



economie

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

(11) 1024606 B1

(47) Datum van verlening : 25/04/2018

(12) BELGISCH UITVINDINGSOCTROOI

(47) Publicatiedatum : 25/04/2018

(21) Aanvraagnummer : BE2017/5681

(22) Indieningsdatum : 26/09/2017

(62) Afgesplitst van basisaanvraag :

(62) Indieningsdatum basisaanvraag :

(51) Internationale classificatie : C22C 11/10, B23K 35/26

(30) Voorrangsgegevens :

27/09/2016 EP 16190907.2

(73) Houder(s) :

METALLO BELGIUM
2340, BEERSE
België

(72) Uitvinder(s) :

GOVAERTS Koen
2275 WECHELDERZANDE
België

LEMMENS Pelle
2275 POEDERLEE
België

MANNAERTS Kris
2290 VORSELAAR
België

GORIS Dirk
2340 BEERSE
België

DE VISSCHER Yves
2275 WECHELDERZANDE
België

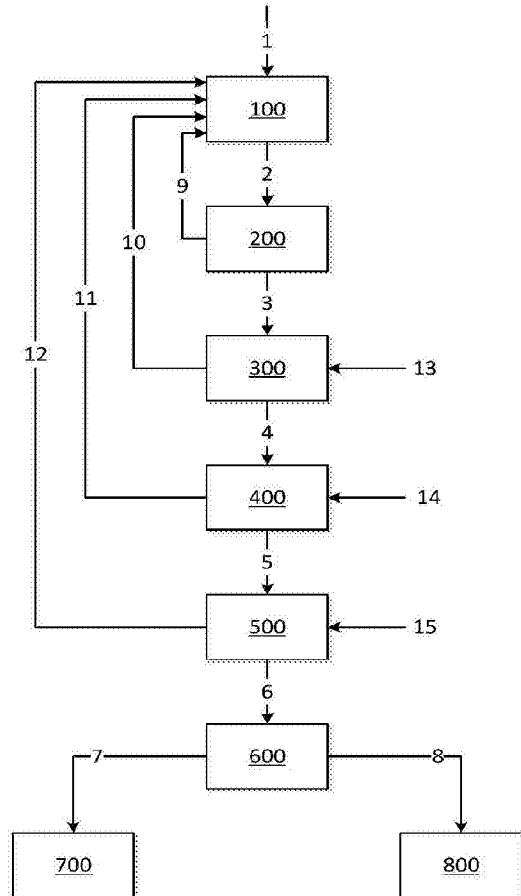
GEENEN Charles
3900 OVERPELT
België

COLETTI Bert
3930 ACHEL

(54) VERBETERDE SOLDEER EN WERKWIJZE VOOR HET PRODUCEREN VAN LOOD MET HOGE ZUIVERHEID

(57) Geopenbaard is een metaalmengselsamenstelling die lood en tin bevat en omvattende op basis van gewicht ten minste 10% tin en 40% lood, ten minste 90% tin en lood samen, meer lood dan tin, van 1-5000 ppm koper, ten minste 0,42% antimoon, maximaal 0,1% van het totaal aan chroom, mangaan, vanadium, titanium en wolfraam, en maximaal 0,1% van elke van aluminium, nikkel, ijzer en zink. Geopenbaard is ook een werkwijze omvattende een voorbehandelingsstap voor het produceren van deze metaalmengselsamenstelling, gevold door een vacuümdestillatiestap waarin lood wordt verwijderd door uitdamping en een bodemstroom wordt verkregen die ten minste 0,6 gew.% lood omvat.

Figuur



BELGISCH UITVINDINGSOCTROOI

FOD Economie, K.M.O., Middenstand
& Energie

Publicatienummer: 1024606
Nummer van indiening: BE2017/5681

Dienst voor de Intellectuele Eigendom

Internationale classificatie: C22C 11/10 B23K 35/26
Datum van verlening: 25/04/2018

De Minister van Economie,

Gelet op het Verdrag van Parijs van 20 maart 1883 tot Bescherming van de industriële Eigendom;

Gelet op de wet van 28 maart 1984 op de uitvindingsoctrooien, artikel 22, voor de voor 22 september 2014 ingediende octrooiaanvragen ;

Gelet op Titel 1 "Uitvindingsoctrooien" van Boek XI van het Wetboek van economisch recht, artikel XI.24, voor de vanaf 22 september 2014 ingediende octrooiaanvragen ;

Gelet op het koninklijk besluit van 2 december 1986 betreffende het aanvragen, verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, artikel 28;

Gelet op de aanvraag voor een uitvindingsoctrooi ontvangen door de Dienst voor de Intellectuele Eigendom op datum van 26/09/2017.

Overwegende dat voor de octrooiaanvragen die binnen het toepassingsgebied van Titel 1, Boek XI, van het Wetboek van economisch recht (hierna WER) vallen, overeenkomstig artikel XI.19, § 4, tweede lid, van het WER, het verleende octrooi beperkt zal zijn tot de octrooiconclusies waarvoor het verslag van nieuwheidsonderzoek werd opgesteld, wanneer de octrooiaanvraag het voorwerp uitmaakt van een verslag van nieuwheidsonderzoek dat een gebrek aan eenheid van uitvinding als bedoeld in paragraaf 1, vermeldt, en wanneer de aanvrager zijn aanvraag niet beperkt en geen afgesplitste aanvraag indient overeenkomstig het verslag van nieuwheidsonderzoek.

Besluit:

Artikel 1. - Er wordt aan

METALLO BELGIUM, Nieuwe Dreef 33, 2340 BEERSE België;

vertegenwoordigd door

GEVERS PATENTS, Holidaystraat 5, 1831, DIEGEM;

een Belgisch uitvindingsoctrooi met een looptijd van 20 jaar toegekend, onder voorbehoud van betaling van

de jaartaksen zoals bedoeld in artikel XI.48, § 1 van het Wetboek van economisch recht, voor:
VERBETERDE SOLDEER EN WERKWIJZE VOOR HET PRODUCEREN VAN LOOD MET HOGE
ZUIVERHEID.

UITVINDER(S):

GOVAERTS Koen, Lindelaan 7, 2275, WECHELDERZANDE;

LEMMENS Pelle, Beukenlaan 29, 2275, POEDERLEE;

MANNAERTS Kris, Plein 13A, 2290, VORSELAAR;

GORIS Dirk, Patrijzenstraat 17, 2340, BEERSE;

DE VISSCHER Yves, Wagemansstraat 64, 2275, WECHELDERZANDE;

GEENEN Charles , Willem II-Straat 27, 3900, OVERPELT;

COLETTI Bert, Catharinadal 1, 3930, ACHEL;

VOORRANG :

27/09/2016 EP 16190907.2;

AFSPLITSING :

Afgesplitst van basisaanvraag :

Indieningsdatum van de basisaanvraag :

Artikel 2. - Dit octrooi wordt verleend zonder voorafgaand onderzoek naar de octrooieerbaarheid van de uitvinding, zonder garantie van de verdienste van de uitvinding noch van de nauwkeurigheid van de beschrijving ervan en voor risico van de aanvrager(s).

Brussel, 25/04/2018,

Bij bijzondere machtiging:

**Verbeterde soldeer en werkwijze voor het produceren van lood met
hoge zuiverheid**

Gebied van de uitvinding

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op de productie van niet-ijzerhoudende metalen, meer specifiek tin (Sn) en lood (Pb) in combinatie met de productie van koper (Cu), uit primaire bronnen, d.w.z. vers erts, uit secundaire grondstoffen, ook bekend als recycleerbare materialen, of uit combinaties daarvan, door pyrometallurgie. Recycleerbare materialen kunnen, bijvoorbeeld, nevenproducten, afvalmaterialen en materialen aan het einde van hun levensduur zijn. De uitvinding heeft meer specifiek betrekking op een verbeterde soldeersamenstelling, een metaalmengsel omvattende voornamelijk tin en lood dat gegenereerd wordt als een bijproduct van kopermetaalproductie, en op de bereiding en de scheiding ervan door vacuümdestillatie.

Achtergrond van de uitvinding

De materialen die beschikbaar zijn als grondstof voor de productie van niet-ijzerhoudende metalen bevatten kenmerkend een veelheid aan metalen. Doordat de niet-ijzerhoudende metalen in de meeste van hun groot volume applicaties een hoge zuiverheid moeten hebben, moeten de verschillende metalen in de productiewerkwijze van elkaar worden gescheiden. De niet-ijzerhoudende metaalproductieprocessen bevatten kenmerkend ten minste een en gewoonlijk een veelheid aan pyrometallurgische processtappen waarin metalen en metaaloxiden beide voorkomen in vloeibare gesmolten toestand, en waarbij de metaaloxiden kunnen worden gescheiden door zwaartekracht als een afzonderlijke en doorgaans lichtere vloeibare slakfase van de gesmolten metaalfase. De slakfase wordt gewoonlijk uit het proces verwijderd als een afzonderlijke stroom, en deze scheiding

kan leiden tot de productie van een slak als bijproduct van de metaalproductie.

5 De niet-ijzerhoudende metalen kunnen worden geproduceerd uit vers erts als uitgangsmateriaal, ook primaire bronnen genoemd, of uit gerecycleerde materialen, ook bekend als secundaire grondstoffen, of uit een combinatie daarvan.

10 De recuperatie van niet-ijzerhoudende metalen uit secundaire grondstoffen is in de loop der jaren een activiteit van het allergrootste belang geworden. De recyclage van niet-ijzerhoudende metalen na gebruik is een belangrijke bijdrager geworden in de industrie door de niet aflatende vraag naar dergelijke metalen en de afnemende beschikbaarheid van hoogkwalitatieve verse metaalertsen. Ook de verwerking van secundaire grondstoffen omvat doorgaans het gebruik van pyrometallurgische processtappen, zoals uitsmelten, die een slak genereren als bijproduct.

15 Bij het produceren van koper door pyrometallurgie heeft alle aanwezige tin en/of lood de neiging om gemakkelijker geoxideerd te worden, waarna de oxiden daarvan gemakkelijk overgaan in de supernatantslakfase. Deze slak kan worden gescheiden van het koperrijke gesmolten metaal. Door de volgende chemische reductiestap kunnen het tin en/of lood in de slak vervolgens worden teruggebracht in hun metaaltoestand, en deze metalen kunnen van de resterende slak worden gescheiden als een gesmolten metaalmengsel dat rijk is aan tin en/of lood, gewoonlijk met een significante hoeveelheid van beide. Deze metaalstromen hebben doorgaans een lager smeltpunt dan de koper-bevattende bijproducten. Ze worden vaak "soldeer" genoemd en soms ook "wit metaal". Naast tin en lood kunnen deze ruwe soldeersamenstellingen significante maar kleinere hoeveelheden andere metalen bevatten, zoals koper (Cu), antimoon (Sb), arseen (As), bismut (Bi), ijzer (Fe), indium (In), nikkel (Ni), zink (Zn), aluminium (Al),

germanium (Ge), tellurium (Te), kobalt (Co), mangaan (Mn), selenium (Se), silicium (Si), thallium (Tl), gallium (Ga), en soms ook edelmetalen, hoewel gewoonlijk in kleinere hoeveelheden, zoals zilver (Ag), goud (Au), platina (Pt), palladium (Pd), ruthenium (Ru),
5 rhodium (Rh), osmium (Os), en iridium (Ir). De ruwe soldeer kan ook elementen bevatten die niet als metaal worden beschouwd, zoals zwavel (S), koolstof (C) en zuurstof (O).

De ruwe soldeersamenstellingen kunnen direct commercieel worden gebruikt, afhankelijk van hun samenstelling, maar er
10 is ook een nood aan het recupereren van individuele componenten uit de soldeer, in een hogere zuiverheidsvorm, om de metaalproducten aanvaardbaar te maken voor upgrade in hun meer veeleisende eindgebruiken. Er blijft voornamelijk een grote interesse in het recupereren van tin (Sn) met hoge zuiverheid uit dergelijke
15 soldeerstroom, en ook in het recupereren van lood (Pb) in bepaalde vormen met hogere zuiverheid.

Een bekende techniek voor het verkrijgen van metaalstromen met hogere zuiverheid uitgaande van soldeer is door vacuümdestillatie, een techniek die doorgaans wordt uitgevoerd onder
20 zeer lage druk, gewoonlijk niet meer dan 50 Pa absoluut, mogelijks niet meer dan 10-15 Pa, en vaak slechts 1-5 Pa, in combinatie met relatief hoge temperaturen van ten minste 900°C, vaak zelfs 1100°C. De vacuümdestillatie van metaalmengsels van het soldeertype kan ladingsgewijs worden uitgevoerd, en dergelijke lading-
25 vacuümdestillatietechnieken zijn geopenbaard in CN101696475, CN104141152, CN101570826, en in Yang et al, "Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuüm separation", Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 25 (2015), 1315-1324, Elsevier Science Press. De destillatie onder vacuüm van metalen kan ook op
30 continue wijze worden uitgevoerd, en dergelijke continue

destillatietechnieken zijn geopenbaard in CN102352443, CN104651626 en CN104593614.

De uitvinders hebben ontdekt dat de destillatie van metalen van het soldeertype te maken kan hebben met operationele problemen door de verminderde vloeibaarheid van de gesmolten vloeibare metaalfase tijdens de operatie, meer specifiek wanneer Pb begint uit te dampen en de concentratie ervan vermindert. Het probleem doet zich voor in ladingoperaties, maar kan meer uitgesproken worden in continue vacuümdestillatie, waarbij na verloop van tijd, zelfs bij hoge temperaturen, onoplosbare vaste stoffen kunnen worden gevormd die zich kunnen vasthechten aan de destillatieapparatuur, meer specifiek op gevoelige gebieden zoals kleine openingen, waardoor een vlotte werking in het gedrang kan komen en de apparatuur zelfs geblokkeerd kan raken.

De onderhavige uitvinding streeft ernaar het hierboven beschreven probleem weg te werken of ten minste te verlichten en/of verbeteringen in het algemeen aan te brengen.

Samenvatting van de uitvinding

Volgens de uitvinding wordt een metaalmengselsamenstelling en een werkwijze verschaft waarin het metaalmengsel optreedt als tussenstroom, zoals gedefinieerd in elke van de bijbehorende conclusies.

In een uitvoeringsvorm verschaft de uitvinding een metaalmengsel dat lood (Pb) en tin (Sn) bevat, het mengsel omvattende, op basis van gewicht,

- ten minste 10 % tin (Sn),
- ten minste 45% lood (Pb),
- ten minste 90 % tin en lood tezamen,
- meer lood dan tin,
- ten minste 1 ppm en maximaal 5000 ppm koper (Cu),
- ten minste 0,42 % antimoon (Sb), en

- ten minste 0,0001 % zwavel (S), en
- maximaal 0,1 % van het totaal aan chroom (Cr), mangaan (Mn), vanadium (V), titanium (Ti) en wolfraam (W),
- maximaal 0,1 % aluminium (Al),
- 5 • maximaal 0.1 % of nikkel (Ni),
- maximaal 0,1 % ijzer (Fe), en
- maximaal 0,1 % zink (Zn).

10 In een uitvoeringsvorm verschaft de uitvinding een werkwijze voor het scheiden door destillatie van het metaalmengsel volgens de huidige uitvinding omvattende de stap van het voorbehandelen van een toevoersamenstelling van vloeibaar gesmolten metaal,

- a) de toevoersamenstelling bevattende substantiële porties van tin en lood en omvattende ten minste 0,16 gew.% en optioneel
- 15 maximaal 10 gew.% van het totaal aan chroom (Cr), mangaan (Mn), vanadium (V), titanium (Ti), wolfraam (W), koper (Cu), nikkel (Ni), ijzer (Fe), aluminium (Al) en/of zink (Zn), waarbij de toevoersamenstelling beschikbaar is bij een temperatuur van ten minste 500°C,

20 de voorbehandelingsstap omvattende de stappen van:

- b) het afkoelen van de toevoersamenstelling tot een temperatuur van maximaal 825°C voor het produceren van een bad bevattende een eerste supernatantkras die door de zwaartekracht komt bovendrijven op een eerste vloeibare
- 25 gesmolten metaalfase,

- c) het toevoegen van een alkalimetaal en/of een aardalkalimetaal, of een chemische verbinding die een alkalimetaal en/of een aardalkalimetaal omvat, aan de eerste vloeibare gesmolten metaalfase om een bad te vormen bevattende een tweede

supernatantkras die door de zwaartekracht komt drijven bovenop een tweede vloeibare gesmolten metaalfase, en

d) het verwijderen van de tweede kras van de tweede vloeibare gesmolten metaalfase,

5 waarbij de vloeibare gesmolten metaalfase die wordt verkregen als product van de voorbehandeling het metaalmengsel vormt volgens de onderhavige uitvinding,

de werkwijze verder omvattende de stap van het onderwerpen van het metaalmengsel aan een destillatiestap waarbij lood (Pb) uit het
10 metaalmengsel wordt verwijderd door evaporatie en een bodemproduct wordt verkregen dat ten minste 0,6 gew.% lood omvat.

De uitvinders hebben vastgesteld dat specifieke metalen in de toevoersamenstelling in staat zijn om, onder de omstandigheden van de vacuümdestillatie die geschikt zijn voor het uitdampen van lood uit een
15 mengsel dat tin omvat, onderling intermetallische verbindingen te vormen tussen ten minste twee van deze specifieke metalen en/of intermetallische verbindingen van ten minste een van de specifieke metalen met tin. De uitvinders hebben vastgesteld dat vele van deze intermetallische verbindingen een veel hoger smeltpunt hebben dan de
20 temperatuur van het mengsel waarin ze worden gevormd. De uitvinders hebben daardoor vastgesteld dat deze intermetallische verbindingen met hoog smeltpunt uit oplossing kunnen komen en vaste stoffen kunnen vormen. Deze vaste stoffen kunnen gesuspenderd blijven in het vloeibare metaal, waardoor de vloeibaarheid van het mengsel kan
25 verminderen, zoals door verhoging van de viscositeit van het vloeibare mengsel. Dit kan op zichzelf een vlotte werking van de destillatieapparatuur verhinderen, zoals door de stroming van vloeibare metalen te vertragen, waardoor de capaciteit van de apparatuur vermindert en de apparatuur dus moet werken met verminderde
30 doorvoer. De vaste stoffen kunnen zich ook hechten en/of bevestigen

aan de destillatieapparatuur, waardoor een risico op verminderde of zelfs verhinderde werking van de destillatieapparatuur ontstaat, bv. door verstopping van belangrijke doorvoeren voor de processtromen. Het beschreven fenomeen kan zelfs verplichten tot uitschakeling van de apparatuur om de apparatuur te openen of de getroffen apparatuuritems te vervangen.

De uitvinders hebben vastgesteld dat de neiging om dergelijke intermetallische verbindingen te vormen toeneemt bij een bepaalde temperatuur wanneer het loodgehalte in het vloeibare metaalmengsel is verminderd. De uitvinders hebben vastgesteld dat het risico op de vorming van intermetallische verbindingen daarom toeneemt als het gesmolten toevoermengsel zich van de inlaat van de destillatieapparatuur naar de uitlaat van het bodemproduct begeeft, wegens de uitdamping van lood uit het vloeibare mengsel dat doorheen de destillatieapparatuur stroomt.

De uitvinders hebben verder vastgesteld dat de neiging om dergelijke intermetallische verbindingen te vormen toeneemt met een vermindering van de temperatuur van de gesmolten vloeibare metaalfase. De uitvinders hebben bijvoorbeeld waargenomen dat de toevoer die in de vacuümdestillatie-inrichting komt een lagere temperatuur kan hebben dan het met Sn verrijkte vloeibare product dat de destillatieapparatuur verlaat. De uitvinders hebben aldus vastgesteld dat de nadelige effecten van de intermetallische verbindingen meer uitgesproken kunnen zijn bij lagere temperaturen. De aanvragers geloven dat daardoor de inlaatsectie van de destillatieapparatuur bijzonder vatbaar kan zijn voor de hoger beschreven problemen die veroorzaakt worden door de intermetallische verbindingen.

De uitvinders hebben verder vastgesteld dat een continue destillatie van lood uit tin zelfs nog meer vatbaar is voor het probleem dat behandeld wordt door de onderhavige uitvinding. De uitvinders geloven

dat dit ten minste gedeeltelijk komt doordat een continue destillatie-operatie meer tijd biedt voor een geleidelijke opbouw van vaste stoffen die uit de oplossing komen en zich aan de apparatuur kunnen hechten. Bij een continue operatie kunnen de vaste stoffen zich dus opstapelen en
5 grotere problemen creëren dan bij ladingoperaties. Bovendien volgt de vloeibare metaalstroom in continue vacuümdestillatieapparatuur doorgaans een complexe route met nauwe doorgangen. De route en deze nauwe doorgangen zijn meer vatbaar om te worden verstopt door de intermetallische verbindingen die uit de oplossing komen en
10 bevestiging zoeken aan een vast ankerpunt.

De uitvinders hebben vastgesteld dat in het bijzonder chroom (Cr), mangaan (Mn), vanadium (V), titanium (Ti), wolfraam (W), koper (Cu), nikkel (Ni), ijzer (Fe), zink (Zn) en aluminium (Al) metalen zijn waarvan de aanwezigheid in de soldeertoevoer naar de
15 vacuümdestillatiestap kan leiden tot de verstorende intermetallische verbindingen tijdens de vacuümdestillatie van de soldeer. Van deze mogelijk verstorende metalen zijn het Cu, Ni, Fe, Zn en Al waarvoor het kenmerkend belangrijker is dat ze worden beheerst. De reden daarvoor is dat het voordeliger is om tin en/of lood te recupereren uit grondstoffen
20 die Cu, Ni, Fe, Zn en Al bevatten. IJzer en/of aluminium kunnen ook om procesredenen in het proces stroomopwaarts van de tin- en/of lood recuperatiestap worden geïntroduceerd. De aanwezigheid van Cu, Ni, Fe, Zn en Al in het ruwe soldeer-tussenproduct waaruit men het tin en/of lood wenst te recupereren is dus meer waarschijnlijk en is het gevolg van
25 keuzes in de stroomopwaartse processtappen en van de keuze van de grondstofmaterialen voor de stroomopwaartse processtappen, doorgaans van een pyrometallurgische aard.

De uitvinders hebben vastgesteld dat de geïdentificeerde problemen sterk kunnen worden verminderd en zelfs worden voorkomen
30 door het binnen bepaalde niveaus regelen van de concentratie van deze

metalen in de soldeertoevoer naar de destillatiestap waarin het soldeer wordt gescheiden in meer geconcentreerde stromen door uitdamping van ten minste een gedeelte van het lood.

De uitvinders hebben verder vastgesteld dat deze mogelijk
5 schadelijke metalen, en in het bijzonder koper, niet volledig uit de soldeer moeten worden verwijderd om de soldeer geschikt te maken voor vacuümdestillatie. De uitvinders hebben bijvoorbeeld vastgesteld dat de geïdentificeerde problemen kunnen worden gereduceerd tot een praktisch en economisch aanvaardbaar niveau wanneer kleine
10 hoeveelheden koper aanwezig blijven in de soldeertoevoer naar de destillatiestap. Deze bevinding biedt het voordeel dat soldeerstromen die optreden als nevenproduct van de recuperatie van koper uit primaire en/of secundaire grondstoffen, meer specifiek uit secundaire grondstoffen, nog meer in het bijzonder uit grondstoffen die materialen
15 aan het einde van de levensduur bevatten, kunnen worden verwerkt.

Het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding
omvat ten minste 0,0001 gew.% zwavel (S). We hebben
vastgesteld dat het niet nodig is om de zwavelgehalten omlaag te
brengen tot zeer lage niveaus, zoals onder de detectiegrens van 1 ppm
20 op basis van gewicht, teneinde het resultaat te verkrijgen waarnaar wordt gestreefd met de regeling van het zwavelgehalte. De aanwezigheid van zwavel in het metaalmengsel verschaft daarentegen een technisch voordeel.

We hebben vastgesteld dat zwavel zich vrij gemakkelijk
25 bindt aan koper teneinde een kopersulfide (zoals CuS) te vormen, en dat het kopersulfide gemakkelijk door de zwaartekracht kan worden gescheiden uit het vloeibare metaalmengsel dat de twee hoofdcomponenten in het proces, d.w.z. tin en lood, bevat. De aanwezigheid van zwavel kan daarom bijdragen bij de verwijdering van
30 Cu in elke processtap waarin Cu in een supernatantkras moet worden

gescheiden. De aanvragers verkiezen wel degelijk het opnemen van S als chemische processtof in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding. We hebben vastgesteld dat de toevoeging van zwavelhoudende chemische verbindingen, zoals pyriet (FeS), eigenlijk
5 geschikt kan zijn voor dit doeleinde om het kopergehalte van het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding te helpen verminderen, maar we verkiezen het gebruik van elementaire zwavel doordat het gebruik daarvan de introductie vermijdt van een of meerdere extra chemische elementen. Daarom is zwavel in elke vorm, en meer
10 specifiek elementaire zwavel, voor de uitvinders een zeer geschikte chemische processtof voor de verwijdering van sommige van de ongewenste metalen, meer specifiek van koper.

De aanwezigheid van zwavel in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding is dus een sterke indicator dat het
15 metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding werd geproduceerd als nevenproduct uit een koperproductieproces. Als gevolg daarvan kan het uitgangsmateriaal voor de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarschijnlijk meetbare hoeveelheden koper bevatten als onzuiverheid, zoals het gehalte dat gespecificeerd is. Het kopergehalte
20 van dergelijke uitgangsströmen kan worden verminderd door een waaier aan mogelijke processtappen, waarvan de binding van Cu door S er slechts één is. Elke S-behandeling voor de verwijdering van Cu laat zeer waarschijnlijk meetbare sporen van S na in het metaalmengsel. De aanwezigheid van S in het metaalmengsel volgens de onderhavige
25 uitvinding verschaft dus een sterke relatie met het metaalmengsel dat werd geproduceerd als nevenproduct van koperproductie, bij voorkeur met een stap omvattende de behandeling met zwavel of een geschikte S-bevattende verbinding.

We hebben verder vastgesteld dat de aanwezigheid van
30 zwavel in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding geen

probleem vormt, op voorwaarde dat er ook enig koper aanwezig is, zoals gespecificeerd. De aanwezige S kan bijdragen in erop volgende reinigingsstappen door het verwijderen van Cu uit de stromen van minder edele metalen op hun route om uiteindelijk een industrieel aanvaardbare kwaliteit te verkrijgen. De S in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding is dus bij voorkeur aanwezig en verschaft voordelen stroomafwaarts van het proces.

CN 1 899 738 A openbaart een werkwijze voor het solderen tussen de binnenhuls en de buitenhuls van een poolmateriaal voor coating. Het harde soldeer zoals gespecificeerd in het document wordt opzettelijk bereid en er wordt gesteld dat het voornamelijk Pb en Sn, enig Sb, en verder niet meer dan 0,5 gew.% aan onzuiverheden bevat. De onzuiverheden zijn verder gespecificeerd als o.a. maximaal 0,08 gew.% Cu en maximaal 0,02 gew.% S. Er wordt in CN 1 899 738 A geen openbaring gemaakt van een soldeermateriaal omvattende ten minste 1 ppm Cu op basis van gewicht en ten minste 0,0001 gew.%, dus ook 1 ppm op basis van gewicht, aan zwavel. Het harde soldeer van CN 1 899 738 A is niet bedoeld voor de recuperatie daaruit van Pb en/of Sn met hoge zuiverheid.

We hebben vastgesteld dat de samenstelling volgens de onderhavige uitvinding gemakkelijk kan worden onderworpen aan een destillatiestap voor het verwijderen van het grootste gedeelte van het lood in de samenstelling door uitdamping. We hebben vastgesteld dat een dergelijke destillatie een loodrijke topproductstroom kan produceren die gemakkelijk verder kan worden gezuiverd met conventionele middelen teneinde een loodproduct te verkrijgen dat overeenkomt met vele van de commerciële standaards, en tegelijk een bodemstroom produceert die rijk is aan tin maar ook het grootste gedeelte van het antimoon (Sb) omvat dat in het product van de voorbehandeling aanwezig is, samen met een minimum aanwezigheid van lood (Pb). We

hebben vastgesteld dat de aanwezigheid van antimoon (Sb) niet noodzakelijk nadelig is voor deze scheiding, op voorwaarde dat het gehalte aan antimoon binnen redelijke grenzen blijft en het voorgeschreven gehalte aan Pb in het Sn-rijke bodemproduct van de destillatie-operatie overblijft. De aanvragers geloven dat het Pb dat in het Sn-product van de destillatie overblijft dienst doet als extra oplosmiddel voor het antimoon, tot op een significant niveau dat getolereerd kan worden, zoals verder in dit document beschreven. De aanvragers geloven verder dat, door niet uitdamping van alle Pb dat meekomt met de soldeertoevoer, het grootste gedeelte van het antimoon dat binnenkomt met de soldeertoevoer naar de vacuümdestillatie ook in het bodemproduct achterblijft, waardoor een Pb-distillaat kan worden geproduceerd met een laag antimoongehalte dat dus gemakkelijker kan worden gezuiverd om een loodproduct met hoge zuiverheid, ook “zacht lood” genoemd, te verkrijgen met de eigenschappen die wenselijk zijn voor specifiek samenstelling-gevoelige loodtoepassingen.

We hebben verder vastgesteld dat het probleem van de vorming van intermetallische verbindingen tijdens de vacuümdestillatie van het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding verder wordt verlicht door ten minste de voorgeschreven concentratie van lood in het bodemproduct van de destillatiestap te laten. We geloven dat deze hoeveelheid lood een voordelige impact heeft om de mogelijks schadelijke metalen beter in oplossing te houden en hun neiging te verminderen om de mogelijk verstorende intermetallische verbindingen te vormen.

We hebben verder vastgesteld dat de aanwezigheid van een minimale hoeveelheid lood in het bodemproduct van de vacuümdestillatie uitgevoerd als onderdeel van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding het gemakkelijker maakt om zilver of andere edele metalen in het bodemproduct te verwijderen door middel van een

kristallisator met behulp van een techniek zoals beschreven in CN102534249, dat een 4-staps kristallisatoroperatie beschrijft voor het zuiveren van een ruwe tinstroom door het verwijderen van zilver.

5 We hebben vastgesteld dat de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding een toevoer kan verwerken die rijk is aan lood, significante hoeveelheden tin (Sn) bevat, en antimoon (Sb) evenals koper (Cu) bevat binnen gespecificeerde grenzen, en anderzijds een destillaat kan produceren dat kan worden gebruikt voor verdere opzuivering in een loodproduct van commerciële graad met hoge
10 zuiverheid, en anderzijds een vloeibaar gesmolten metaalmengsel dat kan worden gebruikt voor verdere upgrade in commercieel belangrijke hoeveelheden van meerdere van de aanwezige metalen, meer specifiek het tin, het antimoon en het resterende lood, maar mogelijk met andere metaalwaarden zoals edelmetalen, voornamelijk zilver (Ag).

15 De aanvragers wijzen erop dat de stroomopwaartse werkwijze die het ruwe soldeer produceert dat kan worden gebruikt als toevoerstream voor de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding doorgaans wordt uitgevoerd bij hoge temperatuur, kenmerkend veel hoger dan de gespecificeerde 500°C, eerder in het gebied van 700-
20 1000 °C. De aanvragers wijzen er verder op dat de laatste stap van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, d.w.z. de vacuümdestillatiestap, doorgaans dient te worden uitgevoerd bij een nog hogere temperatuur. Zoals hierboven uiteengezet in de sectie achtergrond zijn de typische temperaturen voor het verwijderen van lood
25 uit tin door vacuümdestillatie ten minste 900°C, vaak zelfs 1100°C.

De aanvragers stellen daarom dat stap b) van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding contra-intuïtief is. De aanvragers stellen dat eenieder die normaal is onderlegd in het vakgebied zou verkiezen het soldeer bij de hoge temperatuur te houden waarbij het
30 werd geproduceerd, mogelijk zelfs verder te verwarmen, alvorens het te

onderwerpen aan een vacuümdestillatiestap voor het scheiden van lood uit tin. De aanvragers hebben echter vastgesteld dat de koelstap b) als onderdeel van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, en dit zonder de interventie van andere chemische stoffen, een significant deel van de componenten in het soldeer die ongewenst zijn in de toevoer voor de vacuümdestillatiestap, in de context van de onderhavige uitvinding, kan laten overgaan naar een supernatantkrasfase, waardoor deze krasfase beschikbaar wordt om te worden afgescheiden van de vloeibare metaalfase. De aanvragers hebben vastgesteld dat deze koelstap significant bijdraagt tot het creëren van een afzonderlijke krasfase die rijk is aan de ongewenste componenten, waarbij een vloeibare metaalfase achterblijft die minder van deze ongewenste componenten bevat en die dus meer geschikt is voor een vacuümdestillatiestap waarin dan minder operationele problemen voorkomen veroorzaakt door de mogelijke vorming van intermetallische verbindingen tijdens de destillatiestap. De aanvragers hebben vastgesteld dat de koelstap specifiek in staat is tot het reduceren van het gehalte aan koper, nikkel, ijzer en/of zink in de resterende vloeibare soldeerfase.

De aanvragers stellen dat stap c) als onderdeel van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding verder de concentratie van de ongewenste metalen in de vloeibare metaalfase op zijn weg naar de vacuümdestillatie verder vermindert. Deze stap verbruikt echter chemische stoffen, zoals gespecificeerd. De aanvragers stellen dat de koelstap b) het extra voordeel verschaft dat de daarop volgende chemische behandelingsstap c) minder chemische stoffen vereist. De chemische stof(fen) die gespecificeerd zijn voor stap c) doen uiteindelijk dienst als base, en deze base eindigt in de kras die wordt verwijderd, ten minste in stap d). De kras bevat waardevolle metalen, en het is economisch interessant om de krasfasen te hergebruiken die uit de vloeibare metaalfase afscheiden als onderdeel van de werkwijze volgens

de onderhavige uitvinding, voor de recuperatie van de waardevolle metalen. Vele van de bekende recuperatiewerkwijzen voor deze metalen uit dergelijke krasstromen zijn echter van pyrometallurgische aard. Ze werken bij zeer hoge temperaturen, zo hoog dat meest van het constructiestaal van de apparatuur dat in contact komt met de processtromen met hoge temperatuur doorgaans wordt beschermd door hittebestendig materiaal. De chemische stoffen die gebruikt worden in stap c), en eindigen in de krasfase die afgescheiden wordt in stap d), zijn echter agressief voor de meest doorgaans gebruikte hittebestendige materialen die gebruikt worden in de typische pyrometallurgische niet-ijzerhoudende metaalrecuperatie-processtappen. De aanvragers stellen dat de koelstap b) daarom niet alleen bijdraagt tot het laag houden van het gehalte aan chemische stof(fen) geïntroduceerd in stap c), maar ook bijdraagt tot het aanvaardbaarheidsniveau voor hergebruik van de kras afgescheiden in stap d) teneinde daaruit metaalwaarden te recupereren met een pyrometallurgische werkwijze.

We hebben vastgesteld dat in de koelstap b) voornamelijk ijzer en nikkel zich chemisch kunnen binden met tin en dat deze verbindingen kunnen bovendrijven, op voorwaarde dat de onderliggende vloeistofstroom voldoende lood bevat, zoals elders gespecificeerd in dit document, en dus een voldoende hoge dichtheid heeft.

We hebben vastgesteld dat de chemische stof geïntroduceerd in stap c) zich kan binden aan sommige van de ongewenste metalen, voornamelijk zink, en dit in een vorm die ook gemakkelijk gaat bovendrijven onder dezelfde voorwaarde als hierboven verklaard voor stap b).

Korte beschrijving van de tekeningen

De Figuur toont een stroomschema van een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens een uitvoeringsvorm van de

onderhavige uitvinding.

Gedetailleerde beschrijving

De onderhavige uitvinding wordt hieronder beschreven met
5 betrekking tot specifieke uitvoeringsvormen en met verwijzing naar
bepaalde tekeningen, maar de uitvinding is daartoe niet beperkt, alleen
door de conclusies. Alle beschreven tekeningen zijn louter schematisch
en niet beperkend. In de tekeningen kan de grootte van sommige
10 elementen overdreven zijn en voor illustratieve doeleinden niet op schaal
getekend. De afmetingen en de relatieve afmetingen komen niet
noodzakelijk overeen met werkelijke reducties voor het in praktijk
brengen van de uitvinding.

Verder worden de termen eerste, tweede, derde en
dergelijke in de beschrijving en in de conclusies gebruikt om het
15 onderscheid te maken tussen gelijkaardige elementen en niet
noodzakelijk voor het beschrijven van een sequentiële of chronologische
volgorde. De termen zijn onderling verwisselbaar onder gepaste
omstandigheden en de uitvoeringsvormen van de uitvinding kunnen
werken in andere volgordes dan hierin beschreven of geïllustreerd.

20 Bovendien worden de termen top, bodem, over, onder en
dergelijke in de beschrijving en de conclusies gebruikt voor descriptieve
doeleinden en niet noodzakelijk voor beschrijving van relatieve posities.
De aldus gebruikte termen zijn onderling verwisselbaar onder gepaste
omstandigheden en de hierin beschreven uitvoeringsvormen van de
25 uitvinding kunnen werken in andere oriëntaties dan hierin beschreven of
geïllustreerd.

Zoals hierin en in de conclusies gebruikt zijn de termen
"omvattende" en "insluitend" inclusief of open-eindig en sluiten geen
additionele niet vermelde elementen, samenstellingcomponenten, of
30 processtappen uit. Bovendien omvatten de termen "omvattende" en

"insluitend" de meer beperkende termen "hoofdzakelijk bestaande uit" en "bestaande uit".

5 Tenzij anders vermeld omvatten alle hierin verschafte waarden tot en met de opgegeven eindpunten, en de waarden van de constituenten of componenten van de samenstellingen worden uitgedrukt in gewichtspercent of gew.% van elk bestanddeel in de samenstelling.

 Additioneel kan elke hierin gebruikte verbinding onderling verwisselbaar worden beschreven met betrekking tot haar chemische formule, chemische naam, afkorting, enz.

10 In de context van de huidige uitvinding wordt met "smelter", "smelten", "smelting" of gelijkaardige afleidingen van "uitsmelten", een werkwijze bedoeld die veel meer inhoudt dan enkel het veranderen van de aggregatietoestand van een stof van vast naar vloeibaar. In een pyrometallurgische smelter stap gebeuren ook verscheidene chemische
15 processen die bepaalde chemische verbindingen omzetten in andere chemische verbindingen. Belangrijke van die omzettingen kunnen oxidaties zijn, al dan niet gepaard met het vormen van een oxide, of reducties, waarbij de oxidatietoestand van sommige atomen wijzigen.

 In de context van de huidige uitvinding wordt met "kras" of
20 "krassen" bedoeld een dikwijls pasta-achtige substantie die zich vormt als gevolg van een operationele stap, en die zich afscheidt van een andere vloeibare fase, gewoonlijk onder invloed van de zwaartekracht, en doorgaans komt bovendrijven. De kras of de krassen zijn dan ook doorgaans mechanisch af te schrapen of te verwijderen van de
25 onderliggende vloeistof.

 Met "de soldeer", of ook wel "het soldeer", wordt in de context van de huidige uitvinding een metaalsamenstelling bedoeld die rijk is aan tin en/of lood, maar die ook andere metalen kan bevatten. Soldeer heeft kenmerkend een relatief lage smelttemperatuur, wat de
30 samenstelling geschikt maakt om na opgewarmd te zijn tot een relatief

beperkte temperatuur, bij afkoeling een metaalverbinding te kunnen vormen tussen twee andere metaaldelen, het zogenaamde “solderen”,

In dit document en tenzij anders vermeld, worden hoeveelheden metalen en oxiden uitgedrukt volgens de typische praktijk in de pyrometallurgie. De aanwezigheid van elk metaal wordt kenmerkend uitgedrukt in zijn totale aanwezigheid, ongeacht of het metaal aanwezig is in zijn elementaire vorm (oxidatietoestand = 0) of in elke chemisch gebonden vorm, doorgaans in een geoxideerde vorm (oxidatietoestand > 0). Voor die metalen die relatief gemakkelijk kunnen worden gereduceerd tot hun elementaire vormen, en die kunnen voorkomen als gesmolten metaal in de pyrometallurgische werkwijze, is het vrij gebruikelijk om hun aanwezigheid uit te drukken in termen van hun elementaire metaalvorm, zelfs wanneer de samenstelling van een slak of kras wordt gegeven, waarbij de meerderheid van dergelijke metalen eigenlijk aanwezig kan zijn in een geoxideerde en/of chemisch gebonden vorm. Het is daarom dat de samenstelling van het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding het gehalte specificeert aan Fe, Zn, Pb, Cu, Sb, Bi als elementaire metalen. Minder edele metalen zijn moeilijker te reduceren onder niet-ijzerhoudende pyrometallurgische omstandigheden en komen het meeste voor in geoxideerde vorm. Deze metalen worden dan gewoonlijk uitgedrukt in termen van hun meest algemene oxidevorm. Daarom wordt in slak- of krassamenstellingen gewoonlijk het gehalte aan Si, Ca, Al, Na respectievelijk uitgedrukt als SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Na_2O .

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding maximaal 0,10 gew.% van het totaal aan chroom (Cr), mangaan (Mn), vanadium (V), titanium (Ti) en wolfraam (W) samen, bij voorkeur maximaal 0,010 gew.%, met een grotere voorkeur maximaal 0,005 gew.%, met een nog grotere voorkeur maximaal 0,0010 gew.%, bij voorkeur maximaal 0,0005 gew.%, met een grotere voorkeur

maximaal 0,0001 gew.% chroom (Cr), mangaan (Mn), vanadium (V), titanium (Ti) en wolfraam (W) samen. We hebben vastgesteld dat het risico op de vorming van mogelijk versturende intermetallische verbindingen wordt verminderd door regeling van de aanwezigheid van deze verbindingen onder lagere niveaus.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding ten minste 0,0001 gew.% van het totaal aan chroom (Cr), mangaan (Mn), vanadium (V), titanium (Ti) en wolfraam (W) samen, bij voorkeur ten minste 0,0005 gew.%, met een grotere voorkeur ten minste 0,0010 gew., met een nog grotere voorkeur ten minste 0,0020 gew.%, bij voorkeur ten minste 0,0030 gew.%, met een grotere voorkeur ten minste 0,0050 gew.%, met een nog grotere voorkeur ten minste 0,010 gew.% van het totaal aan chroom (Cr), mangaan (Mn), vanadium (V), titanium (Ti) en wolfraam (W) samen. We hebben vastgesteld dat het niet van essentieel belang is voor het verkrijgen van een bevredigende destillatie-operatie om deze verbindingen tot zeer lage niveaus te verwijderen, zoals onder hun detectiegrens van ongeveer 1 ppm op basis van gewicht. Anderzijds hebben we ook vastgesteld dat de verwijdering van deze verbindingen tot zeer lage niveaus significant extra moeite, processtappen, chemische stoffen en aandacht vereist, en dat het extra voordeel in de destillatie-operatie de mate van deze extra's niet rechtvaardigt. We hebben vastgesteld dat het daarom voordelig is om de aanwezigheid van deze verbindingen binnen twee meetbare grenzen te beheersen, zoals hoger vermeld.

In een uitvoeringsvorm omvat de toevoersamenstelling van vloeibaar gesmolten metaal die is voorbehandeld in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding ten minste 0,5 %, met een grotere voorkeur ten minste 0,75 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 1,0 %, bij voorkeur ten minste 1,5 %, met een grotere voorkeur ten minste 2,0 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 2,5 %, met nog een grotere

voorkeur ten minste 3,0 % van het totaal aan chroom (Cr), mangaan (Mn), vanadium (V), titanium (Ti), wolfraam (W), koper (Cu), nikkel (Ni), ijzer (Fe), aluminium (Al) en/of zink (Zn) samen. We hebben vastgesteld dat een ruw soldeer dat deze verbindingen bevat in de

5 gespecificeerde gehalten gemakkelijk met succes kan worden voorbehandeld door de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding zodat de stroomafwaartse vacuümdestillatie kan opereren zonder invloed van de vorming van intermetallische verbindingen gedurende een langere

10 tijdsperiode. Dit biedt het voordeel dat de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding een ruw soldeer kan verwerken dat kan worden verkregen door de pyrometallurgische verwerking van een brede waaier aan grondstoffen en met behulp van een brede waaier aan metaal-bevattende hulpmaterialen in die stroomopwaartse processtappen. Bijzonder voordelig is de mogelijkheid om een soldeer te verwerken die

15 werd verkregen als nevenproduct van een kopersmelting en raffinage-operaties waarvoor secundaire grondstoffen zijn toegevoerd. Deze secundaire grondstoffen kunnen afkomstig zijn van een brede waaier aan bronnen en dus een brede waaier aan andere verbindingen bevatten, meer specifiek andere metalen dan lood en/of tin. Een verder voordeel is

20 dat ook het kopergehalte van de ruwe soldeer die bedoeld is voor vacuümdestillatie niet moet worden gereduceerd tot zeer lage niveaus, wat de kwaliteitsdruk op de prestatie van de stroomopwaartse processtappen vermindert, waardoor deze processtappen meer vrijheid genieten en zodoende een hogere efficiëntie en/of capaciteit binnen

25 dezelfde apparatuurbeperkingen. De aanvragers hebben vastgesteld dat de voorbehandelingsstappen van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding gemakkelijk kunnen afrekenen met de significante niveaus van de ongewenste componenten zoals gespecificeerd. Daarnaast leiden de gespecificeerde niveaus van deze componenten niet noodzakelijk tot een

30 hogere consumptie van chemische processtoffen en tot grotere

problemen in gelijk welke pyrometallurgische stap voor de recuperatie van de metaalwaarden uit de kras die verwijderd werd in stap d), omdat de meeste van de ongewenste componenten reeds kunnen worden verwijderd of zelfs verwijderd zijn door de gespecificeerde fysische middelen, zoals stap b).

In een uitvoeringsvorm omvat de toevoersamenstelling van vloeibaar gesmolten metaal die werd voorbehandeld in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding maximaal 10,0 %, bij voorkeur maximaal 8,0 %, met een grotere voorkeur maximaal 6,0%, met een nog grotere voorkeur maximaal 5,0 %, bij voorkeur maximaal 4,0 %, met een grotere voorkeur maximaal 3,0 %, met een nog grotere voorkeur maximaal 2,0 %, van het totaal van chroom (Cr), mangaan (Mn), vanadium (V), titanium (Ti), wolfraam (W), koper (Cu), nikkel (Ni), ijzer (Fe), aluminium (Al) en/of zink (Zn) samen. We hebben vastgesteld dat het respecteren van de bovengrens zoals voorgeschreven ertoe leidt dat de voorbehandelingsstappen van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding meer doeltreffend kunnen zijn in het verkrijgen van de gewenste resultaten, en dit in een meer efficiënte manier omdat de vereisten in termen van energie en chemische stoffen beperkt, praktisch en economisch blijven. Een verder voordeel van een beperkte aanwezigheid van de gespecificeerde componenten is dat de hoeveelheid kras beperkt blijft. Alle verwijderde kras bevat onvermijdelijk ook enige waardevolle metalen. De kras vertegenwoordigt dus ook een verlies aan waardevolle metalen uit de hoofd-processtromen die bedoeld waren voor het recupereren van de gewenste metalen, in de onderhavige context voornamelijk tin en/of lood, maar mogelijk ook andere metalen zoals antimoon en edelmetalen. Zelfs als de kras wordt gerecycleerd naar een procespunt stroomopwaarts van het proces volgens de onderhavige uitvinding, vertegenwoordigt de hoeveelheid gewenste metalen die gerecycleerd worden met de kras een inefficiëntie van het

proces. Het terugdringen van dit procesverlies en/of deze inefficiëntie door de hierboven beschreven beperkingen is daarom een algemeen procesvoordeel. Een verder voordeel van deze eigenschap is ook dat er minder lood zal circuleren in de algemene werkwijze waarin de metaal-
5 toevoersamenstelling wordt geproduceerd en voorbehandeld. De verwerking van lood-bevattende metaalstromen bij hoge temperaturen vertoont zijn eigen problemen met betrekking tot industriële hygiëne. Het gespecificeerde kenmerk draagt dus ook bij tot een lager en/of meer beheerst probleem van industriële hygiëne dat wordt gepaard met de
10 recuperatie van tin en/of lood als nevenproduct uit de productie van koper of andere niet-ijzerhoudende metalen.

In een uitvoeringsvorm is de toevoersamenstelling van vloeibaar gesmolten metaal die wordt voorbehandeld in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding beschikbaar bij een temperatuur van
15 ten minste 510°C, bij voorkeur ten minste 520°C, met een grotere voorkeur ten minste 550°C, met een nog grotere voorkeur ten minste 575°C, bij voorkeur ten minste 600°C, met een grotere voorkeur ten minste 650°C, met een nog grotere voorkeur ten minste 700°C, bij voorkeur ten minste 750°C, met een grotere voorkeur ten minste 775°C,
20 met een nog grotere voorkeur ten minste 800°C, met nog een grotere voorkeur ten minste 830°C. We hebben vastgesteld dat een hogere toevoertemperatuur bijdraagt tot een meer vloeibare toevoerstroom in het stroomopwaartse proces waar de toevoerstroom wordt bereid. We hebben ook vastgesteld dat, bij een hogere temperatuur, de
25 intermetallische verbindingen die zich vormen tussen koper en tin, en die dus in bepaalde mate zullen moeten worden verwijderd als onderdeel van de onderhavige uitvinding, dat deze intermetallische verbindingen vatbaar zijn om minder tin op te nemen voor dezelfde hoeveelheid koper. Een hogere temperatuur draagt dus bij tot een meer efficiënte
30 verwijdering van kopercontaminatie omdat de verwijderde

intermetallische verbindingen dan minder van het waardevolle tin meeslepen weg van de gesmolten metaalsamenstelling, die zijn pad vervolgt op weg naar de hoofdproducten. We hebben verder vastgesteld dat een hogere toevoertemperatuur van het ruwe soldeer ertoe leidt dat

5 de voorbehandelingsstappen meer effectief en efficiënt kunnen worden uitgevoerd. We hebben bijvoorbeeld vastgesteld dat een hogere toevoertemperatuur meer ruimte verschaft voor afkoeling, en dat een ruimer reikend koeltraject meer effectief is in de verwijdering van de beoogde metaalverbindingen, d.w.z. deze die in staat zijn tot het vormen

10 van intermetallische verbindingen stroomafwaarts in de destillatie, meer specifiek bij de verwijdering van koper.

In een uitvoeringsvorm is de toevoersamenstelling van vloeibare gesmolten metaal die wordt voorbehandeld in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding beschikbaar bij een temperatuur van

15 maximaal 1000°C, bij voorkeur maximaal 980°C, met een grotere voorkeur maximaal 960°C. We hebben vastgesteld dat het beperken van de toevoertemperatuur tot onder de gespecificeerde grenzen het voordeel verschaft dat de energievereisten van stroomopwaartse processtappen praktisch, voldoende efficiënt en economisch blijven.

20 Hogere temperaturen, boven de gespecificeerde grenzen, blijken geen voldoende extra voordelen te verschaffen om de extra energie-invoer te rechtvaardigen, in welke vorm deze energie-invoer ook optreedt, inclusief chemische energie.

In een uitvoeringsvorm wordt de toevoersamenstelling van vloeibaar gesmolten metaal die wordt voorbehandeld in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding afgekoeld tot een temperatuur van

25 maximaal 820°C, bij voorkeur maximaal 800°C, met een grotere voorkeur maximaal 750°C, met een nog grotere voorkeur maximaal 700°C, met nog een grotere voorkeur maximaal 650°C, bij voorkeur maximaal 600°C,

30 met een nog grotere voorkeur maximaal 550°C, bij voorkeur maximaal

525°C, met een grotere voorkeur maximaal 500°C, met een nog grotere voorkeur maximaal 450°C, bij voorkeur maximaal 400°C, met een grotere voorkeur maximaal 370°C, met een nog grotere voorkeur maximaal 360°C, bij voorkeur maximaal 350°C, met een grotere voorkeur maximaal 345°C, met een nog grotere voorkeur maximaal 330°C, bij voorkeur maximaal 320°C, met een grotere voorkeur maximaal 310°C om een bad te produceren dat een eerste supernatantkras bevat die door de zwaartekracht gaat drijven boven op een eerste vloeibare gesmolten metaalfase. We hebben vastgesteld dat de afkoeling van de soldeer ten minste een gedeelte verwijderd van meerdere van de minder gewenste metalen, meer specifiek koper maar ook nikkel, ijzer, zink en aluminium, en van chroom, mangaan, vanadium, titanium en wolfram, als een van deze aanwezig zou zijn. We hebben verder vastgesteld dat wanneer het koeltraject breder is en/of lager in temperatuur geraakt, meer van deze metalen uit oplossing komen en eindigen in de supernatantkras. Hoe breder het koeltraject wordt gemaakt, hoe meer vatbaar de koelstap wordt om te worden gesplitst in verschillende opeenvolgende koelstappen, bij voorkeur gecombineerd met de verwijdering van intermediair kras. Dit biedt het voordeel dat er over het geheel mogelijks minder kras zal moeten worden verwijderd voor het verwijderen van dezelfde hoeveelheid ongewenste metalen, en dat de totale hoeveelheid kras minder van de doelmetalen van de algemene werkwijze bevat, die voornamelijk lood en/of tin zijn, maar ook de diverse edelmetalen omvat die aanwezig kunnen zijn in het soldeer en onder specifieke omstandigheden ook het antimoon (Sb) dat aanwezig kan zijn. We hebben ook vastgesteld dat hoe kouder het ruwe soldeer is, hoe hoger de dichtheid ervan, wat voordelig is voor de afscheiding door zwaartekracht van de kras, omdat de kras gemakkelijker gaat drijven bovenop de dichtere vloeibare metaalfase.

In een uitvoeringsvorm wordt de toevoersamenstelling van

vloeibaar gesmolten metaal die werd voorbehandeld in een werkwijze volgens de onderhavige uitvinding afgekoeld tot een temperatuur van ten minste 230°C, bij voorkeur ten minste 232°C, met een grotere voorkeur ten minste 240°C, met een nog grotere voorkeur ten minste 250°C, met
5 een grotere voorkeur ten minste 270°C, met een nog grotere voorkeur ten minste 280°C, bij voorkeur ten minste 290°C, met een grotere voorkeur ten minste 300°C, met een nog grotere voorkeur ten minste 310°C, bij voorkeur ten minste 320°C, met een grotere voorkeur ten minste 325°C, met een nog grotere voorkeur ten minste 328°C. We
10 hebben, dankzij deze ondergrens van de koelstap, vastgesteld dat er minder tin wordt verbruikt bij binding aan dezelfde hoeveelheid koper die moet worden verwijderd. Zonder gebonden te willen zijn door deze theorie geloven de aanvragers dat dit het gevolg is van het feit dat de vorming van Cu_6Sn_5 meer de voorkeur krijgt en de vorming van Cu_3Sn
15 minder de voorkeur krijgt bij de lagere temperaturen. De ondergrens van de koelstap reduceert daarom de hoeveelheid waardevol tin dat moet worden verwijderd samen met dezelfde hoeveelheid koper in de kras. Zelfs als de kras optioneel naar stroomopwaarts in de werkwijze wordt gerecycleerd, vertoont deze eigenschap een verbetering in efficiëntie
20 omdat er minder tin moet worden gerecycleerd in die werkwijze voor dezelfde hoeveelheid koper die wordt verwijderd door de koelstap van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding.

In de koelstap hebben we verder vastgesteld dat het de voorkeur verdient om de minimumtemperatuur zoals gespecificeerd te
25 respecteren, omdat dit verzekert dat het metaal vloeibaar blijft en dat de viscositeit ervan voldoende laag blijft om de vaste stoffen die gevormd werden, door de afkoeling en/of door de chemische reacties die worden getriggerd door de toevoeging van chemische verbindingen, in staat te stellen naar de oppervlakte te stijgen en te worden verwijderd uit de
30 onderliggende vloeibare metaalfase door afschuimen.

De belangrijkste doelstelling van toevoeging van de voorgeschreven verbinding in stap c) van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding is het verwijderen van het grootste gedeelte van enig zink dat aanwezig kan zijn in het ruwe soldeer.

5 In een uitvoeringsvorm omvat het bodemproduct dat verkregen wordt door de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, in de destillatiestap door de verwijdering van lood, meer dan 0,60 gew.% lood, bij voorkeur ten minste 0,65 gew.% lood, met een grotere voorkeur ten minste 0,70 gew.% lood, met een nog grotere voorkeur ten minste
10 0,75 gew.% lood, bij voorkeur ten minste 0,80 gew.% lood, bij voorkeur ten minste 1,0 gew.%, met een grotere voorkeur ten minste 1,5 gew.%, met een nog grotere voorkeur ten minste 2,0 gew.%, bij voorkeur ten minste 3,0 gew.%, met een grotere voorkeur ten minste 4,0 gew.%, met een nog grotere voorkeur ten minste 5,0 gew.%, en met nog een grotere
15 voorkeur ten minste 6,0 gew.% lood. We geloven dat hogere gehalten aan Pb die achterblijven in het Sn-product van de destillatie dienst kunnen doen als extra oplosmiddel, bijvoorbeeld voor de hoeveelheid antimoon, dat aanwezig kan zijn in de toevoer naar de destillatiestap. Dit oplosbaarheidseffect kan voordelig zijn voor de scheiding in de
20 destillatiestap. Het hoofddoel van de vacuüm-destillatiestap als onderdeel van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding is het uitdampen van lood (Pb) en het produceren van een lood-bevattend topdestillaat dat geschikt is om verder te worden opgekuist door conventionele middelen om een product te produceren van meer hoog-
25 zuiver lood, het zogenaamde "zacht-lood". We geloven dat het achterlaten van een hoeveelheid lood in het bodemproduct van de destillatiestap deze doelstelling helpt verkrijgen door een vloeistoffase te verschaffen die aantrekkelijk blijft voor vele van de andere metalen dan lood, en zodoende het verminderen van de neiging van deze metalen om
30 vluchtig te worden evenals hun neiging uit de vloeistoffase te ontsnappen

en te eindigen in het topdestillaat van de destillatiestap. We geloven dat dit voordeel wordt versterkt door een hogere concentratie aan lood in het bodemproduct van de destillatiestap te behouden. We geloven dat dit voordeel vooral belangrijk is voor enig antimoon dat aanwezig is in de
5 toevoer naar de destillatiestap van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding.

We hebben verder vastgesteld dat de problemen van de vorming van intermetallische verbindingen tijdens de vacuümdestillatie van het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding verder worden
10 verminderd door een grotere aanwezigheid van lood in het bodemproduct van de destillatiestap te houden. We geloven dat de grotere hoeveelheid lood een voordelige impact heeft op het beter in oplossing houden van mogelijk schadelijke metalen en op het verminderen van hun neiging om de mogelijk verstorende intermetallische verbindingen te vormen tijdens
15 de stroomopwaartse destillatiestap. Zonder gebonden te willen zijn door theorie, geloven we dat dit effect gebaseerd kan zijn op verdunning, maar we vermoeden dat er bijkomende factoren kunnen zijn die een rol spelen bij het verminderen van het risico op vorming van intermetallische verbindingen onder de omstandigheden die optreden in de
20 vacuümdestillatiestap.

In een uitvoeringsvorm omvat het bodemproduct dat werd verkregen in de destillatiestap door de verwijdering van lood maximaal 10,0 gew.% lood, bij voorkeur maximaal 9,0 gew.% lood, met een grotere voorkeur maximaal 8,0 gew.%, met een nog grotere voorkeur maximaal
25 7,0 gew.%, bij voorkeur maximaal 6,5 gew.%, met een grotere voorkeur maximaal 6,0 gew.%, met een nog grotere voorkeur maximaal 5,0 gew.% en met nog een grotere voorkeur maximaal 4,0 gew.% lood. We hebben vastgesteld dat het niet overschrijden van dit voorgeschreven gehalte aan lood in het bodemproduct van de destillatiestap stroomafwaarts het
30 voordeel verschaft dat het de verdere scheiding van de verschillende

metalen aanwezig in het bodemproduct vergemakkelijkt teneinde een tin
hoofdproduct te verkrijgen dat aan de meeste internationale
industriestandaards voor hoogkwalitatief tingealte voldoet. We hebben
verder vastgesteld dat het houden van het loodgehalte tussen de
5 voorgeschreven limieten een praktisch en economisch evenwicht
verschafft tussen enerzijds de voordelen verkregen door de aanwezigheid
van lood in de vloeistof door de destillatiestap en anderzijds de
stroomafwaartse taak van het upgraden van het bodemproduct van de
destillatie in ten minste een hoogwaardig tin hoofdproduct in combinatie
10 met een of meer nevenproducten die de andere metalen bevatten die
aanwezig zijn in het destillatie-bodemproduct, waarvan nevenproducten
geschikt zijn voor verdere verwerking en gemakkelijke upgradering ervan in
hoogwaardige nevenproductstromen. We hebben verder vastgesteld dat
een beperkte aanwezigheid van lood in het bodemproduct voordelig is als
15 er ook edelmetalen aanwezig zijn en deze edelmetalen dienen te worden
gerecupereerd stroomafwaarts van de vacuümdestillatie uit de
bodemstroom ervan. Deze recuperatie kan bijvoorbeeld worden
uitgevoerd in een kristallisator, zoals beschreven in CN102534249 voor
het verwijderen van zilver uit een ruw tinproduct dat een hoog gehalte
20 aan zilver bevat, en dat dus een kristallijne Sn-rijke fase kan scheiden uit
een vloeibare afvoer waarin de edelmetalen samen met het meeste van
het aanwezige lood concentreren, maar waarbij onvermijdelijk een
gedeelte van de meest waardevolle tin achterblijft. We hebben
vastgesteld dat de beperking van de hoeveelheid lood dat in de bodem
25 van de vacuümdestillatie achterblijft de hoeveelheid afvoer in een
dergelijke kristallisator vermindert en leidt tot een afvoer die meer
geconcentreerd is in de gewenste edelmetalen, en dus meer interessant
is voor verdere verwerking voor recuperatie van de edelmetalen. Een
ander voordeel is dat minder van het waardevolle tin verloren raakt in de
30 afvoer en dus beschikbaar blijft in de stroom die leidt tot het tin

hoofdproduct.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding ten minste 15 gew.% tin, bij voorkeur ten minste 20 %, met een grotere voorkeur ten minste 22 %, met een nog
5 grotere voorkeur ten minste 24 gew.%, bij voorkeur ten minste 26 gew.%, met een grotere voorkeur ten minste 28 gew.%, met een nog grotere voorkeur ten minste 30 gew.% tin. We hebben vastgesteld dat een grotere hoeveelheid tin in het soldeer het smeltpunt van het mengsel verlaagt, met het voordeel dat er voor de voorbehandeling van het ruwe
10 soldeer om het soldeer voor te bereiden voor een probleemloze vacuümdestillatie een breder temperatuurbereik beschikbaar is. Zoals elders in dit document vermeld verschaft dit het voordeel dat meer van de bedoelde metalen uit de oplossing kunnen komen en eindigen in de kras, die gemakkelijk kan worden verwijderd uit de gesmolten metaalfase. We
15 hebben ook vastgesteld dat het hoogzuivere tin metaal dat uit het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding kan worden gerecupereerd een grotere voorkeur verdient dan het hoogzuivere loodmetaal dat uit hetzelfde metaalmengsel kan worden gerecupereerd. Het tin hoofdproduct dat uit het metaalmengsel wordt afgeleid is daarom
20 van hogere economische waarde dan elk loodbevattend hoofdproduct. Een hoger gehalte aan tin verhoogt dus de economische interesse in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding als grondstof voor het recycleren van hoogzuiver tinmetaal.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding 45 gew.% lood, bij voorkeur ten minste 50
25 gew.%, met een grotere voorkeur ten minste 55 gew.%, met een nog grotere voorkeur ten minste 60 gew.% lood. We hebben vastgesteld dat een hoger gehalte aan lood in het vloeibare metaalmengsel de scheiding van de kras uit de vloeibare metaalfase verbetert. Met de hogere
30 concentratie aan lood in het vloeibare metaal gaat de kras, die

kenmerkend een lagere dichtheid heeft, sneller en gemakkelijker drijven op de vloeibare metaalfase en vormt dan een duidelijker gescheiden krasfase die met minder meevoering van soldeer, en dus ook met het waardevolle tin en lood, kan worden verwijderd. Onder deze omstandigheden bevat de kras dus ook minder van de waardevolle metalen tin en lood. Meer van het tin en lood blijft dus beschikbaar in het voorbehandelde soldeer voor upgrade tot hoogwaardige hoofdproducten. Wanneer de kras wordt gerecycleerd tot een processtap stroomopwaarts van de voorbehandelingsstap van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, vermindert de betere scheiding de hoeveelheid tin en lood dat naar stroomopwaarts wordt gerecycleerd en waarvan de hoeveelheid moet worden verwerkt om te eindigen in de ruwe soldeertoevoer naar de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding. We hebben ook vastgesteld dat een hoger loodgehalte, en zodoende doorgaans een lager tingealte van het soldeer, het voordeel biedt dat de oplosbaarheid van koper in het soldeer is gereduceerd, wat leidt tot een lager kopergehalte in het uiteindelijke tin hoofdproduct afgeleid uit het bodemproduct van de vacuümdestillatie, en een verhoging van de economische waarde van dit tin hoofdproduct en/of een vermindering van de last van het verwijderen van de resterende sporen koper in een stroomafwaartse processtap, plus de herbewerking die gepaard gaat met het recupereren van kras dat in een dergelijke stroomafwaartse processtap wordt gecreëerd.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding maximaal 80 gew.% lood, bij voorkeur maximaal 75 %, met een grotere voorkeur maximaal 70 %, met een nog grotere voorkeur maximaal 65 %, bij voorkeur maximaal 60 gew.% lood. We hebben vastgesteld dat een overmatige hoeveelheid lood in het vloeibare metaalmengsel de voordelen die gepaard gaan met een grotere hoeveelheid lood in het mengsel volgens de onderhavige uitvinding niet

verder verbetert. We hebben verder vastgesteld dat een overmatige hoeveelheid lood het meer waardevolle tin in het metaalmengsel verdunt, waardoor de interesse in dit metaalmengsel als toevoer voor recuperatie van hoogzuiver tin wordt verminderd.

5 In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding ten minste 91 gew.% tin en lood samen, bij voorkeur ten minste 92 %, met een grotere voorkeur ten minste 93 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 94 %, met nog een grotere voorkeur ten minste 95 %, bij voorkeur ten minste 96 %, met een grotere voorkeur ten minste 96,5 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 97 %, met nog een grotere voorkeur ten minste 97,5 %, bij voorkeur ten minste 98 %, met een grotere voorkeur ten minste 98,5 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 98,7 gew.% tin en lood samen. Het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding is interessant als toevoerstroom voor de recuperatie van hoogzuiver tin en lood, met de vacuümdestillatiestap van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding als belangrijk proceselement. Een hoger gehalte aan tin en lood samen verhoogt daarom de hoeveelheid aan hoofdproducten die uit het metaalmengsel kunnen worden gerecupereerd, en vermindert dus de hoeveelheid nevenproductstromen die gewoonlijk een lagere waarde hebben en die kunnen ontstaan bij de verdere zuivering van de destillatieproducten in hoofdproductstromen. Dit vermindert de werklast die nodig is voor het verwijderen van deze niet-hoofdproducten tot een niveau dat is opgelegd door de hoofdproductspecificaties, en dat bij voorkeur zo hoog mogelijk aan de voor de praktijk geldende internationale handelstandaards dient te voldoen. Deze werklast omvat het verbruik van chemische stoffen en energie, maar ook mankracht en kosten voor apparatuurinvestering. Het hogere gehalte aan tin en lood samen verhoogt dus de economische interesse in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding als grondstof voor het recupereren van

10

15

20

25

30

hoogzuiver tin metaal, evenals lood metaal in economisch aanvaardbare vormen.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding ten minste 2 ppm koper op basis van gewicht, met een grotere voorkeur ten minste 3 ppm, met een nog grotere voorkeur ten minste 4 ppm, met nog een grotere voorkeur ten minste 5 ppm koper op basis van gewicht, bij voorkeur ten minste 6 ppm, met een grotere voorkeur ten minste 7 ppm, met een nog grotere voorkeur ten minste 8 ppm, met nog een grotere voorkeur ten minste 9 ppm koper op basis van gewicht, bij voorkeur ten minste 10 ppm, met een grotere voorkeur ten minste 12 ppm, met een nog grotere voorkeur ten minste 14 ppm, met nog een grotere voorkeur ten minste 15 ppm koper op basis van gewicht, bij voorkeur ten minste 16 ppm, met een grotere voorkeur ten minste 18 ppm en met een nog grotere voorkeur ten minste 20 ppm koper op basis van gewicht. We hebben vastgesteld dat de gespecificeerde hoeveelheden koper mogen achterblijven in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding zonder de geschiktheid van het metaalmengsel als toevoerstroam voor de vacuümdestillatiestap in het gedrang te brengen, en dus ook zonder significante vermindering of vernietiging van het effect dat wordt verkregen door de onderhavige uitvinding, d.w.z. een verhoging van het risico dat een vacuümdestillatiestap die op het metaalmengsel wordt uitgevoerd niet langer in staat zou zijn om gedurende een langere periode te werken in continue modus zonder de problemen te ondervinden van intermetallische verbindingen die koper bevatten en die de destillatie-operaties kunnen beïnvloeden. We hebben vastgesteld dat de geïdentificeerde problemen die kunnen worden teruggebracht tot een praktisch en economisch aanvaardbaar niveau wanneer de kleine hoeveelheden koper, zoals gespecificeerd, in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding aanwezig blijven wanneer dit wordt gebruikt als

soldeertoevoer naar de destillatiestap.

5 Het hogere gehalte aan toegelaten koper in het metaalmengsel, zoals hierboven gespecificeerd, biedt ook het voordeel dat de stroomopwaartse processen waaruit de toevoerstroom van de werkwijze van de onderhavige uitvinding wordt afgeleid een grotere operatievrijheid genieten. Deze processen kunnen zelfs mogelijk betrokken zijn bij de pyrometallurgische recuperatie van kopermetaal. De werkwijzen die een ruw soldeer produceren als nevenproduct volgens de toevoerstroom voor de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding
10 kunnen ook andere hoofdmetalen recupereren dan tin en/of lood uit een veel bredere waaier aan mogelijke grondstoffen, primaire evenals secundaire, en omvattende metaal-bevattende materialen aan het einde van hun levensduur.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens
15 de onderhavige uitvinding maximaal 4500 ppm koper op basis van gewicht, bij voorkeur maximaal 4000 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 3500 ppm, met een nog grotere voorkeur maximaal 3000 ppm, met nog een grotere voorkeur maximaal 2500 ppm, bij voorkeur maximaal 2000 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 1500 ppm, met
20 een nog grotere voorkeur maximaal 1250 ppm, met nog een grotere voorkeur maximaal 1000 ppm, bij voorkeur maximaal 800 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 600 ppm, met een nog grotere voorkeur maximaal 400 ppm, met nog een grotere voorkeur maximaal 200 ppm, bij voorkeur maximaal 150 ppm, met een grotere voorkeur maximaal
25 100 ppm, met een nog grotere voorkeur maximaal 75 ppm koper. We hebben vastgesteld dat hoe lager de concentratie aan koper in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding is, hoe lager het risico is op de vorming van intermetallische verbindingen wanneer het metaalmengsel wordt onderworpen aan vacuümdestillatie om ten minste
30 een gedeelte van het lood in het mengsel te verwijderen door uitdamping.

We hebben verder vastgesteld dat hoe lager het kopergehalte in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding is, hoe lager de concentratie aan koper in de productstromen uit de stroomafwaartse vacuümdestillatie. Dit vermindert de last van het verder verwijderen van koper uit deze stromen op hun weg naar de vorming van hoofdproducten, meer specifiek in termen van verbruik van chemische stoffen en in termen van hoeveelheden gevormde nevenproducten, die bij voorkeur naar stroomopwaarts van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding worden gerecycleerd, en dus ook in termen van het reduceren van de potentieel schadelijke effecten van deze chemische stoffen in deze recyclage-operatie, zoals door het aanvallen van het vuurvaste materiaal in een pyrometallurgische stap.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding maximaal 0,10 gew.% zink (Zn), bij voorkeur maximaal 0,010 %, met een grotere voorkeur maximaal 0,0050 %, met een nog grotere voorkeur maximaal 0,0010 %, bij voorkeur maximaal 0,0005 %, met een grotere voorkeur maximaal 0,0001 % gew. zink. We hebben vastgesteld dat een vacuümdestillatie uitgevoerd op het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding bijzonder gevoelig kan zijn voor de aanwezigheid van zink. Zink kan in de eerste plaats intermetallische verbindingen vormen, en kan dus bijdragen tot het probleem dat wordt aangepakt door de onderhavige uitvinding. Zink is ook een eerder vluchtig metaal en alle aanwezige zink kan ook ten minste gedeeltelijk deel gaan uitmaken van de dampfase in de destillatieapparatuur. De verwarming in de destillatie-apparatuur wordt vaak elektrisch uitgevoerd door een elektrische stroom doorheen verwarmingselektroden in de destillatieapparatuur te sturen. We hebben vastgesteld dat een beheersing van de aanwezigheid van zink binnen de voorgeschreven limieten de kans vermindert dat er elektrische bogen optreden tussen twee punten van deze verwarmingselektroden die dicht

bij elkaar kunnen zijn gelokaliseerd en waartussen er een spanningsverschil is. Dergelijke elektrische bogen vertegenwoordigen een kortsluiting in het elektrisch circuit van de verwarmingsinstallatie, en vormen vaak de oorzaak van onmiddellijk uitvallen van de apparatuur.

5 Bij afwezigheid of foutief functioneren van zekeringen kunnen ze schade veroorzaken aan de transformator en de gelijkstroom-wisselstroom omvormer in het elektrisch systeem. De bogen beschadigen de elektroden en kunnen deze ook vernietigen, en kunnen bovendien ook door de ovenwand branden, meer bijzonder wanneer ze tussen een

10 elektrode en de ovenwand worden getrokken.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding ten minste 0,0001 gew.% zink (Zn), bij voorkeur ten minste 0,0005 %, met een grotere voorkeur ten minste 0,0010 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 0,0050 %, bij

15 voorkeur ten minste 0,010 %, met een grotere voorkeur ten minste 0,050 gew.% zink. We hebben vastgesteld dat het niet noodzakelijk is om zink tot extreem lage gehalten te verwijderen om de problemen die zink kunnen veroorzaken tijdens de vacuümdestillatie van het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding voldoende te verlichten. We hebben

20 vastgesteld dat kleine hoeveelheden zink, zoals gespecificeerd, dus in het metaalmengsel als toevoer voor een vacuümdestillatie kunnen worden gelaten. We hebben vastgesteld dat met de gespecificeerde grenzen de gewenste lage gehalten aan zink in de hoofdeindproducten gemakkelijk kunnen worden bereikt.

25 In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding maximaal 0,10 gew. nikkel (Ni), bij voorkeur maximaal 0,050 %, met een grotere voorkeur maximaal 0,010 %, bij voorkeur maximaal 0,0050 %, met een grotere voorkeur maximaal 0,0010 gew.% nikkel (Ni). Nikkel is een metaal dat aanwezig is in vele

30 grondstoffen die beschikbaar zijn voor de recuperatie van niet-

ijzerhoudende metalen, in het bijzonder in secundaire grondstoffen, en vooral in materialen aan het einde van de levensduur. Voor de recuperatie van niet-ijzerhoudende metalen is het dus belangrijk dat het proces de aanwezigheid van nikkel kan verdragen. Verder verbruiken de

5 pyrometallurgische processen voor de recuperatie van niet-ijzerhoudende metalen vaak significante hoeveelheden ijzer als chemische processtof. Het is voordelig om secundaire ijzer-bevattende materialen te kunnen gebruiken voor dit doeleinde. Deze materialen kunnen naast grote hoeveelheden ijzer ook kleine hoeveelheden nikkel bevatten. Het is

10 voordelig om ook in staat te zijn deze soorten chemische processtoffen aan te kunnen. Nikkel is echter ook een metaal dat intermetallische verbindingen kan vormen tijdens vacuümdestillatie. We hebben vastgesteld dat een beheersing binnen de gespecificeerde grenzen van de hoeveelheid nikkel dat aanwezig is in het metaalmengsel volgens de

15 onderhavige uitvinding het risico op vorming van nikkel-bevattende intermetallische verbindingen tijdens vacuümdestillatie van het metaalmengsel voldoende kan verminderen. We hebben verder vastgesteld dat het de voorkeur verdient om het nikkelgehalte in de soldeertoevoer naar de vacuümdestillatiestap omlaag te brengen in

20 plaats van grotere hoeveelheden nikkel stroomafwaarts uit het proces te verwijderen. Een dergelijke stroomafwaartse verwijdering van nikkel wordt doorgaans uitgevoerd samen met het verwijderen van arseen (As) en/of antimoon (Sb) en vormen een risico op het genereren van de zeer toxische gassen arsine (AsH_3) en/of stibine (SbH_3). De verwijdering van

25 nikkel tot binnen de gespecificeerde grenzen vermindert dus ook het stroomafwaartse risico op vorming van toxische gassen, en is dus ook een maatregel met betrekking tot veiligheid en industriële hygiëne.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding ten minste 0,0005 gew.% nikkel (Ni), bij

30 voorkeur ten minste 0,0010 %, met een grotere voorkeur ten minste

0,0050 %, bij voorkeur ten minste 0,010 %, met een grotere voorkeur ten minste 0,050 gew.% nikkel (Ni). We hebben vastgesteld dat het niet van essentieel belang is om nikkel tot zeer lage gehalten, zoals onder de detectielimiet van 1 ppm op basis van gewicht, te verminderen. We

5 hebben vastgesteld dat een beheersing binnen de gespecificeerde grenzen van het gehalte aan nikkel dat aanwezig is in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding het risico op de vorming van nikkel-bevattende intermetallische verbindingen tijdens vacuümdestillatie van het metaalmengsel voldoende kan verminderen, evenals een verhoogd

10 risico met betrekking tot veiligheid en industriële hygiëne stroomafwaarts dat gepaard gaat met mogelijke generatie van arsine- en/of stibinegas kan voorkomen, terwijl onnodige handelingen worden vermeden voor het opkuisen van het metaalmengsel in zijn bereiding als toevoer voor een vacuümdestillatie.

15 In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding maximaal 10 gew.% antimoon (Sb), bij voorkeur maximaal 8 %, met een grotere voorkeur maximaal 6 %, bij voorkeur minder dan 6 %, met een nog grotere voorkeur maximaal 5,5 %, bij voorkeur maximaal 5,0 %, met een grotere voorkeur maximaal 4,5 %, met een nog grotere voorkeur maximaal 4,0 %, met nog een grotere voorkeur maximaal 3,5 %, bij voorkeur maximaal 3,0 %, met een grotere voorkeur maximaal 2,5 %, met een nog grotere voorkeur maximaal 2,0 %, bij voorkeur maximaal 1,5 %, met een grotere voorkeur maximaal 1,1 gew.% antimoon (Sb). We hebben vastgesteld dat antimoon mag

25 worden toegelaten in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding, binnen specifieke grenzen, zonder problemen te creëren wanneer het metaalmengsel wordt gebruikt als toevoer voor vacuümdestillatie. We hebben vastgesteld dat het belangrijk is om de hoeveelheid antimoon onder de gespecificeerde bovengrens te houden

30 omdat antimoon ook ten minste gedeeltelijk kan uitdampen onder de

destillatie-omstandigheden. Als het gehalte aan antimoon hoger is, kan de hoeveelheid antimoon dat de destillatiestap samen met het hoge-lood bevattende topdestilaat verlaat, significant worden. Om het hoofdloodproduct te verkrijgen dat voldoet aan de gewenste industriestandaards moet deze hoeveelheid antimoon uit deze loodstroom in de conventionele reinigingsstappen dan nog stroomafwaarts van de destillatie step worden verwijderd. Een hoeveelheid antimoon boven de gespecificeerde grens verhoogt de werklast van deze stroomafwaartse reinigingsstappen en verhoogt de hoeveelheid nevenproductstromen die het antimoon bevatten. Doordat deze nevenproductstromen ook significante hoeveelheden lood kunnen bevatten, eindigt dit lood in de nevenproducten niet in het hoofdloodproduct en vermindert het ten minste de effectiviteit van de algemene operatie. Overmatige hoeveelheden antimoon hebben ook de neiging om de smelttemperatuur van de met tin verrijkte vloeistof in de destillatieapparatuur en stroomafwaarts te verhogen. Dit zou een werking bij nog hogere temperaturen noodzakelijk maken, wat slijtage aan de apparatuur verhoogt.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding meer dan 0,42 gew.% antimoon (Sb), bij voorkeur ten minste 0,43 %, met een grotere voorkeur ten minste 0,45 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 0,47 %, bij voorkeur ten minste 0,50 %, met een grotere voorkeur ten minste 0,55 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 0,60 %, met nog een grotere voorkeur ten minste 0,65 %, bij voorkeur ten minste 0,75 %, met een grotere voorkeur ten minste 1,0 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 1,5 %, bij voorkeur ten minste 2,0 %, met een grotere voorkeur ten minste 2,5 gew.% antimoon (Sb). We hebben vastgesteld dat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding meetbare, en zelfs significante, hoeveelheden antimoon mag bevatten, binnen de gespecificeerde

grenzen, zonder dat deze aanwezigheid van antimoon significante verstoring meebrengt aan de stroomafwaartse vacuümdestillatiestap waaraan het metaalmengsel kan worden onderworpen. We hebben vastgesteld dat dit extra operatievrijheid biedt voor de stroomopwaartse processen waaruit de toevoerstroom voor de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding is afgeleid. Dankzij deze toelating van een hoeveelheid antimoon in het ruwe soldeer dat ze produceren als een intermediaire stroom en als toevoer voor de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kunnen deze stroomopwaartse processen een hoeveelheid grondstof accepteren waarin antimoon aanwezig is. Antimoon kan aanwezig zijn in een waaier aan primaire en secundaire grondstoffen voor niet-ijzerhoudende metalen, evenals in vele materialen aan het einde van hun levensduur. Antimoon kan, bijvoorbeeld, aanwezig zijn in lood dat sinds de Romeinse tijden werd gebruikt voor loodgieterij. Deze materialen kunnen nu beschikbaar komen als afbraakmaterialen, vaak in combinatie met koper voor buizenwerk en andere doeleinden, en met tin en lood voor de soldeerverbindingen. Het toelaten van een hoeveelheid antimoon in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding, en dus ook in het ruwe soldeer dat de toevoerstroom is naar de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, leidt ertoe dat de stroomopwaartse processen dergelijke gemengde materialen aan het einde van de levensduur mogen aanvaarden. We hebben vastgesteld dat significante concentraties antimoon toegelaten zijn in het gemengde metaal volgens de onderhavige uitvinding zonder dat daardoor significante moeilijkheden ontstaan voor de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, evenals voor de stroomafwaartse processen die de top- en bodemstromen die worden gegenereerd door de vacuümdestillatie verder upgraden.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding maximaal 0,10 gew.% ijzer (Fe), bij voorkeur

maximaal 0,070 %, met een grotere voorkeur maximaal 0,050 %, met een nog grotere voorkeur maximaal 0,010 %, bij voorkeur maximaal 0,0050 %, met een grotere voorkeur maximaal 0,003 gew.%, met een nog grotere voorkeur maximaal 0,0030 gew.% ijzer. IJzer is een metaal dat aanwezig is in vele grondstoffen die beschikbaar zijn voor de recuperatie van niet-ijzerhoudende metalen, in het bijzonder in secundaire ruwe materialen, en vooral in materialen aan het einde van hun levensduur. Verder verbruiken de pyrometallurgische processen voor het recupereren van niet-ijzerhoudende metalen vaak significante hoeveelheden ijzer als chemische processtof. IJzer is een metaal dat intermetallische verbindingen kan vormen tijdens vacuümdestillatie. We hebben vastgesteld dat een beheersing binnen de gespecificeerde grenzen van de hoeveelheid ijzer aanwezig in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding het risico op de vorming van ijzer-bevattende intermetallische verbindingen tijdens vacuümdestillatie van het metaalmengsel voldoende kan verminderen.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding ten minste 0,0001 gew.% ijzer (Fe), bij voorkeur ten minste 0,0002 %, met een grotere voorkeur ten minste 0,0003 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 0,0005 %, bij voorkeur ten minste 0,0010 %, met een grotere voorkeur ten minste 0,0015 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 0,0020 gew.% ijzer. We hebben vastgesteld dat het niet van essentieel belang is om ijzer te verwijderen tot zeer lage gehalten, zoals onder de detectiegrens van 1 ppm op basis van gewicht. We hebben vastgesteld dat een beheersing binnen de gespecificeerde grenzen van de hoeveelheid ijzer aanwezig in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding het risico op de vorming van ijzer-bevattende intermetallische verbindingen tijdens vacuümdestillatie van het metaalmengsel voldoende kan verminderen, terwijl onnodige handelingen worden vermeden voor het opkuisen van

het metaalmengsel in zijn bereiding als toevoer voor een vacuümdestillatie.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding maximaal 0,10 gew.% aluminium (Al), bij voorkeur maximaal 0,050 %, met een grotere voorkeur maximaal 0,010 %, met een nog grotere voorkeur maximaal 0,0050 %, met nog een grotere voorkeur maximaal 0,0010 %, bij voorkeur maximaal 0,0005 %, met een grotere voorkeur maximaal 0,0001 gew.% aluminium. Aluminium is een metaal dat aanwezig is in vele grondstoffen die beschikbaar zijn voor de recuperatie van niet-ijzerhoudende metalen, in het bijzonder in secundaire grondstoffen, en vooral in materialen aan het einde van hun levensduur, zoals gebruikte drankblikjes. Verder kunnen de pyrometallurgische processen voor het recupereren van niet-ijzerhoudende metalen aluminium gebruiken als een chemische processtof, zoals aluminiumgranulaat, voor de verwijdering van koper uit vloeibare metaalstromen van het soldeer-type. Aluminium is een metaal dat intermetallische verbindingen kan vormen tijdens vacuümdestillatie. We hebben vastgesteld dat een beheersing binnen de gespecificeerde grenzen van de hoeveelheid aluminium dat aanwezig is in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding het risico op de vorming van aluminium-bevattende intermetallische verbindingen tijdens vacuümdestillatie van het metaalmengsel voldoende kan verminderen.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding ten minste 0,0001 gew.% aluminium (Al), bij voorkeur ten minste 0,0002 %, met een grotere voorkeur ten minste 0,0003 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 0,0005 %, bij voorkeur ten minste 0,0010 %, met een grotere voorkeur ten minste 0,0015 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 0,0020 gew.% aluminium. We hebben vastgesteld dat het niet van essentieel belang is om aluminium te verwijderen tot zeer lage gehalten, zoals onder de

detectiegrens van 1 ppm op basis van gewicht. We hebben vastgesteld dat een beheersing binnen de gespecificeerde grenzen van de hoeveelheid aluminium aanwezig in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding het risico op de vorming van aluminium-bevattende intermetallische verbindingen tijdens vacuümdestillatie van het metaalmengsel voldoende kan verminderen, terwijl onnodige handelingen worden vermeden voor het opkuisen van het metaalmengsel in zijn bereiding als toevoer voor een vacuümdestillatie.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding maximaal 0,10 gew.% zwavel (S), bij voorkeur maximaal 0,070 %, met een grotere voorkeur maximaal 0,050 %, met een nog grotere voorkeur maximaal 0,010 %, bij voorkeur maximaal 0,0050 %, met een grotere voorkeur maximaal 0,0030 gew.% zwavel. We hebben vastgesteld dat de aanwezigheid van zwavel in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding geurproblemen kan veroorzaken en een probleem kan vormen wat industriële hygiëne betreft, zelfs als het zwavel-bevattende metaal en/of de slak en/of de kras is afgekoeld en uitgehard. Deze problemen kunnen zich voordoen tijdens de operaties en tijdens opslag, maar kunnen zelfs nog belangrijker zijn tijdens onderhoudsinterventies. We verkiezen daarom de gehalten aan zwavel in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding te verlagen tot binnen de gespecificeerde bovengrenzen.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding 0,0001 gew.% zwavel (S), bij voorkeur ten minste 0,0002 gew.%, met een grotere voorkeur ten minste 0,0003 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 0,0005 %, bij voorkeur ten minste 0,0010 %, met een grotere voorkeur ten minste 0,0015 %, met een nog grotere voorkeur ten minste 0,0020 gew.% zwavel. We hebben vastgesteld dat het niet nodig is om de zwavelniveaus tot zeer lage gehalten te verminderen, zoals de detectiegrens van 1 ppm op basis van

gewicht, teneinde het resultaat te verkrijgen dat is beoogd met de beheersing van het zwavelgehalte. De aanwezigheid van zwavel in het metaalmengsel verschaft daarentegen een technisch voordeel.

We hebben vastgesteld dat zwavel zich tamelijk gemakkelijk bindt aan koper teneinde een kopersulfide (zoals CuS) te vormen, en dat het kopersulfide zich gemakkelijk door zwaartekracht afscheidt uit het vloeibare metaalmengsel dat de twee hoofdcomponenten in het proces bevat, d.w.z. tin en lood. Daarom verdient de aanwezigheid van S in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding de voorkeur, evenals de aanwezigheid van zwavel in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding. We hebben vastgesteld dat het behouden van een kleine hoeveelheid zwavel in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding bijdraagt tot een verdere vermindering van de kleine hoeveelheden koper die achterblijven in het metaalmengsel door het Cu te binden in sulfide en het over te brengen naar verdere krassen die kunnen worden gevormd in verdere opruimstappen stroomafwaarts in het algemene proces. De S wordt bij voorkeur in het proces of het product geïntroduceerd in een vorm die mogelijk en gemakkelijk kan worden omgezet in een gedeelte van kopersulfide. We hebben vastgesteld dat zwavel-bevattende chemische verbindingen, zoals pyriet (FeS) ook kunnen worden gebruikt, meer we verkiezen het gebruik van elementair zwavel omdat het gebruik daarvan de introductie van één of meer extra chemische elementen voorkomt. Daardoor is zwavel, en meer specifiek elementair zwavel, voor de uitvinders een zeer geschikte chemische processtof bij de verwijdering van sommige van de ongewenste metalen, in het bijzonder van koper.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding ten minste 10 ppm zilver (Ag) op basis van gewicht, bij voorkeur ten minste 50 ppm, met een grotere voorkeur ten minste 100 ppm, met een nog grotere voorkeur ten minste 125 ppm en

met nog een grotere voorkeur ten minste 150 ppm zilver op basis van gewicht. We hebben vastgesteld dat zilver in de processtromen van de onderhavige uitvinding toegelaten mag zijn in hoeveelheden – die voor een dergelijk edelmetaal significant zijn – zonder de

5 vacuümdestillatiestap daarbij te verstoren, omdat is gebleken dat zilver niet gemakkelijk intermetallische verbindingen vormt tijdens de vacuümdestillatiestap en de operaties niet beïnvloedt. Deze tolerantie voor zilver leidt ertoe dat de stroomopwaartse processen, die het ruwe soldeer produceren dat de geschikte toevoerstream is voor de werkwijze

10 volgens de onderhavige uitvinding, en die de oorsprong is van het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding, grondstoffen mogen aanvaarden die zilver bevatten. Daarnaast kan het zilver in de grondstoffen aanwezig zijn in zeer lage hoeveelheden, maar wordt reeds enigszins geconcentreerd in het ruwe soldeer dat stroomopwaarts wordt

15 geproduceerd, en nog meer geconcentreerd in het gemengde metaal volgens de onderhavige uitvinding, en kan dan nog meer geconcentreerd worden in het bodemproduct van de vacuümdestillatiestap van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding. De opeenvolging van pyrometallurgische processtappen geldt dus als opeenvolging van

20 concentratiestappen door het edel- en waardevolle metaal dat zilver is, en vormt dus een interessante voorbehandeling voor een zilvermetaal-recuperatieproces. De recuperatie van zilver uit de bodemstream van de destillatie van het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding zou daarom gemakkelijker moeten zijn in vergelijking met een poging tot

25 recuperatie uit elke van de intermediaire stromen stroomopwaarts, en waarschijnlijk ook voor de meerderheid van de grondstoffen die zilver bevatten en die worden gebruikt als uitgangsmaterialen voor de stroomopwaartse processen die het ruwe soldeer genereren dat de toevoer vormt voor de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding.

30 In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens

de onderhavige uitvinding maximaal 2000 ppm zilver (Ag) op basis van gewicht, bij voorkeur maximaal 1800 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 1700 ppm, met een nog grotere voorkeur maximaal 1600 ppm, met nog een grotere voorkeur maximaal 1500 ppm, bij voorkeur maximaal 1400 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 1350 ppm, bij voorkeur maximaal 1300 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 1200 ppm, met een nog grotere voorkeur maximaal 1100 ppm, bij voorkeur maximaal 1000 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 900 ppm zilver op basis van gewicht. We hebben vastgesteld dat zilver

5

10

15

boven de gespecificeerde concentratie minder voordelig wordt en zelfs nadelig kan worden. Bij de hogere zilveragehalten in de toevoer naar de vacuümdestillatie kan een gedeelte van het zilver werkelijk uitdampen en deel uitmaken van de dampfase in de destillatiestap. Als gevolg daarvan kan een deel van het uiterst waardevolle zilver zijn weg naar het bodemproduct van de destillatiestap niet vinden, van waaruit het op een praktische en economische manier kan worden gerecupereerd in een geschikt nevenproduct door de stroomafwaartse processen die beoogd zijn voor het produceren van de hoogzuivere tin-hoofdproductstroom.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens

20

25

30

de onderhavige uitvinding ten minste 10 ppm bismut (Bi) op basis van gewicht, bij voorkeur ten minste 50 ppm, met een grotere voorkeur ten minste 100 ppm, met een nog grotere voorkeur ten minste 150 ppm en met nog een grotere voorkeur ten minste 200 ppm bismut op basis van gewicht, en optioneel maximaal 2000 ppm bismut op basis van gewicht, bij voorkeur maximaal 1800 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 1500 ppm, met een nog grotere voorkeur maximaal 1300 ppm, met nog een grotere voorkeur maximaal 1100 ppm, bij voorkeur maximaal 1000 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 950 ppm bismut op basis van gewicht. We hebben vastgesteld dat bismut relatief vluchtig kan zijn onder de omstandigheden van de vacuümdestillatiestap. Een deel van

het bismut kan daarom zijn weg vinden naar de bovenstroom van de destillatiestap, van waaruit het vervolgens mogelijks moet worden verwijderd teneinde een lood-hoofdproduct te verkrijgen dat aan de gewenste productspecificaties voldoet. Deze stroomafwaartse
5 verwijdering van contaminanten verbruikt chemische stoffen en creëert een nevenproductstroom die ook enig waardevol lood bevat. Zelfs indien met succes gerecycleerd, vertegenwoordigen deze nevenproductstromen een productinefficiëntie die beter wordt gereduceerd.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens
10 de onderhavige uitvinding ten minste 10 ppm arseen (As) op basis van gewicht, bij voorkeur ten minste 100 ppm, met een grotere voorkeur ten minste 200 ppm, met een nog grotere voorkeur ten minste 300 ppm en met nog een grotere voorkeur ten minste 350 ppm arseen op basis van gewicht. Dit kenmerk brengt het voordeel dat grondstofmaterialen die
15 enig arseen bevatten kunnen worden aanvaard door de stroomopwaartse processtappen van waaruit de soldeertoevoer voor de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt afgeleid. We hebben vastgesteld dat de algemene werkwijze, inclusief de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding maar ook inclusief alle stroomafwaartse stappen voor het
20 verdere opkuisen of stroomopwaartse stappen waarnaar stroomafwaarts ontstane nevenproductstromen kunnen worden gerecycleerd, de hoeveelheden arseen zoals gespecificeerd kan verwerken. Daarnaast hebben de uitvinders vastgesteld dat sommige legeringen van commercieel belang As gemakkelijk aanvaarden tot op bepaalde niveaus
25 zonder enige significante problemen, en dat selecte soorten van dergelijke legeringen de aanwezigheid van As zelfs verwelkomen. Het metaalmengsel evenals de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding is daarom bereid om de aanwezigheid van As in zijn processtromen te aanvaarden, hoewel binnen de gespecificeerde grenzen.

30 In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens

de onderhavige uitvinding maximaal 2000 ppm arseen op basis van gewicht, bij voorkeur maximaal 1900 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 1800 ppm, met een nog grotere voorkeur maximaal 1700 ppm, met nog een grotere voorkeur maximaal 1600 ppm, bij voorkeur maximaal 1500 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 1400 ppm arseen op basis van gewicht. We verkiezen de hoeveelheid arseen binnen grenzen te houden. Dit vermindert de werklast voor het verwijderen van arseen stroomafwaarts van elke van de productstromen vanuit de vacuümdestillatiestap. Deze verwijderingsstappen gebruiken chemische stoffen en genereren nevenproductstromen die onvermijdelijk ook bepaalde hoeveelheden waardevolle metalen zoals lood en/of tin bevatten. Zelfs indien met succes gerecycleerd, vertonen deze nevenproductstromen een algemene procesinefficiëntie en is het voordelig deze te reduceren. Recycleren kan ook problemen met zich meebrengen die veroorzaakt worden door de chemische stoffen in deze nevenproductstromen, zoals een corrosief effect van natriumhydroxide op vuurvaste materialen die gebruikt worden in de apparatuur en in contact met de warme vloeistofstromen.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding ten minste 10 ppm indium (In) op basis van gewicht, bij voorkeur ten minste 50 ppm, met een grotere voorkeur ten minste 100 ppm indium op basis van gewicht. We hebben vastgesteld dat de aanwezigheid van indium aanvaardbaar kan zijn binnen realistische grenzen. Hierdoor kunnen de stroomopwaartse processtappen grondstoffen aanvaarden die indium bevatten en die mogelijk onaanvaardbaar zijn in andere werkwijzen voor de recuperatie van niet-ijzerhoudende metalen uit grondstoffen die een waaier aan verschillende metalen bevatten.

In een uitvoeringsvorm omvat het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding maximaal 1000 ppm indium op basis van

gewicht, bij voorkeur maximaal 800 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 700 ppm, met een nog grotere voorkeur maximaal 600 ppm, met nog een grotere voorkeur maximaal 500 ppm, bij voorkeur maximaal 400 ppm, met een grotere voorkeur maximaal 300 ppm indium op basis van gewicht. We hebben vastgesteld dat indium in significante hoeveelheden, in aanwezigheid van arseen, bijzonder stabiele intermetallische verbindingen kan vormen. Deze verbindingen worden gekenmerkt door een relatief lage dichtheid en gaan dus gemakkelijk bovendrijven op de vloeibare metaalfase, meer specifiek wanneer deze laatste lood bevat. Wanneer dit gebeurt in een vacuümdestillatiestap kunnen de intermetallische verbindingen de uitdamping van lood uit de vloeistof werkelijk verstoren, en zodoende de prestatie van de vacuümdestillatie significant verminderen. We kiezen daarom bij voorkeur ervoor de concentratie aan indium in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding te beperken tot binnen de gespecificeerde grenzen.

In een uitvoeringsvorm omvat de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding de stap van het verwijderen van de eerste supernatantkras uit de lading vóór stap c). We verkiezen om de kras uit elke voorbehandelingsstap te verwijderen alvorens met de volgende voorbehandelingstap te beginnen. We hebben vastgesteld dat dit het voordeel biedt dat de algemene hoeveelheid kras kleiner is in vergelijking met het alternatief waarbij de kras uit verschillende stappen wordt gecombineerd en aan het einde van de voorbehandelingsstappen samen wordt verwijderd. Een kras bevat ook enig tin en/of lood, en deze hoeveelheden waardevolle metalen worden dus nadeligerwijze uit de metaalstroom die wordt toegevoerd naar de destillatiestap verwijderd. Deze hoeveelheden waardevolle metalen verhogen ook de werklast van het herwerken van de kras voor recuperatie van de metaalwaarden daarin, inclusief het meegevoerde tin en/of lood, maar ook inclusief de

andere metalen die door de voorbehandeling uit de vloeibare metaalstroom werden verwijderd.

5 In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat de werkwijze voor het verkrijgen van de toevoersamenstelling een metaaluitsmeltstap waarbij ten minste een van de verwijderde krassen wordt gerecycleerd naar de uitsmeltstap, bij voorkeur worden alle supernatantkrassen die gevormd en afgescheiden zijn naar de uitsmeltstap gerecycleerd. We hebben vastgesteld dat een stroomopwaartse uitsmeltstap, zoals een kopersmelter, niet alleen een
10 geschikte recuperatiestap voor niet-ijzerhoudend metaal is voor het genereren van een ruwe soldeerstroom als nevenproduct dat kan worden onderworpen aan de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, en voor het genereren, door de voorbehandelingsstap, van het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding, maar het is ook een
15 uiterst geschikt punt voor het recycleren van ten minste een van de krassen die geproduceerd worden in de voorbehandelingsstappen van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding. We verkiezen om de eerste supernatantkras te recycleren die wordt gegenereerd door de afkoeling in stap b), evenals de tweede supernatantkras die wordt
20 verwijderd in stap d), volgend op de chemische reactie die optreedt in stap c).

In stap c) kan dus een alkalimetaal en/of een aardalkalimetaal worden toegediend, zoals het toevoegen van natriummetaal. In dit geval kiezen we ervoor dat er ook enig water wordt
25 toegevoegd om met het natrium te reageren tot zijn hydroxide en/of oxide, verbindingen die zich gemakkelijker binden aan zink. We verkiezen echter het alkalimetaal en/of aardalkalimetaal in een chemisch gebonden vorm toe te dienen, bij grotere voorkeur als een vaste stof, omdat we hebben vastgesteld dat een gebonden vorm beter presteert, en
30 omdat de vaste stof doorgaans een lagere dichtheid heeft dan de zuivere

metaalvorm waardoor dus alle teveel blijft bovendien op het vloeibare metaal en samen met de kras kan worden verwijderd. De gebonden vorm kan bijvoorbeeld een oxide zijn, maar is bij voorkeur een hydroxide. We hebben vastgesteld dat calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en kaliumhydroxide (KOH) kunnen worden gebruikt, maar we verkiezen het gebruik van natriumhydroxide (NaOH), bij voorkeur in zijn vaste vorm, omdat dit op gewichtsbasis meer efficiënt is voor binding aan een bepaalde hoeveelheid zink, en ook de gemakkelijkst verkrijgbare vorm van geschikte verbindingen is. We hebben verder vastgesteld dat de toevoeging van de voorgeschreven verbinding bijdraagt tot een betere fasescheiding tussen de vaste supernatantkras en de onderliggende vloeibare metaalfase. Een betere fasescheiding draagt bij tot een helderder kras die minder van de hoofdmetalen lood en tin bevat, en dus tot een meer effectieve en nuttige recuperatie van deze waardevolle metalen, en tegelijk ook tot een hogere procesefficiëntie.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt in stap c) het alkalimetaal en/of het aardalkalimetaal toegevoegd in een chemisch gebonden vorm, bij voorkeur als een vaste stof. We hebben vastgesteld dat de toevoeging van een zuivere metaalvorm geschikt kan zijn, maar we verkiezen het gebruik van een chemisch gebonden vorm. De chemisch gebonden vorm verschaft dus het alkalimetaal en/of het aardalkalimetaal in een meer toelaatbare vorm om in een chemische reactie met de targetmetalen te worden gebracht alvorens te worden verwijderd in de voorbehandelingsstappen. We hebben vastgesteld dat de reactieproducten van de chemisch gebonden vorm met de targetmetalen, zoals, bijvoorbeeld, Na_2ZnO_2 , door zwaartekracht gemakkelijker afscheiden van de gesmolten vloeistofstroom, en zodoende gemakkelijker kunnen worden verwijderd als een zuiverdere stroom die minder waardevolle metalen bevat.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt in stap c) het alkalimetaal en/of het aardalkalimetaal toegevoegd als een oxide of een hydroxide, bij voorkeur als een hydroxide. We hebben vastgesteld dat de werkwijze gemakkelijk kan omgaan met de zuurstof en waterstof die meekomen met het metaal in zijn chemisch gebonden vorm. We hebben vastgesteld dat deze vorm ook de introductie vermijdt van chemische elementen, waarmee het proces meer moeilijkheden zou hebben.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt in stap c) natriumhydroxide toegevoegd. We hebben vastgesteld dat natriumhydroxide het meest geschikt is voor deze voorbehandelingsstap. We hebben ook vastgesteld dat natriumhydroxide gemakkelijker verkrijgbaar is en in aantrekkelijkere leveringsomstandigheden dan andere chemisch gebonden vormen van alkalimetalen en/of aardalkalimetalen.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding bevat de toevoersamenstelling ten minste 0,0010 gew.% zink (Zn) en wordt er daarbij, samen met een zuurstofbron, boven het bad een ontstekingsbron verschaft tijdens en na de toevoeging van het alkalimetaal en/of het aardalkalimetaal. We hebben vastgesteld dat, wanneer zink aanwezig is in ten minste de voorgeschreven hoeveelheden, het alkalimetaal en/of het aardalkalimetaal dat wordt toegevoegd in stap c) reageert met het zink in een reactie die waterstofgas genereert als nevenproduct. Dit geldt vooral wanneer natriumhydroxide wordt toegevoegd, dat Na_2ZnO_2 en waterstofgas genereert. Het Na_2ZnO_2 eindigt in de kras, maar het waterstofgas wordt vrijgelaten uit het bad. Waterstofgas heeft zeer brede explosiegrenzen in mengsel met lucht (zijn onderste ontvlambaarheidsgrens (LFL) in lucht is slechts 4 vol.%), en de atmosfeer boven het bad is doorgaans niet chemisch inert maar bestaat voornamelijk uit lucht en is heet. De

generatie van waterstofgas in stap c) igvertegenwoordt daarom een explosiegevaar. De lucht boven het bad biedt een zuurstofbron. We verkiezen ook een ontstekingsbron te verschaffen boven het bad tijdens en na de toevoeging van het alkalimetaal en/of het aardalkalimetaal, zodat de waterstof die wordt gegenereerd gemakkelijk opbrandt voordat de samenstelling van het mengsel van lucht en waterstof boven het bad binnen de explosiegrenzen komt.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat de tweede vloeibare gesmolten metaalfase ten minste 100 ppm koper op basis van gewicht en als onderdeel van de werkwijze wordt zwavel toegevoegd aan het bad dat gevormd werd in stap c). We hebben vastgesteld dat zwavel gemakkelijk reageert met het aanwezige koper en het kopergehalte van het metaalmengsel verder en significant kan reduceren. De toevoeging van zwavel bleek een kras te genereren dat het koper bevat, ten minste gedeeltelijk in de vorm van een sulfide van koper (bv. CuS), en we hebben vastgesteld dat deze kras een lage dichtheid heeft zodat ze gemakkelijk gaat bovendrijven op het gesmolten vloeibare soldeer op basis van lood en tin samen.

Niet alle koper zou zich gemakkelijk kunnen binden met de zwavel en kleine hoeveelheden koper stroomafwaarts van de behandeling met zwavel zijn toelaatbaar. We verkiezen om een kleine aanwezigheid aan zwavel te behouden omdat we hebben vastgesteld dat dit voordelig is bij het verdere opkuisen van de stromen die geproduceerd worden uit het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding door de uitdamping van lood uit het mengsel. Door het behouden van een kleine hoeveelheid zwavel na de zwavelbehandeling en krasscheiding krijgen de kleine hoeveelheden Cu en S meer tijd om elkaar te vinden en te worden omgezet in kopersulfide, dat vervolgens kan worden afgescheiden uit de metaalproductstromen als onderdeel van stappen voor verdere opkuising stroomafwaarts van de vacuüm destillatie.

In de uitvoeringsvorm waarin zwavel wordt toegevoegd aan het bad gevormd in stap c) is de temperatuur van het bad maximaal 400 °C, bij voorkeur maximaal 375 °C, en met een grotere voorkeur maximaal 350 °C. We hebben vastgesteld dat dit het voordeel biedt dat de zwavel meer effectief is omdat minder zwavel het risico loopt te worden weggebrand voordat het in staat is om het vloeibaar metaal-bad te bereiken en te reageren met koper.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat de toevoersamenstelling koper en omvat de werkwijze de stap van het toevoegen van zwavel aan het product van stap d) in ten minste de stoichiometrische hoeveelheid die nodig is om te reageren met de hoeveelheid koper (Cu) dat aanwezig is, bij voorkeur ten minste 2 % boven stoichiometrie, met een grotere voorkeur ten minste 5 % boven stoichiometrie, met een nog grotere voorkeur ten minste 110 % van stoichiometrie. We hebben vastgesteld dat het zwavel gemakkelijk reageert en bij voorkeur met het koper dat aanwezig is in de ruwe soldeer, en een kras vormt die het koper bevat in de sulfidevorm, zoals CuS. We hebben vastgesteld dat de gespecificeerde overmaat aan zwavel boven stoichiometrie bijdraagt tot een succesvolle vermindering van het kopergehalte tot de gewenste niveaus. We hebben, door toevoeging van de hoeveelheden zwavel binnen de grenzen zoals gespecificeerd in dit document, vastgesteld dat kopergehalten kunnen worden verkregen van slechts 150 ppm op basis van gewicht of zelfs lager.

In een uitvoeringsvorm wordt het zwavel toegevoegd in een gehalte van maximaal 200 % van de stoichiometrische hoeveelheid die nodig is om te reageren met de aanwezige hoeveelheid koper (Cu), bij voorkeur maximaal 150 %, met een grotere voorkeur maximaal 125 % van stoichiometrie, met een nog grotere voorkeur maximaal 120 %, met nog een grotere voorkeur maximaal 115 % van stoichiometrie. We

hebben vastgesteld dat de hoeveelheden zwavel volstaan om een aanvaardbare verwijdering te verkrijgen van koper dat aanwezig is in het ruwe soldeer en voor het verkrijgen van de doelconcentraties van koper in het metaalmengsel volgens de onderhavige uitvinding, zoals elders in dit document gespecificeerd, en voor het verkrijgen van een samenstelling die kan worden gebruikt als toevoer voor een vacuümdestillatiestap als onderdeel van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding. We hebben vastgesteld dat er geen excessieve overmaten aan zwavel nodig zijn voor een succesvolle reductie van het koper tot de gewenste niveaus. Daarnaast kan de zwavel-bevattende kras worden gerecycleerd naar een stroomopwaartse pyrometallurgische processtap, waar de zwavel vluchtige zwaveloxides kan vormen. Extra zwavel boven de gespecificeerde niveaus in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding verhoogt dus de opruimlast op de afvalgassen van de stroomopwaartse processtappen waarnaar de zwavel-bevattende kras wordt gerecycleerd die hier wordt gevormd. Daarom verkiezen we de hoeveelheid toegevoegde zwavel binnen de gespecificeerde grenzen te houden.

In de uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarin een ontstekingsbron wordt voorzien boven het bad, wordt de ontstekingsbron voorzien door toevoeging van elementair zwavel aan de atmosfeer boven het bad. We hebben vastgesteld dat elementaire zwavel gemakkelijk ontbrandt onder de omstandigheden boven het bad tijdens de voorbehandelingsstap, en kan verzekeren dat alle aanwezige waterstof wordt verbrand, zelfs wanneer de waterstofconcentratie onder de onderste ontvlambaarheidsgrens ligt. We hebben verder vastgesteld dat de toegevoegde zwavel kan deelnemen aan en bijdragen tot de vermindering van het kopergehalte door chemische binding van het koper en overbrenging van het koper in een kras. Bij voorkeur wordt alle zwavel die gebruikt wordt voor

verwijdering van het koper als elementair zwavel toegevoegd aan de atmosfeer boven het bad. We verkiezen de elementaire zwavel toe te voegen als een granulaat, liever dan als een poeder. We verkiezen een ontstoft granulaat omdat fijn zwavelstof te snel ontbrandt en overeenkomt met een minder efficiënt gebruik van de zwavel, en dus een hoger zwavelverbruik nodig kan maken om hetzelfde effect te verkrijgen.

Deze vorm van elementaire zwavel is gemakkelijk verkrijgbaar uit vele bronnen onder aantrekkelijke aanvoersomstandigheden. Deze vorm van elementaire zwavel kan ook gemakkelijk worden verdeeld over een groot gedeelte van het oppervlak van het bad en is dus zeer effectief in het wegbranden van waterstof over dit grote gedeelte van het badoppervlak, en dus ook effectief in het reduceren van het risico op explosie veroorzaakt door de generatie van waterstof. De granulaatvorm biedt het extra voordeel dat er minder stof wordt gegenereerd, waardoor mogelijke problemen met betrekking tot industriële hygiëne als gevolg van zwavelstof in de werkomgeving en atmosfeer wordt vermeden, naast een meer effectief gebruik van de zwavel omdat er minder zwavel kan worden weggeblazen tijdens de behandeling en het bad waarover het moet worden uitgespreid dus niet bereikt.

In de uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarin elementaire zwavel wordt toegevoegd en een derde kras wordt gevormd die koper bevat, omvat de werkwijze verder het verwijderen van de derde kras uit het bad. We kiezen ervoor die koper-bevattende kras apart van de eerste en de tweede kras te verwijderen, met als voordeel een beperking van de totale hoeveelheid kras die wordt verwijderd. We kiezen er ook voor deze derde kras te recyclen naar een stroomopwaartse smeltstap, indien aanwezig, meer specifiek naar een stroomopwaartse kopersmeltstap, als de ideale locatie voor recuperatie van het koper en van het tin en/of lood dat bijna

onvermijdelijk mee wordt verwijderd als onderdeel van de derde kras uit het gesmolten metaal-bad in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding.

5 In de uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waarin een derde kras wordt verwijderd, wordt na de verwijdering van de derde kras een hoeveelheid alkalimetaal en/of aardalkalimetaal aan het bad toegevoegd. Gelijkaardig aan de redenen hierboven uitgelegd met betrekking tot het materiaal dat in stap c) wordt toegevoegd als chemische processtof, verkiezen we het gebruik van een
10 chemisch gebonden vorm en/of een vaste vorm. Met een grotere voorkeur gebruiken we een oxide of een hydroxide, nog liever een hydroxide, en met nog een grotere voorkeur natriumhydroxide. We hebben vastgesteld dat dit extra NaOH gemakkelijk met het resterende zwavel reageert tot een natriumsulfiet (kenmerkend Na_2SO_2) en
15 waterstofgas als nevenproduct. Het natriumsulfiet vormt opnieuw een krasfase die bij voorkeur ook wordt verwijderd uit het bad. De waterstof wordt uit het bad afgegeven als waterstofgas in de atmosfeer boven het bad. Gelijkaardige reacties treden op met de alternatieven van het NaOH in deze stap.

20 In de uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt, na het verwijderen van een derde kras en het toevoegen van een hoeveelheid alkalimetaal en/of aardalkalimetaal aan het bad, een ontstekingsbron voorzien boven het bad. We verkiezen dat de ontstekingsbron wordt voorzien door toevoeging van elementaire
25 zwavel aan de atmosfeer boven het bad. We hebben vastgesteld dat elementaire zwavel tijdens de voorbehandelingsstap gemakkelijk ontbrandt onder de bestaande omstandigheden boven het bad en kan verzekeren dat alle aanwezige waterstof wordt verbrand, zelfs wanneer de waterstofconcentratie zich onder de onderste ontvlambaarheidsgrens
30 bevindt. We kiezen ervoor de elementaire zwavel toe te voegen als een

granulaat, liever dan als een poeder, met dezelfde additionele opmerkingen zoals hierboven gemaakt met betrekking tot een te verkiezen laag stofgehalte. Deze vorm van elementaire zwavel is gemakkelijk verkrijgbaar uit vele bronnen onder aantrekkelijke
5 aanvoeromstandigheden. Deze vorm van elementaire zwavel kan ook gemakkelijk worden verdeeld over een groot gedeelte van het oppervlak van het bad en is dus zeer effectief in het wegbranden van waterstof over dit grote gedeelte van het badoppervlak, en dus ook effectief in het reduceren van het risico op explosie veroorzaakt door de generatie van
10 waterstof. De granulaatvorm biedt het extra voordeel dat er minder stof wordt gegenereerd, waardoor mogelijke problemen met betrekking tot industriële hygiëne als gevolg van zwavelstof in de werkomgeving en atmosfeer wordt voorkomen, naast een meer effectief gebruik van de zwavel omdat er minder zwavel kan worden weggeblazen tijdens de
15 behandeling en het bad waarover het moet worden uitgespreid dus niet bereikt.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt een siliciumbron toegevoegd aan het bad. We verkiezen het gebruik van een siliciumdioxidebron, met grotere
20 voorkeur zand. We kiezen ervoor deze siliciumbron aan het bad toe te voegen vóór de verwijdering van ten minste één van de krassen, bij voorkeur vóór de verwijdering van de derde kras, indien aanwezig, maar alternatief vóór de verwijdering van de eerste kras of van de tweede kras, met een grotere voorkeur vóór de verwijdering van elk van de krassen.
25 We hebben vastgesteld dat deze siliciumbron, meer bepaald wanneer de toegevoegde verbinding siliciumdioxide bevat, zoals zand, het voordeel biedt van "opstijving" van de kras, d.w.z. de kras minder vloeibaar maakt, de viscositeit ervan verhoogt, het zich meer laat gaan gedragen als een vaste stof. Deze verandering van consistentie van de kras
30 vergemakkelijkt het verzamelen van de kras en het verwijderen van de

kras uit het bad door afschuimen. De aldus behandelde kras is ook "droger" geworden, d.w.z. dat ze kan worden verzameld en verwijderd met een lagere meevoering van waardevolle metalen. Dit verbetert zowel de effectiviteit als de efficiëntie van de algemene werkwijze voor het produceren van hoofdmetalen. We hebben vastgesteld dat siliciumdioxide zeer geschikt is om te gebruiken voor verstijving van een kras. Zand is een handige en gemakkelijk en economisch beschikbare siliciumdioxidebron die voldoende zuiver is om het resultaat te verkrijgen zonder het proces op eender welke manier nadelig te beïnvloeden. Het siliciumdioxide in de kras kan gemakkelijk worden gerecycleerd met de kras naar een stroomopwaartse smeltstap, waar het siliciumdioxide doorgaans eindigt in het slak-nevenproduct van de smelter, en waarin het verdere voordelen kan verschaffen. Het zand wordt bij voorkeur verdeeld over een groot gebied van het badoppervlak, zodat het verstijvende effect ervan een grote hoeveelheid van de kras bereikt die op dat ogenblik drijft bovenop het vloeibare metaal in het bad.

We verkiezen het gebruik van een hoeveelheid zand die niet meer dan 5 gew.% bedraagt ten opzichte van de hoeveelheid chemische verbinding toegevoegd in stap c), in voorkeursuitvoeringsvormen ten opzichte van de hoeveelheid NaOH toegevoegd in stap c). Met een grotere voorkeur gebruiken we maximaal 4 gew.%, met een nog grotere voorkeur maximaal 3 %, bij voorkeur maximaal 2 %, met een grotere voorkeur ten minste 1 %, met een nog grotere voorkeur maximaal 0,5 %, met nog een grotere voorkeur maximaal 0,1 gew.% zand, ten opzichte van de totale hoeveelheid chemische verbinding toegevoegd in stap c). We voegen bij voorkeur het zand toe in meerdere opeenvolgende deelstappen.

De destillatiestap als onderdeel van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kan worden uitgevoerd onder zeer lage druk, zoals niet meer dan 50 Pa absoluut, mogelijk niet meer dan 10-15 Pa, en

5 vaak slechts 0,1-5 Pa, in combinatie met relatief hoge temperaturen van ten minste 800°C, bij voorkeur ten minste 900°C. De vacuümdestillatie van de metaalmengsels van het soldeer-type kunnen ladingsgewijs worden uitgevoerd, en dergelijke lading-vacuümdestillatietechnieken zijn
10 geopenbaard in CN101696475, CN104141152, CN101570826, en in Yang et al, "Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuüm separation", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25 (2015), 1315-1324, Elsevier Science Press. De destillatie onder vacuüm van metalen kan ook worden uitgevoerd in continue modus, en
15 dergelijke continue destillatietechnieken zijn geopenbaard in CN102352443, CN104651626 en CN104593614.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt de destillatiestap uitgevoerd in continue operatiemodus.

15 In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt de destillatiestap uitgevoerd bij een druk van maximaal 15 Pa absoluut, bij voorkeur maximaal 10 Pa, met een grotere voorkeur maximaal 5 Pa, met een nog grotere voorkeur maximaal 1 Pa, met nog een grotere voorkeur maximaal 0,7 Pa absoluut. We
20 hebben vastgesteld dat een lagere druk voordelig is omdat het de scheiding van de meer vluchtige metalen van de minder vluchtige metalen vergemakkelijkt. Het andere voordeel is dat de scheiding kan worden uitgevoerd bij een lagere temperatuur dan bij gebruik van een hogere werkdruk. Dit biedt het voordeel dat de operatie ook energetisch
25 meer efficiënt is.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt de destillatiestap uitgevoerd bij een temperatuur van ten minste 800°C, bij voorkeur ten minste 850°C, met een grotere voorkeur ten minste 900°C, met een nog grotere voorkeur
30 ten minste 930°C. We hebben vastgesteld dat een hogere temperatuur

de scheiding van de metalen in een damp- en een residuele vloeistoffase bevordert, bijvoorbeeld omdat de hogere temperatuur de vluchtigheid van het meer vluchtige metaal of metalen vergroot. De hogere temperatuur kan het verschil in vluchtigheid tussen het metaal of de metalen die moeten worden uitgedampt en het metaal of de metalen die in de vloeistoffase moeten worden gehouden ook verhogen. We hebben verder vastgesteld dat een hogere temperatuur ook het risico vermindert dat intermetallische verbindingen zich kunnen vormen en/of zich aan de wanden van de apparatuur vasthechten en dus mogelijk de destillatieoperaties kunnen verstoren.

In een uitvoeringsvorm is de werkwijze volgens de huidige uitvinding ten minste gedeeltelijk elektronisch, en bij voorkeur door een computerprogramma, bewaakt en/of gestuurd. We hebben gevonden dat de sturing van stappen uit de werkwijze door een computerprogramma een veel betere procesvoering meebrengt, met beter voorspelbare resultaten die dichterbij de doelstellingen komen. Het sturingsprogramma kan bijvoorbeeld op basis van temperatuurmetingen, waar nodig ook metingen van druk en/of vloeistofniveaus, in combinatie met resultaten van chemische analyses van monsters genomen uit processtromen en/of on-line bekomen analyseresultaten, de apparatuur sturen met betrekking tot het toevoegen of afvoeren van elektrische energie, toevoer van warmte of koelmiddel, een debiet en/of een drukregeling. We hebben gevonden dat dit vooral het geval is bij de stappen die in continue modus worden uitgevoerd, maar dat het ook voordelig kan zijn bij deze stappen die ladingsgewijs worden uitgevoerd. Tevens zijn bij voorkeur de meetresultaten die worden bekomen bij en na uitvoering van deze werkwijze dienstig voor het bewaken en/of sturen van andere in deze uitvinding vermelde werkwijzen, dan wel werkwijzen die worden aangewend in vorige of volgende stappen in het gehele productieproces waarvan de werkwijze volgens de huidige uitvinding deel

uitmaakt. Bij voorkeur wordt het gehele proces elektronisch en/of door één of meerdere computerprogramma's bewaakt en liever nog zo veel mogelijk gestuurd.

5 De aanvragers hebben bij voorkeur tevens dat de computersturing voorziet dat gegevens en instructies van de ene computer of computerprogramma worden overgemaakt aan minstens één andere computer of computerprogramma of module van hetzelfde computerprogramma, met het oog op het bewaken en/or sturen van andere werkwijzen, al dan niet hierin beschreven.

10

Voorbeeld

Het volgende voorbeeld toont het effect van reiniging van een ruw soldeer wanneer dit soldeer moet worden onderworpen aan een vacuümdestillatiestap. De bijgesloten Figuur toont een stroomschema van de processtappen en de opeenvolging ervan die in dit voorbeeld 15 werden aangewend. De samenstellingen die in dit voorbeeld worden vermeld worden uitgedrukt in gewichtseenheden, en waren het resultaat van analyses van stalen die dagelijks werden genomen en het middelen van deze resultaten over een periode van 3 maanden.

20

Voor de analyse van een metaalstroom wordt een monster vloeibaar metaal genomen, in een mal gegoten en afgekoeld om vast te worden. Eén oppervlak van het vaste monster wordt bereid door het monster één of bij voorkeur meerdere keren door een Herzog HAF/2 maalinrichting te voeren tot een zuiver en vlak oppervlak wordt 25 verkregen. Het zuivere en vlakke monsteroppervlak wordt vervolgens geanalyseerd met behulp van een spark-optische emissie spectroscopie (OES) inrichting Spectrolab M van de firma Spectro Analytical Instruments (US), ook verkrijgbaar via de firma Ametek (DE), waarbij de parameters, kristallen, detectoren en buis gemakkelijk kunnen 30 worden gekozen en aangepast teneinde de meest gepaste werking te

verkrijgen voor de gewenste nauwkeurigheid en/of detectiegrens. De analyse verschaft resultaten voor een waaier aan metalen in het staal, waaronder koper, bismut, lood, tin, antimoon, zilver, ijzer, zink, indium, arseen, nikkel, cadmium en zelfs het element zwavel, en dit voor de
5 meeste van deze metalen tot een detectiegrens van ongeveer 1 ppm op basis van gewicht.

Voor de analyse van een kras verkiezen de uitvinders het gebruik van een correct gekalibreerde röntgen-fluorescentie (XRF) techniek, bij voorkeur met behulp van de PANalytical Axios XRF spectrometer van de firma PANalytical B.V. (NL). Deze techniek verdient
10 ook de voorkeur over de hoger vermelde OES voor het analyseren van monsters van metalen die significante hoeveelheden contaminanten bevatten, zoals stroom 4 en stromen stroomopwaarts daarvan, in het stroomschema in de bijgevoegde Figuur. Met deze techniek kunnen de
15 details ook gemakkelijk worden gekozen en aangepast teneinde de resultaten in termen van nauwkeurigheid en/of detectiegrens die het meest aan de doelstelling van de analyse voldoet, te optimaliseren.

Het ruwe soldeer-uitgangsmateriaal is afkomstig van de raffinage van koper-, lood- en tin-bevattende materialen (stroom 1) in een
20 kopersmelter die een "zwart koper" tussenproduct produceert dat ongeveer 85 gew.% Cu bevat. Dit zwarte koper werd vervolgens in een koper-raffinaderij onderworpen aan een reeks pyrometallurgische raffinagestappen die enerzijds een koper-hoofdproduct met hogere zuiverheid produceren, en anderzijds een aantal slak-nevenproducten.
25 Smelter en koper-raffinage worden voorgesteld als stap 100 in de Figuur. Als onderdeel van de raffinage-operaties wordt het ruwe soldeer gerecupereerd als stroom 2 van sommige van deze raffinaderijslakken. Het ruwe soldeer had de samenstelling zoals aangegeven in Tabel 1. Opzuivering van dit ruwe soldeer wordt uitgevoerd om een significante
30 hoeveelheid van de nog aanwezige metaalonzuiverheden te verwijderen,

waarvan de aanwezigheid anders de stroomafwaartse vacuümdestillatiestap negatief zou kunnen beïnvloeden. De doel-onzuiverheden voor de reinigingsstappen zijn voornamelijk Cu (1,6176 %), Fe (44 ppm), Ni (11 ppm) en Zn (573 ppm), en de
 5 doelstelling van de ruwe soldeerreiniging is dat het soldeer gemakkelijk verder kan worden verwerkt door middel van vacuümdestillatie.

Tabel 1: Ruw soldeer uit de raffinaderij

Element	Gew. %
Bi	0,0267
Cu	1,6176
Fe	0,0044
Ni	0,0011
Pb	73,5960
Sb	0,6927
Sn	24,0041
Zn	0,0573
Totaal	99,9999

10 Het ruwe soldeer was verkrijgbaar uit de stroomopwaartse raffinage-operaties bij een temperatuur van ongeveer 835°C. In een eerste deel 200 van de reinigingsoperatie-volgorde werd het soldeer afgekoeld tot 334°C, en dit in twee stappen. In de eerste stap werd het ruwe soldeer afgekoeld tot ongeveer 500°C en werd een eerste kras van
 15 het oppervlak van de gesmolten vloeistof verwijderd. In de tweede stap werd het ruwe soldeer verder afgekoeld tot 334°C en werd een tweede kras van het oppervlak van de gesmolten vloeistof verwijderd. De koelstap 200 vormde een totaal aan kras dat de meerderheid van het koper aanwezig in het ruwe soldeer bevatte, en dat werd verwijderd als
 20 nevenproduct (stroom 9). De concentraties van de beoogde metalen in het resterende soldeer-tussenproduct (stream 3) zijn weergegeven in Tabel 2. Het kopergehalte in de soldeer werd verlaagd van 1,6176 % tot 0,6000 % door deze volgorde van koelstappen en krasverwijderingen.

Ook de Fe- en de Zn-concentraties in de soldeer verminderden significant. Alle krassen gevormd tijdens de koelingsoperatie werden verwijderd en stroomopwaarts in het proces naar de smelterstap gerecycleerd (weergegeven als stroom 9), zodat zijn gehalte aan waardevol metaal zoveel mogelijk kon worden gevaloriseerd.

Tabel 2: Het soldeer na de koelstap

Gew.%	Soldeer
Bi	0,0288
Cu	0,6000
Fe	0,0010
Ni	0,0028
Pb	71,0685
Sb	0,8151
Sn	27,2817
Zn	0,0033
Ag	0,0783
Au	0,0020
As	0,0902
Cd	0,0031
In	0,0225
S	0,0027
Te	0,0020
Totaal	100,0020

In een tweede reinigingsstap 300 werd vast natriumhydroxide (stroom 13) aan het soldeer-tussenproduct van Tabel 2 toegevoegd. In deze behandelingsstap werd zink gebonden door het natriumhydroxide, vermoedelijk om Na_2ZnO_2 te vormen, en vormde er zich een afzonderlijke fase die afscheidde als een vast supernatant uit de soldeer en die werd verwijderd als stroom 10. Als gevolg daarvan werd het zinkgehalte in de soldeerstroom 4 verder gereduceerd. De hoeveelheid natriumhydroxide werd zodanig bijgesteld dat de Zn-concentratie in het soldeer daalde tot 16 ppm op basis van gewicht (Tabel 3). De kras die werd gevormd in deze stap werd ook gerecycleerd (stroom 10) naar de stroomopwaartse smelterstap als

onderdeel van vakje 100 in de Figuur.

Tabel 3: Soldeer na de eerste NaOH-behandeling

Element	Gew. %
Bi	0,0309
Cu	0,3550
Fe	0,0006
Ni	0,0017
Pb	72,9626
Sb	0,8635
Sn	25,6014
Zn	0,0016
Ag	0,0546
As	0,0998
Cd	0,0034
In	0,0208
S	0,0031
Te	0,0012
Totaal	100,0001

- 5 In de verdere reinigingsstap 400, stroomafwaarts van stap 300 die natriumhydroxide gebruikt, werd een hoeveelheid elementaire zwavel (stroom 14), die ongeveer 130 % van stoichiometrie ten opzichte van de hoeveelheid koper aanwezig in de metaalfase voorstelt, toegevoegd om het kopergehalte van het soldeer verder te verminderen.
- 10 Als elementaire zwavel werd een gegranuleerde vorm van zwavel gebruikt die werd verkregen bij de firma Zakłady Chemiczne Siarkopol in Tarnobrzeg (PL). De zwavel 14 reageerde in de eerste plaats met koper teneinde kopersulfiden te vormen die overgingen naar een nieuwe supernatantkrasfase. De kras werd verwijderd als stroom 11. Na de
- 15 toevoeging van zwavel in stap 400 werd in stap 500 een verdere hoeveelheid natriumhydroxide (stroom 15) toegevoegd om alle overgebleven sporen van zwavel chemisch te binden om een andere kras te vormen. Nadat enige tijd werd toegestaan voor de reactie werd een handvol gegranuleerd zwavel verstrooid/verspreid over het
- 20 badoppervlak. De zwavel ontbrandde en brandde alle waterstof weg die

uit de vloeistof had kunnen ontstaan als een nevenproduct van de reactie. Vervolgens werd een kleine hoeveelheid wit zand verstrooid/verspreid over het bad om de kras te drogen/verstijven. De totale kras gevormd in stap 500 werd vervolgens uit het vloeibare metaal-
 5 bad verwijderd als stroom 12. Het aldus verkregen gereinigde soldeer (stroom 6, waarvan de samenstelling is weergegeven in Tabel 4) bevatte slechts 38 ppm Cu en werd verder verwerkt met vacuümdestillatie in stap 600. De zwavel-bevattende kras 12 werd
 10 verwerkt in het stroomopwaartse raffinageproces 100, zodat zijn gehalte aan waardevol metaal kon worden gevaloriseerd.

Tabel 4: Gereinigd soldeer voor vacuümdestillatie

Element	Gew.%
Bi	0,0326
Cu	0,0038
Fe	0,0004
Ni	0,0009
Pb	73,1206
Sb	0,8012
Sn	25,8694
Zn	0,0013
Ag	0,0537
As	0,0871
Cd	0,0020
In	0,0202
S	0,0053
Te	0,0010
Totaal	99,9995

Het gereinigde soldeer 6 werd dan verder verwerkt door
 15 middel van vacuümdestillatie bij een gemiddelde temperatuur van 982°C en een gemiddelde absolute druk van 0,012 mbar (1,2 Pa). De vacuümdestillatiestap produceerde twee productstromen die verder konden worden opgezuiverd tot hoogkwalitatieve hoofdproducten volgens industriestandaards. Enerzijds verkregen we als topstroom 7 een

productstroom die hoofdzakelijk lood bevatte en anderzijds verkregen we als bodemproduct 8 een productstroom die voornamelijk tin bevatte. De samenstellingen van deze twee destillatieproductstromen 7 en 8 zijn weergegeven in Tabel 5.

5

Tabel 5: Productstromen van vacuümdestillatie

Gew.%	Loodstroom (Top)	Tinstroom (Bodem)
Bi	0,0518	0,0014
Cu	0,0000	0,0273
Fe	0,0006	0,0000
Ni		0,0022
Pb	99,5375	1,0055
Sb	0,2233	2,3664
Sn	0,1006	96,2129
Zn	0,0000	0,0001
Ag	0,0031	0,2153
As	0,0746	0,1193
Cd	0,0012	0,0000
In	0,0057	0,0481
S	0,0016	
Te	0,0000	
Totaal	100,0000	99,9998

De vacuümdestillatie werd uitgevoerd in continue modus en gedurende een tijdsperiode van ongeveer drie (3) jaar zonder dat er enige blokkering of verstopping van de destillatie-apparatuur door de vorming van intermetallische verbindingen werd waargenomen. Beide productstromen van de vacuümdestillatiestap bleven gedurende de volledige tijdsperiode bruikbaar voor verdere raffinage, in stappen 700 en 800 respectievelijk, teneinde hoofdproducten te vormen in overeenstemming met vastgestelde internationale industriestandaards.

15

Nu deze uitvinding volledig is beschreven zal eenieder die onderlegd is in het vakgebied erkennen dat de uitvinding kan worden uitgevoerd in een brede waaier aan parameters binnen wat wordt geclaimd, zonder daarbij af te wijken van het bereik van de uitvinding,

zoals gedefinieerd door de conclusies.

CONCLUSIES

1. Een metaalmengsel dat lood (Pb) en tin (Sn) bevat, het mengsel omvattende, op basis van gewicht,
 - ten minste 10 % tin,
 - 5 - ten minste 45 % lood,
 - ten minste 90 % tin en lood samen,
 - meer lood dan tin,
 - ten minste 1 ppm en maximaal 5000 ppm koper,
 - ten minste 0,42 % antimoon (Sb), en
 - 10 - ten minste 0,0001% zwavel (S), en
 - maximaal 0,1 % van het totaal van chroom (Cr), mangaan (Mn), vanadium (V), titanium (Ti) en wolfraam (W),
 - maximaal 0,1 % aluminium (Al),
 - maximaal 0,1 % nikkel (Ni),
 - 15 - maximaal 0,1 % ijzer (Fe), en
 - maximaal 0,1 % zink (Zn).
2. Het metaalmengsel volgens conclusie 1 omvattende ten minste 15 gew.% tin.
3. Het metaalmengsel volgens conclusie 1 of 2 omvattende
20 ten minste 50 gew.% lood.
4. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies omvattende ten minste 91 gew.% tin en lood samen.
5. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies omvattende ten minste 2 ppm gew. koper.
- 25 6. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies omvattende ten minste 2 ppm gew. zwavel.
7. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies omvattende maximaal 4500 ppm gew. koper.
8. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies
30 omvattende maximaal 0,10 gew.% zink (Zn).

9. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies
omvattende maximaal 0,10 gew.% nikkel (Ni).
10. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies
omvattende maximaal 10 gew.% antimoon (Sb).
- 5 11. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies
omvattende maximaal 0,10 gew.% ijzer (Fe).
12. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies
omvattende maximaal 0,10 gew.% aluminium (Al).
13. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies
10 omvattende maximaal 0,10 gew.% zwavel (S).
14. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies
omvattende ten minste 10 ppm gew. zilver (Ag).
15. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies
omvattende ten minste 10 ppm gew. bismut (Bi).
- 15 16. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies
omvattende ten minste 10 ppm gew. arseen (As).
17. Het metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies
omvattende ten minste 10 ppm gew. indium (In).
18. Een werkwijze voor het scheiden door distillatie van het
20 metaalmengsel volgens een der voorgaande conclusies omvattende de
stap van het voorbehandelen van een toevoersamenstelling van
vloeibaar gesmolten metaal,
- a) de toevoersamenstelling (2) bevattende substantiële porties van
tin en lood en omvattende ten minste 0,16 gew.% en optioneel
25 maximaal 10 gew.% van het totaal aan chroom (Cr),
mangaan (Mn), vanadium (V), titanium (Ti), wolfraam (W),
koper (Cu), nikkel (Ni), ijzer (Fe), aluminium (Al) en/of zink (Zn),
waarbij de toevoersamenstelling (2) beschikbaar is bij een temperatuur
van ten minste 500°C,
- 30 de voorbehandelingsstap omvattende de stappen van:

- b) het afkoelen (200) van de toevoersamenstelling (2) tot een temperatuur van maximaal 825°C voor het produceren van een bad bevattende een eerste supernatantkras (9) die door de zwaartekracht bovendrijft op een eerste vloeibare gesmolten metaalfase (3),
- 5 c) het toevoegen (300) van een alkalimetaal en/of een aardalkalimetaal, of een chemische verbinding die een alkalimetaal en/of een aardalkalimetaal (13) omvat, aan de eerste vloeibare gesmolten metaalfase (3) om een bad te vormen bevattende een tweede supernatantkras (10) die door de zwaartekracht drijft bovenop een tweede vloeibare gesmolten metaalfase (4), en
- 10 d) het verwijderen van de tweede kras (10) van de tweede vloeibare gesmolten metaalfase (4),
- 15 waarbij de vloeibare gesmolten metaalfase (6) die wordt verkregen als product van de voorbehandeling het metaalmengsel vormt volgens een der voorgaande conclusies,
- de werkwijze verder omvattende de stap van het onderwerpen van het metaalmengsel (6) aan een destillatiestap (600) waarbij lood (Pb) uit het metaalmengsel wordt verwijderd door evaporatie en een bodemproduct (8) wordt verkregen dat ten minste 0,6 gew.% lood omvat.
- 20 19. De werkwijze volgens de voorgaande conclusie omvattende de stap van het verwijderen van de eerste supernatantkras (9) uit het bad vóór stap c).
- 25 20. De werkwijze volgens een der conclusies 18-19 waarbij de werkwijze voor het verkrijgen van de toevoersamenstelling (2) een metaaluitsmeltstap omvat en waarbij ten minste een van de verwijderde krassen (9, 10, 11, 12) wordt gerecycleerd naar de smeltstap.

21. De werkwijze volgens een der conclusies 18-20 waarbij in stap c) het alkalimetaal en/of het aardalkalimetaal (13) wordt toegevoegd in een chemisch gebonden vorm, bij voorkeur als een vaste stof.

5 22. De werkwijze volgens een der conclusies 18-21 waarbij het alkalimetaal en/of het alkalimetaal (13) wordt toegevoegd als een oxide of een hydroxide, bij voorkeur als een hydroxide.

23. De werkwijze volgens een der conclusies 18-22 waarbij in stap c) natriumhydroxide wordt toegevoegd.

10 24. De werkwijze volgens een der conclusies 18-23 waarbij de toevoersamenstelling (2) ten minste 0,0010 gew.% zink (Zn) bevat en waarbij, samen met een zuurstofbron, een ontstekingsbron wordt voorzien boven het bad tijdens en/of na de toevoeging van het alkalimetaal en/of het aardalkalimetaal.

15 25. De werkwijze volgens een der conclusies 18-24 waarbij de tweede vloeibare gesmolten metaalfase (4) ten minste 100 ppm gew. koper omvat en waarbij zwavel (14) wordt toegevoegd aan het bad gevormd in stap c).

20 26. De werkwijze volgens een der conclusies 18-25 waarbij de toevoersamenstelling (2) koper omvat en de werkwijze de stap omvat van het toevoegen van zwavel (14) aan het product (4) van stap d) in ten minste de stoichiometrische hoeveelheid die noodzakelijk is om te reageren met de aanwezige hoeveelheid koper (Cu).

25 27. De werkwijze volgens conclusie 24 of een der conclusies 25-26 wanneer afhankelijk van conclusie 24 waarbij de ontstekingsbron (13) boven het bad wordt voorzien door het toevoegen van elementaire zwavel aan de atmosfeer boven het bad.

30 28. De werkwijze volgens een der conclusies 25-27 waarbij na de zwaveltoevoeging (400) een derde kras (11) wordt gevormd, waarbij de werkwijze verder de verwijdering omvat van de derde kras (11) uit het bad.

29. De werkwijze volgens de voorgaande conclusie waarbij, na de verwijdering van de derde kras (11), een hoeveelheid natriumhydroxide (15) wordt toegevoegd (500) aan het bad.

5 30. De werkwijze volgens de voorgaande conclusie waarbij, na de toevoeging van het NaOH (15), een ontstekingsbron wordt voorzien boven het bad.

31. De werkwijze volgens een der conclusies 18-30 waarbij een siliciumbron wordt toegevoegd aan het bad.

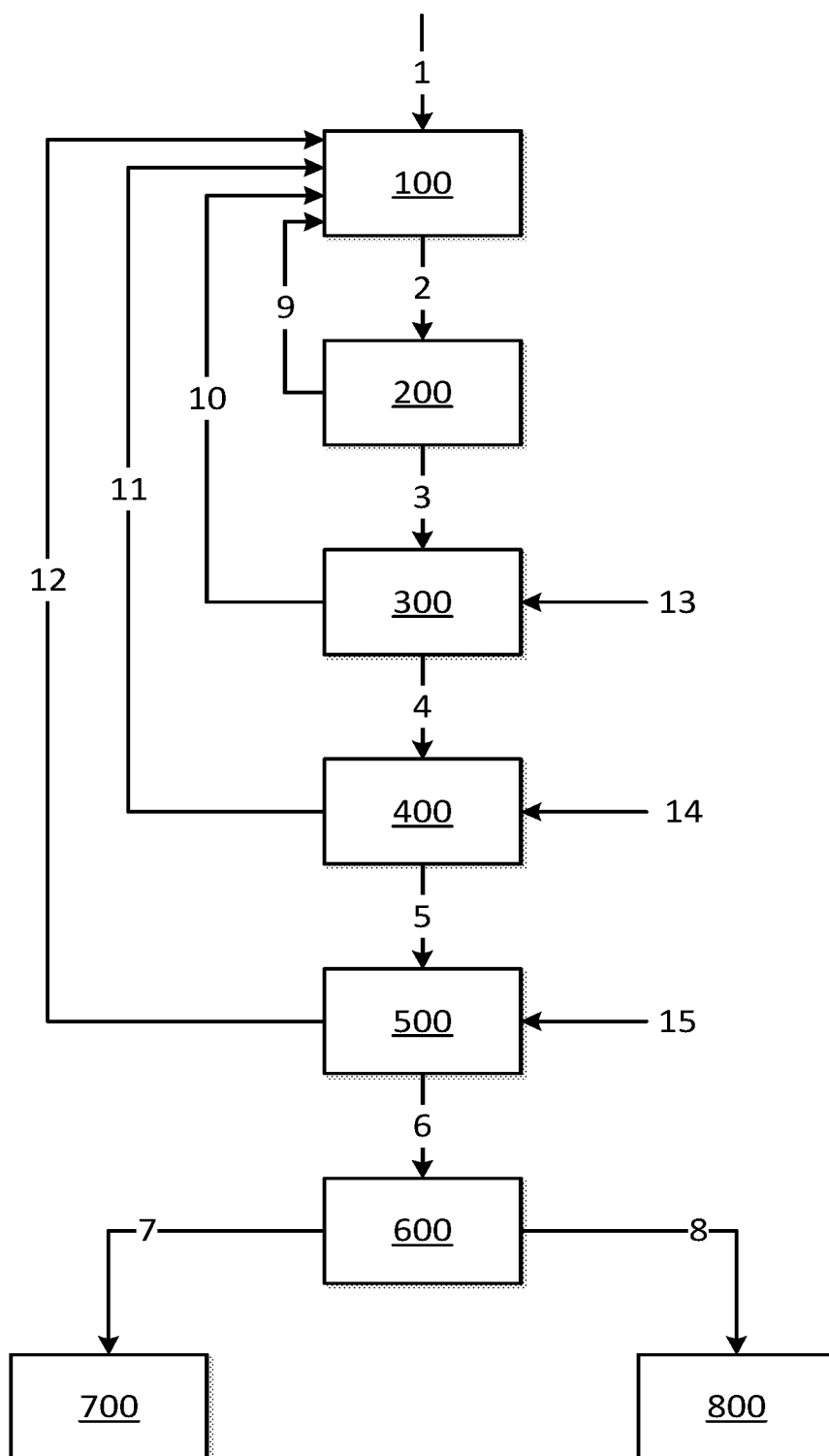
10 32. De werkwijze volgens een der conclusies 18-31 waarbij de destillatiestap (600) wordt uitgevoerd in continue operatiemodus.

33. De werkwijze volgens een der conclusies 18-32 waarbij de destillatiestap (600) wordt uitgevoerd bij een druk van maximaal 15 Pa absoluut.

15 34. De werkwijze volgens een der conclusies 18-33 waarbij de destillatiestap (600) wordt uitgevoerd bij een temperatuur van ten minste 800°C.

35. De werkwijze volgens een der conclusies 18-34 die ten minste gedeeltelijk elektronisch, en bij voorkeur door een computerprogramma wordt bewaakt en/of gestuurd.

Figuur



Samenvatting

Verbeterde soldeer en werkwijze voor het produceren van lood met hoge zuiverheid

- 5 Geopenbaard is een metaalmengselsamenstelling die lood en tin bevat en omvattende op basis van gewicht ten minste 10 % tin en 40 % lood, ten minste 90 % tin en lood samen, meer lood dan tin, van 1-5000 ppm koper, ten minste 0,42 % antimoon, maximaal 0,1 % van het totaal aan chroom, mangaan, vanadium, titanium en wolfraam, en maximaal 0,1 % van elk van aluminium, nikkel, ijzer en zink.
- 10 Geopenbaard is ook een werkwijze omvattende een voorbehandelingsstap voor het produceren van deze metaalmengselsamenstelling, gevolgd door een vacuümdestillatiestap waarin lood wordt verwijderd door uitdamping en een bodemstroom wordt verkregen die ten minste 0,6 gew.% lood omvat.

15

Figuur



VERSLAG VAN HET EUROPESE NIEUWHEIDSONDERZOEK Nummer van de aanvraag
EP 16 19 0907

ALS RELEVANT BESCHOUWDE DOCUMENTEN			
Categorie	Vermelding van het document met, indien nodig, indicatie van de relevante partijen	Betrokken conclusies	CLASSIFICATIE VAN DE AANVRAAG (IPC)
X	CN 87 100 127 A (TIAN TAI COUNTY SOLDERING MATER [CN]) 20 juli 1988 (1988-07-20) * conclusie 1 *	1-9	INV. C22C11/10 B23K35/26
X	CN 1 899 738 A (LIMING AVIAT ENGINE GROUP CO L [CN]) 24 januari 2007 (2007-01-24) * tabel 1 *	1-9	
X	KITTLER ET AL: "Manufacture of cast imitation jewelry", SKLAR A KERAMIK, TEPLICE, CZ, Vol. 26, nr. 4, 1 januari 1976 (1976-01-01), pagina's 107-111, XP009192516, ISSN: 0037-637X * p. 109 *	1-9	ONDERZOCHE TECHNISCHE GEBIEDEN (IPC) C22C B23K
A, D	CN 101 696 475 A (UNIV KUMMING SCIENCE & TECH: KUNMING DINGBANG TECHNOLOGY CO) 21 april 2010 (2010-04-21) * volledige document *	10-15	
A	KONG XIANGFENG ET AL: "Removal of impurities from crude lead with high impurities by vacuum distillation and its analysis", VACUUM, Vol. 105, 1 januari 2014 (2014-01-01), pagina's 17-20, XP028658120, ISSN: 0042-207X, DOI: 10.1016/J.VACUUM.2014.01.012 *volledige document*	10-15	
Dit verslag werd opgesteld voor alle conclusies			
Plaats van de opzoeking München		Datum van voltooiing van de opzoeking 23 november 2016	Onderzoeker Radeck, Stephanie
CATEGORIE VAN DE VERMELDE DOCUMENTEN		T: aan de basis van de uitvinding liggende theorie of principe E: document van eerder octrooi, maar gepubliceerd op de datum van neerlegging of later D: in de aanvraag vermeld L: omwille van andere redenen vermeld &: lid van dezelfde familie, overeenkomstig document	
X: bijzonder relevant op zich Y: bijzonder relevant in combinatie met een ander document van dezelfde categorie A: technologische achtergrond O: niet-schriftelijke openbaarmaking P: inlegdocument			

ALS RELEVANT BESCHOUWDE DOCUMENTEN			
Categorie	Vermelding van het document met, indien nodig, indicatie van de relevante partijen	Betrokken conclusies	CLASSIFICATIE VAN DE AANVRAAG (IPC)
A	DAVEY ET AL: "Distillation under moderately high vacuum, illustrated by the vacuum distillation of zinc from lead-Theoretical", VACUUM, PERGAMON PRESS, GB, Vol. 12, nr. 2, 1 maart 1962 (1962-03-01), pagina 97, XP024677756, ISSN: 0042-207X, DOI: 10.1016/0042-207X(62)90360-3 [bekomen op 1962-03-01] * volledige document *	10-15	
A	YANG BIN ET AL : "Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation", TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Vol. 25, nr. 4, 6 mei 2015 (2015-05-06), pagina's 1315-1324, XP029591108, ISSN: 1003-6326, DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63730-X * volledige document *	10-15	
Dit verslag werd opgesteld voor alle conclusies			
Plaats van de opzoeking München		Datum van voltooiing van de opzoeking 23 november 2016	Onderzoeker Radeck, Stephanie
CATEGORIE VAN DE VERMELDE DOCUMENTEN		T: aan de basis van de uitvinding liggende theorie of principe E: document van eerder octrooi, maar gepubliceerd op de datum van neerlegging of later D: in de aanvraag vermeld L: omwille van andere redenen vermeld &: lid van dezelfde familie, overeenkomstig document	
X: bijzonder relevant op zich Y: bijzonder relevant in combinatie met een ander document van dezelfde categorie A: technologische achtergrond O: niet-schriftelijke openbaarmaking P: inlegdocument			

**BIJLAGE BIJ HET VERSLAG VAN HET EUROPESE NIEUWHEIDSONDERZOEK MET
BETREKKING TOT DE EUROPESE OCTROOIAANVRAAG NR. EP 16 19 0907**

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

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

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

23-11-2016

In het onderzoeksverslag vermelde octrooidocument		Publicatiedatum	Lid(leden) van de octrooienfamilie	Publicatiedatum
CN 87100127	A	20-07-1988	GEEN	
CN 1899738	A	24-01-2007	GEEN	
CN 101696475	A	21-04-2010	GEEN	

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

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

Nummer van de
aanvraag

EP 16 19 0907

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

**TITEL VAN DE UITVINDING: VERBETERDE SOLDEER EN WERKWIJZE VOOR HET
PRODUCEREN VAN LOOD MET HOGE ZUIVERHEID**

AANVRAGER: Metallo Chimique

CLASSIFICATIE IPC: C22C11/10, B23K35/26

ONDERZOEKER: Radeck, Stephanie

GERAADPLEEGDE GEGEVENSBESTANDEN: NPL, WPI

CLASSIFICATIESYMBOLLEN DIE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK DEFINIËREN:

IPC:

CPC: C22C11/10, B23K35/26

FI/F-TERMS:

TREFWOORDEN OF ANDERE IN DE UITVINDING VOORKOMENDE ELEMENTEN:

Lood-tinsoldeer volgens conclusie 1

destillatie van lood-tin-legering in aanwezigheid van (aarde) alkalimetaal

1 Documenten aanvraag

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

Beschrijving, Bladzijden

1-47 zoals oorspronkelijk ingediend

Conclusies, Nummers

1-15 zoals oorspronkelijk ingediend

Tekeningen, Bladen

1/1 zoals oorspronkelijk ingediend

2 Stand van de techniek

Er wordt verwezen naar de volgende documenten; de nummering zal worden gehanteerd gedurende het verdere verloop van de procedure.

- D1 CN 87 100 127 A (TIANTAI COUNTY SOLDERING MATER [CN]) 20 juli 1988
- D2 CN 1 899 738 A 5LIMING AVIAT ENGINE GROUP CO L [CN]) 24 januari 2007
- D3 KITTLER ET AL: "Manufacture of cast imitation jewelry", SKLAR A KERAMIK, TEPLICE, CZ, vol.26, nr. 4, 1 januari 1976, p. 107-111, XP009192516, ISSN: 0037-637X
- D4 CN 101 696 475 A (UNIV KUNMING SCLIENCE & TECH; KUNMING DINGBANG TECHNOLOGY CO) 21 april 2010
- D5 KONG XIANGFENG ET AL: "Removal of impurities from crude lead with high impurities by vacuum distillation and its analysis", VACUUM, vol. 105, pagina's 17-20, XP028658120, ISSN: 0042-207X, DOI: 10.1016/J.VACUUM.2014.01.012
- D6 DAVEY ET AL: "Distillation under moderately high vacuum, illustrated by the vacuum distillation of zinc from lead-Theoretical", VACUUM, PERGAMON PRESS, GB, vol. 12, nr. 2, 1 maart 1962, pagina 97, XP024677756, ISSN: 0042-207X, DOI: 10.1016/0042-207X(62)90360-3 [bekomen op 1962-03-01]

- D7 YANG BIN ET AL: "Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation", TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 25, nr. 4, 6 mei 2015, pagina's 1315-1324, XP029591108, ISSN: 1003-6326, DOI: 1031016/S1003-6326(15)63730-X

3 Duidelijkheid, Artikel 84 EPC

De aanvraag voldoet niet aan de vereisten van Artikel 84 EPC omdat conclusie 1 niet duidelijk is.

Conclusie 1 verwijst naar een op lood gebaseerde legering ("metaalmengsel"), die wordt gekenmerkt door zijn chemische samenstelling.

Aangezien de geclaimde legering voor zijn eigenschappen grotendeels afhankelijk is van zijn chemische samenstelling, zal elke kleine variatie in de samenstelling gevolgen hebben voor de eigenschappen, die zelfs volledig onverwacht en groot kunnen zijn.

Daarom moet een conclusie met betrekking tot een product waarin de chemische samenstelling van de gebruikte legering een rol speelt bij het bepalen van de uiteindelijke eigenschappen, de samenstelling duidelijk, precies en uitputtend definiëren. Zoniet, dan kan de legering samenstellingsuitvoeringen omvatten die de doelen van de uitvinding niet bereiken.

Conclusie 1 is geformuleerd op een "open lijst" -wijze die de toevoeging van verdere niet-gespecificeerde elementen in hoeveelheden tot 10% mogelijk maakt. Dienovereenkomstig bevatten afhankelijke conclusies 3, 4 en 6-9 verdere optionele elementen.

4. Nieuwheid en inventiviteit, Artikels 52, 54 en 56 EPC

De bovenvermelde bezwaren m.b.t. duidelijkheid buiten beschouwing gelaten, voldoet de huidige aanvraag niet aan de criteria van Artikels 52 (1) EPC omdat het onderwerp van de conclusies 1-9 niet nieuw is in de zin van Artikel 54 (1), (2) EPC.

- 4.1 Een "metaalmengsel" volgens een van de conclusies 1-9 is bekend uit elk van de documenten **D1-D3** als volgt

4.1.1 **D1** (conclusie 1) beschrijft een soldeer dat in gewicht% Sn: 17-22, Sb 0,5-1,3 (of 0,8-1,6), Cu 0,09-0,7, Bi: 5-5,5, Ce: 0,2-0,6 bevat, waarbij het restant lood en onvermijdelijke onzuiverheden zijn.

4.1.2 **D2** (tabel 1) beschrijft de volgende soldeerlegering:

表 1 优选的钎焊料的化学成分 (%)

元素	Sn	Sb	Pb	Cu	As	S	Fe	Zn	Ni	Al
含量	39-41	1.5-2.0	基体	≤ 0.08	≤ 0.05	≤ 0.02	≤ 0.05	≤ 0.002	≤ 0.1	≤ 0.005

4.1.3 **D3** (p.109, rechter kolom: samenstelling "b") beschrijft een legering voor sieraden die in gewicht% Sn: 42,5, Sb 5, Cu 0,2, Zn: 0,1 en evenveel lood vertaling te bekijken.

4.2 Een werkwijze volgens conclusies 10-15 is echter noch bekend, noch voor de hand liggend in het licht van een van de geciteerde documenten behorende tot de stand van de techniek.

5 Procedure

5.1 De huidige reeks conclusies is niet toegestaan.

5.2 De aanvrager wordt verzocht om een nieuwe reeks conclusies in te dienen die rekening houden met de hierboven gemaakte opmerkingen.

5.3 Bij het indienen van gewijzigde conclusies dient de aanvrager tegelijkertijd de beschrijving in overeenstemming te brengen met de gewijzigde conclusies. Tijdens de revisie, vooral van het inleidende gedeelte en van eventuele probleemstellingen of bij het aanhalen van eventuele voordelen, dient er zorg te worden gedragen om te vermijden dat er materie toegevoegd wordt die verder gaat dan de inhoud van de octrooiaanvraag zoals deze oorspronkelijk ingediend werd. (Artikel 123(2) EPC).

5.4 Wijzigingen moeten worden aangebracht door vervangende pagina's in te dienen. Onnodige herschikking van de beschrijving moet worden vermeden. Een aangepast uittreksel is niet vereist. De aanvrager moet ook rekening houden met de vereisten van Regel 50(1) EPC. Overeenkomstig Regel 50(1), in samenhang met Regel 49(8) EPC moeten de wijzigingen worden getypt of afgedrukt. Handgeschreven wijzigingen mogen alleen worden aangebracht in andere documenten dan die welke de documenten voor de aanvraag zelf vervangen (Regel 50(2) EPC); ze kunnen bijvoorbeeld worden gebruikt om te voldoen aan de bepalingen van artikel 137(4) EPC (het identificeren van wijzigingen en het aangeven van de basis daarvoor).

Datum
Date cf Form 1507
Date

Blatt
Sheet 4
Feuille

Anmelde Nr:
Application No.: 16 190 907.2
Demande n°:

- 5.5 De aandacht van de aanvrager wordt gevestigd op het feit dat de aanvraag niet zodanig kan worden gewijzigd dat deze materie bevat die verder gaat dan de inhoud van de oorspronkelijk ingediende aanvraag (Art.123(2) EPC).
- 5.6 Om de controle mogelijk te maken van het feit of de gewijzigde aanvraag voldoet aan de eisen van Art.123(2) EPC, dient de aanvrager de aangebrachte wijzigingen duidelijk aan te geven, ongeacht of deze wijzigingen toevoegingen, vervangingen of schrappingen betreffen; en tevens dienen de passages aangegeven te worden waarop deze wijzigingen gebaseerd worden (zie Richtlijnen H-III, 2.).