



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113366130 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202080009414.4

(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 113366130 A

(43) 申请公布日 2021.09.07

(30) 优先权数据

19154614.2 2019.01.30 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.07.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/052226 2020.01.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/157168 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 李雪 姚开丽

(51) Int. Cl.

C22B 9/04 (2006.01)

B23K 35/26 (2006.01)

C22C 3/00 (2006.01)

C22C 13/00 (2006.01)

C22B 25/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104651625 A, 2015.05.27

CN 109014652 A, 2018.12.18

CN 104651626 A, 2015.05.27

(续)

审查员 董殊

权利要求书2页 说明书37页 附图1页

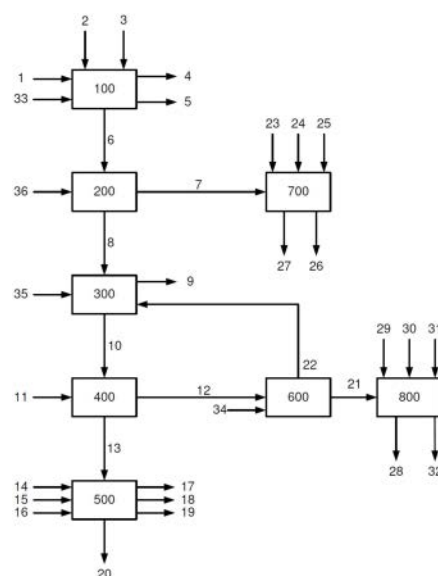
(54) 发明名称

改进的铅和锡产品的联产

(57) 摘要

公开了一种生产软铅(27)、硬铅(28)和锡(20)的方法,包括:a)对包括铅+锡+铋的焊料(6)进行第一蒸馏(200),由此生产第一铅塔顶产品(7)和第一锡塔底产品(8),b)任选地,对第一锡塔底产品(8)进行结晶(300),由此生产银排出产品(9)和第一富锡产品(10),c)对第一富锡产品(10)和/或第一锡塔底产品(8)进行第二蒸馏(400),由此生产第二塔底产品(13)和第二铅塔顶产品(12),d)对第二铅塔顶产品(12)进行第三蒸馏(600),用于蒸发Pb+Sb,由此生产第三塔底产品(22)和第三铅塔顶产品(21)。还公开了一种工艺中间体组合物,包括0.08至6.90wt%的铅、0.50至3.80wt%的铋、92.00至98.90wt%的锡、≥96.00wt%的锡+铅+铋、1至500ppm wt的铜、≤0.0500wt%的银、≤0.40wt%的砷、铝、镍、铁和

锌各自≤0.1wt%,铬+锰+钒+钛+钨的总量≤0.1wt%。



[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

CN 104593614 A,2015.05.06

US 2020023473 A1,2020.01.23

EP 0354392 A1,1990.02.14

1. 一种金属组合物,以干重计,包括:
至少0.08wt%且至多6.90wt%的铅(Pb),
至少0.50wt%且至多3.80wt%的锑(Sb),
至少92.00wt%且至多98.90wt%的锡(Sn),
共计至少96.00wt%的锡、铅和锑,
至少1ppm wt且至多500ppm wt的铜(Cu),
至少10ppm wt且至多0.0500wt%的银(Ag),
至多0.40wt%的砷(As),
铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)总量为至多0.1%,
至多0.1%的铝(Al),
至多0.1%的镍(Ni),
至多0.1%的铁(Fe),和
至多0.1%的锌(Zn)。
2. 根据权利要求1所述的金属组合物,所述金属组合物为熔融液体。
3. 一种用于生产软铅产品(27)、硬铅产品(28)和锡产品(20)的方法,所述方法包括:
 - a) 提供主要包括大量铅和锡以及少量锑的焊料混合物(6),
 - b) 第一蒸馏步骤(200),通过蒸发从步骤a)中的所述焊料混合物(6)中主要分离出铅,由此生产作为塔顶产品的第一浓缩铅流(7)和富锡的第一塔底产品(8),所述第一浓缩铅流(7)形成获得所述软铅产品(27)的基础,
 - d) 第二蒸馏步骤(400),通过蒸发从根据权利要求1所述的金属组合物中主要分离出铅和锑,所述金属组合物是来自步骤b) (200)中的第一塔底产品(8),由此生产作为塔顶产品的第二浓缩铅流(12)和第二塔底产品(13),所述第二塔底产品(13)形成获得所述锡产品(20)的基础,
 - e) 第三蒸馏步骤(600),通过蒸发从来自步骤d) (400)中的所述第二浓缩铅流(12)中主要分离出铅和锑,由此生产作为塔顶产品的第三浓缩铅流(21)和第三塔底产品(22),所述第三浓缩铅流(21)形成获得所述硬铅产品(28)的基础。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述焊料混合物(6)符合以下条件中的至少一个:
包括至少45wt%的铅(Pb),
包括至少10wt%的锡(Sn),
包括共计至少90wt%的锡和铅,
包括至少0.42wt%的锑(Sb),和
包括至少0.0010wt%的银(Ag)。
5. 根据权利要求3所述的方法,其中,将含有铅的新鲜进料加入到第二蒸馏步骤d) (400)的进料中。
6. 根据权利要求3所述的方法,其中,将含有铅的新鲜进料加入到第三蒸馏步骤e) (600)的进料中。
7. 根据权利要求3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的步骤(800),从而生产作为所述硬铅产品(28)的纯化硬铅流。
8. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述第三浓缩铅流(21)包括至少0.50wt%且至多

15.0wt%的铈。

9. 根据权利要求3所述的方法,其中,如果所述焊料混合物(6)中存在银,所述方法包括对来自步骤b) (200)中的第一塔底产品(8)进行的分步结晶步骤c) (300),用于分离银和锡,并从结晶步骤的液体端生产富银的排出产品(9),从结晶步骤的晶体端生产第一富锡产品(10),并且进行步骤d)的根据权利要求1所述的金属组合物是从步骤c) (300)中获得的第一富锡产品(10),所述从步骤c) (300)中获得的第一富锡产品(10)替换第二蒸馏步骤d) (400)进料中的来自步骤b) (200)中的第一塔底产品(8)。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,分步结晶步骤c) (300)的进料中的银浓度为至少10ppm wt。

11. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述第二塔底产品(13)进一步被精炼以获得高纯度锡初级产品(20)。

12. 根据权利要求3所述的方法,进一步包括从第一蒸馏步骤b) (200)中获得的第一浓缩铅流中去除选自金属砷、锡和铈的至少一种污染物的步骤(700),从而生产作为软铅产品(27)的纯化软铅流。

13. 根据权利要求3所述的方法,其中,第一蒸馏步骤b) (200)的进料是粗焊料组合物(1),所述粗焊料组合物(1)包括至少0.16wt%的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)、钨(W)、铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)、铝(Al)和锌(Zn)总量,所述进料在至少500°C的温度下提供,所述方法进一步包括在步骤b) (200)之前预处理粗焊料组合物(1)的步骤,以形成焊料混合物(6)作为第一蒸馏步骤b) (200)的进料,所述预处理步骤(100)包括以下步骤:

f) 将所述粗焊料组合物冷却至至多825°C的温度,以产生包括第一上层浮渣(4)的熔浴,所述第一上层浮渣(4)由于重力而漂浮在第一液体熔融金属相上,

g) 将选自碱金属、碱土金属、包括碱金属的化合物和包括碱土金属的化合物的化学品(2)加入到第一液体熔融金属相中,以形成包括第二上层浮渣(5)的熔浴,所述第二上层浮渣由于重力而漂浮在第二液体熔融金属相的顶部上,和

h) 从第二液体熔融金属相中去除第二上层浮渣(5)。

14. 根据权利要求3所述的方法,其中,以重量计,进料到第一蒸馏步骤b) (200)的焊料混合物(6)包括:

共计至少90%的锡和铅,

铅比锡多,

铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)总量为至多0.1%,

至多0.1%的铝(Al),

至多0.1%的镍(Ni),

至多0.1%的铁(Fe),和

至多0.1%锌(Zn)。

15. 根据权利要求3所述的方法,其中,以重量计,进料到第一蒸馏步骤b) (200)的焊料混合物(6)包括至少1ppm wt且至多5000ppm wt的铜。

改进的铅和锡产品的联产

技术领域

[0001] 本发明涉及通过火法冶金由一次原料和/或二次原料来生产有色金属,特别是铅(Pb)和锡(Sn),并且可能与生产铜(Cu)相结合。更具体地,本发明涉及从主要含有铅和锡的混合物中生产和回收高纯度铅产品和高纯度锡产品。

背景技术

[0002] 自古以来,金属铅就代表着现代工业中的一种主要有色商品。当今的铅市场主要依赖于其在铅蓄电池中的应用,主要是铅酸电池。铅在其他使用领域(包括建筑用铅板、作为辐射屏障的铅、作为自重的铅、作为水下电缆的保护的铅、作为弹药的铅以及作为黄铜中的合金金属的铅)的消耗量,与其在汽车工业中的消耗量相比相形见绌。

[0003] 铅的获得可以追溯到公元前5000年的古埃及,几个世纪以来都是从一次原料中获得,最重要的是从方铅矿(硫化铅,PbS)中获得。富含铅的矿物经常与其他金属一起出现,特别是银、锌、铜,有时还有金。在现代社会,铅也成为所有常用金属中回收最多的。此外,在二次原料中,铅也经常与其他金属结合存在。例如,焊料中存在的铅会伴随有大量的其他金属,主要是锡,硬铅可能含有高达18wt%的其他金属,最常见的是铋。因此,从一次和二次原料中回收高纯度铅产品需要将铅与其他金属分离,并精炼铅或铅与其他有色金属的混合物,以获得高纯度铅初级产品。

[0004] 锡也是一种有价有色金属。锡的许多最终用途对污染物很敏感,需要高纯度的锡。例如,这适用于制备高品级无铅焊料,用于制造半导体化合物,例如氮化锡、碲化铋、砷化锡和超导体合金。

[0005] 特别是,银作为锡金属的污染物是不希望存在的。锡金属中大量存在的银会降低锡金属的机械性能。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,由此锡罐的壁会从内到外表面被腐蚀。这对食品工业中使用的锡罐来说是一个主要问题。

[0006] 生产高纯度锡产品的目标之一是从初级锡产品中主要去除大量的铅,以及在一定程度上少量的铋。

[0007] Guo-Bin Jia等,“Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation”,载于Transactions of Nonferrous Metals Society of China(《中国有色金属学会会刊》),英文版,2013年6月1日第23卷第6期,第1822-1831页,涉及通过真空蒸馏从锡中深度去除铅,以获得无铅焊料,作为包括电解和结晶在内的常规分离方法的替代方法。该文献首先描述了在铅含量为77.99wt%的粗铅和铅含量为12.21wt%的粗锡上,分批进行小规模真空蒸馏实验。原料中铋含量分别为0.0386wt%和0.3384wt%,还含有少量的铜、铋、砷、铁和银。还报道了在900℃至1100℃范围内的四种不同温度下,真空蒸馏20、40、60和80分钟后获得的挥发性组分和残留物组分中铅和锡含量的变化。还描述了连续的工业化实验,也是在昆明大学,可能是从相同的原料开始。粗铅被分离为纯度大于99.5%的塔顶铅产品,其含有约0.05%的锡。据称,含有8%的铅和约91%的锡的残留物适合与粗锡材料混合,并通过另一次蒸馏进行纯化。粗锡中的铅无法在一次蒸馏中直接从12.21%去除

至0.01%，因此进行了两次蒸馏。在第一次蒸馏这两种粗锡时，粗锡中的铅可以通过蒸馏掉一种含有10-12%的锡和约88%的铅的挥发性组分而降低到0.2%。然而，挥发性组分的量非常小，副产品被认为适合与粗铅混合进行进一步精炼。将来自第一次蒸馏的残留物进行两次蒸馏中的第二次蒸馏，在此过程中将锡中的铅去除至小于0.01%。该第二次蒸馏的挥发性组分的组成为70%的Pb和30%的Sn。此外，这种副产品被认为适合与粗铅材料混合进行进一步精炼。基于实验结果，该文献提出了一种三步真空蒸馏工序，每个进一步的蒸馏步骤处理从上一步骤获得的残留物，用于将80%/20% Pb/Sn的粗铅材料分离为含有>99%的Pb的粗铅产品作为第一步塔顶馏出物，以及将含有<0.01%的Pb和>99.5%的精炼锡作为第三步残留物。将来自第二和第三蒸馏步骤的塔顶副产品回收，并与进料到第一蒸馏步骤的粗铅原料混合。该文献没有描述，也不涉及任何其他进料组分(包括锑)的去向。

[0008] CN102492861公开了一种由多种不同来源的粗锡生产精炼锡的方法，该粗锡包括至少83.80wt%和高达96wt%的锡，该方法包括串联的两个真空蒸馏步骤的工序，其中，对第一蒸馏的塔顶产品进行第二真空蒸馏步骤，以回收来自第二真空蒸馏步骤的第二粗锡塔底产品中携带的大部分锡，其中，该第二粗锡回收到第一真空蒸馏步骤中。该方法还生产铅锑合金作为第二真空蒸馏步骤的塔顶产品，并且通过真空处理还生产含有91-99wt%的As的粗砷副产品。粗锡进料在第一次真空蒸馏之前进行离心步骤，其中铁含量降低，并进行硫的加入步骤以去除铜。通过使用铝处理精炼的锡以进一步减少痕量的砷和锑，并在后续步骤中去除残留铝，将第一真空蒸馏步骤得到的塔底产品精炼的锡进一步精炼至符合工业标准GB/T 728-2010要求的至少99.95wt%的纯度。

[0009] CN101570826公开了一种通过串联的三个真空蒸馏步骤从锡中分离出铅的方法，对来自上游步骤的塔底产品进行下游步骤。该文献仅关注铅和锡之间的分离，并且目标是铅含量至多为0.005wt%的精炼锡。该文献没有提供任何关于少量“其他组分”的性质的细节，也没有说明这些组分的去向。在每个步骤中，分离出一定量的所谓“浮渣”，其细节也未公开。

[0010] CN101570827还涉及在存在一定量的锑(Sb)的锡中分离出铅。在所公开的两阶段真空蒸馏方法中，第一阶段的底部再次在第二阶段中被蒸馏，以获得锡含量为99+%的最终塔底产品粗锡，而在第二阶段中作为塔顶馏出物获得的所谓锡-铅-锑合金被返回到第一阶段。此外，该文献似乎只关注获得高纯度的锡产品，以及在每个阶段和整个两阶段方法中获得高金属回收率。

[0011] CN104651625还描述了两阶段和三阶段真空蒸馏方法，其中，来自前面阶段的塔顶馏出物在最后阶段将被再次蒸馏。每个方法的最后阶段塔顶冷凝器分为两个部分，在不同温度下操作，得到两种不同的塔顶产品，第一个且最热的冷凝液仍然含有Sn，并被回收到最后蒸馏阶段，而第二个且最冷的冷凝液的Sn含量明显较低，并以Pb-Sb合金的形式去除。

[0012] 上述文献解决的是分离问题，与从二次原料中回收有色金属相关的问题相比，这些问题极其简化，特别是作为与铜联产中回收其他有色金属的一部分。在这一特殊行业中，原料的种类繁多，各种原料来源的获得性可能会快速且广泛地变化。上述公开的方法不能提供该行业所需的灵活性，以生产不仅质量足够高而且随着时间推移相当稳定的初级产品。因此，仍然需要一种方法，相对于上述方法，该方法在原料允许性(allowability)方面具有改进的灵活性。

[0013] WO 2018/060202 A1公开了将焊料型原料真空蒸馏成为塔顶铅流和作为塔底产品的锡流,包括焊料型原料的预处理以去除可能干扰下游真空蒸馏的污染物。据称,塔顶产品将使用常规方法进一步精炼,以形成初级和高纯度的“软铅”产品,但未提供进一步的细节。据称,塔底产品适合于进一步升级为商业上几种重要存在量的金属,特别是锡、锑和剩余的铅,但可能包括其他有价金属,例如银(Ag)。WO 2018/060202 A1没有提供关于如何进行的任何细节。该文献涉及真空蒸馏步骤的可操作性,在该步骤中,从焊料型原料中蒸发出铅。它没有解决有色金属回收行业中原料获得性变化很大的问题。

[0014] 本发明的目的在于消除或至少减轻以上描述的问题和/或总体上提供改进。

发明内容

[0015] 根据本发明,提供如所附权利要求书中的任一项所限定的方法。

[0016] 在一种实施方式中,本发明提供一种金属组合物(10),以干重计,包括:

[0017] 至少0.08wt%且至多6.90wt%的铅(Pb),

[0018] 至少0.50wt%且至多3.80wt%的锑(Sb),

[0019] 至少92.00wt%且至多98.90wt%的锡(Sn),

[0020] 共计至少96.00wt%的锡、铅和锑,

[0021] 至少1ppm wt且至多500ppm wt的铜(Cu),

[0022] 至多0.0500wt%的银(Ag),

[0023] 至多0.40wt%的砷(As),

[0024] 至多0.1%的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)总量,

[0025] 至多0.1%的铝(Al),

[0026] 至多0.1%的镍(Ni),

[0027] 至多0.1%的铁(Fe),和

[0028] 至多0.1%的锌(Zn)。

[0029] 在一种实施方式中,本发明提供一种用于生产软铅产品、硬铅产品和锡产品的方法,所述方法包括:

[0030] a) 提供主要包括大量铅和锡以及少量锑的焊料混合物,

[0031] b) 第一蒸馏步骤,通过蒸发从来自步骤a)中的所述焊料混合物中主要分离出铅,由此生产作为塔顶产品的第一浓缩铅流和富锡的第一塔底产品,所述第一浓缩铅流形成获得所述软铅产品的基础,

[0032] c) 如果所述粗焊料混合物中存在银,任选地对来自步骤b)中的第一塔底产品进行分步结晶步骤,用于从锡中分离出银并从结晶步骤的富银的液体端生产排出产品和从结晶步骤的晶体端生产第一富锡产品,

[0033] d) 第二蒸馏步骤,通过蒸发从根据本发明的金属组合物中主要分离出铅和锑,所述金属组合物选自来自步骤c)中的第一富锡产品和来自步骤b)中的第一塔底产品,由此生产作为塔顶产品的第二浓缩铅流和第二塔底产品,所述第二塔底产品形成获得所述锡产品的基础,

[0034] e) 第三蒸馏步骤,通过蒸发从来自步骤d)中的所述第二浓缩铅流中主要分离出铅和锑,由此生产作为塔顶产品的第三浓缩铅流和第三塔底产品,所述第三浓缩铅流形成获

得所述硬铅产品的基础。

[0035] 申请人已经发现,根据本发明的金属组合物非常适合作为根据本发明的方法的中间料流,更具体地作为第二蒸馏步骤d)的进料以在单个蒸馏步骤中进行分离,在该步骤中通过蒸发去除大部分铅和铈,得到作为残留物的锡浓缩物,其可以容易地通过化学方法纯化以成为高纯度的锡初级产品,而来自蒸馏步骤的塔顶馏出物形成非常适合于通过步骤e)的进一步蒸馏步骤从其得到硬铅初级产品,更具体地含有2-15wt%范围内的铈的铅产品。

[0036] 申请人发现,按照规定,铅在根据本发明的金属组合物中的存在显著地有助于这种适用性,因为在所述蒸馏步骤d)中,铅充当用于从塔顶取出大部分铈的载体。因此,根据本发明的金属组合物中较高的铅存在量,导致其所经受的蒸馏步骤d)的底部流中较低水平的铈。

[0037] 申请人发现,当银存在于根据本发明的组合物中时,与铈相同的逻辑也适用。可以操作蒸馏步骤d),使得步骤d)的进料中的大部分银从塔顶取出,并因此从塔底残留物中去除,其中优选仅存在有限量的银。因此,由于同样的原因,较高的铅存在量也会导致其所经受的蒸馏步骤d)的底部流中较低水平的银。

[0038] 然而,申请人已经发现,根据本发明的金属组合物中的铅含量可以保持有限,符合规定的上限。申请人已经发现额外的铅或含有铅的进料可以与根据本发明的金属组合物混合,以形成用于蒸馏步骤d)的进料。这带来的优势是,对于在根据本发明的金属组合物的生产中上游的相同体积处理能力,根据本发明的金属组合物可以携带更多的锡,其比铅更有价值。因此,该优势直接关系到工艺运营商可能获得的更大经济优势。这个论点并没有消除符合本发明组合物中铅的下限的优势,因为存在的任何铅不需要通过向蒸馏步骤d)中加入额外的进料来提供。

[0039] 申请人倾向于在根据本发明的金属组合物中铈含量在规定的范围内。这带来的优势是,该组合物适合作为原料,用于从中获得硬铅产品以及高纯度的锡初级产品。根据本发明方法的目标是生产硬铅产品作为第三初级产品,以及软铅产品和锡产品。铈的规定最低含量确保了获得硬铅产品的能力。

[0040] 申请人认为,根据本发明的金属组合物中对锡的存在所规定的范围的限制,通常是对其他组分所规定的限制的结果以及除此之外允许的其他元素的任选存在的结果。

[0041] 根据本发明的金属组合物中锡、铅和铈的总含量应在规定的范围内。所规定的下限减少了其他元素的可能存在,特别是没有作为本发明规定的一部分的元素,其在金属组合物的进一步加工中可能是不希望得到的,并且在从中获得目标初级产品中带来额外的负担。在一种实施方式中,根据本发明的金属组合物除了本文中针对该组合物所讨论的元素之外,还包括未讨论或指定的任何其他元素,其浓度不超过偶然的杂质并且不影响形成本发明目标的技术效果,特别是对该组合物进行的真空蒸馏步骤的平稳操作,以及生产作为衍生物的商业品级质量的初级产品的能力。

[0042] 申请人已经发现,根据本发明的金属组合物中可以存在银,只要其水平保持有限。如上文背景部分所述,在商业高品级锡初级产品中不希望出现高水平的银。申请人已经发现,在组合物中可以允许银达到规定的上限,因为当组合物如所述进行蒸馏步骤d)时,可以使银优选从塔顶馏出。申请人已经发现,所规定的水平是可接受的,因为蒸馏步骤d)可以进行成使得底部残留物中的银水平足够低,使得由其得到的锡初级产品符合可销售的高纯度

锡初级产品的规格。

[0043] 申请人还发现,在本发明的金属组合物中,在规定的限度内存在砷是允许的。申请人发现,也可操作蒸馏步骤d)以使大部分砷最终存在于塔顶产品中,在塔顶产品中,它可作为硬铅最终产品的可接受的次要组分与铈一起存在。申请人已经发现,少量砷可能留在蒸馏步骤d)的底部残留物中,导致可以通过用化学方法进一步精炼该料流而进一步降低其水平,如在本文的下文中进一步描述,以获得作为根据本发明的方法生产的三种初级产品之一的所希望得到的锡产品。

[0044] 此外,根据本发明的金属组合物的特定元素含量低,所述特定元素在下游蒸馏步骤d)和e)的操作条件下可能通过彼此之间或与锡之间的反应形成固体金属间化合物,并且所述特定元素可能附着于设备并损害蒸馏操作。

[0045] 根据本发明的金属组合物包含显著且有限量的铈。可以允许规定量的铈,因为通过在步骤d)中设置适当的蒸馏条件,该量的铈可以很容易地从锡中蒸馏出来,使得铈和铅一起蒸发,铅通常比铈更易挥发。铈的允许量拓宽了上游工艺原料的可接受标准,从该上游工艺原料中获得根据本发明的金属组合物。

[0046] 申请人已经发现,根据本发明的方法带来的优势是能够接受粗焊料作为原料,所述原料的组成可以广泛地变化,而不需要改变操作和/或控制目标来操纵和/或控制不同的工艺步骤。

[0047] 例如,第一蒸馏步骤b)可以继续尽可能选择性地完全以蒸发掉大部分进入的铅为目标,从而生产具有所需品质的塔顶产品(通过下游软铅精炼步骤从该塔顶产品中获得初级软铅产品),从而将来自其原料的大部分锡和铈保留在作为塔底残留物的第一塔底产品中。因此,蒸馏步骤b)可能集中于通过蒸发主要是去除铅,同时尽可能少地使蒸发的铅携带铈、银和锡。该工序能够在进一步的蒸馏步骤d)和e)中处理铈和锡,并且还能够处理可能以污染锡初级产品的量存在的银和/或证明包括可选的步骤c)是合适的以在额外的副产品流中回收存在的银。

[0048] 第二蒸馏步骤d)可继续完全将残留的富锡产品作为其残留物作为目标,该残留物适合于通过下游锡精炼步骤从中获得锡初级产品,从而将来自其原料的大部分铅和铈引入作为其塔顶料流的第二浓缩铅流中。因此,步骤d)可集中于生产具有所需锡纯度的残留物。由于下游蒸馏步骤e),该方法能够处理来自步骤d)的作为塔顶产品获得的任何馏出物。

[0049] 第三蒸馏步骤e)可继续完全以将铈和铅(当存在时)从其原料中选择性蒸发进入第三浓缩铅流作为其塔顶馏出物为目标。因此,步骤e)可集中于生产含有尽可能多的铈和砷(如果存在)的塔顶料流,并可蒸发获得该操作目标所需的铅载体的量。从蒸馏步骤e)获得的第三塔底产品是非常适合在最合适的位置回收到本发明方法中的料流。

[0050] 如果存在,分步结晶步骤可完全集中于从主锡料流中去除银,以使最终锡初级产品中的银含量足够低,并符合客户预期。当第一塔底产品中的银水平为至少120ppm wt时,申请人倾向于将分步结晶步骤包括在根据本发明的方法中,因为他们认为额外的富银的副产品的经济利益大于结晶步骤的额外负担和操作成本,包括该步骤需要的额外的运营商注意,并且因为该额外步骤有利于下游的第二蒸馏步骤d)更容易地实现其操作目标,如上所述。申请人已经发现,在任选的分步结晶步骤c)中大量铅的存在有助于从大部分锡中将银分离成液体排出产品,作为根据本发明方法的额外副产品,其中,该大部分锡作为结晶步骤

c)的晶体副产品的一部分而被回收。

[0051] 根据本发明的方法的主要有利技术效果是其能够容易地处理宽范围的进料流组合物,而不必改变该方法的大部分单独步骤的操作目标。容易接受的宽范围的原料流组合物使得本发明的产品也具有相对宽范围的可接受的组成。

[0052] 根据本发明的方法相对于其焊料原料的原料灵活性带来了进一步的优势,即根据本发明的方法的上游工艺步骤能够接受宽范围的原料。

附图说明

[0053] 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圖。

具体实施方式

[0054] 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。

[0055] 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/或所示的其他顺序来操作。

[0056] 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他方向操作。

[0057] 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。不排除存在其他要素或步骤。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他特征、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。

[0058] 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。

[0059] 如本文中所使用的“重量百分比”、“wt%”、“wt-%”、“百分比重量”、“%重量”、“ppm wt”、“ppm重量”、“重量ppm”或“ppm”及其变体是指物质的浓度,即该物质的重量除以组合物的总重量,并乘以100或1000000(如适用),除非另有说明。应当理解,如本文中所使用,“百分比”、“%”意在与“重量百分比”、“wt%”等为同义词。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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用于表示这种流。

[0063] 从本发明回收的目标金属中,锡和铅被认为是“焊料金属”。这些金属区别于其他金属,特别是区别于其他两种目标金属铜和镍,也区别于铁,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他目标金属铜和/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。

[0064] 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SiO₂、CaO、Al₂O₃、Na₂O的Si、Ca、Al、Na的含量。

[0065] 在本发明的一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包含至少0.09wt%或甚至至少0.10wt%的铅,优选至少0.15wt%,更优选至少0.20wt%,甚至更优选至少0.50wt%,优选至少0.75wt%,更优选至少1.00wt%,甚至更优选至少1.50wt%,优选至少2.00wt%,更优选至少2.50wt%,甚至更优选至少3.00wt%,优选至少3.50wt%,更优选至少4.00wt%,甚至更优选至少4.50wt%的铅。申请人已经发现,在根据本发明的金属组合物中,少量的铅是容易允许的,甚至是所希望的,因为铅促进锑在下游真空蒸馏步骤中的蒸发。由于其相对较高的挥发性,铅会在蒸馏步骤中稀释气相,从而从残留液体中提取更多锑,并因此充当锑的一种载体。与锑相同的逻辑适用于组合物中可能存在的银。因此,铅促进了从主锡料流中去除锑和/或银,从而有助于最终获得更高纯度的锡初级产品。

[0066] 在本发明的一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包含至多6.80wt%的铅,优选至多6.50wt%,更优选至多6.00wt%,甚至更优选至多5.50wt%的铅,优选至多5.00wt%,更优选至多4.50wt%的铅,甚至更优选至多4.00wt%的铅。在根据本发明的金属组合物中具有较低量的铅的情况下,当这通过分步结晶步骤生产时,申请人已经发现,排放副产品的体积可以保持较低,并且排放产品中的银浓度可以保持较高。这带来的优势是,可以从更稀释的原料中有效地回收银,同时生产银含量足够高的排出产品,以允许有效且高效地回收其中的银。排出产品的较低体积和较高的银含量也有利于从排出产品中回收银的

工艺步骤的效率和有效性。

[0067] 根据本发明的组合物中铅存在的上限的另一个优势是,在相同量的组合物中留有更多的空间用于通过相同的设备处理更高体积的锡。因为将锡提升为初级产品的经济价值高于将铅提升为初级产品的经济价值,所以限制组合物中的铅可以提高锡生产的盈利能力。申请人已经发现,如果将根据本发明的金属组合物作为其进料的一部分在第二蒸馏中仍然需要更多的铅,则可能优选将铅或合适的含有铅的新鲜进料直接加入到蒸馏的进料中,而不是坚持在根据本发明的组合物中具有更多的铅,因为其可能对锡生产造成不利影响。

[0068] 在本发明的一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包含至少0.75wt%,优选至少1.25wt%,更优选至少1.50wt%,优选至少1.75wt%,更优选至少1.80wt%,甚至更优选至少1.90wt%,优选至少1.95wt%,更优选至少2.00wt%,甚至更优选至少2.10wt%的锑。任选地,金属组合物包含至多3.70wt%,优选至多3.50wt%,更优选至多3.20wt%,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2.15wt%,更优选至多2.10wt%,甚至更优选至多2.00wt%的锑。申请人已经发现,在金属组合物中锑的这种含量是容易允许的,因为锑可以在下游真空蒸馏步骤中被蒸发,并且最终可以容易地获得高纯度的锡初级产品,而从该蒸馏步骤的塔顶可以获得有价值的硬铅初级产品。

[0069] 在本发明的一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包含至少92.50wt%的锡,优选至少93.00wt%,更优选至少93.50wt%,甚至更优选至少94.00wt%,优选至少94.50wt%,更优选至少95.00wt%,甚至更优选至少95.50wt%,优选至少96.00wt%,更优选至少96.50wt%,甚至更优选至少97.00wt%。如果根据本发明的金属组合物通过蒸馏进一步加工以去除更多的挥发性组分,例如铅和锑,并且将从该蒸馏步骤获得的第二塔底产品精炼成锡初级产品,则这带来了更高收率的高纯度锡初级产品的益处。任选地,根据本发明的金属组合物包括至多98.80wt%的锡,优选至多98.70wt%,更优选至多98.50wt%,甚至更优选至多98.25wt%,优选至多98.00wt%,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96.50wt%,甚至更优选至多96.25wt%,优选至多96.00wt%,更优选至多95.75wt%,甚至更优选至多95.50wt%,优选至多95.25wt%,更优选至多95.00wt%,甚至更优选至多94.50wt%,优选至多94.00wt%,更优选至多93.50wt%,甚至更优选至多93.00wt%的锡。申请人发现,含锡量较少的材料更容易获得,来源更广泛,因此条件更有吸引力。因此,根据本发明的金属组合物中较低的锡需求带来了为生产该组合物的方法提供较宽的原料灵活性的优势。

[0070] 在一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包括共计至少96.25wt%的锡、铅和锑,优选至少96.50wt%,更优选至少96.75wt%,甚至更优选至少97.00wt%,还更优选至少97.25wt%,优选至少97.50wt%,更优选至少97.75wt%,甚至更优选至少98.00wt%,还更优选至少98.25wt%,优选至少98.50wt%,更优选至少98.75wt%,甚至更优选至少98.90wt%,还更优选共计至少99.00wt%的锡、铅和锑。任选地,根据本发明的金属组合物包括共计至多99.95wt%的锡、铅和锑,优选至多99.75wt%,更优选至多99.50wt%,甚至更优选至多99.25wt%,还更优选至多99.00wt%,优选至多98.75wt%,更优选至多98.50wt%,甚至更优选至多98.25wt%,还更优选至多98.00wt%,优选至多97.75wt%,更

优选至多97.50wt%，甚至更优选至多97.25wt%，还更优选共计至多97.00wt%的锡、铅和铈。申请人倾向于组合物中的锡、铅和铈的总量高于规定的下限，因为这意味着其他元素的含量较低。除了少数例外情况之外，这些其他元素中的大部分在高于非偶然污染物的水平是所不希望的，并且如果太突出，可能在根据本发明的金属组合物的加工中带来额外的负担，或者至少一种由其衍生的初级产品的价值损失。

[0071] 申请人允许锡、铅和铈的总量不一定代表本发明组合物的全部100%，因为一些其他元素也是可接受的，通常在有限的水平上，如本文其他地方所讨论的。

[0072] 申请人指出，通过本发明获得的效果与通过蒸馏根据本发明的金属组合物的分离有关，并且由此与通过火法冶金方法获得更高纯度的初级产品有关。因此，在定义本发明时，应该只讨论已知能够对这些效果产生影响的元素，并且如果合适的话，可以仅考虑这些元素。

[0073] 在一种实施方式中，根据本发明的金属组合物包括至多0.0450wt%的银，优选至多0.0400wt%，更优选至多0.0350wt%，甚至更优选至多0.0300wt%，还更优选至多0.0250wt%，优选至多0.0200wt%，更优选至多0.0175wt%，甚至更优选至多0.0150wt%，还更优选至多0.0125wt%的银。由于本文件其他部分所述的原因，在商业上高品级锡产品中，银作为污染物是所不希望的。申请人已经发现，因此将本发明的金属组合物中的存在限制规定的上限是更好的，因为这有助于获得作为衍生产品的高品级锡初级产品的方法。

[0074] 在一种实施方式中，根据本发明的金属组合物包含至多0.35wt%的砷，优选至多0.30wt%，更优选至多0.250wt%，甚至更优选至多0.200wt%，还更优选至多0.175wt%，优选至多0.150wt%，更优选至多0.125wt%，甚至更优选至多0.100wt%，还更优选至多0.075wt%的砷。因为根据本发明的金属组合物中的一些砷可能最终存在于被精炼成初级产品的下游的富锡料流中，所以申请人倾向于按规定限制根据本发明的金属组合物中砷的存在。然而，申请人已经发现，由于下游加工，在根据本发明的金属组合物中可能允许一些砷的存在。这带来的优势是上游工艺可以接受含有砷的进料流。因此，申请人优选根据本发明的金属组合物包括至少0.0001wt%的砷，优选至少0.0010wt%，更优选至少0.0050wt%，甚至更优选至少0.0100wt%，还更优选至少0.0150wt%，优选至少0.0200wt%，更优选至少0.0250wt%，甚至更优选至少0.0300wt%，还更优选至少0.0350wt%，优选至少0.0400wt%，更优选至少0.0450wt%，甚至更优选至少0.0500wt%，还更优选至少0.0550wt%的砷。申请人已经发现，在本文中所述的用于根据本发明的金属组合物的下游工艺能够容易地处理所规定量的砷。这种能力带来的优势是，根据本发明生产金属组合物的方法可以接受含有砷的原料。

[0075] 本发明人已经发现具体是铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)、钨(W)、铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)、锌(Zn)和铝(Al)，这些金属在真空蒸馏步骤的进料中的存在可能导致在真空蒸馏过程中产生干扰性金属间化合物。在这些潜在的干扰性金属中，Cu、Ni、Fe、Zn和/或Al的控制通常更重要。这样做的原因是从含有Cu、Ni、Fe、Zn和/或Al的原料中回收锡和/或铅更为有利。由于工艺原因，铁和/或铝也可能被引入锡和/或铅回收步骤上游的整个工艺中。因此，在想要从中回收锡和/或铅的粗焊料中间产品存在Cu、Ni、Fe、Zn和Al是更可能的，这是上游工艺步骤选择的结果，也是上游工艺步骤(通常具有火法冶金性质)的原料材料选择的结果。

[0076] 本发明人已经发现,通过将作为蒸馏步骤的进料中这些金属的浓度控制在特定水平内,可以显著减轻甚至可以避免所确定的问题,其中进料通过蒸发至少一部分铅被分离成更浓缩的料流。

[0077] 本发明人进一步发现,不需要为了使进料适合于真空蒸馏而从蒸馏进料中完全禁止这些可能有害的金属,特别是铜。例如,本发明人已经发现,当少量铜残留在蒸馏步骤的进料中时,所述确定的问题可以减轻到实际上和经济上可接受的水平。这一发现带来的优势是,如下的进料流也可以被处理,该进料流是作为从一次和/或二次原料,特别是二次原料,甚至更重要的是从含有报废材料的原料中回收铜的副产品而产生的。

[0078] 在一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包括至少2ppm wt的铜,更优选至少3ppm wt,甚至更优选至少4ppm wt,还更优选至少5ppm wt的铜,优选至少6ppm wt,更优选至少7ppm wt,甚至更优选至少8ppm wt,还更优选至少9ppm wt的铜,优选至少10ppm wt,更优选至少12ppm wt,甚至更优选至少14ppm wt,还更优选至少15ppm wt的铜,优选至少16ppm wt,更优选至少18ppm wt,甚至更优选至少20ppm wt的铜。申请人已经发现,这里所规定的量的铜可以留在根据本发明的金属组合物中,而不破坏根据本发明的金属组合物作为真空蒸馏步骤的进料流的有效性,因此不会显著地降低或破坏所获得的效果,即,增加对根据本发明的金属组合物进行的真空蒸馏步骤将不再能够在延长的时间段内以连续模式操作而不遇到包括铜的金属间化合物的问题的风险,该金属间化合物会损害蒸馏操作。申请人已经发现,当根据本发明的金属组合物用作蒸馏步骤的进料时,如果指定的少量铜保持存在于根据本发明的金属组合物中,所述确定的问题可以减轻到实际上和经济上可接受的水平。

[0079] 如上所述,根据本发明的金属组合物中允许的铜的较高水平还带来了这样的优势,即本发明方法的进料流源于其中的上游工艺享有更大的操作自由度。这些工艺甚至可能与铜金属的火法冶金回收有关。产生副产品作为根据本发明的金属组合物的工艺可以从多种可能的原料中回收主要金属,例如锡和/或铅,所述原料包括一次的和二次的,并且包括报废的含金属材料。

[0080] 在一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包含至多450ppm wt的铜,优选至多400ppm wt,更优选至多350ppm wt,甚至更优选至多300ppm wt,还更优选至多250ppm wt,优选至多200ppm wt,更优选至多150ppm wt,甚至更优选至多125ppm wt,还更优选至多100ppm wt,优选至多80ppm wt,更优选至多60ppm wt,甚至更优选至多40ppm wt,还更优选至多20ppm wt,优选至多15ppm wt,更优选至多10ppm wt,甚至更优选至多7ppm wt的铜。申请人已经发现,当根据本发明的金属组合物经受真空蒸馏以通过蒸发去除组合物中的至少部分铅和锑时,根据本发明的金属组合物中铜的浓度越低,形成金属间化合物的风险越低。申请人还发现,根据本发明的金属组合物中铜的存在越低,来自下游真空蒸馏的产品流中铜的浓度越低。这减少了在这些料流成为初级产品的过程中进一步从这些料流中去除铜的负担,特别是在化学品消耗和形成的副产品数量方面,这些副产品优选在根据本发明的方法的上游回收,因此也在减少这些化学品在该回收操作中的潜在破坏性作用方面,例如通过在火法冶金工艺步骤中侵蚀耐火材料。

[0081] 在一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包括至多0.10wt%的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)总量,优选至多0.010wt%,更优选至多0.005wt%,甚至更优选

至多0.0010wt%，优选至多0.0005wt%，更优选共计至多0.0001wt%的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)。申请人已经发现，通过将这些化合物的存在控制在较低水平以下，降低了形成潜在的干扰性金属间化合物的风险。

[0082] 在一种实施方式中，根据本发明的金属组合物包括至少0.0001wt%的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)总量，优选至少0.0005wt%，更优选至少0.0010wt%，甚至更优选至少0.0020wt%，优选至少0.0030wt%，更优选至少0.0050wt%，甚至更优选共计至少0.010wt%的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)。申请人发现，不必为了获得令人满意的蒸馏操作而将这些化合物去除至非常低的水平，例如低于其约1ppm wt的检测极限。另一方面，申请人还发现，将这些化合物去除到非常低的水平需要显著的额外努力、工艺步骤、化学品和精力，并且蒸馏操作中的额外收益没有证明这些额外工作的程度是合理的。申请人发现，因此将这些化合物的存在控制在如上所述的两个可测量限度内是有益的。

[0083] 在一种实施方式中，根据本发明的金属组合物包含至多0.10wt%的锌(Zn)，优选至多0.010wt%，更优选至多0.0050wt%，甚至更优选至多0.0010wt%，优选至多0.0005wt%，更优选至多0.0001wt%的锌。申请人已经发现，对根据本发明的金属组合物进行的真空蒸馏可能对锌的存在特别敏感。锌首先能够形成金属间化合物，因此造成了上述问题。锌也是一种相当易挥发的金属，任何存在的锌也可能至少部分地成为蒸馏设备内气相的一部分。蒸馏设备中的加热通常由电力提供，通过蒸馏设备内部的加热电极发送电流。申请人已经发现，将锌的存在控制在规定的限度内降低了在这些加热电极的两个点之间发生电弧的风险，这两个点可以彼此靠近定位，并且在这两个点之间存在电压差。此类电弧代表加热设备电路中的短路，通常是导致设备立即停机的原因。如果保险丝缺失或出现故障，可能会损坏电气系统中的变压器和AC/DC转换器。电弧会损坏并可能破坏电极，此外还可能烧穿炉壁，尤其是在电极和炉壁之间产生电弧时。

[0084] 在一种实施方式中，根据本发明的金属组合物包括至少0.0001wt%的锌(Zn)，优选至少0.0005wt%，更优选至少0.0010wt%，甚至更优选至少0.0050wt%，优选至少0.010wt%，更优选至少0.050wt%的锌。申请人已经发现，不必为了充分减轻锌在根据本发明的金属组合物的真空蒸馏过程中可能引起的问题，而将锌去除到过低的水平。申请人已经发现，如所规定的，少量的锌因此可以留在作为真空蒸馏的进料的金属组合物中。申请人发现，在规定的限度内，可能很容易地达到主要最终产品中所需的低锌含量。

[0085] 在一种实施方式中，根据本发明的金属组合物包括至多0.10wt%的镍(Ni)，优选至多0.050wt%，更优选至多0.010wt%，优选至多0.0050wt%，更优选至多0.0010wt%的镍(Ni)。镍是一种存在于许多可用于回收有色金属的原料中的金属，尤其是在二次原料中，尤其是在报废材料中。因此，在有色金属的回收中，重要的是该工艺能够处理镍的存在。此外，用于回收有色金属的火法冶金工艺通常消耗大量作为工艺化学品的铁。为此，能够使用二次含铁材料是有利的。这些材料除了含有大量的铁外，还可能含有少量的镍。能够同时处理这些类型的工艺化学品是有利的。然而，镍也是一种在真空蒸馏过程中可能形成金属间化合物的金属。申请人已经发现，将根据本发明的金属组合物中存在的镍的量控制在指定限度内，能够充分降低在金属组合物的真空蒸馏过程中形成含镍金属间化合物的风险。申请人还发现，优选将真空蒸馏步骤的进料中的镍含量降低，而不是在该方法的下游去除大量的镍。这种下游去除镍通常与去除砷(As)和/或锑(Sb)一起进行，并有产生剧毒气体砷化

氢 (AsH_3) 和/或锑化氢 (SbH_3) 的风险。因此,将镍去除至规定限度内也降低了下游产生有毒气体的风险,也是一项安全和工业卫生措施。

[0086] 在一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包括至少0.0005wt%的镍(Ni),优选至少0.0010wt%,更优选至少0.0050wt%,优选至少0.010wt%,更优选至少0.050wt%的镍(Ni)。申请人发现,不必将镍去除至非常低的水平,例如低于1ppm wt的检测极限。申请人已经发现,将根据本发明的金属组合物中存在的镍的量控制在指定限度内,能够充分地降低在根据本发明的金属组合物的真空蒸馏过程中形成含镍金属间化合物的风险,以及避免与可能产生的砷化氢和/或锑化氢气体相关的增加的下游的安全和工业卫生风险,同时避免在根据本发明的金属组合物制备为真空蒸馏的进料时清理该金属组合物的不必要的努力。

[0087] 在一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包括至多0.10wt%的铁(Fe),优选至多0.070wt%,更优选至多0.050wt%,甚至更优选至多0.010wt%,优选至多0.0050wt%,更优选至多0.0040wt%,甚至更优选至多0.0030wt%的铁。铁是一种存在于许多可用于回收有色金属的原料中的金属,特别是在二次原料中,尤其是在报废材料中。此外,用于回收有色金属的火法冶金工艺通常消耗大量作为工艺化学品的铁。铁是一种在真空蒸馏过程中可能形成金属间化合物的金属。申请人已经发现,在根据本发明的金属组合物中存在的铁的量的指定限度内的控制,能够充分降低在金属组合物的真空蒸馏期间形成含铁金属间化合物的风险。

[0088] 在一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包括至少0.0001wt%的铁(Fe),优选至少0.0002wt%,更优选至少0.0003wt%,甚至更优选至少0.0005wt%,优选至少0.0010wt%,更优选至少0.0015wt%,甚至更优选至少0.0020wt%的铁。申请人已经发现,去除铁至非常低的水平(例如低于1ppm wt的检测极限)并不是必需的。申请人已经发现,将根据本发明的金属组合物中存在的铁的量控制在指定限度内,能够充分地降低在金属组合物的真空蒸馏过程中形成含铁金属间化合物的风险,同时避免在根据本发明的金属组合物制备为真空蒸馏的进料时清理该金属组合物的不必要的努力。

[0089] 在一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包含至多0.10wt%的铝(Al),优选至多0.050wt%,更优选至多0.010wt%,甚至更优选至多0.0050wt%,还更优选至多0.0010wt%,优选至多0.0005wt%,更优选至多0.0001wt%的铝。铝是一种存在于许多可用于回收有色金属的原料中的金属,特别是在二次原料中,尤其是在报废材料中,如废饮料罐。此外,用于回收有色金属的火法冶金工艺可使用铝作为工艺化学品,例如铝颗粒,以从焊料型液体金属料流中去除铜。铝是一种在真空蒸馏过程中可能形成金属间化合物的金属。申请人已经发现,将根据本发明的金属组合物中存在的铝的量控制在指定限度内,能够充分降低在根据本发明的金属组合物的真空蒸馏过程中形成含铝金属间化合物的风险。

[0090] 在一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包括至少0.0001wt%的铝(Al),优选至少0.0002wt%,更优选至少0.0003wt%,甚至更优选至少0.0005wt%,优选至少0.0010wt%,更优选至少0.0015wt%,甚至更优选至少0.0020wt%的铝。申请人发现,去除铝至非常低的水平(例如低于1ppm wt的检测极限)并不是必需的。申请人已经发现,将根据本发明的金属组合物中存在的铝的量控制在指定限度内,能够充分地降低在根据本发明的金属组合物的真空蒸馏过程中形成含铝金属间化合物的风险,同时避免在根据本发明的金

属组合物制备为真空蒸馏的进料时清理该金属组合物的不必要的努力。

[0091] 在一种实施方式中,根据本发明的金属组合物为熔融液体。本发明关注根据本发明的金属组合物在根据本发明方法的火法冶金步骤中作为熔融液体的行为,特别是作为沸腾液体的行为,并且关注特定元素如何影响该行为。因此,当作为根据本发明方法的一部分的料流在冷却固化时,与晶体结构有关的任何问题都相当受限于该方法中的特定点,其中例如将熔融液体浇铸到阳极中作为电解步骤的进料,或者作为分步结晶步骤的一部分,或者当最终的初级产品浇铸成锭或其他可销售形式。

[0092] 在本发明的一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包括至少10或甚至15ppm wt的银(Ag)。优选地,根据本发明的金属组合物包括至少20ppm wt的银,更优选至少30ppm wt,甚至更优选至少40ppm wt,优选至少50ppm wt,更优选至少60ppm wt,甚至更优选至少70ppm wt,优选至少80ppm wt,更优选至少90ppm wt,甚至更优选至少95ppm wt的银。任选地,金属组合物包括至多450ppm wt的银,优选至多400ppm wt,更优选至多350ppm wt,甚至更优选至多300ppm wt,还更优选至多250ppm wt,优选至多200ppm wt,更优选至多150ppm wt,甚至更优选至多120ppm wt,还更优选至多110ppm wt,更优选至多100ppm wt,更优选至多90ppm wt。申请人已经发现,在根据本发明的金属组合物中允许有限量的银,如所规定的,因为可以使其大部分蒸发并且与在下游真空蒸馏步骤中蒸发的铅和铟一起从主锡流中蒸馏掉,使得最终可以获得符合客户期望并且也适合于更高要求的最终用途的高纯度锡初级产品。在该料流中允许一些银的存在放松了生产根据本发明的富锡金属组合物的上游工艺步骤的操作目标。

[0093] 另一方面,申请人发现,允许有限量的银,将银含量降至极低限度的额外努力是不合理的。因此,申请人倾向于根据本发明的金属组合物至少包括上述规定的最低水平的银。

[0094] 在本发明的一种实施方式中,根据本发明的金属组合物包括至少100ppm wt且至多1000ppm wt的铟(In)。优选地,根据本发明的金属组合物包含至少200ppm wt的铟,更优选至少300ppm wt,甚至更优选至少400ppm wt。任选地,根据本发明的金属组合物包含至多900ppm wt的铟,优选至多800ppm wt,更优选至多700ppm wt,甚至更优选至多600ppm wt,优选至多500ppm wt,更优选至多400ppm wt的铟。申请人已经发现,可以使铟在蒸馏步骤中蒸发,使得大部分铟从作为蒸馏残留物的锡产品前体中去除,并且只有少量的铟可以作为仅少量的污染物存在于高纯度锡初级产品中。申请人已经发现,在高纯度锡初级产品中得到的铟水平允许其商业化。此外,最终锡产品中存在的少量铟具有降低发生称为“锡疫”现象的温度的优势。锡疫是在足够低的温度下将白色β-形式的连续固体锡自动催化转化为灰色α-锡粉末形式,这可能使白色锡表面呈现灰色暗淡的外观,并且由于转化的自催化性质,甚至可能导致锡金属物体物理分解为灰色粉末。

[0095] 在根据本发明方法的一种实施方式中,步骤a)提供的焊料混合物符合以下条件中的至少一个,优选符合以下全部条件:

[0096] 包括至少45wt%的铅(Pb),

[0097] 包括至少10wt%的锡(Sn),

[0098] 包括共计至少90wt%的锡和铅,

[0099] 包括至少0.42wt%的锑(Sb),和

[0100] 包括至少0.0010wt%的银(Ag)。

[0101] 优选地,焊料混合物包括至少50wt%的铅,更优选至少55wt%,甚至更优选至少60wt%,还更优选至少65wt%,优选至少70wt%的铅,并且可选地包括至多95wt%的铅,优选至多90wt%,更优选至多85wt%,甚至更优选至多80wt%,优选至多75wt%的铅。申请人发现,更高含量的铅有利于生产焊料混合物的工艺步骤的操作,因为铅带来了更高密度的好处,从而带来了更好的物理分离。申请人倾向于保持低于规定的上限,以便为更多的锡留出空间,锡比铅更有价值,从而通过加工根据本发明方法中的焊料混合物可以获得更高的经济价值。

[0102] 在一种实施方式中,焊料混合物包括至少15wt%的锡,优选至少20wt%,更优选至少22wt%,甚至更优选至少24wt%,优选至少26wt%,更优选至少28wt%,甚至更优选至少30wt%的锡。申请人已经发现,焊料中较高含量的锡降低了混合物的熔点,这使得它更容易处理,对加热能量的需求更少。焊料混合物中更多的锡也导致更高的锡初级产品产量,因此根据本发明的方法进行生产具有更高的经济价值。

[0103] 在一种实施方式中,焊料混合物包含共计至少91wt%的锡和铅,优选至少92wt%,更优选至少93wt%,甚至更优选至少94wt%,还更优选至少95wt%,优选至少96wt%,更优选至少96.5wt%,甚至更优选至少97wt%,还更优选至少97.5wt%,优选至少98wt%,更优选至少98.5wt%,甚至更优选至少98.7wt%。焊料混合物是通过本发明的方法回收高纯度锡和铅的进料流。因此,共计较高含量的锡和铅增加了可从焊料混合物中回收的初级产品的量,并减少了通常价值较低的副产品料流的量,所述副产品料流可在将蒸馏产品进一步纯化成初级产品料流的过程中产生。

[0104] 在一种实施方式中,焊料混合物包括大于0.42wt%的锑(Sb),优选至少0.43wt%,更优选至少0.45wt%,甚至更优选至少0.47wt%,优选至少0.50wt%,更优选至少0.55wt%,甚至更优选至少0.60wt%,还更优选至少0.65wt%,优选至少0.75wt%,更优选至少1.0wt%,甚至更优选至少1.5wt%,优选至少2.0wt%,更优选至少2.5wt%的锑(Sb)。申请人发现,焊料混合物可以含有可测量的,甚至是显著数量的锑,在规定的限度内,而锑的存在不会对工艺能力造成显著损害。申请人已经发现,这为提供本发明方法的进料流的上游工艺提供了额外的操作自由度。由于在焊料混合物中存在一定量的锑,它们作为中间体料流和本发明方法的进料而产生,这些上游工艺能够接受一定量的含有锑的原料。锑可能存在于有色金属的各种一次和/或二次原料以及许多报废材料中。例如,锑可能存在于自罗马时代就用于管道的铅中。这些材料现在可能成为拆除材料,通常与铜结合用于管道和其他用途,与锡和铅结合用于焊料连接。允许焊料混合物中含有一定量的锑,可为上游工艺提供接受此类混合报废材料的能力。申请人已经发现,在焊料混合物中允许有显著浓度的锑,而这不会对根据本发明的方法以及对进一步提质由真空蒸馏步骤产生的料流的下游工艺造成明显的困难。

[0105] 在一种实施方式中,焊料混合物包括至少20ppm wt的银(Ag),优选至少50ppm wt,更优选至少100ppm wt,甚至更优选至少125ppm wt,还更优选至少150ppm wt的银。申请人已经发现,在本发明的工艺流中可以允许银以一定的量存在—这对于这种贵金属而言是显著的一而不损害工艺可操作性,因为发现银在真空蒸馏过程中不容易形成金属间化合物。对银的这种耐受性允许上游工艺接受含有银的原料,所述上游工艺产生焊料混合物,所述焊料混合物是根据本发明的工艺的合适进料流,并且是根据本发明的富锡金属组合物的来

源。银倾向于浓缩在第一个塔底产品中,可通过分步结晶步骤从中回收银。因此,从蒸馏焊料混合物的底部料流中回收银应该给根据本发明的方法带来额外的经济价值。

[0106] 在本发明方法的一种实施方式中,第三塔底产品至少部分且优选全部回收第二蒸馏步骤d)的进料和/或分步结晶步骤的进料中。申请人已经发现,由于有价金属的高纯度和第三塔底产品中非目标金属的低含量,第三塔底产品具有非常适合回收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品的工艺位置,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。

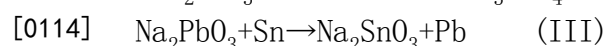
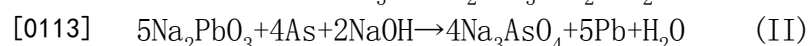
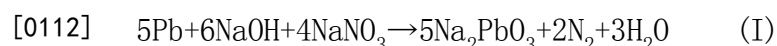
[0107] 在本发明方法的一种实施方式中,将含有铅的新鲜进料加入到第二蒸馏步骤d)的进料中。这带来了有利于在第二蒸馏步骤中蒸发铈的优势,因此改进了在第二蒸馏步骤中可以获得的分离的质量。

[0108] 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e)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,因为铅有助于铈的蒸发。这带来了有利于在第三蒸馏步骤中蒸发铈的优势,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,因此充当铈的一种载体。因此,铅有助于回收第三浓缩铅流中的大部分铈,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/铈。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10-12wt%铈和/或18-10wt%锡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。这样可以更好地将铈从存在于第三塔底产品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,如果将第三塔底产品回收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铈的量。

[0109] 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。

[0110] 在根据本发明方法的一种实施方式中,通过用第二碱和第二氧化剂在低于600℃的温度下,处理第三浓缩铅流来去除选自砷和锡的至少一种污染物,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。

[0111] 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:



[0115] 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,并每次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。

[0116] 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)”。这些术语通常可互换使用,尽管术语“炉渣”通常用于液相,而“浮渣”通常是指流体较少、固体浓度较高的相。术语“炉渣”更通常地用于生产高熔点有色金属,例如铜,因此通常是流体,通常主要包括金属氧化物。术语“浮渣”更常用于熔点较低有色金属,例如锡、铅、锌、铝,通常为固体或粉尘形式。然而,这两个术语在一致性方面的划分并不总是清晰的。

[0117] 第四上层浮渣可被撇去,并可进一步加工,优选在上游工艺步骤中,以回收其至少一些组分。

[0118] 硬铅精炼步骤优选在至多550℃,优选至多500℃,更优选至多450℃,任选至少370℃,优选至少390℃,更优选至少400℃的温度下进行。符合规定的温度上限带来的优势是,由于进料流通常在约960-970℃的温度下从第三真空蒸馏步骤中获得,因此所规定的温度上限会将其冷却。这种冷却带来的优势是,可能在第三真空蒸馏步骤的塔顶冷凝物中存在的任何铜可以从溶液中出来并漂浮在顶部,使得其可以通过撇渣去除,任选地与第四上层浮渣的撇渣一起去除。在符合下限的温度下进行该步骤具有反应动力学更快的优势。冷却和撇渣后可能残留的任何铜都可以通过加入硫从而形成含CuS浮渣来去除,该含CuS浮渣也可以通过撇渣从液体金属中去除。

[0119] 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。

[0120] 申请人已经发现,在第四上层浮渣中指定的低含量的氯和/或其他卤素使得浮渣更适合于被引入上游火法冶金工艺步骤,优选引入如下的工艺步骤中,在该工艺步骤中锡和砷的至少一种钠金属酸化合物可以被还原以产生它们各自的金属锡或砷,优选铅也以其单质形式结束。

[0121] 第四上层浮渣由于有限量的氯和/或卤素,在火法冶金工艺步骤中更易接受。浮渣的低氯含量降低了从产生废气的任何火法冶金工艺步骤中产生的废气中携带有价金属的风险,因此也降低了在与这种火法冶金工艺步骤相关的废气处理设备中的冷却器、过滤器和其他设备部件上形成粘性固体沉淀物的风险。

[0122] 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,特别是任何携带的铅,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。携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,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。

[0123] 这种浮渣回收能力的优势在于,它使得整个工艺的复杂性低得多,特别是与US1674642中描述的非常复杂的湿化学回收路径相比。

[0124] 第四上层浮渣回收到火法冶金工艺步骤的适用性允许在单个工艺步骤中同时从第一浓缩铅流中去除一种以上的污染物,在这种情况下,一起去除砷和锡。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。

[0125] 在根据本发明方法的一种实施方式中,第二氧化剂是比空气更强的氧化剂。申请人倾向于使用比含有21vol%氧气的空气更强的氧化剂。申请人已经发现,选择足够强的氧化剂带来的优势是所需的化学反应进行得更快。较高的反应动力学带来的优势是,获得所

需转化率需要较短的停留时间,使得可以使用较小的反应容器,或者给定的反应容器能够处理较大的处理量。

[0126] 在本发明方法的一种实施方式中,第二氧化剂选自 NaNO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 KNO_3 、臭氧、硝酸、锰酸钠和锰酸钾、高锰酸钠和高锰酸钾、铬酸、碳酸钙(CaCO_3)、重铬酸钠和重铬酸钾,优选为 NaNO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或 KNO_3 ,更优选为 NaNO_3 。申请人认为该列表中的氧化剂非常合适,列表中的优选项甚至更合适。

[0127] 在本发明方法的一种实施方式中,第二碱选自 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Na_2CO_3 及其组合,优选为 NaOH 。申请人发现使用强碱有助于快速反应动力学,因此有助于使用较小的反应设备,从而有助于较低的投资成本。因为该方法不需要选择性地去除任何一种目标污染物,所以第二碱不需要对Zn、As和Sn组中的特定元素表现出选择性或使其具有选择性。申请人更倾向于(氢)氧化物作为第二碱,因为它避免了额外的副产品如 CO_2 。二氧化碳的形成可能会导致熔浴起泡,并产生体积更大的浮渣,这些浮渣可能会溢出侧面,构成安全隐患。申请人更倾向于使用 NaOH ,因为它不像碳酸钠那样产生二氧化碳,而且它的可提供性更丰富。申请人倾向于使用固体氢氧化钠,因为这有利于撇渣和熔融铅流之间的相分离。可以加入沙子,以使浮渣变硬,并便于去除。申请人已经发现,作为第二碱的 NaOH 带来了促进漂浮的浮渣附聚的益处,这促进了第四上层浮渣的选择性去除。

[0128] 在本发明方法的一种实施方式中,除了 NaOH 和 NaNO_3 之外,还加入一定量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为试剂来处理第三浓缩铅流。申请人发现,这改进了浮渣的物理特性,因为浮渣变得“更干”,对设备的粘附性更低。“更干”的浮渣是含有较少液体的浮渣,该液体是从下面的液相中携带的熔融铅。因此,“更干”的浮渣带来了铅和浮渣之间更好分离的优势,以及较少(金属)铅与第四上层浮渣一起被去除并且需要被回收。

[0129] 在根据本发明方法的一种实施方式中,当分别将 NaOH 用作第二碱和将 NaNO_3 用作第二氧化剂时,第二碱相对于第二氧化剂的重量比在1.5:1.0至4.0:1.0的范围内,优选在1.8:1至2.5:1的范围内,并且当将其他化合物用作第二碱和/或第二氧化剂时,根据化学计量比重新计算,优选地,当分别将 NaOH 用作第二碱和 NaNO_3 用作第二氧化剂时,第二碱相对于第二氧化剂的重量比为至多2.90,并且当将其他化合物用作第二碱和/或第二氧化剂时,根据化学计量比重新计算。申请人已经发现,使得第二碱与第二氧化剂的比值处于所规定的该范围带来的优势是,第四上层浮渣的粘度足够高,但是该浮渣不会变得太硬。申请人倾向于保持低于规定比值的上限,带来的好处是产生的反应热保持在控制范围内,并且避免了硬铅精炼步骤中的过度加热。强碱的量较低也使得第四上层浮渣更容易被接受回收到上游火法冶金工艺步骤中,因为 NaOH 或其他强碱对该步骤的设备的耐火衬里具有腐蚀性。因此,较少的 NaOH 或其他碱可能导致第四上层浮渣回收到其中的设备的耐火衬里的磨损更少。

[0130] 在根据本发明方法的一种实施方式中,在将第二碱和第二氧化剂引入处理之前将它们彼此混合。与现有技术中描述的接触和/或加入方法相比,这带来了简化和更容易加入化学品的优势。申请人已经发现,该处理步骤可以容易地在一次操作中进行。特别地,当第四上层浮渣旨在回收的火法冶金工艺步骤中时,申请人已经发现,回收的污染物连同存在于来自反应(I)的未通过反应(II)至(III)中的任何反应反应掉的任何残留铅酸钠中的铅以及在第四上层浮渣与纯化的硬铅产品分离之后第四上层浮渣物理携带的任何铅可容易

地一起加工和回收。根据本发明的方法也比现有技术的方法对浮渣中携带的或作为其含氧酸盐的铅的有限存在更不敏感。这种额外的铅回收仅代表有限的工艺低效,只要其数量保持合理。

[0131] 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%的铈。鉴于最终用途优选为硬铅而非软铅,铈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。

[0132] 在一种实施方式中,根据本发明的方法包括分步结晶步骤。这带来的好处是,该方法还产生富银的副产品,其可有助于通过根据本发明方法生产的产品的经济价值。在本发明方法的一种实施方式中,合适的新鲜进料也作为额外进料加入结晶器步骤中。

[0133] 在本发明方法的一种实施方式中,分步结晶步骤的进料包括至少0.1wt%且至多20.0wt%的铅。

[0134] 申请人发现,铅在规定范围内的存在具有显著优势。

[0135] 一个优势是,分步结晶步骤的进料中铅的最低含量(如规定)是分步结晶步骤的工艺促成因素。

[0136] 38.1wt%的Pb和61.9wt%的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的Pb/Sn混合物被称为共晶组合物。当组成不同于该共晶组合物的锡和铅的熔融二元混合物冷却时,形成组成与该共晶组合物甚至更不相同的晶体,并且保留下组成更接近该共晶组合物的液相。申请人已经发现,这种现象允许通过分步结晶将铅和锡的合适混合物分离成在晶体端富锡或富铅的产品,以及在液体端具有更接近共晶组合物的组成的产品。因此,起始物料中铅的最少存在使得能够通过分步结晶将晶体末端的较高纯度锡产品与比起始物料含铅更多的液体产品分离。

[0137] 申请人还发现,对于比锡与铅的共晶组合物含有更多锡的铅/锡混合物,并且如果该混合物进一步含有相对少量的银,则在混合物的分步结晶中,银优选与液相中的大部分铅一起存在,并且可以获得银和铅含量低得多的锡晶体。申请人发现铅充当银的载体。申请人还发现,在这种分步结晶过程中,银可以从进料混合物中的较低水平浓缩到液体结晶器产品中的较高水平。

[0138] 申请人还发现,当分步结晶步骤的进料中的铅量保持低于规定的上限时,从进料成为液体结晶产品中银浓度增加可以显著改进。申请人已经发现,这允许加工含有相当低浓度的银的起始材料,但同时获得体积有限且银含量显著富集的产品流,使得其变得适合于进一步加工以回收银。

[0139] 优选地,分步结晶步骤的进料中的铅的量为至少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%,更优选至少1.00wt%。铅是分步结晶步骤的促进因素,并充当该步骤要从粗锡主流中去除的银的溶剂。银倾向于与大部分铅一起存在于排出物中,排出物的组成接近38.1wt%/61.9wt%的Pb/Sn的共晶组合物。Pb存在的下限有利于分步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,在结晶器阶段中,液体和晶体之间需要良好和紧密的接触以获得有效的分离。

[0140] 优选地,分步结晶步骤的进料包括至多20.0wt%的Pb,优选至多18.0wt%,更优选

至多16.0wt%。甚至更优选至多14.0wt%，优选至多12.0wt%的铅，优选至多10.0wt%，更优选至多8.0wt%。甚至更优选至多7.5wt%，优选至多6.5wt%，优选至多6.0wt%，更优选至多5.5wt%。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%的铅，优选至多1.50wt%的铅。由于分步结晶步骤的进料中的含铅量较低，申请人发现第一富银液体排出产品的体积可保持较低，且排出物中的银浓度可保持较高。这带来的优势是，可以从更稀释的原料中回收银，同时产生第一富银液体排出产品，该产品的银含量足够高以允许有效且高效地回收其银。第一富银液体排出产品的较低体积和较高的银含量也有利于从第一富银液体排出产品中回收银的工艺步骤的效率和有效性。

[0141] 在本发明方法的一种实施方式中，分步结晶步骤进料中的铅浓度是分步结晶步骤进料中银浓度的至少3.0倍，优选至少5.0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，还更优选至少7.0倍。申请人已经发现，分步结晶进料中铅与银浓度比值的这一下限避免了第一富银液体排出产品组成接近铅/锡/银三元相图中的共晶组合物。

[0142] 在本发明方法的一种实施方式中，分步结晶步骤的进料包含至少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，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，并且任选至多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。作为分步结晶步骤的进料，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，并且来自分步结晶步骤的第一富银液体排出产品可包含更多的银，因此不仅代表较高的经济价值，而且从中可更有效且高效地回收银。银含量的上限带来的优势是，排出组合物接近Pb/Sn/Ag三元相图中共晶组合物的风险较低。作为分步结晶步骤的进料的粗锡混合物中的银的上限也带来了这样的优势，其允许从进料成为结晶器的第一富银液体排出产品中银浓度显著增加，使得该方法能够接受银含量较低的进料，即，其中银含量可能非常稀少。

[0143] 在根据本发明的方法的实施方式中，第一富锡产品包括至少0.10wt%的铅，优选大于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，该料流更适合作为第二蒸馏步骤的进料，在第二蒸馏步骤中，铅和铟将通过蒸发从主锡料流中去除，并且其中更易挥发的铅通过稀释蒸馏步骤中的气相促进铟的蒸发。因此，铅充当铟的一种载体。申请人已经发现，铅，与铟结合并在第三蒸馏步骤之后，提供了适于由其获得硬铅初级产品的塔顶产品。

[0144] 在本发明方法的一种实施方式中，分步结晶步骤的进料还包含至少1ppm wt的选自铜、铁、铋、镍、锌、金、铟和碲的至少一种金属。微量铜和铁的存在有力地表明，焊料混合物是作为通过火法冶金工艺生产铜的副产品而获得的。少量所列金属的允许量为上游工艺提供了原料灵活性，其中，该上游工艺提供焊料混合物作为第一蒸馏步骤的原料。申请人已

经发现,许多所列的金属具有至少部分地终止于结晶步骤的第一富银液体排出产品中的倾向,有时甚至浓缩成第一富银液体排出产品,因此至少部分地从主锡流中去除,然后更容易地由该主锡流得到高纯度的锡初级产品。

[0145] 在本发明方法的一种实施方式中,分步结晶步骤的进料包括共计至少99.0wt%的锡、铅、锑和银,优选至少99.1wt%,更优选至少99.2wt%,甚至更优选至少99.3wt%,还更优选至少99.4wt%,优选至少99.5wt%,更优选至少99.6wt%,甚至更优选共计至少99.7wt%的锡、铅、锑和银。这带来的优势是,分步结晶步骤的进料含有较少的其他材料,这些其他材料可能代表结晶器产品的进一步加工负担和/或可能代表至少一种可以由其衍生的初级产品中的污染物。

[0146] 在根据本发明方法的一种实施方式中,第二塔底产品被进一步精炼以获得高纯度的锡初级产品。申请人已经发现,第二塔底产品非常适合于被进一步精炼以获得具有优异经济价值的高纯度锡初级产品。

[0147] 在根据本发明方法的一种实施方式中,用铝金属处理第二塔底产品,优选该铝金属相对于存在的锑的量为化学计量过量,优选伴随着将反应混合物混合和冷却至低于400℃,随后分离出通过处理而形成的含有铝/锑/砷的浮渣。申请人已经发现,铝容易与锡流中的痕量污染物形成固体金属间化合物,特别是与锑。申请人倾向于使用化学计量过量的铝,因为这在去除锑方面更有效,而任何剩余的铝都相当容易去除,如本文中进一步描述的。混合和冷却有利于从熔融锡中形成的固体化合物的反应和分离。申请人倾向于冷却到约250℃的温度,因为他们发现这在高温所支持的反应动力学和低温所支持的改进的分离之间提供了更好的平衡。形成的含有铝/锑/砷的浮渣可被撇去,并可回收到上游火法冶金工艺步骤中。申请人倾向于将含有铝/锑/砷的浮渣收集在封闭和密封的钢桶中,以避免浮渣与水接触,这可能会产生高毒性气体砷化氢和/或锑化氢。铝优选以颗粒形式加入,提供了高表面积而不会导致粉尘问题。申请人倾向于将这些颗粒加入到没有剧烈混合(优选静态)的浴中,以避免任何湿颗粒由于突然与热液体锡接触而爆炸。

[0148] 在根据本发明方法的一种实施方式中,在铝处理之后并且优选还在去除含有铝/锑/砷的浮渣之后,用第三碱处理第二塔底产品,所述第三碱优选选自NaOH、Ca(OH)₂和Na₂CO₃及其组合,更优选为NaOH,随后分离出通过该处理而形成的含有碱的浮渣。申请人倾向于在加入第三碱之前撇去含有铝/锑/砷的浮渣,以减少对该第三碱的需要。申请人倾向于使用NaOH作为第三碱,因为这形成铝酸钠浮渣,其更适于回收到上游火法冶金工艺步骤。申请人倾向于以连续重复的步骤反复进行这种处理,并基于锡流的铝含量分析,以节省化学品消耗。预期的化学反应可能产生氢气,因此申请人倾向于将一定量的硫颗粒投放在反应液体上,使得硫在热的工艺温度下点燃并燃烧可能从反应中释放出的氢气。浮渣可以通过加入二氧化硅来硬化,最好是以沙子的形式。

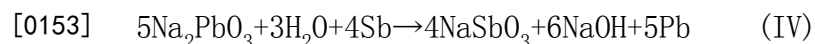
[0149] 在根据本发明方法的一种实施方式中,在使用第三碱处理之后,使用硫处理第二塔底产品,随后分离出通过该处理形成的含有硫的浮渣。硫与钠反应,形成Na₂S浮渣。在该处理结束时,申请人倾向于加强搅拌速率,以便从环境空气中吸入更多的氧气,这氧化了反应后剩余的硫,并且形成的硫氧化物可以容易地从液体最终产品中逸出。

[0150] 在一种实施方式中,根据本发明的方法包括从第一蒸馏步骤b)中获得的第一浓缩铅流中去除选自金属砷、锡和锑的至少一种污染物的步骤,从而生产作为软铅产品的纯化

软铅流。申请人已经发现,使用本领域已知的方法,通过从中去除砷、锡和/或锑,可以由第一浓缩铅流获得软铅初级产品。优选地,申请人如一在审专利申请中所述的方式进行该软铅精炼步骤,该在审申请的代理人卷宗号为PAT2533521EP00,与本申请同一天提交。

[0151] 在根据本发明方法的一种实施方式中,通过在低于600℃的温度下用第一碱和第一氧化剂处理第一浓缩铅流来去除至少一种污染物,导致形成含有相应污染物金属的金属酸化合物的第三上层浮渣,随后将纯化软铅流与第三上层浮渣分离,所述纯化软铅流成为根据本发明的方法的软铅初级产品。

[0152] 第一浓缩铅流优选与NaOH和NaNO₃的组合接触。这些化学品的预期化学性质与上述反应(I)至(III)所述相同,但增加了以下反应:



[0154] 形成的金属酸钠化合物现在还包括锑酸钠作为目标。各金属酸钠化合物收集在第三上层浮渣中。这些浮渣可被撇去,并可进一步加工,优选在上游火法冶金工艺步骤中,以回收其至少一些成分。

[0155] 在本发明方法的一种实施方式中,软铅精炼步骤在至多550℃,优选至多500℃,更优选至多450℃和任选地至少370℃,优选至少390℃,更优选至少400℃的温度下进行。符合规定的温度上限带来的优势是,由于进料流通常在约960-970℃的温度下从第一蒸馏步骤中获得,因此在规定的上限温度下将其冷却。这种冷却带来的优势是,存在于作为第一真空蒸馏步骤的塔顶馏出物的第一浓缩铅流中的任何铜都可能从溶液中出来并漂浮在顶部,使得其可以通过撇渣去除,任选地与第三上层浮渣的撇渣一起去除。在符合下限的温度下进行该步骤具有反应动力学更快的优势。冷却和撇渣后可能残留的任何铜都可以通过加入硫从而形成含CuS浮渣来去除,含CuS浮渣也可以通过撇渣从液体金属中去除。

[0156] 在根据本发明方法的一种实施方式中,第一氧化剂比空气强。申请人倾向于使用比含有21vol%氧气的空气更强的氧化剂。申请人已经发现,选择足够强的氧化剂带来的优势是所需的化学反应进行得更快。较高的反应动力学带来的优势是,较短的停留时间对于获得所需的转化率是必要的,使得可以使用较小的反应容器,或者给定的反应容器能够处理较大的处理量。

[0157] 在根据本发明方法的一种实施方式中,第三上层浮渣包括至多1.0wt%的氯,优选共计至多1.0wt%的卤素。

[0158] 申请人已经发现,在第三上层浮渣中指定的低含量的氯和/或其他卤素使得该浮渣更适于被引入上游火法冶金工艺步骤,优选引入如下的工艺步骤,在该工艺步骤中锡、锑和砷的至少一种钠金属酸化合物可以被还原以产生它们各自的金属锡、锑或砷,优选铅也以其单质形式结束。

[0159] 第三上层浮渣由于其有限量的氯和/或卤素,在火法冶金工艺步骤中更易接受。浮渣的低氯含量降低了从产生废气的任何火法冶金工艺步骤产生的废气中携带有价金属的风险,因此也降低了在与这种火法冶金工艺步骤相关的废气处理设备中的冷却器、过滤器和其他设备部件上形成粘性固体沉淀物的风险。

[0160] 在根据本发明方法的一种实施方式中,将第三上层浮渣回收至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,特别是任何携带的铅,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。携带在第三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,或者,如果需要,可以使其最终存在于第三浓缩铅流中并成为硬铅初级产品的一部分。

[0161] 这种浮渣回收能力的优势在于,它使得整个工艺的复杂性低得多,特别是与US1674642中描述的非常复杂的湿化学回收路径相比。

[0162] 第三上层浮渣回收到火法冶金工艺步骤的适用性允许在单个工艺步骤中同时从第一浓缩铅流中去除一种以上的污染物,在这种情况下,一起去除砷、锑和锡。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。

[0163] 在本发明方法的一种实施方式中,第一氧化剂选自 NaNO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 KNO_3 、臭氧、硝酸、锰酸钠和锰酸钾、高锰酸钠和高锰酸钾、铬酸、碳酸钙(CaCO_3)、重铬酸钠和重铬酸钾,优选为 NaNO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或 KNO_3 ,更优选为 NaNO_3 。申请人认为该列表中的氧化剂非常合适,列表中的优选项甚至更合适。

[0164] 在本发明方法的一种实施方式中,第一碱选自 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Na_2CO_3 及其组合,优选为 NaOH 。申请人发现使用强碱有助于快速反应动力学,因此有助于使用较小的反应设备,从而有助于较低的投资成本。因为该过程不需要选择性去除任何一种目标污染物,所以第一碱不需要对Zn、As、Sb和Sn组中的特定元素表现出选择性或使其具有选择性。申请人更倾向于(氢)氧化物作为第一碱,因为它避免了额外的副产物如 CO_2 。二氧化碳的形成可能会导致熔浴起泡,并产生体积更大的浮渣,这些浮渣可能会溢出侧面,构成安全隐患。申请人更倾向于使用 NaOH ,因为它不像碳酸钠那样产生二氧化碳,而且它的可获得性更丰富。申请人倾向于使用固体氢氧化钠,因为这有利于撇渣和熔融铅流之间的相分离。可以加入沙子,以使浮渣变硬,并便于去除。申请人已经发现,作为第一碱的 NaOH 带来了促进漂浮的浮渣附聚的益处,这促进了第三上层浮渣的选择性去除。

[0165] 在本发明方法的一种实施方式中,除了 NaOH 和 NaNO_3 之外,还加入一定量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为试剂来处理第一浓缩铅流。申请人已经发现,这改进了第三上层浮渣的物理特性,因为浮渣变得“更干”并且对设备的粘附性更低。“更干”的浮渣是含有较少液体的浮渣,该液体是从下面的液相中携带的熔融铅。因此,“更干”的浮渣带来了改进液体铅和浮渣之间分离的优势,以及较少的(金属)铅与第三上层浮渣一起被去除,并且需要回收。

[0166] 在根据本发明方法的一种实施方式中,当分别将 NaOH 用作第一碱和将 NaNO_3 用作第一氧化剂时,第一碱相对于所用第一氧化剂的重量比在1.5:1.0至4.0:1.0的范围内,优选在2:1至3:1的范围内,并且当将其他化合物用作第一碱和/或第一氧化剂时,根据化学计量比重新计算。或者,申请人倾向于应用第一碱与第一氧化剂的摩尔比在3.18-8.5的范围内,优选地在4.25-6.38的范围内。申请人已经发现,使得第一碱与第一氧化剂的比值处于所规定的该范围带来的优势是,第三上层浮渣的粘度足够高,但是该浮渣不会变得太硬。

[0167] 在根据本发明方法的一种实施方式中,当分别将 NaOH 用作第一碱和 NaNO_3 用作第一氧化剂时,第一碱相对于所使用的第一氧化剂的重量比为至多2.90,并且当使用其他化合物作为第一碱和/或第一氧化剂时,根据化学计量比重新计算。优选地,申请人应用的比值为至多2.80、更优选至多2.70、甚至更优选至多2.60、优选至多2.50、更优选至多2.40、甚至更优选至多2.30、优选至多2.25、更优选至多2.20、甚至更优选至多2.15、优选至多2.10、更优选至多2.05、甚至更优选至多2.00。这些限制适用于用作第一碱的 NaOH 和用作第一氧化剂的 NaNO_3 ,并且在使用一种或多种其他化合物的情况下,可以根据化学计量比进行转

换。也可使用因子*85/40将上述限值转换为摩尔比。申请人倾向于保持第一碱的量受限,特别是NaOH的量,鉴于第三上层浮渣回收到上游火法冶金工艺步骤,并因为NaOH或其他强碱对该步骤的设备的耐火衬里具有腐蚀性。因此,较少的NaOH或其他碱可以使得第三上层浮渣回收到其中的设备的耐火衬里的磨损更少。

[0168] 在根据本发明方法的一种实施方式中,第一浓缩铅流包括至少0.0400wt%且至多0.3000wt%的锡。申请人倾向于在该料流中具有至少0.0500wt%的锡,优选至少0.0700wt%,更优选至少0.0800wt%,甚至更优选至少0.0900wt%,还更优选至少0.100wt%的锡。任选地,申请人倾向于在该料流中具有至多0.2500wt%的锡,优选至多0.2250wt%,更优选至多0.2000wt%,甚至更优选至多0.1500wt%的锡。申请人已经发现,在作为来自第一真空蒸馏步骤的塔顶馏出物的第一浓缩铅流中具有规定量的锡代表了在软铅精炼步骤中需要去除的锡的量和进入软铅精炼步骤中并且为了获得纯化软铅流而需要在软铅精炼步骤中去除的锑的量之间的有利平衡。在软铅精炼步骤中,锡比锑更容易去除,因为它更容易参与反应(III或IV)形成相应的金属酸钠。

[0169] 在本发明方法的一种实施方式中,第一蒸馏步骤b)在至多15Pa的绝对压力、优选至多10Pa的绝对压力、更优选至多5Pa的绝对压力、甚至更优选至多1Pa的绝对压力、还更优选至多0.7Pa的绝对压力下进行。申请人已经发现较低的压力是有益的,因为它有助于从挥发性较低的金属中分离出挥发性较高的金属。另一个优势是,与使用较高操作压力时相比,分离可在较低温度下进行。这带来的好处是操作在能量上也更加高效。

[0170] 在本发明方法的一种实施方式中,第一真空蒸馏步骤b)在至少800℃,优选至少850℃,更优选至少900℃,甚至更优选至少930℃的温度下进行。申请人已经发现,较高的温度促进金属分离成蒸气和残留液相,例如因为较高的温度增加更易挥发的一种或多种金属的挥发性。较高的温度也可以增加待蒸发的一种或多种金属与待保持在液相中的一种或多种金属之间的挥发性差异。申请人还发现,较高的温度也降低了金属间化合物可能形成和/或粘附到设备壁上的风险,从而可能损害蒸馏操作。

[0171] 本发明方法中的真空蒸馏步骤可以分批进行,这种分批真空蒸馏技术已在CN101696475、CN104141152、CN101570826和Yang等人“Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation”,载于由Elsevier Science Press(爱思唯尔科学出版社)出版的Transactions of Nonferrous Metals Society of China(《中国有色金属学会会刊》),2015年第25卷,第1315-1324页中公开。金属的真空蒸馏也可以以连续模式进行,这种连续蒸馏技术已在CN102352443、CN104651626和CN104593614中公开。申请人倾向于进行如W0 2018/060202A1所述的第一蒸馏步骤。

[0172] 在根据本发明方法的一种实施方式中,用于第一蒸馏步骤b)的进料是粗焊料组合物,其包含至少0.16wt%和任选地至多10wt%的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)、钨(W)、铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)、铝(Al)和/或锌(Zn)总量,所述进料在至少500℃的温度下可用,该方法还包括在步骤b)之前预处理粗焊料组合物,以形成焊料混合物作为第一蒸馏步骤b)的进料,预处理步骤包括以下步骤:

[0173] f)将所述粗焊料组合物冷却至至多825℃的温度,以生产包括第一上层浮渣(4)的熔浴,所述第一上层浮渣(4)由于重力而漂浮在第一液体熔融金属相上,

[0174] g)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

(2) 加入到第一液体熔融金属相中,以形成包括第二上层浮渣的熔浴,所述第二上层浮渣由于重力而漂浮在第二液体熔融金属相的顶部上,和

[0175] h) 从第二液体熔融金属相中去除第二浮渣。

[0176] 这带来的优势是,第一蒸馏步骤可以在不形成金属间化合物的情况下进行,所述金属间化合物在操作条件下是固体并且倾向于粘附到蒸馏设备上并且引起操作问题。申请人倾向于进行如W0 2018/060202 A1中所述的预处理步骤。

[0177] 在根据本发明方法的一种实施方式中,以重量计,进料到第一蒸馏步骤b)的焊料混合物,包括:

[0178] 共计至少90%的锡和铅,

[0179] 铅比锡多,

[0180] 至多0.1%的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)总量,

[0181] 至多0.1%的铝(Al),

[0182] 至多0.1%的镍(Ni)

[0183] 至多0.1%的铁(Fe),和

[0184] 至多0.1%锌(Zn)。

[0185] 申请人已经发现,作为第一蒸馏步骤进料的焊料混合物中指定的元素上限确保了第一蒸馏步骤的完美连续模式操作,而不会因形成固体金属间化合物而遇到问题。

[0186] 申请人还发现,关于第一蒸馏过程的这些注意事项还允许第二和第三蒸馏步骤完美地操作,并且没有类似于金属间化合物形成的问题。

[0187] 在根据本发明方法的一种实施方式中,进料到第一蒸馏步骤b)的焊料混合物以重量计包括至少1ppm wt且至多5000ppm wt的铜。

[0188] 发明人还发现,不必为了使焊料混合物适合于真空蒸馏而从焊料混合物中完全去除可能有害的金属,特别是铜。例如,发明人已经发现,当少量的铜存在于在第一蒸馏步骤的焊料进料中时,所确定的问题可以减轻到实际上和经济上可接受的水平。这一发现带来的优势是,如下的焊料流可以被处理,该焊料流是作为从一次和/或二次原料,特别是从二次原料,更重要的是从含有报废材料的原料中回收铜的副产物而产生的。

[0189] 焊料混合物优选还包括至少0.0001wt%的硫。申请人已经发现,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,以实现以控制硫含量为目标的结果。相反的是,焊料混合物中硫的存在带来了技术上的好处。

[0190] 申请人发现硫很容易与铜键合形成铜硫化物(例如CuS),并且铜硫化物容易通过重力与工艺中含有两种主要组分(即,锡和铅)的液体金属混合物中分离开。因此,硫的存在能够有助于在每个旨在分离上层浮渣中的铜的工艺步骤中去除铜。申请人确实优选在根据本发明方法中使用硫作为工艺化学品。申请人已经发现在适当的位置加入含硫化合物,例如黄铁矿(FeS),可能实际上适用于此目的,帮助降低焊料混合物中的铜含量,但是申请人更倾向于使用硫单质,因为其使用避免了引入一种或多种额外的化学元素。因此,对于本发明人来说,任何形式的硫,尤其是硫单质,都是去除一些不希望的金属(尤其是铜)的非常合适的工艺化学品。

[0191] 因此,焊料混合物中硫的存在强烈表明焊料混合物是作为铜生产过程的副产物产生的。因此,用于根据本发明方法的起始材料可能含有可测量含量的铜作为杂质。通过各种

可能的工艺步骤,这些起始料流中的铜含量可以降低,其中铜与硫的键合只是其中之一。任何去除铜的硫处理都很可能在金属混合物中留下可测量的微量硫。因此,焊料混合物中硫的存在与作为来自铜生产的副产物生产的焊料混合物有很大关系,该铜生产优选包括用硫或合适的含硫化合物处理的步骤。

[0192] 申请人还发现,如果焊料混合物中也存在一些铜(如所规定的),则硫的存在没有害处。硫的存在有助于后续的清理工步骤,以从较不惰性的金属料流中去除铜,使其达到工业上可接受的质量。因此,优选根据本发明的焊料混合物中存在硫,有利的益处出现在下游。

[0193] 在本发明的一种实施方式中,优选地通过计算机程序来电子地监控和/或控制该方法的至少一部分。申请人发现,优选地通过计算机程序来电子地控制根据本发明的方法带来的优点是更好的加工,从而结果更加可预测并且更接近于处理目标。例如,在温度测量的基础上,如果需要,则还在压力测量和/或液位测量的基础上和/或结合从工艺流中获取的样品的化学分析结果和/或在线获得的分析结果,控制程序可控制与以下相关的设备:电能的供应与移除,加热或冷却介质的供应,流量和/或压力控制。申请人发现,这种监控或控制对于以连续模式操作的步骤尤其有利,并且其对于以分批或半分批操作的各步骤也是有利的。此外并且优选的,在根据本发明的方法的各步骤进行期间或之后获得的监控结果也可用于监控和/或控制作为根据本发明的方法的一部分的其他步骤,和/或在根据本发明的方法的上游或下游采用的工艺,这些工艺为根据本发明的方法仅为其中一部分的整体工艺中的一部分。优选地,整体工艺全部以电子方式进行监控,更优选地通过至少一个计算机程序进行监控。优选地,整体工艺尽可能多地通过电子控制。

[0194] 申请人倾向于计算机控制还提供,将数据和指令从一个计算机或计算机程序传递到至少一个其他计算机或计算机程序或同一计算机程序的模块,以监控和/或控制其他工艺,包括但不限于本文中描述的工艺。

[0195] 实施例

[0196] 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。

[0197] 在图1中,数字表示以下所要求保护的特征:

- [0198] 1. 粗焊料组合物作为预处理步骤100的进料
- [0199] 2. 在预处理步骤100中加入的NaOH
- [0200] 3. 在预处理步骤100中加入的硫
- [0201] 4. 来自预处理步骤100的第一上层浮渣
- [0202] 5. 来自预处理步骤100的第二上层浮渣
- [0203] 6. 从预处理步骤100获得的熔融焊料混合物
- [0204] 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
- [0205] 8. 第一真空蒸馏步骤200的第一塔底产品
- [0206] 9. 来自结晶步骤300的液体端的第一富银液体排出产品
- [0207] 10. 来自结晶步骤300的第一富锡产品

- [0208] 11. 在第二真空蒸馏步骤400中加入的新鲜进料
- [0209] 12. 作为来自第二真空蒸馏步骤400的塔顶产品的第二浓缩铅流
- [0210] 13. 来自第二真空蒸馏步骤400的第二塔底产品
- [0211] 14. 加入至锡精炼步骤500中的铝块
- [0212] 15. 在锡精炼步骤500中加入的第三碱
- [0213] 16. 在锡精炼步骤500中加入的硫
- [0214] 17. 来自锡精炼步骤500的含有铝/锑/砷的浮渣
- [0215] 18. 来自锡精炼步骤500的含有碱的浮渣
- [0216] 19. 来自锡精炼步骤500的含有硫的浮渣
- [0217] 20. 来自锡精炼步骤500的高纯度锡初级产品
- [0218] 21. 作为来自第三真空蒸馏步骤600的塔顶产品的第三浓缩铅流
- [0219] 22. 来自第三真空蒸馏步骤600的第三塔底产品
- [0220] 23. 在软铅精炼步骤700中加入的铜
- [0221] 24. 在软铅精炼步骤700中加入的第一碱
- [0222] 25. 在软铅精炼步骤700中加入的第一氧化剂
- [0223] 26. 在软铅精炼步骤700中形成的第三上层浮渣
- [0224] 27. 来自软铅精炼步骤700的纯化软铅流或产品
- [0225] 28. 来自硬铅精炼步骤800的纯化硬铅流或产品
- [0226] 29. 来自先前工序中的塔顶产品21的残留物
- [0227] 30. 在硬铅精炼步骤800中加入的第二碱
- [0228] 31. 在硬铅精炼步骤800中加入的第二氧化剂
- [0229] 32. 在硬铅精炼步骤800中形成的第四上层浮渣
- [0230] 33. 在粗焊料预处理步骤100中加入的新鲜进料
- [0231] 34. 在第三真空蒸馏步骤600中加入的新鲜进料
- [0232] 35. 在分步结晶步骤300中加入的新鲜进料
- [0233] 36. 在第一真空蒸馏步骤200中加入的新鲜进料
- [0234] 100 预处理步骤
- [0235] 200 第一真空蒸馏步骤
- [0236] 300 分步结晶步骤
- [0237] 400 第二真空蒸馏步骤
- [0238] 500 锡精炼步骤
- [0239] 600 第三真空蒸馏步骤
- [0240] 700 软铅精炼步骤
- [0241] 800 硬铅精炼步骤
- [0242] 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。

[0243] 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。

[0244] 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有负面影响的风险。净化步骤的目标杂质主要是Cu、Fe、Ni和/或Zn,粗焊料净化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。

[0245] 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,并被作为副产品(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。

[0246] 表1:冷却步骤后的粗焊料

[0247]

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
As	0.0515
Cd	0.0010

In	0.0125
S	0.0025
Te	0.0007
总量	100.1914

[0248] 在净化操作工序的第二部分中,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。

[0249] 在净化操作工序的下一部分中,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3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品逸出的氢。随后,在将浮渣从工艺中去除(图中未示出料流)并将其回收到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。

[0250] 表2:用于真空蒸馏的净化焊料

[0251]

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

总量	99.9973
----	---------

[0252] 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的第一塔底产品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。

[0253] 表3:第一真空蒸馏200的产品流

[0254]	wt%	塔顶 7	塔底 8
	吨/天	61.8	24.8

[0255]	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
	总量	100.0000	99.5767

[0256] 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。

[0257] 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的且作为副产品(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。

[0258] 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。

[0259] 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
总量	99.7727	99.9820	99.9852

[0261] 将来自第一真空蒸馏步骤200的第一塔底产品8与来自下游第三真空蒸馏步骤600的第三塔底产品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。

[0262] 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。

[0263] 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品的液体夹带,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放产品中。该第一排放产品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。

[0264] 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,第二液体排放产品与第一富锡晶体进一步分离。

[0265] 随结晶器进料进入的铋主要沿着锡主流的路径。第二结晶器的排放产品被回收在第一结晶器中,在那里它与进料混合。当认为Pb浓度过高时,将第二结晶器的排放产品暂时回收上游第一真空蒸馏步骤200的进料中,以保持从真空蒸馏底部流8到净得的第一富银液体排放产品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放产品中,该排放产品,至少暂时地,优选再回收到比第一结晶器的进料更上游的工艺步骤中,优选地回收到净化操作工序的第一步的进料中,以与粗焊料组合物1混合。

[0266] 第一富银的液体排放产品,作为含有结晶器进料中存在的大部分Ag的Sn/Pb合金副产品,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品流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放产品中回收。表5中的富银液体排放产品9代表净得的排放体积及其组成。暂时并根据其组成,进行富银液体排放产品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放产品9的Ag的富集系数。

[0267] 表5:结晶器组件的产品流

[0268]	wt%	第一富银液体排出产品 9	第一富锡产品 10
	吨/天	1.3	27.0
	Bi	0.0079	0.0010

[0269]

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
总量	99.7581	99.5211

[0270] 将来自第一结晶器的净得的第一富银液体排放产品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,将富银液体排放产品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,而其他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放产品中存在的大多数其他金属,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他贵金属。滤液回收至电解槽。

[0271] 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的塔顶产品的低凝固点。表6中给出了料流11的流速和组分。

[0272] 表6:第二真空蒸馏进料中加入的原料

[0273]

wt%	含铅原料 11
吨/天	2.2

[0274]

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
总量	99.9827

[0275] 第二真空蒸馏步骤400产生两种产品流。一方面,我们获得了作为塔顶产品12的主要含有进料中的大部分铅、锑和银以及一些锡的产品流,另一方面,我们获得了作为第二塔底产品13的主要含有锡和仅微量的其它成分的产品流。这两种蒸馏产品流12和13的流速和组分示于表7中。

[0276] 表7:第二真空蒸馏的产品流

[0277]

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
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

[0278]	Te	0.0000	0.0000
	总量	99.3400	99.8719

[0279] 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。

[0280] 在三个连续步骤中进一步分批精炼来自步骤400的第二塔底产品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品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℃的第二塔底产品中,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品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,每公吨第二塔底产品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,让液体熔融金属混合物冷却。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。料筒作为副产品(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。

[0281] 在将锡产品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品逸出的氢气。结果,第二塔底产品13中的铝含量进一步降低。调节氢氧化钠的加入量,使第二塔底产品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。

[0282] 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_2 。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初级产品(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。

[0283] 表8:高纯度锡最终产品

[0284]	wt%	高纯度锡 20

[0285]

吨/天	24.6
Bi	0.0001
Cu	0.0014
Fe	0.0004
Ni	0.0000
Pb	0.0008
Sb	0.0160
Sn	99.9758
Zn	0.0000
Ag	0.0030
As	0.0006
Au	0.0001
Cd	0.0000
In	0.0006
S	0.0000
Te	0.0000
Al	0.0001
总量	99.9989

[0286] 第二真空蒸馏步骤400的塔顶产品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产生两种产品流。一方面,我们获得了作为塔顶产品21的主要含有铅和铈的产品流,另一方面,我们获得了作为第三个塔底产品22的产品流,其主要包含锡和部分铈以及存在于蒸馏进料中的大部分贵金属。这两种蒸馏产品流21和22的流速和组分示于表9中。

[0287] 表9:第三真空蒸馏的产品流

[0288]

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

[0289]

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
总量	100.4716	100.0170

[0290] 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。

[0291] 第三塔底产品22被回收到上游步骤300的第一结晶器,在那里它与来自步骤200的第一塔底产品8混合,以回收其有价金属内容物。

[0292] 塔顶产品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品,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品,平均约102吨/天。

[0293] 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品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品21和29中的大部分As和Sn,并且作为副产品(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。纯化的硬铅最终产品流28的流速和组分在表10中给出。

[0294] 表10:硬铅最终产品的组分

[0295]

wt%	硬铅 28
吨/天	15.9
Bi	0.0550
Cu	0.0000
Fe	0.0000
Ni	0.0000

[0296]

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
总量	100.5472

[0297] 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。

[0298] 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。

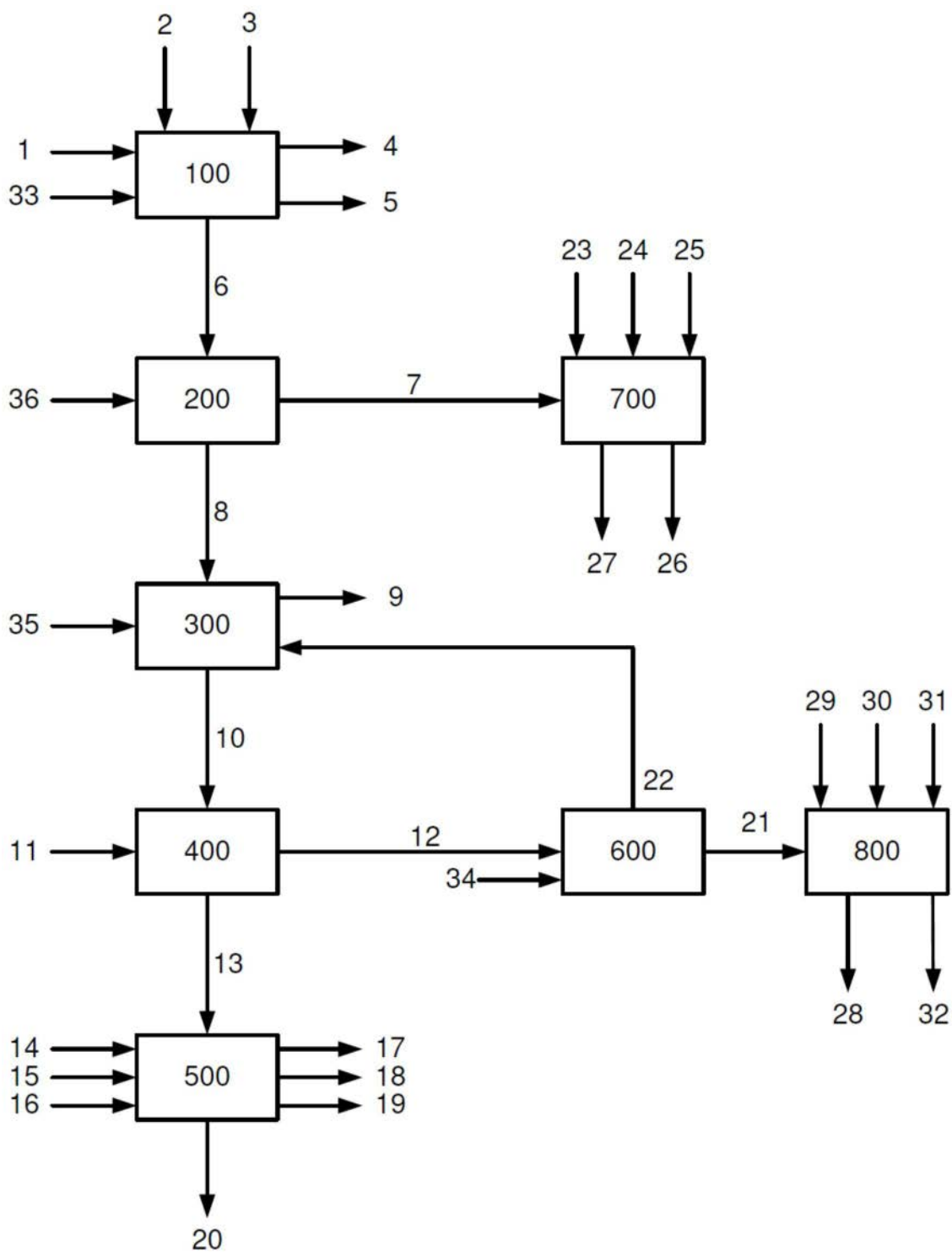


图1