

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 199**

51 Int. Cl.:

**C22B 9/02** (2006.01)

**C22C 13/00** (2006.01)

**B01D 3/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2020 PCT/EP2020/052225**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2020 WO20157167**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2020 E 20701783 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2024 EP 3935198**

54 Título: **Producción mejorada de estaño, que incluye una composición que comprende estaño, plomo, plata y antimonio**

30 Prioridad:

**30.01.2019 EP 19154610**

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

**14.02.2025**

73 Titular/es:

**AURUBIS BEERSE (100.00%)  
Nieuwe dreef 33  
2340 Beerse, BE**

72 Inventor/es:

**GOVAERTS, KOEN;  
LEMMENS, PELLE;  
MANNAERTS, KRIS;  
GORIS, JAN, DIRK, A.;  
DE VISSCHER, YVES;  
GEENEN, CHARLES y  
COLETTI, BERT**

74 Agente/Representante:

**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

ES 2 997 199 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Producción mejorada de estaño, que incluye una composición que comprende estaño, plomo, plata y antimonio

5

## SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la recuperación de plata en la producción de estaño (Sn), posiblemente, en combinación con la producción de cobre (Cu) y plomo (Pb), a partir de fuentes primarias y/o materias primas secundarias. De manera más particular, la presente invención se refiere a la separación de plata a partir de una mezcla de estaño en bruto fundido mediante cristalización fraccionada.

10

## ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

La plata es un contaminante indeseable del estaño metálico. La presencia significativa de plata en el estaño metálico deteriora las propiedades mecánicas del estaño metálico. La presencia de plata en el estaño que se utiliza en el estañado del acero genera, además, el riesgo de que se produzca corrosión galvánica, de manera que la pared de las latas se corroería desde el interior hacia la superficie exterior. Esto representa un problema importante para las latas que se utilizan en la industria alimentaria.

15

20

Otras utilizaciones finales del estaño también pueden ser sensibles a los contaminantes y, de manera similar, requerir una calidad de estaño de pureza elevada. Esto se aplica, por ejemplo, a la preparación de soldadura sin plomo de elevada calidad, en la fabricación de compuestos semiconductores, tales como nitruro de estaño, telururo de antimonio, arseniuro de estaño y aleaciones superconductoras.

25

La plata también es un metal que tiene un valor de mercado significativo, normalmente mucho más elevado que el valor de mercado de los metales no ferrosos más comunes, tales como el cobre y el plomo, e incluso el del estaño. La plata se puede encontrar en pequeñas cantidades en las materias primas disponibles a escala industrial de otros metales no ferrosos, tales como el cobre, el plomo y/o el estaño, y en particular en materias primas secundarias de estos metales. Sin embargo, las concentraciones de plata en las corrientes que contienen metales no ferrosos en las etapas de refinado pirometalúrgico en la producción de cobre y/o plomo son muy bajas, habitualmente demasiado bajas para justificar su recuperación por separado. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que, cuando el estaño está presente en el refinado pirometalúrgico de cobre y/o plomo y la recuperación de corrientes enriquecidas de estaño es parte del mismo proceso, la plata metálica puede tender a seguir la ruta principal del estaño metálico a través del proceso y recuperarse en las corrientes de proceso que contienen estaño, entre las que se incluyen las corrientes de soldadura basadas en una mezcla de Pb y Sn. Sin embargo, las concentraciones de plata en estas corrientes pirometalúrgicas que contienen estaño son todavía relativamente bajas. Sin embargo, cuando el proceso incluye la recuperación de un producto de primera calidad de estaño metálico de pureza elevada, los niveles de plata son fácilmente tan elevados que resultan indeseables en el producto de primera calidad de estaño.

30

35

40

Por lo tanto, existe una necesidad de recuperar plata a partir de corrientes que contienen estaño que contienen niveles relativamente bajos de plata, tales como las mezclas de plomo y estaño, a menudo denominadas corrientes de "soldadura".

45

Se describen diversas corrientes de soldadura y aleaciones que contienen cantidades variables de Pb, Sn y Ag, por ejemplo, en las Patentes EP 0507718 A1, US 5.690.890, DE 10153974 A1 y en Taguchi T. et al. "Lead free interfacial structures and their relationship to Au plating (including accelerated thermal cycle testing of non-lead BGA spheres)", ISBN: 978-0-7803-7040-1, Electronic Components and Technology Conference, 2001.

50

Las Patentes CN205710871(U) y CN105970003(A) dan a conocer un proceso para recuperar plata a partir de soldadura en bruto que contiene Sn/Pb/Ag (62-78 %, 20-38 %, 0,2-2,0 % en peso). La soldadura fundida se pone en contacto con zinc fundido para formar dos compuestos intermetálicos que tienen puntos de fusión elevados:  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  (665 °C) y/o  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  (636 °C). Estos compuestos intermetálicos sólidos se pueden separar fácilmente como una aleación de zinc y plata a partir de la soldadura fundida que tiene una temperatura de fusión de 185-190 °C en un aparato tipo cristizador, estableciendo un perfil de temperatura que varía de 410 °C a 430 °C en forma gradual descendente hasta 220-200 °C en las seis u ocho zonas de temperatura del aparato. El inconveniente de este proceso es que la plata se obtiene en forma químicamente unida como parte de los compuestos intermetálicos, lo que dificulta su recuperación.

55

60

También se conoce la utilización de la cristalización fraccionada en el procesamiento de corrientes de metal fundido que contienen estaño.

65

La Patente CN 103667744 da a conocer un proceso de cristalización fraccionada discontinuo de 2 etapas

para mejorar un estaño de grado 99,9+ % a un estaño de grado 99,99+ %. La primera etapa elimina en su extremo de elevada temperatura una aleación de estaño que contiene, como máximo, el 99,88 % en peso de estaño, enriquecida en arsénico, cobre, hierro y antimonio, a partir de una aleación eutéctica que se mantiene en el cristalizador de 6 zonas. La segunda etapa, utilizando un perfil de temperatura diferente en el mismo equipo, elimina en su extremo de temperatura más baja una aleación eutéctica que contiene, como máximo, el 99,91 % en peso de estaño, enriquecida en plomo, indio y bismuto a partir del producto de estaño con grado 99,99+ % objetivo. Aproximadamente, solo la mitad de la cantidad de material de partida de estaño con grado de 99,9+ % termina como producto de primera calidad de estaño con grado de 99,99+ %. Las desventajas de este proceso son, por tanto, la gran cantidad de subproductos de aleación de estaño de menor calidad, la complejidad del proceso y la necesidad de realizar este proceso en modo discontinuo. Los subproductos todavía están muy diluidos en cualquier elemento que no sea el estaño, por lo que no representan una fuente interesante para su recuperación. La presencia de plata en este proceso es extremadamente baja, es decir, como máximo, 5 ppm en peso en los materiales de partida y, como máximo, 21 ppm en peso en el subproducto obtenido de la etapa 2. La Patente CN 103667744 claramente no se ocupa de la recuperación de las pequeñas cantidades de plata en los materiales de partida.

La Patente CN 102534249 B describe un proceso que elimina mediante cristalización fraccionada una cantidad significativa del estaño presente en una materia prima de estaño en bruto con elevado contenido de plata que además contiene, aproximadamente, un 8 % de plomo y, aproximadamente, un 1 % en peso de plata. El propósito del proceso es reducir el volumen de la mezcla de metales antes de alimentar esta mezcla a la recuperación electrolítica de metales preciosos, y pretende reducir el volumen en el intervalo del 10-30 % del volumen inicial antes de la etapa de cristalización. El cristalizador se llena con el estaño en bruto y las temperaturas en las 4 zonas o etapas se controlan dentro de intervalos específicos, subiendo desde la zona 1 (aproximadamente, 235 °C) a la zona 4 (aproximadamente, 650 °C). El estaño en bruto se alimenta continuamente al cristalizador y el coproducto de soldadura se extrae continuamente. El estaño refinado producido se acumula en forma de cristales en el extremo caliente del cristalizador y contiene, como mínimo, el 99,96 % en peso de estaño, menos del 0,03 % en peso de plomo y menos de 100 ppm en peso de plata. La soldadura que se produce en el cristalizador contiene entre un 20 y un 30 % en peso de plomo y entre un 2,5 y un 4,6 % en peso de plata, siendo el resto estaño, y está destinada a enviarse a la etapa de electrólisis aguas abajo para la recuperación electrolítica de metales preciosos. El proceso reduce la cantidad de material que necesita procesarse en la etapa de electrólisis aguas abajo a solo un 10-30 %, en comparación con el mismo proceso sin incluir la etapa de cristalización intermedia. El inconveniente del proceso de la Patente CN 102534249 B es que consigue un factor de concentración de solo 4, como máximo, para la concentración de plata desde la alimentación hasta el subproducto de drenaje. Esto puede hacer que el proceso sea adecuado para manipular una materia prima en la que el nivel de plata ya sea significativo (aproximadamente, el 1 % en peso). Para materias primas más diluidas, este proceso deja mucho que desear. Otro inconveniente es que la cantidad de drenaje producido sigue siendo elevada y representa hasta aproximadamente de 1/4 a 1/3 de la cantidad de material de partida que se alimenta al cristalizador.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de un proceso para la recuperación de plata a partir de corrientes de metal fundido que contienen estaño, que sea capaz de partir de una materia prima que esté bastante diluida en contenido de plata, pero que al mismo tiempo sea capaz de proporcionar la plata en una corriente de coproducto que sea suficientemente rica en plata como para que califique como una materia prima adecuada para la recuperación de la plata a partir de la misma.

La presente invención tiene como objetivo obviar o, como mínimo, mitigar el problema descrito anteriormente y/o dar a conocer mejoras en general. La divulgación de los documentos citados en la presente solicitud no pertenece a la presente invención.

## 50 CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

Según la presente invención, se da a conocer una composición metálica y un proceso, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. La presente invención está limitada a la materia de estas reivindicaciones. La reivindicación 14 define una composición metálica que consiste en, sobre una base de peso en seco,

- como mínimo, el 6,0 % en peso y, como máximo, el 27,5 % en peso de plomo,
  - como mínimo, el 72,5 % en peso y, como máximo, el 91 % en peso de estaño,
  - como mínimo, el 95,0 % en peso y, como máximo, el 99,0 % en peso de plomo y estaño conjuntamente,
  - como mínimo, el 0,75 % en peso y, como máximo, el 4,50 % en peso de plata, y
  - como mínimo, el 0,24 % en peso de antimonio,
- y opcionalmente contiene, además, sobre la misma base,
- como mínimo, el 0,05 % en peso y, como máximo, el 0,5 % en peso de arsénico,
  - como mínimo, el 0,05 % en peso y, como máximo, el 0,6 % en peso de cobre,
  - como mínimo, el 0,0030 % en peso y, como máximo, el 0,0500 % en peso de níquel,
  - como mínimo, el 0,0010 % en peso y, como máximo, el 0,40 % en peso de bismuto,

- como máximo, el 1,0 % en peso de hierro, y
- como mínimo, el 0,0005 % en peso y, preferentemente, como máximo, el 0,0500 % en peso de oro,

siendo el resto impurezas.

5

Los solicitantes de la presente invención han descubierto que la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, descrito más adelante, es una materia prima sorprendentemente adecuada para la recuperación de plata por medio de una etapa de electrólisis, en la que el cátodo acumula la mayor parte del Sn y Pb, y, si se desea, también una parte del Sb, a partir de la colada anódica ("*anode cast*") a partir de la composición metálica, y la plata se recoge como parte del lodo anódico ("*anode slime*"). Una técnica adecuada para esta etapa de electrorrefinado es utilizar un electrolito basado en ácido hexafluorosilícico ( $H_2SiF_6$ ), ácido fluorobórico y/o ácido fenilsulfónico; una temperatura de, aproximadamente, 35-40 °C; una densidad de corriente en el intervalo de 100-200 A/m<sup>2</sup> y un espaciamiento de electrodos de, aproximadamente, 100 mm.

10

15

Los solicitantes de la presente invención han descubierto que, durante la electrólisis de colada anódica a partir de la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, el lodo anódico que se está formando permanece mejor adherido al ánodo y que mucho menos lodo anódico, o nada, se puede dispersar en electrolito. Esto representa una ventaja significativa en la recuperación del lodo anódico a partir de esta etapa de electrólisis. Después de un período de utilización en la celda de electrólisis, el ánodo se puede sacar del baño de electrólisis y se puede raspar el lodo anódico del ánodo. A continuación, el ánodo limpio se puede devolver a la celda de electrólisis para un servicio posterior, o puede reciclarse como "ánodo gastado" en la etapa de moldeo en estado fundido del ánodo aguas arriba.

20

25

Este procedimiento de recuperación de lodo anódico es mucho más fácil que el procedimiento convencional, en el que el lodo anódico se dispersa en electrolito, se puede acumular en el fondo de la celda y se debe recuperar como parte de una torta de filtración obtenida a partir de una etapa de sedimentación y/o filtración incluida en el ciclo del electrolito o en una bomba alrededor de la celda de electrólisis. El procedimiento convencional también utiliza floculantes y otros productos químicos para facilitar y mejorar las etapas de sedimentación y/o filtración, y que pueden afectar la propia etapa de electrólisis y/o acabar en el producto de lodo anódico.

30

35

40

45

Sin querer quedar limitado por esta teoría, los solicitantes de la presente invención creen que la ventaja de la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto líquido de drenaje enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, en la que el lodo anódico formado en la electrólisis permanece adherido al ánodo, está provocada por la presencia mínima de antimonio en la composición metálica, tal como se prescribe, opcionalmente mejorada con bismuto, que se cree que contribuye al mismo efecto. Los solicitantes de la presente invención creen que este efecto se puede conseguir fácilmente cuando el nivel de concentración de antimonio en la composición metálica, según la presente invención, no es excesivamente elevado, es decir, inferior al 5 % en peso, una condición que se cumple inherentemente debido a los límites inferiores para el estaño más el plomo conjuntamente, y para la plata.

50

55

Los solicitantes de la presente invención han descubierto que la presencia relativa de estaño y plomo también aporta una ventaja a la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención. En el diagrama de dos fases de Pb frente a Sn, la composición se ubica en el lado del estaño de la composición eutéctica, en el que las temperaturas de fusión son más bajas que en el lado del plomo del diagrama binario. Esto conlleva la ventaja de que la temperatura de fusión y/o la viscosidad de la composición metálica, según la presente invención, son más bajas. Esto aporta ventajas en el moldeo en estado fundido de los ánodos a partir de la composición metálica, según la presente invención, dado que la menor viscosidad aporta el beneficio de un mejor llenado del molde, y la menor temperatura de fusión aporta la ventaja de una mayor estabilidad dimensional de los ánodos moldeados, tal como un menor riesgo de distorsión u otras formas de deformación durante el enfriamiento del ánodo después de su moldeo en estado fundido.

60

65

Los solicitantes de la presente invención han descubierto, además, que la elevada cantidad de estaño en relación con el antimonio, tal como se especifica inherentemente por las condiciones especificadas para la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, contribuye a un funcionamiento estable de la etapa de electrólisis, tal como se ha descrito, dado que el contenido de iones del electrolito se mantiene más constante a lo largo del tiempo.

La reivindicación 1 define un proceso para la cristalización fraccionada de una mezcla de estaño en bruto

fundida que contiene plomo y plata, en un primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata en el extremo líquido de la etapa de cristalización y un primer producto enriquecido en estaño en el extremo cristalino de la etapa de cristalización, por el que el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata consiste en, sobre una base de peso en seco,

- 5
- como mínimo, el 6,0 % en peso y, como máximo, el 27,5 % en peso de plomo,
  - como mínimo, el 72,5 % en peso y, como máximo, el 91 % en peso de estaño,
  - como mínimo, el 95,0 % en peso y, como máximo, el 99,0 % en peso de plomo y estaño conjuntamente,
  - como mínimo, el 0,75 % en peso y, como máximo, el 4,50 % en peso de plata, y
- 10
- como mínimo, el 0,24 % en peso de antimonio.
- y opcionalmente contiene, además, sobre la misma base,
- como mínimo, el 0,05 % en peso y, como máximo, el 0,5 % en peso de arsénico,
  - como mínimo, el 0,05 % en peso y, como máximo, el 0,6 % en peso de cobre,
  - como mínimo, el 0,0030 % en peso y, como máximo, el 0,0500 % en peso de níquel,
- 15
- como mínimo, el 0,0010 % en peso y, como máximo, el 0,40 % en peso de bismuto,
  - como máximo, el 1,0 % en peso de hierro, y
  - como mínimo, el 0,0005 % en peso y preferentemente, como máximo, el 0,0500 % en peso de oro,

siendo el resto impurezas.

20

En una realización, el proceso, según la presente invención, produce la composición metálica, según la presente invención, y se caracteriza por que la mezcla de estaño en bruto comprende, como mínimo, el 0,1 % en peso y, como máximo, el 7,0 % en peso de plomo.

25

En una realización, la presente invención da a conocer un proceso para la cristalización fraccionada de una mezcla de estaño en bruto fundida que contiene plata, en un primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata en el extremo líquido de la etapa de cristalización y un primer producto enriquecido en estaño en el extremo cristalino de la etapa de cristalización, caracterizado por que la mezcla de estaño en bruto comprende, como mínimo, el 0,1 % en peso y, como máximo, el 7,0 % en peso de plomo.

30

Los solicitantes de la presente invención han descubierto que la presencia de plomo en el intervalo especificado aporta ventajas significativas al proceso, según la presente invención y a, como mínimo, algunos de los productos que éste produce.

35

Una ventaja es que una presencia mínima de plomo, tal como se especifica, en la alimentación para la cristalización fraccionada es un facilitador del proceso para la etapa de cristalización fraccionada.

40

Una mezcla del 38,1 % en peso de Pb y el 61,9 % en peso de Sn tiene una temperatura de fusión de solo 183 °C, es decir, inferior a las temperaturas de fusión del plomo puro (327,5 °C) y del estaño puro (232 °C). La mezcla de 38,1/61,9 en porcentaje se llama composición eutéctica. Cuando se enfría una mezcla binaria fundida de estaño y plomo que tiene una composición diferente de la composición eutéctica, se forman cristales que tienen una composición que difiere aún más de la composición eutéctica y permanece una fase líquida que tiene una composición más cercana a la composición eutéctica. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que este fenómeno permite separar una mezcla de plomo y estaño, mediante

45

cristalización fraccionada, en el lado cristalino, un producto que está enriquecido en Sn o Pb, y en el lado del líquido, un producto que tiene una composición más cercana a la composición eutéctica. La presencia mínima de plomo en el material de partida permite, de este modo, la separación mediante cristalización fraccionada de un producto de estaño de mayor pureza en el extremo cristalino a partir de un producto líquido que contiene más plomo que el material de partida.

50

Los solicitantes de la presente invención han descubierto, además, que, con una mezcla de plomo y estaño que contiene más estaño que la composición eutéctica de estaño con plomo, y si dicha mezcla contiene, además, cantidades relativamente pequeñas de plata, en una cristalización fraccionada de la mezcla, la plata prefiere permanecer con la mayor parte del plomo en la fase líquida y que se pueden obtener cristales de estaño con un contenido mucho menor de plata y plomo. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el plomo actúa como portador de la plata. Los solicitantes de la presente invención han descubierto, además, que, en dicho proceso de cristalización fraccionada, la plata se puede concentrar desde un nivel inferior en la mezcla de alimentación hasta un nivel superior en el producto líquido del cristalizador.

55

60

Los solicitantes de la presente invención han descubierto, además, que, cuando la cantidad de plomo en la alimentación a la etapa de cristalización fraccionada se mantiene por debajo del límite superior especificado, el aumento de la concentración de plata desde la alimentación hasta el producto de cristalización líquido se puede mejorar significativamente. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que esto permite procesar materiales de partida que contienen concentraciones bastante bajas de plata y, sin embargo, al mismo tiempo, obtener una corriente de producto que está limitada en volumen y está significativamente

65

enriquecida en contenido de plata, de modo que se vuelve adecuada para un procesamiento posterior con el fin de recuperar la plata.

Los solicitantes de la presente invención han descubierto, además, que, cuando el contenido de plomo del primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata se mantiene en cumplimiento con el límite superior especificado y el contenido de estaño en la misma corriente de producto se mantiene en cumplimiento con el límite inferior especificado, se necesitan menos etapas en la parte de cristalización fraccionada del proceso para obtener la separación y el enriquecimiento deseados de plata desde la alimentación hasta el producto de drenaje.

#### DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

La figura 1 muestra un diagrama de flujo de un proceso global más amplio que comprende una realización preferente del proceso, según la presente invención.

#### DESCRIPCION DETALLADA

A continuación, la presente invención se describirá en realizaciones particulares, y con posible referencia a dibujos particulares, pero la presente invención no queda limitada por los mismos, sino únicamente por las reivindicaciones. Los dibujos descritos son sólo esquemáticos y no constituyen limitación. En los dibujos, el tamaño de algunos de los elementos puede estar exagerado y no estar dibujado a escala para fines ilustrativos. Las dimensiones y dimensiones relativas en los dibujos no corresponden necesariamente a reducciones reales de la puesta en práctica de la presente invención.

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

Además, los términos superior, inferior, encima, debajo y similares en la descripción y las reivindicaciones se utilizan con fines descriptivos y no necesariamente para describir posiciones relativas. Los términos utilizados de este modo son intercambiables en circunstancias apropiadas y las realizaciones de la presente invención descritas en el presente documento pueden operar en otras orientaciones que las descritas o ilustradas en el presente documento.

La expresión "que comprende", tal como se utiliza en las reivindicaciones, no debe considerarse limitada a los elementos que se enumeran en su contexto. No excluye que existan otros elementos o etapas. Se debe considerar como la presencia confirmada de estas características, números enteros, etapas o componentes, pero no excluye la presencia o adición de una o más otras características, números enteros, etapas o componentes, o grupos de los mismos. De este modo, el volumen de "un artículo que comprende los medios A y B" no se puede limitar a un objeto que está compuesto únicamente por los agentes A y B. Significa que A y B son los únicos elementos de interés para la materia en relación con la presente invención. De acuerdo con esto, los términos "comprender" o "integrar" incluyen también los términos más restrictivos "consistir esencialmente en" y "consistir en". Al sustituir "comprender" o "incluir" por "consistir en", estos términos representan la base de realizaciones preferentes, pero limitadas, que también se proporcionan como parte del contenido del presente documento con respecto a la presente invención.

A menos que se especifique lo contrario, todos los intervalos proporcionados en el presente documento incluyen hasta los puntos finales indicados, incluyendo los mismos, y los valores de los constituyentes o componentes de las composiciones se expresan en porcentaje en peso o % en peso de cada ingrediente en la composición.

Tal como se utiliza en el presente documento, "porcentaje en peso", "% en peso", "ppm en peso" o "ppm" y variaciones de los mismos se refieren a la concentración de una sustancia como el peso de esa sustancia dividido por el peso total de la composición y multiplicado por 100 o 1.000.000 según corresponda, a menos que se especifique lo contrario. Se entiende que, tal como se utilizan en el presente documento, "porcentaje", "%", pretenden ser sinónimos de "porcentaje en peso", "% en peso", etc.

Se debe tener en cuenta que, tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el" o "la" incluyen referentes plurales, a menos que el contenido indique claramente lo contrario. De este modo, por ejemplo, la referencia a una composición que contiene "un compuesto" incluye una composición que tiene dos o más compuestos. También debe tenerse en cuenta que el término "o" se emplea generalmente en su sentido que incluye "y/o", a menos que el contenido indique claramente lo contrario.

Además, cada compuesto utilizado en el presente documento se puede analizar indistintamente con respecto a su fórmula química, nombre químico, abreviatura, etc.

La mayoría de las corrientes metálicas en el proceso, según la presente invención, contienen una parte importante de plomo, a menudo en combinación con una cantidad significativa de estaño. Estas corrientes tienen un punto de fusión relativamente bajo y se han utilizado durante siglos para unir un sólido a otro mediante un proceso que a menudo se ha denominado "soldadura". Por lo tanto, a estas corrientes a menudo se las denomina "corrientes de soldadura" o "soldaduras", término que también se ha utilizado en el presente documento para referirse a dichas corrientes.

Entre los metales objetivo que la presente invención recupera, Sn y Pb se consideran "los metales de soldadura". Estos metales se distinguen de otros metales, en particular del cobre y del níquel, porque las mezclas que contienen grandes cantidades de estos metales suelen tener un punto de fusión mucho más bajo que las mezclas que contienen grandes cantidades de cobre y/o níquel. Estas composiciones se han utilizado desde hace ya milenios para crear una unión permanente entre dos piezas de metal, fundiendo en primer lugar la "soldadura", colocándola en su sitio y dejándola solidificar. Por lo tanto, la soldadura necesitaba tener una temperatura de fusión más baja que el metal de las piezas que estaba conectando. En el contexto de la presente invención, un producto de soldadura o una composición de metal de soldadura, dos expresiones que se utilizan indistintamente a lo largo del presente documento, significan composiciones metálicas en las que la combinación de los metales de soldadura, de este modo, el nivel de Pb más Sn, representa la mayor parte de la composición, es decir, como mínimo, el 50 % en peso y, preferentemente, como mínimo, el 65 % en peso. El producto de soldadura puede contener, además, niveles menores de otros metales objetivo, cobre y/o níquel, y de metales no objetivo, tales como Sb, As, Bi, Zn, Al y/o Fe, y/o elementos, tales como Si.

En el presente documento y a menos que se especifique lo contrario, las cantidades de metales y óxidos se expresan de acuerdo con la práctica típica en pirometalurgia. La presencia de cada metal se expresa normalmente en su presencia total, independientemente de si el metal está presente en su forma elemental (estado de oxidación = 0) o en cualquier forma químicamente enlazada, normalmente en una forma oxidada (estado de oxidación > 0). Para los metales que se pueden reducir con relativa facilidad a sus formas elementales, y que se pueden presentar como metal fundido en el proceso pirometalúrgico, es bastante común expresar su presencia en términos de su forma de metal elemental, incluso cuando se indica la composición de una escoria tipo "slag" o escoria tipo "dross", en la que la mayoría de dichos metales pueden estar presentes en realidad en una forma oxidada y/o enlazada químicamente. Es por ello que, por lo tanto, en la composición de las mezclas de metales del presente documento se especifica el contenido de Fe, Zn, Pb, Cu, Sb, Bi como metales elementales. Los metales menos nobles son más difíciles de reducir en condiciones pirometalúrgicas no ferrosas y se presentan principalmente en forma oxidada. Estos metales normalmente se expresan en términos de su forma de óxido más común. Por lo tanto, las composiciones de escoria tipo "slag" o escoria tipo "dross" indican normalmente el contenido de Si, Ca, Al, Na expresado respectivamente como SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como mínimo, el 6,5 % en peso de plomo, preferentemente, como mínimo, el 7,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 8,0 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 9,0 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 10,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 11,0 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 12,0 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 13,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 14,0 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 15,0 % en peso de plomo. El plomo es un elemento facilitador en el proceso aguas arriba que produce la composición metálica, según la presente invención, dado que la posibilidad de recuperar plata a partir de un estaño en bruto por medio de cristalización fraccionada se basa en la existencia de una composición eutéctica de menor punto de fusión en el sistema de fases binario de plomo-estaño.

Los solicitantes de la presente invención prefieren tener el contenido de plomo en la composición metálica, según la presente invención, por encima del límite inferior especificado, ya que un mayor contenido de plomo en el producto de drenaje de la etapa de cristalización fraccionada que produce la composición metálica, según la presente invención, en relación con el contenido de plomo en la alimentación a la etapa de cristalización fraccionada conlleva un mayor factor de concentración de la plata desde la alimentación hasta el producto de drenaje en la etapa de cristalización. Un factor de concentración más elevado aporta la ventaja de poder procesar materias primas más diluidas en plata para la misma calidad de producto de drenaje y/o producir un producto de drenaje más concentrado en plata para una materia prima del mismo contenido de plata.

Más plomo en la composición metálica, según la presente invención, también hace que la composición sea más adecuada para la recuperación del plomo, estaño y antimonio en la corriente por medio de electrólisis en

combinación con pirometalurgia. Más plomo significa también más plomo en los cátodos producidos en la etapa de electrólisis analizada anteriormente. Cuando estos cátodos se someten a una etapa de destilación al vacío para separar el plomo y el antimonio del estaño, y para producir un precursor de estaño de pureza elevada a partir del cual el refinado químico puede derivar fácilmente en un producto de estaño de primera calidad de pureza elevada, el plomo actúa como portador del antimonio. El plomo facilita la eliminación de antimonio a partir del estaño y, por lo tanto, se desea un mayor nivel de plomo en la composición metálica, según la presente invención.

La composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como máximo, el 27,5 % en peso, preferentemente, como máximo, el 25,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 22,50 % en peso, preferentemente, como máximo, el 20,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 17,5 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 15,0 % en peso de plomo. El nivel de plomo, en combinación con el nivel de estaño, preferentemente, es tal que la composición metálica, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, cae en el lado correcto de la composición eutéctica en el diagrama de fases binario de Pb/Sn, de modo que el estaño se concentra en el producto cristalino que sale de la etapa de cristalización en el extremo caliente y la mayor parte del plomo termina en el producto de drenaje que sale de la etapa de cristalización en el extremo frío, y cuya composición es más cercana a la composición eutéctica en comparación con la composición de la alimentación. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que respetar el límite superior de plomo, tal como se especifica, también reduce el riesgo de crecimiento de cristales en las aspas del husillo dentro del cristizador, dado que la composición de la corriente se mantiene más alejada de la composición eutéctica.

La composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como mínimo, el 72,5 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 75,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 77,5 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 80,0 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 81,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 82,0 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 83,0 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 84,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 85,0 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 87,5 % en peso de estaño. El estaño es también un elemento facilitador en el proceso aguas arriba que produce la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, dado que la posibilidad de recuperar plata a partir de un estaño en bruto por medio de cristalización fraccionada se basa en la existencia de una composición eutéctica de menor punto de fusión en el sistema de fases binario de plomo-estaño. El nivel de estaño, en combinación con el nivel de plomo, preferentemente, es tal que la composición metálica, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, cae en el lado correcto de la composición eutéctica en el diagrama de fases binario de Pb/Sn, de modo que el estaño se concentra en el producto cristalino que sale de la etapa de cristalización en el extremo caliente y la mayor parte del plomo termina en el producto de drenaje que sale de la etapa de cristalización en el extremo frío, y cuya composición es más cercana a la composición eutéctica en comparación con la composición de alimentación. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que esta configuración garantiza que la plata procedente de la alimentación al cristizador se concentre en el producto de drenaje y, por lo tanto, que se consiga una recuperación de plata separando la plata del producto enriquecido en estaño producido por el cristizador.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como máximo, el 90 % en peso de estaño, preferentemente, como máximo, el 89,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 88,0 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 87,0 % en peso, preferentemente, como máximo, el 86,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 85,0 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 84,5 % en peso, preferentemente, como máximo, el 84,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 83,0 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 82,0 % en peso de estaño. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que cumplir con el límite superior de estaño conlleva la ventaja de que hay más espacio para el plomo en la composición. Debido a que una mayor cantidad de plomo conlleva la ventaja de la capacidad de tener en la etapa de cristalización aguas arriba un factor de concentración más elevado para la plata, el menor contenido de estaño conlleva la ventaja de un posible mayor contenido de plata en la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, combinado con un menor nivel de plata en el producto enriquecido en estaño obtenido en el extremo cristalino de la etapa de cristalización aguas arriba, lo que en conjunto significa que la mayor parte de la plata presente termina en el producto objetivo a partir del cual se puede mejorar a un producto de plata de calidad comercial. Esto

conlleva la ventaja de que para la misma cantidad de composición metálica, se puede recuperar más plata de elevado valor, o que para la misma cantidad de plata a recuperar de la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, se necesita procesar un menor volumen de la composición metálica, y se necesita procesar menos subproducto de Sn/Pb después de la separación aguas abajo de la mayor parte del estaño y el plomo de la plata.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como mínimo, el 95,25 % en peso de plomo y estaño conjuntamente, preferentemente, como mínimo, el 95,5 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 95,75 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 96,00 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 96,25 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 96,5 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 96,75 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 97,00 % en peso de estaño y plomo conjuntamente. Un mayor contenido de Sn + Pb conlleva el beneficio de que la composición metálica, según la presente invención, puede contener menos elementos no deseados. Los solicitantes de la presente invención han concluido que, además del plomo, el estaño y la plata como metal objetivo para la recuperación, también se puede permitir algo de antimonio y una cantidad limitada de arsénico, pero que es preferente mantener otros elementos en niveles de cantidades traza. Uno de estos elementos es, por ejemplo, el hierro (Fe), dado que ese elemento puede resultar molesto para el funcionamiento de la etapa de electrólisis en la que se puede recuperar un lodo anódico rico en plata, mientras que la mayor parte del estaño y el plomo se pueden depositar en un coproducto catódico. El mecanismo por el cual el hierro puede afectar la electrólisis se describe en detalle en la Patente WO 2019/219821 A1. Otros elementos, tales como el níquel, también pueden representar una carga adicional en la electrólisis, y también niveles más elevados de cobre pueden crear una necesidad de medidas adicionales en el procesamiento aguas abajo de la composición metálica, según la presente invención, y/o sus derivados. Por ejemplo, los solicitantes de la presente invención prefieren que el nivel de cobre permanezca limitado en la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, dado que se cree que el cobre contrarresta el efecto ventajoso que aporta la presencia de antimonio y/o bismuto. El mayor contenido de plomo y estaño en conjunto contribuye de este modo a todas estas ventajas.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como máximo, el 98,75 % en peso de plomo y estaño conjuntamente, preferentemente, como máximo, el 98,50 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 98,25 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 98,00 % en peso, preferentemente, como máximo, el 97,75 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 97,50 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 97,25 % en peso, preferentemente, como máximo, el 97,00 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 96,75 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 96,50 % en peso de plomo y estaño conjuntamente. Mantener el contenido de plomo y estaño conjunto por debajo del límite superior, tal como se especifica, conlleva la ventaja de que hay más espacio en la composición para la presencia de la plata metálica objetivo, es decir, para su valor económico, y para los elementos antimonio y bismuto, deseados debido a los efectos positivos que aportan, tal como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, no contiene otros metales diferentes de plomo, estaño, plata, bismuto y antimonio en concentraciones superiores a los niveles traza. Para el cobre, es un 0,5 % en peso, todavía un metal traza y normalmente una consecuencia no intencional de la composición metálica, según la presente invención, al ser un subproducto del refinado del cobre. Para los demás metales, el nivel de trazas es, preferentemente, como máximo, del 0,2 % en peso de cada uno. Más preferentemente, los niveles de elementos distintos de plomo, estaño, plata, bismuto, antimonio, cobre, arsénico e indio son, como máximo, el 0,05 % en peso cada uno.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como mínimo, el 0,90 % en peso de plata, preferentemente, como mínimo, el 1,00 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 1,25 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 1,50 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 1,60 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 1,70 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 1,75 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 2,00 % en peso de plata. La plata es el metal objetivo en el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador, que también puede ser la composición metálica, según la presente invención. Es el elemento que tiene mayor valor de mercado en comparación con los demás metales analizados en el contexto del presente documento. Un nivel más elevado de plata conlleva la ventaja de un mayor interés económico en la composición metálica.

La composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como máximo, el 4,50 % en peso de plata, preferentemente, como máximo, el 4,00 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 3,50 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 3,00 % en peso, preferentemente, como máximo, el 2,75 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 2,50 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 2,25 % en peso, preferentemente, como máximo, el 2,00 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 1,75 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 1,50 % en peso de plata. Los solicitantes de la presente invención prefieren cumplir con este límite superior para la plata, ya que eso deja espacio para cumplir con el límite inferior prescrito anteriormente para el plomo y el estaño conjuntamente, y, por lo tanto, abre la capacidad de generar los efectos asociados con el mismo.

La composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como mínimo, el 0,25 % en peso de antimonio, preferentemente, como mínimo, el 0,30 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,35 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,40 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,45 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,50 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,55 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,60 % en peso de antimonio. Las ventajas que aporta el antimonio en la composición metálica, según la presente invención, se han descrito anteriormente en el presente documento. Un nivel más elevado de antimonio potencia estos efectos. Una ventaja adicional es que los cátodos obtenidos en la etapa de electrólisis realizada aguas abajo sobre la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, se pueden introducir fácilmente en un proceso para la recuperación de un producto de primera calidad de estaño de pureza elevada junto con un producto de primera calidad de plomo duro, dado que el producto de primera calidad de plomo duro permite un nivel significativo de antimonio, y dado que el antimonio es un fuerte contribuyente a las propiedades deseadas del producto de primera calidad de plomo duro, en comparación con los productos de primera calidad de plomo blando de mayor pureza. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que, para llevar aún más arriba el nivel de antimonio en los ánodos que se van a moldear a partir de la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, esto se puede conseguir fácilmente introduciendo una pequeña cantidad de concentrado de Pb/Sb, tal como, por ejemplo, una pequeña cantidad del producto de primera calidad de plomo duro obtenido aguas abajo del proceso, según la presente invención. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que, de esa manera, se puede obtener fácilmente el nivel de antimonio (junto con bismuto), que es el más preferente para operaciones de electrólisis excelentes, en los ánodos que se moldean a partir de la composición metálica, según la presente invención. Los solicitantes de la presente invención prefieren que el nivel de antimonio más bismuto en dichos ánodos sea, como mínimo, del 1,0 % en peso y, opcionalmente, como máximo, del 1,5 % en peso.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como máximo, el 4,00 % en peso o incluso, como máximo, el 3,50 % en peso de antimonio, preferentemente, como máximo, el 3,00 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 2,50 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 2,00 % en peso, preferentemente, como máximo, el 1,75 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 1,50 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 1,25 % en peso, preferentemente, como máximo, el 1,00 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,75 % en peso de antimonio. Esto conlleva la ventaja en la etapa de electrólisis aguas abajo de que el antimonio no se disuelve en electrolito, sino que permanece en el lodo anódico y contribuye a una mayor adherencia del lodo anódico a los ánodos, de modo que el lodo anódico se puede recuperar mediante un simple raspado mecánico del ánodo utilizado. Otra ventaja de tener menos antimonio es que el lodo anódico está más concentrado en el metal objetivo, la plata, y por lo tanto es más adecuado para la mejora de la plata y convertirla en un producto de plata de primera calidad de grado comercial.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, es un líquido fundido. Esto conlleva la ventaja de que no es necesario fundir nuevamente la composición antes de poder verterla en ánodos para la etapa de electrólisis descrita anteriormente en el presente documento y en la que se pueden formar cátodos de Sn/Pb y la plata se puede recuperar en una concentración más elevada como parte de los lodos anódicos formados en la celda de electrólisis.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como mínimo, el 0,05 % en peso y, como máximo, el 0,5 % en peso de

arsénico, preferentemente, como mínimo, el 0,06 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,07 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,08 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,09 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,10 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,11 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,12 % en peso de arsénico, y opcionalmente, como máximo, el 0,45 % en peso de arsénico, preferentemente, como máximo, el 0,40 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,35 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,30 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,25 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,200 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,175 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,150 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,125 % en peso de arsénico. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que se permiten niveles limitados de arsénico en el procesamiento posterior de la composición metálica, según la presente invención. Permitir el arsénico en la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristalizador del proceso, según la presente invención, relaja y amplía los criterios de aceptación para los procesos aguas arriba de los cuales se obtiene la composición metálica. En la electrólisis aguas abajo de los ánodos que se moldean con la composición metálica, según la presente invención, opcionalmente con algún concentrado de Pb/Sb añadido, tal como se ha mencionado anteriormente, la mayor parte del arsénico tenderá a permanecer con el lodo anódico y se eliminará del proceso como parte del mismo. Los solicitantes de la presente invención prefieren que el arsénico se mantenga por debajo del límite superior especificado, dado que eso provoca una menor dilución de la plata en el lodo anódico y hace que este lodo anódico sea más adecuado para la mejora de su contenido de plata en un producto de plata de primera calidad de grado comercial.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristalizador del proceso, según la presente invención, comprende, además, como mínimo, el 0,05 % en peso y, como máximo, el 0,6 % en peso de cobre, preferentemente, como mínimo, el 0,07 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,10 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,12 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,15 % en peso de cobre, preferentemente, como mínimo, el 0,20 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,25 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,30 % en peso de cobre, y opcionalmente, como máximo, el 0,55 % en peso de cobre, preferentemente, como máximo, el 0,50 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,48 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,45 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,40 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,350 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,325 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,300 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,250 % en peso de cobre. Permitir el cobre en la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristalizador del proceso, según la presente invención, conlleva la ventaja de que el proceso aguas arriba que produce la composición puede aceptar corrientes de alimentación que contienen cobre, tales como subproductos del refinado del cobre. El proceso aguas arriba que produce la composición metálica, según la presente invención, es, preferentemente, parte de un proceso global que incluye la producción de cobre refinado, estaño refinado y plomo refinado, y la composición metálica, según la presente invención, es, preferentemente, un subproducto de dicho proceso destinado a la recuperación de plata que ingresa al proceso global. Sin embargo, los solicitantes de la presente invención prefieren limitar la presencia de cobre en la composición metálica, según la presente invención, dado que el cobre aumenta la carga en las etapas aguas abajo del proceso. Por ejemplo, se cree que la presencia excesiva de cobre contrarresta los beneficios descritos anteriormente de tener antimonio (y bismuto) en la composición metálica, según la presente invención. Si el contenido de cobre aguas arriba de la composición metálica, según la presente invención, está por encima del límite superior prescrito, parte del cobre se puede eliminar añadiendo azufre, lo que genera una escoria tipo *dross* que contiene sulfuros de cobre que se pueden retirar fácilmente y reciclar en una etapa de proceso pirometalúrgico aguas arriba, y que puede dejar una composición que cumpla con todas las condiciones especificadas para la composición metálica, según la presente invención.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristalizador del proceso, según la presente invención, comprende, como mínimo, el 0,0030 % en peso y, como máximo, el 0,0500 % en peso de níquel, preferentemente, como mínimo, el 0,0050 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,0075 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,0100 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,0125 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,0150 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,0175 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,0200 % en peso de níquel, y opcionalmente, como máximo, el 0,0450 % en peso de níquel, preferentemente, como máximo, el 0,0400 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,0350 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,0325 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,0300 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,0275 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,0250 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,0225 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,0200 % en peso de níquel. Los solicitantes de la presente invención prefieren permitir una cantidad limitada de níquel en la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer

producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, dado que esto permite que el proceso que produce la composición acepte alimentaciones que contienen níquel, tales como coproductos del refinado de cobre y/o del refinado de níquel. La presencia de níquel se limita, preferentemente, para no crear una carga excesiva en el procesamiento aguas abajo de la composición metálica, tal como la etapa de electrólisis, en el que el níquel tenderá a disolverse en electrolito, pero no a depositarse en el cátodo. Esto puede provocar una acumulación de níquel en electrolito, que puede ser necesario controlar proporcionando una corriente de purga de electrolito desde la etapa de electrólisis, tal como se describe en la Patente WO 2019/219821 A1.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como mínimo, el 0,0010 % en peso y, como máximo, el 0,40 % en peso de bismuto, preferentemente, como mínimo, el 0,0020 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,0030 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,0040 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,0060 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,0070 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,0085 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,0100 % en peso de bismuto, y opcionalmente, como máximo, el 0,30 % en peso de bismuto, preferentemente, como máximo, el 0,200 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,150 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,1000 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,0750 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,0500 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,0400 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,0300 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,0250 % en peso de bismuto. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que se permiten cantidades limitadas de bismuto, lo que significa que el proceso aguas arriba puede aceptar alimentaciones que contengan bismuto. Los solicitantes de la presente invención han descubierto, además, que el bismuto también es deseado en la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, porque se cree que contribuye al efecto ventajoso que aporta el antimonio cuando la composición metálica, según la presente invención, se utiliza como alimentación para la etapa de electrólisis, tal como se ha descrito anteriormente. Los solicitantes de la presente invención prefieren cumplir con el límite superior según lo especificado, dado que el bismuto permanece en el lodo anódico y, de este modo, menos bismuto conlleva la ventaja de que el lodo anódico está más concentrado en su metal objetivo, plata, lo que hace que este lodo anódico sea más adecuado para la mejora de su contenido de plata en un producto de plata de primera calidad comercial.

Los solicitantes de la presente invención también han descubierto que el bismuto puede acabar en el producto de estaño de primera calidad derivado de la composición metálica, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, en el que son aceptables niveles limitados. Además, la pequeña cantidad de bismuto presente en el producto final de estaño conlleva la ventaja de reducir la temperatura a la que puede tener lugar un fenómeno denominado "plaga del estaño". La plaga del estaño es una conversión autocatalítica a temperaturas suficientemente bajas de la forma beta blanca del estaño sólido continuo en el polvo de alfa-estaño gris que puede dar a la superficie blanca del estaño un aspecto gris opaco y posiblemente, debido a la naturaleza autocatalítica de la conversión, incluso puede conducir a la desintegración física del objeto metálico de estaño en un polvo gris.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como máximo, el 1,0 % en peso de hierro, preferentemente, como máximo, el 0,1 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,01 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,0050 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,0010 % en peso de hierro.

Los solicitantes de la presente invención han descubierto que existe una ventaja significativa en limitar el contenido de hierro según lo especificado cuando la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, se utiliza para moldear en estado fundido ánodos como alimentación para la etapa de electrólisis descrita anteriormente. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el hierro disuelto en electrolito de dicha etapa genera ineficiencias energéticas significativas, ya que provoca que parte de la corriente eléctrica a través de la celda no contribuya a la transferencia de cationes de plomo y estaño desde el ánodo hasta el cátodo. Sin querer quedar limitado por esta teoría, los solicitantes de la presente invención creen que los cationes de hierro en el electrolito pueden cambiar fácilmente de estado de carga (también conocida como valencia), presumiblemente por la semirreacción  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$  que tiene lugar en el ánodo, y después de que el catión  $\text{Fe}^{3+}$  se haya movido al cátodo, la semirreacción inversa  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  en el cátodo, tras lo cual el catión  $\text{Fe}^{2+}$  puede regresar al ánodo. Este mecanismo podría explicar la observación, con cantidades significativas de hierro en el electrolito, de que una parte de la corriente eléctrica puede pasar a través de la celda sin contribuir a la transferencia de cationes de plomo y/o estaño.

Los solicitantes de la presente invención también han descubierto que se necesita una corriente eléctrica adicional, pero no contributiva, para mantener una productividad catódica igual debido al hierro en los ánodos y, por lo tanto, también en el electrolito. El aumento de corriente hace que el voltaje en la celda aumente y también suba más rápido, lo que da como resultado mayores niveles de contaminantes en el cátodo y hace que se alcance el nivel máximo permitido más rápido. La corriente más elevada también genera más calor en la celda y, posiblemente, puntos calientes, lo que provoca otros problemas. También fuerza que la densidad de corriente sea mayor para la misma productividad, lo que aumenta su contribución a la contaminación del cátodo. Más detalles sobre los problemas generados por la presencia de hierro se describen en la Patente WO 2019/219821 A1.

El hierro, cuando se disuelve desde el ánodo en el electrolito, aumenta la densidad y la viscosidad del electrolito, lo que afecta los mecanismos de transferencia de masa y calor en la celda electrolítica, por ejemplo, el movimiento de los cationes objetivo en su camino hacia el cátodo. Un elevado contenido de Fe en el ánodo, y de este modo también en electrolito, aumenta la resistencia que estos cationes objetivo deben superar en su camino hacia el cátodo.

Es por esta razón que la composición metálica, según la presente invención, debe comprender hierro en un nivel que esté por debajo del límite superior prescrito.

En una realización, la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención, comprende, como mínimo, el 0,0005 % en peso de oro, preferentemente, como mínimo, el 0,0010 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,0020 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,0030 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,0040 % en peso de oro, más preferentemente, como mínimo, el 0,0050 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,0060 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,0070 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,0080 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,0085 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,0090 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,0100 % en peso de oro, y opcionalmente, como máximo, el 0,0500 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,0250 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,0200 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,0175 % en peso de oro. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el oro presente en pequeñas cantidades en el procesamiento pirometalúrgico de metales no ferrosos se puede concentrar en el drenaje de una etapa de cristalización fraccionada, tal como se describe como parte del proceso, según la presente invención, y por lo tanto puede estar presente en la composición metálica, según la presente invención, que se obtiene, preferentemente, como el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata a partir del cristizador del proceso, según la presente invención. El oro es un metal precioso y se puede recuperar junto con plata y otros metales preciosos que pueden estar presentes en la composición, particularmente como parte del lodo anódico que se forma en la etapa de electrólisis, en el que la composición se puede procesar como alimentación.

En una realización del proceso, según la presente invención, la cantidad de plomo en la mezcla de estaño en bruto como alimentación a la etapa de cristalización es, como mínimo, el 0,15 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,20 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,30 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,40 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,50 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,60 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,70 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,80 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,90 % en peso y más preferentemente, como mínimo, el 1,00 % en peso. El plomo es un facilitador de la etapa de cristalización fraccionada y actúa como disolvente para la plata que la etapa quiere eliminar de la corriente principal de estaño en bruto. La plata prefiere permanecer con la mayor parte del plomo y terminar en el drenaje, y la composición del drenaje se acerca a la composición eutéctica de 38,1 % en peso/61,9 % en peso de Pb/Sn. Respetar este límite inferior para la presencia de Pb favorece la operatividad de la etapa de cristalización fraccionada, por ejemplo, en el sentido de que asegura una fase líquida suficiente en las etapas del cristizador en las que se desea un contacto bueno e íntimo entre el líquido y los cristales para obtener una separación eficiente.

En una realización del proceso, según la presente invención, la cantidad de estaño en la mezcla de estaño en bruto como alimentación a la etapa de cristalización es, como mínimo, el 65 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 70 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 80 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 90 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 92 % en peso y más preferentemente, como mínimo, el 92,0 % en peso. Respetar este límite inferior garantiza que el cristizador funcione en el lado correcto de la composición eutéctica entre el plomo y el estaño. Esto garantiza que se obtenga un drenaje con una composición que se acerque a la composición eutéctica y que la mayor parte del plomo, y por lo tanto de la plata, se recupere en el producto de drenaje de la etapa de cristalización y no en el extremo cristalino.

En una realización del proceso, según la presente invención, la mezcla de estaño en bruto comprende, como máximo, el 6,5 % en peso de Pb, preferentemente, como máximo, el 6,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 5,5 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 5,25 % en peso, preferentemente, como máximo, el 5,00 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 4,90 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 4,80 % en peso, preferentemente, como máximo, el 4,00 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 3,00 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 2,00 % en peso de Pb, preferentemente, como máximo, el 1,50 % en peso de Pb. Con cantidades menores de plomo en la alimentación de la mezcla de estaño en bruto a la etapa de cristalización, los solicitantes de la presente invención han descubierto que el volumen del subproducto de drenaje puede mantenerse más bajo y la concentración de plata en el drenaje puede mantenerse más elevada. Esto conlleva la ventaja de que se puede recuperar plata a partir de materias primas más diluidas, mientras que al mismo tiempo se produce un drenaje que es suficientemente elevado en plata para permitir una recuperación eficiente y eficaz de la plata a partir del mismo. El menor volumen y el mayor contenido de plata del drenaje también benefician la eficiencia y eficacia de las etapas del proceso para la recuperación de la plata del drenaje.

En una realización del proceso, según la presente invención, la concentración de plomo en la mezcla de estaño en bruto es, como mínimo, 3,0 veces la concentración de plata en la mezcla de estaño en bruto, preferentemente, como mínimo, 4,0, más preferentemente, como mínimo, 5,0, aún más preferentemente, como mínimo, 6,0, y aún más preferentemente, como mínimo, 7,0 veces la concentración de plata en la mezcla de estaño en bruto. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que respetar este límite inferior para la relación de concentración de plomo con respecto a plata evita que la composición del drenaje se aproxime a una composición eutéctica en el diagrama ternario de plomo/estaño/plata.

En una realización del proceso, según la presente invención, la mezcla de estaño en bruto comprende, como mínimo, 10 ppm en peso de plata (Ag), preferentemente, como mínimo, 20 ppm en peso, más preferentemente, como mínimo, 25 ppm en peso, aún más preferentemente, como mínimo, 30 ppm en peso, aún más preferentemente, como mínimo, 50 ppm en peso, preferentemente, como mínimo, 100 ppm en peso, más preferentemente, como mínimo, 200 ppm en peso, aún más preferentemente, como mínimo, 300 ppm en peso, aún más preferentemente, como mínimo, 500 ppm en peso, preferentemente, como mínimo, 750 ppm en peso, más preferentemente, como mínimo, 1.000 ppm en peso, aún más preferentemente, como mínimo, 1.100 ppm en peso, aún más preferentemente, como mínimo, 1.200 ppm en peso de plata, y opcionalmente, como máximo, el 0,85 % en peso de plata, preferentemente, como máximo, el 0,80 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,75 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,70 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,65 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,60 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,55 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,50 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,45 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,40 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,35 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,30 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 0,25 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,20 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,175 % en peso o, como máximo, 1.750 ppm en peso, aún más preferentemente, como máximo, 1.600 ppm en peso, aún más preferentemente, como máximo, 1.500 ppm en peso. Un mayor contenido de plata en la mezcla de estaño en bruto como alimentación para la etapa de cristalización conlleva el beneficio de que hay más plata disponible para ser recuperada y que el drenaje del cristallizador puede contener más plata y, por lo tanto, no solo representar un mayor valor económico, sino que también la recuperación de plata puede hacerse de manera más eficiente y más efectiva. Respetar el límite superior del contenido de plata conlleva la ventaja de que la composición del drenaje corre un menor riesgo de acercarse a la composición eutéctica en el diagrama ternario para Pb/Sn/Ag. El límite superior de plata en la mezcla de estaño en bruto también conlleva la ventaja de que permite un aumento significativo de la concentración desde la alimentación hasta el drenaje del cristallizador, de modo que el proceso puede aceptar materias primas con un contenido de plata más bajo, es decir, que pueden estar muy diluidas en Ag.

En una realización del proceso, según la presente invención, la mezcla de estaño en bruto comprende, como mínimo, el 0,1 % en peso de antimonio (Sb), preferentemente, como mínimo, el 0,2 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,5 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 1,0 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 1,2 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 1,5 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 2,0 % en peso de antimonio y, opcionalmente, como máximo, el 6,0 % en peso de antimonio, preferentemente, como máximo, el 5,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 4,0 % en peso de antimonio. Esto conlleva la ventaja de que el proceso, según la presente invención, y también los procesos aguas arriba que producen la mezcla de estaño en bruto como alimentación para la etapa de cristalización, disfrutan de una mayor flexibilidad para aceptar materias primas. Los solicitantes de la presente invención han descubierto, además, que la mayor parte del antimonio prefiere permanecer con el estaño en la etapa de cristalización, y la presencia de antimonio aporta la ventaja de que aumenta el punto de fusión de los cristales que se forman, lo que facilita las separaciones en el cristallizador y provoca una separación más clara entre el Pb/Ag en el drenaje y el Sn/Sb en los cristales.

En una realización del proceso, según la presente invención, el primer producto enriquecido en estaño

comprende, como mínimo, el 0,05 % en peso de plomo, preferentemente, como mínimo, el 0,10 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,15 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,20 % en peso de plomo. Esto conlleva la ventaja de que esta corriente es más adecuada como alimentación para una etapa de destilación en la que el plomo y el antimonio se pueden eliminar mediante evaporación a partir de la corriente principal de estaño, y en la que el plomo más volátil facilita la evaporación del antimonio al diluir la fase de vapor en la etapa de destilación. De este modo, el plomo actúa como una especie de portador del antimonio. Los solicitantes de la presente invención han descubierto, tal como se demostrará en otra parte del presente documento, que el plomo, en combinación con el antimonio y después de la etapa de destilación aguas abajo, proporciona un producto superior que es adecuado para derivar a partir del mismo un producto de plomo duro de primera calidad.

En una realización del proceso, según la presente invención, el primer producto enriquecido en estaño se produce en modo continuo. Esto conlleva la ventaja de que la calidad del primer producto enriquecido en estaño es más constante y estable en el tiempo y que las etapas posteriores en las que se procesa posteriormente este producto se pueden realizar de forma más eficiente y eficaz.

En una realización del proceso, según la presente invención, toda la etapa de cristalización fraccionada se realiza en modo continuo. Esto tiene la ventaja de que la calidad de los productos de la etapa de cristalización fraccionada es más constante y estable en el tiempo, de modo que el procesamiento posterior de estos productos se puede realizar de forma más eficiente y eficaz.

En una realización del proceso, según la presente invención, el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata se recicla, parcial y/o temporalmente, a la alimentación de la etapa de cristalización fraccionada. Esto conlleva la ventaja de que el factor de enriquecimiento de la plata, es decir, la proporción de concentración de plata en el producto de drenaje neto eliminado del proceso, en relación con la concentración de plata en la alimentación fresca al proceso, aumenta aún más. Esto aporta los beneficios ya explicados de (i) hacer que las materias primas más diluidas en plata sean aceptables para el proceso, según la presente invención, y (ii) hacer que el procesamiento posterior del drenaje sea más efectivo y eficaz.

En una realización del proceso, según la presente invención, la etapa de cristalización fraccionada comprende, como mínimo, 4 etapas de cristalizador, preferentemente, como mínimo, 8, más preferentemente, como mínimo, 10, aún más preferentemente, como mínimo, 12, aún más preferentemente, como mínimo, 16, preferentemente, como mínimo, 20, más preferentemente, como mínimo, 24 etapas de cristalizador. Esto conlleva la ventaja de que el cristalizador es capaz de conseguir una separación más clara entre el Pb/Ag en el drenaje y el Sn/Sb en los cristales. Esto conlleva además la ventaja de un mayor enriquecimiento de plata entre la composición de alimentación y la de drenaje, con los beneficios asociados que se explican en otras partes del presente documento.

En una realización del proceso, según la presente invención, el cristalizador utilizado en la etapa de cristalización fraccionada comprende una etapa de alimentación para aceptar la alimentación al cristalizador y el cristalizador comprende, además, como mínimo, una etapa de cristalizador y preferentemente, como mínimo, 2 etapas entre la etapa de alimentación y cada una de las salidas de producto del cristalizador. Esto conlleva la ventaja de que las composiciones de ambos productos difieren más de la composición de alimentación. Además, ofrece la ventaja adicional de una mayor flexibilidad operativa. Una ventaja adicional es que esto facilita el control del perfil de temperatura a lo largo de la etapa de cristalización, lo que aporta además una separación más clara.

En una realización del proceso, según la presente invención, el perfil de temperatura a lo largo de las etapas de la etapa de cristalización fraccionada se encuentra en el intervalo de 180-270 °C. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que este intervalo de temperatura es suficiente para conseguir la separación deseada entre el Pb/Ag en el drenaje y el Sn y, opcionalmente, el Sb en el producto final cristalino de la etapa de cristalización. Preferentemente, la temperatura mínima en el cristalizador es de, como mínimo, 183 °C, más preferentemente, de, como mínimo, 185 °C, aún más preferentemente, de, como mínimo, 187 °C, aún más preferentemente, de, como mínimo, 190 °C, preferentemente, de, como mínimo, 193 °C, más preferentemente, de, como mínimo, 196 °C. Opcionalmente, la temperatura máxima en el cristalizador es de, como máximo, 265 °C, preferentemente, de, como máximo, 260 °C y, más preferentemente, de, como máximo, 255 °C. Estas prescripciones de temperatura aportan el beneficio de diferencias de temperatura más bajas en todo el cristalizador, de modo que se necesita proporcionar menos calentamiento y/o enfriamiento.

En una realización del proceso, según la presente invención, la diferencia de temperatura entre dos etapas adyacentes en la etapa de cristalización fraccionada que no incluye una etapa de alimentación ni una etapa final es de, como máximo, 20 °C, preferentemente, como máximo, 15 °C, más preferentemente, como máximo, 10 °C. Esto conlleva el beneficio de que se necesita proporcionar menos enfriamiento y/o calentamiento, de modo que se necesita proporcionar menos superficie de intercambio de calor, a la vez que también se mejora la calidad de la separación.

En una realización del proceso, según la presente invención, la etapa de cristalización fraccionada se realiza en, como mínimo, 2 cristalizadores en serie, con lo que el producto del extremo cristalino del cristizador aguas arriba se alimenta al cristizador aguas abajo, ya sea en su totalidad a la etapa de alimentación del cristizador aguas abajo o solo una primera parte del mismo se alimenta a la etapa de alimentación del cristizador aguas abajo y una segunda parte del mismo se alimenta a una segunda etapa del cristizador aguas abajo diferente de la etapa de alimentación, eligiéndose esa segunda etapa entre las etapas ubicadas entre la etapa de alimentación y la etapa final en el extremo cristalino del cristizador aguas abajo, estando, preferentemente, la segunda etapa separada de la etapa de alimentación por, como mínimo, una y, preferentemente, dos o tres etapas intermedias. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que esta configuración es muy conveniente y permite conseguir una mejor separación. Además, esta configuración ofrece flexibilidad adicional para elegir dónde dirigir las corrientes intermedias y/o las corrientes de reciclaje.

En una realización del proceso, según la presente invención, el producto del extremo líquido del cristizador aguas abajo se devuelve, como mínimo, parcialmente y, preferentemente, en su totalidad, como mínimo, temporalmente, al cristizador aguas arriba, opcionalmente a la etapa de alimentación pero, preferentemente, a una segunda etapa que se elige entre las etapas ubicadas entre la etapa de alimentación y la etapa final en el extremo cristalino del cristizador aguas arriba, estando, preferentemente, la segunda etapa separada de la etapa final por, como mínimo, una y, preferentemente, dos o tres etapas intermedias. Esto conlleva la ventaja de que se puede acumular menos plomo en el cristizador de aguas abajo debido al posible arrastre de plomo que ha regresado con el reciclaje del drenaje desde el cristizador de aguas abajo al cristizador de aguas arriba y que humecta el producto cristalino del cristizador de aguas arriba que se alimenta al cristizador de aguas abajo.

En una realización del proceso, según la presente invención, la mezcla de estaño en bruto comprende, además, como mínimo, 1 ppm en peso de, como mínimo, un metal seleccionado entre cobre, hierro, bismuto, níquel, zinc, oro, indio y arsénico. La presencia de trazas de cobre y hierro es un fuerte indicador de que la mezcla de estaño en bruto se obtiene como un subproducto de la producción de cobre mediante un proceso pirometalúrgico. La admisión de pequeñas cantidades de los metales enumerados ofrece flexibilidad en la materia prima para los procesos aguas arriba, que proporcionan la mezcla de estaño en bruto como materia prima para la etapa de cristalización. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que muchos de los metales enumerados tienen una tendencia a terminar, como mínimo, parcialmente en el drenaje, a veces incluso a concentrarse en el drenaje y, por lo tanto, se eliminan, como mínimo, parcialmente desde la corriente principal de estaño, de la que, a continuación, se puede derivar más fácilmente un producto de estaño de primera calidad de pureza elevada.

En una realización del proceso, según la presente invención, la mezcla de estaño en bruto comprende, como mínimo, el 99,0 % en peso de estaño, plomo, antimonio y plata en conjunto, preferentemente, como mínimo, el 99,1 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 99,2 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 99,3 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 99,4 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 99,5 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 99,6 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 99,7 % en peso de estaño, plomo, antimonio y plata en conjunto. Esto conlleva la ventaja de que la mezcla de estaño en bruto contiene menos cantidad de otros materiales que pueden representar una carga para el procesamiento posterior de los productos del cristizador y/o pueden representar un contaminante en, como mínimo, uno de los productos de primera calidad que pueden derivarse de la misma.

En una realización del proceso, según la presente invención, la mezcla de estaño en bruto se obtiene, como mínimo, parcialmente, como el primer producto de fondo de una primera etapa de destilación en la que el plomo (Pb) se elimina a partir de una mezcla de soldadura fundida mediante evaporación, obteniendo de este modo como producto superior una primera corriente de plomo concentrada. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que la alimentación al cristizador se puede obtener muy convenientemente como producto de fondo a partir de una destilación al vacío de una mezcla de soldadura, de la que la destilación elimina la mayor parte del plomo por evaporación. Los solicitantes de la presente invención prefieren realizar esta primera etapa de destilación tal como se describe en la Patente WO 2018/060202 A1. En una realización del proceso, según la presente invención, se añade también una alimentación fresca adecuada como alimentación adicional a la etapa del cristizador.

En una realización del proceso, según la presente invención, como mínimo, un producto del extremo líquido del, como mínimo, un cristizador en la etapa de cristalización fraccionada se devuelve, como mínimo, parcialmente a la alimentación de la primera etapa de destilación, preferentemente, el drenaje de líquido del cristizador dispuesto aguas más arriba en relación con la corriente de estaño a lo largo de la etapa de cristalización fraccionada. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que esto aporta una capacidad adicional para reducir la presencia de plomo en la etapa de cristalización fraccionada, de modo que se puede reducir la cantidad de drenaje neto que se debe eliminar del proceso para la recuperación de plata y se puede aumentar aún más su concentración de plata. Además, este reciclaje amplía la aceptación

de materia prima a materiales con menor contenido de plata.

En una realización del proceso, según la presente invención, el primer producto de fondo de la primera etapa de destilación comprende, como mínimo, el 0,1 % en peso de plomo, preferentemente, como mínimo, el 0,15 % en peso o incluso, como mínimo, el 0,20 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,30 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,40 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,50 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,60 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,70 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,80 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,90 % en peso y más preferentemente, como mínimo, el 1,00 % en peso. Esto conlleva la ventaja de que el primer producto de fondo es aún más adecuado como materia prima para la etapa de cristalización fraccionada y cumple con las características deseadas descritas en otra parte del presente documento para la materia prima para la etapa de cristalización fraccionada.

En una realización del proceso, según la presente invención, el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata se somete a una cuarta etapa de destilación en la que el plomo se elimina mediante evaporación en una cuarta corriente de plomo concentrada como producto superior de destilación, produciendo de este modo un cuarto producto de fondo de destilación. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata se puede concentrar aún más fácilmente eliminando la mayor parte de su plomo mediante destilación al vacío. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que esta destilación al vacío se puede realizar fácilmente en modo discontinuo, lo que resulta conveniente si el volumen de alimentación es limitado. Los solicitantes de la presente invención han descubierto además que el condensado superior de esta cuarta destilación al vacío se puede producir con una calidad adecuada comparable a la primera corriente de plomo concentrada obtenida en la primera etapa de destilación, y se puede mezclar con esta y procesarse posteriormente en conjunto para obtener un producto de plomo blando de primera calidad, tal como se explica en otra parte del presente documento. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que en esta cuarta etapa de destilación la concentración de plata en el cuarto producto de fondo puede ser significativamente mayor que el nivel de plata en la alimentación a la cuarta etapa de destilación.

En una realización del proceso, según la presente invención, el cuarto producto de fondo de destilación se somete a una etapa de cristalización fraccionada que produce un segundo producto de drenaje enriquecido en plata en el extremo líquido y un segundo producto enriquecido en estaño en el extremo cristalino. Los solicitantes de la presente invención consideran conveniente reducir no sólo el nivel de plomo sino también el de estaño en la corriente que contiene plata antes de someterla a un procesamiento posterior para recuperar la plata. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que otra etapa de cristalización es muy apropiada, ya que es capaz de eliminar la mayor parte del estaño en el segundo producto enriquecido en estaño en el extremo cristalino, mientras que queda un volumen mucho menor de segundo producto de drenaje enriquecido en plata para su posterior procesamiento para la recuperación de plata. El segundo producto enriquecido en estaño todavía puede contener una pequeña cantidad de plomo y es adecuado para mezclarse con la mezcla de estaño en bruto como alimentación para la etapa de cristalización fraccionada que conduce al primer producto enriquecido en estaño.

En una realización del proceso, según la presente invención, el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata o el segundo producto de drenaje líquido enriquecido en plata se utiliza como materia prima para moldearse en, como mínimo, un ánodo que se somete a una etapa de electrorrefinado para obtener un producto de cátodo rico en plomo más estaño, y un lodo anódico rico en plata adhiriéndose, preferentemente, el lodo anódico al ánodo utilizado y siendo eliminado del mismo por medios mecánicos. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que esta etapa es muy conveniente para obtener una corriente en la que la plata termina en una forma más concentrada, es decir, el lodo anódico obtenido a partir de esta etapa de electrorrefinado, que contiene fácilmente un 20 % en peso de plata, aproximadamente, y que califica como un producto de primera calidad que contiene plata. Los solicitantes de la presente invención sostienen que las técnicas para esta etapa de electrorrefinado son conocidas en la técnica, tales como la utilización de un electrolito basado en ácido hexafluorosilícico ( $H_2SiF_6$ ), ácido fluorobórico y/o ácido fenilsulfónico; una temperatura de, aproximadamente, 35-40 °C; una densidad de corriente en el intervalo de 140-200 A/m<sup>2</sup>, y un espaciado de electrodos de, aproximadamente, 100 mm. Los solicitantes de la presente invención sostienen además que la etapa de electrólisis es particularmente ventajosa cuando se hace que el lodo anódico se adhiera al ánodo utilizado, de modo que el ánodo utilizado se puede sacar del baño y se puede eliminar el lodo anódico del ánodo utilizado mediante medios mecánicos, tales como, por ejemplo, el raspado.

En una realización del proceso, según la presente invención el, como mínimo, un ánodo utilizado en la etapa de electrorrefinado para obtener un producto de cátodo rico en plomo más estaño comprende, como mínimo, el 0,5 % en peso de antimonio, preferentemente, como mínimo, el 1,0 % en peso y más preferentemente, como mínimo, el 1,5 % en peso de antimonio. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que esta presencia de antimonio aporta la ventaja de que el lodo anódico permanece adherido al ánodo en lugar de dispersarse en electrolito. Esto facilita la recuperación del lodo anódico. Los solicitantes de la presente

invención han descubierto que el nivel preferente de antimonio se puede conseguir fácilmente, si no hay suficiente antimonio en la corriente destinada a ser fundida en ánodos, añadiendo a la corriente una cantidad adecuada de concentrado de Pb/Sb, tal como una cantidad del producto de primera calidad de plomo duro que se obtiene como uno de los productos finales de primera calidad del proceso global que comprende el proceso, según la presente invención, tal como se ha descrito.

En una realización del proceso, según la presente invención, la mezcla de soldadura fundida que se alimenta a la primera etapa de destilación se obtiene mediante el tratamiento previo de una composición de soldadura en bruto que contiene, como mínimo, un 90 % en peso de estaño y plomo conjuntamente. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que dichas composiciones de soldadura en brutos están fácilmente disponibles, por ejemplo, como subproducto de la extracción pirometalúrgica de cobre, tal como, por ejemplo, a partir de materias primas secundarias. Los solicitantes de la presente invención prefieren realizar este tratamiento previo tal como se describe en la Patente WO 2018/060202 A1.

En una realización del proceso, según la presente invención, la composición de soldadura en bruto comprende, como mínimo, el 0,16 % en peso y opcionalmente, como máximo, el 10 % en peso del total de cromo (Cr), manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti), tungsteno (W), cobre (Cu), níquel (Ni), hierro (Fe), aluminio (Al) y/o zinc (Zn), y en la que el pretratamiento comprende la etapa de enfriar la composición de soldadura en bruto hasta una temperatura de, como máximo, 825 °C para producir un baño que contiene una primera escoria tipo *dross* sobrenadante que por gravedad flota sobre una primera fase de metal fundido líquido. Esta etapa tiene la ventaja de eliminar una gran parte del cobre que pueda estar presente en la composición de soldadura en bruto.

En una realización del proceso, según la presente invención, éste comprende además la etapa de añadir un compuesto seleccionado entre un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo, o un compuesto químico que comprende un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo, a la primera fase de metal líquido fundido para formar un baño que contiene una segunda escoria tipo *dross* sobrenadante que por gravedad viene flotando en la parte superior de una segunda fase de metal líquido fundido, y eliminar la segunda escoria tipo *dross* sobrenadante de la segunda fase de metal líquido fundido para obtener la mezcla de soldadura fundida. Esta etapa conlleva la ventaja de eliminar la mayor parte del zinc que pueda estar presente en la composición de la soldadura en bruto.

En una realización del proceso, según la presente invención, éste comprende además la etapa de eliminar la primera escoria tipo *dross* sobrenadante a partir de la primera fase de metal fundido líquido. Esta escoria tipo *dross* se puede reciclar fácilmente en una etapa adecuada aguas arriba del proceso pirometalúrgico, de modo que se puedan recuperar sus valores metálicos.

En una realización del proceso, según la presente invención, como mínimo, un producto del extremo líquido de, como mínimo, un cristalizador en la etapa de cristalización fraccionada se devuelve, como mínimo, parcialmente a la alimentación de la etapa de pretratamiento de soldadura en bruto. Esto conlleva la ventaja de que la concentración de cobre en el proceso, según la presente invención, que puede haber aumentado debido a una fuga de cobre en la alimentación de la primera etapa de destilación y puede haber encontrado su camino hacia la etapa de cristalización fraccionada, se reduce nuevamente porque al cobre, en el reciclaje, se le ofrece la oportunidad de salir con la primera y/o la segunda escoria tipo *dross* sobrenadante separadas en la etapa de pretratamiento de la soldadura en bruto.

En una realización del proceso, según la presente invención, el proceso para obtener la composición de soldadura en bruto comprende una etapa de fundición de metal y, como mínimo, una de la primera y/o la segunda escoria tipo *dross* sobrenadante se recicla a la etapa de fundición, preferentemente, ambos residuos *dross* se reciclan a la etapa de fundición. Esto conlleva la ventaja de que los valores metálicos de interés, tales como Cu, Ni y/o Zn, pero también Sn, Pb, Sb y/o Ag arrastrados, se pueden recuperar y mejorar para obtener un producto de primera calidad apropiado.

En una realización del proceso, según la presente invención, la mezcla de soldadura fundida que se alimenta a la primera etapa de destilación comprende, sobre una base de peso seco,

- más plomo que estaño,
- como máximo el 0,1 % del total de cromo (Cr), manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti) y tungsteno (W),
- como máximo 0,1 % de aluminio (Al)
- como máximo 0,1 % de níquel (Ni)
- como máximo 0,1 % de hierro (Fe), y
- como máximo 0,1 % de zinc (Zn).

Esto conlleva las ventajas de que (i) el proceso de pretratamiento se facilita porque la corriente de soldadura principal tiene una elevada densidad líquida que ayuda a obtener una separación clara entre cualquier

escoria tipo *dross* sobrenadante y la fase líquida inferior, y (ii) que la primera etapa de destilación puede operar sin fallos, es decir, con poco riesgo de que se formen compuestos intermetálicos sólidos durante la destilación, que se depositen en las partes internas del equipo y perjudiquen la corriente de fluidos a través del equipo de destilación.

5

En una realización del proceso, según la presente invención, la mezcla de soldadura fundida que se alimenta a la primera etapa de destilación comprende, sobre una base de peso seco, como mínimo, 1 ppm en peso y, como máximo, 5.000 ppm en peso de cobre.

10

Los inventores han descubierto, además, que no es necesario eliminar por completo los metales posiblemente nocivos, y en particular el cobre, de la mezcla de soldadura para que ésta sea adecuada para la destilación al vacío. Los inventores han descubierto, por ejemplo, que los problemas identificados se pueden reducir a un nivel práctico y económicamente aceptable cuando pequeñas cantidades de cobre permanecen presentes en la alimentación de soldadura hasta la primera etapa de destilación. Este descubrimiento conlleva la ventaja de que se pueden procesar corrientes de soldadura que surgen como subproducto de la recuperación de cobre a partir de materias primas primarias y/o secundarias, en particular a partir de materias primas secundarias y, más importante aún, a partir de materias primas que contienen materiales al final de su vida útil.

15

20

En una realización de la presente invención, la mezcla de soldadura fundida que se alimenta a la primera etapa de destilación comprende, como mínimo, el 0,0001 % en peso de azufre (S). Los solicitantes de la presente invención también han descubierto que no es necesario reducir los niveles de azufre a niveles muy bajos, tales como por debajo del límite de detección de 1 ppm en peso. Por el contrario, la presencia de azufre en la mezcla de metales aporta un beneficio técnico.

25

Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el azufre se une fácilmente al cobre para formar un sulfuro de cobre (como CuS), y que el sulfuro de cobre se separa fácilmente por gravedad de la mezcla de metal líquido que contiene los dos componentes principales en el proceso, es decir, estaño y plomo. Por lo tanto, la presencia de azufre puede contribuir a la eliminación de Cu en cada etapa del proceso que separe o intente separar Cu de una escoria tipo *dross* sobrenadante.

30

La presencia de azufre en la mezcla de metales, según la presente invención es, por lo tanto, un fuerte indicador de que la mezcla de metales según la presente invención se ha producido como un subproducto a partir de un proceso de producción de cobre. Como resultado, es probable que la alimentación para la primera etapa de destilación contenga cantidades medibles de cobre como impureza, tal como el nivel que se ha especificado. El contenido de cobre de dichas corrientes iniciales se puede reducir mediante una variedad de posibles etapas de proceso, de las cuales la unión de Cu con S es solo una. Es muy probable que cualquier tratamiento con S para la eliminación de Cu deje rastros medibles de S en la mezcla de metales. La presencia de S en la mezcla de metales, según la presente invención proporciona, por lo tanto, una fuerte relación con el hecho de que la mezcla de metales se haya producido como un subproducto a partir de la producción de cobre, implicando, preferentemente, una etapa que comprenda el tratamiento con azufre o un compuesto adecuado que contenga S.

35

40

Los solicitantes de la presente invención han concluido además que la presencia de azufre en la alimentación de la primera etapa de destilación no supone ninguna molestia siempre que también haya algo de cobre presente, tal como se ha especificado. La presencia de S puede contribuir en etapas de limpieza posteriores a eliminar Cu a partir de las corrientes de metales menos nobles, en su camino para alcanzar una calidad industrialmente aceptable. Por lo tanto, el S en la mezcla de metales, según la presente invención, es una presencia preferente, con beneficios ventajosos que se manifiestan más adelante.

50

En una realización del proceso, según la presente invención, la cuarta corriente de plomo concentrada obtenida como producto superior a partir de la cuarta etapa de destilación se combina con la primera corriente de plomo concentrada para obtener una quinta corriente de plomo concentrada. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que la cuarta corriente de plomo concentrada, recuperada a partir del procesamiento del drenaje de líquido de la etapa de cristalización fraccionada, se puede combinar fácilmente con la primera corriente de plomo concentrada obtenida como producto superior de la primera etapa de destilación, y puede conducir a un mayor rendimiento de producto de plomo blando de primera calidad sin mucho esfuerzo adicional.

55

60

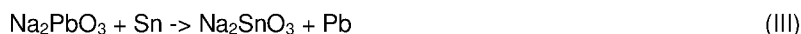
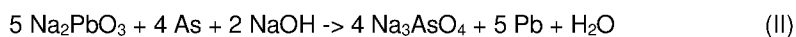
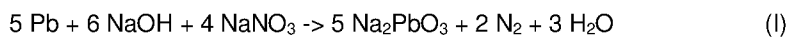
En una realización, el proceso, según la presente invención, comprende además la etapa de eliminar, como mínimo, un contaminante seleccionado entre los metales arsénico, estaño y antimonio a partir de una corriente de plomo concentrada seleccionada entre la primera corriente de plomo concentrada, la cuarta corriente de plomo concentrada y la quinta corriente de plomo concentrada, para obtener un producto de plomo blando purificado de primera calidad. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que cualquiera de las corrientes de plomo concentradas enumeradas es muy adecuada para obtener, mediante un número limitado de etapas de refinado química, un consumo limitado de productos químicos y una carga

65

limitada para de reprocesamiento de cualquier subproducto, productos de plomo blando de primera calidad que cumplan con los requisitos de utilidades finales importantes para tales productos. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que, utilizando medios conocidos en la técnica, se puede obtener un producto de plomo blando de primera calidad a partir de cualquiera de la primera, cuarta y quinta corrientes de plomo concentradas eliminando de las mismas arsénico, estaño y/o antimonio. Preferentemente, los solicitantes de la presente invención realizan esta etapa de refinado de plomo blando tal como se ha descrito en la Patente EP 19154606.8 en trámite del mismo titular.

En una realización de la presente invención el, como mínimo, un contaminante se elimina tratando la corriente de plomo concentrada a una temperatura de menos de 600 °C con una primera base y un primer oxidante, lo que da como resultado la formación de una tercera escoria tipo *dross* sobrenadante que contiene un compuesto de metalato del metal contaminante correspondiente, seguido de la separación del residuo de la corriente o producto de plomo blando purificado.

En este refinado de plomo blando, la alimentación de Pb impuro se pone en contacto, preferentemente, con una combinación de NaOH y NaNO<sub>3</sub>. La química que se pretende con estos productos químicos se puede representar mediante las siguientes reacciones:



La clave de esta química es habilitar la generación del intermedio plumbato de sodio (Na<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub>) mediante la reacción (I). Este plumbato intermedio es capaz de reaccionar con las impurezas As, Sn y Sb, según las reacciones respectivas (II) a (IV) y las captura cada vez en el respectivo compuesto de metalato de sodio mientras libera nuevamente el Pb. Los compuestos de metalato de sodio formados son respectivamente arseniato de sodio, estannato de sodio y antimoniato de sodio.

Los respectivos compuestos de metalato de sodio se acumulan en una fase sobrenadante, normalmente denominada "escoria tipo *dross*" o a veces también "escoria tipo *slag*". Estos términos a menudo se utilizan indistintamente, aunque el término "*slag*" se utiliza normalmente para una fase líquida, mientras que "*dross*" normalmente significa una fase con una consistencia menos fluida y más sólida. El término "escoria tipo *slag*" se utiliza más típicamente en el contexto de la producción de metales no ferrosos de elevado punto de fusión, tales como el cobre, y por lo tanto suele ser un fluido, que a menudo comprende principalmente óxidos metálicos. La expresión "escoria tipo *dross*" se utiliza con mayor frecuencia en el contexto de metales no ferrosos con puntos de fusión más bajos, tales como Sn, Pb, Zn, Al, y que a menudo se encuentran en forma sólida o polvorienta. Sin embargo, la distinción entre estos dos términos en términos de consistencia no siempre es clara.

La escoria tipo *dross* a partir de la etapa de refinado del plomo blando se puede retirar y procesar posteriormente para recuperar, como mínimo, algunos de sus componentes.

En una realización del proceso, según la presente invención, la tercera escoria tipo *dross* sobrenadante comprende, como máximo, el 1,0 % en peso de cloro, preferentemente, como máximo, el 1,0 % en peso de halógenos totales.

Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el bajo contenido especificado de cloro y/u otros halógenos en la tercera escoria tipo *dross* sobrenadante hace que dicha tercera escoria tipo *dross* sobrenadante sea más adecuado para introducirse en una etapa del proceso pirometalúrgico aguas arriba, preferentemente, en una etapa de proceso en la que, como mínimo, uno de los metalatos de sodio de Sn, Sb y As puede reducirse para producir su respectivo metal Sn, Sb o As, preferentemente, terminando también el Pb en su forma elemental.

La tercera escoria tipo *dross* sobrenadante es más aceptable en una etapa del proceso pirometalúrgico gracias a su contenido limitado de cloro y/o halógeno. El bajo contenido de cloro de la tercera escoria tipo *dross* sobrenadante reduce el riesgo de arrastre de metales valiosos en el gas de escape a partir de cualquier etapa del proceso pirometalúrgico en la que se produce un gas de escape y, de este modo, también reduce el riesgo de formación de precipitados sólidos pegajosos en enfriadores, filtros y otros elementos del equipo en el equipo de tratamiento de gases de escape asociado con dicha etapa del proceso pirometalúrgico.

En una realización del proceso, según la presente invención, la tercera escoria tipo *dross* sobrenadante se recicla a una etapa de proceso aguas arriba a la primera etapa de destilación al vacío. Esto conlleva la

ventaja de que los valores metálicos, en particular cualquier plomo arrastrado, se pueden recuperar fácilmente como parte de uno de los productos objetivo de primera calidad del proceso, según la presente invención. Una parte importante del plomo arrastrado en la tercera escoria tipo *dross* sobrenadante puede terminar, preferentemente, como parte del producto de plomo blando de primera calidad o, si es necesario, se puede hacer que termine en la tercera corriente de plomo concentrada presentada en otra parte del presente documento y se convierta en parte del producto de plomo duro de primera calidad.

La ventaja de esta capacidad de reciclaje de la escoria tipo *dross* es que permite un proceso global de mucha menor complejidad, en particular en comparación con las rutas de recuperación de química húmeda muy complejas descritas en la Patente US 1674642.

La idoneidad de la tercera escoria tipo *dross* sobrenadante para reciclarse en una etapa del proceso pirometalúrgico permite eliminar simultáneamente en una sola etapa del proceso más de un contaminante a partir de la primera corriente de plomo concentrada, en este caso As, Sb y Sn conjuntamente. Esto representa una mejora significativa en comparación con las etapas de refinado de plomo mucho más complejas, descritas en la técnica.

En una realización del proceso, según la presente invención, el primer producto enriquecido en estaño se somete a una segunda etapa de destilación que separa mediante evaporación principalmente plomo y antimonio a partir del primer producto enriquecido en estaño, produciendo de este modo como producto superior una segunda corriente de plomo concentrada y un segundo producto de fondo.

En una realización del proceso, según la presente invención, se añade una alimentación fresca que contiene plomo a la alimentación de la segunda etapa de destilación. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que es deseable que haya cierta cantidad de plomo en la alimentación de la segunda etapa de destilación, dado que más plomo diluye la fase de vapor en la etapa de destilación. Esto conlleva la ventaja de facilitar la evaporación del antimonio en la segunda etapa de destilación, mejorando de este modo la calidad de la separación que puede obtenerse en la segunda etapa de destilación. El plomo diluye la fase de vapor en la etapa de destilación y actúa de este modo como una especie de portador del antimonio. Como resultado, el plomo promueve la eliminación de antimonio a partir de la corriente principal de estaño y, por lo tanto, contribuye a obtener en última instancia un producto de estaño de primera calidad de pureza elevada.

En una realización del proceso, según la presente invención, la segunda corriente de plomo concentrada se somete a una tercera etapa de destilación que separa por evaporación principalmente plomo y antimonio a partir de la segunda corriente de plomo concentrada, produciendo de este modo como producto superior una tercera corriente de plomo concentrada y un tercer producto de fondo. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que la segunda corriente de plomo concentrada como producto superior de la segunda etapa de destilación es una base muy adecuada para obtener un producto de plomo duro de primera calidad, dado que el estaño que queda atrapado en esta corriente se puede eliminar fácilmente de la mayor parte del plomo y el antimonio mediante otra etapa de destilación. La tercera etapa de destilación se puede dirigir completamente a la evaporación selectiva del antimonio, y del plomo cuando esté presente, desde su materia prima hacia la tercera corriente de plomo concentrada como su producto superior.

En una realización del proceso, según la presente invención, se añade una alimentación fresca que contiene plomo a la alimentación de la tercera etapa de destilación. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que también es deseable una cierta cantidad de plomo en la alimentación de la tercera etapa de destilación, porque el plomo facilita la evaporación del antimonio. Esto conlleva la ventaja de facilitar la evaporación del antimonio en la tercera etapa de destilación, mejorando de esta manera la calidad de la separación que puede obtenerse en la tercera etapa de destilación. El plomo diluye la fase de vapor en la etapa de destilación y actúa de este modo como una especie de portador del antimonio. Como resultado, el plomo promueve la recuperación de la mayor parte del antimonio en la tercera corriente de plomo concentrada y, por lo tanto, contribuye a una producción eficaz del producto de plomo duro de primera calidad. La segunda corriente de plomo concentrada puede contener, por ejemplo, aproximadamente, 40/40/20 % en peso de Pb/Sn/Sb. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que esta composición de alimentación se puede mejorar aún más. Los solicitantes de la presente invención prefieren diluir el material de alimentación para la tercera etapa de destilación mediante la adición de material de alimentación fresco que contenga plomo hasta, aproximadamente, un 10-12 % en peso de Sb y/o un 18-10 % en peso de Sn. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que esto proporciona más fase de vapor en la tercera etapa de destilación y también reduce el punto de fusión del material de alimentación. Esto permite una mejor eliminación de Sb respecto a la tercera corriente de plomo concentrada como producto superior, desde el Sn que permanece en el tercer producto de fondo. El beneficio adicional es que, si el tercer producto de fondo se recicla a una ubicación aguas arriba a la segunda etapa de destilación, la mejor separación en la tercera etapa de destilación reduce la cantidad de antimonio que circula en la segunda y tercera etapa de destilación.

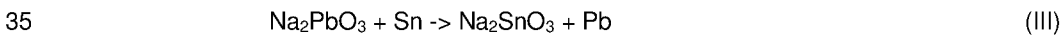
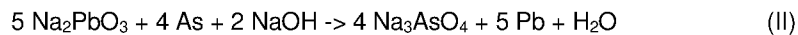
En una realización del proceso, según la presente invención, el tercer producto de fondo se recicla, como

mínimo, parcialmente y, de manera preferente, en su totalidad a la alimentación de la segunda etapa de destilación y/o a la alimentación de la etapa de cristalización fraccionada. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el tercer producto de fondo tiene una composición muy adecuada para reciclarse a, como mínimo, una de las ubicaciones indicadas aguas arriba en el proceso, según la presente invención, gracias a la pureza elevada en metales valiosos y al bajo contenido de metales no objetivo en el tercer producto de fondo. Esto conlleva la ventaja de que los metales valiosos se pueden recuperar en productos de primera calidad adecuados sin grandes cargas de proceso. Los solicitantes de la presente invención prefieren que la selección de la ubicación del proceso para reciclar el tercer producto de fondo dependa del contenido de plata de la corriente, dado que la etapa de cristalización fraccionada puede eliminar la plata y, de ese modo, evitar la acumulación de plata en el proceso por encima de niveles aceptables.

En una realización, el proceso, según la presente invención, comprende además la etapa de eliminar, como mínimo, un contaminante seleccionado entre los metales arsénico y estaño a partir de la tercera corriente de plomo concentrada, produciendo de este modo una corriente de plomo duro purificada como un producto de plomo duro. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que la tercera corriente de plomo concentrada se puede refinar posteriormente mediante medios conocidos en la técnica para obtener una corriente de plomo duro purificada como producto de plomo duro.

En una realización del proceso, según la presente invención el, como mínimo, un contaminante se elimina a partir de la tercera corriente de plomo concentrada tratando la tercera corriente de plomo concentrada a una temperatura de menos de 600 °C con una segunda base y un segundo oxidante, lo que da como resultado la formación de una cuarta escoria tipo *dross* sobrenadante que contiene un compuesto de metalato del metal contaminante correspondiente, seguido de la separación de la cuarta escoria tipo *dross* sobrenadante a partir de la corriente de plomo duro purificado.

La tercera corriente de plomo concentrada se pone en contacto, preferentemente, con una combinación de NaOH y NaNO<sub>3</sub>. La química que se pretende con estos productos químicos se puede representar mediante las siguientes reacciones:



La clave de esta química es habilitar la generación del intermedio plumbato de sodio (Na<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub>) mediante la reacción (I). Este plumbato intermedio es capaz de reaccionar con las impurezas As y/o Sn según las respectivas reacciones (II) a (III) y las captura cada vez en el respectivo compuesto de metalato de sodio mientras libera nuevamente el Pb. Los compuestos de metalato de sodio formados son, respectivamente, arseniato de sodio y estannato de sodio.

Los respectivos compuestos de metalato de sodio se acumulan en una fase sobrenadante, normalmente denominada "escoria tipo *dross*" o a veces también "escoria tipo *slag*".

La cuarta escoria tipo *dross* sobrenadante se puede retirar y se puede procesar posteriormente, preferentemente, en una etapa de proceso aguas arriba, para la recuperación de, como mínimo, algunos de sus componentes.

En una realización del proceso, según la presente invención, la cuarta escoria tipo *dross* sobrenadante comprende, como máximo, el 1,0 % en peso de cloro, preferentemente, como máximo, el 1,0 % en peso de halógenos totales.

Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el bajo contenido especificado de cloro y/o otros halógenos en la cuarta escoria tipo *dross* sobrenadante hace que la escoria tipo *dross* sea más adecuada para introducirse en una etapa de proceso pirometalúrgico aguas arriba, preferentemente, en una etapa de proceso en la que, como mínimo, uno de los metalatos de sodio de Sn y As se puede reducir para producir su respectivo metal Sn o As, preferentemente, con el Pb también terminando en su forma elemental.

La cuarta escoria tipo *dross* sobrenadante es más aceptable en una etapa del proceso pirometalúrgico gracias a su contenido limitado de cloro y/o halógeno. El bajo contenido de cloro de la escoria tipo *dross* reduce el riesgo de arrastre de metales valiosos en los gases de escape a partir de cualquier etapa del proceso pirometalúrgico en la que se produzca un gas de escape y, de este modo, reduce también el riesgo de formación de precipitados sólidos pegajosos en enfriadores, filtros y otros elementos del equipo, en el equipo de tratamiento de gases de escape asociado con dicha etapa del proceso pirometalúrgico.

- En una realización del proceso, según la presente invención, la cuarta escoria tipo *dross* sobrenadante se recicla a una etapa de proceso aguas arriba de la primera etapa de destilación al vacío. Esto tiene la ventaja de que los valores metálicos, en particular cualquier plomo arrastrado, se pueden recuperar fácilmente como parte de uno de los productos objetivo de primera calidad del proceso, según la presente invención. Una parte importante del plomo arrastrado en la cuarta escoria tipo *dross* sobrenadante puede terminar, preferentemente, como parte del producto de plomo blando de primera calidad o, si es necesario, puede regresar a la tercera corriente de plomo concentrada y convertirse en parte del producto de plomo duro de primera calidad.
- La ventaja de esta capacidad de reciclaje de la escoria tipo *dross* es que permite un proceso general de mucha menor complejidad, en particular en comparación con las rutas de recuperación de química húmeda muy complejas descritas en la Patente US 1674642.
- La idoneidad de la cuarta escoria tipo *dross* sobrenadante para reciclarse en una etapa del proceso pirometalúrgico permite eliminar simultáneamente en una sola etapa del proceso más de un contaminante a partir de la primera corriente de plomo concentrada, en este caso As y Sn conjuntamente. Esto representa una mejora significativa en comparación con las etapas de refinado de plomo mucho más complejas descritas en la técnica.
- En una realización del proceso, según la presente invención, la tercera corriente de plomo concentrada comprende, como mínimo, el 0,50 % en peso y, como máximo, el 15,0 % en peso de antimonio. La presencia de antimonio en el intervalo especificado conlleva el beneficio de mejorar las propiedades del producto de plomo duro de primera calidad derivado de la tercera corriente de plomo concentrada en vista de las utilidades finales que prefieren el plomo duro sobre el plomo blando.
- En una realización del proceso, según la presente invención, el segundo producto de fondo se refina posteriormente para obtener un producto de primera calidad de estaño de pureza elevada. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el segundo producto de fondo es muy adecuado para ser refinado posteriormente para obtener un producto de primera calidad de estaño de pureza elevada que tiene un excelente valor económico.
- En una realización del proceso, según la presente invención, el segundo producto de fondo se trata con metal de aluminio, preferentemente, en exceso estequiométrico con respecto a la cantidad de antimonio presente, preferentemente, acompañado de mezclado y enfriamiento de la mezcla de reacción hasta por debajo de 400 °C, seguido de la separación de la escoria tipo *dross* que contiene Al/Sb/As que se forma mediante el tratamiento. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el aluminio forma fácilmente compuestos intermetálicos sólidos con los contaminantes traza en la corriente de estaño, en particular con el antimonio. Los solicitantes de la presente invención prefieren utilizar un exceso estequiométrico de aluminio, porque es más eficaz para eliminar el antimonio, mientras que el aluminio restante se puede eliminar con bastante facilidad, tal como se describe más adelante en el presente documento. La mezcla y el enfriamiento facilitan la reacción y separación de los compuestos sólidos formados a partir del estaño fundido. Los solicitantes de la presente invención prefieren enfriar hasta una temperatura de, aproximadamente, 250 °C, dado que han descubierto que esto proporciona un mejor equilibrio entre la cinética de la reacción, favorecida por temperaturas elevadas y una separación mejorada, favorecida por temperaturas más bajas. La escoria tipo *dross* que contiene Al/Sb/As que se forma se puede retirar y reciclar en una etapa aguas arriba del proceso pirometalúrgico. Los solicitantes de la presente invención prefieren recoger la escoria tipo *dross* que contiene Al/Sb/As en tambores de acero cerrados y sellados, a fin de evitar el contacto de la escoria tipo *dross* con el agua, lo que podría generar la formación de gases altamente tóxicos de arsina y/o estibina. El aluminio se añade, preferentemente, en forma de gránulos, lo que ofrece una gran superficie sin provocar problemas de polvo. Los solicitantes de la presente invención prefieren añadir estos gránulos a un baño sin mezcla violenta, preferentemente, estática, para evitar que algún gránulo húmedo pueda explotar debido al contacto repentino con el estaño líquido caliente.
- En una realización del proceso, según la presente invención, el segundo producto de fondo, después del tratamiento con aluminio y, preferentemente, después también de la eliminación de la escoria tipo *dross* que contiene Al/Sb/As, se trata con una tercera base, preferentemente, seleccionada entre NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y combinaciones de las mismas, más preferentemente, NaOH, seguido de la separación de la escoria tipo *dross* que contiene la base que se forma mediante el tratamiento. Los solicitantes de la presente invención prefieren eliminar la escoria tipo *dross* que contiene Al/Sb/As antes de añadir la tercera base, para necesitar menos de esa base. Los solicitantes de la presente invención prefieren utilizar NaOH como tercera base porque esta forma una escoria tipo *dross* de aluminato de sodio que es más aceptable para reciclar en una etapa de proceso pirometalúrgico aguas arriba. Los solicitantes de la presente invención prefieren realizar este tratamiento de forma iterativa sucesivamente en etapas repetidas y basándose en un análisis de la corriente de estaño para determinar su contenido de aluminio, con el fin de ahorrar en el consumo de productos químicos. La química prevista puede generar gas hidrógeno, por lo que los solicitantes de la presente invención prefieren arrojar una cantidad de gránulos de azufre sobre el líquido reaccionante, de

modo que el azufre se encienda a las elevadas temperaturas del proceso y queme el hidrógeno que pueda haberse desprendido a partir de la reacción. La escoria tipo *dross* se puede endurecer añadiendo dióxido de silicio, preferentemente, en forma de arena.

5 En una realización del proceso, según la presente invención, el segundo producto de fondo, después del tratamiento con la tercera base, se trata con azufre, seguido de la separación de la escoria tipo *dross* que contiene S que se forma mediante el tratamiento. El azufre reacciona con el sodio y forma una escoria tipo *dross* de Na<sub>2</sub>S. Al final de este tratamiento, los solicitantes de la presente invención prefieren intensificar la velocidad de agitación para absorber más oxígeno del aire ambiental, lo que oxida el azufre que queda  
10 después de la reacción y los óxidos de azufre que se forman pueden escapar fácilmente del producto líquido final.

En una realización del proceso, según la presente invención, como mínimo, una parte del proceso se supervisa y/o controla electrónicamente, preferentemente, mediante un programa informático. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que el control de las etapas del proceso, según la presente invención de forma electrónica, preferentemente, mediante un programa informático, aporta la ventaja de un procesamiento mucho mejor, con resultados mucho más predecibles y más próximos a los objetivos del proceso. Por ejemplo, sobre la base de mediciones de temperatura, si se desea también mediciones de presión y/o nivel y/o en combinación con los resultados de análisis químicos de muestras tomadas de las corrientes de proceso y/o los resultados analíticos obtenidos en línea, el programa de control puede controlar el equipo relacionado con el suministro o eliminación de energía eléctrica, suministro de un medio de calentamiento o de enfriamiento, un control de caudales y/o de presión. Los solicitantes de la presente invención han descubierto que dicho seguimiento o control es particularmente ventajoso con etapas que se realizan en modo continuo, pero que también puede ser ventajoso con etapas que se realizan en lotes o semilotes. De manera adicional y preferente, los resultados de supervisión obtenidos durante o después de la realización de las etapas del proceso, según la presente invención, también son de utilidad para el seguimiento y/o control de otras etapas como parte del proceso, según la presente invención, y/o de procesos que se aplican aguas arriba o aguas abajo del proceso, según la presente invención, como parte de un proceso global dentro del cual el proceso, según la presente invención, es sólo una parte. Preferentemente, todo el proceso global se supervisa electrónicamente, más preferentemente, mediante, como mínimo, un programa informático. Preferentemente, todo el proceso se debe controlar electrónicamente tanto como sea posible.

Los solicitantes de la presente invención prefieren que el control informático también prevea que los datos e instrucciones se transmitan desde un ordenador o programa informático a, como mínimo, otro ordenador o programa informático o módulo del mismo programa informático, para el seguimiento y/o control de otros procesos, incluidos, pero sin limitarse a los mismos, los procesos descritos en el presente documento.

#### EJEMPLO

40 El siguiente ejemplo muestra cómo se puede aplicar con más detalle el procedimiento, según la presente invención, y cómo se obtiene el efecto deseado. El ejemplo muestra también cómo el proceso, según la presente invención, puede formar parte de un proceso global más amplio que conduce a la obtención de más productos de primera calidad. La figura 1 adjunta muestra un diagrama de flujo de las etapas y la secuencia del proceso que se llevaron a cabo en este ejemplo. Las composiciones indicadas en este ejemplo se expresan en unidades de peso y fueron el resultado de análisis de muestras tomadas diariamente y promediando los resultados durante un período de operación de 73 días.

En la figura 1, los números representan las siguientes características de reivindicación:

1. Composición de soldadura en bruto como alimentación para la etapa de pretratamiento 100
2. NaOH añadido en la etapa de pretratamiento 100
3. Azufre añadido en la etapa de pretratamiento 100
4. Primera escoria tipo *dross* sobrenadante a partir de la etapa de pretratamiento 100
5. Segunda escoria tipo *dross* sobrenadante a partir de la etapa de pretratamiento 100
6. Mezcla de soldadura fundida obtenida a partir de la etapa de pretratamiento 100
7. Primera corriente de plomo concentrada como producto superior a partir de la etapa 200 de destilación al vacío
8. Primer producto de fondo de la primera etapa de destilación al vacío 200
9. Primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata del extremo líquido de la etapa de cristalización 300
10. Primer producto enriquecido en estaño a partir de la etapa de cristalización 300
11. Alimentación fresca añadida a la segunda etapa de destilación al vacío 400
12. Segunda corriente de plomo concentrada como producto superior a partir de la segunda etapa de destilación al vacío 400
13. Segundo producto de fondo a partir de la segunda etapa de destilación al vacío 400

14. Pepitas de aluminio para la etapa de refinado de estaño 500
15. Tercera base añadida en la etapa de refinado del estaño 500
16. Azufre añadido en la etapa de refinado de estaño 500
- 5 17. Escoria tipo *dross* que contiene Al/Sb/As a partir de la etapa de refinado de estaño 500
18. Escoria tipo *dross* que contiene la base de la etapa de refinado de estaño 500
19. Escoria tipo *dross* que contiene azufre a partir de la etapa de refinado del estaño 500
20. Producto de primera calidad de estaño de pureza elevada a partir de la etapa de refinado de estaño 500
21. Tercera corriente de plomo concentrada como producto superior a partir de la tercera etapa de destilación al vacío 600
- 10 22. Tercer producto de fondo a partir de la tercera etapa de destilación al vacío 600
23. Cobre añadido a la etapa de refinado de plomo blando, 700
24. Primera base, añadida en la etapa de refinado de plomo blando 700
25. Primer oxidante, añadido en la etapa de refinado de plomo blando 700
26. Tercera escoria tipo *dross* sobrenadante formado en la etapa de refinado de plomo blando 700
- 15 27. Corriente o producto de plomo blando purificado a partir de la etapa de refinado de plomo blando 700
28. Corriente o producto de plomo duro purificado a partir de la etapa de refinado de plomo duro 800
29. Restos del producto superior 21 de campañas anteriores
30. Segunda base, añadida en la etapa de refinado de plomo duro 800
31. Segundo oxidante, añadido en la etapa de refinado de plomo duro 800
- 20 32. Cuarta escoria tipo *dross* sobrenadante, formada en la etapa de refinado de plomo duro 800
33. Alimentación fresca añadida a la etapa de pretratamiento de soldadura en bruto 100
34. Alimentación fresca añadida a la tercera etapa de destilación al vacío 600
35. Alimentación fresca añadida a la etapa de cristalización fraccionada 300
36. Alimentación fresca añadida a la primera etapa de destilación al vacío 200
- 25 100 Etapa de pretratamiento
- 200 Primera etapa de destilación al vacío
- 300 Etapa de cristalización fraccionada
- 400 Segunda etapa de destilación al vacío
- 500 Etapa de refinado del estaño
- 30 600 Tercera etapa de destilación al vacío
- 700 Etapa de refinado de plomo blando
- 800 Etapa de refinado de plomo duro

35 Para el análisis de una corriente de metal fundido, se toma una muestra de metal líquido, se vierte en un molde y se deja enfriar hasta que se solidifique. Se prepara una superficie de la muestra sólida pasándola una o, preferentemente, más veces por una fresadora Herzog HAF/2 hasta obtener una superficie limpia y plana. La superficie limpia y plana de la muestra se analiza a continuación utilizando un aparato de espectroscopia de emisión óptica (OES) de chispa Spectrolab M de la empresa Spectro Analytical Instruments (EE. UU.), también disponible a través de la empresa Ametek (Alemania), mediante el cual los

40 parámetros, cristales, detectores y tubos se pueden seleccionar y adaptar fácilmente para lograr el rendimiento más apropiado para la precisión y/o el límite de detección deseados. El análisis ofrece resultados para una variedad de metales en la muestra, entre los que se incluyen cobre, bismuto, plomo, estaño, antimonio, plata, hierro, zinc, indio, arsénico, níquel, cadmio e incluso azufre elemental, y esto para la

45 mayoría de estos metales hasta un límite de detección de, aproximadamente, 1 ppm en peso.

50 Para el análisis de una escoria tipo *dross*, los inventores prefieren utilizar una técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) adecuadamente calibrada, preferentemente, utilizando el espectrómetro XRF PANalytical Axios de la empresa PANalytical B.V. (Países Bajos). Esta técnica también se prefiere al OES mencionado anteriormente para analizar muestras de metales que contienen cantidades significativas de contaminantes, tales como la corriente 6 y las corrientes aguas arriba de la misma, en el diagrama de flujo de la figura 1 adjunta. Además, con esta técnica, los detalles se pueden seleccionar y adaptar fácilmente para optimizar los resultados en términos de precisión y/o límite de detección más adecuado al propósito del análisis.

55 El material de soldadura en bruto de partida 1 se originó a partir del refinado de materiales que contienen cobre, plomo y estaño en una fundición de cobre (no mostrado) que produce un intermedio de "cobre negro" que contiene, aproximadamente, el 85 % en peso de Cu. A continuación, este cobre negro se sometió en una refinería de cobre a una serie de etapas de refinado pirometalúrgico (no mostradas) que producen, por un lado, un producto de cobre de primera calidad de mayor pureza y, por otro lado, una serie de subproductos de escoria tipo *slag*. Como parte de las operaciones de refinería, el material de soldadura en bruto de partida

60 1 se recupera a partir de algunas de estas escorias de tipo *slag* de refinería. La limpieza de esta soldadura en bruto se realiza mediante una secuencia de etapas de pretratamiento 100 para eliminar una cantidad significativa de las impurezas metálicas contenidas, cuya presencia de otro modo correría el riesgo de convertirse en una molestia en las etapas de destilación al vacío aguas abajo. Las impurezas objetivo para las etapas de limpieza son principalmente Cu, Fe, Ni y/o Zn, y el objetivo de la limpieza de la soldadura en

65 bruto a niveles aceptables es que la soldadura pueda procesarse posteriormente, de manera uniforme y sin fallos, utilizando una destilación al vacío.

La soldadura en bruto 1 estaba disponible en las operaciones de refinería aguas arriba a una temperatura de, aproximadamente, 835 °C. En una primera etapa de la secuencia de operaciones de limpieza 100, la soldadura se enfrió hasta 334 °C, y esto se realizó en dos etapas. En la primera etapa de enfriamiento, la soldadura en bruto se enfrió hasta, aproximadamente, 500 °C y se eliminó una primera escoria tipo *dross* de la superficie del metal líquido fundido. En la segunda etapa de enfriamiento, la soldadura en bruto se enfrió aún más hasta 334 °C y se eliminó una segunda escoria tipo *dross* de la superficie del metal líquido fundido. La etapa de enfriamiento formó una escoria tipo *dross* total que contenía la mayoría del cobre presente en la soldadura en bruto, y que se extrajo como subproducto (no mostrado) y se recicló en una de las etapas del proceso pirometalúrgico aguas arriba. El caudal total y las concentraciones de los metales de interés en el intermedio de soldadura restante (corriente 1) se proporcionan en la tabla 1. El contenido de cobre en la soldadura se redujo a un promedio del 3,0000 % en peso mediante esta secuencia de etapas de enfriamiento y eliminación de escoria tipo *dross*. Además, las concentraciones de Fe y Zn en la soldadura habían disminuido significativamente. Todas las fases de escoria tipo *dross* formadas durante la operación de enfriamiento se eliminaron (no mostrado) y se reciclaron aguas arriba en el proceso hasta la etapa de fundición, de modo que su contenido de metales valiosos pudiera valorizarse tanto como fuera posible.

**Tabla 1: La soldadura en bruto después de la etapa de enfriamiento**

% en peso	Soldadura en bruto 1
Toneladas/día	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
Total	100,1914

En una segunda parte de la secuencia de operaciones de limpieza 100, se añadió hidróxido de sodio sólido (corriente 2) al intermedio de soldadura de la tabla 1. En esta etapa de tratamiento, el zinc se unió al hidróxido de sodio, presumiblemente para formar  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ , y formó una fase separada que se separó como una primera escoria tipo *dross* sobrenadante sólida a partir de la soldadura y que se eliminó como corriente 4. Como resultado, el contenido de zinc en la corriente de soldadura 6 se redujo aún más. La cantidad de hidróxido de sodio se ajustó de tal manera que la concentración de Zn en la soldadura se redujo a 13 ppm en peso (tabla 2). La escoria tipo *dross* que se formó en esta etapa también se recicló (corriente 4) a la etapa de fundición aguas arriba, en la que el zinc se puede evaporar y recuperar como polvo de óxido de zinc.

En la siguiente parte de la secuencia de operaciones de limpieza 100, después de la adición de hidróxido de sodio y la eliminación de la primera fase de escoria tipo *dross* sobrenadante sólida 4, se añadió también una cantidad de azufre elemental (corriente 3), que representa, aproximadamente, el 130 % de la estequiometría relativa a la cantidad de cobre presente en la fase metálica, para reducir aún más el contenido de cobre de la soldadura. Como azufre elemental se utilizó una forma granulada de azufre que se puede obtener de la empresa Zakłady Chemiczne Siarkopol en Tarnobrzeg (Polonia). El azufre 3 reaccionó principalmente con el cobre para formar sulfuros de cobre que pasaron a una segunda escoria tipo *dross* sobrenadante. Esta segunda escoria tipo *dross* sobrenadante se eliminó, a continuación, como corriente 5 y se recicló a una etapa adecuada del proceso aguas arriba. Después de la adición de azufre en la etapa 100, se añadió una cantidad adicional de hidróxido de sodio (corriente 2) para unir químicamente cualquier resto de azufre y formar otra escoria tipo *dross*. Después de dejar transcurrir un tiempo para la reacción, se esparció/extendió

un puñado de azufre granulado 3 sobre la superficie del baño. El azufre se encendió y quemó todo el hidrógeno que pudiera haberse desprendido a partir del líquido como subproducto de la reacción. Posteriormente, se esparció/extendió una pequeña cantidad de arena blanca sobre el baño para secar/endurecer la escoria tipo *dross* antes de su eliminación del proceso (corriente no mostrada en el dibujo) y su reciclaje a una etapa del proceso aguas arriba. La soldadura limpia obtenida de este modo (corriente 6, cuyo caudal y composición se proporcionan en la tabla 2) contenía sólo 38 ppm de Cu y se procesó adicionalmente como la mezcla de soldadura fundida obtenida a partir de la etapa de pretratamiento 100 por medio de destilación al vacío en la etapa 200. La segunda escoria tipo *dross* sobrenadante 5 se reprocesó en el proceso de refinación aguas arriba, de modo que se pudiera valorizar su valioso contenido metálico.

**Tabla 2: Soldadura limpia para destilación al vacío**

% en peso	Mezcla de soldadura fundida - 6
Toneladas/día	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
Total	99,9973

La mezcla de soldadura fundida 6 se procesó posteriormente mediante destilación al vacío (etapa 200), a una temperatura promedio de 982 °C y una presión absoluta promedio de 0,012 mbar (1,2 Pa). La etapa de destilación al vacío produjo dos corrientes de producto. Por una parte, se obtuvo como corriente superior 7 una primera corriente de plomo concentrada que contenía principalmente plomo y, por otra parte, se obtuvo como primer producto de fondo 8 a partir de la primera etapa de destilación 200 una corriente de producto que contenía principalmente estaño. Los caudales y composiciones de estas dos corrientes de productos de destilación 7 y 8 se proporcionan en la tabla 3.

**Tabla 3: Corrientes de productos de la primera destilación al vacío 200**

% en peso	Superior 7	Fondo 8
Toneladas/día	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

% en peso	Superior 7	Fondo 8
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
Total	100,0000	99,5767

La primera etapa de destilación al vacío 200 se realizó en modo continuo y pudo operar durante un período de tiempo de, aproximadamente, tres (3) años sin la observación de ningún bloqueo u obstrucción del equipo de destilación debido a la formación de compuestos intermetálicos.

5

La primera corriente de plomo concentrada 7 se obtuvo del equipo de destilación a una temperatura de, aproximadamente, 562 °C. La temperatura de la corriente 7 se controló para que llegara a, aproximadamente, 450 °C mientras se agitaba antes de que esta corriente se refinara adicionalmente. Se permitió acumular volúmenes consecutivos de 100-120 toneladas de corriente 7 en un tanque. Estos volúmenes se sometieron por lotes a la operación de refinado de plomo blando 700. Se tomó una muestra de cada lote y se analizaron As, Sn y Sb para determinar las cantidades de hidróxido de sodio sólido (corriente 24) y nitrato de sodio sólido (corriente 25) que se requerían para reaccionar con As, Sn y Sb presentes en la fase metálica, y estas cantidades se añadieron como primera base y primer oxidante. El muestreo y el análisis se repitieron después de dejar transcurrir algún tiempo para la reacción y después de retirar la tercera escoria tipo *dross* sobrenadante 26 formada por la reacción. Si el resultado no fue satisfactorio, se repitió la etapa del proceso. Para el volumen total de plomo blando que se produjo durante el período operativo de 73 días, se utilizaron 29,3 toneladas métricas de hidróxido de sodio (401 kg/día) y 15,5 toneladas métricas de nitrato de sodio (212 kg/día) en el proceso para eliminar la mayor parte, en promedio, de los 46 kg/día de As, 62 kg/día de Sn y 138 kg/día de Sb, un total de 246 kg/día en promedio de los 3 elementos conjuntamente, que estaban presentes en la alimentación a la etapa 700 con la corriente 7. Esta etapa de refinado formó en cada lote una tercera fase de escoria tipo *dross* sobrenadante que contenía la mayoría del As, Sn y Sb presentes en la primera corriente de plomo concentrada 7 y que se extrajo como subproducto (corriente 26). Se tomó una muestra de la tercera fase de escoria tipo *dross* sobrenadante y se analizó el contenido de cloro utilizando el procedimiento según la norma DIN EN 14582. El análisis mostró una presencia de cloro de, aproximadamente, 129 ppm en peso. A continuación, el producto de plomo blando de primera calidad 27 se vertió en moldes y se dejó solidificar y enfriar para convertirse en lingotes de plomo.

10

15

20

25

En la mayoría de los lotes, se añadió una pequeña cantidad de cobre 23 a la alimentación de la etapa 700 para producir una cantidad de plomo blando que contuviera Cu. La pequeña cantidad de cobre presente mejora las propiedades mecánicas del plomo blando, lo que lo hace más adecuado para ser enrollado en películas de plomo para la industria de la construcción o para el revestimiento de superficies con plomo. También se mantuvieron separados varios lotes que contenían contenidos de Bi superiores a la media como plomo blando rico en Bi, aceptable en utilidades finales particulares y que aporta la ventaja de que las materias primas que contienen Bi se vuelven más fácilmente aceptables para el proceso, según la presente invención, y/o para los procesos aguas arriba que proporcionan una materia prima para el mismo. Este refinado del plomo blando se realizó por lotes en el mismo equipo que el refinado del plomo duro, que se analiza más adelante. La transición entre los lotes de plomo blando y de plomo duro genera una cantidad de material de calidad intermedia, que se comercializa como "plomo blando sin refinar". Las tasas de producción promedio diarias (distribuidas a lo largo del período de producción considerado de 73 días) y las composiciones de estas diversas corrientes de productos finales de plomo blando 27 se indican en la tabla 4.

30

35

40

**Tabla 4: Composición de los productos finales de plomo blando 27 (% en peso)**

Productos de plomo blando 27	Plomo blando sin refinar	Plomo blando con marca de Cu	Plomo blando rico en Bi
Toneladas/día	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

## ES 2 997 199 T3

Productos de plomo blando 27	Plomo blando sin refinar	Plomo blando con marca de Cu	Plomo blando rico en Bi
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
Total	99,7727	99,9820	99,9852

5 El primer producto de fondo 8 de la primera etapa de destilación al vacío 200 se mezcló con el tercer producto de fondo 22 de la tercera etapa de destilación al vacío 600 aguas abajo y la mezcla se alimentó a la cuarta zona de un primer cristizador que tenía 12 zonas de temperatura. El cristizador era un recipiente cilíndrico ligeramente inclinado desde su posición totalmente horizontal y comprendía un husillohusillo giratorio interno para mover los cristales que se formaban desde el extremo inferior al extremo superior del recipiente cilíndrico. Las zonas de temperatura se numeraron del 0 al 11, desde el extremo inferior hasta el extremo superior. Mediante medios de calentamiento y enfriamiento adecuados, se estableció un perfil de temperatura dentro del cristizador. La temperatura de la zona 3, que recibía la alimentación, se controló hasta alcanzar, aproximadamente, 210 °C. La temperatura aumentó gradualmente desde la zona 3 hasta la zona 11 (230-250 °C) en el cristizador, en el que se retiran del aparato los cristales ricos en estaño. La temperatura se redujo ligeramente en el cristizador, desde la zona 3 a la zona 0 (199 °C), pero se elevó nuevamente en la zona 0, hasta, aproximadamente, 220 °C, para asegurar que la temperatura en esa zona siempre permaneciera por encima de la línea de líquidos en el diagrama de fases, de modo que se evitara cualquier crecimiento de sólidos en las aspas del husillohusillo, lo que de lo contrario podría introducir la necesidad de intervención del operador y el desmantelamiento temporal del equipo.

20 Antes de alimentar la corriente de alimentación al cristizador, la corriente se hizo pasar a través de un recipiente de almacenamiento que tenía una retención de algunas horas de producción, en el cual cierto mezclado suaviza cualquier cambio de temperatura que pudiera haberse producido aguas arriba, de modo que la temperatura de la alimentación que entra al cristizador en la zona 3 es bastante constante y cualquier cambio de la misma es muy lento. Además, la temperatura de la alimentación a la zona 3 se mantiene algo por encima de la temperatura en la zona 3 del cristizador para evitar la formación de sólidos en el sistema de suministro. Al entrar en la zona 3 del cristizador, la corriente de alimentación se enfría y entra en el intervalo dentro del cual una corriente que tiene esta composición se separa en una fase sólida de pequeños cristales que están enriquecidos en contenido de estaño, en equilibrio con una fase líquida que es más pobre en estaño, pero más rica en plomo y en metales preciosos. El aumento de temperatura del líquido que se desplaza hacia abajo en el cristizador desde la zona 1 hasta la 0 conllevó como beneficio que se impidió el crecimiento de sólidos en el perímetro de las aspas del husillohusillo en la parte inferior del recipiente cilíndrico, de modo que quedó suficiente espacio debajo de las aspas del husillohusillo para permitir que el líquido fluyera desde el extremo superior del recipiente cilíndrico al extremo inferior.

35 El cristizador estaba inclinado de tal manera que la fase líquida en el recipiente podía moverse fácilmente por gravedad desde el extremo superior hacia el extremo inferior del aparato. El husillo giratorio dentro del cristizador movió los cristales en la dirección opuesta a través de la fase líquida continua presente en el cristizador. El nivel de líquido en el cristizador se mantuvo por debajo del punto de desbordamiento ("overflow point") de los cristales, para minimizar el arrastre de líquido con el primer producto enriquecido en estaño, pero lo suficientemente elevado para facilitar la transferencia de calor desde la pared del recipiente hasta el contenido del recipiente. Los cristales que terminaban en el extremo superior se habían enriquecido en estaño y prácticamente todo el plomo y los metales preciosos de la alimentación se recuperaron en el primer drenaje de líquido que salía del cristizador en el extremo inferior. Este primer drenaje contenía además estaño en una cantidad significativa, pero en una concentración inferior al nivel de estaño en la alimentación del cristizador.

45 Los cristales de Sn se retiraron del extremo superior del primer cristizador y se introdujeron en la cuarta zona (nuevamente la zona 3) de un segundo cristizador que también tenía 12 zonas de temperatura numeradas del 0 al 11. En el segundo cristizador también se aplicó un perfil de temperatura similar al del

primer cristizador, lo que provocó una separación adicional de un segundo drenaje de líquido a partir de los primeros cristales enriquecidos con estaño antes de que estos cristales salieran del segundo cristizador en el extremo superior (corriente 10).

5 El antimonio que entra con la alimentación del cristizador sigue principalmente el camino de la corriente principal de estaño. El drenaje a partir del segundo cristizador se recicló al primer cristizador, en el que se mezcló con la alimentación. Cuando la concentración de Pb se consideró excesiva, el drenaje del segundo cristizador se recicló temporalmente a la alimentación de la primera etapa de destilación al vacío 200 aguas arriba para mantener un factor de concentración más elevado de Ag desde la corriente inferior de destilación al vacío 8 hasta el primer producto de drenaje líquido neto enriquecido en plata 9. Además, cuando aumenta la concentración de Cu en las corrientes del cristizador, y por tanto también en el drenaje del segundo cristizador, este drenaje se recicla, como mínimo, temporalmente, preferentemente, a una etapa del proceso situada aún más aguas arriba de la alimentación al primer cristizador, preferentemente, a la alimentación de la primera etapa de la secuencia de operaciones de limpieza 100, para mezclarse con la composición de soldadura en bruto 1.

El primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata salía del primer cristizador como un subproducto de aleación de Sn/Pb que contenía la mayor parte de la Ag presente en la alimentación del cristizador. Los caudales y composiciones de las corrientes de producto de salida 9 y 10 del conjunto de 2 cristizadores en la etapa 300 se indican en la tabla 5. Se descubrió que el Sb también se enriquecía en la primera fase cristalina enriquecida con estaño que salía del segundo cristizador, pero también se recuperó algo de Sb en el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata. El producto de drenaje líquido enriquecido en plata 9 de la tabla 5 representa el volumen de drenaje neto y su composición. Temporalmente y dependiendo de su composición, se operó el reciclaje del producto de drenaje líquido enriquecido en plata desde el extremo inferior del primer cristizador hasta la alimentación del primer cristizador con el fin de aumentar aún más el factor de concentración de Ag desde la alimentación del cristizador (corrientes 8+22) hasta el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata neto 9.

**Tabla 5: Corrientes de productos del conjunto cristizador**

% en peso	Primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata 9	Primer producto enriquecido en estaño 10
Toneladas/día	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
Total	99,7581	99,5211

30 El primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata 9 neto a partir del primer cristizador se transfirió a una etapa de purificación aguas abajo (no mostrada) para recuperar todos los metales preciosos, así como el Sn y el Pb. Para ese fin, el producto de drenaje líquido enriquecido en plata se moldeó en ánodos y se sometió a una etapa de electrólisis en la que se produjeron cátodos que contenían Pb y Sn puros y los demás metales permanecieron en los lodos anódicos. Las condiciones típicas de esta etapa de electrólisis son: electrolito a base de ácido hexafluorosilícico (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), ácido fluorobórico y/o ácido fenilsulfónico; temperatura, aproximadamente, 40 °C; densidad de corriente 140-200 A/m<sup>2</sup>; espaciamiento entre electrodos, aproximadamente, 100 mm. Se puede añadir antimonio a la composición del ánodo, normalmente en una

- concentración de, aproximadamente, el 1,5 % en peso. Esto conlleva la ventaja de que los lodos anódicos permanecen adheridos a los ánodos y no se dispersan en electrolito. Para evitar la pasivación total del ánodo, que conduce a la inhibición de la electrólisis, de manera periódica y consecutiva se puede retirar una parte de los ánodos del baño, se pueden eliminar sus lodos anódicos, por ejemplo, mecánicamente y, a continuación, los ánodos limpios se pueden recolocar en la celda. Los ánodos también se pueden diseñar de manera que los ánodos limpios se vuelvan lo suficientemente delgados como para que sea más eficiente y/o efectivo fundirlos en ánodos nuevos. Estos lodos anódicos (alrededor de 180 kg/día en promedio) se recuperaron, por ejemplo, mediante filtración, a partir del electrolito arrastrado y estos lodos anódicos contenían, aproximadamente, el 20 % en peso de plata y también una concentración mucho menor de oro, junto con la mayoría de los otros metales presentes en el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata, incluido el antimonio y cualquier metal del grupo del platino (PGM, *platinum group metals*). Los lodos anódicos se procesaron posteriormente para recuperar la plata y otros metales preciosos. El filtrado se recicló a la celda de electrólisis.
- Los primeros cristales enriquecidos con estaño 10 del segundo cristizador se procesaron posteriormente a través de la segunda etapa de destilación al vacío 400, operada a una temperatura promedio de 1.049 °C y una presión absoluta promedio de 0,005 mbar (0,5 Pa). A lo largo de un periodo operativo de 73 días, se añadió gradualmente una cantidad de 157,6 toneladas de materias primas que contenían plomo 11, en promedio alrededor de 2,2 toneladas métricas por día, a los primeros cristales enriquecidos con estaño para mantener bajo el punto de solidificación del producto superior de la etapa 400. El caudal y la composición de la corriente 11 se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6: Materia prima añadida en la alimentación a la segunda destilación al vacío**

% en peso	Materias primas que contienen Pb 11
Toneladas/día	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
Total	99,9827

- La segunda etapa de destilación al vacío 400 produjo dos corrientes de producto. Por un lado, se obtuvo como producto superior 12 una corriente de producto que contenía principalmente la mayor parte del plomo, el antimonio y la plata de la alimentación, más algo de estaño, y por otro lado se obtuvo como segundo producto de fondo 13 una corriente de producto que contenía principalmente estaño con solo trazas de otros componentes. Los caudales y las composiciones de estas dos corrientes de productos de destilación 12 y 13 se muestran en la tabla 7.

**Tabla 7: Corrientes de productos de la segunda destilación al vacío**

% en peso	Producto superior 12	Fondo 13
Toneladas/día	3,6	25,6
Bi	0,0189	0,0004
Cu	0,0000	0,0028

% en peso	Producto superior 12	Fondo 13
Fe	0,0000	0,0019
Ni	0,0000	0,0025
Pb	37,8602	0,0011
Sb	13,0000	0,3800
Sn	47,7097	99,4584
Zn	0,0000	0,0000
Ag	0,0560	0,0029
As	0,3900	0,0178
Au	0,0000	0,0036
Cd	0,0000	0,0000
In	0,3050	0,0006
S	0,0001	0,0000
Te	0,0000	0,0000
Total	99,3400	99,8719

La segunda etapa de destilación al vacío 400 se realizó en modo continuo y pudo operar durante un período de tiempo de, aproximadamente, tres (3) años sin la observación de ningún bloqueo u obstrucción del equipo de destilación debido a la formación de compuestos intermetálicos.

5

El segundo producto inferior 13 de la etapa 400 se refinó posteriormente en lotes en tres etapas consecutivas, que se muestran colectivamente en el diagrama de flujo como la etapa de refinado de estaño 500. La primera etapa de refinado de estaño consistió en enfriar el segundo producto de fondo 13 y añadir una cantidad de pepitas de aluminio (corriente 14) al segundo producto de fondo que tenía una temperatura promedio de 430 °C, bajo agitación, para reaccionar con Sb y As y eliminarlos hasta un nivel que cumpliera con los estándares industriales internacionales establecidos. La cantidad de Al a añadir se basó en un análisis del segundo producto de fondo 13 e incluyó una cantidad adicional por encima del requisito estequiométrico. Después de la reacción, se analizó nuevamente la composición y, si el resultado era insuficiente, en particular el contenido de Sb, se introdujo una cantidad adicional de Al para desencadenar una segunda etapa de reacción. En total, se utilizó en promedio una cantidad de, aproximadamente, 4,3 kg de Al por tonelada métrica de segundo producto de fondo 13. Aproximadamente 30 minutos después de la última adición, se detuvieron el calentamiento y la agitación y se dejó que la composición de metal fundido líquido se enfriara. Durante este enfriamiento, hasta una temperatura promedio de, aproximadamente, 250 °C, se formó una capa de Al/Sb/As que contenía escoria tipo *dross* y que se retiraba periódicamente de la superficie del metal líquido fundido. La escoria tipo *dross* se recogió y almacenó en barriles de acero secos, cerrados y de doble pared para evitar el contacto con el agua o la humedad que podrían provocar la formación de estibina y/o arsina. Los barriles fueron retirados como subproducto (corriente 17) y fueron reciclados a una etapa del proceso pirometalúrgico aguas arriba, en la que se introdujeron sin abrir en un baño líquido de metal fundido y/o escoria tipo *dross*, evitando de este modo cualquier riesgo de contacto con la humedad.

25

Después de elevar nuevamente la temperatura del producto de estaño hasta, aproximadamente, 330 °C, el metal líquido fundido se sometió a una segunda etapa de refinado de estaño en el que se añadió hidróxido de sodio sólido (corriente 15) como tercera base. En esta etapa de tratamiento, el aluminio se unió al hidróxido de sodio, presumiblemente para formar  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ , y formó una fase separada que se separó como escoria tipo *dross* sólido sobrenadante a partir del metal líquido fundido y que se eliminó como corriente 18. Después de dejar transcurrir un tiempo para la reacción, se esparció/extendió un puñado de azufre granulado sobre la superficie del baño. El azufre se encendió y quemó todo el hidrógeno que pudiera haberse desprendido del metal líquido fundido como subproducto de la reacción. Como resultado, el contenido de aluminio en el segundo producto de fondo 13 se redujo aún más. La cantidad de hidróxido de sodio a añadir se ajustó de manera tal que la concentración de aluminio en el segundo producto inferior disminuyó hasta por debajo del límite de detección de 1 ppm en peso (tabla 8). La escoria tipo *dross* que se formó en esta etapa también se recicló (corriente 18) a una etapa del proceso pirometalúrgico aguas arriba.

35

En la tercera y última etapa de refinado de estaño, se añadió una cantidad de azufre elemental (corriente 16) para reducir aún más el contenido de cobre del metal líquido fundido y eliminar cualquier hidróxido de sodio que quedara de la segunda etapa de refinado de estaño. Como azufre elemental se utilizó una forma granulada de azufre que se puede obtener de la empresa Zakłady Chemiczne Siarkopol en Tarnobrzeg

40

(Polonia). El azufre 16 reaccionó principalmente con el cobre para formar sulfuros de cobre y con hidróxido de sodio para formar  $\text{Na}_2\text{SO}_2$  que pasó a otra fase de escoria tipo *dross* sobrenadante. Después de añadir el azufre, el agitador se mantuvo funcionando durante, aproximadamente, 10 minutos para oxidar cualquier resto de azufre que pudiera quedar y evitar la formación de otra escoria tipo *dross*. La escoria tipo *dross* se eliminó a partir del metal líquido fundido como corriente 19. El producto principal de Sn de pureza elevada obtenido de este modo (corriente 20, cuyo caudal y composición se proporcionan en la tabla 8) contenía sólo 14 ppm de Cu y se fundió en lingotes de 22 kg, se apilaron, se pesaron y se flejaron. La escoria tipo *dross* que contenía azufre 19 se reprocesó en una etapa del proceso pirometalúrgico aguas arriba.

**Tabla 8: Producto final de Sn de pureza elevada**

% en peso	Sn de pureza elevada <sup>20</sup>
Toneladas/día	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
Total	99,9989

El producto superior 12 de la segunda etapa de destilación al vacío 400 se procesó posteriormente en la tercera etapa de destilación al vacío 600, operada a una temperatura promedio de 1.000 °C y una presión absoluta promedio de 0,033 mbar (3,3 Pa). La tercera etapa de destilación al vacío 600 produjo dos corrientes de producto. Por una parte, se obtuvo como producto superior 21 una corriente de producto que contenía principalmente plomo y antimonio y por otra parte se obtuvo como tercer producto de fondo 22 una corriente de producto que contenía principalmente estaño y parte del antimonio, además de la mayor parte de los metales preciosos presentes en la alimentación de la destilación. Los caudales y composiciones de estas dos corrientes de productos de destilación 21 y 22 se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9: Corrientes de productos de la tercera destilación al vacío**

% en peso	Producto superior 21	Fondo 22
Toneladas/día	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

% en peso	Producto superior 21	Fondo 22
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
Total	100,4716	100,0170

La tercera etapa de destilación al vacío 600 se realizó en modo continuo y pudo operar durante un período de tiempo de, aproximadamente, tres (3) años sin la observación de ningún bloqueo u obstrucción del equipo de destilación debido a la formación de compuestos intermetálicos.

5

El tercer producto de fondo 22 se recicló al primer cristizador de la etapa 300 aguas arriba, en la que se mezcló con el primer producto de fondo 8 de la etapa 200, para recuperar su contenido de metales valiosos.

10

El producto superior 21 se refinó posteriormente en la etapa 800, por lotes, en el mismo equipo que se utilizó durante la etapa de refinado de plomo blando 700 de la primera corriente de plomo concentrada como corriente superior 7 a partir de la primera etapa de destilación al vacío 200. Durante el período de funcionamiento de 73 días, se mezclaron con la corriente 21, además, otras 810,2 toneladas métricas de producto superior de la tercera destilación al vacío que habían quedado de las campañas anteriores (corriente 29), en promedio aproximadamente 11,1 toneladas/día, y se refinaron junto con la misma. El refinado de este plomo duro se realizó por lotes en volúmenes de 100 a 120 toneladas de alimentación total. Durante los 73 días de tiempo de funcionamiento considerados en este ejemplo, aproximadamente, 9 días, se dedicaron al refinado de 1.159 toneladas de plomo duro, a aproximadamente 129 toneladas/día, y durante 43 días el equipo se utilizó para el refinado de un total de 4.400 toneladas de los productos de plomo blando descritos anteriormente, en promedio a aproximadamente 102 toneladas/día.

20

La alimentación de metal líquido fundido de plomo duro para la etapa de refinado de plomo duro 800 se calentó en primer lugar hasta, aproximadamente, 450 °C mientras se agitaba. Se tomó una muestra y se analizó en busca de As y Sn para determinar las cantidades de hidróxido de sodio sólido (corriente 30) y nitrato de sodio sólido (corriente 31) que se consideraron necesarias para eliminar el As y el Sn de la fase de metal líquido fundido, y estas cantidades se añadieron como segunda base y segundo oxidante. Durante el período operativo de 73 días que se consideró para este ejemplo, se añadieron un total de 15,2 toneladas métricas de hidróxido de sodio (en promedio 208 kg/día) más 7,6 toneladas métricas de nitrato de sodio (en promedio 104 kg/día) a esta etapa de refinado para eliminar la mayor parte de los 26 kg/día de As y los 32 kg/día de Sn, en promedio, que ingresaban en la etapa 800 con las corrientes 21 y 29 conjuntamente. Casi la totalidad de los 1.502 kg/día de Sb presentes en las corrientes de alimentación para la etapa de refinado de plomo duro 800 permanecieron en el producto de plomo duro purificado 28. Esta etapa de refinado de plomo duro formó una cuarta fase total de escoria tipo *dross* sobrenadante que contenía la mayoría del As y Sn presentes en los productos superiores 21 y 29 y que se extrajo como subproducto (corriente 32). Se tomó una muestra de la cuarta fase de escoria tipo *dross* sobrenadante y se analizó el contenido de cloro con el procedimiento según la norma DIN EN 14582. El análisis mostró una presencia de cloro de, aproximadamente, 130 ppm en peso. El caudal y la composición de la corriente de producto final de plomo duro purificado 28 se indican en la tabla 10.

25

30

35

**Tabla 10: Composición del producto final de plomo duro**

% en peso	Plomo duro 28
Toneladas/día	15,9
Bi	0,0550
Cu	0,0000
Fe	0,0000
Ni	0,0000
Pb	91,4680
Sb	8,9900
Sn	0,0192

## ES 2 997 199 T3

% en peso	Plomo duro 28
Zn	0,0001
Ag	0,0112
As	0,0025
Cd	0,0002
In	0,0005
S	0,0005
Te	0,0000
Au	0,0000
Total	100,5472

De este modo, esta etapa de refinado de plomo duro tenía como objetivo en la etapa 800 solo la eliminación de un total de 58 kg/día de impurezas, en promedio, lo que es significativamente menos que el objetivo de eliminación de la etapa 700. Además, las concentraciones de As y Sn en la alimentación a la etapa 800 también fueron mayores que en la alimentación a la etapa 700. Por lo tanto, la etapa 800 alcanza sus objetivos mucho más fácilmente que la etapa 700. En relación con la cantidad total de (As+Sn+Sb) que ingresa en las etapas respectivas de refinado de plomo 700 y 800, la etapa 800 consume significativamente menos productos químicos y también produce significativamente menos escoria tipo *dross* sobrenadante que la etapa 700, lo que también conlleva el beneficio de provocar una menor carga para el reciclaje de la escoria tipo *dross* sobrenadante en el proceso pirometalúrgico aguas arriba. También se observó que en la etapa 800, se pudo eliminar con éxito As y Sn hasta niveles muy bajos, mientras que casi no fue necesario eliminar Sb.

Habiéndose descrito ahora completamente la presente invención, los expertos en la materia entenderán que la presente invención se puede realizar dentro de un amplio intervalo de parámetros dentro de lo que se reivindica, sin alejarse del alcance de la presente invención, tal como se define en las reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para la separación por cristalización fraccionada (300) de una mezcla de estaño en bruto fundida (8) que contiene plomo y plata, en un primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata (9) en el extremo líquido de la etapa de cristalización y un primer producto enriquecido en estaño (10) en el extremo cristalino de la etapa de cristalización, por medio del cual el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata (9) consiste en, sobre una base de peso seco,
- como mínimo, el 6,0 % en peso y, como máximo, el 27,5 % en peso de plomo,
  - como mínimo, el 72,5 % en peso y, como máximo, el 91 % en peso de estaño,
  - como mínimo, el 95,0 % en peso y, como máximo, el 99,0 % en peso de plomo y estaño conjuntamente,
  - como mínimo, el 0,75 % en peso y, como máximo, el 4,50 % en peso de plata, y
  - como mínimo, el 0,24 % en peso de antimonio
- y que opcionalmente contiene, además, sobre la misma base
- como mínimo, el 0,05 % en peso y, como máximo, el 0,5 % en peso de arsénico,
  - como mínimo, el 0,05 % en peso y, como máximo, el 0,6 % en peso de cobre,
  - como mínimo, el 0,0030 % en peso y, como máximo, el 0,0500 % en peso de níquel,
  - como mínimo, el 0,0010 % en peso y, como máximo, el 0,40 % en peso de bismuto,
  - como máximo, el 1,0 % en peso de hierro, o
  - como mínimo, el 0,0005 % en peso y, preferentemente, como máximo, el 0,0500 % en peso de oro,
- siendo el resto impurezas.
2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que la mezcla de estaño en bruto (8) comprende, como mínimo, el 0,1 % en peso y, como máximo, el 7,0 % en peso de plomo.
3. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de plomo en la mezcla de estaño en bruto (8) es, como mínimo, 3,0 veces la concentración de plata en la mezcla de estaño en bruto (8).
4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de estaño en bruto (8) se obtiene, como mínimo, parcialmente como el primer producto de fondo a partir de una primera etapa de destilación (200) en la que se elimina el plomo (Pb) a partir de una mezcla de soldadura fundida (6) mediante evaporación, obteniendo de este modo como producto superior una primera corriente de plomo concentrada (7).
5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata (9) se somete a una cuarta etapa de destilación, en la que el plomo se elimina mediante evaporación en una cuarta corriente de plomo concentrada como producto superior de destilación, produciendo de este modo un cuarto producto de fondo de destilación.
6. Proceso, según la reivindicación anterior, en el que el cuarto producto de fondo de destilación se somete a una etapa de cristalización fraccionada que produce un segundo producto de drenaje enriquecido en plata en el extremo líquido y un segundo producto enriquecido en estaño en el extremo cristalino.
7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata (9) o el segundo producto de drenaje líquido enriquecido en plata se utiliza como materia prima para moldearse en estado fundido en, como mínimo, un ánodo que se somete a una etapa de electrorrefinado para obtener un producto catódico rico en plomo más estaño, y un lodo anódico rico en plata, preferentemente, adhiriéndose el lodo anódico al ánodo utilizado y eliminándose del mismo mediante medios mecánicos.
8. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 4-7, en el que la cuarta corriente de plomo concentrada se combina con la primera corriente de plomo concentrada (7) para obtener una quinta corriente de plomo concentrada.
9. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 4-8, que comprende, además, la etapa de eliminar, como mínimo, un contaminante seleccionado entre los metales arsénico, estaño y antimonio a partir de una corriente de plomo concentrada seleccionada entre la primera corriente de plomo concentrada (7), la cuarta corriente de plomo concentrada y la quinta corriente de plomo concentrada, para obtener un producto de plomo blando purificado (27).
10. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer producto enriquecido en estaño (10) se somete a una segunda etapa de destilación (400) que separa mediante evaporación principalmente plomo y antimonio a partir del primer producto enriquecido en estaño (10), produciendo de este modo como producto superior una segunda corriente de plomo concentrada (12) y un segundo producto

de fondo (13).

5 11. Proceso, según la reivindicación 10, en el que la segunda corriente de plomo concentrada (12) se somete a una tercera etapa de destilación (600) que separa mediante evaporación principalmente plomo y antimonio a partir de la segunda corriente de plomo concentrada (12), produciendo de este modo como producto superior una tercera corriente de plomo concentrada (21) y un tercer producto de fondo (22).

10 12. Proceso, según la reivindicación 11, que comprende, además, la etapa (800) de eliminar, como mínimo, un contaminante seleccionado entre los metales arsénico y estaño a partir de la tercera corriente de plomo concentrada (21), produciendo de este modo una corriente de plomo duro purificada como un producto de plomo duro (28).

15 13. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el segundo producto de fondo (13) se refina posteriormente para obtener un producto de estaño de primera calidad de pureza elevada (20).

14. Composición metálica (9) que consiste en, sobre una base de peso seco,

- como mínimo, el 6,0 % en peso y, como máximo, el 27,5 % en peso de plomo,
  - como mínimo, el 72,5 % en peso y, como máximo, el 91 % en peso de estaño,
  - 20 • como mínimo, el 95,0 % en peso y, como máximo, el 99,0 % en peso de plomo y estaño conjuntamente,
  - como mínimo, el 0,75 % en peso y, como máximo, el 4,50 % en peso de plata, y
  - como mínimo, el 0,24 % en peso de antimonio,
- y que opcionalmente contiene, además, sobre la misma base
- como mínimo, el 0,05 % en peso y, como máximo, el 0,5 % en peso de arsénico,
  - 25 • como mínimo, el 0,05 % en peso y, como máximo, el 0,6 % en peso de cobre,
  - como mínimo, el 0,0030 % en peso y, como máximo, el 0,0500 % en peso de níquel,
  - como mínimo, el 0,0010 % en peso y, como máximo, el 0,40 % en peso de bismuto,
  - como máximo, el 1,0 % en peso de hierro, o
  - 30 • como mínimo, el 0,0005 % en peso y, preferentemente, como máximo, el 0,0500 % en peso de oro,

siendo el resto impurezas.

15. Composición metálica (9), según la reivindicación 14, que es un líquido fundido.

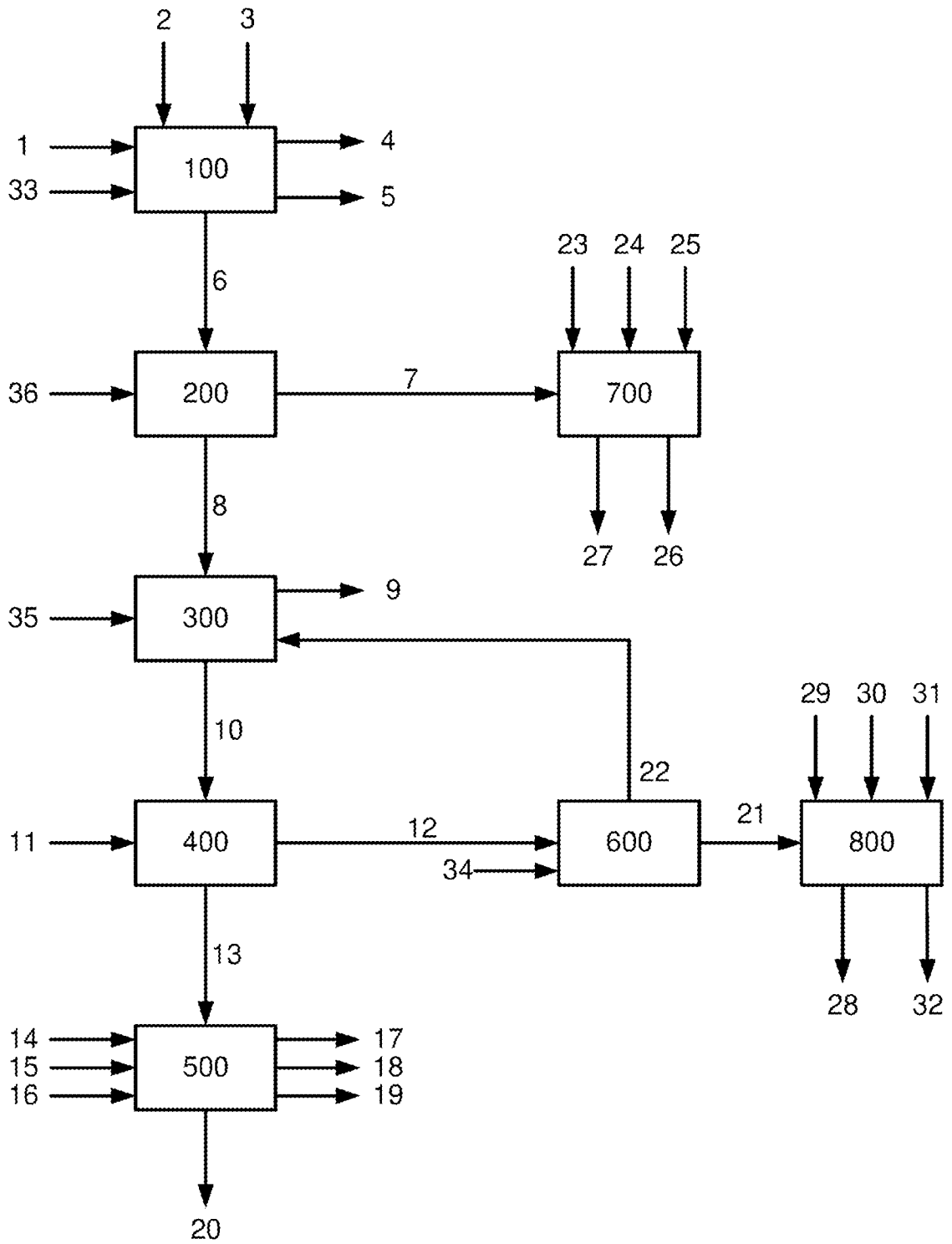


Figura 1

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

**Documentos de patentes citados en la descripción**

10

- EP 0507718 A1
- US 5690890 A
- DE 10153974 A1
- CN 205710871 U
- CN 105970003 A
- CN 103667744
- CN 102534249 B
- WO 2019219821 A1
- WO 2018060202 A1
- EP 19154606
- US 1674642 A

**Literatura no patente citada en la descripción**

- **TAGUCHI T. et al.** Lead free interfacial structures and their relationship to Au plating (including accelerated thermal cycle testing of non-lead BGA spheres). *Electronic Components and Technology Conference*, 2001

15