FOD Economie, KMO, Middenstand & Energie
Dienst voor de Intellectuele Eigendom

(11) 1027795 A1

(12) BELGISCHE OCTROOIAANVRAAG

(41) Publicatiedatum : 18/06/2021

(21) Aanvraagnummer : BE2020/5840

(22) Indieningsdatum : 20/11/2020

(62) Afgesplitst van basisaanvraag :

(62) Indieningsdatum basisaanvraag :

(51) Internationale classificatie : C22B 7/00, C22B 15/00, C22B 15/06

(30) Voorrangsgegevens :

22/11/2019 EP 19210921.3

(71) Aanvrager(s) :

METALLO BELGIUM
NV
2340, BEERSE
België

(72) Uitvinder(s) :

GUNS Walter
2340 BEERSE
België

MOLLEN Niko
2340 BEERSE
België

COLETTI Bert
2340 BEERSE
België

SMETS Steven
2340 BEERSE
België

BREUGELMANS Andy
2340 BEERSE
België

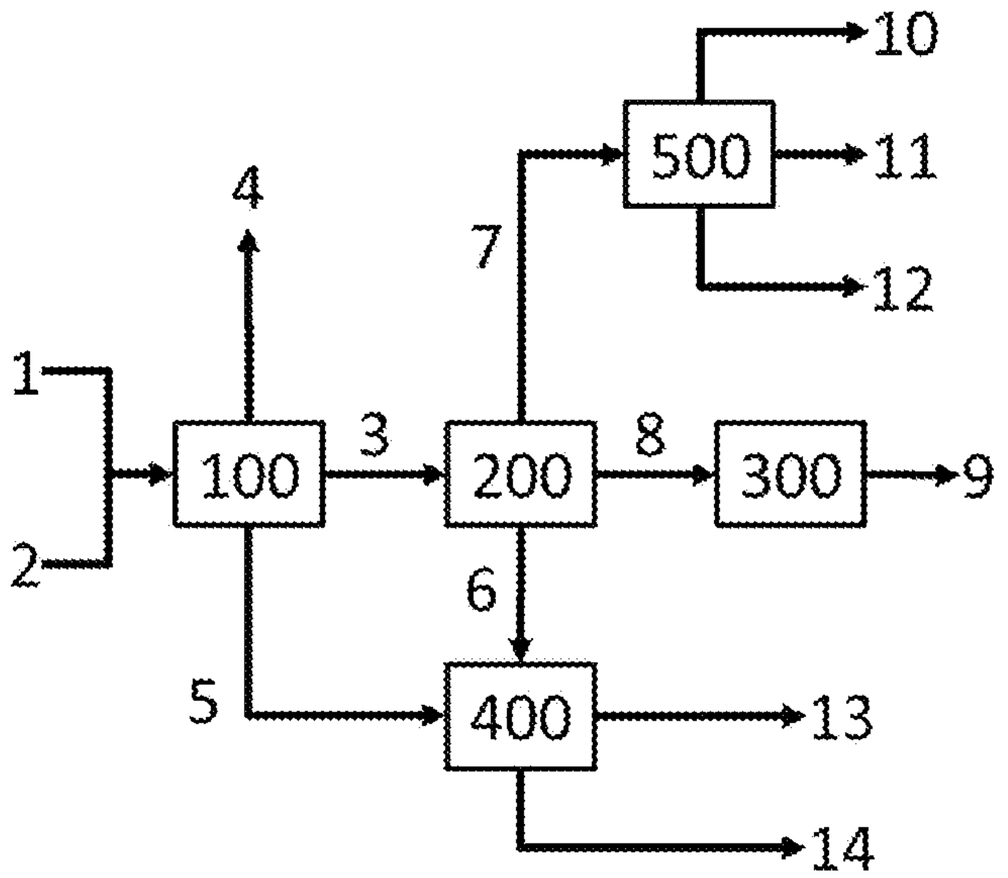
GORIS Jan Dirk A.
2340 BEERSE
België

GEENEN Charles
2340 BEERSE
België

(54) Verbeterde werkwijze voor het uitsmelten van koper

(57)Geopenbaard wordt een werkwijze voor het recupereren van koper uit secundaire grondstoffen die, in een toevoerlading, het in een oven uitsmelten (100) omvat van een toevoermateriaal (1, 2) dat koperoxide omvat en ijzer voor het vormen van een geconcentreerd kopertussenproduct (3), waarbij warmte wordt gegenereerd door de redoxreacties die ijzer omzetten in oxide en koperoxide omzetten in koper, waarbij koper zich verzamelt in een gesmolten vloeibare metaalfase en ijzeroxiden zich verzamelen in een bovendrijvende vloeibare slakfase, waarbij aan het einde van de lading de vloeibare fases scheiden en kunnen worden verwijderd uit de oven als uitsmeltovenslak (5) en als geconcentreerd kopertussenproduct (3), met het kenmerk dat, tijdens de uitsmeltstap, een overmaat aan ijzer in de oven wordt gehouden, in verhouding tot de hoeveelheid die vereist is om de redoxreacties te voltooien, en een bijkomende warmtetoevoer wordt verschaft door het injecteren van een zuurstofhoudend gas voor het oxideren van overmatig ijzer.

Figuur 1



Verbeterde werkwijze voor het uitsmelten van koper

VAKGEBIED VAN DE UITVINDING

De onderhavige uitvinding betreft de recuperatie van koper (Cu) samen met andere non-ferrometalen zoals tin (Sn), lood (Pb), nikkel (Ni) en zink (Zn), voornamelijk uit secundaire toevoermaterialen, door middel van pyrometallurgische werkwijzestappen. De onderhavige uitvinding betreft bij voorkeur secundaire toevoermaterialen, ook bekend als recycleerbare materialen. Recycleerbare materialen kunnen bijvoorbeeld nevenproducten van metaalproducenten, afvalmaterialen en materialen aan het einde van hun gebruikscyclus zijn.

ACHTERGROND VAN DE UITVINDING

De onderhavige uitvinding heeft voornamelijk betrekking op een bekende pyrometallurgische stap in de productie van koper, namelijk de uitsmeltstap. Afhankelijk van de bron van de toevoermaterialen kan de uitsmeltstap nader worden gespecificeerd als een primaire of secundaire uitsmeltstap.

Uitsmelten is een werkwijze waarbij warmte en chemische middelen, doorgaans in een primaire uitsmeltinstallatie, worden toegepast op metaalerts, voor het extraheren van een basismetaal. In meer technisch detail is uitsmelten een werkwijze waarbij metaalhoudende vaste stoffen vloeibaar worden gemaakt met behulp van een chemische reactie die als resultaat metalen oplevert. Ze wordt gebruikt voor het extraheren van vele metalen uit de inerte ganggesteentecomponent van het erts, met inbegrip van zilver, ijzer, koper, en andere basismetalen. Het is een vorm van extractieve metallurgie waarbij chemische reacties worden gebruikt om andere elementen te verwijderen in de vorm van gassen of slakken, waarbij een vloeibaar bad achterblijft dat metaal bevat in elementaire of in een chemisch gebonden vorm, zoals gebonden met zwavel, bekend als een “matte”. Het elementaire metaal wordt gerecupereerd in een afzonderlijke gesmolten metaalfase. Ook vormt de matte doorgaans een afzonderlijke vloeibare fase. De meeste ertsen

zijn onzuiver, en vaak is het nodig om een vloeimiddel te gebruiken, zoals kalksteen of siliciumdioxide, om het meegekomen ganggesteente te verwijderen als deel van een andere afzonderlijke vloeibare fase die het typische nevenproduct vormt dat “slak” wordt genoemd.

Ook bij de recuperatie van koper uit secundaire materialen kan uitsmelten worden toegepast als eerste stap voor het recupereren van een geconcentreerde koperfase uit secundaire grondstoffen die mogelijk te zeer verontreinigd zijn, en/of waarvan het gehalte aan koper mogelijk te laag is om rechtstreeks geschikt te zijn als toevoer om te worden geraffineerd tot anodekoperkwaliteit. Dergelijke secundaire grondstoffen zijn doorgaans rijker aan koper dan de primaire bronnen van koper, zoals kopererts of zelfs als het koperconcentraattussenproduct dat gewoonlijk eerst wordt afgeleid van het erts, bijvoorbeeld door mineraalflotatie stroomopwaarts van de uitsmeltstap. Een deel van het koper in het secundaire materiaal kan ook reeds aanwezig zijn in de elementaire vorm, en dus niet chemisch gebonden. Om die redenen verschillen de werkingsomstandigheden in een koperuitsmeltstap die wordt toegepast op secundaire grondstoffen duidelijk van die in een primaire koperuitsmeltstap die wordt toegepast op een koperconcentraat, of soms op een kopererts.

In een primaire koperuitsmeltinstallatie zijn de typische uitgangsmaterialen koperhoudende sulfiden zoals chalcopyriet ($CuFeS_2$), borniet (Cu_5FeS_4) en chalcociet (Cu_2S). Hun reactie met zuurstof (oxidatie) drijft S af als SO_2 in het afgas, en vormt een “mattefase” ($Cu_2S.FeS$) samen met een slakfase ($FeO.SiO_2$), waarbij die laatste wordt gevormd door de reactie met toegevoegd siliciumdioxide. In een tweede stap, doorgaans ook in de uitsmeltoven, wordt FeS afgedreven door een bijkomende reactie met zuurstof en siliciumdioxide om meer slak en meer SO_2-gas te vormen, waarbij een zogenaamd “wit metaal” (Cu_2S) achterblijft, doorgaans met minder dan 1% resterend Fe. Dat laatste wordt dan geoxideerd met een zuurstofhoudend gas, bij voorkeur lucht, volgens de reacties

$$Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2$$

$$Cu_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow Cu_2O + SO_2$$

$$Cu_2S + 2\ Cu_2O \rightarrow 6\ Cu + SO_2$$

Deze primaire koperuitsmeltwerkwijze wordt doorgaans uitgevoerd in een zogenaamde “Pierce-Smith”-converter, voor het vormen van zogenaamd “blisterkoper”, dat Ni en edelmetalen bevat, een slak die het merendeel van het Fe, Zn samen met 2-15% Cu bevat, ovenstof (dat het merendeel van het Sb, As, Bi, Cd, Pb omvat), en afgas (dat ook nu weer SO_2 bevat). De grote hoeveelheid S die vrijkomt in die werkwijzestappen wordt afgedreven als SO_2 en wordt gerecupereerd in de vorm van zwavelzuur. De primaire koperuitsmeltstap is dus doorgaans en voornamelijk een stap van sterke oxidatie. Een primaire koperuitsmeltwerkwijze wordt bijvoorbeeld beschreven in het octrooischrift JPS61531 (A) of de toegekende versie ervan, JPH0515769 (B2). De verwerking van de kopermattefase wordt bijvoorbeeld beschreven in de octrooischriften CN101871050 A en GB2462481 A. In het Amerikaanse octrooischrift US 3,954,448 wordt een werkwijze beschreven voor de verdere verwerking van de kopermatte of een slak uit een primaire koperuitsmeltstap.

In het octrooischrift JP 2003253349 wordt een primaire koperuitsmeltwerkwijze beschreven waarbij de mattegrondstof ook ijzersulfide bevat. In een eerste stap wordt dat ijzersulfide selectief geoxideerd tot ijzeroxide met behulp van met zuurstof verrijkte lucht. Het ijzeroxide en het toegevoegde siliciumdioxide komen terecht in een afzonderlijke slakfase die uit de oven wordt verwijderd vóór het kopersulfide verder wordt verwerkt in een tweede stap. De beschikbare hoeveelheid ijzersulfide en de reactie ervan tot FeO volstaat mogelijk niet om de reactiewarmte op te wekken die nodig is om de temperatuur van de oven tijdens die eerste stap te handhaven, in het bijzonder wanneer koude grondstoffen moeten worden verwerkt. In de eerste stap wordt per ton verwerkte matte een hoeveelheid extra metallisch ijzer toegevoegd om de verdere oxidatie van ijzer tot magnetiet (Fe_2O_3) tegen te gaan, die anders de viscositeit van de slak zou verhogen en de daaropvolgende fasescheiding en verwijdering van slak aan het einde van de eerste stap zou hinderen. In de oxiderende omstandigheden die zoals gewoonlijk heersen in de primaire

koperuitsmeltstap wordt het extra metallische ijzer geoxideerd, en die reactie genereert extra warmte.

De metalen in de typische uitgangsmaterialen voor een secundaire koperuitsmeltstap zijn voornamelijk aanwezig als oxiden, al kunnen ook kleine hoeveelheden sulfiden aanwezig zijn. Een belangrijk verschil met een primaire koperuitsmeltstap is bijgevolg de afwezigheid van kopermatte als tussenproduct. Een deel van het koper in de grondstoffen kan weliswaar reeds aanwezig zijn in zijn elementaire vorm, maar in een te lage concentratie of in een vorm die minder geschikt is voor pyrometallurgische koperraffinage, en nog minder voor hydrometallurgische recuperatie (uitloging + elektro-extractie). Het koper in de oxiden wordt dan gereduceerd in de uitsmeltstap door toevoeging van een reducerend middel, bijvoorbeeld een bron van koolstof, zoals cokes, en/of metallisch ijzer, doorgaans in de vorm van ijzerschroot. Nog een belangrijk verschil met een primaire koperuitsmeltstap zijn dus de reducerende omstandigheden waarin de uitsmeltstap op secundaire grondstoffen wordt uitgevoerd.

In het Amerikaanse octrooischrift US 3,682,623 (Ludo Dierckx et al) wordt een koperraffinagewerkwijze beschreven die uitgaat van secundaire grondstoffen, waarvan de eerste stap een uitsmeltstap is, d.w.z. een reductiestap, die wordt uitgevoerd in een smeltoven waarin koperhoudende materialen worden verhit samen met vast materiaal dat metallisch ijzer bevat, onder een met zuurstof verrijkte neutrale vlam, en onder licht omroeren wordt uit die lading een bad geproduceerd dat een slakfase omvat. Een kleine hoeveelheid basisch of neutraal vloeimiddel kan worden toegevoegd om het soortelijk gewicht en de viscositeit van de gevormde slak te optimaliseren. Ook kan extra siliciumdioxide worden toegevoegd om ijzerverbindingen te absorberen die worden geproduceerd in de reductiereacties. Naarmate de temperatuur van het smeltbad in de oven toeneemt, worden chemisch gecombineerd koper, lood, tin of nikkel in de lading gereduceerd met metallisch ijzer in vaste toestand, waarbij een gesmolten metaal wordt gevormd dat “zwart koper” wordt genoemd, en een gesmolten slak die ijzersilicaat bevat. De typische procesreacties, zo wordt gesteld, omvatten:

$MeO + Fe \rightarrow FeO + Me$

$(MeO)_xSiO_2 + x\ Fe \rightarrow (FeO)_xSiO_2 + x\ Me$

$x\ FeO + SiO_2 \rightarrow (FeO)_xSiO_2$

Deze reacties bevestigen dat de zogenaamde "smeltstap" van US 3,682,623 kan worden beschouwd als een "uitsmeltstap" in de context van het onderhavige document. De reacties zijn exotherm, en er wordt aangegeven dat de reactiewarmte de temperatuur van de lading snel doet toenemen. Als het materiaal eenmaal gesmolten is, in die mate dat het vlot langs de wand van het vat vloeit, kan het omroeren van het vat worden geïntensiveerd. Aan het einde van de reductiestap worden een zwart koper en een smeltslak gevormd, die van elkaar kunnen worden gescheiden met behulp van de zwaartekracht en die afzonderlijk uit de oven kunnen worden verwijderd.

Gedurende het verloop van het reductieproces wordt de temperatuur zo laag mogelijk gehouden, consistent met het in stand houden van een fluïde slak. De brandstoftoevoer moet worden afgesteld om te verhinderen dat de temperatuur van de reactiemassa gedurende een beduidende tijdspanne hoger wordt dan ongeveer 1300°C tijdens de smeltovencyclus. Bij voorkeur dient de temperatuur niet veel hoger te worden gehouden dan de temperatuur waarop de slak in hoofdzaak fluïde wordt. Een badtemperatuur van ongeveer 1180°C wordt als geschikt aangegeven voor normale ladingmaterialen, maar lagere temperaturen kunnen worden gebruikt indien borax wordt gebruikt als vloeimiddel.

Een lage temperatuur houdt niet alleen de verdamping van lood en tin zo laag mogelijk, maar beperkt ook het oplossen van vast ijzer in het geproduceerde gesmolten koper. Het is essentieel, zo wordt gesteld, dat een beduidende hoeveelheid ijzer in vaste toestand aanwezig is om een snelle en volledige reductie van de slak te verschaffen. Het oplossen van ijzer dient ook tot een minimum te worden beperkt om een oplosbaarheid van lood en tin in het geproduceerde zwarte koper te handhaven. Naarmate de reductiereacties zich voltrekken en het materiaal dat vast ijzer omvat geleidelijk oplost in het gesmolten metaal, kan met voordeel bijkomend vast materiaal dat metallisch ijzer bevat worden

toegevoegd nadat het smelten is voltooid, om een finale reductie teweeg te brengen van koper, tin, lood en zink die overblijven in de slak. In het algemeen wordt een overmaat aan ijzer gebruikt die in de oven blijft, waarvan ten minste een deel opgelost is in het zwarte koper. Zink wordt uit de oven verdampt, maar een aanzienlijke hoeveelheid zink blijft ook over in het zwarte koper aan het einde van de uitsmeltstap.

Aan het einde van de zogenaamde uitsmeltstap, wanneer de finale reductiestap voltooid was, wat bleek uit verdere analyse van de slak, werd de smeltslak was aan de bovenzijde uit de oven gegoten en tot korrels verwerkt. Nadat de smeltslak uit de oven was gegoten, werd het resulterende zwart koper vervolgens in dezelfde oven voorgeraffineerd, samen met nog meer toegevoegde secundaire grondstoffen die reeds vrij rijk waren aan koper, en deze voorraffinage maakte gebruik van een sterk oxiderende vlam. Deze voorraffinagestap maakt dus niet langer deel uit van de stroomopwaartse uitsmeltstap, die een reductiestap is die wordt gekenmerkt door een reducerend milieu.

In Voorbeeld 1 van het octrooischrift US 3,682,623 wordt de lading voor de smeltoven gesmolten “onder een neutrale, met zuurstof verrijkte vlam” (kol. 15, regels 1-2), wat wordt opgevat als een neutrale vlam die gebruik maakt van met zuurstof verrijkte lucht. Nadat een bijkomende hoeveelheid koper/ijzerschroot was toegevoegd, werd de slak verder gereduceerd onder een licht reducerende vlam (kol. 15, r. 33-35). Het merendeel van het aanwezige zink werd verdampt en gerecupereerd als stof in het uitlaatsysteem. Vervolgens werd de slak aan de bovenzijde afgegoten en tot korrels verwerkt.

In het octrooischrift DE 10 2012 005 401 A1 wordt een baduitsmeltoven beschreven waarin een koperhoudende substantie, bij voorkeur een secundaire grondstof die koper bevat, wordt onderworpen aan een uitsmeltproces met als brandstof olie en/of gas samen met lucht en/of zuurstof, die worden geïnjecteerd in het bad door middel van een ondergedompelde injectielans. De uitsmeltstap levert een primaire slak op die relatief weinig onzuiverheden bevat en die uit de werkwijze wordt afgevoerd, en ook een tweede slak voor verdere verwerking die vanuit de

baduitsmeltoven wordt overgebracht naar een oven met roterende trommel. De oven met roterende trommel is aan één uiteinde uitgerust met een brander, die kan worden gevoed met olie of gas en eventueel ook met zuurstof uit een zuurstofreservoir. De verdere verwerking vindt stapsgewijs plaats en levert achtereenvolgens koper van anodekwaliteit, zwart koper, een ruw tinmengsel dat verder kan worden behandeld met silicium, en een finale slak op. In elk van de werkwijzestappen worden kolen ingebracht in de oven met roterende trommel. In iedere stap van de werkwijze volgens DE 10 2012 005 401 A1 wordt de oven verwarmd door het verbranden van een brandstof met lucht en/of zuurstof.

In het octrooischrift EP 0185004 wordt een werkwijze beschreven waarin een oxidatieve uitsmeltstap, die wordt toegepast op secundaire materialen, in een poging om de opbrengst aan waardevolle metalen te verhogen, leidt tot een vloeibaar bad waaruit achtereenvolgens, in twee stappen, tin en zink worden verwijderd door uitroken, waarna een ijzerhoudende slak wordt afgetapt en een koperhoudende metaalfase overblijft. Die metaalfase wordt verder behandeld om eerst een lood-silicaatslak af te scheiden, een blisterkoper met laag gehalte aan nikkel, en een koper-nikkeloxidebad dat vervolgens kan worden gereduceerd om a koper-nikkellegering te vormen.

Het Amerikaanse octrooischrift US 2017/0198371 A1 betreft de potentieel grote variaties in de organische bestanddelen in toevoermateriaal voor een uitsmeltinstallatie, en de effecten daarvan op het verwerkingsdebiet van de werkwijze. In het document wordt voorgesteld om, in batchmodus, organische bestanddelen te verwijderen in een eerste stadium, terwijl reeds een zogenaamd “zwart koper” wordt geproduceerd, dat in een volgend stadium kan worden omgezet naar blisterkoper door verdere oxidatie. Het andere product van de eerste stap is een finale slak die arm is aan metaal. In het document wordt gesteld dat “een naar behoren aangepaste hoeveelheid zuurstof in de proceskamer wordt geblazen”. Bij deze werkwijze worden “de samenstelling van de slak en het gehalte aan waardevolle metalen die er nog in aanwezig zijn, opgevolgd tijdens het smeltproces door monsters te nemen en ze snel te analyseren”.

Het nadeel van de uitsmeltstap van US 3,682,623 is dat tijdens het merendeel van de uitsmeltstap een aanzienlijk deel van de warmtetoevoer wordt verschaft door de neutrale vlam, die gevoed wordt door met zuurstof verrijkte lucht. Daarvoor is een grote bron van brandstof, van lucht, en van pure zuurstof nodig, wat complexiteit, extra apparatuur en operationele lasten met zich meebrengt.

De warmtetoevoer van de vlam boven de oven naar het smeltbad laat te wensen over, omdat de warmte moet worden overgebracht van de verbrandingsgassen naar het vloeibare bad. De warmteoverdracht van gas naar vloeistof is vrij traag, en de oppervlakte aan contactoppervlak tussen de brander in de bovenzijde van de oven en het vloeibare bad blijft beperkt. Met een ondergedompelde brander zorgt de zwaartekracht ervoor dat het gas snel opstijgt en de vloeibare fase verlaat. Er is dus relatief weinig contacttijd tussen de verbrandingsgassen en het smeltbad. De warmtetoevoer van de vlam naar het bad vindt dus voornamelijk plaats door straling. Bijgevolg is de warmtetoevoer door de vlam niet zeer doeltreffend en gaat een groot gedeelte van de potentiële warmtetoevoer van de vlam verloren uit de oven met de uitlaatgassen, waar die warmte een bijkomende last vormt voor het uitlaatgaskoelsysteem.

De grote volumes aan rookgassen die door de vlam worden gegenereerd vereisen ook de installatie en het gebruik van een groot uitlaatgasbehandelingssysteem.

De uitvinders hebben vastgesteld dat er nog steeds een behoefte bestaat aan een gerieflijkere en doeltreffendere warmtetoevoer in een secundaire koperuitsmeltoven, waarbij de middelen voor het regelen van de temperatuur in de uitsmeltstap evenwel worden behouden of zelfs verbeterd.

De onderhavige uitvinding heeft tot doel het hierboven beschreven probleem weg te nemen of ten minste te verlichten, en/of om in het algemeen verbeteringen te verschaffen.

SAMENVATTING VAN DE UITVINDING

Volgens de uitvinding wordt een werkwijze verschaft zoals gedefinieerd in om het even welke van de bijgevoegde conclusies.

In een uitvoeringsvorm verschaft de onderhavige uitvinding een werkwijze voor de recuperatie van koper uit secundaire grondstoffen die de stap omvat van, in ten minste één toevoerlading, het uitsmelten van een toevoermateriaal dat de grondstoffen omvat in een oven voor de recuperatie uit de oven van een geconcentreerd kopertussenproduct,

waarbij de toevoer van grondstoffen geleidelijk in de oven wordt ingebracht, waarbij het toevoermateriaal koper omvat, en eventueel ten minste één metaal dat in de werkingsomstandigheden van de oven edeler is dan koper, ten minste gedeeltelijk als een oxide,

waarbij het toevoermateriaal voorts ijzer omvat, en eventueel ten minste één metaal of verbinding dat/die in de omstandigheden van de oven ten hoogste even edel is als ijzer of zink, waarbij het ijzer en het metaal dat ten hoogste even edel is als ijzer of zink ten minste gedeeltelijk aanwezig zijn in de elementaire vorm,

waarbij warmte wordt gegenereerd in de oven door de redoxreacties die elementair ijzer en metalen of verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink, omzetten in oxiden, en die oxiden van koper en van metalen die edeler zijn dan koper omzetten in elementair metaal,

waarbij de elementaire metalen zich ten minste gedeeltelijk verzamelen in een gesmolten vloeibare metaalfase en de oxiden zich ten minste gedeeltelijk verzamelen in een bovendrijvende vloeibare slakfase,

waarbij de vloeibare fases in staat zijn om zich af te scheiden en aan het einde van de uitsmeltstap ten minste één van de vloeibare fases ten minste gedeeltelijk wordt verwijderd uit de oven als een uitsmeltslak en/of als het geconcentreerde kopertussenproduct,

met het kenmerk dat

tijdens de uitsmeltstap een overmaat van de elementaire vorm van ijzer en van metalen of verbindingen die in de omstandigheden van de oven ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink in de oven wordt gehouden, in verhouding tot de hoeveelheid die vereist is om de redoxreacties te voltooien,

en

een bijkomende warmtetoevoer in de oven wordt verschaft tijdens de uitsmeltstap door het injecteren van een zuurstofhoudend gas voor het oxideren van de aanwezige overmaat aan ijzer en van metalen of verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink in de oven en eventueel voor de verbranding van een brandbare bron van koolstof en/of waterstof die bijkomend kan worden ingebracht in de oven.

Bij voorkeur wordt de overmaat aan ijzer en eventueel aan metalen of verbindingen die in de omstandigheden van de oven ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink in stand gehouden door, als deel van het toevoermateriaal, doelbewust ten minste één bijkomende grondstof aan de oven toe te voegen die rijk is aan ijzer en/of ten minste één metaal of geschikte verbinding.

De aanvragers hebben geconstateerd dat het in stand houden van de overmaat aan ijzer en eventueel andere metalen en/of verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink in de oven, een zeer handige werkwijze biedt voor het regelen van een in hoge mate regelbaar deel van de warmtetoevoer, en daardoor van de temperatuur in de uitsmeltoven, d.w.z. door het regelen van de injectie van het zuurstofhoudende gas in de oven, omdat de zuurstof in dat gas hetgeen is wat ter beschikking wordt gesteld voor het oxideren van de overmaat aan elementair ijzer en/of andere metalen of verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink. De aanvragers hebben geconstateerd dat deze werkwijze een rechtstreekse, precieze en correcte dosering mogelijk maakt van de toevoer van zuurstof voor het genereren van een deel van de reactiewarmte, en met meer voordeel een deel dat vlot, rechtstreeks en volledig beschikbaar wordt gemaakt in het vloeibare bad in de oven op het niveau waar het het meest gewenst is, d.w.z. het grensvlak tussen de metaalfase en de slakfase, waar de redoxreacties en de faseveranderingen worden geacht plaats te vinden.

De warmte die afkomstig is van de oxidatie van ijzer en andere metalen en/of verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink, door de reactie met zuurstof uit het zuurstofhoudende gas, wordt

gegenereerd in het bad zelf, en vereist geen bijkomende stap van warmteoverdracht. Deze reactiewarmte wordt volledig en onmiddellijk gedissipeerd in het uitsmeltbad.

De aanvragers hebben geconstateerd dat de temperatuurregeling in de uitsmeltoven, dankzij de onderhavige uitvinding, gemakkelijk en zeer gevoelig is. Dat is zeer voordelig omdat wanneer de temperatuur in het gesmolten vloeibare bad toeneemt, meer ijzer oplost in het gesmolten vloeibare metaal en beschikbaar wordt gemaakt voor oxidatie met de beschikbare zuurstof, wat bij een overvloedige aanwezigheid van zuurstof nog meer warmte zou opwekken en in staat zou zijn om een ongecontroleerde temperatuurstijging teweeg te brengen.

De onderhavige uitvinding is in staat om dat risico op een ongecontroleerde temperatuurstijging te vermijden omdat in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding de toevoer van zuurstof als deel van het zuurstofhoudende gas in hoge mate regelbaar is. Indien het toevoermateriaal op een bepaald moment een grotere hoeveelheid zuurstof inbrengt die beschikbaar wordt gemaakt voor deelname aan de redoxreacties, en indien de warmte die wordt opgewekt door die bijkomende redoxreacties zou leiden tot een stijging van de temperatuur van het uitsmeltbad, dan kan de temperatuur van het uitsmeltbad probleemloos onder controle worden gebracht door het verlagen van het injectiedebiet van het zuurstofhoudende gas, en wordt ieder risico op een ongecontroleerde temperatuurstijging probleemloos vermeden of ten minste aanzienlijk verminderd.

Een ander voordeel van de onderhavige uitvinding is dat de oxidatie van ijzer en andere metalen of verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink doorgaans geen grote hoeveelheden afgas voortbrengt, in tegenstelling tot de verbranding van aardgas of een andere brandstof die koolstof en/of waterstof bevat, en dat het ovenuitlaatgasbehandelingssysteem dat verbonden is met de uitsmeltapparatuur waarin de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt uitgevoerd, kleiner kan worden ontworpen en daardoor lagere investeringskosten vergt en bovendien in werking lagere bedrijfskosten verbruikt. Een ander voordeel van het lagere volume aan afgas is dat

doorgaans ook minder van het waardevolle tin, lood en zink worden verdampt en die elementen daardoor niet hoeven te worden opgevangen in het uitlaatgasbehandelingssysteem.

De aanvragers hebben derhalve geconstateerd dat de warmteopwekking door de oxidatie van bijvoorbeeld het overmatige ijzer tot ijzeroxide door het injecteren van zuurstofgas in het smeltbad veel doeltreffender is, en ook veel efficiënter, dan het laten branden van een vlam op basis van een brandbare bron van koolstof en/of waterstof in de oven. De aanvragers hebben ingeschat dat ongeveer 80% van de geïnjecteerde zuurstof reageert met verbindingen in het vloeibare bad van de oven, en dat de warmte die door deze reacties wordt opgewekt in het vloeibare bad blijft, wat een zeer hoge opbrengst is in vergelijking met de warmte die kan worden bijgedragen door de verbranding van een koolwaterstofbrandstof zoals aardgas, zelfs indien die verbranding wordt aangedreven door zuivere zuurstof of met zuurstof verrijkte lucht. De aanvragers menen dat dit verschil optreedt doordat de omzetting van ijzer tot ijzeroxide plaatsvindt in het vloeibare bad zelf, terwijl de verbranding van aardgas plaatsvindt in de gasfase en de verbrandingswarmte dan nog dient te worden overgedragen naar de vloeibare fase om bij te dragen tot de enthalpieinhoud van het vloeibare bad. Bovendien voltrekt een dergelijke verbranding zich niet noodzakelijk volledig.

De aanvragers hebben tevens geconstateerd dat geschikte bronnen van elementair ijzer, en van metalen of verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink, vlot verkrijgbaar zijn uit een groot aantal bronnen en gemakkelijk kunnen worden verkregen tegen economische voorwaarden die deze werkwijze voor warmtetoevoer economisch voordeliger maken dan warmtetoevoer door middel van een neutrale vlam, alleen al op basis van bedrijfskosten. Bovendien is de voetafdruk op het vlak van koolstofverbruik van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kleiner in vergelijking met de hoger beschreven werkwijze in de stand van de techniek.

Hoewel ze onder de reikwijdte van de onderhavige uitvinding valt, gebruiken de aanvragers bij voorkeur niet de optie om een gedeelte van de totale warmtetoevoer in de oven te verschaffen door

de verbranding van een brandbare bron van koolstof en/of waterstof in de oven. De aanvragers hebben geconstateerd dat het in bepaalde economische omstandigheden voordelig kan zijn om deze optie te gebruiken, maar de aanvragers geven er altijd de voorkeur aan, ook wanneer deze optie wordt gebruikt, om de temperatuur van de oven te regelen door het injecteren van het zuurstofhoudende gas, vanwege het grotere gebruiksgemak, de gemakkelijkere regelbaarheid en het kleinere risico op een ongecontroleerde temperatuurstijging.

Een ander voordeel van de onderhavige uitvinding dat verbonden is aan de overmatige aanwezigheid van ijzer opgelost in de laag gesmolten vloeibaar metaal in de oven is dat een laag vast ijzer en/of ijzeroxide zich vormt rond ondergedompelde blaaspijpen waardoorheen het zuurstofhoudende gas kan worden ingebracht en een bijkomende bescherming vormt van die blaaspijpen tegen slijtage, omdat de blaaspijpen worden gekoeld door de gasstroom, die doorgaans koeler is dan het uitsmeltbad. Deze beschermingslaag neemt doorgaans de vorm aan van een holle paddenstoel en wordt gevormd doordat de blaaspijpen zelf kouder zijn, en het gesmolten vloeibare metaal rond de blaaspijpen koeler wordt, waarbij de oplosbaarheid van ijzer in de geconcentreerde gesmolten vloeibare koperfase wordt verlaagd, ijzer neerslaat en zich hecht aan de uitwendige oppervlakken van de blaaspijp, met uitzondering van de uitlaatopening waardoorheen het gas wordt geïnjecteerd.

De hoge gevoeligheid van de temperatuurregeling is voordelig omdat in het geval dat de temperatuur van de gesmolten vloeistof toeneemt, de beschermende laag opnieuw kan oplossen en de blaaspijp haar beschermende laag kan verliezen, wat kan leiden tot mogelijk ernstige schade en productieverliezen. De hoge gevoeligheid van het temperatuurregelingssysteem brengt het effect met zich mee dat het risico op dergelijke blaaspijpschade, en het daarmee verbonden productieverlies, sterk kan worden teruggedrongen, en bij voorkeur geëlimineerd.

De aanvragers hebben geconstateerd dat de voordelige effecten van de onderhavige uitvinding leiden tot een stabielere en

meer betrouwbare uitsmeltstap. De uitsmeltstap is doorgaans een zeer vroege stap in een complexere globale pyrometallurgische werkwijze.

De werkwijze als geheel kan bijvoorbeeld de producten van de uitsmeltstap volgens de werkwijze volgens de hoofdconclusie verder verwerken tot derivaten.

De slak die resulteert uit de uitsmeltstap kan bij voorkeur verder worden behandeld, bijvoorbeeld door uitroken, voor het produceren van een slak die niet alleen minder problemen oplevert wanneer hij als vulgrond wordt gestort, en/of wanneer hij wordt gebruikt in hoogwaardigere eindtoepassingen, zoals verderop in dit document wordt beschreven.

Het geconcentreerde kopertussenproduct kan, bij voorkeur na te zijn afgescheiden uit de uitsmeltslak die is gevormd in de uitsmeltstap, verder worden behandeld, bijvoorbeeld door raffinage, voor het produceren van een meer geconcentreerd geraffineerd koperproduct dat geschikt wordt voor hoogwaardigere eindtoepassingen, eventueel door het gieten van koperanodes als toevoermateriaal voor elektrolyse, wat uiteindelijk koperkathodes van hoge zuiverheid kan opleveren die voldoen aan vele, of zelfs alle van de heersende industriële standaarden voor de meer veeleisende eindtoepassingen voor koper.

De verdere behandeling van het geconcentreerde kopertussenproduct en/of van de slak die resulteert uit de uitsmeltstap kan leiden tot andere waardevolle nevenproducten van het geraffineerde koperproduct.

Een dergelijk waardevol nevenproduct kan bijvoorbeeld een ruwe soldeerstroom zijn die kan worden afgeleid van de koperraffinageslak die kan voortkomen uit de raffinage van het geconcentreerde kopertussenproduct. Een dergelijke ruwe soldeer kan verder worden geraffineerd en/of bijgewerkt, d.w.z.: gereinigd door het verwijderen van elementen die de stroomafwaartse verwerking zouden kunnen beïnvloeden en/of bepaalde toepassingen van de eindproducten die worden afgeleid van de soldeerstroom zouden kunnen hinderen of onmogelijk maken. Die waardevolle nevenproducten kunnen bijvoorbeeld ten minste één van de

producten omvatten die behoren tot de lijst die bestaat uit een hoogwaardig zachtloodproduct, een hoogwaardig hardloodproduct, een anodeslijmproduct dat rijk is aan zilver, en een hoogwaardig tinproduct van hoge kwaliteit, zoals verderop in dit document wordt toegelicht.

De aanvragers zijn van mening dat de voordelige effecten die door de onderhavige uitvinding worden geboden, zich wel degelijk stroomafwaarts blijven manifesteren tot bij de productie van de derivaten van de producten van de uitsmeltstap die hierboven zijn opgesomd. De verbeterde stabiliteit en betrouwbaarheid van de uitsmeltstap brengt het voordeel met zich mee dat de stroomafwaartse processen waarmee die derivaten worden geproduceerd, verzekerd zijn van een stabielere en meer betrouwbare toevoerstroom die resulteert uit de uitsmeltstap, waardoor ook hun eigen werking stabieler en betrouwbaarder wordt. Dat maakt de productie mogelijk van eindproducten met stabielere en betrouwbaardere kwaliteit. Het maakt het ook mogelijk om de last van het opvolgen van de werkwijze en/of de vereiste aandacht van de operateur te verminderen, en vermeerdert de mogelijkheden voor het elektronisch opvolgen en sturen van iedere stap in die processen en van de werkwijze als geheel.

BONDIGE BESCHRIJVING VAN DE TEKENINGEN

In Figuur 1 is een processtroomschema te zien dat de werkwijze volgens de uitvinding omvat als deel van een globaal proces voor de recuperatie van non-ferrometalen uit secundaire toevoermaterialen.

GEDETAILLEERDE BESCHRIJVING

De onderhavige uitvinding zal hierna worden beschreven in specifieke uitvoeringsvormen en onder mogelijke verwijzing naar specifieke tekeningen; ze is daartoe echter niet beperkt, maar wordt enkel bepaald door de conclusies. De beschreven tekeningen zijn slechts schematisch en zijn niet-inperkend. In de tekeningen kan de grootte van sommige elementen voor illustratieve doeleinden uitvergroot zijn en niet op schaal getekend. De afmetingen en relatieve afmetingen komen niet noodzakelijk overeen met feitelijke praktijkuitvoeringen van de uitvinding.

Voorts worden de termen eerste, tweede, derde, en dergelijke, in de beschrijving en de conclusies gebruikt om een onderscheid te maken tussen gelijksoortige elementen, en niet noodzakelijk om een sequentiële of chronologische volgorde te beschrijven. De termen zijn in gepaste omstandigheden uitwisselbaar, en de uitvoeringsvormen van de uitvinding kunnen functioneren in andere volgorden dan hier wordt beschreven of geïllustreerd.

Voorts worden de termen bovenste, onderste, boven, onder, en dergelijke, in de beschrijving en de conclusies gebruikt voor descriptieve doeleinden, en niet noodzakelijk om relatieve posities te beschrijven. De aldus gebruikte termen zijn in gepaste omstandigheden uitwisselbaar, en de uitvoeringsvormen van de uitvinding die hier worden omschreven, kunnen functioneren in andere oriëntaties dan hier wordt beschreven of geïllustreerd.

De term “omvattende”, die in de conclusies wordt gebruikt, dient niet te worden geïnterpreteerd als beperkt tot de middelen die in de context ervan worden opgesomd. Hij sluit andere elementen of stappen niet uit. De term dient te worden geïnterpreteerd als de vereiste aanwezigheid van de vermelde eigenschappen, getallen, stappen of componenten, maar sluit de aanwezigheid of toevoeging van een of meer andere eigenschappen, getallen, stappen of componenten, of groepen daarvan niet uit. De draagwijdte van de uitdrukking “een item omvattende middelen A en B” dient dus niet beperkt te worden tot een voorwerp dat enkel is samengesteld uit componenten A en B. Ze betekent dat voor het onderwerp van de onderhavige uitvinding, A en B de enige relevante componenten zijn. Dienovereenkomstig behelzen de termen “omvatten” of “omsluiten” ook de meer beperkende termen “in wezen bestaan uit” en “bestaan uit”. Wanneer “omvatten” of “inhouden” wordt vervangen door “bestaan uit”, vertegenwoordigen deze termen bijgevolg de basis van geprefereerde, maar versmalde uitvoeringsvormen, die ook worden voorzien als deel van de inhoud van dit document met betrekking tot de onderhavige uitvinding.

Tenzij anders aangegeven omvatten alle waarden die in dit document worden vermeld het bereik tot en met de aangegeven

eindpunten, en worden de waarden van de bestanddelen of componenten van de samenstellingen uitgedrukt in gewichtsprocent, of gewichts-%, van ieder ingrediënt in de samenstelling.

Termen als "gewichtsprocent," “gewichts-%“ “gew.-%” "procent in gewicht," “% in gewicht,”, “ppm in gew.”, “ppmgew.”, “ppm in gewicht”, “gewichts-ppm” of “ppm” en variaties daarvan, zoals die in dit document worden gebruikt, verwijzen naar de concentratie van een substantie als het gewicht van die substantie gedeeld door het totale gewicht van de samenstelling en vermenigvuldigd met 100 of met 1000000, naargelang het geval, tenzij iets anders is aangegeven. Het dient duidelijk te zijn dat de hier gebruikte termen "procent", "%," bedoeld zijn als synoniemen van "gewichtsprocent", “gewichts-%“ etc.

Voorts dient opgemerkt dat, in de onderhavige beschrijving en de bijgevoegde conclusies, de enkelvoudsvormen “een”, “de” en “het” ook naar meervoudige zaken kunnen verwijzen, tenzij uit de inhoud duidelijk iets anders blijkt. Zo houdt bijvoorbeeld een verwijzing naar een samenstelling die “een verbinding” omvat, ook een samenstelling in met twee of meer verbindingen. Ook dient opgemerkt dat de term "of" in het algemeen wordt gebruikt in de betekenis die “en/of” inhoudt, tenzij uit de inhoud duidelijk iets anders blijkt.

Voorts kan iedere hier gebruikte verbinding uitwisselbaar besproken worden aan de hand van haar chemische formule, chemische naam, afkorting enz..

Metalen en verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink zijn verbindingen die in de omstandigheden van de oven ten minste dezelfde affiniteit voor zuurstof hebben als, of zelfs een hogere affiniteit voor zuurstof hebben dan ijzer of zink, en dus ook in vergelijking met koper, nikkel, tin en lood. In deze definitie wordt verwezen naar “ijzer of zink” omdat de relatieve posities van zink en ijzer wat betreft hun affiniteit voor zuurstof in de omstandigheden van de oven zeer dicht bij elkaar liggen en zelfs kunnen veranderen naargelang de omstandigheden in de oven. Opdat de definitie correct en omvattend zou zijn, is het derhalve nodig om naar beide metalen te verwijzen. In de omstandigheden van de oven

nemen die gekozen metalen of verbindingen vrij vlot deel aan de oxiderende zijde van de redoxreacties als deel van de onderhavige uitvinding. Geschikte metalen zijn bijvoorbeeld elementair zink en ijzer zelf, aluminium, silicium en calcium. Geschikte verbindingen kunnen bijvoorbeeld metaalsiliciden zijn, bij voorkeur siliciden van metalen die op zich al geschikt zijn, zoals ijzersilicide (FeSi), maar ook bimetallische of multimetallische verbindingen kunnen geschikt zijn, met inbegrip van mengsels, zoals SnAl, CuFe, FeSn, of legeringen, zoals messing (ZnCu). Bijkomende geschikte verbindingen kunnen metaalsulfiden zijn, zoals FeS, ZnS en/of sulfiden van andere metalen waarvan de sulfiden of de metalen ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink.

Metalen en verbindingen de edeler zijn dan koper zijn verbindingen die in de omstandigheden van de oven een lagere affiniteit voor zuurstof hebben dan koper. Die grondstoffen nemen vrij vlot deel aan de reducerende zijde van de redoxreacties als deel van de onderhavige uitvinding en leiden tot de vrijgave van het overeenkomstige metaal in zijn elementaire vorm. Geschikt zijn bijvoorbeeld zilver, goud, andere edelmetalen, met inbegrip van metalen uit de platinagroep, legeringen en mengsels daarvan, met inbegrip van deze die andere metalen omvatten.

In de context van de onderhavige uitvinding wordt met de termen “uitsmeltinstallatie”, “uitsmelten”, “uitsmelting” of soortgelijke afleidingen van “uitsmelten” een werkwijze bedoeld die veel meer omvat dan enkel de verandering in de aggregatietoestand van een verbinding van vaste stof naar vloeistof. In een pyrometallurgische uitsmeltstap vinden diverse chemische processen plaats die bepaalde chemische verbindingen omzetten naar andere chemische verbindingen. Belangrijke omzettingen kunnen daarbij oxidaties zijn, eventueel gekoppeld met de vorming van een oxide, of reducties, waardoor de oxidatietoestand van sommige van de atomen wijzigt. In dit document worden de termen “uitsmeltinstallatie”, “uitsmeltinstallatie-oven” en “uitsmeltoven” uitwisselbaar gebruikt, en betekenen ze alle de oven waarin deze werkwijzestap plaatsvindt.

In de context van de onderhavige uitvinding wordt met de termen “kras” of “krassen” een substantie bedoeld die vaak een brijachtige massa is, en die wordt gevormd als gevolg van een bedrijfsstap, en

die zich afscheidt van een andere vloeibare fase, doorgaans onder invloed van de zwaartekracht, en die doorgaans komt bovendrijven. De kras of krassen kunnen doorgaans worden afgeschraapt of zijn te verwijderen van de vloeistof eronder.

Met de term “soldeer” wordt in de context van de onderhavige uitvinding een metaalsamenstelling bedoeld die rijk is aan tin en/of lood, maar die ook andere metalen kan bevatten. Soldeer wordt gekenmerkt door een relatief lage smelttemperatuur, waardoor de samenstelling geschikt is om, na te zijn opgewarmd tot een relatief lage temperatuur, na koelen een metaalverbinding te kunnen vormen tussen twee andere metalen onderdelen, het zogenaamde “solderen”.

In dit document worden, tenzij iets anders aangegeven, hoeveelheden van metalen en oxides uitgedrukt in overeenstemming met de gangbare praktijk in de pyrometallurgie. De aanwezigheid van ieder metaal wordt doorgaans uitgedrukt als de totale aanwezigheid ervan, ongeacht of het metaal aanwezig is in de elementaire vorm ervan (oxidatietoestand = 0) of in een chemisch gebonden vorm, doorgaans in een geoxideerde vorm (oxidatietoestand > 0). Voor de metalen die relatief gemakkelijk kunnen worden gereduceerd tot hun elementaire vorm, en die als gesmolten metaal kunnen voorkomen in de pyrometallurgische werkwijze, is het vrij gebruikelijk om hun aanwezigheid uit te drukken in termen van hun elementaire metaalvorm, zelfs wanneer de samenstelling van een slak of kras wordt aangegeven, waarbij het merendeel van dergelijke metalen in feite aanwezig kan zijn in een geoxideerde vorm. Daarom wordt in de samenstelling van een slak, zoals de slak die wordt verkregen in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, het gehalte aan Fe, Zn, Pb, Cu, Sb, Bi als elementaire metalen uitgedrukt. Minder edele metalen zijn moeilijker te reduceren onder non-ferro-pyrometallurgische omstandigheden en komen grotendeels voor in een geoxideerde vorm. Deze metalen worden doorgaans uitgedrukt in termen van hun meest voorkomende oxidevorm. Daarom wordt bij slaksamenstellingen het gehalte aan Si, Ca, Al, Na doorgaans respectievelijk uitgedrukt als SiO_2, CaO, Al_2O_3, Na_2O.

Een metallurgische slak is doorgaans niet een zuivere stof maar een mengsel van vele verschillende bestanddelen. Daardoor heeft een metallurgische slak geen duidelijke smelttemperatuur. In de techniek is het gangbaar geworden om de term “liquidustemperatuur” te gebruiken, wat de temperatuur is waarop de slak volledig vloeibaar is.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat het toevoermateriaal voorts ten minste één tweede metaal dat gekozen is uit de groep die bestaat uit nikkel, tin en lood. Grondstoffen die ten minste één tweede metaal omvatten dat uit deze lijst is gekozen, zijn zeer interessant voor de recuperatie van koper daaruit, maar de aanwezigheid van het tweede metaal kan bijkomende lasten of moeilijkheden opleveren in vergelijking met grondstoffen die het tweede metaal niet omvatten. De aanvragers hebben geconstateerd dat de uitsmeltstap een uiterst geschikte werkwijzestap is voor het toevoegen van een grondstof die ten minste één dergelijk tweede metaal omvat. De aanvragers hebben geconstateerd dat dit ten minste ene tweede metaal ook aanwezig kan zijn in het toevoermateriaal als het oxide ervan, of in een andere vorm die in staat is om deel te nemen aan redoxreacties in de omstandigheden van de oven en om het metaal vrij te geven in zijn elementaire vorm. De aanvragers geven in deze context de voorkeur aan de oxidevorm, vanwege de hogere beschikbaarheid daarvan in voordelige omstandigheden, vanwege de reactiewarmte die wordt gegenereerd door de redoxreacties waaraan hij deelneemt, en vanwege de zuurstof die hij bijdraagt in de oven, waardoor de hoeveelheid zuurstof die dient te worden geïnjecteerd wordt verminderd. De vermindering van de nood om zuurstof te injecteren verkleint ook de gasstroom door de uitsmeltstap, wat voordelig is omdat de reactiesnelheid niet wordt beperkt door het debiet van de externe toevoer van zuurstofgas, maar enkel door de reactiekinetiek. Minder toevoer van gas kan ook betekenen dat de oven minder uitlaatgassen uitstoot die dienen te worden behandeld, en ook dat er minder vaste deeltjes in die gassen worden meegevoerd.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarbij het toevoermateriaal het ten minste ene tweede metaal omvat, omvat het geconcentreerde kopertussenproduct voorts

het ten minste ene tweede metaal. De aanvragers hebben geconstateerd dat de uitsmeltstap zodanig kan worden uitgevoerd dat ook het merendeel van het tweede metaal wordt gerecupereerd als deel van het geconcentreerde kopertussenproduct, het gemakkelijkst door o.a. het in de juiste mate aandrijven van de redoxreacties in de uitsmeltoven. De aanvragers hebben geconstateerd dat dit kenmerk het voordeel met zich meebrengt dat ook het ten minste ene tweede metaal verder stroomafwaarts kan worden gerecupereerd als deel van een hoogwaardig product van een wenselijk hoge kwaliteit.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat het toevoermateriaal schrootijzer, silicium, zink en/of aluminium, met meer voorkeur schrootijzer. De aanvragers hebben geconstateerd dat dit schrootmateriaal gemakkelijk met voldoende precisie kan worden gedoseerd door het bijmengen van geschikte hoeveelheden met de andere grondstoffen als deel van de toevoerlading. De aanvragers kunnen dit schrootmateriaal ook toevoegen als een bijkomende grondstofstroom in de oven. De aanvragers hebben geconstateerd dat schrootmaterialen zoals schrootijzer en aluminium, maar in zekere mate ook siliciumschroot, vrij vlot te verkrijgen zijn in geschikte hoeveelheden en tegen economisch gunstige voorwaarden. De aanvragers hebben ook geconstateerd dat een afzonderlijke toevoeging van het schrootmateriaal als een bijkomende grondstoftoevoerstroom in de oven, bij voorkeur schrootijzer, het voordeel biedt dat de overmaat van de elementaire vorm van ijzer en/of van metalen en/of verbindingen die in de omstandigheden van de oven ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink, op zeer praktische wijze kan worden geregeld en in stand kan worden gehouden.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat de werkwijze voorts de stap van het ten minste gedeeltelijk verwijderen van de uitsmeltslak uit de oven. De aanvragers geven er de voorkeur aan ten minste een deel van de uitsmeltslak uit de oven te verwijderen vóór wordt gestart met de volgende toevoerlading. Indien het toevoermateriaal dat beschikbaar is op het moment van de nieuwe toevoerlading een beduidend fijn gedeelte omvat, geven de aanvragers er de

voorkeur aan een laag slak in de oven in stand te houden, omdat die laag een geschikt deken vormt waaronder het fijne gedeelte van het toevoermateriaal, of het toevoermateriaal dat het beduidende fijne gedeelte omvat, kan worden ingebracht zonder een al te hoog risico te doen ontstaan dat fijne deeltjes toevoermateriaal worden meegevoerd door de uitlaatgassen van de oven en een bijkomende last en/of hinder vormen voor het ovenuitlaatgasbehandelingssysteem. Indien het beschikbare toevoermateriaal een significant grof gedeelte omvat, geven de aanvragers er de voorkeur aan om nagenoeg alle gevormde slak uit de oven te verwijderen vóór wordt gestart met de volgende toevoerlading. Dat brengt het voordeel met zich mee dat meer ovenvolume beschikbaar kan worden gesteld voor de volgende toevoerlading, en het is bijgevolg voordelig voor de doorvoersnelheid en/of productiviteit van de uitsmeltoven. De aanvragers hebben geconstateerd dat de stap van het verwijderen van slak uit de oven meermaals kan worden uitgevoerd tijdens dezelfde oventoevoerlading.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat de werkwijze de stap van het verwijderen van ten minste een gedeelte van het geconcentreerde kopertussenproduct uit de oven, bij voorkeur ten hoogste een gedeelte. De aanvragers geven er de voorkeur aan te zorgen voor een geschikte fysieke aanwezigheid van gesmolten metaal in de oven wanneer wordt gestart met een volgende toevoerlading of een campagne die een reeks toevoerladingen omvat. Dat gesmolten metaal is dan reeds aan het begin van de nieuwe toevoerlading of volledige campagne probleemloos beschikbaar als een hete vloeistof voor het opnemen en bevochtigen van het vaste toevoermateriaal en eventueel ook extra hoeveelheden van de elementaire vorm van ijzer en van metalen of verbindingen die in de omstandigheden van de oven ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink, wat wenselijk of noodzakelijk kan zijn voor het probleemloos creëren en/of het in stand houden van de overmaat aan die additieven voor de werkwijze in overeenstemming met de onderhavige uitvinding. Het ijzer dat is opgelost in dat gesmolten metaal is vlot beschikbaar om te reageren met zuurstof die wordt geïnjecteerd in het vloeibare bad, en dus om onmiddellijk reactiewarmte op te wekken. Een

bijkomend voordeel is dat vast ijzer dat in de oven kan worden toegevoegd aan het begin van de nieuwe toevoerlading, blijft drijven op de gesmolten metaalfase, precies de locatie waar het in staat is om volledig bij te dragen tot de redoxreacties die in de werkwijze worden beoogd. De aanvragers hebben geconstateerd dat het in de oven houden van een gedeelte van het geconcentreerde kopertussenproduct wanneer een nieuwe oventoevoerlading wordt opgestart, de tijd aanzienlijk verkort vóór de oven opnieuw met hoge capaciteit kan werken als deel van die volgende toevoerlading, en daardoor een aanzienlijke verbetering met zich meebrengt van de productiviteit van de uitsmeltstap. De aanvragers geven er de voorkeur aan een gedeelte van het gesmolten metaal dat is gevormd tijdens de vorige toevoerlading te verwijderen vóór met een nieuwe oventoevoerlading wordt gestart. De aanvragers hebben geconstateerd dat de stap van het verwijderen van een gedeelte van het geconcentreerde kopertussenproduct uit de oven zelfs meermaals kan worden uitgevoerd tijdens dezelfde oventoevoerlading.

De aanvragers geven er de voorkeur aan de uitsmeltstap zoveel mogelijk in een bijna semi-continue modus uit te voeren, waarbij voortdurend geschikt materiaal aan de oven kan worden toegevoegd tot het bruikbare ovenvolume volledig in gebruik is. Wanneer de slak- en de metaalfase de gewenste kwaliteit hebben bereikt, kan dan eerst ten minste een grootste gedeelte van de slak worden verwijderd uit de oven, bijvoorbeeld via een overloop door de toevoeropening, wat mogelijk wordt gemaakt door het kantelen van de oven, en kan dan vervolgens ook een aanzienlijk gedeelte van de vloeibare gesmolten metaalfase worden verwijderd, op dezelfde manier indien alle slak is verwijderd, of door te worden afgetapt via een “bodemtap”-gat op een geschikte plaats in de wand van de oven. Een geschikt gedeelte van het gesmolten metaal wordt bij voorkeur in de oven gehouden wanneer wordt gestart met het inbrengen van de volgende toevoerlading in de uitsmeltoven, om de hierboven uiteengezette redenen. De aanvragers hebben geconstateerd dat dit proces gedurende een zeer lange tijd kan worden voortgezet, en mogelijk enkel dient te worden onderbroken of stopgezet om externe redenen of wanneer een onderhoudsinterventie in de uitsmeltoven nodig wordt geacht. De aanvragers hebben geconstateerd dat

dit proces verder kan worden verbeterd door het bereiden van geschikte vooraf gemengde ladingen toevoermateriaal wat betreft samenstelling en afmetingen van de vaste stoffen in de lading. De aanvragers hebben geconstateerd dat dit het voordeel met zich kan meebrengen van een veel stabielere werking wat betreft de timing in de opeenvolging van stappen, en wat betreft de kwaliteit van het geconcentreerde kopertussenproduct dat telkens als het hoofdproduct wordt verwijderd uit de oven.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding bevatten het ijzer en de verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink die samen met het toevoermateriaal ingebracht, vast ijzer, vast silicium, vast zink en/of vast aluminium, bij voorkeur schroot dat koper/ijzer bevat, schroot dat silicium bevat, schroot dat zink bevat en/of schroot dat aluminium bevat. De aanvragers hebben geconstateerd dat deze bronnen van ijzer, silicium, zink en aluminium vlot verkrijgbaar zijn uit diverse bronnen. Bovendien kunnen ze kleine hoeveelheden van andere metalen omvatten die recupereerbaar kunnen zijn en die het waard zijn te worden gerecupereerd in hun elementaire vorm in en stroomafwaarts van de uitsmeltstap. Dergelijke andere metalen kunnen tin, lood en nikkel omvatten. Ze kunnen ook sporen omvatten van edelere metalen en zelfs edelmetalen (“precious metals” of PM’s) zoals zilver of goud, en zelfs metalen uit de platinagroep (PGM’s) zoals ruthenium, rhodium, osmium, palladium, iridium en platina zelf, waarvan zeer kleine hoeveelheden het waard kunnen zijn om te worden gerecupereerd vanwege hun schaarste en hun hoge economische waarde.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding bevindt het toevoermateriaal zich ten minste gedeeltelijk in vaste vorm en wordt het vaste toevoermateriaal geleidelijk, bij voorkeur continu, toegevoerd in de oven, bij voorkeur tijdens het merendeel van de uitsmelttoevoerlading, en met meer voorkeur tijdens het merendeel van een volledige uitsmeltcampagne, bij voorkeur door middel van ten minste één transportband en/of vibrerende transportinrichting. Zoals elders in dit document is uiteengezet, geven de aanvragers er de voorkeur aan om delen van het grove gedeelte van het beschikbare toevoermateriaal toe te voeren in

het vroege stadium van een oventoevoerlading en/of campagne, en wel tot een voldoende dikke laag metallurgische slak is gevormd als een deken op de gesmolten metaalfase in de oven. Indien die laag slak vanaf het begin van de toevoerlading beschikbaar wordt gemaakt, of zodra ze is gevormd door de oven te laten werken op het grove gedeelte van het beschikbare toevoermateriaal, geven de aanvragers er de voorkeur aan om ook hoeveelheden van het fijne gedeelte van het beschikbare toevoermateriaal in de oven in te brengen, en de aanvragers geven er de voorkeur aan om dat fijne gedeelte op pneumatische wijze in te brengen via een lans die wordt ondergedompeld in het vloeibare bad en die het fijne materiaalgedeelte ongeveer op het grensvlak tussen de gesmolten metaalfase en de bovendrijvende gesmolten slakfase vrijgeeft, omdat dat het voordeel met zich meebrengt van een laag risico dat fijne deeltjes toevoermateriaal verloren gaan met de ovenuitlaatgassen.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt het invoerdebiet van het toevoermateriaal onder het debiet gehouden waarbij de warmteopwekking onvoldoende zou worden voor het smelten van het vaste toevoermateriaal en/of om het toevoermateriaal tot de gewenste oventemperatuur te brengen. De aanvragers geven er de voorkeur aan om zoveel mogelijk het risico te vermijden dat het enthalpie-evenwicht van de oven wordt verstoord doordat de warmteopwekking onvoldoende zou zijn voor het verhitten en smelten van het toevoermateriaal dat wordt ingebracht, waarbij het risico ontstaat de temperatuur in de oven daalt. De aanvragers hebben geconstateerd dat het voordelig is om het invoerdebiet van het toevoermateriaal te regelen, en dat bijvoorbeeld ijzer kan worden toegevoegd met een voldoende hoog debiet opdat de overmaat van de elementaire vorm van ijzer en van metalen en verbindingen die in de omstandigheden van de oven ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink voldoende hoog zou blijven, zodat ze, gecombineerd met een voldoende hoge toevoer van zuurstof, in staat zijn om voldoende reactiewarmte op te wekken om een vlotte verhitting en smelting te verkrijgen van het toevoermateriaal dat wordt ingebracht.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding bevindt ten minste een gedeelte van het toevoermateriaal zich in de vorm van een fijn verdeeld gedeelte, en heeft het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte een gemiddelde deeltjesgrootte van ten hoogste 10 mm, waarbij het materiaal van het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte bij voorkeur een gemiddelde deeltjesgrootte heeft van ten hoogste 3,36 mm. De aanvragers hebben geconstateerd dat fijn verdeelde grondstoffen die koper en andere metalen bevatten die interessant zijn voor de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, doorgaans moeilijk te verwerken zijn in alternatieve werkwijzen, en daardoor in aanzienlijke hoeveelheden en tegen economisch aantrekkelijke voorwaarden te vinden zijn. De aanvragers hebben geconstateerd dat dergelijke materialen gemakkelijk foutloos kunnen worden verwerkt in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding. De aanvragers geven er de voorkeur aan om dergelijke gedeeltes van fijn verdeeld toevoermateriaal pas in te brengen in de oven wanneer een continue laag gesmolten slak beschikbaar is geworden in de oven, die boven op de gesmolten metaalfase eronder drijft. De aanvragers geven er de voorkeur aan het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte ongeveer op het grensvlak tussen gesmolten metaal en gesmolten slak in te brengen, zodanig dat de slaklaag kan fungeren als een deken die in staat is om alle kleine deeltjes in te vangen voor ze in staat zijn de gasfase van de oven te bereiken en het gevaar bestaat dat ze worden meegevoerd met de uitlaatgassen en niet deelnemen aan de werkwijze in de oven.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarbij de toevoer het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte omvat, wordt het materiaal van het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte pneumatisch getransporteerd en geïnjecteerd in de oven. De aanvragers hebben geconstateerd dat dit een zeer praktische werkwijze is om een dergelijk fijn verdeeld toevoermateriaalgedeelte in te brengen, en dat deze werkwijze de mogelijkheid biedt om het gedeelte in te brengen op de meest voordelige locatie, d.w.z. dicht boven het grensvlak tussen vloeibaar metaal en vloeibare slak, waar doorgaans ook eventueel

aanwezig elementair ijzer drijft, zoals ijzerschroot, en waar het merendeel van de chemische reacties plaatsvinden.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarbij de toevoer het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte omvat, wordt het materiaal van het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte geïnjecteerd in de vloeibare slakfase en boven de metaalfase van het vloeibare bad. De aanvragers hebben geconstateerd dat de slakfase dicht boven het grensvlak tussen vloeibaar metaal en vloeibare slak, waar doorgaans ook eventueel aanwezig elementair ijzer, zoals ijzerschroot, drijft. Het is de locatie waar het merendeel van de chemische reacties plaatsvinden en waar ook het merendeel van de reactiewarmte wordt gegenereerd.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarbij de toevoer het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte omvat, voldoet de gemiddelde samenstelling van het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte dat wordt toegevoerd over de volledige toegevoerde uitsmeltlading in de oven aan ten minste één en bij voorkeur aan alle van de volgende voorwaarden, na te zijn verwarmd tot 1150°C:

- het omvatten van ten minste 5 gewichts-% van het totale metaal, bij voorkeur ten minste 5% van het totaal van koper, nikkel, tin, lood en zink, bij voorkeur ten minste 6 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 7 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 8 gewichts-%, bij voorkeur ten minste 9 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 10 gewichts-% van het totale metaal, bij voorkeur van het totaal van koper, nikkel, tin, lood en zink,
- het omvatten van ten hoogste 70,0 gewichts-% koper (Cu), bij voorkeur ten hoogste 65,0 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 60,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 55,0 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 50,0 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 48,0 gewichts-% koper, en eventueel ten minste 10 gewichts-% koper, bij voorkeur ten minste 15 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 20 gewichts-%, met nog

meer voorkeur ten minste 25 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 30 gewichts-%, bij voorkeur ten minste 35 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 40 gewichts-% en met nog meer voorkeur ten minste 42,0 gewichts-% koper,

- het omvatten van ten hoogste 2,00 gewichts-% nikkel (Ni), bij voorkeur ten hoogste 1,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 1,00 gewichts-% nikkel,
- het omvatten van ten minste 0,50 gewichts-% en ten hoogste 10,00 gewichts-% lood (Pb), bij voorkeur ten minste 1,00 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 1,50 gewichts-%, en eventueel ten hoogste 9,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 8,00 gewichts-% lood,
- het omvatten van ten hoogste 15,00 gewichts-% tin (Sn), bij voorkeur ten hoogste 14,00 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 13,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 12,00 gewichts-% tin,
- het omvatten van ten hoogste 2,00 gewichts-% antimoon (Sb), bij voorkeur ten hoogste 1,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 1,00 gewichts-% antimoon,
- het omvatten van ten hoogste 7,0 gewichts-% ijzer (Fe), bij voorkeur ten hoogste 6,0 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 5,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 4,0 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 3,50 gewichts-% ijzer, en
- het omvatten van ten hoogste 55 gewichts-% zink (Zn), bij voorkeur ten hoogste 50 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 45 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 43 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 40 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 35,0 gewichts-% zink.

De aanvragers hebben geconstateerd dat het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte zoals aangegeven uiterst geschikt is voor de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, vanwege de aanwezigheid van metalen die interessant zijn om te worden gerecupereerd in producten van hoge kwaliteit stroomafwaarts van de werkwijze, en/of vanwege de

aanwezigheid van metalen die reactiewarmte kunnen bijdragen als deel van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, terwijl het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte tezelfdertijd een voldoende laag gehalte heeft aan de betreffende metalen opdat het gedeelte niet economisch interessant genoeg zou zijn voor alternatieve processen voor de recuperatie van metalen uit primaire en/of secundaire grondstoffen, en het toevoermateriaal daardoor kan worden gevonden tegen economisch aantrekkelijke voorwaarden die een aanzienlijke opwaardering opleveren wanneer ze worden verwerkt in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding. Het respecteren van de bovengrens voor het zwavelgehalte als deel van een van de voorwaarden in de bovenstaande lijst vermijdt voorts de vorming van een afzonderlijke kopermattefase, en onderscheidt de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding met dit kenmerk op die manier duidelijk van koperuitsmeltprocessen waarin een mattefase wordt gevormd als een van de producten of tussenproducten.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat het toevoermateriaal ten minste één retourmateriaal uit de verwerking van de gesmolten vloeibare metaalfase en/of van de vloeibare slakfase die gevormd werd door de werkwijze. De aanvragers hebben geconstateerd dat de uitsmeltstap een zeer handige stap is voor het terugvoeren van nevenproducten die kunnen zijn gevormd door de verdere verwerking van de gesmolten vloeibare metaalfase en/of van de vloeibare slakfase die gevormd werd in de uitsmeltstap. Een dergelijke verdere verwerking kan plaatsvinden na de uitsmeltstap in dezelfde oven, maar bij voorkeur stroomafwaarts van de uitsmeltstap en in andere apparatuur. Voorbeelden van dergelijke stroomafwaartse verwerking worden verderop in dit document besproken.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarbij het toevoermateriaal ten minste één retourmateriaal omvat, omvat het ten minste ene retourmateriaal ten minste één materiaal dat gekozen is uit afgekeurde anodes of andere producten die koper, tin en/of lood omvatten, een metaaloxide of -sulfide, bij voorkeur van koper, nikkel, tin, lood en/of zink, met inbegrip van kras dat het metaal omvat

als oxide of sulfide en dat gevormd is in en verwijderd is uit een stroomafwaartse behandelingsstap, een metaalsilicide, bij voorkeur een silicide van een metaal dat gekozen is uit koper, zink, nikkel, ijzer, lood en tin, en een korst of andere vaste vorm die gevormd is tegen een wand van een smeltkroes of een gietlepel die is gebruikt voor het overbrengen van een gesmolten metaal en/of een gesmolten slak dat/die verwijderd is uit een oven.

De aanvragers hebben geconstateerd dat de uitsmeltstap een zeer geschikte proceslocatie is voor het terugvoeren van nevenproducten die qua inhoud mogelijk niet zo goed gedefinieerd zijn, zoals sommige van de materialen in de bovenstaande lijst, of van nevenproducten die diverse beoogde metalen kunnen bevatten, zoals zinkoxidestof dat kan worden verzameld door het filteren van de uitlaatgassen van ovens die een grote verscheidenheid aan pyrometallurgische werkwijzestappen uitvoeren, of van ovenslakken die recupereerbare metalen bevatten in gehaltes die hun meer typische uitweg zouden belasten of onmogelijk zouden maken, en/of die een extra passage door het gehele metaalrecuperatieproces zouden rechtvaardigen.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt het toevoermateriaal centraal ingebracht in het vloeibare bad in de oven. Dat brengt het voordeel met zich mee dat het vaste toevoermateriaal, dankzij het drijfvermogen dat het vertoont wanneer het ondergedompeld wordt in de gesmolten metaalfase, gewoonlijk in staat is om te komen bovendrijven op de gesmolten metaalfase zonder in contact te komen met de vuurvaste bekleding in de oven. Daarvoor vermindert de slijtage die het vaste toevoermateriaal kan teweegbrengen aan de vuurvaste bekleding, en verbetert daardoor de levensduur van de vuurvaste bekleding, en dus ook de tijd tussen twee onderhoudsinterventies voor het herstellen van de vuurvaste bekleding.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat het toevoermateriaal een grof gedeelte, waarbij het ruwe toevoermateriaalgedeelte bij voorkeur een gemiddelde deeltjesgrootte heeft van ten minste 5 mm, bij voorkeur ten minste 10 mm, met nog meer voorkeur ten minste 15 mm, en de gemiddelde samenstelling van het ruwe toevoermateriaalgedeelte dat wordt toegevoerd over de volledige

toegevoerde uitsmeltlading in de oven voldoet aan ten minste één en bij voorkeur alle van de volgende voorwaarden, na te zijn verwarmd tot 1150°C:

- het omvatten van ten minste 20 gewichts-% van het totale metaal, bij voorkeur ten minste 20% van het totaal van koper, nikkel, tin, lood en zink samen, bij voorkeur ten minste 30 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 40 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 50 gewichts-%, bij voorkeur ten minste 60 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 70 gewichts-% en eventueel ten hoogste 95 gewichts-% van het totale metaal, bij voorkeur van het totaal van koper, nikkel, tin, lood en zink,
- het omvatten van ten minste 10,0 gewichts-% en ten hoogste 70,0 gewichts-% koper (Cu), bij voorkeur ten minste 15,0 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 17,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 18,0 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 19,0 gewichts-%, en eventueel ten hoogste 65,0 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 60,0 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 55,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 50,0 gewichts-% en met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 45,0 gewichts-% koper,
- het omvatten van ten minste 0,50 gewichts-% en ten hoogste 2,00 gewichts-% nikkel (Ni), bij voorkeur ten minste 0,60 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 0,70 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 0,80 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 0,90 gewichts-%, en eventueel ten hoogste 1,90 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 1,80 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 1,70 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 1,60 gewichts-% en met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 1,50 gewichts-% nikkel,
- het omvatten van ten minste 1,00 gewichts-% en ten hoogste 8,00 gewichts-% lood (Pb), bij voorkeur ten minste 1,10 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 1,25 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 1,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 1,60 gewichts-%, en eventueel ten hoogste 7,50 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 7,00 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 6,50 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 6,00 gewichts-%

en met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 5,50 gewichts-% lood,

- het omvatten van ten minste 0,50 gewichts-% en ten hoogste 2,50 gewichts-% tin (Sn), bij voorkeur ten minste 0,60 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 0,70 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 1,00 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 1,20 gewichts-%, en eventueel ten hoogste 2,40 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 2,30 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 2,20 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 2,00 gewichts-% en met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 1,90 gewichts-% tin,
- het omvatten van ten hoogste 0,10 gewichts-% antimoon (Sb), bij voorkeur ten hoogste 0,08 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 0,06 gewichts-% antimoon,
- het omvatten van ten minste 10,0 gewichts-% en ten hoogste 35,00 gewichts-% ijzer (Fe), bij voorkeur ten minste 11,0 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 12,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 13,0 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 14,0 gewichts-%, en eventueel ten hoogste 34,5 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 34,0 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 33,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 32,0 gewichts-% en met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 31,0 gewichts-% ijzer, en
- het omvatten van ten minste 2,00 gewichts-% en ten hoogste 15,00 gewichts-% zink (Zn), bij voorkeur ten minste 2,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 3,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 3,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 4,00 gewichts-%, en eventueel ten hoogste 14,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 12,00 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 11,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 10,00 gewichts-% en met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 9,00 gewichts-% zink.

De aanvragers hebben geconstateerd dat het ruwe toevoermateriaalgedeelte uiterst geschikt is als toevoermateriaal voor de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding. Het gedeelte omvat voldoende grote hoeveelheden van de beoogde metalen om het gedeelte als geheel

interessant te maken, maar zijn de gehaltes aan waardevolle metalen niet hoog genoeg om het grove gedeelte interessant te maken voor alternatieve processen voor de recuperatie van sommige van deze metalen. De aanvragers hebben geconstateerd dat het grove gedeelte zoals aangegeven niet rijk genoeg is aan koper en/of tin plus lood om van het gedeelte een geschikt toevoermateriaal te maken voor de pyrometallurgische raffinage van koper, zoals bijvoorbeeld wordt beschreven in WO 2019/115533 A1. Het respecteren van de bovengrens voor het zwavelgehalte als deel van een van de voorwaarden in de bovenstaande lijst draagt voorts bij om de vorming van een afzonderlijke kopermattefase te voorkomen, en onderscheidt de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding met dit kenmerk op die manier duidelijk van koperuitsmeltprocessen waarin een mattefase wordt gevormd als een van de producten of tussenproducten.

De aanvragers hebben voorts geconstateerd dat relatief lage gehaltes aan zwavel probleemloos kunnen worden aanvaard in het grove gedeelte van het toevoermateriaal. Dat brengt het voordeel met zich mee dat een ruimere keuze aan grondstoffen kan worden aanvaard in de uitsmeltstap, inclusief grondstoffen die niet aanvaardbaar zouden zijn of minder wenselijk zouden zijn in alternatieve processen voor de verwerking van dergelijke grondstoffen.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt het gehalte aan ijzer en/of metalen en verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink die opgelost zijn in het gesmolten metaal in de oven, ten minste op 1,0 gewichts-% gehouden, bij voorkeur ten minste op 1,5 gewichts-%, waarbij de concentratie van de metalen en verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink wordt omgezet naar een equivalente concentratie aan ijzer, waarbij de equivalente concentratie aan ijzer een concentratie aan ijzer is die in staat is om dezelfde hoeveelheid reactiewarmte bij te dragen als het metaal of de verbinding dat/die ten hoogste even edel is als ijzer of zink bij reactie met zuurstof in de omstandigheden van de oven. De aanvragers hebben geconstateerd dat het respecteren van die voorwaarde zeer praktisch op te volgen en te handhaven is, en vlot voor een voldoende overmaat zorgt van de elementaire vorm van

ijzer en van metalen of verbindingen die in de omstandigheden van de oven ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink. Het respecteren van de voorwaarde zorgt er ook voor dat er altijd een voldoende overmaat aanwezig is in de oven van het ijzer en/of andere metalen of verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink, zodanig dat, met voldoende zuurstofinjectie, de temperatuur in de oven probleemloos kan worden gehandhaafd. Een bijkomend voordeel is dat deze voorwaarde zorgt voor de bescherming van de blaaspijp door vast ijzer en/of ijzeroxide die elders in dit document wordt beschreven.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt het gehalte aan ijzer en/of metalen en verbindingen die in de omstandigheden van de oven ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink die opgelost zijn in het gesmolten metaal in de oven ten hoogste op 10,0 gewichts-% gehouden, bij voorkeur ten hoogste 9,0 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 8,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 7,0 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 6,0 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 5,0 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 4,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 3,5 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 3,0 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste op 2,5 gewichts-%, waarbij de concentratie van de metalen en verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink wordt omgezet naar een equivalente concentratie aan ijzer, waarbij de equivalente concentratie aan ijzer een concentratie aan ijzer is die in staat is om dezelfde hoeveelheid reactiewarmte bij te dragen als het metaal of de verbinding dat/die ten hoogste even edel is als ijzer of zink bij reactie met zuurstof in de omstandigheden van de oven. Het respecteren van die voorwaarde verlaagt het risico dat ijzer uit de oplossing zou komen op de koudere plekken in de oven, zoals tegen de ovenwanden, waar het zou leiden tot een verkleining van het beschikbare ovenvolume en het omroeren van het vloeibare bad in de oven zou hinderen.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt elementair ijzer ingebracht in de uitsmeltstap met een debiet waardoor een overmaat aan ijzer, boven de oplosbaarheid

ervan in het metaalbad in de omstandigheden in de oven, in het smeltbad wordt gehouden tijdens de werkwijze. De aanvragers hebben geconstateerd dat dat een zeer praktische manier is voor het verschaffen van voldoende ijzer in de oven om de gewenste overmaat daarvan tot stand te brengen.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt de hoeveelheid overmatig ijzer die aanwezig is in de oven gehandhaafd door het ten minste periodiek nemen van een monster van de gesmolten metaalfase in de oven en het analyseren van het monster op het gehalte aan ijzer. Bij voorkeur wordt de hoeveelheid overmatig ijzer beperkt gehouden om de hoeveelheid vaste ijzerdelen die zich in het vloeibare bad van de oven bewegen beperkt te houden, teneinde de mogelijke schade en slijtage te beperken die door dergelijke drijvende delen kan worden veroorzaakt aan de vuurvaste bekleding in de oven.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding is de brandbare bron van koolstof en/of waterstof gekozen uit de groep die bestaat uit cokes, houtskool, roetzwart, een koolwaterstof, aardgas, methaan, ethaan, propaan, butaan, een koolwaterstof die vloeibaar is in standaardomstandigheden, een polymeer dat een koolwaterstof bevat, een kunststof, kunststofafval, smeer, olie, verf, vernis, rubber, bij voorkeur afval daarvan, en combinaties daarvan. De aanvragers hebben geconstateerd dat een ruim gamma aan bronnen geschikt zijn, en sommige van deze bronnen zijn vrij vlot verkrijgbaar tegen aantrekkelijke leveringsvoorwaarden.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt de hoeveelheid brandbare bron van koolstof en/of waterstof onder het niveau gehouden waarop slakschuimvorming de werking van de uitsmeltstap nadelig zou beïnvloeden, bij voorkeur in beduidende mate onder dat niveau, zodanig dat ook het risico op slakschuimvorming aanvaardbaar laag blijft. De aanvragers hebben geconstateerd dat het hoogste aanvaardbare gehalte afhangt van de gekozen bron, maar gemakkelijk proefondervindelijk kan worden bepaald. Een bijkomend voordeel van het respecteren van deze voorzorgsmaatregel is dat de temperatuur van de oven afgas aanvaardbaar blijft, evenals het gehalte

aan koolstofmonoxide van dat afgas. Bij wijze van alternatief wordt de hoeveelheid brandbare bron van koolstof en/of waterstof beperkt gehouden onder het gehalte waarbij de temperatuur van de oven afgas aanvaardbaar laag blijft, of onder het gehalte waarbij het gehalte aan koolstofmonoxide in dat afgas aanvaardbaar laag blijft.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt ten minste een deel van het zuurstofhoudende gas ingebracht in de bovendrijvende slakfase, bij voorkeur zo dicht als praktisch haalbaar is bij het grensvlak tussen de metaalfase en de bovendrijvende slakfase. De aanvragers geven er de voorkeur aan om ten minste een deel van het zuurstofhoudende gas in op die doellocatie in te brengen, waar de zuurstof het gemakkelijkst wordt verbruikt door het oxideren van elementaire metalen, zoals ijzer, opgelost in de metaalfase, en vanaf waar het oxide dat wordt gevormd door de oxidatiereactie zich gemakkelijk kan verplaatsen naar de bovendrijvende slakfase met een minimale te overbruggen diffusieafstand.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt ten minste een deel van het zuurstofhoudende gas ingebracht door middel van ten minste één metalen lans waarvan het uiteinde wordt ondergedompeld in de vloeibare slakfase. De aanvragers hebben geconstateerd dat dit een zeer praktische werkwijze is voor het inbrengen van het zuurstofhoudende gas op de doellocatie. De lans kan worden ingebracht via een speciaal daarvoor voorziene opening in de ovenwand, of kan worden ingebracht door de vulopening van de oven waardoorheen ook toevoermateriaal kan worden ingebracht.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarbij de ten minste ene metalen lans wordt gebruikt, omvat het gas dat wordt geïnjecteerd door de metalen lans ten minste 30 volume-% zuurstof, bij voorkeur ten minste 40 volume-%, met meer voorkeur ten minste 50 volume-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 75 volume-%, en is het gas met nog meer voorkeur zuurstof van hoge zuiverheid. Dat brengt het voordeel met zich mee dat, in vergelijking met het gebruik van lucht als het zuurstofhoudende gas, de vorming van bijkomende

ovenuitlaatgassen wordt gereduceerd en bij voorkeur wordt voorkomen. Het uitlaatgasbehandelingssysteem kan daardoor kleiner worden gemaakt of doeltreffender worden bedreven. Een bijkomend voordeel is dat de ovenuitlaatgassen minder stikstofoxiden bevatten, en daardoor milieuvriendelijker zijn.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarbij de ten minste ene metalen lans wordt gebruikt, verschaft de gasstroom door de metalen lans voldoende koeling om te verhinderen dat de lans zou corroderen en/of smelten in de omstandigheden van het ondergedompeld zijn in het vloeibare bad van gesmolten slak. De aanvragers geven er de voorkeur aan de gaslans in de oven in te brengen van boven het vloeibare bad, en de lans enkel in de bovendrijvende slakfase onder te dompelen, maar tot in het gesmolten metaalbad. De aanvragers hebben waargenomen dat de lans, dankzij het voldoende sterke koeleffect van het gas dat erdoorheen stroomt, zoals voorgeschreven, bestand is tegen een langdurige blootstelling aan de hete slakfase, maar vrij snel zou oplossen in de onderliggende gesmolten metaalfase.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt ten minste een deel van het zuurstofhoudende gas ingebracht in de bodem van de oven door ten minste één blaaspijp, bij voorkeur een veelheid aan blaaspijpen, waarbij de blaaspijpen van de veelheid met meer voorkeur gelijkmatig verdeeld zijn over de bodem van de oven. Dat brengt het voordeel met zich mee van een sterk omroeren van het vloeibare bad in de oven.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarbij de blaaspijp wordt gebruikt, is het gas dat wordt ingebracht door de ten minste ene blaaspijp een zuurstofhoudend gas dat ten hoogste 50 volume-% zuurstof omvat, bij voorkeur ten hoogste 40 volume-%, met meer voorkeur ten hoogste 30 volume-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 25 volume-%, waarbij het gas dat door de blaaspijp wordt ingebracht met zelfs nog meer voorkeur lucht is. Het gas dient de hydrostatische druk te overwinnen die wordt veroorzaakt door de hoogte van

de vloeibare inhoud van de oven. Het gas dient derhalve onder druk te worden gezet om het inbrengen via de blaaspijp mogelijk te maken. Indien het gas lucht omvat, wordt die lucht dus onder druk gezet vóór ze wordt ingebracht.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarbij de blaaspijp wordt gebruikt, is het gas dat wordt ingebracht door de ten minste ene blaaspijp koeler dan de gesmolten vloeibare metaalfase die de blaaspijp omgeeft. De gesmolten vloeibare metaalfase rond de blaaspijp wordt daardoor gekoeld en de oplosbaarheid ervan voor ijzer wordt daardoor verminderd, en wanneer de gesmolten vloeibare metaalfase verzadigd is met ijzer bij de hogere temperatuur, leidt dat er toe dat ijzer en/of ijzerhoudende verbindingen, zoals ijzeroxiden, neerslaan en een afzetting vormen rond de blaaspijpen, doorgaans in de vorm van een holle paddenstoel, wat een welkome bescherming biedt van de blaaspijpen tegen corrosie die wordt veroorzaakt door de grote oxidatiewarmte van ijzer in de nabijheid van de blaaspijpen.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat de uitsmeltslak die geproduceerd wordt door de werkwijze ten minste 20 gewichts-% ijzer (Fe), bij voorkeur ten minste 22,5 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 25,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 27,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 30,00 gewichts-% ijzer. In deze context is het gehalte aan ijzer de som van het aanwezige ijzer in alle valentietoestanden ervan, en dus de som van al het ijzer dat aanwezig is als elementair ijzer en het ijzer dat aanwezig is in een chemisch gebonden vorm, doorgaans in de vorm van een oxide. Dat brengt het voordeel met zich mee van een hogere fluïditeit van de slak, d.w.z. een lagere viscositeit bij dezelfde temperatuur.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding voldoet de samenstelling van de geproduceerde uitsmeltslak aan ten minste één en bij voorkeur aan alle van de volgende voorwaarden:

- het omvatten van ten hoogste 1,00 gewichts-% koper (Cu), bij voorkeur ten hoogste 0,90 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste

0,80 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 0,70 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 0,60 gewichts-% koper,

- het omvatten van ten hoogste 0,20 gewichts-% nikkel (Ni), bij voorkeur ten hoogste 0,17 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 0,15 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 0,12 gewichts-% en met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 0,10 gewichts-% nikkel,
- het omvatten van ten hoogste 2,00 gewichts-% lood (Pb), bij voorkeur ten hoogste 1,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 1,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 0,95 gewichts-% en met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 0,90 gewichts-% lood,
- het omvatten van ten hoogste 1,00 gewichts-% tin (Sn), bij voorkeur ten hoogste 0,80 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 0,60 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 0,40 gewichts-% en met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 0,25 gewichts-% tin,
- het omvatten van ten hoogste 22,50 gewichts-% zink (Zn), bij voorkeur ten hoogste 20,00 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 17,50 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 15,00 gewichts-% en met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 12,50 gewichts-% zink.

Het respecteren van de bovengrenzen zoals aangegeven voor koper, nikkel, tin en lood brengt het voordeel met zich mee van een beperkte verwerping van waardevolle metalen uit de werkwijze. Aangezien de uitvinding gericht is naar een werkwijze voor de recuperatie van koper, brengt de beperking van het verlies aan koper in de uitsmeltslak het voordeel met zich mee van een hoge recuperatie van koper uit de beschikbare grondstoffen.

De aanvragers hebben geconstateerd dat vele koperhoudende grondstoffen, in het bijzonder de secundaire materialen in die groep, ook aanzienlijke hoeveelheden bevatten van voornamelijk tin, maar mogelijk ook van lood, nikkel en zink. De aanvragers hebben geconstateerd dat de meeste van deze andere metalen dan koper kunnen worden gerecupereerd uit dezelfde grondstoffen door pyrometallurgische

werkwijzestappen, op voorwaarde dat men die metalen niet laat ontsnappen in de uitsmeltslak. Het respecteren van de bovengrenzen voor de andere metalen, voornamelijk voor tin en nikkel maar ook voor lood en tot op zekere hoogte ook zink, brengt het voordeel met zich mee van een hoge recuperatie van deze metalen uit de beschikbare grondstoffen.

De aanwezigheid van zink in de uitsmeltslak kan hoger worden gelaten in het geval dat een extra slakuitrookstap wordt voorzien waarin de uitsmeltslak wordt uitgerookt om het zinkgehalte ervan te verlagen, en eventueel ook het loodgehalte. De aanvragers geven er de voorkeur aan een dergelijke extra uitrookstap toe te voegen om meer zink te verwijderen uit de uitsmeltslak, en bij voorkeur ook bijkomende sporen van lood, bij voorkeur zoals beschreven in WO 2016/156394 A1.

De aanvragers hebben geconstateerd dat de bovenstaande kenmerken van lage verliezen aan waardevolle metalen in de uitsmeltslak kunnen worden geregeld en verkregen door een geschikte uitvoering van de uitsmeltstap wat betreft de temperatuur van de oven, het omroeren van de oven, en de toevoeging van zuurstof, van reducerende middelen en de selectie daarvan, en van vloeimiddelmaterialen ("flux materialen" of slakvormers, zoals ze ook kunnen worden genoemd) en de selectie daarvan.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding voldoet de samenstelling van geconcentreerd kopertussenproduct als het hoogwaardige product van de uitsmeltstap aan ten minste één en bij voorkeur alle van de volgende voorwaarden:

- het omvatten van ten minste 50,0 gewichts-% koper (Cu), bij voorkeur ten minste 55,0 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 60,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 65,0 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 70,0 gewichts-%, bij voorkeur ten minste 72,5 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 75,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 77,0 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 78,0 gewichts-% of zelfs 79,0 gewichts-% koper (Cu), en eventueel ten hoogste 97,0 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 95,0 gewichts-%, met meer

voorkeur ten hoogste 90,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 85 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 82,0 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 80 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 79,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 78,0 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 77,0 gewichts-% koper (Cu),

- het omvatten van ten minste 0,01 gewichts-% nikkel (Ni), bij voorkeur ten minste 0,05 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 0,10 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 0,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 1,00 gewichts-%, bij voorkeur ten minste 1,10 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 1,25 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 1,40 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 1,50 gewichts-% of zelfs 1,70 gewichts-% nikkel (Ni), en eventueel ten hoogste 15,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 12,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 10,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 7,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 5,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 4,00 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 3,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 2,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 2,40 gewichts-% nikkel (Ni),
- het omvatten van ten minste 0,10 gewichts-% lood (Pb), bij voorkeur ten minste 0,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 1,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 2,00 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 3,00 gewichts-%, bij voorkeur ten minste 3,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 4,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 4,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 5,00 gewichts-% of zelfs 5,50 gewichts-% lood, en eventueel ten hoogste 15,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 14,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 14,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 13,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 13,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 12,50 gewichts-%, met

meer voorkeur ten hoogste 12,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 11,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 11,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 10,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 10,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 9,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 9,00 gewichts-% lood (Pb),

- het omvatten van ten minste 1,00 gewichts-% tin (Sn), bij voorkeur ten minste 1,25 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 1,50 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 1,75 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 2,00 gewichts-%, bij voorkeur ten minste 2,25 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 2,50 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 2,75 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 3,00 gewichts-% of zelfs 3,25 gewichts-% tin (Sn), en eventueel ten hoogste 12,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 10,00 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 8,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 7,00 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 6,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 5,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 5,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 4,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 4,00 gewichts-% tin (Sn),
- het omvatten van ten minste 0,05 gewichts-% ijzer (Fe), bij voorkeur ten minste 0,10 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 0,30 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 0,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 0,60 gewichts-%, bij voorkeur ten minste 0,70 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 0,80 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 0,90 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 1,00 gewichts-% of zelfs 1,10 gewichts-% ijzer (Fe), en eventueel ten hoogste 5,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 4,00 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 3,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 2,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 2,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 1,75 gewichts-%, met meer

voorkeur ten hoogste 1,50 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 1,25 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 1,00 gewichts-% ijzer (Fe),

- het omvatten van ten minste 0,10 gewichts-% zink (Zn), bij voorkeur ten minste 0,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 1,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 2,00 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 2,50 gewichts-%, bij voorkeur ten minste 3,00 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 3,50 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten minste 4,00 gewichts-%, van zink (Zn), en eventueel ten hoogste 10,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 9,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 9,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 8,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 8,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 7,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 7,00 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 6,50 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 6,00 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 5,50 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 5,00 gewichts-% zink (Zn),
- het omvatten van ten hoogste 5 gewichts-% zwavel (S), bij voorkeur ten hoogste 4,5 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 4,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 3,5 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 3,0 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 2,5 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 2,0 gewichts-%, bij voorkeur ten hoogste 1,5 gewichts-%, met meer voorkeur ten hoogste 1,0 gewichts-%, met nog meer voorkeur ten hoogste 0,5 gewichts-%, met zelfs nog meer voorkeur ten hoogste 0,1 gewichts-% zwavel, en eventueel ten minste 5 ppm in gewicht, bij voorkeur ten minste 50 ppm in gewicht, met meer voorkeur ten minste 100 ppm in gewicht, met nog meer voorkeur ten minste 500 ppm in gewicht, met zelfs nog meer voorkeur ten minste 1000 ppm in gewicht, bij voorkeur ten minste 0,5 gewichts-%, met meer voorkeur ten minste 1,0 gewichts-% zwavel.

De aanvragers hebben geconstateerd dat de bovenstaande kenmerken van de uitvinding ook kunnen worden geregeld en verkregen door een correcte uitvoering van de uitsmeltstap, zoals hoger beschreven, met inbegrip van de selectie van de toevoermaterialen. Het respecteren van de bovengrens voor het zwavelgehalte als deel van een van de voorwaarden in de bovenstaande lijst vermijdt voorts de vorming van een afzonderlijke kopermattefase, en onderscheidt de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding met dit kenmerk op die manier duidelijk van koperuitsmeltprocessen waarin een mattefase wordt gevormd als een van de producten of tussenproducten. De aanvragers hebben voorts geconstateerd dat de metaalfase zoals hierboven aangegeven uiterst geschikt is voor de recuperatie van de opgesomde waardevolle metalen door middel van pyrometallurgische werkwijzestappen, zoals verderop in dit document wordt beschreven.

De aanvragers hebben voorts geconstateerd dat de grote hoeveelheid koper in de metaalfase kan worden ingezet als extractiemiddel voor andere waardevolle metalen, zoals nikkel, tin en lood, uit de slakfase, en derhalve op zich ook bijdraagt aan een hoge recuperatie van deze andere metalen dan koper.

De aanvragers hebben voorts geconstateerd dat het respecteren van het loodgehalte zoals aangegeven voordelen met zich meebrengt bij de recuperatie van het economisch nog voordeligere metaal tin, omdat het tin en het lood kunnen worden gerecupereerd als een nevenproductstroom van het soldeertype die, dankzij het loodgehalte, met voordeel kan worden bijgewerkt en vervolgens gedistilleerd voor de recuperatie van een hoogwaardig tinproduct met hoge zuiverheid, samen met loodhoudende nevenproducten van verschillende kwaliteit die ook waardevol zijn.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding heeft het vloeibare bad in de oven een temperatuur in het bereik van 1100-1300°C, bij voorkeur ten minste 1120°C, met meer voorkeur ten minste 1140°C of zelfs 1150°C, en eventueel ten hoogste 1250°C, bij voorkeur ten hoogste 1200°C, met meer voorkeur ten hoogste

1180°C. De aanvragers hebben geconstateerd dat dit temperatuurbereik het voordeel met zich kan meebrengen van een voldoende fluïditeit van de slak en reeds een afdoende uitroking van zink uit de uitsmeltstap terwijl een lage uitrooksnelheid van tin en/of lood uit de uitsmeltstap wordt gehandhaafd, en dus bijdraagt tot een hoge recuperatie van tin en/of lood en/of zink en een hoge operabiliteit van de uitsmeltstap. De aanvragers geven er de voorkeur aan de inhoud van de oven te laten afkoelen tot ten hoogste 1140°C vóór metaal uit de oven wordt verwijderd. De aanvragers hebben geconstateerd dat deze voorzorgsmaatregel bijdraagt tot een langere levensduur van de recipiënten waarin het gesmolten metaal wordt opgenomen en overgebracht naar de volgende werkwijzestap.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding worden de uitlaatgassen uit de oven opgevangen en behandeld door koelen en/of filtreren. De aanvragers hebben geconstateerd dat de uitlaatgassen uit de uitsmeltstap waardevolle metalen bevatten die het waard zijn te worden gerecupereerd, en dat de behandeling zoals aangegeven ook de milieuproblemen reduceert die verbonden zijn aan het vrijgeven van uitlaatgassen uit de uitsmeltstap in de atmosfeer.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding worden ook secundaire uitlaatgassen van rond de oven opgevangen en behandeld door filtreren, eventueel in combinatie met koelen. De aanvragers hebben geconstateerd dat dit kenmerk de milieuproblemen die verbonden kunnen zijn aan de werking van de oven in overeenstemming met de onderhavige uitvinding verder reduceert.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt het uitsmelten uitgevoerd in een uitsmeltoven.

Een uitsmeltoven biedt het voordeel dat hij eenvoudig is in gebruik en op het vlak van apparatuur, en dus economisch voordelig. Een uitsmeltoven brengt het bijkomende voordeel met zich mee dat hij tolerant is op het vlak van grondstofkwaliteit. Een uitsmeltoven is in staat grondstoffen op te nemen die sterk verdund en/of verontreinigd zijn met een grote verscheidenheid aan componenten, zoals een grote verscheidenheid aan organische stoffen. In een uitsmeltoven worden de metalen gesmolten,

en worden organische stoffen en andere brandbare materialen weggebrand. Omdat voor dergelijke gemengde en/of verontreinigde grondstoffen nauwelijks enige andere eindtoepassing bestaat, kunnen ze tegen economisch zeer aantrekkelijke voorwaarden worden aangeleverd. Het vermogen om dergelijke grondstoffen te verwerken en de waardevolle metalen erin op te waarderen is daardoor interessant voor de uitvoerder van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding.

Een uitsmeltoven is een relatief eenvoudig en goedkoop apparaat dat bestaat uit een grote cilindervormige oven die enkel in staat moet zijn om over een deel van een volledige cirkel te kantelen rond zijn lengteas. Die vaststelling brengt het voordeel met zich mee van een lage kapitaalinvestering en/of bedrijfskosten voor het uitvoeren van de uitsmeltstap.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding worden de wanden van de oven ten minste gedeeltelijk gekoeld over het wandoppervlak van de oven. Dat brengt het voordeel met zich mee van een verminderde slijtage van de ovenwand, en in het bijzonder voor de beweegbare onderdelen die voorzien zijn als deel van de middelen voor het bewegen van de oven zodanig dat het vloeibare bad kan worden omgeroerd, en voor het versterken en/of regelen van het omroeren van het bad.

In een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding omvat de werkwijze voorts de stap van het uitroken van de slakfase die gevormd werd in de uitsmeltstap voor het verkrijgen van een uitgerookte slak, waarbij het uitroken bij voorkeur wordt uitgevoerd in een uitrookoven. De stap van het uitroken levert een uitgerookte slak op, samen met ten minste een stof dat het merendeel van de metalen bevat die zijn uitgerookt uit de uitsmeltslak, doorgaans in hun geoxideerde vorm. De aanvragers hebben geconstateerd dat het voordelig om die extra werkwijzestap te voorzien, omdat hij de aanvaardingscriteria voor de grondstoffen van de uitsmeltstap verruimt door grondstoffen op te nemen die meer zink, en eventueel ook lood bevatten. Dergelijke grondstoffen zijn vaak moeilijk te verwerken in alternatieve processen, waar ze een procesbelasting en/of een economische last kunnen vormen, en daardoor kunnen ze in een grotere hoeveelheid en

tegen aantrekkelijkere economische voorwaarden worden aangeboden. Een zinkuitrookstap kan worden uitgevoerd zoals beschreven door Michael Borell in “Slag – a resource in the sustainable society”, tijdens het congres “Securing the Future. An International Conference on Mining and the Environmental Metals and Energy Recovery”, dat plaatsvond in Skellefteå, Zweden, in 2005, pp. 130-138 van de congrespublicatie. De aanvragers geven er echter de voorkeur aan een extra uitrookstap uit te voeren zoals geopenbaard in WO 2016/156394 A1.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt de slak tot korrels verwerkt wanneer hij wordt verwijderd uit de uitsmeltstap of uit de stap van het uitroken. Bij voorkeur wordt de slak uit de uitsmeltslak en/of de slak uit de stap van het uitroken verwijderd uit de respectieve ovens als vloeistof. Het voordeel is dat de oven kan worden vrijgegeven voor verdere productie en/of behandeling van slak terwijl de verkregen slak aan het afkoelen is. De slak kan worden gekoeld en/of uitgehard door de slak in contact te brengen met een koelmedium, zoals lucht, eventueel omgevingslucht.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt de koeling van de slak uitgevoerd door de vloeibare slak in contact te brengen met water. De aanvragers hebben geconstateerd dat koelen met water zeer doeltreffend is en op diverse manier kan worden uitgevoerd, wat resulteert in relatief goed gecontroleerde koelsnelheden.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat de werkwijze voorts de stap van het gebruiken van de geproduceerde slak in een eindgebruik dat gekozen is uit het verschaffen van een slijtagelaag en/of -bekleding voor dakpannen of dakspanen, als component van zandstraalzand of straalgruis, als een component van schuimtegels als zwarte kleurstof, bij voorkeur in bouwproducten, met meer voorkeur in zwarte tegels, als zwarte harde brokken, bij voorkeur voor decoratieve doeleinden, en als ballastmateriaal met hoge dichtheid, bij voorkeur voor onderwatertoepassingen, met meer voorkeur voor waterbouwkundige toepassingen, en voor combinaties daarvan.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding voor het produceren van een voorwerp voor de bouwindustrie, omvat de werkwijze voorts de stap van het toevoegen van de geproduceerde slak als aggregaat en/of als bindmiddel tijdens de productie van een voorwerp voor de bouwindustrie, bij voorkeur als bindmiddel voor aggregaten, bij voorkeur als actief bindmiddel, met meer voorkeur als bindmiddel met puzzolaanwerking, met nog meer voorkeur als vervangmiddel voor Portlandcement, met nog meer voorkeur als gedeeltelijk vervangmiddel van Portlandcement.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt de geproduceerde slak als bindmiddel toegevoegd in een anorganische polymeersamenstelling, bij voorkeur in combinatie met een base, met meer voorkeur als het voornaamste bindmiddel in een anorganische polymeersamenstelling, met nog meer voorkeur als het enige bindmiddel in een anorganische polymeersamenstelling.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarbij de geproduceerde slak wordt toegevoegd tijdens de productie van een voorwerp voor de bouwindustrie, omvat de werkwijze voorts de stap van het opschuimen van de anorganische polymeersamenstelling.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding voor het produceren van een voorwerp voor de bouwindustrie, is het voorwerp voor de bouwindustrie een bouwelement, waarbij het bouwelement bij voorkeur gekozen is uit de lijst van een tegel, een straatsteen, een blok, een betonblok, en combinaties daarvan.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding voor het produceren van een voorwerp voor de bouwindustrie, heeft het voorwerp voor de bouwindustrie een opgeschuimde structuur.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding voor het produceren van een voorwerp voor de bouwindustrie, omvat de werkwijze voorts de stap van het gebruiken van het

voorwerp voor het verbeteren van warmte- en/of geluidsisolatie, voor afscherming tegen röntgenstralen, en combinaties daarvan.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat de werkwijze voorts de stap van het raffineren van het geconcentreerde kopertussenproduct voor het verkrijgen van een geraffineerd koperproduct samen met ten minste één koperraffinageslak. De aanvragers hebben geconstateerd dat deze raffinagestap adequaat kan worden uitgevoerd zoals beschreven in WO 2019/115543 A1.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarbij het geconcentreerde kopertussenproduct voorts tin en lood omvat, omvat de werkwijze voorts de recuperatie van een ruwe soldeermetaalsamenstelling uit het geconcentreerde kopertussenproduct. Deze recuperatie van een ruw soldeermetaal kan adequaat worden uitgevoerd zoals beschreven in WO 2019/115524 A1.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding die de recuperatie van een ruwe soldeermetaalsamenstelling omvat, omvat de werkwijze voorts de stap van het uit de ruwe soldeermetaalsamenstelling recupereren van ten minste één van een gezuiverd zachtloodproduct, een gezuiverd hardloodproduct en een gezuiverd tinproduct. De aanvragers hebben geconstateerd dat de ruwe soldeermetaalsamenstelling een uiterst geschikt toevoermateriaal is voor recuperatie van ten minste één van de opgesomde producten, bij voorkeur ten minste het gezuiverde tinproduct, met meer voorkeur daarnaast ook een van de gezuiverde loodproducten, en met nog meer voorkeur beide gezuiverde loodproducten.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding die de recuperatie van een ruwe soldeermetaalsamenstelling omvat, omvat de werkwijze voorts de stap van het voorraffineren van de ruwe soldeermetaalsamenstelling voor het produceren van een voorgeraffineerde soldeermetaalsamenstelling.

De ruwe soldeermetaalsamenstelling die kan worden verkregen als een nevenproduct van de raffinage van het

geconcentreerde kopertussenproduct dat verkregen is uit de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, kan verder worden voorgeraffineerd of behandeld om meer van de verontreinigingen erin te verwijderen, in het bijzonder koper. Dat kan worden uitgevoerd door de ruwe soldeermetaalsamenstelling, als een gesmolten vloeistof, in contact te brengen met elementair silicium en/of aluminium, elementen die onder de werkingsomstandigheden binden met Cu, Ni en/of Fe en een afzonderlijke silicide- en/of aluminidelegeringfase vormen. De aanvragers gebruiken bij voorkeur silicium en/of schroot dat aluminium bevat. Bij voorkeur omvat het toegevoegde materiaal voorts Sn en/of Pb, omdat die metalen gemakkelijk op te waarderen zijn tot de respectieve hoogwaardige producten wanneer ze in dit stadium van het proces worden ingebracht. Vanwege de typische aanwezigheid van Sb en As in de ruwe soldeermetaalsamenstelling geven de aanvragers er de voorkeur aan silicium te gebruiken en aluminium te mijden, hoewel dat laatste doorgaans gemakkelijker beschikbaar en reactiever is. Daardoor wordt de vorming van H_2S vermeden, een giftig gas, evenals meer exotherme reacties in het behandelingsvat, en wordt ook vermeden dat de resulterende legeringsfase als nevenproduct, in contact met water, stibine en/of arsine zou kunnen genereren, wat zeer giftige gassen zijn. De aanvragers hebben geconstateerd dat de siliciumtoevoer voor deze behandelingsstap een beperkte hoeveelheid ijzer (Fe) mag bevatten, probleemloos meer dan 1 gewichts-% en probleemloos tot 5 gewichts-% of zelfs tot 10 gewichts-% Fe. De werkwijze kan derhalve worden uitgevoerd met gebruik van Si-producten die onaanvaardbaar zijn voor andere siliciumverbruikers, zoals afgewezen materiaal uit de productielijn, en die daarom gemakkelijker verkrijgbaar kunnen zijn. De aanvragers hebben geconstateerd dat de last van het verwerken van dit bijkomende Fe, dat ook bindt met Si, doorgaans probleemloos wordt gecompenseerd door de voordelige condities voor de toevoer van de siliciumbron.

Deze voorraffinage kan adequaat worden uitgevoerd zoals beschreven in WO 2019/115524 A1, en levert een zogenaamd “cupro-fase”-nevenproduct op, dat, bij voorkeur na te zijn

"gespoeld" zoals beschreven, met voordeel kan worden gerecirculeerd naar de uitsmeltstap van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding die de recuperatie van een ruwe soldeermetaalsamenstelling omvat, omvat de werkwijze voorts de stap van het bijwerken van de ruwe soldeermetaalsamenstelling of de voorgeraffineerde soldeermetaalsamenstelling voor het produceren van een bijgewerkte soldeermetaalsamenstelling. Die bijwerkstap is in staat om de soldeer verder te bereiden zodanig dat hij geschikt wordt voor vacuümdistillatie, een technisch veeleisende werkwijzestap die gevoelig is voor de overmatige aanwezigheid van bepaalde metaalverontreinigingen. Dergelijke bijwerking en distillatie kunnen adequaat worden uitgevoerd zoals beschreven in WO 2018/060202. A1.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding die een bijgewerkte soldeermetaalsamenstelling produceert, omvat de werkwijze voorts de stap van een eerste distillatie voor het distilleren van de bijgewerkte soldeersamenstelling waarbij lood wordt verwijderd uit de soldeer door verdamping en een topproduct van de eerste distillatie en een bodemproduct van de eerste distillatie worden verkregen. Een dergelijke eerste distillatie kan adequaat worden uitgevoerd zoals beschreven in WO 2018/060202. A1.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding die het topproduct van de eerste distillatie produceert, omvat de werkwijze voorts de stap van het verwijderen van ten minste één verontreiniging die gekozen is uit de metalen arseen, antimoon en tin uit het topproduct van de eerste distillatie voor het verkrijgen van een gezuiverd zachtloodproduct. Bij voorkeur wordt het gezuiverde zachtloodproduct geproduceerd zoals beschreven in WO 2020/157165 A1.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding die de eerste distillatiestap omvat, bevat het bodemproduct van de eerste distillatie van de eerste distillatiestap lood en zilver, en omvat de werkwijze voorts de stap van het scheiden van het bodemproduct van de eerste distillatiestap door fractionele kristallisatie in een

eerste met zilver verrijkt vloeibaar drainageproduct aan het vloeistofuiteinde van de kristallisatiestap en een eerste met tin verrijkt product aan het kristaluiteinde van de kristallisatiestap. De aanvragers geven er de voorkeur aan deze scheiding uit te voeren zoals beschreven in WO 2020/157167 A2.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding die de stap van fractionele kristallisatie omvat, omvat de werkwijze voorts de stap van het scheiden van het eerste met zilver verrijkte vloeibare drainageproduct in een product dat rijk is aan lood plus tin en een product dat rijk is aan zilver, bij voorkeur door elektrolyse waarbij het anodeslijm het product dat rijk is aan zilver vertegenwoordigt. De aanvragers geven er de voorkeur aan deze scheiding uit te voeren zoals geopenbaard in WO 2020/157167 A2.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding die het eerste met tin verrijkte product produceert, waarbij het eerste met tin verrijkte product voorts lood en antimoon bevat, omvat de werkwijze voorts de stap van een tweede distillatie voor het distilleren van het eerste met tin verrijkte product, waarbij voornamelijk lood en antimoon worden verdampt en een topproduct van de tweede distillatie en een bodemproduct van de tweede distillatie worden verkregen.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding die de tweede distillatiestap omvat, omvat de werkwijze voorts de stap van een derde distillatie voor het distilleren van het topproduct van de tweede distillatie, waarbij lood wordt verdampt en een topproduct van de derde distillatie en een bodemproduct van de derde distillatie worden verkregen, waarbij het bodemproduct van de derde distillatie ten minste gedeeltelijk bij voorkeur wordt gerecirculeerd naar de toevoer van de tweede distillatiestap en/of de toevoer van de fractionele kristallisatiestap.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding die de derde distillatiestap omvat, omvat de werkwijze voorts de stap van het verwijderen van ten minste één verontreiniging die gekozen is uit de metalen arseen en tin uit het topproduct van de derde distillatie voor het verkrijgen van een gezuiverd hardloodproduct.

De aanvragers geven er de voorkeur aan deze stap uit te voeren zoals beschreven in WO 2020/157168 A1.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding die de tweede distillatiestap omvat, omvat de werkwijze voorts de stap van het raffineren van het bodemproduct van de tweede distillatie voor het verkrijgen van een gezuiverd tinproduct. De aanvragers geven er de voorkeur aan deze stap uit te voeren zoals beschreven in WO 2020/157168 A1.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding die de raffinage van het geconcentreerde kopertussenproduct omvat voor het verkrijgen van een geraffineerd koperproduct, omvat de werkwijze voorts de stap van het gieten van het geraffineerde koperproduct voor het produceren van geraffineerde koperanodes. De aanvragers hebben geconstateerd dat het geraffineerde koperproduct in de vorm van koperanodes het product uiterst geschikt maakt voor een verdere elektrolytische werkwijzestap voor de productie van koperkathoden van hoge zuiverheid, samen met anodeslijmen die verder kunnen worden verwerkt voor de recuperatie van de daarin aanwezige metaalwaarden. De aanvragers geven er de voorkeur aan deze werkwijzestap van elektrolytische zuivering uit te voeren zoals beschreven in WO 2019/219821 A1.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt ten minste een deel van de werkwijze elektronisch opgevolgd en/of gestuurd. De aanvragers hebben geconstateerd dat het elektronisch sturen van stappen van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, bij voorkeur door een computerprogramma, het voordeel met zich meebrengt van een veel betere verwerking, met resultaten die veel voorspelbaarder zijn en die dichter bij de procesdoelstellingen liggen. Zo kan het stuurprogramma bijvoorbeeld op basis van temperatuurmetingen, en indien gewenst ook metingen van druk en/of gehalte, en/of in combinatie met de resultaten van chemische analyses van monsters die genomen worden uit processtromen en/of analytische resultaten die in online zijn verkregen, de apparatuur aansturen met betrekking tot de toevoer of afname

van elektrische energie, de toevoer van warmte of van een koelmedium, regeling van stroming en/of van druk. De aanvragers hebben geconstateerd dat een dergelijke opvolging of sturing met name voordelig is bij stappen die in continue modus worden uitgevoerd, maar ook voordelig kan zijn bij stappen die in batch- of semi-batchmodus worden uitgevoerd. Daarnaast zijn de resultaten van de opvolging die tijdens of na het uitvoeren van stappen in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding worden verkregen, bij voorkeur ook van nut voor het opvolgen en/of sturen van andere stappen als deel van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, en/of van werkwijzen die stroomopwaarts of stroomafwaarts van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding worden uitgevoerd, als deel van een globaal proces waarvan de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding slechts een deel vormt. Bij voorkeur wordt het volledige proces als geheel elektronisch opgevolgd, met meer voorkeur door ten minste één computerprogramma. Bij voorkeur wordt de werkwijze als geheel zoveel mogelijk elektronisch gestuurd.

De aanvragers geven er de voorkeur aan dat de computerbesturing ook voorziet dat gegevens en instructies worden doorgegeven van één computer of computerprogramma naar ten minste één andere computer of ander computerprogramma of andere module van hetzelfde computerprogramma, voor het opvolgen en/of sturen van andere processen, met inbegrip van, maar niet beperkt tot de werkwijzen die worden beschreven in dit document.

De uitvinding volgens de conclusies wordt verder geïllustreerd door Figuur 1, waarin een processtroomschema te zien is van een globaal proces als een uitvoeringsvorm die de voorkeur verdient, die de werkwijzestappen volgens conclusie 1 omvat voor de recuperatie van een geconcentreerd kopertussenproduct.

In Figuur 1 verwijzen de volgende referentiecijfers naar de volgende werkwijzestappen of -stromen:

100. Uitsmeltstap of uitsmeltinstallatie
200. Koperraffinage
300. Gieten koperanode
400. Slakuitrookstap

500. Recuperatie lood/tin

1. Ruw toevoermateriaalgedeelte

2. Fijn verdeeld toevoermateriaalgedeelte of stof

3. Zwart koper als het geconcentreerde kopertussenproduct

4. Uitsmeltinstallatiestof als nevenproduct uit de uitsmeltoven

5. Uitsmeltslak

6. Raffinageslak

7. Ruwe soldeer als nevenproduct uit de koperraffinage

8. Geraffineerd koper

9. Koperanodeproduct

10. Zachtloodproduct

11. Hardloodproduct

12. Geraffineerd tinproduct

13. Uitgerookte slak

14. Uitrookinstallatiestof als nevenproduct uit de uitrookoven

In Figuur 1 is te zien dat het ruwe toevoermateriaalgedeelte 1 en het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte 2 worden toegevoerd naar de uitsmeltoven 100, waar het zuurstofhoudende gas (niet afgebeeld) wordt geïnjecteerd voor het regelen van de reacties in de oven en daardoor ook de temperatuur in de oven. De ovenuitlaatgassen worden gekoeld en gefilterd, waarbij uitsmeltinstallatiestof 4 wordt opgevangen. Uitsmeltslak 5 wordt uit de oven verwijderd en toegevoerd naar de uitrookstap 400 voor het recupereren van uitsmeltinstallatiestof 14 en voor het produceren van finale slak of zogenaamde “schone slak” 13 als de tweede slak.

Zwart koper 3 als het geconcentreerde kopertussenproduct wordt toegevoerd naar de koperraffinage 200, die een geraffineerd koperproduct 8, een ruwe soldeer als nevenproduct 7 en een raffinageslak 6 produceert. De raffinageslak 6 kan naar de uitrookinstallatie 400 worden geleid om de hoeveelheid van finale slak 13 en uitsmeltinstallatiestof 14 te vergroten. Het geraffineerde koper 8 wordt toegevoerd naar de koperanodegietstap 300 voor het produceren van

koperanodes 9. De ruwe soldeer 7 wordt naar de lood/tinrecuperatiestap 500 geleid, waarin een zachtloodproduct 10, een geraffineerd tinproduct 12 en eventueel een hardloodproduct 11 worden geproduceerd.

De aanvragers hebben geconstateerd dat de gunstige technische effecten van de onderhavige uitvinding, niet enkel maar in het bijzonder de stabielere en meer betrouwbare werking van de uitsmeltstap 100, zich probleemloos stroomafwaarts manifesteren, en helemaal tot aan de productie van de derivaten 9, 10, 11, 12, 13 en 14 die zijn afgebeeld in Figuur 1. Dankzij de onderhavige uitvinding ontvangen derivaatstappen een stabielere en meer betrouwbare toevoerstroom die voortkomt uit de uitsmeltstap, waardoor ze in staat zijn eindproducten te produceren met stabielere en betrouwbaardere kwaliteit. Een bijkomend voordeel is dat de onderhavige uitvinding de last van het opvolgen van de werkwijze en de vereiste aandacht van de operateur vermindert voor het uitvoeren van de stroomafwaartse werkwijzestappen evenals de werkwijze als geheel.

VOORBEELD

In een oven met roterende trommel met een inwendige diameter van 3 meter werd een niveau van ongeveer 1,00 meter vloeibaar zwart koper als geconcentreerd kopertussenproduct overgehouden van de vorige toevoerlading, wat een hoeveelheid van ongeveer 113 ton vertegenwoordigde.

De oven werd in semi-continue modus gebruikt tijdens een bedrijfsperiode die ongeveer 16 opeenvolgende maanden duurde, met gebruik van een herhaalde sequentie van de volgende werkingsmodi, tijdens dewelke iedere cyclus betrekking heeft op verschillende voorgemengde toevoerladingen die samengesteld en verzameld werden door het selecteren van pakketten uit een grote voorraad aan beschikbare grondstoffen:

Modus 1: Uit een geschikte toevoerlading worden grove vaste grondstoffen geleidelijk toegevoerd naar de oven. Deze modus wordt opgenomen indien nodig, tot een continue laag slak wordt verkregen die komt bovendrijven op de vloeibare metaalfase,

Modus 1+2: Indien een continue laag slak aanwezig is in de oven, wordt uit een andere geschikte voorgemengde toevoerlading die voor dit doel is samengesteld fijn verdeeld toevoermateriaal, ook “stof” genoemd, pneumatisch getransporteerd en geïnjecteerd in de vloeibare slakfase en boven de metaalfase van het vloeibare bad, doorgaans ook geleidelijk in de loop van de tijd, terwijl de geleidelijke toevoer van grof vast materiaal bij voorkeur ook wordt voortgezet,

Modus 3: Doorgaans, maar enkel indien nodig, wordt, als deel van het proces nadat de toevoerladingen zijn voltooid en/of de oven als vol wordt beschouwd, een periode voorzien tijdens dewelke de omstandigheden in de oven worden gehandhaafd en de chemische reacties de kans krijgen om zich te voltrekken, en dat tot de gewenste samenstelling van slak en metaal wordt verkregen.

Modus 4: Slak wordt uit de oven gegoten door het kantelen van de roterende trommel tot de bovendrijvende slakfase ten minste gedeeltelijk overloopt door de toevoeropening van de oven. De slak werd bij voorkeur in vloeibare vorm in een geschikte recipiënt overgebracht naar een uitrookoven voor de verdere recuperatie van zink en eventueel ook van lood door uitroken, en eventueel ook van koper als deel van een metaalfase als nevenproduct van de stap van het uitroken. De slak die uit deze uitrookstap werd verkregen, en indien de stap van het uitroken niet beschikbaar was, de slak die resulteerde uit de uitsmeltstap, werd gekoeld, uitgehard en tot korrels verwerkt door de hete vloeibare slak in contact te brengen met een grote stroom water.

Modus 5: Metaal wordt gedeeltelijk verwijderd uit de oven, indien praktisch haalbaar tot, opnieuw, een minimumniveau van ongeveer 1,00 meter vloeibaar metaal plus eventueel enige vloeibare slak achterblijft in de oven. De verwijdering wordt, indien de slak volledig is verwijderd, uitgevoerd door ook de metaalfase te laten overvloeien via de toevoeropening, en indien slechts een gedeelte van de slakfase is verwijderd, wordt het metaal afgetapt via een tapgat op een geschikte locatie in de ovenwand.

Na de verwijdering van slak en/of metaal in Modus 4 en/of Modus 5, d.w.z. wanneer er opnieuw meer ruimte is vrijgemaakt in de oven, wordt de toevoer van grondstoffen opnieuw gestart, afhankelijk van de aanwezigheid van slak in de oven zoals hoger in Modus 1 of in Modus 1+2, en indien de vorige toevoerlading voltooid is, beginnend met een volgende toevoerlading.

Indien de stroomafwaartse verwerking van het geconcentreerde kopertussenproduct meer toevoermateriaal vereiste, werd een gedeelte van de vloeibare metaalfase met tussenpozen verwijderd uit de oven alvorens of zonder iets van de bovendrijvende slakfase te verwijderen, net vóór of na de verwijdering van metaal.

Extra vloeimiddelmateriaal, dat ook weleens “slakvormers” wordt genoemd als vertaling van de gangbare term in het Duits, doorgaans zand, werd naar behoefte aan de oven toegevoegd om een voldoende fluïditeit van de slak te verzekeren. Vóór het tot korrels verwerken van de slak uit de oven of uit de stroomafwaartse uitrookinstallatie werd extra siliciumdioxide indien nodig toegevoegd om een correcte verhouding van Fe/Si tot stand te brengen, zodanig dat het risico op de vorming van waterstof tijdens de het gieten en tot korrels verwerken van de slak, en het daarmee verbonden risico op explosies, onder controle werd gehouden. Over de tijdspanne die nodig was voor de verwerking van de toevoerlading werd gemiddeld in totaal 11,5 ton zand per toevoerlading in de oven ingebracht.

Tijdens Modi 1, 1+2 en 3 werd, wanneer dat nodig was om de temperatuur van de oven te handhaven, zuiver zuurstofgas geïnjecteerd via een lans die door de toevoeropening werd ingebracht. Tijdens die werkingsmodi werd de trommeloven wanneer mogelijk heen en weer bewogen om de vloeibare inhoud ervan om te roeren.

Tijdens alle werkingsmodi werd perslucht met een druk van 10 bar gauge toegevoerd naar de 4 blaaspijpen die voorzien waren op geschikte locaties in de ovenwand onder het vloeistofniveau, en in de oven geïnjecteerd, voornamelijk met het oog op het omroeren van het bad, maar ook voor het inbrengen van extra zuurstof in het bad om deel te nemen aan de beoogde chemische reacties.

Tijdens de in aanmerking genomen tijdspanne werd per toevoerlading een totale hoeveelheid van gemiddeld ongeveer 92,4 ton grove vaste grondstoffen, waaronder een hoeveelheid retourmaterialen, in de oven ingebracht, en werd een totale hoeveelheid van ongeveer 23,2 ton fijn verdeelde grondstoffen in de oven ingebracht. De grove vaste grondstoffen en de fijn verdeelde grondstoffen hadden de gemiddelde samenstelling die aangegeven is in Tabel I. Er werd voldoende extra vast ijzerschroot voorzien als deel van de voorgemengde toevoerladingen van grove vaste grondstoffen, en toegevoerd naar de oven als deel daarvan, om een aanwezigheid van vast ijzer in stand te houden dat op de metaalfase dreef. Die toegevoegde hoeveelheid extra ijzerschroot wordt dus opgenomen in de samenstelling van de grove vaste grondstoffen van Tabel I.

Tabel I

Element (gewichts-%)	Grof	Stof
Cu	40,45	44,82
Pb	5,02	6,74
Sn	1,67	4,93
Ni	0,99	0,76
Fe	27,10	3,43
Si	1,99	1,70
Al	0,25	0,00
Zn	9,30	16,07
Bi	0,02	0,01
As	0,01	0,07
Sb	0,01	0,16
CaO	0,51	4,64
SiO2	5,49	5,58
Al_2O_3	1,33	1,75
Totaal (gewichts-%)	94,14	90,66

Gespreid over de volledige in aanmerking genomen werkingsperiode werd per toevoerlading gemiddeld in totaal ongeveer 6,6 ton zuurstof, ongeveer op omgevingstemperatuur, als perslucht

in de bodem van de oven geïnjecteerd door 4 blaaspijpen, en als zuurstofgas via de lans dicht bij het grensvlak tussen de metaalfase en haar bovendrijvende slakfase. De temperatuur in de oven kon zeer handig en precies worden gehandhaafd in het smalle bereik van 1150-1180°C. Het belangrijkste is dat het regelen van de injectie van zuurstof het mogelijk maakte om temperatuuruitslagen tot boven dat bereik te vermijden, zodanig dat de verdamping van tin en/of lood tot een minimum kon worden beperkt. Het regelen van de toevoerdebieten van de grondstoffen, waaronder het grove vaste materiaal evenals de injectie van stof, maakte het mogelijk om temperatuurdalingen tot onder het gewenste niveau te vermijden, en de injectie van zuurstof maakte het mogelijk om gemakkelijk te herstellen van een tijdelijke temperatuurdaling indien een dergelijke daling zich voordeed. Voor de verwijdering van metaal uit de oven liet met de temperatuur dalen tot ongeveer 1140°C om het risico op schade aan de recipiënten waarin het gesmolten metaal werd overgebracht te verkleinen.

De uitlaatgassen uit de oven werden gekoeld en gefilterd voor het recupereren van de vaste stoffen in de gekoelde gassen als uitsmeltinstallatiestof.

Over de volledige in aanmerking genomen werkingsperiode werden per toevoerlading gemiddeld de hoeveelheden van producten en samenstellingen weergegeven in Tabel II verkregen en verwijderd uit de uitsmeltoven.

Tabel II

Element (gewichts-%)	Uitsmeltslak	Metaal	Stof
Cu	0,60	77,41	6,18
Pb	0,30	9,40	10,99
Sn	0,11	4,25	1,03
Ni	0,04	1,74	0,03
Fe	35,85	1,12	0,50
Si	0,00	0,00	0,00
Al	0,00	0,00	0,00
Zn	11,48	4,98	48,90
Bi	0,00	0,04	0,00
As	0,00	0,04	0,03
Sb	0,00	0,07	0,04
CaO	2,20	0,00	0,00
SiO2	31,40	0,02	0,60
Al_2O_3	3,58	0,00	0,01
Totaal	85,56	99,07	68,31
Ton	70,1	61,1	2,5

Het zwavelgehalte van de metaalfase die als geconcentreerd kopertussenproduct werd verkregen uit de werkwijze in het voorbeeld werd bepaald en bleek voor iedere toevoerlading ver onder 2 gewichts-% te liggen, en veeleer in het bereik van ten hoogste 0,25 gewichts-%. Voor iedere toevoerlading was het zwavelgehalte in de slak ten hoogste 0,33 gewichts-% en in het stof ten hoogste 0,21 gewichts-%.

Nu de onderhavige uitvinding volledig is beschreven, zal voor de vakman duidelijk zijn dat de uitvinding kan worden uitgevoerd met een ruim bereik aan parameters binnen de inhoud van de conclusies, zonder buiten de omvang van de uitvinding te vallen zoals gedefinieerd door de conclusies.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de recuperatie van koper uit secundaire grondstoffen die de stap omvat van, in ten minste één toevoerlading, het uitsmelten (100) van een toevoermateriaal (1, 2) dat de grondstoffen omvat in een oven voor de recuperatie uit de oven van een geconcentreerd kopertussenproduct (3),

waarbij de toevoer van grondstoffen geleidelijk in de oven wordt ingebracht, waarbij het toevoermateriaal koper omvat, en eventueel ten minste één metaal dat in de werkingsomstandigheden van de oven edeler is dan tin, ten minste gedeeltelijk als een oxide,

waarbij het toevoermateriaal voorts ijzer omvat, en eventueel ten minste één metaal of verbinding dat/die in de omstandigheden van de oven ten hoogste even edel is als ijzer of zink, waarbij het ijzer en het metaal dat ten hoogste even edel is als ijzer of zink ten minste gedeeltelijk aanwezig zijn in hun elementaire vorm,

waarbij warmte wordt gegenereerd in de oven door de redoxreacties die elementair ijzer en metalen of verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink, omzetten in oxiden, en die oxiden van koper en van metalen die edeler zijn dan tin omzetten in elementair metaal,

waarbij de elementaire metalen zich ten minste gedeeltelijk verzamelen in een gesmolten vloeibare metaalfase en de oxiden zich ten minste gedeeltelijk verzamelen in een bovendrijvende vloeibare slakfase,

waarbij de vloeibare fases in staat zijn om zich af te scheiden en ten minste gedeeltelijk kunnen worden verwijderd uit de oven als een uitsmeltslak (5) en/of als het geconcentreerde kopertussenproduct (3),

met het kenmerk dat

een overmaat van de elementaire vorm van ijzer en van metalen of verbindingen die in de omstandigheden van de oven ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink in de oven wordt gehouden, in verhouding tot de hoeveelheid die vereist is om de redoxreacties te voltooien, en

een bijkomende warmtetoevoer in de oven wordt verschaft door het injecteren van een zuurstofhoudend gas voor het oxideren van de aanwezige overmaat aan ijzer en van metalen of verbindingen die ten hoogste even edel

zijn als ijzer of zink in de oven en eventueel voor de verbranding van een brandbare bron van koolstof en/of waterstof die bijkomend kan worden ingebracht in de oven.

2. De werkwijze volgens conclusie 1 waarbij het toevoermateriaal voorts ten minste één tweede metaal omvat dat gekozen is uit de groep die bestaat uit nikkel, tin en lood.

3. De werkwijze volgens de voorgaande conclusie waarbij het geconcentreerde kopertussenproduct (3) voorts het ten minste ene tweede metaal omvat.

4. De werkwijze volgens om het even welke van de voorgaande conclusies waarbij het toevoermateriaal (1, 2) zich ten minste gedeeltelijk in vaste vorm bevindt en waarbij het vaste toevoermateriaal geleidelijk, bij voorkeur continu, wordt toegevoerd in de oven.

5. De werkwijze volgens om het even welke van de voorgaande conclusies waarbij ten minste een gedeelte van het toevoermateriaal (1, 2) zich in de vorm bevindt van een fijn verdeeld gedeelte (2), en het fijn verdeelde toevoermateriaalgedeelte (2) een gemiddelde deeltjesgrootte heeft van ten hoogste 10 mm.

6. De werkwijze volgens om het even welke van de voorgaande conclusies waarbij het gehalte aan ijzer en metalen of verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink die opgelost zijn in het gesmolten metaal in de oven, ten minste op 1,0 gewichts-% wordt gehouden, bij voorkeur ten minste op 1,5 gewichts-%, waarbij de concentratie van de metalen en verbindingen die ten hoogste even edel zijn als ijzer of zink wordt omgezet naar een equivalente concentratie aan ijzer, waarbij de equivalente concentratie aan ijzer een concentratie aan ijzer is die in staat is om dezelfde hoeveelheid reactiewarmte bij te dragen als het metaal of de verbinding dat/die ten hoogste even edel is als ijzer of zink bij reactie met zuurstof in de omstandigheden van de oven.

7. De werkwijze volgens om het even welke van de voorgaande conclusies waarbij ten minste een deel van het zuurstofhoudende gas wordt ingebracht door middel van ten minste één

metalen lans waarvan het uiteinde wordt ondergedompeld in de vloeibare slakfase.

8. De werkwijze volgens om het even welke van de voorgaande conclusies waarbij ten minste een deel van het zuurstofhoudende gas wordt ingebracht in de bodem van de oven door ten minste één blaaspijp, bij voorkeur een veelheid aan blaaspijpen, waarbij de blaaspijpen van de veelheid met meer voorkeur gelijkmatig verdeeld zijn over de bodem van de oven.

9. De werkwijze volgens om het even welke van de voorgaande conclusies waarbij de samenstelling van geconcentreerd kopertussenproduct (3) als het hoogwaardige product van de uitsmeltstap (100) voldoet aan ten minste één en bij voorkeur alle van de volgende voorwaarden:

- het omvatten van ten minste 50,0 gewichts-% koper (Cu),
- het omvatten van ten minste 0,01 gewichts-% nikkel (Ni),
- het omvatten van ten minste 0,10 gewichts-% lood (Pb),
- het omvatten van ten minste 1,00 gewichts-% tin (Sn),
- het omvatten van ten minste 0,05 gewichts-% ijzer (Fe),
- het omvatten van ten minste 0,10 gewichts-% zink (Zn), en
- het omvatten van ten hoogste 5 gewichts-% zwavel (S).

10. De werkwijze volgens om het even welke van de voorgaande conclusies die voorts de stap omvat van het uitroken (400) van de slakfase die gevormd werd in de uitsmeltstap (100) voor het verkrijgen van een uitgerookte slak (13), waarbij het uitroken bij voorkeur wordt uitgevoerd in een uitrookoven.

11. De werkwijze volgens om het even welke van de voorgaande conclusies die voorts de stap omvat van het toevoegen van de geproduceerde slak (5, 13) als aggregaat en/of als bindmiddel tijdens de productie van een voorwerp voor de bouwindustrie, bij voorkeur als bindmiddel voor aggregaten, bij voorkeur als actief bindmiddel, met meer voorkeur als bindmiddel met puzzolaanwerking, met nog meer voorkeur als vervangmiddel voor Portlandcement, met nog meer voorkeur als gedeeltelijk vervangmiddel van Portlandcement.

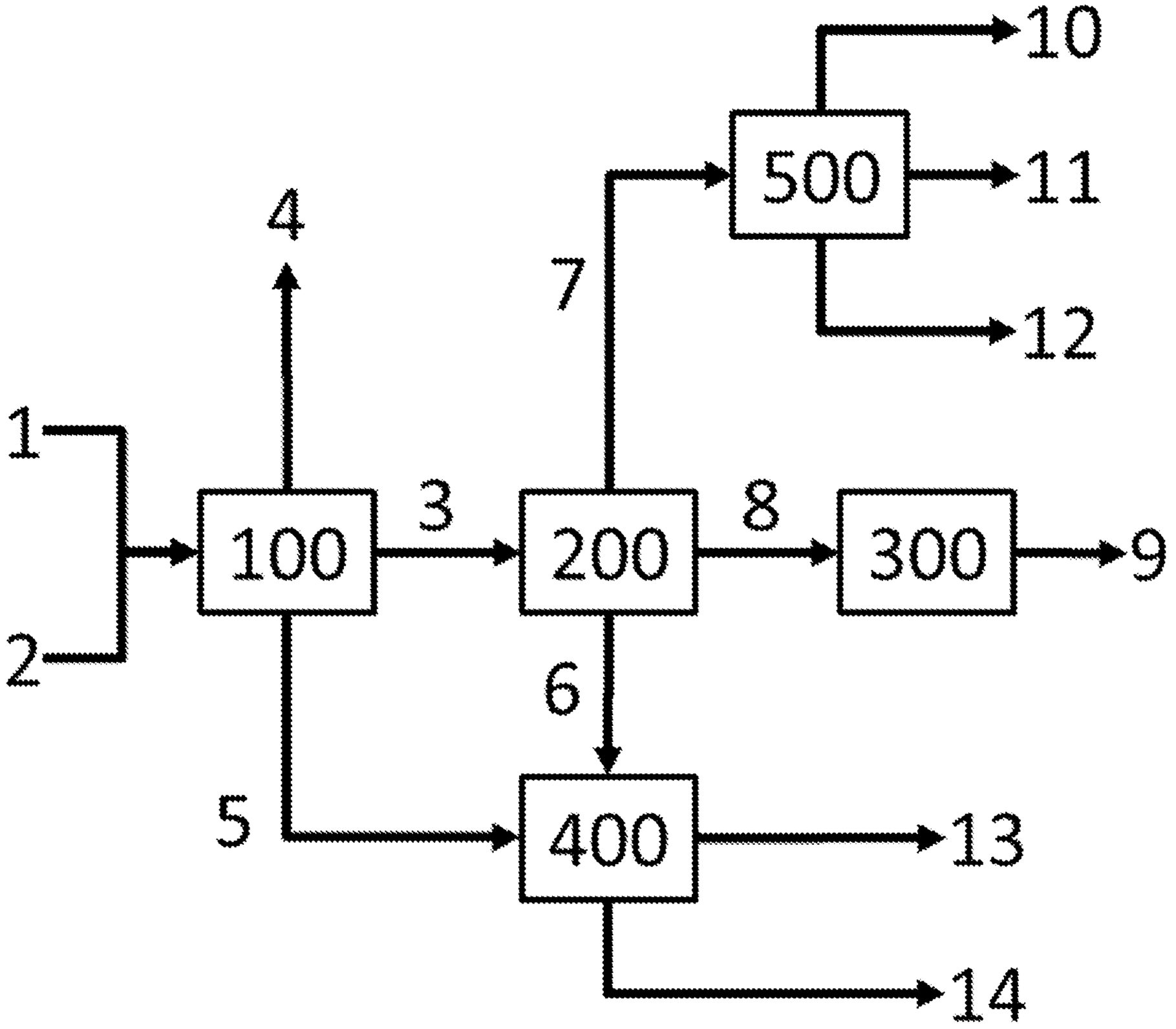
12. De werkwijze volgens om het even welke van de voorgaande conclusies die voorts de stap omvat van het raffineren (200) van het geconcentreerde kopertussenproduct (3) voor het verkrijgen van een geraffineerd koperproduct (8) samen met ten minste één koperraffinageslak (6).

13. De werkwijze volgens de voorgaande conclusie waarbij het geconcentreerde kopertussenproduct (3) voorts tin en lood omvat, waarbij de werkwijze voorts de recuperatie omvat van een ruwe soldeermetaalsamenstelling (7) uit het geconcentreerde kopertussenproduct (3).

14. De werkwijze volgens de voorgaande conclusie die voorts de stap omvat van het uit de ruwe soldeermetaalsamenstelling (7) recupereren (500) van ten minste één van een gezuiverd zachtloodproduct (10), een gezuiverd hardloodproduct (11) en een gezuiverd tinproduct (12).

15. De werkwijze volgens om het even welke van de conclusies 12-14 die voorts de stap omvat van het gieten van het geraffineerde koperproduct (8) voor het produceren van geraffineerde koperanodes (9).

Figuur 1



VERSLAG VAN HET EUROPESE NIEUWHEIDSONDERZOEK

Nummer van de aanvraag
EP 19 21 0921

ALS RELEVANT BESCHOUWDE DOCUMENTEN			
Categorie	Vermelding van het document met, indien nodig, indicatie van de relevante partijen	Betrokken conclusies	CLASSIFICATIE VAN DE AANVRAAG (IPC)
X,D	US 3 682 623 A (DIERCKX LUDOVICUS MARIA ET AL) 8 augustus 1972 (1972-08-08) * het gehele document *	1-15	INV. C22B15/00 C22B15/06 C22B7/00

A	JP 2003 253349 A (DOWA MINING CO) 10 september 2003 (2003-09-10 * het gehele document *	1-15	

A,D	WO 2019/115540 A1 (METALLO BELGIUM (BE)) 20 juni 2019 (219-06-20) * het gehele document *	1-15	
A	US 2001/049982 A1 (HIRAI YUSHIRO (JP) ET AL) 13 december 2001 (2001-12-13)	1-15	
			ONDERZOCHTE TECHNISCHE GEBIEDEN (IPC) C22B
Dit verslag werd opgesteld voor alle conclusies			

Plaats van de opzoeking	Datum van voltooiing van de opzoeking	Onderzoeker
München	2 april 2020	Swiatek, Ryszard

CATEGORIE VAN DE VERMELDE DOCUMENTEN

X: bijzonder relevant op zich
Y: bijzonder relevant in combinatie met een ander document van dezelfde categorie
A: technologische achtergrond
O: niet-schriftelijke openbaarmaking
P: inlegdocument

T: aan de basis van de uitvinding liggende theorie of principe
E: document van eerder octrooi, maar gepubliceerd op de datum van neerlegging of later
D: in de aanvraag vermeld
L: omwille van andere redenen vermeld

&: lid van dezelfde familie, overeenkomstig document

BIJLAGE BIJ HET VERSLAG VAN HET EUROPESE NIEUWHEIDSONDERZOEK MET BETREKKING TOT DE EUROPESE OCTROOIAANVRAAG NR. EP 19 21 0921

Deze bijlage vermeldt de leden van de octrooienfamilie met betrekking tot de in het genoemde Europese nieuwheidsonderzoek vermelde octrooidocumenten

De genoemde leden zijn opgenomen in het informaticabestand van het Europese Octrooibureau op datum van

De vermelde informatie wordt enkel ter indicatie verstrekt en houdt geen enkele aansprakelijkheid in van het Europese Octrooibureau.

02-04-2020

In het onderzoeksverslag vermelde octrooidocument		Publicatiedatum	Lid(leden) van de octrooienfamilie			Publicatiedatum
US 3682623	A	08-08-1972	AU	505015	B2	08-11-1979
			CA	979224	A	09-12-1975
			CA	986721	A	06-04-1976
			GB	1366545	A	11-09-1974
			GB	1366546	A	11-09-1974
			GB	1366547	A	11-09-1974
			GB	1366548	A	11-09-1974
			GB	1366549	A	11-09-1974
			US	3682623	A	08-08-1972
JP 2003253349	A	10-09-2003	JP	3921511	B2	30-05-2007
			JP	2003253349	A	10-09-2003
WO 2019115540	A1	20-06-2019	BE	1025769	A1	05-07-2019
			WO	2019115540	A1	20-06-2019
US 2001049982	A1	13-12-2001	JP	3529317	B2	24-05-2004
			JP	2001247922	A	14-09-2001
			US	2001049982	A1	13-12-2001

Voor alle informatie met betrekking tot deze bijlage: zie het Publicatieblad van het Europese Octrooibureau, nr. 12/82

Informatie over de onderzoeksstrategie
Pilotfase (zie JO OEB 2015, A86)

De aard van de in dit formulier vervatte informatie jan in de loop van het pilotproject variëren om de nuttigheid van deze nieuwe dienst te verbeteren.

Nummer van de aanvraag

EP 19 21 0921

TITEL: VERBETERDE WERKWIJZE VOOR HET UITSMELTEN VAN KOPER

AANVRAGER: Metallo Belgium

CLASSIFICATIE IPC: C22B15/00, C22B15/06, C22B7/00

ONDERZOEKER: Swiatek, Ryszard

GERAADPLEEGDE GEGEVENSBESTANDEN:

CLASSIFICATIESYMBOLEN DIE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK DEFINIËREN:

IPC:

CPC: C22B15/0028, C22B15/0056, C22B7/001

FI/F-TERMS:

TREFWOORDEN OF ANDERE IN DE UITVINDING VOORKOMENDE ELEMENTEN:
Smelten van kopergrondstoffen met toevoeging van metallisch ijzer.

Het onderzoek wordt uitgevoerd op basis van **de volgende aanvraagdocumenten**

Beschrijving, Bladzijden

1-50 zoals oorspronkelijk ingediend

Conclusies, Nummers

1-15 zoals oorspronkelijk ingediend

Tekeningen, Bladen

1/1 zoals oorspronkelijk ingediend

1. Stand van de techniek

D1 US 3 682 623 A (DIERCKX LUDOVICUS MARIA ET AL) 8 August 1972 (1972-08-08)

2. Nieuwheid en inventiviteit (Art. 54 en 56 EOV)

D1 betreft een proces voor de recuperatie van koper vanuit grondstoffen omvattende:

het uitsmelten van een grondstof die de grondstoffen omvat in een oven voor het terugwinnen uit de oven van een geconcentreerd kopertussenproduct waarbij de grondstof van de grondstoffen geleidelijk in de oven wordt gebracht (zie conclusie 1),

de grondstof omvat koper ten minste gedeeltelijk als oxide (zie tabel 1, koperoxide is aanwezig in slakken en conclusie 2),

waarbij de grondstof verder ijzer omvat waarbij het ijzer tenminste gedeeltelijk aanwezig is in hun elementaire vorm (zie conclusie 2, stap f)

waarbij warmte wordt gegenereerd in de oven door de redoxreacties waarbij elementair ijzer wordt omgezet in oxiden en oxiden van koper worden omgezet in elementair metaal (zie conclusie 2),

waarbij de elementaire metalen zich ten minste gedeeltelijk verzamelen in een gesmolten vloeibare metaalfase en de oxiden zich ten minste gedeeltelijk verzamelen in een bovendrijvende vloeibare slakfase (zie conclusies 1 en 2),

waarbij de vloeibare fasen zich kunnen scheiden en ten minste gedeeltelijk uit de oven kunnen worden verwijderd als uitsmeltslak en/of als het geconcentreerde kopertussenproduct (zie tabel 3 en conclusie 1),

een overmaat van de elementaire vorm van ijzer wordt in de oven gehandhaafd in verhouding tot de hoeveelheid die nodig is om de redoxreacties te voltooien (zie kolom 5, 1. 60),

warmte-invoer in de oven wordt voorzien door de injectie van een zuurstofhoudend gas voor de oxidatie van de overmaat aan ijzer en van metalen of verbindingen die hooguit zo edel zijn als ijzer of zink aanwezig in de oven (zie kol. 6, 1. 4 6).

Dienovereenkomstig onthult D1 alle kenmerken van conclusie 1.

Daarom is het onderwerp van conclusie 1 niet nieuw.

De afhankelijke conclusies lijken enkel kenmerken te omvatten die gewoon zijn in het verwerken van koper zoals uitsmelting en conversie operaties. Daarom missen de onderwerpen van de afhankelijke conclusies uitvinderswerkzaamheid in het licht van de algemene kennis van de vakman.

3. Algemeen

Het is momenteel niet duidelijk welk deel van de aanvraag als basis zou kunnen dienen voor een nieuwe, toelaatbare claim. Mocht de aanvrager toch een bepaalde zaak als octrooieerbaar beschouwen, dan dient een onafhankelijke claim te worden ingediend. De aanvrager moet in de antwoordbrief ook het verschil tussen het onderwerp van de nieuwe claim en de stand van de techniek en de betekenis ervan aangeven.

Bij het indienen van gewijzigde claims moet de aanvrager tegelijkertijd de beschrijving in overeenstemming brengen met de gewijzigde claims. Er moet bij de herziening op worden gelet, met name op het inleidende gedeelte en eventuele verklaringen van problemen of voordelen, dat er geen onderwerpen worden toegevoegd die verder gaan dan de inhoud van de aanvrage zoals oorspronkelijk ingediend (artikel 123, lid 2, EOV).

Om het onderzoek van de overeenstemming van de gewijzigde aanvraag met de vereisten van artikel 123, lid 2, EOV te vergemakkelijken, wordt de aanvrager verzocht de uitgevoerde wijzigingen duidelijk aan te geven, ongeacht of het gaat om wijzigingen door toevoeging, vervanging of schrapping, en om de passages van de aanvraag aan te geven waarop deze wijzigingen zijn gebaseerd.

Indien de aanvrager dit passend acht, kunnen deze indicaties met de hand worden ingediend op een kopie van de relevante delen van de aanvraag zoals ingediend.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 19 21 0921

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
X,D	US 3 682 623 A (DIERCKX LUDOVICUS MARIA ET AL) 8 August 1972 (1972-08-08) * the whole document *	1-15	INV. C22B15/00 C22B15/06 C22B7/00
A	JP 2003 253349 A (DOWA MINING CO) 10 September 2003 (2003-09-10) * the whole document *	1-15	
A,D	WO 2019/115540 A1 (METALLO BELGIUM [BE]) 20 June 2019 (2019-06-20) * the whole document *	1-15	
A	US 2001/049982 A1 (HIRAI YUSHIRO [JP] ET AL) 13 December 2001 (2001-12-13) * the whole document *	1-15	

TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC)

C22B

The present search report has been drawn up for all claims

Place of search	Date of completion of the search	Examiner
Munich	2 April 2020	Swiatek, Ryszard

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

X : particularly relevant if taken alone
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category
A : technological background
O : non-written disclosure
P : intermediate document

T : theory or principle underlying the invention
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date
D : document cited in the application
L : document cited for other reasons

& : member of the same patent family, corresponding document

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO. EP 19 21 0921

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

02-04-2020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3682623 A	08-08-1972	AU 505015 B2	08-11-1979
		CA 979224 A	09-12-1975
		CA 986721 A	06-04-1976
		GB 1366545 A	11-09-1974
		GB 1366546 A	11-09-1974
		GB 1366547 A	11-09-1974
		GB 1366548 A	11-09-1974
		GB 1366549 A	11-09-1974
		US 3682623 A	08-08-1972
JP 2003253349 A	10-09-2003	JP 3921511 B2	30-05-2007
		JP 2003253349 A	10-09-2003
WO 2019115540 A1	20-06-2019	BE 1025769 A1	05-07-2019
		WO 2019115540 A1	20-06-2019
US 2001049982 A1	13-12-2001	JP 3529317 B2	24-05-2004
		JP 2001247922 A	14-09-2001
		US 2001049982 A1	13-12-2001

Information on Search Strategy - Pilot phase (see OJ 2015, A88)
The type of information contained in this sheet may change during the pilot for improving the usefulness of this new service.

Application Number
EP 19 21 0921

TITLE: IMPROVED COPPER SMELTING PROCESS

APPLICANT: Metallo Belgium

IPC CLASSIFICATION: C22B15/00, C22B15/06, C22B7/00

EXAMINER: Swiatek, Ryszard

CONSULTED DATABASES:

CLASSIFICATION SYMBOLS DEFINING EXTENT OF THE SEARCH:

IPC:

CPC: C22B15/0028, C22B15/0056, C22B7/001

FI/F-TERMS:

KEYWORDS OR OTHER ELEMENTS FEATURING THE INVENTION:
Smelting copper raw materials with the addition of metallic iron.

EPO FORM 2363

Datum
Date cf Form 1507
Date

Blatt
Sheet 1
Feuille

Anmelde-Nr:
Application No: 19 210 921.3
Demande n°:

The examination is being carried out on the **following application documents**

Description, Pages

1-50 as originally filed

Claims, Numbers

1-15 as originally filed

Drawings, Sheets

1/1 as originally filed

1. Prior art

D1: US 3 682 623 A (DIERCKX LUDOVICUS MARIA ET AL) 8 August 1972 (1972-08-08)

2. Novelty and Inventive Step (Art. 54 and 56 EPC)

D1 discloses a process for the recovery of copper from raw materials comprising

smelting a feedstock comprising the raw materials in a furnace for the recovery from the furnace of a concentrated copper intermediate whereby the feedstock of raw materials is introduced gradually into the furnace (see claim 1),

the feedstock comprises copper at least partly as an oxide (see table 1, copper oxide is present in slag and claim 2),

whereby the feedstock further comprises iron where the iron at least partly is being present in their elemental form (see claim 2, step f)

whereby heat is generated inside the furnace by the redox reactions converting elemental iron to oxides and converting oxides of copper to elemental metal (see claim 2),

whereby the elemental metals at least partly collect in a molten liquid metal phase and the oxides at least partly collect in a supernatant liquid slag phase (see claims 1 and 2),

whereby the liquid phases are able to separate out and may at least partially be removed from the furnace as a smelting slag and/or as the concentrated copper intermediate (see table 3 and claim 1),

an excess of the elemental form of iron is maintained in the furnace relative to the amount required for completing the redox reactions (see col. 5, l. 60),

heat input into the furnace is provided by the injection of an oxygen containing gas for the oxidation of the excess of iron and of metals or compounds at most as noble as iron or zinc present in the furnace (see col. 6, l. 4–6).

Accordingly, D1 discloses all the features of claim 1.

Therefore, the subject matter of claim 1 lacks novelty.

Dependent claims appear to contain only features which are common in a copper processing such as smelting and converting operations. Therefore, the subject matter of dependent claims lacks inventive step in view of common general knowledge of the skilled person.

3. General

It is not at present apparent which part of the application could serve as a basis for a new, allowable claim. Should the Applicant nevertheless regard some particular matter as patentable, an independent claim should be filed. The Applicant should also indicate in the letter of reply the difference of the subject-matter of the new claim vis-à-vis the state of the art and the significance thereof.

When filing amended claims the Applicant should at the same time bring the description into conformity with the amended claims. Care should be taken during revision, especially of the introductory portion and any statements of problem or advantage, not to add subject-matter which extends beyond the content of the application as originally filed (Article 123(2) EPC).

In order to facilitate the examination of the conformity of the amended application with the requirements of Article 123(2) EPC, the applicant is requested to clearly identify the amendments carried out, irrespective of whether they concern amendments by addition, replacement or deletion, and to indicate the passages of the application as filed on which these amendments are based.

If the Applicant regards it as appropriate these indications could be submitted in handwritten form on a copy of the relevant parts of the application as filed.