

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 947 445**

51 Int. Cl.:

**C22B 9/04** (2006.01)

**B23K 35/26** (2006.01)

**C22C 3/00** (2006.01)

**C22C 13/00** (2006.01)

**C22B 25/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2020 PCT/EP2020/052226**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2020 WO20157168**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2020 E 20701784 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3918098**

54 Título: **Coproducción mejorada de productos de plomo y estaño**

30 Prioridad:

**30.01.2019 EP 19154614**

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

**09.08.2023**

73 Titular/es:

**AURUBIS BEERSE (100.0%)**

**Nieuwe Dreef 33**

**2340 Beerse, BE**

72 Inventor/es:

**GOVAERTS, KOEN;**

**LEMMENS, PELLE;**

**MANNAERTS, KRIS;**

**GORIS, JAN, DIRK, A.;**

**DE VISSCHER, YVES;**

**GEENEN, CHARLES y**

**COLETTI, BERT**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 947 445 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Coproducción mejorada de productos de plomo y estaño

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a la producción por pirometalurgia de metales no ferrosos, en particular, plomo (Pb) y estaño (Sn), y posiblemente en combinación con la producción de cobre (Cu), a partir de fuentes primarias y/o materias primas secundarias. Más en particular, la presente invención se refiere a la producción y recuperación de productos de plomo de alta pureza y productos de estaño de alta pureza a partir de una mezcla que contiene fundamentalmente plomo y estaño.

**Antecedentes de la invención**

10 El metal plomo representa una importante mercancía no ferrosa en la industria moderna, como lo ha sido desde la antigüedad. En la actualidad, el mercado del plomo depende fundamentalmente de su uso en la batería de almacenamiento de plomo, y principalmente en la batería de plomo-ácido. El consumo de plomo en otros ámbitos de uso, como las planchas de plomo para la construcción, el plomo como barrera contra las radiaciones, como peso muerto, como protección del cableado submarino, como munición y como metal de aleación en el latón, queda empujado por su consumo en la industria del automóvil.

15 La obtención de plomo se remonta a los antiguos egipcios, en el año 5000 a.C., a partir de materias primas primarias, sobre todo de la galena (sulfuro de plomo, PbS). Los minerales ricos en plomo aparecen con frecuencia junto con otros metales, en particular, plata, zinc, cobre y, a veces, oro. En la sociedad moderna, el plomo también se ha convertido en el más reciclado de todos los metales de uso común. También en las materias primas secundarias, el plomo también está presente en combinación con otros metales. Por poner un ejemplo, el plomo presente en los materiales de soldadura va acompañado de cantidades significativas de otros metales, fundamentalmente estaño, y el plomo duro puede contener fácilmente hasta un 18 % en peso de otros metales, lo más comúnmente antimonio. La recuperación de productos de plomo de alta pureza a partir de materias primas primarias y secundarias requiere, por tanto, la separación del plomo de otros metales y el refinado del plomo o de una mezcla de plomo con otros metales no ferrosos para obtener un producto de primera calidad de plomo de alta pureza.

También el estaño es un metal no ferroso valioso. Muchos de los usos finales del estaño son sensibles a los contaminantes y requieren una calidad de estaño de alta pureza. Esto, por poner un ejemplo, es aplicable a la preparación de soldadura sin plomo de alta calidad, en la fabricación de compuestos semiconductores como el nitruro de estaño, el telururo de antimonio, el arseniuro de estaño y las aleaciones superconductoras.

30 En particular, la plata no es deseable como contaminante del estaño metálico. Una presencia significativa de plata en el estaño metálico deteriora las propiedades mecánicas del estaño metálico. La presencia de plata en el estaño que se usa en el estañado del acero genera además el riesgo de que se produzca corrosión galvánica, según lo cual la pared del estaño podría corroerse desde el interior a la superficie exterior. Esto representa un problema importante para las latas de estaño que se usan en la industria alimentaria.

35 Uno de los objetivos en la producción de un producto de estaño de alta pureza es la eliminación de las cantidades significativas de plomo fundamentalmente y, en cierta extensión, cantidades menores de antimonio, del producto de estaño de primera calidad.

40 Guo-Bin Jia et al., «Deply removing lead from Pb-Sn alloy with vacuum distillation», en Transactions of Nonferrous Metals Society of China, edición en inglés, vol. 23, número 6, 1 de junio de 2013, páginas 1822-1831, se refieren a la eliminación profunda de plomo del estaño por destilación al vacío para obtener soldadura sin plomo como una alternativa al método tradicional para esta separación que incluye electrólisis y cristalización. En el documento se describen primero experimentos de destilación al vacío a pequeña escala en lote de un plomo bruto que tiene un contenido de plomo del 77,99 % en peso y en un estaño bruto que contiene el 12,21 % en peso de plomo. Las materias primeras contenidas, respectivamente, el 0,0386 % en peso y el 0,3384 % en peso de antimonio y pequeñas cantidades contenidas además de Cu, Bi, As, Fe y Ag. Se indica el desprendimiento de un contenido de plomo y estaño en los componentes volátiles y en los componentes del residuo obtenido después de 20, 40, 60 y 80 minutos de destilación al vacío a cuatro temperaturas diferentes en el intervalo de 900 °C a 1100 °C. También se describen experimentos industrializados continuos, también en la Universidad de Kunming y partiendo supuestamente de las mismas materias primeras. El plomo bruto se separó en un producto de plomo del destilado de cabeza del 99,5 % de pureza que contenía aproximadamente el 0,05 % de estaño. El residuo que contenía un 8 % de plomo y alrededor del 91 % de estaño se indicó que era adecuado para mezclarse con material de estaño bruto y purificarse con otra destilación. El plomo en el estaño bruto no podía eliminarse del 12,21 % al 0,01 % directamente en una destilación y, por tanto, se destiló dos veces. En una primera destilación de estas dos, el plomo en el estaño bruto pudo reducirse al 0,2 % por separación por destilación de un componente volátil que contenía el (10-12) % de estaño y alrededor del 88 % de plomo. La cantidad de componente volátil fue, sin embargo, muy pequeña y se consideró que el subproducto era adecuado para mezclarse con plomo bruto para refinado ulterior. El residuo de esa primera destilación se sometió a la segunda destilación de las dos, durante la cual se eliminó el plomo en el estaño a un contenido menor que el 0,01 %. La composición del componente volátil de esta segunda destilación se indicó que era el 70 % de Pb y el 30 % de Sn.

- 5 También se consideró adecuado este subproducto para mezclarse con el material de plomo bruto para refinado ulterior. Basándose en los resultados experimentales, en el documento se propone una secuencia de destilación al vacío de 3 pasos, tratándose en cada paso de destilación ulterior el residuo obtenido del paso previo, para separar un material de plomo bruto del 80 % / 20 % de Pb/Sn en un producto de plomo bruto de >99 % de Pb como el destilado de cabeza del primer paso y >99,5 % de estaño refinado que contenía <0,01 % de Pb como el residuo del tercer paso. Los subproductos del destilado de cabeza del segundo y tercer paso de destilación debían reciclarse y mezclarse con la materia primaria de plomo bruto que se alimenta al primer paso de destilación. En el documento ni se describe el destino, ni se hace referencia al destino, de ninguno de los otros componentes de la alimentación, incluido el antimonio.
- 10 En el documento CN 102492861 se describe un procedimiento para la producción de estaño refinado a partir de estaño bruto de una serie de diferentes orígenes que comprenden al menos el 83,80 % en peso y hasta el 96 % en peso de Sn, procedimiento que comprende una secuencia de dos pasos de destilación al vacío en serie, en donde un producto de destilado de cabeza de la primera destilación se sometió a un segundo paso de destilación al vacío para recuperar la mayoría del estaño arrastrado en el producto de cola de estaño bruto secundario a partir del segundo paso de destilación al vacío, estaño bruto secundario que se recicló al primer paso de destilación al vacío. En este procedimiento también se produjo una aleación plomo-antimonio como producto del destilado de cabeza del segundo paso de destilación al vacío, y mediante un tratamiento al vacío también un subproducto de arsénico bruto que contenía el (91-99) % en peso de As. La alimentación de estaño bruto fue, previamente a la primera destilación al vacío, sometida a un paso de centrifugación en el que el contenido de hierro se redujo y a un paso de adición de azufre para eliminar el cobre. El estaño refinado obtenido como producto de cola del primer paso de destilación al vacío fue refinado además a la pureza de al menos el 99,95 % en peso requerida por la norma industrial GT/B 728-2010, tratando el estaño refinado con aluminio para reducir más las trazas de arsénico y antimonio y eliminar el aluminio residual en un paso posterior.
- 15 20 En el documento CN 101570826 se describe un procedimiento para separar plomo de estaño mediante 3 pasos de destilación al vacío en serie, realizándose cada paso posterior del producto de cola a partir del paso anterior. El documento se centra solamente en la separación entre Pb y Sn y se dirige a un estaño refinado que contiene como máximo el 0,005 % en peso de plomo. En el documento no se proporciona ningún detalle sobre la naturaleza de la pequeña cantidad de «otros» ni sobre donde acaban estos. En cada paso se separa una cantidad de la denominada «escoria superficial», de la que, de nuevo, no se explican detalles.
- 30 El documento CN 101570827 también está relacionado con la separación de Pb del Sn, ahora en presencia de una cantidad de antimonio (Sb). En el procedimiento de destilación al vacío de 2 etapas explicado, de nuevo la cola de la primera etapa se destila de nuevo en la segunda etapa para obtener como producto final de cola un estaño bruto que contiene un 99+ % de Sn, mientras que la denominada aleación estaño-plomo-antimonio obtenida como destilado de cabeza en la segunda etapa se devuelve a la primera etapa. También parece que este documento solo se refiere a la obtención de una alta pureza del producto de estaño y a la obtención de recuperaciones altas de metal en cada etapa y globalmente sobre el procedimiento en dos etapas.
- 35 También en el documento CN 104651625 se describen procedimientos de destilación al vacío de 2 y 3 etapas, según lo cual en la última etapa el destilado de cabeza o los destilados de cabeza de las etapas precedentes se vuelven a destilar. El condensador del destilado de cabeza de la última etapa en cada procedimiento se divide en dos secciones, operando a diferentes temperaturas y proporcionando dos productos diferentes de destilado de cabeza, el condensado primero y más caliente aún contiene Sn y se recicla a la última etapa de destilación, mientras que el condensado segundo y más frío tiene un contenido en Sn significativamente menor y se elimina como aleación Pb-Sn.
- 40 En los documentos anteriores se abordan problemas de separación que se simplifican enormemente en comparación con los problemas asociados con la recuperación de metales no ferrosos a partir de materias primas secundarias, en particular, como parte de la recuperación de otro metal no ferroso en la coproducción con cobre.
- 45 En esta industria particular la diversidad de materias primas es enorme y la disponibilidad de fuentes de materias primas individuales puede variar rápida y ampliamente. Los procedimientos explicados anteriormente no ofrecen la flexibilidad que se requiere en esta industria para producir productos de primera calidad de los cuales la calidad sea suficientemente alta, pero también bastante constante en el tiempo. Sigue existiendo, por tanto, la necesidad de un procedimiento con mejor flexibilidad hacia la permisibilidad de materias primas relativa a los procedimientos descritos anteriormente.
- 50 En el documento WO 2018/060202 A1 se describe la destilación al vacío de una materia prima de tipo aleación en un destilado de cabeza de corriente de plomo y una corriente de estaño como producto de cola, que incluye el pretratamiento de la materia prima de tipo soldadura para eliminar los contaminantes que pudieran perturbar la destilación al vacío posterior. Se indica que el producto del destilado de cabeza que se refina además usando medios convencionales para formar un producto de «plomo blando» de primera calidad y de alta pureza, sin proporcionar más detalles. Se indica que el producto de cola es adecuado para mejorar más en cantidades comercialmente importantes de varios de los metales presentes, en particular el estaño, el antimonio y el plomo remanente, pero incluidos posiblemente otros valores metálicos como plata (Ag). En el documento WO 2018/060202 A1 no se proporciona ningún detalle sobre cómo eso se lleva a cabo. Este documento se refiere al funcionamiento de un paso de destilación al vacío en el que se evapora plomo de una materia prima de tipo soldadura. No se aborda el problema de la disponibilidad ampliamente variable de materias primas en la industria de la recuperación de metales no ferrosos.
- 60

Con la presente invención se obvia, o al menos se mitiga, el problema descrito anteriormente y/o se proporcionan mejoras en general.

### Sumario de la invención

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

5 En una realización, la presente invención proporciona una composición de metal que comprende, en peso seco, lo siguiente:

- al menos un 0,08 % en peso y como máximo el 6,90 % en peso de plomo (Pb);
- al menos un 0,50 % en peso y como máximo el 3,80 % en peso de antimonio (Sb);
- al menos un 92,00 % en peso y como máximo el 98,90 % en peso de estaño (Sn);
- 10 • al menos un 96,00 % en peso de estaño, plomo y antimonio juntos;
- al menos 1 ppm en peso y como máximo 500 ppm en peso de cobre (Cu);
- al menos 10 ppm en peso y como máximo un 0,0500 % en peso de plata (Ag);
- como máximo el 0,40 % en peso de arsénico (As);
- como máximo el 0,1 % del total de cromo (Cr), manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti) y wolframio (W);
- 15 • como máximo un 0,1 % de aluminio (Al);
- como máximo un 0,1 % de níquel (Ni);
- como máximo un 0,1 % de hierro (Fe); y
- como máximo un 0,1 % de zinc (Zn).

20 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento de producción de un producto de plomo blando, un producto de plomo duro y un producto de estaño, procedimiento que comprende:

a) proporcionar una composición de soldadura bruta que comprende fundamentalmente cantidades mayoritarias de plomo y estaño, junto con una cantidad minoritaria de antimonio;

25 b) un primer paso de destilación en que se separa por evaporación fundamentalmente plomo de la composición de soldadura bruta del paso a), produciéndose de ese modo como producto del destilado de cabeza una primera corriente concentrada de plomo y un primer producto de cola enriquecido en estaño, formando la primera corriente concentrada de plomo la base para obtener el producto de plomo blando;

30 c) si hay plata en la composición de soldadura bruta, opcionalmente un paso de cristalización fraccionada realizado en el primer producto de cola del paso b) para separar plata de estaño y producir un producto de drenaje del extremo líquido del paso de cristalización enriquecido en plata y un primer producto enriquecido en estaño del extremo de cristal del paso de cristalización;

35 d) un segundo paso de destilación en que se separa por evaporación fundamentalmente plomo y antimonio de la composición de metal según la presente invención que se selecciona del primer producto enriquecido en estaño del paso c) y el primer producto de cola del paso b), produciéndose de ese modo como producto del destilado de cabeza una segunda corriente concentrada de plomo y un segundo producto de cola, formando el segundo producto de cola la base para obtener el producto de estaño;

e) un tercer paso de destilación en que se separa por evaporación fundamentalmente plomo y antimonio de la segunda corriente concentrada de plomo del paso d), produciendo de ese modo como producto del destilado de cabeza una tercera corriente concentrada de plomo y un tercer producto de cola, formando la tercera corriente concentrada de plomo la base para obtener el producto de plomo duro.

40 Los solicitantes han descubierto que la composición de metal según la presente invención es altamente adecuada como corriente intermedia del procedimiento según la presente invención, más en particular como alimentación del segundo paso d) de destilación para separarse, en un único paso de destilación en que la mayoría del plomo y antimonio se eliminan por evaporación, dando como resultado un producto concentrado de estaño como residuo que puede purificarse fácilmente por medios químicos para convertirse en un producto de primera calidad de estaño de

45 alta pureza, mientras el destilado de cabeza del paso de destilación forma un destilado que es muy adecuado,

mediante un paso más de destilación en el paso e), para derivar de ahí un producto de primera calidad de plomo duro, más en particular un producto de plomo que contiene antimonio en el intervalo del (2-15) % en peso.

5 Los solicitantes han descubierto que la presencia de plomo en la composición de metal según la presente invención, como se ha establecido, contribuye significativamente a su conveniencia, debido a que en el paso d) de destilación descrita el plomo actúa como portador para tomar del destilado de cabeza la mayoría del antimonio. Una mayor presencia de plomo en la composición de metal según la presente invención conduce, por tanto, a una concentración menor de antimonio en la cola del paso d) de destilación al que se somete.

10 Los solicitantes han descubierto que se aplica la misma lógica que para el antimonio cuando hay plata en la composición según la presente invención. El paso d) de destilación puede realizarse de manera que la mayor parte de la plata presente en la alimentación del paso d) se tome del destilado de cabeza y se elimine, así, del residuo de cola en el que se prefiere que solo haya una cantidad limitada de plata. Una mayor presencia de plomo produce, así, por la misma razón también una menor concentración de plata en la cola del paso d) de destilación al que se somete.

15 Los solicitantes han descubierto, sin embargo, que el contenido de plomo en la composición de metal según la presente invención puede mantenerse limitado, respetando el límite superior especificado. Los solicitantes han descubierto que se puede mezclar plomo adicional o alimentación que contenga plomo con la composición de metal según la presente invención para formar la alimentación para el paso d) de destilación. Esto tiene la ventaja de que la composición de metal según la presente invención puede soportar más estaño, que es más valioso que el plomo, para la misma capacidad volumétrica de procesamiento aguas arriba en la producción de la composición de metal según la presente invención. Esta ventaja, por tanto, se relaciona directamente con una ventaja económica posiblemente mayor para el operador del procedimiento. Este argumento no elimina la ventaja de cumplir con el límite inferior especificado para el plomo en la composición según la presente invención, debido a que no es necesario suministrar el plomo presente añadiendo una alimentación adicional al paso d) de destilación.

25 Los solicitantes prefieren tener antimonio en la composición de metal según la presente invención en el intervalo especificado. Esto aporta la ventaja de que la composición es adecuada como materia prima para obtener de ahí un producto de plomo duro junto con el producto de primera calidad de estaño de alta pureza. El objetivo del procedimiento según la presente invención es producir un producto de plomo duro como tercer producto de primera calidad junto con el producto de plomo blando y el producto de estaño. La mínima presencia especificada de antimonio asegura la capacidad de obtener el producto de plomo duro.

30 Los solicitantes afirman que los límites del intervalo especificado para la presencia de estaño en la composición de metal según la presente invención son típicamente una consecuencia de los límites que se especifican para los otros componentes y de la presencia opcional de otros elementos que se permiten, además.

35 El contenido total de estaño, plomo y antimonio junto con la composición de metal según la presente invención debería estar en el intervalo especificado. El límite inferior como se especifica reduce la posible presencia de otros elementos, en particular, elementos no especificados como parte de la presente invención y que pueden ser menos deseables en el procesamiento posterior de la composición de metal y suponer una carga adicional al derivar de ahí los productos de primera calidad objetivo. En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende, aparte de los elementos que se analizan en la presente memoria para la composición, cualquier otro elemento no analizado o especificado en una concentración que no sea más que una impureza involuntaria y sin influencia en los efectos técnicos que conforman el objetivo de la presente invención, en particular, el buen funcionamiento del paso de destilación al vacío realizado en la composición, y la capacidad de producir productos de primera calidad de calidad comercial como derivados.

45 Los solicitantes han descubierto que puede haber plata en la composición de metal según la presente invención, siempre que su concentración siga siendo limitada. Como ya se ha analizado en la sección de antecedentes, no se desean concentraciones elevadas de plata en los productos de primera calidad de estaño de alta calidad comercial. Los solicitantes han descubierto que puede permitirse la presencia de plata en la composición hasta el límite superior especificado, debido a que puede hacerse que la plata pase preferiblemente al destilado de cabeza cuando la composición se somete al paso d) de destilación d) descrita. Los solicitantes han descubierto que las concentraciones establecidas son aceptables debido a que el paso d) de destilación puede realizarse de forma que la concentración de plata en el residuo de cola sea suficientemente baja para que el producto de primera calidad de estaño derivado de ahí cumpla las especificaciones de los productos de primera calidad de estaño de alta pureza comercializables.

55 Los solicitantes también han descubierto que la presencia de arsénico, dentro de los límites especificados, es admisible en la composición de metal según la presente invención. Los solicitantes han descubierto que el paso d) de destilación puede realizarse de modo que la mayoría del arsénico acabe en el producto del destilado de cabeza, desde el cual puede encontrarse su camino como un componente minoritario aceptable del producto final de plomo duro, junto con el antimonio. Los solicitantes han descubierto que la cantidad minoritaria de arsénico que puede permanecer con el residuo de cola en el paso d) de destilación da como resultado una concentración que puede reducirse aún más por refinado adicional de esa corriente con medios químicos, como se describe más adelante en la presente memoria, para obtener el producto de estaño deseado como uno de los tres productos de primera calidad producidos por el procedimiento según la presente invención.

Es más, la composición de metal según la presente invención tiene un contenido bajo en los elementos específicos que pueden formar, en las condiciones de funcionamiento de los pasos d) y e) de destilación posteriores, compuestos intermetálicos sólidos por reacciones entre sí o con el estaño y que podrían adherirse al equipo y perjudicar las operaciones de destilación.

5 La composición de metal según la presente invención comprende una cantidad significativa, pero también limitada, de antimonio. La cantidad de antimonio establecida puede permitirse debido a que esta cantidad de antimonio puede destilarse fácilmente del estaño disponiendo las condiciones de destilación apropiadas en el paso d) de manera que el antimonio se evapore junto con el plomo, que normalmente es más volátil que el antimonio. La admisión del antimonio amplía los criterios de aceptación de las materias primas de los procedimientos anteriores a partir de los  
10 cuales puede obtenerse la composición de metal según la presente invención.

Los solicitantes han descubierto que el procedimiento según la presente invención aporta la ventaja de permitir aceptar una soldadura bruta como materia prima que puede variar ampliamente en composición sin que se requiera un cambio en los objetivos operativos y/o de control para dirigir y/o controlar los diferentes pasos del procedimiento.

15 El primer paso b) de destilación, por poner un ejemplo, puede seguir enfocándose completamente en la evaporación, lo más selectiva posible, de la mayoría del plomo que entra y producir de ese modo un producto de destilado de cabeza que tenga la calidad necesaria para que se derive a partir de ahí el producto de primera calidad de plomo blando mediante los pasos posteriores de refinado del plomo blando, manteniendo de ese modo la mayoría del estaño y el antimonio de la materia prima en el primer producto de cola como residuo de cola. Así, el paso b) de destilación puede centrarse en eliminar por evaporación fundamentalmente el plomo, al tiempo que se arrastra la menor cantidad posible  
20 de antimonio, plata y estaño con el plomo evaporado. La secuencia del procedimiento permite manejar el antimonio y el estaño en los pasos d) y e) posteriores de destilación, y también la plata que pueda haber en una concentración que contaminaría el producto de primera calidad de estaño y/o que justificaría la inclusión del paso c) opcional para recuperar la plata en una corriente adicional de subproductos.

25 El segundo paso d) de destilación puede continuar enfocándose completamente en el resto de un producto enriquecido en estaño como residuo, que es adecuado para que se derive a partir de ahí el producto de primera calidad de estaño mediante los pasos posteriores de refinado del estaño, aportando de ese modo la mayoría del plomo y el antimonio de la materia prima en la segunda corriente concentrada de plomo como corriente de destilado de cabeza. Así, el paso d) puede centrarse en la producción de un residuo con la pureza deseada en estaño. Gracias al paso e) de destilación posterior, el procedimiento permite manejar cualquier destilado que se obtenga como producto de destilado de cabeza del paso d).  
30

El tercer paso e) de destilación puede continuar enfocándose completamente en la evaporación selectiva del antimonio, y del plomo si hay, de la materia prima a la tercera corriente concentrada de plomo como destilado de cabeza. Así, el paso e) puede centrarse en la producción de una corriente de destilado de cabeza que contenga tanto antimonio como sea posible, y de arsénico si hay, y permitir evaporar la cantidad de plomo como portador que sea necesaria para obtener  
35 este objetivo operativo. El tercer producto de cola obtenido del paso e) de destilación es una corriente altamente adecuada para reciclarse en el lugar más apropiado del procedimiento según la presente invención.

Si hay, el paso de cristalización fraccionada puede centrarse completamente en la eliminación de plata de la corriente principal de estaño, de manera que el contenido de plata en el producto último de primera calidad de estaño sea  
40 suficientemente bajo y de acuerdo con las expectativas del cliente. Los solicitantes prefieren, cuando la concentración de plata en el primer producto de cola sea al menos 120 ppm en peso, que el paso de cristalización fraccionada se incluya en el procedimiento según la presente invención debido a que se considera que los beneficios económicos del subproducto enriquecido en plata adicional superan la carga adicional y los costes de funcionamiento del paso de cristalización, incluida la atención adicional del operador que requiere este paso y debido a que este paso adicional facilita que el segundo paso d) de destilación posterior logre más fácilmente el objetivo operativo como se explicó  
45 anteriormente. Los solicitantes han descubierto que la presencia de cantidades significativas de plomo en el paso c) opcional de cristalización fraccionada es facilitar la separación de la plata en un producto líquido de drenaje, como subproducto adicional del procedimiento según la presente invención, de la mayoría del estaño que se recoge como parte del producto secundario cristalino del paso c) de cristalización.

50 Un importante efecto técnico ventajoso del procedimiento según la presente invención es su capacidad para el fácil manejo de una amplia gama de composiciones de corriente de alimentación sin tener que cambiar los objetivos de operación para la mayoría de los pasos individuales del procedimiento. La amplia gama de composiciones de corriente de alimentación aceptables da como resultado el producto según la presente invención teniendo también una relativamente amplia gama de composiciones aceptables.

55 La flexibilidad de la materia prima del procedimiento según la presente invención con respecto a la materia prima de soldadura aporta la ventaja adicional de que los pasos del procedimiento anteriores del procedimiento según la presente invención permiten aceptar una amplia gama de materias primas.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un diagrama de flujo de un procedimiento global más amplio que comprende una realización

preferida del procedimiento según la presente invención.

### Descripción detallada

5 La presente invención se describirá en lo sucesivo en realizaciones particulares, y con posible referencia a dibujos particulares, pero la invención no está limitada a estos, sino solo por las reivindicaciones. Los dibujos descritos son solo esquemáticos y no limitativos. En los dibujos, el tamaño de algunos de los elementos puede estar exagerado y no dibujado a escala con fines ilustrativos. Las dimensiones y las dimensiones relativas en los dibujos no corresponden necesariamente a reducciones reales a la práctica de la invención.

10 Asimismo, los términos primero, segundo, tercero y similares en la descripción y en las reivindicaciones se usan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico. Los términos son intercambiables en circunstancias apropiadas y las realizaciones de la invención pueden funcionar en secuencias distintas de las descritas y/o ilustradas en la presente memoria.

15 Más aún, los términos «arriba», «abajo», «encima», «debajo» y similares en la descripción y en las reivindicaciones se usan con fines descriptivos y no necesariamente para describir posiciones relativas. Los términos así usados son intercambiables en circunstancias apropiadas y las realizaciones de la invención descritas en la presente memoria pueden funcionar en otras orientaciones que las descritas o ilustradas en la presente memoria.

20 El término «que comprende», tal como se usa en las reivindicaciones, no debe considerarse limitado a los elementos que se enumeran en su contexto. No excluye que haya otros elementos o pasos. Debe considerarse como la presencia proporcionada de estos rasgos, números enteros, pasos o componentes según se requiera, pero no excluye la presencia o adición de otro u otros rasgos, números enteros, pasos o componentes más, o grupos de ellos. Así, el volumen de «un artículo que comprende medios A y B» puede no limitarse a un objeto que esté compuesto solamente por los agentes A y B. Significa que A y B son los únicos elementos de interés para el objeto en relación con la presente invención. Según esto, los términos «comprenden» o «incluyen» abarcan también los términos más restrictivos «que consisten esencialmente en» y «consisten en». Al sustituir «comprender» o «incluir» por «consistir en», estos términos representan, por tanto, la base de realizaciones preferidas, pero restringidas, que también se proporcionan como parte del contenido de este documento en relación con la presente invención.

A menos que se especifique lo contrario, todos los intervalos proporcionados en la presente memoria incluyen hasta los puntos finales dados, e incluyen los puntos finales dados, y los valores de los constituyentes o componentes de las composiciones se expresan en porcentaje en peso (% en peso) de cada ingrediente de la composición.

30 Tal como se usa en la presente memoria, «porcentaje en peso», «% en peso», «por ciento en peso», «ppm en peso» o «ppm», y sus variaciones se refieren a la concentración de una sustancia como el peso de dicha sustancia dividido por el peso total de la composición y multiplicado por 100 o por un millón, según corresponda, a menos que se especifique lo contrario. Se entiende que, tal como se usan aquí, «por ciento», «%», son sinónimos de «porcentaje en peso», «% en peso», etc.

35 Debe tenerse en cuenta que, tal como se usan en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares «un», «una» y «el», «la» incluyen referentes plurales a menos que el contenido indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a una composición que contiene «un compuesto» incluye una composición que tiene dos o más compuestos. También debe tenerse en cuenta que el término «o» se emplea generalmente en el sentido que incluye «y/o» a menos que el contenido dicte claramente lo contrario.

40 Adicionalmente, cada compuesto usado en la presente memoria puede mencionarse indistintamente con respecto a su fórmula química, nombre químico, abreviatura, etc.

45 La mayoría de las corrientes metálicas en el procedimiento según la presente invención contienen una porción importante de plomo, a menudo en combinación con una cantidad significativa de estaño. Tales corrientes tienen un punto de fusión relativamente bajo y se han usado, ya durante siglos, para unir un sólido a otro sólido, mediante un procedimiento que a menudo se denominaba «soldadura». Por tanto, estas corrientes se denominan a menudo corrientes de «soldadura» o «soldaduras», y este término también se ha usado en este documento para referirse a estas corrientes.

50 De los metales objetivo que se recuperan con la presente invención, el Sn y el Pb se consideran «los metales de soldadura». Estos metales se distinguen de otros metales, en particular, de los otros dos metales objetivo el cobre y el níquel, pero también del hierro, debido a que las mezclas que contienen cantidades importantes de estos metales normalmente tienen un punto de fusión mucho menor que el de las mezclas que contienen cantidades importantes de cobre y/o níquel. Tales composiciones se han usado ya hace milenios para crear una ligadura permanente entre dos piezas metálicas, y ello fundiendo primero la «soldadura», llevándola a su lugar y dejando que se solidifique. Por tanto, la soldadura debía tener una temperatura de fusión menor que la del metal de las piezas que conectaba. En el contexto de la presente invención, un producto de soldadura o una composición de metal de soldadura, dos términos que se usan indistintamente en este documento, significan composiciones de metal en las que la combinación de los metales de soldadura, así, la concentración de Pb más Sn, representa la mayor porción de la composición, es decir, al menos el 50 % en peso y preferiblemente al menos el 65 % en peso. El producto de soldadura puede contener además

concentraciones minoritarias de los otros metales objetivo, cobre y/o níquel, y de metales no objetivo, como Sb, As, Bi, Zn, Al y/o Fe, y/o elementos como Si.

5 En este documento y a menos que se especifique lo contrario, las cantidades de metales y óxidos se expresan según la práctica típica en pirometalurgia. La presencia de cada metal se expresa típicamente en su presencia total, independientemente de si el metal está presente en su forma elemental (estado de oxidación = 0) o en cualquier forma químicamente ligada, típicamente en una forma oxidada (estado de oxidación > 0). En el caso de los metales que pueden reducirse con relativa facilidad a sus formas elementales, y que pueden aparecer como metal fundido en el procedimiento pirometalúrgico, es bastante común expresar su presencia en términos de su forma metálica elemental, aún cuando se proporciona la composición de una escoria o desecho, en donde la mayoría de dichos metales pueden estar presentes, en realidad, en una forma oxidada y/o ligada químicamente. Por tanto, en la composición de la mezcla de metales con la que se alimenta el paso (a) se especifica el contenido de Fe, Zn, Pb, Cu, Sb, Bi como metales elementales. Los metales menos nobles son más difíciles de reducir en condiciones pirometalúrgicas no ferrosas y se presentan en su mayoría en forma oxidada. Estos metales típicamente se expresan en términos de su forma de óxido más común. Por tanto, en las composiciones de escoria o desecho típicamente se proporciona el contenido de Si, Ca, Al, Na expresado, respectivamente, como SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O.

20 En una realización de la presente invención, la composición de metal según la presente invención comprende al menos un 0,09 % en peso o aún al menos un 0,10 % en peso de plomo, preferiblemente al menos un 0,15 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,20 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,50 % en peso, preferiblemente al menos un 0,75 % en peso, más preferiblemente al menos un 1,00 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 1,50 % en peso, preferiblemente al menos un 2,00 % en peso, más preferiblemente al menos un 2,50 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 3,0 % en peso, preferiblemente al menos un 3,50 % en peso, más preferiblemente al menos un 4,00 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 4,50 % en peso de plomo. Los solicitantes han descubierto que una pequeña cantidad de plomo es fácilmente admisible e incluso deseable en la composición de metal según la presente invención, debido a que el plomo facilita la evaporación del antimonio en un paso posterior de destilación al vacío. Debido a su volatilidad relativamente alta, el plomo diluye la fase de vapor en el paso de destilación, por lo que extrae más antimonio del líquido remanente y, así, actúa como una especie de portador para el antimonio. La misma lógica que para el antimonio se aplica a la plata que pueda haber en la composición. Como resultado, el plomo favorece la eliminación del antimonio y/o la plata de la corriente principal de estaño y, por lo tanto, contribuye a la obtención por último de un producto de primera calidad de estaño de mayor pureza.

30 En una realización de la presente invención, la composición de metal según la presente invención comprende como máximo un 6,80 % en peso de plomo, preferiblemente como máximo un 6,50 % en peso, más preferiblemente como máximo un 6,00 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 5,50 % en peso de plomo, preferiblemente como máximo un 5,00 % en peso, más preferiblemente como máximo un 4,50 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 4,00 % en peso de plomo. Con menores cantidades de plomo en la composición de metal según la presente invención, cuando esta se produce mediante un paso de cristalización fraccionada, los solicitantes han descubierto que el volumen de subproducto de drenaje puede mantenerse más bajo y la concentración de plata en el drenaje puede mantenerse más alta. Esto aporta la ventaja de que la plata puede recuperarse eficientemente de materias primas más diluidas, mientras que al mismo tiempo produce un drenaje con un contenido en plata que es suficientemente alto para permitir una recuperación efectiva y eficiente de la plata en él. El menor volumen y el mayor contenido de plata del drenaje también redundan en beneficio de la eficiencia y eficacia de los pasos del procedimiento de recuperación de la plata del drenaje.

45 Otra ventaja de respetar el límite superior de la presencia de plomo en la composición según la presente invención es que queda más espacio en la misma cantidad de composición para procesar un mayor volumen de estaño con el mismo equipo. Debido a que el valor económico de la transformación del estaño en un producto de primera calidad es mayor que el del plomo, la limitación del plomo en la composición permite aumentar la rentabilidad de la producción de estaño. Los solicitantes han descubierto que, si a pesar de todo se desea más plomo en la segunda destilación tomando como parte de la alimentación la composición de metal según la presente invención, puede ser preferible añadir plomo o una alimentación fresca adecuada que contenga plomo a la alimentación de la destilación directamente, en lugar de insistir en tener más plomo en la composición según la presente invención, debido al posible inconveniente que puede causar en la producción de estaño.

50 En una realización de la presente invención, la composición de metal según la presente invención comprende al menos un 0,75 % en peso, preferiblemente al menos un 1,25 % en peso, más preferiblemente al menos un 1,50 % en peso, preferiblemente al menos un 1,75 % en peso, más preferiblemente al menos un 1,80 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 1,90 % en peso, preferiblemente al menos un 1,95 % en peso, más preferiblemente al menos un 2,00 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 2,10 % en peso de antimonio. Opcionalmente, la composición de metal comprende como máximo un 3,70 % en peso de antimonio, preferiblemente como máximo un 3,50 % en peso, más preferiblemente como máximo un 3,20 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 3,00 % en peso, preferiblemente como máximo un 2,75 % en peso, más preferiblemente como máximo un 2,50 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 2,25 % en peso, preferiblemente como máximo un 2,15 % en peso, más preferiblemente como máximo un 2,10 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 2,00 % en peso de antimonio. Los solicitantes han descubierto que dicha cantidad de antimonio es fácilmente admisible en la composición de metal, debido a que el antimonio puede evaporarse en un paso posterior de destilación al vacío y, por último, puede

obtenerse fácilmente un producto de primera calidad de estaño de alta pureza, mientras que del destilado de cabeza de este paso de destilación puede obtenerse un valioso producto de primera calidad de plomo duro.

En una realización de la presente invención, la composición de metal según la presente invención comprende al menos un 92,50 % en peso de estaño, preferiblemente al menos un 93,00 % en peso, más preferiblemente al menos un 93,50 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 94,00 % en peso, preferiblemente al menos un 94,50 % en peso, más preferiblemente al menos un 95,00 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 95,50 % en peso, preferiblemente al menos un 96,00 % en peso, más preferiblemente al menos un 96,50 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 97,00 % en peso. Esto aporta el beneficio de un mayor rendimiento del producto de primera calidad de estaño de alta pureza si la composición de metal según la presente invención se procesa posteriormente mediante destilación para eliminar componentes más volátiles como el plomo y el antimonio, y refinando el segundo producto de cola obtenido de ese paso de destilación para obtener un producto de primera calidad de estaño. Opcionalmente, la composición de metal según la presente invención comprende como máximo un 98,80 % en peso de estaño, preferiblemente como máximo un 98,70 % en peso, más preferiblemente como máximo un 98,50 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 98,25 % en peso, preferiblemente como máximo un 98,00 % en peso, más preferiblemente como máximo un 97,50 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 97,25 % en peso, preferiblemente como máximo un 97,00 % en peso, más preferiblemente como máximo un 96,50 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 96,25 % en peso, preferiblemente como máximo un 96,00 % en peso, más preferiblemente como máximo un 95,75 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 95,50 % en peso, más preferiblemente como máximo un 95,25 % en peso, más preferiblemente como máximo un 95,00 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 94,50 % en peso, preferiblemente como máximo un 94,00 % en peso, más preferiblemente como máximo un 93,50 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 93,00 % en peso de estaño. Los solicitantes han descubierto que los materiales con menor contenido de estaño están más fácilmente disponibles y proceden de una variedad de fuentes más amplia, por lo que sus condiciones son más atractivas. Una menor necesidad de estaño en la composición de metal según la presente invención aporta, así, la ventaja de ofrecer una flexibilidad de materias primas más amplia para el procedimiento de producción de la composición.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende al menos un 96,25 % en peso de estaño, plomo y antimonio juntos, preferiblemente al menos un 96,50 % en peso, más preferiblemente al menos un 96,75 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 97,00 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 97,25 % en peso, preferiblemente al menos un 97,50 % en peso, más preferiblemente al menos un 97,75 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 98,00 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 98,25 % en peso, preferiblemente al menos un 98,50 % en peso, más preferiblemente al menos un 98,75 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 98,90 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 99,00 % en peso de estaño, plomo y antimonio juntos. Opcionalmente, la composición de metal según la presente invención comprende como máximo un 99,95 % en peso de estaño, plomo y antimonio juntos, preferiblemente como máximo un 99,75 % en peso, más preferiblemente como máximo un 99,50 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 99,25 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo un 99,00 % en peso, preferiblemente como máximo un 98,75 % en peso, más preferiblemente como máximo un 98,50 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 98,25 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo un 98,00 % en peso, preferiblemente como máximo un 97,75 % en peso, más preferiblemente como máximo un 97,50 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 97,25 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo un 97,00 % en peso de estaño, plomo y antimonio juntos. Los solicitantes prefieren tener el total de estaño, plomo y antimonio en la composición por debajo del límite inferior especificado, debido a que esto implica que la presencia de otros elementos es menor. Salvo algunas excepciones, la mayoría de estos otros elementos son indeseables a concentraciones por encima de contaminantes no intencionados, y si son demasiado prominentes, pueden suponer una carga adicional en el procesamiento de la composición de metal según la presente invención, o una pérdida de valor para al menos uno de los productos de primera calidad derivados de ahí.

Los solicitantes admiten que el total de estaño, plomo y antimonio no represente necesariamente el 100 % de la composición según la presente invención, debido a que algunos otros elementos también son aceptables, normalmente en concentraciones limitadas, como se menciona en otras partes en este documento.

Los solicitantes señalan que los efectos obtenidos por la presente invención están relacionados con la separación por destilación de la composición de metal según la presente invención, y con la derivación de este modo de productos de primera calidad de mayor pureza por medios pirometalúrgicos. Por tanto, solo se indicarán los elementos que se sabe que pueden influir en estos efectos y que, en su caso, podrán tenerse en cuenta al definir la presente invención.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende como máximo un 0,0450 % en peso de plata, preferiblemente como máximo un 0,0400 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,0350 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 0,0300 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo un 0,0250 % en peso, preferiblemente como máximo un 0,0200 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,0175 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 0,0150 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo un 0,0125 % en peso de plata. La plata no es deseable como contaminante en los productos comerciales de estaño de alta calidad, por las razones indicadas en otra parte en este documento. Los solicitantes han descubierto que, por tanto, es mejor limitar la presencia en la composición de metal según la presente invención al límite superior especificado, debido a que esto facilita el procedimiento de obtención de un producto de primera calidad de estaño de alta calidad como derivado.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende como máximo un 0,35 % en peso de arsénico, preferiblemente como máximo un 0,30 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,250 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 0,200 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo un 0,175 % en peso, preferiblemente como máximo un 0,150 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,125 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 0,100 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo un 0,075 % en peso de arsénico. Debido a que es probable que algo del arsénico presente en la composición de metal según la presente invención acabe en la corriente rica en estaño aguas abajo que se refina en un producto de primera calidad, los solicitantes prefieren limitar la presencia de arsénico en la composición de metal según la presente invención tal como se especifica. Sin embargo, los solicitantes han descubierto que puede permitirse la presencia de algo de arsénico en la composición de metal según la presente invención debido al procesamiento posterior. Esto aporta la ventaja de que los procedimientos anteriores pueden aceptar corrientes de alimentación que contengan arsénico. Los solicitantes, por tanto, prefieren que la composición de metal según la presente invención comprenda al menos un 0,0001 % en peso de arsénico, preferiblemente al menos un 0,0010 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,0050 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,0100 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 0,0150 % en peso, preferiblemente al menos un 0,0200 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,0250 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,0300 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 0,0350 % en peso, preferiblemente al menos un 0,040 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,045 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,050 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 0,055 % en peso de arsénico. Los solicitantes han descubierto que el procedimiento posterior descrito en este documento para la composición de metal según la presente invención permite fácilmente hacer frente a las cantidades de arsénico especificadas. Esta capacidad aporta la ventaja de que el procedimiento con que se produce la composición de metal según la presente invención permite aceptar materias primas que contengan arsénico.

Los autores han descubierto que, en particular, el cromo (Cr), el manganeso (Mn), el vanadio (V), el titanio (Ti), el wolframio (W), el cobre (Cu), el níquel (Ni), el hierro (Fe), el zinc (Zn) y el aluminio (Al), son metales cuya presencia en la alimentación al paso de destilación al vacío puede dar lugar a compuestos intermetálicos interferentes durante la destilación al vacío. De estos metales potencialmente interferentes, son el Cu, el Ni, el Fe, el Zn y/o el Al los que típicamente son más importantes para ser controlados. La razón de ello es que resulta más ventajoso recuperar estaño y/o plomo a partir de materias primas que contienen Cu, Ni, Fe, Zn y/o Al. El hierro y/o el aluminio también pueden introducirse por razones de procedimiento en el procedimiento global anterior al paso de recuperación del estaño y/o el plomo. La presencia de Cu, Ni, Fe, Zn y/o Al en el producto intermedio del que se desea recuperar el estaño y/o el plomo es, por tanto, más probable y es el resultado de elecciones en los pasos anteriores del procedimiento y de la selección de las materias primas para los pasos anteriores del procedimiento, típicamente de naturaleza pirometalúrgica.

Los autores han descubierto que los problemas identificados pueden aliviarse significativamente e incluso pueden evitarse controlando dentro de unos valores determinados la concentración de estos metales en la alimentación al paso de destilación en donde la alimentación se separa en corrientes más concentradas mediante la evaporación de al menos parte del plomo.

Los autores han descubierto, además, que no es necesario que estos metales posiblemente perjudiciales, y en particular el cobre, sean eliminados por completo de la alimentación de la destilación para que la alimentación sea adecuada para la destilación al vacío. Los autores han descubierto, por poner un ejemplo, que los problemas identificados pueden reducirse a un nivel práctica y económicamente aceptable cuando pequeñas cantidades de cobre permanezcan en la alimentación del paso de destilación. Este hallazgo aporta la ventaja de que se pueden procesar corrientes de alimentación que aparecen como subproducto de la recuperación de cobre a partir de materias primas primarias y/o secundarias, en particular, a partir de materias primas secundarias y, lo que es aún más importante, a partir de materias primas que contengan materiales al final de su vida útil.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende al menos 2 ppm en peso de cobre, más preferiblemente al menos 3 ppm en peso, aún más preferiblemente al menos 4 ppm en peso, incluso más preferiblemente al menos 5 ppm en peso de cobre, preferiblemente al menos 6 ppm en peso, más preferiblemente al menos 7 ppm en peso, aún más preferiblemente al menos 8 ppm en peso, incluso más preferiblemente al menos 9 ppm en peso de cobre, preferiblemente al menos 10 ppm en peso, más preferiblemente al menos 12 ppm en peso, aún más preferiblemente al menos 14 ppm en peso, incluso más preferiblemente al menos 15 ppm en peso de cobre, preferiblemente al menos 16 ppm en peso, más preferiblemente al menos 18 ppm en peso y aún más preferiblemente al menos 20 ppm en peso de cobre. Los solicitantes han descubierto que las cantidades de cobre aquí especificadas pueden dejarse en la composición de metal según la presente invención sin destruir la utilidad de la composición de metal según la presente invención como corriente de alimentación para el paso de destilación al vacío, sin reducir o destruir, por lo tanto, significativamente el efecto que se obtiene, es decir, aumentando el riesgo de que un paso de destilación al vacío realizado en la composición de metal según la presente invención ya no se pueda hacer funcionar en modo continuo durante un periodo prolongado de tiempo sin encontrar problemas de compuestos intermetálicos que comprendan cobre que perjudiquen las operaciones de destilación. Los solicitantes han descubierto que los problemas identificados pueden reducirse a un nivel práctica y económicamente aceptable cuando las pequeñas cantidades de cobre, como se especifica, permanecen en la composición de metal según la presente invención cuando se usa como alimentación para el paso de destilación.

La concentración más alta de cobre permitida en la composición de metal según la presente invención, especificada anteriormente, también aporta la ventaja que el procedimiento anterior del que deriva la corriente de alimentación del procedimiento de la presente invención presenta mayor libertad de operación. Estos procedimientos pueden incluso estar relacionados con la recuperación pirometalúrgica de cobre metálico. Con los procedimientos que producen un subproducto conforme a la composición de metal según la presente invención se pueden recuperar metales de primera calidad como el estaño y/o el plomo a partir de una gama mucho más amplia de posibles materias primas, tanto primarias como secundarias, e incluidos los materiales que contienen metales al final de su vida útil.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende como máximo 450 ppm en peso de cobre, preferiblemente como máximo 400 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 350 ppm en peso, aún más preferiblemente como máximo 300 ppm en peso, incluso más preferiblemente como máximo 250 ppm en peso, preferiblemente como máximo 200 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 150 ppm en peso, aún más preferiblemente como máximo 125 ppm en peso, incluso más preferiblemente como máximo 100 ppm en peso, preferiblemente como máximo 80 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 60 ppm en peso, aún más preferiblemente como máximo 40 ppm en peso, incluso más preferiblemente como máximo 20 ppm en peso, preferiblemente como máximo 15 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 10 ppm en peso, aún más preferiblemente como máximo 7 ppm en peso de cobre. Los solicitantes han descubierto que cuanto menor es la concentración de cobre en la composición de metal según la presente invención, menor es el riesgo de formación de compuestos intermetálicos cuando la composición de metal según la presente invención se somete a destilación al vacío para eliminar al menos una parte del plomo y antimonio en la composición por evaporación. Los solicitantes han descubierto además que cuanto menor sea la presencia de cobre en la composición de metal según la presente invención, menor será la concentración de cobre en las corrientes de producto de la destilación al vacío posterior. Esto reduce la carga en la eliminación ulterior del cobre de estas corrientes en su ruta hacia convertirse en productos de primera calidad, en particular, en términos de consumo de productos químicos y en términos de cantidades de subproductos formados, que preferiblemente se reciclan anteriormente al procedimiento según la presente invención, y, por lo tanto, también en términos de reducir los posibles daños de estos compuestos químicos en esta operación de reciclado, como por ataque del material refractario en un paso del procedimiento pirometalúrgico.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende como máximo un 0,10 % en peso del total de cromo (Cr), manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti) y wolframio (W) juntos, preferiblemente como máximo un 0,010 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,005 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 0,0010 % en peso, preferiblemente como máximo un 0,0005 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,0001 % en peso de cromo (Cr), manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti) y wolframio (W) juntos. Los solicitantes han descubierto que el riesgo de formación de compuestos intermetálicos posiblemente interferentes se reduce controlando la presencia de estos compuestos por debajo de las concentraciones más bajas.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende al menos un 0,0001 % en peso del total de cromo (Cr), manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti) y wolframio (W) juntos, preferiblemente al menos un 0,0005 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,0010 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,0020 % en peso, preferiblemente al menos un 0,0030 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,0050 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,010 % en peso del total de cromo (Cr), manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti) y wolframio (W) juntos. Los solicitantes han descubierto que no es esencial, para obtener una operación de destilación satisfactoria, la eliminación de estos compuestos hasta concentraciones muy bajas, como por debajo de su límite de detección de aproximadamente 1 ppm en peso. Los solicitantes han descubierto, por otro lado, que la eliminación de estos compuestos hasta concentraciones muy bajas requiere esfuerzos adicionales significativos, pasos del procedimiento, productos químicos y atención, y que la ganancia adicional en la operación de destilación no justifica la magnitud de estos extras. Los solicitantes han descubierto que, por tanto, es beneficioso controlar la presencia de estos compuestos dentro de dos límites medibles, como se ha especificado antes.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende como máximo un 0,10 % en peso de zinc (Zn), preferiblemente como máximo un 0,010 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,0050 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 0,0010 % en peso, preferiblemente como máximo un 0,0005 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,0001 % en peso de zinc. Los solicitantes han descubierto que una destilación al vacío realizada en la composición de metal según la presente invención puede ser particularmente sensible a la presencia de zinc. En primer lugar, el zinc puede formar compuestos intermetálicos y, por lo tanto, contribuye al problema mencionado. El zinc también es un metal bastante volátil y el zinc presente también puede formar parte, al menos parcialmente, de la fase de vapor dentro del equipo de destilación. El calentamiento en el equipo de destilación es, muy a menudo, suministrado eléctricamente, enviando energía eléctrica a través de electrodos de calentamiento dentro del equipo de destilación. Los solicitantes han descubierto que un control de la presencia de zinc dentro de los límites prescritos reduce el riesgo de que se produzcan descargas eléctricas entre dos puntos de estos electrodos de calentamiento que pueden estar situados cerca el uno del otro y entre los cuales exista una diferencia de tensión. Tales descargas eléctricas representan un cortocircuito en el circuito eléctrico de la instalación de calentamiento y suelen ser causa de parada inmediata del equipo. En caso de ausencia o mal funcionamiento de los fusibles, pueden causar daños en el transformador y el convertidor CA/CC del sistema eléctrico. Las descargas dañan y pueden destruir los electrodos y, además, pueden quemar la pared del horno, en particular, cuando se producen entre un electrodo y la pared del horno.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende al menos un 0,0001 % en peso de zinc (Zn), preferiblemente al menos un 0,0005 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,0010 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,0050 % en peso, preferiblemente al menos un 0,010 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,050 % en peso de zinc. Los solicitantes han descubierto que no es necesario eliminar el zinc hasta concentraciones excesivamente bajas para aliviar suficientemente los problemas que el zinc puede causar durante la destilación al vacío de la composición de metal según la presente invención. Los solicitantes han descubierto que pequeñas cantidades de zinc, como se especifica, pueden permanecer, por tanto, en la composición de metal como alimentación para una destilación al vacío. Los solicitantes han descubierto que, con los límites especificados, pueden alcanzarse fácilmente las bajas concentraciones deseadas de zinc en los productos finales de primera calidad.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende como máximo un 0,10 % en peso de níquel (Ni), preferiblemente como máximo un 0,050 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,010 % en peso, preferiblemente como máximo un 0,0050 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,0010 % en peso de níquel (Ni). El níquel es un metal que está presente en muchas materias primas disponibles para la recuperación de metales no ferrosos, en particular, en las materias primas secundarias, y especialmente en materiales al final de su vida útil. Así, en la recuperación de metales no ferrosos es importante que el procedimiento permita hacer frente a la presencia de níquel. Asimismo, los procedimientos pirometalúrgicos de recuperación de metales no ferrosos suelen consumir cantidades significativas de hierro como producto químico del procedimiento. Para ello, resulta ventajoso poder usar materiales secundarios que contengan hierro. Estos materiales pueden contener, además de altas cantidades de hierro, cantidades minoritarias de níquel. Es ventajoso poder hacer frente también a este tipo de productos químicos del procedimiento. Sin embargo, el níquel también es un metal que puede formar compuestos intermetálicos durante la destilación al vacío. Los solicitantes han descubierto que un control dentro de los límites especificados de la cantidad de níquel presente en la composición de metal según la presente invención permite reducir suficientemente el riesgo de formación de compuestos intermetálicos que contienen níquel durante la destilación al vacío de la composición de metal. Los solicitantes han descubierto además que es preferible reducir el contenido de níquel en la alimentación al paso de destilación al vacío, en lugar de eliminar cantidades grandes de níquel aguas abajo en el procedimiento. Esta eliminación de níquel aguas abajo se realiza típicamente junto con la eliminación de arsénico (As) y/o antimonio (Sb), y conlleva el riesgo de generar gases muy tóxicos como la arsina ( $\text{AsH}_3$ ) y/o la estibina ( $\text{SbH}_3$ ). La eliminación del níquel hasta los límites especificados reduce también, por tanto, el riesgo posterior de generación de gases tóxicos, por lo que constituye, así, una medida de seguridad e higiene industrial.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende al menos un 0,0005 % en peso de níquel (Ni), preferiblemente al menos un 0,0010 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,0005 % en peso, preferiblemente al menos un 0,010 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,050 % en peso de níquel. Los solicitantes han descubierto que no es necesario reducir el níquel a concentraciones muy bajas, por ejemplo, por debajo del límite de detección de 1 ppm en peso. Los solicitantes han descubierto que un control dentro de los límites especificados de la cantidad de níquel presente en la composición de metal según la presente invención permite reducir suficientemente el riesgo de formación de compuestos intermetálicos que contienen níquel durante la destilación al vacío de la composición de metal según la presente invención, así como de evitar un mayor riesgo de seguridad e higiene industrial posterior asociado a la posible generación de gas arsina y/o estibina, evitando al mismo tiempo esfuerzos innecesarios en la limpieza de la composición de metal según la presente invención en su preparación como alimentación para una destilación al vacío.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende como máximo un 0,10 % en peso de hierro (Fe), preferiblemente como máximo un 0,070 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,050 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 0,010 % en peso, preferiblemente como máximo un 0,0050 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,0040 %, aún más preferiblemente como máximo un 0,0030 % en peso de hierro. El hierro es un metal que está presente en muchas materias primas disponibles para la recuperación de metales no ferrosos, en particular, en materias primas secundarias, y especialmente en materiales al final de su vida útil. Asimismo, los procedimientos pirometalúrgicos para recuperar metales no ferrosos consumen a menudo cantidades significativas de hierro como producto químico del procedimiento. El hierro es un metal que puede formar compuestos intermetálicos durante la destilación al vacío. Los solicitantes han descubierto que un control dentro de los límites especificados de la cantidad de hierro presente en la composición de metal según la presente invención permite reducir suficientemente el riesgo de formación de compuestos intermetálicos que contienen hierro durante la destilación al vacío de la composición de metal.

En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende al menos un 0,0001 % en peso de hierro (Fe), preferiblemente al menos un 0,0002 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,0003 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,0005 % en peso, preferiblemente al menos un 0,0010 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,0015 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,0020 % en peso de hierro. Los solicitantes han descubierto que no es necesario eliminar el hierro hasta concentraciones muy bajas, por ejemplo, por debajo del límite de detección de 1 ppm en peso. Los solicitantes han descubierto que un control dentro de los límites especificados de la cantidad de hierro presente en la composición de metal según la presente invención permite reducir suficientemente el riesgo de formación de compuestos intermetálicos que contienen hierro durante la destilación al vacío de la composición de metal, evitándose al mismo tiempo esfuerzos innecesarios en la limpieza de la composición de metal según la presente invención en su preparación como alimentación para una destilación al vacío.

5 En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende como máximo un 0,10 % en peso de aluminio (Al), preferiblemente como máximo un 0,050 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,010 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 0,0050 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo un 0,0010 % en peso, preferiblemente como máximo un 0,0005 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,0001 % en peso de aluminio. El aluminio es un metal que está presente en muchas materias primas disponibles para la recuperación de metales no ferrosos, en particular, en las materias primas secundarias, y especialmente en los materiales al final de su vida útil, por ejemplo, latas de bebidas usadas. Asimismo, los procedimientos pirometalúrgicos de recuperación de metales no ferrosos suelen consumir aluminio como producto químico, por ejemplo, como material granulado de aluminio, para la eliminación de cobre de las corrientes de metal líquidas tipo soldadura. El aluminio es un metal que puede formar compuestos intermetálicos durante la destilación al vacío. Los solicitantes han descubierto que un control dentro de los límites especificados de la cantidad de aluminio presente en la composición de metal según la presente invención permite reducir suficientemente el riesgo de formación de compuestos intermetálicos que contienen aluminio durante la destilación al vacío de la composición de metal según la presente invención.

15 En una realización, la composición de metal según la presente invención comprende al menos un 0,0001 % en peso de aluminio (Al), preferiblemente al menos un 0,0002 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,0003 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,0005 % en peso, preferiblemente al menos un 0,0010 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,0015 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,0020 % en peso de aluminio. Los solicitantes han descubierto que no es necesario eliminar el aluminio hasta concentraciones muy bajas, por ejemplo, por debajo del límite de detección de 1 ppm en peso. Los solicitantes han descubierto que un control dentro de los límites especificados de la cantidad de aluminio presente en la composición de metal según la presente invención permite reducir suficientemente el riesgo de formación de compuestos intermetálicos que contienen aluminio durante la destilación al vacío de la composición de metal según la presente invención, evitando al mismo tiempo esfuerzos innecesarios en la limpieza de la composición de metal según la presente invención en su preparación como alimentación para una destilación al vacío.

25 En una realización, la composición de metal según la presente invención es un líquido fundido. La presente invención se refiere al comportamiento de la composición de metal según la presente invención como líquido fundido en los pasos pirometalúrgicos del procedimiento según la presente invención, en particular, el comportamiento como líquido hirviendo, y sobre el modo en que determinados elementos pueden influir en dicho comportamiento. Cualquier cuestión relativa a las estructuras cristalinas cuando las corrientes como parte del procedimiento según la presente invención se solidifican al enfriarse se limita bastante, así, a puntos específicos del procedimiento en los que, por poner un ejemplo, un líquido fundido se vierte en ánodos como alimentación para un paso de electrólisis, o como parte del paso de cristalización fraccionada, o cuando los productos finales de primera calidad se vierten en lingotes u otras formas comercializables.

35 En una realización de la presente invención, la composición de metal según la presente invención comprende al menos 15 ppm en peso de plata (Ag). Preferiblemente, la composición de metal según la presente invención comprende al menos 20 ppm en peso de plata, más preferiblemente al menos 30 ppm en peso, aún más preferiblemente al menos 40 ppm en peso, preferiblemente al menos 50 ppm en peso, más preferiblemente al menos 60 ppm en peso, aún más preferiblemente al menos 70 ppm en peso, preferiblemente al menos 80 ppm en peso, más preferiblemente al menos 90 ppm en peso, aún más preferiblemente al menos 95 ppm en peso de plata. Opcionalmente, la composición de metal comprende como máximo 450 ppm en peso de plata, preferiblemente como máximo 400 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 350 ppm en peso, aún más preferiblemente como máximo 300 ppm en peso, incluso más preferiblemente como máximo 250 ppm en peso, preferiblemente como máximo 200 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 150 ppm en peso, aún más preferiblemente como máximo 120 ppm en peso, incluso más preferiblemente como máximo 110 ppm en peso, preferiblemente como máximo 100 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 90 ppm en peso de plata. Los solicitantes han descubierto que se permite una cantidad limitada de plata, tal como se especifica, en la composición de metal según la presente invención debido a que la mayoría de ella puede evaporarse y destilarse de la corriente principal de estaño junto con el plomo y el antimonio que se evaporan en el paso posterior de destilación al vacío, de manera que, por último, puede obtenerse un producto de primera calidad de estaño de alta pureza que cumple las expectativas del cliente y también es adecuado para los usos finales más exigentes. Permitir algo de plata en esta corriente relaja los objetivos operativos de los pasos anteriores del procedimiento que producen la composición de metal rica en estaño según la presente invención.

50 Por otra parte, los solicitantes han descubierto que se permite una cantidad limitada de plata y que no está justificado realizar esfuerzos adicionales para eliminar el contenido de plata hasta límites muy bajos. Por tanto, los solicitantes prefieren que la composición de metal según la presente invención comprenda al menos la concentración mínima de plata que se especificó anteriormente.

55 En una realización de la presente invención, la composición de metal según la presente invención comprende al menos 100 ppm en peso y como máximo 1000 ppm en peso de indio (In). Preferiblemente, la composición de metal según la presente invención comprende al menos 200 ppm en peso de indio, más preferiblemente al menos 300 ppm en peso, aún más preferiblemente al menos 400 ppm en peso. Opcionalmente, la composición de metal según la presente invención comprende como máximo 900 ppm en peso de indio, preferiblemente como máximo 800 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 700 ppm en peso, incluso más preferiblemente como máximo 600 ppm en peso, preferiblemente como máximo 500 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 400 ppm en peso de indio. Los

solicitantes han descubierto que el indio puede evaporarse en el paso de destilación, lo que da como resultado que la mayoría del indio se elimine del precursor del producto de estaño como residuo de destilación, y que solo una pequeña cantidad de indio pueda acabar como únicamente una pequeña cantidad de contaminante en el producto de primera calidad de estaño de alta pureza. Los solicitantes han descubierto que la concentración resultante de indio en el producto de primera calidad de estaño de alta pureza es admisible para su comercialización. Es más, la pequeña cantidad de indio presente en el producto final de estaño aporta la ventaja de reducir la temperatura a la que puede presentarse un fenómeno denominado «peste del estaño». La peste del estaño es una conversión autocatalítica a temperaturas suficientemente bajas de la forma beta blanca del estaño sólido continuo en la forma de polvo de estaño-alfa gris que puede proporcionar a la superficie de estaño blanco un aspecto gris apagado y, posiblemente, debido a la naturaleza autocatalítica de la conversión, incluso puede conducir a la disgregación física del objeto metálico de estaño en un polvo gris.

En una realización del procedimiento según la presente invención, la mezcla de soldadura que se proporciona en el paso a) cumple al menos una de las siguientes condiciones y preferiblemente todas:

- comprender al menos un 45 % en peso de plomo (Pb);
- comprender al menos un 10 % en peso de estaño (Sn);
- comprender al menos un 90 % en peso de estaño y plomo juntos;
- comprender al menos un 0,42 % en peso de antimonio (Sb); y
- comprender al menos un 0,0010 % en peso de plata (Ag).

Preferiblemente, la mezcla de soldadura comprende al menos un 50 % en peso de plomo, más preferiblemente al menos un 55 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 60 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 65 % en peso, preferiblemente al menos un 70 % en peso de plomo y opcionalmente como máximo un 95 % en peso de plomo, preferiblemente como máximo un 90 % en peso, más preferiblemente como máximo un 85 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 80 % en peso, preferiblemente como máximo un 75 % en peso de plomo. Los solicitantes han descubierto que una mayor cantidad de plomo es favorable para las operaciones de los pasos del procedimiento que producen la mezcla de soldadura, debido a que el plomo aporta el beneficio de una mayor densidad y, por lo tanto, de mejores separaciones físicas. Los solicitantes prefieren mantenerse por debajo del límite superior especificado, con el fin de poder admitir más estaño, que es más valioso que el plomo, de modo que pueda obtenerse un mayor valor económico del procesamiento de la mezcla de soldadura en el procedimiento según la presente invención.

En una realización, la mezcla de soldadura comprende al menos un 15 % en peso de estaño, preferiblemente al menos un 20 % en peso, más preferiblemente al menos un 22 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 24 % en peso, preferiblemente al menos un 26 % en peso, más preferiblemente al menos un 28 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 30 % en peso de estaño. Los solicitantes han descubierto que una mayor cantidad de estaño en la soldadura reduce el punto de fusión de la mezcla, lo que hace más fácil el manejo con menos energía de calentamiento. Una mayor cantidad de estaño en la mezcla de soldadura también conduce a una mayor producción del producto de primera calidad de estaño y, por lo tanto, a un mayor valor económico de la producción del procedimiento según la presente invención.

En una realización, la mezcla de soldadura comprende al menos un 91 % en peso de estaño y plomo juntos, preferiblemente al menos un 92 % en peso, más preferiblemente al menos un 93 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 94 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 95 % en peso, más preferiblemente al menos un 96 % en peso, más preferiblemente al menos un 96,5 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 97 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 97,5 % en peso, preferiblemente al menos un 98 % en peso, más preferiblemente al menos un 98,5 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 98,7 % en peso de estaño y plomo juntos. La mezcla de soldadura es una corriente de alimentación para la recuperación de estaño y plomo de alta pureza, mediante el procedimiento según la presente invención. Por tanto, un mayor contenido de estaño y plomo aumenta, por tanto, la cantidad de productos de primera calidad que pueden recuperarse de la mezcla de soldadura y reduce la cantidad de corrientes de subproductos que suelen ser de menor valor que pueden surgir de la purificación ulterior de los productos de destilación en corrientes de productos de primera calidad.

En una realización, la mezcla de soldadura comprende más de un 0,42 % en peso de antimonio (Sb), preferiblemente al menos un 0,43 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,45 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,47 % en peso, preferiblemente al menos un 0,50 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,55 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,60 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 0,65 % en peso, preferiblemente al menos un 0,75 % en peso, más preferiblemente al menos un 1,0 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 1,5 % en peso, preferiblemente al menos un 2,0 % en peso, más preferiblemente al menos un 2,5 % en peso de antimonio (Sb). Los solicitantes han descubierto que la mezcla de soldadura puede contener cantidades mensurables, e incluso significativas, de antimonio, dentro de los límites especificados, sin que esta presencia de antimonio suponga un deterioro significativo de las capacidades del procedimiento. Los solicitantes han descubierto que esto proporciona una libertad adicional de funcionamiento para los procedimientos anteriores de

los que se deriva la corriente de alimentación para el procedimiento según la presente invención. Gracias a esta admisión de una cantidad de antimonio en la mezcla de soldadura que producen como corriente intermedia y como alimentación para el procedimiento según la presente invención, estos procedimientos anteriores permiten aceptar una cantidad de materias primas en las que hay antimonio. El antimonio puede estar en una variedad de materias primas primarias y/o secundarias para metales no ferrosos, así como en muchos materiales al final de su vida útil. Por poner un ejemplo, el antimonio puede estar en el plomo que se usaba desde la época romana para la fontanería. En la actualidad, estos materiales pueden estar disponibles como materiales de demolición, a menudo en combinación con cobre para tuberías y otros fines, y con estaño y plomo para las conexiones de soldadura. Permitir una cantidad de antimonio en la mezcla de soldadura proporciona a los procedimientos anteriores la capacidad de aceptar tales materiales al final de su vida útil mezclados. Los solicitantes han descubierto que se permiten concentraciones significativas de antimonio en la mezcla de soldadura sin que esto cree dificultades significativas para el procedimiento según la presente invención, así como para los procedimientos posteriores que mejoran aún más las corrientes generadas por los pasos de destilación al vacío.

En una realización, la mezcla de soldadura comprende al menos 20 ppm en peso de plata (Ag), preferiblemente al menos 50 ppm en peso, más preferiblemente al menos 100 ppm en peso y aún más preferiblemente al menos 125 ppm en peso, e incluso más preferiblemente al menos 150 ppm en peso de plata. Los solicitantes han descubierto que la plata puede permitirse en cantidades en las corrientes del procedimiento de la presente invención, que son para dicho metal precioso significativo, sin afectar a la operabilidad del procedimiento, debido a que no se encontró que la plata formara fácilmente compuestos intermetálicos durante la destilación al vacío. Esta tolerancia para la plata permite los procedimientos anteriores, que producen la mezcla de soldadura que es la corriente de alimentación adecuada para el procedimiento según la presente invención, y que está en el origen de la composición metálica rica en estaño según la presente invención, aceptar materias primas que contengan plata. La plata tiende a concentrarse en el primer producto de cola, del que puede recuperarse mediante el paso de cristalización fraccionada. Por tanto, la recuperación de plata de la corriente de cola de la destilación de la mezcla de soldadura debería aportar un valor económico adicional al procedimiento según la presente invención.

En una realización del procedimiento según la presente invención, el tercer producto de cola se recicla, al menos parcialmente y de manera preferible en su totalidad, a la alimentación del segundo paso d) de destilación y/o a la alimentación del paso de cristalización fraccionada. Los solicitantes han descubierto que el tercer producto de cola tiene una composición muy adecuada para ser reciclado en al menos uno de los lugares indicados aguas arriba en el procedimiento según la presente invención, gracias a la alta pureza en metales valiosos y al bajo contenido de metales no objetivo en el tercer producto de cola. Esto aporta la ventaja de que los metales valiosos pueden recuperarse en productos de primera calidad apropiados sin altas cargas del procedimiento. Los solicitantes prefieren que la selección de la ubicación del procedimiento para reciclar el tercer producto de cola dependa del contenido de plata de la corriente, debido a que el paso de cristalización fraccionada puede eliminar la plata y evitar, de ese modo, la acumulación de plata en el procedimiento por encima de concentraciones aceptables.

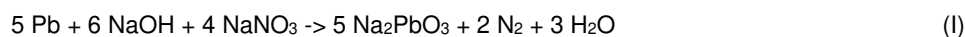
En una realización del procedimiento según la presente invención, se añade una alimentación fresca que contiene plomo a la alimentación del segundo paso d) de destilación. Esto aporta la ventaja de facilitar la evaporación del antimonio en el segundo paso de destilación, mejorando, por lo tanto, la calidad de la separación que puede obtenerse en el segundo paso de destilación.

En una realización del procedimiento según la presente invención, se añade una alimentación fresca que contiene plomo a la alimentación del tercer paso e) de destilación. Los solicitantes han descubierto que también es deseable una cantidad de plomo en la alimentación del tercer paso de destilación, debido a que el plomo facilita la evaporación del antimonio. Esto aporta la ventaja de facilitar la evaporación del antimonio en el tercer paso de destilación, mejorando, por lo tanto, la calidad de la separación que puede obtenerse en el tercer paso de destilación. El plomo diluye la fase de vapor en el paso de destilación y, así, actúa como una especie de portador para el antimonio. Como resultado, el plomo favorece la recuperación de la mayoría del antimonio en la tercera corriente concentrada de plomo y, por lo tanto, contribuye a una producción eficiente del producto de primera calidad de plomo duro. La segunda corriente concentrada de plomo puede contener, por poner un ejemplo, aproximadamente (40/40/20) % en peso de Pb/Sn/Sb. Los solicitantes han descubierto que esta composición de alimentación puede mejorarse aún más. Los solicitantes prefieren diluir la alimentación para el tercer paso de destilación añadiendo alimentación fresca que contenga plomo hasta aproximadamente un (10-12) % en peso de Sb y/o (18-10) % en peso de Sn. Los solicitantes han descubierto que esto proporciona más fase de vapor en el tercer paso de destilación y también reduce el punto de fusión de la alimentación. Esto permite una mejor eliminación del Sb hacia la tercera corriente concentrada de plomo como destilado de cabeza del Sn que se queda en el tercer producto de cola. El beneficio adicional es que, si el tercer producto de cola se recicla a un lugar aguas arriba del segundo paso de destilación, la mejor separación en el tercer paso de destilación reduce la cantidad de antimonio que circula por los pasos de destilación segundo y tercero.

En una realización, el procedimiento según la presente invención comprende además el paso de eliminar al menos un contaminante seleccionado de los metales arsénico y estaño de la tercera corriente concentrada de plomo, produciendo, de ese modo, una corriente de plomo duro purificada como el producto de plomo duro. Los solicitantes han descubierto que la tercera corriente concentrada de plomo puede refinarse más por medios conocidos en la técnica para obtener una corriente de plomo duro purificado como el producto de plomo duro.

En una realización del procedimiento según la presente invención, al menos un contaminante seleccionado entre arsénico y estaño se elimina tratando la tercera corriente concentrada de plomo a una temperatura menor que 600 °C con una segunda base y un segundo oxidante, dando como resultado la formación de un cuarto desecho sobrenadante que contiene un compuesto de metalato del metal contaminante correspondiente, seguido de la separación del cuarto desecho sobrenadante de la corriente de plomo duro purificado.

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



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

Los respectivos compuestos de metalato de sodio se acumulan en una fase sobrenadante, que típicamente se denomina «desecho» o también a veces «escoria». Estos términos se usan a menudo indistintamente, aunque el término «escoria» se usa típicamente para una fase líquida, mientras que «desecho» significa típicamente una fase con una consistencia menos fluida, más sólida. El término «escoria» se usa más típicamente en el contexto de la producción de metales no ferrosos de alto punto de fusión, como el cobre, y por tanto normalmente es un fluido, que comprende a menudo fundamentalmente óxidos metálicos. El término «desecho» se usa más frecuentemente en el contexto de los metales no ferrosos de menor punto de fusión, como Sn, Pb, Zn, Al, y que a menudo se encuentran en forma sólida o pulverulenta. Sin embargo, la delimitación entre estos dos términos en lo que respecta a la consistencia no siempre está clara.

El cuarto desecho sobrenadante puede desnatarse y seguir procesándose, preferiblemente en un paso anterior del procedimiento, para recuperar al menos algunos de sus constituyentes.

El paso de refinado del plomo duro se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 550 °C como máximo, preferiblemente de 500 °C como máximo, más preferiblemente de 450 °C como máximo y, opcionalmente, de al menos 370 °C, preferiblemente de al menos 390 °C, más preferiblemente de al menos 400 °C. El cumplimiento del límite superior de temperatura especificado aporta la ventaja de que la corriente de alimentación, debido a que esta corriente típicamente está disponible a partir del primer paso de destilación al vacío a una temperatura de aproximadamente (960-970) °C, se enfría. Este enfriamiento aporta la ventaja de que el cobre que pueda haber acabado en el condensado del destilado de cabeza del tercer paso de destilación al vacío puede salir de la solución y quedar flotando en la parte superior, de modo que puede eliminarse por desnatado, opcionalmente junto con el desnatado del cuarto desecho sobrenadante. La realización de este paso a una temperatura respetando el límite inferior ofrece la ventaja de una cinética de reacción más rápida. Cualquier otro cobre que pueda haber quedado después de este enfriamiento y desnatado puede eliminarse añadiendo azufre para formar un desecho que contenga CuS, y también eliminar por desnatado ese desecho que contiene CuS del metal líquido.

En una realización del procedimiento según la presente invención, el cuarto desecho sobrenadante comprende como máximo un 1,0 % en peso de cloro, preferiblemente como máximo un 1,0 % en peso de halógenos totales.

Los solicitantes han descubierto que el bajo contenido especificado de cloro y/u otros halógenos en el cuarto desecho sobrenadante hace que el desecho sea más adecuado para introducirse en un paso anterior del procedimiento pirometalúrgico, preferiblemente en un paso del procedimiento en donde al menos uno de los metalatos de sodios de Sn y As pueda reducirse para producir su respectivo metal Sn o As, preferiblemente con el Pb también terminando en su forma elemental.

El cuarto desecho sobrenadante es más aceptable en un paso del procedimiento pirometalúrgico gracias a su contenido limitado de cloro y/o halógenos. El bajo contenido en cloro del desecho reduce el riesgo de arrastre de metales valiosos en los gases de escape de cualquier paso del procedimiento pirometalúrgico en el que se produzcan gases de escape y, así, reduce también el riesgo de formación de precipitados sólidos pegajosos en enfriadores, filtros y otros elementos del equipo de tratamiento de gases de escape asociados a dicho paso del procedimiento pirometalúrgico.

En una realización del procedimiento según la presente invención, el cuarto desecho sobrenadante se recicla a un paso anterior del procedimiento al primer paso de destilación al vacío. Esto aporta la ventaja de que los valores metálicos, en particular, cualquier plomo arrastrado, pueden recuperarse fácilmente como parte de uno de los productos de primera calidad objetivo del procedimiento según la presente invención. Una parte importante del plomo arrastrado en el cuarto desecho sobrenadante puede acabar preferiblemente como parte del producto de primera calidad de plomo blando o, si es necesario, puede hacerse que acabe en la tercera corriente concentrada de plomo y

forme parte del producto de primera calidad de plomo duro.

La ventaja de esta capacidad de reciclado del desecho es que permite un procedimiento global de complejidad mucho menor, en particular, en comparación con las complejísimas rutas de recuperación por vía húmeda descritas en el documento US 1674642.

5 La idoneidad del cuarto desecho sobrenadante para reciclarse a un paso del procedimiento pirometalúrgico permite eliminar simultáneamente en un solo paso del procedimiento más de un contaminante de la primera corriente concentrada de plomo, en este caso As y Sn juntos. Esto representa una mejora significativa en comparación con los pasos de refinado de plomo mucho más complejos descritos en la técnica.

10 En una realización del procedimiento según la presente invención, el segundo oxidante es un oxidante más fuerte que el aire. Los solicitantes prefieren usar un oxidante que sea más fuerte que el aire que contiene un 21 % en volumen de oxígeno. Los solicitantes han descubierto que la selección de un oxidante suficientemente fuerte aporta la ventaja de que la química deseada se ejecuta más rápidamente. La mayor cinética de reacción tiene la ventaja de que se necesita un tiempo de permanencia más corto para obtener una conversión deseada, de modo que se puede usar un recipiente de reacción más pequeño, o un recipiente de reacción dado permite manejar una mayor producción.

15 En una realización del procedimiento según la presente invención, el segundo oxidante se selecciona entre  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$ , ozono, ácido nítrico, manganato de sodio y de potasio, (per)manganato de sodio y de potasio, ácido crómico, carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), dicromato de sodio y de potasio, preferiblemente  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{KNO}_3$ , más preferiblemente  $\text{NaNO}_3$ . Los solicitantes afirman que los oxidantes de esta lista son altamente adecuados, siendo aún más adecuados los elementos preferidos de la lista.

20 En una realización del procedimiento según la presente invención, la segunda base se selecciona entre  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y combinaciones de estos, preferiblemente  $\text{NaOH}$ . Los solicitantes han descubierto que el uso de una base fuerte contribuye a una cinética de reacción rápida y, por lo tanto, a un equipo de reacción más pequeño y, así, a un coste de inversión más bajo. Debido a que con el procedimiento no se necesita una eliminación selectiva de ninguno de los contaminantes objetivo, no es necesario que la segunda base sea selectiva o se haga selectiva a un elemento específico del grupo Zn, As y Sn. Los solicitantes prefieren un (hidr)óxido como segunda base, debido a que se evitan subproductos adicionales tales como  $\text{CO}_2$ . La formación de dióxido de carbono puede provocar la formación de espuma en el baño y la generación de un desecho mucho mayor en volumen y que puede desbordarse por el lateral y representar un riesgo para la seguridad. Los solicitantes prefieren usar  $\text{NaOH}$  porque no genera dióxido de carbono como el carbonato de sodio y debido a que su disponibilidad es más abundante. Los solicitantes prefieren usar hidróxido de sodio sólido debido a que facilita la separación de fases entre las espumas y la corriente de plomo fundido. Puede añadirse arena para endurecer el desecho y facilitar su eliminación. Los solicitantes han descubierto que el  $\text{NaOH}$  como segunda base aporta el beneficio de promover la aglomeración de las espumas flotantes, lo que facilita la eliminación selectiva del cuarto desecho sobrenadante.

35 En una realización del procedimiento según la presente invención, además de  $\text{NaOH}$  y  $\text{NaNO}_3$  también se añade una cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como reactivo para tratar la tercera corriente concentrada de plomo. Los solicitantes han descubierto que esto mejora las características físicas del desecho, debido a que este se vuelve «más seco» y menos adhesivo al equipo. Un desecho «más seco» es un desecho que contiene menos líquido, siendo este último plomo fundido arrastrado desde la fase líquida subyacente. Por tanto, un desecho «más seco» aporta la ventaja de una mejor separación entre el plomo y el desecho, y de que se elimina menos plomo (metálico) con el cuarto desecho sobrenadante y que es necesario recuperar.

40 En una realización del procedimiento según la presente invención, la relación en peso de segunda base relativa al segundo oxidante es de 1,5:1,0 a 4,0:1,0; preferiblemente de 1,8:1 a 2,5:1 cuando, respectivamente, se usa  $\text{NaOH}$  como segunda base y se usa  $\text{NaNO}_3$  como segundo oxidante y se recalcula según la estequiometría para cuando se usan otros compuestos como segunda base y/o segundo oxidante, preferiblemente la relación en peso de la segunda base con respecto al segundo oxidante es como máximo de 2,90 para cuando se usa, respectivamente,  $\text{NaOH}$  como segunda base y  $\text{NaNO}_3$  como segundo oxidante, y se recalcula según la estequiometría para cuando se usan otros compuestos como segunda base y/o segundo oxidante. Los solicitantes han descubierto que el respeto de este intervalo prescrito para la relación entre la segunda base y el segundo oxidante aporta la ventaja de que la viscosidad del cuarto desecho sobrenadante es suficientemente elevada, pero que este desecho no se vuelve excesivamente duro. Los solicitantes prefieren mantenerse por debajo del límite superior de la relación especificada, lo que aporta el beneficio de que la generación de calor de reacción permanece bajo control y se evita un calentamiento excesivo en el paso de refinado del plomo duro. La menor cantidad de base fuerte también hace que el cuarto desecho sobrenadante sea más fácilmente aceptable para su reciclado a un paso anterior del procedimiento pirometalúrgico, debido a que el  $\text{NaOH}$ , u otra base fuerte, es corrosivo para el revestimiento refractario del equipo de ese paso. Por tanto, menos  $\text{NaOH}$  u otra base puede conducir a un menor desgaste del revestimiento refractario del equipo al que se recicla el cuarto desecho sobrenadante.

En una realización del procedimiento según la presente invención, la segunda base y el segundo oxidante se mezclan entre sí antes de que se introduzcan en el tratamiento. Esto aporta la ventaja de una adición simplificada y más fácil de los productos químicos, en comparación con los métodos de contacto y/o adición descritos en la técnica. Los

- solicitantes han descubierto que este paso de tratamiento puede realizarse fácilmente en una sola operación. En particular, cuando el cuarto desecho sobrenadante se recicla en un paso del procedimiento pirometalúrgico, los solicitantes han descubierto que el contaminante recuperado, junto con el plomo presente en plomada de sodio sobrante de la reacción (I) que no haya reaccionado por ninguna de las reacciones (II) a (III) y con el plomo que sea físicamente arrastrado con el cuarto desecho sobrenadante después de su separación del producto de plomo duro purificado, puede procesarse y recuperarse fácilmente de forma conjunta. El procedimiento según la presente invención es también menos sensible que los procedimientos en la técnica a una presencia limitada de plomo, arrastrado o como su oxisal, en el desecho. Este reciclaje adicional de plomo representa solo una ineficiencia limitada del procedimiento, siempre que las cantidades sigan siendo razonables.
- 5
- 10 En una realización del procedimiento según la presente invención, la tercera corriente concentrada de plomo comprende al menos un 0,50 % en peso y como máximo un 15,0 % en peso de antimonio. La presencia de antimonio en el intervalo según lo especificado aporta el beneficio de mejorar las propiedades del producto de primera calidad de plomo duro derivado de la tercera corriente concentrada de plomo en vista de los usos finales en que se prefiere plomo duro a plomo blando.
- 15 En una realización, el procedimiento según la presente invención comprende el paso de cristalización fraccionada. Esto aporta el beneficio de que el procedimiento también produce un subproducto que es rico en plata y que puede contribuir al valor económico de los productos producidos por el procedimiento según la presente invención. En una realización del procedimiento según la presente invención, también se añade una alimentación fresca adecuada como alimentación adicional al paso del cristalizador.
- 20 En una realización del procedimiento según la presente invención, la alimentación al paso de cristalización fraccionada comprende al menos un 0,1 % en peso y como máximo un 20,0 % en peso de plomo.
- Los solicitantes han descubierto que la presencia de plomo en el intervalo especificado aporta ventajas significativas. Una ventaja es que una presencia mínima de plomo, tal como se especifica, en la alimentación al paso de cristalización fraccionada es un factor facilitador del procedimiento para el paso de cristalización fraccionada.
- 25 Una mezcla del 38,1 % en peso de Pb y 61,9 % en peso de Sn tiene una temperatura de fusión de solo 183 °C, es decir, menor que las temperaturas de fusión del plomo puro (327,5 °C) y del estaño puro (232 °C). La mezcla 38,1/61,9 por ciento Pb/Sn se denomina composición eutéctica. Cuando se enfría una mezcla binaria fundida de estaño y plomo que tiene una composición diferente de la composición eutéctica, se forman cristales que tienen una composición que difiere aún más de la composición eutéctica, y queda una fase líquida que tiene una composición más cercana a la composición eutéctica. Los solicitantes han descubierto que este fenómeno permite separar una mezcla adecuada de plomo y estaño, mediante cristalización fraccionada, en un producto enriquecido en Sn o Pb, en la parte cristalina, y en un producto con una composición más próxima a la composición eutéctica, en la parte líquida. La mínima presencia de plomo en el material de partida permite separar, así, por cristalización fraccionada un producto de estaño de mayor pureza en el extremo de cristal de un producto líquido que contiene más plomo que el material de partida.
- 30
- 35 Los solicitantes han descubierto, además, con una mezcla de plomo y estaño que contiene más estaño que la composición eutéctica de estaño con plomo, y si esa mezcla contiene además cantidades relativamente pequeñas de plata, que, en una cristalización fraccionada de la mezcla, la plata tiende a permanecer con la mayoría del plomo en la fase líquida, y que pueden obtenerse cristales de estaño con un contenido mucho más bajo en plata y plomo. Los solicitantes han descubierto que el plomo actúa como portador de la plata. Los solicitantes han descubierto, además,
- 40 en dicho procedimiento de cristalización fraccionada, que la plata puede concentrarse desde un nivel inferior en la mezcla de alimentación hasta un nivel superior en el producto del cristalizador líquido.
- Los solicitantes han descubierto además que, cuando la cantidad de plomo en la alimentación al paso de cristalización fraccionada se mantiene por debajo del límite superior especificado, el aumento de la concentración de plata de la alimentación al producto de cristalización líquido puede mejorarse significativamente. Los solicitantes han descubierto que esto permite procesar materiales de partida que contienen concentraciones de plata bastante bajas y, sin embargo, al mismo tiempo, obtener una corriente de producto limitada en volumen y significativamente enriquecida en plata, de forma que resulta adecuada para su ulterior procesamiento con el fin de recuperar la plata.
- 45
- Preferiblemente, la cantidad de plomo en la alimentación al paso de cristalización fraccionada es al menos un 0,15 % en peso, preferiblemente al menos un 0,20 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,30 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,40 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 0,50 % en peso, preferiblemente al menos un 0,60 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,70 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,80 % en peso, preferiblemente al menos un 0,90 % en peso y más preferiblemente al menos un 1,00 % en peso. El plomo es un facilitador del paso de cristalización fraccionada y actúa como disolvente de la plata que en el paso se quiere eliminar de la corriente principal de estaño bruto. La plata se queda con la mayoría del plomo y acaba en el drenaje, y la composición del drenaje se aproxima a la composición eutéctica del 38,1 % en peso / 61,9 % en peso de Pb/Sn. Respetar su límite inferior para la presencia de Pb favorece la operatividad del paso de cristalización fraccionada, por ejemplo, en la medida en que asegura una fase líquida suficiente en las etapas del cristalizador en las que se desea un contacto bueno e íntimo entre el líquido y los cristales para obtener una separación eficaz.
- 55

Preferiblemente, la alimentación al paso de cristalización fraccionada comprende como máximo un 20,0 % en peso de Pb, preferiblemente como máximo un 18,0 % en peso, más preferiblemente como máximo un 16,0 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 14,0 % en peso, preferiblemente como máximo un 12,0 % en peso de Pb, preferiblemente como máximo un 10,0 % en peso, más preferiblemente como máximo un 8,0 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 7,5 % en peso, preferiblemente como máximo un 6,5 % en peso de Pb, preferiblemente como máximo un 6,0 % en peso, más preferiblemente como máximo un 5,5 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 5,25 % en peso, preferiblemente como máximo un 5,00 % en peso, más preferiblemente como máximo un 4,90 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 4,80 % en peso, preferiblemente como máximo un 4,0 % en peso, más preferiblemente como máximo un 3,00 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 2,00 % en peso de Pb, preferiblemente como máximo un 1,50 % en peso de Pb. Con cantidades más bajas de plomo en la alimentación al paso de cristalización fraccionada, los solicitantes han descubierto que el volumen del primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata puede mantenerse más bajo y la concentración de plata en el drenaje puede mantenerse más alta. Esto aporta la ventaja de que se puede recuperar plata de materias primas más diluidas, mientras que al mismo tiempo se produce un primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata con contenido suficientemente alto en plata para permitir una recuperación efectiva y eficiente de la plata de este. El menor volumen y el mayor contenido de plata del primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata también benefician la eficiencia y eficacia de los pasos del procedimiento para la recuperación de la plata del primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata.

En una realización del procedimiento según la presente invención, la concentración de plomo en la alimentación al paso de cristalización fraccionada es al menos 3,0 y preferiblemente al menos 5,0 veces la concentración de plata en la alimentación al paso de cristalización fraccionada, preferiblemente al menos 4,0; más preferiblemente al menos 5,0; aún más preferiblemente al menos 6,0; e incluso más preferiblemente al menos 7,0 veces la concentración de plata en la alimentación. Los solicitantes han descubierto que el respeto de este límite inferior para la relación entre la concentración de plomo y la de plata en la alimentación a la cristalización fraccionada evita que la composición del primer producto líquido de drenaje enriquecido en plata se aproxime a una composición eutéctica en el diagrama ternario de plomo-estaño-plata.

En una realización del procedimiento según la presente invención, la alimentación al paso de cristalización fraccionada comprende al menos 10 ppm en peso de plata (Ag), preferiblemente al menos 20 ppm en peso, más preferiblemente al menos 25 ppm en peso, aún más preferiblemente al menos 30 ppm en peso, incluso más preferiblemente al menos 50 ppm en peso, preferiblemente al menos 100 ppm en peso, más preferiblemente al menos 200 ppm en peso, aún más preferiblemente al menos 300 ppm en peso, incluso más preferiblemente al menos 500 ppm en peso, preferiblemente al menos 750 ppm en peso, más preferiblemente al menos 1000 ppm en peso, aún más preferiblemente al menos 1100 ppm en peso, incluso más preferiblemente al menos 1200 ppm en peso de plata, y opcionalmente como máximo un 0,85 % en peso de plata, preferiblemente como máximo un 0,80 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,75 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 0,70 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo un 0,65 % en peso, preferiblemente como máximo un 0,60 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,55 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 0,50 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo un 0,45 % en peso, preferiblemente como máximo un 0,40 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,35 % en peso, aún más preferiblemente como máximo un 0,30 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo un 0,25 % en peso, preferiblemente como máximo un 0,20 % en peso, más preferiblemente como máximo un 0,175 % en peso o como máximo 1750 ppm en peso, aún más preferiblemente como máximo 1600 ppm en peso, incluso más preferiblemente como máximo 1500 ppm en peso. Un mayor contenido de plata en la mezcla de estaño bruto como alimentación al paso de cristalización fraccionada aporta el beneficio de que hay más plata disponible para su recuperación, y de que el primer producto líquido de drenaje enriquecido en plata del paso de cristalización fraccionada puede contener más plata y, por lo tanto, no solo representar un mayor valor económico, sino que la recuperación de la plata puede hacerse de manera más eficiente y más eficaz. Respetar el límite superior del contenido de plata aporta la ventaja de que la composición del drenaje corre un riesgo menor de acercarse a la composición eutéctica en el diagrama ternario para Pb/Sn/Ag. El límite superior del contenido de plata en la mezcla de estaño bruto como alimentación al paso de cristalización fraccionada también aporta la ventaja de que permite un aumento significativo de la concentración desde la alimentación hasta el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata del cristizador, de manera que el procedimiento permite aceptar materias primas con menor contenido de plata, es decir, que pueden estar muy diluidas en Ag.

En una realización del procedimiento según la presente invención, el primer producto enriquecido en estaño comprende al menos un 0,10 % en peso de plomo, preferiblemente un contenido mayor que un 0,10 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,15 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,20 % en peso de plomo. Esto aporta la ventaja de que esta corriente es más adecuada como alimentación para el segundo paso de destilación en el que el plomo y el antimonio deben eliminarse por evaporación de la corriente principal de estaño, y en el que el plomo, más volátil, facilita la evaporación del antimonio diluyendo la fase de vapor en el paso de destilación. Así, el plomo actúa como una especie de portador del antimonio. Los solicitantes han descubierto que el plomo, en combinación con el antimonio y después del tercer paso de destilación, proporciona un producto de destilado de cabeza que es adecuado para derivar de ahí un producto de primera calidad de plomo duro.

En una realización del procedimiento según la presente invención, la alimentación al paso de cristalización fraccionada comprende además al menos 1 ppm en peso de al menos un metal seleccionado entre cobre, hierro, bismuto, níquel,

zinc, oro, indio y arsénico. La presencia de trazas de cobre y hierro es un claro indicador de que la mezcla de soldadura se obtiene como subproducto de la producción de cobre mediante un procedimiento pirometalúrgico. La admisión de pequeñas cantidades de los metales enumerados ofrece flexibilidad a los procedimientos previos que proporcionan la mezcla de soldadura como materia prima para el primer paso de destilación. Los solicitantes han descubierto que muchos de los metales enumerados tienden a acabar, al menos parcialmente, en el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata del paso de cristalización, a veces incluso a concentrarse en el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata, y, por lo tanto, se eliminan, al menos parcialmente, de la corriente principal de estaño, de la que puede derivarse más fácilmente un producto de primera calidad de estaño de alta pureza.

En una realización del procedimiento según la presente invención, la alimentación al paso de cristalización fraccionada comprende al menos un 99,0 % en peso de estaño, plomo, antimonio y plata, preferiblemente al menos un 99,1 % en peso, más preferiblemente al menos un 99,2 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 99,3 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 99,4 % en peso, preferiblemente al menos un 99,5 % en peso, más preferiblemente al menos un 99,6 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 99,7 % en peso de estaño, plomo, antimonio y plata junto. Esto aporta la ventaja de que la alimentación al paso de cristalización fraccionada contiene menos de otros materiales, que posiblemente pueden representar una carga para el procesamiento ulterior de los productos del cristizador y/o pueden representar un contaminante en al menos uno de los productos de primera calidad que pueden derivarse de ahí.

En una realización del procedimiento según la presente invención, el segundo producto de cola se refina ulteriormente para obtener un producto de primera calidad de estaño de alta pureza. Los solicitantes han descubierto que el segundo producto de cola es altamente adecuado para ser refinado ulteriormente con el fin de obtener un producto de primera calidad de estaño de alta pureza que tenga un valor económico excelente.

En una realización del procedimiento según la presente invención, el segundo producto de cola se trata con aluminio metálico, preferiblemente en exceso estequiométrico en relación con la cantidad de antimonio presente, preferiblemente acompañado de mezclado y enfriamiento de la mezcla reaccionante por debajo de 400 °C, seguido de separación del desecho que contiene Al/Sb/As formado por el tratamiento. Los solicitantes han descubierto que el aluminio forma fácilmente compuestos intermetálicos sólidos con trazas de contaminantes en la corriente de estaño, en particular, con antimonio. Los solicitantes prefieren usar un exceso estequiométrico de aluminio, ya que es más eficaz para eliminar el antimonio, mientras que el aluminio restante se elimina con bastante facilidad, como se describe más adelante en este documento. La mezcla y el enfriamiento facilitan la reacción y la separación de los compuestos sólidos formados a partir del estaño fundido. Los solicitantes prefieren enfriar a una temperatura de aproximadamente 250 °C, debido a que han descubierto que esto proporciona el mejor equilibrio entre la cinética de reacción favorecida por las altas temperaturas y una separación mejorada, favorecida por las temperaturas más bajas. El desecho que contiene Al/Sb/As que se forma puede desnatarse de un paso anterior del procedimiento pirometalúrgico y reciclarse a un paso anterior del procedimiento pirometalúrgico. Los solicitantes prefieren recoger el desecho que contiene Al/Sb/As en bidones de acero cerrados y sellados, para evitar el contacto del desecho con el agua, que podría generar la formación de los gases altamente tóxicos arsina y/o estibina. El aluminio se añade preferiblemente en forma de gránulos, que ofrecen una alta superficie sin generar problemas de polvo. Los solicitantes prefieren añadir estos gránulos a un baño sin mezclado violento, preferiblemente estático, para evitar que cualquier gránulo húmedo pueda explotar debido al contacto repentino con el estaño líquido caliente.

En una realización del procedimiento según la presente invención, el segundo producto de cola, después del tratamiento de aluminio y preferiblemente también después de la eliminación del desecho que contiene Al/Sb/As, se trata con una tercera base, preferiblemente seleccionada de NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y combinaciones de estos, más preferiblemente NaOH, seguido de la separación del desecho que contiene base que se forma por el tratamiento. Los solicitantes prefieren desnatar el desecho que contiene Al/Sb/As antes de la adición de la tercera base para necesitar menos de esa base. Los solicitantes prefieren usar NaOH como tercera base debido a que se forma un desecho de aluminato de sodio que es más aceptable para reciclar en un paso del procedimiento pirometalúrgico anterior. Los solicitantes prefieren realizar este tratamiento de forma iterativa en pasos repetidos sucesivamente y basándose en un análisis de la corriente de estaño para determinar su contenido de aluminio, a fin de ahorrar en el consumo de productos químicos. La química prevista puede generar hidrógeno gaseoso, por lo que los solicitantes prefieren arrojar una cantidad de gránulos de azufre sobre el líquido que reacciona, de manera que el azufre se encienda a las temperaturas del procedimiento en caliente y queme el hidrógeno que pueda haber surgido de la reacción. El desecho puede endurecerse añadiendo dióxido de silicio, preferiblemente en forma de arena.

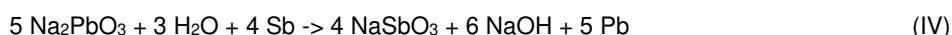
En una realización del procedimiento según la presente invención, el segundo producto de cola, después del tratamiento con la tercera base, se trata con azufre, seguido de la separación del desecho que contiene S formado por el tratamiento. El azufre reacciona con el sodio y forma un desecho de Na<sub>2</sub>S. Al final de este tratamiento, los solicitantes prefieren intensificar la velocidad de agitación para aspirar más oxígeno del aire ambiente, que oxida el azufre restante tras la reacción, y los óxidos de azufre que se forman pueden escapar fácilmente del producto final líquido.

En una realización, el procedimiento según la presente invención comprende el paso de eliminar al menos un contaminante seleccionado entre los metales arsénico, estaño y antimonio de la primera corriente concentrada de plomo obtenida en el primer paso b) de destilación, produciendo de ese modo una corriente de plomo blando purificado como producto de plomo blando. Los solicitantes han descubierto que, usando medios conocidos en la técnica, puede

derivarse un producto de primera calidad de plomo blando a partir de la primera corriente concentrada de plomo eliminando el arsénico, el estaño y/o el antimonio de ahí. Preferiblemente, los solicitantes realizan este paso de refinado del plomo blando tal como se describe en el documento WO 2020/157165 A1.

5 En una realización del procedimiento según la presente invención, al menos un contaminante se elimina tratando la primera corriente concentrada de plomo a una temperatura menor que 600 °C con una primera base y un primer oxidante, dando como resultado la formación de un tercer desecho sobrenadante que contiene un compuesto de metalato del metal contaminante correspondiente, seguido de la separación del tercer desecho sobrenadante de la corriente de plomo blando purificado que se convierte en el producto de primera calidad de plomo blando del procedimiento según la presente invención.

10 La primera corriente concentrada de plomo se pone en contacto preferiblemente con una combinación de NaOH y NaNO<sub>3</sub>. La química que se pretende con estos productos químicos es la misma que la explicada antes por las reacciones (I) a (III), con la adición de la reacción siguiente:



15 Los compuestos de metalato de sodio formados incluyen ahora como objetivo también antimoniato de sodio. Los respectivos compuestos de metalato de sodio se acumulan en el tercer desecho sobrenadante. Este desecho puede desespumarse y procesarse ulteriormente, de manera preferible en un paso anterior del procedimiento pirometalúrgico, para recuperar al menos algunos de sus constituyentes.

20 En una realización del procedimiento según la presente invención, el paso de refinado del plomo blando se realiza a una temperatura de 550 °C como máximo, preferiblemente de 500 °C como máximo, más preferiblemente de 450 °C como máximo y, opcionalmente, de al menos 370 °C, preferiblemente de al menos 390 °C, más preferiblemente de al menos 400 °C. El cumplimiento del límite superior de temperatura especificado aporta la ventaja de que la corriente de alimentación, debido a que esta corriente típicamente está disponible a partir del primer paso de destilación a una temperatura de aproximadamente (960-970) °C, se enfría. Este enfriamiento aporta la ventaja de que el cobre que pueda haber acabado en la primera corriente concentrada de plomo como destilado de cabeza del primer paso de destilación al vacío puede salir de la solución y quedar flotando en la parte superior, de modo que puede eliminarse por desnatado, opcionalmente junto con el desnatado del tercer desecho sobrenadante. La realización de este paso a una temperatura respetando el límite inferior aporta la ventaja de una cinética de reacción más rápida. Cualquier cobre que pueda haber quedado después de este enfriamiento y desnatado puede eliminarse añadiendo azufre para formar un desecho que contenga CuS, y también eliminar por desnatado ese desecho que contiene CuS del metal líquido.

30 En una realización del procedimiento según la presente invención, el primer oxidante es un oxidante más fuerte que el aire. Los solicitantes prefieren usar un oxidante que sea más fuerte que el aire que contiene un 21 % en volumen de oxígeno. Los solicitantes han descubierto que la selección de un oxidante suficientemente fuerte aporta la ventaja de que la química deseada se ejecuta más rápidamente. La mayor cinética de reacción aporta la ventaja de que se necesita un tiempo de permanencia más corto para obtener una conversión deseada, de modo que se puede usar un recipiente de reacción más pequeño, o un recipiente de reacción dado permite manejar una mayor producción.

35 En una realización del procedimiento según la presente invención, el tercer desecho sobrenadante contiene como máximo un 1,0 % en peso de cloro, preferiblemente como máximo un 1,0 % en peso de halógenos totales.

40 Los solicitantes han descubierto que el bajo contenido especificado de cloro y/u otros halógenos en el tercer desecho sobrenadante hace que el desecho sea más adecuado para introducirse en un paso anterior del procedimiento pirometalúrgico, preferiblemente en un paso del procedimiento en donde al menos uno de los metalatos de sodio de Sn, Sb y As pueda reducirse para producir su respectivo metal Sn, Sb o As, preferiblemente con el Pb también terminando en su forma elemental.

45 El tercer desecho sobrenadante es más aceptable en un paso del procedimiento pirometalúrgico gracias a su contenido limitado de cloro y/o halógenos. El bajo contenido en cloro del desecho reduce el riesgo de arrastre de metales valiosos en los gases de escape de cualquier paso del procedimiento pirometalúrgico en el que se produzcan gases de escape y, así, se reduce también el riesgo de formación de precipitados sólidos pegajosos en enfriadores, filtros y otros elementos del equipo de tratamiento de gases de escape asociados a dicho paso del procedimiento pirometalúrgico.

50 En una realización del procedimiento según la presente invención, el tercer desecho sobrenadante se recicla a un paso anterior del procedimiento del primer paso de destilación al vacío. Esto aporta la ventaja de que los valores metálicos, en particular, cualquier plomo arrastrado, pueden recuperarse fácilmente como parte de uno de los productos de primera calidad objetivo del procedimiento según la presente invención. Una parte importante del plomo arrastrado en el tercer desecho sobrenadante puede acabar preferiblemente como parte del producto de primera calidad de plomo blando o, si es necesario, puede hacerse que acabe en la tercera corriente concentrada de plomo y forme parte del producto de primera calidad de plomo duro.

55 La ventaja de esta capacidad de reciclado del desecho es que permite un procedimiento global de complejidad mucho menor, en particular, en comparación con las complejíssimas rutas de recuperación química por vía húmeda descritas en el documento US 1674642.

La idoneidad del tercer desecho sobrenadante para reciclarse a un paso del procedimiento pirometalúrgico permite eliminar simultáneamente en un solo paso del procedimiento más de un contaminante de la primera corriente concentrada de plomo, en este caso As, Sb y Sn juntos. Esto representa una mejora significativa en comparación con los pasos de refinado de plomo mucho más complejos descritos en la técnica.

5 En una realización del procedimiento según la presente invención, el primer oxidante se selecciona entre  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$ , ozono, ácido nítrico, manganato de sodio y de potasio, (per)manganato de sodio y de potasio, ácido crómico, carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), dicromato de sodio y de potasio, preferiblemente  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{KNO}_3$ , más preferiblemente  $\text{NaNO}_3$ . Los solicitantes afirman que los oxidantes de esta lista son altamente adecuados, siendo aún más adecuados los elementos preferidos de la lista.

10 En una realización del procedimiento según la presente invención, la primera base se selecciona entre  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y combinaciones de estos, preferiblemente  $\text{NaOH}$ . Los solicitantes han descubierto que el uso de una base fuerte contribuye a una cinética de reacción rápida y, por lo tanto, a un equipo de reacción más pequeño y, así, a un coste de inversión más bajo. Debido a que con el procedimiento no se necesita una eliminación selectiva de ninguno de los contaminantes objetivo, no es necesario que la primera base sea selectiva o se haga selectiva a un elemento específico del grupo Zn, As, Sb y Sn. Los solicitantes prefieren un (hidr)óxido como primera base, debido a que se evitan subproductos adicionales tales como  $\text{CO}_2$ . La formación de dióxido de carbono puede provocar la formación de espuma en el baño y la generación de un desecho mucho mayor en volumen y que puede desbordarse por el lateral y representar un riesgo para la seguridad. Los solicitantes prefieren usar  $\text{NaOH}$  debido a que no genera dióxido de carbono como el carbonato de sodio y debido a que su disponibilidad es más abundante. Los solicitantes prefieren usar hidróxido de sodio sólido debido a que facilita la separación de fases entre las espumas y la corriente de plomo fundido. Puede añadirse arena para endurecer el desecho y facilitar su eliminación. Los solicitantes han descubierto que el  $\text{NaOH}$  como primera base aporta el beneficio de promover la aglomeración de las espumas flotantes, lo que facilita la eliminación selectiva del tercer desecho sobrenadante.

25 En una realización del procedimiento según la presente invención, además de  $\text{NaOH}$  y  $\text{NaNO}_3$  también se añade una cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como reactivo para tratar la primera corriente concentrada de plomo. Los solicitantes han descubierto que esto mejora las características físicas del tercer desecho sobrenadante, debido a que este se vuelve «más seco» y menos adhesivo al equipo. Un desecho «más seco» es un desecho que contiene menos líquido, siendo este último plomo fundido arrastrado desde la fase líquida subyacente. Por tanto, un desecho «más seco» aporta la ventaja de una mejor separación entre el plomo líquido y el desecho, y de que se elimina menos plomo (metálico) con el tercer desecho sobrenadante y que es necesario recuperar.

35 En una realización del procedimiento según la presente invención, la relación en peso de la primera base relativa al primer oxidante usado es de 1,5:1,0 a 4,0:1,0; preferiblemente es de 2:1 a 3:1 cuando, respectivamente, se usa  $\text{NaOH}$  como la primera base y se usa  $\text{NaNO}_3$  como el primer oxidante, y se recalcula según la estequiometría para cuando otros compuestos se están usando como primera base y/o primer oxidante. Alternativamente, los solicitantes prefieren aplicar una relación molar de la primera base sobre el primer oxidante en el intervalo de 3,18-8,5; preferiblemente 4,25-6,38. Los solicitantes han descubierto que el respeto de este intervalo prescrito para la relación entre la primera base y el primer oxidante aporta la ventaja de que la viscosidad del tercer desecho sobrenadante es suficientemente alta, pero que este desecho no se endurece excesivamente.

40 En una realización del procedimiento según la presente invención, la relación en peso de la primera base respecto al primer oxidante usado es 2,90 como máximo, cuando, respectivamente, se usa  $\text{NaOH}$  como la primera base y se usa  $\text{NaNO}_3$  como el primer oxidante, y se recalcula según la estequiometría para cuando otros compuestos se están usando como primera base y/o primer oxidante. Preferiblemente, los solicitantes aplican una relación de 2,80 como máximo; más preferiblemente 2,70 como máximo; aún más preferiblemente 2,60 como máximo; preferiblemente 2,50 como máximo; más preferiblemente 2,40 como máximo; aún más preferiblemente 2,30 como máximo; preferiblemente 2,25 como máximo; más preferiblemente 2,20 como máximo; aún más preferiblemente 2,15 como máximo; preferiblemente 2,10 como máximo; más preferiblemente 2,05 como máximo; aún más preferiblemente 2,00 como máximo. Estos límites se aplican al  $\text{NaOH}$  como primera base y al  $\text{NaNO}_3$  como primer oxidante, y pueden convertirse según la estequiometría en caso de que se usen otro u otros compuestos más distintos. Los límites también pueden convertirse a una relación molar usando el factor  $\ast 85/40$ . Los solicitantes prefieren mantener limitada la cantidad de primera base y, en particular, la cantidad de  $\text{NaOH}$ , en vista del reciclado del tercer desecho sobrenadante a un paso anterior del procedimiento pirometalúrgico y debido a que el  $\text{NaOH}$  u otra base fuerte es corrosiva para el revestimiento refractario del equipo de dicho paso. Por tanto, una menor cantidad de  $\text{NaOH}$  u otra base puede provocar un menor desgaste del revestimiento refractario del equipo al que se recicla el tercer desecho sobrenadante.

55 En una realización del procedimiento según la presente invención, la primera corriente concentrada de plomo comprende al menos un 0,0400 % en peso y como máximo un 0,3000 % en peso de estaño. Los solicitantes prefieren que esta corriente contenga al menos un 0,0500 % en peso de estaño, preferiblemente al menos un 0,0700 % en peso, más preferiblemente al menos un 0,0800 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 0,0900 % en peso, e incluso más preferiblemente al menos un 0,100 % en peso de estaño. Opcionalmente, los solicitantes prefieren tener como máximo un 0,2500 % en peso de estaño en esta corriente, preferiblemente como máximo un 0,2250 % de peso, más preferiblemente como máximo un 0,2000 % de peso, aún más preferiblemente como máximo un 0,1500 % de peso de estaño. Los solicitantes han descubierto que la presencia de la cantidad prescrita de estaño en la primera

corriente concentrada de plomo como destilado de cabeza del primer paso de destilación al vacío representa un equilibrio ventajoso entre la cantidad de Sn que debe eliminarse en el paso de refinado de plomo blando y las cantidades de Sb que se introducen en el paso de refinado de plomo blando y deben eliminarse en el paso de refinado de plomo blando para obtener una corriente de plomo blando purificado. El Sn es más fácil de eliminar en el paso de refinado de plomo blando que el Sb debido a que participa más fácilmente en su reacción (III o IV) para formar el correspondiente metalato de sodio.

En una realización del procedimiento según la presente invención, el primer paso b) de destilación se realiza a una presión de como máximo 15 Pa absolutos, preferiblemente como máximo 10 Pa, más preferiblemente como máximo 5 Pa, aún más preferiblemente como máximo 1 Pa, e incluso más preferiblemente como máximo 0,7 Pa absolutos. Los solicitantes han descubierto que una presión menor es beneficiosa debido a que facilita la separación de los metales más volátiles de los menos volátiles. Otra ventaja es que la separación puede realizarse a una temperatura menor que cuando se usa una presión de funcionamiento más alta. Esto aporta el beneficio de que la operación es también energéticamente más eficiente.

En una realización del procedimiento según la presente invención, el primer paso b) de destilación al vacío se realiza a una temperatura de al menos 800 °C, preferiblemente al menos 850 °C, más preferiblemente al menos 900 °C, aún más preferiblemente al menos 930 °C. Los solicitantes han descubierto que una temperatura mayor favorece la separación de los metales en un vapor y una fase líquida residual, por poner un ejemplo, debido a que la mayor temperatura aumenta la volatilidad del metal o metales más volátiles. La mayor temperatura también puede aumentar la diferencia de volatilidades entre el metal o los metales que se van a vaporizar y el metal o los metales que se van a mantener en fase líquida. Los solicitantes descubrieron, además, que una temperatura mayor también reduce el riesgo de que se formen compuestos intermetálicos y/o se adhieran a las paredes del equipo, lo que podría perjudicar, así, las operaciones de destilación.

Los pasos de destilación al vacío en el procedimiento según la presente invención pueden realizarse por lotes, y tales técnicas de destilación al vacío por lotes se han explicado en los documentos CN101696475, CN104141152, CN101570826, y en Yang et al, «Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation», Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25 (2015), 1315-1324, *Elsevier Science Press*. La destilación al vacío de metales también puede realizarse en modo continuo, y tales técnicas de destilación continua se han explicado en los documentos CN102352443, CN104651626 y CN104593614. Los solicitantes prefieren realizar el primer paso de destilación como se describe en el documento WO 2018/060202 A1.

En una realización del procedimiento según la presente invención, la alimentación para el primer paso b) de destilación es una composición de soldadura bruta que comprende al menos un 0,16 % en peso y, opcionalmente, como máximo un 10 % en peso del total de cromo (Cr), manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti), wolframio (W), cobre (Cu), níquel (Ni), hierro (Fe), aluminio (Al) y/o cinc (Zn), estando la alimentación disponible a una temperatura de al menos 500 °C, comprendiendo el procedimiento además el paso de pretratamiento de la composición de soldadura bruta antes del paso b) para formar la mezcla de soldadura como alimentación para el primer paso b) de destilación, comprendiendo el paso de pretratamiento los pasos siguientes:

f) enfriar la composición de soldadura bruta hasta una temperatura de 825 °C como máximo para producir un baño que contenga un primer desecho sobrenadante que, por gravedad, flote sobre una primera fase de metal fundido líquido,

g) añadir una sustancia química seleccionada entre un metal alcalino y/o un metal alcalino-térreo, o un compuesto químico que comprenda un metal alcalino y/o un metal alcalino-térreo, a la primera fase líquida de metal fundido para formar un baño que contenga un segundo desecho sobrenadante que, por gravedad, flote encima de una segunda fase líquida de metal fundido, y

h) eliminar el segundo desecho de la segunda fase líquida de metal fundido.

Esto aporta la ventaja de que el primer paso de destilación puede realizarse sin la formación de compuestos intermetálicos que son sólidos en las condiciones de operación y tienden a adherirse al equipo de destilación y producir problemas de operación. Los solicitantes prefirieron realizar el paso de pretratamiento como se describe en el documento WO 2018/060202 A1.

En una realización del procedimiento según la presente invención, la mezcla de soldadura que se alimenta al primer paso b) de destilación comprende, en peso, lo siguiente:

- al menos un 90 % de estaño y plomo juntos;
- más plomo que estaño;
- como máximo el 0,1 % del total de cromo (Cr), manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti) y wolframio (W);
- como máximo un 0,1 % de aluminio (Al);

- como máximo un 0,1 % de níquel (Ni);
- como máximo un 0,1 % de hierro (Fe); y
- como máximo un 0,1 % de zinc (Zn).

5 Los solicitantes han descubierto que los límites superiores para los elementos especificados de la mezcla de soldadura como alimentación para el primer paso de destilación aseguran un funcionamiento en modo continuo impecable de ese primer paso de destilación, sin encontrarse con problemas por la formación de compuestos sólidos intermetálicos.

Los solicitantes también han descubierto que estas precauciones con respecto al primer procedimiento de destilación también permiten que el segundo y el tercer paso de destilación funcionen perfectamente y sin problemas similares con la formación de compuestos intermetálicos.

10 En una realización del procedimiento según la presente invención, la mezcla de soldadura que se alimenta al primer paso b) de destilación comprende, en peso, al menos 1 ppm en peso y como máximo 5000 ppm en peso de cobre.

15 Los autores han descubierto además que no es necesario eliminar los metales posiblemente nocivos, y en particular el cobre, por completo de la mezcla de soldadura para que esta sea adecuada para la destilación al vacío. Los autores han descubierto, por poner un ejemplo, que los problemas identificados pueden reducirse a un nivel práctica y económicamente aceptable cuando pequeñas cantidades de cobre permanecen presentes en la soldadura que se alimenta en el primer paso de destilación. Este hallazgo aporta la ventaja de que se pueden procesar corrientes de soldadura que se producen como subproducto de la recuperación de cobre a partir de materias primas primarias y/o secundarias, en particular, a partir de materias primas secundarias, y lo que es más importante, a partir de materias primas que contienen materiales al final de su vida útil.

20 La mezcla de soldadura comprende preferiblemente también al menos un 0,0001 % en peso de azufre (S). Los solicitantes han descubierto que no es necesario reducir los valores de azufre a niveles muy bajos, por ejemplo, por debajo del límite de detección de 1 ppm en peso, para conseguir el resultado que se pretende con el control del contenido de azufre. Por el contrario, la presencia de azufre en la mezcla de soldadura aporta un beneficio técnico.

25 Los solicitantes han descubierto que el azufre se liga con bastante facilidad al cobre para formar un sulfuro de cobre (como CuS), y que el sulfuro de cobre se separa fácilmente por gravedad de la mezcla líquida de metal que contiene los dos componentes principales del procedimiento, es decir, estaño y plomo. Por tanto, la presencia de azufre puede contribuir a la eliminación del Cu en todos los pasos del procedimiento para separar el Cu en un desecho sobrenadante. Los solicitantes prefieren usar el S como producto químico del procedimiento según la presente invención. Los solicitantes han descubierto que la adición de compuestos químicos que contienen azufre, como la pirita (FeS), puede ser apropiada para este fin en lugares apropiados para ayudar a reducir el contenido de cobre de la mezcla de soldadura, pero los solicitantes prefieren usar azufre elemental debido a que con su uso se evita la introducción de uno o más elementos químicos adicionales. De ahí que el azufre en cualquiera de sus formas, y en particular el azufre elemental, sea para los autores un producto químico de procedimiento muy adecuado para eliminar algunos de los metales no deseados, en particular, el cobre.

35 La presencia de azufre en la mezcla de soldadura es, por tanto, un fuerte indicador de que la mezcla de soldadura se ha producido como subproducto de un procedimiento de producción de cobre. Como resultado, el material de partida para el procedimiento según la presente invención puede contener cantidades medibles de cobre como impureza. El contenido de cobre de tales corrientes de partida puede reducirse por una variedad de posibles pasos de procedimiento, del cual la ligadura de Cu por S es solo uno. Es muy probable que cualquier tratamiento con S para eliminar el Cu deje trazas medibles de S en la mezcla de metales. Por tanto, la presencia de S en la mezcla de soldadura proporciona una fuerte relación con el hecho de que la mezcla de soldadura se haya producido como subproducto de la producción de cobre, preferiblemente implicando un paso que comprenda el tratamiento con azufre o un compuesto adecuado que contenga S.

45 Los solicitantes han descubierto además que la presencia de azufre en la mezcla de soldadura no es molesta si también hay algo de cobre, como se especifica. La presencia de S puede contribuir en los pasos posteriores de limpieza a eliminar el Cu de las corrientes de metales menos nobles, en su ruta para alcanzar una calidad industrialmente aceptable. El S en la mezcla de soldadura según la presente invención es, por tanto, una presencia preferida, con beneficios ventajosos que aparecen posteriormente.

50 En una realización del procedimiento según la presente invención, al menos una parte del procedimiento se supervisa y/o controla de manera electrónica, preferiblemente mediante un programa informático. Los solicitantes han descubierto que el control de los pasos del procedimiento según la presente invención de manera electrónica, preferiblemente por un programa de ordenador, aporta la ventaja de un procesamiento mucho mejor, con resultados que son mucho más predecibles y que están más cerca de los objetivos del procedimiento. Por poner un ejemplo, sobre la base de mediciones de temperatura, si se desea también mediciones de presión y/o concentración y/o en combinación con los resultados de análisis químicos de muestras tomadas de corrientes de procedimiento y/o resultados analíticos obtenidos en línea, el programa de control puede controlar el equipo relacionado con el suministro

o eliminación de energía eléctrica, suministro de calor o de un medio refrigerante, un control de flujo y/o de presión. Los solicitantes han descubierto que dicha supervisión o control es, en particular, ventajosa con pasos en que se opera en modo continuo, pero que también puede ser ventajosa con pasos en que se opera por lotes o semilotes. Es más, preferiblemente, los resultados de supervisión obtenidos durante la realización, o después de la realización, de pasos en el procedimiento según la presente invención son también de uso para la supervisión y/o el control de otros pasos como parte del procedimiento según la presente invención, y/o de procedimientos que se aplican anterior o posteriormente del procedimiento según la presente invención, como parte de un procedimiento global dentro del cual el procedimiento según la presente invención es solo una parte. Preferiblemente, todo el procedimiento global se supervisa de manera electrónica, más preferiblemente mediante al menos un programa informático. Preferiblemente, el procedimiento global se controla de manera electrónica en la medida de lo posible.

Los solicitantes prefieren que el control informático también prevea que los datos y las instrucciones se transmitan de un ordenador o programa informático a al menos otro ordenador o programa informático o módulo del mismo programa informático, para la supervisión y/o el control de otros procedimientos, incluidos, entre otros, los procedimientos descritos en este documento.

### 15 Ejemplo

El siguiente ejemplo muestra con más detalle cómo puede aplicarse el procedimiento según la presente invención y cómo se obtiene el efecto deseado. El ejemplo también muestra cómo el procedimiento según la invención puede formar parte de un procedimiento global más amplio que dé lugar a más productos de primera calidad. La figura 1 adjunta muestra un diagrama de flujo de los pasos del procedimiento y la secuencia que se usaron en este ejemplo. Las composiciones indicadas en este ejemplo se expresan en unidades de peso y son el resultado de los análisis de muestras tomadas diariamente y de la media de los resultados obtenidos durante un periodo operativo de 73 días.

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

1. Composición de soldadura bruta como alimentación al paso 100 de pretratamiento
2. NaOH añadido en el paso 100 de pretratamiento
- 25 3. Azufre añadido en el paso 100 de pretratamiento
4. Primer desecho sobrenadante del paso 100 de pretratamiento
5. Segundo desecho sobrenadante del paso 100 de pretratamiento
6. Mezcla de soldadura fundida obtenida en el paso 100 de pretratamiento
7. Primera corriente concentrada de plomo como destilado de cabeza del paso 200 de destilación al vacío
- 30 8. Primer producto de cola del primer paso 200 de destilación al vacío
9. Primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata procedente del extremo líquido del paso 300 de cristalización
10. Primer producto enriquecido en estaño del paso 300 de cristalización
11. Alimentación fresca añadida al segundo paso 400 de destilación al vacío
- 35 12. Segunda corriente concentrada de plomo como producto de destilado de cabeza del segundo paso 400 de destilación al vacío
13. Segundo producto de cola del segundo paso 400 de destilación al vacío
14. Pepitas de aluminio para el paso 500 de refinado del estaño
15. Tercera base añadida en el paso 500 de refinado del estaño
- 40 16. Azufre añadido en el paso 500 de refinado del estaño
17. Desecho que contiene Al/Sb/As procedente del paso 500 de refinado del estaño
18. Desecho que contiene base procedente del paso 500 de refinado del estaño
19. Desecho que contiene azufre procedente del paso 500 de refinado del estaño
20. Producto de primera calidad de estaño de alta pureza procedente del paso 500 de refinado del estaño
- 45 21. Tercera corriente concentrada de plomo como producto de destilado de cabeza del tercer paso 600 de

## ES 2 947 445 T3

- destilación al vacío
22. Tercer producto de cola, del tercer paso 600 de destilación al vacío
23. Cobre añadido al paso 700 de refinado del plomo blando
24. Primera base, añadida en el paso 700 de refinado del plomo blando
- 5 25. Primer oxidante, añadido en el paso 700 de refinado del plomo blando
26. Tercer desecho sobrenadante formado en el paso 700 de refinado del plomo blando
27. Corriente de plomo blando purificado o producto del paso 700 de refinado de plomo blando
28. Corriente de plomo duro purificado o producto del paso 800 de refinado de plomo duro
29. Sobrantes del producto 21 de destilado de cabeza de campañas previas
- 10 30. Segunda base, añadida en el paso 800 de refinado del plomo duro
31. Segundo oxidante, añadido en el paso 800 de refinado del plomo duro
32. Cuarto desecho sobrenadante, formado en el paso 800 de refinado de plomo duro
33. Alimentación fresca añadida al paso 100 de pretratamiento de la soldadura bruta
34. Alimentación fresca añadida al tercer paso 600 de destilación al vacío
- 15 35. Alimentación fresca añadida al paso 300 de cristalización fraccionada
36. Alimentación fresca añadida al primer paso 200 de destilación al vacío
- 100 Paso de pretratamiento
- 200 Primer paso de destilación al vacío
- 300 Paso de cristalización fraccionada
- 20 400 Segundo paso de destilación al vacío
- 500 Paso de refinado del estaño
- 600 Tercer paso de destilación al vacío
- 700 Paso de refinado del plomo blando
- 800 Paso de refinado del plomo duro
- 25 Para analizar una corriente de metal fundido se toma una muestra de metal líquido, se vierte en un molde y se deja enfriar hasta que se solidifica. Se prepara una superficie de la muestra sólida haciendo pasar la muestra una o preferiblemente más veces por una fresadora Herzog HAF/2 hasta obtener una superficie limpia y plana. A continuación, la superficie de la muestra limpia y plana se analiza usando un aparato de espectroscopía de emisión óptica de chispa (OES, por sus siglas en inglés) Spectrolab M de la empresa Spectro Analytical Instruments (EE. UU.), también disponible a través de la empresa Ametek (DE), según lo cual los parámetros, los cristales, los detectores y el tubo pueden seleccionarse y adaptarse fácilmente a fin de lograr el rendimiento más apropiado para la precisión y/o el límite de detección deseados. El análisis ofrece resultados para diversos metales presentes en la muestra, como cobre, bismuto, plomo, estaño, antimonio, plata, hierro, zinc, indio, arsénico, níquel, cadmio e incluso el elemento azufre, y ello para la mayoría de estos metales hasta un límite de detección de aproximadamente 1 ppm en peso.
- 30
- 35 Para el análisis de un desecho, los autores prefieren usar una técnica de fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) debidamente calibrada, usando preferiblemente el espectrómetro XRF PANalytical Axios de la empresa PANalytical B.V. (NL). Esta técnica también es preferible a la OES mencionada anteriormente para analizar muestras de metales que contienen cantidades significativas de contaminantes, como la corriente 6 y las corrientes aguas arriba de esta, en el diagrama de flujo de la figura 1 adjunta. También con esta técnica, los detalles pueden seleccionarse y adaptarse fácilmente para optimizar los resultados en términos de precisión y/o límite de detección que mejor se ajusten al propósito del análisis.
- 40
- 45 El material 1 de partida de la soldadura bruta procede del refinado de materiales portadores de cobre, plomo y estaño en un horno de fundición de cobre (no mostrado) que produce un «cobre negro» intermedio que contiene aproximadamente un 85 % en peso de Cu. A continuación, este cobre negro se sometió en una refinería de cobre a una serie de pasos de refinado pirometalúrgico (no mostrado) que producen, por un lado, un producto de primera

calidad de cobre de mayor pureza y, por otro lado, una serie de subproductos de escoria. Como parte de las operaciones de refinado, el material 1 de partida de soldadura bruta se recupera de algunas de estas escorias de refinado. La limpieza de esta soldadura bruta se realiza mediante una secuencia de pasos 100 de pretratamiento con el fin de eliminar una cantidad significativa de las impurezas metálicas contenidas, cuya presencia, de lo contrario, podría afectar negativamente a los pasos posteriores de destilación al vacío. Las impurezas objetivo de los pasos de limpieza son fundamentalmente Cu, Fe, Ni y/o Zn, y el objetivo de la limpieza de la soldadura bruta es que la soldadura pueda procesarse posteriormente, sin problemas y sin defectos, usando la destilación al vacío.

La soldadura 1 bruta procedía de las operaciones previas de refinería y se encontraba a una temperatura de aproximadamente 835 °C. En un primer paso de la secuencia 100 de operaciones de limpieza, la soldadura se enfrió a 334 °C, y esto en dos pasos. En el primer paso de enfriamiento, la soldadura bruta se enfrió a aproximadamente 500 °C y se eliminó un primer desecho de la superficie del metal líquido fundido. En el segundo paso de enfriamiento, la soldadura bruta se enfrió aún más hasta 334 °C y se eliminó un segundo desecho de la superficie del metal líquido fundido. El paso de enfriamiento formó un desecho total que contenía la mayoría del cobre presente en la soldadura bruta y que se eliminó como subproducto (no mostrado) y se recicló en uno de los pasos anteriores del procedimiento pirometalúrgico. El caudal total y las concentraciones de los metales de interés en la soldadura intermedia restante (corriente 1) se proporcionan en la tabla 1. El contenido de cobre en la soldadura se redujo a una media del 3,0000 % en peso mediante esta secuencia de pasos de enfriamiento y eliminación de desechos. También disminuyeron significativamente las concentraciones de Fe y Zn en la soldadura. Todas las fases de desecho formadas durante la operación de enfriamiento se eliminaron (no se muestra) y se reciclaron aguas arriba en el procedimiento hasta el paso del horno de fundición, de forma que su valioso contenido metálico pudiera valorizarse al máximo.

**Tabla 1:** Soldadura bruta tras el paso de enfriamiento

| % en peso     | Soldadura bruta |
|---------------|-----------------|
|               | 1               |
| Toneladas/día | 98,4            |
| Bi            | 0,0163          |
| Cu            | 3,0000          |
| Fe            | 0,0007          |
| Ni            | 0,0015          |
| Pb            | 69,5000         |
| Sb            | 0,8305          |
| Sn            | 26,7414         |
| Zn            | 0,0028          |
| Ag            | 0,0290          |
| Au            | 0,0010          |
| As            | 0,0515          |
| Cd            | 0,0010          |
| In            | 0,0125          |
| S             | 0,0025          |
| Te            | 0,0007          |
| Total         | 100,1914        |

En una segunda parte de la secuencia 100 de operación de limpieza, se añadió hidróxido de sodio sólido (corriente 2) a la soldadura intermedia de la tabla 1. En este paso del tratamiento, el hidróxido de sodio ligó el zinc, presumiblemente para formar  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ , y formó una fase separada que se separó como un primer desecho sólido sobrenadante de la soldadura y que se eliminó como corriente 4. Como resultado, el contenido de zinc en la corriente 6 de soldadura había disminuido aún más. La cantidad de hidróxido de sodio se ajustó de forma que la concentración de Zn en la soldadura disminuyera hasta 13 ppm en peso (tabla 2). El desecho que se formó en este paso también se recicló (corriente 4) al paso anterior del horno de fundición, donde el zinc puede ser eliminado y recuperado como polvo de óxido de zinc.

En la siguiente parte de la secuencia 100 de operaciones de limpieza, tras la adición de hidróxido de sodio y la eliminación de la primera fase 4 de desecho sólido sobrenadante, se añadió también una cantidad de azufre elemental (corriente 3), que representaba aproximadamente el 130 % de la estequiometría en relación con la cantidad de cobre presente en la fase metálica, para reducir aún más el contenido de cobre de la soldadura. Como azufre elemental se usó una forma granulada de azufre obtenible de la empresa Zakłady Chemiczne Siarkopol de Tarnobrzeg (PL). El azufre 3 reaccionó fundamentalmente con el cobre para formar sulfuros de cobre que pasaron a un segundo desecho sobrenadante. Este segundo desecho sobrenadante se eliminó después como corriente 5 y se recicló a un paso anterior adecuado del procedimiento. Tras la adición de azufre en el paso 100, se añadió otra cantidad de hidróxido

de sodio (corriente 2) para ligar químicamente cualquier traza restante de azufre y formar otro desecho. Después de dejar algún tiempo para la reacción, se esparció un puñado de azufre 3 granulado sobre la superficie del baño. El azufre se encendió y quemó el hidrógeno que pudiera haberse desprendido del líquido como subproducto de la reacción. A continuación, se esparcía una pequeña cantidad de arena blanca sobre el baño para secar/endurecer el desecho antes de retirarlo del procedimiento (corriente no representada en el dibujo) y reciclarlo a un paso anterior del procedimiento. La soldadura limpia así obtenida (corriente 6, cuyo caudal y composición se indican en la tabla 2) contenía solo 38 ppm de Cu y se siguió procesando como la mezcla de soldadura fundida obtenida en el paso 100 de pretratamiento mediante destilación al vacío en el paso 200. El segundo desecho 5 sobrenadante se volvió a procesar en el procedimiento de refinería anterior, de modo que se pudo valorizar su contenido metálico valioso.

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

| % en peso     | Mezcla de soldadura fundida<br>6 |
|---------------|----------------------------------|
| Toneladas/día | 72,0                             |
| Bi            | 0,0326                           |
| Cu            | 0,0038                           |
| Fe            | 0,0004                           |
| Ni            | 0,0009                           |
| Pb            | 73,1206                          |
| Sb            | 0,8012                           |
| Sn            | 25,8694                          |
| Zn            | 0,0013                           |
| Ag            | 0,0500                           |
| As            | 0,0871                           |
| Au            | 0,0015                           |
| Cd            | 0,0020                           |
| In            | 0,0202                           |
| S             | 0,0053                           |
| Te            | 0,0010                           |
| Total         | 99,9973                          |

15 La mezcla 6 de soldadura fundida se siguió procesando mediante destilación al vacío (paso 200), a una temperatura media de 982 °C y una presión absoluta media de 0,012 mbar (1,2 Pa). El paso de destilación al vacío produjo dos corrientes de productos. Por un lado, se obtuvo como corriente 7 de destilado de cabeza una primera corriente concentrada de plomo que contenía fundamentalmente plomo y, por otro lado, se obtuvo como primer producto 8 de cola del primer paso 200 de destilación una corriente de producto que contenía fundamentalmente estaño. Los caudales y las composiciones de estas dos corrientes 7 y 8 de productos de destilación se proporcionan en la tabla 3.

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

| % en peso     | Destilado de cabeza<br>7 | Cola<br>8 |
|---------------|--------------------------|-----------|
| Toneladas/día | 61,8                     | 24,8      |
| Bi            | 0,0425                   | 0,0014    |
| Cu            | 0,0000                   | 0,0122    |
| Fe            | 0,0000                   | 0,0015    |
| Ni            | 0,0000                   | 0,0028    |
| Pb            | 99,5375                  | 1,0055    |
| Sb            | 0,2233                   | 1,9800    |
| Sn            | 0,1006                   | 96,3129   |
| Zn            | 0,0018                   | 0,0001    |
| Ag            | 0,0031                   | 0,1400    |
| As            | 0,0746                   | 0,0700    |
| Au            | 0,0000                   | 0,0043    |

## ES 2 947 445 T3

|       |          |         |
|-------|----------|---------|
| Cd    | 0,0024   | 0,0000  |
| In    | 0,0057   | 0,0460  |
| S     | 0,0071   | 0,0000  |
| Te    | 0,0014   | 0,0000  |
| Total | 100,0000 | 99,5767 |

El primer paso 200 de destilación al vacío fue realizada en modo continuo, y permitió operar durante un periodo de tiempo de aproximadamente tres (3) años sin que se observase ningún bloqueo o colmatación del equipo de destilación debido a la formación de compuestos intermetálicos.

5 La primera corriente 7 concentrada de plomo salió del equipo de destilación a una temperatura de aproximadamente 562 °C. La temperatura de la corriente 7 se controló para que llegara a aproximadamente 450 °C mientras se agitaba antes de seguir refinando esta corriente. Volúmenes consecutivos de 100-120 toneladas de corriente 7 se dejaron acumular en un tanque. Estos volúmenes se sometieron por lotes a la operación 700 de refinado de plomo blando. Se tomó una muestra de cada lote y se analizaron los niveles de As, Sn y Sb para determinar las cantidades de hidróxido de sodio sólido (corriente 24) y nitrato de sodio sólido (corriente 25) necesarias para reaccionar con el As, Sn y Sb presentes en la fase metálica, y estas cantidades se añadieron como primera base y primer oxidante. El muestreo y el análisis se repitieron después de dejar pasar algún tiempo para la reacción y después de eliminar el tercer desecho 26 sobrenadante formado por la reacción. Si el resultado no era satisfactorio, se repetía el paso del procedimiento. Para el volumen total de plomo blando que se produjo durante el periodo de funcionamiento de 73 días, se usaron 15 29,3 toneladas métricas de hidróxido de sodio (401 kg/día) y 15,5 toneladas métricas de nitrato de sodio (212 kg/día) en el procedimiento para eliminar la mayoría de los 46 kg/día de media de As, 62 kg/día de Sn y 138 kg/día de Sb, un total de 246 kg/día de media de los 3 elementos juntos, que estaban presentes en la alimentación del paso 700 con la corriente 7. Este paso de refinado formó en cada lote una tercera fase de desecho sobrenadante que contenía la mayoría del As, Sn y Sb presentes en la primera corriente 7 de plomo concentrado y que se eliminó como subproducto 20 (corriente 26). Se tomaron muestras de la tercera fase de desecho sobrenadante y se analizó su contenido en cloro usando el método conforme a la norma DIN EN 14582. El análisis mostró una presencia de cloro de aproximadamente 129 ppm en peso. A continuación, el producto 27 de primera calidad de plomo blando se vertió en moldes y se dejó solidificar y enfriar para convertirlo en lingotes de plomo.

25 En la mayoría de los lotes, se añadió una pequeña cantidad de cobre 23 a la alimentación del paso 700 para producir una cantidad de plomo blando con Cu. La pequeña cantidad de cobre presente mejora las propiedades mecánicas del plomo blando, lo que lo hace más apto para ser laminado en películas de plomo para la industria de la construcción o para el recubrimiento de superficies con plomo. Una serie de lotes que contenían un contenido medio de Bi superior también se mantuvieron aparte como plomo blando rico en Bi, aceptable en usos finales particulares y con la ventaja de que las materias primas que contienen Bi se vuelven más fácilmente aceptables para el procedimiento según la presente invención y/o para los procedimientos anteriores que proporcionan una materia prima para este. Esta refinación de plomo blando se realizó por lotes en el mismo equipo que la refinación de plomo duro, que se comenta más adelante. La transición entre los lotes de plomo blando y plomo duro genera una cantidad de material de calidad intermedia, que se comercializa como «plomo blando sin refinar». En la tabla 4 se indican los índices de producción 30 media diaria (repartidos a lo largo de los 73 días del periodo de producción considerado) y las composiciones de estas diversas corrientes 27 de productos finales de plomo blando.

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

| Productos 27 de plomo blando | Plomo blando sin refinar | Plomo blando etiquetado con Cu | Plomo blando rico en Bi |
|------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Toneladas/día                | 5,7                      | 39,8                           | 14,8                    |
| Bi                           | 0,0905                   | 0,0319                         | 0,0568                  |
| Cu                           | 0,0001                   | 0,0428                         | 0,0008                  |
| Fe                           | 0,0000                   | 0,0000                         | 0,0000                  |
| Ni                           | 0,0000                   | 0,0000                         | 0,0000                  |
| Pb                           | 99,6306                  | 99,9026                        | 99,9240                 |
| Sb                           | 0,2279                   | 0,0000                         | 0,0000                  |
| Sn                           | 0,0208                   | 0,0006                         | 0,0004                  |
| Zn                           | 0,0001                   | 0,0001                         | 0,0001                  |
| Ag                           | 0,0032                   | 0,0034                         | 0,0025                  |

|       |         |         |         |
|-------|---------|---------|---------|
| As    | 0,0259  | 0,0002  | 0,0002  |
| Cd    | 0,0002  | 0,0000  | 0,0000  |
| In    | 0,0007  | 0,0001  | 0,0001  |
| S     | 0,0006  | 0,0003  | 0,0003  |
| Te    | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  |
| Au    | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  |
| Total | 99,7727 | 99,9820 | 99,9852 |

5 El primer producto 8 de cola del primer paso 200 de destilación al vacío se mezcló con el tercer producto 22 de cola del tercer paso 600 de destilación al vacío aguas abajo y la mezcla se alimentó a la cuarta zona de un primer  
10 cristizador con 12 zonas de temperatura. El cristizador era un recipiente cilíndrico ligeramente inclinado con respecto a su posición totalmente horizontal y tenía un tornillo giratorio interno para mover los cristales formados desde el extremo inferior al extremo superior del recipiente cilíndrico. Las zonas de temperatura estaban numeradas del 0 al 11 desde el extremo inferior al superior. Mediante los medios de calentamiento y enfriamiento adecuados, se estableció un perfil de temperatura en el interior del cristizador. La temperatura de la zona 3, que recibía la alimentación, se controló aproximadamente para que fuera de aproximadamente 210 °C. La temperatura aumentó gradualmente de la zona 3 a la zona 11 ([230-250] °C) hacia arriba en el cristizador, donde los cristales ricos en estaño se retiraron del aparato. La temperatura se redujo ligeramente hacia abajo en el cristizador, de la zona 3 a la zona 0 (199 °C), pero se elevó de nuevo en la zona 0, hasta aproximadamente 220 °C, para garantizar que la temperatura en esa zona se mantuviera siempre por encima de la línea de líquido en el diagrama de fases, de manera que se evitara cualquier crecimiento de sólidos en las palas del tornillo, que de otro modo podría introducir la necesidad de la intervención del operador y el desmantelamiento temporal del equipo.

15 Antes de alimentar el cristizador con la corriente de alimentación, esta se hace pasar por un depósito con una capacidad de retención de varias horas de producción, en el que la mezcla suaviza los cambios de temperatura que puedan haberse producido aguas arriba, de manera que la temperatura de la alimentación que entra en la zona 3 del cristizador es bastante constante y sus cambios son muy lentos. Es más, la temperatura de la alimentación de la zona 3 se mantiene algo por encima de la temperatura de la zona 3 del cristizador para evitar la formación de sólidos en el sistema de suministro. Al entrar en la zona 3 del cristizador, la corriente de alimentación se enfría y entra en el intervalo en el que una corriente que tiene esta composición se separa en una fase sólida de pequeños cristales enriquecidos en estaño, en equilibrio con una fase líquida más pobre en estaño, pero más rica en plomo y metales preciosos. El aumento de temperatura del líquido que desciende en el cristizador desde la zona 1 hasta la zona 0 tiene el beneficio de impedir el crecimiento de sólidos en el perímetro de las palas del tornillo en la parte inferior del recipiente cilíndrico, de modo que queda espacio suficiente debajo de las palas del tornillo para permitir que el líquido fluya desde el extremo superior del recipiente cilíndrico hasta el extremo inferior.

20 El cristizador estaba inclinado, de modo que la fase líquida del recipiente podía desplazarse fácilmente por gravedad desde el extremo superior hacia el extremo inferior del aparato. El tornillo giratorio situado en el interior del cristizador movía los cristales en dirección opuesta a través de la fase líquida continua presente en el cristizador. El nivel de líquido en el cristizador se mantuvo por debajo del punto de desbordamiento de los cristales para minimizar el arrastre de líquido con el primer producto enriquecido en estaño, pero suficientemente alto para facilitar la transferencia de calor de la pared del recipiente al contenido del recipiente. Los cristales que terminaban en el extremo superior se habían enriquecido en estaño y sustancialmente todo el plomo y los metales preciosos de la alimentación se recuperaban en el primer drenaje líquido que salía del cristizador por el extremo inferior. Este primer drenaje contenía además estaño en una cantidad significativa, pero en una concentración inferior al contenido de estaño en la alimentación del cristizador.

25 Los cristales de Sn se extrajeron del extremo superior del primer cristizador y se introdujeron en la cuarta zona (de nuevo la zona 3) de un segundo cristizador que también tenía 12 zonas de temperatura numeradas de la 0 a la 11. En el segundo cristizador también se aplicó un perfil de temperatura similar al del primer cristizador, lo que provocó la separación de un segundo drenaje líquido de los primeros cristales enriquecidos en estaño antes de que estos cristales abandonaran el segundo cristizador por el extremo superior (corriente 10).

30 El antimonio que entra con la alimentación del cristizador sigue fundamentalmente la ruta del flujo principal de estaño. El drenaje del segundo cristizador se reciclaba al primer cristizador, donde se mezclaba con la alimentación. Cuando la concentración de Pb se consideró excesiva, el drenaje del segundo cristizador se recicló temporalmente a la alimentación del primer paso 200 de destilación al vacío aguas arriba con el fin de mantener un factor de concentración de Ag mayor desde la corriente 8 de cola de destilación al vacío hasta el primer producto 9 de drenaje líquido enriquecido en plata neto. También cuando la concentración de Cu en las corrientes del cristizador, y, así, también en el drenaje del segundo cristizador, este drenaje se recicla, al menos de manera temporal, preferiblemente a un paso del procedimiento adicional aguas arriba que la alimentación del primer cristizador, preferiblemente a la

alimentación del primer paso de la secuencia 100 de operaciones de limpieza, para mezclarse con la composición 1 de soldadura bruta.

5 El primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata salía del primer cristizador como un subproducto de aleación Sn/Pb que contenía la mayoría de la Ag presente en la alimentación del cristizador. Los caudales y las composiciones de las corrientes 9 y 10 de producto de salida del conjunto de 2 cristizadores en el paso 300 se proporcionan en la tabla 5. Se descubrió que el Sb también se enriquecía en la primera fase cristalina enriquecida en estaño que salía del segundo cristizador, pero también se recogió algo de Sb en el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata. El producto 9 de drenaje líquido enriquecido en plata de la tabla 5 representa el volumen de drenaje neto y su composición. Temporalmente y en función de su composición, el reciclado del producto de drenaje líquido enriquecido en plata se llevó a cabo desde el extremo inferior del primer cristizador hasta la alimentación del primer cristizador para incrementar aún más el factor de concentración de Ag desde la alimentación del cristizador (corrientes 8+22) hasta el primer producto 9 de drenaje líquido enriquecido en plata neto.

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

| % en peso     | Primer producto 9 de drenaje líquido enriquecido en plata | Primer producto 10 enriquecido en estaño |
|---------------|---|--|
| Toneladas/día | 1,3   | 27,0                                     |
| Bi            | 0,0079  | 0,0010                                   |
| Cu            | 0,2900  | 0,0014                                   |
| Fe            | 0,0012  | 0,0016                                   |
| Ni            | 0,0215  | 0,0023                                   |
| Pb            | 16,5000   | 0,2387                                   |
| Sb            | 0,4020  | 2,1000                                   |
| Sn            | 79,5000   | 97,0536                                  |
| Zn            | 0,0042  | 0,0000                                   |
| Ag            | 2,8000  | 0,0100                                   |
| As            | 0,1144  | 0,0680                                   |
| Cd            | 0,0001  | 0,0000                                   |
| In            | 0,1039  | 0,0411                                   |
| S             | 0,0000  | 0,0000                                   |
| Te            | 0,0000  | 0,0000                                   |
| Au            | 0,0129  | 0,0034                                   |
| Total         | 99,7581   | 99,5211                                  |

15 El primer producto 9 de drenaje líquido enriquecido en plata neto del primer cristizador se transfirió a un paso de purificación posterior (no mostrado) para recuperar todos los metales preciosos, así como el Sn y el Pb. Para ello, el producto de drenaje líquido enriquecido en plata se fundía en ánodos y se sometía a un paso de electrólisis en donde se producían cátodos que contenían Pb y Sn puros y los demás metales permanecían en los lodos anódicos. Las condiciones típicas de este paso de electrólisis son: electrolito a base de ácido hexafluorosilícico ( $H_2SiF_6$ ), ácido fluorobórico y/o ácido fenilsulfónico; temperatura de aproximadamente 40 °C; densidad de corriente de (140-200) A/m<sup>2</sup>; separación entre electrodos de aproximadamente 100 mm. Puede añadirse antimonio a la composición del ánodo, típicamente a una concentración de aproximadamente 1,5 % en peso. Esto tiene la ventaja de que los lodos anódicos permanecen adheridos a los ánodos y no se dispersan en el electrolito. Para evitar la pasivación total de los ánodos, lo que provocaría la inhibición de la electrólisis, se puede retirar periódica y consecutivamente una porción de los ánodos del baño, eliminar sus lodos anódicos, por ejemplo, mecánicamente, y volver a colocar los ánodos limpios en la celda. Los ánodos también pueden diseñarse de forma que los ánodos limpios se hayan vuelto lo suficientemente finos como para que sea más eficiente y/o eficaz fundirlos en ánodos nuevos. Estos lodos anódicos (unos 180 kg/día de media) se recuperaron, por ejemplo, mediante filtración, del electrolito arrastrado, y estos lodos anódicos contenían aproximadamente un 20 % en peso de plata y también una concentración mucho más pequeña de oro, junto con la mayoría de los demás metales presentes en el primer producto de drenaje líquido enriquecido en plata, incluido el antimonio y cualquier metal del grupo del platino (los MGP). Los lodos anódicos se procesaron ulteriormente para

recuperar la plata y los demás metales preciosos. El filtrado se reciclaba a la celda de electrólisis.

5 Los primeros cristales 10 enriquecidos en estaño procedentes del segundo cristizador se procesaron ulteriormente a través del segundo paso 400 de destilación al vacío, que funcionó a una temperatura media de 1049 °C y a una presión absoluta media de 0,005 mbar (0,5 Pa). A lo largo de los 73 días de operación, se añadió gradualmente a los primeros cristales enriquecidos en estaño una cantidad de 157,6 toneladas de materias primas 11 que contenían plomo, de media aproximadamente 2,2 toneladas métricas al día, para mantener bajo el punto de solidificación del producto de destilado de cabeza del paso 400. El caudal y la composición de la corriente 11 se proporcionan en la tabla 6.

**Tabla 6:** Materias primas añadidas en la alimentación de la segunda destilación al vacío

| % en peso     | Materias primas 11 que contienen Pb |
|---------------|-------------------------------------|
| Toneladas/día | 2,2                                 |
| Bi            | 0,0299                              |
| Cu            | 0,0161                              |
| Fe            | 0,0018                              |
| Ni            | 0,0003                              |
| Pb            | 58,8711                             |
| Sb            | 0,0006                              |
| Sn            | 41,0558                             |
| Zn            | 0,0001                              |
| Ag            | 0,0036                              |
| As            | 0,0015                              |
| Cd            | 0,0000                              |
| In            | 0,0017                              |
| S             | 0,0002                              |
| Te            | 0,0000                              |
| Au            | 0,0001                              |
| Total         | 99,9827                             |

10 El segundo paso 400 de destilación al vacío produjo dos corrientes de productos. Por un lado, se obtuvo como producto 12 de destilado de cabeza una corriente de producto que contenía principalmente la mayoría del plomo, antimonio y plata de la alimentación, más algo de estaño, y, por otro lado, se obtuvo como segundo producto 13 de cola una corriente de producto que contenía fundamentalmente estaño con solo cantidades traza de otros componentes. Los caudales y las composiciones de estas dos corrientes 12 y 13 de productos de destilación se muestran en la tabla 7.

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

| % en peso     | Destilado de cabeza | Cola    |
|---------------|---------------------|---------|
|               | 12                  | 13      |
| Toneladas/día | 3,6                 | 25,6    |
| Bi            | 0,0189              | 0,0004  |
| Cu            | 0,0000              | 0,0028  |
| Fe            | 0,0000              | 0,0019  |
| Ni            | 0,0000              | 0,0025  |
| Pb            | 37,8602             | 0,0011  |
| Sb            | 13,0000             | 0,3800  |
| Sn            | 47,7097             | 99,4584 |
| Zn            | 0,0000              | 0,0000  |

## ES 2 947 445 T3

|       |         |         |
|-------|---------|---------|
| Ag    | 0,0560  | 0,0029  |
| As    | 0,3900  | 0,0178  |
| Au    | 0,0000  | 0,0036  |
| Cd    | 0,0000  | 0,0000  |
| In    | 0,3050  | 0,0006  |
| S     | 0,0001  | 0,0000  |
| Te    | 0,0000  | 0,0000  |
| Total | 99,3400 | 99,8719 |

El segundo paso 400 de destilación al vacío fue realizado en modo continuo, y permitió operar durante un periodo de tiempo de aproximadamente tres (3) años sin la observación de bloqueo u obstrucción del equipo de destilación debido a la formación de compuestos intermetálicos.

5 El segundo producto 13 de cola del paso 400 se refinó ulteriormente por lotes en tres pasos consecutivos, que se muestran colectivamente en el diagrama de flujo como paso 500 de refinado del estaño. El primer paso de refinado del estaño consistió en enfriar el segundo producto 13 de cola y añadir una cantidad de pepitas de aluminio (corriente 14) al segundo producto de cola que tenía una temperatura media de 430 °C, con agitación, para reaccionar con el Sb y el As y eliminarlos hasta una concentración conforme con las normas industriales internacionales establecidas. La cantidad de Al que debía añadirse se basó en un análisis del segundo producto 13 de cola e incluía un extra por encima del requisito estequiométrico. Tras la reacción, se analizaba de nuevo la composición y, si el resultado era insuficiente, en particular, el contenido de Sb, se introducía una cantidad adicional de Al para desencadenar un segundo paso de reacción. En total, se usó por término medio una cantidad de aproximadamente 4,3 kg de Al por tonelada métrica de segundo producto 13 de cola. Aproximadamente 30 minutos después de la última adición, se detuvieron el calentamiento y la agitación y se dejó enfriar la composición metálica líquida fundida. Durante este enfriamiento, hasta una temperatura media de aproximadamente 250 °C, se formó una capa de Al/Sb/As que contenía desecho, el cual se retiraba periódicamente de la superficie del metal líquido fundido. El desecho se recogía y se almacenaba en bidones de acero secos, cerrados y de doble pared para evitar el contacto con el agua o la humedad que podría provocar la formación de estibina y/o arsina. Los bidones se retiraban como subproducto (corriente 17) y se reciclaban a un paso anterior del procedimiento pirometalúrgico, donde se introducían sin abrir en un baño líquido de metal fundido y/o escoria, evitando, de ese modo, cualquier riesgo de contacto con la humedad.

Tras elevar de nuevo la temperatura del producto de estaño hasta aproximadamente 330 °C, el metal líquido fundido se sometió a un segundo paso de refinado del estaño en el que se añadió hidróxido de sodio sólido (corriente 15) como tercera base. En este paso de tratamiento, el hidróxido de sodio ligó el aluminio, presumiblemente para formar  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ , y formó una fase separada que se separó como desecho sólido sobrenadante del metal líquido fundido y que se eliminó como corriente 18. Después de dejar transcurrir algún tiempo para la reacción, se esparció un puñado de azufre granulado por la superficie del baño. El azufre se encendió y quemó el hidrógeno que pudiera haberse desprendido del metal líquido fundido como subproducto de la reacción. Como resultado, el contenido de aluminio en el segundo producto 13 de cola disminuyó aún más. La cantidad de hidróxido de sodio que debía añadirse se ajustó de forma que la concentración de aluminio en el segundo producto de cola disminuyera por debajo del límite de detección de 1 ppm en peso (tabla 8). El desecho que se formó en este paso también se recicló (corriente 18) a un paso anterior del procedimiento pirometalúrgico.

En el tercer y último paso de refinado del estaño se añadió una cantidad de azufre elemental (corriente 16) para reducir aún más el contenido de cobre del metal líquido fundido y para eliminar el hidróxido de sodio que pudiera haber quedado del segundo paso de refinado del estaño. Como azufre elemental se usó una forma granulada de azufre obtenible de la empresa Zakłady Chemiczne Siarkopol de Tarnobrzeg (PL). El azufre 16 reaccionó fundamentalmente con el cobre para formar sulfuros de cobre y con hidróxido de sodio para formar  $\text{Na}_2\text{SO}_2$  que pasó a otra fase de desecho sobrenadante. Tras la adición de azufre, el agitador se mantuvo en funcionamiento durante aproximadamente 10 minutos para oxidar cualquier traza de azufre y formar otro desecho. El desecho se eliminó del metal líquido fundido como corriente 19. El producto de primera calidad de Sn de alta pureza así obtenido (corriente 20, cuyo caudal y composición se proporcionan en la tabla 8) contenía solo 14 ppm de Cu y se fundió en lingotes de 22 kg, se apiló, se pesó y se flejó. El desecho que contenía azufre 19 se reprocesó en un paso anterior del procedimiento pirometalúrgico.

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

| % en peso     | Sn de alta pureza |  |
|---------------|-------------------|--|
|               | 20                |  |
| Toneladas/día | 24,6              |  |
| Bi            | 0,0001            |  |
| Cu            | 0,0014            |  |
| Fe            | 0,0004            |  |

## ES 2 947 445 T3

|       |         |
|-------|---------|
| Ni    | 0,0000  |
| Pb    | 0,0008  |
| Sb    | 0,0160  |
| Sn    | 99,9758 |
| Zn    | 0,0000  |
| Ag    | 0,0030  |
| As    | 0,0006  |
| Au    | 0,0001  |
| Cd    | 0,0000  |
| In    | 0,0006  |
| S     | 0,0000  |
| Te    | 0,0000  |
| Al    | 0,0001  |
| Total | 99,9989 |

5 El producto 12 de destilado de cabeza del segundo paso 400 de destilación al vacío se siguió procesando en el tercer paso 600 de destilación al vacío, que funcionó a una temperatura media de 1000 °C y a una presión absoluta media de 0,033 mbar (3,3 Pa). El tercer paso 600 de destilación al vacío produjo dos corrientes de productos. Por un lado, se obtuvo como producto 21 de destilado de cabeza una corriente de producto que contenía principalmente plomo y antimonio y, por otro lado, se obtuvo como tercer producto 22 de cola una corriente de producto que contenía principalmente estaño y parte del antimonio, además de la mayoría de los metales preciosos presentes en la alimentación de la destilación. Los caudales y las composiciones de estas dos corrientes 21 y 22 de productos de destilación se muestran en la tabla 9.

10

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

| % en peso     | Destilado de cabeza | Cola     |
|---------------|---------------------|----------|
|               | 21                  | 22       |
| Toneladas/día | 5,5                 | 2,5      |
| Bi            | 0,0474              | 0,0011   |
| Cu            | 0,0000              | 0,0265   |
| Fe            | 0,0000              | 0,0004   |
| Ni            | 0,0000              | 0,0075   |
| Pb            | 90,1133             | 0,7827   |
| Sb            | 9,1014              | 2,1363   |
| Sn            | 0,5379              | 96,8647  |
| Zn            | 0,0002              | 0,0001   |
| Ag            | 0,0100              | 0,0950   |
| As            | 0,4700              | 0,0730   |
| Cd            | 0,0019              | 0,0000   |
| In            | 0,1860              | 0,0297   |
| S             | 0,0022              | 0,0000   |
| Te            | 0,0013              | 0,0000   |
| Au            | 0,0000              | 0,0000   |
| Total         | 100,4716            | 100,0170 |

El tercer paso 600 de destilación al vacío se realizó en modo continuo, y pudo operar durante un periodo de tiempo de aproximadamente tres (3) años sin que se observase ningún bloqueo o atasco del equipo de destilación debido a la formación de compuestos intermetálicos.

El tercer producto 22 de cola se recicló al primer cristizador del paso 300 anterior, donde se mezcló con el primer producto 8 de cola del paso 200, para recuperar su contenido de metales valiosos.

5 El producto 21 de cabeza se refinó aún más en el paso 800, por lotes, en el mismo equipo que se usó durante el paso 700 de refinado de plomo blando de la primera corriente de plomo concentrado como corriente 7 de destilado de cabeza del primer paso 200 de destilación al vacío. Durante el periodo operativo de 73 días, además, otras 810,2 toneladas métricas de producto de destilado de cabeza de la tercera destilación al vacío que había sobrado de campañas anteriores (corriente 29), una media de aproximadamente 11,1 toneladas/día, se mezcló con la corriente 21 y se refinó junto con ella. El refinado de este plomo duro se realizó por lotes en volúmenes de 100-120 toneladas de alimentación total. Durante los 73 días de operación considerados en este ejemplo, aproximadamente 9 días se dedicaron al refinado de 1159 toneladas de plomo duro, a aproximadamente 129 toneladas/día, y durante 43 días el equipo se usó para refinar conjuntamente 4400 toneladas de los productos de plomo blando descritos anteriormente, a una media de aproximadamente 102 toneladas/día.

15 La alimentación de metal líquido fundido de plomo duro para el paso 800 de refinado de plomo duro se calentó primero hasta aproximadamente 450 °C mientras se agitaba. Se tomó y se analizó una muestra de As y Sn para determinar las cantidades de hidróxido de sodio sólido (corriente 30) y nitrato de sodio sólido (corriente 31) que se consideraron necesarias para eliminar el As y el Sn de la fase de metal líquido fundido, y estas cantidades se añadieron como segunda base y segundo oxidante. Durante el periodo de operación de 73 días que se consideró para este ejemplo, se añadió un total de 15,2 toneladas métricas de hidróxido de sodio (una media de 208 kg/día) más 7,6 toneladas métricas de nitrato de sodio (una media de 104 kg/día) a este paso de refinado para eliminar la mayoría de los 26 kg/día de As y 32 kg/día de Sn que entraban en el paso 800 con las corrientes 21 y 29 juntas. Casi todos los 1502 kg/día de Sb presentes en las corrientes de alimentación al paso 800 de refinado del plomo duro permanecieron en el producto 20 28 de plomo duro purificado. Este paso de refinado del plomo duro formó una cuarta fase total de desecho sobrenadante que contenía la mayoría del As y el Sn presentes en los productos 21 y 29 de destilado de cabeza y que se eliminó como subproducto (corriente 32). Se tomaron muestras de la cuarta fase de desecho sobrenadante y se analizó su contenido en cloro con el método conforme a la norma DIN EN 14582. El análisis mostró una presencia de cloro de aproximadamente 130 ppm en peso. El caudal y la composición de la corriente 28 del producto final de plomo duro purificado se proporcionan en la tabla 10.

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

| % en peso     | Plomo duro<br>28 |
|---------------|------------------|
| Toneladas/día | 15,9             |
| Bi            | 0,0550           |
| Cu            | 0,0000           |
| Fe            | 0,0000           |
| Ni            | 0,0000           |
| Pb            | 91,4680          |
| Sb            | 8,9900           |
| Sn            | 0,0192           |
| Zn            | 0,0001           |
| Ag            | 0,0112           |
| As            | 0,0025           |
| Cd            | 0,0002           |
| In            | 0,0005           |
| S             | 0,0005           |
| Te            | 0,0000           |
| Au            | 0,0000           |
| Total         | 100,5472         |

30 Así, este paso de refinado de plomo duro solo tenía como objetivo en el paso 800 la eliminación de un total medio de 58 kg/día de impurezas, lo que es significativamente menor que el objetivo de eliminación del paso 700. Es más, las

- 5 concentraciones de As y Sn en la alimentación del paso 800 también eran mayores que las de la alimentación del paso 700. Por tanto, con el paso 800 se alcanzan los objetivos mucho más fácilmente que con el paso 700. En relación con la cantidad total de (As+Sn+Sb) que entra en los respectivos pasos 700 y 800 de refinado del plomo, en el paso 800 se consumen significativamente menos productos químicos y se produce también significativamente menos desecho sobrenadante que en el paso 700, lo que también tiene el beneficio de que supone una carga menor para el reciclado del desecho sobrenadante en el procedimiento pirometalúrgico anterior. También se observó que en el paso 800, el As y el Sn podían eliminarse con éxito hasta concentraciones muy bajas, mientras que apenas era necesario eliminar el Sb.
- 10 Habiéndose ahora descrito completamente esta invención, los expertos en la materia apreciarán que la invención puede realizarse dentro de un amplio intervalo de parámetros dentro de lo que se reivindica, sin apartarse del alcance de la invención, tal como se define en las reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición (10) de metal que comprende, en peso seco, lo siguiente:

- al menos un 0,08 % en peso y como máximo el 6,90 % en peso de plomo (Pb);
- al menos un 0,50 % en peso y como máximo el 3,80 % en peso de antimonio (Sb);
- 5 • al menos un 92,00 % en peso y como máximo el 98,90 % en peso de estaño (Sn);
- al menos un 96,00 % en peso de estaño, plomo y antimonio juntos;
- al menos 1 ppm en peso y como máximo 500 ppm en peso de cobre (Cu);
- al menos 10 ppm en peso y como máximo un 0,0500 % en peso de plata (Ag);
- como máximo el 0,40 % en peso de arsénico (As);

- 10 • como máximo el 0,1 % del total de cromo (Cr), manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti) y wolframio (W);
- como máximo un 0,1 % de aluminio (Al);
- como máximo un 0,1 % de níquel (Ni);
- como máximo un 0,1 % de hierro (Fe); y
- como máximo un 0,1 % de zinc (Zn).

15 2. La composición de metal según la reivindicación 1, que es un líquido fundido.

3. Un procedimiento para la producción de un producto (27) de plomo blando, un producto (28) de plomo duro y un producto (20) de estaño, comprendiendo el procedimiento:

a) proporcionar una mezcla (6) de soldadura que comprende fundamentalmente cantidades mayoritarias de plomo y estaño, junto con una cantidad minoritaria de antimonio;

20 b) un primer paso (200) de destilación en que se separa por evaporación fundamentalmente plomo de la mezcla (6) de soldadura del paso a), produciéndose de ese modo como producto del destilado de cabeza una primera corriente (7) concentrada de plomo y un primer producto (8) de cola enriquecido en estaño, formando la primera corriente (7) concentrada de plomo la base para obtener el producto (27) de plomo blando;

25 c) si hay plata en la mezcla (6) de soldadura, opcionalmente un paso (300) de cristalización fraccionada realizado en el primer producto (8) de cola del paso b) (200) para separar plata de estaño y producir un producto (9) de drenaje del extremo líquido del paso de cristalización enriquecido en plata y un primer producto (10) enriquecido en estaño del extremo de cristal del paso de cristalización;

30 d) un segundo paso (400) de destilación en que se separa por evaporación fundamentalmente plomo y antimonio de la composición de metal según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se selecciona del primer producto (10) enriquecido en estaño del paso c) (300) y el primer producto (8) de cola del paso b) (200), produciéndose de ese modo como producto del destilado de cabeza una segunda corriente (12) concentrada de plomo y un segundo producto (13) de cola, formando el segundo producto (13) de cola la base para obtener el producto (20) de estaño;

35 e) un tercer paso (600) de destilación en que se separa por evaporación fundamentalmente plomo y antimonio de la segunda corriente (12) concentrada de plomo del paso d) (400), produciendo de ese modo como producto del destilado de cabeza una tercera corriente (21) concentrada de plomo y un tercer producto (22) de cola, formando la tercera corriente (21) concentrada de plomo la base para obtener el producto (28) de plomo duro.

4. El procedimiento según la reivindicación 3, en donde la mezcla (6) de soldadura cumple al menos una de las siguientes condiciones y preferiblemente todas:

- 40 • comprender al menos un 45 % en peso de plomo (Pb);
- comprender al menos un 10 % en peso de estaño (Sn);
- comprender al menos un 90 % en peso de estaño y plomo juntos;

## ES 2 947 445 T3

- comprender al menos un 0,42 % en peso de antimonio (Sb); y
  - comprender al menos un 0,0010 % en peso de plata (Ag).
5. El procedimiento según una de las reivindicaciones 3-4, en donde la alimentación fresca que contiene plomo (11) se añade a la alimentación del segundo paso d) (400) de destilación.
- 5 6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3-5, en donde una alimentación fresca que contiene plomo (34) se añade a la alimentación del tercer paso e) (600) de destilación.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3-6, que comprende además el paso (800) de eliminación de al menos un contaminante seleccionado de los metales arsénico y estaño de la tercera corriente (21) concentrada de plomo, produciendo de ese modo una corriente de plomo duro purificado como el producto (28) de plomo duro.
- 10 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3-7, en donde la tercera corriente (21) concentrada de plomo comprende al menos un 0,50 % en peso y como máximo un 15,0 % en peso de antimonio.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3-8, que comprende el paso c) (300) de cristalización fraccionada.
- 15 10. El procedimiento según la reivindicación 9, en donde la concentración de plata en la alimentación al paso c) (300) de cristalización fraccionada es al menos 10 ppm en peso y opcionalmente como máximo un 0,85 % en peso de plata.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3-10, en donde el segundo producto (13) de cola se refina además para obtener un producto (20) de primera calidad de estaño de alta pureza.
- 20 12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3-11, que comprende además el paso de eliminar (700) al menos un contaminante seleccionado de los metales arsénico, estaño y antimonio de la primera corriente concentrada de plomo obtenida del primer paso b) (200) de destilación, produciéndose de ese modo una corriente de plomo blando purificado como el producto (27) de plomo blando.
- 25 13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3-12, en donde la alimentación para el primer paso b) (200) de destilación es una composición (1) de soldadura bruta que comprende al menos un 0,16 % en peso y opcionalmente como máximo un 10 % en peso del total de cromo (Cr), manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti), wolframio (W), cobre (Cu), níquel (Ni), hierro (Fe), aluminio (Al) y/o cinc (Zn), estando la alimentación disponible a una temperatura de, al menos, 500 °C, comprendiendo el procedimiento además el paso de pretratamiento (100) de la composición (1) de soldadura bruta antes del paso b) (200) para formar la mezcla (6) de soldadura como alimentación para el primer paso b) (200) de destilación, comprendiendo el paso (100) de pretratamiento los pasos siguientes:
- 30 f) enfriar la composición de soldadura bruta hasta una temperatura de 825 °C como máximo para producir un baño que contenga un primer desecho (4) sobrenadante que, por gravedad, flote sobre una primera fase de metal fundido líquido;
- 35 g) añadir una sustancia química (2) seleccionada entre un metal alcalino y/o un metal alcalino-térreo, o un compuesto químico que comprenda un metal alcalino y/o un metal alcalino-térreo, a la primera fase líquida de metal fundido para formar un baño que contenga un segundo desecho (5) sobrenadante que por gravedad flote encima de una segunda fase líquida de metal fundido; y
- h) eliminar el segundo desecho (5) de la segunda fase metálica líquida fundida.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3-13, en donde la mezcla (6) de soldadura que se alimenta al primer paso b) (200) de destilación comprende, en peso,
- 40
- al menos un 90 % de estaño y plomo juntos;
  - más plomo que estaño;
  - como máximo el 0,1 % del total de cromo (Cr), manganeso (Mn), vanadio (V), titanio (Ti) y wolframio (W);
  - como máximo un 0,1 % de aluminio (Al);
  - como máximo un 0,1 % de níquel (Ni);
- 45
- como máximo un 0,1 % de hierro (Fe); y
  - como máximo un 0,1 % de zinc (Zn).

15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3-14, en donde la mezcla (6) de soldadura que se alimenta al primer paso b) (200) de destilación comprende, en peso, al menos 1 ppm en peso y como máximo 5000 ppm en peso de cobre.

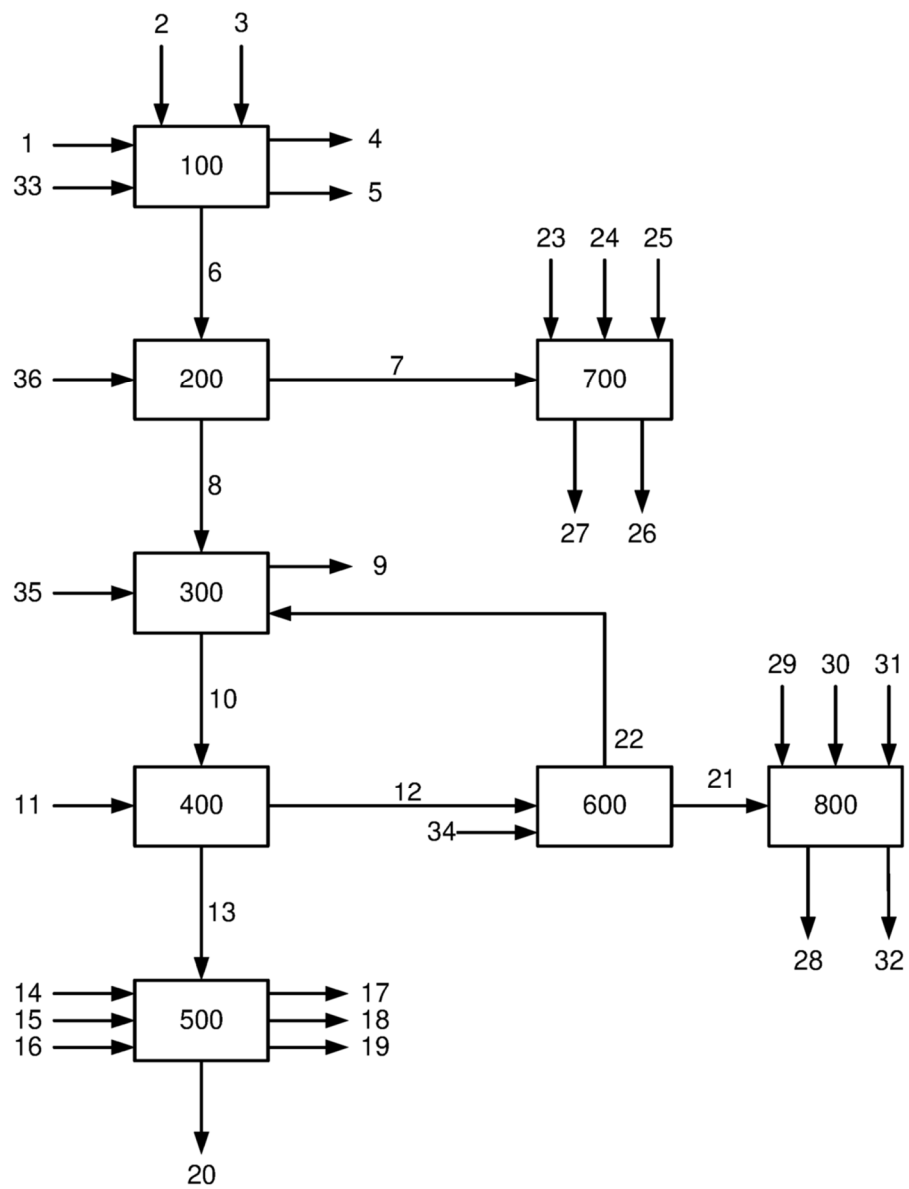


Figura 1