la presente invención como parte de una escoria gastada. Ya que la tercera escoria de refinado de cobre es muy pobre en dichos metales, la adición de esta escoria en el segundo baño líquido provoca que muy poco volumen inútil del horno se consuma innecesariamente en una cualquiera de las etapas posteriores en el proceso, que incluye la etapa l), pero también en una cualquiera de las etapas posteriores en la trayectoria del proceso que dichos metales "menos nobles" deben seguir antes de que finalmente terminen en una escoria gastada.

Los solicitantes han encontrado además que cualquier recuperación adicional de los metales valiosos del segundo baño líquido, tal como en la etapa l), puede ser altamente eficiente energéticamente debido a la adición de al menos una parte de la tercera escoria de refinado de cobre en la etapa k). En la etapa k), la tercera escoria de refinado de cobre que se añade en el segundo baño líquido anterior a cualquiera de las etapas de recuperación de metal adicionales actúa como un oxidante para las impurezas en el segundo baño líquido. Los óxidos de cobre en la tercera escoria de refinado de cobre se reducen fácilmente a cobre elemental en la etapa l) liberando de este modo el oxígeno para convertir los metales que tienen bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el cobre de su forma de metal elemental en óxidos. El cobre elemental formado en el procesamiento del segundo baño líquido en la etapa l) por lo tanto se mueve a la fase de metal, en la etapa l) siendo la primera composición de metal con alto contenido de cobre. Los metales que se convierten en sus óxidos en la etapa l) se mueven a la fase de escoria, es decir, la tercera escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han encontrado que en la etapa l) una cantidad significativa de Sn y/o Pb se puede mover de la fase de metal que se alimenta, hacia la fase de escoria. Los solicitantes también han encontrado que estas conversiones químicas en la etapa l), de los óxidos de cobre al cobre elemental y del estaño, plomo y/u otros metales en sus óxidos, se pueden lograr con una entrada adicional relativamente limitada de energía, oxidantes y/o reductores externos y, por lo tanto, con un consumo relativamente limitado de energía o entrada de productos químicos del proceso.

Los solicitantes han encontrado que en la etapa l), la mayor parte del cobre y níquel presente en la primera composición de metal de cobre diluida así como también en la tercera escoria de refinado de cobre se puede recuperar en la primera composición de metal con alto contenido de cobre, junto con algo del bismuto y antimonio que pueden estar presentes mientras que la mayor parte del estaño y/o plomo en esas corrientes se puede recuperar en la tercera escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han encontrado que la tercera escoria de refinado de soldadura puede volverse ventajosamente rica en estaño y/o plomo y también relativamente pobre en cobre, de modo que esta escoria puede procesarse más fácilmente para recuperar la mayor parte de sus metales de soldadura en una corriente que se asemeja a una corriente de soldadura en bruto y es adecuada para ser procesada como una corriente de soldadura en bruto.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye las etapas b), h), c), d), j) y l), la primera composición de metal con alto contenido de cobre es al menos parcialmente reciclada a una localización adecuada anterior en el proceso. Preferiblemente esta localización es la etapa b), pero una porción de la corriente reciclada se puede reciclar a la etapa h) y/o etapa j) y/o etapa c) y/o etapa d).

5 Los solicitantes han encontrado que por un lado la etapa l) es también altamente adecuada para proporcionar una trayectoria para la eliminación de al menos una parte del níquel del proceso general de fundición, porque es probable que cualquier níquel que se introduzca en cualquier localización anterior del proceso termine como parte de la primera composición de metal con alto contenido de cobre. Los solicitantes han encontrado, por otro lado, que si no se introduce o solo se introduce una cantidad pequeña de níquel con las alimentaciones en el proceso general, la primera composición de metal con alto contenido de cobre tiene una composición que es muy comparable a la alimentación de cobre negro proporcionada en la etapa a), que, por lo tanto, esta primera corriente de composición de metal con alto contenido de cobre se puede reciclar fácilmente a la etapa b), o alternativamente y/o además parcialmente a una cualquiera de las siguientes etapas de oxidación de cobre h) y j), para la recuperación de su cobre como parte de la tercera fase de metal de cobre enriquecida. El proceso descrito en el documento de Patente US 3,682,623 incluye dicho reciclado de una corriente rica en cobre a la primera etapa de oxidación realizada en el cobre negro. Cualquier reciclado de la primera composición de metal con alto contenido de cobre a la etapa b), o a una de las etapas posteriores h) o j) sin embargo se beneficia en comparación con la técnica anterior de la eliminación anterior de las impurezas en una de las escorias gastadas, tal como la primera escoria gastada producida en la etapa c) y/o la segunda escoria gastada producida en la etapa f).

20 Los solicitantes han encontrado, si el níquel está presente en las alimentaciones al proceso, que un reciclado parcial de la primera composición de metal con alto contenido de cobre a una localización anterior en el proceso, tal como la etapa b), h) o j), ofrece la ventaja de que el níquel se concentra hasta un nivel más alto en la primera composición de metal con alto contenido de cobre, en comparación con un proceso sin dicho reciclado parcial. Este efecto de concentración ofrece la ventaja de que la extracción de una cantidad particular de níquel del proceso, por ejemplo, para mantener los niveles de níquel en etapas particulares del proceso por debajo de niveles particulares, requiere retirar una menor cantidad de cobre junto con la cantidad de níquel. Esto ofrece las ventajas de que la eliminación de níquel del proceso es más efectiva, que el procesamiento adicional de la mezcla de cobre / níquel extraída puede operarse de manera más efectiva y en equipos más pequeños, y también puede operarse de manera más eficiente, es decir, con un menor consumo de energía y/o productos químicos de proceso.

30 Los solicitantes han encontrado que la primera composición de metal con alto contenido de cobre que se extrae del proceso puede procesarse adicionalmente para la recuperación de cobre y níquel contenidos en ella mediante medios conocidos en la técnica, o preferiblemente por los medios descritos en la solicitud de Patente en tramitación EP-A-18172598.7 presentada el 16 de mayo del 2018 y que tiene el título "Improvement in Copper Electrorefining".

35 En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa l), al final de la etapa l) la primera composición de metal con alto contenido de cobre es solo parcialmente eliminada del horno, y una porción de esta composición de metal se mantiene en el horno junto con la tercera escoria de refinado de soldadura. Esta porción puede representar al menos el 3% en peso, el 4% en peso o el 5% en peso del total de la primera composición de metal con alto contenido de cobre presente en el horno al final de la etapa l), preferiblemente al menos el 10% en peso, más preferiblemente al menos el 20% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 30% en peso, aún más preferiblemente al menos el 40% en peso del total de la primera composición de metal con alto contenido de cobre presente en el horno. Los solicitantes han encontrado que esta cantidad de metal mejora la operabilidad del horno durante la presente y al menos una de las etapas del proceso posteriores.

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de

45 m) reducir parcialmente la tercera escoria de refinado de soldadura, formando de este modo una segunda composición de metal de cobre diluida y una cuarta escoria de refinado de soldadura, seguido de la separación de la cuarta escoria de refinado de soldadura de la segunda composición de metal de cobre diluida.

Los solicitantes han encontrado que la tercera escoria de refinado de soldadura puede contener cantidades de cobre y/o níquel que todavía son bastante altas para derivar una corriente de tipo de soldadura en bruto de esta escoria. Por lo tanto los solicitantes prefieren incluir la etapa m) de reducción parcial adicional como parte del proceso según la presente invención. Los solicitantes han encontrado que una cantidad significativa del cobre y/o níquel presente en la tercera escoria de refinado de soldadura se puede eliminar con facilidad como parte de la segunda composición de metal de cobre diluida formada en la etapa m), mientras que la mayor parte del estaño y/o plomo se puede mantener como parte de la cuarta escoria de refinado de soldadura, antes de someter la cuarta escoria de refinado de soldadura a un procesamiento adicional. Preferiblemente la etapa m) se opera de manera que al menos el 50% en peso del cobre presente en la etapa m) se elimine como parte de la segunda composición de metal de cobre diluida, más preferiblemente al menos el 70% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 80% en peso, aún más preferiblemente al menos el 90% en peso. Alternativamente o además, la etapa m) se opera preferiblemente de manera que al menos el 50% en peso del estaño presente en la etapa m) se recupere en la

cuarta escoria de refinado de soldadura, más preferiblemente al menos el 70% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 80% en peso, aún más preferiblemente al menos el 90% en peso.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa m), al final de la etapa m) la segunda composición de metal de cobre diluida solo se elimina parcialmente del horno, y una porción de esta composición de metal se mantiene en el horno junto con la cuarta escoria de refinado de soldadura. Esta porción puede representar al menos el 1% en peso, 2% en peso, 3% en peso, 4% en peso o 5% en peso de la segunda composición de metal de cobre diluida presente en el horno al final de la etapa m), preferiblemente al menos el 10% en peso, más preferiblemente al menos el 20% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 30% en peso, aún más preferiblemente al menos el 40% en peso del total de la segunda composición de metal de cobre diluida en el horno. Los solicitantes han encontrado que esta cantidad de metal mejora la operabilidad del horno durante al menos una de las etapas del proceso posteriores.

En una realización del proceso según la presente invención, la etapa (iii) comprende además la etapa de

n) reducir parcialmente la cuarta escoria de refinado de soldadura, formando de este modo la segunda composición de metal de soldadura en bruto y la quinta escoria de refinado de soldadura, seguido de la separación de la segunda composición de metal de soldadura en bruto de la quinta escoria de refinado de soldadura.

Los solicitantes han encontrado que la cuarta escoria de refinado de soldadura es una materia prima muy adecuada para recuperar un material de tipo de soldadura en bruto, muy aceptable para su procesamiento adicional en productos de estaño y/o plomo de mayor pureza. Los solicitantes han encontrado que en la etapa n) de reducción parcial, una alta porción del estaño y/o plomo presente en el horno se puede recuperar en la segunda composición de metal de soldadura en bruto, junto con prácticamente todo el cobre y/o níquel presente, mientras la mayor parte de los metales que tienen bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno, tal como hierro, se puede mantener como parte de la quinta escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han encontrado que la segunda composición de metal de soldadura en bruto es adecuada para ser procesada adicionalmente, tal como sometiendo la corriente a un tratamiento con metal de silicio como se describe en el documento de Patente DE 102012005401 A1. Alternativamente o además, esta corriente de soldadura en bruto, opcionalmente después de una etapa de enriquecimiento para aumentar el contenido de estaño y/o plomo, puede ajustarse aún más como se describe en el documento de Patente WO 2018/060202 A1 o similar, y posteriormente someterse a una destilación y recuperación del estaño y/o plomo como productos de metal de alta pureza, como se describe en ese mismo documento.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden como máximo el 10,0% en peso de cobre, preferiblemente como máximo el 9,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 8,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 7,0% en peso, aún más preferiblemente como máximo el 6,0% en peso de cobre, preferiblemente como máximo el 5,5% en peso, más preferiblemente como máximo el 5,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 4,5% en peso, preferiblemente como máximo el 4,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 3,5% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 3,0% en peso, preferiblemente como máximo el 2,5% en peso, más preferiblemente como máximo el 2,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 1,5% en peso de cobre, y opcionalmente al menos el 0,1% en peso, preferiblemente al menos el 0,5% en peso, más preferiblemente al menos el 1,0% en peso de cobre. Los solicitantes han encontrado que el cumplimiento con el límite superior ofrece la ventaja de un refinado adicional más económico y posiblemente incluso más simple de la corriente de soldadura en bruto que puede recuperarse posterior a la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura.

Los solicitantes han encontrado que tener menos cobre en la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura también reduce el contenido de cobre de la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto obtenida en la etapa e) y/o la etapa n) porque el cobre también se reduce normalmente en la etapa e) y/o la etapa n) y la mayor parte del cobre termina como parte de la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto resultante. La primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto por lo general necesita someterse a etapas de purificación adicionales para reducir la presencia de metales distintos al estaño, plomo y antimonio en la composición de metal de soldadura en bruto, por ejemplo, antes de que esta composición de metal de soldadura en bruto se vuelva adecuada para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de alta pureza. Esto incluye la eliminación de cobre. Dicho tratamiento, por ejemplo, puede ser con metal de silicio como se describió en el documento de Patente DE 102012005401 A1. El metal de silicio es un proceso químico bastante costoso, y el tratamiento da como resultado un compuesto de silicio del metal contaminante como producto secundario que necesita ser reelaborado o desechado. El cobre que se arrastra en el primer y/o segundo metal de soldadura en bruto provoca de este modo un aumento del consumo de metal de silicio en dicha etapa de purificación. Por lo tanto, es ventajoso limitar el cobre en la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura.

Preferiblemente, la primera escoria de refinado de soldadura y/o cuarta escoria de refinado de soldadura comprende al menos el 1,0% en peso de cobre, más preferiblemente al menos el 1,5% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 2,0% en peso, preferiblemente al menos el 2,5% en peso, más preferiblemente al menos el 3,0% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 3,5% en peso de cobre.

5 Los solicitantes también han encontrado que es ventajoso tolerar algo de cobre en la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura y permanecer por encima del límite inferior como se especifica. Los solicitantes han encontrado que esto es para el beneficio de las etapas del proceso anteriores así como también para el beneficio de las materias primas que estas etapas del proceso anteriores pueden aceptar. A estos niveles, una presencia mayor de cobre generalmente también significa una mayor presencia de estaño y/o  
10 plomo, que puede ser muy ventajoso. Ambos beneficios técnicos representan ventajas que equilibran la carga ofrecida por la presencia de cobre en la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura y como resultado de las mismas, la presencia de cobre en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto.

15 En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden al menos el 2,0% en peso de estaño y opcionalmente como máximo el 20% en peso de estaño. Preferiblemente la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden al menos el 3,0% en peso de estaño, más preferiblemente al menos el 3,5% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 4,0% en peso, preferiblemente al menos el 4,5% en peso, más preferiblemente al menos el 5,0% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 5,5% en peso, preferiblemente  
20 al menos el 6,0% en peso, más preferiblemente al menos el 6,5% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 7,0% en peso, preferiblemente al menos el 7,5% en peso, más preferiblemente al menos el 8,0% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 8,5% en peso, preferiblemente al menos el 9,0% en peso, más preferiblemente al menos el 9,5% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 10,0% en peso, preferiblemente al menos el 10,5% en peso, más preferiblemente al menos el 11,0% en peso de estaño. Los solicitantes han encontrado que cuanto  
25 más estaño esté presente en la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura, más estaño pueda terminar en la primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto obtenida posteriormente. Ya que el estaño de alta pureza es un producto comercial que disfruta de una prima económica importante, una cantidad más alta de estaño en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto permite que un mayor volumen de estaño de alta pureza se recupere del mismo.

30 Preferiblemente la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura en el proceso según la presente invención comprende como máximo el 19% en peso de estaño, más preferiblemente como máximo el 18% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 17% en peso, preferiblemente como máximo el 16% en peso, más preferiblemente como máximo el 15% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 14% en peso, preferiblemente como máximo el 13% en peso, más preferiblemente como máximo el 12%  
35 en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 11% en peso de estaño. Los solicitantes han encontrado que el cumplimiento del contenido de estaño con el límite superior especificado ofrece la ventaja de que se deja espacio para otros metales que pueden ofrecer ventajas. En particular la presencia de cantidades significativas de plomo en la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura, una mayor parte de la misma que termina en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto, ofrece la ventaja de que  
40 la composición de metal de soldadura en bruto tiene una densidad más alta, que es muy beneficioso en las separaciones por gravedad de la soldadura de otras fases tales como una fase de escoria o una escoria, por ejemplo, durante el refinado posterior adicional de la composición de metal de soldadura en bruto.

45 En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden al menos el 9% en peso de plomo y opcionalmente como máximo el 30% en peso de plomo. Preferiblemente la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden al menos el 10% en peso de plomo, más preferiblemente al menos el 11% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 12% en peso, preferiblemente al menos el 13% en peso, más preferiblemente al menos el 14% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 15% en peso, preferiblemente al menos el 16% en peso, más preferiblemente al menos el 17% en peso, incluso más preferiblemente al menos el  
50 18% en peso de plomo. Los solicitantes han encontrado que más plomo en la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura ofrece más plomo en la primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto. Más plomo en este primer y/o segundo producto de metal de soldadura en bruto ofrece beneficios del proceso posterior, cuando el primer y/o segundo producto de metal de soldadura en bruto se somete a etapas de refinado, tal como sea necesario cuando el primer y/o segundo producto de metal de soldadura  
55 en bruto sea la materia prima para derivar productos principales de estaño y/o plomo de mayor pureza, por ejemplo, por destilación al vacío. Los solicitantes también han encontrado que una presencia de plomo más alta puede ofrecer beneficios de procesamiento, tal como separaciones de fase más preparadas, en varias etapas que pueden operarse como parte de la conversión del primer y/o segundo producto de metal de soldadura en bruto en productos principales de estaño y/o plomo de mayor pureza.

Preferiblemente, la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura en el proceso según la presente invención comprenden como máximo el 28% en peso de plomo, más preferiblemente como máximo el 26% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 24% en peso, preferiblemente como máximo el 23% en peso, más preferiblemente como máximo el 22% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 21% en peso, preferiblemente como máximo el 20% en peso, más preferiblemente como máximo el 19% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 18% en peso, preferiblemente como máximo el 17% en peso, más preferiblemente como máximo el 16% en peso e incluso más preferiblemente como máximo el 15% en peso de plomo. Los solicitantes han encontrado que es ventajoso limitar la presencia de plomo en la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura en el proceso según la presente invención por debajo de los límites prescritos, porque esto permite espacio para la presencia de estaño. Tener más estaño ofrece la ventaja de que más estaño puede encontrar su camino en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto y, por lo tanto, se puede obtener a partir del mismo más producto final de estaño de alta pureza. Ya que el estaño de alta pureza es de alto valor comercial, esta ventaja técnica representa también un alto beneficio económico.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden al menos el 12% en peso de estaño y plomo juntos y opcionalmente como máximo el 50% en peso de estaño y plomo juntos. Preferiblemente la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden al menos el 13% en peso de estaño y plomo juntos, más preferiblemente al menos el 14% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 15% en peso, preferiblemente al menos el 16% en peso, más preferiblemente al menos el 17% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 18% en peso, preferiblemente al menos el 19% en peso, más preferiblemente al menos el 20% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 21% en peso, preferiblemente al menos el 22% en peso, más preferiblemente al menos el 23% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 24% en peso, preferiblemente al menos el 25% en peso, más preferiblemente al menos el 26% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 27% en peso, preferiblemente al menos el 28% en peso, más preferiblemente al menos el 29% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 30% en peso de estaño y plomo juntos. Los solicitantes han encontrado que cuanto más estaño y plomo estén presentes en la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura, más estaño y plomo pueden terminar en la primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto. Ya que el estaño y plomo de alta pureza son productos comerciales que disfrutan de primas económicas importantes, una mayor cantidad de estaño y plomo juntos en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto permite que un mayor volumen de estaño de alta pureza y plomo de alta pureza se recuperen del mismo. Esto también ofrece la ventaja de que el proceso según la presente invención puede producir más soldadura en bruto para la misma cantidad de producción del cobre. El producto de soldadura en bruto puede conducir a la producción de productos de estaño de alta pureza y/o de plomo de alta pureza, es decir, productos que pueden disfrutar de una mejora económica significativa, especialmente si el estaño y/o plomo se han derivado de las materias primas de metal mixto, que a menudo son de un valor económico relativamente bajo.

Preferiblemente, la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura en el proceso según la presente invención comprenden como máximo el 45% en peso de estaño y plomo juntos, más preferiblemente como máximo el 40% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 39% en peso, preferiblemente como máximo el 38% en peso, más preferiblemente como máximo el 36% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 34% en peso, preferiblemente como máximo el 33% en peso, más preferiblemente como máximo el 32% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 31% en peso, preferiblemente como máximo el 30% en peso, más preferiblemente como máximo el 29% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 28% en peso, preferiblemente como máximo el 27% en peso, más preferiblemente como máximo el 26% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 24% en peso de estaño y plomo juntos. Los solicitantes han encontrado que es ventajoso limitar la presencia de estaño y plomo juntos en la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura en el proceso según la presente invención por debajo de los límites prescritos, porque esto permite espacio para la presencia del oxígeno y de otros metales que tienen bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el cobre, níquel, estaño y plomo. Esto es particularmente válido para metales tales como hierro, aluminio, sodio, potasio, calcio y otros metales alcalinos y alcalinotérreos, pero también para otros elementos tales como el silicio o el fósforo. Estos elementos que tienen una mayor afinidad por el oxígeno normalmente terminan como parte de la segunda y/o tercera escoria gastada obtenida de la etapa f) y/o la etapa o) lo que significa que se eliminan del proceso con una corriente de desecho. Como resultado, estos elementos no terminan como contaminantes en uno de los productos de metal principales del proceso, lo que significa que estas corrientes disfrutan de una pureza mayor en los metales deseados. La tolerancia más alta para estos elementos que tienen una afinidad mayor por el oxígeno que el cobre, níquel, estaño y plomo, también amplía los criterios de aceptación para las materias primas para el proceso según la presente invención. Estas etapas anteriores por lo tanto permiten aceptar muchas más materias primas de baja calidad, que están disponibles de manera más abundante en condiciones económicamente más atractivas.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden como máximo el 4,0% en peso y opcionalmente al menos el 0,2% en peso de níquel, preferiblemente como máximo el 3,5% en peso, más preferiblemente como máximo el 3,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 2,5% en peso, preferiblemente como máximo el 2,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 1,5% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 1,0% en peso de níquel. Los solicitantes han encontrado que el níquel se comporta de manera muy similar al cobre en la etapa e) y/o la etapa n). Las ventajas de mantener el contenido de níquel de la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura dentro de los límites prescritos son, por lo tanto, similares a las descritas para el cobre, o para el cobre y el níquel juntos, en otra parte de este documento. Preferiblemente, la primera escoria de refinado de soldadura y/o cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden al menos el 0,20% en peso de níquel, más preferiblemente al menos el 0,25% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 0,30% en peso, preferiblemente al menos el 0,35% en peso, más preferiblemente al menos el 0,40% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 0,45% en peso de níquel. Esto ofrece la ventaja de que las etapas del proceso anterior de los cuales se obtiene la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura, pueden aceptar materias primas que contienen níquel. Estas materias primas son debido a su contenido de níquel, menos aceptables en otros procesos, y por lo tanto pueden estar disponibles de manera más abundante y en condiciones económicamente más atractivas.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden como máximo el 10,0% en peso de cobre y níquel juntos, preferiblemente como máximo el 9,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 8,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 7,0% en peso, aún más preferiblemente como máximo el 6,0% en peso, preferiblemente como máximo el 5,5% en peso, más preferiblemente como máximo el 5,0% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 4,5% en peso, preferiblemente como máximo el 4,0% en peso, más preferiblemente como máximo el 3,5% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 3,0% en peso de cobre y níquel juntos. Los solicitantes han encontrado que cantidades menores de cobre y/o níquel en la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura dejan más espacio para metales que se oxidan más fácilmente, tales como el hierro, que tienen la tendencia a reducir la viscosidad de la fase de escoria, lo que es beneficioso para una buena calidad y una rápida separación de la fase de metal y la fase de escoria en el horno, particularmente como parte de la etapa e) y/o la etapa n).

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden al menos el 10% en peso y opcionalmente como máximo el 30% en peso de hierro. Preferiblemente la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden al menos el 11% en peso de hierro, más preferiblemente al menos el 12% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 13% en peso, preferiblemente al menos el 14% en peso, más preferiblemente al menos el 15% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 16% en peso, preferiblemente al menos el 17% en peso, más preferiblemente al menos el 18% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 19% en peso, preferiblemente al menos el 20% en peso, más preferiblemente al menos el 21% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 22% en peso de hierro. Preferiblemente la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden como máximo el 29% en peso de hierro, más preferiblemente como máximo el 28% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 27% en peso, preferiblemente como máximo el 26% en peso, más preferiblemente como máximo el 25% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 24% en peso, preferiblemente como máximo el 23% en peso, más preferiblemente como máximo el 22% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 21% en peso, preferiblemente como máximo el 20% en peso de hierro. Los solicitantes han encontrado que el hierro es un agente de reducción ventajoso para metales que tienen bajo las condiciones del proceso una menor afinidad por el oxígeno que el hierro, tal como cobre, níquel, estaño y plomo. Por lo tanto los solicitantes prefieren tener una presencia de hierro en la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura en cumplimiento con los límites especificados porque esto permite que una etapa del proceso anterior utilice cantidades significativas de hierro como un agente de reducción, que por ejemplo, ofrece la ventaja de hacer que muchas de las etapas del proceso anteriores sean más eficientes energéticamente. Otra ventaja es que también los criterios de asignación para las materias primas de estas etapas del proceso anteriores se relajan, lo que permite aceptar materias primas que pueden estar más abundantemente disponibles y en condiciones económicamente más atractivas.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura comprenden al menos el 0,003% en peso de antimonio, preferiblemente al menos el 0,004% en peso, más preferiblemente al menos el 0,005% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 0,010% en peso, preferiblemente al menos el 0,015% en peso, más preferiblemente al menos el 0,020% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 0,025% en peso, preferiblemente al menos el 0,030% en peso, y opcionalmente como máximo el 0,200% en peso, preferiblemente como máximo el 0,180% en peso, más preferiblemente como máximo el 0,150% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 0,100% en peso de antimonio, preferiblemente como máximo el 0,090% en peso, más preferiblemente como máximo el 0,080% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 0,070% en peso, preferiblemente como máximo el 0,060% en peso,

más preferiblemente como máximo el 0,050% en peso, incluso más preferiblemente como máximo el 0,040% en peso, aún más preferiblemente como máximo el 0,030% en peso de antimonio. Los solicitantes han encontrado que también la mayor parte del antimonio como parte de la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura se reduce normalmente como parte de la etapa e) y/o la etapa n) y la mayor parte termina como parte de la primera y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto. Los solicitantes también han encontrado que una cantidad de antimonio puede ser aceptable en las etapas del proceso realizadas en la primera y/o segunda composición de metal de soldadura en bruto, incluso cuando éstas tienen el objetivo de recuperar los productos principales de estaño y/o plomo de mayor pureza. Los solicitantes han encontrado que una cantidad de antimonio puede ser aceptable, y puede incluso ser deseable, en algunos de estos productos principales de metal de pureza más alta. Sin embargo, los solicitantes han encontrado que la capacidad de acomodar el antimonio en estos procesos posteriores se limita con respecto a la cantidad de plomo que está presente. Por lo tanto, los solicitantes también prefieren cumplir con los límites superiores especificados para el antimonio como parte de la primera escoria de refinado de soldadura y/o la cuarta escoria de refinado de soldadura.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa n), la etapa n) comprende además añadir un quinto agente de reducción a la etapa n), preferiblemente antes de reducir la cuarta escoria de refinado de soldadura.

Los solicitantes han encontrado que el quinto agente de reducción permite conducir el resultado de la etapa de reducción n) hacia la separación deseada de metales valiosos en la segunda composición de metal de soldadura en bruto y mantener los metales rechazables en la quinta escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han encontrado que el sexto agente de reducción puede ser un gas tal como metano o gas natural, pero también puede ser un sólido o un líquido, tal como carbono, un hidrocarburo, incluso aluminio o hierro.

En una realización del proceso según la presente invención el quinto agente de reducción comprende y preferiblemente es, un metal que tiene bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño, plomo, cobre y níquel, preferiblemente el quinto agente de reducción comprende metal de hierro, más preferiblemente hierro de desecho. Los solicitantes prefieren utilizar hierro, preferiblemente hierro de desecho como el agente de reducción, debido a su alta disponibilidad en condiciones económicamente muy atractivas. Los solicitantes han encontrado que la adición del agente de reducción sólido puede ofrecer el beneficio adicional de que el horno requiere menos calentamiento adicional para mantener o alcanzar su temperatura deseada. Los solicitantes han encontrado que este beneficio puede ser posiblemente lo suficientemente grande para que el calentamiento adicional al quemar un combustible utilizando aire y/u oxígeno pueda ser limitado o apenas necesario para alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han encontrado además que la etapa n) puede beneficiarse más de la adición de sílice, como se explica en la presente memoria con anterioridad.

Preferiblemente el quinto agente de reducción contiene poco cobre y/o níquel, más preferiblemente menos del 1% en peso de cobre y níquel juntos. Esto ofrece la ventaja de que se muestra poco o nada de cobre y/o níquel extra en la segunda composición de metal de soldadura en bruto, de modo que cualquier consumo de productos químicos del proceso en una etapa posterior para refinar esta composición de soldadura en bruto no aumenta significativamente.

En una realización del proceso según la presente invención una segunda alimentación fresca que contiene Pb y/o Sn se añade a la etapa n), preferiblemente antes de reducir la cuarta escoria de refinado de soldadura, preferiblemente la segunda alimentación fresca que contiene Pb y/o Sn que comprende y preferiblemente es principalmente la escoria obtenida del procesamiento posterior de las corrientes concentradas de Pb y/o Sn.

Los solicitantes han encontrado que la etapa n) es también una localización muy adecuada en el proceso para introducir materiales que son ricos en estaño y/o plomo, pobres en cobre y níquel, pero que pueden contener metales que bajo las condiciones del proceso tienen una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño y plomo. Su adición a la etapa n) ofrece la ventaja de que el estaño y/o el plomo se recuperan con facilidad como parte de la segunda composición de metal de soldadura en bruto y se retiran del proceso, mientras que los llamados metales "menos nobles" tienen una trayectoria de proceso corta y recta hacia la tercera escoria gastada producida en la etapa o) posterior.

Los solicitantes han encontrado que la etapa n) es muy adecuada para recuperar estaño y/o plomo, y opcionalmente antimonio y/o arsénico, en materias primas o productos secundarios del proceso que son ricos en dichos metales incluso relativamente bajos en cobre y/o níquel. Los solicitantes han encontrado que la segunda alimentación fresca que contiene Pb y/o Sn puede además contener metales que tienen bajo las condiciones del proceso una afinidad más alta por el oxígeno que el estaño y/o plomo, tal como sodio, potasio, calcio. Dichos metales, por ejemplo, se pueden introducir como parte de los productos químicos del proceso utilizados en las etapas posteriores para el refinado de la corriente rica en estaño y/o plomo tal como la primera composición de metal de soldadura en bruto o un derivado posterior. Los solicitantes han encontrado que la etapa n) es muy adecuada para recuperar los metales valiosos de un producto secundario de la escoria formado en una de las etapas de refinado realizadas como parte de los procesos descritos en el documento de Patente WO 2018/060202 A1 o similar. Dichas corrientes del producto secundario de la escoria normalmente contienen cantidades económicamente significativas de estaño y/o plomo,

pero también contienen los otros metales que pueden haberse introducido como parte de los productos químicos del proceso.

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de

- 5 p) oxidar parcialmente la tercera composición de metal basada en plomo-estaño, formando de este modo una cuarta composición de metal basada en plomo-estaño y una sexta escoria de refinado de soldadura, seguido de la separación de la sexta escoria de refinado de soldadura de la cuarta composición de metal basada en plomo-estaño.

10 Los solicitantes han encontrado que la etapa p) ofrece la ventaja de que la tercera composición de metal basada en plomo-estaño recuperada de la etapa o) se divide, por un lado, en una corriente de metal en la que se concentra el cobre de la etapa p), junto con la mayor parte del níquel presente, y por otro lado, una fase de escoria en la que se concentra muy poco cobre pero una porción significativa del estaño y/o plomo presente en la etapa p), junto con la mayor parte del hierro, y también zinc si está presente. Los solicitantes han encontrado que esta división ofrece la ventaja de que dos corrientes que resultan de la etapa p) se pueden procesar de manera diferente y/o por separado, utilizando las etapas que son adecuadas de manera más apropiada para sus composiciones.

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de

- 15 q) reciclar al menos una parte de la sexta escoria de refinado de soldadura a la etapa d), preferiblemente antes de oxidar el primer baño líquido y/o añadir al menos una parte de la sexta escoria de refinado de soldadura al primer baño líquido y/o reciclar al menos una parte de la sexta escoria de refinado de soldadura a la etapa e), preferiblemente antes de reducir la primera escoria de refinado de soldadura.

20 Los solicitantes prefieren reciclar la sexta escoria de refinado de soldadura a la etapa d) y/o a la etapa e) porque esto permite una recuperación del estaño y/o plomo en esta corriente de escoria en la primera composición del metal de soldadura en bruto de la etapa e) o la segunda composición del metal de soldadura en bruto de la etapa n), mientras que el hierro presente en la sexta escoria de refinado de soldadura encuentra con facilidad su trayectoria en la segunda escoria gastada de la etapa f) sin crear el riesgo de que el hierro se acumule en un ciclo como parte del proceso según la presente invención.

25 En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de

- r) reciclar al menos una parte de la cuarta composición de metal basada en plomo-estaño a la etapa l) y/o añadir al menos una parte de la cuarta composición de metal basada en plomo-estaño al segundo baño líquido preferiblemente antes de oxidar el segundo baño líquido como parte de la etapa l).

30 Los solicitantes prefieren reciclar la cuarta composición del metal basada en plomo-estaño a la etapa l) porque esta corriente de metal es muy adecuada para ponerse en contacto, junto con la primera composición de metal de cobre diluida de la etapa d), con la tercera escoria de refinado de cobre de la etapa j) que se añade al segundo baño líquido, por lo que la tercera escoria de refinado de cobre se reduce parcialmente y las dos composiciones de metal añadidas se oxidan parcialmente y se puede establecer un equilibrio en el que la mayor parte del cobre presente en el horno, junto con el níquel y algo de estaño y/o plomo, terminan como parte de la primera composición de metal con alto contenido de cobre, mientras que cualquier metal rechazable (hierro, silicio, aluminio), junto con una porción significativa del estaño y/o plomo presente, terminan como parte de la tercera escoria de refinado de soldadura producida por la etapa l).

35

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de

- 40 s) reciclar al menos una parte de la segunda composición de metal de cobre diluida formada en la etapa m) a la etapa c), preferiblemente antes de reducir la primera escoria de refinado de cobre y/o reciclar al menos una parte de la segunda composición de metal de cobre diluida a la etapa d), preferiblemente antes de que la primera composición de metal de plomo-estaño se oxide y/o reciclar al menos una parte de la segunda composición de metal de cobre diluida al primer baño líquido.

45 Los solicitantes han encontrado, independientemente de que la opción de reciclaje se seleccione para reciclar la segunda composición de metal de cobre diluida, que el cobre recuperado en la segunda composición de metal de cobre diluida, además de cualquier níquel que pueda estar presente, se recupera fácilmente en la primera composición de metal de cobre diluida que se forma en la etapa d), y posteriormente encuentra más fácilmente su trayectoria en la primera composición de metal con alto contenido de cobre que se forma en la etapa l), con lo cual se puede retirar el cobre del proceso, mientras que al mismo tiempo, cualquier estaño y/o plomo en la segunda composición de metal de cobre diluida puede encontrar fácilmente su trayectoria en la primera escoria de refinado de soldadura formada en la etapa d) y después posteriormente recuperarse más como parte de la primera composición de metal de soldadura en bruto formada en la etapa e), con la que pueden retirarse del proceso.

50

En una realización del proceso según la presente invención, la etapa m) comprende además añadir un cuarto agente de reducción a la etapa m), preferiblemente antes de reducir la tercera escoria de refinado de soldadura.

5 Los solicitantes han encontrado que el cuarto agente de reducción permite conducir el resultado de la etapa de reducción m) hacia la separación deseada de metales valiosos en la segunda composición de metal de cobre diluida y mantener los metales rechazables en la cuarta escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han encontrado que el cuarto agente de reducción puede ser un gas tal como metano o gas natural, pero también puede ser un sólido o un líquido, tal como carbono, un hidrocarburo, incluso aluminio o hierro.

10 En una realización del proceso según la presente invención el cuarto agente de reducción comprende y preferiblemente es, un metal que tiene bajo las condiciones del proceso una mayor afinidad por el oxígeno que el estaño, plomo, cobre y níquel, preferiblemente metal de hierro, más preferiblemente desechos de hierro.

15 Los solicitantes prefieren utilizar hierro, preferiblemente hierro de desecho como el agente de reducción, debido a su alta disponibilidad en condiciones económicamente muy atractivas. Los solicitantes han encontrado que la adición del agente de reducción sólido puede ofrecer el beneficio adicional de que el horno requiere menos calentamiento adicional para mantener o alcanzar su temperatura deseada. Los solicitantes han encontrado que este beneficio puede ser lo suficientemente grande como para que el calentamiento adicional al quemar un combustible utilizando aire y/u oxígeno pueda ser limitado o incluso apenas necesario para alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han encontrado además que la etapa m) puede beneficiarse más de la adición de sílice, como se explica en la presente memoria con anterioridad.

20 Los solicitantes prefieren añadir a la etapa m) una cantidad de un cuarto agente de reducción que es rico en cobre y hierro, preferiblemente como material multimetal, ya que este material multimetal está más fácilmente disponible en condiciones más ventajosas que el estaño de mayor pureza, el cobre de mayor pureza o el hierro de mayor pureza. Otro material adecuado puede ser un motor eléctrico, preferiblemente dicho motor después del uso, debido a su alto contenido de hierro para los núcleos y cobre para los bobinados. Los solicitantes han encontrado que el cobre se puede mantener con facilidad en la fase de metal y evitar que se mueva en la fase de escoria, mientras que uno cualquiera del estaño, plomo y hierro en esta alimentación fresca que contiene cobre se mueve fácilmente a la fase de escoria como sus óxidos respectivos, mientras que ayuda a la reducción química de otros metales que tienen bajo las condiciones del proceso una menor afinidad por el oxígeno que el estaño, plomo y hierro.

25 En una realización del proceso según la presente invención al menos para una de las etapas del proceso que implica una separación de una fase de metal de una fase de escoria se añade una cantidad de sílice, preferiblemente en la forma de arena.

30 Los solicitantes han encontrado que la sílice promueve la formación de la fase de escoria, mejora la fluidez de la escoria y mejora la separación por gravedad de la fase de metal de la fase de escoria. Sin querer limitarse a esta teoría, los solicitantes creen que la reducción de la viscosidad de la escoria en sí misma mejora significativamente la separación de fases porque las burbujas de metal formadas en la fase de escoria debido a una reducción química se mueven más fácilmente a través de la fase de escoria y, por lo tanto, pueden llegar a la interfase entre las dos fases, donde pueden combinarse con la fase de metal continua subyacente. La adición de sílice además afecta de manera beneficiosa el equilibrio de los metales particulares entre la fase de metal y la fase de escoria, en particular para el plomo. La sílice también incrementa la acidez de la escoria, que además afecta los equilibrios en el horno entre las diferentes fases. Cuando la escoria contiene hierro y se retira del horno y se granula poniendo en contacto la escoria líquida caliente con agua, la adición de sílice puede evitar el riesgo de que el hierro esté presente en una forma que actúa como un catalizador para la división de agua y, por lo tanto, la formación de gas hidrógeno, que representa un peligro de explosión. La sílice también aumenta la actividad de cualquier estaño en la escoria, obligando a que algo de SnO<sub>2</sub> se reduzca a Sn metal, cuyo Sn se moverá a la fase de metal. Este último mecanismo reduce la cantidad de Sn que permanece en la escoria para la misma composición de metal subyacente.

45 En una realización del proceso según la presente invención el cobre negro se produce mediante una etapa de fundición.

50 Los solicitantes han encontrado que una etapa de fundición es altamente adecuada, e incluso preferible, para producir cualquiera y preferiblemente todas las composiciones de cobre negro que se utilizan como posible alimentación y alimentación fresca para las etapas del proceso según la presente invención, en particular las etapas b), h), f) y/u o). Una etapa de fundición ofrece la ventaja de ser simple en operación y en equipo, por lo tanto económicamente ventajoso. Una etapa de fundición ofrece la ventaja adicional de ser tolerante en términos de la calidad de la materia prima. Una etapa de fundición es capaz de aceptar materias primas que están altamente diluidas y/o contaminadas con una amplia variedad de componentes, como se describe anteriormente en este documento. Debido a que estas materias primas mixtas y/o contaminadas apenas tienen otro uso final, pueden suministrarse en condiciones económicamente muy atractivas. La capacidad de procesar estas materias primas y mejorar los metales valiosos contenidos en las mismas, por lo tanto es de interés para el operador del proceso según la presente invención.

5 En un horno de fundición los metales se funden y los materiales orgánicos y otros materiales combustibles se queman. Los metales que tienen una afinidad relativamente alta por el oxígeno se convierten en sus óxidos y se recogen en una fase de escoria sobrenadante de menor densidad. Los metales que tienen una afinidad menor por el oxígeno permanecen como metal elemental y permanecen en la fase de metal líquido de mayor densidad en el fondo del horno de fundición. En una etapa de producción de cobre, la etapa de fundición se puede operar de manera que la mayor parte del hierro termine en la escoria, mientras el cobre, estaño y plomo terminan en el producto de metal, una corriente que se denomina normalmente "cobre negro". También la mayor parte del níquel, antimonio, arsénico y bismuto termina como parte del producto de cobre negro.

10 Los solicitantes han encontrado que el producto de metal de una etapa de fundición se puede introducir en el proceso según la presente invención como un líquido fundido pero, alternativamente, se puede permitir que se solidifique y se enfríe, tal como por granulación, lo que permite un posible transporte entre diferentes sitios industriales, y posteriormente ser introducido en el proceso antes o después de fundirse nuevamente.

15 En una realización del proceso según la presente invención al menos una de la primera composición de metal de soldadura en bruto y la segunda composición de metal de soldadura en bruto se refina previamente utilizando metal de silicio para producir una composición de metal de soldadura refinada previamente. Un tratamiento de refinado previo adecuado para dicha composición de metal de soldadura en bruto se describe en el documento de Patente DE 102012005401 A1.

20 En una realización, el proceso según la presente invención, comprende además la etapa de enfriar la primera composición de metal de soldadura en bruto y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto y/o la composición de metal de soldadura refinada previamente hasta una temperatura de como máximo 825°C para producir un baño que contiene una primera escoria sobrenadante que, por gravedad, flota sobre una primera fase de soldadura ajustada fundida líquida. Los solicitantes han encontrado que esta etapa adicional posterior del proceso es capaz de eliminar una cantidad significativa de cobre y otros metales no deseables de la soldadura en bruto. Los detalles adicionales para esta etapa se pueden encontrar en el documento de Patente WO 2018/060202 A1. Los solicitantes han encontrado además que esta etapa de enfriamiento, en combinación con algunas de las etapas del proceso posteriores adicionales realizadas en esta corriente de plomo/estaño, pueden ofrecer una alternativa, al menos parcialmente, al retratamiento previo con metal de silicio mencionado en otra parte en este documento. Esto es ventajoso porque el metal de silicio es un proceso químico bastante escaso y es beneficioso si su uso puede reducirse y/o eliminarse.

30 En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de añadir un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo, o un compuesto químico que comprende un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo, a la primera composición de metal de soldadura en bruto y/o a la segunda composición de metal de soldadura en bruto y/o a la composición de metal de soldadura refinada previamente y/o a la primera fase líquida de soldadura ajustada fundida para formar un baño que contiene una segunda escoria sobrenadante que por gravedad flota encima de una segunda fase de soldadura ajustada fundida líquida.

35 En una realización, el proceso según la presente invención comprende adicionalmente la etapa de eliminar la segunda escoria sobrenadante de la segunda fase de soldadura ajustada fundida líquida, formando de este modo una segunda soldadura ajustada.

40 En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de eliminar la primera escoria sobrenadante de la primera fase de soldadura ajustada fundida líquida, formando de este modo una segunda soldadura ajustada.

45 En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de destilar la primera soldadura ajustada y/o la segunda soldadura ajustada, en donde el plomo (Pb) se elimina de la soldadura por evaporación y se obtiene un producto de cabeza de destilación y un producto de fondo de destilación, preferiblemente por destilación al vacío.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa de destilar al menos una de las corrientes de soldadura para eliminar el plomo (Pb) de la soldadura por evaporación y se obtienen un producto de cabeza de destilación y un producto de fondo de destilación, el producto de fondo de destilación comprende al menos el 0,6% en peso de plomo. Sus beneficios se explican en el documento de Patente WO 2018/060202 A1.

50 En una realización del proceso según la presente invención, al menos una parte del proceso se monitoriza y/o controla de manera electrónica, preferiblemente mediante un programa informático. Los solicitantes han encontrado que el control de las etapas del proceso según la presente invención de manera electrónica, preferiblemente mediante un programa informático, ofrece la ventaja de un procesamiento mucho mejor, con resultados que son mucho más predecibles y más próximos a los objetivos del proceso. Por ejemplo, basándose en las mediciones de temperatura, si se desean también mediciones de presión y/o nivel y/o en combinación con los resultados de los análisis químicos de las muestras tomadas de las corrientes del proceso y/o los resultados analíticos obtenidos en

55

línea, el programa de control puede controlar el equipo con relación al suministro o eliminación de la energía eléctrica, suministro de calor o de un medio de enfriamiento, un flujo y/o un control de presión. Los solicitantes han encontrado que dicha monitorización o control es particularmente ventajoso con las etapas que se operan en modo continuo, pero que también puede ser ventajoso con las etapas que se operan por lotes o semi-lotes. Además y preferiblemente, los resultados de monitorización obtenidos durante o después de la ejecución de las etapas en el proceso según la presente invención también son de uso para la monitorización y/o control de otras etapas como parte del proceso según la presente invención, y/o de procesos que se aplican antes o después del proceso según la presente invención, como parte de un proceso general dentro del cual el proceso según la presente invención es solo una parte. Preferiblemente todo el proceso completo se monitoriza de manera electrónica, más preferiblemente al menos mediante un programa informático. Preferiblemente todo el proceso se controla electrónicamente tanto como sea posible.

Los solicitantes prefieren que el control de computadora también haga que los datos e instrucciones se pasen de una computadora o programa informático a por lo menos otra computadora o programa informático, o módulo del mismo programa informático, para la monitorización y/o control de otros procesos, incluyendo más pero no limitado a los procesos descritos en este documento.

Los solicitantes prefieren operar etapas particulares del proceso según la presente invención en un convertidor rotativo de soplado superior (TBRC), opcionalmente un horno como se describe en el documento de Patente US 3,682,623, Figuras 3 a 5 y su descripción asociada, o un horno comúnmente conocido como horno Kaldo o convertidor Kaldo. Los solicitantes prefieren particularmente utilizar este tipo de horno en las etapas en donde una reacción química se lleva a cabo y/o en donde se desea un equilibrio entre una fase de escoria fundida y una fase de metal fundido subyacente.

Los solicitantes han encontrado que este tipo de hornos permiten procesar materiales complejos, materiales que generan una gran cantidad de fase de escoria, y material con grandes variaciones en términos de apariencia física así como composición química. Este tipo de horno es capaz de aceptar como escorias de alimentación de otras etapas del proceso y/o piezas grandes de materiales sólidos, es decir, materias primas que son mucho más difíciles de introducir en otros tipos de diseños de hornos.

Dichos hornos ofrecen la ventaja de que el horno se puede hacer rotar, de manera que se pueda obtener un contacto más intenso entre los sólidos y líquidos y entre las diferentes fases líquidas, lo que permite acercarse y/o alcanzar el equilibrio deseado entre las fases más rápido.

Preferiblemente la velocidad de rotación del horno es variable, de manera que la velocidad de rotación del horno se puede adaptar a la etapa del proceso que se realiza en el horno. Las etapas del proceso que requieren reacción y movimiento del contenido del horno hacia el equilibrio prefieren una velocidad de rotación alta, mientras que otras etapas del proceso, tales como cuando se necesita fundir alimentación fresca sólida, pueden preferir una velocidad de rotación baja o posiblemente incluso ninguna rotación.

Preferiblemente, el ángulo de inclinación del horno es variable, lo que permite un mejor control del mezclado y con ello también de la cinética de reacción. Un ángulo de inclinación variable también permite una mejor puesta en marcha en la alimentación de sólidos, preferiblemente en un ángulo de inclinación bajo, hasta que se haya formado líquido suficiente y suficientemente caliente, y por lo tanto líquido más fluido, para mantener a flote los sólidos restantes.

Los solicitantes prefieren bajo condiciones particulares operar el horno al menos periódicamente no en el modo rotativo convencional sino en el llamado "modo de balanceo", es decir, rotando alternativamente el horno en direcciones opuestas solo una parte de una rotación completa de 360°. Los solicitantes han encontrado que este modo de operación puede evitar posiblemente fuerzas extremas en el equipo que impulsa el horno cuando el horno estaría rotando completamente con el mismo contenido. Los solicitantes prefieren aplicar este modo de operación cuando aún hay una cantidad relativamente alta de sólidos en la carga del horno y una presencia de líquido demasiado baja para mantener estos sólidos a flote, o cuando el líquido en el horno todavía es poco fluido, por ejemplo porque todavía está bastante frío.

Los solicitantes prefieren que el TBRC tenga un revestimiento refractario, y más preferiblemente que ese revestimiento tenga dos capas. Preferiblemente la capa interior del revestimiento, es decir, la capa en contacto con el contenido del horno, está hecha de un material que se ilumina visualmente a las altas temperaturas del contenido del horno durante la operación completa, mientras que el material de la capa subyacente permanece oscuro cuando se expone a las temperaturas internas del recipiente. Esta configuración permite una detección rápida de los defectos en el revestimiento por simple inspección visual durante la operación del horno.

La capa exterior del revestimiento por lo tanto actúa como un tipo de capa de seguridad. Los solicitantes prefieren que este revestimiento de seguridad tenga una conductividad térmica más baja que la capa de revestimiento interior.

5 Cuando se instala el revestimiento del TBRC, el revestimiento preferiblemente se construye al colocar ladrillos refractarios individuales y de forma cónica, los solicitantes prefieren proporcionar una capa de sacrificio entre elementos de revestimiento o ladrillos individuales, tal como una capa de cartón o techo. Esto ofrece la ventaja, a medida que la temperatura del horno se calienta durante su primera campaña, de que la capa de sacrificio se incinere o desaparezca y haga espacio para la expansión térmica de los ladrillos.

10 Varias etapas en el proceso según la presente invención prefieren que la fase de metal fundido subyacente se derive del horno mientras que la fase de escoria líquida sobrenadante todavía está en el horno. Los solicitantes prefieren derivar este metal líquido por medio de un drenaje o agujero en el revestimiento refractario del horno. Los solicitantes prefieren tapar este orificio mediante una varilla de metal de sacrificio durante los movimientos del horno de la operación. Para preparar la derivación del metal, los solicitantes prefieren quemar esta varilla mientras se mantiene por arriba del nivel de líquido del horno y tapar temporalmente el orificio de derivación quemado con un tapón combustible, por ejemplo, hecho de cartón, después de lo cual el horno se convierte en la posición de derivación de metal. Los solicitantes han encontrado que el tiempo de incineración del tapón combustible proporciona el tiempo para girar el horno en la posición de derivación del metal y que el orificio de derivación pase a la fase de escoria.

15 Para calentar el horno con suministro de calor externo, los solicitantes prefieren utilizar un quemador que esté quemando una mezcla de combustible y fuente de oxígeno, en lugar de introducir el combustible y la fuente de oxígeno por separado en el horno. Los solicitantes han encontrado que dicho quemador de mezcla puede ser más difícil de operar, pero que ofrece la ventaja de que la llama puede ser dirigida de manera más exacta al punto preferido dentro del horno.

20 Los solicitantes han encontrado que la relación del combustible con relación a la fuente de oxígeno se puede utilizar con facilidad para controlar el régimen del horno oxidativo/reductor dentro del horno y, por lo tanto, ayudar a ajustar y/o controlar la dirección de las reacciones químicas que se supone que tienen lugar dentro del horno.

25 Los solicitantes han encontrado que esas etapas como parte del proceso según la presente invención en donde se introducen las materias primas frías pueden generar dioxinas y/o compuestos orgánicos volátiles (VOC). Los solicitantes prefieren realizar estas etapas del proceso en hornos que están equipados con equipo apropiado para capturar dioxinas y/o VOC's de los vapores de escape. Los solicitantes han encontrado que el proceso se puede operar en una forma que solo una parte de los hornos necesitan dicho equipo de tratamiento de escape, mientras que para los otros hornos la recogida y/o filtración de polvo es suficiente para cumplir con los estándares de emisión legalmente impuestos.

30 El proceso según la presente invención incluye varias ocasiones para transferir un metal fundido líquido y/o fase de escoria de un horno a otro. Los solicitantes han encontrado que esta transferencia se realiza de manera más conveniente utilizando cucharones de transferencia. Para proteger los materiales de construcción de los cucharones de transferencia, los solicitantes prefieren proporcionar los cucharones con una capa interna del revestimiento de escoria sólida.

#### EJEMPLO

35 Los siguientes ejemplos muestran una realización preferida de la presente invención. El ejemplo se muestra además mediante la Figura 1, que muestra un diagrama de flujo de la parte central del proceso según la presente invención. En este proceso se recuperan partes, de una variedad de varias materias primas y partiendo de una composición 1 de cobre negro, un producto de cobre de grado de ánodo refinado 9, un producto secundario de la composición de metal con alto contenido de cobre 22, dos productos de la composición de metal de soldadura en bruto 18 y 26, y tres escorias gastadas 12, 20 y 28.

En la Figura 1, los números representan las siguientes características reivindicadas:

1. Materia prima de la composición de cobre negro a la etapa b) (100)
- 45 2. Alimentación fresca a la etapa b) (100)
3. Primera escoria de refinado de cobre
4. Primera fase de metal de cobre enriquecida
5. Alimentación fresca a la etapa h) (200)
6. Segunda escoria de refinado de cobre
- 50 7. Segunda fase de metal de cobre enriquecida
8. Tercera escoria de refinado de cobre

## ES 2 978 457 T3

9. Tercera fase de metal de cobre enriquecida –Grado anódico
10. Segunda composición de metal basada en plomo-estaño
11. Segunda composición de metal de cobre diluida
12. Primera escoria gastada
- 5 13. Primera composición de metal basada en plomo-estaño
14. Sexta escoria de refinado de soldadura para el primer baño líquido (450) antes de la etapa d) (500)
15. Primera composición de metal de cobre diluida
16. Primera escoria de refinado de soldadura
17. Primera alimentación fresca que contiene Pb y/o Sn a la etapa e) (600)
- 10 18. Primera composición de metal de soldadura en bruto
19. Segunda escoria de refinado de soldadura
20. Segunda escoria gastada
21. Cuarta composición de metal basada en plomo-estaño
22. Primera composición de metal con alto contenido de cobre – porción eliminada del proceso
- 15 23. Tercera escoria de refinado de soldadura
24. Cuarta escoria de refinado de soldadura
25. Segunda alimentación fresca que contiene Pb y/o Sn a la etapa n) (1000)
26. Segunda composición de metal de soldadura en bruto
27. Quinta escoria de refinado de soldadura
- 20 28. Tercera escoria gastada
29. Tercera composición de metal basada en plomo-estaño
30. Primera composición de metal con alto contenido de cobre – porción reciclada a la etapa b) y/o etapa d)
31. Alimentación fresca a la etapa j) (300)
50. Primera alimentación fresca que contiene cobre a la etapa f) (700)
- 25 51. Alimentación fresca a la etapa p) (1200)
52. Alimentación fresca al segundo baño líquido (550) antes de la etapa l) (800)
53. Sexta escoria de refinado de soldadura reciclada a la etapa e) (600)
55. Segunda alimentación fresca que contiene cobre a la etapa o) (1100)
56. Alimentación fresca a la etapa c) (400)
- 30 57. Alimentación fresca al primer baño líquido (450) antes de la etapa d) (500)
58. Alimentación fresca a la etapa m) (900)
- 450 Primer baño líquido
- 550 Segundo baño líquido
- 100 Etapa del proceso b)
- 35 200 Etapa del proceso h)

## ES 2 978 457 T3

- 300 Etapa del proceso j)
- 400 Etapa del proceso c)
- 500 Etapa del proceso d)
- 600 Etapa del proceso e)
- 5 700 Etapa del proceso f)
- 701 Etapa del proceso g)
- 800 Etapa del proceso l)
- 801 Reciclar la corriente 30 de la etapa l) a la etapa del proceso b) y/o d)
- 900 Etapa del proceso m)
- 10 901 Etapa del proceso s), es decir, el reciclado de la corriente 11 de la etapa m) a la etapa del proceso c)
- 1000 Etapa del proceso n)
- 1100 Etapa del proceso o)
- 1200 Etapa del proceso p)
- 1201 Etapa del proceso q) - Reciclar parte de la sexta escoria de refinado de soldadura (14) de la etapa p) al primer baño líquido (450) y/o (53) a la etapa del proceso e) (600)
- 15 1202 Etapa del proceso r) – Reciclar la cuarta composición de metal basada en plomo-estaño (21) de la etapa p) al segundo baño líquido (550).

Etapa b) (100): Un convertidor rotativo de soplado superior (TBRC), utilizado en la presente memoria como un horno de refinado para la etapa b) (100), se cargó con 21,345 kg de cobre negro 1 de un horno de fundición anterior, 30,524 kg de una primera composición de metal con alto contenido de cobre 30 reciclada de la etapa l) del proceso posterior (800) como parte de un ciclo del proceso previo, y 86,060 kg de alimentación fresca 2. La alimentación fresca 2 consistía principalmente en bronce, latón rojo y algunas materias primas ricas en cobre pero bajas en otros metales valiosos. Las composiciones y cantidades de todas las alimentaciones a la carga del horno de la etapa b) (100) se muestran en la Tabla I. Por lo tanto, a las alimentaciones cargadas se les añadió una cantidad de flujo de sílice en la forma de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de la separación de fase y/o fluidez de la escoria. La alimentación se fundió y/o se calentó bajo condiciones de oxidación y parcialmente con soplado de oxígeno mientras el horno se hacía rotar.

TABLA I

Etapa b) (100)	Cobre negro 1		Primer metal con alto contenido de Cu 30		Alimentación fresca 2	
Mt/carga	21,345		30,524		86,060	
	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	16,153	75,68%	28,143	92,20%	68,410	79,49%
Sn	1,114	5,22%	0,522	1,71%	1,380	1,60%
Pb	2,218	10,39%	0,531	1,74%	3,116	3,62%
Zn	0,989	4,63%	0,005	0,02%	2,470	2,87%
Fe	0,336	1,57%	0,002	0,01%	1,747	2,03%
Ni	0,428	2,00%	1,105	3,62%	0,868	1,01%
Sb	0,043	0,20%	0,171	0,56%	0,085	0,10%
Bi	0,005	0,03%	0,012	0,04%	0,013	0,02%
As	0,013	0,06%	0,017	0,06%	0,014	0,02%

5 Una cantidad significativa de zinc presente en la alimentación se expulsó del horno. Al final de la primera etapa de oxidación b) (100), la primera escoria de refinado de cobre 3 se vertió y se transfirió a un horno de retratamiento de escorias para ser sometido a la etapa del proceso c) (400). Esta primera escoria de refinado de cobre 3 era rica en plomo, estaño, zinc y hierro. La composición detallada de esta escoria 3 así como la primera fase de metal de cobre enriquecida 4 y el polvo producido durante la etapa b) (100), junto con sus cantidades, se muestran en la Tabla II. La primera fase de metal de cobre enriquecida 4 se transfirió a otro TBRC para someterse a la etapa del proceso h) (200).

TABLA II

<b>Etapa b) (100)</b>	<b>Primera escoria de refinado de Cu - 3</b>		<b>Primera fase de metal de cobre enriquecida - 4</b>		<b>Polvo</b>	
Mt/carga	27,061		116,371		1,47	
	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	3,231	11,94%	111,367	95,70%	0,221	15,00%
Sn	1,810	6,69%	1,059	0,91%	0,147	10,00%
Pb	3,875	14,32%	1,760	1,51%	0,221	15,00%
Zn	3,023	11,17%	0,000	0,00%	0,441	30,00%
Fe	2,076	7,67%	0,005	0,00%	0,000	0,00%
Ni	1,012	3,74%	1,396	1,20%	0,000	0,00%
Sb	0,052	0,19%	0,249	0,21%	0,000	0,00%
Bi	0,001	0,00%	0,031	0,03%	0,000	0,00%
As	0,006	0,02%	0,038	0,03%	0,000	0,00%

10 Etapa h) (200): A la primera fase de metal de cobre enriquecida 4, se añadieron 27,091 kg de alimentación fresca rica en cobre 5 y también una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de la separación de fase y/o fluidez de la escoria. Esta alimentación fresca 5 consistía en algo de cobre negro extra de la fundición anterior además del material sólido rico en cobre para enfriar la temperatura del horno. La composición y las cantidades de las alimentaciones a la carga del horno de la etapa h) (200) se exponen en la Tabla III.

15 TABLA III

<b>Etapa h) (200)</b>	<b>Primera fase de metal de cobre enriquecida - 4</b>		<b>Alimentación fresca 5</b>	
Mt/carga	116,371		27,091	
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	111,367	95,70%	23,794	92,48%
Sn	1,059	0,91%	0,277	1,08%
Pb	1,760	1,51%	0,579	2,25%
Zn	0,000	0,00%	0,513	1,99%
Fe	0,005	0,00%	0,209	0,81%
Ni	1,396	1,20%	0,131	0,51%
Sb	0,249	0,21%	0,015	0,06%
Bi	0,031	0,03%	0,004	0,01%
As	0,038	0,03%	0,002	0,01%

20 La oxidación del contenido del horno se realizó soplando oxígeno en el contenido del horno. Al final de la segunda etapa de oxidación, la segunda escoria de refinado de cobre 6 se vertió y se transfirió a otro horno de retratamiento de escorias para ser sometida a la etapa d) (500). La segunda fase de metal de cobre enriquecida restante 7 se transfirió a otro TBRC para someterse a la etapa j) (300). La composición y cantidades de la segunda escoria de refinado de cobre 6 y la segunda fase de metal de cobre enriquecida 7 se muestran en la Tabla IV. Como se puede

ver en la Tabla IV, la fase de metal 7 se había enriquecido significativamente en contenido de cobre, en comparación con las corrientes de alimentación del horno 4 y 5 en la Tabla III.

TABLA IV

<b>Etapa h) (200)</b>	<b>Segunda escoria de refinado de Cu 6</b>		<b>Segunda fase de metal de cobre enriquecida - 7</b>	
Mt/carga	17,230		128,573	
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	7,161	41,56%	126,573	98,45%
Sn	1,237	7,18%	0,083	0,06%
Pb	2,004	11,63%	0,316	0,25%
Zn	0,515	2,99%	0,000	0,00%
Fe	0,214	1,24%	0,000	0,00%
Ni	0,639	3,71%	0,874	0,68%
Sb	0,109	0,63%	0,154	0,12%
Bi	0,009	0,05%	0,026	0,02%
As	0,007	0,04%	0,033	0,03%

- 5 Etapa j) (300): A la segunda fase de metal de cobre enriquecida 7, se añadieron otros 22,096 kg de alimentación fresca rica en cobre 31. La composición y las cantidades de las alimentaciones a la carga del horno de la etapa j) (300) se muestran en la Tabla V.

TABLA V

<b>Etapa j) (300)</b>	<b>Segunda fase de metal de cobre enriquecida - 7</b>		<b>Alimentación fresca 31</b>	
Mt/carga	128,573		22,096	
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	126,573	98,45%	20,647	93,44%
Sn	0,083	0,06%	0,077	0,35%
Pb	0,316	0,25%	0,177	0,80%
Zn	0,000	0,00%	0,192	0,87%
Fe	0,000	0,00%	0,109	0,49%
Ni	0,874	0,68%	0,029	0,13%
Sb	0,154	0,12%	0,003	0,02%
Bi	0,026	0,02%	0,001	0,00%
As	0,033	0,03%	0,000	0,00%

- 10 El soplado de oxígeno se realizó en el contenido del horno y al final del periodo de soplado una cantidad de flujo de arena se añadió lo suficiente para obtener los efectos deseados de la separación de fases y/o fluidez de la escoria, antes de verterla en la tercera escoria de refinado de cobre 8. La fase de metal de cobre de grado de ánodo restante 9 se eliminó del horno para un procesamiento adicional, por ejemplo, mediante purificación por electrorrefinado. La composición y las cantidades de la tercera escoria de refinado de cobre 8 y del cobre del grado de ánodo 9 se dan en la Tabla VI. Como se puede ver en la Tabla VI, la fase de metal 9 se había enriquecido aún más en el contenido de cobre, en comparación con las corrientes de alimentación del horno 7 y/o 31 en la Tabla V.

TABLA VI

<b>Etapa j) (300)</b>	<b>Tercera escoria de refinado de Cu 8</b>		<b>Tercera fase de metal de cobre enriquecida - 9- Grado de ánodo</b>	
Mt/carga	17,024		134,781	
	Mton	%p	Mton	%p
Cu	12,535	73,63%	133,546	99,08%
Sn	0,138	0,81%	0,022	0,02%
Pb	0,465	2,73%	0,025	0,02%
Zn	0,192	1,13%	0,000	0,00%
Fe	0,109	0,64%	0,000	0,00%
Ni	0,375	2,20%	0,542	0,40%
Sb	0,099	0,58%	0,057	0,04%
Bi	0,006	0,04%	0,020	0,02%
As	0,006	0,03%	0,028	0,02%

5 Etapa c) (400): Se introdujeron 26,710 kg de la primera escoria de refinado de cobre 3 (con la composición dada en la Tabla VII) en otro TBRC utilizado como un horno de retratamiento de escorias, junto con 6,099 kg de alimentación fresca 56 y 11,229 kg de una segunda fase de metal de cobre diluida 11 obtenida de una etapa del proceso m) (900) de un ciclo del proceso previo, y junto con 23,000 kg de una segunda fase o composición de metal basada en plomo-estaño 10 obtenida de una etapa del proceso f) (700) de un ciclo del proceso previo. A este contenido del horno, se añadieron 10,127 kg de hierro de desecho como agente de reducción. Se añadió además una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de seguridad, separación de fase y/o fluidez de la escoria. Una vez completado el relleno, el horno se hizo rotar a una velocidad en el intervalo de 18-20 rpm. La composición y las cantidades de las alimentaciones a la carga del horno de la etapa c) (400) se muestran en la Tabla VII.

TABLA VII

<b>Etapa c) (400)</b>	<b>Primera escoria de refinado de Cu - 3</b>		<b>Alimentación fresca 56</b>		<b>Segunda fase de metal de Cu diluida - 11</b>		<b>Segunda fase de metal basada en Pb-Sn - 10</b>	
Mt/carga	26,710		6,099		11,229		23,000	
	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	3,189	11,94%	0,987	16,18%	6,960	61,98%	16,665	72,50%
Sn	1,787	6,69%	0,325	5,32%	2,095	18,66%	1,685	7,33%
Pb	3,825	14,32%	0,419	6,87%	0,775	6,90%	2,521	10,97%
Zn	2,983	11,17%	0,178	2,92%	0,006	0,05%	0,381	1,66%
Fe	2,049	7,67%	1,440	23,61%	0,020	0,18%	1,233	5,36%
Ni	0,999	3,74%	0,135	2,21%	1,291	11,50%	0,429	1,87%
Sb	0,052	0,19%	0,017	0,28%	0,073	0,65%	0,044	0,19%
Bi	0,001	0,00%	0,000	0,00%	0,002	0,02%	0,006	0,02%
As	0,006	0,02%	0,000	0,00%	0,003	0,03%	0,011	0,05%

15 Cuando había progresado lo suficiente la reducción de cobre, estaño y plomo, se produjo una primera composición de metal basada en plomo-estaño 13, polvo y una primera escoria gastada 12. Las composiciones y las cantidades de estos productos se dan en la Tabla VIII. La primera escoria gastada 12 se vertió y se eliminó del proceso. La primera composición de metal basada en plomo-estaño 13 se transfirió a otro TBRC para volverse parte del primer baño líquido 450.

TABLA VIII

Etapa c) (400)	Primera escoria gastada 12		Primera fase de metal basada en Pb- Sn - 13		Polvo	
Mt/carga	31,287		46,718		1,346	
	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	0,111	0,35%	28,105	60,32%	0,031	2,27%
Sn	0,074	0,24%	5,645	12,11%	0,170	12,64%
Pb	0,156	0,50%	7,176	15,40%	0,276	20,52%
Zn	2,372	7,58%	0,568	1,22%	0,612	45,50%
Fe	12,049	38,51%	2,047	4,39%	0,010	0,71%
Ni	0,012	0,04%	2,834	6,08%	0,002	0,12%
Sb	0,000	0,00%	0,184	0,39%	0,002	0,18%
Bi	0,000	0,00%	0,008	0,02%	0,000	0,00%
As	0,000	0,00%	0,016	0,03%	0,004	0,31%

5 Etapa d) (500): Para formar el primer baño líquido 450, a 46,718 kg de la primera composición de metal basada en plomo-estaño 13 se le añadieron 17,164 kg de la segunda escoria de refinado de cobre 6 (que tiene la composición dada en la Tabla IV) junto con 9,541 kg de alimentación fresca 57, y 474 kg de la sexta escoria de refinado de soldadura 14 (reciclada de la etapa del proceso posterior p) (1200) como parte del ciclo del proceso previo). Se añadió además una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria. Las composiciones y cantidades de los componentes del primer baño líquido 450, que formó la carga del horno para la etapa d) (500), se muestran en la Tabla IX.

TABLA IX

10

Etapa d) (500)	Primera fase de metal basada en Pb-Sn - 13		Alimentación fresca 57		Sexta escoria de refinado de soldadura - 14		Segunda escoria de refinado de Cu- 6	
Mt/carga	46,718		9,541		0,474		17,164	
	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	28,105	60,32%	1,749	22,09%	0,015	3,08%	7,133	41,56%
Sn	5,645	12,11%	0,484	6,11%	0,021	4,51%	1,232	7,18%
Pb	7,176	15,40%	0,677	8,54%	0,060	12,69%	1,996	11,63%
Zn	0,568	1,22%	0,308	3,89%	0,025	5,30%	0,513	2,99%
Fe	2,047	4,39%	2,675	33,77%	0,134	28,21%	0,213	1,24%
Ni	2,834	6,08%	0,209	2,63%	0,002	0,33%	0,637	3,71%
Sb	0,184	0,39%	0,028	0,35%	0,000	0,01%	0,108	0,63%
Bi	0,008	0,02%	0,000	0,00%	0,000	0,00%	0,009	0,05%
As	0,016	0,03%	0,000	0,00%	0,000	0,00%	0,007	0,04%

15 La mezcla de escorias y fase de metal se hizo reaccionar hasta que en la fase de escoria las concentraciones de cobre y/o níquel se redujeron suficientemente. La reacción forzó más estaño y plomo en la fase de escoria. En ese punto el horno se ajustó en el fondo, eliminando de este modo una primera composición de metal de cobre diluida 15 del horno. La primera escoria de refinado de soldadura 16 junto con aproximadamente 1 tonelada métrica sobrante de la primera fase de metal de cobre diluida 15 se pasaron a otro TBRC para someterse a la siguiente etapa e) (600). Las composiciones y cantidades de ambas corrientes de producto obtenidas de la etapa 500, a excepción de 1 tonelada métrica de fase de metal que se quedó con la fase de escoria, se exponen en la Tabla X.

TABLA X

Etapa d) (500)	Primera escoria de refinado de soldadura - 16		Primera fase de metal de Cu diluida - 15	
	Mt/carga	28,200		49,792
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	1,047	3,71%	35,387	71,07%
Sn	1,375	4,87%	5,925	11,90%
Pb	5,268	18,68%	4,541	9,12%
Zn	1,393	4,94%	0,023	0,05%
Fe	5,059	17,94%	0,013	0,03%
Ni	0,282	1,00%	3,331	6,69%
Sb	0,010	0,04%	0,304	0,61%
Bi	0,000	0,00%	0,017	0,03%
As	0,000	0,00%	0,022	0,05%

La primera fase de metal de Cu diluida 15 de la etapa d) contenía aproximadamente 0,08% en peso de plata (Ag) y 0,03% en peso de azufre.

- 5 Etapa e) (600): 14,987 kg de la primera alimentación fresca que contiene plomo y estaño 17 se añadió a la primera escoria de refinado de soldadura 16 antes de que esta mezcla se redujera en la etapa e) (600). La reducción se realizó añadiendo 8,017 kg de hierro de desecho como agente de reducción. Se añadieron además al horno como parte de la etapa e) (600) 8,650 kg de la sexta escoria de refinado de soldadura 53, obtenida de la etapa del proceso posterior p) (1200) como parte de un ciclo del proceso previo, además de una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de la separación de fase y/o fluidez de la escoria. Las composiciones y las cantidades de las alimentaciones que forman la carga del horno para la etapa e) (600) se muestran en la Tabla XI.
- 10

TABLA XI

Etapa e) (600)	Primera escoria de refinado de soldadura - 16		Primera alimentación fresca que contiene Pb+Sn - 17		Sexta escoria de refinado de soldadura - 53		Primera fase de metal de Cu diluida - 15	
Mt/carga	28,200		14,987		8,650		1,000	
	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	1,047	3,71%	1,361	9,08%	0,266	3,08%	0,711	71,07%
Sn	1,375	4,87%	4,184	27,92%	0,390	4,51%	0,119	11,90%
Pb	5,268	18,68%	7,738	51,63%	1,098	12,69%	0,091	9,12%
Zn	1,393	4,94%	0,043	0,29%	0,458	5,30%	0,000	0,05%
Fe	5,059	17,94%	0,106	0,71%	2,440	28,21%	0,000	0,03%
Ni	0,282	1,00%	0,011	0,07%	0,029	0,33%	0,067	6,69%
Sb	0,010	0,04%	0,298	1,99%	0,001	0,01%	0,006	0,61%
Bi	0,000	0,00%	0,002	0,01%	0,000	0,00%	0,000	0,03%
As	0,000	0,00%	0,000	0,00%	0,000	0,00%	0,000	0,05%

## ES 2 978 457 T3

Una cantidad sustancial de zinc se expulsó del contenido del horno durante esta etapa de reducción parcial. La reducción se detuvo cuando la concentración de Sn en la fase de escoria había alcanzado aproximadamente el nivel objetivo. En ese punto el horno se ajustó otra vez en el fondo para eliminar la primera composición de metal de soldadura en bruto 18 del proceso. La primera composición de metal de soldadura en bruto 18 se procesó además en los productos principales de plomo y estaño. La segunda escoria de refinado de soldadura 19 se pasó a otro TBRC para tratamiento adicional como parte de la etapa f) (700). Las composiciones y cantidades del primer metal de soldadura en bruto 18, la segunda escoria de refinado de soldadura 19 así como también el polvo obtenido de la etapa e) (600) se muestran en la Tabla XII.

TABLA XII

Etapa e) (600)	Primera composición de metal de soldadura en bruto- 18		Segunda escoria de refinado de soldadura - 19		Polvo	
	Mt/carga					
	23,132		36,667		1,551	
	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	3,256	13,53%	0,116	0,39%	0,016	1,06%
Sn	5,389	22,40%	0,778	2,60%	0,150	9,64%
Pb	13,224	54,97%	0,652	2,18%	0,318	20,52%
Zn	0,087	0,36%	1,106	3,70%	0,706	45,50%
Fe	0,282	1,17%	15,003	50,20%	0,011	0,71%
Ni	0,354	1,47%	0,032	0,11%	0,002	0,12%
Sb	0,311	1,29%	0,002	0,01%	0,003	0,18%
Bi	0,002	0,01%	0,000	0,00%	0,000	0,00%
As	0,000	0,00%	0,000	0,00%	0,000	0,03%

Etapa f) (700): Se realizó una etapa de reducción adicional en la segunda escoria de refinado de soldadura 19 añadiendo 1,207 kg de hierro de desecho como agente de reducción. Se añadieron además como parte de la etapa f) (700) 22,234 kg de la primera alimentación fresca que contiene cobre 50 y una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de seguridad, separación de fase y/o fluidez de la escoria. Esta alimentación fresca 50 consistía en algo de cobre negro extra de la fundición anterior además de algo de materiales de escoria recogidos sobrantes de otras etapas del proceso. Las composiciones y las cantidades de las alimentaciones a la carga del horno de la etapa f) (700) se muestran en la Tabla XIII.

TABLA XIII

Etapa f) (700)	Segunda escoria de refinado de soldadura - 19		Alimentación fresca que contiene cobre - 50	
	Mt/carga			
	36,667		22,234	
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	0,116	0,39%	16,630	75,95%
Sn	0,778	2,60%	1,003	4,58%
Pb	0,652	2,18%	2,052	9,37%
Zn	1,106	3,70%	1,010	4,61%
Fe	15,003	50,20%	0,509	2,32%
Ni	0,032	0,11%	0,405	1,85%
Sb	0,002	0,01%	0,042	0,19%
Bi	0,000	0,00%	0,005	0,03%
As	0,000	0,00%	0,011	0,05%

- 5 Cuando Cu, Sn y Pb en la escoria se reducen a un máximo de 0,50% cada uno, se producen una segunda composición de metal basada en plomo-estaño 10 y una segunda escoria gastada 20. Las composiciones y cantidades de las mismas se muestran en la Tabla XIV. La segunda escoria gastada 20 se vertió y se eliminó del proceso. La segunda composición de metal basada en plomo-estaño 10 se pasó para la etapa c) (400) del siguiente ciclo del proceso antes de reducir la primera escoria de refinado de cobre (3).

TABLA XIV

Etapa f) (700)	Segunda fase de metal basada en Pb-Sn - 10		Segunda escoria gastada 20	
	Mt/carga			
	23,000		37,523	
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	16,665	72,50%	0,115	0,31%
Sn	1,685	7,33%	0,090	0,24%
Pb	2,521	10,97%	0,188	0,50%
Zn	0,381	1,66%	1,726	4,60%
Fe	1,233	5,36%	15,384	41,00%
Ni	0,429	1,87%	0,010	0,03%
Sb	0,044	0,19%	0,000	0,00%
Bi	0,006	0,02%	0,000	0,00%
As	0,011	0,05%	0,000	0,00%

- 10 Etapa l) (800): 17,024 kg de la tercera escoria de refinado de cobre 8 (que tiene la composición que se muestra en la Tabla VI) se alimentó a un TBRC utilizado como horno de retratamiento de escorias junto con 14,920 kg de alimentación fresca rica en cobre 52 y 49,792 kg de la primera fase de metal de cobre diluida 15 obtenida en la etapa d) (500). Se añadieron además una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria. Estos materiales se fundieron junto con la cuarta fase de metal basada en plomo-estaño 21 (20,665 kg) obtenida de la etapa del proceso posterior p) (1200) como parte de un ciclo del proceso previo. Estas alimentaciones juntas compusieron el segundo baño líquido 550. Una vez que se completó el relleno y la fundición, el horno se hizo rotar a una velocidad de 20 rpm. Las composiciones y las cantidades de las alimentaciones a la carga del horno de retratamiento de escorias para la etapa l) (800) se muestran en la Tabla XV.
- 15

TABLA XV

Etapa l) (800)	Cuarta fase de metal basada en Pb- Sn - 21		Alimentación fresca 52		Primera fase de metal de Cu diluida - 15		Tercera escoria de refinado de Cu - 8	
	Mt/carga							
	20,665		14,920		49,792		17,024	
	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	16,483	79,76%	3,985	30,10%	35,387	71,07%	12,535	73,63%
Sn	1,882	9,11%	0,610	4,61%	5,925	11,90%	0,138	0,81%
Pb	1,643	7,95%	3,104	23,45%	4,541	9,12%	0,465	2,73%
Zn	0,019	0,09%	0,792	5,98%	0,023	0,05%	0,192	1,13%
Fe	0,012	0,06%	1,363	10,29%	0,013	0,03%	0,109	0,64%
Ni	0,533	2,58%	0,316	2,39%	3,331	6,69%	0,375	2,20%

ES 2 978 457 T3

Sb	0,063	0,31%	0,043	0,33%	0,304	0,61%	0,099	0,58%
Bi	0,006	0,03%	0,000	0,00%	0,017	0,03%	0,006	0,04%
As	0,011	0,05%	0,000	0,00%	0,022	0,05%	0,006	0,03%

La mezcla se hizo reaccionar, si es necesario además de oxidar parcialmente utilizando soplado de oxígeno, hasta que las concentraciones de cobre y níquel en la escoria hayan alcanzado aproximadamente sus valores objetivo. En ese punto el horno se ajustó en el fondo para separar 64,500kg de la primera composición de metal con alto contenido de cobre (corrientes 22 y 30 juntas) de la tercera escoria de refinado de soldadura 23. La tercera escoria de refinado de soldadura 23, junto con aproximadamente 6 toneladas métricas de la primera fase de metal con alto contenido de cobre que se mantuvo con la escoria, se pasó a otro TBRC para tratamiento adicional como parte de la etapa m) (900). Las composiciones y cantidades de las corrientes del producto al final de la etapa l) (800) se exponen en la Tabla XVI, y esta vez incluyen las 6 toneladas métricas de fase de metal que quedaron con la fase de escoria en su trayectoria a la siguiente etapa de tratamiento.

TABLA XVI

Etapa l) (800)	Primera fase de metal con alto contenido de Cu 22 + 30		Tercera escoria de refinado de soldadura 23	
	Mt/carga			
	70,500		39,276	
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	59,469	92,20%	3,182	8,10%
Sn	1,103	1,71%	7,317	18,63%
Pb	1,122	1,74%	8,515	21,68%
Zn	0,011	0,02%	1,013	2,58%
Fe	0,004	0,01%	1,496	3,81%
Ni	2,335	3,62%	1,980	5,04%
Sb	0,362	0,56%	0,114	0,29%
Bi	0,026	0,04%	0,000	0,00%
As	0,036	0,06%	0,000	0,00%

De la primera composición de metal con alto contenido de cobre en el horno, 30,524 kg se alimentaron al horno de refinado de cobre como la corriente 30 para el inicio de una nueva etapa b) (100) de un siguiente ciclo. Se eliminaron 33,976 kg adicionales del proceso como la corriente 22, para procesamiento adicional.

Etapa m) (900): Después de la eliminación de (30,524 kg +33,976 kg =) 64,500 kg de la primera fase de metal con alto contenido de cobre (22+30) del horno, el contenido del horno se pasó a otro TBRC para tratamiento adicional como parte de la etapa m) (900). La mezcla de 39,276 kg de la tercera escoria de refinado de soldadura 23 y las 6 toneladas de metal que tiene la composición de la primera composición de metal con alto contenido de cobre se redujo parcialmente como parte de la etapa m) (900). Se introdujo hierro de desecho como agente de reducción. Se añadió además a la etapa m) una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria y una cantidad menor (37 kg) de alimentación fresca 58. Las composiciones y las cantidades de las alimentaciones que forman la carga del horno para la etapa m) (900) se dan en la Tabla XVII.

25

TABLA XVII

Etapa m) (900)	Tercera escoria de refinado de soldadura- 23		Alimentación fresca 58		Fase de metal que se ha quedado con la escoria (23)	
Mt/carga	39,276		0,037		6,000 0	
	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	3,182	8,10%	0,001	2,38%	5,532	92,20%
Sn	7,317	18,63%	0,001	3,31%	0,103	1,71%
Pb	8,515	21,68%	0,004	10,88%	0,104	1,74%
Zn	1,013	2,58%	0,002	5,94%	0,001	0,02%
Fe	1,496	3,81%	0,010	27,53%	0,000	0,01%
Ni	1,980	5,04%	0,000	0,22%	0,217	3,62%
Sb	0,114	0,29%	0,000	0,00%	0,034	0,56%
Bi	0,000	0,00%	0,000	0,00%	0,002	0,04%
As	0,000	0,00%	0,000	0,00%	0,003	0,06%

La etapa de reducción m) (900) se detuvo cuando las concentraciones de cobre y níquel en la fase de escoria se redujeron lo suficiente. En ese punto, el horno se ajustó en el fondo para eliminar una cantidad de 11,229 kg de la segunda composición de metal de cobre diluida 11 para tratamiento adicional en la etapa c) (400) de un siguiente ciclo del proceso. Una cuarta escoria de refinado de soldadura 24 junto con aproximadamente 1,400 kg de metal que tiene la composición de la segunda fase de metal de cobre diluida 11 se pasó a otro TBRC para someterse a la etapa n) (1000). Las composiciones y cantidades totales de la segunda fase o composición del metal de cobre diluida 11 y de la cuarta escoria de refinado de soldadura 24 se muestran en la Tabla XVIII, por lo que los 1,400 kg de la fase de metal que quedan con la fase de escoria se incluyen en la cantidad total reportada para la segunda fase de metal de cobre diluida 11.

TABLA XVIII

Etapa m) (900)	Segunda fase de metal de Cu diluida - 11		Cuarta escoria de refinado de soldadura- 24	
Mt/carga	12,629		41,342	
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	6,960	61,98%	1,389	3,36%
Sn	2,095	18,66%	5,069	12,26%
Pb	0,775	6,90%	7,743	18,73%
Zn	0,006	0,05%	1,009	2,44%
Fe	0,020	0,18%	9,037	21,86%
Ni	1,291	11,50%	0,752	1,82%
Sb	0,073	0,65%	0,066	0,16%
Bi	0,002	0,02%	0,000	0,00%
As	0,003	0,03%	0,000	0,00%

La segunda fase de metal de Cu diluida 11 de la etapa m) contenía aproximadamente 0,11% en peso de plata (Ag) y 0,01% en peso de azufre.

Etapa n) (1000): Después de que los 11,229 kg de la segunda fase de metal de cobre diluida 11 se derivaron del horno, el contenido restante del horno se transfirió a otro TBRC para realizar la etapa n) (1000). 11,789 kg de la segunda alimentación fresca que contiene cobre y estaño 25 se añadieron como parte de la etapa n) (1000) y el contenido del horno se redujo más. La reducción se realizó añadiendo 9,692 kg del hierro de desecho como agente

ES 2 978 457 T3

de reducción, junto con una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria. Las composiciones y las cantidades de las diferentes alimentaciones del horno para la etapa n) (1000) se muestran en la Tabla XIX.

TABLA XIX

<b>Etapa n) (1000)</b>	<b>Cuarta escoria de refinado de soldadura- 24</b>		<b>Alimentación fresca 25</b>		<b>Segunda fase de metal de Cu diluida - 11</b>	
Mt/carga	41,342		11,789		1,400	
	Mton	%peso	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	1,389	3,36%	0,728	6,18%	0,868	61,98%
Sn	5,069	12,26%	1,864	15,81%	0,261	18,66%
Pb	7,743	18,73%	8,790	74,56%	0,097	6,90%
Zn	1,009	2,44%	0,019	0,16%	0,001	0,05%
Fe	9,037	21,86%	0,070	0,59%	0,003	0,18%
Ni	0,752	1,82%	0,003	0,02%	0,161	11,50%
Sb	0,066	0,16%	0,074	0,63%	0,009	0,65%
Bi	0,000	0,00%	0,037	0,32%	0,000	0,02%
As	0,000	0,00%	0,000	0,00%	0,000	0,03%

5

La etapa de reducción parcial se detuvo cuando la concentración de estaño en la fase de escoria había alcanzado aproximadamente el nivel objetivo. En ese punto, el horno se ajustó en el fondo nuevamente para eliminar la segunda composición de metal de soldadura en bruto 26 del horno, dejando solo la quinta escoria de refinado de soldadura 27 en el horno. La segunda composición de metal de soldadura en bruto 26 se procesó además en los productos principales de plomo y estaño. La quinta escoria de refinado de soldadura 27 se pasó a otro TBRC para realizar la etapa o) (1100). Las composiciones y cantidades del segundo metal de soldadura en bruto 26 y de la quinta escoria de refinado de soldadura 27 se muestran en la Tabla XX.

10

TABLA XX

<b>Paso n) (1000)</b>	<b>Segunda soldadura en bruto 26</b>		<b>Quinta escoria de refinado de soldadura 27</b>	
Mt/carga	23,080		41,956	
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	2,934	10,57%	0,054	0,13%
Sn	6,245	22,49%	0,975	2,32%
Pb	16,080	57,90%	0,550	1,31%
Zn	0,000	0,00%	1,032	2,46%
Fe	1,363	4,91%	17,373	41,41%
Ni	0,895	3,22%	0,021	0,05%
Sb	0,149	0,54%	0,000	0,00%
Bi	0,038	0,14%	0,000	0,00%
As	0,000	0,00%	0,000	0,00%

15 Etapa o) (1100): Una etapa de reducción adicional se realizó en la quinta escoria de refinado de soldadura 27 añadiendo a la misma 922 kg de hierro de desecho como agente de reducción junto con 23,735 kg de alimentación fresca rica en cobre 55 y una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de seguridad, separación de fase y/o fluidez de la escoria. La segunda alimentación fresca que contiene cobre 55 consistía

principalmente en cobre negro extra de la fundición anterior. Las composiciones y las cantidades de las alimentaciones a la etapa o) (1100) se dan en la Tabla XXI.

TABLA XXI

<b>Etapa o) (1100)</b>	<b>Quinta escoria de refinado de soldadura 27</b>		<b>Alimentación fresca que contiene cobre - 55</b>	
Mt/carga	41,956		23,735	
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	0,054	0,13%	15,456	67,27%
Sn	0,975	2,32%	0,997	4,34%
Pb	0,550	1,31%	2,022	8,80%
Zn	1,032	2,46%	1,097	4,77%
Fe	17,373	41,41%	1,603	6,98%
Ni	0,021	0,05%	0,391	1,70%
Sb	0,000	0,00%	0,040	0,17%
Bi	0,000	0,00%	0,005	0,02%
As	0,000	0,00%	0,011	0,05%

5 La reducción continuó hasta que se obtuvo una calidad aceptable de la escoria gastada. Cuando se alcanzó este objetivo, una tercera fase de metal basada en plomo-estaño 29 y una tercera escoria gastada 28 se habían producido, cuyas composiciones y cantidades se dan en la Tabla XXII. La tercera escoria gastada 28 se vertió y se eliminó del proceso. La tercera composición de metal basada en plomo-estaño 29 se transfirió al TBRC que se destinó para realizar la etapa p) (1200).

10

TABLA XXII

<b>Etapa o) (1100)</b>	<b>Tercera fase de metal basada en Pb-Sn - 29</b>		<b>Tercera escoria gastada 28</b>	
Mt/carga	22,300		45,542	
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	15,446	69,56%	0,155	0,34%
Sn	1,923	8,66%	0,069	0,15%
Pb	2,417	10,88%	0,205	0,45%
Zn	0,347	1,56%	1,812	3,98%
Fe	1,598	7,20%	18,522	40,67%
Ni	0,406	1,83%	0,015	0,03%
Sb	0,041	0,18%	0,000	0,00%
Bi	0,005	0,02%	0,000	0,00%
As	0,011	0,05%	0,000	0,00%

15 Etapa p) (1200): A la tercera composición de metal basada en plomo-estaño 29 se le añadieron 5,204 kg de alimentación fresca 51 junto con una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria. Posteriormente, mediante oxidación parcial, la mayor parte del hierro y zinc se oxidaron de la fase de metal en la fase de escoria. Las composiciones y las cantidades de los productos de esta etapa de oxidación p) (1200) se muestran en la Tabla XXIII.

TABLA XXIII

<b>Etapa p) (1200)</b>	<b>Tercera fase de metal basada en Pb-Sn - 29</b>		<b>Alimentación fresca 51</b>	
Mt/carga	22,300		5,204	
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	15,446	69,56%	1,402	32,04%
Sn	1,923	8,66%	0,368	8,42%
Pb	2,417	10,88%	0,386	8,83%
Zn	0,347	1,56%	0,156	3,56%
Fe	1,598	7,20%	0,989	22,61%
Ni	0,406	1,83%	0,158	3,61%
Sb	0,041	0,18%	0,023	0,54%
Bi	0,005	0,02%	0,000	0,01%
As	0,011	0,05%	0,000	0,00%

5 Cuando la oxidación de hierro y zinc había progresado lo suficiente, se produjo una cuarta composición de metal basada en plomo-estaño 21 y una sexta escoria de refinado de soldadura 14, cuyas composiciones y cantidades se dan en la Tabla XXIV. La sexta escoria de refinado de soldadura 14 se vertió y se añadió al menos parcialmente como corriente 14 al primer baño líquido (450) y/o al menos parcialmente como corriente 53 a la etapa e) (600) del siguiente ciclo del proceso. La cuarta composición de metal basada en plomo-estaño 21 se transfirió a otro TBRC para volverse parte del segundo baño líquido 550 y realizar la etapa l) (800) como parte del siguiente ciclo del proceso.

TABLA XXIV

<b>Etapa p) (1200)</b>	<b>Cuarta fase de metal basada en Pb-Sn - 21</b>		<b>Sexta escoria de refinado de soldadura 14</b>	
Mt/carga	20,665		9,124	
	Mton	%peso	Mton	%peso
Cu	16,483	79,76%	0,281	3,08%
Sn	1,882	9,11%	0,411	4,51%
Pb	1,643	7,95%	1,158	12,69%
Zn	0,019	0,09%	0,483	5,30%
Fe	0,012	0,06%	2,573	28,21%
Ni	0,533	2,58%	0,030	0,33%
Sb	0,063	0,31%	0,001	0,01%
Bi	0,006	0,03%	0,000	0,00%
As	0,011	0,05%	0,000	0,00%

10 Las etapas del proceso 100-1200 que implican fases de metal fundido y/o escoria se operan a una temperatura en el intervalo de 1100 a 1250°C. Dependiendo del propósito de la etapa, su temperatura de operación puede estar preferiblemente cerca del extremo superior o inferior de este intervalo de temperatura.

15 Los solicitantes han encontrado que la realización del proceso como se describe en este Ejemplo puede realizarse en un número limitado de TBRCs. Los solicitantes han podido realizar este proceso en tan solo 8 hornos, varios de ellos preferiblemente del tipo TBRC. Los solicitantes prefieren realizar este proceso en tan solo 6 hornos, más preferiblemente en solo 5 hornos, incluso más preferiblemente en solo 4 hornos, aún más preferiblemente en solo 3 hornos.

Habiendo descrito ahora en su totalidad esta invención, será apreciado por los expertos en la técnica que la invención se puede realizar dentro de una amplia gama de parámetros dentro de lo que se reclama, sin apartarse del alcance de la invención, como se define por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de un producto de soldadura en bruto y un producto de cobre que comprende la etapa de
- 5 a) proporcionar una composición de cobre negro que comprende al menos el 50% en peso de cobre junto con al menos el 1,0% en peso de estaño y/o al menos el 1,0% en peso de plomo,
- el proceso comprende además las etapas de
- (i) refinar una primera porción (1) de la composición de cobre negro obtenida de la etapa a) para obtener un producto de cobre refinado (9) junto con al menos una escoria de refinado de cobre (3, 6, 8),
- 10 (ii) recuperar una primera composición de metal de soldadura en bruto (18, 26), como un primer producto de soldadura en bruto, de al menos una escoria de refinado de cobre (3, 6, 8), formando de este modo una segunda escoria de refinado de soldadura (19, 27) en equilibrio con la primera composición de metal de soldadura en bruto (18, 26),
- caracterizada porque el proceso comprende además la etapa de
- 15 f) poner en contacto (700) una segunda porción (50) de la composición de cobre negro de la etapa a), diferente de la primera porción (1), con la segunda escoria de refinado de soldadura (19) formando de este modo una segunda escoria gastada (20) y una segunda composición de metal basada en plomo-estaño (10), seguido de la separación de la segunda escoria gastada de la segunda composición de metal basada en plomo-estaño.
2. El proceso según la reivindicación 1, que comprende además las etapas de
- (iii) recuperar una segunda composición de metal de soldadura en bruto (26), diferente de la primera composición de metal de soldadura en bruto (18), como un segundo producto de soldadura en bruto, de al menos una escoria de refinado de cobre (3, 6, 8), formando de este modo una quinta escoria de refinado de soldadura (27) en equilibrio con la segunda composición de metal de soldadura en bruto (26), y
- 20 (o) poner en contacto (1100) una tercera porción (55) de la composición de cobre negro obtenida de la etapa a), diferente de la primera porción (1) y de la segunda porción (50), con la quinta escoria de refinado de soldadura (27), formando de este modo una tercera escoria gastada (28) y una tercera composición de metal basada en plomo-estaño (29), seguido de la separación de la tercera escoria gastada (28) de la tercera composición de metal basada en plomo-estaño (29).
- 25 3. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (i) comprende la etapa de
- 30 b) oxidar parcialmente (100) la primera porción de la composición de cobre negro (1), formando de este modo una primera fase de metal de cobre enriquecida (4) y una primera escoria de refinado de cobre (3), seguido de la separación de la primera escoria de refinado de cobre (3) de la primera fase de metal de cobre enriquecida (4).
4. El proceso según la reivindicación 3, en donde la etapa (i) comprende además la etapa de
- 35 c) reducir parcialmente (400) la primera escoria de refinado de cobre (3) formando de este modo una primera composición de metal basada en plomo-estaño (13) y una primera escoria gastada (12), seguido de la separación de la primera escoria gastada (12) de la primera composición de metal basada en plomo-estaño (13), formando la última la base para un primer baño líquido (450).
5. El proceso según la reivindicación 4, en donde la etapa (i) comprende además la etapa de
- 40 d) oxidar parcialmente (500) el primer baño líquido (450), formando de este modo una primera composición de metal de cobre diluida (15) y una primera escoria de refinado de soldadura (16), seguido de la separación de la primera escoria de refinado de soldadura (16) de la primera composición de metal de cobre diluida (15).
6. El proceso según la reivindicación 5, en donde la etapa (ii) comprende además la etapa de
- 45 e) reducir parcialmente (600) la primera escoria de refinado de soldadura (16), formando de este modo la primera composición de metal de soldadura en bruto (18) y la segunda escoria de refinado de soldadura (19), seguido de la separación de la segunda escoria de refinado de soldadura (19) de la primera composición de metal de soldadura en bruto (18).
7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 3-6, en donde la etapa (i) comprende además la etapa de

- h) oxidar parcialmente (200) la primera fase de metal de cobre enriquecida (4), formando de este modo una segunda fase de metal de cobre enriquecida (7) y una segunda escoria de refinado de cobre (6), seguido de la separación de la segunda escoria de refinado de cobre (6) de la segunda fase de metal de cobre enriquecida (7).
8. El proceso según la reivindicación 7 que comprende además la siguiente etapa:
- 5 i) añadir al menos una parte de la segunda escoria de refinado de cobre (6) al primer baño líquido (450) y/o añadir al menos una parte de la segunda escoria de refinado de cobre (6) a la etapa d) (500).
9. El proceso según la reivindicación 7 u 8 que comprende además las siguientes etapas:
- 10 j) oxidar parcialmente (300) la segunda fase de metal de cobre enriquecida (7), formando de este modo una tercera fase de metal de cobre enriquecida (9) y una tercera escoria de refinado de cobre (8), seguido de la separación de la tercera escoria de refinado de cobre (8) de la tercera fase de metal de cobre enriquecida (9),
- k) añadir al menos una parte de la tercera escoria de refinado de cobre (8) a la primera composición de metal de cobre diluida (15), formando de este modo un segundo baño líquido (550) y/o añadir al menos una parte de la tercera escoria de refinado de cobre (8) a la etapa l) (800);
- 15 l) oxidar parcialmente (800) el segundo baño líquido (550), formando de este modo una primera composición de metal con alto contenido de cobre (22) y una tercera escoria de refinado de soldadura (23), seguido de la separación de la tercera escoria de refinado de soldadura (23) de la primera composición de metal con alto contenido de cobre (22).
10. El proceso según la reivindicación 9 que comprende además la siguiente etapa:
- 20 m) reducir parcialmente (900) la tercera escoria de refinado de soldadura (23), formando de este modo una segunda composición de metal de cobre diluida (11) y una cuarta escoria de refinado de soldadura (24), seguido de la separación de la cuarta escoria de refinado de soldadura (24) de la segunda composición de metal de cobre diluida (11).
11. El proceso según la reivindicación 10 que comprende además la siguiente etapa:
- 25 n) reducir parcialmente (1000) la cuarta escoria de refinado de soldadura (24), formando de este modo la segunda composición de metal de soldadura en bruto (26) y la quinta escoria de refinado de soldadura (27), seguido de la separación de la segunda composición de metal de soldadura en bruto (26) de la quinta escoria de refinado de soldadura (27).
12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el cobre negro se produce mediante una etapa de fundición.
- 30 13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde al menos una de la primera composición de metal de soldadura en bruto (18) y la segunda composición de metal de soldadura en bruto (26) se refina previamente utilizando un metal de silicio para producir una composición de metal de soldadura refinada previamente.
- 35 14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además la etapa de enfriar la primera composición de metal de soldadura en bruto (18) y/o la segunda composición de metal de soldadura en bruto (26) y/o la composición de metal de soldadura refinada previamente hasta una temperatura de como máximo 825°C para producir un baño que contiene una primera escoria sobrenadante que, por gravedad, flota sobre una primera fase de soldadura ajustada fundida líquida.
- 40 15. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además la etapa de añadir un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo, o un compuesto químico que comprende un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo, a la primera composición de metal de soldadura en bruto (18) y/o a la segunda composición de metal de soldadura en bruto (26) y/o a la composición de metal de soldadura refinada previamente y/o a la primera fase de soldadura ajustada fundida líquida para formar un baño que contiene una segunda escoria sobrenadante que, por gravedad, flota sobre una segunda fase de soldadura ajustada fundida líquida.
- 45 16. El proceso según las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa de eliminar la segunda escoria sobrenadante de la segunda fase de soldadura ajustada fundida líquida, formando de este modo una segunda soldadura ajustada.
- 50 17. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 que comprende además la etapa de eliminar la primera escoria sobrenadante de la primera fase de soldadura ajustada fundida líquida, formando de este modo una primera soldadura ajustada.

18. El proceso según las reivindicaciones 16 o 17, que comprende además la etapa de destilar la primera soldadura ajustada y/o la segunda soldadura ajustada, en donde el plomo (pb) se elimina de la soldadura mediante evaporación y se obtienen un producto de cabeza de destilación y un producto de cola de destilación, preferiblemente mediante una destilación a vacío.

Figura 1

