



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113316654 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 04

(21) 申请号 202080009742.4

(22) 申请日 2020.01.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113316654 A

(43) 申请公布日 2021.08.27

(30) 优先权数据
19154610.0 2019.01.30 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.07.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/052225 2020.01.30

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/157167 EN 2020.08.06

(73) 专利权人 梅塔洛比利时公司
地址 比利时贝尔瑟

(72) 发明人 科恩·格瓦茨 皮尔·莱门斯
克里斯·曼纳尔茨
让·迪尔克·A·戈里斯

伊夫·德维斯切 查尔斯·格南
伯特·克莱蒂

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270
专利代理师 张铮铮 浦彩华

(51) Int.Cl.
C22B 9/02 (2006.01)
C22C 13/00 (2006.01)
B01D 3/14 (2006.01)

(56) 对比文件
US 5690890 A, 1997.11.25
CN 102534249 A, 2012.07.04
CA 3037611 A1, 2018.04.05
CN 104593614 A, 2015.05.06
DE 10153974 A1, 2003.05.15
EP 0507718 A1, 1992.10.07
GB 253908 A, 1927.09.14
US 2020023473 A1, 2020.01.23

审查员 石哲敏

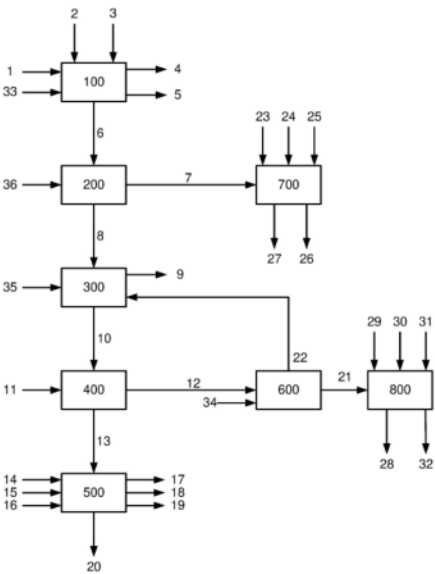
权利要求书3页 说明书33页 附图1页

(54) 发明名称

改进的锡生产, 包括含锡、铅、银和锑的组合物

(57) 摘要

本发明公开了通过分步结晶(300)将包含铅和银的熔融粗锡混合物(8)分离为结晶步骤的液体端的第一富银液体排出产物(9)和结晶步骤的晶体端的第一富锡产物(10)的方法, 其中第一富银液体排出产物以干重计包括6.0wt%至30.0wt%的铅、70.0wt%至91wt%的锡、共计95.0wt%至99.0wt%的铅和锡、0.75wt%至5.00wt%的银, 和 ≥ 0.24 wt%的锑。还公开了金属组合物(9), 所述金属组合物包括6.0wt%至30.0wt%的铅、70.0wt%至91wt%的锡、共计95.0wt%至99.0wt%的铅和锡、0.75wt%至5.00wt%的银, 和 ≥ 0.24 wt%的锑。



1. 一种通过分步结晶 (300) 将包含铅和银的熔融粗锡混合物 (8) 分离为所述结晶步骤的液体端的第一富银液体排出产物 (9) 和所述结晶步骤的晶体端的第一富锡产物 (10) 的方法, 其中所述第一富银液体排出产物 (9) 由以下组成: 以干重计,

至少 6.0wt% 且至多 27.5wt% 的铅,
至少 72.5wt% 且至多 91wt% 的锡,
共计至少 95.0wt% 且至多 99.0wt% 的铅和锡,
至少 0.75wt% 且至多 4.50wt% 的银, 和
至少 0.24wt% 的铋;
至少 0.05wt% 且至多 0.5wt% 的砷,
至少 0.05wt% 且至多 0.6wt% 的铜,
至少 0.0030wt% 且至多 0.0500wt% 的镍,
至少 0.0010wt% 且至多 0.40wt% 的铋,
至多 1.0wt% 的铁, 和
至少 0.0005wt% 且至多 0.0500wt% 的金,
余量为杂质。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述第一富银液体排出产物 (9) 进一步包括以下中的至少一种: 以干重计,

至少 0.06wt% 的砷,
至少 0.07wt% 的铜,
至少 0.0050wt% 的镍,
至少 0.0020wt% 的铋, 和
至少 0.0010wt% 的金。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述粗锡混合物 (8) 包括至少 0.1wt% 且至多 7.0wt% 的铅。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述粗锡混合物 (8) 中的铅浓度是所述粗锡混合物 (8) 中的银浓度的至少 3 倍。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述粗锡混合物 (8) 至少部分地作为来自第一蒸馏步骤 (200) 的第一塔底产物被获得, 其中通过蒸发从熔融焊料混合物 (6) 中去除铅 (Pb), 从而获得作为塔顶产物的第一浓缩铅流 (7)。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 使所述第一富银液体排出产物 (9) 经历第四蒸馏步骤, 其中通过蒸发将铅转移到作为蒸馏塔顶产物的第四浓缩铅流中, 从而产生第四蒸馏塔底产物。

7. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中, 使所述第四蒸馏塔底产物经历分步结晶步骤, 从而产生液体端的第二富银液体排出产物和晶体端的第二富锡产物。

8. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中, 使所述第一富银液体排出产物 (9) 经历第四蒸馏步骤, 其中通过蒸发将铅转移到作为蒸馏塔顶产物的第四浓缩铅流中, 从而产生第四蒸馏塔底产物, 并且其中使所述第四浓缩铅流与所述第一浓缩铅流 (7) 合并以获得第五浓缩铅流。

9. 根据权利要求 5 所述的方法, 进一步包括: 从所述第一浓缩铅流 (7) 中去除选自金属

砷、锡和锑的至少一种污染物以获得经纯化的软铅初级产品(27)的步骤。

10. 根据权利要求6所述的方法,进一步包括:从所述第四浓缩铅流中去除选自金属砷、锡和锑的至少一种污染物以获得经纯化的软铅初级产品(27)的步骤。

11. 根据权利要求8所述的方法,进一步包括:从所述第五浓缩铅流中去除选自金属砷、锡和锑的至少一种污染物以获得经纯化的软铅初级产品(27)的步骤。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中,使所述第一富锡产物(10)经历第二蒸馏步骤(400),所述第二蒸馏步骤(400)通过蒸发从所述第一富锡产物(10)中主要分离出铅和锑,从而产生作为塔顶产物的第二浓缩铅流(12)和第二塔底产物(13)。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中,使所述第二浓缩铅流(12)经历第三蒸馏步骤(600),所述第三蒸馏步骤(600)通过蒸发从所述第二浓缩铅流(12)中主要分离出铅和锑,从而产生作为塔顶产物的第三浓缩铅流(21)和第三塔底产物(22)。

14. 根据权利要求13所述的方法,进一步包括从所述第三浓缩铅流(21)中去除选自金属砷和锡的至少一种污染物,从而产生作为硬铅产品(28)的经纯化的硬铅流的步骤(800)。

15. 根据权利要求12所述的方法,其中,对所述第二塔底产物(13)进行进一步精炼以获得高纯度的锡初级产品(20)。

16. 一种通过分步结晶(300)将包含铅和银的熔融粗锡混合物(8)分离为所述结晶步骤的液体端的第一富银液体排出产物(9)和所述结晶步骤的晶体端的第一富锡产物(10)的方法,所述方法包括:使用根据权利要求1的方法形成第一富银液体排出产物(9)或使用根据权利要求7的方法形成所述第二富银液体排出产物,所述方法进一步包括以下步骤:选自所述第一富银液体排出产物(9)或所述第二富银液体排出产物的产物用作铸造至少一个阳极的进料,使所述阳极经历电解精炼步骤以获得富含铅和锡的阴极产物以及富含银的阳极泥。

17. 一种金属组合物(9),由以下组成:以干重计,

至少6.0wt%且至多27.5wt%的铅,

至少72.5wt%且至多91wt%的锡,

共计至少95.0wt%且至多99.0wt%的铅和锡,

至少0.75wt%且至多4.50wt%的银,和

至少0.24wt%的锑;

至少0.05wt%且至多0.5wt%的砷,

至少0.05wt%且至多0.6wt%的铜,

至少0.0030wt%且至多0.0500wt%的镍,

至少0.0010wt%且至多0.40wt%的铋,

至多1.0wt%的铁,和

至少0.0005wt%且至多0.0500wt%的金,

余量为杂质。

18. 根据权利要求17所述的金属组合物(9),其中,所述金属组合物进一步包括以下中的至少一种:以干重计,

至少0.06wt%的砷,

至少0.07wt%的铜,

至少0.0050wt%的镍，
至少0.0020wt%的铋，和
至少0.0010wt%的金。

19. 根据权利要求17所述的金属组合物(9)，为熔融液体。

改进的锡生产,包括含锡、铅、银和锑的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及在锡(Sn)的生产中,并且可能与铜(Cu)和铅(Pb)的联产中,从一次原料和/或二次原料回收银。更具体地,本发明涉及通过分步结晶从熔融粗锡混合物中分离银。

背景技术

[0002] 银作为锡金属的污染物是不希望的。锡金属中大量银的存在会劣化锡金属的机械性能。在钢镀锡中使用的锡中存在银会进一步产生发生电偶腐蚀的风险,从而锡罐的壁会从内到外表面被腐蚀。这代表着食品工业中使用锡罐的主要问题。

[0003] 锡的其它最终用途也可能对污染物敏感,同样需要高纯度的锡质量。例如,这适用于制备高等级无铅焊料,制造半导体化合物,如氮化锡、碲化锑、砷化锡和超导体合金。

[0004] 银也是具有显著市场价值的金属,通常远高于最常见的有色金属,例如铜和铅,甚至锡的市场价值。在工业规模上可用的其他有色金属如铜、铅和/或锡的原料中,特别是在这些金属的二次原料中可发现少量银。然而,在铜和/或铅的生产中的火法冶金精炼步骤中,含有有色金属的流中的银浓度非常低,通常太低而无法证明其单独回收是合理的。申请人已经发现,当锡存在于铜和/或铅的火法冶金精炼中并且富锡流的回收是同一工艺的一部分时,银金属可能倾向于遵循锡金属在该工艺的主要路径并在含锡的工艺流(包含基于Pb和Sn混合物的焊料流)中回收。然而,这些火法冶金含锡流中的银浓度仍然相对较低。当该工艺包括回收高纯度锡金属初级产品时,银水平却很容易太高而不希望它们存在于锡初级产品中。

[0005] 因此,需要从包含相对较低水平银的含锡流,例如通常称为“焊料”流的铅/锡混合物中回收银。

[0006] CN205710871(U)和CN105970003(A)公开了从含有Sn/Pb/Ag(62wt%至78wt%、20wt%至38wt%、0.2wt%至2.0wt%)的粗焊料中回收银的工艺。使熔化的焊料与熔融锌接触以形成具有高熔点的两种金属间化合物: Ag_2Zn_3 (665°C)和/或 Ag_2Zn_5 (636°C)。在结晶器型设备中,通过在设备的六个或八个温度区中建立从410°C至430°C逐步下降到220°C至200°C的温度分布能够容易地将这些固体金属间化合物作为锌-银合金从熔化温度为185°C至190°C的熔融焊料中分离出来。该工艺的缺点是银以化学键合形式作为金属间化合物的一部分被获得,这使得其回收更加困难。

[0007] 在含锡熔融金属流的处理中使用分步结晶也是已知的。

[0008] CN 103667744公开了用于将99.9+%级锡升级为99.99+%级锡的分批2步分步结晶工艺。第一步在高温端从保持在6区结晶器中的共晶合金中去除含有至多99.88wt%的锡且富含砷、铜、铁和锑的锡合金。第二步,在同一装备中使用不同的温度分布,在较低温度端从目标99.99+%级锡产物中去除含有至多99.91wt%的锡且富含铅、铟和铋的共晶合金。只有大约99.9+%级锡起始材料的一半最终成为99.99+%级锡初级产品。因此,该工艺的缺点是大量低等级锡合金副产物、工艺复杂且需要以分批模式进行该工艺。副产物中除锡之外

的任何元素仍然是非常稀薄的,因此不代表用于其回收的令人关注的来源。该工艺中存在的银非常少,即起始材料中至多5ppm wt,以及步骤2获得的副产物中至多21ppm wt。CN 103667744显然不涉及回收该起始材料的少量的银。

[0009] CN 102534249 B描述了通过分步结晶去除存在于高银粗锡原料中的大量锡的工艺,该高银粗锡原料进一步含有约8wt%的铅和约1wt%的银。该工艺的目的是在将该混合物送料至贵金属的电解回收之前,降低金属混合物的体积,并声称在结晶步骤之前将体积降低到起始体积的10%至30%的范围内。结晶器中填充粗锡,并且将4个区域或阶段的温度控制在指定范围内,从区域1(约235℃)至区域4(约650℃)升高。粗锡被连续进料至结晶器,并且将焊料副产物连续取出。所产生的精炼锡在结晶器的热端以晶体形式收集,并且含有至少99.96wt%的锡、低于0.03wt%的铅和低于100ppm wt的银。结晶器生产的焊料含有20wt%至30wt%的铅和2.5wt%至4.6wt%的银,其余为锡,并且旨在送至用于贵金属的电解回收的下游电解步骤。与不包含中间结晶步骤的相同工艺相比,该工艺将需要由下游电解步骤处理的材料量减少至仅10%至30%。CN 102534249 B的工艺的优点在于,对于从进料到排出副产物的银浓度,它达到的浓缩因子仅至多4。这可使该工艺适用于处理银水平已经很高(约1wt%)的原料。对于更稀薄的原料,该工艺还有待改进。另一个缺点是产生的排出物的量仍然很高,高达进料到结晶器的起始材料量的约1/4至1/3。

[0010] 因此,仍然需要从含锡熔融金属流中回收银的工艺,该工艺能够从银含量相当稀薄的原料开始,而且同时该工艺能够在显著富含银的联产物流中输送银,使得其有资格作为适合从中回收银的原料。

[0011] 本发明旨在消除或至少减轻上述问题和/或总体上提供改进。

发明内容

[0012] 根据本发明,提供了如所附权利要求中任一项所限定的金属组合物和方法。

[0013] 在实施方式中,本发明提供金属组合物,包括:以干重计,

[0014] • 至少6.0wt%且至多30.0wt%的铅,

[0015] • 至少70.0wt%且至多91wt%的锡,

[0016] • 共计至少95.0wt%且至多99.0wt%的铅和锡,

[0017] • 至少0.75wt%且至多5.00wt%的银,和

[0018] • 至少0.24wt%的铈。

[0019] 在另一实施方式中,本发明提供金属组合物,以干重计,由以下组成:

[0020] • 至少6.0wt%且至多30.0wt%的铅,

[0021] • 至少70.0wt%且至多91wt%的锡,

[0022] • 至少95.0wt%且至多99.0wt%的铅和锡,

[0023] • 至少0.75wt%且至多5.00wt%的银,和

[0024] • 至少0.24wt%的铈,

[0025] 并且可选地进一步包含,以相同的单位计,

[0026] • 至少0.05wt%且至多0.5wt%的砷,

[0027] • 至少0.05wt%且至多0.6wt%的铜,

[0028] • 至少0.0030wt%且至多0.0500wt%的镍,

- [0029] • 至少0.0010wt%且至多0.40wt%的铋,
- [0030] • 至多1.0wt%的铁,和
- [0031] • 至少0.0005wt%且优选至多0.0500wt%的金,
- [0032] 余量为杂质。

[0033] 申请人已经发现,根据本发明的金属组合物,优选作为来自下文进一步描述的根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物来获得,并且惊人地适合用于通过电解步骤回收银的原料,在电解步骤中,阴极从由该金属组合物铸造的阳极收集大部分的Sn和Pb,并且如果需要,还可收集一部分的Sb,且银作为阳极泥的一部分被收集。适用于该电解精炼步骤的技术是:使用基于六氟硅酸(H_2SiF_6)、氟硼酸和/或苯基磺酸的电解质;温度约35℃至40℃;电流密度范围为100A/m²至200A/m²以及电极间距约为100mm。

[0034] 申请人已经发现,在电解由根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明的方法的结晶器的第一富银液体排出产物来获得)铸造的阳极的过程中,正在形成的阳极泥保持在阳极上的较好粘附,而且极少的阳极泥(如果有)可能会分散在电解质中。这代表了从该电解步骤回收阳极泥的显著优势。在电解池中使用一段时间后,可以将阳极从电解浴中拉出,并且可以从阳极上刮下阳极泥。然后可以将清洁过的阳极回放至电解池中以进一步使用,或者可以作为“废阳极”再循环到上游阳极铸造步骤。

[0035] 该阳极泥回收方法比传统方法容易得多,在传统方法中,阳极泥分散在电解质中,可能收集在池的底部,需要作为从包含在电解液循环中或在电解池周围的泵中的沉淀和/或过滤步骤获得的滤饼的一部分进行回收。传统方法还使用絮凝剂和其他化学品来促进和增强沉淀和/或过滤步骤,并且这可能影响电解步骤本身和/或最终存在阳极泥产品中。

[0036] 不想受该理论的束缚,申请人认为根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)的优势在于在电解中形成的阳极泥仍然粘附在阳极上,这归因于金属组合物中存在如所限定的最少的铋,且可选地通过据认为对相同效果有帮助的铋得以增强。申请人相信,当根据本发明的金属组合物中的铋浓度的水平未过高,即低于5wt%(这是由于对于银的下限以及锡与铅的总下限而固有地遵守的条件)时,可以容易地实现该效果。

[0037] 申请人已经发现,锡和铅的相对存在也给根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)带来了优势。在Pb相对(vs)Sn的两相图中,该组成位于共晶组成的锡侧,这里的熔化温度低于二元图的铅侧。这带来了根据本发明的金属组合物的熔化温度和/或粘度较低的优势。这为由根据本发明的金属组合物铸造阳极带来了优势,因为较低的粘度带来了更好的模具填充的好处,而较低的熔化温度带来了所铸造阳极的尺寸稳定性更高的好处,例如在其铸造后阳极的冷却期间发生翘曲或其他形式变形的风险较小。

[0038] 申请人进一步地发现,如由本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)所规定的条件所固有地规定的,相对于铋,锡的高含量有助于如所述的电解步骤的稳定运行,因为电解质的离子含量随时间保持的更恒定。

[0039] 在实施方式中,本发明提供了将包含铅和银的熔融粗锡混合物分步结晶为结晶步骤的液体端的第一富银液体排出产物和结晶步骤的晶体端的第一富锡产物的方法,其中第

一富银液体排出产物包括,以干重计

[0040] 至少6.0wt%且至多30.0wt%的铅,

[0041] 至少70.0wt%且至多91wt%的锡,

[0042] 共计至少95.0wt%且至多99.0wt%的铅和锡,

[0043] 至少0.75wt%且至多5.00wt%的银,和

[0044] 至少0.24wt%的铟。

[0045] 在根据本发明方法的另一实施方式中,第一富银液体排出产物,以干重计,由以下项组成:

[0046] 至少6.0wt%且至多30.0wt%的铅,

[0047] 至少70.0wt%且至多91wt%的锡,

[0048] 共计至少95.0wt%且至多99.0wt%的铅和锡,

[0049] 至少0.75wt%且至多5.00wt%的银,和

[0050] 至少0.24wt%的铟,

[0051] 并且可选地进一步包括,以相同的单位计,

[0052] • 至少0.05wt%且至多0.5wt%的砷,

[0053] • 至少0.05wt%且至多0.6wt%的铜,

[0054] • 至少0.0030wt%且至多0.0500wt%的镍,

[0055] • 至少0.0010wt%且至多0.40wt%的铋,

[0056] • 至多1.0wt%的铁,和

[0057] • 至少0.0005wt%且优选至多0.0500wt%的金,

[0058] 余量为杂质。

[0059] 在实施方式中,根据本发明的方法生产根据本发明的金属组合物并且其特征在于粗锡混合物包括至少0.1wt%且至多7.0wt%的铅。

[0060] 在实施方式中,本发明提供了将含银的熔融粗锡混合物分步结晶为结晶步骤的液体端的第一富银液体排出产物和结晶步骤的晶体端的第一富锡产物的方法,其特征在于,该粗锡混合物包括至少0.1wt%且至多7.0wt%的铅。

[0061] 申请人已经发现,指定范围内的铅的存在为根据本发明的方法及其生产的至少一些产物带来了显著的优势。

[0062] 一个优势是在分步结晶的进料中如所限定的最低限度的铅的存在是分步结晶步骤的工艺促成因素。

[0063] 38.1wt%Pb和61.9wt%Sn的混合物的熔化温度仅为183℃,即低于纯铅(327.5℃)和纯锡(232℃)的熔化温度。38.1/61.9百分比的混合物被称为共晶组合物。当具有不同于共晶组合物的组成的锡和铅的熔融二元混合物冷却时,形成组成甚至更不同于共晶组合物的晶体,并且留下具有更接近共晶组合物的组成的液相。申请人已经发现,这种现象使得能够通过分步结晶将铅和锡的混合物分离成在晶体侧富含Sn或Pb的产物,且在液体侧组成更接近共晶组合物的产物。从而,起始材料中最低限度的铅的存在使得能够通过分步结晶将在晶体端的更高纯度的锡产物和比起始材料含更多铅的液体产物分离。

[0064] 申请人进一步发现,对于比锡与铅的共晶组合物含有更多锡的铅/锡混合物,如果该混合物进一步含有相对少量的银,在混合物的分级结晶中,银优选和大部分的铅留在液

相中,这样可以获得更低银和铅的锡晶体。申请人发现铅充当银的载体。申请人进一步发现,在这种分级结晶工艺中,银可以从进料混合物中的较低水平浓缩到液体结晶器产物中的较高水平。

[0065] 申请人进一步发现,当分步结晶步骤的进料中的铅量保持在指定的上限以下时,可显著改善进料到液体结晶产物的银浓度的增加。申请人已经发现,这允许处理含有相当低浓度银的起始材料,且同时能够获得体积有限且显著富含银含量的产物流,使得它变得适合进一步加工以回收银。

[0066] 申请人进一步发现,当第一富银液体排出产物中的铅含量保持符合指定的上限并且同一产物流中的锡含量保持符合指定的下限时,则该方法的分步结晶部分中需要较少的步骤来获得从进料到排出产物的所希望的银分离和富集。

附图说明

[0067] 图1示出了包括根据本发明方法的优选实施方式的更大的整体工艺的流程图。

具体实施方式

[0068] 以下,将在具体实施方式中并可能参考具体的附图来描述本发明,但是本发明不限于此,而是仅由权利要求书限定。任何所述附图仅是示意性的而非限制性的。在附图中,为了说明的目的,一些要素的尺寸可能被放大并且未按比例绘制。附图中的尺寸和相对尺寸不一定对应于本发明实践中的真实缩略。

[0069] 此外,说明书和权利要求书中的术语“第一”、“第二”、“第三”等用于区别相似的要素,而并不必然表示次序或时间顺序。这些术语在适当的情况下是可互换的,并且本发明的实施方式可以以不同于本文所述和/或所示的其它顺序来操作。

[0070] 此外,说明书和权利要求书中的术语顶部、底部、上方、下方等用于描述的目的,而不一定用于描述相对位置。如此使用的术语在适当的情况下是可互换的,并且本文描述的本发明的实施方式可以按不同于本文描述或说明的其它方向操作。

[0071] 如权利要求书中所使用的,术语“包括(comprising)”不应被认为限于在本文中随该术语所列出的要素。不排除存在其它要素或步骤。应将其视为根据需要提供这些特征、整数、步骤或组件的存在,但不排除一个或多个其它特征、整数、步骤或组件或其组的存在或添加。因此,“包括装置A和B的物品”的数量不限于仅由试剂A和B组成的物体。这意味着A和B仅仅是与本发明相关的主题相关的要素。据此,术语“包括”或“嵌入”还包含限制性更强的术语“基本上由……组成”和“由……组成”。因此,通过用“由……组成”代替“包括”(comprise,include),这些术语代表优选但更狭窄的实施方式的基础,这些实施方式也作为与本发明相关的本文件内容的一部分提供。

[0072] 除非另有说明,否则本文提供的所有的范围包括直至给定的端点并且包括给定的端点,并且组合物的构成或组分的值以组合物中每种组分的重量百分比或wt%表示。

[0073] 如本文所用,“重量百分比”、“wt%”、“wt-%”、“以重量计的百分比”、“以重量计%”、“ppm wt”、“ppmwt”、“以重量计的ppm”、“重量ppm或“ppm”及其变形除非另有说明,否则是指物质的浓度为该物质的重量除以组合物的总重量并乘以100或1000000(视情况而定)。应理解,如本文所用,“百分比”、“%”意在与“重量百分比”、“wt%”等为同义。

[0074] 应当注意,如本说明书和所附权利要求书中所使用的,单数形式“一”、“一个”和“该”包括复数指代物,除非内容另有明确说明。因此,例如,参考含有“一种化合物”的组合物,包括含有两种或更多种化合物的组合物。还应当注意,术语“或”通常以其包括“和/或”的意义来使用,除非内容另有明确说明。

[0075] 另外,本文使用的每种化合物可以互换地描述为其化学式、化学名称、缩写等。

[0076] 根据本发明方法中的大多数金属流包括主要部分的铅,通常与大量的锡组合。这些金属流具有相对低的熔点,并且已经使用了几个世纪,通过通常称为“焊接”的方法将一种固体附着到另一种固体上。因此,这些金属流通常被称为所谓的“焊料”流或“焊料”,并且该术语在本文中也被用于表示这种流。

[0077] 从本发明回收的目标金属中,锡和铅被认为是“焊料金属”。这些金属区别于其它金属,特别是区别于铜和镍,因为含有大量这些金属的混合物通常比含有大量铜和/或镍的混合物的熔点低得多。几千年前,这种组合物就已经被用来在两块金属之间产生永久的结合,这是通过首先熔化“焊料”,将其定位,然后让其凝固来实现的。因此,焊料的熔化温度需要低于其所连接的金属件熔化温度。在本发明的上下文中,焊料产品或焊料金属组合物,在本文中为可互换使用的两个术语,是指金属组合物,其中焊料金属的组合,因此Pb+Sn的水平,代表组合物的主要部分,即,至少50wt%,优选至少65wt%。焊料产品还可含有少量的其它目标金属铜和/或镍,以及非目标金属,例如锑、砷、铋、锌、铝和/或铁,和/或元素,例如硅。

[0078] 在该文中,除非另有说明,金属和氧化物的量根据火法冶金中的典型实践来表示。无论金属是以其单质形式(氧化态=0)还是以通常为氧化形式(氧化态>0)的任何化学键合形式存在,每种金属的存在通常表示为其总存在量。对于可能相对容易地被还原成其单质形式并且可能在火法冶金过程中作为熔融金属出现的金属,通常以其单质金属形式表示它们的存在,即使当给出炉渣或浮渣的组成时,其中大多数这样的金属实际上可能以氧化和/或化学键合的形式存在。因此,本文中作为步骤a)中进料的金属混合物的组成限定了Fe、Zn、Pb、Cu、Sb、Bi作为单质金属的含量。在有色火法冶金条件下,较不惰性的金属更难以还原,并且主要以氧化形式出现。这些金属通常表示为其最常见的氧化物形式。因此,炉渣或浮渣组成通常给出分别表示为 SiO_2 、CaO、 Al_2O_3 、Na₂O的Si、Ca、Al、Na的含量。

[0079] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)包括至少6.5wt%的铅,优选至少7.0wt%,更优选至少8.0wt%,甚至更优选至少9.0wt%,优选至少10.0wt%,更优选至少11.0wt%,甚至更优选至少12.0wt%,优选至少13.0wt%,更优选至少14.0wt%,甚至更优选至少15.0wt%的铅。铅是生产根据本发明的金属组合物的上游工艺中的促成(enabling,使能)元素,因为通过分步结晶从粗锡中回收银的可能性是基于铅-锡二元相体系中存在较低熔点的共晶组合物。

[0080] 申请人优选使根据本发明的金属组合物中的铅含量高于所限定的下限,因为相对于分步结晶步骤进料中的铅含量,生产根据本发明的金属组合物的分步结晶步骤的排出产物中较高的铅含量带来了结晶步骤中从进料到排出产物的银的较高的浓缩因子。较高的浓缩因子带来的优势在于,对于相同的排出产物质量,能够处理银更稀少的原料,和/或对于相同银含量的原料,能够生产银更浓缩的排出产物。

[0081] 根据本发明的金属组合物中更多的铅也使得组合物更适合通过电解与火法冶金并结合来回收流中的铅、锡和锑。更多的铅意味着在上述电解步骤中产生的阴极中的铅也更多。当这些阴极经受真空蒸馏步骤以将铅和锑与锡分离,并且以及生产高纯度锡前体时,铅充当锑的载体,其中高纯度锡前体用于通过化学精炼来容易地从中获得高纯度锡初级产品。铅有利于从锡中去除锑,因此在根据本发明的金属组合物中较高水平的铅是希望的。

[0082] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)包括至多27.5wt%,优选至多25.0wt%,更优选至多22.50wt%,优选至多20.0wt%,更优选至多17.5wt%,甚至更优选至多15.0wt%的铅。铅的水平以及还有锡的水平优选使得金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)落入Pb/Sn二元相图中的共晶组成的正确一侧,使得锡浓缩于在热端离开结晶步骤的晶体产品中,且大部分铅最终存在于在冷端离开结晶步骤的排出产物中,其中与进料组成相比,其组成更接近共晶组成。申请人已经发现,考虑铅的上限还降低了结晶器内螺杆的叶片上晶体生长的风险,因为流组成进一步偏离共晶组成。

[0083] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)包括至少72.5wt%,优选至少75.0wt%,更优选至少77.5wt%,甚至更优选至少80.0wt%,优选至少81.0wt%,更优选至少82.0wt%,甚至更优选至少83.0wt%,优选至少84.0wt%,更优选至少85.0wt%,甚至更优选至少87.5wt%的锡。锡也是生产根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)的上游工艺中的使能元素,因为通过分步结晶从粗锡中回收银的可能性是基于铅锡二元相体系中存在熔点较低的共晶组合物。锡的水平以及还有锡的水平优选使得金属组合物(其优选作为来自本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)落入Pb/Sn二元相图中的共晶组成的正确一侧,使得锡浓缩于在热端离开结晶步骤的晶体产品中,且大部分铅最终存在于在冷端离开结晶步骤的排出产物中,其中与进料组成相比,其组成更接近共晶组成。申请人已经发现,这种设置确保了来自结晶器进料的银浓缩在排出产物中,因此通过将银和结晶器产生的富锡产物分离银来实现银的回收。

[0084] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)包括至多90wt%的锡,优选至多89.0wt%,更优选至多88.0wt%,甚至更优选至多87.0wt%,优选至多86.0wt%,更优选至多85.0wt%,甚至更优选至多84.5wt%,优选至多84.0wt%,更优选至多83.0wt%,甚至更优选至多82.0wt%的锡。申请人已经发现,符合锡的上限带来的优势是在组合物中存在更多用于铅的空间。因为更多的铅使得在上游结晶器步骤中以更高的因子浓缩银的优势,较低的锡含量带来了在根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)中银含量可能更高的优势,与在上游结晶步骤的晶体端获得的富锡产物中较低水平的银结合,一起意味着更多存在的银最终会出现在目标产物中,其可以从该目标产物升级为商业级银产品。这带来的优势是对于相同量的金属组合物,可回收更多的高价值银,或者对于从根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)回收的相同量的银时,需要处理的金属组合物的体积更小,并且在大部分的锡和铅与银在下游分离后,需要处理的Sn/Pb副产物更少。

[0085] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结

晶器的第一富银液体排出产物被获得) 包括共计至少95.25wt%的铅和锡, 优选至少95.5wt%, 更优选至少95.75wt%, 甚至更优选至少96.00wt%, 优选至少96.25wt%, 优选至少96.5wt%, 更优选至少96.75wt%, 甚至更优选共计至少97.00wt%的锡和铅。更高含量的Sn+Pb带来的益处是根据本发明的金属组合物可含有更少的不需要的元素。申请人已经发现, 除了铅和锡以及作为回收的目标金属银之外, 还可以容许一些铈和有限量的砷, 但是一些其它元素优选保持在痕量水平。这样的元素之一为例如铁(Fe), 因为该元素可能会妨碍其中回收富银阳极泥且同时可使大部分锡和铅沉积在阴极副产物中的电解步骤的运行。WO 2019/219821A1中详细描述了铁可能影响电解的机制。其他元素例如镍也可能代表电解中的额外负担, 并且更高水平的铜可能会使得在根据本发明的金属组合物和/或其衍生物的下游处理中需要额外措施。例如, 申请人倾向于在根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得) 中保持有限的铜的水平, 因为铜被认为会抵消铈和/或铋的存在带来的有利影响。从而, 较高的铅和锡的总含量有助于所有这些优势。

[0086] 在实施方式中, 根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得) 包括共计至多98.75wt%的铅和锡, 优选至多98.50wt%, 更优选至多98.25wt%, 甚至更优选至多98.00wt%, 优选至多97.75wt%, 更优选至多97.50wt%, 甚至更优选至多97.25wt%, 优选至多97.00wt%, 更优选至多96.75wt%, 甚至更优选共计至多96.50wt%的铅和锡。将铅和锡的总含量保持在规定的上限以下带来的优势是组合物中有更多空间来存在目标金属银(其经济价值) 以及元素铈和铋(因为它们带来如上所述的积极影响而是所希望的元素)。优选地, 根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得) 除铅、锡、银、铋和铈外, 不包含浓度高于痕量水平的其他金属。对于铜, 0.5wt%, 仍然是痕量金属, 并且通常是根据本发明的金属组合物的不想要的结果, 为铜精炼的副产物。对于其他金属, 痕量水平优选为各自至多0.2wt%。更优选地, 除铅、锡、银、铋、铈、铜、砷和铟之外的元素, 其水平各自为至多0.05wt%。

[0087] 在实施方式中, 根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得) 包括至少0.90wt%的银, 优选至少1.00wt%, 更优选至少1.25wt%, 甚至更优选至少1.50wt%, 优选至少1.60wt%, 优选至少1.70wt%, 更优选至少1.75wt%, 甚至更优选至少2.00wt%的银。银是来自结晶器的第一富银液体排出产物(其也可以是根据本发明的金属组合物) 中的目标金属。与本文上下文中讨论的其他金属相比, 它是具有更高市场价值的元素。在金属组合物中, 更高含量的银带来了更高经济利益的优势。

[0088] 在实施方式中, 根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得) 包括至多4.50wt%的银, 优选至多4.00wt%, 更优选至多3.50wt%, 甚至更优选至多3.00wt%, 优选至多2.75wt%, 更优选至多2.50wt%, 甚至更优选至多2.25wt%, 优选至多2.00wt%, 更优选至多1.75wt%, 甚至更优选至多1.50wt%的银。申请人倾向于使银符合该上限, 因为这为符合上述规定的铅和锡共计的下限留出了空间, 从而开启了带来与其相关的效果的能力。

[0089] 在实施方式中, 根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结

晶器的第一富银液体排出产物被获得)包括至少0.25wt%的铈,优选至少0.30wt%,更优选至少0.35wt%,甚至更优选至少0.40wt%,优选至少0.45wt%,优选至少0.50wt%,更优选至少0.55wt%,甚至更优选至少0.60wt%的铈。根据本发明的金属组合物中的铈带来的优势在该文件的上文中进行了讨论。较高水平的铈会增强这些效果。额外的优势在于可以容易地将根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)进行的下游电解步骤中获得的阴极引入到用于回收高纯度锡初级产品和硬铅初级产品的工艺中,因为与更高纯度的软铅初级产品相比,硬铅初级产品允许显著水平的铈,并且因为铈是硬铅初级产品所需特性的重要贡献者。申请人已经发现,可以通过引入少量的Pb/Sb浓缩物,例如从根据本发明方法下游获得的少量硬铅初级产品来容易地实现由根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)铸造的阳极中的铈水平的进一步提高。申请人已经发现,通过这种方式,可以容易地获得由根据本发明的金属组合物铸造的阳极中对优异的电解操作最优的铈(连同铋)水平。申请人倾向于使这些阳极中铈加上铋的含量为至少1.0wt%,并且可选地至多1.5wt%。

[0090] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)包括至多4.00wt%或甚至至多3.50wt%的铈,优选至多3.00wt%,更优选至多2.50wt%,甚至更优选至多2.00wt%,优选至多1.75wt%,更优选至多1.50wt%,甚至更优选至多1.25wt%优选至多1.00wt%,更优选至多0.75wt%的铈。这带来了下游电解步骤中的优势:铈不会溶解到电解质中而是保留在阳极泥中,并且有助于阳极泥与阳极更强的粘附,从而使得可以通过简单的机械刮除从使用后的阳极回收阳极泥。较少铈的另一个优势是阳极泥更浓缩于目标金属银,因此更适合于银升级为商业级银初级产品。

[0091] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)是熔融液体。这带来的优势是该组合物在可铸造为用于本文件上述电解步骤的阳极之前不需要再次熔化,在上述电解步骤中可形成Sn/Pb阴极并且作为电解池中形成的阳极泥的一部分的银可以以更高的浓度回收。

[0092] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)包括至少0.05wt%且至多0.5wt%的砷,优选至少0.06wt%,更优选至少0.07wt%,甚至更优选至少0.08wt%,优选至少0.09wt%,优选至少0.10wt%,更优选至少0.11wt%,甚至更优选至少0.12wt%的砷,和可选地至多0.45wt%的砷,优选至多0.40wt%,更优选至多0.35wt%,甚至更优选至多0.30wt%,优选至多0.25wt%,更优选至多0.20wt%,甚至更优选至多0.175wt%,优选至多0.150wt%,更优选至多0.125wt%的砷。申请人已经发现在根据本发明的金属组合物的进一步处理中允许有限水平的砷。在根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)中允许砷,放宽并拓宽了获得该金属组合物的上游工艺的可接受标准。在用根据本发明的金属组合物铸造的阳极的下游电解中,可选地加入一些上述的Pb/Sb浓缩物,大部分砷将倾向于留在阳极泥中并作为其一部分从该工艺中去除。申请人优选将砷保持在指定的上限以下,因为这会使得阳极泥中银的稀释较少,并使该阳极泥更适合于其银含量升级为商业级银初级产品。

[0093] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)进一步包括至少0.05wt%且至多0.6wt%的铜,优选至少0.07wt%,更优选至少0.10wt%,甚至更优选至少0.12wt%,优选至少0.15wt%的铜,优选至少0.20wt%,更优选至少0.25wt%,甚至更优选至少0.30wt%的铜,和可选地至多0.55wt%的铜,优选至多0.50wt%,更优选至多0.48wt%,甚至更优选至多0.45wt%,优选至多0.40wt%,更优选至多0.350wt%,甚至更优选至多0.325wt%,优选至多0.300wt%,更优选至多0.250wt%的铜。在根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)容许铜带来的优势是生产该组合物的上游工艺可以接受含铜的进料流,例如铜精炼的副产物。生产根据本发明的金属组合物的上游工艺优选地是包含生产精炼铜、精炼锡和精炼铅的整体工艺的一部分,并且根据本发明的金属组合物优选地是来自意在回收进入整体工艺的银的这样工艺的副产物。然而,申请人倾向于限制根据本发明的金属组合物中铜的存在,因为铜增加了下游工艺步骤中的负担。例如,过量存在的铜被认为会抵消在根据本发明的金属组合物中具有铈(和铋)的上述益处,如果根据本发明的金属组合物上游的铜含量高于规定的上限,可以通过添加硫去除一些铜,这会产生含有硫化铜的浮渣,该含有硫化铜的浮渣可以很容易地撇去并回收到上游火法冶金工艺步骤中,并且可留下符合根据本发明的金属组合物规定的所有条件的组成。

[0094] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)包括至少0.0030wt%且至多0.0500wt%的镍,优选至少0.0050wt%,更优选至少0.0075wt%,甚至更优选至少0.0100wt%,优选至少0.0125wt%,优选至少0.0150wt%,更优选至少0.0175wt%,甚至更优选至少0.0200wt%的镍,和可选地至多0.0450wt%的镍,优选至多0.0400wt%,更优选至多0.0350wt%,甚至更优选至多0.0325wt%,优选至多0.0300wt%,更优选至多0.0275wt%,甚至更优选至多0.0250wt%,优选至多0.0225wt%,更优选至多0.0200wt%的镍。申请人倾向于在根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)中允许有限量的镍,因为这允许生产该组合物的工艺接受含有镍的进料,例如来自铜精炼和/或镍精炼的联产品。优选限制镍的存在,以避免在金属组合物的下游处理例如电解步骤中产生过多负担,在该电解步骤中镍将易于溶解在电解质中而不沉积在阴极上。这可能导致电解质中镍的堆积,可能需要通过排出来自电解步骤的电解质流来控制,例如WO 2019/219821 A1中所述。

[0095] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)包括至少0.0010wt%且至多0.40wt%的铋,优选至少0.0020wt%,更优选至少0.0030wt%,甚至更优选至少0.0040wt%,优选至少0.0060wt%,优选至少0.0070wt%,更优选至少0.0085wt%,甚至更优选至少0.0100wt%的铋,和可选地至多0.30wt%的铋,优选至多0.200wt%,更优选至多0.150wt%,甚至更优选至多0.1000wt%,优选至多0.0750wt%,更优选至多0.0500wt%,甚至更优选至多0.0400wt%,优选至多0.0300wt%,更优选至多0.0250wt%的铋。申请人已经发现可容许有限量的铋,这意味着上游工艺可以接受含有铋的进料。申请人进一步发现,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)也需要有铋,因为当根据本发明的金属组合物用作上述电解步骤的进料时,认为其会促进由

铋带来的有利效果。申请人优选使铋符合指定的上限,因为其留在阳极泥中且由此较少的铋带来了使阳极泥中目标金属银更浓度的优势,从而使该阳极泥更适合于其银含量升级为商业级银初级产品。

[0096] 申请人还发现,铋可最终存在于源自金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)的锡初级产品中,其中有限的含量是可以接受的。此外,最终锡产品中存在的少量铋带来了降低会发生称为“锡害”现象的温度的优势。锡害是白色 β 形式的连续固体锡在足够低的温度下向灰色的 α -锡粉末的自催化转化,这可能会使白锡表面呈现灰色暗淡的外观,并且可能由于自催化性质的转化,甚至可能导致锡金属物体物理分解成灰色粉末。

[0097] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)包括至多1.0wt%的铁,优选至多0.1wt%,更优选至多0.01wt%,甚至更优选至多0.0050wt%,还更优选至多0.0010wt%的铁。

[0098] 申请人已经发现,当根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)用于铸造作为上文所述电解步骤进料的阳极时,铁以符合规定限制的含量存在具有显著优势。申请人已经发现,在这样步骤的电解质中溶解的铁带来显著的能量低效现象,因为它们导致通过电解池的部分电流对铅和锡阳离子从阳极到阴极的转移没有贡献。不想被此理论束缚,申请人认为电解质中的铁阳离子很容易改变价态(也称为化合价),推测是通过在阳极发生的半反应 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$,以及在 Fe^{3+} 阳离子已移动到阴极后,在阴极发生的反向半反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$,之后 Fe^{2+} 阳离子能够返回阳极。这种机制可以解释电解质中含有大量铁的观察结果,即一部分电流可以通过电解池而对铅和/或锡阳离子的转移没有贡献。

[0099] 申请人还发现,由于在阳极中并且因此还有电解质中的铁,需要额外但无贡献的电流来维持相等的阴极生产率。增加的电流引起电解池上的电压增加,并且上升得更快,这导致阴极中的污染物水平增加并导致更快地达到最大允许水平。更高的电流还会在电解池中产生更多的热量,并可能产生热点,而导致其他问题。对于相同的生产率,它还迫使电流密度更高,导致阴极污染的加重。更多关于铁的存在产生的问题的细节记录在W0 2019/219821 A1中。

[0100] 当铁从阳极溶解到电解质中时,它会增加电解质的密度和粘度,从而影响电解池中的传质和传热机制,例如目标阳离子在其去阴极的途中的移动。在阳极中,从而也在电解质中的高Fe含量,提高了这些目标阳离子在去阴极的途中需要克服的电阻。

[0101] 为此,根据本发明的金属组合物应包括水平低于规定上限的铁。

[0102] 在实施方式中,根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)包括至少0.0005wt%的金,优选至少0.0010wt%,更优选至少0.0020wt%,甚至更优选至少0.0030wt%,优选至少0.0040wt%的金,更优选至少0.0050wt%,甚至更优选至少0.0060wt%,还更优选至少0.0070wt%,优选至少0.0080wt%,更优选至少0.0085wt%,甚至更优选至少0.0090wt%,还更优选至少0.0100wt%的金,和可选地至多0.0500wt%,优选至多0.0250wt%,更优选至多0.0200wt%,甚至更优选至多0.0175wt%的金。申请人已经发现,在有色金属的火法冶金工艺中少量存在的金可浓缩在来自如作为根据本发明方法的一部分所描述的分步结晶步骤

的排出物中,因此可存在于根据本发明的金属组合物(其优选作为来自根据本发明方法的结晶器的第一富银液体排出产物被获得)中。金是贵金属并且特别是作为组合物可处理为进料的电解步骤中形成的阳极泥的一部分,可以与银和其它可能存在于组合物中的贵金属一起回收。

[0103] 在根据本发明方法的实施方式中,作为结晶步骤进料的粗锡混合物中铅的量为至少0.15wt%,优选至少0.20wt%,更优选至少0.30wt%,甚至更优选至少0.40wt%,还更优选至少0.50wt%,优选至少0.60wt%,更优选至少0.70wt%,甚至更优选至少0.80wt%,优选至少0.90wt%且更优选至少1.00wt%。铅是分步结晶步骤的使能元素,并充当该步骤要从粗锡主流中去除的银的溶剂。银易于与大部分铅一起存在于排出物中,并且排出物的组成接近38.1wt%/61.9wt%Pb/Sn的共晶组合物。Pb存在的下限有利于分级结晶步骤的可操作性,例如因为它确保在结晶器阶段中有足够的液相,在该结晶器阶段中,液体和晶体之间需要良好和密切的接触以获得有效的分离。

[0104] 在根据本发明方法的实施方式中,作为结晶步骤进料的粗锡混合物中锡的量为至少65wt%,优选至少70wt%,更优选至少80wt%,甚至更优选至少90wt%,优选至少92wt%,更优选至少92.0wt%。符合此下限可确保结晶器在铅和锡之间的共晶组成的正确一侧运行。这确保获得组成接近共晶组成的排出物,并且大部分铅以及因此的银在来自结晶步骤的排出产物中而不是在晶体末端被回收。

[0105] 在根据本发明方法的实施方式中,粗锡混合物包含至多6.5wt%、优选至多6.0wt%、更优选至多5.5wt%的Pb,甚至更优选至多5.25wt%,优选至多5.00wt%,更优选至多4.90wt%,甚至更优选至多4.80wt%,优选至多4.00wt%,更优选至多3.00wt%,甚至更优选至多2.00wt%的Pb,优选至多1.50wt%的Pb。由于结晶器步骤的粗锡混合物进料中铅含量较低,申请人已经发现排出副产物的体积可以保持较低并且排出物中银的浓度可以保持较高。这带来的优势是可以从更稀薄的原料中回收银,同时产生银含量足够高以允许有效且高效地回收其中的银的排出物。排出物的较低体积和较高的银含量也有利于从排出物中回收银的工艺步骤的效率和有效性。

[0106] 在根据本发明方法的实施方式中,粗锡混合物中的铅浓度是粗锡混合物中银浓度的至少3.0倍,优选至少4.0倍,更优选至少5.0倍,甚至更优选至少6.0倍,更优选为粗锡混合物中银浓度的至少7.0倍。申请人已经发现,符合铅和银浓度比的此下限避免了排出物组成接近铅/锡/银三元图中的共晶组成。

[0107] 在根据本发明方法的实施方式中,粗锡混合物包括至少10ppm wt的银(Ag),优选至少20ppm wt,更优选至少25ppm wt,甚至更优选至少30ppm wt,还更优选至少50ppm wt,优选至少100ppm wt,更优选至少200ppm wt,甚至更优选至少300ppm wt,还更优选至少500ppm wt,优选至少750ppm wt,更优选至少1000ppm wt,甚至更优选至少1100ppm wt,还更优选至少1200ppm wt的银,和可选地至多0.85wt%的银,优选至多0.80wt%,更优选至多0.75wt%,甚至更优选至多0.70wt%,还更优选至多0.65wt%,优选至多0.60wt%,更优选至多0.55wt%,甚至更优选至多0.50wt%,还更优选至多0.45wt%,优选至多0.40wt%,更优选至多0.35wt%,甚至更优选至多0.30wt%,还更优选至多0.25wt%,优选至多0.20wt%,更优选至多0.175wt%或至多1750ppm wt,甚至更优选至多1600ppm wt,还更优选至多1500ppm wt。作为结晶步骤进料的粗锡混合物中较高的银含量带来的好处是更多的

银可用于回收,并且来自结晶器的排出物可含有更多的银,因此不仅代表更高的经济价值,而且从中可更高效且更有效地回收银。符合银含量的上限带来的优势是,排出物组成接近Pb/Sn/Ag三元图中的共晶组成的风险较低。粗锡混合物中银的上限还带来了这样的优势:它允许从结晶器的进料到排出物的浓度显著增加,使得该工艺能够接受银含量较低的原料,即其中Ag含量可能非常稀薄。

[0108] 在根据本发明方法的实施方式中,粗锡混合物包括至少0.1wt%的锑(Sb),优选至少0.2wt%,更优选至少0.5wt%,甚至更优选至少1.0wt%,优选至少1.2wt%,更优选至少1.5wt%,甚至更优选至少2.0wt%的锑,和可选地至多6.0wt%的锑,优选至多5.0wt%,更优选至多4.0wt%的锑。这带来的优势是:根据本发明方法以及生产作为结晶步骤进料的粗锡混合物的上游工艺在接受原材料方面享有更广泛的灵活性。申请人进一步发现,大部分锑在结晶步骤中更倾向于与锡在一起,并且锑的存在带来的优势是它提高了形成的晶体的熔点,这有利于结晶器中的分离且使得在排出物中的Pb/Ag和晶体中的Sn/Sb之间的分离更明确。

[0109] 在根据本发明方法的实施方式中,第一富锡产物包含至少0.05wt%的铅,优选至少0.10wt%,更优选至少0.15wt%,甚至更优选至少0.20wt%的铅。这带来的优势是该流更适合作为蒸馏步骤的进料,在蒸馏步骤中铅和锑可以通过蒸发从主锡流中进行去除,并且更易挥发的铅通过稀释蒸馏步骤中的气相而促进锑的蒸发。铅从而充当了锑的一种载体。申请人已经发现,如本文件中其它地方所示,铅与锑结合并在下游蒸馏步骤之后提供了适合于得到硬铅初级产品的塔顶产物。

[0110] 在根据本发明方法的实施方式中,第一富锡产物以连续模式生产。这带来的优势是第一富锡产物的质量在时间上更加恒定和稳定,并且进一步加工该产物的下游步骤可以更有效和更高效地运行。

[0111] 在根据本发明方法的实施方式中,整个分步结晶步骤以连续模式操作。这带来的优势是,来自分步结晶步骤的产物的质量在时间上更加恒定和稳定,从而该产物的进一步加工可以更有效和更高效地运行。

[0112] 在根据本发明方法的实施方式中,第一富银液体排出产物部分地和/或暂时地再循环到分步结晶步骤的进料中。这带来的优势是进一步增大银的富集因子,即从该工艺中去除的净排出产物中的银浓度相对于该工艺的新鲜进料中的银浓度的浓度比。这带来了已经说明过的好处:(i)使得根据本发明方法能够接受银更稀薄的原料,和(ii)使排出物的进一步加工更高效和有效。

[0113] 在根据本发明方法的实施方式中,分步结晶步骤包括至少4个结晶器阶段,优选至少8个,更优选至少10个,甚至更优选至少12个,还更优选至少16个,优选至少20个,更优选至少24个结晶器阶段。这带来的优势是结晶器能够实现在排出物中的Pb/Ag和晶体中的Sn/Sb之间更清晰的分离。这进一步带来了在进料和排出物组成之间更高的银富集的优势,相关的好处在本文件的其他地方进行了说明。

[0114] 在根据本发明方法的实施方式中,分步结晶步骤中使用的结晶器包括用于接受结晶器进料的进料阶段,并且结晶器还包括至少一个结晶器阶段和优选在进料阶段和结晶器的每个产物出口之间的至少两个阶段。这带来的优势是两种产物的组成与进料组成的差异更大。它进一步带来了更高的操作灵活性的优势。进一步的优势是这有助于控制通过结晶

步骤的温度分布,这进一步带来更清晰的分离。

[0115] 在根据本发明方法的实施方式中,通过分步结晶步骤的多个阶段的温度分布在180℃至270℃的范围内。申请人已经发现,该温度范围足以实现在结晶步骤的排出物中的Pb/Ag和最终晶体产物中的Sn及可选的Sb之间期望的分离。优选地,结晶器中的最低温度为至少183℃,更优选至少185℃,甚至更优选至少187℃,还更优选至少190℃,优选至少193℃,更优选至少196℃。可选地,结晶器中的最高温度为至多265℃,优选至多260℃,更优选至多255℃。这些温度规定带来了整个结晶器较低温差的好处,使得需要提供较少的加热和/或冷却。

[0116] 在根据本发明方法的实施方式中,分布结晶步骤中不包含进料阶段和末端阶段的两个相邻阶段之间的温差为至多20℃,优选至多15℃,更优选至多10℃。这带来的好处是需要提供较少的冷却和/或加热,使得需要提供较少的热交换面,同时也提高了分离的质量。

[0117] 在根据本发明方法的实施方式中,分步结晶步骤在至少2个串联的结晶器中进行,其中来自上游结晶器的结晶端的产物被进料到下游结晶器,或者完全地被进料到下游结晶器的进料阶段,或者仅其第一部分被进料到下游结晶器的进料阶段,其第二部分被进料到不同于进料阶段的下游结晶器的第二阶段,并且该第二阶段选自位于在下游结晶器的晶体端的进料阶段和末端阶段之间的阶段,优选地,第二阶段与进料阶段通过至少一个并且优选地两个或三个中间阶段分离开。申请人发现这种设置非常方便并且能够实现更好的分离。此外,这种设置为选择将中间流和/或再循环流通向何处提供了额外的灵活性。

[0118] 在根据本发明方法的实施方式中,来自下游结晶器的液体端的产物至少部分地并且优选全部地,至少暂时地返回到上游结晶器,可选返回到进料阶段,但优选返回到第二阶段,该第二阶段选自位于在进料阶段和在上游结晶器的晶体端的末端阶段之间的阶段,优选地,该第二阶段与进料阶段通过至少一个并且优选地两个或三个中间阶段隔开。这带来的优势是:由于可能夹带的铅已随排出物循环从下游结晶器返回到上游结晶器并且浸润从上游结晶器送入下游结晶器的晶体产品,所以较少的铅积聚在下游结晶器中。

[0119] 在根据本发明方法的实施方式中,粗锡混合物进一步包括至少1ppm wt的至少一种选自铜、铁、铋、镍、锌、金、铟和砷的金属。痕量的铜和铁的存在强烈表明粗锡混合物是作为来自通过火法冶金工艺生产铜的副产物被获得的。允许少量的所列金属为提供粗锡混合物作为结晶步骤的原料的上游工艺提供了原料灵活性。申请人发现,许多列出的金属倾向于至少部分最终存在于排出物中,有时甚至浓缩到排出物中,因此至少部分地从主要锡流中去除,然后更容易地可从该主锡流得到高纯度锡初级产品。

[0120] 在根据本发明方法的实施方式中,粗锡混合物包括总计至少99.0wt%的锡、铅、铋和银,优选至少99.1wt%,更优选至少99.2wt%,甚至更优选地至少99.3wt%,还更优选至少99.4wt%,优选至少99.5wt%,更优选至少99.6wt%,甚至更优选至少99.7wt%的锡、铅、铋和银。这带来的优势是粗锡混合物包含较少的其它材料,从而可能代表对于结晶器产物的进一步处理的负担和/或可代表可从中得到的至少一种初级产品中的污染物。

[0121] 在根据本发明方法的实施方式中,粗锡混合物至少部分地作为来自第一蒸馏步骤的第一塔底产物被获得,在该第一蒸馏步骤中通过蒸发从熔融焊料混合物中去除铅(Pb),从而获得作为塔顶产物的第一浓缩铅流。申请人已经发现结晶器的进料作为来自焊料混合物的真空蒸馏的塔底产物可以非常方便地获得,蒸馏通过蒸发从焊料混合物中去除大部分

铅。申请人优选如W0 2018/060202 A1中所述进行该第一蒸馏步骤。在根据本发明方法的实施方式中,还向结晶器步骤添加合适的新鲜进料作为额外进料。

[0122] 在根据本发明方法的实施方式中,将来自在分步结晶步骤中至少一个结晶器的液体端的至少一种产物至少部分地返回到第一蒸馏步骤的进料中,优选地将来自相对于通过分步结晶步骤的锡的流动而言设置在最上游的结晶器的液体排出物至少部分地返回到第一蒸馏步骤的进料中。申请人已经发现,这带来了降低分步结晶步骤中存在的铅的额外能力,使得可减少从回收银的工艺中去除的净排出物的量,并且其银浓度可进一步增加。此外,这种再循环扩大了对银含量较低的材料原料接受度。

[0123] 在根据本发明方法的实施方式中,第一蒸馏步骤的第一塔底产物包括至少0.1wt%的铅,优选至少0.15wt%或甚至至少0.20wt%,更优选至少0.30wt%,甚至更优选至少0.40wt%,还更优选至少0.50wt%,优选至少0.60wt%,更优选至少0.70wt%,甚至更优选至少0.80wt%,优选至少0.90wt%且更优选至少1.00wt%。这带来的优势在于,第一塔底产物甚至更适合作为分步结晶步骤的进料,并且符合在其他部分对于分步结晶步骤的原料所描述的期望特征。

[0124] 在根据本发明方法的实施方式中,第一富银液体排出产物经历第四蒸馏步骤,其中铅通过蒸发转移到作为蒸馏塔顶产物的第四浓缩铅流中,从而产生第四蒸馏塔底产物。申请人已经发现,通过真空蒸馏除去其大部分铅,可以容易地进一步浓缩第一富银液体排出产物。申请人已经发现,这种真空蒸馏可以容易地以分批模式进行,如果进料体积有限,这是很方便的。申请人还发现,来自该第四真空蒸馏的塔顶浓缩物的质量可与第一蒸馏步骤中获得的第一浓缩铅料流相媲美,并可与其混合并一起进行进一步处理以获得软铅初级产品,如本文件其它部分所说明的。申请人已经发现,通过该第四蒸馏步骤,第四塔底产物中的银浓度可显著高于第四蒸馏步骤的进料中的银水平。

[0125] 在根据本发明方法的实施方式中,第四蒸馏塔底产物经历分步结晶步骤,该分步结晶步骤产生在液体端的第二富银排出产物和在晶体端的第二富锡排出产物。申请人发现,在进行进一步处理以回收银之前,不仅降低含银流中的铅水平而且降低含银流中的锡水平都是方便的。申请人已经发现另一个结晶步骤是非常合适的,因为它能够去除在晶体端的第二富锡产物中的大部分锡,同时保留较小体积的第二富银排出产物以用于被进一步处理以回收银。第二富锡产物可能仍含有少量铅,并且适合于混合到作为分步结晶步骤进料的粗锡混合物中获得第一富锡产物。

[0126] 在根据本发明方法的实施方式中,第一富银液体排出产物或第二富银液体排出产物用作铸造至少一个阳极的进料,该阳极经历电解精炼步骤以获得富含铅和锡的阴极产物,和富含银的阳极泥,优选地,阳极泥粘附在使用过的阳极上并通过机械方式从其上去除。申请人已经发现,该步骤非常便于获得银以进一步浓缩的形式最终存在于其中的流,即从该电解精炼步骤获得的阳极泥,容易地含有约20wt%的银,并且其有资格作为含银初级产品。申请人主张:用于该电解精炼步骤的技术是本领域已知的,例如使用基于六氟硅酸(H_2SiF_6)、氟硼酸和/或苯基磺酸的电解质;温度约35℃至40℃;电流密度范围为140A/m²至200A/m²,电极间距约为100mm。申请人进一步认为:当使阳极泥粘附到用过的阳极上以使得可以从熔浴中拉出用过的阳极并且可以通过机械方式(比如刮掉)从用过的阳极去除阳极泥时,电解步骤是特别有优势的。

[0127] 在根据本发明方法的实施方式中,在用于获得富含铅和锡的阴极产物的电解精炼步骤中使用的至少一个阳极包括至少0.5wt%的锑,优选至少1.0wt%,更优选至少1.5wt%的锑。申请人已经发现,锑的这种存在带来的优势是阳极泥保持粘附在阳极上而不是分散在电解质中。这有利于阳极泥的回收。申请人已经发现,可容易获得优选水平的锑,如果用来铸造成阳极的流中没有足够的锑,通过向流中加入适量的Pb/Sb浓缩物,例如一定量的作为来自包括如所述的根据本发明方法的整个工艺的最终初级产品之一而获得的硬铅初级产品。

[0128] 在根据本发明方法的实施方式中,通过预处理含有共计至少90wt%的锡和铅的粗焊料组合物来获得进料至第一蒸馏步骤的熔融焊料混合物。申请人已经发现,这种粗焊料组合物例如作为来自铜的火法冶炼的副产物是很容易获得的,例如来自二次原料。申请人更倾向于如W0 2018/060202 A1中所述的进行这种预处理。

[0129] 在根据本发明方法的实施方式中,粗焊料组合物包括共计至少0.16wt%并且可选地至多10wt%的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)、钨(W)、铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)、铝(Al)和/或锌(Zn),其中预处理包括将粗焊料组合物冷却到至多825°C的温度以产生包含第一上层浮渣的熔浴,该第一上层浮渣在重力作用下漂浮在第一液态熔融金属相上。该步骤的优势是去除可能存在于粗焊料组合物中的大部分铜。

[0130] 在根据本发明方法的实施方式中,进一步包括如下步骤:将选自碱金属和/或碱土金属或包括碱金属和/或碱土金属的化合物的化学品加入到第一液态熔融金属中以形成含有第二上层浮渣的熔浴,该第二上层浮渣在重力作用下漂浮在第二液态熔融金属相的顶部,以及从第二液态熔融金属相中去除第二上层浮渣以获得熔融焊料混合物。该步骤带来的优势是去除粗焊料组合物中可能存在的大部分锌。

[0131] 在根据本发明方法的实施方式中,还包括从第一液态熔融金属相中去除第一上层浮渣的步骤。该浮渣可容易地再循环至上游合适的火法冶金工艺步骤,使得可回收其金属价值。

[0132] 在根据本发明方法的实施方式中,来自在分步结晶步骤中至少一个结晶器的液体端的至少一种产物至少部分地返回到粗焊料预处理步骤的进料中。这带来的优势是:可能由于铜泄漏到第一蒸馏步骤的进料中而增加并且可能已经进入分步结晶步骤的根据本发明方法中铜的浓度会再次降低,因为提供了使再循环中的铜与在粗焊料预处理步骤中分离出的第一和/或第二上层浮渣一起离开的机会。

[0133] 在根据本发明方法的实施方式中,获得粗焊料组合物的工艺包括金属冶炼步骤,第一和/或第二上层浮渣中的至少一个再循环到该冶炼步骤,优选这两个浮渣都再循环到该冶炼步骤。这带来的优势是可回收有利益价值的金属,例如Cu、Ni和/或Zn,以及夹带的Sn、Pb、Sb和/或Ag,并将其升级为适当的初级产品。

[0134] 在根据本发明方法的实施方式中,进料到第一蒸馏步骤的熔融焊料混合物包括:以干重计,

[0135] 多于锡的铅,

[0136] 共计至多0.1%的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W),

[0137] 至多0.1%的铝(Al),

[0138] 至多0.1%的镍(Ni),

[0139] 至多0.1%的铁(Fe),和

[0140] 至多0.1%的锌(Zn)。

[0141] 这带来了以下优势:(i)预处理工艺得到促进,因为主焊料流具有高液体密度,这有助于在任何上层浮渣和下面的液相之间获得清晰的分离,以及(ii)第一蒸馏步骤能够完美运行,即在蒸馏期间中形成固体金属间化合物的风险很小,从而沉积在设备内部以及影响通过蒸馏设备的流体流动。

[0142] 在根据本发明方法的实施方式中,以干重计,进料到第一蒸馏步骤的熔融焊料混合物包括至少1ppm wt且至多5000ppm wt的铜。

[0143] 发明人进一步发现,不需要从焊料混合物中完全去除可能有害的金属,特别是铜,以使焊料混合物适合真空蒸馏。例如,发明人已经发现,当进料到第一蒸馏步骤的焊料中残留少量铜时,可以将所认定的问题减少到实际和经济上可接受的水平。该发现带来的优势是,可以处理作为来自从初级和/或次级原料,特别从次级原料,更有甚者从含寿命终止材料的原料中回收铜的副产物出现的焊料流。

[0144] 在本发明的实施方式中,进料到第一蒸馏步骤的熔融焊料混合物包括至少0.0001wt%的硫(S)。申请人还发现不需要将硫的水平降低到非常低的水平,例如低于1ppm wt的检测极限。相反,金属混合物中硫的存在带来了技术上的好处。

[0145] 申请人已经发现硫很容易与铜结合形成铜硫化物(例如CuS),并且铜硫化物很容易在重力作用下从该方法中含有两种主要组成(即锡和铅)的液态金属混合物中分离出来。因此,硫的存在有助于在旨在或碰巧在上层浮渣中分离铜的每个工艺步骤中去除铜。

[0146] 因此,根据本发明的金属混合物中硫的存在强烈表明根据本发明的金属混合物是作为来自铜生产工艺的副产物而产生的。结果是,第一蒸馏步骤的进料很可能包含可测量含量的铜(如所规定水平)作为杂质。这种起始流的铜含量可以通过多种可能的工艺步骤降低,其中Cu与S的结合只是其中之一。任何用于去除Cu的S-处理很可能在金属混合物中留下可测量的痕量S。因此,根据本发明的金属混合物中S的存在提供了与作为来自铜生产的副产物产生的金属混合物的较强关联,优选地涉及包括用硫或合适的含S化合物处理的步骤。

[0147] 申请人还发现,如果如所指定的还存在一些铜,则在第一蒸馏步骤的进料中硫的存在是无害的。S的存在能够有助于在随后的净化步骤中从次贵金属流中去除Cu,从而达到工业上可接受的质量。因此,根据本发明的金属混合物中的S是优选的存在,具有在下游显露的有利益处。

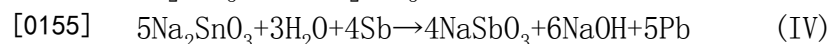
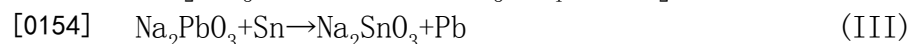
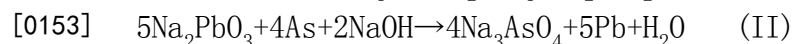
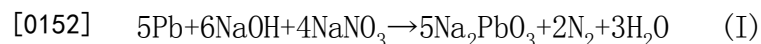
[0148] 在根据本发明方法的实施方式中,作为来自第四蒸馏步骤的塔顶产物被获得的第四浓缩铅流与第一浓缩铅流合并以获得第五浓缩铅流。申请人已经发现,从处理来自分布结晶步骤的液体排出物中回收的第四浓缩铅料流可以容易地与作为来自第一蒸馏步骤的塔顶出物被获得的第一浓缩铅料流合并,并且可以以更高的产率得到软铅初级产品,而无需太多额外努力。

[0149] 在实施方式中,根据本发明方法进一步包括从选自第一浓缩铅流、第四浓缩铅流和第五浓缩铅流的浓缩铅流中去除选自金属砷、锡和铋的至少一种污染物以获得纯化的软铅初级产品的步骤。申请人发现,所列浓缩铅流中的任何一种都非常适合通过有限数量的化学精炼步骤、有限消耗的化学品和有限的再处理任何副产品的负担来获得符合此类产品

的重要最终用途的要求的软铅初级产品。申请人已经发现,使用本领域已知的方式,可以通过从第一、第四和第五浓缩铅流的任何一个中去除砷、锡和/或锑来得到软铅初级产品。优选地,申请人按照共同未决的专利申请EP 19154606.8中所述进行该软铅精炼步骤。

[0150] 在本发明的实施方式中,通过在低于600℃的温度下用第一碱和第一氧化剂处理浓缩铅流来去除至少一种污染物,从而形成含有相应污染物金属的金属酸盐(metalate)化合物的第三上层浮渣,然后分离浮渣和经纯化的软铅流或产品。

[0151] 在这种软铅精炼中,不纯的铅进料优选与NaOH和NaNO₃的组合接触。与这些化学品有关的化学过程可由以下反应表示:



[0156] 此化学过程的关键是能够通过反应(I)生成中间体铅酸钠(Na_2PbO_3)。该中间体铅酸盐能够根据相应的反应(II)至(IV)与杂质As、Sn和Sb反应,并且每次将这些杂质各自捕获在相应的金属酸钠化合物中,同时再次释放Pb。形成的金属酸钠化合物分别为砷酸钠、锡酸钠和锑酸钠。

[0157] 各自的钠金属酸盐化合物收集在上层相中,通常称为“浮渣(dross)”或有时也称为“炉渣(slag)”。这些术语通常可以互换使用,尽管术语“炉渣”通常用于液相,而“浮渣”通常是指流动性较差、固体稠度较高的相。术语“炉渣”更通常用于生产高熔点有色金属(例如铜)的情况下,因此通常是流体,通常主要包括金属氧化物。术语“浮渣”更常用于较低熔点有色金属的情况下,例如Sn、Pb、Zn、Al,并且它们通常呈固体或粉状形式。然而,在这两个术语之间关于稠度的划分并不总是很清楚。

[0158] 软铅精炼步骤的浮渣可被撇去,并可进一步处理以回收至少一些它的成分。

[0159] 在根据本发明方法的实施方式中,第三上层浮渣包括至多1.0wt%的氯,优选总计至多1.0wt%的卤素。

[0160] 申请人已经发现,第三上层浮渣中指定的低氯和/或其他卤素含量使第三上层浮渣更适合引入上游火法冶金工艺步骤,优选引入到Sn、Sb和As的至少一种钠金属酸盐可以被还原以产生它们相应的金属Sn、Sb或As的工艺步骤中,优选地,Pb最终也以其单质形式存在。

[0161] 由于氯和/或卤素含量有限,第三上层浮渣在火法冶金工艺步骤中更容易被接受。第三上层浮渣的低氯含量降低了在任何产生废气的火法冶金工艺步骤中将有价金属夹带到废气中的风险,从而也降低了在与所述火法冶金工艺步骤相关的废气处理设备中的冷却器、过滤器和其它设备上形成粘性固体沉淀物的风险。

[0162] 在根据本发明方法的实施方式中,第三上层浮渣再循环到第一真空蒸馏步骤的上游的工艺步骤。这带来的优势是有价金属,特别是任何夹带的铅,可以容易地作为根据本发明方法的目标初级产品之一的一部分回收。夹带在第三上层浮渣中的大部分铅可以优选最终作为软铅初级产品的一部分而存在,或者,如果需要,可以最终存在于本文件其它地方引入的第三浓缩铅流并成为硬铅初级产品的一部分。

[0163] 该浮渣再循环能力的优势在于,它能够实现复杂性低得多的整体工艺,特别是与

US1674642中描述的非常复杂的湿化学回收路径相比。

[0164] 第三上层浮渣对再循环到火法冶金工艺步骤的适用性使得在单一工艺步骤中从第一浓缩铅流中同时去除多于一种的污染物,在此情况下,一起去除As、Sb和Sn。与现有技术中描述的更复杂的铅精炼步骤相比,这代表了显著的改进。

[0165] 在根据本发明方法的实施方式中,第一富锡产物经历第二蒸馏步骤,该第二蒸馏步骤通过蒸发从第一富锡产物中主要分离出铅和锑,从而产生作为塔顶产物的第二浓缩铅流和第二塔底产物。

[0166] 在根据本发明方法的实施方式中,将含有铅的新鲜进料加入到第二蒸馏步骤的进料中。申请人已经发现,在第二蒸馏步骤的进料中需要一定量的铅,因为更多的铅会在蒸馏步骤中稀释气相。这带来了促进锑在第二蒸馏步骤中蒸发的优势,因此提高了在第二蒸馏步骤中可以获得的分离质量。铅在蒸馏步骤中稀释气相,从而充当锑的一种载体。结果是,铅促进了从主锡流中去除锑,因此有助于最终获得高纯度锡初级产品。

[0167] 在根据本发明方法的实施方式中,第二浓缩铅料流经历通过蒸发从第二浓缩铅流中主要分离出铅和锑的第三蒸馏步骤,从而产生作为塔顶产物的第三浓缩铅流和第三塔底产物。申请人已经发现,作为第二蒸馏步骤的塔顶产物的第二浓缩铅流是获得硬铅初级产品的非常合适的基础,因为夹带在该流中的锡可以容易地通过另一个蒸馏步骤从大部分的铅和锑中去除。第三蒸馏步骤可以完全以锑和铅(当存在时)为目标,将其从其原料选择性蒸发到作为其塔顶产物的第三浓缩铅流中。

[0168] 在本发明方法的一种实施方式中,将含有铅的新鲜进料加入到第三蒸馏步骤的进料中。申请人已经发现,在第三蒸馏步骤的进料中也需要一定量的铅,因为铅有助于锑的蒸发。这带来了有利于在第三蒸馏步骤中蒸发锑的优势,因此改进了在第三蒸馏步骤中可以获得的分离的质量。铅会稀释蒸馏步骤中的气相,因此充当锑的一种载体。因此,铅有助于回收第三浓缩铅流中的大部分锑,从而有助于高效生产硬铅初级产品。第二浓缩铅流可以例如包括约40/40/20wt%的铅/锡/锑。申请人已经发现这种进料组合物可以进一步被改进。申请人倾向于通过加入含量低至约10wt%至12wt%Sb和/或18wt%至10wt%Sn的含铅新鲜进料来稀释第三蒸馏步骤的进料。申请人已经发现,这在第三蒸馏步骤中提供了更多的气相,并且还降低了进料的熔点。这样可以更好地将锑从存在于第三塔底产物中的锡中作为塔顶馏出物移向第三浓缩铅料流中。额外的好处是,如果将第三塔底产物回收得到第二蒸馏步骤上游的位置,则第三蒸馏步骤中的更好分离减少了在第二和第三蒸馏步骤中循环的锑的量。

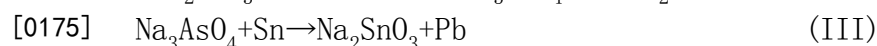
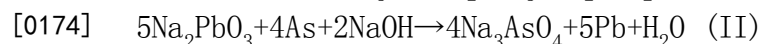
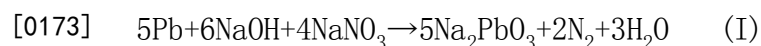
[0169] 在根据本发明方法的一种实施方式中,第三塔底产物至少部分并且优选全部再循环到第二蒸馏步骤的进料和/或分步结晶步骤的进料中。申请人已经发现,由于第三塔底产物中有价金属的高纯度和非目标金属的低含量,第三塔底产物具有非常适合回收得到根据本发明的方法的上游的至少一个指定位置的组成。这带来的优势是,有价金属可以回收成合适的初级产品,而不会产生高工艺负担。申请人倾向于根据料流的银含量来选择回收第三塔底产物的工艺位置,因为分步结晶步骤能够去除银,从而避免银在工艺中累积到可接受的水平以上。

[0170] 在一种实施方式中,根据本发明的方法进一步包括从第三浓缩铅流中去除选自金属砷和锡的至少一种污染物的步骤,从而产生纯化的硬铅流作为硬铅产品。申请人已经发

现,可以通过本领域已知的方法进一步精炼第三浓缩铅流,以获得纯化的硬铅流作为硬铅产品。

[0171] 在根据本发明方法的一种实施方式中,通过在低于600℃的温度下用第二碱和第二氧化剂处理第三浓缩铅流,从第三浓缩铅流中去除至少一种污染物,从而形成含有相应污染物金属的金属间化合物的第四上层浮渣,随后将所述纯化的硬铅流与所述第四上层浮渣分离。

[0172] 第三浓缩铅流优选与NaOH和NaNO₃的组合接触。这些化学物质的预期化学性质可由以下反应表示:



[0176] 这种化学反应的关键是通过反应(I)生成中间体铅酸钠(Na₂PbO₃)。该中间体铅酸盐能够根据相应的反应(II)至(III)与杂质As和/或Sn反应,并将这些杂质各自捕获在相应的金属钠化合物中,同时再次释放铅。形成的金属酸钠化合物分别为砷酸钠和锡酸钠。

[0177] 各金属酸钠化合物收集在上层相中,通常称为“浮渣(dross)”,有时也称为“炉渣(slag)”。

[0178] 第四上层浮渣可被撇除,并可进一步地进行处理,优选在上游工艺步骤中,以回收至少一些其组分。

[0179] 在根据本发明方法的一种实施方式中,第四上层浮渣包括至多1.0wt%的氯,优选总计至多1.0wt%的卤素。

[0180] 申请人已经发现,在第四上层浮渣中指定的低氯和/或其他卤素含量使得浮渣更适合于被引入上游火法冶金工艺步骤,优选引入到Sn和As的至少一种钠金属酸盐化合物可以被还原以产生它们相应的金属Sn或As的工艺步骤中,优选Pb最终也以其单质形式存在。

[0181] 第四上层浮渣由于氯和/或卤素的含量有限,在火法冶金工艺步骤中更易被接受。浮渣的低氯含量降低了在任何产生废气的火法冶金工艺步骤中将有价金属夹带到废气中的风险,从而也降低了在与所述火法冶金工艺步骤相关的废气处理设备中的冷却器、过滤器和其它设备上形成粘性固体沉淀物的风险。

[0182] 在根据本发明方法的一种实施方式中,将第四上层浮渣回收到第一真空蒸馏步骤上游的工艺步骤。这带来的优势是,有价金属,特别是任何夹带的铅,可以容易地作为本发明方法的目标初级产品之一的一部分回收。夹带在第四上层浮渣中的大部分铅可优选最终作为软铅初级产品的一部分而存在,或者,如果需要,使其返回第三浓缩铅流中并成为硬铅初级产品的一部分。

[0183] 该浮渣回收能力的优势在于,它能够实现复杂性低得多的整体工艺,特别是与US1674642中描述的非常复杂的湿化学回收路径相比。

[0184] 第四上层浮渣对回收火法冶金工艺步骤的适用性使得在单一工艺步骤中从第一浓缩铅流中同时去除一种以上的污染物,在此情况下,一起去除As和Sn。与现有技术中描述的复杂得多的铅精炼步骤相比,这代表了显著的改进。

[0185] 在根据本发明方法的一种实施方式中,第三浓缩铅流包括至少0.50wt%且至多15.0wt%的锑。鉴于最终用途优选为硬铅而非软铅,锑在规定范围内的存在带来了改进源

自第三次浓缩铅流的硬铅初级产品性能的好处。

[0186] 在根据本发明方法的一种实施方式中,将第二塔底产物进一步精制以获得高纯度的锡初级产品。申请人发现,第二塔底产物非常适合进一步精制以获得具有优异经济价值的高纯度锡初级产品。

[0187] 在根据本发明方法的实施方式中,第二塔底产物用金属铝处理,优选相对于存在的锑的量化学计量过量,优选伴随着将反应混合物混合并冷却至低于400℃,然后将该处理形成的含有Al/Sb/As的浮渣分离。申请人发现,铝容易与锡流中的微量污染物形成固体金属间化合物,特别是与锑。申请人优选使用化学计量过量的铝,因为这对去除锑更有效且任何剩余的铝都相当容易去除,如本文中进一步描述的。混合和冷却促进了从熔融锡中形成的固体化合物的反应和分离。申请人优选冷却至约250℃的温度,因为他们发现这在高温有利的反应动力学和低温有利的改进分离之间提供了更好的平衡。形成的含有Al/Sb/As的浮渣可以被撇去并且可以再循环到上游的火法冶金工艺步骤。申请人优选将含有Al/Sb/As的浮渣收集在密闭和密封的钢桶中,以避免浮渣与水接触,生成剧毒气体砷化氢和/或锑化氢。铝优选作为颗粒添加,以提供高表面积而不导致灰尘问题。申请人优选将这些颗粒加入熔浴中,没有剧烈混合,优选静态混合,以避免任何湿颗粒由于与热的液体锡突然接触而爆炸。

[0188] 在根据本发明方法的实施方式中,第二塔底产物,在铝处理之后,优选也在去除含有Al/Sb/As的浮渣之后,用第三碱处理,优选选自NaOH、Ca(OH)₂和Na₂CO₃以及它们的组合,更优选NaOH,然后分离掉由该处理形成的含有碱的浮渣。申请人优选在添加第三碱之前撇去含有Al/Sb/As的浮渣,以减少该碱的用量。申请人优选使用NaOH作为第三碱,因为这形成了铝酸钠浮渣,其更适合再循环到上游火法冶金工艺步骤。申请人优选在连续重复的步骤中反复进行这种处理,并基于对锡流中铝含量的分析,以节省化学品消耗。预期的化学反应可能会产生氢气,因此申请人优选将一定量的硫颗粒撒在反应液体上,使得硫在热工艺温度下点燃并燃烧可能从反应中释放出的氢气。浮渣可以通过添加二氧化硅来硬化,优选以沙子的形式。

[0189] 在根据本发明方法的一种实施方式中,第二塔底产物在用第三碱处理后用硫处理,然后分离掉由该处理形成的含有S的浮渣。硫与钠反应形成Na₂S浮渣。在该处理结束时,申请人倾向于加大搅拌速度,以便从环境空气中吸入更多的氧气,以氧化反应后残留的硫,形成的硫氧化物很容易从最终液体产品中逸出。

[0190] 在根据本发明方法的实施方式中,该方法的至少一部分被电子监测和/或控制,优选地通过计算机程序。申请人已经发现,电子地控制根据本发明的方法的步骤,优选地通过计算机程序,带来了更好处理的优点,且结果更可预测并且更接近于处理目标。例如,基于温度测量,如果需要还有压力和/或液位测量和/或结合从工艺流中取出的样品的化学分析结果和/或在线获得的分析结果,控制程序可以控制与电能的供应或移除、热量或冷却介质的供应、流量和/或压力控制有关的设备。申请人已经发现这种监测或控制对于以连续模式操作的步骤是特别有利的,但是对于以分批或半分批操作的步骤也是有利的。此外并且优选地,在根据本发明的方法中的步骤执行期间或之后获得的监测结果也可用于作为根据本发明的方法的一部分的其它步骤和/或在本发明方法的上游或下游应用的工艺、作为本发明方法只是其中的一部分的整体工艺的一部分的监测和/或控制。优选地,整个总体工艺以

电子方式进行监测,更优选地通过至少一个计算机程序进行监测。优选地,整个工艺尽可能地被电子控制。

[0191] 申请人倾向于计算机控制还提供从一台计算机或计算机程序传递到至少另一台计算机或计算机程序或同一计算机程序的模块的数据和指令,以监测和/或控制其它过程,包括但不限于本文中描述的过程。

[0192] 实施例

[0193] 以下实施例更详细地示出了根据本发明的方法如何操作以及如何获得目标效果。该实施例还示出了根据本发明的方法如何可以是能够获得更多初级产品的更大的整体工艺的一部分。随附的图1示出了本实施例中操作的工艺步骤和顺序的流程图。本实施例中报告的组合物以重量单位表示,是对每天采集的样本进行分析并在73天的操作期内对结果取平均值。

[0194] 在图1中,数字表示以下所要求保护的特征:

- [0195] 1.粗焊料组合物作为预处理步骤100的进料
- [0196] 2.在预处理步骤100中加入的NaOH
- [0197] 3.在预处理步骤100中加入的硫
- [0198] 4.来自预处理步骤100的第一上层浮渣
- [0199] 5.来自预处理步骤100的第二上层浮渣
- [0200] 6.从预处理步骤100获得的熔融焊料混合物
- [0201] 7.作为来自真空蒸馏步骤200的塔顶馏出物的第一浓缩铅流
- [0202] 8.第一真空蒸馏步骤200的第一塔底产物
- [0203] 9.来自结晶步骤300的液体端的第一富银液体排出产物
- [0204] 10.来自结晶步骤300的第一富锡产物
- [0205] 11.在第二真空蒸馏步骤400中加入的新鲜进料
- [0206] 12.作为来自第二真空蒸馏步骤400的塔顶产物的第二浓缩铅流
- [0207] 13.来自第二真空蒸馏步骤400的第二塔底产物
- [0208] 14.加入至锡精炼步骤500中的铝块
- [0209] 15.在锡精炼步骤500中加入的第三碱
- [0210] 16.在锡精炼步骤500中加入的硫
- [0211] 17.来自锡精炼步骤500的含有铝/锑/砷的浮渣
- [0212] 18.来自锡精炼步骤500的含有碱的浮渣
- [0213] 19.来自锡精炼步骤500的含有硫的浮渣
- [0214] 20.来自锡精炼步骤500的高纯度锡初级产品
- [0215] 21.作为来自第三真空蒸馏步骤600的塔顶产物的第三浓缩铅流
- [0216] 22.来自第三真空蒸馏步骤600的第三塔底产物
- [0217] 23.在软铅精炼步骤700中加入的铜
- [0218] 24.在软铅精炼步骤700中加入的第一碱
- [0219] 25.在软铅精炼步骤700中加入的第一氧化剂
- [0220] 26.在软铅精炼步骤700中形成的第三上层浮渣
- [0221] 27.来自软铅精炼步骤700的纯化软铅流或产品

- [0222] 28. 来自硬铅精炼步骤800的纯化硬铅流或产品
- [0223] 29. 来自先前工序中的塔顶产物21的残留物
- [0224] 30. 在硬铅精炼步骤800中加入的第二碱
- [0225] 31. 在硬铅精炼步骤800中加入的第二氧化剂
- [0226] 32. 在硬铅精炼步骤800中形成的第四上层浮渣
- [0227] 33. 在粗焊料预处理步骤100中加入的新鲜进料
- [0228] 34. 在第三真空蒸馏步骤600中加入的新鲜进料
- [0229] 35. 在分步结晶步骤300中加入的新鲜进料
- [0230] 36. 在第一真空蒸馏步骤200中加入的新鲜进料
- [0231] 100预处理步骤
- [0232] 200第一真空蒸馏步骤
- [0233] 300分步结晶步骤
- [0234] 400第二真空蒸馏步骤
- [0235] 500锡精炼步骤
- [0236] 600第三真空蒸馏步骤
- [0237] 700软铅精炼步骤
- [0238] 800硬铅精炼步骤

[0239] 对于熔融金属流的分析,取液态金属样品,倒入一个模具中,允许冷却变成固体。通过使样品通过HerzogHAF/2铣床一次或优选多次,直到获得干净且平坦的表面,来制备固体样品的一个表面。然后使用来自Spectro Analytical Instruments(US)公司的火花光学发射光谱(OES)设备SpectrolabM分析该干净且平坦的样品表面,该设备也可通过Ametek(DE)公司获得,其中参数、晶体、检测器和管可以很容易地进行选择和调整,以便实现对所需的准确度和/或检测极限最合适的性能。上述分析提供样品中多种金属的结果,包括铜、铋、铅、锡、锑、银、铁、锌、镉、砷、镍、镉,甚至元素硫,对这些金属中的大多数的分析都低至约1ppm wt的检测极限。

[0240] 对于浮渣的分析,发明人优选使用适当校准的X射线荧光(XRF)技术,优选使用PANalytical B.V.(NL)公司的PANalytical Axios XRF光谱仪。该技术相较于上述用于分析含有显著量的污染物的金属样品(例如,在附图1的流程图中的料流6及其上游料流)的OES也是优选的。同样,使用这种技术,细节可以很容易选择和调整,以便在最适合分析目的的准确度和/或检测限方面优化结果。

[0241] 粗焊料起始原料1源自对在铜冶炼(未示出)中产生的携带有铜、铅和锡的材料的精炼,该铜冶炼产生含有约85wt%的Cu的“黑铜”中间体。该黑铜随后在铜精炼厂经受一系列火法冶金精炼步骤(未示出),一方面生产出更高纯度的铜初级产品,另一方面生产一些炉渣副产物。作为精炼操作的一部分,该粗焊料起始原料1从其中一些精炼炉渣中回收。该粗焊料的净化通过一系列预处理步骤100进行,以去除大量含有的金属杂质,否则这些金属杂质的存在将对下游真空蒸馏步骤中成为滋扰的风险。净化步骤的目标杂质主要是Cu、Fe、Ni和/或Zn,将粗焊料净化到可接收水平的目的是使焊料可以使用真空蒸馏进一步顺利地完美地进行处理。

[0242] 粗焊料1可在约835℃的温度下从上游精炼操作中获得。在净化操作工序100的第

一步中,焊料被冷却到334℃,这分两步进行。在第一冷却步骤中,粗焊料被冷却到约500℃,并从熔融液体金属表面去除第一浮渣。在第二冷却步骤中,粗焊料被进一步冷却到334℃,并从熔融液体金属表面去除第二浮渣。该冷却步骤形成了总的浮渣,其含有在粗焊料中存在的大部分铜,并被作为副产物(未示出)去除,并在火法冶金工艺的上游步骤之一中回收。表1提供了剩余焊料中间体(料流1)中相关金属的总流速和浓度。通过这一系列的冷却步骤和浮渣去除,焊料中的铜含量已降至平均3.0000wt%。焊料中的Fe和Zn浓度也显著降低。在冷却操作过程中形成的所有浮渣相都被去除(未示出)并在工艺的上游再回收到冶炼步骤中,从而尽可能提高其有价金属含量。

[0243] 表1:冷却步骤后的粗焊料

[0244]	wt%	粗焊料 1
	吨/天	98.4
	Bi	0.0163
	Cu	3.0000
	Fe	0.0007
	Ni	0.0015
	Pb	69.5000
	Sb	0.8305
	Sn	26.7414
	Zn	0.0028
	Ag	0.0290
	Au	0.0010
[0245]	As	0.0515
	Cd	0.0010
	In	0.0125
	S	0.0025
	Te	0.0007
	总计	100.1914

[0246] 在净化操作工序100的第二部分中,将固体氢氧化钠(料流2)加入到表1的焊料中间体中。在该处理步骤中,锌被氢氧化钠键合,可能形成 Na_2ZnO_2 ,并形成单独的相,该相作为第一上层固体浮渣从焊料中分离出来,并作为料流4被去除。结果,焊料流6中的锌含量进一步降低。调整氢氧化钠的量,使得焊料中的锌浓度降低至13ppm wt(表2)。在该步骤中形成的浮渣也被回收(料流4)到上游冶炼步骤中,其中,锌可以被烟化出来并作为氧化锌粉尘回收。

[0247] 在净化操作工序100的下一部分中,在加入氢氧化钠并去除第一上层固体浮渣相4后,还加入一定量的元素硫(料流3)以进一步降低焊料中的铜含量,硫元素的量为相对于金属相中存在的铜的量的130%的化学计量。使用从位于Tarnobrzeg (PL) 的 Zakłady Chemiczne Siarkopol公司获得的颗粒状硫作为元素硫。硫3主要与铜反应形成迁移入第二上层浮渣的铜硫化物。然后将该第二上层浮渣作为料流5去除并再回收到合适的上游工艺步骤。在步骤100中加入硫之后,加入进一步量的氢氧化钠(料流2)以化学键合任何残留的痕量硫以形成又一种浮渣。反应一段时间后,少量颗粒状硫散布/铺展在熔浴表面上。硫点燃并燃烧了任何可能从液体中作为反应副产物逸出的氢。随后,在将浮渣从工艺中去除(图

中未示出料流)并将其回收至上游工艺步骤中之前,将少量白沙散布/铺展在熔浴上以干燥/硬化浮渣。如此获得的净化焊料(料流6,其流速和组成提供在表2中)仅含有38ppm Cu,并作为从预处理步骤100中获得的熔融焊料混合物在步骤200中以真空蒸馏进一步处理。第二上层浮渣5在上游精炼工艺中进行再处理,使其有价金属含量得以提升。

[0248] 表2:用于真空蒸馏的净化焊料

[0249]

wt%	熔融焊料混合物-6
吨/天	72.0
Bi	0.0326
Cu	0.0038
Fe	0.0004
Ni	0.0009
Pb	73.1206
Sb	0.8012
Sn	25.8694
Zn	0.0013
Ag	0.0500
As	0.0871
Au	0.0015
Cd	0.0020
In	0.0202
S	0.0053
Te	0.0010
总计	99.9973

[0250] 在982℃的平均温度和0.012毫巴(1.2Pa)的平均绝对压力下,使用真空蒸馏(步骤200)进一步处理熔融焊料混合物6。真空蒸馏步骤产生两种产品流。一方面,我们获得了作为塔顶料流7的主要含有铅的第一浓缩铅流,另一方面,我们获得了作为第一蒸馏步骤200的第一塔底产物8的主要含有锡的产品流。表3中提供了这两种蒸馏产品流7和8的流速和组成。

[0251] 表3:第一真空蒸馏200的产物流

[0252]

wt%	塔顶7	塔底8
吨/天	61.8	24.8
Bi	0.0425	0.0014
Cu	0.0000	0.0122
Fe	0.0000	0.0015
Ni	0.0000	0.0028
Pb	99.5375	1.0055
Sb	0.2233	1.9800
Sn	0.1006	96.3129
Zn	0.0018	0.0001

Ag	0.0031	0.1400
As	0.0746	0.0700
Au	0.0000	0.0043
Cd	0.0024	0.0000
In	0.0057	0.0460
S	0.0071	0.0000
Te	0.0014	0.0000
总计	100.0000	99.5767

[0253] 第一真空蒸馏步骤200以连续模式进行,并且能够在大约三年的时期内操作,而不会观察到由于金属间化合物的形成而导致的任何蒸馏设备的阻塞或堵塞。

[0254] 在约562℃的温度下,第一浓缩铅流7可从蒸馏设备中获得。在进一步精炼该料流之前,在搅拌的同时将料流7的温度控制变为约450℃。允许连续量为100-120吨的料流7以在罐中收集。这些量分批进行软铅精炼步骤700。从每批中取出样品并分析As、Sn和Sb,以确定需要与金属相中存在的As、Sn和Sb反应的固体氢氧化钠(料流24)和固体硝酸钠(料流25)的量,并且作为第一碱和第一氧化剂添加这些量的上述化合物。反应一段时间并去除反应形成的第三上层浮渣26后,重复取样和分析。如果结果令人不满意,则重复该工艺步骤。对于73天操作期生产的软铅总量,在去除平均46kg/天的As、62kg/天的Sn和138kg/天的Sb(三种元素总共平均246kg/天)的大部分的过程中,使用了29.3公吨氢氧化钠(401kg/天)和15.5公吨硝酸钠(212kg/天),它们和料流7一起存在于步骤700的进料中。该精炼步骤在每批中形成含有存在于第一浓缩铅流7中的大部分As、Sn和Sb的且作为副产物(料流26)被去除的第三上层浮渣相。使用根据标准DIN EN 14582的方法对第三上层浮渣相取样并分析氯含量。分析表明存在约129ppm wt的氯。然后将软铅初级产品27倒入模具中,使其固化并冷却成为铅锭。

[0255] 在大多数批次中,将少量铜23加入到步骤700的进料中以生产一定量的含铜软铅。少量铜的存在提高了软铅的机械性能,使软铅更适合卷成建筑业用的铅片或表面的铅包层。许多含有高于平均铋含量的批次也被作为富铋软铅而分离,这在特定的最终用途中是可接受的,并带来了含铋原材料变得更容易被本发明方法和/或被为其提供原料的上游工艺接受的优点。这种软铅精炼是在与硬铅精炼相同的设备中分批进行的,这将在下面进一步讨论。软铅和硬铅批次之间的转变产生了一定数量的中等质量的材料,其被商业化为“未精炼的软铅”。表4中给出了这些不同的软铅终端产品流27的日平均生产速率(分布在所研究的73天长的生产期内)和组成。

[0256] 表4:软铅最终产品27的组成(wt%)

软铅产品27	未精炼的软铅	铜示踪的软铅	富铋软铅
吨/天	5.7	39.8	14.8
Bi	0.0905	0.0319	0.0568
Cu	0.0001	0.0428	0.0008
Fe	0.0000	0.0000	0.0000
Ni	0.0000	0.0000	0.0000
Pb	99.6306	99.9026	99.9240

Sb	0.2279	0.0000	0.0000
Sn	0.0208	0.0006	0.0004
Zn	0.0001	0.0001	0.0001
Ag	0.0032	0.0034	0.0025
As	0.0259	0.0002	0.0002
Cd	0.0002	0.0000	0.0000
In	0.0007	0.0001	0.0001
S	0.0006	0.0003	0.0003
Te	0.0000	0.0000	0.0000
Au	0.0000	0.0000	0.0000
总计	99.7727	99.9820	99.9852

[0258] 将来自第一真空蒸馏步骤200的第一塔底产物8与来自下游第三真空蒸馏步骤600的第三塔底产物22混合,并且将混合物进料至具有12个温度区的第一结晶器的第4区。结晶器是从完全水平稍微倾斜的圆柱形容器,并且包括用于将形成晶体从圆柱形容器的下端移动到较上端的内部旋转螺杆。温度区从下端到上端从0到11编号。通过适当的加热和冷却手段,在结晶器内部建立温度分布。接收进料的3区的温度大约控制在约210℃。在结晶器中,温度从3区到11区(230-250℃)向上逐步升高,其中富锡晶体从设备中移出。结晶器中从3区到0区(199℃)向下温度略微下降,但在0区再次升高至约220℃,以确保该区的温度始终保持在相图中的液相线以上,这样可以避免螺杆叶片上的任何固体生长,否则可能需要操作人员干预和暂时停运设备。

[0259] 在将进料流进料至结晶器之前,使该料流通过具有几个小时生产滞留时间的缓冲容器,其中一些混合平息了上游可能发生的任何温度变化,从而使进入结晶器的3区的进料的温度相当稳定,其任何变化由此都非常缓慢。此外,进入3区的进料的温度保持在略高于结晶器3区的温度,以避免在供给系统中形成固体。通过进入结晶器的3区,进料流被冷却并进入特定范围,具有该组成的料流在该范围内分离成与贫锡但更富含铅和贵金属的液相相平衡的、锡含量丰富的小晶体的固相。在结晶器中向下移动(从1区进一步下降到0区)的液体的温度升高带来的好处是,在圆柱形容器的下端防止了固体在螺杆叶片周边的生长,从而在螺旋叶片下方保留用于允许液体从圆柱形容器的上端流到下端的足够的空间。

[0260] 结晶器是倾斜的,使得容器中的液相能够容易地通过重力从设备的上端向下端移动。结晶器内的旋转螺杆通过结晶器中存在的连续液相,以相反的方向移动晶体。结晶器中的液位保持在晶体的溢出点以下,以最大限度地减少第一富锡产物的液体夹带,但足够高以促进热量从容器壁传递到容器内容物。在上端结束的晶体变得富锡,并且基本上来自进料的所有铅和贵金属都回收在结晶器的下端离开的液体第一排出产物中。该第一排出产物进一步含有显著量但浓度低于结晶器进料中的锡含量的锡。

[0261] 从第一结晶器的上端去除Sn晶体,然后将其引入第二结晶器的第4区(再次是3区),该第二结晶器也有12个温度区,编号从0到11。在第二结晶器中,也应用了类似于第一结晶器中的温度分布,这导致在这些晶体(料流10)在上端离开第二结晶器之前,第二液体排出产物与第一富锡晶体进一步分离。

[0262] 随结晶器进料进入的锑主要沿着锡主流的路径。第二结晶器的排出产物被回收

第一结晶器中,在那里它与进料混合。当认为Pb浓度过高时,将第二结晶器的排出产物暂时回收上游第一真空蒸馏步骤200的进料中,以保持从真空蒸馏塔底流8到净得的第一富银液体排出产物9的较高的Ag富集系数。同样,当结晶器流中存在Cu浓度时,因此也存在于第二结晶器的排出产物中,该排出产物,至少暂时地,优选再回收比第一结晶器的进料更上游的工艺步骤中,优选地回收净化操作工序100的第一步的进料中,以与粗焊料组合物1混合。

[0263] 第一富银的液体排出产物,作为含有结晶器进料中存在的大部分Ag的Sn/Pb合金副产物,离开第一结晶器。表5给出了步骤300中两个结晶器组件的出口产物流9和10的流速和组分。发现Sb也富集在离开第二结晶器的第一富锡晶体相中,但一些Sb也在第一富银液体排出产物中回收。表5中的富银液体排出产物9代表净得的排出体积及其组成。暂时并根据其组成,进行富银液体排出产物从第一结晶器的下端到第一结晶器的进料的回收,以进一步提高来自结晶器进料(料流8+22)至净得的第一富银液体排出产物9的Ag的富集系数。

[0264] 表5:结晶器组件的产物流

[0265]

wt %	第一富银液体排出产物9	第一富锡产物10
吨/天	1.3	27.0
Bi	0.0079	0.0010
Cu	0.2900	0.0014
Fe	0.0012	0.0016
Ni	0.0215	0.0023
Pb	16.5000	0.2387
Sb	0.4020	2.1000
Sn	79.5000	97.0536
Zn	0.0042	0.0000
Ag	2.8000	0.0100
As	0.1144	0.0680
Cd	0.0001	0.0000
In	0.1039	0.0411
S	0.0000	0.0000
Te	0.0000	0.0000
Au	0.0129	0.0034
总计	99.7581	99.5211

[0266] 将来自第一结晶器的净得的第一富银液体排出产物9转移到下游的纯化步骤(未示出)以回收所有贵金属以及Sn和Pb。为此,将富银液体排出产物浇铸到阳极中并进行电解步骤,在该步骤中产生含纯铅和锡的阴极,而其它金属保留在阳极泥中。该电解步骤的典型条件是:基于六氟硅酸(H_2SiF_6)、氟硼酸和/或苯磺酸的电解液;温度约40℃;电流密度140-200A/m²;电极间距约100mm。可以将锑加入到阳极组合物中,通常加入到大约1.5wt%的浓度。这带来的优点是阳极泥保持附着在阳极上并且不会分散在电解液中。为避免阳极完全钝化,导致电解受阻,可以定期和连续地从电解槽中取出一部分阳极,将它们的阳极泥移除,例如:机械地,然后可以在电池中更换清洁的阳极。也可以设计阳极,使得清洁的阳极变

得足够薄,从而更有效和/或更高效地将它们熔化成新的阳极。从夹带的电解液中回收这些阳极泥(平均约180kg/天),例如通过过滤,并且这些阳极泥含有约20wt%的银和更小浓度的金,还有在第一富银液体排出产物中存在的大多数其它金属,包括锑和任何铂族金属(PGM's)。阳极泥被进一步处理以回收银和其它贵金属。滤液回收至电解槽。

[0267] 通过第二真空蒸馏步骤400进一步处理来自第二结晶器的第一富锡晶体10,在1049℃的平均温度和0.005毫巴(0.5Pa)的平均绝对压力下操作。在73天的操作期内,将157.6吨含铅原料11(平均每天约2.2公吨)逐渐加入到第一富锡晶体中,以保持来自步骤400的塔顶产物的低凝固点。表6中给出了料流11的流速和组分。

[0268] 表6:第二真空蒸馏进料中加入的原料

[0269]

wt %	含铅原料11
吨/天	2.2
Bi	0.0299
Cu	0.0161
Fe	0.0018
Ni	0.0003
Pb	58.8711
Sb	0.0006
Sn	41.0558
Zn	0.0001
Ag	0.0036
As	0.0015
Cd	0.0000
In	0.0017
S	0.0002
Te	0.0000
Au	0.0001
总计	99.9827

[0270] 第二真空蒸馏步骤400产生两种产物流。一方面,我们获得了作为塔顶产物12的主要含有进料中的大部分铅、锑和银以及一些锡的产物流,另一方面,我们获得了作为第二塔底产物13的主要含有锡和仅微量的其它成分的产物流。这两种蒸馏产物流12和13的流速和组分示于表7中。

[0271] 表7:第二真空蒸馏的产物流

[0272]	wt%	塔顶 12	塔底 13
	吨/天	3.6	25.6
	Bi	0.0189	0.0004
	Cu	0.0000	0.0028
	Fe	0.0000	0.0019
	Ni	0.0000	0.0025
	Pb	37.8602	0.0011
	Sb	13.0000	0.3800
	Sn	47.7097	99.4584

[0273]	Zn	0.0000	0.0000
	Ag	0.0560	0.0029
	As	0.3900	0.0178
	Au	0.0000	0.0036
	Cd	0.0000	0.0000
	In	0.3050	0.0006
	S	0.0001	0.0000
	Te	0.0000	0.0000
	总计	99.3400	99.8719

[0274] 第二真空蒸馏步骤400以连续模式进行,并且能够在大约三年的时期内操作,而不会观察到由于金属间化合物的形成而导致的任何蒸馏设备的阻塞或堵塞。

[0275] 在三个连续步骤中进一步分批精炼来自步骤400的第二塔底产物13,这三个连续步骤在流程图中共同示为锡精炼步骤500。第一锡精炼步骤包括冷却第二塔底产物13和在搅拌下,将一定量的铝块(料流14)加入到平均温度为430℃的第二塔底产物中,以便与Sb和As反应并将其去除至符合既定国际工业标准的水平。添加的Al的量以对第二塔底产物13的分析为基础,并且包括超出化学计量要求的额外量。反应后,再次分析组成,如果结果不足,特别是Sb含量,则引入额外量的Al以引发第二反应步骤。总的来说,每公吨第二塔底产物13平均使用约4.3kg铝的量。最后一次添加约30分钟后,停止加热和搅拌,让液体熔融金属组合物冷却。在冷却过程中,温度下降到平均约250℃,形成了一层含有Al/Sb/As的浮渣,这些浮渣被定期性地从熔融液体金属表面去除。将浮渣收集并储存在干燥、密闭的双壁钢桶中,以防止与水或湿气接触从而形成锑化氢和/或砷化氢。料筒作为副产物(料流17)被移除并回收到上游的火法冶金工艺步骤中,在那里它们被未开封地引入熔融金属和/或炉渣的熔浴中,从而避免任何与湿气接触的风险。

[0276] 在将锡产物的温度再次升高至约330℃后,将熔融液体金属进行添加固体氢氧化钠(料流15)作为第三碱的第二锡精炼步骤。在该处理步骤中,铝被氢氧化钠键合,可能形成 Na_3AlO_3 ,并形成以上层固体浮渣从熔融液体金属中分离并作为料流18去除的分离相。反应一段时间后,将少量颗粒状硫散布/铺展在熔浴表面上。硫点燃并燃烧了任何可能从熔融液体金属中作为反应副产物逸出的氢气。结果,第二塔底产物13中的铝含量进一步降低。调节氢氧化钠的加入量,使第二塔底产物中的铝浓度降低至低于1ppm wt的检测极限(表8)。在该步骤中形成的浮渣也被再回收(料流18)到上游的火法冶金工艺步骤中。

[0277] 在第三个也是最后一个锡精炼步骤中,加入一定量的元素硫(料流16)以进一步降低熔融液体金属的铜含量,并去除第二锡精炼步骤中残留的任何氢氧化钠。关于元素硫,使

用从位于Tarnobrzeg (PL)的Zakłady Chemiczne Siarkopol公司获得的颗粒状硫作为元素硫。硫16主要与铜反应形成硫化铜,并与氢氧化钠反应形成迁移至另一个上层浮渣相中的 Na_2SO_3 。添加硫后,搅拌器继续运行约10分钟,以氧化任何残留的痕量硫并形成另一种浮渣。将该浮渣作为料流19从熔融液体金属中去除。由此获得的高纯度Sn初级产物(料流20,其流速和组成在表8中给出)仅含有14ppm的Cu,并被铸造成22kg的锭,堆叠、称重和捆扎。含硫的浮渣19在上游火法冶金工艺步骤中进行再处理。

[0278] 表8:高纯度锡最终产品

[0279]	wt%	高纯度锡 20
	吨/天	24.6
[0280]	Bi	0.0001
	Cu	0.0014
	Fe	0.0004
	Ni	0.0000
	Pb	0.0008
	Sb	0.0160
	Sn	99.9758
	Zn	0.0000
	Ag	0.0030
	As	0.0006
	Au	0.0001
	Cd	0.0000
	In	0.0006
	S	0.0000
	Te	0.0000
	Al	0.0001
	总计	99.9989

[0281] 第二真空蒸馏步骤400的塔顶产物12在第三真空蒸馏步骤600中进一步处理,在1000℃的平均温度和0.033毫巴(3.3Pa)的平均绝对压力下操作。第三真空蒸馏步骤600产生两种产物流。一方面,我们获得了作为塔顶产物21的主要含有铅和锑的产物流,另一方面,我们获得了作为第三个塔底产物22的产物流,其主要包含锡和部分锑以及存在于蒸馏进料中的大部分贵金属。这两种蒸馏产物流21和22的流速和组分示于表9中。

[0282] 表9:第三真空蒸馏的产物流

[0283]	wt%	塔顶21	塔底22
	吨/天	5.5	2.5
	Bi	0.0474	0.0011
	Cu	0.0000	0.0265
	Fe	0.0000	0.0004
	Ni	0.0000	0.0075
	Pb	90.1133	0.7827
	Sb	9.1014	2.1363
	Sn	0.5379	96.8647

Zn	0.0002	0.0001
Ag	0.0100	0.0950
As	0.4700	0.0730
Cd	0.0019	0.0000
In	0.1860	0.0297
S	0.0022	0.0000
Te	0.0013	0.0000
Au	0.0000	0.0000
总计	100.4716	100.0170

[0284] 第三真空蒸馏步骤600以连续模式进行,并且能够在大约三年的时期内操作,而不会观察到由于金属间化合物的形成而导致的任何蒸馏设备的阻塞或堵塞。

[0285] 第三塔底产物22被回收至上游步骤300的第一结晶器,在那里它与来自步骤200的第一塔底产物8混合,以回收其有价金属内容物。

[0286] 塔顶产物21在步骤800中进一步精炼,在作为第一真空蒸馏步骤200的塔顶流7的第一浓缩铅流的软铅精炼步骤700期间使用的相同设备中分批地进行。在73天的操作期内,另外还有810.2公吨来自第三真空蒸馏的塔顶产物,它是先前操作(料流29)留下的,平均约11.1吨/天,将其与料流21混合,随其一起精炼。这种硬铅的精炼是以100-120吨的总进料分批进行的。在这个实施例考虑的73天的操作期内,大约9天用于精炼1159吨硬铅,约129吨/天;在43天中,设备用于共计精炼4400吨如上所述的软铅产物,平均约102吨/天。

[0287] 在搅拌的同时,将用于硬铅精炼步骤800的硬铅的熔融液体金属进料首先加热至约450℃。取样,并分析As和Sn以确定固体氢氧化钠(料流30)和固体硝酸钠(料流31)的量,这两种量被认为是从熔融液体金属相中去除As和Sn所需的量,加入这些量作为第二碱和第二氧化剂。在本实施例考虑的73天操作期内,在该精炼步骤中总共加入了15.2公吨氢氧化钠(平均208kg/天)和7.6公吨硝酸钠(平均104kg/天),去除大部分的As(平均26kg/天)和Sn(32kg/天),所述As和Sn与料流21和29一起进入步骤800。几乎所有存在于硬铅精炼步骤800的进料中的Sb(1502kg/天)都保留在纯化的硬铅产物28中。该硬铅精炼步骤形成全部的第四上层浮渣相,其含有存在于塔顶产物21和29中的大部分As和Sn,并且作为副产物(料流32)被去除。使用根据DIN EN 14582的方法对第四上层浮渣相取样并分析氯含量。分析表明存在约130ppm wt的氯。纯化的硬铅最终产物流28的流速和组分在表10中给出。

[0288] 表10: 硬铅最终产物的组成

[0289]

wt %	硬铅28
吨/天	15.9
Bi	0.0550
Cu	0.0000
Fe	0.0000
Ni	0.0000
Pb	91.4680
Sb	8.9900
Sn	0.0192

Zn	0.0001
Ag	0.0112
As	0.0025
Cd	0.0002
In	0.0005
S	0.0005
Te	0.0000
Au	0.0000
总计	100.5472

[0290] 因此,该硬铅精炼步骤在步骤800中的目标仅是去除总共平均58kg/天的杂质,这明显低于步骤700的去除目标。此外,As和Sn在步骤800的进料中的浓度也高于在步骤700的进料中的浓度。因此,步骤800比步骤700更容易达到其目标。相对于分别进入铅精炼步骤700和800的(As+Sn+Sb)的总量,步骤800比步骤700消耗的化学品明显更少,也产生明显更少的上层浮渣,这也带来了在上游火法冶金工艺中回收上层浮渣的负担更小的益处。还发现,在步骤800中,As和Sn可以成功地被去除至非常低的水平,而几乎不需要去除任何Sb。

[0291] 现在已经充分描述了本发明,本领域技术人员将理解,在不脱离由权利要求书限定的本发明的范围的情况下,本发明可以在要求保护的范围内的参数的宽范围内进行。

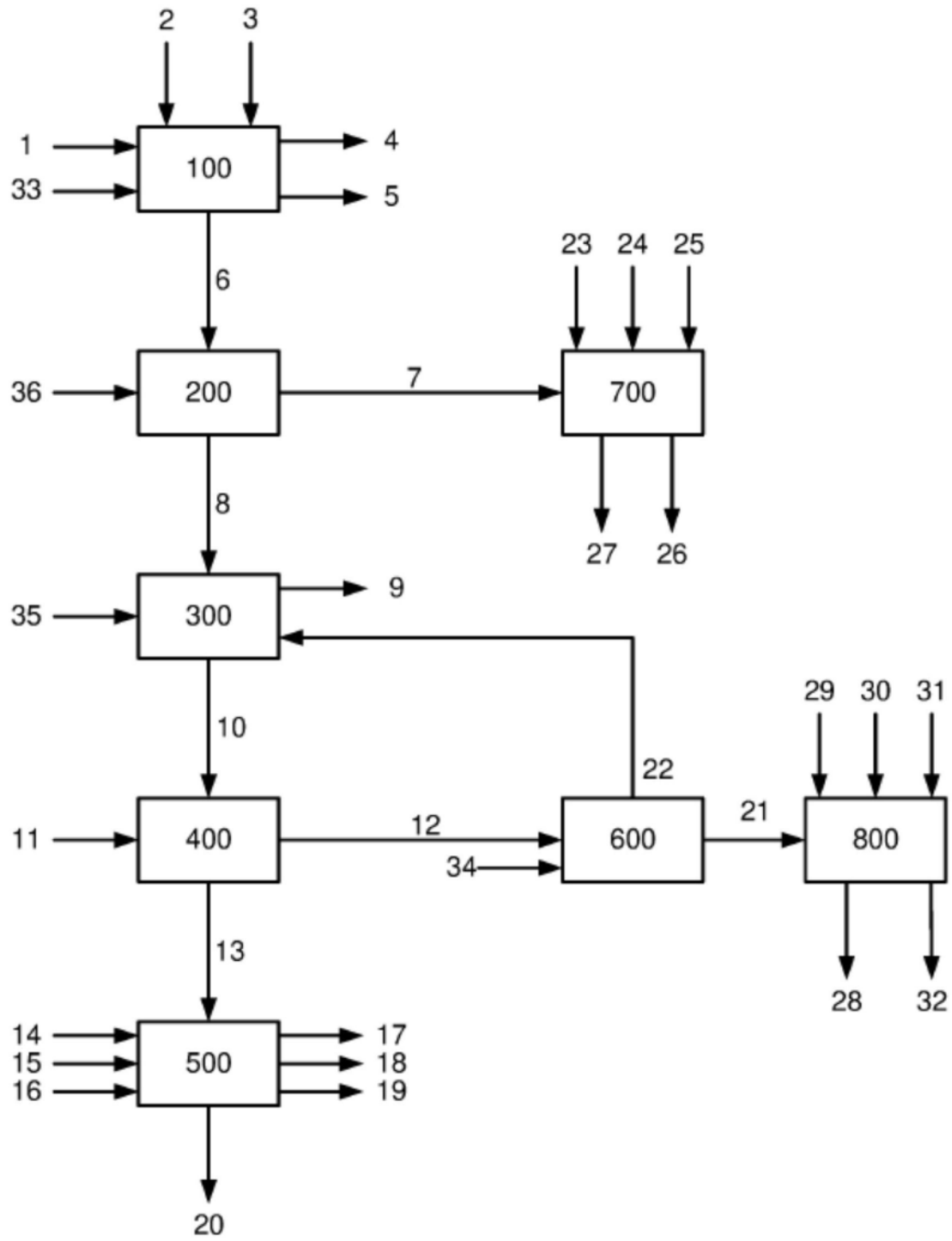


图1