



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I835979 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：109102688

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 30 日

(51)Int. Cl. : C22B25/08 (2006.01)

C22B13/06 (2006.01)

(30)優先權：2019/01/30 歐洲專利局

19154614.2

(71)申請人：比利時商梅泰洛比利時公司 (比利時) METALLO BELGIUM (BE)
比利時

(72)發明人：戈瓦爾堤斯 柯恩 GOVAERTS, KOEN (BE)；萊蒙斯 佩爾 LEMMENS, PELLE (BE)；麥納爾堤斯 克里斯 MANNAERTS, KRIS (BE)；葛瑞絲 珍 德克 A GORIS, JAN DIRK A. (BE)；德 維斯雪 伊芙 DE VISSCHER, YVES (BE)；吉尼查爾斯 GEENEN, CHARLES (BE)；寇勒提 柏特 COLETTI, BERT (BE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 104651625A

CN 104651626A

CN 109014652A

WO 2018/060202A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 86 頁

(54)名稱

經改良的鉛與錫產物之共產物

(57)摘要

本發明揭示一種製備軟鉛(27)、硬鉛(28)及錫(20)之方法，其包括

- 對包括 Pb+Sn+Sb 之焊料(6)進行一第一蒸餾(200)，從而製備一第一鉛塔頂餾出物(7)及一第一錫塔底物(8)，
- 視情況對該第一塔底物(8)進行一結晶(300)，從而製備一銀排洩物(9)及一第一富錫產物(10)，
- 對該第一富錫產物(10)及/或該第一錫塔底物(8)進行一第二蒸餾(400)，從而製備一第二塔底物(13)及一第二鉛塔頂餾出物(12)，
- 對該第二鉛塔頂餾出物(12)進行一第三蒸餾(600)以用於蒸發 Pb+Sb，從而製備一第三塔底物(22)及一第三鉛塔頂餾出物(21)。

亦揭示一種製程中間組合物，其包括 0.08%wt 至 6.90%wt Pb、0.50%wt 至 3.80%wt Sb、92.00%wt 至 98.90%wt Sn、96.00%wt 之 Sn+Pb+Sb，1 ppm wt 至 500 ppm wt Cu、0.0500%wt Ag、0.40%wt As、各自 0.1%wt 之 Al、Ni、Fe、Zn 以及總共 0.1%wt 之 Cr+Mn+V+Ti+W。

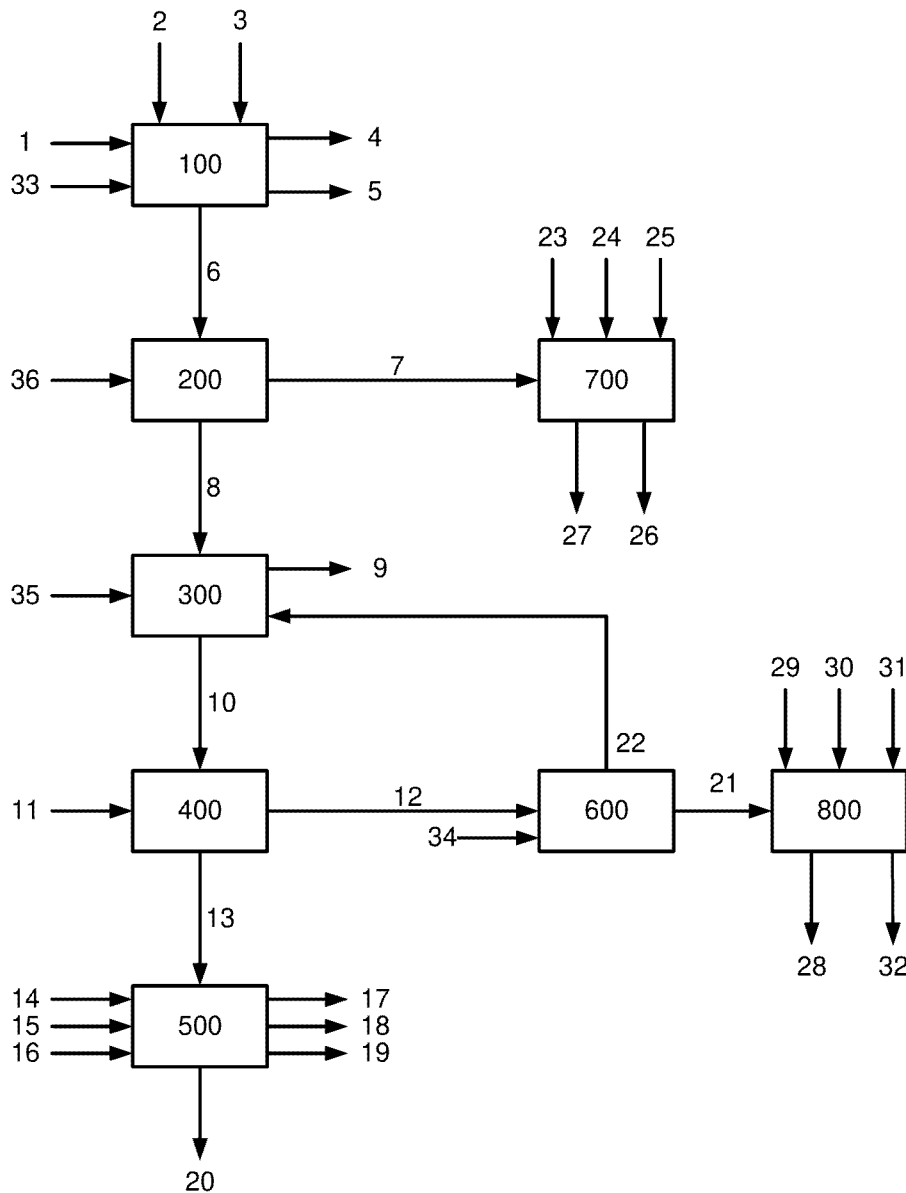
Disclosed is a process producing soft lead (27), hard lead (28) and tin (20), comprising

- a first distillation (200) of solder (6) comprising Pb+Sn+Sb, producing a first lead overhead (7) and a first tin bottom (8),
- optionally a crystallisation (300) of the first bottom (8), producing a silver drain (9) and a first tin-rich product (10),
- a second distillation (400) of the first tin-rich product (10) and/or the first tin bottom (8), producing a second bottom (13) and a second lead overhead (12),

d) a third distillation (600) of the second lead overhead (12) for evaporating Pb+Sb, producing a third bottom (22) and a third lead overhead (21).

Also disclosed is a process intermediate composition comprising 0.08-6.90%wt Pb, 0.50-3.80%wt Sb, 92.00-98.90%wt Sn, 96.00%wt of Sn+Pb+Sb, 1-500 ppm wt Cu, 0.0500%wt Ag, 0.40%wt As, 0.1%wt each of Al, Ni, Fe, Zn and 0.1%wt of the total of Cr+Mn+V+Ti+W.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1:粗焊料組合物/粗焊料起始材料/粗焊料/流

2:NaOH/流/化學品

3:硫/流/顆粒硫

4:第一上清浮渣/流/第一上清固體浮渣相

5:第二上清浮渣/流/第二浮渣

6:焊料/熔融焊料混合物/流/焊料流/焊料混合物

7:第一濃縮鉛流/塔頂流/蒸餾產物流/流

8:第一錫塔底物/第一塔底物/第一塔底產物/蒸餾產物流/真空蒸餾塔底流/流

9:銀排洩物/第一富集銀之液體排洩產物/出口產物流/富集銀之液體排洩產物/排洩產物

10:第一富錫產物/第一富集錫之產物/出口產物流/流/第一富集錫之晶體/金屬組合物

11:新鮮進料/含鉛原料/流/含有鉛之新鮮進料

12:第二鉛塔頂餾出物/第二濃縮鉛流/塔頂產物/蒸餾產物流/塔頂餾出物

- 13:第二塔底物/第二塔底產物/蒸餾產物流/塔底物
- 14:鋁礦塊/流/鋁金屬
- 15:第三鹼/流
- 16:硫
- 17:含有 Al/Sb/As 之浮渣/流
- 18:含有鹼之浮渣/流
- 19:含有硫之浮渣/含有 S 之浮渣
- 20:錫/高純度錫優質產物/高純度 Sn/錫產物
- 21:第三鉛塔頂餾出物/第三濃縮鉛流/塔頂產物/蒸餾產物流/塔頂餾出物/流
- 22:第三塔底物/第三塔底產物/流/蒸餾產物流/塔底物
- 23:銅
- 24:第一鹼/流
- 25:第一氧化劑/流
- 26:第三上清浮渣/流/浮渣
- 27:軟鉛/經純化軟鉛流/產物/軟鉛優質產物/軟鉛最終產物流/軟鉛最終產物/軟鉛產物/經純化鉛流
- 28:硬鉛/經純化硬鉛流/經純化硬鉛產物/經純化硬鉛最終產物流/硬鉛/硬鉛產物
- 29:殘留物/塔頂產物/流
- 30:第二鹼/流
- 31:第二氧化劑/流
- 32:第四上清浮渣/流

33:新鮮進料

34:新鮮進料/含有鉛之
新鮮進料

35:新鮮進料

36:新鮮進料

100:預處理步驟/清潔
操作序列/步驟/預處理

200:第一蒸餾/真空蒸
餾步驟/第一真空蒸餾
步驟/步驟/第一蒸餾步
驟/第一真空蒸餾

300:結晶/結晶步驟/分
段結晶步驟/步驟/上游
步驟

400:第二蒸餾/第二真
空蒸餾步驟/步驟/第二
蒸餾步驟

500:錫精煉步驟

600:第三蒸餾/第三真
空蒸餾步驟/第三蒸餾
步驟

700:軟鉛精煉步驟/步
驟/鉛精煉步驟/移除

800:硬鉛精煉步驟/步
驟/鉛精煉步驟



I835979

【發明摘要】

【中文發明名稱】

經改良的鉛與錫產物之共產物

【英文發明名稱】

IMPROVED CO-PRODUCTION OF LEAD AND TIN PRODUCTS

【中文】

本發明揭示一種製備軟鉛(27)、硬鉛(28)及錫(20)之方法，其包括

a)對包括Pb+Sn+Sb之焊料(6)進行一第一蒸餾(200)，從而製備一第一鉛塔頂餾出物(7)及一第一錫塔底物(8)，

b)視情況對該第一塔底物(8)進行一結晶(300)，從而製備一銀排洩物(9)及一第一富錫產物(10)，

c)對該第一富錫產物(10)及/或該第一錫塔底物(8)進行一第二蒸餾(400)，從而製備一第二塔底物(13)及一第二鉛塔頂餾出物(12)，

d)對該第二鉛塔頂餾出物(12)進行一第三蒸餾(600)以用於蒸發Pb+Sb，從而製備一第三塔底物(22)及一第三鉛塔頂餾出物(21)。

亦揭示一種製程中間組合物，其包括0.08% wt至6.90% wt Pb、0.50% wt至3.80% wt Sb、92.00% wt至98.90% wt Sn、≥96.00% wt之Sn+Pb+Sb，1 ppm wt至500 ppm wt Cu、≤0.0500% wt Ag、≤0.40% wt As、各自≤0.1% wt之Al、Ni、Fe、Zn以及總共≤0.1% wt之Cr+Mn+V+Ti+W。

【英文】

Disclosed is a process producing soft lead (27), hard lead (28) and tin (20), comprising

a) a first distillation (200) of solder (6) comprising Pb+Sn+Sb, producing a first lead overhead (7) and a first tin bottom (8),

b) optionally a crystallisation (300) of the first bottom (8), producing a silver drain (9) and a first tin-rich product (10),

c) a second distillation (400) of the first tin-rich product (10) and/or the first tin bottom (8), producing a second bottom (13) and a second lead overhead (12),

d) a third distillation (600) of the second lead overhead (12) for evaporating Pb+Sb, producing a third bottom (22) and a third lead overhead (21).

Also disclosed is a process intermediate composition comprising 0.08-6.90%wt Pb, 0.50-3.80%wt Sb, 92.00-98.90%wt Sn, $\geq 96.00\%$ wt of Sn+Pb+Sb, 1-500 ppm wt Cu, $\leq 0.0500\%$ wt Ag, $\leq 0.40\%$ wt As, $\leq 0.1\%$ wt each of Al, Ni, Fe, Zn and $\leq 0.1\%$ wt of the total of Cr+Mn+V+Ti+W.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1: 粗焊料組合物/粗焊料起始材料/粗焊料/流
- 2: NaOH/流/化學品
- 3: 硫/流/顆粒硫
- 4: 第一上清浮渣/流/第一上清固體浮渣相
- 5: 第二上清浮渣/流/第二浮渣
- 6: 焊料/熔融焊料混合物/流/焊料流/焊料混合物

7: 第一濃縮鉛流/塔頂流/蒸餾產物流/流

8: 第一錫塔底物/第一塔底物/第一塔底產物/蒸餾產物流/真空蒸餾塔底流/流

9: 銀排洩物/第一富集銀之液體排洩產物/出口產物流/富集銀之液體排洩產物/排洩產物

10: 第一富錫產物/第一富集錫之產物/出口產物流/流/第一富集錫之晶體/金屬組合物

11: 新鮮進料/含鉛原料/流/含有鉛之新鮮進料

12: 第二鉛塔頂餾出物/第二濃縮鉛流/塔頂產物/蒸餾產物流/塔頂餾出物

13: 第二塔底物/第二塔底產物/蒸餾產物流/塔底物

14: 鋁礦塊/流/鋁金屬

15: 第三鹼/流

16: 硫

17: 含有Al/Sb/As之浮渣/流

18: 含有鹼之浮渣/流

19: 含有硫之浮渣/含有S之浮渣

20: 錫/高純度錫優質產物/高純度Sn/錫產物

21: 第三鉛塔頂餾出物/第三濃縮鉛流/塔頂產物/蒸餾產物流/塔頂餾出物/流

22: 第三塔底物/第三塔底產物/流/蒸餾產物流/塔底物

23: 銅

24: 第一鹼/流

25: 第一氧化劑/流

26: 第三上清浮渣/流/浮渣

27: 軟鉛/經純化軟鉛流/產物/軟鉛優質產物/軟鉛最終產物流/軟鉛最終產物/軟鉛產物/經純化鉛流

28: 硬鉛/經純化硬鉛流/經純化硬鉛產物/經純化硬鉛最終產物流/硬鉛/硬鉛產物

29: 殘留物/塔頂產物/流

30: 第二鹼/流

31: 第二氧化劑/流

32: 第四上清浮渣/流

33: 新鮮進料

34: 新鮮進料/含有鉛之新鮮進料

35: 新鮮進料

36: 新鮮進料

100: 預處理步驟/清潔操作序列/步驟/預處理

200: 第一蒸餾/真空蒸餾步驟/第一真空蒸餾步驟/步驟/第一蒸餾步驟/
第一真空蒸餾

300: 結晶/結晶步驟/分段結晶步驟/步驟/上游步驟

400: 第二蒸餾/第二真空蒸餾步驟/步驟/第二蒸餾步驟

500: 錫精煉步驟

600: 第三蒸餾/第三真空蒸餾步驟/第三蒸餾步驟

700: 軟鉛精煉步驟/步驟/鉛精煉步驟/移除

800: 硬鉛精煉步驟/步驟/鉛精煉步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】

經改良的鉛與錫產物之共產物

【英文發明名稱】

IMPROVED CO-PRODUCTION OF LEAD AND TIN PRODUCTS

【技術領域】

【0001】本發明係關於藉由高溫冶金而自初級來源及/或次級原料製備非鐵金屬、特定而言鉛(Pb)及錫(Sn)，且可能結合銅(Cu)之製備。更特定而言，本發明係關於自主要含有鉛及錫之一混合物製備並回收高純度鉛產物及高純度錫產物。

【先前技術】

【0002】金屬鉛代表了現代工業中之一主要非鐵商品，其自古代以來便如此。現今之鉛市場主要取決於其在鉛蓄電池且首要地在鉛酸電池中之使用。在其他使用領域中之鉛消耗(包含建築用鉛板、作為一輻射阻擋層之鉛、作為載重量、作為水下佈線之保護、作為彈藥以及作為黃銅中之一合金金屬)與其在汽車工業中之消耗相比相形見绌。

【0003】鉛之採礦追溯到遠至公元前5000年之古埃及，幾個世紀以來鉛之採礦係來自初級原料、最重要地係來自方鉛礦(硫化鉛-PbS)。富鉛礦物頻繁地與其他金屬、尤其係銀、鋅、銅且有時金一起出現。在現代社會中，鉛亦已成為所有常用金屬中再循環率最高的。亦在次級原料中，鉛亦通常結合其他金屬而存在。舉例而言，存在於焊接材料中之鉛伴隨有顯著量之其他金屬、主要係錫，且硬鉛可容易含有多達18%wt之其他金屬、最常見的係銻。因此，自初級及次級原料回收高純度鉛產物需要將鉛

與其他金屬分離且精煉鉛或鉛與其他非鐵金屬之一混合物，以便獲得一高純度鉛優質產物。

【0004】錫亦係一有價值的非鐵金屬。錫之諸多最終使用對污染物敏感，且需要一高純度錫品質。舉例而言，此適用於在半導體化合物(諸如氮化錫、碲化銻、砷化錫及超導體合金)之製造中預備高級無鉛焊料。

【0005】特定而言，不期望銀作為錫金屬之一污染物。銀在錫金屬中之顯著存在使錫金屬之機械性質劣化。在鋼鍍錫中所使用之錫中存在銀進一步產生出現電流腐蝕之風險，藉此錫罐之壁將自內部至外部表面而腐蝕。此表示將用於食品工業中之錫罐之一主要問題。

【0006】一高純度錫產物之製備中之一個目標係自優質錫產物移除顯著量之主要鉛，且在一定程度上移除較少量之銻。

【0007】Guo-Bin Jia等人之「Deeply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation」(中國有色金屬學會學報英文版，第23卷，第6期，2013年6月1日，第1822頁至1831頁)涉及藉由真空蒸餾而自錫深度移除鉛以便獲得無鉛焊料，作為對包含電解及結晶之用於此分離之傳統方法之一替代方案。該文件首先闡述對具有77.99 wt%之一鉛含量之一粗鉛及對含有12.21 wt%之鉛之一粗錫分批進行之小型真空蒸餾實驗。原始材料分別含有0.0386 wt%及0.3384 wt%之銻且進一步含有少量之Cu、Bi、As、Fe及Ag。報告了在介於自900°C至1100°C之範圍內之4種不同溫度下真空蒸餾20分鐘、40分鐘、60分鐘及80分鐘之後獲得之揮發性成分及殘餘成分中鉛及錫含量之演變。亦闡述了亦在昆明大學(Kunming University)且大概自相同原始材料開始之連續工業化實驗。粗鉛在含有約0.05%錫之一大於99.5%純度之塔頂(overhead)鉛產物中分離。據稱含有8

%之鉛及大約91%之錫之殘餘物適合於與粗錫材料混合且利用另一蒸餾來純化。粗錫中之鉛無法在一次蒸餾中自12.21%被直接移除至0.01%且因此被蒸餾兩次。在此兩次蒸餾中之一第一蒸餾中，可藉由蒸餾出含有10%至12%之錫及大約88%之鉛之一揮發性成分而將粗錫中之鉛減少至0.2%。然而，揮發性成分之量係極小的且副產物被視為適合於與粗鉛混合以用於進一步精煉。使來自彼第一蒸餾之殘餘物經受該兩次蒸餾中之第二蒸餾，在該第二蒸餾期間，將錫中之鉛移除至小於0.01%。據稱來自此第二蒸餾之揮發性成分之組合物係70% Pb及30% Sn。此副產物亦被視為適合於與粗鉛材料混合以用於進一步精煉。基於實驗結果，該文件提出一3步驟真空蒸餾序列，每一進一步蒸餾步驟處理自先前步驟獲得之殘餘物，以用於將80%/20% Pb/Sn之一粗鉛材料分離成一>99% Pb粗鉛產物作為第一步驟塔頂餾出物，且分離成含有<0.01% Pb之一>99.5%精煉錫作為第三步驟殘餘物。來自第二及第三蒸餾步驟之塔頂副產物應被再循環並與粗鉛原始材料混合，該粗鉛原始材料被饋送至第一蒸餾步驟。該文件既未闡述亦未涉及其他進料成分(包含銻)中之任一者之命運。

【0008】CN102492861揭示一種用於自來自包括至少83.80% wt且多達96% wt Sn之若干種不同起源之粗錫製備精煉錫之製程，該製程包括一系列連續之兩個真空蒸餾步驟，其中使第一蒸餾之一塔頂產物經受一第二真空蒸餾步驟以便自第二真空蒸餾步驟回收次級粗錫塔底產物中之大部分所夾帶錫，該次級粗錫被再循環至第一真空蒸餾步驟。該製程亦自第二真空蒸餾步驟製備一鉛-銻合金作為塔頂產物，且藉由一真空處理而亦製備含有91% wt至99% wt As之一粗砷副產物。在第一真空蒸餾之前，使粗錫進料經受其中減少鐵含量之一離心機步驟以及一硫添加步驟以用於移除

銅。藉由以下操作而將自第一真空蒸餾步驟作為塔底產物而獲得之精煉錫進一步精煉至工業標準GB/T 728-2010所需之至少99.95%wt純度：利用鋁來處理精煉錫以進一步減少痕量之砷及銻，且在一後續步驟中移除殘餘鋁。

【0009】CN101570826揭示一種藉由三個連續之真空蒸餾步驟而將鉛與錫分離之製程，每一下游步驟係對來自上游步驟之塔底產物執行。該文件僅聚焦於Pb與Sn之間的分離且聚焦於以含有至多0.005%wt之鉛之一精煉錫為目標。該文件並未給出關於少量之「其他物」之性質、亦未給出此等其他物在何處結束之任何細節。在每一步驟中，分離出一定量之所謂的「渣滓」，再次未揭示其細節。

【0010】CN101570827亦涉及將Pb與Sn分離，現在係在存在一定量之銻(Sb)之情況下。再次在所揭示之2階段真空蒸餾製程中，第一階段之塔底物在第二階段中再次被蒸餾以作為最終塔底產物而獲得含有99+%Sn之一粗錫，同時將在第二階段中作為塔頂餾出物而獲得之所謂的錫-鉛-銻合金返回至第一階段。而且，此文件似乎僅涉及獲得一高純度之錫產物且涉及在兩階段製程內之每一階段中及整體上獲得高金屬回收率。

【0011】而且，CN104651625闡述2階段及3階段真空蒸餾製程，藉此在最後階段中，將來自前面階段之一或若干塔頂餾出物再蒸餾。將每一製程中之最後階段塔頂冷凝器分成2個區段，該2個區段在不同溫度下進行操作且產生2種不同塔頂產物，第一且最熱之冷凝物仍含有Sn並被再循環至最後蒸餾階段，而第二且最冷之冷凝物在Sn含量上顯著較低並作為Pb-Sb合金被移除。

【0012】以上文件係解決分離問題，與相關聯於自次級原料回收非

鐵金屬之問題相比，該等分離問題得到極大地簡化，尤其係作為與銅共產之其他非鐵金屬之回收之一部分。在此特定工業中，原料種類係龐大的且個別原料來源之可用性可迅速而廣泛地變化。上文所揭示之製程並未提供在此工業中為製備優質產物所需之靈活性，該等優質產物之品質係充分高的但亦隨時間係相當恆定的。因此，相對於上文所闡述之製程，仍需要一種對原料可允許性具有經改良靈活性之製程。

【0013】 WO 2018/060202 A1 揭示將一焊料類型原料真空蒸餾成一鉛流塔頂餾出物及一錫流作為塔底產物，包含預處理焊料類型原料以移除可干擾下游真空蒸餾之污染物。據稱塔頂產物將使用習用手段來進一步精煉以形成一優質且高純度「軟鉛」產物，未提供進一步細節。據稱塔底產物適合於進一步提升為目前商業上重要量之數種金屬，特定而言錫、銻及剩餘之鉛，但可能包含其他金屬價值，諸如銀(Ag)。WO 2018/060202 A1 並未提供關於如何執行此之任何細節。此文件涉及一真空蒸餾步驟之可操作性，在該真空蒸餾步驟中，鉛自一焊料類型原料蒸發。該文件並非係解決非鐵金屬回收工業中之廣泛變化之原料可用性之問題。

【0014】 一般而言，本發明旨在避免或至少減輕上文所闡述問題及/或提供改良。

【發明內容】

【0015】 根據本發明，提供一種如在隨附技術方案中之任一者中所定義之方法。

【0016】 在一實施例中，本發明提供一種金屬組合物，其在一乾燥重量計上包括，

- 至少0.08%wt且至多6.90%wt之鉛(Pb)，

- 至少0.50%wt之至多3.80%wt之銻(Sb) ,
- 至少92.00%wt之至多98.90%wt之錫(Sn) ,
- 總共至少96.00%wt之錫、鉛與銻 ,
- 至少1 ppm wt且至多500 ppm wt之銅(Cu) ,
- 至多0.0500%wt之銀(Ag) ,
- 至多0.40%wt之砷(As) ,
- 總共至多0.1%之鉻(Cr)、錳(Mn)、釩(V)、鈦(Ti)與鎢(W) ,
- 至多0.1%之鋁(Al) ,
- 至多0.1%之鎳(Ni) ,
- 至多0.1%之鐵(Fe) , 及
- 至多0.1%之鋅(Zn) 。

【0017】在一實施例中，本發明提供一種用於製備一軟鉛產物、一硬鉛產物及一錫產物之方法，該方法包括

a)提供一粗焊料組合物，該粗焊料組合物主要包括較大量之鉛及錫，連同一較小量之銻，

b)一第一蒸餾步驟，其藉由蒸發而自來自步驟a)之該粗焊料組合物主要分離出鉛，藉此作為塔頂產物而製備一第一濃縮鉛流及富集錫之一第一塔底產物，該第一濃縮鉛流形成獲得該軟鉛產物之基礎，

c)若該粗焊料組合物中存在銀，則視情況對來自步驟b)之該第一塔底產物執行一分段結晶步驟以將銀與錫分離且自該結晶步驟之富集銀之液體端製備一排洩產物並自該結晶步驟之晶體端製備一第一富集錫之產物，

d)一第二蒸餾步驟，其藉由蒸發而自根據本發明之金屬組合物主要分離出鉛及銻，該金屬組合物係選自來自步驟c)之該第一富集錫之產物及

來自步驟b)之該第一塔底產物，藉此作為塔頂產物而製備一第二濃縮鉛流及一第二塔底產物，該第二塔底產物形成獲得該錫產物之基礎，

e)一第三蒸餾步驟，其藉由蒸發而自來自步驟d)之該第二濃縮鉛流主要分離出鉛及銻，藉此作為塔頂產物而製備一第三濃縮鉛流及一第三塔底產物，該第三濃縮鉛流形成獲得該硬鉛產物之基礎。

【0018】本申請人已發現，根據本發明之金屬組合物高度適合作為根據本發明之方法之一中間流，尤其係作為第二蒸餾步驟d)之進料以在一單個蒸餾步驟(其中藉由蒸發而移除鉛及銻之大部分)中被分離，從而產生一錫濃縮物作為殘餘物，該殘餘物可藉由化學手段而容易地被純化以成為一高純度錫優質產物，同時來自該蒸餾步驟之塔頂餾出物形成一蒸餾物，該蒸餾物極適合於藉助於步驟e)中之一進一步蒸餾步驟而自其衍生一硬鉛優質產物、尤其係含有介於自2%wt至15%wt之範圍內之銻之一鉛產物。

【0019】本申請人已發現，在根據本發明之金屬組合物中如所規定之鉛存在顯著有助於此適合性，此乃因在如所闡述之蒸餾步驟d)中，鉛充當在塔頂運送大部分銻之一載體。因此，在根據本發明之金屬組合物中之一較高鉛存在導致在其所經受的蒸餾步驟d)之塔底物中之一較低位準之銻。

【0020】本申請人已發現，當銀存在於根據本發明之組合物中時，與銻相同之邏輯適用。蒸餾步驟d)可經操作使得去往步驟d)之進料中之銀之一主要部分在塔頂被獲取且因此自塔底殘餘物被移除，在該塔底殘餘物中，較佳地將僅存在一有限量之銀。因此，出於相同原因，一較高鉛存在亦導致在其所經受的蒸餾步驟d)之塔底物中之一較低位準之銀。

【0021】然而，本申請人已發現，可使根據本發明之金屬組合物中

之鉛含量保持受限制，符合所指定之上限。本申請人已發現，可將額外鉛或含鉛進料與根據本發明之金屬組合物混合以形成蒸餾步驟d)之進料。此帶來如下優點：對於根據本發明之金屬組合物之製備中上游之相同體積處理能力，根據本發明之金屬組合物可攜載比鉛更有價值之更多錫。因此，此優點直接與方法操作者之一可能提高之經濟優點相關。此論證並非消除符合如針對根據本發明之組合物中之鉛所指定之下限的優點，此乃因所存在之任何鉛皆不需要藉由向蒸餾步驟d)添加一額外進料來供應。

【0022】 本申請人傾向於使存在於根據本發明之金屬組合物中之銻在所指定之範圍內。此帶來如下優點：組合物適合於作為原料以自其衍生一硬鉛產物連同高純度錫優質產物。根據本發明之方法之目標係製備一硬鉛產物作為一第三優質產物，連同製備軟鉛產物及錫產物。所指定之最低銻存在確保獲得硬鉛產物之能力。

【0023】 本申請人認為，針對根據本發明之金屬組合物中之錫存在所指定之範圍之極限通常係針對其他成分所指定之極限之一結果，且係除此之外亦可允許之其他元素之選用存在之一結果。

【0024】 根據本發明之金屬組合物中之錫、鉛與銻之總含量應在所指定之範圍內。所指定之下限減少其他元素、尤其係並未被指定作為本發明之一部分且可在金屬組合物之進一步處理中較不期望並在自其衍生目標優質產物時帶來額外負擔之元素的可能存在。在一實施例中，根據本發明之金屬組合物除在此文件中針對該組合物所討論之元素之外亦包括未論述或指定之任何其他元素，該元素之一濃度不超過一非故意雜質且不影響形成本發明之目標之技術效應，尤其係對組合物執行之真空蒸餾步驟之平滑操作，以及製備作為衍生物之商業級品質之優質產物之能力。

【0025】本申請人已發現，銀可存在於根據本發明之金屬組合物中，條件係其位準保持受限制。如上文在背景章節中所論述，在商業高級錫優質產物中不期望高的銀位準。本申請人已發現，可允許銀在組合物中多達如所指定之上限，此乃因當使組合物經受如所闡述之蒸餾步驟d)時，可使銀較佳地在塔頂餾出。本申請人已發現，如所規定之位準係可接受的，此乃因蒸餾步驟d)可經執行使得塔底殘餘物中之銀之位準係充分低的，使得自該塔底殘餘物衍生之錫優質產物符合市售高純度錫優質產物之規格。

【0026】本申請人亦已發現，在根據本發明之金屬組合物中，處於如所指定之極限內之砷存在係可允許的。本申請人已發現，蒸餾步驟d)可經操作以亦使大部分砷終止於塔頂產物中，自該塔頂產物，砷可找到其與銻一起作為硬鉛最終產物之一可接受較小成分之途徑。本申請人已發現，可在蒸餾步驟d)中與塔底殘餘物在一起之較小量之砷產生一位準，可(如在此文件中下文進一步所闡述)藉由利用化學手段進一步精煉彼流而進一步降低該位準，以獲得所要錫產物作為藉由根據本發明之方法而製備之三種優質產物中之一者。

【0027】另外，根據本發明之金屬組合物之特定元素係低的，該等特定元素可在下游蒸餾步驟d)及e)之操作條件下藉由彼此間或與錫之反應而形成固體金屬間化合物，且該等固體金屬間化合物可附接至設備並損害蒸餾操作。

【0028】根據本發明之金屬組合物包括一顯著但亦有限量之銻。可允許存在所規定量之銻，此乃因此量之銻可藉由以下操作而容易地自錫被蒸餾出：在步驟d)中配置適當蒸餾條件，使得銻與鉛一起蒸發，鉛通常比

銻更具揮發性。對銻之允許放寬了對上游製程之原料之接受標準，可自該等上游製程獲得根據本發明之金屬組合物。

【0029】本申請人已發現，根據本發明之方法帶來如下優點：能夠接受一粗焊料作為原料，該粗焊料之組成可廣泛地變化，而無需改變用於操縱及/或控制不同方法步驟之操作及/或控制目標。

【0030】舉例而言，第一蒸餾步驟b)可繼續以儘可能高之選擇性完全以大部分所傳入鉛之蒸發為目標並藉此製備一塔頂產物，該塔頂產物具有藉由下游軟鉛精煉步驟而自其衍生出優質軟鉛產物所需之品質，藉此在第一塔底產物中將來自其原料之大部分錫及銻保持為其塔底殘餘物。蒸餾步驟b)可因此聚焦於藉由蒸發而主要移除鉛，同時使蒸發之鉛儘可能少地夾帶銻、銀及錫。方法序列能夠在進一步蒸餾步驟d)及e)中處置銻及錫，且亦處置可以一位準存在之銀，該位準將污染錫優質產物及/或將證明包含用於在一額外副產物流中回收銀之選用步驟c)係合理的。

【0031】第二蒸餾步驟d)可繼續完全以使一富集錫之產物之剩餘部分作為其殘餘物為目標，該殘餘物適合於藉由下游錫精煉步驟而自其衍生出錫優質產物，藉此將來自其原料之大部分鉛及銻帶入第二濃縮鉛流作為其塔頂流。步驟d)可因此聚焦於製備具有所要錫純度之一殘餘物。由於下游蒸餾步驟e)，因此方法能夠處置作為來自步驟d)之塔頂產物而獲得之任何蒸餾物。

【0032】第三蒸餾步驟e)可繼續完全以將銻及鉛(當存在時)自其原料選擇性蒸發至第三濃縮鉛流中作為其塔頂餾出物為目標。步驟e)可因此聚焦於製備含有儘可能多之銻及砷(當存在時)之一塔頂流，且可蒸發作為獲得此操作目標所必需之一載體之鉛之量。自蒸餾步驟e)獲得之第三塔底產

物係高度適合於在根據本發明之方法中於最適當位置處被再循環之一流。

【0033】 若存在，則分段結晶步驟可完全以自主錫流移除銀為目標，使得最終錫優質產物中之銀含量將係充分低的且符合客戶期望。本申請人傾向於當第一塔底產物中之銀位準係至少120重量ppm時，將分段結晶步驟包含於根據本發明之方法中，此乃因本申請人認為額外富集銀之副產物之經濟益處超過結晶步驟之額外負擔及操作成本(包含此步驟需要之額外操作者注意力)，且此乃因此額外步驟促進使下游第二蒸餾步驟d)更容易地達成如上文所解釋之其操作目標。本申請人已發現，在選用分段結晶步驟c)中之顯著量之鉛之存在係對於以下操作之一促進因素(facilitator)：自作為結晶步驟c)之晶體側產物之一部分而擷取之大部分錫中將銀分離成一液體排洩產物，作為來自根據本發明之方法之一額外副產物。

【0034】 根據本發明之方法之一主要有利技術效應係其容易地處置一寬廣範圍之進料流組合物而不必改變該方法之個別步驟之操作目標之能力。寬廣範圍之可容易接受之進料流組合物致使根據本發明之產物亦具有一相對寬廣範圍之可接受組合物。

【0035】 根據本發明之方法關於其焊料原料之原料靈活性帶來如下進一步優點：在根據本發明之方法上游之方法步驟能夠接受一寬廣範圍之原始材料。

【圖式簡單說明】

【0036】

圖1展示根據本發明之一較大整體製程(包括該製程之一較佳實施例)之一流程圖。

【實施方式】

【0037】 將在下文中在特定實施例中且可能參考特定圖式而闡述本發明，但本發明並非限於此，而是僅由申請專利範圍限制。所闡述之任何圖式僅係示意性的且係非限制性的。在圖式中，出於說明性目的，元件中之某些元件之大小可被放大且未按比例繪製。圖式中之尺寸及相對尺寸未必對應於本發明之實踐之實際縮小。

【0038】 此外，在說明中及申請專利範圍中之術語第一、第二、第三及諸如此類用於在類似元件之間進行區分且未必用於闡述一順序或時間次序。該等術語在適當情況下係可互換的，且本發明之實施例可以不同於本文中所闡述及/或圖解說明之序列之其他序列進行操作。

【0039】 此外，在說明及申請專利範圍中之術語頂部、底部、在...上方、在...下方及諸如此類係用於闡述性目的且未必用於闡述相對位置。如此使用之術語在適當情況下係可互換的且本文中所闡述之本發明之實施例可以不同於本文中所闡述或圖解說明之定向之其他定向進行操作。

【0040】 如申請專利範圍中所使用之術語「包括(comprising)」不應被視為限制於在具有其之內容脈絡中所列示之元件。並不排除存在其他元件或步驟。應將其視為根據需要提供之此等特徵、整數、步驟或組件之存在，但不排除一或多個其他特徵、整數、步驟或組件或者其群組之存在或添加。因此，「包括構件A及B之一物件」之體積可並不限於僅由劑A及B組成之一物體。其意指A及B係結合本發明之標的物之僅有所關注元素。根據此，術語「包括(comprise)」或「嵌入(embed)」亦包含較限制性術語「基本上由...組成(consisting essentially of)」及「由...組成(consist of)」。藉由用「由...組成」替換「包括(comprise)」或「包含

(include)」，此等術語因此表示較佳但狹窄實施例之基礎，該等實施例亦作為關於本發明之此文件之內容之一部分而提供。

【0041】 除非另外指定，否則本文中所提供之所有範圍包含直至所給出之端點並包含該等端點，且組合物之組分或成分之值以組合物中之每一組成部分之重量百分比或重量%來表達。

【0042】 除非不同地指定，否則如本文中所使用，「重量百分比」、「%wt」、「wt-%」、「重量之百分比」、「重量%」、「ppm wt」、「重量ppm (ppm by weight)」、「重量ppm (weight ppm)」或「ppm」及其變化形式係指一物質之濃度為彼物質之重量除以組合物之總重量乘以100或1000000（視情況）。應理解，如此處所使用，「百分比」、「%」意欲與「重量百分比」、「%wt」等同義。

【0043】 應注意，除非內容脈絡另外明確指出，否則如本說明書及隨附申請專利範圍中所使用，單數形式「一(a、an)」及「該(the)」包含複數個指示物。因此，舉例而言，提及含有「一化合物」之一組合物包含具有兩種或兩種以上化合物之一組合物。亦應注意，除非內容脈絡另外明確指出，否則術語「或」通常係在其包含「及/或」之意義上來採用。

【0044】 另外，本文中所使用之每一化合物可關於其化學式、化學名稱、縮寫等進行互換地討論。

【0045】 根據本發明之製程中之大多數金屬流含有一主要部分之鉛，通常結合一顯著量之錫。此等流具有一相對低熔點且幾個世紀以來已被用於藉由通常被稱作「焊接」之一製程而將一種固體附接至另一固體。因此，此等流通常被稱呼為所謂的「焊料」流或「焊料」，且此術語亦在此文件中用於稱呼此等流。

【0046】自本發明正回收之目標金屬中，Sn及Pb被視為「焊料金屬」。此等金屬使其自身與其他金屬、特定而言與兩種其他目標金屬銅及鎳但亦與鐵區分開，此乃因含有較大量之此等金屬之混合物通常具有比含有較大量之銅及/或鎳之混合物低得多之一熔點。此等組合物已在數千年前被用於在兩個金屬件之間形成一永久性接合，且此藉由首先熔化「焊料」、將其固定就位並使其固化。因此，焊料需要具有比其正連接之該等件之金屬低的一熔化溫度。在本發明之內容脈絡中，貫穿此文件可互換使用之兩個術語一焊料產物或一焊料金屬組合物意指金屬組合物，其中焊料金屬之組合、因此Pb加上Sn之位準表示組合物之較大部分，亦即，至少50%wt且較佳地至少65%wt。焊料產物可進一步含有較小位準之其他目標金屬銅及/或鎳，以及較小位準之非目標金屬，諸如Sb、As、Bi、Zn、Al及/或Fe，及/或諸如Si之元素。

【0047】在此文件中且除非不同地指定，否則金屬及氧化物之量根據高溫冶金中之典型實踐來表達。每一金屬之存在通常以其總存在來表達，而不管該金屬是以其元素形式(氧化態= 0)還是以任何化學結合形式(通常以一氧化形式)(氧化態> 0)存在。針對可相對容易地還原至其元素形式且可在高溫冶金製程中作為熔融金屬出現之金屬，即使在給出一熔渣或浮渣之組合物時，就該等金屬之元素金屬形式來表達其存在仍係相當普遍的，其中大多數此等金屬可實際上以一氧化及/或化學結合形式存在。因此，作為至步驟(a)之進料之金屬混合物之組合物指定了作為元素金屬之Fe、Zn、Pb、Cu、Sb、Bi之含量。較少貴金屬在非鐵高溫冶金條件下較難以還原，且主要以一氧化形式出現。此等金屬通常就其最常見氧化物形式來表達。因此，熔渣或浮渣組合物通常給出分別表達為SiO₂、CaO、

Al_2O_3 、 Na_2O 之Si、Ca、Al、Na之含量。

【0048】 在本發明之一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至少0.09%wt或甚至至少0.10%wt之鉛，較佳地至少0.15%wt、更佳地至少0.20%wt、甚至更佳地至少0.50%wt、較佳地至少0.75%wt、更佳地至少1.00%wt、甚至更佳地至少1.50%wt、較佳地至少2.00%wt、更佳地至少2.50%wt、甚至更佳地至少3.00%wt、較佳地至少3.50%wt、更佳地至少4.00%wt、甚至更佳地至少4.50%wt之鉛。本申請人已發現，在根據本發明之金屬組合物中可容易地允許且甚至期望存在一少量之鉛，此乃因在一下游真空蒸餾步驟中，鉛促進銻之蒸發。由於其相對高揮發性，因此鉛在蒸餾步驟中稀釋了汽相，藉此自剩餘液體中吸取更多銻，從而充當銻之一種載體。與銻相同之邏輯適用於可存在於組合物中之銀。因此，鉛促進自主錫流移除銻及/或銀且因此有助於最終獲得一較高純度錫優質產物。

【0049】 在本發明之一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至多6.80%wt之鉛，較佳地至多6.50%wt、更佳地至多6.00%wt、甚至更佳地至多5.50%wt之鉛，較佳地至多5.00%wt、更佳地至多4.50%wt、甚至更佳地至多4.00%wt之鉛。在根據本發明之金屬組合物中具有較低量之鉛之情況下，當藉由一段結晶步驟而製備此金屬組合物時，本申請人已發現，可使排洩副產物之體積保持為較低的且可使排洩物中之銀濃度保持為較高的。此帶來如下優點：可自較稀釋原料高效地回收銀，同時製備銀充分高之一排洩物以允許對其中之銀進行一有效且高效回收。該排洩物之較低體積及較高銀含量亦有利於自該排洩物回收銀之製程步驟之效率及有效性。

【0050】 遵守根據本發明之組合物中鉛存在之上限之另一優點係，

在相同量之組合物中留有更多空間，以便透過相同設備而處理一更高體積之錫。由於將錫提升為一優質產物之經濟價值高於針對鉛之經濟價值，因此限制組合物中之鉛會提供對於錫製備之一經提高獲利性之一能力。本申請人已發現，若在第二蒸餾中仍然期望甚至更多之鉛作為根據本發明之金屬組合物之進料之一部分，則可較佳地將鉛或一適合含鉛新鮮進料直接添加至蒸餾之進料中，而非堅持在根據本發明之組合物中具有更多鉛(由於其可對錫製備造成可能之不利方面)。

【0051】 在本發明之一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至少0.75%wt、較佳地至少1.25%wt、更佳地至少1.50%wt、較佳地至少1.75%wt、更佳地至少1.80%wt、甚至更佳地至少1.90%wt、較佳地至少1.95%wt、更佳地至少2.00%wt、甚至更佳地至少2.10%wt之銻。視情況，金屬組合物包括至多3.70%wt之銻，較佳地至多3.50%wt、更佳地至多3.20%wt、甚至更佳地至多3.00%wt、較佳地至多2.75%wt、更佳地至多2.50%wt、甚至更佳地至多2.25%wt、較佳地至多2.15%wt、更佳地至多2.10%wt、甚至更佳地至多2.00%wt之銻。本申請人已發現，在金屬組合物中可容易地允許存在此一量之銻，此乃因可使銻在一下游真空蒸餾步驟中蒸發，且最終可容易地獲得一高純度錫優質產物，同時可自此蒸餾步驟之塔頂餾出物獲得一有價值的硬鉛優質產物。

【0052】 在本發明之一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至少92.50%wt之錫，較佳地至少93.00%wt、更佳地至少93.50%wt、甚至更佳地至少94.00%wt、較佳地至少94.50%wt、更佳地至少95.00%wt、甚至更佳地至少95.50%wt、較佳地至少96.00%wt、更佳地至少96.50%wt、甚至更佳地至少97.00%wt。此在如下之情況下帶來一較高良率之高

純度錫優質產物之益處：根據本發明之金屬組合物藉由蒸餾而被進一步處理以便移除更多揮發性成分(諸如鉛及銻)，且將自彼蒸餾步驟獲得之第二塔底產物精煉成一錫優質產物。視情況，根據本發明之金屬組合物包括至多98.80%wt之錫，較佳地至多98.70%wt、更佳地至多98.50%wt、甚至更佳地至多98.25%wt、較佳地至多98.00%wt、更佳地至多97.50%wt、甚至更佳地至多97.25%wt、較佳地至多97.00%wt、更佳地至多96.50%wt、甚至更佳地至多96.25%wt、較佳地至多96.00%wt、更佳地至多95.75%wt、甚至更佳地至多95.50%wt、較佳地至多95.25%wt、更佳地至多95.00%wt、甚至更佳地至多94.50%wt、較佳地至多94.00%wt、更佳地至多93.50%wt、甚至更佳地至多93.00%wt之錫。本申請人已發現，具有較少錫含量之材料可更容易地獲得且來自更廣泛之各種來源，因此處於更具吸引力之條件下。根據本發明之金屬組合物中之一較低錫需求帶來如下優點：為製備組合物之製程提供了一更廣泛之原料靈活性。

【0053】 在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括總共至少96.25%wt之錫、鉛與銻，較佳地總共至少96.50%wt、更佳地總共至少96.75%wt、甚至更佳地總共至少97.00%wt、仍更佳地總共至少97.25%wt、較佳地總共至少97.50%wt、更佳地總共至少97.75%wt、甚至更佳地總共至少98.00%wt、仍更佳地總共至少98.25%wt、較佳地總共至少98.50%wt、更佳地總共至少98.75%wt、甚至更佳地總共至少98.90%wt、仍更佳地總共至少99.00%wt之錫、鉛與銻。視情況，根據本發明之金屬組合物包括總共至多99.95%wt之錫、鉛與銻，較佳地總共至多99.75%wt、更佳地總共至多99.50%wt、甚至更佳地總共至多99.25%wt、仍更佳地總共至多99.00%wt、較佳地總共至多98.75%wt、更佳地總共至多

98.50%wt、甚至更佳地總共至多98.25%wt、仍更佳地總共至多98.00%wt、較佳地總共至多97.75%wt、更佳地總共至多97.50%wt、甚至更佳地總共至多97.25%wt、仍更佳地總共至多97.00%wt之錫、鉛與銻。本申請人傾向於使組合物中之錫、鉛與銻之總量高於所指定之下限，此乃因此意味著其他元素之存在係較低的。排除幾個例外，不期望此等其他元素中之大多數處於高於無意污染物之位準，且若太突出，則可引起在根據本發明之金屬組合物之處理中之額外負擔，或自該金屬組合物衍生之優質產物中之至少一者之價值損失。

【0054】 本申請人允許錫、鉛與銻之總量未必表示根據本發明之組合物之一全100%，此乃因某些其他元素亦係可接受的、通常處於有限位準，如在此文件中別處所論述。

【0055】 本申請人指出，由本發明獲得之效應係關於藉由蒸餾而分離根據本發明之金屬組合物，且係關於藉此藉由高溫冶金手段而衍生較高純度優質產物。因此，僅應討論已知能夠影響此等效應之元素，且可視情況在定義本發明時考量該等元素。

【0056】 在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至多0.0450%wt之銀，較佳地至多0.0400%wt、更佳地至多0.0350%wt、甚至更佳地至多0.0300%wt、仍更佳地至多0.0250%wt、較佳地至多0.0200%wt、更佳地至多0.0175%wt、甚至更佳地至多0.0150%wt、仍更佳地至多0.0125%wt之銀。出於此文件中別處所論述之原因，不期望銀在商業高級錫產物中作為一污染物。本申請人已發現，因此將在根據本發明之金屬組合物中之存在限制於所指定之上限係較佳的，此乃因此促進用於獲得作為一衍生物之一高級錫優質產物之製程。

【0057】在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至多0.35% wt之砷，較佳地至多0.30% wt、更佳地至多0.250% wt、甚至更佳地至多0.200% wt、仍更佳地至多0.175% wt、較佳地至多0.150% wt、更佳地至多0.125% wt、甚至更佳地至多0.100% wt、仍更佳地至多0.075% wt之砷。由於根據本發明之金屬組合物中之一些砷可能在將被精煉成一優質產物之下游之富錫流中終止，因此本申請人傾向於如所指定而限制根據本發明之金屬組合物中之砷之存在。然而，本申請人已發現，由於下游處理，因此可允許一些砷存在於根據本發明之金屬組合物中。此帶來如下優點：上游製程可接受含有砷之進料流。本申請人因此傾向於根據本發明之金屬組合物包括至少0.0001% wt之砷，較佳地至少0.0010% wt、更佳地至少0.0050% wt、甚至更佳地至少0.0100% wt、仍更佳地至少0.0150% wt、較佳地至少0.0200% wt、更佳地至少0.0250% wt、甚至更佳地至少0.0300% wt、仍更佳地至少0.0350% wt、較佳地至少0.040% wt、更佳地至少0.045% wt、甚至更佳地至少0.050% wt、仍更佳地至少0.055% wt之砷。本申請人已發現，如在此文件中針對根據本發明之金屬組合物所闡述之下游製程能夠容易地處置如所指定之砷量。此能力帶來如下優點：允許製備根據本發明之金屬組合物之製程接受含有砷之原料。

【0058】本發明人已發現，特定而言，鉻(Cr)、錳(Mn)、釩(V)、鈦(Ti)、鎢(W)、銅(Cu)、鎳(Ni)、鐵(Fe)、鋅(Zn)及鋁(Al)係如下金屬：其在去往一真空蒸餾步驟之進料中之存在可在真空蒸餾期間導致干擾金屬間化合物。在此等可能干擾之金屬中，控制Cu、Ni、Fe、Zn及/或Al通常係較重要的。其原因在於自含有Cu、Ni、Fe、Zn及/或Al之原料回收錫及/或鉛係更有利的。亦可出於製程原因而將鐵及/或鋁引入至在錫及/或鉛回

收步驟上游之整體製程中。因此，Cu、Ni、Fe、Zn及/或Al存在於中間產物(將想要自其回收錫及/或鉛)中係較可能的且係上游製程步驟中之選擇以及針對上游製程步驟之原料材料(通常具有一高溫冶金性質)之選擇之結果。

【0059】 本發明人已發現，可藉由將去往蒸餾步驟之進料中之此等金屬之濃度控制在特定位準之內而顯著減輕且甚至可避免所識別問題，其中藉由蒸發鉛之至少一部分而將該進料分離成較濃縮流。

【0060】 本發明人已進一步發現，為使進料適合於真空蒸餾，不需要將此等可能有害之金屬、特定而言銅自蒸餾進料完全地禁止。舉例而言，本發明人已發現，當少量之銅仍存在於去往蒸餾步驟之進料中時，可將所識別問題減少至一實際上及經濟上可接受之位準。此發現帶來如下優點：可對進料流進行處理，該等進料流作為自初級及/或次級原料、特定而言自次級原料、甚至更重要地自含有壽命終止材料之原料中回收銅所產生之副產物而出現。

【0061】 在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至少2 ppm wt之銅，更佳地至少3 ppm wt、甚至更佳地至少4 ppm wt、仍更佳地至少5 ppm wt之銅，較佳地至少6 ppm wt、更佳地至少7 ppm wt、甚至更佳地至少8 ppm wt、仍更佳地至少9 ppm wt之銅，較佳地至少10 ppm wt、更佳地至少12 ppm wt、甚至更佳地至少14 ppm wt、仍更佳地至少15 ppm wt之銅，較佳地至少16 ppm wt、更佳地至少18 pm wt且甚至更佳地至少20 ppm wt之銅。本申請人已發現，此處所指定量之銅可留在根據本發明之金屬組合物中而不會破壞根據本發明之金屬組合物作為真空蒸餾步驟之進料流之有用性，因此不會顯著減少或破壞所獲得之效應，亦

即，不會增加以下情況之風險：對根據本發明之金屬組合物所執行之一真空蒸餾步驟將不再能夠在一經延長時間週期內以連續模式進行操作，且不會遇到損害蒸餾操作之包括銅之金屬間化合物之問題。本申請人已發現，當如所指定之少量之銅仍存在於根據本發明之金屬組合物(在其用作去往蒸餾步驟之進料之情況下)時，可將所識別問題減少至一實際上及經濟上可接受之位準。

【0062】 在根據本發明之金屬組合物中允許存在較高位準之銅(如上文所指定)亦帶來如下優點：自其衍生本發明之製程之進料流的上游製程享有一經增加操作自由度。此等製程可甚至可能涉及銅金屬之高溫冶金回收。根據根據本發明之金屬組合物而製備一副產物之製程可自更廣泛之各種原始材料(初級材料以及次級材料，並包含含有壽命終止金屬之材料)回收優質金屬，諸如錫及/或鉛。

【0063】 在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至多450 ppm wt之銅，較佳地至多400 ppm wt、更佳地至多350 ppm wt、甚至更佳地至多300 ppm wt、仍更佳地至多250 ppm wt、較佳地至多200 ppm wt、更佳地至多150 ppm wt、甚至更佳地至多125 ppm wt、仍更佳地至多100 ppm wt、較佳地至多80 ppm wt、更佳地至多60 ppm wt、甚至更佳地至多40 ppm wt、仍更佳地至多20 ppm wt、較佳地至多15 ppm wt、更佳地至多10 ppm wt、甚至更佳地至多7 ppm wt之銅。本申請人已發現，根據本發明之金屬組合物中之銅濃度愈低，當根據本發明之金屬組合物經受真空蒸餾以藉由蒸發而移除該組合物中之鉛及銻之至少一部分時形成金屬間化合物之風險愈低。本申請人已進一步發現，根據本發明之金屬組合物中之銅存在愈低，來自下游真空蒸餾之產物流中之銅濃度愈低。此

減少了在此等流朝向成為優質產物之路徑上自該等流進一步移除銅之負擔，尤其係在化學品消耗方面及在所形成之副產物(其較佳地在根據本發明之製程之上游進行再循環)之量方面，且因此亦在減少此等化學品在此再循環操作中之可能損壞效應(諸如藉由在一高溫冶金製程步驟中侵蝕耐火材料)方面。

【0064】 在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括總共至多0.10%wt之鉻(Cr)、錳(Mn)、釩(V)、鈦(Ti)與鎢(W)，較佳地總共至多0.010%wt、更佳地總共至多0.005%wt、甚至更佳地總共至多0.0010%wt、較佳地總共至多0.0005%wt、更佳地總共至多0.0001%wt之鉻(Cr)、錳(Mn)、釩(V)、鈦(Ti)與鎢(W)。本申請人已發現，藉由將可能干擾之金屬間化合物之存在控制在低於較低位準而減少形成此等化合物之風險。

【0065】 在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括總共至少0.0001%wt之鉻(Cr)、錳(Mn)、釩(V)、鈦(Ti)與鎢(W)，較佳地總共至少0.0005%wt、更佳地總共至少0.0010%wt、甚至更佳地總共至少0.0020%wt、較佳地總共至少0.0030%wt、更佳地總共至少0.0050%wt、甚至更佳地總共至少0.010%wt之鉻(Cr)、錳(Mn)、釩(V)、鈦(Ti)與鎢(W)。本申請人已發現，對於獲得一令人滿意之蒸餾操作而言，將此等化合物移除至極低之位準(諸如低於其約1 ppm wt之偵測極限)並非係必要的。另一方面，本申請人亦發現，將此等化合物移除至極低之位準需要顯著額外工作、製程步驟、化學品及注意力，且蒸餾操作中之額外增益並未證明此等額外部分之程度係合理的。本申請人已發現，將此等化合物之存在控制於兩個可量測極限之內因此係有益的。

【0066】 在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至多0.10%

wt之鋅(Zn)，較佳地至多0.010%wt、更佳地至多0.0050%wt、甚至更佳地至多0.0010%wt、較佳地至多0.0005%wt、更佳地至多0.0001%wt之鋅。本申請人已發現，對根據本發明之金屬組合物所執行之一真空蒸餾可尤其對鋅之存在敏感。鋅首先能夠形成金屬間化合物，且因此促成如所論述之問題。鋅亦係一相當揮發之金屬且任何所存在之鋅亦可至少部分地成為蒸餾設備內部之汽相之一部分。通常藉由將一電流發送穿過蒸餾設備內部之加熱電極而以電方式提供蒸餾設備中之加熱。本申請人已發現，將鋅之存在控制於所規定極限之內減少了電弧出現於此等加熱電極之兩個點之間的風險，該兩個點可接近於彼此而定位且在其間存在一電壓差。此等電弧表示加熱設施之電路中之一短路，且通常係設備立即關機之一原因。在不存在熔絲或熔絲故障之情形中，該等電弧可對電系統中之變壓器及AC/DC轉換器造成損壞。該等電弧損壞且可能破壞電極，並且亦可另外燒穿爐壁，尤其係在一電極與爐壁之間拉出電弧時。

【0067】 在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至少0.0001%wt之鋅(Zn)，較佳地至少0.0005%wt、更佳地至少0.0010%wt、甚至更佳地至少0.0050%wt、較佳地至少0.010%wt、更佳地至少0.050%wt之鋅。本申請人已發現，不必將鋅移除至過度低之位準以便充分減輕鋅在根據本發明之金屬組合物之真空蒸餾期間可引起之問題。本申請人已發現，如所指定之少量之鋅可因此留在金屬組合物中作為一真空蒸餾之進料。本申請人已發現，在具有所指定極限之情況下，可容易地達成優質最終產物中之所要低位準之鋅。

【0068】 在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至多0.10%wt之鎳(Ni)，較佳地至多0.050%wt、更佳地至多0.010%wt、較佳地至多

0.0050%wt、更佳地至多0.0010%wt之鎳(Ni)。鎳係存在於可用於回收非鐵金屬之諸多原始材料、特定而言存在於次級原始材料且尤其存在於壽命終止材料中之一金屬。因此，在非鐵金屬之回收中，製程能夠處置鎳之存在係重要的。此外，用於回收非鐵金屬之高溫冶金製程通常消耗顯著量之鐵作為一製程化學品。能夠出於此目的而使用次級含鐵材料係有利的。除了高量之鐵之外，此等材料亦可含有較少量之鎳。能夠亦處置此等種類之製程化學品係有利的。然而，鎳亦係可在真空蒸餾期間形成金屬間化合物之一金屬。本申請人已發現，將存在於根據本發明之金屬組合物中之鎳量控制於所指定極限之內能夠充分地減少在金屬組合物之真空蒸餾期間形成含鎳金屬間化合物之風險。本申請人已進一步發現，較佳地降低去往真空蒸餾步驟之進料中之鎳含量，而非在製程中之下游移除較大量之鎳。此下游鎳移除通常與移除砷(As)及/或銻(Sb)一起執行，且有產生劇毒氣體膾(AsH_3)及/或銻化氫(SbH_3)之一風險。因此，將鎳移除至所指定極限之內亦減少下游產生有毒氣體之風險，且因此亦係一安全及工業衛生措施。

【0069】 在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至少0.0005%wt之鎳(Ni)，較佳地至少0.0010%wt、更佳地至少0.0050%wt、較佳地至少0.010%wt、更佳地至少0.050%wt之鎳(Ni)。本申請人已發現，將鎳移除至極低之位準(諸如低於1 ppm wt之偵測極限)並非係必要的。本申請人已發現，將存在於根據本發明之金屬組合物中之鎳量控制於所指定極限之內能夠充分地減少在根據本發明之金屬組合物之真空蒸餾期間形成含鎳金屬間化合物之風險，以及避免下游與可能之膾及/或銻化氫氣體產生相關聯之一經增加安全及工業衛生風險，同時在根據本發明之金屬組合物作為一真空蒸餾之進料之預備中避免對該金屬組合物之不必要清理工作。

【0070】在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至多0.10% wt之鐵(Fe)，較佳地至多0.070% wt、更佳地至多0.050% wt、甚至更佳地至多0.010% wt、較佳地至多0.0050% wt、更佳地至多0.0040% wt、甚至更佳地至多0.0030% wt之鐵。鐵係存在於可用於回收非鐵金屬之諸多原始材料、特定而言存在於次級原始材料且尤其存在於壽命終止材料中之一金屬。此外，用於回收非鐵金屬之高溫冶金製程通常消耗顯著量之鐵作為一製程化學品。鐵係可在真空蒸餾期間形成金屬間化合物之一金屬。本申請人已發現，將存在於根據本發明之金屬組合物中之鐵量控制於所指定極限之內能夠充分地減少在金屬組合物之真空蒸餾期間形成含鐵金屬間化合物之風險。

【0071】在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至少0.0001% wt之鐵(Fe)，較佳地至少0.0002% wt、更佳地至少0.0003% wt、甚至更佳地至少0.0005% wt、較佳地至少0.0010% wt、更佳地至少0.0015% wt、甚至更佳地至少0.0020% wt之鐵。本申請人已發現，將鐵移除至極低之位準(諸如低於1 ppm wt之偵測極限)並非係必要的。本申請人已發現，將存在於根據本發明之金屬組合物中之鐵量控制於所指定極限之內能夠充分地減少在金屬組合物之真空蒸餾期間形成含鐵金屬間化合物之風險，同時在根據本發明之金屬組合物作為一真空蒸餾之進料之預備中避免對該金屬組合物之不必要清理工作。

【0072】在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至多0.10% wt之鋁(Al)，較佳地至多0.050% wt、更佳地至多0.010% wt、甚至更佳地至多0.0050% wt、仍更佳地至多0.0010% wt、較佳地至多0.0005% wt、更佳地至多0.0001% wt之鋁。鋁係存在於可用於回收非鐵金屬之諸多原始材

料、特定而言存在於次級原始材料且尤其存在於壽命終止材料(諸如廢棄飲料罐)中之一金屬。此外，用於回收非鐵金屬之高溫冶金製程可使用鋁作為一製程化學品(諸如鋁顆粒)，以用於自焊料類型液體金屬流移除銅。鋁係可在真空蒸餾期間形成金屬間化合物之一金屬。本申請人已發現，將存在於根據本發明之金屬組合物中之鋁量控制於所指定極限之內能夠充分地減少在根據本發明之金屬組合物之真空蒸餾期間形成含鋁金屬間化合物之風險。

【0073】 在一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至少0.0001%wt之鋁(Al)，較佳地至少0.0002%wt、更佳地至少0.0003%wt、甚至更佳地至少0.0005%wt、較佳地至少0.0010%wt、更佳地至少0.0015%wt、甚至更佳地至少0.0020%wt之鋁。本申請人已發現，將鋁移除至極低之位準(諸如低於1 ppm wt之偵測極限)並非係必要的。本申請人已發現，將存在於根據本發明之金屬組合物中之鋁量控制於所指定極限之內能夠充分地減少在根據本發明之金屬組合物之真空蒸餾期間形成含鋁金屬間化合物之風險，同時在根據本發明之金屬組合物作為一真空蒸餾之進料之預備中避免對該金屬組合物之不必要清理工作。

【0074】 在一實施例中，根據本發明之金屬組合物係一熔融液體。本發明涉及在根據本發明之製程之高溫冶金步驟中根據本發明之金屬組合物作為一熔融液體之行為、特定而言作為一沸騰液體之行為，且關於特定元素可如何影響彼行為。因此，當作為根據本發明之製程之一部分使該等流在冷卻後固化時，與晶體結構有關之任何關注皆相當限制於該製程中之特定點，舉例而言，將一熔融液體作為一電解步驟之進料澆鑄至陽極中之情況下或作為分段結晶步驟之一部分，或者在將最終優質產物澆鑄成錠或

其他可銷售形式時。

【0075】在本發明之一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至少10 ppm wt或甚至15 ppm wt之銀(Ag)。較佳地，根據本發明之金屬組合物包括至少20 ppm wt之銀，更佳地至少30 ppm wt、甚至更佳地至少40 ppm wt、較佳地至少50 ppm wt、更佳地至少60 ppm wt、甚至更佳地至少70 ppm wt、較佳地至少80 ppm wt、更佳地至少90 ppm wt、甚至更佳地至少95 ppm wt之銀。視情況，金屬組合物包括至多450 ppm wt之銀，較佳地至多400 ppm wt、更佳地至多350 ppm wt、甚至更佳地至多300 ppm wt、仍更佳地至多250 ppm wt、較佳地至多200 ppm wt、更佳地至多150 ppm wt、甚至更佳地至多120 ppm wt、仍更佳地至多110 ppm wt、較佳地至多100 ppm wt、更佳地至多90 ppm wt之銀。本申請人已發現，在根據本發明之金屬組合物中允許存在如所指定之一有限量之銀，此乃因可使大部分銀蒸發且與在下游真空蒸餾步驟中蒸發之鉛及銻一起自主錫流中蒸餾出，使得最終可獲得一高純度錫優質產物，該高純度錫優質產物符合客戶期望且亦適合於較高要求之最終用途。在此流中允許存在一些銀放寬了製備根據本發明之富錫金屬組合物之上游製程步驟之操作目標。

【0076】另一方面，本申請人已發現，允許存在一有限量之銀，且並未證明用於將銀含量移除至極低極限之額外工作係合理的。因此，本申請人傾向於根據本發明之金屬組合物至少包括上文所指定之最低位準之銀。

【0077】在本發明之一實施例中，根據本發明之金屬組合物包括至少100 ppm wt且至多1000 ppm wt之銻(In)。較佳地，根據本發明之金屬組合物包括至少200 ppm wt之銻，更佳地至少300 ppm wt、甚至更佳地

至少400 ppm wt。視情況，根據本發明之金屬組合物包括至多900 ppm wt之銻，較佳地至多800 ppm wt、更佳地至多700 ppm wt、甚至更佳地至多600 ppm wt、較佳地至多500 ppm wt、更佳地至多400 ppm wt之銻。本申請人已發現，可使銻在蒸餾步驟中蒸發，從而導致大部分銻自錫產物前驅物被移除作為蒸餾殘餘物，且僅一少量之銻可最後作為高純度錫優質產物中之僅一小的污染物。本申請人已發現，高純度錫優質產物中之所得銻位準對於其商業化而言係可允許的。另外，存在於最終錫產物中之少量之銻帶來如下優點：降低被稱作「錫害(tin pest)」之一現象能夠發生之溫度。錫害係在充分低溫度下將白色 β 形式之連續固體錫轉化為灰色 α 錫粉末形式之一自催化轉化，此可使白色錫表面呈現一灰色鈍態(dull aspect)並且可由於轉化之自催化性質而甚至可導致錫金屬物體物理性分解成一灰色粉末。

【0078】 在根據本發明之製程之一實施例中，在步驟a)中提供之焊料混合物符合以下條件中之至少一個且較佳地所有條件：

- 包括至少45%wt之鉛(Pb)
- 包括至少10%wt之錫(Sn)
- 包括總共至少90%wt之錫與鉛
- 包括至少0.42%wt之銻(Sb)，及
- 包括至少0.0010%wt之銀(Ag)。

【0079】 較佳地，焊料混合物包括至少50%wt之鉛，更佳地至少55%wt、甚至更佳地至少60%wt、仍更佳地至少65%wt、較佳地至少70%wt之鉛，且視情況至多95%wt之鉛，較佳地至多90%wt、更佳地至多85%wt、甚至更佳地至多80%wt、較佳地至多75%wt之鉛。本申請人已發

現，一較高量之鉛對於製備焊料混合物之製程步驟之操作係有利的，此乃因鉛帶來一較高密度且因此較佳物理分離之益處。本申請人傾向於保持在所指定之上限以下，以便為比鉛更有價值之更多錫留出空間，使得可在根據本發明之製程中自處理焊料混合物獲得一較高經濟價值。

【0080】 在一實施例中，焊料混合物包括至少15%wt之錫，較佳地至少20%wt、更佳地至少22%wt、甚至更佳地至少24%wt、較佳地至少26%wt、更佳地至少28%wt、甚至更佳地至少30%wt之錫。本申請人已發現，焊料中之一較高量之錫降低混合物之熔點，此使得處置更容易而對熱能之需要更少。焊料混合物中之較多錫亦達成錫優質產物之一較高產量，且因此達成自根據本發明之製程之製備之一較高經濟價值。

【0081】 在一實施例中，焊料混合物包括總共至少91%wt之錫與鉛，較佳地總共至少92%wt、更佳地總共至少93%wt、甚至更佳地總共至少94%wt、仍更佳地總共至少95%wt、較佳地總共至少96%wt、更佳地總共至少96.5%wt、甚至更佳地總共至少97%wt、仍更佳地總共至少97.5%wt、較佳地總共至少98%wt、更佳地總共至少98.5%wt、甚至更佳地總共至少98.7%wt之錫與鉛。焊料混合物係用於藉由根據本發明之製程而回收高純度錫及鉛之一進料流。因此，一總共較高含量之錫與鉛增加可自焊料混合物被回收之優質產物之量，且減少可自將蒸餾產物進一步純化成優質產物流而出現之通常較低價值副產物流之量。

【0082】 在一實施例中，焊料混合物包括多於0.42%wt之銻(Sb)，較佳地至少0.43%wt、更佳地至少0.45%wt、甚至更佳地至少0.47%wt、較佳地至少0.50%wt、更佳地至少0.55%wt、甚至更佳地至少0.60%wt、仍更佳地至少0.65%wt、較佳地至少0.75%wt、更佳地至少1.0%wt、甚

至更佳地至少1.5%wt、較佳地至少2.0%wt、更佳地至少2.5%wt之銻(Sb)。本申請人已發現，焊料混合物可含有可量測的且甚至顯著量之銻(在所指定極限之內)，不具有銻之此存在會顯著地減損製程能力。本申請人已發現，此對上游製程提供額外操作自由度，自該等上游製程衍生用於根據本發明之製程之進料流。由於此允許在作為一中間流且作為用於根據本發明之製程之進料而製備之焊料混合物中存在一定量之銻，因此此等上游製程能夠接受其中存在銻之一定量之原始材料。銻可存在於非鐵金屬之多種初級及/或次級原料中，以及存在於諸多壽命終止材料中。舉例而言，銻可存在於自羅馬時代以來即用於管道之鉛中。此等材料現在可用作拆除材料，通常與銅結合以用於管路及其他目的，且與錫及鉛結合以用於焊料連接。允許在焊料混合物中存在一定量之銻會給上游製程提供接受此等經混合壽命終止材料之能力。本申請人已發現，允許在焊料混合物中存在顯著濃度之銻而不會對於根據本發明之製程以及對於進一步提升由真空蒸餾步驟產生之流之下游製程形成顯著難度。

【0083】 在一實施例中，焊料混合物包括至少20 ppm wt之銀(Ag)，較佳地至少50 ppm wt、更佳地至少100 ppm wt、甚至更佳地至少125 ppm wt且仍更佳地至少150 ppm wt之銀。本申請人已發現，可允許在本發明之製程流中存在對於此一貴重金屬而言係顯著量之銀，而不會減損製程可操作性，此乃因未發現銀容易在真空蒸餾期間形成金屬間化合物。此對銀之寬容性允許製備焊料混合物之上游製程接受含有銀之原始材料，該焊料混合物係用於根據本發明之製程之適合進料流且係處於根據本發明之富錫金屬組合物之起源。銀往往集中於第一塔底產物中，可藉由分段結晶步驟而自該第一塔底產物回收銀。因此，自焊料混合物之蒸餾之塔底流回

收銀應為根據本發明之製程帶來額外經濟價值。

【0084】在根據本發明之製程之一實施例中，將第三塔底產物至少部分地且較佳地完全再循環至第二蒸餾步驟d)之進料及/或至分段結晶步驟之進料。本申請人已發現，由於第三塔底產物中之有價值金屬之高純度及非目標金屬之低含量，因此第三塔底產物具有高度適合於被再循環至根據本發明之製程中之所識別上游位置中之至少一者的一組合物。此帶來如下優點：可將有價值金屬回收成適當優質產物而不具有高製程負擔。本申請人傾向於取決於流中之銀含量而選擇用於再循環第三塔底產物之製程位置，此乃因分段結晶步驟能夠移除銀且藉此避免銀在製程中積累至高於可接受位準。

【0085】在根據本發明之製程之一實施例中，將含有鉛之一新鮮進料添加至第二蒸餾步驟d)之進料。此帶來如下優點：促進第二蒸餾步驟中之銻蒸發，因此改良可在第二蒸餾步驟中獲得之分離之品質。

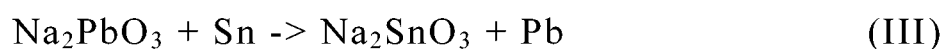
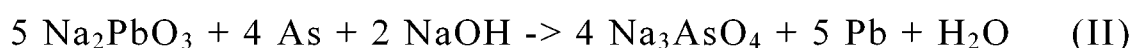
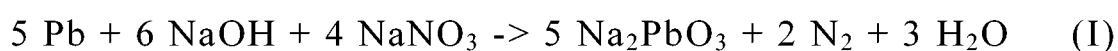
【0086】在根據本發明之製程之一實施例中，將含有鉛之一新鮮進料添加至第三蒸餾步驟e)之進料。本申請人已發現，亦期望在去往第三蒸餾步驟之進料中存在一定量之鉛，此乃因鉛促進銻蒸發。此帶來如下優點：促進第三蒸餾步驟中之銻蒸發，因此改良可在第三蒸餾步驟中獲得之分離之品質。鉛在蒸餾步驟中稀釋了汽相且因此充當銻之一種載體。因此，鉛促進回收第三濃縮鉛流中之大部分銻且因此有助於硬鉛優質產物之一高效製備。第二濃縮鉛流可(舉例而言)含有約40/40/20 % wt之Pb/Sn/Sb。本申請人已發現，可進一步改良此進料組合物。本申請人傾向於藉由添加含鉛新鮮進料而將用於第三蒸餾步驟之進料稀釋至約10 % wt至12 % wt Sb及/或18 % wt 至10 % wt之Sn。本申請人已發現，此在第三蒸

餾步驟中提供更多汽相，且亦降低進料之熔點。此允許自留在第三塔底產物中之Sn朝向作為塔頂餾出物之第三濃縮鉛流較佳地移除Sb。額外益處係，若將第三塔底產物再循環至第二蒸餾步驟上游之一位置，則第三蒸餾步驟中之較佳分離會減少在第二蒸餾步驟及第三蒸餾步驟內循環之錒量。

【0087】 在一實施例中，根據本發明之製程進一步包括以下步驟：自第三濃縮鉛流移除選自金屬砷及錫之至少一種污染物，藉此製備一經純化硬鉛流作為硬鉛產物。本申請人已發現，可藉由此項技術中已知之手段而進一步精煉第三濃縮鉛流以獲得一經純化硬鉛流作為硬鉛產物。

【0088】 在根據本發明之製程之一實施例中，藉由利用一第二鹼及一第二氧化劑在小於600°C之一溫度下處理第三濃縮鉛流而移除選自砷及錫之至少一種污染物，從而導致形成含有對應污染物金屬之一金屬化物之一第四上清浮渣，後續接著將第四上清浮渣與經純化硬鉛流分離。

【0089】 第三濃縮鉛流較佳地和NaOH與NaNO₃之一組合接觸。意欲利用此等化學品之化學過程可由以下反應表示：



此化學過程之關鍵係使得能夠藉由反應(I)而產生中間鉛酸鈉(Na₂PbO₃)。此中間鉛酸鹽能夠根據各別反應(II)至(III)而與雜質As及/或Sn反應且每次在各別金屬酸鈉化合物中擷取此等雜質，同時又將Pb釋放。所形成之金屬酸鈉化合物分別係砷酸鈉及錫酸鈉。

【0090】 各別金屬酸鈉化合物收集於通常稱作「浮渣」或有時亦稱作「熔渣」之一上清相中。此等術語通常可互換地使用，但術語「熔渣」

通常用於一液相，而「浮渣」通常意指具有一較小流動性、較大固體稠度之一相。術語「熔渣」更通常用於製備高熔點非鐵金屬(諸如銅)之內容脈絡中，且因此通常係一流體，該流體通常主要包括金屬氧化物。術語「浮渣」更頻繁地用於較低熔點非鐵金屬(諸如Sn、Pb、Zn、Al)之內容脈絡中，且該等較低熔點非鐵金屬通常呈一固體或粉狀形式。然而，此兩個術語之間關於稠度之界定並非總是清楚的。

【0091】 第四上清浮渣可被撇除，且可較佳地在一上游製程步驟中被進一步處理，以用於回收其組分中之至少某些組分。

【0092】 硬鉛精煉步驟較佳地在至多550°C、較佳地至多500°C、更佳地至多450°C且視情況至少370°C、較佳地至少390°C、更佳地至少400°C之一溫度下執行。符合如所指定之溫度上限帶來如下優點：進料流被冷卻，此乃因此流通常可在約960°C至970°C之一溫度下自第三真空蒸餾步驟獲得。此冷卻帶來如下優點：終止於第三真空蒸餾步驟之塔頂冷凝物中之任何銅皆可自溶液中出來並漂浮在頂部上，使得可藉由撇除(視情況與第四上清浮渣之撇除一起)將該銅移除。在符合下限之一溫度下執行此步驟帶來較快反應動力學之優點。可藉由添加硫以形成一含CuS浮渣而移除可在此冷卻及撇除之後剩餘之任何進一步銅，且亦可藉由撇除而自液體金屬移除彼含CuS浮渣。

【0093】 在根據本發明之製程之一實施例中，第四上清浮渣包括至多1.0%wt之氯，較佳地至多1.0%wt之總鹵素。

【0094】 本申請人已發現，第四上清浮渣中之所指定低含量之氯及/或其他鹵素使浮渣更適合於被引入至一上游高溫冶金製程步驟中，較佳地被引入至其中可將Sn及As之金屬酸鈉化合物中之至少一者還原以產生其

各別金屬Sn或As、較佳地其中亦使Pb以其元素形式終止之一製程步驟。

【0095】由於第四上清浮渣之有限氯及/或鹵素含量，因此該第四上清浮渣在一高溫冶金製程步驟中係較可接受的。低氯含量之浮渣減少將有價值金屬夾帶至來自其中製備一廢氣之任何高溫冶金製程步驟之廢氣中之風險，且因此亦減少在與此一高溫冶金製程步驟相關聯之廢氣處理設備中之冷卻器、過濾器及其他設備項目上形成黏性固體沈澱物之風險。

【0096】在根據本發明之製程之一實施例中，將第四上清浮渣再循環至在第一真空蒸餾步驟上游之一製程步驟。此帶來如下優點：金屬價值、特定而言任何所夾帶鉛可容易地作為根據本發明之製程之目標優質產物中之一者之一部分而被回收。夾帶於第四上清浮渣中之鉛之一主要部分可較佳地作為軟鉛優質產物之一部分而終止，或若需要，則使該鉛之主要部分返回至第三濃縮鉛流且成為硬鉛優質產物之一部分。

【0097】此浮渣再循環能力之優點係，其達成具有低得多之複雜性之一整體製程，特定而言與US 1674642中所闡述之極複雜濕式化學回收途徑相比。

【0098】第四上清浮渣被再循環至一高溫冶金製程步驟之適合性允許在一單個製程步驟中自第一濃縮鉛流同時移除一種以上污染物(在此情形中As與Sn一起)。此表示與此項技術中所闡述之更複雜鉛精煉步驟相比之一顯著改良。

【0099】在根據本發明之製程之一實施例中，第二氧化劑係比空氣強之一種氧化劑。本申請人傾向於使用比含有21%vol之氧氣之空氣強之一種氧化劑。本申請人已發現，選擇一充分強氧化劑帶來如下優點：所要化學過程更快地運行。較高反應動力學帶來如下優點：為獲得一所要轉化

而需要一較短滯留時間，使得可使用一較小反應容器，或一給定反應容器能夠處置一較大處理量。

【0100】在根據本發明之製程之一實施例中，第二氧化劑係選自 NaNO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 KNO_3 、臭氧、硝酸、錳酸鈉及錳酸鉀、(高)錳酸鈉及(高)錳酸鉀、鉻酸、碳酸鈣(CaCO_3)、重鉻酸鈉及重鉻酸鉀，較佳地 NaNO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或 KNO_3 、更佳地 NaNO_3 。本申請人認為在此清單中之氧化劑係高度適合的，其中該清單之較佳元素更加適合。

【0101】在根據本發明之製程之一實施例中，第二鹼係選自 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 Na_2CO_3 以及其組合，較佳地 NaOH 。本申請人已發現，使用一強鹼促成快速反應動力學且因此促成較小反應設備並因此促成一較低投資成本。由於製程不需要對目標污染物中之任一者進行一選擇性移除，因此第二鹼不需要展示或被使得對群組 Zn 、 As 與 Sn 中之一特定元素具有選擇性。本申請人傾向於將一種(氫)氧化物作為第二鹼，此乃因該(氫)氧化物避免了諸如 CO_2 之額外副產物。二氧化碳形成可導致槽液上之發泡並產生一浮渣，該浮渣之體積高得多且可自側面溢出並造成一安全隱患。本申請人傾向於使用 NaOH ，此乃因 NaOH 不像碳酸鈉那樣產生二氧化碳且由於 NaOH 具有更充足之可用性。本申請人傾向於使用固體氫氧化鈉，此乃因此促進撇渣與熔融鉛流之間的相分離。可添加砂以便使浮渣變硬並促進浮渣之移除。本申請人已發現，使 NaOH 作為第二鹼帶來如下益處：促進漂浮撇渣之凝聚，此促進對第四上清浮渣之選擇性移除。

【0102】在根據本發明之製程之一實施例中，除 NaOH 及 NaNO_3 之外，亦作為試劑而添加一定量之 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 來處理第三濃縮鉛流。本申請人已發現，此改良浮渣之物理特性，此乃因此浮渣變為「乾燥劑」且較少地

黏附至設備。一「乾燥劑」浮渣係含有較少液體之一浮渣，該液體係來自下伏液相之所夾帶熔融鉛。因此，一「乾燥劑」浮渣帶來如下優點：鉛與浮渣之間的一經改良分離，以及較少(金屬)鉛與第四上清浮渣一起被移除並需要回收。

【0103】 在根據本發明之製程之一實施例中，第二鹼相對於第二氧化劑之重量比率係介於自1.5:1.0至4.0:1.0之範圍內，較佳地當分別將NaOH用作第二鹼且將NaNO₃用作第二氧化劑時介於自1.8:1至2.5:1之範圍內，並且當將其他化合物用作第二鹼及/或第二氧化劑時根據化學計量法而重新計算該重量比率，較佳地當分別將NaOH用作第二鹼且將NaNO₃用作第二氧化劑時，第二鹼相對於第二氧化劑之重量比率係至多2.90，並且當將其他化合物用作第二鹼及/或第二氧化劑時根據化學計量法而重新計算該重量比率。本申請人已發現，遵守如針對第二鹼與第二氧化劑之比率所規定之此範圍帶來如下優點：第四上清浮渣之黏度係充分高的，但此浮渣不會變得過硬。本申請人傾向於保持在所指定之比率之上限以下，從而帶來如下優點：反應熱之產生仍受控制且避免了在硬鉛精煉步驟中過度加熱。較低量之強鹼亦使得第四上清浮渣可更容易被接受以再循環至一上游高溫冶金製程步驟，此乃因NaOH或其他強鹼對彼步驟之設備之耐火襯裡具腐蝕性。因此，較少NaOH或其他鹼可導致對設備之耐火襯裡之較少磨損及撕裂，第四上清浮渣再循環至該設備。

【0104】 在根據本發明之製程之一實施例中，第二鹼與第二氧化劑在被引入至處理中之前彼此混合。與此項技術中所闡述之接觸及/或添加之方法相比，此帶來化學品之一經簡化且更容易添加之優點。本申請人已發現，可在一單個操作中容易地執行此處理步驟。特定而言，當第四上清

浮渣意欲再循環至一高溫冶金製程步驟時，本申請人已發現，所回收污染物連同存在於來自反應(I)之並未藉由反應(II)至(III)中之任一者而反應掉之任何殘留鉛酸鈉中的鉛以及在第四上清浮渣與經純化硬鉛產物分離之後物理上夾帶有該第四上清浮渣之任何鉛可容易地一起被處理及回收。與此項技術中之製程相比，根據本發明之製程亦對浮渣中之一有限鉛存在(被夾帶或作為其氧鹽)較不敏感。假定量保持合理，則此額外鉛再循環僅表示一有限制程低效率。

【0105】 在根據本發明之製程之一實施例中，第三濃縮鉛流包括至少0.50%wt且至多15.0%wt之銻。在如所指定之範圍內之銻存在帶來如下益處：鑒於更傾向於硬鉛而非軟鉛之最終使用而改良自第三濃縮鉛流衍生之硬鉛優質產物之性質。

【0106】 在一實施例中，根據本發明之製程包括分段結晶步驟。此帶來如下益處：該製程亦製備一副產物，該副產物富含銀且可有助於藉由根據本發明之製程而製備之產物之經濟價值。在根據本發明之製程之一實施例中，亦作為額外進料而將一適合新鮮進料添加至結晶器步驟。

【0107】 在根據本發明之製程之一實施例中，去往分段結晶步驟之進料包括至少0.1%wt且至多20.0%wt之鉛。

【0108】 本申請人已發現，在如所指定之範圍內之鉛存在帶來顯著優點。

【0109】 一個優點係，在去往分段結晶步驟之進料中之如所指定之一最低鉛存在係該分段結晶步驟之一製程促成因素(enabler)。

【0110】 38.1%wt Pb與61.9%wt Sn之一混合物具有僅183°C之一熔化溫度，亦即，低於純鉛之熔化溫度(327.5°C)及純錫之熔化溫度

(232°C)。38.1/61.9百分比混合物Pb/Sn被稱作一共熔組合物。當將具有不同於共熔組合物之一組成之錫與鉛之一熔融二元混合物冷卻時，形成具有更加不同於共熔組合物之一組成之晶體，且一液相保留，該液相具有較接近於共熔組合物之一組成。本申請人已發現，此現象允許藉由分段結晶而將鉛與錫之一適合混合物分離成在晶體側上之富集Sn或Pb之一產物以及在液體側上之具有較接近於共熔組合物之一組成之一產物。因此，起始材料中之最低鉛存在使得能夠藉由分段結晶而將晶體端處之一較高純度錫產物與含有比起始材料更多鉛之一液體產物分離。

【0111】本申請人已進一步發現，對於含有比錫與鉛之共熔組合物更多錫之一鉛/錫混合物，且若彼混合物進一步含有相對少量之銀，則在該混合物之一分段結晶中，銀傾向於與液相中之大部分鉛在一起，且可獲得銀及鉛低得多之錫晶體。本申請人已發現，鉛充當銀之一載體。本申請人已進一步發現，在此分段結晶製程中，銀可自進料混合物中之一較低位準濃縮至液體結晶器產物中之一較高位準。

【0112】本申請人已進一步發現，當去往分段結晶步驟之進料中之鉛量保持低於所指定之上限時，自進料至液體結晶產物之銀濃度增加可被顯著地改良。本申請人已發現，此允許處理含有相當低銀濃度之起始材料，然而同時獲得體積有限且銀含量顯著富集之一產物流，使得該產物流適合於出於回收銀之目的而被進一步處理。

【0113】較佳地，在去往分段結晶步驟之進料中之鉛量係至少0.15%wt、較佳地至少0.20%wt、更佳地至少0.30%wt、甚至更佳地至少0.40%wt、仍更佳地至少0.50%wt、較佳地至少0.60%wt、更佳地至少0.70%wt、甚至更佳地至少0.80%wt、較佳地至少0.90%wt且更佳地至少1.00%

wt。鉛係分段結晶步驟之一促成因素，且充當該步驟想要自主粗錫流移除之銀之一溶劑。銀傾向於與大部分鉛在一起且在排洩物中終止，並且該排洩物之組合物接近38.1%wt/61.9%wt Pb/Sn之共熔組合物。遵守Pb存在之此下限有利於分段結晶步驟之可操作性，例如，此乃因此確保結晶器階段中之充分液相，在該結晶器階段期望在液體與晶體之間具有一良好且緊密接觸以獲得一高效分離。

【0114】較佳地，去往分段結晶步驟之進料包括至多20.0%wt之Pb，較佳地至多18.0%wt、更佳地至多16.0%wt、甚至更佳地至多14.0%wt、較佳地至多12.0%wt之Pb，較佳地至多10.0%wt、更佳地至多8.0%wt、甚至更佳地至多7.5%wt、較佳地至多6.5%wt之Pb，較佳地至多6.0%wt、更佳地至多5.5%wt、甚至更佳地至多5.25%wt、較佳地至多5.00%wt、更佳地至多4.90%wt、甚至更佳地至多4.80%wt、較佳地至多4.00%wt、更佳地至多3.00%wt、甚至更佳地至多2.00%wt之Pb，較佳地至多1.50%wt之Pb。在去往分段結晶步驟之進料中具有較低量之鉛之情況下，本申請人已發現，第一富集銀之液體排洩產物之體積可保持為較低的且排洩物中之銀濃度可保持為較高的。此帶來如下優點：可自較稀釋原料回收銀，同時製備銀充分高之一第一富集銀之液體排洩產物以允許對其銀之一有效且高效回收。第一富集銀之液體排洩產物之較低體積及較高銀含量亦有利於自第一富集銀之液體排洩產物回收銀之製程步驟之效率及有效性。

【0115】在根據本發明之製程之一實施例中，在去往分段結晶步驟之進料中之鉛濃度係在去往分段結晶步驟之進料中之銀濃度之至少3.0倍且較佳地至少5.0倍，較佳地係該進料中之銀濃度之至少4.0倍、更佳地至少5.0倍、甚至更佳地至少6.0倍並且仍更佳地至少7.0倍。本申請人已發

現，遵守去往分段結晶之該進料中之鉛與銀濃度之比率的此下限避免在鉛/錫/銀之三元圖中，第一富集銀之液體排洩產物組合物接近一共熔組合物。

【0116】在根據本發明之製程之一實施例中，去往分段結晶步驟之進料包括至少10 ppm wt之銀(Ag)，較佳地至少20 ppm wt、更佳地至少25 ppm wt、甚至更佳地至少30 ppm wt、仍更佳地至少50 ppm wt、較佳地至少100 ppm wt、更佳地至少200 ppm wt、甚至更佳地至少300 ppm wt、仍更佳地至少500 ppm wt、較佳地至少750 ppm wt、更佳地至少1000 ppm wt、甚至更佳地至少1100 ppm wt、仍更佳地至少1200 ppm wt之銀，且視情況至多0.85%wt之銀，較佳地至多0.80%wt、更佳地至多0.75%wt、甚至更佳地至多0.70%wt、仍更佳地至多0.65%wt、較佳地至多0.60%wt、更佳地至多0.55%wt、甚至更佳地至多0.50%wt、仍更佳地至多0.45%wt、較佳地至多0.40%wt、更佳地至多0.35%wt、甚至更佳地至多0.30%wt、仍更佳地至多0.25%wt、較佳地至多0.20%wt、更佳地至多0.175%wt或至多1750 ppm wt、甚至更佳地至多1600 ppm wt、仍更佳地至多1500 ppm wt。在作為去往分段結晶步驟之進料之粗錫混合物中之一較高銀含量帶來如下益處：更多銀可用於回收，且來自分段結晶步驟之第一富集銀之液體排洩產物可含有更多銀，並且因此不僅表示一較高經濟價值且亦可使得自該第一富集銀之液體排洩產物之銀回收更高效且更有效。遵守銀含量之上限帶來如下優點：在Pb/Sn/Ag之三元圖中，排洩組合物具有接近共熔組合物之一較低風險。在作為去往分段結晶步驟之進料之粗錫混合物中之銀的上限亦帶來如下優點：其允許自進料至結晶器之第一富集銀之液體排洩產物之一顯著濃度增加，使得製程能夠接受銀含量較

低(亦即，Ag可為非常稀釋)之原料。

【0117】在根據本發明之製程之一實施例中，第一富集錫之產物包括至少0.10%wt之鉛，較佳地多於0.10%wt、更佳地至少0.15%wt、甚至更佳地至少0.20%wt之鉛。此帶來如下優點：此流較適合作為第二蒸餾步驟之進料，在該第二蒸餾步驟中，將藉由蒸發而自主錫流移除鉛及銻，且較大揮發性鉛藉由稀釋蒸餾步驟中之汽相而促進銻蒸發。因此，鉛充當銻之一種載體。本申請人已發現，鉛結合銻且在第三蒸餾步驟之後，提供一塔頂產物，該塔頂產物適合於自其衍生一硬鉛優質產物。

【0118】在根據本發明之製程之一實施例中，去往分段結晶步驟之進料進一步包括至少1 ppm wt之至少一種金屬，該至少一種金屬係選自銅、鐵、鈹、鎳、鋅、金、銻及砷。痕量之銅及鐵之存在強烈表明焊料混合物係作為來自藉由一高溫冶金製程之銅製備之一副產物而獲得。允許存在少量所列示金屬為上游製程提供了原料靈活性，從而提供焊料混合物作為第一蒸餾步驟之原料。本申請人已發現，所列示金屬中之諸多金屬具有如下一趨勢：至少部分地終止於結晶步驟之第一富集銀之液體排洩產物中，有時甚至集中至第一富集銀之液體排洩產物中，且因此自主錫流至少部分地被移除，然後自此可較容易地衍生一高純度錫優質產物。

【0119】在根據本發明之製程之一實施例中，去往分段結晶步驟之進料包括總共至少99.0%wt之錫、鉛、銻與銀，較佳地總共至少99.1%wt、更佳地總共至少99.2%wt、甚至更佳地總共至少99.3%wt、仍更佳地總共至少99.4%wt、較佳地總共至少99.5%wt、更佳地總共至少99.6%wt、甚至更佳地總共至少99.7%wt之錫、鉛、銻與銀。此帶來如下優點：去往分段結晶步驟之進料含有較少其他材料，該等其他材料可能表示對於

結晶器產物之進一步處理之一負擔及/或可表示可自該進料衍生之優質產物中之至少一者中之一污染物。

【0120】在根據本發明之製程之一實施例中，將第二塔底產物進一步精煉以獲得一高純度錫優質產物。本申請人已發現，第二塔底產物高度適合於被進一步精煉以獲得具有優良經濟價值之一高純度錫優質產物。

【0121】在根據本發明之製程之一實施例中，利用較佳地相對於所存在之銻量而化學計量過量之鋁金屬來處理第二塔底產物，較佳地伴隨混合並將反應混合物冷卻至低於400°C，後續接著分離出藉由處理而形成之含有Al/Sb/As之浮渣。本申請人已發現，鋁容易地形成固體金屬間化合物，在錫流中具有痕量污染物、特定而言具有銻。本申請人傾向於使用一化學計量過量之鋁，此乃因此更有效地移除銻同時任何剩餘鋁可相當容易地移除，如此文件中進一步所闡述。混合及冷卻正促進自熔融錫形成之固體化合物之反應及分離。本申請人傾向於冷卻至約250°C之一溫度，此乃因本申請人已發現，此在高溫有利之反應動力學與低溫有利之一經改良分離之間提供較佳平衡。所形成之含有Al/Sb/As之浮渣可被撇除且可被再循環至一上游高溫冶金製程步驟。本申請人傾向於將含有Al/Sb/As之浮渣收集於封閉且密封之鋼桶中，以便避免浮渣與水接觸(此可產生劇毒氣體腫及/或銻化氫之形成)。鋁較佳地作為顆粒而添加，從而提供一高表面積而不會造成粉塵問題。本申請人傾向於將此等顆粒添加至一槽液而不劇烈混合(較佳地，靜態混合)，以便避免任何濕顆粒可由於與熱液體錫之突然接觸而爆炸。

【0122】在根據本發明之製程之一實施例中，第二塔底產物在鋁處理後且較佳地亦在移除含有Al/Sb/As之浮渣之後，利用一第三鹼(較佳地

選自NaOH、Ca(OH)₂及Na₂CO₃以及其組合，更佳地NaOH)來處理，後續接著分離出藉由處理而形成之含有鹼之浮渣。本申請人傾向於在添加第三鹼之前撇除含有Al/Sb/As之浮渣，以便需要較少之彼鹼。本申請人傾向於使用NaOH作為第三鹼，此乃因此形成更可被接受以再循環至一上游高溫冶金製程步驟之一鋁酸鈉浮渣。本申請人傾向於在連續重複之步驟中且基於對錫流之鋁含量進行一分析而反覆地執行此處理，以便節省化學品消耗。既定化學過程可產生氫氣，因此本申請人傾向於在反應液體上投一定量之硫顆粒，使得硫在熱製程溫度下點燃且燃燒可自該反應釋放之氫氣。可藉由添加二氧化矽(較佳地以砂之形式)而使浮渣變硬。

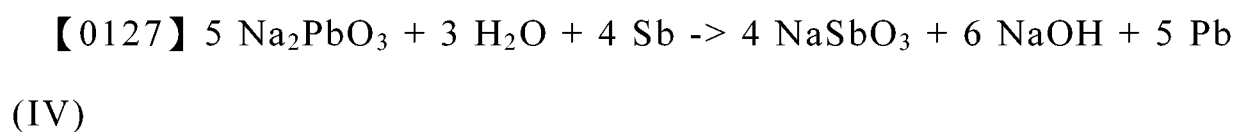
【0123】 在根據本發明之製程之一實施例中，第二塔底產物在利用第三鹼經處理後利用硫來處理，後續接著分離出藉由處理而形成之含有S之浮渣。硫與鈉反應且形成一Na₂S浮渣。在此處理結束時，本申請人傾向於加快攪拌速率以便自周圍空氣吸收更多氧氣，該氧氣使在反應之後剩餘之硫氧化，且所形成之硫氧化物可容易地自液體最終產物逸出。

【0124】 在一實施例中，根據本發明之製程包括以下步驟：自在第一蒸餾步驟b)中獲得之第一濃縮鉛流移除選自金屬砷、錫及銻之至少一種污染物，藉此製備一經純化軟鉛流作為軟鉛產物。本申請人已發現，使用此項技術中已知的手段，可藉由自第一濃縮鉛流移除砷、錫及/或銻而自該第一濃縮鉛流衍生一軟鉛優質產物。較佳地，本申請人執行此軟鉛精煉步驟，如在追求具有代理人檔案號PAT2533521EP00之文件且與本申請案同一天提出申請之同在申請中之專利申請案中所闡述。

【0125】 在根據本發明之製程之一實施例中，藉由以下操作而移除該至少一種污染物：利用一第一鹼及一第一氧化劑在小於600°C之一溫度

下處理第一濃縮鉛流，從而導致形成含有對應污染物金屬之一金屬化物之一第三上清浮渣，後續接著將第三上清浮渣與經純化軟鉛流分離，該經純化軟鉛流成為根據本發明之製程之軟鉛優質產物。

【0126】第一濃縮鉛流較佳地和NaOH與NaNO₃之一組合接觸。意欲利用此等化學品之化學過程與上文藉由反應(I)至(III)所解釋之化學過程相同，其中添加了以下反應：



【0128】所形成之金屬酸鈉化合物現在亦作為目標而包含銻酸鈉。各別金屬酸鈉化合物收集在第三上清浮渣中。此浮渣可被撇除，且可較佳地在一上游高溫冶金製程步驟中進一步被處理以用於回收其組分中之至少某些組分。

【0129】在根據本發明之製程之一實施例中，在至多550°C、較佳地至多500°C、更佳地至多450°C且視情況至少370°C、較佳地至少390°C、更佳地至少400°C之一溫度下執行軟鉛精煉步驟。符合如所指定之溫度上限帶來如下優點：進料流被冷卻，此乃因此流通常可自第一蒸餾步驟在約960°C至970°C之一溫度下獲得。此冷卻帶來如下優點：終止於作為來自第一真空蒸餾步驟之塔頂餾出物之第一濃縮鉛流中之任何銅皆可自溶液中出來並漂浮在頂部上，使得可藉由撇除(視情況與第三上清浮渣之撇除一起)將該銅移除。在符合下限之一溫度下執行此步驟帶來較快反應動力學之優點。可藉由添加硫以形成一含CuS浮渣而移除可在此冷卻及撇除之後剩餘之任何進一步銅，且亦可藉由撇除而自液體金屬移除彼含CuS浮渣。

【0130】在根據本發明之製程之一實施例中，第一氧化劑比空氣

強。本申請人傾向於使用比含有21%vol之氧氣之空氣強之一種氧化劑。本申請人已發現，選擇一充分強氧化劑帶來如下優點：所要化學過程更快地運行。較高反應動力學帶來如下優點：為獲得一所要轉化而需要一較短滯留時間，使得可使用一較小反應容器，或一給定反應容器能夠處置一較大處理量。

【0131】在根據本發明之製程之一實施例中，第三上清浮渣含有至多1.0%wt之氯，較佳地至多1.0%wt之總鹵素。

【0132】本申請人已發現，第三上清浮渣中之所指定低含量之氯及/或其他鹵素使浮渣更適合於被引入至一上游高溫冶金製程步驟中，較佳地被引入至其中可將Sn、Sb及As之金屬酸鈉化合物中之至少一者還原以產生其各別金屬Sn、Sb或As、較佳地其中亦使Pb以其元素形式終止之一製程步驟。

【0133】由於第三上清浮渣之有限氯及/或鹵素含量，因此該第三上清浮渣在一高溫冶金製程步驟中係較可接受的。低氯含量之浮渣減少將有價值金屬夾帶至來自其中製備一廢氣之任何高溫冶金製程步驟之廢氣中之風險，且因此亦減少在與此一高溫冶金製程步驟相關聯之廢氣處理設備中之冷卻器、過濾器及其他設備項目上形成黏性固體沈澱物之風險。

【0134】在根據本發明之製程之一實施例中，將第三上清浮渣再循環至在第一真空蒸餾步驟上游之一製程步驟。此帶來如下優點：金屬價值、特定而言任何所夾帶鉛可容易地作為根據本發明之製程之目標優質產物中之一者之一部分而被回收。夾帶於第三上清浮渣中之鉛之一主要部分可較佳地作為軟鉛優質產物之一部分而終止，或若需要，則可使該鉛之主要部分終止於第三濃縮鉛流中且成為硬鉛優質產物之一部分。

【0135】此浮渣再循環能力之優點係，其達成具有低得多之複雜性之一整體製程，特定而言與US 1674642中所闡述之極複雜濕式化學回收途徑相比。

【0136】第三上清浮渣被再循環至一高溫冶金製程步驟之適合性允許在一單個製程步驟中自第一濃縮鉛流同時移除一種以上污染物(在此情形中As、Sb與Sn一起)。此表示與此項技術中所闡述之更複雜鉛精煉步驟相比之一顯著改良。

【0137】在根據本發明之製程之一實施例中，第一氧化劑係選自 NaNO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 KNO_3 、臭氧、硝酸、錳酸鈉及錳酸鉀、(高)錳酸鈉及(高)錳酸鉀、鉻酸、碳酸鈣(CaCO_3)、重鉻酸鈉及重鉻酸鉀，較佳地 NaNO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或 KNO_3 、更佳地 NaNO_3 。本申請人認為在此清單中之氧化劑係高度適合的，其中該清單之較佳元素更加適合。

【0138】在根據本發明之製程之一實施例中，第一鹼係選自 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 Na_2CO_3 以及其組合，較佳地 NaOH 。本申請人已發現，使用一強鹼促成快速反應動力學且因此促成較小反應設備並因此促成一較低投資成本。由於製程不需要對目標污染物中之任一者進行一選擇性移除，因此第一鹼不需要展示或被使得對群組Zn、As、Sb與Sn中之一特定元素具有選擇性。本申請人傾向於將一種(氫)氧化物作為第一鹼，此乃因該(氫)氧化物避免了諸如 CO_2 之額外副產物。二氧化碳形成可導致槽液上之發泡並產生一浮渣，該浮渣之體積高得多且可自側面溢出並造成一安全隱患。本申請人傾向於使用 NaOH ，此乃因 NaOH 不像碳酸鈉那樣產生二氧化碳且由於 NaOH 具有更充足之可用性。本申請人傾向於使用固體氫氧化鈉，此乃因此促進撇渣與熔融鉛流之間的相分離。可添加砂以便使浮渣變硬並促

進浮渣之移除。本申請人已發現，使NaOH作為第一鹼帶來如下益處：促進漂浮撇渣之凝聚，此促進對第三上清浮渣之選擇性移除。

【0139】 在根據本發明之製程之一實施例中，除NaOH及NaNO₃之外，亦作為試劑而添加一定量之Ca(OH)₂來處理第一濃縮鉛流。本申請人已發現，此改良第三上清浮渣之物理特性，此乃因此浮渣變為「乾燥劑」且較少地黏附至設備。一「乾燥劑」浮渣係含有較少液體之一浮渣，該液體係來自下伏液相之所夾帶熔融鉛。因此，一「乾燥劑」浮渣帶來如下優點：液體鉛與浮渣之間的一經改良分離，以及較少(金屬)鉛與第三上清浮渣一起被移除並需要回收。

【0140】 在根據本發明之製程之一實施例中，所使用之第一鹼相對於第一氧化劑之重量比率係介於自1.5:1.0至4.0:1.0之範圍內，較佳地當分別將NaOH用作第一鹼且將NaNO₃用作第一氧化劑時介於自2:1至3:1之範圍內，並且當將其他化合物用作第一鹼及/或第一氧化劑時根據化學計量法而重新計算該重量比率。另一選擇係，本申請人傾向於施加介於3.18至8.5、較佳地4.25至6.38之範圍內之第一鹼對第一氧化劑之一莫耳比率。本申請人已發現，遵守如針對第一鹼與第一氧化劑之比率所規定之此範圍帶來如下優點：第三上清浮渣之黏度係充分高的，但此浮渣不會變得過硬。

【0141】 在根據本發明之製程之一實施例中，當分別將NaOH用作第一鹼且將NaNO₃用作第一氧化劑時，所使用之第一鹼相對於第一氧化劑之重量比率係至多2.90，並且當將其他化合物用作第一鹼及/或第一氧化劑時根據化學計量法而重新計算該重量比率。較佳地，本申請人施加至多2.80、更佳地至多2.70、甚至更佳地至多2.60、較佳地至多2.50、更佳地

至多2.40、甚至更佳地至多2.30、較佳地至多2.25、更佳地至多2.20、甚至更佳地至多2.15、較佳地至多2.10、更佳地至多2.05、甚至更佳地至多2.00之一比率。此等極限適用於NaOH作為第一鹼且NaNO₃作為第一氧化劑，並且可在使用一或多種其他化合物之情形中根據化學計量法而轉換。亦可使用因子*85/40將該等極限轉換為一莫耳比率。本申請人傾向於鑒於第三上清浮渣至一上游高溫冶金製程步驟之再循環而保持第一鹼之量且特定而言NaOH之量受限制，此乃因NaOH或其他強鹼對彼步驟之設備之耐火襯裡具腐蝕性。因此，較少NaOH或其他鹼可導致對設備之耐火襯裡之較少磨損及撕裂，第三上清浮渣再循環至該設備。

【0142】在根據本發明之製程之一實施例中，第一濃縮鉛流包括至少0.0400%wt且至多0.3000%wt之錫。本申請人傾向於在此流中具有至少0.0500%wt之錫，較佳地至少0.0700%wt、更佳地至少0.0800%wt、甚至更佳地至少0.0900%wt、仍更佳地至少0.100%wt之錫。視情況，本申請人傾向於在此流中具有至多0.2500%wt之錫，較佳地至多0.2250%wt、更佳地至多0.2000%wt、甚至更佳地至多0.1500%wt之錫。本申請人已發現，在作為來自第一真空蒸餾步驟之塔頂餾出物之第一濃縮鉛流中具有所規定量之錫表示在軟鉛精煉步驟中需要被移除之Sn量與進入軟鉛精煉步驟並需要在軟鉛精煉步驟中被移除以便獲得一經純化軟鉛流之Sb量之間的一有利平衡。在軟鉛精煉步驟中，Sn比Sb更容易被移除，此乃因Sn更容易參與其反應(III或IV)以形成對應金屬酸鈉。

【0143】在根據本發明之製程之一實施例中，在至多15 Pa之一絕對壓力、較佳地至多10 Pa、更佳地至多5 Pa、甚至更佳地至多1 Pa、仍更佳地至多0.7 Pa之一絕對壓力下執行第一蒸餾步驟b)。本申請人已發現，

一較低壓力係有益的，此乃因其促進較大揮發性金屬與較小揮發性金屬之分離。進一步優點係與在使用一較高操作壓力時相比，可在一較低溫度下執行分離。此帶來如下益處：操作亦大大提高了效率。

【0144】在根據本發明之製程之一實施例中，在至少800°C、較佳地至少850°C、更佳地至少900°C、甚至更佳地至少930°C之一溫度下執行第一真空蒸餾步驟b)。本申請人已發現，一較高溫度促進金屬分離成一汽相及一殘餘液相，(舉例而言)此乃因較高溫度增加一或若干較大揮發性金屬之揮發性。較高溫度亦可增加將被汽化之一或若干金屬之揮發性與將被保持處於液相之一或若干金屬之揮發性之間的差異。本申請人已進一步發現，一較高溫度亦減少金屬間化合物可形成及/或黏附至設備壁並因此可能損害空氣蒸餾操作之風險。

【0145】可分批地執行根據本發明之製程中之真空蒸餾步驟，且此等分批真空蒸餾技術已揭示於CN101696475、CN104141152、CN101570826中以及Yang等人之「Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation」(中國有色金屬學會學報，25(2015)，1315至1324，愛思唯爾科學出版社(Elsevier Science Press))中。亦可以連續模式執行在真空下之金屬蒸餾，且此等連續蒸餾技術已揭示於CN102352443、CN104651626及CN104593614中。本申請人傾向於執行第一蒸餾步驟，如在WO 2018/060202 A1中所闡述。

【0146】在根據本發明之製程之一實施例中，第一蒸餾步驟b)之進料係一粗焊料組合物，其包括總共至少0.16%wt且視情況總共至多10%wt之鉻(Cr)、錳(Mn)、釩(V)、鈦(Ti)、鎢(W)、銅(Cu)、鎳(Ni)、鐵(Fe)、鋁(Al)及/或鋅(Zn)，該進料可在至少500°C之一溫度下獲得，該製程進一

步包括以下步驟：在步驟b)之前預處理粗焊料組合物以形成作為第一蒸餾步驟b)之進料之焊料混合物，該預處理步驟包括以下步驟：

f) 將粗焊料組合物冷卻至至多825°C之一溫度，以製備含有一第一上清浮渣之一槽液，該第一上清浮渣藉由重力而漂浮於一第一液體熔融金屬相上，

g) 將選自一鹼金屬及/或一鹼土金屬之一化學品或者包括一鹼金屬及/或一鹼土金屬之一化學化合物添加至第一液體熔融金屬相以形成含有一第二上清浮渣之一槽液，該第二上清浮渣藉由重力而漂浮於一第二液體熔融金屬相之頂部上，及

h) 自第二液體熔融金屬相移除第二浮渣。

【0147】 此帶來如下優點：可執行第一蒸餾步驟而不會形成金屬間化合物，該等金屬間化合物在操作條件下係固體且往往黏附至蒸餾設備並引起操作問題。本申請人傾向於執行預處理步驟，如WO 2018/060202 A1中所闡述。

【0148】 在根據本發明之製程之一實施例中，被饋送至第一蒸餾步驟b)之焊料混合物在一重量基礎上包括：

- 總共至少90%之錫與鉛，
- 鉛比錫多，
- 總共至多0.1%之鉻(Cr)、錳(Mn)、釩(V)、鈦(Ti)與鎢(W)，
- 至多0.1%之鋁(Al)
- 至多0.1%之鎳(Ni)
- 至多0.1%之鐵(Fe)，及
- 至多0.1%之鋅(Zn)。

【0149】本申請人已發現，針對作為第一蒸餾步驟之進料之焊料混合物之所指定元素之上限確保彼第一蒸餾步驟之一無缺陷連續模式操作，而不會因形成固體金屬間化合物而出現問題。

【0150】本申請人已進一步發現，關於第一蒸餾製程之此等預防措施亦允許第二及第三蒸餾步驟無缺陷地操作且不具有金屬間化合物形成之類似問題。

【0151】在根據本發明之製程之一實施例中，被饋送至第一蒸餾步驟b)之焊料混合物在一重量基礎上包括至少1 ppm wt且至多5000 ppm wt之銅。

【0152】本發明人已進一步發現，為使焊料混合物適合於真空蒸餾，不需要將可能有害金屬且特定而言銅自焊料混合物完全地移除。舉例而言，本發明人已發現，當少量之銅仍存在於去往第一蒸餾步驟之焊料進料中時，可將所識別問題減少至一實際上及經濟上可接受之位準。此發現帶來如下優點：可對焊料流進行處理，該等進料流作為自初級及/或次級原料、特定而言自次級原料、甚至更重要地自含有壽命終止材料之原料中回收銅所產生之副產物而出現。

【0153】焊料混合物較佳地亦包括至少0.0001%wt之硫(S)。本申請人已發現，不需要將硫之位準降低至極低位準(諸如低於1 ppm wt之偵測極限)，以便達成控制硫含量所針對之結果。相反，焊料混合物中之硫之存在帶來一技術益處。

【0154】本申請人已發現，硫相當容易與銅結合以形成一硫化銅(諸如CuS)，且硫化銅容易藉由重力而與含有製程中之兩種主成分(亦即，錫及鉛)之一液體金屬混合物分離。因此，硫之存在能夠有助於在意欲分離

一上清浮渣中之Cu之每個製程步驟中移除Cu。本申請人確實傾向於在根據本發明之製程中將S用作一製程化學品。本申請人已發現，在適當位置中添加含硫化學化合物(諸如黃鐵礦(FeS))可實際上適合於此目的，以幫助減少焊料混合物之銅含量，但本申請人傾向於使用元素硫，此乃因使用元素硫避免引入一或多種額外化學元素。因此，呈任何形式之硫且特定而言元素硫對於本發明人而言係在移除某些不期望金屬(特定而言，銅)時之一極適合製程化學品。

【0155】因此，焊料混合物中之硫之存在強烈表明焊料混合物已作為來自一銅製備製程之一副產物而製備。因此，根據本發明之製程之起始材料可能含有作為一雜質之可量測量之銅。可藉由多種可能製程步驟而減少此等起始流之銅含量，Cu與S之結合僅係該等多種可能製程步驟中之一者。針對Cu之移除之任何S處理皆極可能在金屬混合物中留下可量測痕量之S。因此，焊料混合物中之S之存在提供了與已作為來自銅製備之一副產物而製備之焊料混合物之一強關聯，較佳地涉及包括利用硫或一適合含S化合物來處理之一步驟。

【0156】本申請人已進一步發現，如所指定，若亦存在一些銅，則焊料混合物中之硫之存在不會造成任何滋擾。S存在能夠在後續清理步驟中有助於自次貴金屬流移除Cu，從而使該等次貴金屬流達到一工業上可接受品質。因此，根據本發明之焊料混合物中之S係一較佳存在，具有在下游顯現之有利益處。

【0157】在根據本發明之製程之一實施例中，較佳地藉由一電腦程式而以電子方式監測及/或控制該製程之至少一部分。本申請人已發現，較佳地藉由一電腦程式而以電子方式控制來自根據本發明之製程之步驟帶

來一更佳處理之優點，具有更可預測且更接近於製程目標之結果。舉例而言，在溫度量測之基礎上，若亦期望進行壓力及/或位準量測及/或結合自製程流獲取之樣本之化學分析之結果及/或線上獲得之分析結果，則控制程式可控制與電能之供應或移除、熱或一冷卻介質之供應、一流量及/或一壓力控制相關之設備。本申請人已發現，此監測或控制對於以連續模式進行操作之步驟係尤其有利的，但該監測或控制亦可對於分批或半分批地進行操作之步驟係有利的。另外且較佳地，在根據本發明之製程中之步驟之執行期間或之後獲得之監測結果亦用於作為根據本發明之製程之一部分之其他步驟及/或在根據本發明之製程之上游或下游應用之若干製程之監測及/或控制，該等若干製程作為一整體製程之一部分，根據本發明之製程僅係該整體製程內之一部分。較佳地，整個整體製程更佳地藉由至少一個電腦程式而以電子方式被監測。較佳地，儘可能多地以電子方式控制整體製程。

【0158】 本申請人傾向於使電腦控制亦提供將資料及指令自一個電腦或電腦程式傳遞至至少一個其他電腦或電腦程式或者同一電腦程式之模組，以用於監測及/或控制其他製程，包含但不限於此文件中所闡述之製程。

【0159】

實例

以下實例展示根據本發明之製程可如何更詳細地操作及如何獲得目標效應。該實例亦展示根據本發明之製程可如何係產生更多優質產物之一較大整體製程之一部分。隨附圖1展示在此實例中操作之製程步驟及序列之一流程圖。在此實例中報告之組合物以重量單位來表達，且係對每日獲

取之樣本進行分析並對一73天操作週期內之結果求平均之結果。

【0160】在圖1中，編號表示以下主張特徵：

1. 粗焊料組合物，其作為去往預處理步驟100之進料
2. NaOH，其被添加於預處理步驟100中
3. 硫，其被添加於預處理步驟100中
4. 第一上清浮渣，其來自預處理步驟100
5. 第二上清浮渣，其來自預處理步驟100
6. 熔融焊料混合物，其自預處理步驟100獲得
7. 第一濃縮鉛流，其作為來自真空蒸餾步驟200之塔頂餾出物
8. 第一真空蒸餾步驟200之第一塔底產物
9. 第一富集銀之液體排洩產物，其來自結晶步驟300之液體端
10. 第一富集錫之產物，其來自結晶步驟300
11. 新鮮進料，其被添加至第二真空蒸餾步驟400
12. 第二濃縮鉛流，其作為來自第二真空蒸餾步驟400之塔頂產物
13. 第二塔底產物，其來自第二真空蒸餾步驟400
14. 鋁礦塊，其去往錫精煉步驟500
15. 第三鹼，其被添加於錫精煉步驟500中
16. 硫，其被添加於錫精煉步驟500中
17. 含有Al/Sb/As之浮渣，其來自錫精煉步驟500
18. 含有鹼之浮渣，其來自錫精煉步驟500
19. 含有硫之浮渣，其來自錫精煉步驟500
20. 高純度錫優質產物，其來自錫精煉步驟500
21. 第三濃縮鉛流，其作為來自第三真空蒸餾步驟600之塔頂產物

22. 第三塔底產物，其來自第三真空蒸餾步驟600
23. 銅，其被添加至軟鉛精煉步驟700
24. 第一鹼，其被添加於軟鉛精煉步驟700中
25. 第一氧化劑，其被添加於軟鉛精煉步驟700中
26. 第三上清浮渣，其形成於軟鉛精煉步驟700中
27. 經純化軟鉛流或產物，其來自軟鉛精煉步驟700
28. 經純化硬鉛流或產物，其來自硬鉛精煉步驟800
29. 塔頂產物21之殘留物，其來自先前活動
30. 第二鹼，其被添加於硬鉛精煉步驟800中
31. 第二氧化劑，其被添加於硬鉛精煉步驟800中
32. 第四上清浮渣，其形成於硬鉛精煉步驟800中
33. 新鮮進料，其被添加至粗焊料預處理步驟100
34. 新鮮進料，其被添加至第三真空蒸餾步驟600
35. 新鮮進料，其被添加至分段結晶步驟300
36. 新鮮進料，其被添加至第一真空蒸餾步驟200
- 100 預處理步驟
- 200 第一真空蒸餾步驟
- 300 分段結晶步驟
- 400 第二真空蒸餾步驟
- 500 錫精煉步驟
- 600 第三真空蒸餾步驟
- 700 軟鉛精煉步驟
- 800 硬鉛精煉步驟

【0161】針對一熔融金屬流之分析，獲取液體金屬之一樣本、將該樣本傾倒至一模具中且允許該樣本冷卻以變為固體。藉由以下操作而預備固體樣本之一個表面：將樣本傳遞穿過一黑爾綢柯(Herzog) HAF/2銑床一次或較佳地更多次直至獲得一清潔且平坦表面為止。然後使用來自Spectro Analytical Instruments (US)公司、亦可經由Ametek (DE)公司獲得之一火花光發射光譜學(OES)裝置來分析該清潔且平坦樣本表面，藉此可容易地選擇及調適參數、晶體、偵測器及管，以便針對所要準確度及/或偵測極限而達成最適當效能。該分析提供針對樣本中之多種金屬(包含銅、鈹、鉛、錫、銻、銀、鐵、鋅、銻、砷、鎳、鎘及甚至元素硫)之結果，且此對於此等金屬中之大多數金屬低至約1 ppm wt之一偵測極限。

【0162】針對一浮渣之分析，本發明人傾向於使用一經恰當校準之X射線螢光(XRF)技術，較佳地使用PANalytical B.V. (NL)公司之PANalytical Axios XRF光譜儀。此技術亦相對於上文所提及之OES係較佳的，以用於分析含有顯著量之污染物之金屬樣本，諸如在隨附圖1中之流程圖中之流6及其上游之流。亦利用此技術，可容易地選擇及調適細節以便根據最適合分析之目的之準確度及/或偵測極限而最佳化結果。

【0163】粗焊料起始材料1源自一銅熔煉爐(未展示)中之銅、鉛及錫承載材料之精煉，該銅熔煉爐製備含有約85%wt之Cu之一「黑銅」中間物。此黑銅然後在一銅精煉廠中經受一系列高溫冶金精煉步驟(未展示)，此一方面製備一較高純度銅優質產物，且另一方面製備若干種熔渣副產物。作為精煉廠操作之一部分，自此等精煉廠熔渣中之某些熔渣回收粗焊料起始材料1。藉由一系列預處理步驟100而執行此粗焊料之清理以便移除一顯著量之所含金屬雜質，該等所含金屬雜質之存在原本將具有在下游

真空蒸餾步驟期間成為滋擾之風險。清理步驟之目標雜質主要係Cu、Fe、Ni及/或Zn，且粗焊料清潔之目標係可使用真空蒸餾而平滑且無缺陷地進一步處理焊料。

【0164】粗焊料1可在約835°C之一溫度下自上游精煉廠操作獲得。在清潔操作序列100之一第一步驟中，將焊料冷卻至334°C，且此分為兩個步驟。在第一冷卻步驟中，將粗焊料冷卻至約500°C且自熔融液體金屬之表面移除一第一浮渣。在第二冷卻步驟中，將粗焊料進一步冷卻至334°C且自熔融液體金屬之表面移除一第二浮渣。冷卻步驟形成一總浮渣，該總浮渣含有存在於粗焊料中之大部分銅，且作為一副產物(未展示)被移除並且在上游高溫冶金製程步驟中之一者中被再循環。在表1中提供剩餘焊料中間物(流1)中之所關注金屬之總流動速率及濃度。焊料中之銅含量已藉由此系列之冷卻步驟及浮渣移除而降低至平均3.0000%wt。焊料中之Fe及Zn濃度亦顯著降低。在冷卻操作期間形成之所有浮渣相被移除(未展示)且在製程中之上游被再循環至熔煉爐步驟，使得其有價值金屬含量可被儘可能多地利用。

表1：在冷卻步驟之後的粗焊料

%wt	粗焊料 1
噸/天	98.4
Bi	0.0163
Cu	3.0000
Fe	0.0007
Ni	0.0015
Pb	69.5000
Sb	0.8305
Sn	26.7414

%wt	粗焊料 1
Zn	0.0028
Ag	0.0290
Au	0.0010
As	0.0515
Cd	0.0010
In	0.0125
S	0.0025
Te	0.0007
總量	100.1914

【0165】在清潔操作序列100之一第二部分中，將固體氫氧化鈉(流2)添加至表1之焊料中間物。在此處理步驟中，鋅與氫氧化鈉結合，以可能形成 Na_2ZnO_2 且從而形成一分相，該分相作為一第一上清固體浮渣而自焊料分離並作為流4被移除。因此，焊料流6中之鋅含量已進一步降低。調整氫氧化鈉之量，使得焊料中之Zn濃度降低至13 ppm重量(表2)。亦將在此步驟中形成之浮渣再循環(流4)至上游熔煉爐步驟，其中鋅可被熏出並作為氧化鋅粉塵被回收。

【0166】在清潔操作序列100之下一部分中，在添加氫氧化鈉且移除第一上清固體浮渣相4之後，亦添加一定量之元素硫(流3) (相對於存在於金屬相中之銅量，表示化學計量法之約130%)以進一步減少焊料之銅含量。作為元素硫，使用可自塔諾布熱格(Tarnobrzeg) (PL)之Zakłady Chemiczne Siarkopol公司獲得之一顆粒形式之硫。硫3主要與銅反應以形成硫化銅，該等硫化銅移動至一第二上清浮渣中。此第二上清浮渣然後作為流5被移除且被再循環至一適合上游製程步驟。在步驟100中之硫添加之後，添加進一步一定量之氫氧化鈉(流2)以化學結合任何殘留痕量之硫

來形成另一浮渣。在允許反應一段時間之後，將少量之顆粒硫3分散/散佈在槽液表面上。硫點燃並燃燒可自作為來自反應之一副產物之液體釋放之任何氫氣。隨後，將一少量之白砂分散/散佈在槽液上，以便在浮渣自製程(圖式中未展示之流)移除並再循環至一上游製程步驟之前使該浮渣變幹/變硬。由此獲得之經清潔焊料(流6，其流動速率及組合物提供於表2中)僅含有38 ppm Cu且藉助於步驟200中之真空蒸餾而作為自預處理步驟100獲得之熔融焊料混合物被進一步處理。在上游精煉廠製程中再處理第二上清浮渣5，使得該第二上清浮渣之有價值金屬含量可被利用。

表2：用於真空蒸餾之經清潔焊料

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

【0167】在982°C之一平均溫度及0.012 mbar (1.2 Pa)之一平均絕對壓力下使用真空蒸餾(步驟200)來進一步處理熔融焊料混合物6。真空蒸餾步驟製備兩種產物流。一方面，作為塔頂流7而獲得主要含有鉛之一第一濃縮鉛流，且另一方面作為第一蒸餾步驟200之第一塔底產物8而獲得主要含有錫之一產物流。此兩種蒸餾產物流7及8之流動速率及組合物提供於表3中。

表3：第一真空蒸餾200之產物流

Wt%	塔頂餾出物 7	塔底物 8
噸/天	61.8	24.8
Bi	0.0425	0.0014
Cu	0.0000	0.0122
Fe	0.0000	0.0015
Ni	0.0000	0.0028
Pb	99.5375	1.0055
Sb	0.2233	1.9800
Sn	0.1006	96.3129
Zn	0.0018	0.0001
Ag	0.0031	0.1400
As	0.0746	0.0700
Au	0.0000	0.0043
Cd	0.0024	0.0000
In	0.0057	0.0460
S	0.0071	0.0000
Te	0.0014	0.0000
總量	100.0000	99.5767

【0168】第一真空蒸餾步驟200以連續模式執行，且能夠在約三(3)

年之一時間週期期間操作而未觀察到由於金屬間化合物之形成而導致之蒸餾設備之任何阻塞或堵塞。

【0169】第一濃縮鉛流7可在約562°C之一溫度下自蒸餾設備獲得。在將流7進一步精煉之前，在攪拌之同時將此流之溫度控制成約450°C。允許在一槽中收集100噸至120噸之連續量之流7。此等量分批地經受軟鉛精煉操作700。自每一批次獲取一樣本並針對As、Sn及Sb而分析該樣本以判定與存在於金屬相中之As、Sn及Sb反應所需之固體氫氧化鈉(流24)及固體硝酸鈉(流25)之量，且將此等量作為第一鹼及第一氧化劑而添加。在允許反應一段時間之後且在移除藉由反應而形成之第三上清浮渣26之後，重複進行取樣及分析。若結果並非令人滿意的，則重複進行製程步驟。針對在73天操作週期內製備之軟鉛之總量，在製程中使用29.3公噸之氫氧化鈉(401 kg/天)及15.5公噸之硝酸鈉(212 kg/天)來移除存在於與流7一起去往步驟700之進料中之平均46 kg/天之As、62 kg/天之Sn及138 kg/天之Sb之大部分，該3種元素一起總共平均246 kg/天。此精煉步驟在每一批次中形成一第三上清浮渣相，該第三上清浮渣相含有存在於第一濃縮鉛流7中且作為一副產物(流26)被移除之As、Sn及Sb之大部分。使用根據DIN EN 14582標準之方法來針對氯含量對第三上清浮渣相進行取樣及分析。分析展示約129重量ppm之一氯存在。然後將軟鉛優質產物27傾倒至模具中且允許固化及冷卻以成為鉛錠。

【0170】在大多數批次中，將一少量之銅23添加至去往步驟700之進料中以便製備一定數量之含Cu軟鉛。所存在之少量之銅改良軟鉛之機械性質，此使得軟鉛更適合於捲成鉛膜以用於建築工業或用於表面鉛包覆物。亦將含有高於平均含量之Bi之若干個批次分開作為富Bi軟鉛，該富Bi

軟鉛在特定最終用途中係可接受的且帶來如下優點：對於根據本發明之製程及/或對於為該製程提供一原料之上游製程，含Bi原始材料變得可更容易被接受。在與硬鉛精煉(下文進一步所論述)相同之設備中分批地執行此軟鉛精煉。軟鉛批次與硬鉛批次之間的過渡會產生一定量之中等品質材料，該中等品質材料被商品化為「未精煉軟鉛」。在表4中給出此等各種軟鉛最終產物流27之日平均製備速率(遍佈於所考量之73天長製備週期內)及組合物。

表4：軟鉛最終產物27之組合物(wt%)

軟鉛 產物27	未精煉軟鉛	Cu標記 軟鉛	富Bi 軟鉛
噸/天	5.7	39.8	14.8
Bi	0.0905	0.0319	0.0568
Cu	0.0001	0.0428	0.0008
Fe	0.0000	0.0000	0.0000
Ni	0.0000	0.0000	0.0000
Pb	99.6306	99.9026	99.9240
Sb	0.2279	0.0000	0.0000
Sn	0.0208	0.0006	0.0004
Zn	0.0001	0.0001	0.0001
Ag	0.0032	0.0034	0.0025
As	0.0259	0.0002	0.0002
Cd	0.0002	0.0000	0.0000
In	0.0007	0.0001	0.0001
S	0.0006	0.0003	0.0003
Te	0.0000	0.0000	0.0000
Au	0.0000	0.0000	0.0000
總量	99.7727	99.9820	99.9852

【0171】將來自第一真空蒸餾步驟200之第一塔底產物8與來自下游第三真空蒸餾步驟600之第三塔底產物22混合，且將混合物饋送至具有12個溫度區帶之一第一結晶器之第四區帶。結晶器係一圓柱形容器，該圓柱形容器自完全水平稍微傾斜且包括一內部旋轉螺桿以用於將所形成之晶體自該圓柱形容器之較低端移動至較高端。自下部端至較高端，將溫度區帶編號為自0至11。藉由適當加熱及冷卻手段，在結晶器內部建立一溫度量變曲線。正接收進料之區帶3之溫度約被控制為約210°C。在結晶器中，溫度自區帶3至區帶11向上逐步增加(230°C至250°C)，其中自裝置移除富錫晶體。在結晶器中，溫度自區帶3至區帶0 (199°C)向下稍微降低，但在區帶0中再次升高至約220°C，以確保彼區帶中之溫度總是保持在相圖中之液相線以上，使得避免了在螺桿之葉片上之任何固體生長，否則可需要操作者干預及暫時停用設備。

【0172】在將進料流饋送至結晶器之前，使該流通過具有幾個小時製備之一滯留量之一緩衝容器，其中某種混合消除可在上游發生之任何溫度改變，使得進入結晶器到達區帶3中之進料之溫度係相當恆定的且其任何改變皆係極慢的。另外，將去往區帶3之進料之溫度維持為略高於結晶器之區帶3中之溫度，以避免供應系統中之固體形成。藉由進入結晶器之區帶3，使進料流冷卻並進入一定範圍之內，在該範圍內，具有此組合物之一流分離成富集錫含量之小晶體之一固相，與錫含量較低但較富含鉛及貴重金屬之一液相平衡。在結晶器中自區帶1進一步向下移動至0之液體之溫度增加帶來如下益處：在圓柱形容器之下部部分中防止了固體在螺桿之葉片之周界上生長，使得在螺桿葉片下方保留充足空間以允許液體自圓柱形容器之上部端流動至下部端。

【0173】結晶器係傾斜的，使得容器中之液相容易能夠藉由重力而自裝置之較高端朝向下部端移動。結晶器內部之轉動螺桿使晶體在相反方向上移動穿過存在於結晶器中之連續液相。結晶器中之液位維持在晶體之溢流點以下，以最小化第一富集錫之產物夾帶之液體，但該液位係充分高的以促進熱自容器壁向容器內容物之轉移。終止於較高端處之晶體已富集錫且在於下部端處離開結晶器之液體第一排洩物中擷取來自進料之實質上所有鉛及貴重金屬。此第一排洩物進一步含有一顯著量但處於低於結晶器進料中之錫位準之一濃度之錫。

【0174】將Sn晶體自第一結晶器之上部端移除且引入至亦具有標號為自0至11之12個溫度區帶之一第二結晶器之第四區帶(再次，區帶3)。在第二結晶器中，亦應用類似於第一結晶器中之溫度量變曲線之一溫度量變曲線，此導致一第二液體排洩物與第一富集錫之晶體之一進一步分離，然後此等結晶在上部端處離開第二結晶器(流10)。

【0175】與結晶器進料一起進入之銻主要沿循主錫流之路徑。將來自第二結晶器之排洩物再循環至第一結晶器，在該第一結晶器中將該排洩物與進料混合。當Pb濃度被視為過多時，將來自第二結晶器之排洩物暫時再循環至上游第一真空蒸餾步驟200之進料，以便維持自真空蒸餾塔底流8至淨第一富集銀之液體排洩產物9之一較高Ag濃度因子。而且，當結晶器流中以及因此亦來自第二結晶器之排洩物中有Cu濃度時，較佳地將此排洩物至少暫時再循環至比去往第一結晶器之進料更上游之一製程步驟、較佳地再循環至清潔操作序列100之第一步驟之進料，以與粗焊料組合物1混合。

【0176】第一富集銀之液體排洩產物作為含有存在於結晶器進料中

之大部分Ag之一Sn/Pb合金副產物而離開第一結晶器。在表5中給出步驟300中之2結晶器總成之出口產物流9及10之流動速率及組合物。發現Sb亦富集於離開第二結晶器之第一富集錫之晶體相中，但一些Sb亦被擷取在第一富集銀之液體排洩產物中。表5之富集銀之液體排洩產物9表示淨排洩量及其組合物。暫時地且取決於其組合物，富集銀之液體排洩產物之再循環係自第一結晶器之下部端至第一結晶器之進料而操作，以便進一步提高自結晶器進料(流8+22)至淨第一富集銀之液體排洩產物9之Ag濃度因子。

表5：結晶器總成之產物流

Wt%	第一富集銀之液體排洩產物	第一富集錫之產物
	9	10
噸/天	1.3	27.0
Bi	0.0079	0.0010
Cu	0.2900	0.0014
Fe	0.0012	0.0016
Ni	0.0215	0.0023
Pb	16.5000	0.2387
Sb	0.4020	2.1000
Sn	79.5000	97.0536
Zn	0.0042	0.0000
Ag	2.8000	0.0100
As	0.1144	0.0680
Cd	0.0001	0.0000
In	0.1039	0.0411
S	0.0000	0.0000
Te	0.0000	0.0000
Au	0.0129	0.0034
總量	99.7581	99.5211

【0177】將來自第一結晶器之淨第一富集銀之液體排洩產物9轉移至一下游純化步驟(未展示)以回收所有貴重金屬以及Sn及Pb。出於彼目的，將富集銀之液體排洩產物澆鑄至陽極中並經受一電解步驟，其中製備純含Pb及Sn之陰極，且其他金屬保留在陽極泥中。此電解步驟之典型條件係：電解質基於六氟矽酸(H_2SiF_6)、氟硼酸及/或苯磺酸；溫度約40°C；電流密度140 A/m²至200 A/m²；電極間隔約100 mm。可將銻添加至陽極組合物，通常達約1.5%wt之一濃度。此帶來如下優點：陽極泥保持附接至陽極且並不分散於電解質中。為避免完全陽極鈍化從而導致抑制電解，可週期性地且連續地將陽極之一部分自槽液中移除、將其陽極泥移除(例如，機械地)，且可然後在槽中替換經清潔陽極。陽極亦可經設計使得經清潔陽極變得充分薄，使得更高效及/或有效地將該等經清潔陽極熔化成新陽極。(例如)藉由過濾而自所夾帶電解質回收此等陽極泥(平均約180 kg/天)，且此等陽極泥含有約20%wt之銀並亦含有一小得多濃度之金以及存在於第一富集銀之液體排洩產物中之大多數其他金屬，包含銻及任何鉑族金屬(PGM's)。進一步處理該等陽極泥以回收銀及其他貴重金屬。將濾液再循環至電解槽。

【0178】透過第二真空蒸餾步驟400而進一步處理來自第二結晶器之第一富集錫之晶體10，該第二真空蒸餾步驟在1049°C之一平均溫度及0.005 mbar (0.5 Pa)之一平均絕對壓力下進行操作。遍佈於73天操作週期內，將一定量157.6公噸之含鉛原料11 (平均約2.2公噸/天)逐漸添加至第一富集錫之晶體以將來自步驟400之塔頂產物之固化點保持為低的。在表6中給出流11之流動速率及組合物。

表6：去往第二真空蒸餾之進料中之經添加原料

Wt%	含Pb原料
	11
噸/天	2.2
Bi	0.0299
Cu	0.0161
Fe	0.0018
Ni	0.0003
Pb	58.8711
Sb	0.0006
Sn	41.0558
Zn	0.0001
Ag	0.0036
As	0.0015
Cd	0.0000
In	0.0017
S	0.0002
Te	0.0000
Au	0.0001
總量	99.9827

【0179】第二真空蒸餾步驟400製備兩種產物流。一方面，作為塔頂產物12而獲得主要含有來自進料之鉛、銻及銀之大部分加上一些錫之一產物流，且另一方面作為第二塔底產物13而獲得主要含有錫、僅具有痕量之其他成分之一產物流。此兩種蒸餾產物流12及13之流動速率及組合物提供於表7中。

表7：第二真空蒸餾之產物流

Wt%	塔頂餾出物	塔底物
	12	13
噸/天	3.6	25.6
Bi	0.0189	0.0004

Cu	0.0000	0.0028
Fe	0.0000	0.0019
Ni	0.0000	0.0025
Pb	37.8602	0.0011
Sb	13.0000	0.3800
Sn	47.7097	99.4584
Zn	0.0000	0.0000
Ag	0.0560	0.0029
As	0.3900	0.0178
Au	0.0000	0.0036
Cd	0.0000	0.0000
In	0.3050	0.0006
S	0.0001	0.0000
Te	0.0000	0.0000
總量	99.3400	99.8719

【0180】第二真空蒸餾步驟400以連續模式執行，且能夠在約三(3)年之一時間週期期間操作而未觀察到由於金屬間化合物之形成而導致之蒸餾設備之任何阻塞或堵塞。

【0181】在三個連續步驟(在流程圖中共同地展示為錫精煉步驟500)中分批地進一步精煉來自步驟400之第二塔底產物13。第一錫精煉步驟由以下操作組成：冷卻第二塔底產物13且將一定量之鋁礦塊(流14)添加至在攪動下正具有430°C之一平均溫度之第二塔底產物，以便與Sb及As反應並將Sb及As移除至符合所確立國際工業標準之一位準。待添加之Al量係基於對第二塔底產物13之一分析且包含超出化學計量要求之一額外量。在反應之後，再次分析組合物，且若結果係不足的(特定而言，Sb含量)，則引入一額外量之Al以觸發一第二反應步驟。總計，平均每公噸之第二塔底產物13使用約4.3 kg之一Al量。在最後添加之後的約30分鐘，停止加熱及攪動且允許液體熔融金屬組合物冷卻。在此冷卻期間，下降至平均約250°C

之一溫度，形成一層含Al/Sb/As浮渣且自熔融液體金屬之表面週期性地移除此浮渣。將浮渣收集並儲存於乾燥封閉且雙壁之鋼桶中以防止與水或濕氣接觸，該接觸可導致形成銻化氫及/或胂。將該等桶作為一副產物(流17)移除且再循環至一上游高溫冶金製程步驟，其中將該等桶未打開地引入至熔融金屬及/或熔渣之一液體槽液中，藉此避免與濕氣接觸之任何風險。

【0182】 在將錫產物之溫度再次升高至約330°C之後，使熔融液體金屬經受一第二錫精煉步驟，其中將固體氫氧化鈉(流15)作為第三鹼而添加。在此處理步驟中，鋁與氫氧化鈉結合，以可能形成 Na_3AlO_3 且從而形成一分相，該分相作為一上清固體浮渣而自熔融液體金屬分離並作為流18被移除。在允許反應一段時間之後，將少量之顆粒硫分散/散佈在槽液表面上。硫點燃並燃燒可自作為來自反應之一副產物之熔融液體金屬釋放之任何氫氣。因此，第二塔底產物13中之鋁含量進一步減少。調整待添加之氫氧化鈉量，使得第二塔底產物中之鋁濃度降低至低於1 ppm重量之偵測極限(表8)。亦將在此步驟中形成之浮渣再循環(流18)至一上游高溫冶金製程步驟。

【0183】 在第三且最後錫精煉步驟中，添加一定量之元素硫(流16)以進一步減少熔融液體金屬之銅含量且移除自第二錫精煉步驟剩餘之任何氫氧化鈉。作為元素硫，使用可自塔諾布熱格(PL)之Zakłady Chemiczne Siarkopol公司獲得之一顆粒形式之硫。硫16主要與銅反應以形成硫化銅且與氫氧化鈉反應以形成 Na_2SO_2 ，該等硫化銅及 Na_2SO_2 移動至另一上清浮渣相中。在硫添加之後，使攪動器保持操作約10分鐘以氧化任何殘留痕量之硫且形成另一浮渣。將該浮渣作為流19而自熔融液體金屬移除。由此

獲得之高純度Sn優質產物(流20，其流動速率及組合物提供於表8中)僅含有14 ppm Cu且被澆鑄成22 kg之錠、堆疊、稱重並捆紮。在一上游高溫冶金製程步驟中再處理含有硫之浮渣19。

表8：高純度Sn最終產物

Wt%	高純度Sn 20
噸/天	24.6
Bi	0.0001
Cu	0.0014
Fe	0.0004
Ni	0.0000
Pb	0.0008
Sb	0.0160
Sn	99.9758
Zn	0.0000
Ag	0.0030
As	0.0006
Au	0.0001
Cd	0.0000
In	0.0006
S	0.0000
Te	0.0000
Al	0.0001
總量	99.9989

在第三真空蒸餾步驟600中進一步處理第二真空蒸餾步驟400之塔頂產物12，該第三真空蒸餾步驟在1000°C之一平均溫度及0.033 mbar (3.3 Pa)之一平均絕對壓力下進行操作。第三真空蒸餾步驟600製備兩種產物流。一方面，作為塔頂產物21而獲得主要含有鉛及銻之一產物流，且另一

方面作為第三塔底產物22而獲得主要含有存在於蒸餾進料中之錫以及銻之一部分加上貴重金屬之大部分之一產物流。在表9中展示此兩種蒸餾產物流21及22之流動速率及組合物。

表9：第三真空蒸餾之產物流

Wt%	塔頂餾出物		塔底物
	21	22	22
噸/天	5.5		2.5
Bi	0.0474		0.0011
Cu	0.0000		0.0265
Fe	0.0000		0.0004
Ni	0.0000		0.0075
Pb	90.1133		0.7827
Sb	9.1014		2.1363
Sn	0.5379		96.8647
Zn	0.0002		0.0001
Ag	0.0100		0.0950
As	0.4700		0.0730
Cd	0.0019		0.0000
In	0.1860		0.0297
S	0.0022		0.0000
Te	0.0013		0.0000
Au	0.0000		0.0000
總量	100.4716		100.0170

【0184】第三真空蒸餾步驟600以連續模式執行，且能夠在約三(3)年之一時間週期期間操作而未觀察到由於金屬間化合物之形成而導致之蒸餾設備之任何阻塞或堵塞。

【0185】將第三塔底產物22再循環至上游步驟300之第一結晶器，在

該第一結晶器中將該第三塔底產物與來自步驟200之第一塔底產物8混合，以用於回收其有價值金屬含量。

【0186】在步驟800中，在與作為來自第一真空蒸餾步驟200之塔頂流7之第一濃縮鉛流之軟鉛精煉步驟700期間所使用之設備相同之設備中分批地進一步精煉塔頂產物21。在73天之操作週期內，另外將來自第三真空蒸餾之已自先前活動殘留之另外810.2公噸之塔頂產物(流29) (平均約11.1噸/天)與流21混合並與其一起被精煉。以100噸至120噸之總進料量分批地執行此硬鉛之精煉。在此實例中所考量之73天之操作時間期間，約9天專用於精煉1159噸之硬鉛(約129噸/天)，且在43天期間，設備用於一起精煉如上文所闡述之4400噸之軟鉛產物(平均約102噸/天)。

【0187】硬鉛精煉步驟800之硬鉛之熔融液體金屬進料首先在被攪拌之同時加熱至約450°C。獲取一樣本並針對As及Sn而分析該樣本以判定被視為自熔融液體金屬相移除As及Sn所需之固體氫氧化鈉(流30)及固體硝酸鈉(流31)之量，且將此等量作為第二鹼及第二氧化劑而添加。在針對此實例所考量之73天操作週期內，將總共15.2公噸之氫氧化鈉(平均208 kg/天)加上7.6公噸之硝酸鈉(平均104 kg/天)添加至此精煉步驟中以用於移除與流21及29一起進入步驟800中之平均26 kg/天之As及32 kg/天之Sn之大部分。存在於去往硬鉛精煉步驟800之進料流中之幾乎所有1502 kg/天之Sb保留在經純化硬鉛產物28中。此硬鉛精煉步驟形成一總第四上清浮渣相，該總第四上清浮渣相含有存在於塔頂產物21及29中之As及Sn之大部分且作為一副產物(流32)被移除。利用根據DIN EN 14582之方法來針對氯含量對第四上清浮渣相進行取樣及分析。分析展示約130重量ppm之一氯存在。在表10中給出經純化硬鉛最終產物流28之流動速率及組合物。

表10：硬鉛最終產物之組合物

Wt%	硬鉛
	28
噸/天	15.9
Bi	0.0550
Cu	0.0000
Fe	0.0000
Ni	0.0000
Pb	91.4680
Sb	8.9900
Sn	0.0192
Zn	0.0001
Ag	0.0112
As	0.0025
Cd	0.0002
In	0.0005
S	0.0005
Te	0.0000
Au	0.0000
總量	100.5472

【0188】因此，此硬鉛精煉步驟在步驟800中之目標僅係移除總共平均58 kg/天之雜質，此顯著少於步驟700之移除目標。另外，去往步驟800之進料中之As及Sn之濃度亦高於去往步驟700之進料中之此等濃度。因此，步驟800比步驟700更容易達到其目標。相對於進入各別鉛精煉步驟700及800之(As+Sn+Sb)之總量，與步驟700相比，步驟800消耗顯著較少化學品且亦製備顯著減少上清浮渣，此亦帶來如下益處：對於在上游高溫冶金方法中再循環上清浮渣造成一較小負擔。亦觀察到，在步驟800中，

可將As及Sn成功地移除至極低位準，而幾乎不需要移除任何Sb。

【0189】現在已完全地闡述本發明，熟習此項技術者將瞭解，本發明可在所主張之一寬廣範圍之參數內執行，而不背離如由申請專利範圍所界定之本發明之範疇。

【符號說明】

【0190】

1: 粗焊料組合物/粗焊料起始材料/粗焊料/流

2: NaOH/流/化學品

3: 硫/流/顆粒硫

4: 第一上清浮渣/流/第一上清固體浮渣相

5: 第二上清浮渣/流/第二浮渣

6: 焊料/熔融焊料混合物/流/焊料流/焊料混合物

7: 第一濃縮鉛流/塔頂流/蒸餾產物流/流

8: 第一錫塔底物/第一塔底物/第一塔底產物/蒸餾產物流/真空蒸餾塔底流/流

9: 銀排洩物/第一富集銀之液體排洩產物/出口產物流/富集銀之液體排洩產物/排洩產物

10: 第一富錫產物/第一富集錫之產物/出口產物流/流/第一富集錫之晶體/金屬組合物

11: 新鮮進料/含鉛原料/流/含有鉛之新鮮進料

12: 第二鉛塔頂餾出物/第二濃縮鉛流/塔頂產物/蒸餾產物流/塔頂餾出物

13: 第二塔底物/第二塔底產物/蒸餾產物流/塔底物

- 14: 鋁礦塊/流/鋁金屬
- 15: 第三鹼/流
- 16: 硫
- 17: 含有Al/Sb/As之浮渣/流
- 18: 含有鹼之浮渣/流
- 19: 含有硫之浮渣/含有S之浮渣
- 20: 錫/高純度錫優質產物/高純度Sn/錫產物
- 21: 第三鉛塔頂餾出物/第三濃縮鉛流/塔頂產物/蒸餾產物流/塔頂餾出物/流
- 22: 第三塔底物/第三塔底產物/流/蒸餾產物流/塔底物
- 23: 銅
- 24: 第一鹼/流
- 25: 第一氧化劑/流
- 26: 第三上清浮渣/流/浮渣
- 27: 軟鉛/經純化軟鉛流/產物/軟鉛優質產物/軟鉛最終產物流/軟鉛最終產物/軟鉛產物/經純化鉛流
- 28: 硬鉛/經純化硬鉛流/經純化硬鉛產物/經純化硬鉛最終產物流/硬鉛/硬鉛產物
- 29: 殘留物/塔頂產物/流
- 30: 第二鹼/流
- 31: 第二氧化劑/流
- 32: 第四上清浮渣/流
- 33: 新鮮進料

34: 新鮮進料/含有鉛之新鮮進料

35: 新鮮進料

36: 新鮮進料

100: 預處理步驟/清潔操作序列/步驟/預處理

200: 第一蒸餾/真空蒸餾步驟/第一真空蒸餾步驟/步驟/第一蒸餾步驟/

第一真空蒸餾

300: 結晶/結晶步驟/分段結晶步驟/步驟/上游步驟

400: 第二蒸餾/第二真空蒸餾步驟/步驟/第二蒸餾步驟

500: 錫精煉步驟

600: 第三蒸餾/第三真空蒸餾步驟/第三蒸餾步驟

700: 軟鉛精煉步驟/步驟/鉛精煉步驟/移除

800: 硬鉛精煉步驟/步驟/鉛精煉步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種金屬組合物，其在一乾燥重量計(dry weight basis)上包括，
至少0.08%wt且至多6.90%wt之鉛(Pb)，
至少0.50%wt且至多3.80%wt之銻(Sb)，
至少92.00%wt且至多98.90%wt之錫(Sn)，
總共至少96.00%wt之錫、鉛與銻，
至少1 ppm wt且至多500 ppm wt之銅(Cu)，
至少10 ppm wt且至多0.0500%wt之銀(Ag)，
至多0.40%wt之砷(As)，
總共至多0.1%之鉻(Cr)、錳(Mn)、釩(V)、鈦(Ti)與鎢(W)，
至多0.1%之鋁(Al)，
至多0.1%之鎳(Ni)，
至多0.1%之鐵(Fe)，及
至多0.1%之鋅(Zn)。

【請求項2】

一種用於製備一軟鉛產物(27)、一硬鉛產物(28)及一錫產物(20)之方法，該方法包括

a)提供一焊料混合物(6)，該焊料混合物(6)主要包括較大量之鉛及錫，連同一較小量之銻，

b)一第一蒸餾步驟(200)，其藉由蒸發而自來自步驟a)之該焊料混合物(6)主要分離出鉛，藉此作為塔頂產物而製備一第一濃縮鉛流(7)及富集錫之一第一塔底產物(8)，該第一濃縮鉛流(7)形成獲得該軟鉛產物(27)之

基礎，

d)一第二蒸餾步驟(400)，其藉由蒸發而自如請求項1之金屬組合物主要分離出鉛及銻，該金屬組合物係來自步驟b)之該第一塔底產物(8)，藉此作為塔頂產物而製備一第二濃縮鉛流(12)及一第二塔底產物(13)，該第二塔底產物(13)形成獲得該錫產物(20)之基礎，

e)一第三蒸餾步驟(600)，其藉由蒸發而自來自步驟d)之該第二濃縮鉛流(12)主要分離出鉛及銻，藉此作為塔頂產物而製備一第三濃縮鉛流(21)及一第三塔底產物(22)，該第三濃縮鉛流(21)形成獲得該硬鉛產物(28)之基礎。

【請求項3】

如請求項2之方法，其中該焊料混合物(6)符合以下條件中之至少一個且較佳地所有條件：

包括至少45%wt之鉛(Pb)，

包括至少10%wt之錫(Sn)，

包括總共至少90%wt之錫與鉛，

包括至少0.42%wt之銻(Sb)，及

包括至少0.0010%wt之銀(Ag)。

【請求項4】

如請求項2之方法，其進一步包括如下步驟(800)：自該第三濃縮鉛流(21)移除選自金屬砷及錫之至少一種污染物，藉此製備一經純化硬鉛流作為該硬鉛產物(28)。

【請求項5】

如請求項2之方法，其中該第三濃縮鉛流(21)包括至少0.50%wt且至

多15.0%wt之銻。

【請求項6】

如請求項2之方法，其中當該焊料混合物(6)中存在銀，該方法包括作為步驟c)之一分段結晶步驟(300)，對來自步驟(200)之該第一塔底產物(8)執行該分段結晶步驟(300)以將銀與錫分離且自該分段結晶步驟(300)之液體端製備富集銀之一排洩產物(9)並自該分段結晶步驟(300)之晶體端製備一第一富集錫之產物(10)，且其中該第二蒸餾步驟(400)藉由蒸發而自如請求項1之金屬組合物主要分離出鉛及銻，該金屬組合物係來自該分段結晶步驟(300)之該第一富集錫之產物(10)，該第一富集錫之產物(10)替換在該第二蒸餾步驟(400)之原料中之來自步驟(200)之該第一塔底產物(8)。

【請求項7】

如請求項6之方法，其中去往該分段結晶步驟(300)之進料中之銀濃度係至少10 ppm wt且視情況至多0.85%wt之銀。

【請求項8】

如請求項2之方法，其中將該第二塔底產物(13)進一步精煉以獲得一高純度錫優質產物(20)。

【請求項9】

如請求項2之方法，其進一步包括如下步驟：自在該第一蒸餾步驟(200)中獲得之該第一濃縮鉛流(7)移除選自金屬砷、錫及銻之至少一種污染物，藉此製備一經純化軟鉛流作為該軟鉛產物(27)。

【請求項10】

如請求項2之方法，其中該第一蒸餾步驟(200)之進料係一粗焊料組合物(1)，該粗焊料組合物(1)包括總共至少0.16%wt且視情況總共至多10

%wt之鉻(Cr)、錳(Mn)、釩(V)、鈦(Ti)、鎢(W)、銅(Cu)、鎳(Ni)、鐵(Fe)、鋁(Al)及/或鋅(Zn)，該進料可在至少500°C之一溫度下獲得，該方法進一步包括如下步驟：在步驟b)之前預處理(100)該粗焊料組合物(1)以形成該焊料混合物(6)作為該第一蒸餾步驟(200)之進料，該預處理(100)包括以下步驟：

f) 將該粗焊料組合物冷卻至至多825°C之一溫度，以製備含有一第一上清浮渣(4)之一槽液，該第一上清浮渣(4)藉由重力而漂浮於一第一液體熔融金屬相上，

g) 將選自一鹼金屬及/或一鹼土金屬之一化學品(2)或者包括一鹼金屬及/或一鹼土金屬之一化學化合物添加至該第一液體熔融金屬相以形成含有一第二上清浮渣(5)之一槽液，該第二上清浮渣(5)藉由重力而漂浮於一第二液體熔融金屬相之頂部上，及

h) 自該第二液體熔融金屬相移除該第二上清浮渣(5)。

【請求項11】

如請求項2之方法，其中被饋送至該第一蒸餾步驟(200)之該焊料混合物(6)在一重量計(weight basis)上包括

總共至少90%之錫與鉛，

鉛比錫多，

總共至多0.1%之鉻(Cr)、錳(Mn)、釩(V)、鈦(Ti)與鎢(W)，

至多0.1%之鋁(Al)，

至多0.1%之鎳(Ni)，

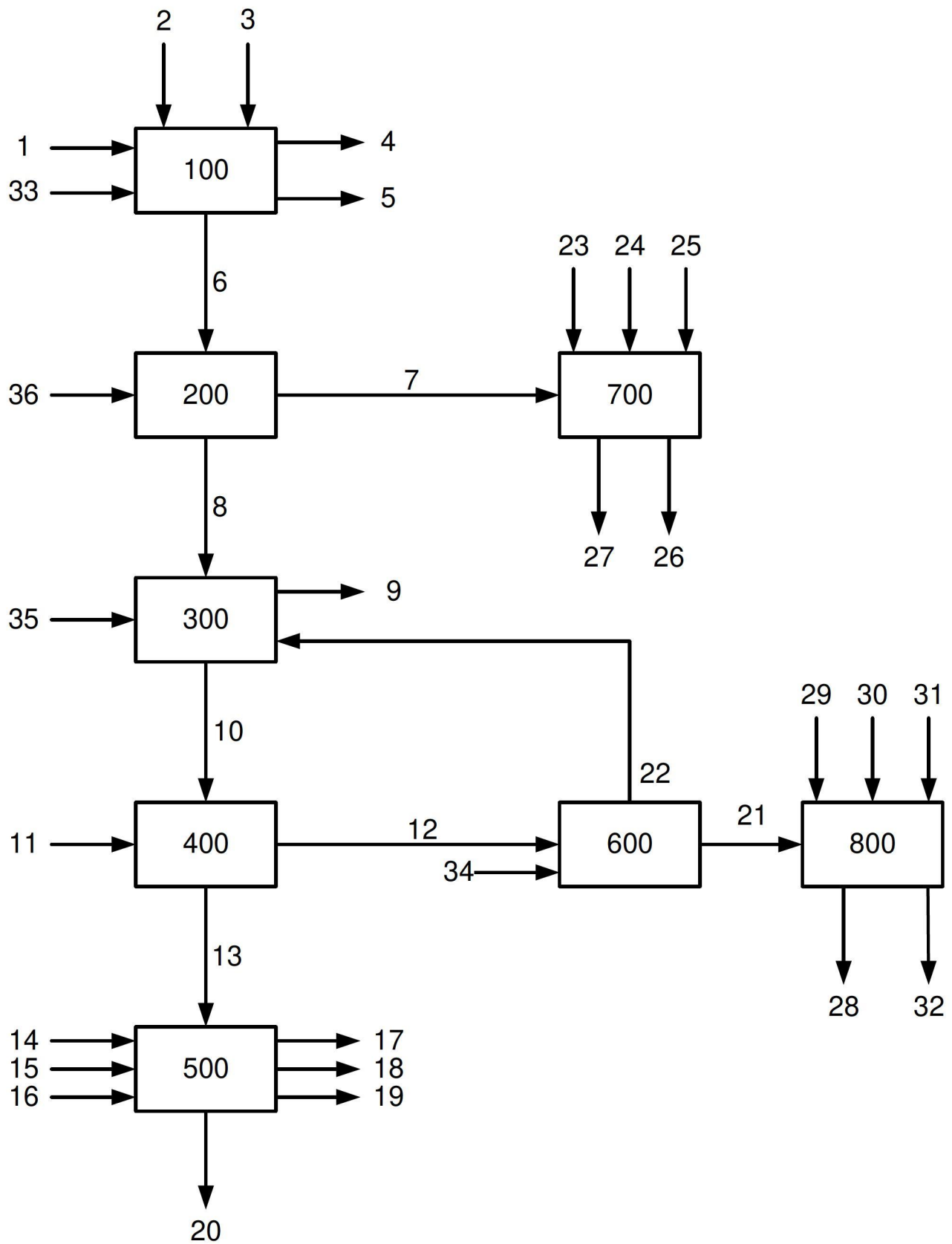
至多0.1%之鐵(Fe)，及

至多0.1%之鋅(Zn)。

【請求項12】

如請求項2之方法，其中被饋送至該第一蒸餾步驟(200)之該焊料混合物(6)在一重量基礎上包括至少1 ppm wt且至多5000 ppm wt之銅。

【發明圖式】



【圖1】