



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0041391

(51)^{2020.01} C22B 9/04; C22B 9/10; C22B 13/02;
C22B 13/06

(13) B

(21) 1-2021-04278

(22) 30/01/2020

(86) PCT/EP2020/052222 30/01/2020

(87) WO 2020/157165 06/08/2020

(30) 19154606.8 30/01/2019 EP

(45) 25/10/2024 439

(43) 25/11/2021 404

(73) METALLO BELGIUM (BE)

Nieuwe Dreef 33, 2340 Beerse, BELGIUM

(72) GOVAERTS, Koen (BE); LEMMENS, Pelle (BE); MANNAERTS, Kris (BE);
GORIS, Jan, Dirk, A. (BE); GEENEN, Charles (BE); COLETTI, Bert (BE); DE
VISSCHER, Yves (BE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

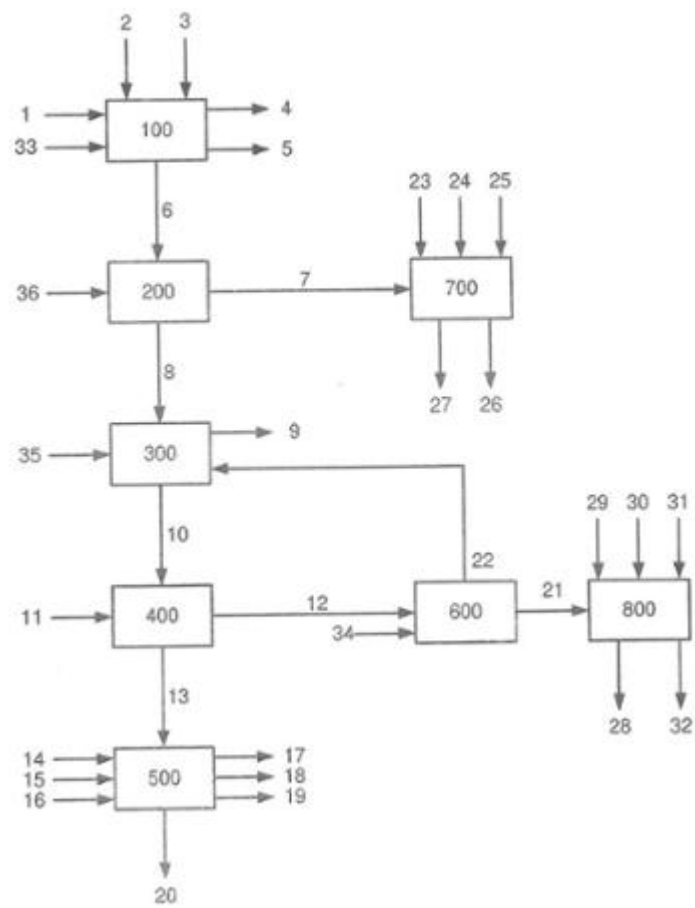
(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHÌ MỀM TINH KHIẾT

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất sản phẩm chì mềm tinh khiết, bao gồm

a) bước chưng cất thứ nhất (200) để chưng cất chì từ hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy

(6) để tạo ra sản phẩm đỉnh là dòng chì cô đặc thứ nhất (7) và sản phẩm đáy thứ nhất (8) là hỗn hợp thiếc thô nóng chảy, và

b) bước tinh chế chì mềm (700) để loại bỏ ít nhất một tạp chất được chọn từ arsen, thiếc và/hoặc antimon từ dòng chì cô đặc thứ nhất bằng cách xử lý dòng này ở nhiệt độ thấp hơn 600°C bằng bazơ thứ nhất (24) và chất oxy hóa thứ nhất (25) mạnh hơn không khí, dẫn đến sự tạo thành xỉ bột dạng váng thứ ba (26) chứa hợp chất metalat của tạp chất, tiếp đó là tách xỉ bột dạng váng thứ ba (26) ra khỏi dòng hoặc sản phẩm chì mềm tinh khiết (27), nhờ đó xỉ bột dạng váng thứ ba (26) thu được từ bước (b) chứa nhiều nhất 1,0% khối lượng clo.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất các kim loại màu, cụ thể là chì (Pb) và có thể kết hợp với việc sản xuất đồng (Cu) và thiếc (Sn), bằng cách hỏa luyện từ các nguồn nguyên liệu sơ cấp và/hoặc nguyên liệu thứ cấp. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất và thu hồi chì có độ tinh khiết cao từ hỗn hợp chủ yếu gồm chì và thiếc.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chì là một hàng kim loại màu quan trọng trong nền công nghiệp hiện đại, như nó đã từng là như vậy từ cổ xưa. Thị trường chì ngày nay phụ thuộc chủ yếu vào việc sử dụng nó trong các thiết bị trữ điện, phần lớn là acquy chì-axit. Lượng chì tiêu thụ trong các lĩnh vực khác, như tấm chì trong xây dựng, chì làm rào cản bức xạ, làm tải trọng bất động, làm vỏ bảo vệ cho cáp ngầm dưới nước, làm đạn dược và làm kim loại tạo hợp kim trong đồng thau, là rất nhỏ so với lượng chì tiêu thụ trong ngành công nghiệp ô tô.

Chì đã được người Ai-cập cổ đại khai thác từ 5000 năm trước Công nguyên, trong nhiều thế kỷ từ các nguyên liệu sơ cấp, mà quan trọng nhất là từ chất khoáng Galen (chì sulphua - PbS). Các khoáng chất giàu chì thường cũng chứa các kim loại khác, đặc biệt là bạc, kẽm, đồng, và đôi khi chứa cả vàng. Trong xã hội hiện đại, chì được tái chế nhiều nhất trong số các kim loại thông dụng. Trong nguyên liệu thứ cấp, chì cũng thường có mặt cùng với các kim loại khác. Ví dụ, chì trong vật liệu hàn thường đồng hành với lượng đáng kể các kim loại khác, chủ yếu là thiếc, và chì cũng có thể dễ dàng chứa tới 10% khối lượng các kim loại khác, thông thường nhất là antimon. Do đó, việc thu hồi sản phẩm chì có độ tinh khiết cao từ các nguyên liệu sơ cấp và thứ cấp cần phải có công đoạn tinh chế hỗn hợp chứa chì và các kim loại màu khác để thu được sản phẩm chất lượng là chì có độ tinh khiết cao.

Các quy trình cũ sử dụng không khí, ở nhiệt độ cao thích hợp, để oxy hóa các tạp chất như arsen, antimon, thiếc, kẽm và các kim loại dễ bị oxy hóa khác, như một phần của quy trình “hóa mềm hoặc cải tạo” chì. Nhưng một lượng lớn chì cũng đồng thời bị oxy hóa trong quy trình đó. Henry Harris, trong patent GB 189013 và US 1573830, cũng như trong US 1674642, đã bộc lộ quy trình để loại bỏ một cách có chọn lọc hơn lượng

nhỏ As, Sn và/hoặc Sb ở nhiệt độ “thấp”, tức là khoảng 450°C. Việc đưa từ từ chất oxy hóa thích hợp, cụ thể hơn là NaNO_3 , vào cùng với NaOH và NaCl đã tiếp xúc với chì thô, cho phép tạo ra muối oxy của các tạp chất này đồng thời giảm thiểu mức độ oxy hóa chì. Sau bước xử lý này, pha kiềm nóng chảy, chứa các tạp chất dưới dạng oxy hóa, được cho tiếp xúc với nước. Phần NaOH và NaCl còn lại trong pha nóng chảy được hòa tan và, cùng với các muối oxy, tạo ra sản phẩm phụ trong nước.

Natri clorua trong dung dịch xút ăn da tạo thành được cho là làm giảm độ tan của hợp chất antimon trong dung dịch này. Khi khối nóng chảy thu được từ bước xử lý chì được hòa tan trong nước, và dung dịch nước thu được bị bão hòa bởi natri clorua, vì quá trình đó được ưu tiên, thì hầu như tất cả hợp chất antimon sẽ nằm lại ở dạng không tan trong dung dịch này, và về cơ bản sẽ kết tủa hoàn toàn ra một pha riêng. Vì lý do này nên trong bước xử lý chì đã nêu, natri clorua được bổ sung vào với lượng lớn, tốt hơn là với lượng dư so với mức bão hòa, như được thể hiện trong phần Ví dụ, mặc dù trong đó chỉ mô tả là natri clorua có thể được bổ sung thêm vào dung dịch này.

Các hợp chất của thiếc và arsen được cho là luôn ở trạng thái tan trong dung dịch này. Việc xử lý kiềm nóng chảy này được bộc lộ chi tiết trong đơn sáng chế số USSN 1923/0676261, sau đó được công bố là patent US 1674642. US 1674642 bộc lộ một loạt các quy trình hóa học ướt bao gồm ít nhất là 4 bước và nhiều nhất là 7 bước, tạo ra các dòng sản phẩm sau: (i) hạt chì, (ii) muối oxy của Sb, (iii) các muối oxy của As và Sn, (iv) NaCl tinh thể và (v) dung dịch xút ăn da. Tùy ý, các muối oxy của As và Sn trong dòng sản phẩm (iii) có thể được xử lý tiếp, bằng cách sử dụng CaCO_3 và/hoặc CaO, để thu hồi Sn và As riêng biệt dưới dạng kết tủa, để lại dung dịch xút ăn da. Cả hai dung dịch xút ăn da được cho là thích hợp để tái tuần hoàn tới bước tinh chế chì. Tất cả các bước của quy trình này đều liên quan tới việc tách rắn/lỏng, nhiều bước còn liên quan tới việc kết tinh muối, tất cả đều cần có thời gian lưu dài, do đó cần lượng dự trữ và thể tích thiết bị lớn, tùy ý kết hợp với các trang thiết bị phức tạp như máy ly tâm hoặc máy lọc.

Trong US 1573830 nêu trên, natri clorua cũng trợ giúp một cách cơ học ở bước tách các hợp chất antimon không tan ra khỏi dung dịch thu được, bằng cách làm cho phần kết tủa lắng xuống một cách dễ dàng hơn hoặc tách ra ở trạng thái vật lý tốt hơn.

US 1779272 bộc lộ một quy trình hóa học ướn đơn giản để thu hồi có chọn lọc natri stanat, natri arsenat và natri antimonit từ hỗn hợp muối thu được từ bước tinh chế chì theo “cái gọi là quy trình Harris”. Nguyên liệu ban đầu được bộc lộ có chứa natri clorua và nước.

Một tác dụng khác của natri clorua, theo patent US 1573830, là làm tăng độ nhớt của kiềm hydroxit nóng chảy, là điều được cho là có lợi khi chì nóng chảy được cho luân chuyển qua chất phản ứng nóng chảy. Tin rằng sự có mặt của NaCl cũng làm giảm nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp.

Trong các patent GB 189013 và US 1573830, cũng như US 1674642, sự có mặt của natri clorua được xem là rất được mong đợi và nó có mặt trong toàn bộ các ví dụ thực hiện.

Nhằm thay thế cho quy trình Harris, Patent US 3479179 bộc lộ quy trình tinh chế chì liên tục để loại bỏ các tạp chất thiếc, antimon, kẽm và arsen. Quy trình này được mô tả là bao gồm 3 bước, trong mỗi bước chì lỏng được cho tiếp xúc trực tiếp với lớp váng natri hydroxit nóng chảy. Trong bước thứ nhất, sự tiếp cận với oxy được ngăn ngừa bằng cách đưa khí bảo vệ vào, và ở nhiệt độ 420°C hầu hết As và Zn được loại một cách có chọn lọc vào pha xỉ riêng biệt, được cho là bằng cách tạo thành natri zincat và natri arsenat. Ở bước thứ hai, trong môi trường khí oxy 16% và cũng ở 420°C, thiếc được oxy hóa một cách có chọn lọc và có thể được loại ra. Ở bước 3, trong môi trường khí oxy 26% và nhiệt độ 500°C, antimon được oxy hóa. Tỷ lệ loại bỏ As, Zn, Sn và Sb lần lượt là 98%, 98%, 80-90% và 80%. Xỉ tạo thành trong mỗi bước của quy trình có thể được rút ra, tốt hơn là từ hệ thống quay vòng xỉ vận hành trong mỗi bước này, và “được đưa đi xử lý tiếp”. Tài liệu này không nói rõ việc “xử lý tiếp” đó là gì. Trong bước thứ ba các pha xỉ được tách ra, mỗi pha tập trung một kim loại (hoặc nhiều kim loại) khác nhau. Điều đó ngụ ý rằng các pha xỉ này cũng được xử lý tiếp theo các cách khác nhau.

Trong tất cả các quy trình nêu trên, việc thu hồi ít nhất một kim loại tạp chất (và chì dưới dạng oxy hóa) vẫn cần phải có bước hoàn nguyên kim loại này từ các muối oxy của chúng.

Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng sự có mặt của NaCl trong quy trình “Harris” theo các tài liệu trích dẫn nêu trên có tác động rất xấu đến bước xử lý kiềm

nóng chảy tiếp theo hoặc một trong các dẫn xuất chứa muối oxy của nó để thu hồi một vài hoặc tất cả các hợp phần của nó, đặc biệt là khi có ít nhất một bước hòa luyện.

Một hạn chế khác của quy trình Harris thông thường và các quy trình thay thế nó để làm sạch chì là sự phức tạp của chúng, cần sử dụng lượng lớn hóa chất và năng lượng trong bước xử lý kiềm nóng chảy, trong khi các kim loại (Sb, Sn và As) chỉ được thu hồi dưới dạng muối oxy của chúng hoặc các dạng kết tủa rắn khác, chứ chưa phải là kim loại.

Ngoài ra, lượng cộng dồn các hóa chất được dùng, với mức tiêu thụ có thể tùy ý thay đổi trong các công đoạn liên tiếp để thu được độ tinh khiết chì mong muốn, do vậy là lớn hơn đáng kể so với lượng tính theo hệ số tỷ lệ. Mục đích của sáng chế này là làm giảm lượng hóa chất tiêu thụ trên một tấn chì tinh khiết (“mềm”) thu được.

Lượng hóa chất tiêu thụ trong quy trình “Harris” hoặc các quy trình tương đương là một gánh nặng kinh tế đáng kể. Ngoài ra, khi xỉ bọt (dross) được tái tuần hoàn trở lại quy trình này, như trong “lò chuyển quay thời đỉnh” (TBRC) tại điểm hoàn nguyên xỉ chứa đa phần là PbO và SnO_2 để tạo ra hỗn hợp chủ yếu gồm chì và thiếc, thường được gọi là hợp kim hàn thô, thì natri hydroxit thường ăn mòn vật liệu chịu lửa được sử dụng trong các bước của quy trình luyện kim trước đó, khi nó tiếp xúc với dòng kim loại lỏng nóng.

Sáng chế nhằm khắc phục hoặc ít nhất là giảm nhẹ các vấn đề nêu trên và/hoặc đề xuất các giải pháp để cải thiện các vấn đề đó.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình như được xác định trong điểm bất kỳ trong số các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất sản phẩm chì mềm tinh khiết, bao gồm:

- a) bước chung cất thứ nhất để chưng cất chì từ hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy gồm chì và thiếc để tạo ra dòng chì cô đặc thứ nhất dưới dạng sản phẩm đỉnh và hỗn hợp thiếc thô nóng chảy dưới dạng sản phẩm đáy thứ nhất, và

- b) bước tinh chế chì mềm để loại bỏ ít nhất một tạp chất được chọn từ các kim loại arsen, thiếc và antimon từ dòng chì cô đặc thứ nhất thu được ở bước a) bằng cách xử lý dòng chì cô đặc thứ nhất này ở nhiệt độ thấp hơn 600°C bằng bazơ thứ nhất và chất oxy hóa thứ nhất mạnh hơn không khí, để tạo thành xỉ bột dạng váng thứ ba chứa hợp chất metalat của tạp chất kim loại tương ứng, tiếp đó là tách xỉ bột dạng váng thứ ba khỏi dòng hoặc sản phẩm chì mềm tinh khiết,

nhờ đó xỉ bột dạng váng thứ ba từ bước (b) chứa nhiều nhất 1,0% khối lượng clo, tốt hơn nếu nhiều nhất 1,0% tổng khối lượng các hợp chất halogen.

Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng, trong quy trình sản xuất sản phẩm chì mềm tinh khiết từ hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy chứa thiếc và chì, việc có bước xử lý hóa học (b) được thực hiện sau bước chưng cất thứ nhất (a), trong đó bước chưng cất thứ nhất này tạo ra dòng chì cô đặc thứ nhất cần được làm sạch tiếp dưới dạng phần ngưng ở đỉnh, có lợi ở chỗ làm giảm được lượng hóa chất và năng lượng cần dùng trong bước xử lý hóa học để thu được sản phẩm cuối là chì mềm.

Một ưu điểm tiếp theo là quy trình theo sáng chế có thể xử lý hàm lượng thiếc trong nguyên liệu lớn hơn nhiều so với quy trình Harris và các quy trình thay thế nó đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và đã được đề cập ở phần trên. Một ưu điểm nữa là phần lớn thiếc trong quy trình theo sáng chế này được duy trì dưới dạng kim loại nguyên tố của nó, và không bị chuyển hóa thành dạng liên kết hóa học. Sẽ thấy rằng quy trình theo sáng chế này có thể được áp dụng như một phần của quy trình tổng thể để sản xuất sản phẩm chất lượng là thiếc có độ tinh khiết cao. Ưu điểm tiếp nữa của quy trình theo sáng chế là phần lớn thiếc trong quy trình nằm ở dạng cô đặc, là nguyên liệu thuận lợi hơn cho việc thu hồi sản phẩm chất lượng là thiếc có độ tinh khiết cao.

Trong bước chưng cất thứ nhất (a), đa phần thiếc trong dòng nguyên liệu di chuyển vào sản phẩm đáy thứ nhất. Ngoài ra, lượng đáng kể As và Sb cũng có xu hướng lưu lại cùng với thiếc trong sản phẩm đáy thứ nhất của bước chưng cất thứ nhất (a). Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng các điều kiện chưng cất ở bước (a) có thể được chọn tiếp sao cho chỉ một lượng nhỏ As, Sb và/hoặc Sn trong dòng nguyên liệu di chuyển vào sản phẩm đỉnh dưới dạng dòng chì cô đặc thứ nhất.

Một ưu điểm nữa của quy trình theo sáng chế là ở chỗ sản phẩm đáy thứ nhất của bước (a), chứa đa phần thiếc và một tỷ phần lớn các tạp chất khác, có dạng dòng các kim

loại nguyên tố nóng chảy. Chỉ một tỷ phần nhỏ của thiếc, arsen và antimon có mặt trong nguyên liệu nạp vào bước (a) tồn tại dưới dạng liên kết hóa học như một phần của xỉ bột dạng váng thứ ba thu được từ bước (b). Điều này rất có lợi cho việc thu hồi và nâng cấp nguyên tố bất kỳ trong số các nguyên tố này, so với các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Như sẽ được giải thích rõ hơn dưới đây, sản phẩm đáy thứ nhất thu được từ bước (a) có thể là nguyên liệu quan trọng để thu hồi tiếp các kim loại màu, trước hết là thiếc chất lượng cao. Cũng sẽ được làm rõ rằng sự tăng lượng As và/hoặc Sb lưu lại cùng với Sn trong sản phẩm đáy thứ nhất của bước (a) sẽ không nhất thiết làm tăng lượng hóa chất tiêu thụ trong dòng tiếp theo.

Sáng chế còn có ưu điểm ở chỗ làm giảm được độ phức tạp trong việc thu hồi các kim loại được loại bỏ bởi bước tinh chế chì mềm (b) từ dòng chì cô đặc thứ nhất.

Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng các ưu điểm này có vai trò đặc biệt quan trọng khi sản xuất sản phẩm cuối là chì mềm như một sản phẩm phụ của quy trình sản xuất kim loại màu từ nguyên liệu thứ cấp, cụ thể là từ quy trình sản xuất đồng.

Như sẽ được giải thích dưới đây trong phần mô tả chi tiết sáng chế, xỉ bột dạng váng thứ ba được tạo ra ở bước (b) chứa ít nhất một tạp chất cần loại bỏ, được chọn từ arsen, thiếc và antimon, dưới dạng hợp chất metalat của chúng. Xỉ bột dạng váng thứ ba này có thể còn chứa plumbat sót lại, đây là hợp chất được tạo thành như một chất trung gian trong bước loại bỏ tạp chất, nó có thể được tạo thành với lượng dư và do đó còn sót lại. Xỉ bột dạng váng thứ ba được tạo ra ở bước (b) dưới dạng chất rắn nổi bên trên bề mặt của khối chì nóng chảy bên dưới. Khi xỉ bột này được lấy ra khỏi bể kim loại lỏng, thường cũng có một lượng chì bị cuốn theo, mặc dù khá ít. Xỉ bột dạng váng thứ ba do vậy còn chứa chì kim loại, do việc tách xỉ bột khỏi lớp chất lỏng thường không hoàn hảo, và việc tách này ưu tiên để lại chì kim loại trong xỉ bột dạng váng thứ ba chứ không để xỉ bột lưu lại trong sản phẩm chì có độ tinh khiết cao.

Xỉ bột dạng váng thứ ba vẫn còn chứa các kim loại có giá trị, cụ thể như chì và/hoặc thiếc, với lượng khiến cho việc thu hồi chúng có ý nghĩa về mặt kinh tế và sinh thái. Do đó, tốt hơn nếu xỉ bột dạng váng thứ ba này được tái tuần hoàn quay trở lại quy trình theo sáng chế, tới bước hòa luyện thích hợp trước bước sản xuất hỗn hợp chì/thiếc dùng làm nguyên liệu cho bước chưng cất thứ nhất (a).

Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng hàm lượng thấp nêu trên của clo và/hoặc các hợp chất halogen khác trong xỉ bột dạng váng thứ ba làm cho xỉ bột dạng váng thứ ba này càng thích hợp hơn để được đưa vào bước hỏa luyện của quy trình, tốt hơn là vào bước của quy trình trong đó ít nhất một trong số các natri metalat của Sn, Sb và As có thể được khử để tạo ra kim loại tương ứng của chúng là Sn, Sb hoặc As, tốt hơn nếu cùng với Pb di chuyển vào dưới dạng nguyên tố.

Xỉ bột dạng váng thứ ba còn thích hợp để dùng trong bước hỏa luyện của quy trình nhờ vào hàm lượng clo và/hoặc halogen hạn chế của nó. Hàm lượng clo thấp của xỉ bột dạng váng thứ ba làm giảm nguy cơ cuốn theo các kim loại quý vào khí thải từ các bước hỏa luyện của quy trình nơi khí thải được tạo ra, và do vậy cũng làm giảm nguy cơ tạo thành kết tủa rắn bám dính trên các thiết bị làm nguội, các bộ lọc và các trang thiết bị khác trong thiết bị xử lý khí thải dùng trong bước hỏa luyện của quy trình này.

Các kim loại Sn, Sb và/hoặc As thu hồi được từ việc tuần hoàn xỉ bột dạng váng thứ ba, và Pb liên quan, có thể được dùng làm một phần của nguyên liệu nạp vào bước chưng cất thứ nhất (a). Trong bước chưng cất thứ nhất (a), Pb dư này chủ yếu sẽ di chuyển vào dòng chì cô đặc thứ nhất dưới dạng sản phẩm ngưng tụ ở đỉnh và trong sản phẩm chì “mềm” thu được từ đó, và đa phần các kim loại Sn và Sb, cũng như một lượng đáng kể kim loại As, chủ yếu sẽ lưu lại trong dòng sản phẩm đáy thứ nhất chứa Sn. Một phần quan trọng của các kim loại này do đó sẽ không còn quay lại bước tinh chế chì mềm (b) dưới dạng tạp chất. Các kim loại tạp chất được thu hồi từ xỉ bột dạng váng thứ ba sau đó có thể được nâng cấp một cách dễ dàng bằng các cách thức thông dụng để trở nên có giá trị kinh tế. Ví dụ, Sn có thể được thu hồi như một phần của sản phẩm cuối là kim loại Sn tinh khiết thu được từ sản phẩm đáy thứ nhất còn sót lại từ bước chưng cất thứ nhất (a).

Việc tuần hoàn xỉ bột này có lợi ở chỗ nó cho phép giảm đáng kể độ phức tạp của quy trình tổng thể so với quy trình thu hồi bằng phương pháp hóa học ướt phức tạp được bộc lộ trong US 1674642 và đề cập ở phần trên.

Khả năng đưa xỉ bột dạng váng thứ ba tái tuần hoàn đến bước hỏa luyện của quy trình cho phép quy trình theo sáng chế này có thể đồng thời loại bỏ được nhiều hơn một tạp chất từ dòng chì cô đặc thứ nhất trong một bước quy trình (b). Đây là một cải tiến

quan trọng so với bước tinh chế chì phức tạp hơn nhiều đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Một hiệu quả kỹ thuật nữa của quy trình theo sáng chế này là làm giảm được lượng hóa chất tiêu thụ trên một đơn vị khối lượng chì cấp vào bước tinh chế chì mềm (b). Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng, so với các quy trình đã biết trong GB 189013, US 1573830 và US 1674642, lượng hóa chất tiêu thụ này có thể được giảm xuống một cách đáng kể trong đa số các trường hợp. Trước hết, quy trình theo sáng chế này không cần phải dùng lượng đáng kể natri clorua – hợp chất luôn muốn được dùng với lượng dư (đặc biệt là trong US 1573830) do tác dụng có lợi của nó trong bước xử lý tiếp kiểm nóng chảy thu được từ bước xử lý hóa học dòng chì.

Trong bước chưng cất thứ nhất (a), nhiều tạp chất trong số các tạp chất thường gặp trong quá trình sản xuất chì được ưu tiên lưu lại trong dòng đáy. Do đó, bước chưng cất thứ nhất (a) đã hoạt động như một bước sơ chế trong sản xuất sản phẩm chì. Bước bổ sung này của quy trình làm giảm gánh nặng của bước tinh chế chì mềm (b), giúp làm giảm lượng hóa chất tiêu thụ trên mỗi đơn vị sản phẩm kim loại chì mềm có thể lấy ra từ bước tinh chế chì mềm (b).

Ngoài ra, trong bước chưng cất thứ nhất (a), do sự có mặt của chúng lần lượt trong nguyên liệu và dòng đáy, lượng thiếc (Sn) được chuyển vào dòng Pb cô đặc thứ nhất sẽ tương đối nhiều hơn lượng antimon (Sb). Áp suất hơi của Sb cao hơn áp suất hơi của Sn trong các điều kiện chưng cất, nhưng nồng độ Sn trong pha lỏng lại cao hơn đáng kể, thường gấp 10 lần, so với nồng độ Sb. Một nguyên nhân nữa là trong các điều kiện chưng cất, Sb thường dễ tạo ra các hợp chất nội kim loại với Sn, và Sb ở dạng liên kết này không thể bay hơi. Các yếu tố này giải thích vì sao các tác giả sáng chế này thường thấy lượng Sn lớn hơn nhiều lượng Sb trong dòng chì cô đặc thứ nhất, so với sự có mặt của chúng trong nguyên liệu và/hoặc phân đoạn đáy của bước chưng cất thứ nhất (a).

So với Sb, Sn có hoạt tính cao hơn trong bước tinh chế chì mềm (b) và do đó cũng dễ được loại bỏ hơn ở bước (b). Sự có mặt của bước chưng cất thứ nhất (a) trước bước tinh chế chì mềm (b) do đó tạo điều kiện thuận lợi cho bước (b) vì, ngoài việc tác động đến lượng Sn cấp vào bước chưng cất thứ nhất (a), như đã giải thích ở phần trên, nó cũng tác động đến bản chất của các tạp chất có mặt trong nguyên liệu nạp vào bước tinh chế

chì mềm (b), cụ thể là nó tạo ra hỗn hợp tạp chất dễ được loại bỏ hơn, do nồng độ Sb tương đối nhỏ hơn so với nồng độ Sn.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig. 1 là sơ đồ khối của quy trình tổng thể bao gồm phương án được ưu tiên của quy trình theo sáng chế.

Mô tả chi tiết các phương án thực hiện sáng chế

Dưới đây sáng chế sẽ được mô tả chi tiết bằng các phương án thực hiện cụ thể, và dựa vào các hình vẽ thích hợp, nhưng sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án này, mà chỉ bị giới hạn bởi yêu cầu bảo hộ. Mọi hình vẽ được thể hiện chỉ mang tính phác họa chứ không giới hạn phạm vi của sáng chế. Trên hình vẽ này, kích thước của một số phần tử có thể được phóng to chứ không theo tỷ lệ thật nhằm mục đích minh họa. Kích thước và kích thước tương đối trên hình vẽ không nhất thiết là tương ứng với kích thước thật khi thực hiện sáng chế.

Tiếp theo, các cụm từ “thứ nhất”, “thứ hai”, “thứ ba” và các cụm từ tương tự trong phần mô tả và yêu cầu bảo hộ được sử dụng để phân biệt giữa các dấu hiệu tương tự và không nhất thiết để mô tả trình tự liên tiếp hoặc theo thứ tự thời gian. Các cụm từ này có thể được dùng thay đổi cho nhau trong tình huống thích hợp và các phương án của sáng chế này có thể vận hành theo trình tự khác với trình tự được mô tả và/hoặc được minh họa trong bản mô tả này.

Ngoài ra, các từ “đỉnh”, “đáy”, “trên”, “dưới” và các từ tương tự trong phần mô tả và yêu cầu bảo hộ được sử dụng cho mục đích mô tả và không nhất thiết để mô tả các vị trí tương đối. Các cụm từ này có thể được dùng thay đổi cho nhau trong tình huống thích hợp và các phương án của sáng chế này có thể được vận hành theo các hướng khác với hướng được mô tả hoặc được minh họa trong bản mô tả này.

Cụm từ "bao gồm", khi được sử dụng trong yêu cầu bảo hộ, phải không được coi là bị giới hạn ở các dấu hiệu được liệt kê trong ngữ cảnh liên quan. Nó không loại trừ sự có mặt của các dấu hiệu hoặc các bước khác. Nó cần được coi là đề cập đến sự có mặt của các dấu hiệu, số nguyên, bước hoặc hợp phần cần thiết này, nhưng không loại trừ sự

có mặt hoặc bổ sung một hoặc nhiều dấu hiệu, số nguyên, bước hoặc hợp phần khác, hoặc tổ hợp của chúng. Do đó, phạm vi của cụm từ "vật phẩm bao gồm chi tiết A và B" có thể không bị giới hạn ở các đối tượng chỉ có dấu hiệu A và B. Có nghĩa là A và B chỉ là các dấu hiệu đáng quan tâm của đối tượng liên quan đến sáng chế. Phù hợp với điều này, các cụm từ "gồm có" hoặc "chứa" cũng là các cụm từ mang tính giới hạn hơn so với "cấu thành cơ bản từ" và "cấu thành từ". Do đó, khi thay thế cụm từ "bao gồm" hoặc "gồm có" bằng cụm từ "cấu thành từ" thì cụm từ này là cơ sở của các phương án hẹp hơn nhưng được ưu tiên, cũng được đề cập như một phần trong nội dung của bản mô tả sáng chế này.

Trừ khi có chỉ dẫn khác, tất cả các trị số được đề cập trong bản mô tả này gồm các trị số cho tới và cả các điểm đầu nút đã nêu, và các trị số hàm lượng hoặc thành phần của hỗn hợp được biểu thị theo phần trăm khối lượng hoặc % tính theo khối lượng của mỗi cấu tử trong hỗn hợp.

Khi được sử dụng trong bản mô tả này, các cụm từ "phần trăm khối lượng", "% khối lượng", "%-kl," "phần trăm theo khối lượng," "% tính theo khối lượng", "ppm khối lượng", "ppm kl", "ppm theo khối lượng", "khối lượng ppm" hoặc "ppm" và các biến thể của chúng được dùng để chỉ nồng độ của một chất, có trị số bằng khối lượng của chất đó chia cho tổng khối lượng của hỗn hợp và nhân với 100 hoặc 1.000.000, theo ngữ cảnh thích hợp, trừ khi có chỉ dẫn khác. Lưu ý rằng, khi được sử dụng trong bản mô tả này, các cụm từ "phần trăm", "%" được dự định là đồng nghĩa với các cụm từ "phần trăm khối lượng", "% khối lượng" v.v..

Cần lưu ý rằng, khi được sử dụng trong bản mô tả này và các yêu cầu bảo hộ kèm theo, các danh từ số ít cũng ám chỉ cả dạng số nhiều trừ khi nội dung của nó chỉ ra rõ ràng là khác. Do đó, ví dụ, việc đề cập đến hỗn hợp chứa "hợp chất" cần được hiểu là hỗn hợp này có thể chứa "hai hoặc nhiều hợp chất". Cũng cần lưu ý rằng từ "hoặc" nói chung được sử dụng với nghĩa "và/hoặc" trừ khi nội dung của nó chỉ ra rõ ràng là khác.

Ngoài ra, mỗi hợp chất được dùng trong bản mô tả này có thể được đề cập theo cách hoán đổi giữa công thức hóa học, tên gọi hóa học, tên viết tắt, v.v. của nó.

Đa phần các dòng kim loại trong quy trình theo sáng chế này chứa thành phần chính là chì, thường kết hợp với lượng đáng kể thiếc thiếc. Các dòng kim loại như vậy có điểm nóng chảy tương đối thấp và đã được dùng trong hàng thế kỷ qua để gắn một chất

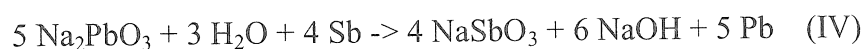
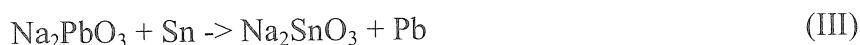
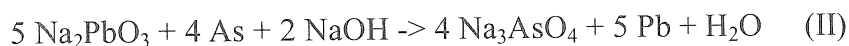
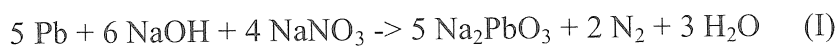
rắn này vào một chất rắn khác, bằng quy trình thường được gọi là “hàn”. Do đó, các dòng kim loại như vậy thường được gọi là dòng “hợp kim hàn” hoặc dòng “các hợp kim hàn”, và thuật ngữ này cũng được sử dụng trong bản mô tả này để chỉ các dòng kim loại như vậy.

Trong số các kim loại đích mà sáng chế này muốn thu hồi, Sn và Pb được coi là “các kim loại của hợp kim hàn”. Các kim loại này khác biệt với các kim loại khác, cụ thể là đồng và niken, vì hỗn hợp chứa lượng chủ yếu là các kim loại này thường có điểm nóng chảy thấp hơn nhiều so với hỗn hợp chứa lượng chủ yếu là đồng và/hoặc niken. Các hỗn hợp như vậy đã được sử dụng từ hàng nghìn năm trước đây để tạo ra liên kết bền vững giữa hai tấm kim loại, bằng cách trước hết làm nóng chảy “hợp kim hàn”, đưa nó vào chỗ cần thiết, và để nó hóa rắn. Hợp kim hàn do đó cần có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của kim loại mà nó chấp nối. Trong ngữ cảnh của sáng chế, sản phẩm hợp kim hàn hoặc hỗn hợp hợp kim hàn, hai thuật ngữ này được sử dụng hoán đổi cho nhau trong suốt bản mô tả này, có nghĩa là các hỗn hợp kim loại trong đó tổng lượng các kim loại của hợp kim hàn, tức là hàm lượng của Pb cộng với hàm lượng của Sn, chiếm phần chính trong hỗn hợp này, tức là chiếm ít nhất 50% khối lượng và tốt hơn là chiếm ít nhất 65% khối lượng. Sản phẩm hợp kim hàn này có thể còn chứa lượng nhỏ các kim loại đích khác như đồng và/hoặc niken, và các kim loại không phải kim loại đích như Sb, As, Bi, Zn, Al và/hoặc Fe, và/hoặc các nguyên tố như Si.

Trong bản mô tả này và trừ khi có chỉ dẫn khác, lượng của các kim loại và các oxit được biểu thị phù hợp với thực tế điển hình trong công nghệ hỏa luyện. Sự có mặt của mỗi kim loại thường được biểu thị qua tổng lượng có mặt của nó, không phụ thuộc vào việc kim loại này có mặt dưới dạng nguyên tố (trạng thái oxy hóa = 0) hay dưới dạng liên kết hóa học, thông thường dưới dạng oxy hóa (trạng thái oxy hóa > 0). Đối với các kim loại mà có thể được khử một cách tương đối dễ dàng thành dạng nguyên tố của chúng và có thể có mặt dưới dạng kim loại nóng chảy trong quy trình hỏa luyện, thì sự có mặt của chúng thường hay được biểu thị qua dạng kim loại nguyên tố của chúng, ngay cả khi hỗn hợp này là xỉ hoặc xỉ bột, trong đó phần lớn các kim loại này thực ra là có mặt ở dạng oxy hóa và/hoặc dạng liên kết hóa học. Do đó, thành phần của hỗn hợp kim loại nạp vào bước (a) được đặc tả theo hàm lượng Fe, Zn, Pb, Cu, Sb, Bi như các kim loại nguyên tố. Các kim loại kém hoạt động thường khó được hoàn nguyên hơn dưới các điều kiện hỏa luyện kim loại màu và có mặt chủ yếu dưới dạng oxy hóa. Các kim loại này

thường được biểu thị qua dạng oxit thông dụng nhất của chúng. Do đó, trong các hỗn hợp xỉ hoặc xỉ bột hàm lượng Si, Ca, Al, Na thường được biểu thị một cách tương ứng qua dạng SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Na_2O .

Trong bước tinh chế chì mềm (b), tốt hơn nếu nguyên liệu Pb chưa tinh chế feed được cho tiếp xúc với hỗn hợp của NaOH và NaNO_3 . Tương tác hóa học giữa các hóa chất này có thể được biểu diễn bằng các phản ứng sau:



Điểm mấu chốt của các tương tác hóa học này là thúc đẩy sự hình thành sản phẩm trung gian natri plumbat (Na_2PbO_3) bằng phản ứng (I). Plumbat trung gian này có thể phản ứng với các tạp chất As, Sn và Sb lần lượt theo các phản ứng (II), (III) và (IV), giữ lại hợp chất natri metalat tương ứng đồng thời giải phóng Pb. Các hợp chất natri metalat được tạo thành lần lượt là natri arsenat, natri stanat và natri antimonat.

Các hợp chất natri metalat này được gom lại trong dịch nổi trên bề mặt pha, thường được gọi là “xỉ bột” hoặc đôi khi cũng được gọi là “xỉ”. Các thuật ngữ này thường được sử dụng hoán đổi cho nhau, mặc dù thuật ngữ “xỉ” thường được sử dụng cho pha lỏng, còn “xỉ bột” thường có nghĩa là pha có độ lỏng thấp hơn, độ đặc cao hơn. Thuật ngữ “xỉ” thường được sử dụng hơn trong ngữ cảnh sản xuất các kim loại màu có điểm nóng chảy cao, như đồng, và do đó thường có dạng lỏng, bao gồm chủ yếu là các oxit kim loại. Thuật ngữ “xỉ bột” thường được sử dụng hơn trong ngữ cảnh sản xuất các kim loại màu có điểm nóng chảy thấp hơn, như Sn, Pb, Zn, Al, và thường có dạng rắn hoặc bụi. Tuy nhiên, giữa hai thuật ngữ này không luôn có ranh giới rõ ràng.

Xỉ bột thu được từ bước tinh chế chì mềm (b) có thể được vớt ra, và có thể được xử lý tiếp để thu hồi ít nhất là một vài thành phần.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, bước tinh chế chì mềm (b) được thực hiện ở nhiệt độ cao nhất là 550°C , tốt hơn nếu tối đa là 500°C , tốt hơn nữa nếu tối đa là 450°C và tùy ý tối thiểu là 370°C , tốt hơn nếu tối thiểu là 390°C , tốt hơn nữa nếu tối thiểu là 400°C . Việc tuân thủ giới hạn nhiệt độ trên này có tác dụng làm nguội dòng

nguyên liệu nạp vào, vì dòng nguyên liệu thu được từ bước chưng cất thứ nhất (a) thường có nhiệt độ nằm trong khoảng 960-970°C. Việc làm nguội này có lợi ở chỗ khiến cho đồng mà đã di chuyển vào sản phẩm ngưng tụ ở đỉnh của bước chưng cất thứ nhất (a) có thể thoát ra khỏi dung dịch và nổi lên trên bề mặt, nhờ vậy có thể được loại bỏ bằng cách vớt ra, tùy ý cùng lúc với khi vớt xỉ bột dạng váng thứ ba. Việc thực hiện bước này ở nhiệt độ cao hơn giới hạn dưới có lợi ở chỗ thúc đẩy động học phản ứng nhanh hơn. Lượng đồng vẫn còn sót lại sau khi làm nguội và vớt xỉ có thể được loại bỏ bằng cách bổ sung lưu huỳnh để tạo ra xỉ bột chứa CuS, và vớt xỉ bột chứa CuS này ra khỏi kim loại lỏng.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, ưu tiên sử dụng chất oxy hóa mạnh làm chất oxy hóa thứ nhất của bước tinh chế chì mềm (b). Tốt hơn nếu chất oxy hóa thứ nhất trong bước tinh chế chì mềm (b) này được chọn từ NaNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , ozon, axit nitric, natri và kali manganat, natri và kali (per)manganat, axit cromic, canxi cacbonat (CaCO_3), natri và kali đicromat, tốt hơn là NaNO_3 , CaCO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hoặc KNO_3 , tốt hơn nữa là NaNO_3 . Các tác giả sáng chế này ưu tiên sử dụng chất oxy hóa mạnh hơn không khí chứa 21% thể tích là oxy. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc lựa chọn chất oxy hóa đủ mạnh, như các chất được liệt kê trên, có lợi ở chỗ làm cho các phản ứng mong muốn xảy ra nhanh hơn. Động học phản ứng cao hơn có lợi ở chỗ rút ngắn được thời gian lưu cần thiết để thu được sự chuyển hóa mong muốn, nhờ đó có thể sử dụng thiết bị phản ứng nhỏ hơn, hoặc thu được năng suất cao hơn với thiết bị phản ứng cho trước.

Trong quy trình theo sáng chế, do bản chất của bước chưng cất thứ nhất (a) nên luôn có một lượng vết của thiếc trong dòng chì cô đặc cần được xử lý trong bước tinh chế chì mềm (b), và thường cũng có mặt ít nhất một trong số các tạp chất khác như arsen, antimon hoặc kẽm. Cụ thể, lượng nhỏ antimon thường gặp nhất khi quy trình này sử dụng các nguyên liệu thô thứ cấp. Quy trình theo sáng chế này không nhằm loại bỏ một cách chọn lọc các tạp chất này trong trường hợp có mặt nhiều hơn một tạp chất. Quy trình theo sáng chế này nhằm mục đích loại bỏ đồng thời toàn bộ các tạp chất có thể tham gia vào phản ứng hóa học. Chỉ một xỉ bột dạng váng thứ ba được tạo ra trong bước tinh chế chì mềm (b), được loại bỏ như một sản phẩm phụ duy nhất từ quy trình này, và có thể được tái tuần hoàn, tốt hơn là tới bước hòa luyện của quy trình trước bước chưng cất thứ nhất (a). Mục đích này có ưu điểm ở chỗ cho phép sử dụng chất oxy hóa mạnh

mà không cần thiết phải có tính chọn lọc hoặc làm cho có tính chọn lọc với từng nguyên tố cụ thể của nhóm Zn, As, Sn và Sb.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, các tác giả sáng chế này ưu tiên sử dụng bazơ mạnh làm bazơ thứ nhất của bước tinh chế chì mềm (b). Tốt hơn nếu bazơ thứ nhất trong bước tinh chế chì mềm (b) được chọn từ NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và Na_2CO_3 và hỗn hợp của chúng, tốt hơn là NaOH. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc sử dụng bazơ mạnh sẽ góp phần tăng tốc động học phản ứng, và nhờ đó cho phép sử dụng thiết bị phản ứng nhỏ hơn và giảm chi phí đầu tư. Do quy trình theo sáng chế này không cần phải loại bỏ một cách chọn lọc tạp chất bất kỳ trong số các tạp chất đã nêu, nên bazơ thứ nhất không cần thiết phải có tính chọn lọc hoặc làm cho có tính chọn với từng nguyên tố cụ thể của nhóm Zn, As, Sn và Sb. Các tác giả sáng chế này ưu tiên sử dụng (hydr)oxit làm bazơ thứ nhất, do nó tránh được các sản phẩm phụ như CO_2 . Sự tạo thành cacbon đioxit làm xuất hiện bọt trên bề mặt kim loại lỏng và tạo ra xỉ bọt với thể tích lớn hơn nhiều, xỉ bọt này có thể tràn ra ngoài và gây nguy cơ mất an toàn. Các tác giả sáng chế này ưu tiên sử dụng NaOH do nó không tạo ra cacbon đioxit như khi sử dụng natri cacbonat và có nguồn cung cấp dồi dào. Các tác giả sáng chế này ưu tiên sử dụng natri hydroxit rắn trong bước tinh chế chì mềm b) do nó tạo điều kiện thuận lợi cho bước tách pha giữa lớp bọt và dòng chì nóng chảy. Cát có thể được bổ sung để làm cứng xỉ bọt và tạo điều kiện thuận lợi cho bước tách ra. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc sử dụng NaOH làm bazơ thứ nhất có thể thúc đẩy sự kết tụ của lớp bọt nổi, tạo điều kiện thuận lợi cho bước loại bỏ một cách chọn lọc xỉ bọt dạng váng thứ ba.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, ngoài NaOH và NaNO_3 thì một lượng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cũng được bổ sung vào bước tinh chế chì mềm (b) làm chất phản ứng. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng điều này sẽ cải thiện các đặc tính vật lý của xỉ bọt, do khi đó xỉ bọt sẽ “khô hơn” và ít bám dính hơn vào thiết bị. Xỉ bọt “khô hơn” là xỉ bọt chứa ít chất lỏng hơn, khiến cho chì nóng chảy ít bị cuốn theo hơn từ pha lỏng bên dưới. Xỉ bọt “khô hơn” do đó có lợi ở chỗ cải thiện được quá trình tách giữa chì và xỉ bọt, và giảm được lượng chì (kim loại) bị loại ra cùng với xỉ bọt dạng váng thứ ba và cần phải được thu hồi.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, tỷ lệ khối lượng của bazơ thứ nhất với chất oxy hóa thứ nhất được sử dụng trong bước tinh chế chì mềm (b) nằm trong

khoảng từ 1,5:1,0 tới 4,0:1,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2:1 tới 3:1 khi lần lượt NaOH được dùng làm bazơ thứ nhất và NaNO_3 được dùng làm chất oxy hóa thứ nhất, và được tính toán lại theo hệ số tỷ lượng trong trường hợp khi các hợp chất khác được sử dụng làm bazơ thứ nhất và/hoặc chất oxy hóa thứ nhất. Theo cách khác, các tác giả sáng chế này ưu tiên áp dụng tỷ lệ mol giữa bazơ thứ nhất và chất oxy hóa thứ nhất nằm trong khoảng từ 3,18-8,5, tốt hơn là 4,25-6,38. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc tuân thủ khoảng trị số vừa nêu đối với tỷ lệ giữa bazơ thứ nhất và chất oxy hóa thứ nhất có lợi ở chỗ xỉ bột dạng váng thứ ba thu được sẽ có độ nhớt đủ cao nhưng không bị quá cứng.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, tỷ lệ khối lượng của bazơ thứ nhất với chất oxy hóa thứ nhất được sử dụng trong bước tinh chế chì mềm (b) có trị số tối đa là 2,90, tốt hơn nếu tối đa là 2,80, tốt hơn nữa nếu tối đa là 2,70, còn tốt hơn nữa nếu tối đa là 2,60, tốt hơn nếu tối đa là 2,50, tốt hơn nữa nếu tối đa là 2,40, còn tốt hơn nữa nếu tối đa là 2,30, tốt hơn nếu tối đa là 2,25, tốt hơn nữa nếu tối đa là 2,20, còn tốt hơn nữa nếu tối đa là 2,15, tốt hơn nếu tối đa là 2,10, tốt hơn nữa nếu tối đa là 2,05, còn tốt hơn nữa nếu tối đa là 2,00. Các giới hạn này được áp dụng khi dùng NaOH làm bazơ thứ nhất và NaNO_3 làm chất oxy hóa thứ nhất, và có thể được chuyển đổi theo hệ số tỷ lượng trong trường hợp một hoặc nhiều hợp chất khác được sử dụng. Các giới hạn này cũng có thể được chuyển đổi thành tỷ lệ mol bằng cách sử dụng hệ số $\frac{85}{40}$. Các tác giả sáng chế này ưu tiên giữ lượng bazơ thứ nhất, cụ thể là lượng NaOH, trong giới hạn vừa nêu, do xỉ bột dạng váng thứ ba còn phải được tái tuần hoàn trở lại bước trước đó của quy trình luyện kim và do NaOH này hoặc bazơ mạnh khác có tính ăn mòn lớp lót chịu lửa của thiết bị dùng trong bước đó. Lượng ít hơn của NaOH hoặc bazơ khác do đó làm giảm được mức độ bào mòn và rách của lớp lót chịu lửa trong thiết bị đó khi tái tuần hoàn xỉ bột dạng váng thứ ba.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, trong phân đoạn đáy thứ nhất hoặc sản phẩm của bước chưng cất thứ nhất (a) vẫn còn lại ít nhất 0,10% khối lượng chì, tốt hơn nếu ít nhất 0,20% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,30% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,50% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 0,60% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,70% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,80% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 0,90% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 1,00% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 1,5% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 2,0% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 3,0%

khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 4,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 5,0% khối lượng, và hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 6,0% khối lượng chì. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc giữ lượng tối thiểu vừa nêu của chì trong phân đoạn đáy thứ nhất hoặc sản phẩm của bước chưng cất thứ nhất (a) có lợi ở chỗ làm giảm được lượng thiếc, arsen và antimon trong nguyên liệu của bước (a) di chuyển vào dòng chì cô đặc thứ nhất dưới dạng sản phẩm ngưng tụ ở đỉnh, là sản phẩm cần được xử lý tiếp trong bước tinh chế chì mềm (b). Điều này có lợi ở chỗ làm giảm được nhu cầu về hóa chất và năng lượng ở bước (b) cho mỗi đơn vị khối lượng chì mềm cần xử lý ở bước (b) so với quy trình đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này nhưng không tuân theo các yêu cầu của quy trình theo sáng chế này.

Các tác giả sáng chế này tin rằng hàm lượng cao hơn của Pb còn lại trong sản phẩm Sn từ bước chưng cất thứ nhất (a) có thể có tác dụng làm dung môi bổ sung, ví dụ cho lượng antimon có thể có mặt trong nguyên liệu nạp vào bước chưng cất thứ nhất. Tác dụng của dung môi này có thể có lợi cho của quá trình tách trong bước chưng cất thứ nhất (a). Mục đích quan trọng của bước chưng cất thứ nhất (a) như một phần của quy trình theo sáng chế là làm bay hơi chì (Pb) và tạo ra sản phẩm đỉnh chứa chì thích hợp để làm sạch tiếp bằng các cách thức thông dụng nhằm tạo ra sản phẩm cuối là chì có độ tinh khiết cao, hay còn được gọi là “chì mềm”. Các tác giả sáng chế này tin rằng việc để lại một lượng chì nhất định trong sản phẩm đáy thứ nhất của bước chưng cất thứ nhất (a) sẽ giúp cho việc đạt được mục tiêu này, nhờ việc tạo ra pha lỏng có tính thu hút các kim loại khác ngoài chì, và do đó giảm được xu hướng của các kim loại đó trong việc trở nên dễ bay hơi cũng như thoát ra khỏi pha lỏng và di chuyển vào sản phẩm đỉnh sản phẩm của bước chưng cất thứ nhất (a). Các tác giả sáng chế tin rằng tác dụng có lợi này được tăng cường bằng cách để lại một nồng độ cao hơn của chì trong sản phẩm đáy thứ nhất của bước chưng cất thứ nhất (a). Các tác giả sáng chế tin rằng tác dụng có lợi này có ý nghĩa đặc biệt quan trọng trong trường hợp có mặt antimon trong nguyên liệu nạp vào bước chưng cất thứ nhất (a) của quy trình theo sáng chế.

Các tác giả sáng chế này còn thấy rằng có thể giảm nhẹ được vấn đề liên quan đến sự tạo thành các hợp chất nội kim loại trong bước chưng cất thứ nhất (a), như đã được đề cập trong bản mô tả này, bằng cách để lại một lượng chì nhiều hơn trong sản phẩm đáy thứ nhất của bước chưng cất thứ nhất (a). Các tác giả sáng chế này tin rằng hàm lượng cao hơn của chì còn lại ở pha lỏng trong thiết bị chưng cất có tác dụng có lợi ở chỗ giữ

cho các kim loại có hại lưu lại trong dung dịch và làm giảm xu hướng của chúng trong việc tạo thành các hợp chất nội kim loại phức tạp nhiều trong bước chung cất thứ nhất (a). Không theo bất kỳ lý thuyết nào, các tác giả sáng chế tin rằng tác dụng này có thể liên quan tới sự pha loãng, nhưng cũng nghi ngờ rằng có thể có các yếu tố bổ sung đóng vai trò làm giảm nguy cơ tạo thành các hợp chất nội kim loại dưới các điều kiện xuất hiện trong bước chung cất thứ nhất (a).

Theo một phương án, sản phẩm đáy thứ nhất thu được từ bước chung cất thứ nhất (a) bằng cách rút bớt chì chứa tối đa là 10,0% khối lượng chì, tốt hơn nếu tối đa là 9,0% khối lượng chì, tốt hơn nữa nếu tối đa là 8,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu tối đa là 7,0% khối lượng, tốt hơn nếu tối đa là 6,5% khối lượng, tốt hơn nữa nếu tối đa là 6,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu tối đa là 5,0% khối lượng và hãy còn tốt hơn nữa nếu tối đa là 4,0% khối lượng chì. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc không vượt quá hàm lượng vừa nêu của chì trong sản phẩm đáy thứ nhất của bước chung cất thứ nhất (a) có lợi về sau ở chỗ tạo điều kiện thuận lợi cho bước tách các kim loại khác nhau có mặt trong sản phẩm đáy thứ nhất để thu được sản phẩm thiếc có chất lượng đáp ứng được hầu hết các tiêu chuẩn công nghiệp quốc tế đối với các cấp độ thiếc chất lượng cao. Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng việc kiểm soát hàm lượng chì trong giới hạn vừa nêu sẽ tạo ra sự cân bằng thực tiễn và kinh tế giữa một bên là lợi ích thu được bởi sự có mặt của chì trong dòng chất lỏng trong suốt bước chung cất thứ nhất (a) và một bên là nhiệm vụ tiếp theo trong việc nâng cấp sản phẩm đáy thứ nhất của bước chung cất thứ nhất (a) thành ít nhất là sản phẩm thiếc chất lượng có giá trị cao kết hợp với một hoặc nhiều sản phẩm phụ chứa các kim loại khác có mặt trong sản phẩm đáy thứ nhất, các sản phẩm phụ này là thích hợp để được xử lý tiếp và nâng cấp dễ dàng thành các dòng sản phẩm phụ có giá trị cao. Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng sự có mặt giới hạn của chì trong sản phẩm đáy thứ nhất cũng có lợi nếu có mặt các kim loại quý và các kim loại quý này cần phải được thu hồi sau bước chung cất thứ nhất (a) từ dòng đáy thứ nhất hoặc sản phẩm đáy thứ nhất. Việc thu hồi này có thể được tiến hành trong thiết bị kết tinh, chẳng hạn như thiết bị được mô tả trong CN102534249 để tách bạc từ sản phẩm thiếc thô chứa nhiều bạc, và nhờ vậy có thể tách được sản phẩm giàu thiếc thứ nhất khỏi sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất, trong đó có mặt các kim loại quý cô đặc cùng với đa phần chì, cùng với một lượng thiếc có giá trị hơn còn lưu lại. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc giới hạn lượng chì còn lại trong sản phẩm

đáy thứ nhất từ bước chung cất thứ nhất (a) sẽ làm được giảm được lượng sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất trong thiết bị kết tinh như vậy và tạo ra sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất chứa hàm lượng cao hơn các kim loại quý mong muốn, và do đó có giá trị hơn để xử lý tiếp nhằm thu hồi các kim loại quý. Một điểm có lợi nữa là lượng thiếc có giá trị sẽ ít bị mất đi trong sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất và được giữ lại trong dòng dẫn đến sản phẩm thiếc chất lượng cao.

Việc giữ lượng Pb nêu trên, cùng với lượng cao hơn của Sb do việc này, trong sản phẩm đáy thứ nhất giàu Sn hoặc phân đoạn của bước chung cất thứ nhất (a), tạo ra dòng nguyên liệu thích hợp để sản xuất sau đó sản phẩm Sn tinh khiết kết hợp với chì cứng (chủ yếu là Pb, với lượng đáng kể Sb), ví dụ bằng cách dùng hỗn hợp chứa Pb và Sb lấy từ sản phẩm đáy chứa Sn có độ tinh khiết cao làm sản phẩm đỉnh trong bước chung cất thứ hai. Khi sản phẩm đỉnh thứ hai (Pb/Sb) này cần phải được tinh chế tiếp, thì quy trình kiểu “Harris” có thể được áp dụng, nhưng bước của quy trình kiểu “Harris” thứ hai này, trong sản xuất chì cứng, sau đó có thể chỉ tập trung vào việc loại bỏ lượng vết còn lại của Sn và/hoặc As, và chứ không phải Sb, do lượng đáng kể Sb có thể cho phép trong sản phẩm chì cứng cuối. Trong quy trình kiểu “Harris”, Sb khó được loại bỏ hơn, Sn dễ được oxy hóa hơn. Do đó, quy trình theo sáng chế này cũng làm giảm được tổng lượng hóa chất tiêu thụ trong trường hợp khi “chì cứng” được sản xuất đồng thời cùng với Pb tinh khiết và Sn tinh khiết như các sản phẩm chất lượng cao khác. Một điểm có lợi nữa của quy trình theo sáng chế này là nó cung cấp một đầu ra cho mọi Sb có mặt trong dòng hợp kim hàn, tốt hơn là đầu ra trong đó Sb có thể mang lại lợi ích, và cùng với đó là giá trị kinh tế bổ sung.

Việc giữ lượng Pb nêu trên trong phân đoạn đáy thứ nhất giàu Sn hoặc sản phẩm của bước chung cất thứ nhất (a) còn có lợi ở chỗ, khi bạc hoặc các kim loại quý khác, như các kim loại nhóm platin, có mặt trong nguyên liệu nạp vào bước chung cất thứ nhất (a), thì bạc và các kim loại quý khác này được giữ lại nhiều hơn trong phân đoạn đáy thứ nhất hoặc sản phẩm của bước chung cất thứ nhất (a) và chuyển ít hơn vào phân đoạn đỉnh là dòng chì cô đặc thứ nhất. Đã biết các kỹ thuật thu hồi bạc và/hoặc các kim loại quý khác từ dòng chì cô đặc, chẳng hạn như quy trình “Parkes” bằng cách bổ sung kẽm, nhưng các kỹ thuật đó đều phức tạp và tốn kém, tạo ra các sản phẩm phụ chứa kim loại được lấy ra dưới dạng liên kết hóa học. Các kỹ thuật đó đều cần phải có bước xử lý tiếp, và chúng chỉ có thể có lợi nếu hàm lượng của các kim loại này là đủ cao. Do vậy, rất khó

để thu hồi bạc hoặc các kim loại quý khác trong dòng chì cô đặc thứ nhất cấp vào bước tinh chế chì mềm (b), và lượng nhỏ của chúng thường được chuyển dưới dạng vết vào sản phẩm chì mềm nơi chúng không mang lại giá trị kinh tế. Bạc hoặc các kim loại quý khác trong phân đoạn đáy thứ nhất hoặc sản phẩm của bước chưng cất thứ nhất (a) có thể được thu hồi một cách dễ dàng hơn và được nâng cấp, chẳng hạn theo cách như được mô tả trong bản mô tả này và trong phần Ví dụ. Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng sự có mặt của lượng chì nêu trên trong bước thu hồi bạc và/hoặc kim loại quý khác sau đó trong phân đoạn đáy thứ nhất hoặc sản phẩm của bước chưng cất thứ nhất (a) mang lại nhiều ưu điểm quan trọng về mặt vận hành bước thu hồi đó và về mặt sản phẩm phụ có thể thu được từ bước đó, tạo điều kiện dễ dàng hơn cho việc xử lý tiếp các sản phẩm phụ.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, dòng chì cô đặc thứ nhất cấp vào bước tinh chế chì mềm (b) có chứa ít nhất 0,0400% khối lượng và nhiều nhất 0,3000% khối lượng thiếc. Các tác giả sáng chế này ưu tiên phương án trong đó dòng chì cô đặc thứ nhất chứa ít nhất 0,0500% khối lượng thiếc, tốt hơn nếu ít nhất 0,0700% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,0800% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,0900% khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,100% khối lượng thiếc. Tuy ý, các tác giả sáng chế này ưu tiên phương án trong đó dòng chì này chứa nhiều nhất 0,2500% khối lượng thiếc, tốt hơn nếu nhiều nhất 0,2250% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,2000% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,1500% khối lượng thiếc. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng sự có mặt của lượng thiếc nêu trên trong phân đoạn đỉnh của bước chưng cất thứ nhất (a) tạo ra sự cân bằng có lợi giữa lượng Sn cần được loại bỏ ở bước (b) và lượng Sb được chuyển vào bước tinh chế chì mềm (b) và cần phải được loại bỏ trong bước tinh chế chì mềm (b) để thu được chì mềm chất lượng cao. Trong bước tinh chế chì mềm (b), Sn dễ được loại bỏ hơn so với Sb do nó dễ tham gia vào các phản ứng (III hoặc IV) để tạo ra natri metalat tương ứng.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, xỉ bột dạng váng thứ ba thu được từ bước tinh chế chì mềm (b) chứa ít hơn 1,0% khối lượng clo, tốt hơn nếu xỉ bột dạng váng thứ ba này có hàm lượng clo nhiều nhất là 0,75% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất là 0,50% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất là 0,25% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất là 0,20% khối lượng hoặc 2000ppm khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất là 900ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất là 800ppm khối lượng, còn tốt

hơn nữa nếu nhiều nhất là 700ppm khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất là 600ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất là 500ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất là 400ppm khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất là 300ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất là 200ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất là 100ppm khối lượng. Tốt hơn nếu giới hạn vừa nêu được áp dụng cho tổng lượng tất cả các hợp chất halogen. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng bước tinh chế chì mềm (b) như một phần của sáng chế này có thể được vận hành mà không cần bổ sung NaCl như các giải pháp được bộc lộ trong GB 189013, US 1573830 và US 1674642. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc thu hồi các kim loại có giá trị từ xỉ bột dạng váng thứ ba thu được từ bước tinh chế chì mềm (b) có thể được thực hiện bằng các bước quy trình khác với các bước đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, cụ thể là bằng các bước không cần có natri clorua để thúc đẩy hoặc cải thiện hoạt động của chúng. Các tác giả sáng chế này ưu tiên đưa xỉ bột dạng váng thứ ba thu được từ bước tinh chế chì mềm (b) vào bước hòa luyện của quy trình, trong đó – trái lại – natri clorua và/hoặc các hợp chất chứa halogen khác chỉ có mặt ở mức thấp và tốt hơn là cơ bản vắng mặt. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng trong bước hòa luyện của quy trình, clo có thể tạo thành clorua kim loại của các kim loại quý khác nhau và phần nhiều các clorua này là các chất dễ bay hơi dưới các điều kiện vận hành của bước của quy trình này.

Hợp chất clorua, cũng như các hợp chất halogen khác, thoát ra cùng với khí thải từ lò, sẽ ngưng tụ trong hệ xử lý khí thải của thiết bị làm nguội, bộ lọc, và các thiết bị tương tự, thường tạo thành chất rắn tương đối dính và khó xử lý. Khi có mặt arsen, như trong phần lớn các quy trình thu hồi chì thông dụng, sự có mặt của clo còn gây ra nguy cơ tạo thành khí AsCl_3 rất độc. Quy trình theo sáng chế này tránh được các vấn đề và/hoặc nguy cơ như vậy.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, xỉ bột dạng váng thứ ba thu được từ bước tinh chế chì mềm (b) được tái tuần hoàn đến bước của quy trình trước bước chung cất thứ nhất (a), tốt hơn là tới bước hòa luyện của quy trình. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng ít nhất một tạp chất được loại bỏ bởi bước tinh chế chì mềm (b) và chuyển thành dạng muối oxy natri metalat của nó có thể được hoàn nguyên một cách dễ dàng thành dạng kim loại nguyên tố của nó trong bước hòa luyện của quy trình. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng ít nhất một tạp chất này, khi được tái tuần hoàn đến bước của quy trình trước bước chung cất thứ nhất (a), có thể có mặt trở lại

một cách dễ dàng trong nguyên liệu nạp vào bước chung cất thứ nhất (a), nhưng nhờ bước chung cất thứ nhất (a) như một phần của quy trình theo sáng chế, phần lớn lượng cộng thêm của ít nhất một tạp chất này di chuyển vào phân đoạn đáy thứ nhất hoặc sản phẩm của bước chung cất thứ nhất (a), và do đó không làm tăng thêm lượng hóa chất tiêu thụ và năng lượng trong bước tinh chế chì mềm (b). Thiếc trong xỉ bọt dạng váng thứ ba thu được từ bước tinh chế chì mềm (b) và đưa trở lại bước chung cất thứ nhất (a) có thể được thu hồi một cách dễ dàng nếu sản phẩm hàng đầu là thiếc có độ tinh khiết cao được tạo ra từ phân đoạn đáy thứ nhất hoặc sản phẩm của bước chung cất thứ nhất (a). Như đã giải thích trong bản mô tả này, antimon di chuyển vào phân đoạn đáy thứ nhất hoặc sản phẩm của bước chung cất thứ nhất (a) cũng có thể được nâng cấp thành (một phần của) sản phẩm cuối có giá trị thương mại. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng lượng nhỏ arsen cũng có thể được làm cho có giá trị thương mại, ví dụ như dưới dạng tạp chất vi lượng có thể chấp nhận được trong sản phẩm hàng đầu như chì cứng.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, bazơ thứ nhất và chất oxy hóa thứ nhất được trộn với với nhau trước khi đưa vào bước tinh chế chì mềm (b). Điều này có lợi ở chỗ làm cho việc bổ sung hóa chất vào bước tinh chế chì mềm (b) được thực hiện một cách đơn giản và dễ dàng hơn so với các phương pháp tiếp xúc và/hoặc bổ sung đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng bước tinh chế chì mềm (b) này có thể được tiến hành một cách dễ dàng trong một thao tác. Cụ thể, khi xỉ bọt dạng váng thứ ba được dự định để tái tuần hoàn tới bước hòa luyện của quy trình, các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng có thể dễ dàng xử lý và thu hồi cùng nhau các tạp chất được thu hồi cùng với chì có mặt trong natri plumbat còn lại từ phản ứng (I) và không tham gia vào phản ứng bất kỳ trong số các phản ứng từ (II) tới (IV) hay với chì bị cuốn theo xỉ bọt dạng váng thứ ba sau khi tách khỏi sản phẩm chì tinh khiết thu được từ bước tinh chế chì mềm (b). Quy trình theo sáng chế này cũng ít nhạy cảm hơn với sự có mặt giới hạn của chì, bị cuốn theo hoặc ở dạng muối oxy trong xỉ bọt, so với các quy trình đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Việc tái tuần hoàn thêm chì như vậy chỉ làm giảm hiệu suất của quy trình ở mức giới hạn, miễn sao lượng chì này được giữ ở mức hợp lý.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, bước chung cất thứ nhất (a) được thực hiện ở áp suất tuyệt đối tối đa là 15 Pa, tốt hơn nếu tối đa là 10 Pa, tốt hơn nữa nếu tối đa là 5 Pa, còn tốt hơn nữa nếu tối đa là 1 Pa, hãy còn tốt hơn nữa nếu tối đa là

0,7 Pa. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng áp suất thấp hơn là có lợi do nó tạo điều kiện thuận lợi cho việc tách các kim loại dễ bay hơi hơn ra khỏi các kim loại khó bay hơi hơn. Một ưu điểm nữa là việc tách này có thể được tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn so với khi dùng áp suất vận hành cao hơn. Điều này có lợi ở chỗ quá trình vận hành cũng hiệu quả hơn về mặt năng lượng.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, bước chưng cất thứ nhất (a) được thực hiện ở nhiệt độ thấp nhất là 800°C, tốt hơn nếu thấp nhất là 850°C, tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 900°C, còn tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 930°C. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng nhiệt độ cao hơn sẽ thúc đẩy quá trình tách các kim loại vào pha hơi và pha lỏng dư, chẳng hạn do nhiệt độ cao hơn này làm tăng độ bốc hơi của kim loại hoặc các kim loại dễ bay hơi hơn. Nhiệt độ cao hơn này cũng có thể làm tăng sự khác nhau về độ bốc hơi giữa kim loại hoặc các kim loại cần làm bay hơi và kim loại hoặc các kim loại cần giữ trong pha lỏng. Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng nhiệt độ cao hơn cũng làm giảm nguy cơ trong việc các hợp chất nội kim loại có thể tạo thành và/hoặc bám vào thành thiết bị, và do vậy tác động xấu đến quá trình chưng cất.

Việc chưng cất lần thứ nhất hỗn hợp kim loại kiểu hợp kim hàn ở bước (a) có thể được tiến hành theo mẻ, và các kỹ thuật chưng cất chân không theo mẻ như vậy đã được bộc lộ trong CN101696475, CN104141152, CN101570826, và trong tài liệu của Yang et al, "Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25 (2015), 1315-1324, Elsevier Science Press.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, bước chưng cất thứ nhất (a) được thực hiện theo chế độ vận hành liên tục. Việc chưng cất trong chân không các kim loại, như ở bước (a), cũng có thể được tiến hành theo chế độ liên tục, và các kỹ thuật chưng cất liên tục như vậy đã được được bộc lộ trong WO 2018/060202 A1, CN102352443, CN104651626 và CN104593614.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, nguyên liệu cho bước chưng cất thứ nhất (a) là hỗn hợp hợp kim hàn thô chứa phần chủ yếu là thiếc và chì và bao gồm ít nhất 0,16% khối lượng và tùy ý nhiều nhất 10% khối lượng của các nguyên tố crom (Cr), mangan (Mn), vanadi (V), titan (Ti), vonfram (W), đồng (Cu), niken (Ni), sắt (Fe), nhôm

(Al) và/hoặc kẽm (Zn), nguyên liệu này được cấp ở nhiệt độ thấp nhất là 500°C , quy trình này còn bao gồm bước xử lý sơ bộ hỗn hợp hợp kim hàn thô trước bước chung cất thứ nhất (a) để tạo ra hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy dùng làm nguyên liệu cho bước chung cất thứ nhất (a), bước xử lý sơ bộ này bao gồm các bước sau:

- c) làm nguội nguyên liệu là hỗn hợp hợp kim hàn thô xuống tới nhiệt độ cao nhất là 825°C để tạo ra bề kim loại lỏng chứa xỉ bột dạng váng thứ nhất trôi nổi trên pha kim loại lỏng nóng chảy thứ nhất nhờ trọng lượng nhỏ hơn,
- d) bổ sung hóa chất được chọn từ kim loại kiềm và/hoặc kim loại kiềm thổ, hoặc hợp chất hóa học chứa kim loại kiềm và/hoặc kim loại kiềm thổ, vào pha kim loại nóng chảy thứ nhất để tạo ra bề kim loại lỏng chứa xỉ bột dạng váng thứ hai trôi nổi trên bề mặt của pha kim loại nóng chảy thứ hai nhờ trọng lượng nhỏ hơn, và
- e) loại bỏ xỉ bột dạng váng thứ hai ra khỏi pha kim loại nóng chảy thứ hai để thu được hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy.

Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng một số kim loại cụ thể trong nguyên liệu hỗn hợp hợp kim hàn thô, trong các điều kiện của bước chung cất thứ nhất (a) là thích hợp để làm bay hơi chì từ hỗn hợp chứa thiếc, có thể tạo thành các hợp chất nội kim loại giữa ít nhất hai kim loại cụ thể này với nhau và/hoặc các hợp chất nội kim loại giữa ít nhất một kim loại cụ thể này với thiếc. Các tác giả sáng chế còn phát hiện thấy rằng phần nhiều trong số các hợp chất nội kim loại này có điểm nóng chảy cao hơn nhiều so với nhiệt độ của hỗn hợp trong đó chúng được tạo ra. Các tác giả sáng chế do đó đã thấy rằng các hợp chất nội kim loại có điểm nóng chảy cao này có thể thoát ra khỏi dung dịch và tạo thành chất rắn. Các chất rắn này có thể lưu lại lơ lửng trong kim loại lỏng và đe dọa làm giảm độ lỏng của hỗn hợp, chẳng hạn như do sự tăng độ nhớt của hỗn hợp lỏng. Điều này có thể ngăn cản quá trình vận hành trơn tru của thiết bị chung cất thứ nhất, chẳng hạn như do sự làm chậm dòng chảy của các kim loại lỏng, làm giảm sức chứa của thiết bị và do vậy buộc thiết bị này phải vận hành với năng suất giảm. Các chất rắn này cũng có thể bám và/hoặc gắn vào thiết bị chung cất thứ nhất, và do đó tạo ra nguy cơ làm suy yếu hoặc thậm chí là gây tắc nghẽn quá trình vận hành của thiết bị chung cất thứ nhất, ví dụ như bằng cách bít kín các đường dẫn quan trọng của các dòng quy trình. Hiện tượng này có thể dẫn tới việc buộc phải dừng vận hành để mở và làm sạch thiết bị hoặc thay thế các bộ phận bị hỏng.

Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc tạo ra các hợp chất nội kim loại như vậy có xu hướng tăng lên ở nhiệt độ nhất định khi hàm lượng chì trong hỗn hợp lỏng kim loại giảm xuống. Do đó, các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng nguy cơ tạo thành các hợp chất nội kim loại tăng lên khi hỗn hợp nguyên liệu nóng chảy đi từ đầu vào của thiết bị chưng cất thứ nhất tới đầu ra của sản phẩm đáy thứ nhất, do có sự bay hơi của chì từ hỗn hợp lỏng chảy qua thiết bị chưng cất thứ nhất.

Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng xu hướng tạo ra các hợp chất nội kim loại như vậy tăng lên khi giảm nhiệt độ của pha kim loại lỏng nóng chảy. Các tác giả sáng chế này đã quan sát thấy rằng nguyên liệu nạp vào thiết bị chưng cất thứ nhất có thể có nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của sản phẩm đáy thứ nhất lấy ra từ thiết bị chưng cất thứ nhất. Các tác giả sáng chế này cho rằng tác dụng bất lợi của các hợp chất nội kim loại có thể biểu hiện rõ rệt hơn ở các nhiệt độ thấp hơn. Do vậy, các tác giả sáng chế này tin rằng khu vực đầu vào của thiết bị chưng cất thứ nhất đặc biệt dễ mắc phải các vấn đề gây ra bởi các hợp chất nội kim loại đã mô tả ở trên.

Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng việc chưng cất liên tục chỉ khỏi thiếc còn dễ mắc hơn các vấn đề mà sáng chế muốn giải quyết. Các tác giả sáng chế này tin rằng điều này ít nhất một phần là do việc vận hành bước chưng cất liên tục tạo ra nhiều thời gian hơn cho việc tích tụ dần các chất rắn thoát ra từ dung dịch và có thể bám vào thiết bị. Do đó, khi vận hành liên tục, các chất rắn có thể tích lại và gây ra các vấn đề lớn hơn so với các vấn đề có thể xảy ra khi vận hành theo mẻ. Ngoài ra, dòng kim loại lỏng trong thiết bị chưng cất chân không liên tục thường đi theo lộ trình phức tạp có các đường dẫn hẹp. Lộ trình và các đường dẫn hẹp này dễ bị tắc bởi các hợp chất nội kim loại thoát ra từ dung dịch và tìm cách gắn vào điểm neo rắn.

Đặc biệt, các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng crom (Cr), mangan (Mn), vanadi (V), titan (Ti), vonfram (W), đồng (Cu), niken (Ni), sắt (Fe), kẽm (Zn) và nhôm (Al), là các kim loại mà sự có mặt của chúng trong hợp kim hàn cấp vào bước chưng cất thứ nhất (a) có thể dẫn đến việc tạo ra các hợp chất nội kim loại gây phiền nhiễu trong bước chưng cất thứ nhất hợp kim hàn này. Trong số các kim loại có thể gây phiền nhiễu này, Cu, Ni, Fe, Zn và Al thường là các kim loại quan trọng hơn cần được kiểm soát. Lý do là bởi điều đó có lợi hơn cho việc thu hồi thiếc và/hoặc chì từ các nguyên liệu chứa Cu, Ni, Fe, Zn và Al. Vì các lý do liên quan tới quy trình, sắt và/hoặc

nhôm cũng có thể được đưa vào quy trình tổng thể trước bước thu hồi thiếc và/hoặc chì. Do đó Cu, Ni, Fe, Zn và Al dễ có mặt hơn trong hợp kim hàn thô dưới dạng sản phẩm trung gian để thu hồi thiếc và/hoặc chì và là kết quả của việc lựa chọn các bước của quy trình trước đó và của việc chọn lọc nguyên liệu cho các bước của quy trình trước đó, thông thường có bản chất là hòa luyện.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn thô được xử lý sơ bộ trước khi nạp vào bước chung cất thứ nhất (a) chứa ít nhất 0,5% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,75% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 1,0% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 1,5% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 2,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 2,5% khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 3,0% khối lượng là tổng lượng các kim loại crom (Cr), mangan (Mn), vanadi (V), titan (Ti), vonfram (W), đồng (Cu), niken (Ni), sắt (Fe), nhôm (Al) và/hoặc kẽm (Zn). Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng hỗn hợp hợp kim hàn thô chứa các kim loại này với hàm lượng vừa nêu có thể được xử lý sơ bộ thành công một cách dễ dàng sao cho bước chung cất thứ nhất sau đó có thể được vận hành trong khoảng thời gian dài mà không bị ảnh hưởng bởi sự tạo thành các hợp chất nội kim loại. Điều này có lợi ở chỗ nâng cao được năng lực xử lý hỗn hợp hợp kim hàn thô có thể thu được bằng cách hòa luyện nhiều loại nguyên liệu thô và sử dụng nhiều loại nguyên liệu bổ trợ chứa kim loại trong các bước trước đó của quy trình. Đặc biệt có lợi là nâng cao được năng lực xử lý hợp kim hàn thô thu được dưới dạng sản phẩm phụ từ quá trình cầu chảy và tinh chế đồng và được nạp vào cùng với các nguyên liệu thô thứ cấp. Các nguyên liệu thô thứ cấp này có thể được lấy từ nhiều nguồn khác nhau, và do vậy có chứa nhiều loại hợp chất đa dạng khác, đặc biệt là các kim loại khác chì và/hoặc thiếc. Một điều có lợi nữa là hàm lượng đồng trong hỗn hợp hợp kim hàn thô được dự định làm nguyên liệu cho bước chung cất chân không thứ nhất không cần thiết phải được làm giảm xuống mức rất thấp, do đó làm nhẹ đi áp lực về mặt chất lượng đối với các tính năng của các bước quy trình trước đó, và cho phép các bước quy trình này có nhiều tự do hơn và nhờ đó đạt được hiệu quả cao hơn và/hoặc dung lượng xử lý cao hơn trong cùng một giới hạn của thiết bị. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng các bước xử lý sơ bộ c), d) và/hoặc e) có thể được bổ sung vào quy trình theo sáng chế này và có thể dễ dàng xử lý lượng đáng kể các hợp phần không mong muốn nêu trên. Ngoài ra, lượng vừa nêu của các hợp phần này không nhất thiết dẫn đến lượng hóa chất tiêu thụ cao hơn trong quy trình, và tới các vấn đề lớn hơn trong bước hòa luyện để thu hồi các kim loại có giá

trị từ xỉ bột dạng váng thứ ba thu được từ bước tinh chế chì mềm b), do phần lớn các hợp phần không mong muốn này đã có thể loại bỏ hoặc thậm chí là đã được loại bỏ bằng các cách thức vật lý đã nêu, như bước e).

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn thô đã xử lý sơ bộ trước bước chung cất thứ nhất (a) chứa nhiều nhất 10,0% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 8,0% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 6,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 5,0% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 4,0% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 3,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 2,0% khối lượng, là tổng lượng của crom (Cr), mangan (Mn), vanadi (V), titan (Ti), vonfram (W), đồng (Cu), niken (Ni), sắt (Fe), nhôm (Al) và/hoặc kẽm (Zn). Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc tuân thủ các giới hạn vừa nêu cho phép các bước xử lý sơ bộ c), d) và e) có thể được bổ sung vào quy trình để đạt được kết quả mong muốn cao hơn và theo cách có hiệu quả hơn do các yêu cầu về mặt năng lượng và hóa chất được giữ trong giới hạn có ý nghĩa thực tiễn và kinh tế. Một điểm có lợi nữa của việc hạn chế lượng các hợp phần vừa nêu là ở chỗ lượng xỉ bột dạng váng thứ nhất và/hoặc thứ hai tạo ra được giữ trong giới hạn. Mọi xỉ bột được lấy ra đều kéo theo các kim loại quý. Xỉ bột thu được như vậy cũng làm tổn hao các kim loại quý từ dòng quy trình chính được dự định để thu hồi các kim loại mong muốn, trong bản mô tả này chủ yếu là thiếc và/hoặc chì nhưng cũng có thể còn có các kim loại khác như antimon và các kim loại quý. Ngay cả khi xỉ bột dạng váng thứ nhất và/hoặc thứ hai được tái tuần hoàn đến bước trước đó của quy trình, thì lượng các kim loại mong muốn được tái tuần hoàn cùng với xỉ bột cũng làm giảm hiệu quả của quy trình. Việc giảm tổn hao của quy trình này và/hoặc tăng hiệu quả của nó bằng các giới hạn nêu trên do đó là có lợi cho quy trình tổng thể. Một điểm có lợi nữa của việc này là sẽ giảm được lượng chì lưu thông trong quy trình tổng thể trong đó hỗn hợp hợp kim hàn thô này được tạo ra và được xử lý sơ bộ. Việc xử lý các dòng kim loại chứa chì ở nhiệt độ cao đặt ra nhiều vấn đề về vệ sinh công nghiệp. Do đó, các giới hạn nêu trên cũng góp phần làm giảm và/hoặc hạn chế hơn vấn đề vệ sinh công nghiệp đi liền với việc thu hồi thiếc và/hoặc chì dưới dạng sản phẩm phụ từ quá trình sản xuất đồng hoặc các kim loại màu khác.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn thô đã xử lý sơ bộ trước bước chung cất thứ nhất (a) được cấp ở nhiệt độ thấp nhất là 510°C, tốt hơn nếu thấp nhất là 520°C, tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 550°C, còn tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 575°C, tốt hơn nếu

thấp nhất là 600°C , tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 650°C , còn tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 700°C , tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 750°C , tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 775°C , còn tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 800°C , hãy còn tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 830°C . Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng nhiệt độ nguyên liệu cao hơn sẽ làm cho dòng nguyên liệu lỏng hơn trong quy trình trước đó nơi dòng nguyên liệu này được tạo ra. Các tác giả sáng chế này cũng thấy rằng, ở nhiệt độ cao hơn, có sự tạo thành các hợp chất nội kim loại giữa đồng và thiếc, là các hợp chất sẽ được loại bỏ tới một mức độ nhất định, và các hợp chất nội kim loại này sau đó sẽ thu nạp một lượng thiếc ít hơn so với cùng một lượng đồng. Nhiệt độ cao hơn do vậy góp phần loại bỏ các tạp chất đồng một cách có hiệu quả hơn, do các hợp chất nội kim loại được loại bỏ sau đó kéo theo lượng ít hơn thiếc có giá trị từ hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy được chuyển tiếp về phía tạo ra các sản phẩm cuối. Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng nhiệt độ nguyên liệu cao hơn của hỗn hợp hợp kim hàn thô cho phép các bước xử lý sơ bộ được thực hiện theo cách năng suất hơn và hiệu quả hơn. Các tác giả sáng chế này đã thấy rằng nhiệt độ nguyên liệu cao hơn tạo ra khoảng nhiệt độ làm nguội lớn hơn, và quỹ đạo làm nguội rộng hơn sẽ có hiệu quả hơn trong việc loại bỏ các hợp chất kim loại đích, tức là các hợp chất kim loại có khả năng tạo thành các hợp chất nội kim loại sau đó trong bước chung cất thứ nhất, cụ thể là trong việc loại bỏ đồng.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn thô đã xử lý sơ bộ trước bước chung cất thứ nhất (a) được cấp ở nhiệt độ cao nhất là 1000°C , tốt hơn nếu cao nhất là 980°C , tốt hơn nữa nếu cao nhất là 960°C . Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc giới hạn nhiệt độ nguyên liệu ở mức thấp hơn trị số vừa nêu có lợi ở chỗ yêu cầu năng lượng của các bước quy trình trước đó được giữ ở mức có ý nghĩa thực tiễn, đủ hiệu quả và kinh tế. Nhiệt độ cao hơn các giới hạn vừa nêu không mang lại thêm lợi ích ở mức đủ để bù lại mức tăng thêm năng lượng cấp vào, ở tất cả các dạng năng lượng cấp vào, gồm cả năng lượng hóa học.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn thô đã xử lý sơ bộ trước bước chung cất thứ nhất (a) được làm nguội xuống tới nhiệt độ cao nhất là 820°C , tốt hơn nếu cao nhất là 800°C , tốt hơn nữa nếu cao nhất là 750°C , còn tốt hơn nữa nếu cao nhất là 700°C , hãy còn tốt hơn nữa nếu cao nhất là 650°C , tốt hơn nếu cao nhất là 600°C , còn tốt hơn nữa nếu cao nhất là 550°C , tốt hơn nếu cao nhất là 525°C , tốt hơn nữa nếu cao nhất là 500°C , còn tốt hơn nữa nếu cao nhất là 450°C , tốt hơn nếu cao nhất là 400°C , tốt hơn

nửa nếu cao nhất là 370°C , còn tốt hơn nữa nếu cao nhất là 360°C , tốt hơn nếu cao nhất là 350°C , tốt hơn nữa nếu cao nhất là 345°C , còn tốt hơn nữa nếu cao nhất là 330°C , tốt hơn nếu cao nhất là 320°C , tốt hơn nữa nếu cao nhất là 310°C để tạo ra bề kim loại lỏng chứa xỉ bột dạng váng thứ nhất trôi nổi trên bề mặt của pha kim loại lỏng nóng chảy thứ nhất nhờ trọng lượng nhỏ hơn. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc làm nguội hỗn hợp hợp kim hàn thô này loại bỏ được ít nhất là một phần của một vài kim loại ít được mong muốn, cụ thể là đồng cũng như niken, sắt, kẽm và nhôm, và crom, mangan, vanadi, titan và vonfram, nếu kim loại bất kỳ trong số chúng có mặt. Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng khi quỹ đạo làm nguội rộng hơn và/hoặc xuống tới nhiệt độ thấp hơn, thì sẽ có nhiều hơn kim loại thoát ra từ dung dịch và di chuyển vào trong xỉ bột dạng váng thứ nhất. Quỹ đạo làm nguội càng rộng, thì bước làm nguội này càng dễ được tách thành nhiều bước làm nguội liên tiếp khác nhau, tốt hơn là kết hợp với việc loại bỏ xỉ bột trung gian. Điều này có lợi ở chỗ tính tổng thể thì sẽ có ít hơn xỉ bột dạng váng thứ nhất cần được lấy ra để loại bỏ cùng một lượng kim loại không mong muốn, và tổng lượng xỉ bột dạng váng thứ nhất sẽ chứa ít hơn các kim loại đích của quy trình tổng thể, chủ yếu là chì và/hoặc thiếc, nhưng cũng gồm các kim loại quý khác có thể có mặt trong hỗn hợp hợp kim hàn thô và trong trường hợp đặc biệt cả antimon (Sb) cũng có thể có mặt. Các tác giả sáng chế này cũng thấy rằng hỗn hợp hợp kim hàn thô càng nguội, thì tỷ trọng càng cao, điều này có lợi cho việc tách xỉ bột dạng váng thứ nhất bằng phương pháp trọng lượng, do xỉ bột dạng váng thứ nhất này dễ trôi nổi hơn trên bề mặt pha kim loại lỏng đặc hơn.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn thô đã xử lý sơ bộ trước bước chưng cất thứ nhất (a) được làm nguội xuống tới nhiệt độ thấp nhất là 230°C , tốt hơn nếu thấp nhất là 232°C , tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 240°C , còn tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 250°C , tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 270°C , còn tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 280°C , tốt hơn nếu thấp nhất là 290°C , tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 300°C , còn tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 310°C , tốt hơn nếu thấp nhất là 320°C , tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 325°C , còn tốt hơn nữa nếu thấp nhất là 328°C . Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng, nhờ giới hạn dưới này của bước làm nguội, sẽ có ít hơn thiếc tham gia vào liên kết với cùng một lượng đồng cần được loại bỏ. Không muốn bị ràng buộc bởi bất kỳ lý thuyết nào, các tác giả sáng chế này tin rằng điều này là do sự tạo thành Cu_6Sn_5 trở nên thuận lợi hơn và sự tạo thành Cu_3Sn trở nên kém thuận lợi hơn ở các nhiệt độ thấp hơn. Giới

hạn dưới này của bước làm nguội do đó làm giảm được lượng thiếc có giá trị bị loại bỏ cùng với lượng đồng tương đương trong xỉ bọt dạng văng thứ nhất. Ngay cả khi xỉ bọt dạng văng thứ nhất được tùy ý tái tuần hoàn quay trở lại trong quy trình, thì điều này cũng là một sự cải tiến về mặt hiệu quả do ít thiếc hơn cần được tái tuần hoàn trong quy trình đó cho cùng một lượng đồng được loại bỏ bằng bước làm nguội c).

Trong bước làm nguội, các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng sẽ tốt hơn nếu tuân thủ nhiệt độ tối thiểu vừa nêu, vì điều này đảm bảo rằng kim loại sẽ ở thể lỏng và độ nhớt của chúng sẽ đủ thấp để cho phép sự tạo thành các chất rắn, bằng cách làm nguội và/hoặc bằng các phản ứng hóa học được kích hoạt khi bổ sung các hợp chất hóa học, và các chất rắn này có thể nổi lên trên bề mặt và được loại ra khỏi pha kim loại lỏng nằm dưới bằng cách vớt ra.

Mục đích đầu tiên của việc bổ sung hóa chất nêu ở bước (d) là để loại ra thành phần chính là kẽm bất kỳ có thể có mặt trong dòng hợp kim hàn thô được xử lý ở bước (c) và (d).

Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng có thể giảm nhẹ đáng kể và thậm chí có thể tránh được các vấn đề của bước chưng cất thứ nhất (a) nêu trên bằng cách kiểm soát trong phạm vi cụ thể nồng độ của các kim loại này trong hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy được cấp vào bước chưng cất thứ nhất (a), trong đó hỗn hợp hợp kim hàn này được tách thành các dòng cô đặc hơn bằng cách làm bay hơi ít nhất là một phần của chì.

Các tác giả sáng chế này chỉ ra rằng quy trình trước đó để sản xuất hỗn hợp hợp kim hàn thô thích hợp để dùng làm dòng nguyên liệu cho bước chưng cất thứ nhất (a) thường được tiến hành ở nhiệt độ cao, thường là cao hơn nhiều so với nhiệt độ 500°C nêu trên, thay vì trong khoảng từ 700-1000°C. Các tác giả sáng chế này cũng chỉ ra rằng bước (a), thông thường nhất là bước chưng cất chân không, cần được tiến hành ở nhiệt độ cao hơn nữa. Nhiệt độ điển hình để loại bỏ chì khỏi thiếc bằng chưng cất chân không là ít nhất 900°C, thường cao tới 1100°C. Các tác giả sáng chế này do đó cho rằng bước (c) là bất thường. Các tác giả sáng chế này cho rằng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ ưu tiên giữ hợp kim hàn thô ở nhiệt độ cao mà chúng được tạo ra, thậm chí có thể còn nung nóng thêm nữa, trước khi đưa chúng vào bước chưng cất thứ nhất (a) để tách chì khỏi thiếc.

Tuy nhiên, các tác giả sáng chế này thấy rằng bước làm nguội (c) có thể chuyển được, mà không cần sự can thiệp của hóa chất bất kỳ, một phần đáng kể các hợp phần không mong muốn trong nguyên liệu cho bước chưng cất thứ nhất (a) vào pha xỉ bọt dạng váng thứ nhất, nhờ vậy pha xỉ bọt dạng váng thứ nhất này sẽ có thể được tách khỏi pha kim loại lỏng. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng bước làm nguội này có đóng góp quan trọng trong việc tạo ra pha xỉ bọt tách biệt giàu các hợp phần không mong muốn, để lại pha kim loại lỏng chứa ít hơn các hợp phần không mong muốn này và do đó là thích hợp hơn để dùng làm nguyên liệu cho bước chưng cất thứ nhất (a) vì nó giảm được các vấn đề vận hành gây ra bởi sự tạo thành các hợp chất nội kim loại trong bước chưng cất thứ nhất (a). Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng bước làm nguội này có khả năng đặc biệt trong việc làm giảm hàm lượng đồng, niken, sắt và/hoặc kẽm trong pha hợp kim hàn lỏng còn lại.

Các tác giả sáng chế này cho rằng bước d) làm giảm tiếp nồng độ của các kim loại không mong muốn trong pha kim loại lỏng trên đường tới bước chưng cất thứ nhất (a). Tuy nhiên, bước này tiêu thụ nhiều hóa chất, như đã nêu. Các tác giả sáng chế này cho rằng bước làm nguội c) còn có lợi ở chỗ làm cho bước xử lý hóa học d) tiếp theo cần ít hóa chất hơn. Các hóa chất được dùng cho bước d) cuối cùng sẽ hoạt động như bazơ, bazơ này di chuyển vào xỉ bọt dạng váng thứ hai và được loại bỏ, ít nhất ở bước e). Xỉ bọt dạng váng thứ hai này còn chứa các kim loại quý, và việc tái sử dụng pha xỉ bọt đã tách khỏi pha kim loại lỏng này nhằm thu hồi các kim loại quý có thể mang lại lợi ích kinh tế. Đã biết nhiều quy trình để thu hồi các kim loại như vậy từ các dòng xỉ bọt này, tuy nhiên chúng đều có bản chất là các phương pháp hòa luyện. Chúng được tiến hành ở các nhiệt độ rất cao, khiến cho hầu hết các kết cấu thép trong thiết bị được dùng phải tiếp xúc với các dòng quy trình có nhiệt độ cao, và thường phải được bảo vệ bằng vật liệu chịu lửa. Tuy nhiên, các hóa chất được sử dụng trong bước d) và di chuyển vào pha xỉ bọt dạng váng thứ hai tách ra trong bước e) thường lại có tính ăn mòn đối với hầu hết các vật liệu chịu lửa được sử dụng trong các bước của quy trình thu hồi kim loại màu bằng phương pháp hòa luyện. Các tác giả sáng chế này cho rằng bước làm nguội c) do đó không những góp phần vào việc làm giảm lượng hóa chất được đưa vào bước d), mà còn góp phần làm tăng khả năng tái sử dụng xỉ bọt tách ra ở bước e) để thu hồi các kim loại có giá trị bằng phương pháp hòa luyện.

Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng trong bước làm nguội c) trước hết sắt và niken có thể tạo liên kết hóa học với thiếc và các hợp chất này có thể nổi lên trên để tạo ra dòng chất lỏng bên dưới chứa nhiều chì, như đã nêu trong bản mô tả này, và do vậy có tỷ trọng đủ cao.

Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng hóa chất được đưa vào bước d) có khả năng liên kết với một số kim loại không mong muốn, chủ yếu là kẽm, và tạo thành dạng có thể nổi lên trên một cách dễ dàng dưới cùng một điều kiện như đã giải thích ở trên cho bước c).

Theo một phương án, quy trình theo sáng chế này còn bao gồm bước loại bỏ xỉ bọt dạng váng thứ nhất khỏi bề kim loại trước bước d). Các tác giả sáng chế này ưu tiên loại bỏ xỉ bọt khỏi mỗi bước xử lý sơ bộ trước khi bắt đầu bước xử lý sơ bộ tiếp theo. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng phương án này có lợi ở chỗ tổng lượng xỉ bọt sẽ ít hơn so với phương án để xỉ bọt từ các bước khác nhau kết hợp lại và loại bỏ tất cả xỉ bọt cùng với nhau ở điểm cuối của các bước xử lý sơ bộ. Xỉ bọt cũng còn chứa một lượng nhất định thiếc và/hoặc chì, và lượng các kim loại quý này bị loại một cách bất lợi ra khỏi dòng kim loại cấp vào bước chưng cất thứ nhất (a). Lượng các kim loại quý này cũng làm tăng chi phí tái xử lý xỉ bọt để thu hồi các kim loại có giá trị trong đó, bao gồm thiếc và/hoặc chì bị cuốn theo, cũng như các kim loại khác được loại ra khỏi dòng kim loại lỏng trong các bước xử lý sơ bộ.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, quy trình tạo ra hỗn hợp nguyên liệu cho bước c) bao gồm bước nấu chảy kim loại và ít nhất một trong các xỉ bọt từ bước c) và d) hoặc e) được tái tuần hoàn đến bước nấu chảy này, tốt hơn là toàn bộ các xỉ bọt dạng váng được tạo thành và tách ra được tái tuần hoàn đến bước nấu chảy này. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng bước nấu chảy trước đó, chẳng hạn như trong lò nấu đồng, không những là bước thu hồi kim loại màu thích hợp để tạo ra dòng hợp kim hàn thô dưới dạng sản phẩm phụ làm hỗn hợp nguyên liệu thích hợp cho bước c), và để tạo ra bằng bước xử lý sơ bộ này hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy thích hợp làm nguyên liệu nạp vào bước chưng cất thứ nhất (a), mà nó còn là điểm rất thích hợp để tái tuần hoàn ít nhất một trong các xỉ bọt tạo ra trong các bước xử lý sơ bộ c) và d). Các tác giả sáng chế này ưu tiên tái tuần hoàn xỉ bọt dạng váng thứ nhất được tạo ra bằng cách làm

ngươi trong bước c), cũng như xỉ bột dạng váng thứ hai được loại bỏ ở bước e), tiếp sau phản ứng hóa học được thực hiện ở bước d).

Ở bước d), kim loại kiềm và/hoặc kim loại kiềm thổ, chẳng hạn như natri kim loại, có thể được bổ sung dưới dạng tinh khiết. Trong trường hợp này, các tác giả sáng chế ưu tiên bổ sung thêm nước để phản ứng với natri nhằm tạo thành hydroxit và/hoặc oxit của nó, các hợp chất này có thể liên kết với kẽm một cách dễ dàng hơn. Tuy nhiên, các tác giả sáng chế này ưu tiên bổ sung kim loại kiềm và/hoặc kim loại kiềm thổ dưới dạng liên kết hóa học, tốt hơn là dưới dạng rắn, vì các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng dạng liên kết có tác dụng tốt hơn, và vì dạng rắn thường có tỷ trọng nhỏ hơn dạng kim loại tinh khiết và do đó mọi phần dư sẽ trôi nổi trên mặt kim loại lỏng và có thể được loại bỏ cùng với xỉ bột dạng váng thứ hai. Dạng liên kết này có thể là oxit, nhưng tốt hơn là hydroxit. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng canxi hydroxit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) và kali hydroxit (KOH) cũng là thích hợp, nhưng các tác giả sáng chế này ưu tiên sử dụng natri hydroxit (NaOH), tốt hơn là ở dạng rắn của nó, vì nó có hiệu quả hơn khi tính theo khối lượng cần để liên kết với lượng kẽm cho trước, và là dạng khả dụng nhất trong số các hợp chất thích hợp. Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng việc bổ sung hợp chất này sẽ trợ giúp tốt hơn cho bước tách pha giữa xỉ bột rắn dạng váng thứ hai và pha kim loại lỏng nằm dưới. Quá trình tách pha tốt hơn sẽ góp phần tạo ra xỉ bột sạch hơn chứa ít hơn các kim loại chì và thiếc, và do vậy làm cho việc thu hồi các kim loại quý này trở nên hiệu quả hơn và hữu ích hơn, đồng thời đạt được hiệu suất quy trình cao hơn.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế bao gồm bước d), kim loại kiềm và/hoặc kim loại kiềm thổ được bổ sung ở bước d) dưới dạng liên kết hóa học, tốt hơn là dưới dạng chất rắn. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc bổ sung kim loại dạng tinh khiết cũng có thể thích hợp, nhưng các tác giả sáng chế này ưu tiên sử dụng dạng liên kết hóa học. Dạng liên kết hóa học của kim loại kiềm và/hoặc kim loại kiềm thổ là dạng dễ tham gia vào phản ứng hóa học với các kim loại đích cần được loại bỏ trong các bước xử lý sơ bộ. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng các sản phẩm phản ứng của dạng liên kết hóa học với các kim loại đích, như ví dụ Na_2ZnO_2 , có thể được tách một cách dễ dàng hơn ra khỏi dòng kim loại nóng chảy bằng phương pháp trọng lượng, và do đó có thể được loại bỏ một cách dễ dàng hơn dưới dạng dòng sạch hơn, chứa ít hơn các kim loại quý.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế bao gồm bước d), kim loại kiềm và/hoặc kim loại kiềm thổ được bổ sung ở bước d) dưới dạng oxit hoặc hydroxit, tốt hơn là dưới dạng hydroxit. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng quy trình này có thể dễ dàng xử lý lượng oxy và hydro đi cùng kim loại dưới dạng liên kết hóa học. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng dạng này cũng tránh được việc phải đưa vào các nguyên tố hóa học mà quy trình này khó xử lý hơn.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế bao gồm bước d), natri hydroxit được bổ sung ở bước d). Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng natri hydroxit là chất thích hợp nhất cho bước xử lý sơ bộ. Các tác giả sáng chế này cũng thấy rằng natri hydroxit là chất sẵn có hơn và các điều kiện cung cấp hấp dẫn hơn so với các dạng liên kết hóa học khác của kim loại kiềm và/hoặc kim loại kiềm thổ.

Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng đối với bước (a), không cần thiết phải loại bỏ toàn bộ các kim loại có thể có hại ra khỏi hợp kim hàn để làm cho hợp kim hàn này thích hợp cho bước chưng cất chân không thứ nhất. Các tác giả sáng chế này thấy rằng vấn đề nêu trên có thể được giảm nhẹ tới mức có thể chấp nhận được về mặt thực tiễn và kinh tế khi lượng nhỏ đồng vẫn còn có mặt trong hỗn hợp hợp kim hàn cấp vào bước chưng cất thứ nhất (a). Điều này có lợi ở chỗ có thể xử lý dòng hợp kim hàn như sản phẩm phụ của quá trình thu hồi đồng từ các nguyên liệu sơ cấp và/hoặc thứ cấp, cụ thể là từ nguyên liệu thứ cấp, và quan trọng hơn là từ các nguyên liệu chứa các chất đã hết giá trị sử dụng.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy gồm chì và thiếc là nguyên liệu cho bước chưng cất thứ nhất (a) chứa, tính theo khối lượng:

- ít nhất 90% tổng lượng thiếc và chì,
- chì nhiều hơn thiếc,
- nhiều nhất 0,1% tổng lượng của crom (Cr), mangan (Mn), vanadi (V), titan (Ti) và vonfram (W),
- nhiều nhất 0,1% nhôm (Al),
- nhiều nhất 0,1% niken (Ni),
- nhiều nhất 0,1% sắt (Fe), và
- nhiều nhất 0,1% kẽm (Zn).

Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng có thể giảm được nguy cơ tạo thành các hợp chất nội kim loại có khả năng gây phiền nhiễu bằng cách kiểm soát sự có mặt của các hợp chất này dưới mức thấp hơn.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy cấp vào bước chung cất thứ nhất (a) chứa ít nhất 10% khối lượng và tốt hơn nếu ít nhất 15% khối lượng thiếc, tốt hơn nếu ít nhất 20% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 22% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 24% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 26% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 28% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 30% khối lượng thiếc. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng lượng thiếc cao hơn trong hợp kim hàn nóng chảy sẽ làm giảm điểm nóng chảy của hỗn hợp, điều này có lợi ở chỗ việc xử lý sơ bộ hỗn hợp hợp kim hàn thô để chuẩn bị hỗn hợp hợp kim hàn cho bước chung cất chân không thứ nhất hoàn hảo có thể được tiến hành trong khoảng nhiệt độ rộng hơn. Hàm lượng thiếc cao hơn cũng làm tăng giá trị kinh tế của hỗn hợp hợp kim hàn cấp vào bước chung cất thứ nhất (a) dưới dạng nguyên liệu để thu hồi các sản phẩm có chất lượng là thiếc có độ tinh khiết cao.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy cấp vào bước chung cất thứ nhất (a) chứa ít nhất 45% khối lượng chì và tốt hơn nếu ít nhất 50% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 55% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 60% khối lượng chì. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng lượng chì cao hơn trong hỗn hợp hợp kim hàn sẽ cải thiện được bước tách xỉ bột ra khỏi pha kim loại lỏng.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy cấp vào bước chung cất thứ nhất (a) chứa nhiều nhất 80% khối lượng chì, tốt hơn nếu nhiều nhất 75% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 70% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 65% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 60% khối lượng chì. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng lượng dư của chì trong hỗn hợp lỏng kim loại không làm tăng thêm lợi ích đi liền với lượng chì cao hơn trong hỗn hợp làm nguyên liệu nạp vào bước chung cất thứ nhất (a). Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng lượng dư của chì sẽ làm loãng thiếc có giá trị hơn trong hỗn hợp kim loại, do đó làm giảm vai trò của hỗn hợp kim loại này như nguyên liệu để thu hồi thiếc có độ tinh khiết cao.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy cấp vào bước chung cất thứ nhất (a) chứa ít nhất 91% khối lượng tổng lượng thiếc và chì, tốt hơn nếu ít nhất 92%

khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 93% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 94% khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 95% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 96% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 96,5% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 97% khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 97,5% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 98% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 98,5% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 98,7% khối lượng tổng lượng thiếc và chì. Tổng lượng cao hơn của thiếc và chì sẽ làm tăng lượng các sản phẩm có chất lượng có thể được thu hồi từ hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy, và làm giảm lượng các dòng sản phẩm phụ thường có giá trị thấp hơn có thể xuất hiện trong bước tinh chế tiếp các sản phẩm của bước chưng cất thứ nhất (a) thành các dòng sản phẩm có chất lượng. Điều này giảm nhẹ gánh nặng của việc loại bỏ các sản phẩm kém chất lượng xuống tới mức quy định đối với các sản phẩm có chất lượng, và phù hợp các tiêu chuẩn thương mại quốc tế ở mức cao nhất có thể.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy cấp vào bước chưng cất thứ nhất (a) chứa nhiều nhất 10% khối lượng antimon (Sb), tốt hơn nếu nhiều nhất 8% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 6% khối lượng, tốt hơn là ít hơn 6% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 5,5% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 5,0% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 4,5% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 4,0% khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 3,5% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 3,0% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 2,5% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 2,0% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 1,5% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 1,1% khối lượng antimon (Sb). Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng antimon có thể được phép có mặt trong hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy cấp vào bước chưng cất thứ nhất (a), trong các giới hạn vừa nêu, mà không gây ra vấn đề gì khi hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy này được dùng làm nguyên liệu để chưng cất chân không. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng điều quan trọng là phải giữ cho lượng antimon thấp hơn các giới hạn nêu trên vì antimon cũng có thể bay hơi ít nhất một phần trong các điều kiện chưng cất. Nếu mức antimon cao hơn, thì lượng antimon rời khỏi bước chưng cất thứ nhất cùng với dòng chì cô đặc thứ nhất dưới dạng sản phẩm đỉnh có thể trở nên đáng kể hơn.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy cấp vào bước chưng cất thứ nhất (a) chứa ít nhất 0,42% khối lượng và tốt hơn là nhiều hơn 0,42% khối lượng antimon (Sb), tốt hơn nếu ít nhất 0,43% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,45% khối

lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,47% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 0,50% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,55% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,60% khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,65% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 0,75% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 1,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 1,5% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 2,0% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 2,5% khối lượng antimon (Sb). Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy cấp vào bước chung cất thứ nhất (a) có thể chứa lượng vừa phải, và thậm chí là lượng đáng kể, của antimon trong các giới hạn nêu trên, nếu không thì sự có mặt của antimon sẽ làm suy giảm đáng kể bước chung cất thứ nhất (a) sau đó nơi hỗn hợp kim loại này được đưa tới. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng điều này cho phép có sự tự do hơn trong việc vận hành các quy trình trước đó để cung cấp dòng nguyên liệu cho quy trình theo sáng chế này. Nhờ có sự tự do này nên các quy trình trước đó có thể tiếp nhận một lượng nhất định các nguyên liệu thô chứa antimon. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng nồng độ đáng kể antimon được phép có mặt trong nguyên liệu cho bước chung cất thứ nhất (a) mà không gây khó khăn đáng kể cho quy trình theo sáng chế này, cũng như cho các quy trình sau đó để nâng cấp tiếp dòng chỉ cô đặc thứ nhất và sản phẩm đáy thứ nhất thu được từ bước chung cất chân không thứ nhất này.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy gồm chì và thiếc được nạp vào bước chung cất thứ nhất (a) gồm, tính theo khối lượng, ít nhất 1ppm khối lượng và nhiều nhất 5000ppm khối lượng đồng, tốt hơn nếu ít nhất 2ppm khối lượng đồng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 3ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 4ppm khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 5ppm khối lượng đồng, tốt hơn nếu ít nhất 6ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 7ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 8ppm khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 9ppm khối lượng đồng, tốt hơn nếu ít nhất 10ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 12ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 14ppm khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 15ppm khối lượng đồng, tốt hơn nếu ít nhất 16ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 18ppm khối lượng và còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 20ppm khối lượng đồng. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng lượng vừa nêu của đồng có thể còn sót lại trong hỗn hợp kim loại làm nguyên liệu nạp vào bước chung cất thứ nhất (a) mà không làm mất tính hữu ích của hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy làm dòng nguyên liệu cho bước chung cất thứ nhất (a). Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng các vấn đề vừa nêu có thể được giảm xuống

tới mức có thể chấp nhận được về mặt thực tiễn và kinh tế khi lượng nhỏ đồng vẫn còn có mặt trong hợp kim hàn cấp vào bước chung cất. Điều này có lợi ở chỗ có thể xử lý được các dòng hợp kim hàn dưới dạng sản phẩm phụ của quá trình thu hồi đồng từ các nguyên liệu sơ cấp và/hoặc thứ cấp, cụ thể từ nguyên liệu thứ cấp, thậm chí quan trọng hơn là từ các nguyên liệu chứa các chất đã hết giá trị sử dụng.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy cấp vào bước chung cất thứ nhất (a) chứa nhiều nhất 4500ppm khối lượng đồng, tốt hơn nếu nhiều nhất 4000ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 3500ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 3000ppm khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 2500ppm khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 2000ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 1500ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 1250ppm khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 1000ppm khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 800ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 600ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 400ppm khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 200ppm khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 150ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 100ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 75ppm khối lượng đồng. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng nồng độ đồng trong hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy càng thấp, thì càng ít nguy cơ tạo thành các hợp chất nội kim loại khi hỗn hợp kim loại này được đưa vào bước chung cất thứ nhất (a) để loại bỏ ít nhất là một phần của chì trong hỗn hợp bằng cách làm bay hơi. Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng lượng đồng có mặt trong hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy càng thấp, thì càng có ít đồng trong dòng sản phẩm thu được từ bước chung cất chân không sau đó. Điều này giảm nhẹ gánh nặng trong việc loại bỏ tiếp theo đồng từ các dòng này trên đường trở thành các sản phẩm có chất lượng, nhất là về mặt lượng hóa chất tiêu thụ và lượng các sản phẩm phụ được tạo thành.

Hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy làm nguyên liệu nạp vào bước chung cất thứ nhất (a) chứa ít nhất 0,0001% khối lượng lưu huỳnh (S), tốt hơn nếu ít nhất 0,0002% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,0003% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,0005% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 0,0010% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,0015% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,0020% khối lượng lưu huỳnh. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng không cần phải giảm lượng lưu huỳnh xuống tới mức rất thấp, như dưới giới hạn phát hiện là 1ppm khối lượng, để đạt được kết quả nhắm

tới bởi việc kiểm soát hàm lượng lưu huỳnh. Trái lại, sự có mặt của lưu huỳnh trong hỗn hợp kim loại có lợi về mặt kỹ thuật.

Theo một phương án, hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy cấp vào bước chưng cất thứ nhất (a) chứa nhiều nhất 0,10% khối lượng lưu huỳnh (S), tốt hơn nếu nhiều nhất 0,070% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,050% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,010% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 0,0050% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,0030% khối lượng lưu huỳnh. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng sự có mặt của lưu huỳnh trong hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy cấp vào bước chưng cất thứ nhất (a) có thể gây ra mùi khó chịu, và có thể là vấn đề về mặt vệ sinh công nghiệp, ngay cả khi kim loại và/hoặc xỉ và/hoặc xỉ bột chứa lưu huỳnh đã được làm nguội và hóa rắn. Các vấn đề này có thể xuất hiện trong quá trình vận hành và cất giữ, nhưng có thể còn nghiêm trọng hơn trong quá trình bảo quản. Do đó, các tác giả sáng chế này ưu tiên giảm lượng lưu huỳnh trong hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy xuống tới mức nằm trong khoảng giới hạn nêu trên.

Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng lưu huỳnh có thể liên kết một cách dễ dàng với đồng để tạo ra đồng sulfua (như CuS), và đồng sulfua này có thể được tách một cách dễ dàng bằng phương pháp trọng lượng ra khỏi hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy chứa hai thành phần chính trong quy trình, tức là thiếc và chì. Sự có mặt của lưu huỳnh do đó có thể góp phần vào việc loại bỏ Cu trong mỗi bước của quy trình được dự định để tách Cu trong xỉ bột dạng váng thứ hai. Mặc dù việc bổ sung Al cũng có thể được sử dụng để loại bỏ Cu, các tác giả sáng chế này ưu tiên chọn S làm hóa chất ở giai đoạn này của quy trình, vì nó có tính chọn lọc hơn Al.

Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy như đã nêu có thể được đưa tới bước chưng cất thứ nhất (a) để loại bỏ phần lớn chì trong hỗn hợp bằng cách làm bay hơi. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc chưng cất như vậy có thể tạo ra dòng chì cô đặc thứ nhất dưới dạng sản phẩm đỉnh mà có thể được tinh chế tiếp một cách dễ dàng trong bước tinh chế chì mềm (b) để thu được sản phẩm chì mềm đáp ứng mọi tiêu chuẩn thương mại, và đồng thời tạo ra trong bước chưng cất thứ nhất (a) sản phẩm đáy thứ nhất không những giàu thiếc mà còn chứa phần lớn antimon (Sb) có mặt trong nguyên liệu nạp vào bước chưng cất thứ nhất (a), tốt hơn là cùng với lượng tối thiểu của chì (Pb).

Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng vấn đề tạo thành các hợp chất nội kim loại trong quá trình chưng cất chân không thứ nhất ở bước (a) của hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy có thể được làm giảm nhẹ tiếp bằng cách để lại ít nhất là nồng độ ưu tiên của chì trong sản phẩm đáy thứ nhất của bước chưng cất thứ nhất (a). Các tác giả sáng chế này tin rằng lượng chì này có tác động có lợi lên việc giữ cho các kim loại có hại ở lại trong dung dịch và làm giảm xu hướng của chúng trong việc tạo thành các hợp chất nội kim loại có thể gây phiền nhiễu.

Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng sự có mặt của lượng tối thiểu chì trong sản phẩm đáy thứ nhất của bước chưng cất thứ nhất (a) tạo điều kiện dễ dàng hơn cho việc lấy ta bạc hoặc các kim loại quý khác trong sản phẩm đáy thứ nhất bằng thiết bị kết tinh, theo kỹ thuật như được mô tả trong CN102534249, sử dụng thiết bị kết tinh 4 bước để tinh chế dòng thiếc thô bằng cách loại ra bạc, hoặc như được mô tả trong đơn đang được xử lý của cùng người nộp đơn này với số hồ sơ PAT2536460EP00.

Theo một phương án của sáng chế, sản phẩm đáy thứ nhất thu được chỉ chứa lượng rất nhỏ bạc và/hoặc các kim loại quý khác, chẳng hạn như nhiều nhất 120ppm khối lượng bạc và nhiều nhất 20ppm khối lượng vàng (Au). Điều đó có nghĩa là lượng bạc và/hoặc các kim loại quý khác có thể được thu hồi này là không đủ để biện minh cho việc đưa bước thu hồi bạc vào sản phẩm đáy thứ nhất. Với điều kiện là nồng độ kỳ vọng của bạc và các kim loại quý khác trong sản phẩm hàng đầu là thiếc có độ tinh khiết cao vẫn giữ ở mức có thể chấp nhận được, các tác giả sáng chế này ưu tiên bỏ qua bước thu hồi bạc và định tuyến sản phẩm đáy thứ nhất trực tiếp tới bước chưng cất thứ hai sau đó. Các dòng nguyên liệu khác cần được cấp vào bước kết tinh có thể sau đó cũng được kết hợp vào nguyên liệu cấp tới bước chưng cất thứ hai này.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, sản phẩm đáy thứ nhất chứa bạc và sản phẩm đáy thứ nhất này được tách ra bằng phương pháp kết tinh phân đoạn thành sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất tại đầu cuối lỏng của bước kết tinh và sản phẩm giàu thiếc thứ nhất tại đầu cuối tinh thể của bước kết tinh. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng sản phẩm đáy thứ nhất này, khi chứa bạc, là rất thích hợp và có giá trị cao để được tách ra bằng phương pháp kết tinh phân đoạn thành sản phẩm dịch xả giàu bạc và sản phẩm giàu thiếc. Bước kết tinh phân đoạn này có thể tập trung toàn bộ vào việc

loại bỏ bạc ra khỏi dòng thiếc chính, sao cho hàm lượng bạc trong sản phẩm thiếc chất lượng cao thu được sau đó là đủ thấp và phù hợp với kỳ vọng của khách hàng.

Cụ thể, bạc là tạp chất không mong muốn trong thiếc kim loại thương phẩm khi nó được sử dụng trong nhiều ứng dụng. Sự có mặt của lượng đáng kể bạc trong thiếc kim loại sẽ làm giảm các đặc tính cơ học của thiếc kim loại. Sự có mặt của bạc trong thiếc sử dụng trong công nghệ mạ thép bằng thiếc còn tạo ra nguy cơ xuất hiện hiện tượng ăn mòn điện hóa, theo đó lớp thiếc có thể bị ăn mòn từ trong ra ngoài. Đây là vấn đề nghiêm trọng đối với các đồ hộp mạ thiếc sử dụng trong công nghiệp thực phẩm.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, sản phẩm đáy thứ nhất (8) và/hoặc nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn chứa ít nhất 0,1% khối lượng và nhiều nhất 20,0% khối lượng chì.

Tốt hơn nếu lượng chì trong sản phẩm đáy thứ nhất và/hoặc nguyên liệu nạp vào bước kết tinh chiếm ít nhất 0,15% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 0,20% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,30% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,40% khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,50% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 0,60% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,70% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,80% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 0,90% khối lượng và tốt hơn nữa nếu ít nhất 1,00% khối lượng. Chì là chất kích hoạt bước kết tinh phân đoạn, và hoạt động như dung môi cho bạc mà bước này muốn loại bỏ khỏi dòng thiếc thô chính. Lượng bạc này được ưu tiên lưu lại với phần lớn chì và dịch chuyển vào phân đoạn dịch xả, và hỗn hợp phân đoạn dịch xả này có thành phần gần giống với thành phần của hỗn hợp cùng tinh gồm 38,1% khối lượng/61,9% khối lượng Pb/Sn. Việc tuân thủ giới hạn dưới của lượng Pb làm tăng khả năng vận hành của bước kết tinh phân đoạn, ví dụ ở chỗ nó đảm bảo có đủ pha lỏng trong các giai đoạn của thiết bị kết tinh khi cần có sự tiếp xúc gần và tốt giữa pha lỏng và tinh thể để đạt được việc phân tách hiệu quả. Như sẽ mô tả dưới đây, lượng chì nhiều hơn cũng có lợi cho bước chưng cất thứ hai sau đó.

Tốt hơn nếu sản phẩm đáy thứ nhất và/hoặc nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn chứa nhiều nhất 20,0% khối lượng Pb, tốt hơn nếu nhiều nhất 18,0% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 16,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 14,0% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 12,0% khối lượng Pb, tốt hơn nếu nhiều nhất 10,0% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 8,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu

nhiều nhất 7,5% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 6,5% khối lượng Pb, tốt hơn nếu nhiều nhất 6,0% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 5,5% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 5,25% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 5,00% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 4,90% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 4,80% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 4,00% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 3,00% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 2,00% khối lượng Pb, tốt hơn nếu nhiều nhất 1,50% khối lượng Pb. Với lượng chì ít hơn trong nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn, các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng thể tích của sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất có thể được giữ ở mức thấp hơn và nồng độ của bạc trong sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất có thể được giữ ở mức cao hơn. Điều này có lợi ở chỗ có thể thu hồi được bạc từ các nguyên liệu loãng hơn, đồng thời tạo ra sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất có hàm lượng bạc đủ cao để có thể thu hồi bạc theo cách có năng suất và hiệu quả. Thể tích thấp hơn và hàm lượng bạc cao hơn trong sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất cũng có lợi cho năng suất và hiệu quả của các bước của quy trình thu hồi bạc từ sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, hàm lượng chì trong sản phẩm đáy thứ nhất và/hoặc nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn nhiều hơn ít nhất 3,0 lần hàm lượng bạc trong sản phẩm đáy thứ nhất. Tốt hơn nếu lượng chì trong nguyên liệu nạp vào bước kết tinh nhiều hơn ít nhất 4,0 lần, tốt hơn nữa nếu ít nhất 5,0 lần, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 6,0 lần, và hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 7,0 lần hàm lượng bạc trong nguyên liệu. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc tuân thủ giới hạn dưới này của tỷ lệ nồng độ giữa chì và bạc trong nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn sẽ tránh được việc hỗn hợp sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất có thành phần gần giống với thành phần của hỗn hợp cùng tinh trong giản đồ pha ba cấu từ chì/thiếc/bạc.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, sản phẩm đáy thứ nhất và/hoặc nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn chứa ít nhất 10ppm khối lượng bạc (Ag) và tùy ý nhiều nhất 0,85% khối lượng bạc. Tốt hơn nếu nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn, cũng như sản phẩm đáy thứ nhất, chứa ít nhất 10ppm khối lượng bạc (Ag), tốt hơn nếu ít nhất 20ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 25ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 30ppm khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 50ppm khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 100ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 200ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 300ppm khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất

500ppm khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 750ppm khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 1000ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 1100ppm khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 1200ppm khối lượng bạc, và tùy ý nhiều nhất 0,85% khối lượng bạc, tốt hơn nếu nhiều nhất 0,80% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,75% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,70% khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,65% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 0,60% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,55% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,50% khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,45% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 0,40% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,35% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,30% khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,25% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất 0,20% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 0,175% khối lượng hoặc nhiều nhất 1750ppm khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 1600ppm khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu nhiều nhất 1500ppm khối lượng bạc. Hàm lượng bạc cao hơn trong sản phẩm đáy thứ nhất, cũng như trong hỗn hợp nguyên liệu thiếc thô nạp vào bước kết tinh phân đoạn có lợi ở chỗ sẽ có nhiều hơn bạc có thể được thu hồi, và sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất thu được từ bước kết tinh phân đoạn có thể chứa nhiều bạc hơn, và do đó không những mang lại giá trị kinh tế cao hơn mà việc thu hồi bạc từ đó có thể được thực hiện một cách năng suất hơn và hiệu quả hơn. Việc tuân thủ giới hạn trên của hàm lượng bạc có lợi ở chỗ hỗn hợp phân đoạn dịch xả ít có nguy cơ có thành phần gần giống với thành phần của hỗn hợp cùng tinh trong giản đồ pha ba cấu tử Pb/Sn/Ag. Giới hạn trên của hàm lượng bạc trong sản phẩm đáy thứ nhất và/hoặc hỗn hợp nguyên liệu thiếc thô nạp vào bước kết tinh phân đoạn cũng có lợi ở chỗ nó cho phép làm tăng đáng kể nồng độ từ nguyên liệu tới sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất của thiết bị kết tinh, sao cho quy trình này có thể tiếp nhận nguyên liệu có hàm lượng bạc thấp hơn, tức là có thể có nồng độ Ag rất loãng.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, sản phẩm đáy thứ nhất và/hoặc nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn chứa ít nhất 0,1% khối lượng antimon (Sb). Tốt hơn nếu sản phẩm đáy thứ nhất chứa ít nhất 0,20% khối lượng antimon, tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,30% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,40% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 0,50% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,55% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,60% khối lượng, hãy còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 0,65% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 0,75% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 1,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 1,5% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 2,0% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 2,5%

khối lượng antimon (Sb). Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng sản phẩm đáy thứ nhất này có thể chứa lượng vừa phải, và thậm chí là lượng đáng kể antimon, trong các giới hạn nêu trên, mà không làm suy giảm đáng kể khả năng xử lý của quy trình. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng điều này cho phép có sự tự do hơn trong việc vận hành các quy trình trước đó nơi sản phẩm đáy thứ nhất được tạo ra. Nhờ vào lượng antimon được phép trong sản phẩm đáy thứ nhất này như một dòng trung gian, các quy trình trước đó có thể tiếp nhận một lượng nhất định các nguyên liệu thô có chứa antimon. Antimon có thể có mặt trong nhiều nguyên liệu sơ cấp và/hoặc thứ cấp để sản xuất kim loại màu, cũng như trong nhiều chất đã hết giá trị sử dụng. Antimon có thể có mặt chẳng hạn trong chì được sử dụng làm ống nước từ thời La Mã. Ngày nay nó có thể được thu hồi từ nhiều nguồn phế liệu, thường được dùng kết hợp với đồng để làm đường ống và các mục đích khác, và với thiếc và chì để làm hợp kim hàn nôi. Lượng antimon được phép trong sản phẩm đáy thứ nhất như vậy khiến cho các quy trình trước đó có thể tiếp nhận hỗn hợp các chất đã hết giá trị sử dụng. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng antimon có thể có mặt với nồng độ đáng kể trong sản phẩm đáy thứ nhất mà không gây khó khăn đáng kể cho quy trình theo sáng chế này, cũng như cho các quy trình sau đó để nâng cấp tiếp các dòng sản phẩm tạo ra bởi bước chưng cất chân không thứ nhất.

Các tác giả sáng chế này còn phát hiện thấy rằng phần lớn antimon ưu tiên lưu lại cùng với thiếc trong bước kết tinh phân đoạn, và sự có mặt của antimon có lợi ở chỗ nó làm tăng điểm nóng chảy của các tinh thể tạo thành, tạo điều kiện thuận lợi để tách trong thiết bị kết tinh và phân tách rõ ràng hơn giữa Pb/Ag trong sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất và Sn/Sb trong sản phẩm giàu thiếc thứ nhất.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất được tái tuần hoàn, một phần và/hoặc tạm thời, tới nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn. Điều này có lợi ở chỗ làm tăng được hệ số làm giàu của bạc, tức là tỷ số giữa hàm lượng bạc trong sản phẩm dịch xả thực được lấy ra khỏi quy trình và hàm lượng bạc trong nguyên liệu mới được nạp vào quy trình. Điều này mang lại lợi ích như đã giải thích ở phần trên là: (i) có thể dùng được các nguyên liệu chứa ít bạc hơn cho quy trình theo sáng chế này, và (ii) có thể xử lý tiếp phân đoạn dịch xả thu được một cách năng suất hơn và hiệu quả hơn.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, ít nhất một sản phẩm lấy từ đầu cuối lòng của ít nhất một thiết bị kết tinh trong bước kết tinh phân đoạn được đưa ít nhất một phần quay lại tới nguyên liệu của bước chưng cất thứ nhất, tốt hơn là phân đoạn dịch xả từ thiết bị kết tinh nằm trên hết theo dòng chảy của thiếc qua các bước kết tinh phân đoạn. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng điều này gia tăng khả năng làm giảm sự có mặt của chì trong bước kết tinh phân đoạn, nhờ vậy có thể giảm được lượng sản phẩm dịch xả thực cần được lấy ra khỏi quy trình để thu hồi bạc, và có thể làm tăng hơn nữa hàm lượng bạc của nó. Ngoài ra, việc tái tuần hoàn này cũng mở rộng khả năng chấp nhận các nguyên liệu có hàm lượng bạc thấp.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, ít nhất một sản phẩm lấy từ đầu cuối lòng của ít nhất một thiết bị kết tinh trong bước kết tinh phân đoạn được đưa ít nhất một phần quay lại tới nguyên liệu của bước xử lý sơ bộ hợp kim hàn thô. Điều này có lợi ở chỗ nồng độ của đồng trong quy trình theo sáng chế, mà có thể đã tăng lên do sự rò rỉ của đồng vào nguyên liệu của bước chưng cất thứ nhất và có thể đã di chuyển tới bước kết tinh phân đoạn, lại được giảm xuống do đồng trong chu trình này có cơ hội rời đi cùng với xỉ bọt dạng váng thứ nhất và/hoặc thứ hai được tách ra trong bước xử lý sơ bộ hợp kim hàn thô.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, sản phẩm giàu thiếc thứ nhất và/hoặc sản phẩm đáy thứ nhất được đưa tới bước chưng cất thứ hai, nơi chúng được phân tách bằng cách làm bay hơi chủ yếu là chì và antimon từ sản phẩm giàu thiếc thứ nhất và/hoặc sản phẩm đáy thứ nhất, nhờ đó tạo ra sản phẩm đỉnh là dòng chì cô đặc thứ hai và sản phẩm đáy thứ hai. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng sản phẩm giàu thiếc thứ nhất là rất thích hợp để dùng làm nguyên liệu sản xuất sản phẩm hàng đầu là thiếc có độ tinh khiết cao, vì chì và antimon trong dòng này có thể dễ dàng được loại bỏ bằng cách chưng cất, để lại phân đoạn đáy được làm giàu thêm về hàm lượng thiếc. Như đã mô tả ở phần trên, sản phẩm đáy thứ nhất này cũng có thể rất thích hợp, và tốt hơn nếu được nạp trực tiếp vào bước chưng cất thứ hai khi hàm lượng bạc và/hoặc các kim loại quý của nó ở mức đủ thấp, sao cho không có nguy cơ gia tăng tới mức không chấp nhận được của hàm lượng các nguyên tố tạp chất trong sản phẩm hàng đầu là thiếc có độ tinh khiết cao thu được sau đó, và sao cho lợi ích của việc vận hành quá trình thu hồi bạc ở giữa bước chưng cất thứ nhất và thứ hai không nhiều hơn gánh nặng tăng thêm bởi việc vận hành bước thu hồi bạc này.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, nguyên liệu mới chứa chì được bổ sung tới nguyên liệu nạp vào bước chung cất thứ hai. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng nên có một lượng chì nhất định trong nguyên liệu nạp vào bước chung cất thứ hai, vì chì tạo điều kiện thuận lợi cho việc làm bay hơi antimon. Điều này có lợi ở chỗ việc tạo điều kiện thuận lợi để làm bay hơi antimon trong bước chung cất thứ hai sẽ cải thiện chất lượng của sản phẩm có thể tách ra trong bước chung cất thứ hai. Chì làm loãng pha hơi trong bước chung cất và do vậy hoạt động như một loại chất mang cho antimon. Do đó, chì sẽ thúc đẩy quá trình loại bỏ antimon ra khỏi dòng thiếc chính và góp phần vào việc tạo ra sản phẩm hàng đầu là thiếc có độ tinh khiết cao.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, dòng chì cô đặc thứ hai được đưa tới bước chung cất thứ ba và được phân tách bằng cách làm bay hơi chủ yếu là chì và antimon từ dòng chì cô đặc thứ hai, nhờ đó tạo ra sản phẩm đỉnh là dòng chì cô đặc thứ ba và sản phẩm đáy thứ ba. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng dòng chì cô đặc thứ hai dưới dạng sản phẩm đỉnh của bước chung cất thứ hai là rất thích hợp để thu được sản phẩm chì cứng chất lượng cao, vì thiếc bị cuốn theo trong dòng này có thể được loại một cách dễ dàng ra khỏi phần lớn chì và antimon bằng một bước chung cất khác. Bước chung cất thứ ba này có thể tập trung hoàn toàn vào việc làm bay hơi có chọn lọc antimon, và chì nếu có, từ nguyên liệu của nó vào dòng chì cô đặc thứ ba dưới dạng sản phẩm đỉnh.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, nguyên liệu mới chứa chì được bổ sung vào nguyên liệu của bước chung cất thứ ba. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng cũng nên có một lượng chì nhất định trong nguyên liệu của bước chung cất thứ ba này, vì chì tạo điều kiện thuận lợi cho việc làm bay hơi antimon. Điều này có lợi ở chỗ việc tạo điều kiện thuận lợi để làm bay hơi antimon trong bước chung cất thứ ba sẽ cải thiện chất lượng của sản phẩm có thể tách ra trong bước chung cất thứ ba. Chì làm loãng pha hơi trong bước chung cất này và do đó hoạt động như một loại chất mang cho antimon. Do đó, chì thúc đẩy việc thu hồi phần lớn antimon trong dòng chì cô đặc thứ ba và do đó góp phần vào việc sản xuất có hiệu quả sản phẩm chì cứng chất lượng cao. Dòng chì cô đặc thứ hai này có thể chứa chẳng hạn khoảng 40/40/20% khối lượng Pb/Sn/Sb. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng hỗn hợp nguyên liệu này có thể được cải thiện tiếp. Các tác giả sáng chế này ưu tiên làm loãng nguyên liệu cho bước chung cất thứ ba này xuống tới khoảng 10-12% khối lượng Sb và/hoặc 18-10% khối

lượng Sn bằng cách bổ sung nguyên liệu mới chứa chì. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc này sẽ tạo ra nhiều pha hơi hơn trong bước chưng cất thứ ba, và cũng làm giảm điểm nóng chảy của nguyên liệu. Nó cho phép loại tốt hơn Sb vào sản phẩm đỉnh là dòng chì cô đặc thứ ba khỏi Sn ở lại trong sản phẩm đáy thứ ba. Điều này còn có lợi ở chỗ nếu sản phẩm đáy thứ ba được tái tuần hoàn đến vị trí trước bước chưng cất thứ hai, thì việc phân tách tốt hơn trong bước chưng cất thứ ba sẽ làm giảm lượng antimon luân chuyển giữa bước chưng cất thứ hai và bước chưng cất thứ ba.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, ít nhất một phần và tốt hơn là toàn bộ sản phẩm đáy thứ ba này được tái tuần hoàn đến nguyên liệu của bước chưng cất thứ hai và/hoặc tới nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng sản phẩm đáy thứ ba này có thành phần rất thích hợp để được tái tuần hoàn đến ít nhất một trong các vị trí được chỉ định phía trước trong quy trình theo sáng chế, nhờ vào độ tinh khiết cao của các kim loại quý và hàm lượng thấp các kim loại không phải đích trong sản phẩm đáy thứ ba. Điều này có lợi ở chỗ các kim loại quý có thể được thu hồi vào các sản phẩm có chất lượng cao thích hợp mà không tạo thêm gánh nặng cho quy trình. Các tác giả sáng chế này ưu tiên lựa chọn vị trí để tái tuần hoàn sản phẩm đáy thứ ba tùy thuộc vào hàm lượng bạc của dòng này, vì bước kết tinh phân đoạn có thể loại bỏ bạc và nhờ đó tránh được sự tích tụ bạc trong quy trình tới mức cao hơn mức có thể chấp nhận được.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, quy trình này còn bao gồm bước loại bỏ ít nhất một tạp chất được chọn từ các kim loại arsen và thiếc ra khỏi dòng chì cô đặc thứ ba, nhờ đó tạo ra sản phẩm chì cứng là dòng chì cứng tinh khiết. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng dòng chì cô đặc thứ ba có thể được tinh chế tiếp bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này để thu được sản phẩm chì cứng là dòng chì cứng tinh khiết.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, sản phẩm đáy thứ hai được tinh chế tiếp để thu được sản phẩm hàng đầu là thiếc có độ tinh khiết cao. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng sản phẩm đáy thứ hai là rất thích hợp để được tinh chế tiếp thành sản phẩm hàng đầu là thiếc có độ tinh khiết cao có giá trị kinh tế mỹ mãn.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, sản phẩm đáy thứ hai được xử lý bằng nhôm kim loại, tốt hơn là với hệ số tỷ lượng dư so với lượng antimon có mặt, tốt

hơn là đồng thời với việc trộn và làm nguội hỗn hợp phản ứng xuống tới nhiệt độ thấp hơn 400°C , tiếp đó là tách xỉ bột chứa Al/Sb/As được tạo ra trong bước xử lý này. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng nhôm dễ dàng tạo thành các hợp chất nội kim loại rắn với các tạp chất vết trong dòng thiếc, cụ thể là với antimon. Các tác giả sáng chế này ưu tiên sử dụng nhôm với hệ số tỷ lượng dư, vì điều này có hiệu quả hơn trong việc loại bỏ antimon trong khi nhôm còn lại có thể được lấy ra một cách tương đối dễ dàng, như sẽ được mô tả dưới đây trong bản mô tả này. Các tác giả sáng chế này ưu tiên sử dụng 2 kg nhôm trên 0,01% khối lượng Sb có mặt trong 70 tấn sản phẩm đáy thứ hai. Việc phối trộn và làm nguội sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng và phân tách các hợp chất rắn được tạo ra từ thiếc nóng chảy. Các tác giả sáng chế này ưu tiên việc làm nguội xuống tới nhiệt độ khoảng 250°C , vì đã phát hiện thấy rằng điều này tạo ra sự cân bằng tốt hơn giữa động học phản ứng được trợ giúp bởi nhiệt độ cao và quá trình phân tách được trợ giúp bởi nhiệt độ thấp hơn. Xỉ bột chứa Al/Sb/As tạo thành có thể được vớt ra và có thể được tái tuần hoàn đến bước hòa luyện trước đó. Các tác giả sáng chế này ưu tiên thu gom xỉ bột chứa Al/Sb/As vào các trống thép được đóng và bịt kín, nhằm tránh không cho xỉ bột tiếp xúc nước và tạo thành các khí arsin và/hoặc stibin có độc tính cao. Tốt hơn nếu nhôm được bổ sung dưới dạng hạt, do nó có diện tích bề mặt cao và không gây ra các vấn đề về bụi. Các tác giả sáng chế này ưu tiên bổ sung các hạt này vào bể kim loại mà không khuấy trộn mạnh, tốt hơn là ở trạng thái tĩnh, để tránh việc các hạt ướt có thể phát nổ do tiếp xúc bất ngờ với thiếc lỏng nóng.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, sản phẩm đáy thứ hai, sau khi được xử lý bằng nhôm và tốt hơn là sau khi loại bỏ xỉ bột chứa Al/Sb/As, được xử lý bằng bazơ thứ ba, tốt hơn là được chọn từ NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và Na_2CO_3 và hỗn hợp của chúng, tốt hơn nữa là NaOH, tiếp đó là tách xỉ bột chứa bazơ được tạo ra trong bước xử lý này. Các tác giả sáng chế này ưu tiên vớt xỉ bột chứa Al/Sb/As ra trước khi bổ sung bazơ thứ ba, để sử dụng ít bazơ hơn. Các tác giả sáng chế này ưu tiên sử dụng NaOH làm bazơ thứ ba vì bazơ này giúp tạo thành xỉ bột chứa natri aluminat có thể được tái tuần hoàn tới bước hòa luyện trước đó. Các tác giả sáng chế này ưu tiên thực hiện bước xử lý này theo các bước lặp lại liên tiếp và trên cơ sở phân tích hàm lượng nhôm trong dòng thiếc, để tiết kiệm lượng hóa chất tiêu thụ. Các phản ứng hóa học này có thể tạo ra khí hydro, do vậy các tác giả sáng chế này ưu tiên cho một lượng hạt lưu huỳnh vào chất lỏng phản ứng, sao cho lưu huỳnh này bắt lửa ở các nhiệt độ cao của quy trình và đốt

cháy lượng hydro có thể sinh ra từ phản ứng. Xi bốt này có thể được hóa cứng bằng cách bổ sung silic đioxit, tốt hơn là ở dạng cát.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, sản phẩm đáy thứ hai, sau khi được xử lý bằng bazơ thứ ba, được xử lý bằng lưu huỳnh, tiếp đó được tách xi bốt chứa S tạo ra trong bước xử lý này. Lưu huỳnh này phản ứng với natri và tạo ra xi bốt chứa Na_2S . Ở đoạn cuối của bước xử lý này, các tác giả sáng chế ưu tiên tăng mạnh tốc độ khuấy để lôi kéo nhiều oxy hơn từ không khí xung quanh, nhằm oxy hóa lưu huỳnh còn lại sau phản ứng, và các oxit lưu huỳnh tạo ra có thể dễ dàng thoát ra khỏi sản phẩm lỏng cuối.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, ít nhất một phần của quy trình này được giám sát và/hoặc điều khiển bằng phương pháp điện tử, tốt hơn là bằng chương trình máy tính. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc điều khiển các bước của quy trình theo sáng chế này bằng phương pháp điện tử, tốt hơn là bằng chương trình máy tính, có lợi ở chỗ việc xử lý được thực hiện tốt hơn nhiều, cho các kết quả dễ dự đoán hơn và gần hơn với mục đích của quy trình. Ví dụ, trên cơ sở kết quả đo nhiệt độ, và nếu muốn thì cả kết quả đo áp suất và/hoặc nồng độ và/hoặc kết hợp với kết quả phân tích hóa học các mẫu lấy từ các dòng quy trình và/hoặc các kết quả phân tích thu được trực tuyến, chương trình máy tính có thể điều khiển các thiết bị liên quan tới việc cấp thêm hoặc giảm bớt điện năng, cấp thêm nhiệt hoặc môi chất làm nguội, điều khiển lưu tốc và/hoặc áp suất. Các tác giả sáng chế này đã phát hiện thấy rằng việc giám sát hoặc điều khiển như vậy đặc biệt có lợi khi các bước của quy trình vận hành theo chế độ liên tục, nhưng cũng có thể có lợi khi các bước này vận hành theo mẻ hoặc bán liên tục. Ngoài ra và tốt hơn, kết quả giám sát thu được trong khi hoặc sau khi thực hiện các bước của quy trình theo sáng chế cũng có thể được dùng cho việc giám sát và/hoặc điều khiển các bước khác như một phần của quy trình theo sáng chế, và/hoặc của các quy trình được áp dụng trước hoặc sau quy trình theo sáng chế này, như một phần của quy trình tổng thể mà quy trình theo sáng chế này chỉ là một phần. Tốt hơn nếu toàn bộ quy trình tổng thể này được điều khiển bằng phương pháp điện tử, tốt hơn nữa nếu bằng ít nhất một chương trình máy tính. Tốt hơn nếu quy trình tổng thể này được điều khiển bằng phương pháp điện tử ở mức nhiều nhất có thể.

Tốt hơn nếu việc điều khiển bằng máy tính này cũng cung cấp các dữ liệu và chỉ dẫn để chuyển tiếp từ một máy tính hoặc chương trình máy tính này tới ít nhất một máy tính khác hoặc chương trình máy tính khác hoặc thành phần của chương trình máy tính, nhằm giám sát và/hoặc điều khiển các quy trình khác, gồm có nhưng không chỉ giới hạn ở các quy trình được mô tả trong bản mô tả này.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phần ví dụ dưới đây mô tả một cách chi tiết hơn cách thức mà quy trình theo sáng chế này có thể được vận hành và thu được hiệu quả mong muốn. Phần ví dụ này cũng mô tả cách thức mà quy trình theo sáng chế này có thể được áp dụng như là một phần của quy trình tổng thể lớn hơn để tạo ra các sản phẩm có chất lượng hơn. Hình Fig.1 là sơ đồ khối thể hiện các bước của quy trình và trình tự vận hành trong ví dụ này. Các hỗn hợp dùng trong ví dụ này được biểu thị theo đơn vị khối lượng, và kết quả phân tích mẫu được lấy hằng ngày và tính giá trị trung bình dựa trên các kết quả thu được trong giai đoạn 73 ngày vận hành.

Trên Fig. 1, các số chỉ dẫn tương ứng với các dấu hiệu sau trong yêu cầu bảo hộ:

1. Hỗn hợp hợp kim hàn thô là nguyên liệu cho bước xử lý sơ bộ 100
2. NaOH bổ sung vào bước xử lý sơ bộ 100
3. Lưu huỳnh bổ sung vào bước xử lý sơ bộ 100
4. Xi bọ dạng váng thứ nhất thu được từ bước xử lý sơ bộ 100
5. Xi bọ dạng váng thứ hai thu được từ bước xử lý sơ bộ 100
6. Hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy thu được từ bước xử lý sơ bộ 100
7. Dòng chì cô đặc thứ nhất là sản phẩm đỉnh thu được từ bước chưng cất chân không 200
8. Sản phẩm đáy thứ nhất của bước chưng cất chân không thứ nhất 200
9. Sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất thu được từ đầu cuối lỏng của bước kết tinh 300
10. Sản phẩm giàu thiếc thứ nhất thu được từ bước kết tinh 300
11. Nguyên liệu mới bổ sung vào bước chưng cất chân không thứ hai 400

12. Dòng chì cô đặc thứ hai là sản phẩm đỉnh thu được từ bước chưng cất chân không thứ hai 400
13. Sản phẩm đáy thứ hai thu được từ bước chưng cất chân không thứ hai 400
14. Nhôm cục bổ sung vào bước tinh chế thiếc 500
15. Bazơ thứ ba bổ sung vào bước tinh chế thiếc 500
16. Lưu huỳnh bổ sung vào bước tinh chế thiếc 500
17. Xi bọ chứa Al/Sb/As thu được từ bước tinh chế thiếc 500
18. Xi bọ chứa bazơ thu được từ bước tinh chế thiếc 500
19. Xi bọ chứa lưu huỳnh thu được từ bước tinh chế thiếc 500
20. Sản phẩm thiếc có độ tinh khiết cao thu được từ bước tinh chế thiếc 500
21. Dòng chì cô đặc thứ ba là sản phẩm đỉnh thu được từ bước chưng cất chân không thứ ba 600
22. Sản phẩm đáy thứ ba thu được từ bước chưng cất chân không thứ ba 600
23. Đồng bổ sung vào bước tinh chế chì mềm 700
24. Bazơ thứ nhất bổ sung vào bước tinh chế chì mềm 700
25. Chất oxy hóa thứ nhất bổ sung vào bước tinh chế chì mềm 700
26. Xi bọ dạng váng thứ ba được tạo thành trong bước tinh chế chì mềm 700
27. Dòng hoặc sản phẩm chì mềm tinh khiết thu được từ bước tinh chế chì mềm 700
28. Dòng hoặc sản phẩm chì cứng tinh khiết thu được từ bước tinh chế chì cứng 800
29. Phần sót lại của sản phẩm đỉnh 21 thu được từ công đoạn trước đó
30. Bazơ thứ hai bổ sung vào bước tinh chế chì cứng 800
31. Chất oxy hóa thứ hai bổ sung vào bước tinh chế chì cứng 800
32. Xi bọ dạng váng thứ tư được tạo thành trong bước tinh chế chì cứng 800
33. Nguyên liệu mới bổ sung vào bước xử lý sơ bộ hợp kim hàn thô 100
34. Nguyên liệu mới bổ sung vào bước chưng cất chân không thứ ba 600
35. Nguyên liệu mới bổ sung vào bước kết tinh phân đoạn 300

36. Nguyên liệu mới bổ sung vào bước chưng cất chân không thứ nhất 200
- 100 Bước xử lý sơ bộ
- 200 Bước chưng cất chân không thứ nhất
- 300 Bước kết tinh phân đoạn
- 400 Bước chưng cất chân không thứ hai
- 500 Bước tinh chế thiếc
- 600 Bước chưng cất chân không thứ ba
- 700 Bước tinh chế chì mềm
- 800 Bước tinh chế chì cứng

Để phân tích dòng kim loại nóng chảy, mẫu kim loại lỏng được lấy, được rót vào khuôn và để nguội thành thể rắn. Một bề mặt của mẫu rắn được chuẩn bị bằng cách đưa mẫu này một lần hoặc tốt hơn là nhiều lần qua máy phay Herzog HAF/2 cho đến khi thu được bề mặt sạch và phẳng. Bề mặt mẫu sạch và phẳng này sau đó được phân tích bằng cách sử dụng thiết bị quang phổ phát xạ tia lửa (OES) Spectrolab M của công ty Spectro Analytical Instruments (US), cũng có thể mua qua công ty Ametek (DE), nhờ đó các thông số, tinh thể, bộ dò và ống chứa có thể dễ dàng được chọn và được làm thích nghi để có tính năng thích hợp nhất nhằm đạt được độ chính xác và/hoặc giới hạn phát hiện mong muốn. Việc phân tích cho ra kết quả về nhiều kim loại trong mẫu, bao gồm đồng, bismut, chì, thiếc, antimon, bạc, sắt, kẽm, indi, arsen, niken, cadimi và cả nguyên tố lưu huỳnh, và phần lớn các kim loại này được phân tích với giới hạn phát hiện vào khoảng 1ppm khối lượng.

Để phân tích xỉ bột, các tác giả sáng chế này ưu tiên sử dụng kỹ thuật huỳnh quang tia X (XRF) hiệu chuẩn, tốt hơn nếu sử dụng quang phổ kế PANalytical Axios XRF của công ty PANalytical B.V. (NL). Kỹ thuật này cũng được ưu tiên hơn so với OES nêu trên để phân tích các mẫu kim loại có chứa lượng đáng kể tạp chất, ví dụ như các mẫu lấy từ dòng 6 và các dòng trước đó, như thể hiện trong sơ đồ khối Fig.1. Cũng với kỹ thuật này, có thể dễ dàng lựa chọn và làm thích nghi các chi tiết phù hợp nhất cho mục đích phân tích để tối ưu hóa kết quả về mặt độ chính xác và/hoặc giới hạn phát hiện.

Nguyên liệu ban đầu là hợp kim hàn thô 1 có nguồn gốc từ công đoạn tinh chế nguyên liệu chứa đồng, chì và thiếc trong lò nấu đồng (không được thể hiện), trong đó tạo ra “đồng đen” trung gian chứa khoảng 85% khối lượng Cu. Đồng đen này sau đó được đưa vào lò tinh chế đồng qua một loạt các bước tinh chế hòa luyện (không được thể hiện) để tạo ra một mặt là sản phẩm đồng có độ tinh khiết cao hơn, và mặt khác là nhiều sản phẩm phụ dạng xỉ. Là một phần của các công đoạn tinh chế, nguyên liệu ban đầu là hợp kim hàn thô 1 được thu hồi từ một số xỉ của lò tinh chế này. Việc làm sạch hợp kim hàn thô này được thực hiện bằng chuỗi các bước xử lý sơ bộ 100 để loại bỏ lượng đáng kể các tạp chất kim loại có khả năng tác động tiêu cực tới bước chưng cất chân không sau đó. Các tạp chất đích của bước làm sạch này chủ yếu là Cu, Fe, Ni và/hoặc Zn, và mục đích của bước làm sạch hợp kim hàn thô này là để hợp kim hàn có thể được xử lý tiếp một cách trôi chảy và hoàn hảo, bằng phương pháp chưng cất chân không.

Hợp kim hàn thô 1 thu được từ các công đoạn tinh chế trước đó có nhiệt độ vào khoảng 835°C. Trong bước thứ nhất của chuỗi công đoạn làm sạch 100, hợp kim hàn được làm nguội xuống tới 334°C, và việc này được thực hiện trong hai bước. Trong bước làm nguội thứ nhất, hợp kim hàn thô được làm nguội đến khoảng 500°C và xỉ bột thứ nhất được loại ra khỏi bề mặt của khối kim loại nóng chảy. Trong bước làm nguội thứ hai, hợp kim hàn thô được làm nguội tiếp xuống tới 334°C và xỉ bột thứ hai được loại ra khỏi bề mặt của khối kim loại nóng chảy. Bước làm nguội này tạo ra xỉ bột toàn phần chứa phần lớn đồng có mặt trong hợp kim hàn thô, và được loại ra dưới dạng sản phẩm phụ (không được thể hiện) và được tái tuần hoàn tới một trong các bước xử lý bằng hòa luyện trước đó. Tổng lưu lượng và hàm lượng của các kim loại được quan tâm trong hợp kim hàn trung gian còn lại (dòng 1) được trình bày trong Bảng 1. Hàm lượng đồng trong hợp kim hàn đã được giảm xuống tới mức trung bình là 3,0000% khối lượng nhờ chuỗi các bước làm nguội và loại bỏ xỉ bột này. Hàm lượng Fe và Zn trong hợp kim hàn cũng được giảm đáng kể. Toàn bộ pha xỉ bột tạo thành trong công đoạn làm nguội này được loại ra (không được thể hiện) và được tái tuần hoàn tới bước nấu chảy trong quy trình, sao cho các kim loại quý chứa trong đó có thể được làm cho bay hơi nhiều nhất có thể.

Bảng 1: Hợp kim hàn thô sau bước làm nguội

Kim loại	Hợp kim hàn thô 1, % khối lượng
tấn/ngày	98,4
Bi	0,0163
Cu	3,0000
Fe	0,0007
Ni	0,0015
Pb	69,5000
Sb	0,8305
Sn	26,7414
Zn	0,0028
Ag	0,0290
Au	0,0010
As	0,0515
Cd	0,0010
In	0,0125
S	0,0025
Te	0,0007
Tổng lượng	100,1914

Trong phần thứ hai của chuỗi công đoạn làm sạch 100, natri hydroxit rắn (dòng 2) được bổ sung vào hợp kim hàn trung gian có thành phần như nêu trong Bảng 1. Trong bước xử lý này, kẽm được liên kết với natri hydroxit, có lẽ là để tạo ra Na_2ZnO_2 , và tạo thành một pha riêng dưới dạng xỉ bột rắn dạng váng thứ nhất tách biệt khỏi hợp kim hàn và được loại ra theo dòng 4. Do đó, hàm lượng kẽm trong dòng hợp kim hàn 6 lại được giảm tiếp. Lượng natri hydroxit được điều chỉnh sao cho hàm lượng Zn trong hợp kim hàn được giảm xuống còn 13ppm khối lượng (Bảng 2). Xỉ bột tạo ra trong bước này cũng được tái tuần hoàn (dòng 4) tới bước nấu chảy trước đó, nơi kẽm có thể được làm cho bốc khói và được thu hồi dưới dạng bụi kẽm oxit.

Trong phần tiếp theo của chuỗi công đoạn làm sạch 100, sau khi bổ sung natri hydroxit và loại ra pha xỉ bột rắn dạng váng thứ nhất 4, một lượng lưu huỳnh nguyên tố (dòng 3), bằng khoảng 130% hệ số tỷ lượng so với lượng đồng có mặt trong pha kim loại

này, cũng được bổ sung vào để làm giảm tiếp hàm lượng đồng trong hợp kim hàn. Lưu huỳnh nguyên tố được sử dụng là lưu huỳnh dạng hạt mua từ công ty Zakłady Chemiczne Siarkopol ở Tarnobrzeg (PL). Lưu huỳnh 3 này phản ứng chủ yếu với đồng để tạo ra đồng sulfua, chất này di chuyển vào xỉ bọt dạng váng thứ hai. Xỉ bọt dạng váng thứ hai này sau đó được loại ra theo dòng 5 và được tái tuần hoàn đến bước xử lý thích hợp trước đó. Sau khi bổ sung lưu huỳnh ở bước 100, một lượng natri hydroxit nữa (dòng 2) được bổ sung vào để tạo liên kết hóa học với lượng vết của lưu huỳnh còn sót lại và tạo ra xỉ bọt khác. Sau một khoảng thời gian để cho phản ứng xảy ra, một nhúm lưu huỳnh dạng hạt 3 được rắc/rải lên trên bề mặt bể kim loại. Lưu huỳnh này bắt lửa và đốt cháy mọi hydro có thể thoát ra từ lớp chất lỏng dưới dạng sản phẩm phụ của phản ứng. Sau đó, một lượng nhỏ cát trắng được rắc/rải lên trên bề mặt bể kim loại để làm khô/làm cứng xỉ bọt trước khi loại chúng ra khỏi quy trình (dòng này không được thể hiện trên hình vẽ) và tái tuần hoàn chúng tới bước trước đó của quy trình. Hợp kim hàn sạch thu được như vậy (dòng 6, với lưu lượng và thành phần được trình bày trong Bảng 2) chỉ còn chứa 38ppm Cu và được xử lý tiếp dưới dạng hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy thu được từ bước xử lý sơ bộ 100 bằng cách chưng cất chân không ở bước 200. Xỉ bọt dạng váng thứ hai 5 được tái xử lý trong quy trình tinh chế trước đó, sao cho các kim loại quý chứa trong đó có thể được làm cho bay hơi.

Bảng 2: Hợp kim hàn sạch để chưng cất chân không

Kim loại	Hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy 6, % khối lượng
tấn/ngày	72,0
Bi	0,0326
Cu	0,0038
Fe	0,0004
Ni	0,0009
Pb	73,1206
Sb	0,8012
Sn	25,8694
Zn	0,0013

Ag	0,0500
As	0,0871
Au	0,0015
Cd	0,0020
In	0,0202
S	0,0053
Te	0,0010
Tổng lượng	99,9973

Hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy 6 được xử lý tiếp bằng phương pháp chưng cất chân không (bước 200), ở nhiệt độ trung bình là 982°C và áp suất tuyệt đối trung bình là 0,012 mbar (1,2 Pa). Bước chưng cất chân không này tạo ra hai dòng sản phẩm. Một mặt chúng ta thu được dòng sản phẩm đỉnh 7 là dòng chì cô đặc thứ nhất chứa chủ yếu là chì và mặt khác chúng ta thu được sản phẩm đáy thứ nhất 8 của bước chưng cất thứ nhất 200 là dòng sản phẩm chứa chủ yếu là thiếc. Lưu lượng và thành phần của hai dòng sản phẩm chưng cất 7 và 8 này được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3: Các dòng sản phẩm của bước chưng cất chân không thứ nhất 200

	Sản phẩm đỉnh 7, % khối lượng	Sản phẩm đáy 8, % khối lượng
tấn/ngày	61,8	24,8
Bi	0,0425	0,0014
Cu	0,0000	0,0122
Fe	0,0000	0,0015
Ni	0,0000	0,0028
Pb	99,5375	1,0055
Sb	0,2233	1,9800
Sn	0,1006	96,3129
Zn	0,0018	0,0001
Ag	0,0031	0,1400
As	0,0746	0,0700

Au	0,0000	0,0043
Cd	0,0024	0,0000
In	0,0057	0,0460
S	0,0071	0,0000
Te	0,0014	0,0000
Tổng lượng	100,0000	99,5767

Bước chung cất chân không thứ nhất 200 được thực hiện theo chế độ liên tục, và có thể được vận hành trong thời gian khoảng ba (3) năm mà không thấy có hiện tượng gây nghẽn hoặc gây tắc thiết bị chung cất do sự tạo thành các hợp chất nội kim loại.

Dòng chì cô đặc thứ nhất 7 lấy từ thiết bị chung cất có nhiệt độ vào khoảng 562°C. Nhiệt độ này của dòng 7 được điều chỉnh tới khoảng 450°C trong khi khuấy trước khi dòng này được tinh chế tiếp. Khối lượng khoảng 100-120 tấn của dòng 7 được gom trong bể chứa. Lượng này được đưa từng mẻ một vào công đoạn tinh chế chì mềm 700. Mẫu thử được lấy từ mỗi mẻ liệu và được phân tích hàm lượng As, Sn và Sb để xác định lượng natri hydroxit rắn (dòng 24) và lượng natri nitrat rắn (dòng 25) cần dùng cho phản ứng với As, Sn và Sb có mặt trong pha kim loại này, và các lượng này được bổ sung vào dưới dạng bazơ thứ nhất và chất oxy hóa thứ nhất. Việc lấy mẫu và phân tích được lặp lại sau một khoảng thời gian để phản ứng xảy ra và sau khi loại bỏ xỉ bột dạng váng thứ ba 26 tạo thành bởi phản ứng. Nếu kết quả chưa được thỏa mãn, thì bước xử lý này được lặp lại. Tính cho tổng lượng chì mềm được tạo ra trong giai đoạn 73 ngày vận hành, thì đã sử dụng 29,3 tấn natri hydroxit (401 kg/ngày) và 15,5 tấn natri nitrat (212 kg/ngày) trong quy trình để loại bỏ trung bình 46 kg/ngày As, 62 kg/ngày Sn và 138 kg/ngày Sb, với tổng lượng trung bình của 3 nguyên tố này là 246 kg/ngày, từ nguyên liệu nạp vào bước 700 theo dòng 7. Bước tinh chế này cũng tạo ra trong mỗi mẻ pha xỉ bột dạng váng thứ ba chứa phần lớn As, Sn và Sb có mặt trong dòng chì cô đặc thứ nhất 7 và được loại ra dưới dạng sản phẩm phụ (dòng 26). Pha xỉ bột dạng váng thứ ba này được lấy mẫu và được phân tích để xác định hàm lượng clo bằng phương pháp theo tiêu chuẩn DIN EN 14582. Kết quả phân tích cho thấy clo có mặt với hàm lượng khoảng 129ppm khối lượng. Sản phẩm chì mềm chất lượng cao 27 sau đó được rót vào các khuôn đúc và để cho hóa rắn và nguội đi thành các thỏi chì.

Trong phần lớn các mẻ này, một lượng nhỏ đồng 23 được bổ sung tới nguyên liệu nạp vào bước 700 để tạo ra một lượng chì mềm chứa Cu. Sự có mặt của lượng nhỏ đồng này có tác dụng cải thiện các đặc tính cơ học của chì mềm, làm cho chì mềm thích hợp hơn để được cán thành tấm chì dùng trong xây dựng hoặc để bọc chì lên các bề mặt. Một vài mẻ chứa hàm lượng trung bình Bi nêu trên cũng được giữ riêng dưới dạng chì mềm giàu Bi, có thể được chấp nhận trong các ứng dụng cuối đặc biệt và có lợi ở chỗ các nguyên liệu thô chứa Bi có thể được chấp nhận một cách dễ dàng hơn để dùng trong quy trình theo sáng chế này và/hoặc trong các quy trình trước đó mà cung cấp nguyên liệu cho quy trình này. Việc tinh chế chì mềm này được thực hiện từng mẻ trong cùng một thiết bị để tinh chế chì cứng, như sẽ được mô tả dưới đây. Khu vực chuyển tiếp giữa các mẻ chì mềm và chì cứng tạo ra một lượng chất trung gian, được thương mại hóa với tên gọi “chì mềm chưa tinh chế”. Năng suất trung bình hàng ngày (trong suốt giai đoạn sản xuất kéo dài 73 ngày) và thành phần của các dòng sản phẩm chì mềm cuối 27 khác nhau này được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 4: Thành phần các sản phẩm chì mềm cuối 27 (% khối lượng)

	Chì mềm chưa tinh chế	Chì mềm chứa Cu	Chì mềm giàu Bi
tấn/ngày	5,7	39,8	14,8
Bi	0,0905	0,0319	0,0568
Cu	0,0001	0,0428	0,0008
Fe	0,0000	0,0000	0,0000
Ni	0,0000	0,0000	0,0000
Pb	99,6306	99,9026	99,9240
Sb	0,2279	0,0000	0,0000
Sn	0,0208	0,0006	0,0004
Zn	0,0001	0,0001	0,0001
Ag	0,0032	0,0034	0,0025
As	0,0259	0,0002	0,0002
Cd	0,0002	0,0000	0,0000
In	0,0007	0,0001	0,0001
S	0,0006	0,0003	0,0003

Te	0,0000	0,0000	0,0000
Au	0,0000	0,0000	0,0000
Tổng lượng	99,7727	99,9820	99,9852

Sản phẩm đáy thứ nhất 8 thu được từ bước chưng cất chân không thứ nhất 200 được trộn với sản phẩm đáy thứ ba 22 thu được từ bước chưng cất chân không thứ ba 600 sau đó và hỗn hợp thu được được nạp vào vùng thứ tư của thiết bị kết tinh thứ nhất có 12 vùng nhiệt độ. Thiết bị kết tinh này là bình hình trụ được đặt nghiêng nhẹ so với phương nằm ngang và có trục vít quay bên trong để dịch chuyển các tinh thể được tạo ra từ đầu cuối thấp hơn tới đầu cuối cao hơn của bình hình trụ. Các vùng nhiệt độ này được đánh số từ 0 đến 11 từ đầu cuối thấp hơn tới đầu cuối cao hơn. Bằng cách đốt nóng và làm nguội thích hợp, đã thiết lập được profin/biên độ nhiệt độ bên trong thiết bị kết tinh này. Nhiệt độ của vùng 3 nơi tiếp nhận nguyên liệu được kiểm soát để bằng khoảng 210°C. Nhiệt độ này được tăng lên từng bước một từ vùng 3 tới vùng 11 (230-250°C) trong thiết bị kết tinh, nơi các tinh thể giàu thiếc được lấy ra khỏi thiết bị. Nhiệt độ này được giảm nhẹ xuống trong thiết bị kết tinh, từ vùng 3 tới vùng 0 (199°C), nhưng được tăng trở lại trong vùng 0, lên tới khoảng 220°C, để đảm bảo rằng nhiệt độ ở vùng này luôn được giữ ở mức cao hơn đường pha lỏng trong giản đồ pha, sao cho tránh được mọi sự phát triển của pha rắn trên các cánh của trục vít, nếu không thì có thể cần phải có sự can thiệp của người vận hành và tạm dừng hoạt động của thiết bị.

Trước khi nạp dòng nguyên liệu vào thiết bị kết tinh, dòng này được cho đi qua bình đệm có sức chứa sản phẩm trong vài giờ, trong đó sản phẩm được khuấy trộn nhẹ để làm phẳng mọi sự thay đổi nhiệt độ có thể xảy ra trước đó, sao cho nhiệt độ của nguyên liệu nạp vào vùng 3 của thiết bị kết tinh là tương đối không đổi và mọi sự thay đổi nhiệt độ xảy ra rất chậm. Ngoài ra, nhiệt độ của nguyên liệu nạp vào vùng 3 được duy trì ở mức cao hơn nhiệt độ trong vùng 3 của thiết bị kết tinh, để tránh sự tạo thành pha rắn trong hệ thống cấp liệu. Sau khi nhập vào vùng 3 của thiết bị kết tinh, dòng nguyên liệu này được làm nguội và đi vào khoảng nhiệt độ trong đó dòng này được tách ra thành pha rắn gồm các tinh thể nhỏ giàu thiếc, ở trạng thái cân bằng với pha lỏng nghèo thiếc nhưng giàu chì và các kim loại quý. Sự tăng nhiệt độ của pha lỏng khi chuyển dịch xuống dưới thiết bị kết tinh từ vùng 1 xuống vùng 0 có lợi ở chỗ ngăn ngừa được sự phát triển của các tinh thể rắn trên mép của các cánh trục vít trong phần thấp hơn của bình

hình trụ, sao cho vẫn còn đủ khoảng không bên dưới các cánh trục vít này để pha lỏng có thể chảy từ đầu cuối cao hơn xuống đầu cuối thấp hơn của bình hình trụ.

Thiết bị kết tinh này được đặt nằm nghiêng, sao cho pha lỏng trong thiết bị có thể dễ dàng chuyển dịch nhờ trọng lượng từ đầu cuối cao hơn tới đầu cuối thấp hơn của thiết bị. Trục vít quay trong thiết bị kết tinh dịch chuyển các tinh thể theo hướng ngược lại xuyên qua pha lỏng liên tục có mặt trong thiết bị kết tinh. Mức pha lỏng trong thiết bị kết tinh được duy trì dưới điểm làm tràn các tinh thể, để giảm thiểu lượng chất lỏng cuốn theo cùng với sản phẩm giàu thiếc thứ nhất, nhưng vẫn đủ cao để tạo điều kiện thuận lợi cho việc truyền nhiệt từ thành bình tới các chất chứa trong bình. Khi chuyển dịch tới đầu cuối cao hơn thì các tinh thể rắn trở nên giàu thiếc hơn, và về cơ bản thì tất cả chì và các kim loại quý từ nguyên liệu được thu nhận vào trong dịch xả thứ nhất rời khỏi thiết bị kết tinh ở đầu cuối thấp hơn. Dịch xả thứ nhất này còn chứa một lượng đáng kể thiếc nhưng ở nồng độ thấp hơn nồng độ thiếc trong nguyên liệu nạp vào thiết bị kết tinh.

Tinh thể Sn được lấy ra từ đầu cuối cao hơn của thiết bị kết tinh thứ nhất và được đưa vào vùng thứ tư (cũng là vùng 3) của thiết bị kết tinh thứ hai cũng có 12 vùng nhiệt độ được đánh số từ 0 đến 11. Trong thiết bị kết tinh thứ hai này cũng thiết lập profin/biên độ nhiệt độ tương tự như trong thiết bị kết tinh thứ nhất, diễn ra quá trình tách tiếp dịch xả thứ hai khỏi các tinh thể giàu thiếc thứ nhất trước khi các tinh thể này rời khỏi thiết bị kết tinh thứ hai tại đầu cuối cao hơn (dòng 10).

Antimon được nạp vào cùng với nguyên liệu cho thiết bị kết tinh và chủ yếu chuyển dịch theo dòng chảy chính của thiếc. Dịch xả từ thiết bị kết tinh thứ hai được tái tuần hoàn đến thiết bị kết tinh thứ nhất, nơi chúng được trộn với nguyên liệu đầu vào. Khi nồng độ Pb đã dư, dịch xả từ thiết bị kết tinh thứ hai này tạm thời được tái tuần hoàn đến nguyên liệu đầu vào của bước chưng cất chân không thứ nhất 200 trước đó để duy trì hệ số nồng độ cao hơn của Ag giữa dòng đáy của chưng cất chân không 8 và sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất 9. Cũng vậy, khi nồng độ Cu trong các dòng của thiết bị kết tinh, và do vậy trong cả dịch xả từ thiết bị kết tinh thứ hai, thì tốt hơn nếu dịch xả này – ít nhất là tạm thời - được tái tuần hoàn đến bước xử lý nằm trước đầu vào của thiết bị kết tinh thứ nhất, tốt hơn là tới nguyên liệu nạp vào bước thứ nhất của chuỗi công đoạn làm sạch 100, để được trộn với hỗn hợp hợp kim hàn thô 1.

Sản phẩm dịch xạ giàu bạc thứ nhất rời khỏi thiết bị kết tinh thứ nhất dưới dạng sản phẩm phụ là hợp kim Sn/Pb chứa phần lớn Ag có mặt trong nguyên liệu nạp vào thiết bị kết tinh này. Lưu lượng và thành phần của các dòng sản phẩm đầu ra 9 và 10 từ tổ hợp 2 thiết bị kết tinh ở bước 300 được trình bày trong Bảng 5. Sb cũng được làm giàu trong pha tinh thể giàu thiếc thứ nhất rời khỏi thiết bị kết tinh thứ hai, nhưng một lượng Sb cũng được thu nhận vào trong sản phẩm dịch xạ giàu bạc thứ nhất. Lưu tốc và thành phần của sản phẩm dịch xạ giàu bạc 9 được trình bày trong Bảng 5. Tạm thời và tùy thuộc vào thành phần của nó, sản phẩm dịch xạ giàu bạc này được tái tuần hoàn từ đầu cuối thấp hơn của thiết bị kết tinh thứ nhất tới nguyên liệu đầu vào của thiết bị kết tinh thứ nhất để tăng cường hơn nữa hệ số nồng độ của Ag trong nguyên liệu nạp vào thiết bị kết tinh (các dòng 8+22) so với sản phẩm dịch xạ giàu bạc thứ nhất 9.

Bảng 5: Các dòng sản phẩm của tổ hợp thiết bị kết tinh

	Sản phẩm dịch xạ giàu bạc thứ nhất 9, % khối lượng	Sản phẩm giàu thiếc thứ nhất 10, % khối lượng
tân/ngày	1,3	27,0
Bi	0,0079	0,0010
Cu	0,2900	0,0014
Fe	0,0012	0,0016
Ni	0,0215	0,0023
Pb	16,5000	0,2387
Sb	0,4020	2,1000
Sn	79,5000	97,0536
Zn	0,0042	0,0000
Ag	2,8000	0,0100
As	0,1144	0,0680
Cd	0,0001	0,0000
In	0,1039	0,0411
S	0,0000	0,0000
Te	0,0000	0,0000
Au	0,0129	0,0034
Tổng lượng	99,7581	99,5211

Sản phẩm dịch xạ giàu bạc thứ nhất 9 lấy từ thiết bị kết tinh thứ nhất được chuyển đến bước tinh chế sau đó (không được thể hiện) để thu hồi tất cả các kim loại quý cũng như Sn và Pb. Nhằm mục đích này, sản phẩm dịch xạ giàu bạc này được đúc thành các điện cực anot và đưa tới bước điện phân, trong đó các điện cực catot chứa Pb và Sn tinh khiết được tạo ra và các kim loại khác được giữ lại trong bùn anot. Các điều kiện thông dụng của bước điện phân này là: chất điện phân trên cơ sở axit hexaflosilicic (H_2SiF_6), axit floboric và/hoặc phenyl axit sulphonc; nhiệt độ khoảng 40°C ; mật độ dòng 140-200 A/m^2 ; khoảng cách giữa các điện cực 100 mm. Antimon có thể được bổ sung vào hỗn hợp anot, thông thường tới nồng độ khoảng 1,5% khối lượng. Điều này có lợi ở chỗ bùn anot được giữ ở trạng thái bám vào các điện cực anot chứ không phân tán vào trong chất điện phân. Để tránh hiện tượng thụ động hóa toàn bộ anot, kìm hãm quá trình điện phân, một phần của các điện cực anot này có thể được loại bỏ theo định kỳ và liên tục, bùn anot bám vào anot được loại bỏ, ví dụ bằng phương pháp cơ học, và các điện cực anot đã được làm sạch sau đó được thay vào trong bể điện phân. Các điện cực anot cũng có thể được thiết kế sao cho khi các điện cực anot sạch đã đủ mỏng thì chúng sẽ được xử lý hiệu quả hơn bằng cách nấu chảy thành các điện cực anot mới. Bùn anot (trung bình khoảng 180 kg/ngày) được thu hồi, ví dụ bằng cách lọc, từ chất điện phân bị cuốn theo và bùn anot này còn chứa khoảng 20% khối lượng bạc và một hàm lượng nhỏ hơn vàng, cùng với hầu hết các kim loại khác có mặt trong sản phẩm dịch xạ giàu bạc thứ nhất, bao gồm antimon và các kim loại nhóm platin (PGM). Bùn anot này được xử lý tiếp để thu hồi của bạc và các kim loại quý khác. Phần lọc được tái tuần hoàn đến bể điện phân.

Các tinh thể giàu thiếc thứ nhất 10 lấy ra từ thiết bị kết tinh thứ hai được xử lý tiếp qua bước chưng cất chân không thứ hai 400, vận hành ở nhiệt độ trung bình là 1049°C và áp suất tuyệt đối trung bình là 0,005 mbar (0,5 Pa). Trong suốt chu kỳ 73 ngày vận hành, 157,6 tấn nguyên liệu thô chứa chì 11, trung bình khoảng 2,2 tấn mỗi ngày, được bổ sung từ từ vào các tinh thể giàu thiếc thứ nhất để giữ ở mức thấp điểm hóa rắn của sản phẩm đỉnh thu được từ bước 400. Lưu lượng và thành phần của dòng 11 được trình bày trong Bảng 6.

Bảng 6: Nguyên liệu bổ sung cấp vào chưng cất chân không thứ hai

	Nguyên liệu chứa 11, % khối lượng
tấn/ngày	2,2
Bi	0,0299
Cu	0,0161
Fe	0,0018
Ni	0,0003
Pb	58,8711
Sb	0,0006
Sn	41,0558
Zn	0,0001
Ag	0,0036
As	0,0015
Cd	0,0000
In	0,0017
S	0,0002
Te	0,0000
Au	0,0001
Tổng lượng	99,9827

Bước chưng cất chân không thứ hai 400 tạo ra hai dòng sản phẩm. Một mặt chúng ta thu được sản phẩm đỉnh 12 là dòng sản phẩm chứa phần lớn là chì, antimon và bạc từ nguyên liệu nạp vào, cộng với một lượng thiếc, và mặt khác chúng ta thu được sản phẩm đáy thứ hai 13 là dòng sản phẩm chứa chủ yếu là thiếc chỉ với lượng vết của các hợp phần khác. Lưu lượng và thành phần của hai dòng sản phẩm chưng cất 12 và 13 này được trình bày trong Bảng 7.

Bảng 7: Các dòng sản phẩm của bước chưng cất chân không thứ hai

	Sản phẩm đỉnh 12, % khối lượng	Sản phẩm đáy 13, % khối lượng
tấn/ngày	3,6	25,6
Bi	0,0189	0,0004
Cu	0,0000	0,0028
Fe	0,0000	0,0019
Ni	0,0000	0,0025
Pb	37,8602	0,0011
Sb	13,0000	0,3800
Sn	47,7097	99,4584
Zn	0,0000	0,0000
Ag	0,0560	0,0029
As	0,3900	0,0178
Au	0,0000	0,0036
Cd	0,0000	0,0000
In	0,3050	0,0006
S	0,0001	0,0000
Te	0,0000	0,0000
Tổng lượng	99,3400	99,8719

Bước chưng cất chân không thứ hai 400 được thực hiện theo chế độ liên tục, và có thể được vận hành trong thời gian khoảng ba (3) năm mà không thấy có hiện tượng gây nghẽn hoặc gây tắc thiết bị chưng cất do sự tạo thành các hợp chất nội kim loại.

Sản phẩm đáy thứ hai 13 từ bước 400 được tinh chế tiếp từng mẻ trong ba bước liên tiếp, được thể hiện chung trong sơ đồ khối là bước tinh chế thiếc 500. Bước tinh chế thiếc thứ nhất bao gồm việc làm nguội sản phẩm đáy thứ hai 13 và bổ sung một lượng nhôm cục (dòng 14) vào sản phẩm đáy thứ hai đã có nhiệt độ trung bình khoảng 430°C, dưới điều kiện có khuấy, để phản ứng với và loại bỏ Sb và As xuống tới mức tuân thủ các tiêu chuẩn công nghiệp quốc tế. Lượng Al cần bổ sung được xác định trên cơ sở phân tích sản phẩm đáy thứ hai 13 và là lượng cao hơn so với lượng yêu cầu theo hệ số tỷ lượng. Sau phản ứng, hỗn hợp thu được được phân tích lại và, nếu kết quả vẫn

chưa đạt, đặc biệt đối với hàm lượng Sb, thì một lượng bổ sung Al được đưa vào để kích hoạt bước phản ứng thứ hai. Tính tổng thể, thì trung bình khoảng 4,3 kg Al được sử dụng cho mỗi tấn sản phẩm đáy thứ hai 13. Khoảng 30 phút sau lần bổ sung cuối cùng, việc đốt nóng và khuấy được dừng lại và hỗn hợp kim loại lỏng nóng chảy được để cho nguội xuống. Trong quá trình làm nguội này, xuống tới nhiệt độ trung bình khoảng 250°C, lớp Al/Sb/As chứa xỉ bột được tạo thành và xỉ bột này định kỳ được loại ra khỏi bề mặt của khối kim loại nóng chảy. Xỉ bột này được thu gom và được tích trữ trong thùng thép hai lớp vỏ, khô và kín để ngăn ngừa tiếp xúc với nước hoặc hơi ẩm có thể dẫn đến sự tạo thành stibin và/hoặc arsin. Các thùng này được lấy ra dưới dạng sản phẩm phụ (dòng 17) và được tái tuần hoàn đến bước hòa luyện trước đó, nơi chúng được đưa ở trạng thái vẫn đóng kín vào bể kim loại nóng chảy và/hoặc xỉ, nhờ đó tránh được nguy cơ tiếp xúc với hơi ẩm.

Sau khi nâng nhiệt độ của sản phẩm thiếc một lần nữa lên đến khoảng 330°C, khối kim loại nóng chảy thu được được đưa vào bước tinh chế thiếc thứ hai trong đó natri hydroxit rắn (dòng 15) được bổ sung làm bazơ thứ ba. Trong bước xử lý này, nhôm được liên kết với natri hydroxit, có lẽ là để tạo ra Na_3AlO_3 , và tạo thành một pha riêng và tách ra khỏi khối kim loại nóng chảy dưới dạng xỉ bột rắn dạng váng và được loại ra theo dòng 18. Sau khi để một thời gian cho xảy ra phản ứng, một nhúm lưu huỳnh dạng hạt được rắc/rải trên lên trên bề mặt bể kim loại. Lưu huỳnh này bắt lửa và đốt cháy mọi hydro có thể thoát ra từ khối kim loại nóng chảy dưới dạng sản phẩm phụ từ phản ứng. Do đó, hàm lượng nhôm trong sản phẩm đáy thứ hai 13 được giảm tiếp. Lượng natri hydroxit cần bổ sung được điều chỉnh sao cho hàm lượng nhôm trong sản phẩm đáy thứ hai được giảm xuống dưới giới hạn phát hiện là 1ppm khối lượng (Bảng 8). Xỉ bột tạo thành trong bước này cũng được tái tuần hoàn (dòng 18) tới bước hòa luyện trước đó.

Trong bước tinh chế thiếc thứ ba và là bước tinh chế thiếc cuối cùng, một lượng lưu huỳnh nguyên tố (dòng 16) được bổ sung vào để làm giảm tiếp hàm lượng đồng trong khối kim loại nóng chảy và để loại bỏ mọi natri hydroxit vẫn còn sót lại từ bước tinh chế thiếc thứ hai. Lưu huỳnh nguyên tố được sử dụng là dạng hạt của lưu huỳnh mua từ công ty Zakłady Chemiczne Siarkopol ở Tarnobrzeg (PL). Lưu huỳnh 16 này phản ứng chủ yếu với đồng để tạo ra đồng sulfua và với natri hydroxit để tạo ra Na_2SO_2 di chuyển vào một pha xỉ bột dạng váng khác. Sau khi bổ sung lưu huỳnh, máy khuấy được giữ cho vận hành trong khoảng 10 phút để oxy hóa mọi lượng vết của lưu huỳnh còn sót

lại và tạo thành xỉ bột khác. Xỉ bột này được loại ra khỏi khối kim loại nóng chảy theo dòng 19. Sản phẩm Sn có độ tinh khiết cao thu được như vậy (dòng 20, với lưu lượng và thành phần được trình bày trong Bảng 8) chỉ chứa 14ppm Cu và được đúc thành thỏi nặng 22 kg, xếp chồng, cân và buộc đai. Xỉ bột chứa lưu huỳnh 19 được tái xử lý tới bước hòa luyện trước đó.

Bảng 8: Sản phẩm Sn cuối có độ tinh khiết cao

	Sn có độ tinh khiết cao 20, % khối lượng
tấn/ngày	24,6
Bi	0,0001
Cu	0,0014
Fe	0,0004
Ni	0,0000
Pb	0,0008
Sb	0,0160
Sn	99,9758
Zn	0,0000
Ag	0,0030
As	0,0006
Au	0,0001
Cd	0,0000
In	0,0006
S	0,0000
Te	0,0000
Al	0,0001
Tổng lượng	99,9989

Sản phẩm đỉnh 12 của bước chưng cất chân không thứ hai 400 được xử lý tiếp trong bước chưng cất chân không thứ ba 600, vận hành ở nhiệt độ trung bình là 1000°C và áp suất tuyệt đối trung bình là 0,033 mbar (3,3 Pa). Bước chưng cất chân không thứ ba 600 này tạo ra hai dòng sản phẩm. Một mặt, chúng ta thu được sản phẩm đỉnh 21 là

dòng sản phẩm chứa chủ yếu là chì và antimon, và mặt khác chúng ta thu được sản phẩm đáy thứ ba 22 là dòng sản phẩm chứa chủ yếu là thiếc và một phần của antimon, cộng với hầu hết các kim loại quý có mặt trong nguyên liệu chưng cất. Lưu lượng và thành phần của hai dòng sản phẩm chưng cất này 21 và 22 được trình bày trong Bảng 9.

Bảng 9: Các dòng sản phẩm của bước chưng cất chân không thứ ba

	Sản phẩm đỉnh 21, % khối lượng	Sản phẩm đỉnh đáy 22, % khối lượng
tấn/ngày	5,5	2,5
Bi	0,0474	0,0011
Cu	0,0000	0,0265
Fe	0,0000	0,0004
Ni	0,0000	0,0075
Pb	90,1133	0,7827
Sb	9,1014	2,1363
Sn	0,5379	96,8647
Zn	0,0002	0,0001
Ag	0,0100	0,0950
As	0,4700	0,0730
Cd	0,0019	0,0000
In	0,1860	0,0297
S	0,0022	0,0000
Te	0,0013	0,0000
Au	0,0000	0,0000
Tổng lượng	100,4716	100,0170

Bước chưng cất chân không thứ ba 600 này được thực hiện theo chế độ liên tục, và có thể vận hành trong thời gian khoảng ba (3) năm mà không thấy có hiện tượng gây nghẽn hoặc gây tắc thiết bị chưng cất do sự tạo thành các hợp chất nội kim loại.

Sản phẩm đáy thứ ba 22 được tái tuần hoàn đến thiết bị kết tinh thứ nhất trước bước 300, nơi chúng được trộn với sản phẩm đáy thứ nhất 8 thu được từ bước 200, để thu hồi các kim loại quý chứa trong đó.

Sản phẩm đỉnh 21 được tinh chế tiếp ở bước 800, từng mẻ trong cùng một thiết bị được sử dụng trong bước tinh chế chì mềm 700 để xử lý dòng chì cô đặc thứ nhất dưới dạng dòng sản phẩm đỉnh 7 thu được từ bước chưng cất chân không thứ nhất 200. Trong giai đoạn vận hành 73 ngày, 810,2 tấn sản phẩm đỉnh khác từ bước chưng cất chân không thứ ba còn để lại từ công đoạn trước đó (dòng 29), tức trung bình khoảng 11,1 tấn/ngày, được trộn với dòng 21 và được tinh chế cùng với nhau. Việc tinh chế chì cứng này được thực hiện từng mẻ với tổng lưu lượng nguyên liệu là 100-120 tấn. Trong suốt 73 ngày vận hành trong phần Ví dụ này, thiết bị được sử dụng khoảng 9 ngày cho công đoạn tinh chế 1159 tấn chì cứng, tức khoảng 129 tấn/ngày, và 43 ngày cho công đoạn tinh chế tổng cộng 4400 tấn các sản phẩm chì mềm như được mô tả trên đây, tức trung bình khoảng 102 tấn/ngày.

Khối kim loại nóng chảy chứa nguyên liệu chì cứng cho bước tinh chế chì cứng 800 trước tiên được đun nóng lên đến khoảng 450°C trong khi khuấy. Mẫu thử được lấy và được phân tích hàm lượng As và Sn để xác định lượng natri hydroxit rắn (dòng 30) và natri nitrat rắn (dòng 31) được cho là cần thiết để loại bỏ As và Sn ra khỏi pha kim loại lỏng nóng chảy, và lượng cần thiết các chất này được đưa vào dưới dạng bazơ thứ hai và chất oxy hóa thứ hai. Trong suốt giai đoạn 73 ngày vận hành trong Ví dụ này, tổng cộng 15,2 tấn natri hydroxit (trung bình 208 kg/ngày) cùng với 7,6 tấn natri nitrat (trung bình 104 kg/ngày) đã được đưa vào bước tinh chế để loại bỏ trung bình 26 kg/ngày As và 32 kg/ngày Sn từ các dòng 21 và 29 được kết hợp cùng nhau trong bước 800. Hầu như tất cả 1502 kg/ngày Sb có mặt trong các dòng nguyên liệu nạp vào bước tinh chế chì cứng 800 được giữ lại trong sản phẩm chì cứng đã tinh chế 28. Bước tinh chế chì cứng này tạo thành toàn bộ pha xỉ bột dạng váng thứ tư chứa phần lớn lượng As và Sn có mặt trong các sản phẩm đỉnh 21 và 29 và được loại ra dưới dạng sản phẩm phụ (dòng 32). Pha xỉ bột dạng váng thứ tư này được lấy mẫu và được phân tích để xác định hàm lượng clo bằng phương pháp theo DIN EN 14582. Kết quả phân tích cho thấy lượng clo có mặt là khoảng 130ppm tính theo khối lượng. Lưu lượng và thành phần của dòng sản phẩm cuối là chì cứng đã tinh chế 28 được trình bày trong Bảng 10.

Bảng 10: Thành phần của sản phẩm cuối là chì cứng

	Chì cứng 28, % khối lượng
Tấn/ngày	15,9
Bi	0,0550
Cu	0,0000
Fe	0,0000
Ni	0,0000
Pb	91,4680
Sb	8,9900
Sn	0,0192
Zn	0,0001
Ag	0,0112
As	0,0025
Cd	0,0002
In	0,0005
S	0,0005
Te	0,0000
Au	0,0000
Tổng lượng	100,5472

Việc tinh chế chì cứng ở bước 800 này do vậy chỉ nhằm mục đích loại bỏ các tạp chất với tổng lượng trung bình là 58 kg/ngày, tức là thấp hơn đáng kể so với mục đích của bước 700. Ngoài ra, hàm lượng As và Sn trong nguyên liệu nạp vào bước 800 cũng cao hơn hàm lượng trong nguyên liệu nạp vào bước 700. Bước 800 do đó đạt được mục đích dễ dàng hơn bước 700. Với tổng lượng (As+Sn+Sb) đưa lần lượt vào các bước tinh chế chì 700 và 800, bước 800 tiêu thụ ít hơn đáng kể hóa chất và cũng tạo ra ít hơn đáng kể xỉ bột dạng váng so với bước 700, điều này có lợi ở chỗ tạo ra ít gánh nặng hơn cho việc tái tuần hoàn xỉ bột dạng váng này tới quy trình hỏa luyện trước đó. Cũng thấy rằng ở bước 800, As và Sn có thể dễ dàng được loại bỏ tới mức rất thấp trong khi rất ít Sb được loại bỏ.

Sau khi sáng chế này đã được mô tả đầy đủ, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng sáng chế có thể được thực hiện trong phạm vi rộng của các thông số như được xác định trong phần yêu cầu bảo hộ kèm theo, mà không vượt quá phạm vi của sáng chế này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất sản phẩm chì mềm tinh khiết (27), bao gồm
 - a) bước chưng cất thứ nhất (200) để chưng cất chì từ hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy (6) gồm chì và thiếc để tạo ra sản phẩm đỉnh là dòng chì cô đặc thứ nhất (7) và sản phẩm đáy thứ nhất là hỗn hợp thiếc thô nóng chảy (8), và
 - b) bước tinh chế chì mềm (700) để loại bỏ ít nhất một tạp chất được chọn từ các kim loại arsen, thiếc và antimon từ dòng chì cô đặc thứ nhất (7) thu được ở bước a) (200) bằng cách xử lý dòng chì cô đặc thứ nhất (7) này ở nhiệt độ thấp hơn 600°C bằng bazơ thứ nhất (24) và chất oxy hóa thứ nhất (25) mạnh hơn không khí, dẫn đến sự tạo thành xỉ bột dạng váng thứ ba (26) chứa hợp chất metalat của tạp chất kim loại tương ứng, tiếp đó là tách xỉ bột dạng váng thứ ba (26) ra khỏi dòng hoặc sản phẩm chì mềm tinh khiết (27),

nhờ đó xỉ bột dạng váng thứ ba (26) thu được từ bước (b) (700) chứa nhiều nhất 1,0% khối lượng clo, tốt hơn nếu nhiều nhất 1,0% tổng khối lượng các hợp chất halogen.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất oxy hóa thứ nhất (25) mạnh hơn không khí ở bước (b) (700) được chọn từ NaNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , ozon, axit nitric, natri và kali manganat, natri và kali (per)manganat, axit cromic, canxi cacbonat (CaCO_3), natri và kali đicromat, tốt hơn là NaNO_3 , CaCO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hoặc KNO_3 , tốt hơn nữa là NaNO_3 .
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bazơ thứ nhất (24) được chọn từ NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và Na_2CO_3 và hỗn hợp của chúng, tốt hơn là NaOH .
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ khối lượng của bazơ thứ nhất (24) với chất oxy hóa thứ nhất (25) dùng trong bước (b) (700) nằm trong khoảng từ 1,5:1,0 tới 4,0:1,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2:1 tới

3:1, khi lần lượt NaOH được dùng làm bazơ thứ nhất (24) và NaNO_3 được dùng làm chất oxy hóa thứ nhất (25), và được tính toán lại theo hệ số tỷ lượng trong trường hợp khi các hợp chất khác được sử dụng làm bazơ thứ nhất (24) và/hoặc chất oxy hóa thứ nhất (25).

5. Quy trình theo điểm 4, trong đó tỷ lệ khối lượng của bazơ thứ nhất (24) với chất oxy hóa thứ nhất (25) dùng trong bước (b) (700) cao nhất nhất là 2,90 khi lần lượt NaOH được dùng làm bazơ thứ nhất (24) và NaNO_3 được dùng làm chất oxy hóa thứ nhất (25), và được tính toán lại theo hệ số tỷ lượng trong trường hợp khi các hợp chất khác được sử dụng làm bazơ thứ nhất (24) và/hoặc chất oxy hóa thứ nhất (25).
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong sản phẩm đáy thứ nhất (8) của bước (a) (200) vẫn còn lại ít nhất 0,10% khối lượng chì.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dòng chì cô đặc thứ nhất (7) chứa ít nhất 0,0400% khối lượng và nhiều nhất 0,3000% khối lượng thiếc.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, nhờ đó xỉ bột dạng váng thứ ba (26) thu được từ bước (b) (700) chứa ít hơn 1,0% khối lượng clo, tốt hơn là chứa ít hơn 1,0% tổng khối lượng các hợp chất halogen.
9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó xỉ bột dạng váng thứ ba (26) thu được từ bước (b) (700) được tái tuần hoàn đến bước của quy trình trước bước (a) (200).
10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bazơ thứ nhất (24) và chất oxy hóa thứ nhất (25) được trộn với với nhau trước khi được đưa vào bước (b) (700).
11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước chưng cất thứ nhất (a) (200) được thực hiện ở áp suất tuyệt đối cao nhất là 15 Pa.
12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước chưng cất thứ nhất (a) (200) được thực hiện ở nhiệt độ thấp nhất là 800°C.

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước chung cất thứ nhất (a) (200) được thực hiện theo chế độ vận hành liên tục.
14. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nguyên liệu nạp vào bước chung cất (a) (200) là hỗn hợp hợp kim hàn thô (1) chứa phần chủ yếu là thiếc và chì và bao gồm ít nhất 0,16% khối lượng và tùy ý nhiều nhất 10% khối lượng là tổng lượng của crom (Cr), mangan (Mn), vanadi (V), titan (Ti), vonfram (W), đồng (Cu), niken (Ni), sắt (Fe), nhôm (Al) và/hoặc kẽm (Zn), nguyên liệu (1) này có nhiệt độ thấp nhất là 500°C, quy trình này còn bao gồm bước xử lý sơ bộ (100) hỗn hợp hợp kim hàn này thô (1) trước bước (a) (200) để tạo ra hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy (6) dùng làm nguyên liệu cho bước chung cất thứ nhất (a) (200), bước xử lý sơ bộ này (100) bao gồm các bước sau:
- c) làm nguội nguyên liệu hỗn hợp hợp kim hàn thô (1) xuống tới nhiệt độ cao nhất là 825°C, để tạo ra bề kim loại lỏng chứa xỉ bọt dạng váng thứ nhất (4) trôi nổi trên pha kim loại lỏng nóng chảy thứ nhất nhờ trọng lượng nhỏ hơn,
 - d) bổ sung hóa chất (2) được chọn từ kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, hợp chất hóa học chứa kim loại kiềm và hợp chất hóa học chứa kim loại kiềm thổ, vào pha kim loại nóng chảy thứ nhất để tạo ra bề kim loại lỏng chứa xỉ bọt dạng váng thứ hai (5) trôi nổi trên bề mặt của pha kim loại nóng chảy thứ hai nhờ trọng lượng nhỏ hơn, và
 - e) loại bỏ xỉ bọt dạng váng thứ hai (5) ra khỏi pha kim loại nóng chảy thứ hai để thu được hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy (6).
15. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy (6) gồm chì và thiếc được nạp vào bước chung cất thứ nhất (a) (200) chứa, tính theo khối lượng:
- ít nhất 90% tổng lượng thiếc và chì,
 - chì nhiều hơn thiếc,
 - nhiều nhất 0,1% tổng lượng của crom (Cr), mangan (Mn), vanadi (V), titan (Ti) và vonfram (W),

- nhiều nhất 0,1% nhôm (Al)
 - nhiều nhất 0,1% niken (Ni)
 - nhiều nhất 0,1% sắt (Fe), và
 - nhiều nhất 0,1% kẽm (Zn).
16. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp hợp kim hàn nóng chảy (6) gồm chì và thiếc được nạp vào bước chưng cất thứ nhất (a) (200) chứa, tính theo khối lượng, ít nhất 1ppm khối lượng và nhiều nhất 5000ppm khối lượng đồng.
 17. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó sản phẩm đáy thứ nhất (8) chứa bạc, và trong đó sản phẩm đáy thứ nhất (8) này được tách ra bằng phương pháp kết tinh phân đoạn (300) thành sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất (9) tại đầu cuối lòng của bước kết tinh và sản phẩm giàu thiếc thứ nhất (10) tại đầu cuối tinh thể của bước kết tinh.
 18. Quy trình theo điểm 17, trong đó sản phẩm đáy thứ nhất (8) và/hoặc nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn chứa ít nhất 0,1% khối lượng và nhiều nhất 20,0% khối lượng chì.
 19. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 17-18, trong đó hàm lượng chì trong sản phẩm đáy thứ nhất (8) và/hoặc nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn nhiều hơn ít nhất 3,0 lần hàm lượng bạc trong sản phẩm đáy thứ nhất (8).
 20. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 17-19, trong đó sản phẩm đáy thứ nhất (8) và/hoặc nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn chứa ít nhất 10ppm khối lượng bạc (Ag) và tùy ý nhiều nhất 0,85% khối lượng bạc.
 21. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 17-20, trong đó sản phẩm đáy thứ nhất (8) và/hoặc nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn chứa ít nhất 0,1% khối lượng antimon (Sb).
 22. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 17-21, trong đó sản phẩm dịch xả giàu bạc thứ nhất (9) được tái tuần hoàn, một phần và/hoặc tạm thời, tới nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn (300).

23. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 17-22, trong đó ít nhất một sản phẩm (9) thu được từ đầu cuối lỏng của ít nhất một thiết bị kết tinh trong bước kết tinh phân đoạn (300) được đưa ít nhất một phần quay lại tới nguyên liệu nạp vào bước chưng cất thứ nhất a) (200).
24. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 17-23, trong đó ít nhất một sản phẩm (9) thu được từ đầu cuối lỏng của ít nhất một thiết bị kết tinh trong bước kết tinh phân đoạn (300) được đưa ít nhất một phần quay lại nguyên liệu nạp vào bước xử lý sơ bộ hợp kim hàn thô (100).
25. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 17-24, trong đó sản phẩm giàu thiếc thứ nhất (10) và/hoặc sản phẩm đáy thứ nhất (8) được đưa tới bước chưng cất thứ hai (400) để phân tách bằng cách làm bay hơi chủ yếu là chì và antimon từ sản phẩm giàu thiếc thứ nhất (10) và/hoặc sản phẩm đáy thứ nhất (8), nhờ đó tạo ra sản phẩm đỉnh là dòng chì cô đặc thứ hai (12) và sản phẩm đáy thứ hai (13).
26. Quy trình theo điểm 25, trong đó nguyên liệu mới chứa chì (11) được bổ sung vào nguyên liệu của bước chưng cất thứ hai (400).
27. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 25-26, trong đó dòng chì cô đặc thứ hai (12) được đưa tới bước chưng cất thứ ba (600) để phân tách bằng cách làm bay hơi chủ yếu là chì và antimon từ dòng chì cô đặc thứ hai (12), nhờ đó tạo ra sản phẩm đỉnh là dòng chì cô đặc thứ ba (21) và sản phẩm đáy thứ ba (22).
28. Quy trình theo điểm 27, trong đó nguyên liệu mới chứa chì (34) được bổ sung vào nguyên liệu của bước chưng cất thứ ba (600).
29. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 27-28, trong đó sản phẩm đáy thứ ba (22) được tái tuần hoàn ít nhất một phần và tốt hơn là toàn bộ đến nguyên liệu của bước chưng cất thứ hai (400) và/hoặc tới nguyên liệu nạp vào bước kết tinh phân đoạn (300).
30. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 27-29, còn bao gồm bước (800) loại bỏ ít nhất một tạp chất được chọn từ các kim loại arsen và thiếc ra khỏi dòng chì cô đặc thứ ba (21), nhờ đó tạo ra sản phẩm chì cứng là dòng chì cứng tinh khiết (28).

31. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 25-30, trong đó sản phẩm đáy thứ hai (13) được tinh chế tiếp để thu được sản phẩm cuối là thiếc có độ tinh khiết cao (20).
32. Quy trình theo điểm 31, trong đó sản phẩm đáy thứ hai (13) được xử lý bằng nhôm kim loại (14), tốt hơn là với hệ số tỷ lượng dư so với lượng antimon có mặt, tốt hơn là đồng thời với việc trộn và làm nguội hỗn hợp phản ứng xuống tới nhiệt độ thấp hơn 400°C, tiếp đó là tách xỉ bột chứa Al/Sb/As (17) được tạo ra trong bước xử lý này.
33. Quy trình theo điểm 32, trong đó sản phẩm đáy thứ hai (13), sau khi được xử lý bằng nhôm và tốt hơn là sau khi loại xỉ bột chứa Al/Sb/As (17), được xử lý bằng bazơ thứ ba (15), tốt hơn là bằng bazơ được chọn từ NaOH, Ca(OH)_2 và Na_2CO_3 và hỗn hợp của chúng, tốt hơn nữa là bằng NaOH, tiếp đó là tách xỉ bột chứa bazơ (18) được tạo ra trong bước xử lý này.
34. Quy trình theo điểm 33, trong đó sản phẩm đáy thứ hai (13), sau khi được xử lý bằng bazơ thứ ba (15), được xử lý bằng lưu huỳnh (16), tiếp đó là tách xỉ bột chứa S (19) được tạo ra trong bước xử lý này.
35. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ít nhất một phần của quy trình này được giám sát và/hoặc điều khiển bằng phương pháp điện tử.

1/1

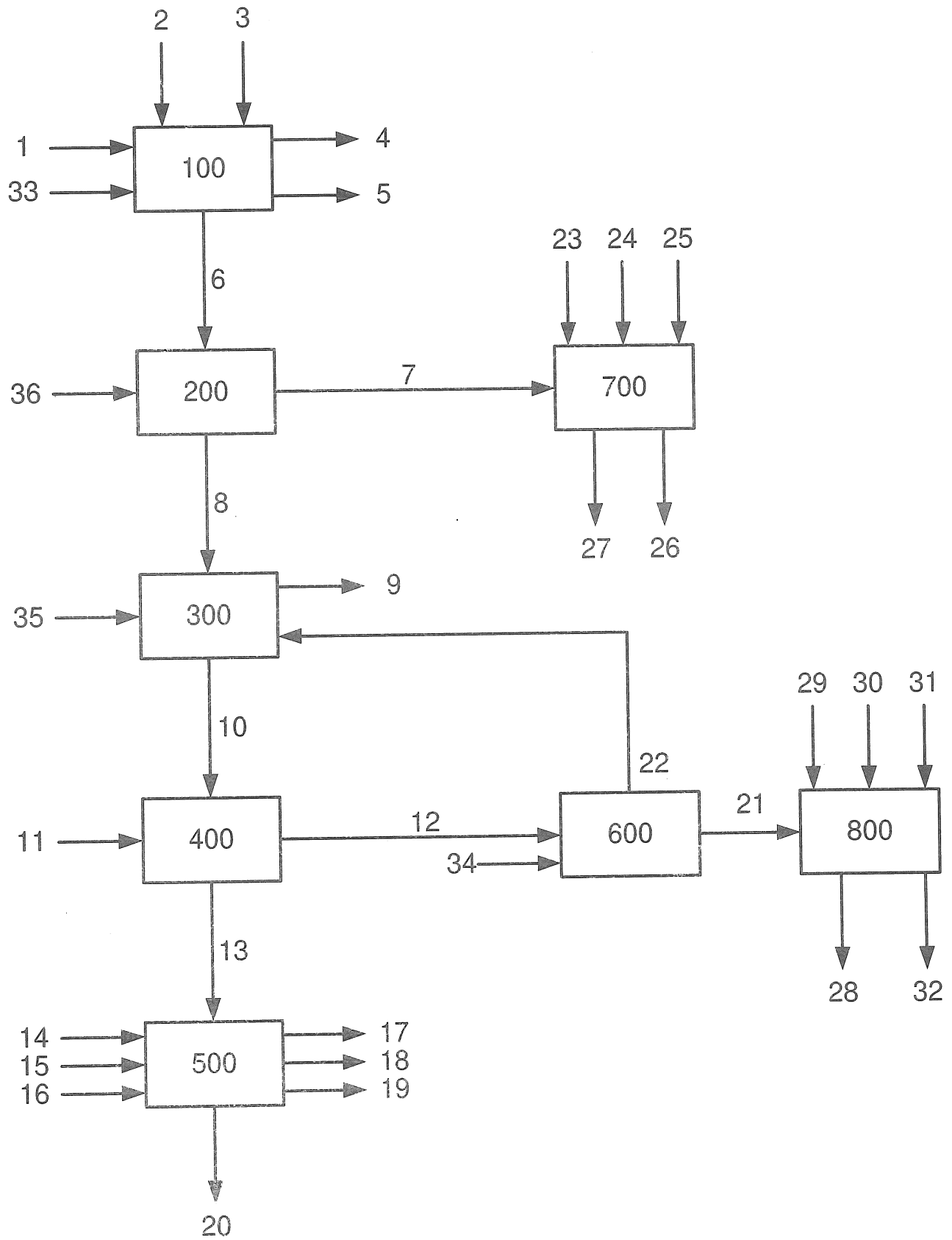


Figure 1