

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 406 929 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90201550.2**

51 Int. Cl.⁵: **C22B 13/06, C22B 61/00**

22 Anmeldetag: **15.06.90**

30 Priorität: **05.07.89 DE 3922073**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.01.91 Patentblatt 91/02

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)**

72 Erfinder: **Deinger, Lutz, Dr.
Roetgenbachstrasse 40a
D-5106 Roetgen(DE)
Erfinder: Hang, Jiadong
c/o Ronheider Weg 52
D-5100 Aachen(DE)
Erfinder: Heering, Jürgen, Dr.
Von-Broich Strasse 26
D-5100 Aachen(DE)
Erfinder: Höhn, Reinhard, Dr.
Am Holderbusch 39
D-5190 Stolberg(DE)
Erfinder: Krüger, Joachim, Prof.Dr.
Ronheider Weg 52
D-5100 Aachen(DE)**

54 **Verfahren zum Entfernen von Thallium aus Werkblei.**

57 Der Thallium-Gehalt von Werkblei wird durch Einrühren von Eisenchlorid unter Erzeugung einer Thallium enthaltenden Salzschlacke gesenkt.

EP 0 406 929 A1

VERFAHREN ZUM ENTFERNEN VON THALLIUM AUS WERKBLEI

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Thallium aus Werkblei durch Einrühren von Chloriden und Abzug einer Thallium enthaltenden Salzschlacke.

Pyrometallurgisch erzeugtes Werkblei enthält Thallium in einer Menge, die vom Thallium-Gehalt der Einsatzstoffe und dem Verfahren der Verhüttung abhängig ist. Beim Schachtofen-Verfahren mit vorgeschalteter Sinter-Röstung wird ein großer Teil des in den Ausgangsmaterialien enthaltenen Thalliums verflüchtigt und mit dem Flugstaub aus dem Verfahren entfernt. Im Schachtofen geht dann nochmals ein Teil des Thalliums in die Schlacke, so daß das Werkblei nur geringe Mengen an Thallium enthält. Bei den neueren Verfahren der direkten Bleigewinnung aus sulfidischen Erzen ohne vorhergehende separate Röstung werden die Flugstäube rezirkuliert, und die Ausschleusung von verflüchtigtem Thallium in den Flugstäuben entfällt. Das in diesen Verfahren erzeugte Werkblei kann bis zu etwa 250 ppm enthalten. Ein solches Verfahren der direkten Bleigewinnung ist zum Beispiel in der EP-PS 003 853 beschrieben. Je nach Anforderung an die Qualität des Feinbleis muß der Thallium-Gehalt des Werkbleis auf bestimmte Werte gesenkt werden.

Aus V. Tafel "Lehrbuch der Metallhüttenkunde", 2. Auflage, 1953, Band 2, Seite 649, ist es bekannt, daß der Thallium-Gehalt von Werkblei durch Einrühren von Zinkchlorid gesenkt werden kann, wobei eine etwa 5 % Tl, 11 % Zn, 1,4 % As und 7 % Cl enthaltende Chloridschmelze erzeugt wird, die stark mit metallischem Blei (50 %) vermischt ist.

Aus der JP-B-81/50 788 ist es ebenfalls bekannt, Thallium durch Einrühren von Zinkchlorid aus dem Werkblei zu entfernen. Zinkchlorid ist sehr hygroskopisch, stellt deshalb hohe Anforderungen an die Lagerung, und die Gefahr von Explosionen bei der Zugabe in das Werkblei ist groß. Außerdem wird der Zinkgehalt vom Werkblei aufgenommen und dieses dadurch verunreinigt bzw. ist nach der Thalliumentfernung eine Nachraffination erforderlich.

Aus der JP-B-86/6134 ist es bekannt, Thallium durch Einrühren von Bleichlorid, Ammoniumchlorid oder einer Mischung beider Salze aus dem Werkblei zu entfernen. Ammoniumchlorid verflüchtigt sich jedoch schon bei relativ niedrigen Temperaturen. Bleichlorid ist sehr teuer, verdampft leicht und enthält nur einen geringen Cl-Anteil.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und eine weitgehende Entfernung von Thallium aus dem Werkblei in möglichst wirtschaftlicher und technisch einfacher Weise zu ermöglichen.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß Eisenchlorid in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gew.-% - gerechnet als wasserfreies FeCl_2 , bezogen auf das Werkblei - in das Werkblei eingerührt wird. Das Eisenchlorid kann aus Eisen-II-Chlorid oder einer Mischung aus Eisen-II-Chlorid und Eisen-III-Chlorid bestehen. Bei höheren Thallium-Gehalten des Werkbleis und bei einer Raffination auf sehr niedrige Thallium-Gehalte erfolgt die Zugabe im oberen Bereich. Geringe Gehalte an oder Zusätze von Bleichlorid, Zinkchlorid, Ammoniumchlorid oder Kupferchlorid sind möglich. Das Eisenchlorid kann in trockener Form oder Kristallwasser-haltig eingesetzt werden. Das Einrühren des Eisenchlorids in das geschmolzene Werkblei und das Rühren des Werkbleis erfolgt nach den bei der Blei-Raffination üblichen und bekannten Methoden. Die zur Erzielung des gewünschten Restgehaltes an Thallium im Werkblei erforderliche Rührzeit wird empirisch ermittelt. Sie ist abhängig vom Ausgangsgehalt an Thallium im Werkblei, von der Größe des Raffinierkessels und vom Rührwerk. Die gebildete Salzschlacke kann flüssig von der Oberfläche des Werkbleis entfernt werden oder sie kann vorher trocken gerührt werden. Es ist auch eine zweistufige Arbeitsweise möglich.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß Eisen-II-Chlorid eingerührt wird. Eisen-II-Chlorid hat gegenüber Eisen-III-Chlorid eine höhere Zersetzungstemperatur und ist weniger hygroskopisch und besitzt einen sehr viel niedrigeren Dampfdruck.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß FeCl_2 aus der Aufarbeitung von Abfallsäure aus Beizbädern eingerührt wird. Dieses Eisenchlorid liegt weitgehend als $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ vor. Dieses Eisenchlorid ist zur Entfernung des Thalliums sehr gut geeignet und stellt ein billiges Abfallprodukt dar.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die Temperatur des Werkbleis $470^\circ\text{C} \pm 40^\circ\text{C}$ beträgt. In diesem Temperaturbereich werden sehr gute Ergebnisse erzielt.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß nach dem Einsetzen des Eisenchlorids das Rühren des Werkbleis mit fallender Temperatur erfolgt. Das Eisenchlorid wird zunächst bei höherer Temperatur des Werkbleis eingerührt und dann wird mit fallender Temperatur des Werkbleis bis zur Beendigung der Reaktion weitergerührt. Dadurch werden besonders gute Ergebnisse erzielt.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß das Eisenchlorid nach der Vakuum-Entzinkung des

Werkbleis eingesetzt wird. Das Werkblei hat nach der Vakuum-Entzinkung eine sehr günstige Temperatur für den Einsatz des Eisenchlorids. Ein geringer Rest-Zinkgehalt des Werkbleis nach der Vakuum-Entzinkung bis 0,1 % Zn ist für die Reaktion vorteilhaft.

Eine Ausgestaltung besteht darin, daß die Behandlung zweistufig durchgeführt wird. In der zweiten Stufe wird auf jeden Fall frisches Eisenchlorid eingerührt. Die gebildete Salzschlacke muß in beiden Stufen rechtzeitig abgehoben werden, da sonst eine gewisse Rücklösung von Thallium aus der Salzschlacke in das Blei erfolgt. Diese zweistufige Arbeitsweise kann zu besonders niedrigen Restgehalten führen.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die abgezogene Salzschlacke der zweiten Stufe in die erste Stufe eingesetzt wird. Dadurch wird in der ersten Stufe eine Salzschlacke mit relativ hohem Thallium-Gehalt erhalten, wodurch eine Aufarbeitung zur Gewinnung von Thallium erleichtert wird.

Das Thallium kann aus den Salzschlacken nach bekannten Verfahren gewonnen werden.

Aus der DE-OS 36 31 196 ist es bekannt, Thallium durch Zugabe von Metallchloriden bzw. Chlorgas in mehreren Stufen bei Temperaturen zwischen 350 und 450 °C unter Anwendung eines geringen Gesamtüberschusses, bezogen auf den Thalliumgehalt, zu entfernen, wobei nach jeder Stufe die Metallschmelze von den entstandenen Thallium-haltigen Chloridschmelzen vollständig befreit wird. Für einen Endgehalt an Thallium von unter 10 ppm wird eine zwei- bis vierfache Äquivalentmenge an Chlorid, bezogen auf den stöchiometrischen Bedarf, zugesetzt. Als Metallchloride sollen viele Chloride zweiwertiger Metalle zugesetzt werden können, wie z.B. die des Magnesiums, Mangans, Eisens, Kobalts und Nickels. Diesen Chloriden wird jedoch keine wesentliche Bedeutung zugemessen, da vorzugsweise Zinkchlorid und Chlorgas eingesetzt werden - wobei sich mit dem Chlorgas dann Bleichlorid bildet - und da in den Beispielen nur Zinkchlorid bzw. eine Mischung von Zinkchlorid und Bleichlorid eingesetzt werden.

Die Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In einem Tiegel wurden 3,6 kg Werkblei eingeschmolzen und auf 450 °C erhitzt. Der Thallium-Gehalt im Werkblei betrug 250 ppm. Es wurden 20 g FeCl₂ x 4 H₂O eingerührt und die Schmelze 30 min lang gerührt. Danach wurden 23 g Salzschlacke abgezogen. Der Thallium-Gehalt des Bleis betrug 35 ppm. Der Salzschlacker enthielt 1,94 % Tl, 15,30 % Fe, 59,70 % Pb, 11,10 % Zn und 17,8 % Cl. In die verbleibende Bleischmelze wurden nochmals 20 g FeCl₂ x 4 H₂O eingerührt und die Schmelze weitere 30 min gerührt. Danach wurden 22 g Salzschlacke abgezogen. Das Blei enthielt noch 8 ppm Tl. Die Salzschlacke enthielt 1,04 % Tl, 13,60 % Fe, 54,20 % Pb, 4,70 % Zn und 15,3 % Cl. Die zur Bilanzierung fehlenden Mengen an Tl, Fe und Cl haften am Tiegelrand bzw. waren verdampft.

Beispiel 2

530 kg Werkblei wurden in einem mit Rührwerk ausgerüsteten Versuchskessel eingeschmolzen und auf 470 °C aufgeheizt. Das Blei enthielt 130 ppm Thallium. 1865 g FeCl₂ x 4 H₂O wurden in die Schmelze eingerührt. Unter ständigem Rühren wurde die Schmelze zunächst weiter aufgeheizt und dann abgekühlt. Dabei bildete sich eine Salzschlacke, die zunächst vollständig geschmolzen war und dann beim Abkühlen teigig wurde.

Der Thallium-Gehalt im Blei änderte sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der Rührzeit wie folgt:

| Temperatur | Zeit | Tl-Gehalt |
|------------|-------|-----------|
| (°C) | (min) | (ppm) |
| 470 | 0 | 130 |
| 499 | 8 | 31 |
| 496 | 13 | 24 |
| 473 | 20 | 21 |
| 437 | 32 | 17 |

Es wurden 2 400 g Salzschlacke abgezogen, die 1,83 % Tl, 50,3 % Pb, 0,69 % Zn und 18,3 % Fe

enthielten.

Die Bleischmelze wurde wieder auf 475 °C aufgeheizt und weitere 1 000 g FeCl₂ x 4 H₂O wurden zugegeben und eingerührt. Die Schmelze wurde wieder unter ständigem Rühren zunächst aufgeheizt und dann abgekühlt. Danach wurden weitere 1 440 g Salzschlacke abgezogen, die 0,58 % Tl, 50,8 % Pb, 0,17 % Zn und 19,1 % Fe enthielten.

Der Thallium-Gehalt des Bleis veränderte sich wie folgt:

(Der erhöhte Tl-Gehalt am Anfang beruhte auf der Rücklösung von noch vorhandener Salzschlacke nach der ersten Behandlungsstufe.)

| Temperatur (° C) | Zeit (min) | Tl-Gehalt (ppm) |
|----------------------|---------------|--------------------|
| 475 | 0 | 24 |
| 500 | 7 | 11 |
| 493 | 27 | 12 |
| 456 | 50 | 13 |

Beispiel 3

147 kg Werkblei wurden in einem mit Rührwerk ausgerüsteten Versuchskessel eingeschmolzen und auf 460 °C aufgeheizt. Das Blei enthielt 96 ppm Thallium und 380 ppm Zink. 900 g FeCl₂ x 4 H₂O wurden eingerührt. Nach 30 min. Rühren wurden 1,3 kg bleihaltige Salzschlacke mit 0,85 % Thallium abgezogen. Das Blei enthielt noch 3,2 ppm Thallium und <5 ppm Zink.

Beispiel 4

140 kg Werkblei wurden in einem mit einem Rührwerk ausgerüsteten Versuchskessel eingeschmolzen und auf 470 °C aufgeheizt. Das Blei enthielt 77 ppm Thallium und 320 ppm Zink. 920 g der Salzschlacke aus Beispiel 3 wurden eingerührt. Nach 30 min. Rühren wurden 950 g Salzschlacke mit 1,66 % Tl abgezogen. Das Blei enthielt 10 ppm Tl und <5 ppm Zink.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß eine weitgehende Entfernung des Thalliums möglich ist unter Verwendung eines relativ billigen und einfach zu handhabenden Zusatzstoffes, der außerdem keine Verunreinigung des Bleis ergibt. Die Zugabemenge führt zu einer guten Entfernung des Thalliums aus dem Werkblei, ohne daß ein unnötig großer Überschuß eingesetzt wird.

Ansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Thallium aus Werkblei durch Einrühren von Chloriden und Abzug einer Thallium enthaltenden Salzschlacke, dadurch gekennzeichnet, daß Eisenchlorid in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gew.-% - gerechnet als wasserfreies FeCl₂, bezogen auf das Werkblei - in das Werkblei eingerührt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Eisen-II-Chlorid eingerührt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß FeCl₂ aus der Aufarbeitung von Abfallsäuren aus Beizbädern eingerührt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Werkbleis 470 °C ± 40 °C beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Einsetzen des Eisenchlorids das Rühren des Werkbleis mit fallender Temperatur erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenchlorid nach der Vakuum-Entzinkung des Werkbleis eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung zweistufig durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die abgezogene Salzschlacke der zweiten Stufe in die erste Stufe eingesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| X | DE-A-3 631 196 (PREUSSA AG METALL) * Insgesamt * --- | 1-9 | C 22 B 13/06 C 22 B 61/00 |
| A | US-A-2 956 871 (L.T. CURNOW) * Ansprüche * --- | 7 | |
| A | EP-A-0 007 890 (BOLIDEN) --- | | |
| A,D | EP-A-0 099 711 (BNF) --- | | |
| A,D | CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr. 8, 1978, Seite 209, Zusammenfassung Nr. 63103u, Columbus, Ohio, US; & JP-A-77 143 918 (NIPPON MINING CO., LTD) 30-11-1977 --- | | |
| A,D | CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr. 24, 1978, Seite 210, Zusammenfassung Nr. 201055h, Columbus, Ohio, US; & JP-A-78 71 623 (MITSUI MINING AND SMELTING CO., LTD) 26-06-1978 --- | | |
| A | EP-A-0 099 096 (HOECHST AG) * Ansprüche; Seite 1 * ----- | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 17-08-1990 | Prüfer JACOBS J.J.E.G. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | | |