



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **90101459.7**

(51) Int. Cl.⁵: **C22B 13/06**

(22) Anmeldetag: **25.01.90**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.07.91 Patentblatt 91/31

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

(71) Anmelder: **METALEUROP WESER BLEI GMBH**
Johannastrasse 2
W-2890 Nordenham 16(DE)

(72) Erfinder: **Burany, Peter, Dipl.-Ing.**
Butjadinger Strasse
W-2893 Butjadingen(DE)

Erfinder: **Von Lücken, Juan Jorge, Dipl.-Ing.**
Lange Strasse 113
W-2890 Nordenham 21(DE)
 Erfinder: **Hendriks, Bernhard**
Ahornstrasse 26
W-2890 Nordenham(DE)

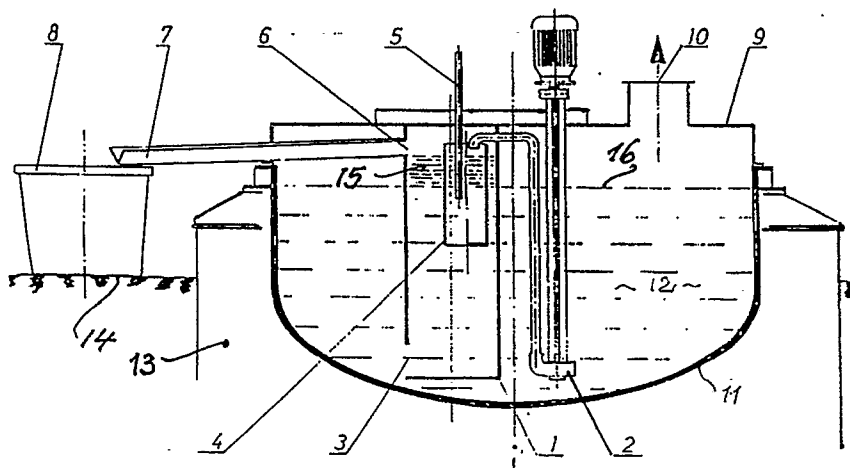
(74) Vertreter: **Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.**
Patentanwalt
Bergiusstrasse 2b
W-3000 Hannover 51(DE)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Arsen, Zinn und Antimon aus Werkblei mit Sauerstoff.**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Entfernung von Arsen, Zinn und Antimon aus Werkblei mittels technischem Sauerstoff, wobei der Sauerstoff in einen auf begrenztes Volumen eingeschränkten turbulenten flüssigen Bleistrom eingeleitet wird, der mit Blei vermisch in ein größeres Volumen flüssigen Bleies eintritt, in welchem die abzutrennenden Verbindungen in Form der Oxyde aufschwimmen und als Abstrich in einen Tiegel ab-

laufen.

Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens besteht aus zwei ineinander angeordneten Zylindern unterschiedlichen Volumens, die unterschiedlich tief in das schmelzflüssige Blei im Schmelzessel eintauchen, wobei der Bleistrom in dem kleineren Zylinder mittels einer Bleipumpe erzeugt wird und der technische Sauerstoff in diesen Bleistrom eingeleitet wird.



VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ENTFERNUNG VON ARSEN, ZINN UND ANTIMON AUS SILBERHALTIGEM WERKBLEI MITTELS TECHNISCHEM SAUERSTOFF

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Arsen, Zinn, Antimon aus silberhaltigem Werkblei mittels technischem Sauerstoff in einem Bleischmelzkessel sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Die Entfernung von Zinn, Arsen und Antimon aus silberhaltigem Werkblei erfolgt in der Bleimetallurgie entweder nach dem Harris- oder Flammofen-Verfahren.

Das Harris-Verfahren (Ullmann, 3. Auflage, Band 4, Seite 498 - 501) wird neben der Abtrennung von Zinn, Arsen und Antimon vor allem zur Aufarbeitung von zinnreichem und/oder tellurreichem Blei eingesetzt, wobei wertvolle, zum Teil hochkonzentrierte Enderzeugnisse anfallen.

Die Abtrennung der vorgenannten Verunreinigung aus dem Werkblei geschieht mit Ätznatron und einem starken Oxidationsmittel, vorzugsweise Salpeter, unter Bildung von Na_3SbO_4 , Na_3AsO_4 und Na_2SnO_3 , die in Form einer flüssigen Salzschlacke anfallen.

Anschließend müssen aus der Salzschlacke durch naßmetallurgische Aufarbeitung die aus dem Werkblei entfernten Verunreinigungen in Form konzentrierter und bleifreier Produkte abgetrennt werden. Die Salzschlackenaufarbeitung als eigentliches Kernstück des Harris-Verfahrens benötigt umfangreiche apparative Einrichtungen und entsprechend hohe Anlagekosten. Der Prozeß gilt als kostspielig und erfordert sorgfältige Überwachung. Aus den genannten Gründen hat sich das Harris-Verfahren auf den meisten Bleihütten nicht durchgesetzt.

Bei dem bevorzugt angewendeten Flammofen-Verfahren (Ullmann, 3. Auflage, Band 4, Seite 498 - 501) wird das Antimon neben Arsen und Zinn bei 700 - 750 °C mittels Luftsauerstoff oxidiert. Dazu verwendet man rechteckige Flamm- bzw. Raffinieröfen, deren Abgas nach Senken der Temperatur in einem Kühler einem Entstaubungsfilter zugeführt wird. Die über Lanzen in das Bleibad eingeblasene Luft oxidiert Zinn, Arsen und Antimon in der genannten Reihenfolge unter Bildung von Doppeloxiden, die als flüssiger Abstrich aus dem Ofen abgezogen werden. In Abhängigkeit von einer kontinuierlichen bzw. diskontinuierlichen Arbeitsweise werden Abstriche von 8 - 25 % Sb, 1 - 5 % As und 30 - 50 ppm Ag erzeugt. Bei dem durch hohen Umsatz gekennzeichneten kontinuierlichen Flammofen-Verfahren entstehen Abstriche mit nur 8 - 13 % Sb. Die niedrigen Antimongehalte führen zu entsprechend hohen Abstrichmengen und daher zu erhöhten Aufarbeitungskosten.

Die Abstriche werden durch reduzierendes Schmelzen zu einer antimon- und arsenhaltigen

Legierung, Rohhartblei genannt, weiterverarbeitet, aus dem durch anschließende Raffination handelsübliche Hartbleiqualitäten entstehen.

Die vorgenannten Verfahren sind gekennzeichnet durch großen apparativen Aufwand (wie z.B. Salzschlackenaufbereitung beim Harris-Prozeß bzw. Kühler, Entstaubungs-Filter, Reserve-Öfen usw. beim Flammofen-Verfahren), durch einen hohen Energieverbrauch für die Aufarbeitung großer Zwischenprodukt-Mengen (Salzschlacken, Abstriche) sowie letztlich durch hohe Betriebskosten.

Moderne Verfahren zur Abtrennung von Zinn, Arsen und Antimon aus Werkblei, die sowohl in Primär- als auch Sekundär-Bleihütten zum Einsatz kommen, arbeiten unter Verwendung von Sauerstoff/Luftgemischen in einem herkömmlichen Bleischmelzkessel. Dabei entstehen in Sekundär-Bleihütten vorzugsweise Abstriche, die problemlos aufgearbeitet werden können, weil das Werkblei der Sekundär-Bleihütten nur sehr geringe Silbergehalte aufweist ($< 30 \text{ g Ag/t}$). Ähnlichen Verfahren wird in einer Primär-Bleihütte, in der aus der vorzugsweisen Verarbeitung silberhaltiger Konzentrate und edelmetallhaltiger Vorstoffe ein silberhaltiges Werkblei mit Silbergehalten bis zu mehreren Tausend g Ag/t anfällt, ein abstrich mit 3,85 % Arsen, 3,25 % Antimon und 1 098 g/t Silber erzeugt. (Proceedings CIM Symposium on "Quality in Non-ferrous Pyrometallurgical Processes" Vancouver (1985), Seite 137 - 140)

Das darin enthaltene Silber geht bei der anschließenden Reduktion des Abstrichs in das Hartblei über, aus dem es nicht entfernt werden kann, so daß ein entsprechender Wertmetallverlust eintritt. Außerdem läßt sich das silberhaltige Hartblei aufgrund der Überschreitung der Silbergrenzwerte im Handelshartblei nicht vermarkten. Diese Methode kann bei Primär-Bleihütten, die silberhaltiges Werkblei verarbeiten, nur dann durchgeführt werden wenn, wie im obigen Beispiel, der Abstrich vor der Reduktion zu Rohhartblei in einem separaten Verfahrensschritt durch Seigerung in einen Ag-armen Abstrich und Ag-reiches Werkblei zerlegt wird. Der Seigerprozeß wird zum Beispiel in einem Kurztrommelofen oder in einem Herdseigerofen durchgeführt. Durch den zusätzlichen Aufwand für die Seigerung wird der Vorteil der Kesselraffination erheblich gemindert.

Somit wird deutlich, daß die Kesselraffination mittels mit Sauerstoff angereicherte Luft nur dann wirtschaftlich durchgeführt werden kann, wenn die Silbergehalte im Werkblei sehr niedrig sind, wie zum Beispiel bei der Raffination von Altblei gemäß DE-PS 3 332 796, die bei Temperaturen von min-

destens 630 °C betrieben werden muß.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung und ein Verfahren anzugeben, welche die vorgenannten Nachteile (wie z.B. silberhaltige Abstriche, zusätzlicher Reagenzienverbrauch, höhere Arbeitstemperatur, usw.) bei der Raffination im Bleischmelzkessel vermeiden und Zinn-, Arsen und Antimonentfernung unter Einsatz von technischem Sauerstoff in einem herkömmlichen Bleischmelzkessel durchgeführt wird.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß bei dem Verfahren der eingangs beschriebenen Art Sauerstoff in einen auf ein anteiliges Volumen, bezogen auf den Schmelzkessel, eingeeengten turbulenten Strom flüssigen Bleies eingeleitet wird, worauf das mit Sauerstoff innig vermischte Blei in ein größeres Volumen zur Beruhigung eintritt, in welchem die abzutrennenden Elemente in Form der Oxide aufschwimmen und abgestrichen werden.

Das Verfahren wird in einer Vorrichtung durchgeführt, die aus zwei Zylindern unterschiedlichen Volumens bestehen, die vertikal aneinander und gegeneinander verstellbar angeordnet sind und über die Oberfläche der Schmelze heraus-ragen. Sie sind an einer Traverse aufgehängt und der gesamte Schmelzkessel ist durch eine Haube abgedeckt. Der turbulente Strom des Bleies wird durch eine Bleipumpe erzeugt, deren Auslaßöffnung der Druckseite der Pumpe oberhalb des Bleispiegels liegt.

Die Turbulenz in dem kleinen Zylinder kann auch durch eine düsenartige Ausgestaltung der Auslaßöffnung der Pumpe erzeugt werden unterhalb des Bleispiegels.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird nun anhand der Zeichnung, die einen schematischen Querschnitt zeigt, näher erläutert:

Die zur Durchführung des Verfahrens erfindungsgemäße erdachte und verwendete Vorrichtung ist im Prinzip von zylindrischer Gestalt und mit einer Bleipumpe verbunden. Sie besteht im wesentlichen aus einem Stahlblechzylinder 1, der mit seinem Unterteil in das Bleibad 12 des Bleischmelzkessels eintaucht. Der Zylinder 1 und die Bleipumpe 2 bilden eine transportable Einheit, die zusammen mit einer Traverse auf den Kesselrand aufgesetzt wird. Bei Einsetzen der Vorrichtung tritt das Blei aus dem Kessel durch eine Öffnung 3 im Unterteil des Zylinders 1 hindurch und füllt diesen nach dem Prinzip der kommunizierenden Systeme. Mit einer Bleipumpe 2 wird das Blei aus dem Kessel in das im Zylinder 1 befindliche

Reaktionsrohr 4, in der Art eines kleinen Zylinders, gepumpt. Das Reaktionsrohr ist senkrecht und einstellbar an der Wand des Zylinders 1 befestigt und wird etwa mit zweidrittel seiner Gesamtlänge in das im Zylinder 1 befindliche Bleibad eingetaucht.

Das senkrecht von oben in das Reaktionsrohr einlaufende Blei durchströmt anschließend mit verringerter Geschwindigkeit den Zylinder 1 und fließt am Boden des Zylinders durch die dort befindliche Öffnung 3 in den Bleischmelzkessel zurück. In das Reaktionsrohr wird technischer Sauerstoff durch eine Lanze 5 eingeblasen. Durch die starke turbulente Strömung werden der Sauerstoff und das Blei innig vermischt. Der Sauerstoff wird in das Bleibad des Zylinder 1 mitgerissen so daß durch die gute Dispersion eine rasche Oxidation vornehmlich der Nebenmetalle stattfindet. Im Zylinder 1 wird die Strömung soweit verlangsamt, daß sich der flüssige Abstrich 15 vom Blei aufgrund der Dichteunterschiede trennt, auf der Badoberfläche 16 des Zylinders 1 sammelt und durch die Stichöffnung 6 in der Zylinderwand über eine Rinne 7 in einen Tiegel 8 ablaufen kann. Der Kessel bleibt mit einer Haube 9 ständig abgedeckt, die über eine Absaug-Rohrleitung 10 mit einer Entstaubungseinrichtung verbunden ist. Das Verfahren kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Die Erfindung wird an zwei Anwendungsbeispielen nachfolgend näher erläutert:

Beispiel 1:

150 000 kg entkupfertes Werkblei mit 0,8 % Sb, 0,05 % As und 1 500 g/t Ag wurden im Kessel bei 580 °C Anfangstemperatur mittels technischem Sauerstoff nach der beschriebenen Erfindung raffiniert. Nach einer Stunde begann der Abstrich in einen Tiegel abzulaufen. Nach 300 Minuten zeigte eine Probe, daß das Antimon und Arsen entfernt worden war. Die Endtemperatur betrug 210 610 °C, der Sauerstoffverbrauch betrug 210 Nm³. Es wurden 3 400 kg Abstrich mit 30,2 Sb, 2,0 % As und 9 g/t Ag erzeugt.

Beispiel 2:

In einem Hüttenwerk wurde die Sn-As-Sb-Entfernung nach dem Flammofen-Verfahren eingestellt und durch die vorgeschlagene Methode und Apparatur ersetzt, mit der nun der gesamte silberhaltige Werkbleivorlauf problemlos raffiniert wird. Die für die Ofenraffination vorhandenen Schmelzkessel reichten für die Kesselraffination aus, so daß abgesehen von der einfachen erfindungsgemäßen Raffinationsapparatur kein zusätzlicher apparativer Aufwand erforderlich war.

Folgende charakteristischen Verfahrensdaten wurden mit der erfindungsgemäßen Betriebsweise ermittelt:

Der Heizungsenergieverbrauch verminderte sich bei gleichbleibender Raffinationsleistung um 58 kWh/t Werkblei.

Durch die im Vergleich zum Flammofen-Verfahren nicht benötigten Mengen an Kühlwasser und Druckluft sowie durch Fortfall der Abgaskühlung und durch die Verminderung des Abgasvolumens konnte der Stromverbrauch um 2,3 kWh/t Werkblei (einschließlich Strom zur Sauerstoffherstellung) reduziert werden. Ausgehend von einem Werkblei mit durchschnittlichen 0,8 % Antimon und 0,05 % Arsen verminderte sich der Abstrichanfall gegenüber dem Flammofen-Verfahren von 45 kg Abstrich je Tonne Werkblei auf 26 kg Abstrich/t Werkblei, wodurch bei der Weiterverarbeitung des Abstrichs auf Hartblei 15 kWh/t Werkblei Reduktionsenergie und 6 kWh/t Werkblei Heizenergie eingespart wurden.

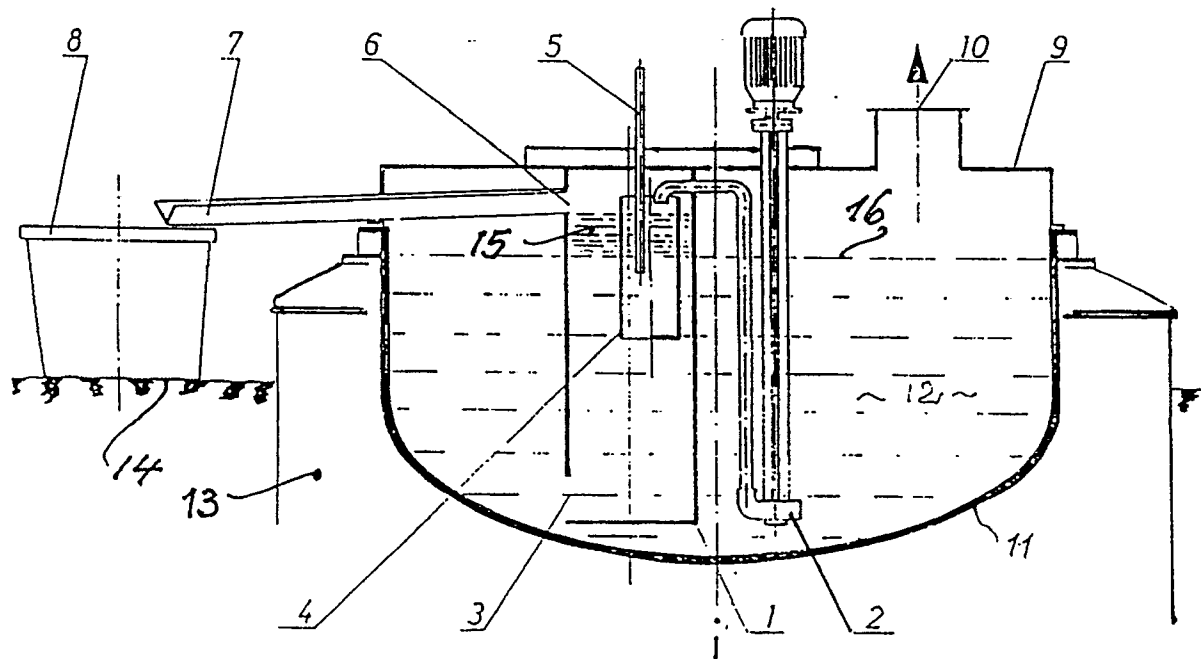
Bei einem Werkblei-Vorlauf von zum Beispiel 120 000 t im Jahr ergibt sich eine Energieeinsparung von rund 9 760 000 kWh/Jahr. Durch diese Methode entfällt das Vorhalten von Raffinieröfen einschließlich der Abgasentstaubung, wodurch die Betriebskosten merklich reduziert werden, wodurch sich wiederum eine beträchtliche Verringerung schädlicher Einwirkung auf die Atmosphäre ergibt.

Da der bei dieser Methode entstehende Abstrich durch die fehlenden Anteile an Zuschlägen wie z. B. Kalk oder Ätznatron einen niedrigen Schmelzpunkt aufweist, wird die Weiterverarbeitung kostenmäßig begünstigt, darüber hinaus auch dadurch, daß geringe Schlackenmengen anfallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von As, Sn und Sb aus Werkblei aus schmelzflüssigem, im Schmelzkessel befindlichen Blei mittels technischen Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff in einen, auf ein anteiliges Volumen, bezogen auf den Schmelzkessel, eingengten turbulenten Strom flüssigen Bleies eingeleitet wird, worauf das mit Sauerstoff innig vermischte Blei in ein größeres Volumen zur Beruhigung eintritt, in welchem die abzutrennenden Elemente in Form der Oxide aufschwimmen und abgestrichen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff in der Nähe des Eintritts des flüssigen Bleies eingeleitet wird.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus zwei ineinander angeordneten Zylindern (1 und 4) unterschiedlichen Volumens besteht, wobei in dem kleineren Zylinder (4) die Reaktion zwischen Blei und Sauerstoff stattfindet und beide Zylinder (1 und 4) gegeneinander verstellbar sind und über die Oberfläche der Schmelze hinausragen.

4. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der große Zylinder (1) an seinem unteren Ende bis auf eine Auslaßöffnung (3) verschlossen ist, daß die Zylinder an einer Traverse aufgehängt sind und daß der Schmelzkessel (11) mit einer Haube abgedeckt ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Bleipumpe (2) den turbulenten Strom des flüssigen Bleies in dem kleinen Zylinder (4) erzeugt, wobei die Auslaßöffnung (17) der Bleipumpe (2) oberhalb des Bleispiegels (16) in dem Zylinder (4) kleineren Volumens angeordnet ist.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 1459

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y, D	DE-C-3 332 796 (J. BLANDERER) * Anspruch *	1	C 22 B 13/06
Y	DE-C- 522 976 (BLEI- UND SILBERHUETTE BRAUBACH et al.) * Anspruch 1 *	1	
A	DE-C- 654 528 (G.K. WILLIAMS)		
A, D	ULMANN 3. Auflage, Band 4, Seiten 494-501, 1953, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 22 B 13/06
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 24-09-1990	Prüfer SUTOR W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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			