(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109923225 B
(45)授权公告日 2021.08.10

(21)申请号 201780058893.7
(22)申请日 2017.09.26
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109923225 A
(43)申请公布日 2019.06.21
(30)优先权数据
16190907.2 2016.09.27 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.03.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/074393 2017.09.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/060202 EN 2018.04.05
(73)专利权人 梅塔洛比利时公司
地址 比利时贝尔瑟
(72)发明人 科恩·格瓦茨 皮尔·莱门斯 克里斯·曼纳尔茨 让·迪尔克·A·戈里斯 伊夫·德维斯切尔 查尔斯·格宁 伯特·科莱蒂
(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
代理人 刘明海 胡彬
(51)Int.Cl.
C22C 11/10(2006.01)
B23K 35/26(2006.01)
(56)对比文件
CN 1124471 A,1996.06.12
CN 1104950 A,1995.07.12
JP S5476461 A,1979.06.19
JP S5518505 A,1980.02.08
CN 87100127 A,1988.07.20
CN 101696475 A,2010.04.21
CN 101696475 A,2010.04.21
审查员 蔡旭东

权利要求书3页 说明书23页 附图1页

(54)发明名称

改进型焊料及用于生产高纯铅的方法

(57)摘要

本文公开了一种含铅和锡的金属混合物，其按重量计包括：至少10％的锡和45％的铅、至少总共90％的锡和铅、比锡多的铅、1-5000ppm的铜、至少0.42％的锑和至少0.0001wt％的硫、至多总共0.1％的铬、锰、钒、钛和钨，和各为至多0.1％的铝、镍、铁和锌。还公开了一种生产该金属混合物组合物的方法，其包括前处理步骤，接着是真空蒸馏步骤，其中通过蒸发除去铅并获得含至少0.6wt％铅的底部物流。

CN 109923225 B

1.一种含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,所述金属混合物按重量计包括:

- 至少10%的锡,
- 至少45%的铅,
- 至少总共90%的锡和铅,
- 比锡多的铅,
- 至少1ppm且至多5000ppm的铜,
- 至少0.42%的锑(Sb),
- 至少0.0001wt%的硫(S),和
- 至多总共0.1%的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W),
- 至多0.1%的铝(Al),
- 至多0.1%的镍(Ni),
- 至多0.1%的铁(Fe)和
- 至多0.1%的锌(Zn),

其中所述金属混合物在适合于蒸发铅的800℃的温度真空蒸馏的条件下形成液态熔融金属混合物而不形成固态金属间化合物。

2.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至少15wt%的锡。

3.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至少50wt%的铅。

4.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至少总共91wt%的锡和铅。

5.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至少2ppm wt的铜。

6.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至少2ppm wt的硫。

7.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至多4500ppm wt的铜。

8.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至多0.10wt%的锌(Zn)。

9.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至多0.10wt%的镍(Ni)。

10.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至多10wt%的锑(Sb)。

11.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至多0.10wt%的铁(Fe)。

12.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至多0.10wt%的铝(Al)。

13.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至多0.10wt%的硫(S)。

14.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至少10ppm wt的银(Ag)。

15.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至少10ppm wt的铋(Bi)。

16.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至少10ppm wt的砷(As)。

17.根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物,其包括至少10ppm wt的铟(In)。

18.一种通过蒸馏分离根据权利要求1所述的含铅(Pb)和锡(Sn)的液态熔融金属混合物的方法,其包括预处理液态熔融金属进料组合物的步骤,

a)所述进料组合物(2)含有基本部分的锡和铅,并包括至少总共0.16wt%、可选地至多总共10wt%的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)、钨(W)、铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)、铝(Al)和/或锌(Zn),

所述进料组合物(2)可在至少500℃的温度下获得,

所述预处理步骤包括以下步骤:

b)将所述进料组合物(2)冷却(200)到至高825℃的温度,以产生含有第一上浮熔渣(9)的熔池,所述第一上浮熔渣(9)通过重力浮在第一液态熔融金属相(3)之上,

c)向第一液态熔融金属相(3)中添加(300)选自碱金属、碱土金属、含碱金属的化合物、含碱土金属的化合物及它们的组合的化合物(13),以形成含有第二上浮熔渣(10)的熔池,所述第二上浮熔渣(10)通过重力浮在第二液态熔融金属相(4)的上方,和

d)将所述第二上浮熔渣(10)从所述第二液态熔融金属相(4)中除去,

由此,作为由预处理获得的产物的液态熔融金属相(6)形成根据权利要求1所述的金属混合物,

所述方法还包括将所述金属混合物进行蒸馏步骤(600)的步骤,其中通过蒸发将铅(Pb)从所述金属混合物中除去并得到含至少0.6wt%铅的底部产物(8)。

19.根据权利要求18所述的方法,所述方法包括在步骤c)之前从所述熔池除去所述第一上浮熔渣(9)的步骤。

20.根据权利要求18所述的方法,其中获得进料组合物(2)的方法包括金属熔炼步骤,并且其中将至少一种被除去的熔渣(9、10)再循环至所述熔炼步骤。

21.根据权利要求18所述的方法,其中在步骤c)中,选自碱金属和碱土金属的金属以化学键合的形式添加。

22.根据权利要求18所述的方法,其中选自碱金属和碱土金属的金属以选自氧化物和氢氧化物的化合物添加。

23.根据权利要求18所述的方法,其中在步骤c)中添加氢氧化钠。

24.根据权利要求18所述的方法,其中所述进料组合物(2)含至少0.0010wt%的锌(Zn),并且其中,与氧源一起,在选自加入选自碱金属和碱土金属的金属期间和之后的时刻在所述熔池上方提供点火源。

25.根据权利要求18所述的方法,其中所述第二液态熔融金属相(4)含至少100ppm wt的铜,并且其中将硫(14)添加至步骤c)中形成的所述熔池。

26.根据权利要求18所述的方法，其中所述进料组合物(2)含铜，并且所述方法包括将硫(14)以至少与所存在量的铜(Cu)反应所需的化学计量的量添加到步骤d)的所述产物(4)中的步骤。

27.根据权利要求24所述的方法，其中通过向所述熔池上方的气氛添加单质硫来提供所述熔池上方的所述点火源(13)。

28.根据权利要求25所述的方法，其中在添加(400)硫之后形成第三熔渣(11)，所述方法还包括从所述熔池中除去所述第三熔渣(11)。

29.根据权利要求28所述的方法，其中在除去所述第三熔渣(11)之后，向所述熔池添加(500)一定量的氢氧化钠(15)。

30.根据权利要求29所述的方法，其中在添加NaOH(15)之后，在所述熔池上方提供点火源。

31.根据权利要求18所述的方法，其中向所述熔池添加硅源。

32.根据权利要求18所述的方法，其中所述蒸馏步骤(600)以连续操作模式进行。

33.根据权利要求18所述的方法，其中所述蒸馏步骤(600)在至多15Pa的绝对压力下进行。

34.根据权利要求18所述的方法，其中所述蒸馏步骤(600)在至少800℃的温度下进行。

改进型焊料及用于生产高纯铅的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过火法冶金由一次来源，即新采矿石，二次原料，也称为可回收材料，或由其组合来生产有色金属，特别是锡(Sn)和铅(Pb)以及生产铜(Cu)。可回收材料例如可以是副产物、废弃材料和报废材料。更具体地，本发明涉及一种改进型焊料组合物，一种主要包含锡和铅的金属混合物，其是铜金属生产中产生的副产物，还涉及其制备及通过真空蒸馏将其分离。

背景技术

[0002] 可用作生产有色金属的原料的材料通常含有多种金属。由于大多数的高容量应用中对有色金属的高纯度要求，在生产过程中需要将不同金属进行分离。有色金属生产方法通常包含至少一个并且通常多个火法冶金工艺步骤，其中金属和金属氧化物都以液态熔融状态产生，并且其中可以通过重力作用将金属氧化物从熔融金属相中分离为独立相，并通常为较轻的液态炉渣相。通常将炉渣相作为独立物流从该过程中取出，并且这种分离可能导致金属生产中产生副产物炉渣。

[0003] 可以以新采矿石(也称一次来源)或再循环材料(也称二次原料)或其组合作为起始原料来生产有色金属。

[0004] 这些年来，从二次原料中回收有色金属已变得至关重要。由于对这些金属的持续不断的强烈需求以及高品质新采矿石的可用性降低，有色金属在使用后的再循环已成为该行业的关键因素。此外，二次原料的加工通常涉及采用产生副产物炉渣的火法冶金工艺步骤，例如冶炼厂。

[0005] 当通过火法冶金生产铜时，存在的任何锡和/或铅都具有变得更容易被氧化的趋势，并且接着其氧化物容易移到上浮炉渣相中。该炉渣可以与富含铜的熔融金属分离。经过随后的化学还原步骤，炉渣中的锡和/或铅可以再回到其金属状态，并且这些金属可以作为富含锡和/或铅(通常情况下两者都会大量存在)的熔融金属混合物与剩余的炉渣分离。这些金属物流通常具有比含铜共生物更低的熔点。它们通常被称为“焊料”，有时也被称为“白色金属”。除了锡和铅之外，这些粗焊料组合物可含有显著但少量的其他金属，如铜(Cu)、锑(Sb)、砷(As)、铋(Bi)、铁(Fe)、铟(In)、镍(Ni)、锌(Zn)、铝(Al)、锗(Ge)，碲(Te)、钴(Co)、锰(Mn)、硒(Se)、硅(Si)、铊(Tl)、镓(Ga)，有时还有贵金属，虽然通常含量较少，如银(Ag)、金(Au)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)、锇(Os)和铱(Ir)。粗焊料还可含有不被认为是金属的元素，例如硫(S)、碳(C)和氧(O)。

[0006] 粗焊料组合物可具有直接的商业用途，这取决于它们的组成。但是也有这样的需要，即，将各个组份以较高纯度的形式从焊料中进行回收，以使金属产品可以升级到更严苛的最终用途。高价值主要存在于从这种焊料流中回收较高纯度的锡(Sn)，以及以一些较高纯度的形式回收铅(Pb)当中。

[0007] 用于以焊料为起始来获得较高纯度金属物流的已知技术是一种通常在非常低的压力和相对高温的组合下通过真空蒸馏进行的技术，该压力通常不超过50Pa的绝对压力，

可能不超过10-15Pa，并且通常低至1-5Pa，该相对高温为至少900℃，通常高达1100℃。焊料型金属混合物的真空蒸馏可以间歇进行，并且这种间歇真空蒸馏技术已经在CN101696475、CN104141152、CN101570826和Yang等人的“通过真空分离从废锡基合金中回收金属，中国有色金属学报，25(2015)，1315-1324，Elsevier Science出版社”中公开。金属的真空蒸馏也可以以连续模式进行，并且这种连续蒸馏技术已在CN102352443、CN104651626和CN104593614中公开。

[0008] 本发明人发现焊料型金属的蒸馏可能存在操作问题，因为在操作期间熔融液态金属相的流动性降低，特别是当Pb开始蒸发并且其浓度降低时。该问题发生在间歇操作中，但在连续真空蒸馏中可能变得更加明显，因此随着时间的推移，即使在高温下，也可能形成粘附在蒸馏设备上的不溶性固体，特别是在敏感区域如小型开口中，从而妨碍平稳运行甚至阻塞设备。

[0009] 本发明旨在消除或至少缓解上述问题和/或总体上提供改进。

发明内容

[0010] 根据本发明，提供了一种金属混合物组合物和一种其中所述金属混合物作为中间物流产生的方法，如所附权利要求中任一项所限定的。

[0011] 在一种实施方案中，本发明提供一种含铅(Pb)和锡(Sn)的金属混合物，所述混合物按重量计包括：

[0012] • 至少10％的锡(Sn)，

[0013] • 至少45％的铅(Pb)，

[0014] • 至少总共90％的锡和铅，

[0015] • 比锡多的铅，

[0016] • 至少1ppm且至多5000ppm的铜(Cu)，

[0017] • 至少0.42％的锑(Sb)，

[0018] • 至少0.0001wt％的硫(S)，和

[0019] • 至多总共0.1％的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)，

[0020] • 至多0.1％的铝(Al)，

[0021] • 至多0.1％的镍(Ni)，

[0022] • 至多0.1％的铁(Fe)和

[0023] • 至多0.1％的锌(Zn)。

[0024] 在一种实施方案中，本发明提供一种通过蒸馏分离根据前述权利要求中任一项所述的金属混合物的方法，其包括预处理液态熔融金属进料组合物的步骤，

[0025] a)所述进料组合物含有基本部分的锡和铅，并包括至少总共0.16wt％的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)、钨(W)、铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)、铝(Al)和/或锌(Zn)，

[0026] 所述进料组合物可在至少500℃的温度下获得，

[0027] 所述预处理包括以下步骤：

[0028] b)将所述进料组合物冷却到至高825℃的温度，以产生含有第一上浮熔渣的熔池，所述第一上浮熔渣通过重力浮在第一液态熔融金属相之上，

[0029] c)向第一液态熔融金属相中添加碱金属和/或碱土金属或者含碱金属和/或碱土

金属的化合物，以形成含有第二上浮熔渣的熔池，所述第二上浮熔渣通过重力浮在第二液态熔融金属相的上方，和

[0030] d)将所述第二熔渣从所述第二液态熔融金属相中除去，

[0031] 由此，作为由预处理获得的产物的液态熔融金属相形成根据本发明所述的金属混合物，

[0032] 所述方法还包括将所述金属混合物进行蒸馏步骤的步骤，其中通过蒸发将铅(Pb)从所述金属混合物中除去并得到含至少0.6wt％铅的底部产物。

[0033] 本发明人发现，在适于蒸发含锡混合物中铅的真空蒸馏的条件下，所述进料组合物中的特定金属能够形成介于这些特定金属中的至少两种之间的金属间化合物和/或介于至少一种所述特定金属与锡之间的金属间化合物。本发明人还发现，这些金属间化合物中的许多都具有比形成它们的混合物的温度高得多的熔点。本发明人由此发现，这些高熔点金属间化合物可以从溶液中析出并形成固体。这些固体可能保持悬浮在所述液态金属中，并有降低所述混合物流动性的风险，例如通过提高所述液体混合物的粘度。这本身可能妨碍蒸馏设备的平稳运行，例如通过减慢液态金属的流动来降低设备容量从而迫使设备以降低的产能运行。这些固体也可能粘着和/或附着在所述蒸馏设备上，从而产生有损甚至阻碍所述蒸馏设备运行的风险，例如通过堵塞工艺物流的重要通道。所述现象甚至可能迫使关闭阀打开并清洁设备或更换受影响的设备元件。

[0034] 本发明人发现，当所述液态金属混合物中的铅含量降低时，形成这种金属间化合物的趋势在给定温度下增加。本发明人发现，随着所述熔融进料混合物从蒸馏设备的入口朝向底部产物的出口移动，由于流过蒸馏设备的所述液态混合物中的铅的蒸发，因此形成所述金属间化合物的风险增加。

[0035] 本发明人还发现，形成这种金属间化合物的趋势随着所述熔融液态金属相的温度降低而增加。例如，本发明人观察到，进入所述真空蒸馏装置的进料可具有比离开蒸馏设备的富Sn液体产物更低的温度。本发明人由此发现，所述金属间化合物的不利影响在较低温度下可能更明显。本申请人因此认为，蒸馏设备的入口部分可能特别容易出现由金属间化合物引起的上述问题。

[0036] 本发明人进一步发现，从锡中连续蒸馏铅甚至更容易解决本发明所强调的问题。本发明人认为这至少部分是因为连续蒸馏运行为从溶液中析出并可能粘在设备上的固体逐渐积聚提供了更多的时间。因此，在连续运行中，固体可能因此积聚并产生比间歇运行中可能发现的更大的问题。另外，连续真空蒸馏设备中的液态金属物流通常遵循具有窄通道的复杂路径。所述路径和这些窄通道更容易被源自溶液并寻求附着于固体锚定点的金属间化合物堵塞。

[0037] 本发明人发现特别是铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)、钨(W)、铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)、锌(Zn)和铝(Al)的金属在所述真空蒸馏步骤的焊料进料中的存在可能在所述焊料的真空蒸馏过程中导致干扰性的金属间化合物。在这些潜在干扰金属中，对Cu、Ni、Fe、Zn和Al的控制通常更重要。其原因在于从含有Cu、Ni、Fe、Zn和Al的原料中回收锡和/或铅更为有利。出于工艺原因，也可以将铁和/或铝引入锡和/或铅回收步骤的上游的整个过程中。因此，从存在Cu、Ni、Fe、Zn和Al的粗焊料中间产品中回收锡和/或铅是更有可能的，并且这是上游工艺步骤中的选择结果以及用于通常具有火法冶金属性的上游工艺步骤的原料材料

的选择结果。

[0038] 本发明人发现，通过将这些金属在进料至蒸馏步骤的焊料中的浓度控制在特定水平内，可以显著地缓解甚至可以避免所发现的问题，其中通过至少部分铅的蒸发将所述焊料分离成更浓的物流。

[0039] 本发明人还发现，这些可能有害的金属，特别是铜，不需要从所述焊料中完全除去，以使焊料适于真空蒸馏。例如，本发明人发现，当在进料至蒸馏步骤的焊料中存在少量铜残留时，所发现的问题可以降低到实践上和经济上可接受的水平。该发现带来的益处是可以处理焊料流，所述焊料流作为从一次和/或二次原料，特别从源自二次原料，更重要的是从含报废材料的原料中进行铜回收而产生的副产物。

[0040] 根据本发明所述的金属混合物包括至多0.0001wt％的硫(S)。我们发现，不需要将硫水平降至非常低的水平，例如低于1ppm wt的检测限，以达到控制硫含量的目的。相反，所述金属混合物中硫的存在带来了技术上的益处。

[0041] 我们发现硫很容易与铜结合形成硫化铜(如CuS)，并且在所述方法中硫化铜容易通过重力从含有两种主要组分，即锡和铅的液态金属混合物中分离出来。因此，硫的存在能够有助于每个试图分离上浮浮渣中Cu的工艺步骤中Cu的去除。实际上，本申请人优选在根据本发明所述的方法中将S作为工艺助剂。我们发现，添加含硫化合物，如黄铁矿(FeS)，可能确实适合用于帮助降低根据本发明所述的金属混合物的铜含量的这一目的，但是我们优选使用单质硫，因为使用单质硫避免了引入一种或多种额外的化学元素。因此，对于本发明人来说，任何形式的硫，特别是单质硫，是一种用于去除一些不期望的金属，特别是铜的非常合适的工艺助剂。

[0042] 因此，根据本发明所述的金属混合物中硫的存在强有力地表明，根据本发明所述的金属混合物已经作为铜生产工艺的副产物而产生。因此，根据本发明的方法的起始材料可能含有可测量量的铜作为杂质，例如指定的水平。这些起始物流的铜含量可以通过各种可能的工艺步骤来降低，其中Cu与S的结合只有一种。用于去除Cu的任何S-处理法很可能在所述金属混合物中留下可测量的痕量S。因此，根据本发明所述的金属混合物中S的存在提供了与作为铜生产副产物生产的金属混合物的强有力的关联，优选涉及包括用硫或合适的含S化合物进行处理的步骤。

[0043] 我们还发现，根据本发明的金属混合物中硫的存在是没有麻烦的，条件是如所限定的那样存在一些铜。S的存在能够在随后的清理步骤中有助于从较不贵重的金属物流中去除Cu，使其达到工业上可接受的质量。因此，根据本发明所述的金属混合物中的S是一种优选的存在，在下游显示出有利的益处。

[0044] CN1899738A公开了一种涂层用靶极材料的内外套钎焊工艺。该文献中限定的钎焊料是特制的，并称主要含有Pb和Sn、一些Sb，并且还含有不多于0.5wt％的杂质。所述杂质进一步限定成计为至多0.08wt％的Cu和至多0.02wt％的S。在CN1899738A中没有公开含至少1ppm wt的Cu和至少0.0001wt％(即1ppm wt)的S的焊料材料。CN1899738A的钎焊料不是为了从中回收高纯度的Pb和/或Sn。

[0045] 我们发现，根据本发明所述的组合物可以容易地进行蒸馏步骤，以通过蒸发去除组合物中的大部分铅。我们发现，这种蒸馏能够产生富铅的顶部物流，其可以容易地通过常规方法进行进一步纯化，以获得对应于许多商业标准的铅产品，同时产生底部物流，所述底

部物流富含锡但也含处理产物中存在的大部分锑(Sb)以及最少量的铅(Pb)。我们发现,如果锑的含量保持在合理的限度内并且在所述蒸馏操作的富含Sn的底部产物中保留有规定水平的的Pb,则锑(Sb)的存在可能不一定是这种分离的麻烦。本申请人认为,保留在蒸馏的Sn产物中的Pb充当锑的额外溶剂,最多到如本文下面进一步所讨论的可以容忍的显著的水平。本申请人还认为,通过不蒸发与焊料进料一起进入的所有Pb,使得与焊料进料一起进料至真空蒸馏的大部分锑也保留在底部产物中,这允许产生保持很低的锑含量的Pb馏出物,因此可以更容易地进行纯化,以获得高纯度铅产品,又称"软铅",所述高纯度铅产品具有特别是对组合物敏感的铅应用所需的性能。

[0046] 我们还发现,通过在蒸馏步骤的底部产物中保留至少规定浓度的铅,可以进一步缓解本发明金属混合物的真空蒸馏期间形成金属间化合物的问题。我们认为,这种含量的铅对于更好地将潜在有害金属保持在溶液中并降低其形成潜在干扰性金属间化合物的倾向具有有益的影响。

[0047] 我们还发现,真空蒸馏作为根据本发明的方法的一部分,其底部产物中最少量铅的存在使得更容易通过结晶器的手段并采用如CN102534249中所述的技术除去底部产物中的任何银或其它贵金属,所述技术记载了通过除去银来纯化粗锡流的4步结晶操作。

[0048] 我们发现,根据本发明的方法能够加工富含铅,含大量锡(Sn),并含锑(Sb)以及规定限度内的铜(Cu)的进料,并且一方面产生适于进一步纯化成商品级高纯度铅产品的馏出物,另一方面产生液态熔融金属混合物,其适于进一步升级为商业上重要量的几种金属,特别是锡、锑和剩余的铅,但可能包括其他金属价值,如贵金属,特别是银(Ag)。

[0049] 本申请人指出,产生适合作为本发明方法的进料流的粗焊料的上游方法通常在高温下操作,通常远高于指定的500℃,而在700-1000℃的范围内。本申请人进一步指出,根据本发明的方法的最后一步,即真空蒸馏步骤,通常应该在甚至更高的温度下操作。如上面背景技术部分所述,通过真空蒸馏从锡中除去铅的典型温度为至少900℃,通常高达1100℃。

[0050] 因此,本申请人认为根据本发明的方法的步骤a)是与正常预期相反的。本申请人认为,本领域普通技术人员在进行真空蒸馏步骤以从锡中分离铅之前,会优选将焊料保持在生产其的高温下,可能甚至进一步加热。然而,本申请人发现,作为根据本发明的方法的一部分的冷却步骤a)能够在没有任何其他化学品介入的情况下将焊料中的很大部分组分移动至上浮熔渣相,该熔渣相因此变得可与液态金属相分离;在本发明的上下文中,这些组分在用于真空蒸馏步骤的进料中是不期望的。本申请人发现,该冷却步骤是产生富含不期望组分的独立的熔渣相而留下液态金属相的重要因素,所述液态金属相含有较少的这些不期望组分,因此更适合于真空蒸馏步骤而遇到较少的由蒸馏步骤期间可能形成金属间化合物而引起的操作问题。本申请人发现,所述冷却步骤特别能够降低剩余液体焊料相中铜、镍、铁和/或锌的含量。

[0051] 本申请人认为,作为本发明方法的一部分,步骤c)在进入真空蒸馏时进一步降低了液态金属相中不期望的金属的浓度。然而,该步骤消耗化学品,如所指定的。本申请人认为,冷却步骤a)带来了额外的益处,即随后的化学处理步骤c)需要的化学品较少。指定用于步骤c)的化学品最终充当基料,并且该基料最终在至少步骤d)中除去的熔渣中。该熔渣含有贵重金属,并且将与液态金属相分离的熔渣相再利用为本发明方法的一部分以回收贵重金属具有经济意义。然而,用于源自该熔渣流的这些金属的许多已知回收方法具有火法冶

金属性。它们在非常高的温度下运行，如此高以致于与该高温工艺物流接触的设备的大多数结构钢通常用耐火材料保护。然而，步骤c)中使用并在最终进入步骤d)中分离出的熔渣相的化学品对用于典型火法冶金有色金属回收工艺步骤的最常用耐火材料是具有侵蚀性的。因此，本申请人认为，冷却步骤a)不仅有助于降低步骤c)中引入的化学品的水平，而且有助于再利用步骤d)中分离出的熔渣的接受度，以便通过高温冶金工艺从中回收金属价值。

[0052] 我们发现，在冷却步骤b)中，主要是铁和镍可以与锡化学结合，并且如果底层液流含有足够的铅，这些化合物可能如本文其他地方所述的浮在上面，并因此具有足够高的密度。

[0053] 我们发现，步骤c)中引入的化学品能够结合一些不期望的金属，主要是锌，并且处于一种如以上针对步骤b)所述的相同条件下也易于浮在上面的形式。

附图说明

[0054] 附图显示了根据本发明的实施方案的方法的实施方案流程图。

具体实施方式

[0055] 下面将参照具体实施方案并参考附图来描述本发明，但是本发明不限于此，而是仅由权利要求限定。任何所述附图仅是示意性的而非限制性的。在附图中，为了说明的目的，一些元素的尺寸可能被放大并且未按比例绘制。尺寸和相对尺寸不一定对应于本发明实践中的真实缩略。

[0056] 此外，说明书和权利要求书中的术语第一、第二、第三等用于区分相似元素，而不一定用于描述顺序或时间顺序。这些术语在适当的情况下是可互换的，并且本发明的实施方案可以按不同于本文描述或说明的顺序进行。

[0057] 此外，说明书和权利要求中的术语顶部、底部、上方、下方等用于描述的目的，而不一定用于描述相对位置。如此使用的术语在适当的情况下是可互换的，并且本文描述的本发明的实施方案可以按不同于本文描述或说明的其他方向操作。

[0058] 如本文和权利要求中所使用的，术语“包含”和“包括”是包含性的或开放式的并且不排除另外的未列举的元素、组分或方法步骤。因此，术语“包含”和“包括”包含了更具限制性的术语“基本上由.....组成”和“由.....组成”。

[0059] 除非另有说明，否则本文提供的所有值包括至多给定的端点以及给定的端点，并且组合物的构成或组分的值以组合物中每种成分的重量百分比或重量%表示。

[0060] 另外，本文使用的每种化合物可以互换地描述为其化学式、化学名称、缩写等。

[0061] 在该文件中，除非另有说明，金属和氧化物的量根据火法冶金中的典型实践来表示。无论金属是以其单质形式(氧化态＝0)还是以任何通常为氧化形式(氧化态>0)的化学键合形式存在，每种金属的存在通常表示为其总存在量。对于可能相对容易地被还原成其元素形式并且可能在火法冶金过程中作为熔融金属出现的金属，通常以其元素金属形式表示它们的存在，即使在炉渣的组成或给出了熔渣，其中大多数这样的金属实际上可以以氧化和/或化学键合的形式存在。因此，根据本发明的金属混合物的组成限定了Fe、Zn、Pb、Cu、Sb、Bi作为金属单质的含量。在非铁火法冶金条件下，较少贵金属更难以还原，并且主要产

生为氧化形式。这些金属通常表示为其最常见的氧化物形式。因此，炉渣或熔渣组合物通常给出Si、Ca、Al、Na的含量，分别表示为SiO_2、CaO、Al_2O_3、Na_2O。

[0062] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至多总共0.10wt％的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)，优选至多总共0.010％，更优选至多总共0.005％，甚至更优选至多总共0.0010％，优选至多总共0.0005％，更优选至多总共0.0001wt％的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)。我们发现，通过将这些化合物的存在控制在较低水平以下，可以降低形成潜在干扰性金属间化合物的风险。

[0063] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少总共0.0001wt％的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)，优选至少总共0.0005wt％，更优选至少总共0.0010wt％，甚至更优选至少总共0.0020wt％，优选至少总共0.0030wt％，更优选至少总共0.0050wt％，甚至更优选至少总共0.010wt％的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)和钨(W)。我们发现，为了获得令人满意的蒸馏操作，将这些化合物去除至非常低的水平，如低于其约1ppm wt的检测限，这不是必需的。另一方面，我们还发现，将这些化合物去除至非常低的水平需要大量额外的工作、工艺步骤、化学品和注意事项，并且蒸馏操作中的额外收益未体现这些额外投入的程度。因此，我们发现，如上所述，将这些化合物的存在控制在两个可测量的限度内是有益的。

[0064] 在一个实施方案中，在根据本发明的方法中预处理后的液态熔融金属进料组合物包含至少总共0.5％，更优选至少总共0.75％，甚至更优选至少总共1.0％，优选至少总共1.5％，更优选为至少总共2.0％，甚至更优选至少总共2.5％的，还更优选至少总共3.0％的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)、钨(W)、铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)、铝(Al)和/或锌(Zn)。我们发现通过本发明的方法可以容易地成功预处理含有指定水平的这些化合物的粗焊料，使得下游的真空蒸馏能够在不受形成金属间化合物影响的情况下进行较长一段时间。这带来的益处是，根据本发明的方法能够处理粗焊料，该粗焊料可通过在那些上游工艺步骤中使用多种多样含金属的辅助材料对多种多样原材料进行火法冶金处理来获得。特别有利的是能够处理从铜冶炼和精炼操作中作为副产物获得的焊料，该铜冶炼和精炼操作用二次原料进料。这些二次原料可以来自各种各样的来源，因此含有多种其他化合物，特别是除铅和/或锡之外的其他金属。另一个益处是：用于真空蒸馏的粗焊料的铜含量也不需要降低到非常低的水平，这降低了对上游工艺步骤的执行的质量压力，因此允许这些工艺步骤更灵活从而在相同的设备限制内具有更高的效率和/或容量。申请人发现，根据本发明的方法的预处理步骤能够容易地应对显著水平的所述不期望组分。此外，这些组分的特定含量不一定导致更高的工艺化学品消耗以及在用于从步骤d)中除去的熔渣中回收金属价值的任何火法冶金步骤中更大的问题，因为大多数不期望的组分可能已经是可去除的或甚至通过指定的物理方法如步骤b)来去除。

[0065] 在一个实施方案中，在根据本发明的方法中预处理后的液态熔融金属进料组合物包含至多总共10.0％，优选至多总共8.0％，更优选至多总共6.0％，甚至更优选至多总共5.0％，优选至多总共4.0％，甚至更优选至多总共3.0％，甚至更优选至多总共2.0％的铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钛(Ti)、钨(W)、铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)、铝(Al)和/或锌(Zn)。我们发现，遵循指定上限允许根据本发明的方法的预处理步骤更有效地执行而实现期望的结果，并且是以更有效的方式，因为能量和化学品方面的要求仍然有限、实用并经济。特定组分的

有限存在的另一个益处是熔渣的量保持有限。任何被除去的熔渣都不可避免地带走一些有价值的金属。因此，熔渣也显示出从用于回收所需金属的主要工艺物流中流失了有价值的金属，在本文中主要是锡和/或铅，但可能包括其他金属，例如锑和贵金属。即使将熔渣再循环至根据本发明的方法的上游的工艺点，与熔渣一起再循环的期望金属的量显示出工艺低效。因此，通过以上指定的限制减少该工艺损失和/或低效率是整个过程的益处。该特征的另一个益处还在于，在生产和预处理金属进料组合物的整个过程中循环的铅较少。在高温下处理含铅金属物流显示出其自身的工业卫生问题。因此，所限定的特征还有助于减少和/或更多地包含与作为铜或其他有色金属的生产中的副产物的锡和/或铅的回收相关的工业卫生问题。

[0066] 在一个实施方案中，在根据本发明的方法中预处理后的液态熔融金属进料组合物可在至少510℃，优选至少520℃，更优选至少550℃，甚至更优选至少575℃，优选至少600℃，更优选至少650℃，甚至更优选至少700℃，优选至少750℃，更优选至少775℃，甚至更优选至少800℃，还更优选至少830℃的温度下获得。我们发现，较高的进料温度有助于在制备进料流的上游工艺中更流畅的进料流。我们还发现，在较高的温度下，铜和锡之间形成的金属间化合物因此需要被去除至一定程度，作为本发明的一部分，且对于相同量的铜，这些金属间化合物因此易于捕获较少的锡。因此，较高的温度有助于更有效地去除铜污染物，因为去除的金属间化合物随后从熔融金属组合物中带走较少的有价值的锡，熔融金属组合物继续其朝向主产物的路径。我们还发现，粗焊料的较高进料温度使预处理步骤更有效果并更有效率。例如，我们发现较高的进料温度为冷却提供了更大的空间，并且较宽的冷却程更有效地去除目标金属化合物，即能够在蒸馏下游形成金属间化合物的那些金属化合物，特别是去除铜。

[0067] 在一个实施方案中，在根据本发明的方法中预处理后的液态熔融金属进料组合物可在至多1000℃，优选至多980℃，更优选至多960℃的温度下获得。我们发现，将进料温度限制在低于所限定的限度带来的益处是：上游工艺步骤的能量需求保持实用、足够有效和经济。没有发现高于所限定的限度的更高温度带来足够的额外益处以体现额外的能量输入，无论这种能量输入以何种形式进行，包括化学能。

[0068] 在一个实施方案中，将在根据本发明的方法中预处理后的液态熔融金属进料组合物冷却至至多820℃，优选至多800℃，，更优选至多750℃，甚至更优选至多700℃，还优选至多650℃，优选至多600℃，甚至更优选至多550℃，优选至多525℃，更优选至多500℃，甚至更优选至多450℃，优选至多400℃，更优选至多370℃，甚至更优选至多360℃，优选至多350℃，更优选至多345℃，甚至更优选至多330℃，优选至多320℃，更优选至多310℃的温度，以产生含有第一上浮熔渣的熔池，第一上浮熔渣通过重力浮在第一液态熔融金属相之上。我们发现，焊料的冷却除去了几种不太期望的金属的至少一部分，特别是铜，但也有镍、铁、锌和铝，以及铬、锰、钒、钛和钨，如果这些存在的话。我们还发现，当冷却程较宽和/或达到温度进一步降低时，更多的这些金属从溶液中析出并最终进入上浮熔渣中。冷却程越宽，则冷却步骤越容易分成不同的连续冷却步骤，并优选与中间熔渣去除相结合。这带来的益处是，为了去除相同量的不期望的金属，可能需要去除总体较少的熔渣，并且熔渣的总量包含较少的整个工艺的目标金属，主要是铅和/或锡，但是还包括可能存在于焊料中的各种贵金属，并且在特定情况下还包括可能存在的锑(Sb)。我们还发现，粗焊料越冷，则其密度越高，

这有利于熔渣的重力分离，因为熔渣更容易漂浮在更致密的液态金属相之上。

[0069] 在一个实施方案中，将在根据本发明的方法中预处理后的液态熔融金属进料组合物冷却至至少230℃，优选至少232℃，更优选至少240℃，甚至更优选至少250℃，更优选至少270℃，甚至更优选至少280℃，优选至少290℃，更优选至少300℃，甚至更优选至少310℃，优选至少320℃，更优选至少325℃，甚至更优选至少328℃的温度。我们发现，由于冷却步骤的该下限，在结合相同量的需要除去的铜时消耗的锡较少。不希望受该理论束缚，申请人认为这是由于在较低温度下Cu6Sn5的形成变得更有利并且Cu3Sn的形成变得不利。因此，冷却步骤的该下限减少了需要与熔渣中的相同量的铜一起除去的有价值的锡的量。即使任选地将熔渣再循环至该方法中的上游，该特征也显示出对效率的改进，因为对于通过根据本发明的方法的冷却步骤除去的相同量的铜，在该方法中需要再循环较少的锡。

[0070] 在冷却步骤中，我们还发现，优选遵循所限定的最低温度，因为这确保金属保持液态并且其粘度保持足够低以允许通过冷却和/或通过添加化合物引发的化学反应而形成固体，以使其能够升到表面并从通过撇取将其从下面的液态金属相中移除。

[0071] 在根据本发明的方法的步骤c)中添加前述化合物的主要目的是除去可能存在于粗焊料中的任何锌的主要部分。

[0072] 在一个实施方案中，通过根据本发明的方法获得的底部产物，经在蒸馏步骤中除铅后，包含大于0.60wt％的铅，优选至少0.65wt％的铅，更优选至少0.70wt％的铅，甚至更优选至少0.75wt％的铅，优选至少0.80wt％的铅，优选至少1.0wt％，更优选至少1.5wt％，甚至更优选至少2.0wt％，优选至少3.0wt％，更优选至少4.0wt％，甚至更优选至少5.0wt％，还更优选至少6.0wt％的铅。我们认为，蒸馏的Sn产物中保留的较高含量的Pb可以充当额外的溶剂，例如用于可能存在于蒸馏步骤的进料中的量的锑。这种溶解效应可能有利于蒸馏步骤中的分离。作为本发明方法一部分的真空蒸馏步骤的主要目的是蒸发铅(Pb)并产生含铅的顶部产物，该产物适于通过常规方法进一步净化以产生高纯度铅的产物，即所谓的“软铅”。我们认为，在蒸馏步骤的底部产物中保留一定量的铅，有助于通过提供液相达成该目标，该液对于除铅以外的许多金属仍具有吸引力并因此降低这些金属挥发的倾向以及从液相中逸出并最终进入蒸馏步骤顶部产物的趋势。我们认为通过在蒸馏步骤的底部产物中留下更高浓度的铅强化了该益处。我们认为这种益处对于存在于根据本发明的方法的蒸馏步骤的进料中的任何锑特别重要。

[0073] 我们还发现，通过在蒸馏步骤的底部产物中保留更重要量的铅，可以进一步缓解本发明金属混合物的真空蒸馏期间形成金属间化合物的问题。我们认为，较高含量的铅对于更好地将潜在有害金属保持在溶液中并降低其在上游蒸馏步骤期间形成潜在干扰性金属间化合物的倾向具有有益的影响。不受理论束缚，我们认为这种效应可能基于稀释，但我们怀疑在真空蒸馏步骤进行的条件下可能存在其他因素在降低形成金属间化合物的风险中发挥着作用。

[0074] 在一个实施方案中，通过在蒸馏步骤中除去铅获得的底部产物包含至多10.0wt％的铅，优选至多9.0％的铅，更优选至多8.0％，甚至更优选至多7.0wt％，优选至多6.5wt％，更优选至多6.0wt％，甚至更优选至多5.0％，还更优选至多4.0wt％的铅。我们发现，在蒸馏步骤的底部产物中不超过该限定水平的铅对下游带来的益处有：促进底部产物中存在的不同金属的进一步分离以获得满足大多数高品质锡级国际工业标准的主要锡产品。我们还发

现，将铅含量控制在规定的限值之间，提供了两方面实践与经济的平衡，一方面是通过整个蒸馏步骤的液体中铅的存在所获得的益处，另一方面是下游的目标，即将蒸馏的底部产物升级为至少一种高价值的主要锡产品，与含有存在于蒸馏底部产物中的其它金属的一种或多种副产物的组合，该副产物适于进一步加工并易于升级为高价值副产物流。我们还发现，如果还存在贵金属，则底部产物中有限的铅的存在是有益的，并且这些贵金属应该从真空蒸馏的底部物流回收到下游。这种回收可以例如在结晶器中进行，例如在CN102534249中记载的用于从高含银粗锡产品中除去银的结晶器，并且由此可以从液体排出物中分离出结晶的富Sn相，其中液体排出物富集有贵金属，同时存在大多铅，但不可避免地保留着一些更有价值的锡。我们发现，限制真空蒸馏中底部残留的铅量会减少这种结晶器中的排出量，并导致排出物更多地富集期望的贵金属，因此对进一步加工以回收贵金属更有意义。另一个益处是较少的有价值的锡在排出物中损失并且在通向锡主产品的物流中仍然可得。

[0075] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少15wt％的锡，优选至少20％，更优选至少22％，甚至更优选至少24wt％，优选至少26wt％，更优选至少28wt％，甚至更优选至少30wt％的锡。我们发现焊料中锡含量较高会降低混合物的熔点，其益处是将粗焊料进行预处理以制备用于无瑕真空蒸馏的焊料时具有更宽的温度范围。如本文的其他地方所述，这样带来的益处是，更多的目标金属可能会从溶液中析出并最终进入熔渣，其可以很容易地从熔融金属相中除去。我们还发现可从根据本发明的金属混合物中回收的高纯度锡金属与可从该相同金属混合物中回收的高纯度铅金属相比，需求更高。因此，源自金属混合物的锡主产品具有比任何含铅主产品更高的经济价值。因此，较高的锡含量提高了根据本发明的金属混合物作为回收高纯度锡金属的原料的经济利益。

[0076] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少50％，优选至少55％，甚至更优选至少60％的铅。我们发现液态金属混合物中较高含量的铅可以改善熔渣与液态金属相的分离。随着液态金属中铅含量的增加，通常密度较低的熔渣析出得更快且更容易浮在液态金属相之上并形成更清晰的独立熔渣相，去除该相可以夹带较少的焊料，从而夹带较少的有价值的锡和铅。在这些情况下，熔渣因此也含有较少的有价值的金属锡和铅。因此，在预处理后的焊料中仍然可以获得更多的锡和铅，用于升级为高价值的主产品。如果将熔渣再循环至根据本发明的方法的预处理步骤的上游的工艺步骤，则较好的分离减少了再循环至上游的锡和铅的量，且需要处理该量以便最终进入根据本发明的方法的粗焊料进料中。我们还发现，较高的铅含量，从而通常代表焊料中较低的锡含量，带来的益处是焊料中铜的溶解度降低，这导致源自真空蒸馏底部产物的最终锡主产品中铜含量较低，并且增加了该锡产品的经济价值和/或减少了在下游工艺步骤中去除剩余的痕量铜的负担，以及与回收该下游工艺步骤中产生的任何熔渣相关的返工。

[0077] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至多80wt％的铅，优选至多75％，更优选至多70％，甚至更优选至多65％，优选至多60％的铅。我们发现液态金属混合物中过量的铅不会进一步强化与根据本发明的混合物中较高铅含量相关的益处。我们还发现过量的铅稀释了金属混合物中更有价值的铅，从而降低了该金属混合物作为回收高纯度锡的原料的意义。

[0078] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少总共91wt％的锡和铅，优选至少总共92％，更优选至少总共93％，甚至更优选至少总共94％，还更优选至少总共

95％，优选至少总共96％，更优选至少总共96.5％，甚至更优选至少总共97％，还更优选至少总共97.5％，优选至少总共98％，更优选至少总共98.5％，甚至更优选至少总共98.7％的锡和铅。根据本发明的金属混合物作为回收高纯度锡和铅的进料流是有意义的，其中根据本发明的方法的真空蒸馏步骤作为重要的工艺元素。因此，锡和铅的较高总含量增加了可从金属混合物中回收的主产品的量，并减少了通常较低价值的副产物流的量，这些副产物流可以通过将蒸馏产物进一步纯化成主产物流而产生。这减少了将这些非主产品降低到主产品规格所规定的水平所需的负担，该水平被期望应该尽可能地满足实际的国际贸易标准。该负担包括化学品和能源消耗，还包括人力和设备投资成本。因此锡和铅的较高总含量提高了根据本发明的金属混合物作为回收高纯度锡金属以及经济上可接受的形式的铅金属的经济利益。

[0079] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少2ppm wt的铜，更优选至少3ppm，甚至更优选至少4ppm，还更优选至少5ppm wt的铜，优选至少6ppm，更优选至少7ppm，甚至更优选至少8ppm，还更优选至少9ppm wt的铜，优选至少10ppm，更优选至少12ppm，甚至更优选至少14ppm，更优选至少15ppm wt的铜，优选至少16ppm，更优选至少18ppm，甚至更优选至少20ppm wt的铜。我们发现，此处所限定的量的铜可以留在根据本发明的金属混合物中，而不破坏金属混合物作为真空蒸馏步骤的进料流的可用性，因此不会显著降低或破坏本发明所获得的效果，即增加对金属混合物进行的真空蒸馏步骤不再能够在较长的时间段内以连续模式操作而不会遇到损害蒸馏操作的含铜的金属间化合物的问题的风险。我们发现，当用作蒸馏步骤的焊料进料的根据本发明的金属混合物存在如所限定的少量的铜残留时，所发现的问题可以降低到实践和经济上可接受的水平。

[0080] 如上所述的金属混合物中允许的较高水平的铜也带来了这样的益处，即得到本发明方法的进料流的上游工艺有了增加的操作自由度。这些工艺甚至可能是关于铜金属的火法冶金回收。根据本发明的方法的原料流产生粗焊料作为副产物的工艺可以从更多种可能的原材料中回收除锡和/或铅之外的主要金属，该原材料为一次的以及二次的并包括报废的含金属材料。

[0081] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至多4500ppm wt的铜，优选至多4000ppm，更优选至多3500ppm，甚至更优选至多3000ppm的铜，还更优选至多2500ppm，优选至多2000ppm，更优选至多1500ppm，甚至更优选至多1250ppm，还更优选至多1000ppm，优选至多800ppm，更优选至多600ppm，甚至更优选至多400ppm，还更优选至多200ppm，优选至多150ppm，更优选至多100ppm，甚至更优选至多75ppm的铜。我们发现，根据本发明的金属混合物中铜的浓度越低，当金属混合物经真空蒸馏以通过蒸发除去混合物中的至少部分铅时，形成金属间化合物的风险越低。我们还发现，根据本发明的金属混合物中铜的含量越低，来自下游真空蒸馏的产物流中的铜浓度越低。这减少了从将成为主要产品的这些物流中进一步去除铜的负担，特别是减少了化学品消耗和形成的副产物量，优选在根据本发明的方法的上游将其再循环，因此减少这些化学品在该循环操作中潜在的破坏作用，例如通过在火法冶金步骤中攻击耐火材料。

[0082] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至多0.10wt％的锌(Zn)，优选至多0.010％，更优选至多0.0050％，甚至更优选至多0.0010％，优选至多0.0005％，更优选至多0.0001wt％的锌。我们发现，对根据本发明的金属混合物进行的真空蒸馏可能对锌的

存在特别敏感。锌首先能够形成金属间化合物，因此有助于解决本发明所强调的问题。锌也是一种相当易挥发的金属，任何存在的锌也可能至少部分地成为蒸馏设备内部的气相的一部分。蒸馏设备中的加热通常是通过其内部的加热电极发送电流来电提供的。我们发现，将锌的存在控制在规定的限度内可以降低在这些加热电极的两点之间产生电弧的风险，这两点之间可能彼此靠近并且之间存在电压差。电弧代表加热装置的电路中的短路，并且通常引起即时设备停机。如果没有保险丝或保险丝发生故障，它们可能会损坏电气系统中的变压器和AC/DC转换器。电弧损坏并可能破坏电极，并且还可能烧穿炉壁，特别是当其位于电极和炉壁之间时。

[0083] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少0.0001wt％的锌(Zn)，优选至少0.0005％，更优选至少0.0010％，甚至更优选至少0.0050％，优选至少0.010％，更优选至少0.050wt％的锌。我们发现，没有必要将锌去除至过低的水平以充分缓解锌在根据本发明的金属混合物的真空蒸馏过程中可能引起的问题。因此，我们发现可以将如上所述的少量的锌作为真空蒸馏的进料留在金属混合物中。我们发现，在所限定的限值下，可以容易地达到主要终产物中期望的低含量锌。

[0084] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至多0.10wt％的镍(Ni)，优选至多0.050％，更优选至多0.010％，优选至多0.0050％，更优选至多0.0010wt％的镍(Ni)。镍是一种存在于许多可用于回收有色金属的原材料中的金属，特别是二次原材料中，尤其是报废材料中。因此，在有色金属的回收中，该工艺能够应对镍的存在是很重要的。此外，用于回收有色金属的火法冶金工艺通常消耗大量的铁作为加工材料。能够将二次含铁材料用于该目的是有利的。这些材料除了含有大量的铁外，还含有少量的镍。能够处理这些加工化学品也是有利的。然而，镍也是一种在真空蒸馏过程中可能形成金属间化合物的金属。我们发现将根据本发明的金属混合物中存在的镍量控制在所限定的限度内能够充分降低在金属混合物的真空蒸馏过程中形成含镍金属间化合物的风险。我们还发现，优选将真空蒸馏步骤的焊料进料中的镍含量降低，而不是在该方法的下游除去较大量的镍。这种下游的镍去除通常与去除砷(As)和/或锑(Sb)一起进行，并且存在产生剧毒气体砷化三氢(AsH_3)和/或锑化三氢(SbH_3)的风险。因此，将镍去除至所限定的限度内也降低了下游产生有毒气体的风险，因此也是一种安全和工业卫生措施。

[0085] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少0.0005wt％的镍(Ni)，优选至少0.0010％，更优选至少0.0050％，甚至更优选至少0.010％，更优选至少0.050wt％的镍(Ni)。我们发现，将镍去除至非常低的水平并不是必需的，如低于1ppm wt的检测限。我们发现，将根据本发明的金属混合物中存在的镍含量控制在所限定的限度内能够充分降低在金属混合物的真空蒸馏期间形成含镍金属间化合物的风险，以及避免下游与可能的砷化三氢气和/或锑化三氢气的生成相关的安全性和工业卫生风险增加，同时避免在制备作为真空蒸馏进料的金属混合物时不必要的净化工作。

[0086] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至多10wt％的锑(Sb)，优选至多8％，更优选至多6％，优选小于6％，甚至更优选至多5.5％，优选至多5.0％，更优选至多4.5％，甚至更优选至多4.0％，还更优选至多3.5％，优选至多3.0％，更优选至多2.5％，甚至更优选至多2.0％，优选至多1.5％，更优选至多1.1wt％的锑(Sb)。我们发现，本发明的金属混合物中的锑在所限定的限度内是允许的，当金属混合物用作真空蒸馏的进料时不会产

生问题。我们发现保持锑的量低于所限定的上限是重要的，因为锑也可以在蒸馏条件下至少部分蒸发。如果锑的水平较高，随含铅顶部产物离开蒸馏步骤的锑含量可能会变得很明显。为了获得符合期望的工业标准的高纯度主铅产品，需要在蒸馏步骤下游的常规净化步骤中从该铅流中除去该含量的锑。高于所限定的限量的锑含量会增加这些下游净化步骤的负担，并增加含有这些锑的副产物流的量。因为这些副产物流泡沫可能也含有大量的铅，副产品中的这些铅最终不进入主要铅产品，至少降低了整套操作的效率。过量的锑也会提高蒸馏设备和下游的富锡液体的熔点。这将需要在更高的温度下操作，增加了设备的磨损。

[0087] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含大于0.42wt％的锑(Sb)，优选至少0.43wt％，更优选至少0.45wt％，甚至更优选至少0.47wt％，优选至少0.50wt％，更优选至少0.55％，甚至更优选至少0.60％，还更优选至少0.65％，优选至少0.75％，更优选至少1.0％，甚至更优选至少1.5％，优选至少2.0％，更优选至少2.5wt％的锑(Sb)。我们发现，根据本发明的金属混合物可以在所限定的限度内含有可测量的甚至显著量的锑，而锑的这种存在不会对金属混合物可能进行的下游真空蒸馏步骤造成显著的妨碍。我们发现，这为获得根据本发明的方法的进料流的上游工艺提供了额外的操作自由度。由于允许在其产生的作为根据本发明的方法的中间物流和进料的粗焊料中含有一定量的锑，因此这些上游工艺能够接受一定量的原料中存在锑。锑可存在于各种用于有色金属的一次和二次进料中以及许多报废材料中，例如，锑可能存在于自罗马时代以来一直用于管路的铅中。这些材料也可作为拆卸材料使用，通常与铜结合在一起用于管道和其他目的，并与锡和铅结合在一起用于焊料连接。在根据本发明的金属混合物中允许一定量的锑，因此，在作为根据本发明的方法的进料流的粗焊料中也允许一定量的锑，这使得上游工艺接受这些混合报废材料。我们发现在混合金属中允许显著浓度的锑，而这对于根据本发明的方法，以及将由真空蒸馏产生的顶部馏出物和底部物流进一步升级的下游工艺而言，不会造成显著的困难。

[0088] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至多0.10wt％的铁(Fe)，优选至多0.070％，更优选至多0.050％，甚至更优选至多0.010％，优选至多0.0050％，更优选至多0.003wt％，甚至更优选至多0.0030wt％的铁。铁是一种存在于许多可用于回收有色金属的原材料中的金属，特别是在二次原材料中，尤其是在报废材料中。此外，用于回收有色金属的火法冶金工艺经常消耗大量的铁作为加工化学品。铁是在真空蒸馏期间可形成金属间化合物的金属。我们发现将根据本发明的金属混合物中存在的铁含量控制在所限定的限度内能够充分降低在金属混合物的真空蒸馏期间形成含铁金属间化合物的风险。

[0089] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少0.0001wt％的铁(Fe)，优选至少0.0002％，更优选至少0.0003％，甚至更优选至少0.0005％，优选至少0.0010％，更优选至少0.0015％，甚至更优选至少0.0020wt％的铁。我们发现，将铁去除至非常低的水平并不是必需的，如低于1ppm wt的检测限。我们发现将根据本发明的金属混合物中存在的铁含量控制在所限定的限度内能够充分降低在金属混合物的真空蒸馏期间形成含铁金属间化合物的风险，同时避免了在制备作为真空蒸馏进料的金属混合物时不必要的净化工作。

[0090] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至多0.10wt％的铝(Al)，优选至多0.050％，更优选至多0.010％，甚至更优选至多0.0050％，还更优选至多0.0010％，优选至多0.0005％，更优选至多0.0001wt％的铝。铝是一种存在于许多可用于回收有色金属的原材料中的金属，特别是二次原材料中，尤其是报废材料中，如废饮料罐中。此外，用于回

收有色金属的火法冶金工艺可使用铝作为加工化学品，如铝颗粒，用于从焊料型液态金属物流中去除铜。铝是一种在真空蒸馏期间可能形成金属间化合物的金属。我们发现将根据本发明的金属混合物中存在的铝含量控制在所限定的限度内能够充分降低在金属混合物的真空蒸馏期间形成含铝金属间化合物的风险。

[0091] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少0.0001wt％的铝(Al)，优选至少0.0002％，更优选至少0.0003％，甚至更优选至少0.0005％，优选至少0.0010％，更优选至少0.0015％，甚至更优选至少0.0020wt％的铝。我们发现，将铝去除至非常低的水平并不是必需的，如低于1ppm wt的检测限。我们发现将根据本发明的金属混合物中存在的铝含量控制在所限定的限度内能够充分降低在金属混合物的真空蒸馏期间形成含铝金属间化合物的风险，同时避免了在制备作为真空蒸馏进料的金属混合物时不必要的净化工作。

[0092] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至多0.10wt％的硫(S)，优选至多0.070％，更优选至多0.050％，甚至更优选至多0.010％，优选至多0.0050％，更优选至多0.0030wt％的硫。我们发现，根据本发明的金属混合物中硫的存在可能引起气味问题，并且即使含硫金属和/或炉渣和/或熔渣冷却并固化后，也可能造成工业卫生问题。这些问题可能在操作期间和储存期间出现，但在维修干预期间甚至可能更为重要。因此，我们优选将根据本发明的金属混合物中的硫的水平降至所限定的上限以内。

[0093] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物优选包含至少0.0002wt％的硫(S)，更优选至少0.0003％，甚至更优选至少0.0005％，优选至少0.0010％，更优选至少0.0015％，甚至更优选至少0.0020wt％的硫。我们发现，不需要将硫水平降至非常低的水平，例如1ppm wt的检测限，以达到控制硫含量的目的。相反，所述金属混合物中硫的存在带来了技术上的益处。

[0094] 我们发现硫很容易与铜结合形成硫化铜(如CuS)，并且在所述方法中硫化铜容易通过重力从含有两种主要组分，即锡和铅的液态金属混合物中分离出来。为此目的，在根据本发明的方法中S的存在是优选的，并且在根据本发明的金属混合物中存在硫也是优选的。我们发现在根据本发明的金属混合物中保持少量硫有助于通过与Cu键合形成硫化物并进入可能在整个过程下游的进一步净化步骤中形成的进一步的熔渣中，来进一步减少残留在金属混合物中的少量铜。S优选以可能且易于转化成一部分硫化铜的形式引入到该工艺或该产品中。我们发现，含硫化合物，如黄铁矿(FeS)，可能是合适的，但是我们优选使用单质硫，因为使用单质硫避免了引入一种或多种额外的化学元素。因此，对于本发明人来说，硫，特别是单质硫，是一种非常合适的工艺助剂，用于去除一些不期望的金属，特别是铜。

[0095] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少10ppm wt的银(Ag)，优选至少50ppm，更优选至少100ppm，甚至更优选至少125ppm，还更优选至少150ppm的银。我们发现，在本发明的工艺物流中可以允许一定量的银-这个量对于这种贵重金属而言是显著的-而不会妨碍真空蒸馏步骤，因为没有发现银容易在真空蒸馏期间形成金属间化合物。这种对银的耐受性允许上游工艺接受含有银的原材料，该上游工艺产生用于根据本发明的方法的合适的进料流的粗焊料，并且是根据本发明的金属混合物的来源。此外，银可以以非常低的量存在于原材料中，但在上游产生的粗焊料中已经在某种程度更浓，在根据本发明的混合金属中甚至更浓，并可在根据本发明的方法的真空蒸馏步骤的底部产物中变得更浓。因此，火法冶金工艺步骤充当贵重和有价值金属银的浓缩步骤，因此充当银金属回收工艺的

前期部分。因此，相较于尝试从上游的任何中间流中回收银，从根据本发明的金属混合物的蒸馏的底部物流中回收银应该容易得多，并且对于用作产生粗焊料的上游工艺的起始材料的含银原材料而言，最可能也是如此，该粗焊料形成根据本发明的方法的进料。

[0096] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至多2000ppm wt的银(Ag)，优选至多1800ppm，更优选至多1700ppm，甚至更优选至多1600ppm，还更优选至多1500ppm，优选至多1400ppm，更优选至多1350ppm，优选至多1300ppm，更优选至多1200ppm，甚至更优选至多1100ppm，优选至多1000ppm，更优选至多900ppm wt的银。我们发现，超过所限定浓度的水平的银变得不太有利，甚至可能变得不利。在真空蒸馏的进料中银的水平较高时，一部分银实际上可能蒸发并成为蒸汽相的一部分。结果，一些高价值的银可能无法进入蒸馏步骤的底部产物，从蒸馏步骤的底部产物中可以将其通过以生产高纯度锡主产品流为目标的下游工艺以实用和经济的方式回收为合适的副产物。

[0097] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少10ppm wt的铋(Bi)，优选至少50ppm，更优选至少100ppm，甚至更优选至少150ppm，还更优选至少200ppm wt的铋，可选至多2000ppm wt的铋，优选至多1800ppm，更优选至多1500ppm，甚至更优选至多1300ppm，还更优选至多1100ppm，优选至多1000ppm，更优选至多950ppm wt的铋。我们发现铋在真空蒸馏步骤的条件下可能是相对挥发性的。因此，一些铋可以进入蒸馏步骤的顶部物流，然后可以将铋从中去除以获得符合期望的产品规格的铅主产品。该下游污染物的去除消耗化学品并产生还包含一些有价值的铅的副产物流。即使成功地再循环，这些副产物流也代表了有利地降低后的低工艺效率。

[0098] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少10ppm wt的砷(As)，优选至少100ppm，更优选至少200ppm，甚至更优选至少300ppm，还更优选至少350ppm wt的砷。该特征带来的益处是，含有一些砷的原料可以被获得根据本发明的方法的焊料进料的上游工艺步骤接受。我们发现整个工艺，包括根据本发明的工艺，还包括用于进一步净化的下游步骤或下游产生的副产物流可以再循环到其中的上游步骤，都能够应对所限定量的砷。此外，发明人发现一些具有商业意义的合金很容易接受某些水平的砷，而没有任何明显的问题，并且所选类型的这种合金甚至优选存在As。因此，根据本发明的金属混合物以及方法被设置为接受在工艺物流中存在As，尽管是在所限定的限度内。

[0099] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至多2000ppm wt的砷(As)，优选至多1900ppm，更优选至多1800ppm，甚至更优选至多1700ppm，还更优选至多1600ppm，优选至多1500ppm，更优选至多1400ppm的砷。我们优选将砷的量保持在限度以内。这减少了从任何源自真空蒸馏步骤的产物流的下游去除砷的负担。这些去除步骤使用化学品并产生副产物流，副产物流不可避免地还含有一些有价值的金属，如铅和/或锡。即使成功回收，这些副产品流也代表整个工艺效率低下，并且减少它们也是有利的。回收也可能带来这些副产品流中的化学物质引起的问题，如氢氧化钠对用于设备中并与热液流接触的耐火材料上的腐蚀作用。

[0100] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至少10ppm wt的铟(In)，优选至少50ppm，更优选至少100ppm的铟。我们发现铟的存在在所限定的边界内是可以接受的。这允许上游工艺步骤接受含有铟的原材料，这在从含有各种不同金属的原材料中回收有色金属的其他工艺中可能是不可接受的。

[0101] 在一个实施方案中，根据本发明的金属混合物包含至多1000ppm wt的铟，优选至多800ppm，更优选至多700ppm，甚至更优选至多600ppm，还更优选至多500ppm，优选至多400ppm，更优选至多300ppm的铟。我们发现，在砷存在下，大量的铟可形成特别稳定的金属间化合物。这些化合物的特征在于有相对低的密度，因此容易浮在液态金属相之上，特别是当后者含有铅时。如果在真空蒸馏步骤中发生这种情况，金属间化合物实际上可能会妨碍液体中铅的蒸发，从而显著降低真空蒸馏的性能。因此，我们优选将根据本发明的金属混合物中铟的浓度限制在所限定的限度以内。

[0102] 在一个实施方案中，根据本发明的方法包括在步骤c)之前除去所述熔池中所述第一上浮熔渣的步骤。我们优选将每个预处理步骤的熔渣在开始下一个预处理步骤之前就去除。我们发现这带来的益处是，相较于使来自不同步骤的熔渣相合并并在预处理步骤结束时将所有的熔渣一同除去的替代方法，该方法熔渣的总量更小。熔渣也含有一些锡和/或铅，因此这些量的有价值的金属被不利地从进料至蒸馏步骤的金属物流中除去。这些量的有价值金属也增加了重新加工熔渣以回收其中的金属价值的负担，该金属价值包括夹带的锡和/或铅，也包括通过预处理从液态金属物流中除去的其它金属。

[0103] 在根据本发明的方法的一个实施方案中，获得进料组合物的方法包括金属熔炼步骤，并且其中将至少一种被去除的熔渣再循环至熔炼步骤，优选将所有形成并分离掉的上浮熔渣再循环至熔炼步骤。我们发现，上游熔炼步骤，如铜冶炼厂，不仅是一种合适的有色金属回收步骤，用于产生粗焊料流作为副产品，该副产品适合于进行根据本发明的方法，并通过预处理步骤产生根据本发明的金属混合物，而且上游熔炼步骤还是用于将根据本发明的方法的预处理步骤中产生的至少一种熔渣进行再循环的工艺点。我们优选回收通过步骤b)中的冷却产生的第一上浮熔渣，以及步骤c)中发生的化学反应之后在步骤d)中除去的第二上浮熔渣。

[0104] 在步骤c)中，可以添加碱金属和/或碱土金属，例如加入钠金属。在这种情况下，我们优选还添加一些水以将钠反应成其氢氧化物和/或氧化物(更容易与锌结合的化合物)。然而，我们优选添加碱金属和/或碱土金属的形式为化学键合，更优选固体，因为我们发现结合形式更好进行，并且因为固体通常具有比纯金属形式更低的密度，因此任何多余的残留物都浮在液态金属的上部并可以与浮渣一起除去。结合形式可以是例如氧化物，但优选是氢氧化物。我们发现氢氧化钙($Ca(OH)_2$)和氢氧化钾(KOH)是合适的，但我们优选使用氢氧化钠(NaOH)，优选其固体形式，因为按重量计，其更有效地结合给定量的锌，并且是合适化合物的最容易获得的形式。我们还发现，添加所限定的化合物有助于固体上浮熔渣与下层液态金属相之间较好的相分离。较好的相分离有助于形成含较少主要金属铅和锡的较洁净的熔渣，从而有助于更有效并高效地回收这些有价值的金属，同时还具有更高的工艺效率。

[0105] 在根据本发明的方法的一个实施方式中，在步骤c)中，所述碱金属和/或碱土金属以化学键合的形式添加，优选以固体形式添加。我们发现添加纯金属形式可能是合适的，但我们优选使用化学键合形式。化学键合形式以更易获得的形式提供碱金属和/或碱土金属，用于与目标金属进行化学反应，以在预处理步骤中被除去。我们发现化学键合形式与目标金属的反应产物(例如Na_2ZnO_2)更容易通过重力与熔融液体物流分离，因此可以更容易地作为含有较少有价值的金属的更洁净的物流除去。

[0106] 在根据本发明的方法的一个实施方案中，在步骤c)中，碱金属和/或碱土金属以氧化物或氢氧化物的形式加入，优选以氢氧化物加入。我们发现该方法能够容易地处理化学键合形式的金属所带来的氧和氢。我们发现这种形式也避免了该方法会难以处理的化学元素的引入。

[0107] 在根据本发明的方法的一个实施方案中，在步骤c)中加入氢氧化钠。我们发现氢氧化钠最适合该预处理步骤。我们还发现，与其他化学键合形式的碱金属和/或碱土金属相比，氢氧化钠更容易获得并且在更有吸引力的供应条件下。

[0108] 在根据本发明的方法的一个实施方式中，所述进料组合物含有至少0.0010wt％的锌(Zn)，并且其中，与氧源一起，在加入碱金属和/或碱土金属期间和之后在所述熔池上方提供点火源。我们发现，当锌以至少所限定的量存在时，在步骤c)中添加的碱金属和/或碱土金属与锌反应，反应中产生副产物氢气。当加入氢氧化钠产生Na_2ZnO_2和氢气时，这尤其有效。Na_2ZnO_2最终进入熔渣，但氢气从熔池中释放出来。氢气在与空气的混合物中具有非常宽的爆炸极限(其在空气中的可燃性下限(LFL)低至4体积％)，并且熔池上方的气氛通常不是化学惰性的，但主要由空气组成并且是热的。因此，步骤c)中的氢气的产生代表有爆炸危险。熔池上方的空气提供氧气源。我们优选在加入碱金属和/或碱土金属期间和之后在熔池上方提供点火源，使得在熔池上空气和氢的混合物的组成到达爆炸范围内之前将所产生的氢容易地燃烧。

[0109] 在根据本发明的方法的一个实施方式中，所述第二液态熔融金属相包含至少100ppm wt的铜，并且将硫作为本方法的一部分添加至步骤c)形成的所述熔池。我们发现硫容易与存在的铜反应并且能够进一步且显著地降低金属混合物的铜含量。发现硫的添加产生了含有铜的熔渣，其至少部分地以铜的硫化物(例如CuS)的形式存在，并且我们发现该熔渣具有低密度，这使得它易于浮在基于铅和锡的熔融液体焊料之上。

[0110] 并非所有的铜都可以容易地与硫结合，并且在用硫进行处理的下游只可以接受少量的铜。我们优选保留少量的硫，因为我们发现这有利于通过从混合物中蒸发铅而进一步净化由根据本发明的金属混合物产生的物流。在硫处理和熔渣分离后保留少量硫，为少量Cu和S找到彼此并转化为硫化铜提供了更多的时间，然后可以将硫化铜与金属产品流分离，作为进一步净化真空蒸馏下游的步骤的一部分。

[0111] 在向形成于步骤c)的熔池中添加硫的实施方案中，熔池的温度为至多400℃，优选至多375℃，更优选至多350℃。我们发现这带来的益处是硫更高效，因为在其能够到达液态金属熔池并与铜反应之前被烧掉的风险较低。

[0112] 在根据本发明的方法的一个实施方案中，所述进料组合物包含铜，并且该方法包括将硫添加到步骤d)的产物中的步骤，其量为至少与铜的量(Cu的量)反应所需的化学计量，优选比化学计量高至少2％，更优选比化学计量高至少5％，甚至更优选至少化学计量的110％。我们发现硫容易且优选与粗焊料中存在的铜反应，并形成含有硫化物形式的铜的熔渣，如CuS。我们发现，所限定的高于化学计量的过量硫有助于将铜含量成功降低至期望水平。我们发现，通过添加在本文中所限定的限度内的量的硫，可以获得低至150ppm wt或甚至更低的铜含量。

[0113] 在一个实施方案中，硫的加入量为与存在量的铜(Cu)反应所需的化学计量的量的至多200％，优选至多150％，更优选至多125％的化学计量，甚至更优选至多120％，更优选

至多115％的化学计量。我们发现该量的硫足以实现粗焊料中存在的铜的可接受的去除并足以获得如本文中其他地方所述的根据本发明的金属混合物中的铜的目标浓度，并且足以获得适合作为真空蒸馏步骤的进料的组合物，真空蒸馏步骤是根据本发明的方法的一部分。我们发现超过量的硫不是成功将铜降低到期望水平所必需的。此外，可以将含硫熔渣再循环至上游的火法冶金工艺步骤，其中硫可以形成挥发性硫氧化物。因此，根据本发明的方法中超过所限定水平的额外的硫会增加源自含硫熔渣再循环至其中的上游工艺步骤的废气的净化负担。因此，我们优选将硫的添加量保持在所限定的限度内。

[0114] 在根据本发明的方法的其中在熔池上方提供点火源的实施方案中，通过向熔池上方的气氛添加单质硫来提供点火源。我们发现，在预处理步骤期间，单质硫在存在于熔池上方的条件下容易点燃，并且即使当氢浓度低于可燃性下限时，也能够确保存在的任何氢被燃烧。我们还发现，所添加的硫可以通过与铜化学结合并将铜转移至熔渣中来参与并帮助降低铜含量。优选地，所有用于除去铜的硫以单质硫添加至熔池上方的气氛。我们优选将单质硫以颗粒而不是粉末添加。我们优选除尘颗粒，因为任何细小的硫尘都会过快地点燃并且降低硫的利用率，因此获得相同的效果可能需要更高的硫消耗。这种形式的单质硫还很容易从许多来源在有吸引力的供应条件下获得。这种形式的单质硫也很容易散布在熔池的大部分表面之上，因此非常有效地将该大部分熔池表面之上的氢气燃烧，因此也有效地降低了由于氢的产生引起的爆炸风险。颗粒形式带来的额外好处是，产生的灰尘更少，从而避免了工作环境和大气中硫尘产生的可能的工业卫生问题，此外，使得硫的利用更有效，因为有较少的硫在处理过程中被吹走并因此无法到达熔池，而其应该散布于熔池之上。

[0115] 在根据本发明的方法的其中添加单质硫并形成含铜的第三熔渣的实施方案中，该方法还包括将第三熔渣从熔池中去除。我们优选将该含铜熔渣与第一熔渣和第二熔渣分离，这带来的益处是限制了去除的熔渣的总量。我们还优选将该第三熔渣再循环至上游熔炼步骤(如果存在)，特别是上游铜熔炼步骤，上游熔炼步骤是回收铜和锡和/或铅的理想之处，其中铜和锡和/或铅几乎不可避免地被作为第三熔渣的一部分从根据本发明的方法中的熔融金属熔池中去除。

[0116] 在根据本发明的方法的其中去除第三熔渣的实施方案中，在去除第三熔渣后，向熔池中添加一定量的碱金属和/或碱土金属。类似于上面所解释的将该材料作为加工化学品添加到步骤c)中的原因，我们优选采用化学结合形式和/或固体形式。更优选地，我们使用氧化物或氢氧化物，甚至更优选氢氧化物，还更优选氢氧化钠。我们发现该额外的NaOH容易与剩余的硫反应形成亚硫酸钠(通常为Na_2SO_2)和副产物氢气。亚硫酸钠形成另一个熔渣相，优选也从熔池中除去。氢以氢气的形式从熔池中释放到熔池上方的气氛中。在该步骤中，NaOH的替代物发生类似的反应。

[0117] 在根据本发明的方法的其中在去除第三熔渣并向熔池添加一定量的碱金属和/或碱土金属之后的实施方案中，在熔池上方提供点火源。我们优选通过向熔池上方的气氛添加单质硫来提供点火源。我们发现，在预处理步骤期间，单质硫在存在于熔池上方的条件下容易点燃，并且即使当氢浓度低于可燃性下限时，也能够确保存在的任何氢被燃烧。我们优选将单质硫以颗粒而不是粉末添加，对于优选的低尘含量的附加说明与上述相同。这种形式的单质硫还很容易从许多来源在有吸引力的供应条件下获得。这种形式的单质硫也很容易散布在熔池的大部分表面之上，因此非常有效地将该大部分熔池表面之上的氢气燃烧，

因此也有效地降低了由于氢的产生引起的爆炸风险。颗粒形式带来的额外好处是，产生的灰尘更少，从而避免了工作环境和大气中硫尘产生的可能的工业卫生问题，此外，使得硫的利用更有效，因为有较少的硫在处理过程中被吹走并因此无法到达熔池，而其应该散布于熔池之上。

[0118] 在根据本发明的方法的一个实施方案中，向熔池中添加硅源。我们优选使用二氧化硅源，更优选使用砂。我们优选将该硅源添加到熔池中是在去除至少一个熔渣之前，优选在去除第三熔渣之前(如果存在的话)，但可选在去除第一熔渣或第二熔渣之前，更优选在去除任何一个熔渣之前。我们发现这种硅源，特别是当添加的化合物含有二氧化硅时，如砂，带来了“硬化”熔渣的益处，即，使熔渣流动性降低，增加其粘度，使其显得更像固体。该熔渣稠度的变化有利于收集熔渣并将熔渣通过撇取从熔池中除去。这样处理过的熔渣也变得“更干燥”，即可以将其收集并除去时夹带的有价值的金属较少。这提高了生产主要金属的整个过程的有效性和效率。我们发现二氧化硅非常适合用于硬化熔渣。砂是一种方便且容易且经济上可获得的二氧化硅源，其纯度足以实现该结果而不会以任何方式妨碍该方法。熔渣中的二氧化硅可以容易地与熔渣一起再循环至上游熔炼步骤，其中二氧化硅通常最终进入源自冶炼厂的炉渣副产物，并且其中它可以带来进一步的效益。优选地，将砂分布在熔池表面的大面积之上，使得其硬化效果达到：此时大量熔渣浮在熔池中的液态金属的上部。

[0119] 相对于步骤c)中添加的化合物的量，在优选的实施方案中，相对于步骤c)中添加的NaOH的量，我们优选使用不多于5wt％的量的砂。更优选地，相对于步骤c)中添加的化合物的总量，我们使用至多4wt％，甚至更优选至多3％，优选至多2％，更优选至少1％，甚至更优选至多0.5％，还更优选至多0.1wt％的砂。我们优选在几个连续的子步骤中添加砂。

[0120] 作为根据本发明的方法的一部分的蒸馏步骤可以在非常低的压力，如不超过50Pa的绝对压力，可能不超过10-15Pa，并且通常低至0.1-5Pa，与至少800℃，优选至少900℃的相对高的温度的组合下进行。焊料型金属混合物的真空蒸馏可以间歇进行，并且这种间歇真空蒸馏技术已经在CN101696475、CN104141152、CN101570826和Yang等人的“通过真空分离从废锡基合金中回收金属，中国有色金属学报，25(2015)，1315-1324，Elsevier Science出版社”中公开。金属的真空蒸馏也可以以连续模式进行，并且这种连续蒸馏技术已在CN102352443、CN104651626和CN104593614中公开。

[0121] 在根据本发明的方法的一个实施方案中，蒸馏步骤以连续操作模式进行。

[0122] 在根据本发明的方法的一个实施方案中，蒸馏步骤在至多15Pa的绝对压力，优选至多10Pa，更优选至多5Pa，甚至更优选至多1Pa，还更优选至多0.7Pa绝对压力的压力下进行。我们发现较低的压力是有益的，因为其有助于从挥发性较低的金属中分离出较易挥发的金属。另一个益处是，相较于较高的操作压力，进行分离的温度可以较低。这带来的益处是，操作在能源上也更有效。

[0123] 在根据本发明的方法的一个实施方案中，蒸馏步骤在至少800℃，优选至少850℃，更优选至少900℃，甚至更优选至少930℃的温度下进行。我们发现，较高的温度促进金属分离成蒸气和残余液相，例如因为较高的温度会增加较易挥发的金属或金属的挥发性。较高的温度还可以增加待挥发的一种或多种金属与待保持在液相中的一种或多种金属之间的挥发性差异。我们还发现，较高的温度还降低了金属间化合物可能形成和/或粘附到设备壁

上的风险，而这种粘附可能妨碍蒸馏操作。

[0124] 实施例

[0125] 以下实施例显示了当该焊料即将进行真空蒸馏步骤时对粗焊料进行净化的效果。附图示出了在该实施例中操作的工艺步骤和顺序的流程图。本实施例中报道的组合物用重量单位表示，并且是每日采集的样品的分析结果，并且在3个月的时间内对结果取平均值。

[0126] 为了分析金属物流，取液态金属样品，倒入模具中冷却使其变成固体。通过使样品一次或优选多次通过Herzog HAF/2研磨机直至获得洁净且平坦的表面来制备固体样品的一个表面。然后使用出自Spectro Analytical Instruments(US)公司的火花光学发射光谱(OES)装置Spectrolab M分析洁净且平坦的样品表面，该装置也可通过Ametek(DE)公司购买，其中参数、晶体、检测器和管可以容易地选择和调整以获得所需精度和/或检测限的最合适的性能。该分析提供了样品中各种金属的结果，包括铜、铋、铅、锡、锑、银、铁、锌、铟、砷、镍、镉和甚至单质硫，这对大多数这些金属来说都低至约1ppm wt的检测限。

[0127] 对于熔渣的分析，发明人优选使用适当校准的X射线荧光(XRF)技术，优选使用PANalytical B.V.(NL)公司的PANalytical Axios XRF光谱仪。该技术对于用于分析附图中的流程图中含大量污染物的金属样品(如物流4和其上游的物流)也优于上述OES。利用该技术还可以容易地选择和调整细节，以在最符合分析目的的准确度和/或检测限方面优化结果。

[0128] 粗焊料起始材料源自铜熔炉中铜、铅和锡轴承材料(物流1)的精炼，其产生含有约85wt％Cu的“黑铜”中间体。然后将该黑铜在铜冶炼厂中进行一系列火法冶金精炼步骤，这些步骤一方面产生更高纯度的铜主产品，另一方面产生大量炉渣副产物。熔炉和铜冶炼厂在图中表示为步骤100。作为冶炼厂运行的一部分，粗焊料作为源自这些冶炼厂炉渣中的一些的物流2进行回收。粗焊料具有如表1中所示的组成。进行该粗焊料的净化以除去大量的所含金属杂质，否则所含金属杂质的存在会对下游真空蒸馏步骤产生负面影响。净化步骤的目标杂质主要是Cu(1.6176％)、Fe(44ppm)、Ni(11ppm)和Zn(573ppm)，并且粗焊料净化的目的是可以用真空蒸馏进一步顺利地处理焊料。

[0129] 表1:源自冶炼厂的粗焊料

[0130]

元素	wt％
Bi	0.0267
Cu	1.6176
Fe	0.0044
Ni	0.0011
Pb	73.5960
Sb	0.6927
Sn	24.0041
Zn	0.0573
总计	99.9999

[0131] 粗焊料可从温度约835℃的上游精炼操作中获得。在第一净化操作序列部分200中将焊料冷却至334℃，并且这分两步进行。在第一步中，将粗焊料冷却至约500℃并从熔融液体表面除去第一熔渣。在第二步中，将粗焊料进一步冷却至334℃，并从熔融液体表面除去

第二熔渣。冷却步骤200形成总熔渣，其含有粗焊料中存在的大部分铜，并且作为副产物(物流9)被除去。表2中提供了剩余焊料中间体(物流3)中有价值的金属的浓度。通过这一系列的冷却步骤和除渣，焊料中的铜含量从1.6176％降至0.6000％。焊料中的Fe和Zn浓度也显著降低。将在冷却操作期间形成的所有熔渣移除并循环在该工艺中上游至熔炼步骤(示为物流9)，从而使其有价值的金属内容物尽可能地增值。

[0132] 表2:冷却步骤之后的焊料

[0133]

wt％	焊料
Bi	0.0288
Cu	0.6000
Fe	0.0010
Ni	0.0028
Pb	71.0685
Sb	0.8151
Sn	27.2817
Zn	0.0033
Ag	0.0783
Au	0.0020
As	0.0902
Cd	0.0031
In	0.0225
S	0.0027
Te	0.0020
总计	100.0020

[0134] 在第二净化步骤300中，将固体氢氧化钠(物流13)添加至表2的焊料中间体中。在该处理步骤中，锌被氢氧化钠结合，可能形成Na_2ZnO_2，并形成分离相，分离相从焊料中作为上浮固体分离出来并作为物流10被去除。结果，焊料流4中的锌含量进一步降低。调节氢氧化钠的量使得焊料中的Zn浓度降至16ppm重量(表3)。将该步骤中形成的熔渣也再循环(物流10)至上游熔炼步骤，作为图中框100的一部分。

[0135] 表3:第一次NaOH处理后的焊料

[0136]

元素	wt％
Bi	0.0309
Cu	0.3550
Fe	0.0006
Ni	0.0017
Pb	72.9626
Sb	0.8635
Sn	25.6014
Zn	0.0016
Ag	0.0546

As	0.0998
Cd	0.0034
In	0.0208
S	0.0031
Te	0.0012
总计	100.0001

[0137] 在使用氢氧化钠的步骤300的下游的进一步净化步骤400中，加入一定量的单质硫(物流14)以进一步减少焊料的铜含量，该单质硫相对于金属相中存在的铜含量的化学计量为约130％。所用单质硫采用从Tarnobrzeg(PL)的Zaklady Chemiczne Siarkopol公司获得的颗粒形式的硫。硫14主要与铜反应形成硫化铜，硫化铜进入另一上浮熔渣相。将熔渣作为物流11除去。在步骤400中加入硫后，在步骤500中，加入另外量的氢氧化钠(物流15)以与任何剩余的痕量硫进行化学结合以形成另一种熔渣。在反应进行一段时间后，将少量颗粒状硫散布/铺展在熔池表面上。硫点燃并燃烧任何可能从液体中作为反应副产物释放出来的氢。随后，将少量白砂散布/铺展在熔池上以干燥/硬化熔渣。然后将步骤500中形成的总熔渣作为物流12从液态金属熔池中除去。由此获得的净化焊料(物流6，其组成在表4中提供)含有仅38ppm Cu并且在步骤600中进一步用真空蒸馏处理。在上游熔炼工艺100中再处理含硫熔渣12，以使其有价值的金属内容物增值。

[0138] 表4：用于真空蒸馏的净化焊料

[0139]

元素	wt％
Bi	0.0326
Cu	0.0038
Fe	0.0004
Ni	0.0009
Pb	73.1206
Sb	0.8012
Sn	25.8694
Zn	0.0013
Ag	0.0537
As	0.0871
Cd	0.0020
In	0.0202
S	0.0053
Te	0.0010
总计	99.9995

[0140] 因此，使用真空蒸馏进一步处理净化焊料6，平均温度为982℃，平均绝对压力为0.012mbar(1.2Pa)。真空蒸馏步骤产生两种产物流，其适于根据工业标准进一步纯化成高质量的主要产品。一方面，我们获得了主要含铅的产物流作为顶部物流7，另一方面，我们获得了主要含锡的产物流作为底部产物8。表5提供了这两种蒸馏产物流7和8的组成。

[0141] 表5：真空蒸馏的产物流

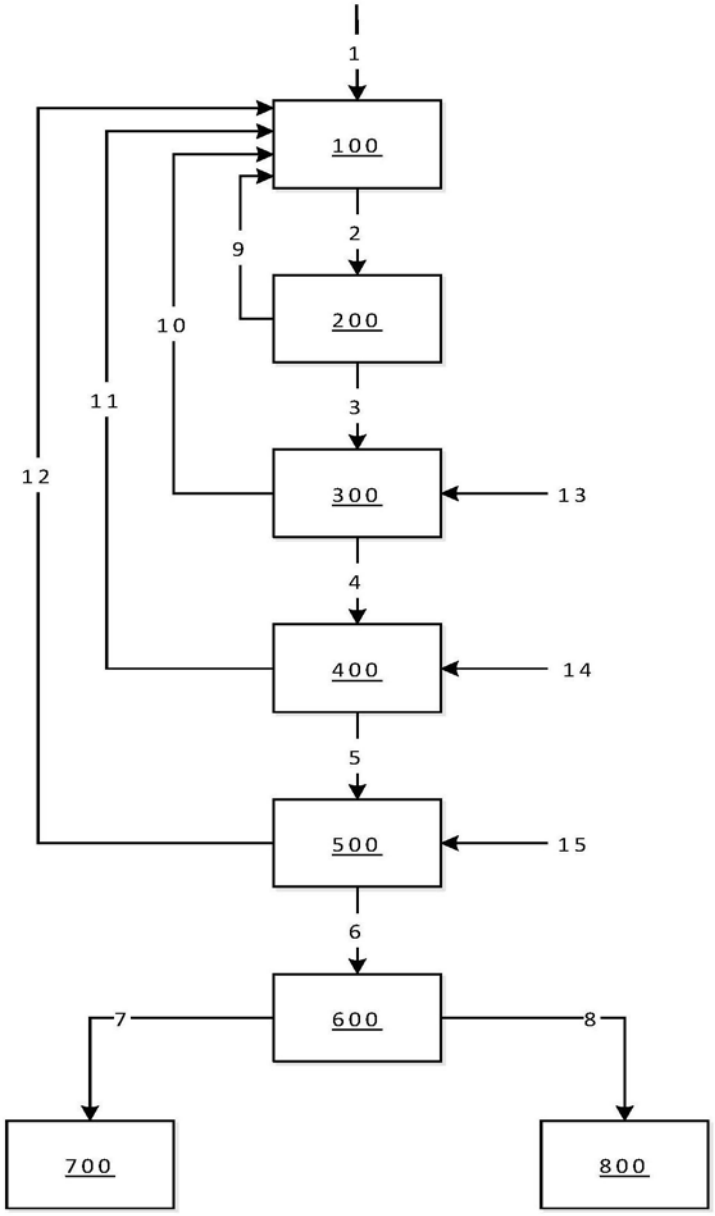
[0142]

wt%	铅流（顶部）	锡流（底部）
Bi	0.0518	0.0014
Cu	0.0000	0.0273
Fe	0.0006	0.0000
Ni		0.0022
Pb	99.5375	1.0055
Sb	0.2233	2.3664
Sn	0.1006	96.2129
Zn	0.0000	0.0001
Ag	0.0031	0.2153
As	0.0746	0.1193
Cd	0.0012	0.0000
In	0.0057	0.0481
S	0.0016	
Te	0.0000	
总计	100.0000	99.9998

[0143]

[0144] 真空蒸馏以连续模式进行，并且在约三(3)年的周期内没有观察到由于金属间化合物的形成而导致的蒸馏设备的任何堵塞或闭塞。真空蒸馏步骤的两个产物流在整个周期内分别保留在步骤700和800中，适合于进一步精制以形成符合已制定的国际工业标准的主产品。

[0145] 现在已经充分描述了本发明，本领域技术人员应理解，在不脱离由权利要求限定的本发明的范围的情况下，本发明可以在要求保护范围之内的参数的宽范围内进行。


1
100
2
200
3
300
13
4
400
14
5
500
15
6
600
7
8
700
800
9
10
11
12