



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 908 892**

⑮ Int. Cl.:  
**C22B 7/04**  
(2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA LIMITADA

T7

⑧6 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2018 PCT/EP2018/084384**

⑧7 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2019 WO19115540**

⑨6 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2018 E 18814622 (9)**

⑨7 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras limitación: **31.07.2024 EP 3724364**

---

⑤4 Título: **Proceso pirometalúrgico mejorado**

⑩0 Prioridad:

**14.12.2017 EP 17207370**

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

**16.01.2025**

⑦3 Titular/es:

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

⑦2 Inventor/es:

**COLETTI, BERT;  
GORIS, JAN, DIRK, A.;  
DE VISSCHER, YVES;  
GEENEN, CHARLES;  
GUNS, WALTER;  
MOLLEN, NIKO;  
SMETS, STEVEN y  
BREUGELMANS, ANDY**

⑦4 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**DESCRIPCIÓN**

Proceso pirometalúrgico mejorado

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la producción de metales no ferrosos por pirometalurgia, en particular a la producción de cobre (Cu) y los denominados productos de soldadura. Más particularmente, la invención se refiere a un proceso mejorado para la coproducción de corrientes de cobre y soldadura a partir de materias primas primarias y secundarias, tales como productos de primera clase para una mejora adicional de productos metálicos de purezas comercialmente deseables. Las corrientes de soldadura a menudo pertenecen a la familia de las composiciones metálicas o aleaciones que contienen cantidades significativas de estaño (Sn), normal pero no necesariamente, junto con plomo (Pb).

**10 Antecedentes de la invención**

Los metales no ferrosos se pueden producir a partir de minerales nuevos tales como materiales de partida, también denominados fuentes primarias, o a partir de materiales reciclables, también conocidos como materias primas secundarias, o a partir de una combinación de los mismos. Los materiales reciclables pueden ser, por ejemplo, subproductos, materiales residuales y materiales al final de su vida útil. La recuperación de metales no ferrosos a partir de materias primas secundarias se ha convertido en una actividad de suma importancia a lo largo de los años. El reciclaje de metales no ferrosos después de su uso se ha convertido en una contribución clave en la industria, porque la demanda de metales continúa siendo elevada y la disponibilidad de minerales metálicos nuevos de alta calidad se reduce. En particular para la producción de cobre, su recuperación a partir de materias primas secundarias se ha vuelto de gran importancia industrial. Además, la reducción de la disponibilidad de minerales metálicos nuevos de alta calidad también ha dado lugar a una mayor importancia de la recuperación de metales no ferrosos a partir de materias primas metálicas de menor calidad. Las materias primas metálicas de menor calidad para la recuperación de cobre pueden, por ejemplo, contener cantidades significativas de otros metales no ferrosos. Estos otros metales pueden tener por sí mismos un valor comercial potencial significativo, tales como estaño y/o plomo, pero estas materias primas primarias y secundarias pueden contener otros metales con un valor económico menor o incluso nulo, tales como cinc, el bismuto, antimonio, arsénico o níquel. A menudo, estos otros metales no resultan deseables en los productos metálicos no ferrosos de primera clase, o solo se pueden permitir en niveles muy limitados.

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

Estos diferentes metales se deben separar de cobre en el proceso de producción. Las materias primas pueden incluir, además, pequeñas proporciones de una gama de otros elementos que incluyen hierro, bismuto, antimonio, arsénico, aluminio, manganeso, azufre, fósforo y silicio, la mayoría de los cuales tienen una aceptación limitada en un producto metálico de primera clase.

Las materias primas secundarias que contienen cobre también pueden ser piezas eléctricas y/o electrónicas al final de su vida útil. Estas materias primas típicamente comprenden, además de cobre, los componentes de soldadura, principalmente estaño y plomo, pero normalmente también comprenden otros metales tales como hierro y aluminio, más ocasionalmente cantidades menores de metales preciosos, y también partes no metálicas, tales como plásticos, pintura, goma, pegamento, madera, papel, cartón, etc.... Estas materias primas típicamente no están limpias y, de este modo, normalmente contienen también otras impurezas tales como suciedad, grasa, ceras, tierra y/o arena. Muchos metales de dichas materias primas a menudo también se encuentran oxidados de forma parcial.

Debido a que las materias primas que tienen purezas más bajas y niveles de contaminantes más elevados, tanto materias primas primarias como secundarias, se encuentran mucho más disponibles, existe la necesidad de ampliar las capacidades de los procesos de producción de metales no ferrosos para aumentar la provisión de dichas materias primas de baja calidad, como parte de la producción de materias primas, para la recuperación o producción de metales no ferrosos tales como cobre.

Los procesos de producción de metales no ferrosos típicamente contienen al menos uno y normalmente una pluralidad de etapas de proceso pirometalúrgico. Una primera etapa pirometalúrgica muy común para recuperar cobre a partir de materiales secundarios de baja calidad es una etapa de fundición. En un horno de fundición se funden los metales y se someten a combustión los compuestos orgánicos y otros materiales combustibles. Además, tienen lugar diversas reacciones químicas entre varios de los otros componentes que se introducen en el horno de fundición. Los metales que tienen una afinidad relativamente alta por oxígeno se convierten en sus óxidos y se recogen en la fase de escoria de sobrenadante de menor densidad. Los metales más volátiles pueden escapar del líquido a la fase gaseosa y abandonar el horno con los gases de escape, junto con cualesquier óxidos de carbono y/o SO<sub>2</sub> que se puedan formar. Los metales que tienen una menor afinidad por oxígeno, si están presentes en estado oxidado, se reducen fácilmente a su forma metálica elemental y pasan a la fase metálica más pesada y subyacente. Si no se oxidan, estos metales permanecen como metal elemental y persisten en la fase metálica líquida de mayor densidad en la parte inferior del horno de fundición. En una etapa de producción de cobre, la etapa de fundición se puede operar de manera que la mayor parte de hierro termine en la escoria, mientras cobre, estaño y plomo terminen en el producto metálico, una

corriente que normalmente se denomina "cobre negro". Además, la mayor parte de níquel, antimonio, arsénico y bismuto generalmente terminan formando parte del producto de cobre negro.

Gerardo Alvear Flores y col., "ISASMELT™ for the Recycling of E-scrap and Copper in the U.S. Case Study Example of a New Compact Recycling Plant", en Journal of Metals, Springer Nueva York LLC, Estados Unidos, vol. 66, núm. 5,

5 18 de marzo de 2014, páginas 823-832, ISSN: 1047-4838, divulgan un proceso para la recuperación de cobre a partir de materias primas secundarias, utilizando el horno de lanza sumergida que es típico de la tecnología ISASMELT™. El documento también prevé la producción de un subproducto de aleación de Pb-Sn en caso de que dichos metales estén suficientemente presentes en el proceso. El documento divulga el contenido de cobre de un número limitado de 10 composiciones metálicas que están presentes en el proceso, pero no proporciona información alguna sobre la composición. Basándose en el número limitado de etapas de proceso y separaciones en el proceso divulgado, los solicitantes piensan que la pureza de los productos metálicos y/o la recuperación de los diferentes metales dejan mucho que desear.

El documento US 3.682.623, así como su contraparte AU 505015 B2, describe un proceso de refinado de cobre que comienza con una etapa de fusión que conduce a una corriente de cobre negro, seguida del refinado pirometalúrgico adicional por etapas de este cobre negro hasta una corriente de cobre de calidad anódica, apropiada para moldeo en ánodos para refinado electrolítico. El refinado del cobre negro en el documento US 3.682.623 dio lugar a la formación de una serie de escorias consecutivas de refinado de cobre: las escorias preliminares ricas en cinc, las escorias intermedias ricas en plomo y estaño y las escorias terminales ricas en cobre. Las diferentes escorias de refinado se acumularon y trasladaron a un horno de retratamiento de escoria para la recuperación de cobre, plomo y estaño 20 presentes en dichas escorias. En una primera etapa de retratamiento de escoria, se redujeron parcialmente las escorias de refinado de cobre acumuladas, mediante la adición de chatarra de cobre/hierro, aleación de cobre/aluminio y cal quemada, de tal manera que se pudo separar una corriente metálica (Tabla XIV) que recuperó aproximadamente un 90 % de cobre y aproximadamente un 85 % de níquel en el horno. Esta corriente metálica aprovechada se denomina 25 en el documento US 3.682.623 "cobre negro" y se recicgó al horno de refinado, donde se mezcló con el cobre negro pre-refinado procedente del horno de fusión y con radiadores (Tabla VI). Después de aprovechar este cobre negro, quedó en el horno una escoria extraída, que se redujo en una etapa posterior adicional introduciendo en el horno una cantidad de un 98 % de chatarra de hierro. Esta segunda etapa de reducción produjo un metal de plomo/estaño (es decir, una especie de "soldadura en bruto") que se extrajo para su posterior procesado, junto con una escoria gastada 30 (Tabla XV), que presumiblemente se descartó. El producto metálico de soldadura contenía un 3,00 % en peso de hierro, un 13,54 % en peso de cobre y un 1,57 % en peso de níquel, es decir, un 18,11 % en peso en total. La escoria gastada contenía un 0,50 % en peso de estaño y plomo y un 0,05 % en peso de cobre. Debido a que la cantidad total de escoria es muy elevada, estas concentraciones bajas representan cantidades elevadas en términos económicos.

La pureza de los productos del documento US 3.682.623 deja que desear.

Los metales distintos de estaño y plomo en la soldadura en bruto obtenida como fase metálica en la Tabla XV del documento US 3.682.623 representan una carga para el procesado posterior de estas corrientes de producto para obtener productos metálicos comercialmente valiosos. La soldadura en bruto del documento US 3.682.623 contenía un 3,00 % en peso de hierro, un 1,57 % en peso de níquel y un 13,54 % en peso de cobre, todos ellos representando una carga de proceso debido a que estos metales provocan un consumo significativo de productos químicos para el refinado posterior de soldadura, no solo sino en particular si el refinado de soldadura se realiza como se describe en el documento DE 102012005401 A1, es decir, mediante tratamiento con silicio metálico, que es un reactivo bastante escaso y, por tanto, caro. Níquel y cobre en esta soldadura en bruto del documento US 3.682.623 se originan a partir de la escoria obtenida en la primera etapa llevada a cabo en el horno de retratamiento de escoria, al final de la cual se produce el contacto con cobre negro, y por tanto se encuentra en equilibrio con el mismo.

45 El cobre negro recuperado de la primera etapa de retratamiento de escoria del documento US 3.682.623, es decir, el metal de la Tabla XIV, contenía un 4,2 % en peso de estaño y un 3,1 % en peso de plomo, junto con un 6 % en peso de níquel. Esta corriente se encuentra lejos del criterio de calidad anódica y se recicla a la primera etapa de la secuencia de etapas de refinado de cobre realizada en el horno de refinado (Tabla VI). Este reciclaje provoca que una cantidad significativa de metales diferentes de cobre sigan dando vueltas en el proceso del documento US 3.682.623.

50 De este modo, la separación en el documento US 3.682.623 así deja que desear, en particular en la primera etapa operada en el horno de retratamiento de escoria, al final de la cual el "cobre negro" se encuentra en equilibrio con la escoria a partir de la cual se recupera el metal Sn/Pb o la soldadura en bruto en la etapa siguiente de reducción.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de un proceso para la producción de un producto de soldadura en bruto y un producto de cobre cuyos que tengan una mayor pureza, mientras que al mismo tiempo se pretende obtener un alto nivel de recuperación de metales valiosos en las corrientes en las que se encuentran.

55 La presente invención pretende obviar o al menos mitigar el problema descrito anteriormente y/o proporcionar mejoras con carácter general.

## Sumario de la invención

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

En una realización, la invención proporciona un proceso para la producción de un producto de soldadura y un producto de cobre que comprende proporcionar una primera composición metálica basada en plomo y estaño que comprende una cantidad significativa de cobre, más particularmente al menos un 40 % en peso de cobre, al menos 8,0% en peso de estaño y al menos un 10,0 % en peso de estaño y plomo, comprendiendo además el proceso las etapas de

- 5        d) oxidar parcialmente un primer baño líquido que comprende la primera composición metálica basada en plomo y estaño, formando así una primera composición metálica de cobre diluido y una primera escoria de refinado de soldadura, seguido de separar la primera escoria de refinado de soldadura de la primera composición metálica de cobre diluido, y
- 10      I) oxidar parcialmente un segundo baño líquido que comprende la primera composición metálica de cobre diluida, formando así una primera composición metálica de alto contenido en cobre y una tercera escoria de refinado de soldadura, seguido de separar la tercera escoria de refinado de soldadura de la primera composición metálica de alto contenido en cobre,
- 15      de modo que el producto de soldadura procede de la primera escoria de refinado de soldadura y el producto de cobre procede de la primera composición metálica de alto contenido en cobre, y opcionalmente un producto de soldadura también procede de la tercera escoria de refinado de soldadura.

En una realización, la invención proporciona un proceso para la producción de un producto de soldadura y un producto de cobre que comprende proporcionar una primera composición metálica basada en plomo y estaño que comprende una cantidad significativa de cobre, más particularmente al menos un 40 % en peso de cobre y al menos 5,0% en peso de estaño y plomo, comprendiendo además el proceso las etapas de

- 20      d) oxidar parcialmente un primer baño líquido que comprende la primera composición metálica basada en plomo y estaño, formando así una primera composición metálica de cobre diluido y una primera escoria de refinado de soldadura, seguido de separar la primera escoria de refinado de soldadura de la primera composición metálica de cobre diluido, y
- 25      I) oxidar parcialmente un segundo baño líquido que comprende la primera composición metálica de cobre diluida, formando así una primera composición metálica de alto contenido en cobre y una tercera escoria de refinado de soldadura, seguido de separar la tercera escoria de refinado de soldadura de la primera composición metálica de alto contenido en cobre,
- 30      de modo que el producto de soldadura procede de la primera escoria de refinado de soldadura y el producto de cobre procede de la primera composición metálica de alto contenido en cobre, y opcionalmente un producto de soldadura también procede de la tercera escoria de refinado de soldadura.

Los solicitantes han descubierto que el proceso según la presente invención permite una separación mucho más clara entre el producto de soldadura y el producto de cobre.

Los solicitantes han descubierto que la presencia de metales contaminantes en los productos respectivos representa una carga significativa para el refinado adicional de estas corrientes de producto con el fin de obtener productos de primera clase de comercialización sencilla.

Un producto de soldadura en bruto se puede obtener, por ejemplo, reduciendo parcialmente la primera escoria de refinado de soldadura obtenida en la etapa d). Entonces es importante limitar la cantidad de cobre y/o níquel en esta escoria porque en la etapa de reducción de escoria la mayor parte de cobre y níquel terminan como parte del producto de soldadura en bruto. En particular, cuando la soldadura en bruto se utiliza como materia prima para la producción de estaño y/o plomo de alta pureza, esta soldadura en bruto todavía requiere un refinado adicional para reducir su contenido de cobre, níquel y/o hierro. Dicha etapa de refinado de soldadura se puede llevar a cabo, por ejemplo, como se describe en el documento DE 102012005401 A1, es decir, mediante tratamiento con metal de silicio. Cobre, níquel y/o hierro reaccionan con silicio para formar un residuo de silicio susceptible de separación Cobre y/o níquel se pueden recuperarse a continuación a partir de este residuo, pero durante esta recuperación silicio se degrada para formar óxido de silicio que carece de valor comercial. El silicio metálico es un ingrediente bastante escaso y, por tanto, caro. Junto con los costes adicionales de procesado, el coste de silicio es el factor principal que limita la cantidad de cobre, níquel y/o hierro en el producto de soldadura en bruto y, por tanto, también en la primera escoria de refinado de soldadura de la etapa d).

50      A partir de la primera composición metálica de alto contenido en cobre se puede obtener un producto de cobre de alta pureza, normalmente como producto de una última etapa de electrorrefinado de cobre. Otros metales, incluidos metales de soldadura de estaño y/o plomo, constituyen impurezas que perturban el proceso de electrorrefinado. Principalmente se deposita cobre de forma selectiva en el cátodo. El electrorrefinado de cobre es, por tanto, una etapa de proceso que es muy sensible a la presencia de metales distintos de cobre. Por tanto, es importante limitar la presencia de metales de soldadura en la primera composición metálica de alto contenido en cobre obtenida en la etapa I).

55      Los solicitantes han descubierto que el proceso según la presente invención permite la generación de productos de mayor pureza en comparación con la técnica y, al mismo tiempo, logra también una elevada recuperación de metales

de interés en sus respectivas corrientes de producto. Los solicitantes piensan que esta ventaja se consigue llevando a cabo la oxidación parcial en dos etapas consecutivas, de modo que la primera etapa, es decir la etapa d), se puede enfocar principalmente en la limitación del contenido de cobre de la primera escoria de refinado de soldadura que se puede usar como materia prima para producir una soldadura en bruto, mientras que la segunda etapa, es decir la etapa I), se puede enfocar principalmente en la limitación de la presencia de metales de soldadura en la primera composición metálica de alto contenido en cobre que puede servir como materia prima apropiada para la generación de un producto final de cobre de alta pureza.

Los solicitantes han descubierto que la generación de la etapa d) de una primera composición metálica de cobre diluido ofrece una gran ventaja al obtener una separación relativamente clara entre, por un lado, cobre en una corriente de cobre de alta pureza, potencialmente incluso hasta calidad anódica y por otro, una corriente de soldadura en bruto tal como la primera composición metálica de soldadura en bruto obtenida en la etapa e). Cualquier cobre elemental de la etapa d) actúa en la etapa d) como agente de extracción para estaño y/o plomo, pero también aguas arriba. Por tanto, cobre actúa como portador de estaño y/o plomo. Por tanto, resulta ventajoso disponer en la etapa d) y aguas arriba de algo de cobre, puesto que en primer lugar contribuye a extraer más estaño y/o plomo y conducirlo a la etapa d).

15 Los solicitantes han descubierto que la etapa de oxidación d), gracias a la producción de la primera composición metálica de cobre diluido como fase metálica, es capaz de producir una primera escoria de refinado de soldadura más rica en estaño y/o plomo, particularmente en estaño y plomo juntos, en relación a la cantidad de cobre que queda retenida con esa primera escoria de refinado de soldadura. Debido a que la primera escoria de refinado de soldadura está enriquecida en estaño y/o plomo, se facilita la recuperación aguas abajo de los metales de soldadura (es decir, estaño y/o plomo) a partir de esta primera escoria de refinado de soldadura en la etapa e).

20 Los solicitantes han descubierto que la generación de la primera composición de cobre metálico diluido de la etapa d) también ofrece la ventaja adicional de que se puede introducir más estaño y/o plomo con las materias primas en el proceso global. Esto amplía significativamente los criterios de aceptación para cualesquiera materias primas que adicionalmente se puedan alimentar en la etapa d) y aguas arriba. De este modo, esta característica amplía significativamente los criterios de aceptación de las materias primas que se utilizan en la producción de las corrientes de alimentación de la etapa d), algunas de las cuales se pueden obtener como producto principal a partir de una etapa de fundición. Por tanto, se permite que la etapa de fundición acepte muchas más materias primas de baja calidad, que se encuentren disponibles de manera más abundante en condiciones económicamente más atractivas.

25 Los solicitantes han descubierto además que la generación de la primera composición metálica de cobre diluido de la etapa d) aporta la ventaja adicional de que en la etapa d) se puede obtener una mejor separación entre cobre y níquel destinados a entrar en la primera composición metálica de cobre diluido y estaño y plomo destinados a entrar en la primera escoria de refinado de soldadura.

30 Los solicitantes han descubierto que el hecho de lograr una mejor separación entre cobre y/o níquel por un lado y estaño y/o plomo por otro, aporta la ventaja adicional de que se puede permitir un mayor contenido de estaño y/o plomo en las materias primas que se pueden introducir en muchas de las etapas del proceso global, del cual forma parte el proceso según la invención. Esto permite una mayor producción de productos primarios diferentes de cobre de alta pureza del proceso global. Además, es posible aceptar más materias primas de menor calidad y, por tanto, normalmente más atractivas desde el punto de vista económico, en las etapas del proceso según la presente invención, pero también en el proceso global, así como en las etapas aguas arriba que producen las materias primas utilizadas en los procesos descritos en el presente documento.

35 Los solicitantes también han descubierto que, si están presentes otros metales tales como níquel, bismuto, arsénico y antimonio en el proceso según la presente invención, una parte significativa de estos metales tiende a terminar en la primera composición metálica de alto contenido en cobre que se obtiene en la etapa I). Los solicitantes han descubierto que la eliminación de al menos una parte de la primera composición metálica de alto contenido en cobre a partir del proceso proporciona una purga apropiada de estos metales a partir del proceso. Esto aporta una reducción de la presencia de estos metales en otras corrientes de producto del proceso, pero también brinda la oportunidad de aceptar materias primas que contienen más de estos metales.

40 Los solicitantes también han descubierto que la primera composición metálica de alto contenido en cobre obtenida en la etapa I) también resulta muy apropiada para que al menos una parte de la misma se recicle a una etapa de proceso aguas arriba de la etapa d) del proceso según la presente invención. En comparación con el documento US 3.682.623, en el que metal extraído del horno de retratamiento de escoria (Tabla XIV) se recicló como "cobre negro" al horno de refinado de cobre (Tabla VI), la primera composición metálica de alto contenido en cobre obtenida en la etapa I) es mucho más rica en cobre y contiene muchos menos metales de soldadura (Sn y/o Pb). Cualquier reciclado de la primera composición metálica de alto contenido en cobre obtenida en la etapa I) aguas arriba representa, de este modo, un ciclo mucho más bajo de metales de soldadura. Además, un reciclado parcial de esta corriente trae consigo un aumento de la concentración de níquel, bismuto, arsénico y antimonio en este producto de la etapa I), y con ello también en la eliminación parcial de esta corriente del proceso. Las concentraciones elevadas de níquel, bismuto, arsénico y antimonio generalmente facilitan la mayoría de las versiones de cualquier procesado adicional de esta corriente para recuperar los metales individuales a partir de la misma, y también reducen la cantidad de cobre que se elimina del proceso como parte de la porción eliminada de la primera composición metálica de alto contenido

en cobre obtenida en la etapa I), dejando más cobre en el proceso que se puede eliminar con un producto de cobre de alta pureza que se puede obtener en otra parte del proceso.

### Breve descripción de los dibujos

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

### 5 Descripción detallada

La presente invención se describe a continuación en realizaciones particulares, y con posible referencia a dibujos particulares, pero la invención no se limita a ellos, sino únicamente queda limitada por las reivindicaciones. Cualquier dibujos descritos son solo esquemáticos y no limitantes. En los dibujos, el tamaño de algunos de los elementos puede estar exagerado y no estar dibujado a escala con fines ilustrativos. Las dimensiones y dimensiones relativas de los dibujos no corresponden necesariamente a las reducciones reales de la práctica de la invención.

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

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

20 El término "comprender", como se usa en las reivindicaciones, no se debe considerar limitado a los elementos que se enumeran en su contexto. No excluye que haya otros elementos o etapas. Se debe considerar como la presencia proporcionada de estas características, números enteros, etapas o componentes según se requiera, pero no excluye la presencia o adición de una o más 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 cuestión relacionada con la presente invención. Según esto, los términos "comprender" o "intercalar" engloban también las expresiones más restrictivas "consistir esencialmente en" y "consistir en". Al sustituir "comprender" o "incluir" por "consistir en", estas expresiones representan la base de realizaciones preferidas pero restringidas, que también se proporcionan como parte del contenido del presente documento con respecto a la presente invención.

30 A menos que se especifique lo contrario, todos los valores proporcionados en la presente memoria incluyen hasta los puntos finales que se proporcionan, 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.

Adicionalmente, cada compuesto utilizado en la presente memoria se puede analizar de forma intercambiable con su fórmula química, nombre químico, abreviatura, etc.

35 Dentro del contexto de la presente invención, la terminología "al menos parcialmente" incluye su punto final "totalmente". En relación con el grado en que se lleva a cabo una etapa particular del proceso de oxidación o reducción, la realización preferida es típicamente una ejecución parcial. En relación con una adición o reciclado de una corriente de proceso en una etapa particular de proceso, la realización preferida es típicamente el punto de operación "completo" dentro del intervalo que está abarcado por las expresiones "al menos parcialmente".

40 En el presente documento y a menos que se especifique lo contrario, las cantidades de metales y óxidos se expresan según la práctica típica en pirometalurgia. La presencia de cada metal se expresa típicamente en su presencia total, independientemente de si el metal está presente en su forma elemental (estado de oxidación = 0) o en cualquier forma químicamente ligada, típicamente en 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, resulta bastante común expresar su presencia en términos de su forma metálica elemental, incluso cuando se proporciona la composición de una escoria, en la que la mayoría de tales metales pueden estar realmente presentes en forma oxidada. Por tanto, la composición de una escoria del presente documento especifica el contenido de Fe, Zn, Pb, Cu, Sb, Bi en forma de metales elementales. Los metales menos nobles resultan más difíciles de reducir en condiciones pirometalúrgicas no ferrosas y se presentan principalmente en forma oxidada. Estos metales típicamente se expresan en términos de su forma de óxido más común. Por tanto, las composiciones de escoria típicamente proporcionan 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.

50 A menos que se especifique lo contrario o para composiciones acuosas, las concentraciones se expresan en el presente documento en relación al peso seco de la composición total, por lo que se excluye cualquier agua o humedad presente.

55 Los solicitantes han descubierto que los resultados de un análisis químico de una fase metálica son significativamente más fiables que los de un análisis de fase de escoria. Cuando en el presente documento los números proceden de un balance de materia sobre una o más etapas del proceso, los solicitantes prefieren, con mucho, si es posible, basar

dichos cálculos en la mayor cantidad posible de análisis de fase metálica y minimizar el uso de análisis de escoria. Por ejemplo, los solicitantes prefieren calcular la recuperación de estaño y/o plomo en la primera escoria de refinado de cobre de la etapa b) en función de la cantidad de estaño y/o plomo de las alimentaciones combinadas de la etapa b) que ya no se recupera en la primera fase metálica de cobre enriquecido de la etapa b), en lugar de basarse en la concentración de estaño y/o plomo presentada para la primera escoria de refinado de cobre.

Los solicitantes también han descubierto que, a menudo, un análisis de una fase de escoria que se procesa más se puede corregir haciendo un balance de masa sobre la etapa o etapas de proceso aguas abajo, y haciendo un retro-cálculo, utilizando las cantidades de los productos obtenidos en la etapa aguas abajo en combinación con el análisis de estos productos, siendo preferentemente al menos uno de ellos un producto metálico líquido que ofrece resultados analíticos mucho más fiables. Dicho retro-cálculo se puede realizar de forma individual para diversos metales particulares relevantes, y puede permitir el establecimiento de balances de materia fiables en la mayoría de las etapas individuales de proceso según la presente invención. Dicho retro-cálculo también puede resultar fundamental para determinar la composición de una corriente metálica líquida a partir de la cual la obtención de una muestra representativa puede suponer un gran reto, por ejemplo, una corriente metálica de soldadura fundida que contiene cantidades elevadas de plomo junto con estaño.

Los solicitantes prefieren usar fluorescencia de rayos X (XRF) para analizar una fase metálica en el contexto de la presente invención. Los solicitantes prefieren para al presente análisis tomar una muestra de metal líquido fundido, y prefieren utilizar un dispositivo de toma de muestra con fines analíticos instantáneos en el refinado de cobre de la empresa Heraeus Electro Nite, que da como resultado rápido una muestra sólida y enfriada para su posterior procesado. Una superficie de la muestra fría se trata apropiadamente antes de realizar el análisis mediante el uso de una sonda XRF. No obstante, la técnica analítica XRF no analiza el nivel de oxígeno de la muestra. Si fuese necesario, para establecer la composición completa de una fase metálica, incluido el contenido de oxígeno, los solicitantes prefieren medir por separado el contenido de oxígeno del metal en el metal líquido fundido presente en el horno, preferentemente utilizando un sensor electroquímico desecharable de un solo uso para procesos discontinuos en refinado de cobre ofrecido por la empresa Heraeus Electro Nite. El resultado analítico del análisis de fase metálica por medio de XRF, como se ha descrito anteriormente, se puede ajustar, si se desea, en cuanto al contenido de oxígeno obtenido a partir del análisis de oxígeno por separado. Las composiciones presentadas en el Ejemplo del presente documento no se han ajustado para la inclusión de su contenido de oxígeno.

La presente invención se refiere principalmente a la recuperación de metales deseados de cobre, níquel, estaño y/o plomo en corrientes de producto apropiadas, para obtener a partir de ellas productos metálicos de primera clase de alta pureza. El proceso según la presente invención comprende diferentes etapas de proceso y estas etapas de proceso se pueden etiquetar como etapa de oxidación o reducción. Con esta etiqueta, los solicitantes quieren abordar las reacciones químicas a las que pueden estar sujetos estos metales deseados. De este modo, una etapa de reducción comprende que al menos uno de estos metales deseados experimente reducción a partir de al menos uno de sus óxidos correspondientes hasta su forma metálica elemental, con la intención de mover ese metal desde la fase de escoria a la fase metálica en el horno. Preferentemente, dicha etapa de reducción se promueve mediante la adición de un agente reductor, como se explica en diversos puntos del presente documento. Como etapas de reducción se califican las etapas de proceso con las referencias 400, 600, 700, 900, 1000 y 1100. En una etapa de oxidación, el objetivo principal es la conversión de al menos uno de los metales deseados en al menos uno de sus óxidos correspondientes, con la intención de mover ese metal desde la fase metálica hasta la fase de escoria en el horno. El oxígeno para esa conversión, en el contexto de la presente invención, se puede suministrar a partir de una diversidad de fuentes. El oxígeno no tiene que proceder necesariamente del aire o de oxígeno insuflado en el baño líquido. Igualmente, el oxígeno también se puede suministrar mediante la introducción de una fase de escoria obtenida a partir de etapa de proceso y en la que el oxígeno está ligado a un óxido de al menos otro metal. Por tanto, es posible llevar a cabo una etapa de oxidación en el contexto de la presente invención posiblemente sin inyección alguna de aire u oxígeno. Por tanto, como etapas de oxidación se califican las etapas de proceso con las referencias 100, 200, 300, 500, 800 y 1200.

Entre los metales deseados que se recuperan en la presente invención, Sn y el Pb se consideran "los metales de soldadura". Estos metales se distinguen de los otros metales deseados de cobre y/o níquel porque las mezclas que contienen cantidades importantes de estos metales suelen tener un punto de fusión mucho más bajo que las mezclas que contienen cantidades importantes de cobre y/o níquel. Dichas composiciones se han utilizado ya hace milenios para crear un enlace permanente entre dos piezas metálicas, y esto en primer lugar fundiendo la "soldadura", colocándola en su sitio y permitiendo la solidificación. Por tanto, la soldadura requería una temperatura de fusión más baja que el metal de las piezas objeto de unión. En el contexto de la presente invención, un producto de soldadura o una composición metálica de soldadura, dos expresiones que se usan indistintamente a lo largo del presente documento, hacen referencia a composiciones metálicas en las que la combinación de los metales de soldadura, de este modo el nivel de Pb más Sn, representa la parte principal de la composición, es decir, al menos un 50 % en peso y preferentemente al menos un 65 % en peso. El producto de soldadura puede contener además niveles menores de los otros metales deseados de cobre y/o níquel, y de metales que no resultan deseados, tales como Sb, As, Bi, Zn, Al y/o Fe, y/o elementos como Si. En el contexto de la presente invención, debido a que el proceso está destinado a la generación de un producto de soldadura en bruto y un producto de cobre, cabe esperar que el producto de soldadura en bruto o la composición metálica de soldadura en bruto obtenida por medio del proceso en las etapas e) y/o n) contenga también una cantidad medible de al menos cobre, aunque solo sea como impureza inevitable.

En una realización, la primera composición metálica de cobre diluido comprende al menos un 56 % en peso de cobre, preferentemente al menos un 57 % en peso, más preferentemente al menos un 58 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 60 % en peso, aún más preferentemente al menos un 62,5 % en peso, preferentemente al menos un 65 % en peso, más preferentemente al menos un 67,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 70 % en peso, aún más preferentemente al menos un 72,5 % en peso, preferentemente al menos un 75 % en peso, más preferentemente al menos un 77,5 % en peso de cobre. Los solicitantes han descubierto que cobre actúa como portador y/o agente de retención de estaño y/o plomo en las etapas de proceso que preceden a la producción de la primera composición metálica de cobre diluido. La presencia de mayor cantidad de cobre en la primera composición metálica de cobre diluido significa que hay más cobre disponible en las etapas de proceso aguas arriba y, por tanto, es mejor que estaño y/o plomo se puedan eliminar de cualquier escoria en equilibrio con la fase metálica que contiene cobre, lo que significa en particular que se puede extraer más estaño y/o plomo de la primera escoria gastada de la etapa c), etapa que se introduce más adelante en presente documento, de manera que la escoria gastada está en equilibrio con la primera composición metálica basada en de plomo y estaño. Esto aporta la ventaja de que más estaño y/o plomo pueden formar parte del primer producto metálico de soldadura en bruto obtenido a partir del proceso según la presente invención.

15 En una realización, la primera composición metálica de cobre diluido comprende como máximo un 84 % en peso de cobre, preferentemente como máximo un 83 % en peso, más preferentemente como máximo un 82 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 81 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 80 % en peso, preferentemente como máximo un 77,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 75 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 72,5 % en peso, preferentemente como máximo un 70 % en peso, más preferentemente como máximo un 67,5 % en peso de cobre. Los solicitantes han descubierto que resulta ventajoso limitar la presencia de cobre en la primera composición metálica de cobre diluido por debajo de los límites prescritos, porque esto también limita la presencia de cobre en las fases metálicas que se forman en las etapas de proceso aguas arriba. Los solicitantes han descubierto que una presencia excesiva de cobre en esas fases metálicas se traduce en una mayor presencia de cobre en las fases de escoria que están en equilibrio con estas fases metálicas. Debido a que cobre en esas fases de escoria puede representar directamente una pérdida de metal de cobre valioso, y/o puede representar indirectamente una carga para cualquier proceso aguas abajo, se evita preferentemente dicha presencia excesiva de cobre.

30 El límite superior de cobre en la primera composición metálica de cobre diluido es particularmente relevante porque trae consigo un límite de contenido de cobre de la primera escoria de refinado de soldadura que está en equilibrio con el mismo. Posteriormente, esta fase de escoria se reduce parcialmente de modo que la mayor parte de su contenido de estaño y/o plomo se reduce a los metales elementales correspondientes, pero cobre normalmente también se reduce y la mayor parte del mismo termina como parte de la primera mezcla de metal de soldadura en bruto resultante. Esta primera mezcla de metal de soldadura en bruto generalmente se debe someter a etapas de purificación adicionales, tales como un tratamiento con metal de silicio como se describe en el documento DE 102012005401 A1. Silicio metálico es una sustancia química de proceso bastante costosa, y el tratamiento da como resultado un compuesto de silicio del metal contaminante en forma de subproducto que requiere reprocesado o desecharlo. El cobre retenido en este primer metal de soldadura en bruto provoca de este modo un aumento del consumo de metal de silicio en tal etapa de purificación. De este modo, resulta ventajoso limitar el cobre en la fase de escoria que está en equilibrio con la primera composición metálica de cobre diluido, un objetivo al que se contribuye en gran medida limitando el contenido de cobre de la primera composición metálica de cobre diluido por debajo de los límites especificados.

35 El límite superior de cobre en la primera composición metálica de cobre diluido también resulta relevante porque permite el procesado de una mayor cantidad de estaño, un metal que apenas se encuentra disponible y, por tanto, a menudo puede lograr una mejora económica mayor que el cobre. Limitar el cobre y, como resultado de ello, procesar más estaño puede aportar ventajas significativas al operador de proceso.

40 45 En una realización, la primera composición metálica de cobre diluido comprende al menos un 7,5 % en peso de estaño, preferentemente al menos un 8,0 % en peso, más preferentemente al menos un 8,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 9,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 9,5 % en peso, preferentemente al menos un 10,0 % en peso, más preferentemente al menos un 10,5 % en peso, aún más preferentemente al menos un 11,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 11,5 % en peso, preferentemente al menos un 12,0 % en peso, más preferentemente al menos un 12,5 % en peso de estaño. Los solicitantes han descubierto que cuando hay más estaño presente en la primera composición metálica de cobre diluido, también hay más estaño presente en la primera escoria de refinado de soldadura que está en equilibrio con la fase metálica. Debido a que estaño se recupera a partir de la primera escoria de refinado de soldadura, resulta ventajoso disponer de más estaño en la fase de escoria y, además también en la primera composición metálica de cobre diluido.

50 55 60 En una realización, la primera composición metálica de cobre diluido comprende como máximo un 24 % en peso de estaño, preferentemente como máximo un 23 % en peso, más preferentemente como máximo un 22 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 21 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 20 % en peso, preferentemente como máximo un 18,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 17 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 15 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 12,5 % en peso, preferentemente como máximo un 10 % en peso, más preferentemente como máximo un 7,5 % en peso de estaño. Los solicitantes han descubierto que resulta ventajoso limitar la presencia de estaño en la primera composición metálica de cobre diluido por debajo de los límites prescritos, porque esto permite la presencia de cobre y/o plomo. Las ventajas de

tener un contenido de cobre por encima de los límites particulares se han descrito en otro punto del presente documento. Disponer de más plomo aporta otras ventajas que se describen en otro punto del presente documento.

- En una realización, la primera composición metálica de cobre diluido comprende al menos un 3,0 % en peso de plomo, preferentemente al menos un 4,0 % en peso, más preferentemente al menos un 5,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 6,0 % en peso, preferentemente al menos un 7,0 % en peso, más preferentemente al menos un 8,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 9,0 % en peso, preferentemente al menos un 10,0 % en peso, más preferentemente al menos un 11,0 % en peso de plomo. Los solicitantes han descubierto que una mayor cantidad de plomo en la primera composición metálica de cobre diluido aporta la ventaja de que mejora la separación física de la fase metálica a partir de la fase de escoria en la etapa de proceso que conduce a la primera composición metálica de cobre diluido. Los solicitantes han descubierto además que un mayor contenido de plomo en la primera composición metálica de cobre diluido en equilibrio también da como resultado una mayor cantidad de plomo en la fase de escoria que está en equilibrio con ella. Es a partir de esta fase de escoria que se genera el primer subproducto metálico de soldadura en bruto. Una mayor cantidad de plomo en esta fase de escoria da como resultado una mayor cantidad de plomo que puede llegar al primer subproducto metálico de soldadura en bruto del proceso.
- Una mayor cantidad de plomo en este primer subproducto metálico de soldadura en bruto reporta beneficios al proceso aguas abajo, cuando se somete el primer subproducto metálico de soldadura en bruto etapas de refinado, tales como las necesarias cuando el primer subproducto metálico de soldadura en bruto es la materia prima para obtener productos de primera clase de estaño y/o plomo de alta pureza, por ejemplo, mediante destilación a vacío. Los solicitantes también han descubierto que una mayor presencia de plomo puede suponer beneficios de procesado, tales como separaciones de fase más rápidas, en diversas etapas que se pueden operar como parte de la conversión del primer subproducto metálico de soldadura en bruto para dar lugar productos de primera clase de estaño y/o plomo de elevada pureza.
- En una realización, la primera composición metálica de cobre diluido comprende como máximo un 14 % en peso de plomo, preferentemente como máximo un 13 % en peso, más preferentemente como máximo un 12 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 11 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 10,0 % en peso, preferentemente como máximo un 9,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 9,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 8,5 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 8,0 % en peso, preferentemente como máximo un 7,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 7,0 % en peso de plomo. Los solicitantes han descubierto que resulta ventajoso limitar la presencia de plomo en la primera composición metálica de cobre diluido por debajo de los límites prescritos, debido a que esto permite la presencia de cobre y/o estaño. Las ventajas de tener un contenido de cobre por encima de los límites particulares se han descrito en otro punto del presente documento. Disponer de más estaño aporta otras ventajas que se describen en otro punto del mismo presente documento.
- En una realización, la composición metálica de cobre diluido comprende como máximo un 2,5 % en peso de hierro, preferentemente como máximo un 2,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 1,5 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 1,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,8 % en peso, preferentemente como máximo un 0,60 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,50 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,40 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,30 % en peso, preferentemente como máximo un 0,25 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,20 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,10 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,05 % en peso de hierro.
- En una realización, la composición metálica de cobre diluido comprende como máximo un 3,0 % en peso de cinc, preferentemente como máximo un 2,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 2,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 1,5 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 1,0 % en peso, preferentemente como máximo un 0,05 % en peso de cinc.
- En una realización, la composición metálica de cobre diluido comprende como máximo un 1,5 % en peso de antimonio, preferentemente como máximo un 1,25 % en peso, más preferentemente como máximo un 1,00 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,75 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,50 % en peso, preferentemente como máximo un 0,30 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,20 % en peso de antimonio.
- En una realización, la composición metálica de cobre diluido comprende como máximo un 15 % en peso de níquel, preferentemente como máximo un 14,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 13,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 12,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 11,0 % en peso, preferentemente como máximo un 10,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 9,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 8,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 7,0 % en peso de níquel.
- En una realización, la composición metálica de cobre diluido comprende como máximo un 0,30 % en peso de plata, preferentemente como máximo un 0,27 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,25 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,20 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,15 % en peso de plata.
- En una realización, la composición metálica de cobre diluido comprende como máximo un 0,1 % en peso de bismuto, preferentemente como máximo un 0,10 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,09 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,08 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,07 % en peso,

preferentemente como máximo un 0,06 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,05 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,04 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,03 % en peso, preferentemente como máximo un 0,02 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,01 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,005 % en peso de bismuto.

5 En una realización, la composición metálica de cobre diluido comprende como máximo un 0,15 % en peso de arsénico, preferentemente como máximo un 0,10 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,08 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,06 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,05 % en peso de arsénico.

10 En una realización, la composición de cobre metálico diluido comprende como máximo un 1,0 % en peso de azufre, preferentemente como máximo un 1,00 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,90 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,80 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,70 % en peso, preferentemente como máximo un 0,60 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,50 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,40 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,30 % en peso, preferentemente como máximo un 0,25 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,20 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,15 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,10 % en peso, preferentemente como máximo un 0,05 % en peso de azufre.

20 Los solicitantes prefieren tener la concentración de los metales hierro, cinc, antimonio, níquel, plata, bismuto y arsénico, y el elemento azufre, en la composición metálica de cobre diluido, independientemente uno del otro y cada uno individualmente, para cumplir con los límites superiores como se especifica con anterioridad. Esto aporta la ventaja de que se facilita el procesado adicional de la composición metálica de cobre diluido y encuentra menos problemas operativos, menos problemas de eliminación, logra separaciones más claras y se puede hacer más simple y por tanto menos complejo. Una menor cantidad de azufre también puede significar también menos problemas de emisión de gases de escape. Una menor cantidad de antimonio y/o una menor cantidad de arsénico también pueden generar menos problemas de seguridad, porque en etapas de proceso particulares estos metales pueden generar un riesgo desde el punto de vista de la generación de gases muy tóxicos como estibina ( $SbH_3$ ) o arsina ( $AsH_3$ ). El hierro puede representar un peligro de explosión cuando un líquido fundido que contiene  $FeO$  se inactiva por contacto directo con agua.

25 En una realización, la composición metálica de cobre diluido comprende al menos un 3,0 % en peso de níquel, preferentemente al menos un 4,0 % en peso, más preferentemente al menos un 5,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 6,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 7,0 % en peso, preferentemente al menos un 8,0 % en peso, más preferentemente al menos un 9,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 10,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 11,0 % en peso de níquel. Los solicitantes han descubierto que la composición metálica de cobre diluido permite eliminar más níquel del proceso a través de esta vía. Esto aporta las ventajas de que (i) menos cantidad de níquel tiene que encontrar su salida a través de los otros productos de primera clase, tales como cobre de alta pureza que se puede obtener a partir de la fase metálica de cobre enriquecido procedente de la etapa b) o h) que se presenta a continuación en la presente memoria, o en forma de corriente de soldadura en bruto que se puede obtener a partir de la primera escoria de refinado de soldadura procedente de la etapa d), y (ii) que se puede permitir más níquel como parte del cobre negro proporcionado en la etapa a) sin aumentar los problemas que genera níquel cuando está presente en uno de los productos de proceso de primera clase: cobre de alta calidad y soldadura en bruto. Esta ventaja (ii) aporta la ventaja adicional de que las etapas de proceso utilizadas para proporcionar cobre negro como parte de la etapa a), pueden aceptar materias primas que contengan más níquel y que, debido a este mayor contenido de níquel, pueden estar disponibles en mayor cantidad y /o en condiciones económicas más atractivas.

30 En una realización, el proceso según la presente invención comprende la adición de una nueva corriente de alimentación a la carga de horno de la etapa d). Los solicitantes han descubierto que la etapa d) es muy apropiada para recuperar metales valiosos a partir de sus óxidos. Cobre, estaño y/o plomo añadidos como parte de la corriente de alimentación nueva a la etapa d) en forma de óxido se pueden recuperar fácilmente como metal elemental en las fases metálicas formadas en la etapa d) y/o en las etapas adicionales e) o f) introducidas más adelante en el presente documento, bajo las respectivas condiciones de proceso. Los solicitantes han descubierto que la etapa d) es, por tanto, apropiada para el reciclaje, por ejemplo, de volúmenes de una escoria final que contiene metales particulares por encima de los niveles deseables y, por tanto, económica o ecológicamente menos apropiada para su eliminación, o volúmenes de capas de escoria que se hayan acumulado en forma de costra que puede crecer en el interior de los recipientes utilizados para transportar escorias fundidas de una etapa de proceso a otra. Los solicitantes han descubierto que la adición de dichos materiales en forma de alimentación nueva a la etapa d) permite una recuperación mejorada de los metales valiosos a partir de la misma.

35 45 50 55 60 En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura comprende como máximo un 10,0 % en peso de cobre, preferentemente como máximo un 9,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 8,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 7,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 6,0 % en peso de cobre, preferentemente como máximo un 5,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 5,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 4,5 % en peso, preferentemente como máximo un 4,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 3,5 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 3,0 % en peso, preferentemente como máximo un 2,5 % en peso, más

preferentemente como máximo un 2,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 1,5 % en peso de cobre, y opcionalmente al menos un 0,1 % en peso, preferentemente al menos un 0,5 %, más preferentemente al menos un 1,0 % en peso de cobre. Los solicitantes han descubierto que el cumplimiento del límite superior aporta la ventaja de un refinado adicional más económico y posiblemente incluso más sencillo de la corriente de soldadura en bruto que se puede recuperar aguas abajo de la primera escoria de refinado de soldadura.

Los solicitantes han descubierto que disponer de menos cobre en la primera escoria de refinado de soldadura también reduce el contenido de cobre de la primera composición metálica de soldadura en bruto obtenida en la etapa e), una etapa que se introduce más adelante en el presente documento, porque cobre también se reduce típicamente en la etapa e) y la mayor parte de cobre termina como parte de la primera composición metálica de soldadura en bruto resultante. Normalmente, es necesario someter la primera composición metálica de soldadura en bruto a etapas de purificación adicionales para reducir la presencia de metales diferentes de estaño, plomo y antimonio en la composición metálica de soldadura en bruto, por ejemplo, antes de que esta composición metálica de soldadura en bruto se vuelva apropiada para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de alta pureza. Esto incluye la eliminación de cobre. Dicho tratamiento puede ser, por ejemplo, con metal de silicio como se describe en el documento

DE 102012005401 A1. El metal de silicio es un proceso químico bastante costoso, y el tratamiento tiene como resultado un compuesto de silicio del metal contaminante en forma de subproducto que requiere reprocesado o eliminación. El cobre retenido en el primer metal de soldadura en bruto provoca de este modo un aumento del consumo de metal de silicio en dicha etapa de purificación. De este modo, resulta ventajoso limitar el cobre en la primera escoria de refinado de soldadura.

Preferentemente, la primera escoria de refinado de soldadura comprende al menos un 1,0 % en peso de cobre, más preferentemente al menos un 1,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 2,0 % en peso, preferentemente al menos un 2,5 % en peso, más preferentemente al menos un 3,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 3,5 % en peso de cobre.

Los solicitantes también han descubierto que resulta ventajoso tolerar algo de cobre en la primera escoria de refinado de soldadura y mantenerse por encima del límite inferior especificado. Los solicitantes han descubierto que esto es en beneficio de las etapas de proceso aguas arriba, así como en beneficio de las materias primas que estas etapas de proceso aguas arriba son capaces de aceptar. A estos niveles, una mayor presencia de cobre suele significar también una mayor presencia de estaño y/o plomo, lo que puede resultar muy ventajoso. Ambos beneficios técnicos representan ventajas que equilibran la carga que supone la presencia de cobre en la primera escoria de refinado de soldadura, y como resultado de ello, la presencia de cobre en la primera composición metálica de soldadura en bruto.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera composición metálica de alto contenido en cobre comprende como máximo un 6,0 % en peso de estaño y plomo, preferentemente como máximo un 5,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 4,50 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 4,00 % en peso, preferentemente como máximo un 3,75 % en peso, más preferentemente como máximo un 3,50 % en peso y opcionalmente al menos un 0,1 % en peso, preferentemente al menos un 0,5 % en peso, más preferentemente al menos un 1,00 % en peso. Los solicitantes prefieren limitar la presencia de estaño y plomo juntos en la primera composición metálica de alto contenido en cobre por debajo del límite especificado, porque esto facilita el procesado adicional de la primera composición metálica de alto contenido en cobre para la recuperación de los metales valiosos a partir de ella. Como ya se indicó anteriormente, la recuperación de cobre a partir de esta corriente típicamente comprende una etapa de electrorrefinado de cobre como etapa final. El electrorrefinado de cobre es muy sensible a la presencia de metales distintos de cobre. El cumplimiento del límite superior especificado para estaño y plomo juntos reduce por tanto la necesidad y la carga para refinar la primera composición metálica de alto contenido en cobre, con el fin de obtener una corriente que resulte apropiada para dicho electrorrefinado de cobre.

Los solicitantes también prefieren cumplir con el límite inferior especificado para estaño y plomo juntos, porque eso permite tener más estaño y/o plomo en la tercera escoria de refinado de soldadura que está al final de la etapa I) en equilibrio con la primera composición metálica de alto contenido en cobre. La mayor presencia de estaño y/o plomo en la tercera escoria de refinado de soldadura hace que esta corriente sea más apropiada para recuperar un producto de soldadura bruto a partir de la misma, preferentemente después de haber eliminado primero la mayor parte de cobre y/o níquel.

Los solicitantes han descubierto que la primera composición metálica de alto contenido en cobre que se extrae del proceso se puede procesar adicionalmente para recuperar cobre y/o níquel presente en la misma por medios conocidos en la técnica, o preferentemente por los medios descritos en la solicitud de patente en trámite junto con la presente EP-A-18172598.7 presentada el 16 mayo de 2018 y que lleva por título "Improvement in Copper Electrorefining".

Los solicitantes han descubierto que la primera composición metálica de alto contenido en cobre producida por medio del proceso según la presente invención se puede usar de manera apropiada como materia prima para un tratamiento de purificación adicional, tal como una etapa de electrorrefinado, y que a pesar de la presencia de otros metales además de cobre, la etapa de electrólisis se puede llevar a cabo de manera que estos metales sean bastante aceptables en cantidades significativamente superiores a lo que se conoce de manera convencional. Estos otros metales se pueden recoger en el subproducto de limo anódico a partir de electrólisis y/o se puede permitir su concentración en el electrolito. De esta manera, el primer producto de composición metálica de alto contenido en cobre

del proceso ofrece una salida para estos metales a partir del proceso. Esto aporta el beneficio de que el proceso global puede aceptar fácilmente materias primas que contengan niveles de metales tales como Ni, As, Bi, Sb que pueden resultar menos deseables y posiblemente incluso inaceptables en otros procesos conocidos en la técnica, y cuyas materias primas por tanto se puedan encontrar disponibles en condiciones más ventajosas. Otra ventaja es que el procesado adicional de la primera composición metálica de alto contenido en cobre puede ofrecer corrientes de subproductos que sean apropiadas y posiblemente incluso concentradas de manera favorable en forma de materia prima para la recuperación de al menos uno de estos otros metales, por ejemplo, como se describe en la solicitud de patente en trámite junto con la presente EP-A-18172598.7 presentada el 16 mayo de 2018.

5 Los solicitantes prefieren, por tanto, moldear la primera composición metálica de alto contenido en cobre disponible mediante el proceso según la presente invención para dar lugar a ánodos. Los solicitantes prefieren llevar a cabo esto en un horno de ánodo, donde la composición metálica se lleva hasta la temperatura deseada para la colada. Antes de introducir la composición metálica en el horno, los solicitantes prefieren introducir en el horno al menos un agente reductor, preferentemente un agente reductor sólido. Los solicitantes han descubierto que el agente reductor contribuye a reducir cualesquiera óxidos y/o escorias que puedan haber quedado en el horno de la campaña anterior

10 y/o que se puedan formar durante o después de la alimentación al horno de la primera composición metálica de alto contenido en cobre debido al posible contacto con el aire. Los solicitantes prefieren utilizar al menos un agente reductor que tenga como resultado la reducción de los metales deseados/valiosos hasta su forma metálica elemental y que oxide los elementos con mayor afinidad por oxígeno en la fase de escoria que forma una capa protectora sobre la parte superior de la fase metálica líquida. Los solicitantes prefieren además utilizar un agente reductor que dé lugar a

15 la formación de una fase de escoria de baja viscosidad con baja adherencia a la parte inferior y/o paredes del horno, para evitar el bloqueo del orificio. Para ello, los solicitantes también pueden utilizar una combinación de hierro metálico y silicio. La adición y oxidación de los mismos tiene como resultado una reducción de óxidos de metales que tienen menor afinidad por oxígeno hasta su forma metálica elemental, junto con la formación de una escoria de fayalita que es altamente fluida en las condiciones de proceso concretas y forma fácilmente una capa protectora sobre la parte

20 superior del metal fundido subyacente. Esto último resulta muy beneficioso cuando el horno de ánodo tiene que esperar una carga adicional de la primera composición metálica de alto contenido en cobre procedente de la etapa I). Se puede proporcionar agitación adicional para favorecer la formación de escoria, por ejemplo, durante este tiempo de espera, inyectando una corriente de alimentación gaseosa tal como gas natural, si fuese necesario en combinación con la inyección de aire y/u oxígeno.

25 Los solicitantes han descubierto que un agente reductor apropiado es la denominada "cupro-fase", es decir, una fase separada más ligera que el metal fundido que se puede obtener, normalmente en forma de primer subproducto a partir del procesado adicional de la primera y/o la segunda composición metálica de soldadura en bruto, en la que las impurezas tales como Cu, Ni y/o Fe se eliminan por medio de reacción con silicio elemental y/o aluminio para formar el correspondiente silicuro y/o aluminuro, una etapa de proceso que se puede denominar proceso "cupro" y que se

30 describe con más detalle en la solicitud de patente en tramitación junto con el expediente del mandatario PAT2524708PC00 conforme a la solicitud de patente EP-A-17207365.2, presentada el 14 de diciembre de 2017 a nombre de Metallo Bélgica, que lleva por título "Improved Solder Production Process". Estos productos de reacción son compuestos intermetálicos que salen de la disolución y forman una costra. Otros compuestos de esta costra son típicamente también compuestos intermetálicos formados entre Cu y Sn. Los solicitantes prefieren "lavar" la

35 denominada "cupro fase" con Pb fundido, preferentemente de forma repetida y en presencia de silicio en exceso, para descomponer el compuesto intermetálico de Cu/Sn, a continuación, ligar Cu para dar lugar a más silicuro y recuperar Sn en la fase metálica de Pb fundido utilizado para el lavado. Durante este "lavado", también se puede recuperar la soldadura retenida con la "cupro fase", por ejemplo, en forma de gotitas, como parte de la fase metálica de Pb fundido. Los solicitantes han descubierto que esta "cupro fase" lavada resulta muy apropiada como agente reductor en el horno

40 de ánodo para moldear los ánodos de la primera composición metálica de alto contenido en cobre, que tiene un alto contenido de cobre, pero también contiene niveles superiores a los típicos de impurezas metálicas, en particular Ni, As, Bi y/o Sb. Los solicitantes han descubierto que esta "cupro fase" es capaz de actuar como agente reductor que puede conducir a la formación de una fase de escoria de baja viscosidad con escasa adherencia a la parte inferior y/o paredes del horno, con la ventaja de un menor riesgo de bloqueo del orificio del horno. Además, la fase de escoria forma una capa protectora sobre la parte superior de la fase metálica líquida subyacente. Si fuese necesario, se puede añadir hierro metálico extra (Fe) para garantizar que la escoria formada sea principalmente una escoria de fayalita.

45 En el horno de ánodo, los solicitantes prefieren añadir al menos un material fundente cuando sea necesario. Este material fundente puede ser útil porque puede aumentar la fluidez de la escoria en el horno y, como formador de escoria, puede proporcionar más volumen de una fase líquida capaz de albergar material que sea insoluble en la fase metálica fundida y que, de otro modo, podría acumularse en las paredes del horno. Para ello, los solicitantes prefieren utilizar silicato de sodio, tal como vidrio. Los solicitantes también prefieren en esta etapa reciclar al horno de ánodo los ánodos gastados procedentes de la operación de electrorrefinado aguas abajo, por ejemplo, como se describe en la solicitud de patente en trámite junto con la presente EP-A-18172598.7 presentada el 16 mayo 2018.

50 Los solicitantes prefieren proporcionar una etapa de tratamiento extra antes del moldeo de ánodo para reducir aún más el contenido de oxígeno de la fase metálica que se va a moldear. Los solicitantes prefieren reducir el contenido de oxígeno de la composición metálica por medio de una etapa de proceso conocida como "berlingrado". En la etapa de berlingado, la composición metálica líquida fundida se pone en contacto con una fuente de carbono. El carbono reacciona con oxígeno en la composición metálica líquida fundida y forma óxidos de carbono, CO + CO<sub>2</sub>, gases que

escapan de la composición metálica líquida fundida y forman una atmósfera reductora sobre el baño metálico líquido fundido. La fuente de carbono puede ser cualquier material apropiado que contenga carbono, tal como cualquier hidrocarburo tal como gas natural o un líquido de hidrocarburo, negro de carbón, carbón vegetal, carbón, cualquier material orgánico, incluida madera. Los solicitantes prefieren usar gas natural debido a su conveniencia. Gracias a las 5 condiciones de operación en las que la composición metálica está fundida y líquida, es fácil crear un contacto estrecho y el carbono de la fuente de carbono reacciona fácilmente con el oxígeno presente en la composición (ligado y/o disuelto) para formar óxidos de carbono (CO o dióxido de carbono) que escapan en forma de gas de la composición metálica líquida fundida, dejando el metal que estaba ligado a oxígeno en su forma elemental. El berlingado se realiza preferentemente a una temperatura de al menos 1150 °C, de modo que el baño líquido fundido se vuelva muy fluido, 10 y cualquier escoria se elimine preferentemente primero del baño de metal líquido fundido. El gas de escape de la etapa de berlingado se somete preferentemente a una etapa de poscombustión para convertir monóxido de carbono en dióxido de carbono antes de su eliminación del proceso. Los solicitantes descubrieron que resulta bastante apropiado dosificar correctamente la fuente de carbono para reducir el contenido de oxígeno a un valor dentro del intervalo deseable para la composición metálica anódica como parte del proceso según la presente invención.

15 El horno de ánodo es preferentemente un horno rotatorio cilíndrico, y durante el berlingado, los solicitantes prefieren proporcionar un conducto de escape de cuello de cisne entre el horno y el posquemador, que tenga la boca en línea con el eje de rotación del horno, para permitir la eliminación continua de gases de escape en cada posición del horno. El cuello de cisne es una especie de sistema de sifón previsto para permitir que los gases de escape, pero no los líquidos retenidos, penetren en el sistema de escape de gases de combustión, y que hace que la recogida de los gases 20 de escape resulte muy eficiente.

En una realización, los solicitantes proporcionan una alternativa para obtener la primera composición metálica de alto contenido en cobre en forma de corriente que es apropiada para moldeo en ánodos. En esta alternativa, en las etapas 25 de oxidación parcial b) y h), la oxidación parcial se fuerza más y se añade más dióxido de silicio, de modo que la mayor parte de Pb se elimina de la secuencia de etapas de refinado de cobre b) + h) + j) como parte de la primera y segunda escorias de refinado de cobre, también junto con la mayor parte del Fe y Si. Al menos una de las escorias de refinado de cobre primera y/o segunda se convierte preferentemente en una escoria de fayalita, lo que aporta la ventaja de que la afinidad del Pb por oxígeno aumenta selectivamente en comparación con el Cu, el Ni y el Sn, de modo que la mayor parte del Pb se puede eliminar de forma más selectiva de las fases metálicas en las etapas b) y/o h) y termina en las 30 escorias de estas etapas, sin retención excesiva de otros metales, en particular Cu, Ni y Sn. Esta etapa de oxidación forzada puede generar una gran cantidad de calor de reacción, y la temperatura del baño líquido fundido se puede controlar añadiendo materias primas sólidas que contienen Cu, preferentemente las que tienen un elevado contenido de Ni.

En la etapa j) como parte de esta alternativa, la fase metálica se somete nuevamente a oxidación parcial en presencia 35 de una fase separada que tiene afinidad por Sn, como la ceniza de sosa o la ferrita de calcio ( $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{Ca}(\text{FeO}_2)_2$  o  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ). Los solicitantes prefieren la ferrita de calcio porque esta escoria es menos agresiva frente a los materiales de revestimiento refractarios modernos, y es posible que las escorias apropiadas estén fácilmente disponibles en forma de subproducto de acería. Los solicitantes prefieren que la escoria de ferrita se mantenga con bajo contenido en  $\text{SiO}_2$ , para evitar que cualquier perturbación en el equilibrio Sn/Ni.

La presente alternativa para la preparación de la primera composición metálica de alto contenido en cobre destinada 40 a moldeo de ánodos ofrece la ventaja de que permite niveles más elevados de contaminante, tales como Ni, Sn y/o Pb en la composición, y de este modo también permite niveles más elevados de estos metales en las diversas materias primas del proceso general. La desventaja consiste en que se requiere un seguimiento estrecho y estricto de los parámetros de proceso en las diferentes etapas de proceso, para lograr el resultado deseado.

En una realización del proceso según la presente invención, al final de la etapa I), la primera composición metálica de alto contenido en cobre se retira del horno solo de forma parcial, y una parte de esta composición metálica se mantiene 45 en el horno para convertirse también en parte del segundo baño líquido. Esta parte puede representar al menos un 3 % en peso, un 4 % en peso o un 5 % en peso del total de la primera composición metálica de alto contenido en cobre presente en el horno al final de la etapa I), preferentemente al menos un 10 % en peso, más preferentemente al menos un 20 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 30 % en peso, aún más preferentemente al menos un 40 % en peso del total de la primera composición metálica de alto contenido en cobre presente en el horno 50 al final de la etapa I). Los solicitantes han descubierto que esta cantidad de metal mejora la operabilidad del horno durante la presente y al menos una de las etapas siguientes de proceso.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura comprende 55 al menos un 2,0 % en peso de estaño y opcionalmente como máximo un 20 % en peso de estaño. Preferentemente, la primera escoria de refinado de soldadura comprende al menos un 3,0 % en peso de estaño, más preferentemente al menos un 3,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 4,0 % en peso, preferentemente al menos un 4,5 % en peso, más preferentemente al menos un 5,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 5,5 % en peso, preferentemente al menos un 6,0 % en peso, más preferentemente al menos un 6,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 7,0 % en peso, preferentemente al menos un 7,5 % en peso, más preferentemente al menos un 8,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 8,5 % en peso, preferentemente al menos un 9,0 % en peso, más preferentemente al menos un 9,5 % en peso, aún más preferentemente al menos un 10,0 % en peso, preferentemente al menos un 10,5 % en peso, más preferentemente al menos un 11,0 % en peso de estaño.

Los solicitantes han descubierto que cuanto mayor sea la cantidad de estaño presente en la primera escoria de refinado de soldadura, mayor cantidad de estaño puede acabar en la primera composición metálica de soldadura en bruto obtenida aguas abajo. Debido a que estaño de alta pureza es un producto comercial que exhibe una cuota económica significativa, una cantidad elevada de estaño en la primera composición metálica de soldadura en bruto permite la recuperación, a partir de la misma, de un volumen elevado de estaño de alta pureza.

Preferentemente, la primera escoria de refinado de soldadura en el proceso según la presente invención comprende como máximo un 19 % en peso de estaño, más preferentemente como máximo un 18 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 17 % en peso, preferentemente como máximo un 16 % en peso, más preferentemente como máximo como máximo un 15 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 14 % en peso, preferentemente como máximo un 13 % en peso, más preferentemente como máximo un 12 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 11 % en peso de estaño. Los solicitantes han descubierto que el cumplimiento del contenido de estaño con el límite superior especificado aporta la ventaja de que se permiten otros metales que puedan aportar ventajas. En particular, la presencia de cantidades significativas de plomo en la primera escoria de refinado de soldadura, una gran parte de la cual termina en la primera composición metálica de soldadura en bruto, aporta la ventaja de que la composición metálica de soldadura en bruto tiene una densidad más elevada, lo que resulta muy beneficioso en las separaciones por gravedad de la soldadura a partir de otras fases, tales como una fase de escoria o escoria, por ejemplo durante el refinado adicional aguas abajo de la composición metálica de soldadura en bruto.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura comprende al menos un 9 % en peso de plomo y, opcionalmente, como máximo un 30 % en peso de plomo. Preferentemente, la primera escoria de refinado de soldadura comprende al menos un 10 % en peso de plomo, más preferentemente al menos un 11 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 12 % en peso, preferentemente al menos un 13 % en peso, más preferentemente al menos un 14 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 15 % en peso, preferentemente al menos un 16 % en peso, más preferentemente al menos un 17 % en peso, aún más preferentemente al menos un 18 % en peso de plomo. Los solicitantes han descubierto que una mayor cantidad de plomo en la primera escoria de refinado de soldadura aporta más cantidad plomo en la primera composición metálica de soldadura en bruto. Una mayor cantidad de plomo en este primer producto metálico de soldadura en bruto aporta beneficios en el proceso aguas abajo, cuando el primer producto metálico de soldadura en bruto se somete a etapas de refinado, tales como las necesarias cuando el primer producto metálico de soldadura en bruto es la materia prima para obtener productos de primera clase de estaño y/o plomo de alta pureza, por ejemplo, mediante destilación a vacío. Los solicitantes también han descubierto que una mayor presencia de plomo puede aportar beneficios de procesado, tales como separaciones de fase más sencillas, en diversas etapas que se pueden operar como parte de la conversión del primer producto metálico de soldadura en bruto para dar lugar a productos de primera clase de estaño y/o plomo de alta pureza.

Preferentemente, la primera escoria de refinado de soldadura del proceso según la presente invención comprende como máximo un 28 % en peso de plomo, más preferentemente como máximo un 26 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 24 % en peso, preferentemente como máximo un 23 % en peso, más preferentemente como máximo un 22 % en peso, más preferentemente como máximo un 21 % en peso, preferentemente como máximo 20 % en peso, más preferentemente como máximo un 19 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 18 % en peso, preferentemente como máximo un 17 % en peso, más preferentemente como máximo un 16 % en peso e incluso más preferentemente como máximo un 15 % en peso de plomo. Los solicitantes han descubierto que resulta ventajoso limitar la presencia de plomo en la primera escoria de refinado de soldadura del proceso según la presente invención por debajo de los límites prescritos, porque esto permite la presencia de estaño. Disponer de una mayor cantidad de estaño tiene la ventaja de que puede llegar una mayor cantidad de estaño a la primera composición metálica de soldadura en bruto y, por tanto, se puede obtenerse a partir de la misma un producto final de estaño de alta pureza. Debido a que el estaño de alta pureza tiene un alto valor comercial, esta ventaja técnica representa también un gran beneficio económico.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura comprende al menos un 12 % en peso de estaño y plomo y, opcionalmente, como máximo un 50 % en peso de estaño y plomo. Preferentemente, la primera escoria de refinado de soldadura comprende al menos un 13 % en peso de estaño y plomo, más preferentemente al menos un 14 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 15 % en peso, preferentemente al menos un 16 % en peso, más preferentemente al menos un 17 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 18 % en peso, preferentemente al menos un 19 % en peso, más preferentemente al menos el 20 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 21 % en peso, preferentemente al menos un 22 % en peso, más preferentemente al menos un 23 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 24 % en peso, preferentemente al menos un 25 % en peso, más preferentemente al menos un 26 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 27 % en peso, preferentemente al menos un 28 % en peso, más preferentemente al menos un 29 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 30 % en peso de estaño y plomo juntos. Los solicitantes han descubierto que cuanto mayor es la cantidad de estaño y plomo presente en la primera escoria de refinado de soldadura, mayor cantidad de estaño y plomo puede terminar en la primera composición metálica de soldadura en bruto. Debido a que estaño y plomo de alta pureza son productos comerciales que exhiben cuotas económicas significativas, una cantidad más elevada de estaño y plomo de manera conjunta en la primera composición metálica de soldadura en bruto permite la recuperación, a partir de la misma, de un volumen mayor de estaño y plomo

de alta pureza. Esto también aporta la ventaja de que el proceso según la presente invención puede producir más soldadura en bruto para la misma cantidad de producción de cobre. El producto de soldadura en bruto se puede traducir en la generación de productos de estaño y plomo de alta pureza, es decir, productos que pueden exhibir una mejora económica significativa, especialmente si estaño y/o plomo proceden de materias primas metálicas mixtas que, con frecuencia, son de un valor económico relativamente inferior.

Preferentemente, la primera escoria de refinado de soldadura en el proceso según la presente invención comprende como máximo un 45 % en peso de estaño y plomo, más preferentemente como máximo un 40 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 39 % en peso, preferentemente como máximo un 38 % en peso, más preferentemente como máximo un 36 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 34 % en peso, preferentemente como máximo un 33 % en peso, más preferentemente como máximo un 32 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 31 % en peso, preferentemente como máximo un 30 % en peso, más preferentemente como máximo un 29 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 28 % en peso, preferentemente como máximo un 27 % en peso, más preferentemente como máximo un 26 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 24 % en peso juntos de estaño y plomo. Los solicitantes han descubierto que resulta ventajoso limitar la presencia de estaño y plomo juntos en la primera escoria de refinado de soldadura en el proceso según la presente invención por debajo de los límites prescritos, porque esto permite la presencia de oxígeno y otros metales que tienen en las condiciones del proceso una afinidad por oxígeno mayor que cobre, níquel, estaño y plomo. Esto es particularmente válido para metales como hierro, aluminio, sodio, potasio, calcio y otros metales alcalinos y alcalinotérreos, pero también para otros elementos tales como silicio o fósforo. Estos elementos que tienen una mayor afinidad por oxígeno típicamente terminan como parte de la segunda escoria gastada obtenida a partir de la etapa f), etapa que se introduce de forma adicional a continuación en el presente documento, lo que significa que se eliminan del proceso con una corriente de descarte. Como resultado de ello, estos elementos no terminan como contaminantes en uno de los productos metálicos de primera clase del proceso, lo que significa que estas corrientes exhiben una mayor pureza en los metales deseados. La mayor tolerancia para estos elementos que tienen una afinidad por oxígeno mayor que cobre, níquel, estaño y plomo, también amplía los criterios de aceptación de las materias primas para el proceso según la presente invención. Por tanto, estas etapas aguas arriba permiten aceptar materias primas de calidad mucho más baja, que se encuentran disponibles en de manera más abundante en condiciones económicamente más atractivas.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura comprende como máximo un 4,0 % en peso y opcionalmente al menos un 0,2 % en peso de níquel, preferentemente como máximo un 3,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 3,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 2,5 % en peso, preferentemente como máximo un 2,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 1,5 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 1,0 % en peso de níquel. Los solicitantes han descubierto que níquel se comporta de manera muy similar a cobre en la etapa e) que se describe de forma adicional a continuación. Las ventajas de mantener el contenido de níquel de la primera escoria de refinado de soldadura dentro de los límites prescritos son, por tanto, similares a las descritas para cobre, o para cobre y níquel juntos, en otros puntos del presente documento. Preferentemente, la primera escoria de refinado de soldadura comprende al menos un 0,20 % en peso de níquel, más preferentemente al menos un 0,25 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 0,30 % en peso, preferentemente al menos un 0,35 % en peso, más preferentemente al menos un 0,40 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 0,45 % en peso de níquel. Esto aporta la ventaja de que las etapas de proceso aguas arriba a partir de las cuales se obtiene la primera escoria de refinado de soldadura, pueden aceptar materias primas que contengan níquel. Debido a su contenido de níquel, estas materias primas resultan menos aceptables en otros procesos y, por tanto, pueden estar disponibles en mayor cantidad y en condiciones económicamente más atractivas.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura comprende como máximo un 10,0 % en peso de cobre y níquel, preferentemente como máximo un 9,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 8,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 7,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 6,0 % en peso, preferentemente como máximo un 5,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 5,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 4,5 % en peso, preferentemente como máximo un 4,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 3,5 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 3,0 % en peso de cobre y níquel juntos. Los solicitantes han descubierto que cantidades más bajas de cobre y/o níquel en la primera escoria de refinado de soldadura permiten la presencia de metales que se oxidan más fácilmente, tales como el hierro, que tienen tendencia a reducir la viscosidad de la fase de escoria, lo cual resulta beneficioso para una separación de buena calidad y rápida de la fase metálica y la fase de escoria en el horno, en particular como parte de la etapa e) que se describe de forma adicional a continuación.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura comprende al menos un 10 % en peso y opcionalmente como máximo un 30 % en peso de hierro. Preferentemente, la primera escoria de refinado de soldadura comprende al menos un 11 % en peso de hierro, más preferentemente al menos un 12 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 13 % en peso, preferentemente al menos un 14 % en peso, más preferentemente al menos un 15 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 16 % en peso, preferentemente al menos un 17 % en peso, más preferentemente al menos un 18 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 19 % en peso, preferentemente al menos un 20 % en peso, más preferentemente al menos un 21 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 22 % en peso de hierro. Preferentemente, la primera escoria de refinado de soldadura comprende como máximo un 29 % en peso de hierro, más preferentemente como máximo un 28 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 27 % en peso, preferentemente como

máximo un 26 % en peso, más preferentemente como máximo un 25 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 24 % en peso, preferentemente como máximo un 23 % en peso, más preferentemente como máximo un 22 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 21 % en peso, preferentemente como máximo un 20 % en peso de hierro. Los solicitantes han descubierto que hierro es un agente reductor ventajoso para los metales que, 5 en las condiciones del proceso, tienen una afinidad por oxígeno menor que hierro, tales como cobre, níquel, estaño y plomo. Por tanto, los solicitantes prefieren tener una presencia de hierro en la primera escoria de refinado de soldadura según los límites especificados, porque esto permite que una etapa de proceso aguas arriba use cantidades significativas de hierro como agente reductor que, por ejemplo, aporta la ventaja de hacer que muchas etapas de proceso aguas arriba sean energéticamente más eficientes. Otra ventaja es que también se relajan los criterios de 10 asignación para las materias primas de estas etapas de proceso aguas arriba, lo que permite aceptar materias primas que pueden estar disponibles de manera más abundante y en condiciones económicamente más atractivas.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera escoria de refinado de soldadura comprende al menos un 0,003 % en peso de antimonio, preferentemente al menos un 0,004 % en peso, más preferentemente al menos un 0,005 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 0,010 % en peso, preferentemente al menos un 0,015 % en peso, más preferentemente al menos un 0,020 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 0,025 % en peso, preferentemente al menos un 0,030 % en peso, y opcionalmente como máximo un 0,200 % en peso, preferentemente como máximo un 0,180 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,150 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,100 % en peso de antimonio, preferentemente como máximo un 0,090 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,080 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,070 % en peso, preferentemente como máximo un 0,060 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,050 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,040 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,030 % en peso de antimonio. Los solicitantes han descubierto que también la mayor parte de antimonio como parte de la primera escoria de refinado de soldadura se reduce típicamente como parte de la etapa e) que se presenta de forma adicional a continuación en el presente documento, y la mayor parte termina como parte de la primera 15 composición metálica de soldadura en bruto. Los solicitantes han descubierto además que una cantidad de antimonio puede resultar aceptable en las etapas de proceso realizadas en la primera composición metálica de soldadura en bruto, incluso cuando éstas tienen el objetivo de recuperar productos de primera clase de estaño y/o plomo de alta pureza. Los solicitantes han descubierto que una cantidad de antimonio puede resultar aceptable, e incluso deseable, 20 en algunos de estos productos metálicos de primera clase de pureza elevada. No obstante, los solicitantes han descubierto que la capacidad para acomodar antimonio en estos procesos aguas abajo se encuentra limitada con respecto a la cantidad de plomo presente. Por tanto, los solicitantes también prefieren cumplir con los límites superiores 25 especificados para antimonio como parte de la primera escoria de refinado de soldadura.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera composición metálica basada en plomo y estaño comprende cobre dentro del intervalo de un 40 % en peso a un 90 % en peso, preferentemente al menos un 35 50 % en peso, más preferentemente al menos un 55 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 60 % en peso, preferentemente al menos un 61 % en peso, más preferentemente al menos un 62 % en peso, aún más preferentemente al menos un 63 % en peso, preferentemente al menos un 64 % en peso, más preferentemente al menos un 65 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 66 % en peso. Los solicitantes han descubierto que la cantidad prescrita de cobre tiene la ventaja de que hay suficiente cobre presente para actuar como disolvente, 40 con el fin de extraer en la etapa anterior de proceso metales de soldadura de cualquier fase de escoria de sobrenadante en la primera composición metálica basada en plomo y estaño, y por tanto mejora la recuperación de estaño y/o plomo valiosos a partir de esta escoria en la etapa aguas arriba.

Los solicitantes prefieren que la primera composición metálica basada en plomo y estaño comprenda como máximo un 45 85 % en peso, preferentemente como máximo un 80 % en peso, más preferentemente como máximo un 75 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 70 % en peso, preferentemente como máximo un 65 % en peso de cobre.

Los solicitantes han descubierto que el límite superior para cobre en la primera composición metálica basada en plomo y estaño también es relevante porque permite el procesado de más cantidad de estaño y/o plomo, de los cuales, en particular, estaño es un metal que se encuentra disponible de manera bastante escasa y por tanto, a menudo puede reportar una mejora económica mayor que cobre. Limitar el contenido de cobre y, como resultado, procesar más 50 estaño como parte de la primera composición metálica basada en plomo y estaño, y de forma adicional aguas abajo en las etapas d) e l), puede suponer ventajas significativas para el operador de proceso, ya que puede permitir una mayor producción de soldadura en bruto en forma de derivado aguas abajo del proceso, y de forma adicional aguas abajo de productos de primera clase de plomo y/o estaño de pureza más elevada.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera composición metálica basada en plomo y estaño comprende estaño y plomo juntos dentro del intervalo de un 10,0 % en peso a un 60 % en peso, preferentemente al 55 menos un 15 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 17,5 % en peso, preferentemente al menos un 18 % en peso, más preferentemente al menos un 18,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 19 % en peso, preferentemente al menos un 20 % en peso, más preferentemente al menos un 22 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 24 % en peso, preferentemente al menos un 26 % en peso juntos de estaño y plomo, y opcionalmente como máximo un 50 % en peso, preferentemente como máximo un 40 % en peso, más preferentemente como máximo un 30 % en peso juntos de estaño y plomo. El cumplimiento del límite inferior para estaño y plomo juntos aporta la ventaja de que el proceso global que comprende el proceso según la presente invención es capaz de producir 60

más soldadura en bruto para la misma cantidad de producto de cobre. La soldadura en bruto se puede usar posteriormente para obtener productos de primera calidad de estaño y/o plomo de alta pureza, que brindan una gran mejora económica cuando se obtienen a partir de materias primas metálicas mixtas que también contienen cobre. Una mayor cantidad de estaño y/o plomo en la primera composición metálica basada en plomo y estaño representa por tanto un beneficio económico potencial significativo para el operador.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera composición metálica basada en plomo y estaño comprende estaño y plomo juntos dentro del intervalo de un 5,0 % en peso a un 60 % en peso, preferentemente al menos un 10 % en peso, más preferentemente al menos un 15 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 17,5 % en peso, preferentemente al menos un 18 % en peso, más preferentemente al menos un 18,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 19 % en peso, preferentemente al menos un 20 % en peso, más preferentemente al menos un 22 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 24 % en peso, preferentemente al menos un 26 % en peso juntos de estaño y plomo, y opcionalmente como máximo un 50 % en peso, preferentemente como máximo un 40 % en peso, más preferentemente como máximo un 30 % en peso juntos de estaño y plomo. El cumplimiento del límite inferior para estaño y plomo juntos aporta la ventaja de que el proceso global que comprende el proceso según la presente invención es capaz de producir más soldadura en bruto para la misma cantidad de producto de cobre. La soldadura en bruto se puede usar posteriormente para obtener productos de primera calidad de estaño y/o plomo de alta pureza, que brindan una gran mejora económica cuando se obtienen a partir de materias primas metálicas mixtas que también contienen cobre. Una mayor cantidad de estaño y/o plomo en la primera composición metálica basada en plomo y estaño representa por tanto un beneficio económico potencial significativo para el operador.

El cumplimiento del límite superior para estaño y plomo juntos aporta la ventaja de que se puede permitir más cobre en la primera composición metálica basada en plomo y estaño. En las condiciones de proceso, la presencia de cobre, dentro de unos límites, presenta la ventaja de actuar como agente de extracción de estaño y/o plomo y por tanto mejora la separación en la etapa d) entre cobre y níquel por un lado en la primera composición metálica de cobre diluido y por otro, estaño y plomo en la primera escoria de refinado de soldadura, pero también en la etapa aguas arriba donde se forma la primera composición metálica basada en plomo y estaño y está en equilibrio con una fase de escoria de sobrenadante.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera composición metálica basada en plomo y estaño comprende estaño dentro del intervalo de un 8,0 % en peso a un 30 % en peso, preferentemente al menos un 9,0 % en peso, más preferentemente al menos un 9,50 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 10,0 % en peso, preferentemente al menos un 11,0 % en peso de estaño. Una cantidad mayor de estaño en la primera composición metálica basada en plomo y estaño aporta la ventaja de que una mayor cantidad de estaño puede alcanzar la primera escoria de refinado de soldadura y/o la tercera escoria de refinado de soldadura, y de forma adicional aguas abajo cualquier producto de soldadura en bruto que se pueda obtener como derivado del proceso según la presente invención. Estaño es un metal que apenas se encuentra disponible y, por tanto, a menudo puede reportar una mejora económica mayor que cobre y/o plomo. Procesar una mayor cantidad de estaño como parte de la primera composición metálica basada en plomo y estaño, y de forma adicional aguas abajo en las etapas d) e l), puede suponer ventajas significativas para el operador de proceso.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera composición metálica basada en plomo y estaño comprende estaño dentro del intervalo de un 2,0 % en peso a un 30 % en peso, preferentemente al menos un 4,0 % en peso, más preferentemente al menos un 6,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 8,0 % en peso, preferentemente al menos un 9,0 % en peso de estaño más preferentemente al menos un 9,50 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 10,0 % en peso, preferentemente al menos un 11,0 % en peso de estaño. Una cantidad mayor de estaño en la primera composición metálica basada en plomo y estaño aporta la ventaja de que una mayor cantidad de estaño puede alcanzar la primera escoria de refinado de soldadura y/o la tercera escoria de refinado de soldadura, y de forma adicional aguas abajo cualquier producto de soldadura en bruto que se pueda obtener como derivado del proceso según la presente invención. Estaño es un metal que apenas se encuentra disponible y, por tanto, a menudo puede reportar una mejora económica mayor que cobre y/o plomo. Procesar una mayor cantidad de estaño como parte de la primera composición metálica basada en plomo y estaño, y de forma adicional aguas abajo en las etapas d) e l), puede suponer ventajas significativas para el operador de proceso.

Disponer de una mayor cantidad de estaño en la primera composición metálica basada en plomo y estaño también aporta la ventaja de que las etapas de proceso aguas arriba a partir de los cuales se obtiene la primera composición metálica basada en plomo y estaño pueden aceptar materias primas que contengan mayor cantidad de estaño, junto con otros elementos o metales tales como cobre y/o plomo. Esto amplía los criterios de aceptación de las materias primas para las etapas de proceso aguas arriba y, como resultado de ello, pueden incluir materias primas que contengan cantidades significativas de estaño junto con otro metal particular de interés. Dichas materias primas más complejas pueden afrontar dificultades a la hora de encontrar usos más valiosos y, por tanto, pueden estar disponibles en volúmenes relativamente importantes y en condiciones económicamente más atractivas. Una mayor aceptación de materias primas que contengan más estaño puede suponer una ventaja para el operador.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera composición metálica basada en plomo y estaño comprende plomo dentro del intervalo de un 3,0 % en peso a un 40 % en peso, preferentemente al menos un 5,0 % en peso, más preferentemente al menos un 6,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 8,0 % en peso, preferentemente al menos un 9,0 % en peso, más preferentemente al menos un 9,50 % en peso, incluso más

preferentemente al menos un 10,0 % en peso, preferentemente al menos un 11,0 % en peso, más preferentemente al menos un 12,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 13,0 % en peso de plomo. Una mayor cantidad de plomo en la primera composición metálica basada en plomo y estaño aporta la ventaja de que puede llegar una mayor cantidad de plomo a la primera escoria de refinado de soldadura y/o la tercera escoria de refinado de soldadura, y de forma adicional aguas abajo en cualquier producto de soldadura en bruto que se pueda obtener como derivado del proceso según la presente invención. Plomo es un metal que tiene una elevada densidad, muy superior a otros metales, y aporta esta propiedad a las mezclas de las que forma parte. En cada etapa en la que es necesario separar una fase metálica líquida más pesada de una fase de escoria más ligera con la que se ha puesto en equilibrio después de haber tenido lugar reacciones químicas, la presencia de plomo en la fase metálica aumenta la densidad de la fase metálica y, de este modo, la diferencia de densidad entre la fase de escoria y la fase metálica. Por tanto, la presencia de plomo facilita una separación rápida y clara entre las dos fases líquidas. Se pueden obtener los mismos efectos de separaciones más rápidas y claras por la presencia de plomo en procesos aguas abajo, por ejemplo, etapas de proceso en las que se refina una corriente de soldadura en bruto mediante la creación de una escoria de menor densidad, posiblemente como resultado de reacciones químicas. El procesado de mayor cantidad de plomo como parte de la primera composición metálica basada en plomo y estaño, y de forma adicional aguas abajo en las etapas d) e I), puede aportar ventajas significativas al operador de proceso.

Disponer de más plomo en la primera composición metálica basada en plomo y estaño también tiene la ventaja de que las etapas de proceso aguas arriba a partir de las cuales se obtiene la primera composición metálica basada en plomo y estaño pueden aceptar materias primas que contengan más plomo, junto con otros elementos o metales como cobre y/o estaño. Esto amplía los criterios de aceptación de las materias primas para las etapas de proceso aguas arriba, que como resultado pueden incluir materias primas que contienen cantidades significativas de plomo junto con otro metal particular de interés. Dichas materias primas más complejas pueden afrontar dificultades a la hora de encontrar usos más valiosos y, por tanto, pueden estar disponibles en volúmenes relativamente importantes y en condiciones económicamente más atractivas. Una mayor aceptación de materias primas que contengan más plomo puede representar una ventaja para el operador.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera composición metálica de alto contenido en cobre comprende al menos un 70 % en peso de cobre, preferentemente al menos un 75 % en peso, más preferentemente al menos un 80 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 85 % en peso, preferentemente al menos un 87,5 % en peso, más preferentemente al menos un 90,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 91,0 % en peso, preferentemente al menos un 92,0 % en peso, más preferentemente al menos un 93,0 % en peso de cobre. A partir de la primera composición metálica de alto contenido en cobre se puede obtener un producto de cobre de alta pureza, normalmente en última instancia en forma de producto de una etapa de electrorrefinado de cobre como última etapa. Otros metales, incluidos estaño y plomo, representan impurezas que perturban el proceso de electrorrefinado. Principalmente, cobre se deposita selectivamente en el cátodo. El electrorrefinado de cobre es, de este modo, una etapa de proceso que es muy sensible a la presencia de metales distintos del cobre. Por tanto, es importante maximizar la presencia de cobre en la primera composición metálica de alto contenido en cobre obtenida en la etapa I), porque esto reduce y posiblemente elimina la necesidad de un refinado adicional de la primera composición metálica de alto contenido en cobre antes de que cobre se pueda purificar de forma adicional mediante electrorrefinado.

En una realización del proceso según la presente invención, donde la tercera escoria de refinado de soldadura comprende al menos un 4,0 % en peso de cobre, preferentemente al menos un 5,0 % en peso, más preferentemente al menos un 5,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 6,0 % en peso, preferentemente al menos un 6,5 % en peso, más preferentemente al menos un 7,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 7,5 % en peso, preferentemente al menos un 8,0 % en peso, más preferentemente al menos un 8,5 % en peso de cobre. La tercera escoria de refinado de soldadura, preferentemente al final de la etapa I), se encuentra en equilibrio con la primera composición metálica de alto contenido en cobre. Los solicitantes prefieren tener una concentración de cobre en la tercera escoria de refinado de soldadura que cumpla con el límite inferior como se especifica, ya que esto también hace que la primera composición metálica de alto contenido en cobre sea más rica en cobre y por tanto más pobre en otros metales. Esta mayor pureza de la primera composición metálica de alto contenido en cobre aporta las ventajas explicadas con anterioridad.

La tercera escoria de refinado de soldadura también es muy apropiada para recuperar una corriente de soldadura cruda a partir de ella, preferentemente para recuperar finalmente corrientes de estaño y/o plomo de alta pureza que exigen una cuota económica elevada. Los solicitantes han descubierto que antes de que sea posible obtener una corriente de soldadura en bruto a partir de la tercera escoria de refinado de soldadura, resulta ventajoso eliminar primero la mayor parte de cobre en una etapa intermedia. Los solicitantes han descubierto que la presencia de cantidades significativas de cobre en dicha etapa intermedia aporta la ventaja de que se mejora mucho la separación al final de dicha etapa intermedia, además de obtener un equilibrio en el que cobre favorece en gran medida la permanencia en la fase metálica y, además se traduce en una fase de escoria que tiene un contenido de cobre relativamente bajo y, con ello, favorable.

En una realización según la presente invención, el proceso comprende además la etapa de c) reducir parcialmente una primera escoria de refinado de cobre formando así la primera composición metálica basada en plomo y estaño y una primera escoria gastada, seguido de separar la primera escoria gastada de la primera composición metálica basada en plomo y estaño, formando la primera composición metálica basada en plomo y estaño la base para el primer baño líquido.

Los solicitantes han descubierto que una escoria obtenida a partir del refinado de cobre representa una materia prima muy apropiada a obtener mediante una reducción parcial tal como en la etapa c) una composición metálica que contenga cobre junto con al menos un metal de soldadura seleccionado entre estaño y plomo y que la composición metálica es muy apropiada para formar la base del primer baño líquido como materia prima para la etapa de oxidación parcial d). La razón de esto es que una escoria obtenida a partir de refinado metalúrgico de cobre contiene cobre junto con al menos uno de los metales de soldadura, estaño y plomo, típicamente con estaño y plomo. Los solicitantes han descubierto que la mayor parte de cobre, que viene con la primera escoria de refinado de cobre, de la etapa c), termina como parte de la primera composición metálica basada en plomo y estaño que se forma en la etapa c). El cobre que termina en la primera composición metálica basada en plomo y estaño contribuye como disolvente para estaño y/o plomo presente en la etapa de proceso c). Cobre presente en la etapa c) contribuye de este modo a mantener estaño y/o plomo en la fase metálica de la etapa c), es decir, la primera composición metálica basada en plomo y estaño, y reduce las cantidades de estaño y/o plomo que pueden encontrar su camino en la primera escoria gastada de la etapa c) y, de este modo, se pueden perder en el proceso.

Los solicitantes han descubierto además que la inclusión de la etapa c) en el proceso según la presente invención aporta varios beneficios adicionales.

En la etapa c) se pueden reducir selectivamente aquellos metales en el horno que bajo las condiciones de proceso tengan una menor afinidad por el oxígeno, para dar lugar a sus respectivos metales. Estos metales reducidos se pueden separar a continuación como una fase metálica líquida, dejando la separación una fase de escoria líquida que está menos concentrada en esos metales, pero que todavía contiene metales y elementos con mayor afinidad por oxígeno. El propósito de esta etapa es preferentemente recuperar de forma selectiva la mayor parte del cobre de la primera escoria de refinado de cobre en forma de cobre metálico, junto con la mayor cantidad posible de estaño y/o plomo presentes. La reducción de la etapa c) se lleva a cabo preferentemente de modo que la primera escoria gastada comprenda como máximo un 20 % en peso total de cobre, estaño y plomo juntos. Preferentemente, la primera escoria gastada comprende menos de un 20 % en peso total de cobre, estaño y plomo juntos, más preferentemente incluso mucho menos. Muy preferentemente, las cantidades de cobre, estaño y/o plomo en la presente escoria son suficientemente bajas como para que ya no representen un valor económicamente significativo. Lo más preferentemente, las concentraciones de cobre, estaño y/o plomo son suficientemente bajas como para que la primera escoria gastada no cause problemas ambientales cuando se elimine como tal, o pueda ser aceptable para su eliminación después de un tratamiento adicional limitado.

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

Los solicitantes han descubierto que la etapa c) produce preferentemente una primera composición metálica basada en plomo y estaño que es muy apropiada para su procesado adicional, en particular para producir una composición metálica de soldadura en bruto que pueda tener valor comercial por sí misma y/o resultar apropiada para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de alta pureza y comercialmente aceptables.

Sorprendentemente, los solicitantes han descubierto que es posible obtener, en la etapa c), una separación bastante clara entre metales valiosos como cobre, níquel, estaño y plomo en la fase metálica, y metales de menor valor como hierro y aluminio, y otros elementos tales como silicio en la fase de escoria. Esto permite una recuperación muy elevada de los metales valiosos al tiempo que produce una fase de escoria con contenido muy bajo en estos metales y, por tanto, se puede descartar, ya sea directamente o con un tratamiento adicional relativamente menor. Los solicitantes piensan que esta separación clara es posible porque la presencia de cobre en la etapa c) como parte del contenido total del horno se encuentra dentro de una ventana de concentración particular. Por un lado, cobre actúa como agente de extracción de estaño y plomo a partir de la fase de escoria. Por otro lado, la presencia de cobre es suficientemente baja como para que la pérdida de cobre en la fase de escoria sea muy limitada.

Otra gran ventaja es que el proceso según la presente invención que incluye la etapa c) se vuelve mucho más tolerante a elementos distintos de cobre, la mayoría de los cuales son elementos que tienen, en las condiciones del proceso, una afinidad por oxígeno mayor que cobre, estaño y plomo y, por tanto, terminan como parte de la primera escoria gastada. Esto amplía significativamente los criterios de aceptación para cualesquiera materias primas que se puedan alimentar adicionalmente a la etapa b), una etapa que se introduce de forma adicional a continuación en el presente documento, es decir, además de cobre negro proporcionado como parte de la etapa a), una etapa que también se introduce a continuación. Además, esto también relaja significativamente los criterios de aceptación para el propio cobre negro. Esta característica amplía significativamente los criterios de aceptación de las materias primas que se utilizan en la producción del cobre negro, normalmente en una etapa de fundición. Por tanto, se permite que la etapa de fundición acepte muchas más materias primas de baja calidad, que están disponibles en mayor abundancia en condiciones económicamente más atractivas.

Todavía otra ventaja se debe a que en la etapa anterior b), que se presenta de forma adicional a continuación en el presente documento, el volumen de escoria es elevado en relación con el contenido total de horno. La eliminación de la escoria de horno libera de este modo una parte significativa del volumen de horno, de manera que en el procesado

adicional de la primera fase metálica de cobre enriquecido obtenida en la etapa b), que normalmente se lleva a cabo en el mismo horno, se ofrece la oportunidad de introducir más materias primas adicionales.

Los solicitantes han descubierto que este procesado adicional de la primera composición metálica basada en plomo y estaño de la etapa c) se puede operar de manera mucho más eficaz y también mucho más eficiente gracias a la eliminación aguas arriba del proceso, como parte de la primera escoria gastada, de al menos una parte significativa de los metales y elementos que, en las condiciones de proceso, presentan elevada afinidad por el oxígeno. Los solicitantes han descubierto que esta característica del proceso aporta beneficios significativos en el procesado de la primera composición metálica basada en plomo y estaño.

Una gran ventaja es que el volumen de material a procesar aguas abajo se reduce significativamente mediante la eliminación en la etapa c) de una cantidad significativa de material como primera escoria gastada, es decir, antes de la recuperación de los metales de soldadura (Sn y/o Pb). En etapas adicionales aguas abajo, el presente material sería un peso muerto y supondría principalmente inconvenientes en lugar de beneficios. En el proceso según la presente invención que incluye la etapa c), el procesado adicional de la primera composición metálica basada en plomo y estaño se puede operar con un volumen mucho más eficiente, lo que significa que se puede usar un equipo más pequeño, o el proceso según la presente invención incluyendo la etapa c) genera oportunidades para procesar corrientes de procesado adicionales para las cuales los procesos conocidos no dejarían cabida. Además, el consumo de energía también se puede reducir en estas etapas de proceso aguas abajo, debido al volumen reducido de material caliente que se debe procesar.

Sorprendentemente, los solicitantes también han descubierto que, al eliminar la primera escoria gastada del proceso según la presente invención, incluida la etapa c), las separaciones en las etapas de proceso pirometalúrgico aguas abajo, en particular para procesar la primera composición metálica basada en plomo y estaño, también son mucho mejores. Al tener separaciones más claras entre las respectivas fases metálicas y sus correspondientes fases de escoria, la recuperación aguas abajo de metales valiosos se puede operar de manera más eficaz y eficiente, es decir, con mayores rendimientos de productos de primera clase, menor rechazo de metales valiosos y precisando un menor aporte de energía, por ejemplo, debido a los menores volúmenes de corriente de reciclaje.

Una ventaja adicional del proceso según la presente invención, incluida la etapa c), es que en el procesado adicional de la primera composición metálica basada en plomo y estaño, se pueden introducir materiales adicionales gracias al espacio extra disponible del horno mediante la eliminación de un elevado volumen de la primera escoria gastada del proceso. Dichos materiales adicionales, por ejemplo, pueden ser ricos en estaño y/o plomo. Dichos materiales extra, por ejemplo, pueden ser escorias de proceso y/o escorias generadas como subproductos de las etapas de refinado aguas abajo como parte de la purificación adicional de las corrientes de estaño y/o plomo para dar lugar a productos de primera clase comercialmente valiosos.

Otra gran ventaja del proceso según la presente invención que incluye la etapa c) es que permite una cantidad mucho mayor de coproducto de soldadura en bruto para la misma cantidad de cobre que se procesa. Los solicitantes han descubierto que la coproducción de soldadura en bruto, en relación con la cantidad de cobre que se procesa en la primera etapa de refinado de cobre, se puede incrementar en aproximadamente un 29 % en comparación con las cantidades obtenidas en el proceso descrito en el documento US 3.682.623. El valor económico de la soldadura en bruto, en particular como un posible intermedio para la generación de un producto de estaño de alta pureza, es muy significativo en relación con el valor del producto de cobre anódico de primera clase que se puede obtener a partir de cobre negro. El aumento de la cantidad relativa de coproducto de soldadura en bruto con respecto a la cantidad de cobre que se procesa en la primera etapa de refinado de cobre, por tanto, aporta una ventaja económica significativa al operador de proceso según la presente invención.

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

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa c), el primer agente reductor comprende, y preferentemente es, un metal que tiene, en las condiciones de proceso, una afinidad por oxígeno mayor que estaño, plomo, cobre y níquel, preferentemente metal de hierro, más preferentemente chatarra de hierro. Los solicitantes prefieren usar hierro, preferentemente chatarra de hierro como agente reductor, debido a su alta disponibilidad en condiciones económicamente muy atractivas. Los solicitantes han descubierto que la adición del agente reductor sólido puede aportar el beneficio adicional de que el horno requiera menos calentamiento adicional para mantener o alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han descubierto que este beneficio puede ser suficientemente grande como para que apenas se requiera un calentamiento adicional mediante combustión de un combustible empleando aire y/u oxígeno para alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han descubierto de forma adicional que la etapa c) se puede beneficiar aún más de la adición de sílice, como se explica en otra parte del presente documento.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa c), la alimentación total a la etapa c)

comprende al menos un 29,0 % en peso de cobre, preferentemente al menos un 30,0 % en peso, más preferentemente al menos un 31,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 32,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 33,0 % en peso, preferentemente al menos un 34,0 % en peso, más preferentemente al menos un 35,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 36,0 % en peso, preferentemente al menos un 37,0 % en peso, más preferentemente al menos un 38,0 % en peso de cobre.

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

Los solicitantes han descubierto que la cantidad prescrita de cobre tiene la ventaja de que haya suficiente cobre presente para actuar como disolvente con vistas a extraer metales de soldadura de la fase de escoria en la primera composición metálica basada en plomo y estaño y, por tanto, mejora la recuperación de estaño y/o plomo valiosos a partir de la escoria en la etapa c).

Los solicitantes han descubierto que el límite inferior especificado para la presencia de cobre, con respecto a la suma de Sn más Pb presentes, en la alimentación total a la etapa c) aporta la ventaja de que se obtiene una mejor extracción de Sn y Pb de la fase de escoria, y esto sin introducir cantidades significativas de cobre en la fase de escoria. Los solicitantes han descubierto que la alta presencia de cobre en la alimentación a la etapa c) afecta los equilibrios de estaño y plomo entre las fases de escoria y metálica al final de la etapa c), favoreciendo el movimiento de estos metales de soldadura desde la fase de escoria hasta la fase metálica. Los solicitantes han descubierto que este efecto se puede lograr sin aumentar la concentración de cobre en la escoria gastada obtenida de la etapa c) hasta niveles económicamente significativos y posiblemente inaceptables. Los solicitantes han descubierto que elevada cantidad de cobre en la corriente de alimentación a la etapa c) permite obtener una escoria gastada a partir de la etapa c) que contiene solo bajas concentraciones de estaño y/o plomo, así como cobre. Esto aporta la ventaja de que la escoria gastada de la etapa c) requiere menos tratamiento adicional, si es que requiere alguno, para su eliminación responsable o para su uso en una aplicación apropiada aguas abajo.

Los solicitantes han descubierto que la cantidad prescrita de cobre en relación con la cantidad de metales de soldadura, es decir, Sn más Pb, tiene la ventaja de que haya suficiente cobre presente para actuar como disolvente con vistas a la extracción de los metales de soldadura a partir de la fase de escoria en la primera composición metálica basada en estaño y plomo y, además, mejora la recuperación de estaño y/o plomo valiosos a partir de la escoria en la etapa c). Los solicitantes han descubierto que esta ventaja se puede obtener sin provocar una pérdida inaceptable de cobre valioso en la fase de escoria que se forma en la etapa c).

Los solicitantes han descubierto que una presencia mínima de cobre en relación con la cantidad de metales de soldadura Pb más Sn en la corriente de alimentación a la etapa c), como se especifica, brinda el beneficio de una mayor recuperación de los metales valiosos estaño, plomo y, según corresponda, también cobre y posiblemente níquel, en las corrientes de producto en las que se desea su presencia. Esto también reduce la carga que puede suponer la presencia de estos metales en las corrientes de producto donde son escasa o nulamente deseados.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa c), la primera escoria gastada de la etapa c) comprende como máximo un 20 % en peso total de cobre, estaño y plomo juntos, preferentemente como máximo un 18 % en peso, más preferentemente como máximo un 15 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 12 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 9,0 % en peso, preferentemente como máximo un 7,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 5,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 4,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 3,0 % en peso, preferentemente como máximo un 2,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 1,5 % en peso e incluso más preferentemente como máximo un 1,10 % en peso total de cobre, estaño y plomo de manera conjunta.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa c), la primera escoria gastada de la etapa c) comprende como máximo un 7,0 % en peso de cobre, preferentemente como máximo un 5,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 3,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 2,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 1,50 % en peso, preferentemente como máximo un 1,00 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,75 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,60 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,50 % en peso, preferentemente como máximo un 0,40 % en peso de cobre.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa c), la primera escoria gastada de la etapa c) comprende como máximo un 7,0 % en peso de estaño, preferentemente como máximo un 5,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 3,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 2,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 1,50 % en peso, preferentemente como máximo un 1,00 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,75 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,60 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,50 % en peso, preferentemente como máximo un 0,40 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,30 % en peso de estaño.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa c), la primera escoria gastada de la etapa c) comprende como máximo un 7,0 % en peso de plomo, preferentemente como máximo un 5,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 3,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 2,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 1,50 % en peso, preferentemente como máximo un 1,00 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,75 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,60 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 0,50 % en peso, preferentemente como máximo un 0,40 % en peso de plomo.

Los límites superiores especificados sobre la presencia de cobre, estaño, plomo y de los tres metales juntos en la primera escoria gastada, cada uno de forma individual, aporta el beneficio de que el valor económico de las cantidades de los tres metales deseados que abandona el proceso con la primera escoria gastada de la etapa c) se mantiene limitado. Reduce la necesidad o el deseo de proporcionar etapas de proceso adicionales en la primera escoria gastada antes de que se pueda desechar y, de este modo, ofrece el beneficio de que se requieren menos o posiblemente ninguna etapa de tratamiento adicional antes de que se pueda desechar la primera escoria gastada o antes de considerarla aceptable en una aplicación o uso final económicamente más atractivo.

En la primera escoria gastada del proceso según la presente invención que comprende la etapa c) se recuperan la mayoría de los elementos que, en las condiciones de proceso, tienen afinidad por oxígeno mayor que estaño y/o plomo y/o cobre y/o níquel. Esto es particularmente válido para metales tales como cinc, cromo, manganeso, vanadio, titanio, hierro, aluminio, sodio, potasio, calcio y otros metales alcalinos y alcalinotérreos, pero también para otros elementos tales como silicio o fósforo.

En una realización del proceso según la presente invención, la temperatura de la escoria en la etapa c), y preferentemente también en la etapa b) que se presenta de forma adicional a continuación en el presente documento, es de al menos 1000 °C, preferentemente al menos 1020 °C, más preferentemente al menos 1040 °C, incluso más preferentemente al menos 1060 °C, preferentemente al menos 1080 °C, más preferentemente al menos 1100 °C, incluso más preferentemente al menos 1110 °C, preferentemente al menos 1120 °C, más preferentemente al menos 1130 °C, incluso más preferentemente al menos 1140 °C, preferentemente al menos 1150 °C. Los solicitantes han descubierto que la separación entre la fase metálica y la fase de escoria es más clara cuando la temperatura de la escoria cumple con el límite prescrito, y preferentemente por encima del límite prescrito. Sin pretender quedar ligado a esta teoría, los solicitantes piensan que la temperatura elevada produce una separación más clara al menos porque la viscosidad de la escoria es más baja a temperaturas más altas. Una viscosidad de escoria más baja permite que las burbujas de metal más pesado se combinen de forma más rápida para dar lugar a burbujas más grandes que se hunden más rápidamente a través de la fase de escoria hasta alcanzar la fase metálica subyacente y se combinan con ella. Una temperatura más alta también aporta la ventaja de una cinética de reacción más rápida, de modo que se puede alcanzar más rápido un equilibrio deseado.

No obstante, los solicitantes también piensan que el equilibrio entre fase metálica y fase de escoria se ve afectado por la temperatura. Normalmente, una temperatura más alta tiende a disminuir las diferencias entre los diferentes metales en términos de su afinidad por oxígeno en las condiciones de proceso. Por tanto, los solicitantes prefieren limitar la temperatura de horno en la etapa b) y/o c) a un máximo de 1300 °C, preferentemente un máximo de 1250 °C, más preferentemente un máximo de 1200 °C. Los solicitantes prefieren aplicar este límite a la mayoría, si no a todas, las etapas de proceso según la presente invención en las que se lleva a cabo una separación de fases entre al menos dos fases líquidas, normalmente una fase de escoria de sobrenadante y una fase metálica subyacente.

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de e) reducir parcialmente la primera escoria de refinado de soldadura, formando de este modo una primera composición metálica de soldadura en bruto y una segunda escoria de refinado de soldadura, seguido de separar la segunda escoria de refinado de soldadura de la primera composición metálica de soldadura en bruto.

Esta etapa e) produce una corriente de soldadura en bruto rica en estaño y/o plomo, que también contiene la mayor parte de cantidades relativamente pequeñas de cobre y/o níquel que quedaron retenidas en la primera escoria de refinado de soldadura. La primera corriente de soldadura en bruto es apropiada para ser procesada de forma adicional para un mayor enriquecimiento en estaño y/o plomo, por ejemplo, mediante tratamiento con metal de silicio como se describe en el documento DE 102012005401 A1. De forma alternativa o adicional, la presente corriente de soldadura en bruto, opcionalmente después de una etapa de enriquecimiento para aumentar el contenido de estaño y/o plomo, se puede ajustar más como se describe en el documento WO 2018/060202 A1 o similar, y posteriormente se puede someter a destilación y recuperación de estaño y/o plomo como productos metálicos de alta pureza, como se describe en el mismo documento.

Los solicitantes han descubierto que en la etapa e) la recuperación de metales de soldadura en la primera composición metálica de soldadura en bruto puede ser elevada de manera ventajosa, y cualquier retención de estaño y/o plomo, pero también de cobre y/o níquel, en la segunda la escoria de refinado de soldadura se puede mantener en valores bajos de manera ventajosa.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa e), la primera composición metálica de soldadura en bruto comprende al menos un 65 % en peso de estaño y plomo, preferentemente al menos un 67 % en peso, más preferentemente al menos un 69 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 70 % en peso,

preferentemente al menos un 72 % en peso, más preferentemente al menos un 74 % en peso, preferentemente al menos un 75 % en peso, más preferentemente al menos un 76 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 77 % en peso conjunto de estaño y plomo. Los solicitantes han descubierto que una mayor cantidad de estaño y plomo presente en la primera composición metálica de soldadura en bruto permite la recuperación de un mayor volumen de estaño y plomo de alta pureza a partir de la misma, productos que resultan de alto valor económico.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa e), la primera composición metálica de soldadura en bruto comprende al menos un 5,0 % en peso de estaño, preferentemente al menos un 7,5 % en peso, más preferentemente al menos un 10,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 15,0 % en peso, preferentemente al menos un 17 % en peso, más preferentemente al menos un 19 % en peso, aún más preferentemente al menos un 20 % en peso, preferentemente al menos un 21 % en peso, más preferentemente al menos un 22 % en peso de estaño. Los solicitantes han descubierto que cuanto mayor sea la cantidad de estaño presente en la primera composición metálica de soldadura en bruto, mayor será el volumen de estaño de alta pureza que se puede recuperar a partir de la misma.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa e), la primera composición metálica de soldadura en bruto comprende al menos un 45 % en peso de plomo, preferentemente al menos un 47,5 % en peso, más preferentemente al menos un 50 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 52 % en peso, preferentemente al menos un 53 % en peso, más preferentemente al menos un 54 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 55 % en peso de plomo. Los solicitantes han descubierto que cuanto mayor sea la cantidad de plomo presente en la primera composición metálica de soldadura en bruto, mayor será el volumen de plomo de alta pureza que se puede recuperar a partir de la misma, es decir, productos comerciales que exhiben cuotas económicas importantes. Plomo presenta además la ventaja, en cualesquiera separaciones de fases que se produzcan aguas abajo durante el procesado adicional de la primera composición metálica de soldadura en bruto, de que las corrientes metálicas líquidas que comprenden plomo tienen una mayor densidad y, por tanto, se separan más fácilmente por gravedad de cualquier fase de escoria o escoria de sobrenadante. Otra ventaja adicional es que se permite que las materias primas del proceso global contengan más plomo, de modo que se acepta una diversidad más amplia de materias primas, lo que brinda el beneficio de una selección más amplia de posibles materias primas, que posiblemente incluya materias primas que estén disponibles de manera abundante, a un precio más bajo y en condiciones más atractivas.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa e), la primera composición metálica de soldadura en bruto comprende como máximo un 26,5 % en peso de cobre y níquel, preferentemente como máximo un 25,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 22,5 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 20,0 % en peso, preferentemente como máximo un 17,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 16,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 15,5 % en peso conjunto de cobre y níquel. Los solicitantes han descubierto que resulta ventajoso tener menos cobre y níquel en la primera composición metálica de soldadura en bruto obtenida en la etapa e). La primera composición metálica de soldadura en bruto normalmente requiere someterse a etapas de purificación adicionales para reducir la presencia de metales distintos de estaño, plomo y antimonio en la composición metálica de soldadura en bruto, por ejemplo, antes de que esta composición metálica de soldadura en bruto se vuelva apropiada para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de alta pureza. Esto incluye la eliminación de cobre y níquel. Dicho tratamiento, por ejemplo, puede ser con metal de silicio como se describe en el documento DE 102012005401 A1. Silicio metálico es una sustancia química de proceso bastante costosa, y el tratamiento tiene como resultado compuestos de silicio de los metales contaminantes como subproducto, que precisan reprocesado o eliminación. Cobre y níquel que quedan retenidos en el primer metal de soldadura en bruto provocando, de este modo, un aumento del consumo de metal de silicio en dicha etapa de purificación. De este modo, resulta ventajoso limitar cobre y níquel en la primera composición metálica de soldadura en bruto de conformidad con el(s) límite(s) superior(es) prescrito(s).

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa e), la primera composición metálica de soldadura en bruto comprende como máximo un 17,5 % en peso de cobre, preferentemente como máximo un 15 % en peso, más preferentemente como máximo un 14 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 13 % en peso, preferentemente como máximo un 12 % en peso, más preferentemente como máximo un 11 % en peso de cobre. Por los motivos explicados anteriormente para cobre y níquel juntos, los solicitantes prefieren limitar cobre en la primera composición metálica de soldadura en bruto de conformidad con el límite superior prescrito.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa e), la primera composición metálica de soldadura en bruto comprende como máximo un 9,0 % en peso de níquel, preferentemente como máximo un 7,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 5,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 4,0 % en peso, preferentemente como máximo un 3,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 2,0 % en peso de níquel. Por los motivos explicados anteriormente para cobre y níquel juntos, los solicitantes prefieren limitar níquel en la primera composición metálica de soldadura en bruto de conformidad con el límite superior prescrito.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa e), la primera composición metálica de soldadura en bruto comprende como máximo un 8 % en peso de hierro, preferentemente como máximo un 8,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 7,5 % en peso, incluso más preferentemente como máximo como máximo 7,0 % en peso, preferentemente como máximo un 6,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 6,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 5,5 % en peso, preferentemente como máximo un

5,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 4,5 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 4,0 % en peso, preferentemente como máximo un 3,5 % en peso de hierro. Los solicitantes han descubierto que resulta ventajoso disponer de menos hierro en la primera composición metálica de soldadura en bruto obtenida en la etapa e). La primera composición metálica de soldadura en bruto normalmente necesita someterse a al menos una etapa de purificación adicional para reducir la presencia de metales distintos del estaño, plomo y antimonio en la composición metálica de soldadura en bruto, por ejemplo, antes de que esta composición metálica de soldadura en bruto se vuelva apropiada para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de alta pureza. Esto incluye la eliminación de hierro. Dicho tratamiento, por ejemplo, puede ser con metal de silicio como se describe en el documento DE 102012005401 A1. Silicio metálico es una sustancia química de proceso bastante costosa, y el tratamiento tiene como resultado un compuesto de silicio del metal contaminante como subproducto que necesita ser reprocesado o eliminado. Hierro que queda retido en el primer metal de soldadura en bruto provoca de este modo un aumento del consumo metal de silicio en dicha etapa de purificación. De este modo, resulta ventajoso limitar hierro en la primera composición metálica de soldadura en bruto según el(s) límite(s) superior(es) prescrito(s).

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa e), la segunda escoria de refinado de soldadura comprende como máximo un 2,0 % en peso de cobre y níquel, preferentemente como máximo un 1,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 1,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,5 % en peso, preferentemente como máximo un 0,45 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,40 % en peso juntos de cobre y níquel. Una menor cantidad de cobre y níquel en la segunda escoria de refinado de soldadura significa que también haya menos cobre y níquel en la primera composición metálica de soldadura bruto, que al final de la etapa e) está en equilibrio con la segunda escoria de refinado de soldadura. Las ventajas de tener menos cobre y níquel en la segunda escoria de refinado de soldadura incluyen, por tanto, las ventajas explicadas en otra parte del presente documento con respecto a tener menos cobre y/o níquel en la primera escoria de refinado de soldadura. Además, esta característica brinda el beneficio adicional de que menos cobre y níquel puedan terminar en la segunda composición metálica basada en plomo y estaño obtenida en la etapa f), una etapa que se presenta de forma adicional a continuación en el presente documento, y que se tendrían que recuperar a partir de la misma. Otra ventaja es que se dispone de más volumen de horno para la etapa f), lo que permite introducir una mayor cantidad de corriente de alimentación nueva como parte de la etapa f).

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa e), la segunda escoria de refinado de soldadura comprende como máximo un 8,0 % en peso y opcionalmente al menos un 1,0 % en peso de estaño y plomo, preferentemente como máximo un 7,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 6,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 5,0 % en peso, preferentemente como máximo un 4,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 4,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 3,5 % en peso conjunto de estaño y plomo. Los solicitantes han descubierto que resulta ventajoso limitar la presencia de estaño y plomo en la segunda escoria de refinado de soldadura al final de la etapa e) porque la mayoría de estas cantidades de estaño y plomo es preciso recuperar en la etapa f) aguas abajo que se introduce de forma adicional a continuación en la presente memoria, terminan en la segunda composición metálica basada en plomo y estaño, y se deben procesar de forma adicional para su recuperación en productos metálicos de primera clase de alta calidad. También es importante recuperar estaño y, en particular, plomo aguas arriba de la producción de la segunda escoria gastada en la etapa f). Típicamente, cualquier estaño y/o plomo que termine en una escoria gastada representa una pérdida de metales valiosos del proceso y puede imponer un tratamiento adicional antes de que la escoria gastada se pueda eliminar o resulte apropiada para su uso en una aplicación económica más valiosa.

Por otra parte, los solicitantes también prefieren tener al menos un 1,5 % en peso de estaño y plomo en la segunda escoria de refinado de soldadura, preferentemente al menos un 2,0 % en peso, más preferentemente al menos un 2,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 3,0 % en peso, preferentemente al menos 3,5 % en peso. Esto aporta la ventaja de tener también más estaño y plomo juntos en la primera composición metálica de soldadura en bruto, que al final de la etapa e) cabe esperar se encuentre en equilibrio con la segunda escoria de refinado de soldadura, y cuyas ventajas se han explicado en otra parte del presente documento.

En una realización de la presente invención, el proceso comprende además la etapa de f) reducir parcialmente la segunda escoria de refinado de soldadura, formando de este modo una segunda composición metálica basada en plomo y estaño y una segunda escoria gastada, seguido de separar la segunda escoria gastada de la segunda composición metálica basada en plomo y estaño.

Los solicitantes han descubierto que resulta ventajoso proporcionar la etapa de reducción extra f) aguas abajo de la etapa de producción de soldadura en bruto e), en particular una etapa de reducción sobre la segunda escoria de refinado de soldadura que se recuperó a partir de esa etapa e). Los solicitantes han descubierto que se pueden extraer metales más valiosos a partir de esta segunda escoria de refinado de soldadura por medio de la etapa f), lo que hace que la escoria restante resulte aún más apropiada para su uso en una aplicación final valiosa y/o para eliminar esta escoria como escoria gastada. Los solicitantes también han descubierto que la etapa de reducción adicional f) también puede reducir los metales susceptibles de lixiviado, tales como plomo, en la escoria a niveles suficientemente bajos como para que la escoria sobrante de la etapa f) se pueda usar de forma adicional como material valioso, o se pueda desechar de manera responsable, y esto con un número muy limitado de etapas de tratamiento adicionales, y posiblemente sin etapas de tratamiento adicionales, para reducir la concentración de metales sensibles tales como plomo y/o cinc.

En una realización, el proceso según la presente invención que incluye la etapa f) comprende añadir una primera corriente de alimentación nueva que contiene cobre a la etapa f), preferentemente antes de reducir la segunda escoria de refinado de soldadura.

5 Los solicitantes han descubierto que la adición de cobre en la etapa de reducción f) brinda una ventaja significativa porque cobre puede actuar como un excelente agente de extracción para cualesquiera otros metales valiosos que hayan quedado en la segunda escoria de refinado de soldadura después de la etapa e), y que esta extracción ventajosa se puede llevar a cabo sin perder cantidades significativas de cobre en la segunda escoria gastada que se produce en la etapa f).

10 Los solicitantes han descubierto además que la corriente de alimentación nueva que contiene cobre que se puede añadir en la etapa f) puede contener cantidades significativas de otros metales valiosos, en particular cinc, níquel, estaño y/o plomo. Los solicitantes han descubierto, siempre que se disponga de cobre suficiente, que las pérdidas, en particular de estaño y/o plomo en la segunda escoria gastada, se pueden mantener en un valor muy bajo y, por tanto, no ponen en peligro los posibles usos o rutas adicionales de esta segunda escoria gastada, ni representan una pérdida de metales valiosos económicamente significativa.

15 Los solicitantes han descubierto que una amplia diversidad de materiales resultan apropiados como corriente de alimentación nueva que contiene cobre para la etapa f). No obstante, los solicitantes prefieren que la corriente de alimentación nueva que contiene cobre para la etapa f) comprenda únicamente cantidades limitadas, y preferentemente poco o nada, de combustibles, es decir, sustancias que se oxidan fácilmente en las condiciones de proceso, por ejemplo, materiales orgánicos tales como plásticos y/o hidrocarburos, restos de combustible o aceite, etc., de forma que la temperatura de la etapa f) resulte fácilmente controlable.

20 En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa f), la primera corriente de alimentación nueva que contiene cobre comprende cobre negro y/o un material anódico de cobre gastado o rechazado.

Los solicitantes han descubierto que en la etapa f), es posible añadir una cantidad significativa de cobre negro, de composición similar al cobre negro que se proporciona en la etapa a), una etapa que se introduce de forma adicional

25 a continuación en el presente documento, a la etapa f) para extraer metales más valiosos a partir de la segunda escoria de refinado de soldadura de la etapa e) sin perder excesivamente metales valiosos adicionales en la segunda escoria usada de la etapa f). Los solicitantes han descubierto que las cantidades de dicho cobre negro de una etapa de fundición aguas arriba que son aceptables en la etapa f) son muy significativas, incluso del orden de magnitud de la cantidad de cobre negro proporcionada en la etapa a) como corriente de alimentación para la primera etapa de refinado

30 de cobre b), que también se introduce de forma adicional a continuación en la presente memoria. Los solicitantes han descubierto que la inclusión de la etapa f) en el proceso según la presente invención aumenta significativamente la capacidad de procesar cobre negro de tipo fundición y, por tanto, de procesar mayores cantidades de materias primas de menor calidad que aporten metales valiosos a bajo valor y, por tanto, con un elevado potencial de mejora. Los solicitantes han descubierto que esta forma de operar la etapa f) brinda la ventaja adicional de que una parte

35 significativa de cobre negro de la etapa de fundición aguas arriba se pueda procesar sin que todo ese cobre negro tenga que pasar por al menos la primera etapa b) de la secuencia de refinado de cobre descrita de forma adicional en el presente documento. Cualesquier metales de la corriente de alimentación de cobre negro de la etapa f) que, en las condiciones del proceso, tengan una afinidad por oxígeno mayor que cobre probablemente se eliminan antes de que el cobre de esta corriente de alimentación nueva de cobre negro a la etapa f) pueda alcanzar la etapa b) y pasar por la secuencia de proceso de refinado de cobre que comienza con la etapa b).

40 Los solicitantes también han encontrado que la etapa f) también resulta muy apropiada para introducir material anódico de cobre gastado y/o rechazado. La producción de cobre de alta calidad típicamente comprende una etapa de electrólisis, en la que se disuelve cobre desde un ánodo en el electrolito y se vuelve a depositar sobre un cátodo. El ánodo típicamente no se consume por completo y el ánodo se retira como material anódico de cobre gastado del baño

45 de electrólisis antes de que se haya disuelto todo el cobre del mismo. Los solicitantes han descubierto que la etapa f) resulta muy apropiada para introducir dicho material anódico de cobre gastado. Los ánodos de cobre para dicha etapa de electrólisis de cobre típicamente se moldean vertiendo una cantidad apropiada de cobre fundido de calidad anódica en un molde y permitiendo la solidificación tras enfriamiento. Para un buen funcionamiento de la electrólisis de cobre, los ánodos deben cumplir unos requisitos dimensionales y de forma bastante estrictos. Preferentemente, no se utilizan ánodos no conformes, sino que representan material anódico de cobre rechazado. Los solicitantes han descubierto que la etapa f) también resulta muy apropiada para introducir dicho material anódico de cobre de rechazo.

50 Los solicitantes prefieren introducir el material anódico de cobre gastado y/o rechazado como un sólido con escaso o nulo precalentamiento. Esto aporta la ventaja de que la fusión de este material consume al menos una parte del calor de reacción generado por las reacciones químicas que ocurren en la etapa f).

55 En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa f), la segunda composición metálica basada en plomo y estaño comprende al menos un 60 % en peso y opcionalmente como máximo un 90 % en peso de cobre y níquel, preferentemente al menos un 65 % en peso, más preferentemente al menos un 68 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 70 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 72 % en peso conjunto de cobre y níquel. Los solicitantes han descubierto que una gran cantidad de cobre y níquel juntos, en particular una

gran cantidad de cobre, en la segunda composición metálica basada en plomo y estaño al final de la etapa f) resulta ventajosa. Cobre y también níquel actúan en la etapa f) como agentes de extracción de otros metales valiosos, en particular estaño y plomo, y el equilibrio de fase de cobre y níquel lo hace viable en condiciones correctas, sin causar al mismo tiempo un nivel de pérdida inaceptablemente elevado de cobre y níquel en la segunda escoria gastada.

- 5 Por otro lado, los solicitantes prefieren que la segunda composición metálica basada en plomo y estaño comprenda como máximo un 85 % en peso, preferentemente como máximo un 82 % en peso, más preferentemente como máximo un 80 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 77,5 % en peso, preferentemente como máximo un 75 % en peso conjunto de cobre y níquel. Esto permite recuperar estaño y/o plomo y reduce la pérdida de los mismos en la segunda escoria gastada de la etapa f). Los solicitantes también han descubierto que el cumplimiento de este límite superior reduce en gran medida la pérdida de metales valiosos, en particular cobre, en la segunda escoria gastada al final de la etapa f).

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa f), la segunda composición metálica basada en plomo y estaño comprende al menos un 12 % en peso conjunto de estaño y plomo, preferentemente al menos un 15 % en peso, más preferentemente al menos un 17 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 18 % en peso, preferentemente al menos un 19 % en peso, más preferentemente al menos un 20 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 21 % en peso, preferentemente al menos un 22 % en peso conjunto de estaño y plomo. Los solicitantes han descubierto que una presencia mínima de metales distintos de cobre, tal como una presencia mínima conjunta de estaño y plomo, en la fase metálica al final de la etapa f) tiene la ventaja de que se pierde menos cobre en la segunda escoria gastada que está al final de la etapa f) en equilibrio con el mismo.

- 10 20 En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa f), la segunda composición metálica basada en plomo y estaño comprende al menos un 60 % en peso y opcionalmente como máximo un 85 % en peso de cobre, preferentemente al menos un 65 % en peso, más preferentemente al menos un 67 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 69 % en peso, preferentemente al menos un 70 % en peso, más preferentemente al menos un 71 % en peso de cobre. Los solicitantes han descubierto que, en particular, resulta ventajosa una gran cantidad de cobre en la segunda composición metálica basada en plomo y estaño al final de la etapa f). Cobre actúa en la etapa f) como agente de extracción para otros metales valiosos, en particular estaño y plomo, y el equilibrio de fase de cobre lo hace viable en condiciones correctas, sin provocar al mismo tiempo alguna pérdida inaceptablemente alta de cobre en la segunda escoria gastada.

15 25 30 Por otro lado, los solicitantes prefieren que la segunda composición metálica basada en plomo y estaño comprenda como máximo un 82,5 % en peso, preferentemente como máximo un 80 % en peso, más preferentemente como máximo un 77,5 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 75 % en peso, preferentemente como máximo un 72,5 % en peso de cobre. Esto permite recuperar estaño y/o plomo y reduce la pérdida de estaño y/o plomo en la segunda escoria gastada de la etapa f). Los solicitantes también han descubierto que el cumplimiento de este límite superior reduce en gran medida la pérdida de cobre valioso en la segunda escoria gastada al final de la etapa f).

- 35 40 45 En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa f), la segunda escoria gastada comprende como máximo un 2,5 % en peso conjunto de estaño y plomo, preferentemente como máximo un 2,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 1,5 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 1,00 % en peso, preferentemente como máximo un 0,95 % en peso conjunto de estaño y plomo.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa f), la segunda escoria gastada comprende como máximo un 2,0 % en peso conjunto de cobre y níquel, preferentemente como máximo un 1,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 1,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,75 % en peso, preferentemente como máximo un 0,60 % en peso conjunto de cobre y níquel.

- 50 55 En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa f), la segunda escoria gastada comprende como máximo un 2,0 % en peso de cobre, preferentemente como máximo un 1,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 1,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 0,70 % peso de cobre.

Los límites superiores especificados sobre la presencia de cobre, níquel, estaño, plomo y cualquier combinación de estos metales juntos, cada uno individualmente aporta el beneficio de que el valor económico de las cantidades de metales deseados que abandonan el proceso con la segunda escoria gastada de la etapa f) se mantiene limitado. Reduce la necesidad o el deseo de proporcionar etapas de proceso adicionales en la segunda escoria gastada antes de que se pueda desechar y, de este modo, ofrece la ventaja de que se necesitan menos o posiblemente ninguna etapa de tratamiento adicional antes de poder eliminar la segunda escoria gastada o antes de poder considerarla aceptables en una aplicación o uso final económicamente más atractivo.

- En la segunda escoria gastada del proceso según la presente invención que incluye la etapa f) se recuperan la mayoría de los elementos que en las condiciones de proceso tienen una afinidad por oxígeno mayor que estaño y/o plomo y/o cobre y/o níquel. Esto resulta particularmente válido para metales tales como cinc, cromo, manganeso, vanadio, titanio, hierro, aluminio, sodio, potasio, calcio y otros metales alcalinos y alcalinotérreos, pero también para otros elementos tales como silicio o fósforo. Cualesquiera de estos elementos que terminan en la segunda escoria gastada se eliminan del proceso y no ocupan un volumen útil de horno en comparación a cuando se reciclan a una etapa de proceso aguas arriba.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa f), dicha etapa comprende añadir un tercer agente reductor a la etapa f).

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

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa f), el tercer agente reductor comprende, y preferentemente es un metal que en las condiciones de proceso tiene una afinidad por oxígeno mayor que estaño, plomo, cobre y níquel, preferentemente metal de hierro, más preferentemente chatarra. Los solicitantes prefieren usar hierro, preferentemente chatarra como agente reductor, debido a su elevada disponibilidad en condiciones económicamente muy atractivas. Los solicitantes han descubierto que la adición del agente reductor sólido puede aportar el beneficio adicional de que el horno requiere menos calentamiento adicional para mantener o alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han descubierto que este beneficio puede ser suficientemente grande como para que el calentamiento adicional mediante combustión de un combustible usando aire y/u oxígeno pueda ser limitado o incluso apenas necesario para alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han descubierto de forma adicional que la etapa f) se puede beneficiar aún más de la adición de sílice, como se explica en otra parte del presente documento.

Los solicitantes prefieren añadir a la etapa f) una cantidad de tercer agente reductor rico en hierro, preferentemente como material multimetálico, porque este material multimetálico se encuentra disponible más fácilmente en condiciones más ventajosas que el estaño de elevada pureza, cobre de elevada pureza o hierro de elevada pureza. Otro material apropiado pueden ser los motores eléctricos, preferentemente después de su uso, debido a sus elevados contenidos en hierro para los núcleos y cobre para los bobinados. Los solicitantes han descubierto que cobre y/o estaño se pueden mantener fácilmente en la fase metálica y se puede evitar que pasen a la fase de escoria, mientras que hierro presente en esta corriente de alimentación nueva que contiene cobre pasa fácilmente a la fase de escoria tal como óxido de hierro, mientras que contribuye a la reducción química de otros metales que tienen en las condiciones del proceso una afinidad por oxígeno menor que hierro.

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de g) reciclar al menos una parte de la segunda composición metálica basada en plomo y estaño a la etapa c), preferentemente añadir la mayor parte, si no toda, la segunda composición metálica basada en plomo y estaño a la etapa c), y preferentemente antes de reducir la primera escoria de refinado de cobre , y/o reciclar al menos una parte de la segunda composición metálica basada en plomo y estaño a la etapa b) que se presenta de forma adicional a continuación en el presente documento y/o reciclar al menos una parte de la segunda composición metálica basada en plomo y estaño a la etapa d).

Los solicitantes han descubierto que los metales valiosos de la segunda composición metálica basada en plomo y estaño de la etapa f) se pueden recuperar fácilmente añadiendo esta composición a la etapa c) y/o etapa b) y/o etapa d). Los metales de la segunda composición metálica basada en plomo y estaño que tienen una mayor afinidad por oxígeno en las condiciones del proceso, se oxidan fácilmente y dan como resultado una reducción de aquellos metales que se alimentan a la etapa c) que tienen una menor afinidad por oxígeno en las mismas condiciones. La presencia en la etapa c) de los metales extra de la etapa f) da como resultado una reducción parcial de los metales presentes en forma de óxidos en la primera escoria de refinado de cobre. Como resultado de ello, los metales más valiosos, tales como Cu, Ni, Sn, Pb, Sb, As, pasan a la fase metálica de la etapa c), y los metales más susceptibles de rechazo, tales como Fe, Si y Al, pasan a la primera escoria gastada que se produce en la etapa c). La adición de esta segunda composición metálica basada en plomo y estaño en la etapa c), por tanto, mejora la separación deseada de las otras corrientes de materia prima de la etapa c) en combinación con la obtención de una separación deseada de los metales que se han recuperado a partir de la etapa f).

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa e), dicha etapa comprende añadir un segundo agente reductor a la etapa e), preferentemente a la primera escoria de refinado de soldadura antes de llevar a cabo la reducción de la misma. Los solicitantes también han descubierto que para llevar a cabo la reducción en la etapa e), además de la corriente metálica que se puede añadir a la etapa e) o como alternativa, se puede añadir un agente reductor a la etapa e). Los solicitantes han descubierto que la adición del agente reductor contribuye a la reducción química deseada. Los solicitantes han descubierto que el segundo agente reductor puede ser un gas tal como metano o gas natural, pero también puede ser un sólido o un líquido, tal como carbono, un hidrocarburo, incluso aluminio o hierro.

Los solicitantes han descubierto que la reducción en la etapa e) se puede llevar a cabo, al menos parcialmente, mediante la adición de una corriente metálica apropiada (segundo agente reductor), es decir, mediante la adición de una composición metálica que contiene metales que, en las condiciones de proceso, tienen una afinidad por oxígeno mayor que estaño y/o plomo, tales como cinc, silicio, magnesio, hierro, calcio o aluminio. Preferentemente, esta corriente metálica contiene estaño y/o plomo, y opcionalmente también puede contener algo de antimonio y/o arsénico. Este antimonio, estaño y/o plomo adicionales terminan fácilmente como parte de la primera composición metálica de soldadura en bruto de la etapa e) y se pueden recuperar fácilmente aguas abajo como parte de un producto metálico purificado de primera clase. La corriente metálica añadida preferentemente contiene solo cantidades menores de níquel y/o cobre, es

decir, metales que probablemente también terminen como parte de la primera composición metálica de soldadura en bruto de la etapa e), pero que pueden generar cargas de proceso y gastos adicionales de operación, tales como un consumo extra de silicio cuando se proporciona una etapa de tratamiento de silicio aguas abajo en el refinado de la primera composición metálica de soldadura en bruto. También hierro está preferentemente presente solo en cantidades limitadas, porque no todo el hierro añadido puede terminar en la fase de escoria, sino que abandona la etapa e) con la primera composición metálica de soldadura en bruto y aumenta las cargas de proceso aguas abajo.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa e), el segundo agente reductor comprende, y preferentemente es, un metal que tiene en condiciones del proceso una afinidad por oxígeno mayor que estaño, plomo, cobre y níquel, preferentemente el segundo el agente reductor comprende hierro metálico, más preferentemente chatarra. Los solicitantes prefieren usar hierro, preferentemente chatarra como agente reductor, debido a su alta disponibilidad en condiciones económicamente muy atractivas. Los solicitantes han descubierto que la adición del agente reductor sólido puede aportar el beneficio adicional de que el horno requiere menos calentamiento adicional para mantener o alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han descubierto que este beneficio posiblemente puede ser suficientemente grande como para que el calentamiento adicional mediante combustión de un combustible usando aire y/u oxígeno pueda ser limitado o incluso apenas se requiera para alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han descubierto además que la etapa e) se puede beneficiar de forma adicional de la adición de sílice, como se explica en otra parte del presente documento.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa e), se añade una primera corriente de alimentación nueva que contiene Pb y/o Sn a la etapa e), preferentemente a la primera escoria de refinado de soldadura antes de llevar a cabo la reducción de la misma, preferentemente a la primera alimentación nueva que contiene Pb y/o Sn que comprende, y de manera más preferida es principalmente, escoria obtenida a partir del procesado aguas abajo de corrientes concentradas de Pb y/o Sn.

Los solicitantes han descubierto que la etapa e) también es un lugar muy apropiado en el proceso para introducir materiales que sean ricos en estaño y/o plomo, pero pobres en cobre y níquel, pero que pueden contener metales que en las condiciones de proceso tienen una afinidad por oxígeno mayor que estaño y plomo. Su adición a la etapa e) tiene la ventaja de que estaño y/o plomo se recuperan fácilmente como parte de la primera composición metálica de soldadura en bruto y se extraen del proceso, mientras que los denominados metales "menos nobles" tienen un mecanismo de proceso corto y directo hacia la segunda escoria gastada producida en la etapa aguas abajo f).

Los solicitantes han descubierto que la etapa e) es muy apropiada para recuperar estaño y/o plomo, y opcionalmente antimonio y/o arsénico, en materias primas o subproductos de proceso que son ricos en dichos metales, pero relativamente pobres en cobre y/o níquel. Los solicitantes han descubierto que la primera corriente de alimentación nueva que contiene Pb y/o Sn puede contener además metales que tienen en las condiciones de proceso una afinidad por oxígeno mayor que estaño y/o plomo, tales como sodio, potasio, calcio. Dichos metales, por ejemplo, se pueden introducir como parte de las sustancias químicas de proceso utilizadas en las etapas aguas abajo para el refinado de una corriente rica en estaño y/o plomo, tal como la primera composición metálica de soldadura en bruto o un derivado de aguas abajo. Los solicitantes han descubierto que la etapa e) es muy apropiada para recuperar metales valiosos a partir de un subproducto de escoria formado en una de las etapas de refinado realizadas como parte de los procesos descritos en el documento WO 2018/060202 A1 o similar. Dichas corrientes de subproducto de escoria típicamente retienen cantidades económicamente significativas de estaño y/o plomo, pero también contienen otros metales que pueden haberse introducido como parte de las sustancias químicas de proceso.

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

- a) proporcionar una composición de cobre negro que comprende una cantidad significativa de cobre junto con una cantidad significativa de estaño y/o plomo,
- b) oxidar parcialmente la composición de cobre negro, formando así una primera fase metálica de cobre enriquecido y la primera escoria de refinado de cobre, seguido de separar la primera escoria de refinado de cobre de la primera fase metálica de cobre enriquecido,

y alimentar la primera escoria de refinado de cobre a la etapa c).

Los solicitantes han descubierto que la oxidación parcial de una materia prima de cobre negro resulta altamente eficaz para la producción de una fase de escoria, es decir, la primera escoria de refinado de soldadura, escoria que es especialmente apropiada para obtener una corriente de soldadura en bruto, tal como la primera composición metálica de soldadura en bruto de la etapa e), corriente de soldadura en bruto que puede servir como un intermedio para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de alta pureza. Los solicitantes han descubierto que esta eficacia se debe particularmente a la obtención, en la etapa d), de la primera composición metálica de cobre diluido, pero también a la secuencia de etapas de oxidación y reducción como se especifica en el proceso según la presente invención que incluye las etapas a), b), c) y d).

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa b), la recuperación de estaño en la etapa b) como parte de la primera escoria de refinado de cobre, en relación a la cantidad total de estaño presente en la etapa b), es de al menos un 20 %, preferentemente al menos un 30 %, más preferentemente al menos un 40,00 %,

aún más preferentemente al menos un 45 %, aún más preferentemente al menos un 50 %, preferentemente al menos un 55 %, más preferentemente al menos un 57 %. No es necesario especificar unidades para un % de recuperación de un elemento en particular, porque independientemente de si se consideran átomos o peso, el % de recuperación sigue siendo el mismo.

- 5 En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa b), la recuperación de plomo en la etapa b) como parte de la primera escoria de refinado de cobre, en relación a la cantidad total de plomo presente en la etapa b), es de al menos un 20 %, preferentemente al menos un 30,00 %, más preferentemente al menos 40 %, incluso más preferentemente al menos 45 %, aún más preferentemente al menos 50 %, preferentemente al menos 55 %, más preferentemente al menos 60 %.
- 10 El límite inferior especificado de la recuperación de estaño y/o plomo en la etapa b) como parte de la primera escoria de refinado de cobre tiene la ventaja de que ya en la primera etapa de oxidación que se lleva a cabo en el cobre negro, se elimina una cantidad significativa de estaño y/o plomo presente, junto con cantidades significativas de otros elementos distintos de cobre. Esto aporta la ventaja de que se alimentan menos impurezas a las etapas realizadas aguas abajo en la primera fase metálica de cobre enriquecido. Esto significa que las etapas de proceso aguas abajo en la primera fase metálica de cobre enriquecido tienen que hacer frente a una menor cantidad de impurezas, y también a una menor ocupación de volumen por parte de la primera fase metálica de cobre enriquecido. Esto normalmente significa que se libera un volumen de horno más valioso en las etapas de procesado posteriores realizadas en la primera fase metálica de cobre enriquecido, lo permite introducir material extra en estas etapas de proceso y, por tanto, la oportunidad de una mayor generación de producto de cobre final dentro del volumen de horno queda limitada. Las ventajas enumeradas están asociadas al límite inferior de recuperación de estaño en la etapa b), también al límite inferior de recuperación de plomo en la etapa b), y a una combinación de un límite inferior de recuperación de estaño con un límite inferior de recuperación de plomo en la etapa b). Los efectos son acumulativos con respecto a los dos metales, estaño y plomo, y juntos producen incluso un efecto mejorado en relación a la suma de los dos efectos individuales.
- 15 20 25
- Los solicitantes han descubierto que las recuperaciones deseadas en la etapa b) se pueden obtener controlando la presencia de oxígeno y/o donantes de oxígeno en la etapa b) dentro de los límites apropiados, si fuese necesario combinado con una adición controlada de agentes de neutralización de oxígeno, y la adición de material fundente.

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

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa a), la composición de cobre negro cumple al menos una y preferentemente todas las siguientes condiciones:

- 40
- comprende al menos un 50 % en peso de cobre,
  - comprende como máximo un 96,9 % en peso de cobre,
  - comprende al menos un 0,1 % en peso de níquel,
  - comprende como máximo un 4,0 % en peso de níquel,
  - comprende al menos un 1,0 % en peso de estaño,
- 45
- comprende como máximo un 15 % en peso de estaño,
  - comprende al menos un 1,0 % en peso de plomo,
  - comprende como máximo un 25 % en peso de plomo,
  - comprende como máximo un 3,5 % en peso de hierro, y
  - comprende como máximo 8,0 % en peso de cinc.
- 50 Los solicitantes prefieren que cualquier cobre negro que se pueda usar en el proceso según la presente invención, es decir, también cualquier cobre negro usado en una etapa de proceso que no sea la etapa b) cumpla con al menos una

de las condiciones anteriores, y preferentemente con todas.

En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende como máximo un 96,9 % en peso o mejor como máximo un 96,5 % en peso de cobre, preferentemente como máximo un 96,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 95,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 90,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 85,0 % en peso, preferentemente como máximo un 83,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 81,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 80,0 % en peso, aún más preferentemente menos de un 80,0 % en peso y preferentemente como máximo un 79,0 % peso de cobre. Aporta la ventaja de que el proceso aguas arriba para producir el cobre negro puede aceptar materias primas que comprenden muchos más metales distintos de cobre. Resulta particularmente ventajoso aceptar más estaño y/o plomo en la producción de cobre negro, y estas cantidades más elevadas de estaño y/o plomo se pueden procesar fácilmente para dar una mayor cantidad de coproducto de soldadura en bruto, un producto que tiene un valor económico relativamente alto.

En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende al menos un 50 % en peso o incluso mejor al menos un 51 % en peso de cobre, preferentemente al menos un 52 % en peso, más preferentemente al menos un 53 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 54 % en peso, aún más preferentemente al menos un 55 % en peso, preferentemente al menos un 57 % en peso, más preferentemente al menos un 59 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 60 % en peso, aún más preferentemente al menos un 62 % en peso, preferentemente al menos un 64 % en peso, más preferentemente al menos un 66 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 68 % en peso, aún más preferentemente al menos un 70 % en peso, preferentemente al menos un 71 % en peso, más preferentemente al menos un 72 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 73 % en peso, aún más preferentemente al menos un 74 % en peso, preferentemente al menos un 75 % en peso, más preferentemente al menos un 77,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 80 % en peso, aún más preferentemente al menos un 85 % en peso de cobre.

Esto aporta la ventaja de que se puede renunciar a una etapa de pre-refinado, tal como se proporciona en el documento US 3.682.623 para mejorar un cobre negro que contiene un 75-80 % en peso de cobre a aproximadamente un 85 % en peso de cobre o más (un 85,12 % en peso de cobre en el Ejemplo, Tabla VI).

Los solicitantes han descubierto además que el proceso global es más operativo y eficiente, y normalmente genera más productos de primera clase, si la concentración de cobre en el cobre negro se mantiene dentro del límite inferior prescrito. Con una menor concentración de cobre en el cobre negro, otros elementos conforman el equilibrio. Esto es bastante aceptable y, a menudo, incluso deseable si se trata de metales valiosos que conforman el equilibrio, tal como plomo, pero es incluso más interesante cuando también se incluye estaño. Estos metales consumen sustancias químicas durante cualquier etapa de oxidación y/o reducción, pero finalmente una gran parte de ellos termina en una corriente de producto de primera clase. Si, no obstante y por el contrario, son metales o elementos de menor valor los que inevitablemente acaban en una de las escorias gastadas de proceso que conforman el equilibrio, entonces la menor concentración de cobre resulta bastante desventajosa porque estos metales y/o elementos consumen sustancias químicas en las etapas de oxidación como parte de los etapas de refinado de cobre, y/o pueden consumir otras sustancias químicas en una de las etapas de reducción aguas abajo, tales como la etapa c) de proceso según la presente invención. Además, estos metales o elementos de escaso valor ocupan volumen en el horno, por lo que su presencia demanda hornos de mayor tamaño y por tanto un mayor coste de inversión. Dentro de un tamaño de equipo disponible dado, la presencia de estos metales o elementos hace las restricciones en cuanto a la introducción de materias primas de alto valor, tales como las que contienen concentraciones elevadas de cobre, estaño y/o plomo, en cualesquiera de las etapas de proceso sean más estrictas. La composición de cobre negro es típicamente un intermedio producido por otra etapa de proceso pirometalúrgico, es decir, una etapa de fundición. La etapa de fundición tiene como resultado un producto metálico fundido, denominado "cobre negro", y una escoria líquida principalmente de óxidos metálicos, normalmente en presencia de cantidades significativas de sílice. En la etapa de fundición, los solicitantes prefieren obtener un producto de cobre negro que tenga al menos la cantidad mínima especificada de cobre, porque la elevada presencia de cobre actúa como agente de extracción para otros metales valiosos, por ejemplo, estaño y plomo. Mantener la concentración de cobre en la composición de cobre negro por encima del límite especificado tiene como resultado una mayor recuperación de estos otros metales valiosos presentes en la composición de cobre negro, en lugar la pérdida de los mismos como parte de la escoria de fundición, en la que estos metales típicamente tienen escaso o nulo valor e incluso puede suponer una carga.

En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende al menos un 1,0 % en peso de estaño, preferentemente al menos un 1,5 % en peso, más preferentemente al menos un 2,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 2,5 % en peso, aún más preferentemente al menos un 3,0 % en peso, preferentemente al menos un 3,5 % en peso, más preferentemente al menos un 3,75 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 4,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 4,5 % en peso, preferentemente al menos un 5,0 % en peso, más preferentemente al menos un 5,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 6,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 6,5 % en peso, preferentemente al menos un 7,0 % en peso, más preferentemente al menos un 7,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 8,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 8,5 % en peso, preferentemente al menos un 9,0 % en peso, más preferentemente al menos un 9,5 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 10,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 11,0 % en peso de estaño. Estaño es un metal muy valioso que, en su forma de producto de alta pureza, apenas se encuentra disponible. Por tanto,

los solicitantes prefieren producir tanto estaño como su proceso sea capaz de manejar. Además, los solicitantes prefieren recuperar este estaño a partir de materias primas de bajo valor económico, en las que estaño está presente típicamente en bajas concentraciones. Dichas materias primas de bajo valor a menudo contienen cantidades elevadas de elementos difíciles de procesar en un proceso de refinado de cobre pirometalúrgico y, por tanto, primero se procesan normalmente en una etapa de fundición. Por tanto, estaño en esas materias primas de bajo valor termina principalmente como parte de la composición de cobre negro. Los solicitantes prefieren procesar tanto estaño como sea posible a partir de dichas materias primas de bajo valor y, además, prefieren que la composición de cobre negro del proceso según la presente invención contenga tanto estaño como sea posible dentro de las otras limitaciones de proceso.

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

Plomo también es un metal valioso. Además, la presencia de plomo facilita la recuperación del metal de estaño incluso más valioso, porque se comporta de manera similar a estaño, termina en las mismas corrientes de proceso, formando una mezcla llamada "soldadura", y las corrientes de soldadura resultantes tienen una elevada densidad y, por tanto, son más fáciles de separar a partir de las corrientes líquidas de menor densidad, tales como la escoria o las corrientes sólidas, tales como la escoria. Por tanto, los solicitantes prefieren tener una cantidad significativa de plomo en su proceso. Además, los solicitantes prefieren recuperar este plomo a partir de materias primas de bajo valor económico, en las que plomo suele estar presente en bajas concentraciones. Dichas materias primas de bajo valor a menudo contienen cantidades elevadas de elementos que son difíciles de procesar en un proceso de refinado de cobre pirometalúrgico y, por tanto, generalmente se procesan primero en una etapa de fundición. Por tanto, plomo en esas materias primas de bajo valor termina principalmente como parte de la composición de cobre negro. Los solicitantes prefieren obtener tanto plomo como sea posible a partir de estas materias primas de bajo valor y, por tanto, prefieren que la composición de cobre negro del proceso según la presente invención contenga tanto plomo como sea posible dentro de las otras limitaciones del proceso.

Una mayor presencia de estaño y/o plomo en el cobre negro aporta la ventaja de que las materias primas que contienen este estaño y/o plomo pueden ser procesadas en una etapa de fundición, etapa que es altamente tolerante a otras impurezas, muy superior a la de las etapas típicas llevadas a cabo como parte de un proceso de refinado de cobre, incluidas las etapas asociadas a la coproducción de otros metales no ferrosos tales como estaño y/o plomo. Estas materias primas aceptables son, por tanto, típicamente de una calidad mucho más baja y, por tanto, también de un valor económico más bajo. La mayor parte de estaño y/o plomo en el cobre negro del proceso según la presente invención termina en un coproducto de soldadura en bruto, que es un producto de valor económico relativamente elevado. Por tanto, la mejora económica de estaño y/o plomo en el cobre negro que se alimenta al proceso según la presente invención es típicamente mucho mayor que la misma cantidad introducida como parte de una materia prima mucho más concentrada que puede resultar aceptable directamente en una de las etapas del proceso de refinado de cobre, incluidos las sustancias auxiliares.

Por tanto, los solicitantes prefieren tener cantidades más elevadas de estaño y/o plomo en el cobre negro, ya que tiene la ventaja de que dentro de una cantidad limitada de estos metales que se van a producir debido a las limitaciones del equipo, se está recuperando una mayor cantidad de estos metales de bajo valor a partir de materias primas de escaso valor y, además, se puede recuperar una mayor cantidad de estos metales con una mejora económica elevada a partir de su menor valor en la materia prima y su alto valor económico en el producto final.

En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende como máximo un 15,0 % en peso de estaño, preferentemente como máximo un 14,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 13,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 12,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 11,0 % en peso, preferentemente como máximo un 10,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 9,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 8,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 7,0 % en peso, preferentemente como máximo un 6,0 % en peso de estaño. Los solicitantes han descubierto que limitar la concentración de estaño en la composición de cobre negro a los límites superiores especificados aporta la ventaja de que se permite la presencia de otros metales y elementos en la composición de cobre negro. Como se argumentó anteriormente, la presencia de cobre resulta altamente ventajosa en la etapa de fundición aguas arriba, al igual que la presencia de plomo. Por tanto, los solicitantes prefieren mantener la concentración de estaño dentro del límite superior especificado.

En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende como máximo un 25,0 % en peso de plomo, preferentemente como máximo un 24,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 23,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 22,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 21,0 % en peso, preferentemente como máximo un 20,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 19,0 % en peso, incluso

- más preferentemente como máximo un 18,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 17,0 % en peso, preferentemente como máximo un 16,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 15,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 14,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 13,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 12,0 % en peso, preferentemente como máximo un 11,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 10,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 9,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 8,0 % en peso, preferentemente como máximo un 7,0 % en peso de plomo. Los solicitantes han descubierto que limitar la concentración de plomo en la composición de cobre negro a los límites superiores especificados aporta la ventaja de que se permiten otros metales y elementos en la composición de cobre negro. Como se argumentó anteriormente, la presencia de cobre resulta muy ventajosa en la etapa de fundición aguas arriba, y también es muy deseable la presencia de cantidades significativas de estaño. Los solicitantes, por tanto, prefieren mantener la concentración de plomo dentro del límite superior especificado.
- Los solicitantes han descubierto que cantidades excesivas de estaño y/o plomo en el cobre negro afectan a cualquier etapa de separación entre cobre (y níquel) por un lado y entre estaño y plomo por otro. La separación es menos clara y existe tendencia a que estaño y/o plomo permanezcan junto con cobre. Incluso si la corriente de cobre se recicla al menos parcialmente, esto hace que circulen cantidades más elevadas de estaño y/o plomo en el proceso y ocupen el volumen de horno. Pero también si la corriente de cobre procedente de esa separación, o parte de la misma, se elimina del proceso, las cantidades elevadas de estaño y/o plomo en esa corriente representan una carga adicional para su procesado aguas abajo.
- En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende al menos un 0,1 % en peso y opcionalmente como máximo un 4,0 % en peso de níquel (Ni). Preferentemente, la corriente de alimentación de cobre negro a la etapa b) comprende al menos un 0,2 % en peso de níquel, más preferentemente al menos un 0,3 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 0,4 % en peso, aún más preferentemente al menos un 0,5 % en peso, preferentemente al menos un 0,75 % en peso, más preferentemente al menos un 1,00 % en peso de níquel.
- Níquel es un metal que está presente en muchas materias primas que contienen cobre, estaño y/o plomo, y también está presente en muchas aleaciones que contienen o incluso están basadas en hierro. Níquel exhibe en las condiciones del horno una afinidad por oxígeno que es menor que la de estaño y/o plomo, cercana y algo mayor que la de cobre. Por tanto, es un metal difícil de separar de cobre por medio de pirometalurgia. En el documento US 3.682.623, la mayor parte de níquel presente en el cobre negro pre-refinado (Tabla VI, 541,8 kg) abandona el proceso en forma de impureza en el producto de cobre refinado (Tabla XII, 300 kg), que se moldea para dar lugar a ánodos (col. 19, renglones 61-62). Una pequeña cantidad de níquel llega al producto metálico de plomo/estaño (Tabla XV, 110 kg). El proceso comprende una importante corriente de reciclaje de cobre negro, en la que níquel parece aumentar con cada ciclo (Tabla XIV, 630 kg en comparación con la Tabla VI, 500 kg). Los solicitantes han descubierto que níquel en los ánodos de cobre es un elemento perturbador en la etapa de electrorrefinado aguas abajo. En las condiciones de proceso de electrorrefinado, níquel se disuelve en el electrolito, pero no se deposita en el cátodo. Por tanto, se puede acumular en el electrolito y posiblemente se traduce en la precipitación de sales de níquel cuando se excede su límite de solubilidad. Pero incluso a niveles más bajos, níquel puede dar lugar a la pasivación del ánodo debido a la posible acumulación de un gradiente de concentración de níquel en la superficie anódica. El proceso del documento US 3.682.623 por tanto, está limitado en cuanto a su capacidad de gestión de níquel. La etapa de fusión del documento US 3.682.623 por tanto, solo puede aceptar una cantidad bastante limitada de materias primas que contengan cantidades significativas de níquel.
- Los solicitantes han descubierto ahora que el proceso según la presente invención es capaz de aceptar cantidades mucho mayores de níquel, por ejemplo, como parte del cobre negro de una etapa de fundición aguas arriba. Esta mayor tolerancia frente a níquel aporta al proceso según la presente invención, y para cualquier etapa de proceso realizado aguas arriba, una ventana de aceptación más amplia con respecto a las materias primas. El proceso según la presente invención, así como cualesquiera de sus etapas de proceso aguas arriba, puede aceptar materias primas que los procesos alternativos conocidos en la técnica no podrían aceptar, o únicamente hacerlo en cantidades muy limitadas, y que, de este modo, pueden estar disponibles más fácilmente en condiciones económicamente más atractivas.
- A pesar de la mayor tolerancia para níquel, los solicitantes también han encontrado que el proceso según la presente invención puede ser capaz de generar un producto de cobre anódico de primera clase que es más rico en cobre y comprende menos níquel en comparación con el cobre anódico producido en el documento US 3.682.623.
- En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende como máximo un 3,5 % en peso de hierro, preferentemente como máximo un 3,0 % en peso, más preferentemente como máximo un 2,5 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 2,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 1,80 % en peso, preferentemente como máximo un 1,60 % en peso de hierro.
- En una realización del proceso según la presente invención, el cobre negro comprende como máximo un 8,0 % en peso de cinc, preferentemente como máximo un 7,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 7,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 6,5 % en peso, aún más preferentemente como máximo un 6,0 % en peso, preferentemente como máximo un 5,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 5,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 4,7 % en peso de cinc.

Los solicitantes han descubierto que es aconsejable mantener las concentraciones de hierro y/o cinc dentro de los límites especificados. Estos metales típicamente se oxidan en las etapas de refinado de cobre, donde consumen sustancias auxiliares. Cinc se reduce fácilmente en cualesquiera de las etapas de reducción de proceso y, por tanto, también consume sustancias auxiliares. Además, estos metales ocupan volumen en el horno. Por estos motivos, los solicitantes quieren limitar estos metales a las respectivas concentraciones especificadas.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa b), la temperatura de la escoria en la etapa b) y/o etapa c) es de al menos 1000 °C, preferentemente al menos 1020 °C, más preferentemente al menos 1040 °C, aún más preferentemente al menos 1060 °C, preferentemente al menos 1080 °C, más preferentemente al menos 1100 °C, aún más preferentemente al menos 1110 °C, preferentemente al menos 1120 °C, más preferentemente al menos 1130 °C, incluso más preferentemente al menos 1140 °C, preferentemente al menos 1150 °C. Los solicitantes han descubierto que la separación entre la fase metálica y la fase de escoria es mejor cuando la temperatura de la escoria cumple con el límite prescrito, y preferentemente por encima del límite prescrito. Sin pretender quedar ligado a esta teoría, los solicitantes piensan que la temperatura elevada produce una mejor separación al menos debido a que la viscosidad de la escoria es menor a temperaturas elevadas. Una viscosidad de escoria más baja permite que las burbujas de metal más pesado se combinen más rápido para dar lugar a burbujas más grandes que se hunden más rápidamente a través de la fase de escoria, hasta alcanzar la fase metálica subyacente, pudiéndose combinar con ella. Una temperatura elevada también aporta la ventaja de una cinética de reacción más rápida, de modo que se pueda alcanzar un equilibrio deseado de manera más rápida.

Sin embargo, los solicitantes también piensan que el equilibrio entre metal y fase de escoria se ve afectado por la temperatura. Normalmente, una temperatura elevada tiende a disminuir las diferencias entre los diferentes metales, en términos de su afinidad por oxígeno en las condiciones del proceso. Por tanto, los solicitantes prefieren limitar la temperatura del horno en la etapa b) y/o c) a un máximo de 1300 °C, preferentemente como máximo 1250 °C, más preferentemente como máximo 1200 °C. Los solicitantes prefieren aplicar este límite a la mayoría, si no a todas, las etapas de proceso según la presente invención en las que se lleve a cabo una separación de fases entre al menos dos fases líquidas, normalmente una fase de escoria sobrenadante y una fase metálica subyacente.

A las altas temperaturas de la etapa de fundición o refinado de metales no ferrosos, tanto los metales como los óxidos metálicos se encuentran en estado líquido fundido. Los óxidos metálicos suelen tener una densidad más baja que los metales y forman una fase separada denominada "escoria" que flota en forma de fase líquida de sobrenadante encima de la fase metálica fundido. Los óxidos metálicos se pueden separar de este modo por gravedad en forma de una fase de escoria líquida separada de la fase metálica fundida. Se puede añadir sílice, normalmente en forma de arena normal, como denominado "material fundente", es decir, como diluyente de escoria y/o para mejorar la fluidez de la escoria de modo que se separe más fácilmente de la fase metálica y sea más fácil manejar. Sílice también es capaz de unir elementos particulares y, de ese modo, también afecta a la tendencia de ese elemento a formar parte de la fase de escoria en lugar de la fase metálica. Los solicitantes han descubierto que la adición de sílice es un elemento de proceso altamente deseable para muchas de las etapas que forman parte del proceso según la presente invención, en el que es preciso separar una fase de escoria y una fase metálica entre sí, debido a que sílice en muchas circunstancias contribuye a modificar el equilibrio entre la fase metálica y la fase de escoria, con el fin de sea posible separar los metales deseados en la fase metálica y dejar los metales preferidos en la fase de escoria. Los solicitantes también han descubierto que cuando la escoria contiene hierro, se extrae del horno y se somete a granulación poniendo en contacto la escoria líquida caliente con agua, la adición de sílice puede evitar el riesgo de que haya hierro presente en una forma que actúe como catalizador para la separación de agua y, por tanto, la formación de gas hidrógeno, lo que supone un peligro de explosión. Sílice también aumenta la actividad de cualquier estaño en la escoria, obligando a parte de SnO<sub>2</sub> a experimentar reducción a metal de Sn, el cual pasa a la fase metálica. Este último mecanismo reduce la cantidad de Sn que permanece en la escoria para la misma composición metálica subyacente.

En las condiciones de operación de pirometalurgia, tienen lugar diversas reacciones químicas entre los diversos metales y óxidos en el horno. Los metales que tienen una mayor afinidad por oxígeno se oxidan más fácilmente y esos óxidos tienden a pasar a la fase de escoria, mientras que los metales que tienen menor afinidad por oxígeno, cuando están presentes en forma de óxidos, se reducen fácilmente para volver a su estado metálico y estos metales tienden a pasar a la fase metálica líquida. Si se permite suficiente tiempo y superficie de contacto, se establece un equilibrio entre la fase metálica, en la que se acumulan los metales que tienen menor afinidad por oxígeno en las condiciones de proceso, y la fase de escoria, en la que se acumulan los metales que tienen mayor afinidad por oxígeno en las condiciones de proceso en forma de sus óxidos.

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

Los metales de interés para la presente invención tienen, en las condiciones típicas de horno de refinado de metales no ferrosos, afinidades por oxígeno, y tienden a distribuirse entre el metal y la fase de escoria. De menor a mayor afinidad por oxígeno y, por tanto, de una afinidad relativamente elevada a una afinidad baja por la fase metálica, la

clasificación de estos metales se puede representar aproximadamente de la siguiente manera: Au > Ag >> Bi/Cu > Ni > As > Sb > Pb > Sn >> Fe > Zn > Si > Al > Mg > Ca. Por motivos de conveniencia, se puede denominar a esto una clasificación de metales de más noble a menos noble, pero esta calificación tiene que estar vinculada a las condiciones y circunstancias particulares de los procesos pirometalúrgicos de metales no ferrosos, y puede fallar cuando se exporta a otros campos. La posición relativa de metales particulares en esta lista se puede ver afectada, entre otros, por la presencia o ausencia de otros elementos en el horno, tal como, por ejemplo, silicio.

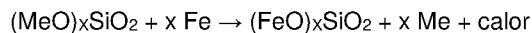
La distribución de equilibrio de metal entre la fase metálica y la fase de escoria también se puede ver afectada por la adición de oxígeno y/o materiales de neutralización de oxígeno (o agentes reductores) al baño líquido del horno.

La adición de oxígeno convierte algunos metales de la fase metálica a su forma oxidada, de forma que el óxido pasa a continuación a la fase de escoria. Los metales de la fase metálica que tienen elevada afinidad por oxígeno son más propensos a experimentar esta conversión y paso de una fase a otra. Su distribución de equilibrio entre la fase metálica y la fase de escoria puede, por tanto, estar más sujeta a cambios.

Se puede obtener lo contrario añadiendo materiales de neutralización de oxígeno. Los consumidores de oxígeno apropiados pueden ser, por ejemplo, carbono y/o hidrógeno, en cualquier forma, tal como en forma de materiales orgánicos, por ejemplo, madera u otros combustibles, tales como gas natural. Carbono e hidrógeno se oxidan fácilmente ("experimentan combustión") y se convierten en H<sub>2</sub>O y/o CO/CO<sub>2</sub>, componentes que abandonan fácilmente el baño líquido y retienen su contenido de oxígeno procedente del baño. Pero también metales tales como Si, Fe, Al, Zn y/o Ca constituyen agentes reductores apropiados. De particular interés son hierro (Fe) y/o aluminio (Al), debido a su fácil disponibilidad. Al oxidarse, estos componentes reducen algunos de los metales de la fase de escoria de su estado oxidado a su estado metálico, y estos metales a continuación pasan a la fase metálica. Ahora son los metales de la fase de escoria que tienen una menor afinidad por oxígeno los que presentan más tendencia a experimentar esta reacción de reducción y a ser partícipes del movimiento en la dirección opuesta.

En una etapa de fundición, uno de los propósitos consiste en reducir los óxidos metálicos no ferrosos valiosos que penetran con la corriente de alimentación para dar lugar a sus correspondientes metales reducidos. La dirección y velocidad de las reacciones que se producen en la etapa de fundición se pueden modificar adicionalmente controlando la naturaleza de la atmósfera del horno. Alternativamente o de forma adicional, se puede añadir material donante o de neutralización de oxígeno al horno de fundición.

Un material de neutralización de oxígeno muy apropiado para tales operaciones es hierro metálico, prefiriéndose normalmente chatarra. En las condiciones típicas de operación, hierro reacciona con óxidos calientes, silicatos y otros compuestos de metales que tienen una afinidad por oxígeno menor que hierro, para producir una masa fundida que contiene estos últimos metales en forma elemental. Las reacciones típicas incluyen:



La temperatura del baño permanece elevada a través del calor exotérmico de reacción y el calor de combustión. La temperatura se puede mantener fácilmente dentro de un intervalo en el que la escoria permanece líquida y la volatilización de plomo y/o estaño queda limitada.

Cada una de las reacciones de reducción que tienen lugar en el horno de fusión forman un equilibrio. De este modo, la conversión llevada a cabo a través de cada reacción está limitada por los equilibrios definidos en relaciones tales como las siguientes:

$$K1 = \frac{[\text{FeO}] [\text{Me}]}{[\text{MeO}] [\text{Fe}]}$$

$$K2 = \frac{[(\text{FeO})_x\text{SiO}_2] [\text{Me}]^x}{[(\text{MeO})_x\text{SiO}_2] [\text{Fe}]^x}$$

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

En caso de que Me sea cobre, K1 y K2 tienen valores elevados a temperaturas de reacción normales y, de este modo, la reducción de los compuestos de cobre transcurre sustancialmente hasta verse completada. En caso de plomo y estaño, tanto K1 como K2 presentan un valor relativamente bajo, pero cobre de la fase metálica extrae el plomo y

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

estaño metálicos de la zona de reacción de la escoria, lo que reduce las actividades de estos metales en la escoria e impulsa la reducción de plomo y estaño combinados hasta verse completada.

La presión de vapor de cinc es relativamente elevada a la temperatura de reacción típica y una proporción importante de cinc, en contraste con plomo y estaño, se puede volatilizar fácilmente fuera del horno. Los vapores de cinc que salen del horno se oxidan por contacto con el aire que, por ejemplo, puede estar presente por aspiración entre la boca del horno y la campana y/o el tubo de escape. El polvo de óxido de cinc resultante se condensa y recoge por medio de sistemas convencionales de recogida de polvo.

Preferentemente, el contenido de cobre, estaño y plomo de la escoria del horno de fundición se reduce cada uno a n 0,5 % en peso o menos. Para ello, la fase metálica debe contener suficiente cobre para actuar como disolvente desde el punto de vista de la extracción de plomo y estaño presentes en la escoria. También por este motivo, los solicitantes prefieren que la concentración de cobre en el cobre negro alimentado al proceso según la presente invención esté por encima del límite inferior especificado en otra parte del presente documento.

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de h) oxidar parcialmente la primera fase metálica de cobre enriquecido, formando así una segunda fase metálica de cobre enriquecido y una segunda escoria de refinado de cobre, seguido de la separación de la segunda escoria de refinado de cobre de la segunda fase metálica de cobre enriquecido.

Los solicitantes han descubierto que la primera fase metálica de cobre enriquecido formada en la etapa b) se puede enriquecer aún más en cobre sometiendo la corriente a una etapa de oxidación posterior. La etapa de oxidación subsiguiente conduce a la formación de una segunda escoria de refinado de cobre que puede contener cantidades económicamente significativas de metales valiosos distintos de cobre, pero en la que también queda retenida una cantidad económica significativa de cobre.

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

En una realización del proceso según la presente invención que incluye las etapas b) y h), al menos un 37,5 % en peso y mejor al menos un 38 % en peso de la cantidad total de estaño y plomo que se procesa a través de las etapas de proceso b) y/o h) se recupera en la primera escoria de refinado de cobre y la segunda escoria de refinado de cobre de manera conjunta, preferentemente al menos un 40 % en peso, más preferentemente al menos un 45 % en peso, aún más preferentemente al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 60 % en peso, más preferentemente al menos un 70 % en peso, aún más preferentemente al menos un 80 % en peso, aún más preferentemente al menos un 85 % en peso, preferentemente al menos un 90 % en peso, más preferentemente al menos un 92 % en peso, aún más preferentemente al menos un 94 % en peso, aún más preferentemente al menos un 95 % en peso de la cantidad total de estaño y plomo que se procesa a través de las etapas de proceso b) y/o h). Los solicitantes han descubierto que una elevada recuperación del estaño y/o plomo en las primeras escorias de la secuencia de etapas de refinado de cobre resulta ventajosa para obtener una mejor separación entre cobre por un lado y metales de soldadura estaño y/o plomo por otro.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye las etapas b) y h), al menos un 8,5 % en peso de la cantidad total de estaño y plomo que se procesa a través de la etapa de proceso b) se recupera en la primera escoria de refinado de cobre, preferentemente al menos un 10 % en peso, más preferentemente al menos un 15 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 20 % en peso, preferentemente al menos un 30 % en peso, más preferentemente al menos un 40 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 45 % en peso, aún más preferentemente al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 55 % en peso, más preferentemente al menos un 60 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 64 % en peso, aún más preferentemente al menos un 68 % en peso de la cantidad total de estaño y plomo que se procesa a través de la etapa de proceso b). Los solicitantes han descubierto que cuanto antes nos encontramos en la secuencia de las etapas b) y h) de refinado del cobre de manera que una mayor cantidad estaño y/o plomo se oxida y traslada a la fase de escoria de refinado del cobre, más clara será la separación global entre cobre por un lado y metales de soldadura por otro.

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

En una realización del proceso según la presente invención que incluye las etapas b) y h), al menos un 34,5 % en peso de la cantidad total de plomo que se procesa a través de las etapas de proceso b) y/o h) se recupera en la

5 primera escoria de refinado de cobre y la segunda escoria de refinado de cobre de manera conjunta, preferentemente al menos un 35 % en peso, más preferentemente al menos un 40 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 45 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso, más preferentemente al menos un 55 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 60 % en peso, aún más preferentemente al menos un 65 % en peso, preferentemente al menos un 70 % en peso, más preferentemente al menos un 75 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 80 % en peso, preferentemente al menos un 85 % en peso, más preferentemente al menos un 90 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 91 % en peso de la cantidad total de plomo que se procesa a través de las etapas de proceso b) y/o h).

10 En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de i) añadir al menos una parte de la segunda escoria de refinado de cobre al primer baño líquido y/o añadir al menos una parte de la segunda escoria de refinado de cobre a la etapa d).

15 Los solicitantes han descubierto que la composición de la segunda escoria de refinado de cobre es muy apropiada para su adición al primer baño líquido. Por tanto, los solicitantes prefieren añadir toda la segunda escoria de refinado de cobre ya es relativamente rica en metales valiosos de interés, estaño y plomo, pero también incluye cantidades significativas de cobre que pueden actuar aguas abajo como agente de extracción de metales distintos de cobre, tales como estaño y plomo. En segundo lugar, la segunda escoria de refinado de cobre contiene únicamente cantidades reducidas de metales que, en las condiciones del proceso, tienen una afinidad por oxígeno mayor que estaño y/o plomo, más particularmente metales que son menos deseados en los productos metálicos purificados finales de cobre,

20 Debido a que la segunda escoria de refinado de cobre es relativamente pobre en tales metales, la adición de esta escoria al primer baño líquido no consume un elevado volumen de horno inútil en ninguna de las etapas aguas abajo de la secuencia de proceso d), e) y f), es decir, la ruta de proceso preferida para que dichos metales "menos nobles" terminen en la escoria gastada, en este caso la segunda escoria gastada.

25 Los solicitantes han descubierto que el proceso según la presente invención que incluye las etapas b), h), c), i) y d) es muy eficaz para la producción de una fase de escoria, es decir, la primera escoria de refinado de soldadura, una escoria que resulta particularmente apropiada para producir una corriente de soldadura derivada, es decir, la primera composición metálica de soldadura en bruto, que puede servir como intermedio para la recuperación de productos de estaño y/o plomo de alta pureza. Los solicitantes han descubierto que esta eficacia se debe particularmente a la obtención, en la etapa d), de la primera composición metálica de cobre diluido, pero también a la secuencia de etapas de oxidación y reducción tal y como se especifica.

30 Los solicitantes han descubierto además que el proceso que incluye las etapas i) y d) también es altamente eficiente desde el punto de vista energético. En la etapa d), la segunda escoria de refinado de cobre que se puede añadir en la etapa i) actúa como oxidante de las impurezas del primer baño líquido. Los óxidos de cobre de la segunda escoria de refinado de cobre se reducen fácilmente a cobre elemental, liberando oxígeno y haciendo que éste se encuentre disponible para convertir esos metales, que en las condiciones de proceso tienen una afinidad por oxígeno mayor que el cobre, de su forma de metal elemental en óxidos. El cobre elemental formado en la etapa d) por tanto pasa a la fase metálica y abandona la etapa d) con la primera composición metálica de cobre diluido. Los metales que se convierten en sus óxidos en la etapa d) pasan a la fase de escoria y se recuperan en la primera escoria de refinado de soldadura.

35 Los solicitantes han descubierto que en la etapa d) una cantidad significativa de Sn y/o Pb se puede mover desde la fase metálica que penetra en el horno hasta la primera escoria de refinado de soldadura que está presente al final de la etapa d). Los solicitantes también han encontrado que estas conversiones químicas de la etapa d), de óxidos de cobre a cobre elemental y de estaño, plomo u otros metales hasta sus óxidos, se pueden lograr con relativamente poco aporte de energía adicional, oxidantes externos y/o reductores y, además, con un consumo muy escaso de sustancias químicas de proceso.

40 Los solicitantes han descubierto además que el proceso según la presente invención que incluye las etapas i) y d) también es muy eficiente desde el punto de vista energético. En la etapa i), la segunda escoria de refinado de cobre que se añadió al baño líquido aguas arriba de la etapa d) actúa como oxidante de las impurezas del primer baño líquido. Los óxidos de cobre de la segunda escoria de refinado de cobre se reducen fácilmente a cobre elemental en ese baño, liberando así oxígeno que los metales que tienen en las condiciones del proceso una afinidad por oxígeno mayor que el cobre se conviertan de su forma de metal elemental en óxidos. El cobre elemental formado en la etapa d) por tanto pasa a la fase metálica y abandona la etapa d) con la primera composición metálica de cobre diluido. Los metales que se convierten en sus óxidos en la etapa d) pasan a la fase de escoria y se recuperan en la primera escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han descubierto que en la etapa d) una cantidad significativa de Sn y/o Pb se puede mover de la fase metálica que penetra en el horno a la primera escoria de refinado de soldadura que está presente al final de la etapa d). Los solicitantes también han encontrado que estas conversiones químicas de la etapa d), de óxidos de cobre en cobre elemental y de estaño, plomo u otros metales en sus óxidos, se pueden lograr con relativamente poco aporte de energía adicional, oxidantes externos y/o reductores y, por tanto, con un consumo relativamente limitado de energía o entrada de sustancias químicas de proceso.

45 Los solicitantes también han encontrado que resulta ventajoso que la etapa c) tome únicamente la primera escoria de refinado de cobre, y que cualquier escoria de refinado de cobre subsiguiente se procese mejor por separado y

- preferentemente cada una de forma diferente. Los solicitantes han descubierto que la primera escoria de refinado de cobre es la escoria de refinado de cobre que contiene la mayor cantidad total de elementos distintos del cobre y, en particular, los elementos que, en las condiciones de horno, tienen una afinidad por oxígeno mayor que cobre, más particularmente una afinidad por oxígeno también mayor que estaño y plomo. Por tanto, los solicitantes han descubierto sorprendentemente que resulta más eficaz llevar a cabo la etapa c) en la primera escoria de refinado de cobre, es decir, antes de mezclar cualquiera de las otras escorias de refinado de cobre que se producen en las etapas de proceso aguas abajo de la etapa b). Los solicitantes han descubierto que las escorias de refinado de cobre subsiguientes típicamente comprenden concentraciones más altas de cobre y, por tanto, los solicitantes prefieren procesar estas escorias de refinado de cobre aguas abajo de manera diferente a la primera escoria de refinado de cobre.
- 5 En una realización, el proceso según la presente invención comprende además las etapas de
- j) oxidar parcialmente la segunda fase metálica de cobre enriquecido, formando de este modo una tercera fase metálica de cobre enriquecido y una tercera escoria de refinado de cobre, seguido de la separación de la tercera escoria de refinado de cobre con respecto a la tercera fase metálica de cobre enriquecido,
- 10 k) añadir al menos una parte de la tercera escoria de refinado de cobre al segundo baño líquido y/o añadir al menos una parte de la tercera escoria de refinado de cobre a la etapa I).
- 15 Los solicitantes han descubierto que la segunda fase metálica de cobre enriquecido formada en la etapa h) se puede enriquecer aún más en cobre sometiendo la corriente a la etapa de oxidación j) subsiguiente. La etapa de oxidación subsiguiente conduce a la formación de la tercera escoria de refinado de cobre, que todavía puede contener cantidades económicamente significativas de metales valiosos distintos de cobre, pero en la que también queda retenida una cantidad económica significativa de cobre. La ventaja es que estos metales valiosos que no son de cobre se vuelven recuperables a partir de la tercera escoria de refinado de cobre de una manera mucho más simple en comparación con las cantidades de metales que no son de cobre que quedan en la tercera fase metálica de cobre enriquecido si esta corriente se somete a una etapa de electrorrefinado de cobre para la recuperación de cobre de alta pureza, en la que los metales distintos de cobre tienden a representar una carga de proceso. Algunos metales que no son de cobre permanecen durante el electrorrefinado en el denominado lodo anódico y algunos otros metales que no son de cobre se disuelven en el electrolito.
- 20 Los solicitantes también han descubierto que las tres etapas de oxidación consecutivas como parte de las series b), h) y j) pueden producir, a partir de una materia prima de partida de cobre negro que puede ser bastante diluida en cobre, pero rica en estaño y/o plomo, una tercera fase metálica de cobre enriquecido que tiene una concentración de cobre que resulta muy apropiada para una purificación adicional mediante electrorrefinado, por lo que se puede denominar "calidad anódica". Los solicitantes han descubierto que la secuencia de etapas de oxidación como se especifica es capaz, a partir de un cobre negro de apenas más de un 75 % en peso de cobre, de producir una tercera fase metálica de cobre enriquecido que contiene como mucho un 99,0 % en peso de cobre. Los solicitantes también han encontrado que, junto con el procesado de cobre negro alimentado en la etapa b), las materias primas que no son de cobre extra se pueden procesar a través de la secuencia especificada de etapas de oxidación.
- 25 Los solicitantes han descubierto que la composición de la tercera escoria de refinado de cobre es muy apropiada para su adición al segundo baño líquido. Por tanto, los solicitantes prefieren añadir toda la tercera escoria de refinado de cobre al segundo baño líquido.
- 30 En primer lugar, la corriente es apropiada porque la tercera escoria de refinado de cobre todavía contiene cantidades económicamente significativas de metales valiosos de interés de estaño y/o plomo, pero también es relativamente rica en cobre, que se puede usar como agente de extracción útil para metales distintos de cobre tales como estaño y/o plomo.
- 35 En segundo lugar, la tercera escoria de refinado de cobre contiene cantidades muy pequeñas de metales que, en las condiciones de proceso, tienen una afinidad por oxígeno mayor que estaño y/o plomo, más particularmente metales que resultan menos deseados en los productos metálicos purificados finales de cobre, estaño y/o plomo, metales que se eliminan preferentemente del proceso según la presente invención como parte de la escoria gastada. Debido a que la tercera escoria de refinado de cobre es muy pobre en dichos metales, la adición de esta escoria al segundo baño líquido hace que se consuma innecesariamente muy poco volumen inútil de horno en cualquiera de las etapas aguas abajo del proceso, incluida la etapa I), pero también en cualquiera de las etapas aguas abajo de la ruta de proceso que dichos metales "menos nobles" han de seguir antes de que acabar finalmente en la escoria gastada.
- 40 Los solicitantes han descubierto además que cualquier recuperación adicional de metales valiosos a partir del segundo baño líquido, tal como en la etapa I), puede ser muy energéticamente eficiente debido a la adición de al menos una parte de la tercera escoria de refinado de cobre en la etapa k). En la etapa k), la tercera escoria de refinado de cobre que se añade al segundo baño líquido aguas arriba de cualesquiera otras etapas de recuperación de metal actúa como un oxidante para las impurezas en el segundo baño líquido. Los óxidos de cobre de la tercera escoria de refinado de cobre se reducen fácilmente a cobre elemental en la etapa I), liberando de este modo oxígeno para convertir metales que tienen en las condiciones de proceso una mayor afinidad por oxígeno que cobre desde su forma de metal elemental en óxidos. El cobre elemental formado en el procesado del segundo baño líquido de la etapa I) pasa por tanto a la fase metálica, siendo en la etapa I) la primera composición metálica de alto contenido en cobre. Los metales que se convierten en sus

óxidos en la etapa I) pasan a la fase de escoria, es decir, la tercera escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han descubierto que en la etapa I) una cantidad significativa de Sn y/o Pb se puede mover desde la fase metálica que se alimenta a la fase de escoria. Los solicitantes también han descubierto que estas conversiones químicas de la etapa I), de óxidos de cobre en cobre elemental y de estaño, plomo y/u otros metales en sus óxidos, se pueden lograr con un aporte relativamente limitado de energía adicional, oxidantes externos y/o reductores y, por tanto, con un consumo relativamente limitado de energía o entrada de sustancias químicas de proceso.

Los solicitantes han descubierto que en la etapa I), la mayor parte de cobre y níquel presentes en la primera composición metálica de cobre diluido, así como también en la tercera escoria de refinado de cobre, se pueden recuperar en la primera composición metálica de alto contenido en cobre, junto con algunos de bismuto y antimonio que puedan estar presentes, mientras que la mayor parte de estaño y/o plomo en esas corrientes se puede recuperar en la tercera escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han descubierto que la tercera escoria de refinado de soldadura se puede volver ventajosamente rica en estaño y/o plomo y también relativamente pobre en cobre, de modo que esta escoria se puede procesar adicionalmente con relativa facilidad para recuperar la mayoría de sus metales de soldadura en una corriente que se asemeja a una corriente de soldadura en bruto apropiada para procesado como

corriente de soldadura en bruto.

En una realización del proceso según la presente invención, la primera composición metálica de alto contenido en cobre se recicla al menos parcialmente a una ubicación apropiada aguas arriba en el proceso. Preferentemente, esta ubicación es la etapa b), pero una parte de la corriente reciclada se puede reciclar a la etapa h) y/o etapa j) y/o etapa c) y/o etapa d).

Los solicitantes han descubierto que, por un lado, la etapa I) también es muy apropiada para proporcionar una ruta para la eliminación de al menos una parte de níquel del proceso de fundición global, porque cualquier níquel que se introduzca en cualquier ubicación aguas arriba del proceso es probable que termine como parte de la primera composición metálica de alto contenido en cobre. Los solicitantes han descubierto, por otro lado, que si no se introduce nada o se introduce una pequeña cantidad de níquel con las alimentaciones en el proceso global, la primera composición metálica de alto contenido en cobre tiene una composición que es muy comparable a la alimentación de cobre negro proporcionada en la etapa a), que por tanto esta primera corriente de composición metálica de alto contenido en cobre se puede reciclar fácilmente a la etapa b), o alternativa y/o adicionalmente en parte a una cualquiera de las etapas subsiguientes de oxidación de cobre h) y j), para la recuperación de su cobre como parte de la tercera fase metálica de cobre enriquecido. El proceso descrito en el documento US 3.682.623 incluye dicho

reciclaje de una corriente rica en cobre a la primera etapa de oxidación llevada a cabo en el cobre negro. Cualquier reciclaje de la primera composición metálica de alto contenido en cobre de la etapa I) a la etapa b), o a una de las etapas subsiguientes h) y/o j), sin embargo, reporta beneficios en comparación con la técnica anterior de eliminación aguas arriba de las impurezas hasta una de las escorias agotadas, tales como la primera escoria gastada producida en la etapa c) y/o la segunda escoria gastada producida en la etapa f).

Los solicitantes han descubierto que, si níquel está presente en las alimentaciones al proceso, un reciclaje parcial de la primera composición metálica de alto contenido en cobre a una ubicación aguas arriba en el proceso, tal como la etapa b), c), d), h) o j), aporta la ventaja de que el níquel se concentra hasta un nivel más elevado en la primera composición metálica de alto contenido en cobre, en comparación con un proceso sin dicho reciclado parcial. Este efecto de concentración aporta la ventaja de que la extracción de una cantidad particular de níquel a partir del proceso, por ejemplo, para mantener los niveles de níquel en etapas particulares del proceso por debajo de niveles particulares, requiere la retirada de una cantidad menor de cobre junto con la cantidad de níquel. Esto aporta las ventajas de que la eliminación de níquel del proceso resulta más efectiva, el procesado posterior de la mezcla de cobre/níquel extraída se puede operar de manera más efectiva y en equipos más pequeños, y también se puede operar de manera más eficiente, es decir, con un menor consumo de energía y/o sustancias químicas de proceso.

Los solicitantes han descubierto que la primera composición metálica de alto contenido en cobre que se extrae a partir del proceso se puede procesar adicionalmente para recuperar cobre y níquel presentes por medios conocidos en la técnica, o preferentemente por los medios descritos en la solicitud de patente en tramitación junto con la presente EP-A-18172598.7 presentada el 16 mayo 2018 y que lleva por título "Improvement in Copper Electrorefining".

En una realización del proceso según la presente invención, al final de la etapa I) la primera composición metálica de alto contenido en cobre se retira del horno solo de forma parcial, y una parte de esta composición metálica se mantiene en el horno junto con la tercera escoria de refinado de soldadura. Esta parte puede representar al menos un 3 % en peso, un 4 % en peso o un 5 % en peso del total de la primera composición metálica de alto contenido en cobre presente en el horno al final de la etapa I), preferentemente al menos un 10 % en peso, más preferentemente al menos un 20 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 30 % en peso, aún más preferentemente al menos un 40 % en peso del total de la primera composición metálica de alto contenido en cobre presente en el horno. Los solicitantes han descubierto que esta cantidad de metal mejora la operabilidad del horno en el presente y al menos una de las etapas subsiguientes de proceso.

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de m) reducir parcialmente la tercera escoria de refinado de soldadura, formando de este modo una segunda composición metálica de cobre diluido y una cuarta escoria de refinado de soldadura, seguido de la separación de la cuarta escoria de refinado de soldadura

a partir de la segunda composición metálica de cobre diluido.

Los solicitantes han descubierto que la tercera escoria de refinado de soldadura puede contener cantidades de cobre y/o níquel que todavía sean bastante elevadas para derivar una corriente de tipo soldadura en bruto a partir de esta escoria. Por tanto, los solicitantes prefieren incluir la etapa m) de reducción parcial adicional como parte del proceso

5 según la presente invención. Los solicitantes han descubierto que una cantidad significativa de cobre y/o níquel presente en la tercera escoria de refinado de soldadura se puede eliminar fácilmente como parte de la segunda composición metálica de cobre diluido formada en la etapa m), mientras que la mayor parte de estaño y/o plomo se puede mantener como parte de la cuarta escoria de refinado de soldadura, antes de someter la cuarta escoria de refinado de soldadura a un procesado posterior. Preferentemente, la etapa m) se opera de manera que al menos un 10 50 % en peso de cobre presente en la etapa m) se elimine como parte de la segunda composición metálica de cobre diluido, más preferentemente al menos un 70 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 80 % en peso, aún más preferentemente al menos un 90 % en peso. Alternativa o adicionalmente, la etapa m) se opera preferentemente de manera que al menos un 50 % en peso de estaño presente en la etapa m) se recupere en la 15 cuarta escoria de refinado de soldadura, más preferentemente al menos un 70 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 80 % en peso, aún más preferentemente al menos un 90 % en peso.

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

25 En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de s) reciclar al menos una parte de la segunda composición metálica de cobre diluido formada en la etapa m) a la etapa c), preferentemente antes de que se reduzca la primera escoria de refinado de cobre, y/o reciclar al menos una parte de la segunda composición metálica de cobre diluido a la etapa d), preferentemente antes de que se oxide la primera composición metálica de plomo y estaño, y/o añadir al menos una parte de la segunda composición metálica de cobre diluido al 30 primer baño líquido.

Los solicitantes han descubierto, independientemente de la opción de reciclaje seleccionada para reciclar la segunda composición metálica de cobre diluido, que el cobre recuperado en la segunda composición metálica de cobre diluido, además de cualquier níquel que pueda estar presente, se recupera fácilmente en la primera composición metálica de cobre diluido que se forma en la etapa d), y aguas abajo encuentra fácilmente su ruta hacia la primera composición 35 metálica de alto contenido en cobre que se forma en la etapa l), con lo cual se puede retirar cobre del proceso, mientras que al mismo tiempo cualquier estaño y/o plomo en la segunda composición metálica de cobre diluido pueden encontrar fácilmente su camino hacia la primera escoria de refinado de soldadura formada en la etapa d) y luego se pueden recuperar aguas abajo como parte de la primera composición metálica de soldadura en bruto formada en la etapa e), con lo cual se pueden extraer del proceso.

40 En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de n) reducir parcialmente la cuarta escoria de refinado de soldadura, formando de este modo una segunda composición metálica de soldadura en bruto y una quinta escoria de refinado de soldadura, seguido de la separación de la segunda composición metálica de soldadura en bruto de la quinta escoria de refinado de soldadura.

45 Los solicitantes han descubierto que la cuarta escoria de refinado de soldadura es una materia prima muy apropiada para recuperar un material de tipo soldadura en bruto, muy aceptable para su posterior procesado en productos de primera clase de estaño y/o plomo de alta pureza. Los solicitantes han descubierto que en la etapa de reducción parcial n), se puede recuperar una parte importante de estaño y/o plomo presentes en el horno en la segunda composición metálica de soldadura en bruto, junto con prácticamente la totalidad de cobre y/o níquel presentes, al tiempo que es posible retener la mayoría de los metales que tienen en las condiciones del proceso una mayor afinidad 50 por oxígeno, tales como hierro, como parte de la quinta escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han descubierto que la segunda composición metálica de soldadura en bruto es apropiada para procesado adicional, por ejemplo, sometiendo la corriente a un tratamiento con metal de silicio como se describe en el documento DE 102012005401 A1. Alternativa o adicionalmente, esta corriente de soldadura en bruto, opcionalmente después de una etapa de enriquecimiento para aumentar el contenido de estaño y/o plomo, se puede ajustar más como se describe en el documento WO 2018/060202 A1 o similar, y posteriormente se puede someter a una destilación y recuperación de estaño y/o plomo en forma de productos metálicos de alta pureza, tal como se describe 55 en el mismo documento.

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de o) reducir parcialmente la quinta escoria de refinado de soldadura, formando así una tercera composición metálica basada en plomo y estaño y una tercera escoria gastada, seguido de la separación de la tercera escoria gastada con respecto a la tercera

composición metálica basada en plomo y estaño.

Los solicitantes han descubierto que resulta ventajoso proporcionar la etapa de reducción adicional o) aguas abajo de la etapa de producción de soldadura en bruto n), en particular una etapa de reducción parcial en la quinta escoria de refinado de soldadura que se recupera de esa etapa n). Los solicitantes han descubierto que se pueden extraer

5 metales más valiosos a partir de esta quinta escoria de refinado de soldadura mediante la etapa o), lo que hace que la escoria restante sea aún más apropiada para su uso en una aplicación de uso final valiosa y/o para desechar esta escoria como escoria gastada. Los solicitantes también han descubierto que la etapa de reducción adicional o) también puede reducir los metales susceptibles de lixiviado, tales como plomo, en la escoria hasta niveles suficientemente bajos como para que la escoria sobrante de la etapa o) se pueda usar de forma adicional como material valioso, o se pueda desechar de forma responsable, y esto con un número muy limitado de etapas de tratamiento adicionales, y posiblemente sin etapas de tratamiento adicionales, para reducir la concentración de metales sensibles tales como plomo y/o cinc.

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de p) oxidar parcialmente la tercera composición metálica basada en plomo y estaño, formando de este modo una cuarta composición metálica basada en plomo y estaño y una sexta escoria de refinado de soldadura, seguido de la separación de la sexta escoria de refinado de soldadura a partir de la cuarta composición metálica basada en plomo y estaño.

15 Los solicitantes han descubierto que la etapa p) presenta la ventaja de que la tercera composición metálica basada en plomo y estaño recuperada a partir de la etapa o) se separa, por un lado, en una corriente metálica en la que se concentra cobre de la etapa p), junto con la mayor parte de níquel presente, y por otro lado una fase de escoria en la que se concentra muy poco cobre pero una parte importante de estaño y/o plomo presentes en la etapa p), junto con la mayor parte de hierro, y también cinc si estuviera presente. Los solicitantes han descubierto que esta separación presenta la ventaja de que las dos corrientes resultantes de la etapa p) se pueden procesar de manera diferente y/o por separado, utilizando etapas más apropiadas para sus composiciones.

20 25 Los solicitantes han descubierto que la etapa p) presenta la ventaja de que la tercera composición metálica basada en plomo y estaño recuperada a partir de la etapa o) se separa, por un lado, en una corriente metálica en la que se concentra cobre de la etapa p), junto con la mayor parte de níquel presente, y por otro lado una fase de escoria en la que se concentra muy poco cobre pero una parte importante de estaño y/o plomo presentes en la etapa p), junto con la mayor parte de hierro, y también cinc si estuviera presente. Los solicitantes han descubierto que esta separación presenta la ventaja de que las dos corrientes resultantes de la etapa p) se pueden procesar de manera diferente y/o por separado, utilizando etapas más apropiadas para sus composiciones.

25 30 Los solicitantes han descubierto que la etapa p) presenta la ventaja de que la tercera composición metálica basada en plomo y estaño recuperada a partir de la etapa o) se separa, por un lado, en una corriente metálica en la que se concentra cobre de la etapa p), junto con la mayor parte de níquel presente, y por otro lado una fase de escoria en la que se concentra muy poco cobre pero una parte importante de estaño y/o plomo presentes en la etapa p), junto con la mayor parte de hierro, y también cinc si estuviera presente. Los solicitantes han descubierto que esta separación presenta la ventaja de que las dos corrientes resultantes de la etapa p) se pueden procesar de manera diferente y/o por separado, utilizando etapas más apropiadas para sus composiciones.

35 40 Los solicitantes han descubierto que la etapa p) presenta la ventaja de que la tercera composición metálica basada en plomo y estaño recuperada a partir de la etapa o) se separa, por un lado, en una corriente metálica en la que se concentra cobre de la etapa p), junto con la mayor parte de níquel presente, y por otro lado una fase de escoria en la que se concentra muy poco cobre pero una parte importante de estaño y/o plomo presentes en la etapa p), junto con la mayor parte de hierro, y también cinc si estuviera presente. Los solicitantes han descubierto que esta separación presenta la ventaja de que las dos corrientes resultantes de la etapa p) se pueden procesar de manera diferente y/o por separado, utilizando etapas más apropiadas para sus composiciones.

45 50 Los solicitantes han descubierto que la etapa p) presenta la ventaja de que la tercera composición metálica basada en plomo y estaño recuperada a partir de la etapa o) se separa, por un lado, en una corriente metálica en la que se concentra cobre de la etapa p), junto con la mayor parte de níquel presente, y por otro lado una fase de escoria en la que se concentra muy poco cobre pero una parte importante de estaño y/o plomo presentes en la etapa p), junto con la mayor parte de hierro, y también cinc si estuviera presente. Los solicitantes han descubierto que esta separación presenta la ventaja de que las dos corrientes resultantes de la etapa p) se pueden procesar de manera diferente y/o por separado, utilizando etapas más apropiadas para sus composiciones.

55 60 Los solicitantes han descubierto que la etapa p) presenta la ventaja de que la tercera composición metálica basada en plomo y estaño recuperada a partir de la etapa o) se separa, por un lado, en una corriente metálica en la que se concentra cobre de la etapa p), junto con la mayor parte de níquel presente, y por otro lado una fase de escoria en la que se concentra muy poco cobre pero una parte importante de estaño y/o plomo presentes en la etapa p), junto con la mayor parte de hierro, y también cinc si estuviera presente. Los solicitantes han descubierto que esta separación presenta la ventaja de que las dos corrientes resultantes de la etapa p) se pueden procesar de manera diferente y/o por separado, utilizando etapas más apropiadas para sus composiciones.

65 70 Los solicitantes han descubierto que la etapa p) presenta la ventaja de que la tercera composición metálica basada en plomo y estaño recuperada a partir de la etapa o) se separa, por un lado, en una corriente metálica en la que se concentra cobre de la etapa p), junto con la mayor parte de níquel presente, y por otro lado una fase de escoria en la que se concentra muy poco cobre pero una parte importante de estaño y/o plomo presentes en la etapa p), junto con la mayor parte de hierro, y también cinc si estuviera presente. Los solicitantes han descubierto que esta separación presenta la ventaja de que las dos corrientes resultantes de la etapa p) se pueden procesar de manera diferente y/o por separado, utilizando etapas más apropiadas para sus composiciones.

75 80 Los solicitantes han descubierto que la etapa p) presenta la ventaja de que la tercera composición metálica basada en plomo y estaño recuperada a partir de la etapa o) se separa, por un lado, en una corriente metálica en la que se concentra cobre de la etapa p), junto con la mayor parte de níquel presente, y por otro lado una fase de escoria en la que se concentra muy poco cobre pero una parte importante de estaño y/o plomo presentes en la etapa p), junto con la mayor parte de hierro, y también cinc si estuviera presente. Los solicitantes han descubierto que esta separación presenta la ventaja de que las dos corrientes resultantes de la etapa p) se pueden procesar de manera diferente y/o por separado, utilizando etapas más apropiadas para sus composiciones.

85 90 Los solicitantes han descubierto que la etapa p) presenta la ventaja de que la tercera composición metálica basada en plomo y estaño recuperada a partir de la etapa o) se separa, por un lado, en una corriente metálica en la que se concentra cobre de la etapa p), junto con la mayor parte de níquel presente, y por otro lado una fase de escoria en la que se concentra muy poco cobre pero una parte importante de estaño y/o plomo presentes en la etapa p), junto con la mayor parte de hierro, y también cinc si estuviera presente. Los solicitantes han descubierto que esta separación presenta la ventaja de que las dos corrientes resultantes de la etapa p) se pueden procesar de manera diferente y/o por separado, utilizando etapas más apropiadas para sus composiciones.

95 100 Los solicitantes han descubierto que la etapa p) presenta la ventaja de que la tercera composición metálica basada en plomo y estaño recuperada a partir de la etapa o) se separa, por un lado, en una corriente metálica en la que se concentra cobre de la etapa p), junto con la mayor parte de níquel presente, y por otro lado una fase de escoria en la que se concentra muy poco cobre pero una parte importante de estaño y/o plomo presentes en la etapa p), junto con la mayor parte de hierro, y también cinc si estuviera presente. Los solicitantes han descubierto que esta separación presenta la ventaja de que las dos corrientes resultantes de la etapa p) se pueden procesar de manera diferente y/o por separado, utilizando etapas más apropiadas para sus composiciones.

una pérdida económica significativa de metales valiosos.

Los solicitantes han descubierto que una gran diversidad de materiales resultan apropiados como corriente de alimentación nueva que contiene cobre para la etapa o). No obstante, los solicitantes prefieren que la corriente de alimentación nueva que contiene cobre a la etapa o) comprenda solo cantidades limitadas, y preferentemente poco o

5 nada, de combustibles, es decir, sustancias que se oxidan fácilmente en las condiciones del proceso, por ejemplo, materiales orgánicos tales como plásticos y/o hidrocarburos, restos de combustible o aceite, etc., de forma que la temperatura de la etapa o) resulte fácilmente controlable.

En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa o), la segunda corriente de alimentación nueva que contiene cobre comprende cobre negro y/o un material anódico de cobre gastado o rechazado.

10 Los solicitantes han descubierto que en la etapa o) se puede añadir una cantidad significativa de cobre negro, de composición similar a cobre negro que se proporciona en la etapa a), para extraer metales más valiosos a partir de la quinta escoria de refinado de soldadura obtenida en la etapa n) sin perder excesivamente metales valiosos adicionales en la tercera escoria gastada procedente de la etapa o). Los solicitantes han descubierto que las cantidades de dicho cobre negro de una etapa de fundición aguas arriba que resultan aceptables en la etapa o) son muy significativas, incluso del orden de magnitud de la cantidad de cobre negro proporcionado en la etapa a) como corriente de alimentación para la etapa b). Los solicitantes han descubierto que la inclusión de la etapa o) en el proceso según la presente invención aumenta significativamente la capacidad de procesado de cobre negro de tipo fundición y, por tanto, se pueden procesar mayores cantidades de materias primas de menor calidad que aporten metales valiosos a bajo valor y, por tanto, con un potencial de mejora de alto valor. Los solicitantes han descubierto que esta forma de operar la etapa o) aporta la ventaja adicional de poder procesar una parte significativa de cobre negro procedente de la etapa de fundición aguas arriba, sin que todo ese cobre negro tenga que pasar por al menos la primera etapa b) de proceso de la secuencia de refinado de cobre. Cualesquier metales de la corriente de alimentación de cobre negro a la etapa o), que en las condiciones de proceso tengan una afinidad por oxígeno mayor que cobre, probablemente se eliminan antes de que el cobre procedente de esta corriente de alimentación de cobre negro fresco a la etapa o) pueda llegar a la etapa b) y pasar por la secuencia del proceso de refinado de cobre de las etapas b), h) y j).

Los solicitantes también han encontrado que la etapa o) también es muy apropiada para introducir material anódico de cobre gastado y/o rechazado. La producción de cobre de alta calidad típicamente comprende una etapa de electrólisis, en la que cobre se disuelve a partir de un ánodo al interior del electrolito y se vuelve a depositar sobre el cátodo. Típicamente, el ánodo no se consume por completo y se retira en forma de material anódico de cobre gastado procedente del baño de electrólisis antes de que se haya disuelto el último cobre del mismo. Los solicitantes han descubierto que la etapa o) resulta muy apropiada para introducir dicho material anódico de cobre gastado. Los ánodos de cobre para dicha etapa de electrólisis de cobre típicamente se someten a colada vertiendo una cantidad apropiada de cobre fundido de calidad anódica en un molde y permitiendo la solidificación tras enfriamiento. Para un buen funcionamiento de la electrólisis de cobre, los ánodos deben cumplir unos requisitos bastante estrictos en cuanto a dimensión y forma. Preferentemente, no se utilizan ánodos no conformes, sino que representan material anódico de cobre de rechazo. Los solicitantes han descubierto que la etapa o) también resulta muy apropiada para introducir dicho material anódico de cobre de rechazo.

40 Los solicitantes prefieren introducir el material anódico de cobre gastado y/o rechazado en forma de sólido con escaso o nulo precalentamiento. Esto aporta la ventaja de que la fusión de este material consume al menos una parte del calor de reacción generado por las reacciones químicas que suceden en la etapa o).

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

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

50 En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa o), el sexto agente reductor comprende, y preferentemente es de manera principal, un metal que en las condiciones del proceso tiene una afinidad por oxígeno mayor que estaño, plomo, cobre y níquel, preferentemente hierro metálico, más preferentemente chatarra de hierro. Los solicitantes prefieren usar hierro, preferentemente chatarra como agente reductor, debido a su elevada disponibilidad en condiciones económicamente muy atractivas. Los solicitantes han descubierto que la adición del agente reductor sólido puede aportar la ventaja adicional de que el horno requiere menos calentamiento adicional para mantener o alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han descubierto que esta ventaja puede ser suficientemente grande como para que apenas se requiera un calentamiento adicional mediante combustión de un combustible usando aire y/u oxígeno para alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han descubierto además que la etapa o) puede aprovechar de forma adicional la adición de sílice, como se ha explicado anteriormente en la presente memoria.

- Los solicitantes prefieren añadir a la etapa o) una cantidad de sexto agente reductor rico en cobre y hierro, preferentemente como material multimetálico, ya que dicho material multimetálico se encuentra disponible de manera más fácil en condiciones más ventajosas que estaño de alta pureza, cobre de alta pureza o hierro puro. Otro material apropiado pueden ser los motores eléctricos, preferentemente dichos motores después de su uso, debido a su elevado contenido en hierro para los núcleos y cobre para los bobinados. Los solicitantes han descubierto que cobre y/o estaño se pueden mantener fácilmente en la fase metálica y evitar que pasen a la fase de escoria, mientras que cualquier cantidad de hierro en esta corriente de alimentación nueva que contiene cobre pasa fácilmente a la fase de escoria como óxido de hierro, al tiempo que se contribuye a la reducción química de otros metales que tienen en las condiciones del proceso una afinidad por oxígeno menor que hierro.
- 5      10      15      20      25      30      35      40      45      50      55
- En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa n), la etapa n) comprende además añadir un quinto agente reductor a la etapa n), preferentemente antes de reducir la cuarta escoria de refinado de soldadura.
- Los solicitantes han descubierto que el quinto agente reductor permite impulsar el resultado de la etapa de reducción n) hacia la separación deseada de metales valiosos en la segunda composición metálica de soldadura en bruto y mantener los metales rechazables en la quinta escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han descubierto que el quinto agente reductor puede ser un gas tal como metano o gas natural, pero también puede ser un sólido o un líquido, tal como carbono, un hidrocarburo, incluso aluminio o hierro.
- En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa n), el quinto agente reductor comprende, y preferentemente es de manera principal, un metal que en las condiciones del proceso tiene una afinidad por oxígeno mayor que estaño, plomo, cobre y níquel, preferentemente el quinto agente reductor comprende hierro metálico, más preferentemente chatarra de hierro. Los solicitantes prefieren usar hierro, preferentemente chatarra de hierro como agente reductor, debido a su alta disponibilidad en condiciones económicamente muy atractivas. Los solicitantes han descubierto que la adición del agente reductor sólido puede aportar la ventaja adicional de que el horno requiere menos calentamiento adicional para mantener o alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han descubierto que esta ventaja puede que sea suficientemente importante como para que el calentamiento adicional mediante combustión de un combustible usando aire y/u oxígeno pueda ser limitado o casi nulo para alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han descubierto además que la etapa n) puede aprovechar aún más la adición de sílice, como se ha explicado anteriormente en la presente memoria.
- Preferentemente, el quinto agente reductor contiene escaso cobre y/o níquel, más preferentemente menos de un 1 % en peso de cobre y níquel de manera conjunta. Esto aporta la ventaja de que exista poco o nada de cobre y/o níquel extra en la segunda composición metálica de soldadura en bruto, de modo que cualquier consumo de sustancias químicas de proceso en una etapa posterior para el refinado de esta composición de soldadura en bruto no aumente de forma significativa.
- En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa n), se añade a la etapa n una segunda corriente de alimentación nueva que contiene Pb y/o Sn, preferentemente antes de reducir la cuarta escoria de refinado de soldadura, preferentemente la segunda corriente de alimentación nueva que contiene Pb y/o Sn y preferentemente de manera principal escoria obtenida a partir del procesado posterior de corrientes concentradas de Pb y/o Sn.
- Los solicitantes han descubierto que la etapa n) también es una ubicación muy apropiada del proceso para introducir materiales ricos en estaño y/o plomo, pobres en cobre y níquel, pero que pueden contener metales que en las condiciones de proceso tienen una afinidad por oxígeno mayor que estaño y plomo. Su adición a la etapa n) aporta la ventaja de que estaño y/o plomo se recuperan fácilmente como parte de la segunda composición metálica de soldadura en bruto y se extraen del proceso, mientras que los denominados metales "menos nobles" tienen una duración corta y ruta directa de proceso hacia la tercera escoria gastada que se produce en la etapa o) aguas abajo.
- Los solicitantes han descubierto que la etapa n) es muy apropiada para recuperar estaño y/o plomo, y opcionalmente antimonio y/o arsénico, en materias primas o subproductos de proceso que son ricos en dichos metales, pero relativamente pobres en cobre y/o níquel. Los solicitantes han descubierto que la segunda corriente de alimentación nueva que contiene Pb y/o Sn puede contener además metales que tienen en las condiciones de proceso una afinidad por oxígeno mayor que estaño y/o plomo, tales como sodio, potasio, calcio. Dichos metales, por ejemplo, se pueden introducir como parte de las sustancias químicas de proceso utilizadas en las etapas aguas abajo para el refinado de una corriente rica en estaño y/o plomo, tal como la primera composición metálica de soldadura en bruto o un derivado posterior. Los solicitantes han descubierto que la etapa n) resulta muy apropiada para recuperar metales valiosos a partir de un subproducto de escoria formado en una de las etapas de refinado llevadas a cabo como parte de los procesos descritos en el documento WO 2018/060202 A1 o similar. Dichas corrientes de subproducto de escoria típicamente retienen cantidades económicamente significativas de estaño y/o plomo, pero también contienen otros metales que pudieran haberse introducido como parte de las sustancias químicas del proceso.
- Los solicitantes han descubierto que el cuarto agente reductor permite impulsar el resultado de la etapa de reducción m) hacia la separación deseada de metales valiosos en la segunda composición metálica de cobre diluido

y mantener los metales rechazables en la cuarta escoria de refinado de soldadura. Los solicitantes han descubierto que el cuarto agente reductor puede ser un gas tal como metano o gas natural, pero también puede ser un sólido o un líquido, tal como carbono, un hidrocarburo, incluso aluminio o hierro.

5 En una realización del proceso según la presente invención que incluye la etapa m), el cuarto agente reductor comprende, y preferentemente es de manera principal, un metal que en las condiciones de proceso tiene una afinidad por oxígeno mayor que estaño, plomo, cobre y níquel, preferentemente hierro metálico, más preferentemente chatarra de hierro.

10 Los solicitantes prefieren usar hierro, preferentemente chatarra de hierro como agente reductor, debido a su alta disponibilidad en condiciones económicamente muy atractivas. Los solicitantes han descubierto que la adición del agente reductor sólido puede aportar la ventaja adicional de que el horno requiera menos calentamiento adicional para mantener o alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han descubierto que esta ventaja puede ser suficientemente grande como para que el calentamiento adicional sometiendo a combustión un combustible usando aire y/u oxígeno se pueda eliminar o ser escasamente necesario para alcanzar la temperatura deseada. Los solicitantes han descubierto además que la etapa m) puede aprovechar la adición de sílice de forma adicional, como se ha explicado anteriormente en la presente memoria.

15 Los solicitantes prefieren añadir a la etapa m) una cantidad de cuarto agente reductor rico en cobre y hierro, preferentemente como material multimetalico, porque este material multimetalico se encuentra más fácilmente disponible en condiciones más ventajosas que estaño, cobre o hierro de alta pureza. Otro material apropiado pueden ser los motores eléctricos, preferentemente después de su uso, debido a su elevado contenido en hierro para los núcleos y cobre para los bobinados. Los solicitantes han descubierto que se puede mantener cobre fácilmente en la fase metálica y evitar que pase a la fase de escoria, mientras que estaño, plomo y hierro de esta corriente de alimentación nueva que contiene cobre pasan fácilmente a la fase de escoria en forma de sus respectivos óxidos, al tiempo que se contribuye a la reducción química de otros metales que tienen en las condiciones del proceso una afinidad por oxígeno menor que estaño, plomo y hierro.

20 En una realización del proceso según la presente invención, se añade una cantidad de sílice, preferentemente en forma de arena, a al menos una de las etapas de proceso que implica la separación de una fase metálica a partir de una fase de escoria.

25 Los solicitantes han descubierto que sílice favorece la formación de la fase de escoria, mejora la fluidez de la escoria y mejora la separación por gravedad de la fase metálica a partir de la fase de escoria. Sin pretender quedar limitado a esta teoría, los solicitantes piensan que la reducción de viscosidad de la escoria por sí sola mejora significativamente la separación de fases, ya que las burbujas de metal formadas en la fase de escoria debido a reducción química se mueven más fácilmente a través de la fase de escoria y pueden, por tanto, llegar a la interfase entre las dos fases, donde se pueden combinar con la fase metálica continua subyacente. La adición de sílice afecta además de manera ventajosa al equilibrio de metales particulares entre la fase metálica y la fase de escoria, en particular a plomo. La sílice también aumenta la acidez de la escoria, lo que afecta de manera adicional a los equilibrios de las diferentes fases en el horno. Cuando la escoria contiene hierro, se extrae del horno y se somete a granulación mediante contacto de la escoria líquida caliente con agua, la adición de sílice puede evitar el riesgo de que hierro esté presente en una forma que actúe como catalizador para la separación de agua y, por tanto, la formación de gas de hidrógeno, lo cual supone un peligro de explosión. La sílice también aumenta la actividad de cualquier estaño en la escoria, obligando a que parte de  $\text{SnO}_2$  se reduzca a Sn metálico, pasando Sn a la fase metálica. Este último mecanismo reduce la cantidad de Sn que queda en la escoria para la misma composición metálica subyacente.

30 En una realización del proceso según la presente invención en la que se añade cobre negro a al menos una de las etapas b), f) y o), en el que se produce cobre negro mediante una etapa de fundición.

35 Los solicitantes han descubierto que una etapa de fundición es muy apropiada, e incluso preferible, para producir una cualquiera y preferentemente todas las composiciones de cobre negro que se utilizan como corriente de alimentación posible y nueva a las etapas de proceso según la presente invención, en particular las etapas b), h), f) y/o o). La etapa de fundición ofrece la ventaja de ser simple en cuanto a operación y equipo, además de económicamente ventajosa. La etapa de fundición aporta la ventaja adicional de ser tolerante en términos de calidad de las materias primas. La etapa de fundición puede aceptar materias primas que estén muy diluidas y/o contaminadas con una amplia diversidad de componentes, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria. Debido a que estas materias primas mezcladas y/o contaminadas apenas tienen otro uso final, se pueden suministrar en condiciones económicamente muy atractivas. La capacidad de procesado de estas materias primas y mejora de los metales valiosos presentes en las mismas resulta, por tanto, de interés para el operador de proceso según la presente invención.

40 En un horno de fundición, se funden los metales y se someten a combustión los compuestos orgánicos y otros materiales combustibles. Los metales que tienen una afinidad relativamente alta por oxígeno se convierten en sus óxidos y se recogen en la fase de escoria de sobrenadante de menor densidad. Los metales que tienen menor afinidad por oxígeno permanecen como metal elemental y se quedan en la fase metálica líquida de mayor densidad en el fondo del horno de fundición. En una etapa de producción de cobre, la etapa de fundición se puede operar de manera que la mayor parte de hierro termine en la escoria, al tiempo que cobre, estaño y plomo acaban en el producto metálico, una corriente que normalmente se denomina "cobre negro". Además, la mayor parte de níquel, antimonio, arsénico y

bismuto terminan como parte del producto de cobre negro.

Los solicitantes han descubierto que el producto metálico de una etapa de fundición se puede introducir en el proceso según la presente invención en forma de líquido fundido, pero alternativamente se puede permitir la solidificación y el enfriamiento, tal como mediante granulación, lo que permite el transporte entre diferentes ubicaciones industriales, y

5 posteriormente la introducción en el proceso antes o después de volver a fundirlos. En una realización del proceso según la presente invención, se somete a pre-refinado al menos una de la primera composición metálica de soldadura en bruto y la segunda composición metálica de soldadura en bruto, usando silicio metálico para producir una composición metálica de soldadura pre-refinada. El documento DE 102012005401 A1 describe un tratamiento apropiado de pre-refinado para dicha composición metálica de soldadura en bruto.

10 En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de enfriar la primera composición metálica de soldadura en bruto y/o la segunda composición metálica de soldadura en bruto y/o la composición metálica de soldadura pre-refinada hasta una temperatura de como máximo 825 °C para producir un baño que contiene una primera escoria de sobrenadante que, por gravedad, flota sobre una primera fase de soldadura líquida fundida y templada. Los solicitantes han descubierto que esta etapa aguas abajo del proceso puede eliminar 15 una cantidad significativa de cobre y otros metales indeseables de la soldadura en bruto. Se pueden encontrar más detalles de esta etapa en el documento WO 2018/060202 A1. Los solicitantes también han descubierto que esta etapa de enfriamiento, en combinación con algunas etapas de proceso aguas abajo llevadas a cabo en esta corriente de plomo/estaño, puede ofrecer una alternativa, al menos parcial, al pretratamiento con metal de silicio mencionado en alguna otra parte del presente documento. Esto resulta ventajoso porque silicio metálico es un producto químico de proceso bastante escaso y por tanto la reducción y/o eliminación de uso resulta ventajosa.

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

25 En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de eliminar la segunda escoria de sobrenadante a partir de la segunda fase de soldadura líquida fundida y templada, formando de este modo una segunda soldadura templada.

30 En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de eliminar la primera escoria de sobrenadante a partir de la primera fase de soldadura líquida fundida y templada, formando de este modo una primera soldadura templada.

En una realización, el proceso según la presente invención comprende además la etapa de destilar la primera y/o la segunda soldadura templada, en la que se elimina plomo (Pb) de la soldadura por medio de evaporación y se obtienen un producto de destilación de cabecera y otro de fondo, preferentemente por medio de destilación a vacío.

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

40 En una realización de la presente invención, al menos una parte del proceso se supervisa y/o controla de forma electrónica, preferentemente mediante un programa informático. Los solicitantes han descubierto que el control electrónico de las etapas de proceso según la presente invención, preferentemente mediante un programa informático, aporta la ventaja de un mejor procesado, con resultados que son mucho más predecibles y que están más cerca de los objetivos de proceso. Por ejemplo, sobre la base de mediciones de temperatura, si se desean también mediciones de presión y/o nivel y/o en combinación con los resultados de los análisis químicos de muestras tomadas a partir de las corrientes de proceso y/o resultados analíticos obtenidos en línea, el programa de control puede realizar un seguimiento del equipo en lo relacionado con el suministro o eliminación de energía eléctrica, suministro de calor o de un medio refrigerante, control de flujo y/o presión. Los solicitantes han descubierto que dicho seguimiento o control resulta particularmente ventajoso con etapas que operan en modo continuo, pero también puede resultar ventajoso con etapas que funcionan en modo semicontinuo o discontinuo. Además, y preferentemente, los resultados de seguimiento obtenidos durante o después de la realización de etapas en el proceso según la presente invención, también son útiles 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 representa únicamente una parte. Preferentemente, todo el proceso global se controla por vía electrónica, más preferentemente mediante al menos un programa informático. Preferentemente, el proceso global se controla por vía electrónica en la medida de lo posible.

55 Los solicitantes prefieren que el control informático también prevea la transmisión de datos e instrucciones desde un ordenador o programa informático hasta al menos otro ordenador, programa informático o módulo de dicho programa informático, para el seguimiento y/o control de otros procesos, incluyendo entre otros los procesos descritos en el

presente documento.

Los solicitantes prefieren operar etapas particulares de proceso según la presente invención en un convertidor rotatorio de soplado superior (TBRC), opcionalmente un horno como se divulga en el documento US 3.682.623, Figuras 3-5 y su descripción asociada, o un horno comúnmente conocido como horno Kaldo o convertidor Kaldo. Los solicitantes prefieren particularmente utilizar este tipo de horno en las etapas en las que se está produciendo una reacción química y/o en las que se desea un equilibrio entre una fase de escoria fundida y una fase metálica fundida subyacente.

5 Los solicitantes han descubierto que este tipo de horno permite procesar materiales complejos, materiales que generan una gran cantidad de fase de escoria y materiales con grandes variaciones en términos de apariencia física, así como en composición química. Este tipo de horno puede aceptar como corriente de alimentación escorias de otras etapas de proceso y/o trozos grandes de material sólido, es decir, materias primas que son mucho más difíciles de introducir en otros tipos de diseño de horno.

10 Dichos hornos presentan la ventaja de que el horno puede rotar, de manera que es posible obtener un contacto más estrecho entre sólidos y líquidos, y entre las diferentes fases líquidas, lo que permite aproximarse y/o alcanzar más rápido el equilibrio deseado entre las fases.

15 Preferentemente, la velocidad de rotación del horno es variable, de manera que se puede adaptar a la etapa de proceso que tiene lugar dentro del horno. Las etapas de proceso que requieren reacción y movimiento del contenido del horno hacia el equilibrio, prefieren una elevada velocidad de rotación, mientras que otras etapas de proceso, como el caso en el que se necesita fundir una corriente de alimentación nueva sólida, pueden preferir una velocidad de rotación baja o incluso ausencia de rotación.

20 Preferentemente, el ángulo de inclinación del horno es variable, lo que permite un mejor control de la mezcla y, por tanto, también de la cinética de reacción. Un ángulo de inclinación variable también permite un mejor arranque en el caso de corrientes de alimentación sólidas, preferentemente con un ángulo de inclinación bajo, hasta que se haya formado líquido suficiente y esté suficientemente caliente, y por tanto se haya generado más líquido fluido, con el fin de mantener a flote los sólidos restantes.

25 Los solicitantes prefieren, en condiciones particulares, hacer funcionar el horno al menos de forma periódica, no en el modo de rotación convencional, sino en el denominado "modo oscilante", es decir, rotando alternativamente el horno en direcciones opuestas únicamente una parte de una rotación completa de 360°. Los solicitantes han descubierto que este modo de operación posiblemente puede evitar fuerzas extremas en el equipo de accionamiento del horno, cuando el horno se encuentre girando por completo con el mismo contenido. Los solicitantes prefieren aplicar este modo de operación cuando todavía haya una cantidad relativamente alta de sólidos en la carga de horno y una presencia de líquido demasiado baja para mantener estos sólidos a flote, o cuando el líquido del horno aún sea poco fluido, por ejemplo, porque todavía se encuentre bastante frío.

30 Los solicitantes prefieren que TBRC tenga un revestimiento refractario, y más preferentemente que el revestimiento tenga dos capas. Preferentemente, la capa interna del revestimiento, es decir, la capa en contacto con el contenido de horno, esté formada por un material que se brille visualmente a las altas temperaturas del contenido de horno durante el funcionamiento completo, al tiempo que el material de la capa subyacente permanezca oscuro cuando quede expuesto a las temperaturas internas del recipiente. Esta configuración permite detectar rápidamente los defectos en el revestimiento mediante una simple inspección visual durante el funcionamiento del horno.

35 40 La capa externa del revestimiento actúa de este modo como una especie de capa de seguridad. Los solicitantes prefieren que este revestimiento de seguridad tenga una conductividad térmica menor que la capa de revestimiento interna.

45 Al instalar el revestimiento de TBRC, éste se instala preferentemente disponiendo ladrillos refractarios individuales de forma cónica, de manera que los solicitantes prefieren proporcionar una capa adicional entre los elementos de revestimiento o ladrillos individuales, tal como una capa de cartón o cubierta. Esto aporta la ventaja de que, a medida que aumenta la temperatura del horno en su primera campaña, se incinera la capa adicional y desaparece, lo que da lugar a la dilatación térmica de los ladrillos.

50 55 Varias etapas de proceso según la presente invención prefieren que la fase metálica fundida subyacente se extraiga del horno mientras la fase de escoria líquida sobrenadante todavía está en el horno. Los solicitantes prefieren extraer este metal líquido por medio de un drenaje u orificio de extracción en el revestimiento refractario del horno. Los solicitantes prefieren tapar este orificio por medio de una varilla metálica adicional durante los movimientos de operación del horno. Para preparar la extracción de metal, los solicitantes prefieren quemar esta varilla mientras se mantiene por encima del nivel de líquido del horno y tapar temporalmente el orificio de extracción sometido a combustión con un tapón combustible, por ejemplo, hecho de cartón, después de lo cual se hace girar el horno a la posición de extracción del metal. Los solicitantes han descubierto que el tiempo de incineración del tapón combustible proporciona el tiempo necesario para hacer girar el horno hasta la posición de extracción de metal y que el orificio de extracción pase a la fase de escoria.

Para calentar el horno con suministro de calor externo, los solicitantes prefieren usar un quemador que provoque la combustión de una mezcla de combustible y fuente de oxígeno, en lugar de introducir el combustible y la fuente de

oxígeno por separado en el horno. Los solicitantes han descubierto que un quemador de mezcla de este tipo puede resultar más difícil de operar, pero presenta la ventaja de poder dirigir la llama con mayor precisión al punto preferido dentro del horno.

5 Los solicitantes han descubierto que se puede usar fácilmente la relación de combustible con respecto a fuente de oxígeno para controlar el régimen del horno oxidante/reductor dentro del mismo y, por tanto, contribuir al ajuste y/o control de la dirección de las reacciones químicas que se supone tienen lugar dentro del horno.

10 Los solicitantes han descubierto que aquellas etapas como parte del proceso según la presente invención en las que se introducen materias primas frías pueden generar dioxinas y/o compuestos orgánicos volátiles (COV). Los solicitantes prefieren llevar a cabo estas etapas de proceso en hornos que estén equipados con el equipo apropiado para capturar dioxinas y/o COV en los vapores de escape. Los solicitantes han descubierto que el proceso se puede operar de manera que solo algunos hornos requieran dicho equipo de tratamiento de gases de escape, mientras que en otros hornos la recogida y/o filtración de polvo sea suficiente para cumplir con los estándares de emisión impuestos por la normativa.

15 El proceso según la presente invención incluye varias ocasiones para transferir un metal líquido fundido y/o una fase de escoria de un horno a otro. Los solicitantes han descubierto que esta transferencia se lleva a cabo de la manera más apropiada usando cucharas de transferencia. Para proteger los materiales de construcción de las cucharas de transferencia, los solicitantes prefieren dotar a dichas cucharas de una capa interna de revestimiento de escoria sólida.

### **Ejemplo**

20 El siguiente ejemplo muestra una realización preferida de la presente invención. El ejemplo se ilustra de forma adicional en la Figura 1, que muestra un diagrama de flujo de la parte central del proceso según la presente invención. En este proceso, se recupera parte de una diversidad de materias primas y partiendo de una composición 1 de cobre negro, un producto 9 de cobre de calidad anódica refinado, un subproducto 22 de composición metálica de alto contenido en cobre, dos productos 18 y 26 de composición metálica de soldadura en bruto y tres escorias usadas 12, 20 y 28.

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

- 25 1. Materia prima de composición de cobre negro a la etapa b) (100)
2. Corriente de alimentación nueva a la etapa b) (100)
3. Primera escoria de refinado de cobre
4. Primera fase metálica de cobre enriquecido
5. Corriente de alimentación nueva a la h) (200)
- 30 6. Segunda escoria de refinado de cobre
7. Segunda fase metálica de cobre enriquecido
8. Tercera escoria de refinado de cobre
9. Tercera fase metálica de cobre enriquecido – Calidad anódica
10. Segunda composición metálica basada en plomo y estaño
- 35 11. Segunda composición metálica de cobre diluido
12. Primera escoria gastada
13. Primera composición metálica basada en plomo y estaño
14. Sexta escoria de refinado de soldadura al primer baño líquido (450) antes de la etapa d) (500)
15. Primera composición metálica de cobre diluido
- 40 16. Primera escoria de refinado de soldadura
17. Primera corriente de alimentación nueva que contiene Pb y/o Sn a la etapa e) (600)
18. Primera composición metálica de soldadura en bruto
19. Segunda escoria de refinado de soldadura
20. Segunda escoria gastada
- 45 21. Cuarta composición metálica basada en plomo y estaño
22. Primera composición metálica de alto contenido en cobre - parte eliminada del proceso
23. Tercera escoria de refinado de soldadura

- 24. Cuarta escoria de refinado de soldadura
- 25. Segunda corriente de alimentación nueva que contiene Pb y/o Sn a la etapa n) (1000)
- 26. Segunda composición metálica de soldadura en bruto
- 27. Quinta escoria de refinado de soldadura
- 5      28. Tercera escoria gastada
- 29. Tercera composición metálica basada en plomo y estaño
- 30. Primera composición metálica de alto contenido en cobre - parte reciclada a la etapa b) y/o a la etapa d)
- 31. Corriente de alimentación a la etapa j) (300)
- 50. Primera corriente de alimentación nueva que contiene cobre a la etapa f) (700)
- 10     51. Corriente de alimentación nueva a la etapa p) (1200)
- 52. Corriente de alimentación al segundo baño líquido (550) antes de la etapa l) (800)
- 53. Sexta escoria de refinado de soldadura reciclada a la etapa e) (600)
- 55. Segunda corriente de alimentación nueva que contiene cobre a la etapa o) (1100)
- 56. Corriente de alimentación nueva a la etapa c) (400)
- 15     57. Corriente de alimentación nueva al primer baño líquido (450) antes de la etapa d) (500)
- 58. Corriente de alimentación nueva a la etapa m) (900)
- 450 Primer baño líquido
- 550 Segundo baño líquido
- 100 Etapa de proceso b)
- 20     200 Etapa del proceso h)
- 300 Etapa de proceso j)
- 400 Etapa de proceso c)
- 500 Etapa de proceso d)
- 600 Etapa de proceso e)
- 25     700 Etapa de proceso f)
- 701 Etapa de proceso g)
- 800 Etapa de proceso l)
- 801 Reciclaje de la corriente 30 desde la etapa l) a la etapa de proceso b) y/o d)
- 900 Etapa de proceso m)
- 30     901 Etapa de proceso s), es decir, reciclaje de la corriente 11 desde la etapa m) a la etapa de proceso c)
- 1000 Etapa de proceso n)
- 1100 Etapa de proceso o)
- 1200 Etapa de proceso p)
- 35     1201 Etapa de proceso q) - Reciclaje de parte de la sexta escoria (14) de refinado de soldadura desde la etapa p) al primer baño líquido (450) y/o (53) a la etapa de proceso e) (600)
- 1202 Etapa de proceso r) - Reciclaje de la cuarta composición (21) metálica basada en plomo y estaño de la etapa p) al segundo baño líquido (550).

Etapa b) (100): Un convertidor rotatorio de soplado superior (TBRC), utilizado en la presente memoria como horno de refinado para la etapa b) (100), se cargó con 21.345 kg de cobre negro 1 de un horno de fusión aguas arriba, 30.524 kg de una primera composición 30 metálica de alto contenido en cobre reciclada del proceso aguas abajo de la etapa l) (800) como parte de un ciclo de proceso anterior y 86.060 kg de corriente de alimentación nueva 2. La corriente de alimentación nueva 2 consistía principalmente en bronce, latón rojo y algunas materias primas ricas en cobre, pero de bajo contenido en otros metales valiosos. Las composiciones y cantidades de todas las corrientes de alimentación a la carga del horno de la etapa b) (100) se muestran en la Tabla I. A las corrientes de alimentación introducidas de este modo se les añadió una cantidad de flujo de sílice en forma de flujo de arena suficiente para obtener los efectos

deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria. La corriente de alimentación se fundió y/o calentó en condiciones oxidantes y parcialmente con inyección de oxígeno mientras se hacía rotar el horno.

Tabla I

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

- 5 Una cantidad significativa de cinc presente en la corriente de alimentación abandonó del horno. Al final de la primera etapa de oxidación b) (100), la primera escoria 3 de refinado de cobre se vertió y transfirió a un horno de retratamiento de escoria para ser sometida a la etapa de proceso c) (400). Esta primera escoria 3 de refinado de cobre era rica en plomo, estaño, cinc y hierro. La composición detallada de esta escoria 3 así como la primera fase 4 metálica de cobre enriquecido y el polvo producido durante la etapa b) (100), junto con sus cantidades, se muestran en la Tabla II. La primera fase 4 metálica de cobre enriquecido se transfirió a otro TBRC para ser sometida a la etapa de proceso h) (200).
- 10

Tabla II

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

- 15 Etapa h) (200): A la primera fase 4 de cobre metálico enriquecido se le añadieron 27.091 kg de corriente 5 de alimentación nueva rica en cobre y también una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria. Esta corriente 5 de alimentación nueva consistía en algo de cobre negro extra procedente del fundidor aguas arriba además de material sólido rico en cobre para enfriar la temperatura del horno. La composición y cantidades de las corrientes de alimentación a la carga del horno de la etapa h) (200) se exponen en la Tabla III.

Tabla III

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

5 La oxidación del contenido del horno se llevó a cabo insuflando oxígeno en el contenido del horno. Al final de la segunda etapa de oxidación, la segunda escoria de refinado de cobre 6 se vertió y se transfirió a otro horno de retratamiento de escoria para someterse a la etapa d) (500). La segunda fase 7 metálica de cobre enriquecido restante se transfirió a otro TBRC para ser sometida a la etapa j) (300). La composición y cantidades de la segunda escoria 6 de refinado de cobre y la segunda fase 7 metálica de cobre enriquecido se muestran en la Tabla IV. Como se puede apreciar en la Tabla IV, la fase metálica 7 se había enriquecido significativamente en cuanto a contenido de cobre, en comparación con las corrientes 4 y 5 de alimentación de horno de la Tabla III.

10 Tabla IV

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

Etapa j) (300): A la segunda fase 7 metálica de cobre enriquecido, se añadieron otros 22.096 kg de corriente 31 de alimentación nueva rica en cobre. La composición y cantidades de las corrientes de alimentación a la carga de horno de la etapa j) (300) se muestran en la Tabla V.

Tabla V

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

Se realizó soplado de oxígeno sobre el contenido del horno, y al final del período de soplado se añadió una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria, antes de verter la tercera escoria 8 de refinado de cobre. El La fase 9 metálica de cobre de calidad anódica restante se eliminó del horno para su posterior procesado, por ejemplo, mediante purificación por electrorrefinado. La composición y cantidades de la tercera escoria 8 de refinado de cobre y del cobre de calidad anódica 9 se proporcionan en la Tabla VI. Como se puede apreciar en la Tabla VI, la fase metálica 9 se había enriquecido de forma adicional en contenido de cobre, en comparación con las corrientes 7 y/o 31 de alimentación de horno de la Tabla V.

10 Tabla VI

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

15 Etapa c) (400): En otro TBRC utilizado como horno de retratamiento de escoria se introdujeron 26.710 kg de la primera escoria 3 de refinado de cobre (con la composición proporcionada en la Tabla VII), junto con 6.099 kg de corriente 56 de alimentación nueva y 11.229 kg de una segunda fase 11 metálica de cobre diluido obtenida a partir de una etapa de proceso m) (900) procedente de un ciclo de proceso anterior y junto con 23.000 kg de una segunda fase o composición 10 metálica basada en plomo y estaño obtenida a partir de una etapa de proceso f) (700) procedente de un ciclo de proceso anterior. A este contenido de horno se añadieron 10.127 kg de chatarra de hierro como agente reductor. Además, se añadió una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de seguridad, separación de fase y/o fluidez de la escoria. Una vez completado el llenado, el horno se hizo rotar a una velocidad dentro del intervalo de 18-20 rpm. La composición y cantidades de las alimentaciones a la carga del horno de la etapa c) (400) se muestran en la Tabla VII.

Tabla VII

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

Cuando la reducción de cobre, estaño y plomo había progresado de manera suficiente, se había producido una primera composición 13 metálica basada en plomo y estaño, polvo y una primera escoria gastada 12. Las composiciones y cantidades de estos productos se proporcionan en la Tabla VIII. La primera escoria usada 12 se vertió y se eliminó del proceso. La primera composición metálica basada en plomo y estaño 13 se transfirió a otro TBRC para formar parte del primer baño líquido 450.

5

Tabla VIII

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

- 10 Etapa d) (500): Para formar el primer baño líquido 450, a los 46.718 kg de la primera composición 13 metálica basada en plomo y estaño se añadieron 17.164 kg de la segunda escoria 6 de refinado de cobre (que tiene la composición proporcionada en la Tabla IV) junto con 9.541 kg de corriente 57 de alimentación nueva y 474 kg de sexta escoria 14 de refinado de soldadura (reciclada a partir de la etapa p del proceso aguas abajo) (1200) como parte de un ciclo de proceso anterior). Además, se añadió una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria. Las composiciones y cantidades de los componentes del primer baño líquido 450, que formaron la carga de horno para la etapa d) (500), se muestran en la Tabla IX.
- 15

# ES 2 908 892 T7

Tabla IX

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

La mezcla de escorias y fase metálica se hizo reaccionar hasta que en la fase de escoria se redujeron de forma suficiente las concentraciones de cobre y/o níquel. La reacción produjo más estaño y plomo en la fase de escoria. En ese momento, el horno se aprovechó la parte inferior del horno, eliminando así una primera composición 15 metálica de cobre diluido a partir del mismo. La primera escoria 16 de refinado de soldadura junto con aproximadamente 1 tonelada métrica sobrante de la primera fase 15 metálica de cobre diluido se hizo pasar a otro TBRC para ser sometida a la siguiente etapa e) (600). Las composiciones y cantidades de ambas corrientes de producto obtenidas a partir de la etapa 500, exceptuando 1 tonelada métrica de fase metálica que había quedado con la fase de escoria, se exponen en la Tabla X.

Tabla X

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

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

Etapa e) (600): Se añadieron 14.987 kg de la primera corriente 17 de alimentación nueva que contenía plomo y estaño a la primera escoria 16 de refinado de soldadura antes de que esta mezcla se redujera en la etapa e) (600). La reducción se llevó a cabo mediante la adición de 8.017 kg de chatarra de hierro como agente reductor. Además, se añadieron al horno como parte de la etapa e) (600) 8.650 kg de la sexta escoria 53 de refinado de soldadura, obtenida a partir del proceso aguas abajo de la etapa p) (1200) como parte de un ciclo de proceso anterior, además de una

## ES 2 908 892 T7

cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria. Las composiciones y cantidades de las alimentaciones que forman la carga de horno para la etapa e) (600) se muestran en la Tabla XI.

Tabla XI

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

5

Una cantidad sustancial de cinc se extrajo del contenido del contenido de horno durante esta etapa de reducción parcial. La reducción se detuvo cuando la concentración de Sn en la fase de escoria había alcanzado el nivel objetivo. En ese momento, el horno se aprovechó nuevamente en la parte inferior para eliminar la primera composición 18 metálica de soldadura en bruto a partir del proceso. La primera composición 18 metálica de soldadura en bruto se procesó adicionalmente en productos de primera clase de plomo y estaño. La segunda escoria 19 de refinado de soldadura se hizo pasar a otro TBRC para tratamiento adicional como parte de la etapa f) (700). Las composiciones y cantidades del primer metal 18 de soldadura en bruto, la segunda escoria 19 de refinado de soldadura, así como el polvo obtenido en la etapa e) (600) se muestran en la Tabla XII.

Tabla XII

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

15

Etapa f) (700): Se llevó a cabo una etapa de reducción adicional en la segunda escoria 19 de refinado de soldadura añadiendo 1.207 kg de chatarra de hierro como agente reductor. Además, se añadieron como parte de la etapa f) (700) 22.234 kg de la primera corriente 50 de alimentación nueva que contenía cobre y una cantidad de flujo de arena

suficiente para obtener los efectos deseados de seguridad, separación de fase y/o fluidez de la escoria. Esta corriente 50 de alimentación nueva consistía en algo de cobre negro adicional procedente del fundidor aguas arriba además de algunos materiales de escoria sobrantes recogidos en otras etapas del proceso. Las composiciones y cantidades de las corrientes de alimentación a la carga del horno de la etapa f) (700) se proporcionan en la Tabla XIII.

5 Tabla XIII

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

10 Cuando Cu, Sn y Pb en la escoria se redujeron a un máximo de un 0,50 % cada uno, se produjeron una segunda fase 10 metálica basada en plomo y estaño y una segunda escoria gastada 20. Las composiciones y cantidades de las mismas se proporcionan en la Tabla XIV. La segunda escoria gastada 20 se vertió y se retiró del proceso. La segunda composición 10 metálica basada en plomo y estaño se hizo pasar a la etapa c) (400) del siguiente ciclo de proceso antes de reducir la primera escoria (3) de refinado de cobre.

Tabla XIV

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

15 Etapa I) (800): se alimentaron 17.024 kg de la tercera escoria 8 de refinado de cobre (que tenía la composición que se muestra en la Tabla VI) se alimentó a un TBRC utilizado como horno de retratamiento de escoria junto con 14.920 kg de corriente 52 de alimentación nueva rica en cobre y 49.792 kg de la primera fase 15 metálica de cobre diluido obtenida a partir de la etapa d) (500). Además, se añadió una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria. Estos materiales se fundieron junto con la cuarta fase 21 metálica basada en plomo y estaño (20.665 kg) obtenida a partir del proceso aguas abajo de la etapa p) (1200) como parte de un ciclo de proceso anterior. Estas corrientes de alimentación juntas componían el segundo baño líquido 550. Una vez que se completó el llenado y la fusión, se hizo rotar el horno a una velocidad de 20 rpm. Las

20

# ES 2 908 892 T7

composiciones y cantidades de las corrientes de alimentación a la carga de horno de retratamiento de escoria para la etapa I) (800) se muestran en la Tabla XV.

Tabla XV

Etapa 1) (800)	Cuarta fase metálica basada en Pb-Sn – 21		Corriente de alimentación nueva 52		Primera fase metálica de Cu diluido – 15		Tercera escoria de refinado de cobre – 8	
Mt/carga	20,665		14,920		49,792		17,024	
	Mton	% en peso	Mton	% en peso	Mton	% en peso	Mton	% en peso
Cu	16,483	79,76 %	3,985	30,10 %	35,387	71,07 %	12,535	73,63 %
Sn	1,882	9,11 %	0,610	4,61 %	5,925	11,90 %	0,138	0,81 %
Pb	1,643	7,95 %	3,104	23,45 %	4,541	9,12 %	0,465	2,73 %
Zn	0,019	0,09 %	0,792	5,98 %	0,023	0,05 %	0,192	1,13 %
Fe	0,012	0,06 %	1,363	10,29 %	0,013	0,03 %	0,109	0,64 %
Ni	0,533	2,58 %	0,316	2,39 %	3,331	6,69 %	0,375	2,20 %
Sb	0,063	0,31 %	0,043	0,33 %	0,304	0,61 %	0,099	0,58 %
Bi	0,006	0,03 %	0,000	0,00 %	0,017	0,03 %	0,006	0,04 %
As	0,011	0,05 %	0,000	0,00 %	0,022	0,05 %	0,006	0,03 %

- 5 La mezcla se hizo reaccionar, en caso necesario, además, se oxidó parcialmente usando soplado de oxígeno, hasta que las concentraciones de cobre y níquel en la escoria alcanzaron sus valores objetivo. En ese momento, se aprovechó la parte inferior del horno para eliminar 64.500 kg de la primera composición metálica de alto contenido en cobre (corrientes 22 y 30 juntas) a partir de la tercera 23 escoria de refinado de soldadura. La tercera escoria 23 de refinado de soldadura, junto con aproximadamente 6 toneladas métricas de la primera fase metálica de alto contenido en cobre que se mantuvo con la escoria se hizo pasar a otro TBRC para su tratamiento adicional como parte de la etapa m) (900). Las composiciones y cantidades de las corrientes de producto al final de la etapa I) (800) se exponen en la Tabla XVI, y esta vez incluyen las 6 toneladas métricas de fase metálica que quedaron con la fase de escoria en su camino a la siguiente etapa de tratamiento.
- 10

Tabla XVI

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

15

De la primera composición metálica de alto contenido en cobre en el horno, se alimentaron 30.524 kg al horno de refinado de cobre como corriente 30 para comenzar una nueva etapa b) (100) de un ciclo posterior. Se eliminaron del proceso 33.976 kg en forma de corriente 22, para su posterior procesado.

Etapa m) (900): Despues de eliminar (30.524 kg + 33.976 kg =) 64.500 kg de la primera fase (22+30) metálica de alto contenido de cobre procedente del horno, el contenido del horno se hizo pasar a otro TBRC para su tratamiento adicional como parte de la etapa m) (900). La mezcla de 39.276 kg de la tercera escoria 23 de refinado de soldadura y 6 toneladas de metal que tenía la composición de la primera composición metálica de alto contenido en cobre se redujo parcialmente como parte de la etapa m) (900). Se introdujo chatarra de hierro como agente reductor. Además, se añadió a la etapa m) una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de escoria, y una cantidad menor (37 kg) de corriente 58 de alimentación nueva. Las composiciones y cantidades de las corrientes de alimentación que forman la carga de horno para la etapa m) (900) se proporcionan en la Tabla XVII.

10 Tabla XVII

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

La etapa de reducción m) (900) se detuvo cuando las concentraciones de cobre y níquel en la fase de escoria se habían reducido de manera suficiente. En ese momento, el horno se aprovechó la parte inferior para eliminar una cantidad de 11.229 kg de la segunda composición 11 metálica de cobre diluido para su tratamiento adicional en la etapa c) (400) de un ciclo de proceso posterior. Una cuarta escoria 24 de refinado de soldadura junto con aproximadamente 1.400 kg de metal que tenía la composición de la segunda fase 11 metálica de cobre diluido se hizo pasar a otro TBRC para ser sometida a la etapa n) (1000). Las composiciones y cantidades totales de la segunda fase metálica de cobre diluido o composición 11 y de la cuarta escoria 24 de refinado de soldadura se muestran en la Tabla XVIII, de modo que 1.400 kg de fase metálica que quedan con la fase de escoria se incluyen en la cantidad total referenciada para la segunda fase 11 metálica de cobre diluido.

20 Tabla XVIII

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

## ES 2 908 892 T7

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

Etapa n) (1000): Después de aprovechar 11.229 kg de la segunda fase 11 metálica de cobre diluido procedente del horno, se transfirió el contenido restante del horno a otro TBRC para llevar a cabo la etapa n) (1000). Se añadieron

- 5 11.789 kg de una segunda corriente 25 de alimentación nueva que contenía plomo y estaño como parte de la etapa n) (1000) y se redujo el contenido del horno de forma adicional. La reducción se llevó a cabo mediante la adición de 9.692 kg de chatarra de hierro como agente reductor, junto con una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria. Las composiciones y cantidades de las diferentes corrientes de alimentación del horno para la etapa n) (1000) se muestran en la Tabla XIX.

10 Tabla XIX

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

15 La etapa de reducción parcial se detuvo cuando la concentración de estaño en la fase de escoria alcanzó aproximadamente el nivel objetivo. En ese momento, el horno se golpeó nuevamente en el fondo para eliminar la segunda composición metálica de soldadura en bruto 26 del horno, dejando solo la quinta escoria de refinado de soldadura 27 en el horno. La segunda composición metálica de soldadura en bruto 26 se procesó adicionalmente en productos de primera calidad de plomo y estaño. La quinta escoria de refinado de soldadura 27 se pasó a otro TBRC para realizar la etapa o) (1100). Las composiciones y cantidades del segundo metal de soldadura bruto 26 y de la quinta escoria de refinado de soldadura 27 se exponen en la Tabla XX.

Tabla XX

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

# ES 2 908 892 T7

5 Etapa o) (1100): Se llevó a cabo una etapa de reducción adicional en la quinta escoria 27 de refinado de soldadura mediante adición de 922 kg de chatarra de hierro como agente reductor junto con 23.735 kg de corriente 55 de alimentación nuevo que contenía cobre y una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de seguridad, separación de fase y/o fluidez de la escoria. La segunda corriente de alimentación 55 nueva que contenía cobre consistía principalmente en cobre negro extra procedente de la fundición aguas arriba. Las composiciones y cantidades de las corrientes de alimentación a la etapa o) (1100) se proporcionan en la Tabla XXI.

Tabla XXI

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

10 La reducción se continuó hasta que se obtuvo una calidad aceptable de escoria gastada. Cuando se alcanzó este objetivo, se habían producido una tercera fase 29 metálica basada en plomo y estaño y una tercera escoria gastada 28, cuyas composiciones y cantidades se proporcionan en la Tabla XXII. La tercera escoria gastada 28 se vertió y se eliminó del proceso. La tercera composición 29 metálica basada en plomo y estaño se transfirió al TBRC destinado a llevar a cabo la etapa p) (1200).

Tabla XXII

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

15 Etapa p) (1200): A la tercera composición 29 metálica basada en plomo y estaño se añadieron 5.204 kg de corriente 51 de alimentación nueva junto con una cantidad de flujo de arena suficiente para obtener los efectos deseados de separación de fase y/o fluidez de la escoria. Posteriormente, mediante oxidación parcial, la mayor parte de hierro y cinc se oxidaron a partir de la fase metálica al interior de la fase de escoria. Las composiciones y cantidades de los productos de esta etapa de oxidación p) (1200) se muestran en la Tabla XXIII.

20

Tabla XXIII

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

5 Cuando la oxidación de hierro y cinc había progresado de manera suficiente, se habían producido una cuarta composición 21 metálica basada en plomo y estaño y una sexta escoria 14 de refinado de soldadura, cuyas composiciones y cantidades se proporcionan en la Tabla XXIV. La sexta escoria 14 de refinado de soldadura se vertió y se añadió al menos parcialmente como corriente 14 al primer baño líquido (450) y/o al menos parcialmente como corriente 53 a la etapa e) (600) del siguiente ciclo de proceso. La cuarta composición 21 metálica basada en plomo y estaño se transfirió a otro TBRC para formar parte del segundo baño líquido 550 y para llevar a cabo la etapa I) (800) como parte del siguiente ciclo de proceso.

10 Tabla XXIV

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

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

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para la generación de un producto de soldadura y un producto de cobre que comprende proporcionar una primera composición (13) metálica basada en plomo y estaño que comprende al menos un 40 % en peso de cobre, al menos 8,0% en peso de estaño y al menos un 10 % en peso de estaño y plomo de manera conjunta, comprendiendo el proceso además las etapas de
- 5           d) oxidar parcialmente (500) un primer baño líquido (450) que comprende la primera composición (13) metálica basada en plomo y estaño, formando de este modo una primera composición (15) metálica de cobre diluido y una primera escoria (16) de refinado de soldadura, seguido de separar la primera escoria (16) de refinado de soldadura de la primera composición (15) metálica de cobre diluido, y
- 10          l) oxidar parcialmente (800) un segundo baño líquido (550) que comprende la primera composición (15) metálica de cobre diluido, formando de este modo una primera composición (22) metálica de alto contenido en cobre y una tercera escoria (23) de refinado de soldadura, seguido de separar la tercera escoria (23) de refinado de soldadura de la primera composición (22) metálica de alto contenido en cobre,
- 15          de modo que el producto de soldadura procede de la primera escoria (16) de refinado de soldadura y el producto de cobre procede de la primera composición (22) metálica de alto contenido en cobre, y opcionalmente un producto de soldadura que procede también de la tercera escoria (23) de refinado de soldadura.
- 2.- El proceso según la reivindicación 1 que comprende además la etapa de
- 20          c) reducir parcialmente (400) una primera escoria (3) de refinado de cobre formando de este modo la primera composición (13) metálica basada en plomo y estaño y una primera escoria gastada (12), seguido de separar la primera escoria gastada (12) de la primera composición (13) metálica basada en plomo y estaño.
- 3.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además la siguiente etapa:
- 25          e) reducir parcialmente (600) la primera escoria (16) de refinado de soldadura, formando de este modo una primera composición (18) metálica de soldadura en bruto y una segunda escoria (19) de refinado de soldadura, seguido de separar la segunda escoria (19) de refinado de soldadura de la primera composición (18) metálica de soldadura en bruto.
- 4.- El proceso según la reivindicación 3 que comprende además la etapa de
- 30          f) reducir parcialmente (700) la segunda escoria (19) de refinado de soldadura, formando de este modo una segunda composición (10) metálica basada en plomo y estaño y una segunda escoria gastada (20), seguido de separar la segunda escoria gastada (20) de la segunda composición (10) metálica basada en plomo y estaño.
- 35          5.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2-4 que comprende además las etapas de
- 30          a) proporcionar una composición (1) de cobre negro que comprende una cantidad significativa de cobre junto con una cantidad significativa de estaño y/o plomo,
- 35          b) oxidar parcialmente (100) la composición (1) de cobre negro, formando de este modo una primera fase (4) metálica de cobre enriquecido y la primera escoria (3) de refinado de cobre, seguido de separar la primera escoria (3) de refinado de cobre de la primera fase (4) metálica de cobre enriquecido,
- 40          y alimentar la primera escoria (3) de refinado de cobre a la etapa c) (400).
- 6.- El proceso según la reivindicación 5 que comprende además la etapa de
- 45          h) oxidar parcialmente (200) la primera fase (4) metálica de cobre enriquecido, formando de este modo una segunda fase (7) metálica de cobre enriquecido y una segunda escoria (6) de refinado de cobre, seguido de separar la segunda escoria (6) de refinado de cobre de la segunda fase (7) metálica de cobre enriquecido.
- 7.- El proceso según la reivindicación anterior que comprende además la siguiente etapa:
- 50          i) añadir al menos una parte de la segunda escoria (6) de refinado de cobre al primer baño líquido (450) y/o añadir al menos una parte de la segunda escoria (6) de refinado de cobre a la etapa d) (500).
- 8.- El proceso según la reivindicación 6 o 7 que comprende además las siguientes etapas:
- 55          j) oxidar parcialmente (300) la segunda fase (7) metálica de cobre enriquecido, formando de este modo una tercera fase (9) metálica de cobre enriquecido y una tercera escoria (8) de refinado de cobre, seguido de separar la tercera escoria (8) de refinado de cobre de la tercera fase (9) metálica de cobre enriquecido,
- 60          k) añadir al menos una parte de la tercera escoria (8) de refinado de cobre al segundo baño líquido (550) y/o añadir al menos una parte de la tercera escoria (8) de refinado de cobre a la etapa l) (800);

9.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además la siguiente etapa:

5 m) reducir parcialmente (900) la tercera escoria (23) de refinado de soldadura, formando de este modo una segunda composición (11) metálica de cobre diluido y una cuarta escoria (24) de refinado de soldadura, seguido de separar la cuarta escoria (24) de refinado de soldadura de la segunda composición (11) metálica de cobre diluido.

10.- El proceso según la reivindicación 9 que comprende además la siguiente etapa:

10 n) reducir parcialmente (1000) la cuarta escoria (24) de refinado de soldadura, formando de este modo una segunda composición (26) metálica de soldadura en bruto y una quinta escoria (27) de refinado de soldadura, seguido de separar la segunda composición (26) metálica de soldadura en bruto de la quinta escoria (27) de refinado de soldadura.

11.- El proceso según la reivindicación 10 que comprende además la siguiente etapa:

15 o) reducir parcialmente (1100) la quinta escoria (27) de refinado de soldadura, formando de este modo una tercera composición (29) metálica basada en plomo y estaño y una tercera escoria gastada (28), seguido de separar la tercera escoria gastada (28) de la tercera composición (29) metálica basada en plomo y estaño.

15 12.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade un cobre negro a al menos una de las etapas b) (100), f) (700) y o) (1100), en el que cobre negro (1, 50, 55) se produce por medio de una etapa de fundición.

20 13.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una de la primera composición (18) metálica de soldadura en bruto y la segunda composición (26) metálica de soldadura en bruto se somete a pre-refinado utilizando silicio metálico para producir una composición metálica de soldadura pre-refinada.

25 14.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa de enfriar la primera composición (18) metálica de soldadura en bruto y/o la segunda composición (26) metálica de soldadura en bruto y/o la composición metálica de soldadura pre-refinada hasta un temperatura máxima de 825 °C para producir un baño que contiene una primera escoria de sobrenadante que llega a flotar por gravedad sobre la parte superior de una primera fase líquida de soldadura templada y fundida.

30 15.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa de añadir un metal alcalino y/o alcalinotérreo, o un compuesto químico que comprende un metal alcalino y/o alcalinotérreo, a la primera composición (18) metálica de soldadura en bruto y/o a la segunda composición (26) metálica de soldadura en bruto y/o a la composición metálica de soldadura pre-refinada y/o a la primera fase líquida de soldadura templada y fundida para formar un baño que contiene una segunda escoria de sobrenadante que llega a flotar por gravedad sobre la parte superior de una segunda fase líquida de soldadura templada y fundida.

35 16.- El proceso según la reivindicación anterior, que comprende además la etapa de eliminar la segunda escoria de sobrenadante de la segunda fase líquida de soldadura templada y fundida, formando de este modo una segunda soldadura templada.

40 17.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 14-16, que comprende además la etapa de eliminar la primera escoria de sobrenadante de la primera fase líquida de soldadura templada y fundida, formando de este modo una primera soldadura templada.

18.- El proceso según las reivindicaciones 16 o 17, que comprende además la etapa de destilar la primera y/o segunda soldadura templada, en el que plomo (Pb) se elimina de la soldadura por medio de evaporación y se obtienen un producto de destilación de cabecera y un producto de destilación de cola, preferentemente por medio de destilación a vacío.

Figura 1

