

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 633 324 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94109143.1**

(51) Int. Cl.⁶: **C22B 13/06**

(22) Anmeldetag: **15.06.94**

(30) Priorität: **08.07.93 DE 4322782**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.01.95 Patentblatt 95/02

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

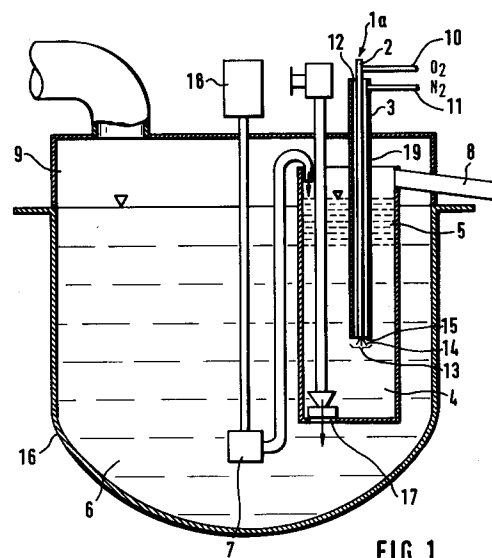
(71) Anmelder: **MESSER GRIESHEIM GMBH**
Frankfurt Airport Center, C9,
Hugo-Eckener-Ring
D-60547 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder: **Gross, Gerhard, Dr.**
Bengdbruchstrasse 34
D-47877 Willich (DE)
Erfinder: **Wieck, Dietmar**
Fliethgraben 52
D-47918 Tönisvorst (DE)
Erfinder: **Hengst, Karl**
Krautscheider Strasse 23
D-53567 Buchholz (DE)
Erfinder: **Toubartz, Frank, Dr.**
Krautscheider Strasse 18
D-53567 Buchholz (DE)

(74) Vertreter: **Berdux, Klaus, Dipl.-Ing.**
MESSER GRIESHEIM GmbH
D-60270 Frankfurt (DE)

(54) **Verfahren zum Entfernen von Zinn, Arsen und Antimon aus schmelzflüssigem Blei.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Zinn, Arsen und Antimon aus schmelzflüssigem Blei mittels Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen, der bzw. die mit mindestens einer Gasdüse (2) in die Bleischmelze eingeblasen werden. Zur Vermeidung von Schäden an der Gasdüse wird mindestens deren in der Bleischmelze (6) angeordnete Sauerstoff-Austrittsbereich (13) von einem Schutzgas umhüllt.



EP 0 633 324 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Entfernen von Zinn, Arsen und Antimon aus schmelzflüssigem Blei mittels Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen, der bzw. die mit mindestens einer Gasdüse in die Bleischmelze eingeblasen werden.

Für die Raffination von Bleischmelzen zur Entfernung von Zinn, Arsen und Antimon sind bereits verschiedene Verfahren bekannt.

Das Harris-Verfahren arbeitet mit Ätznatron und Salpeter als Oxidationsmittel. Mit einer Pumpe wird die zu raffinierende Bleischmelze in einen Zwischenbehälter umgepumpt, wobei die abgeschiedenen Oxide in einer Salzschlacke anfallen. Die Schlacke muß anschließend aufwendig weiterverarbeitet werden.

Bei dem Flammofen-Verfahren wird mit eingeblasener Luft oxidiert. Die dabei entstehenden hohen Abstrichmengen mit niedrigen Antimongehalten müssen kostspielig aufgearbeitet werden.

Ein in DE 33 27 796 C1 beschriebenes Raffinationsverfahren arbeitet mit Sauerstoff angereicherter Luft im Schmelzkessel. Die Raffinationsgeschwindigkeit wird bei dem beschriebenen Verfahren durch die Bleitemperatur von 650 °C im Kessel begrenzt. Für die Schlackenbildung wird Ätznatron in kleinen Mengen zugegeben.

Höhere Arbeitstemperaturen und ein Verzicht auf Ätznatron sind nach einem Raffinationsverfahren gemäß DE 38 31 898 C1 möglich. Bei dem beschriebenen Verfahren wird Sauerstoff in einem auf ein anteiliges Volumen, bezogen auf den Schmelzkessel, eingeeengten turbulenten Strom flüssigen Bleies eingeleitet. Das mit Sauerstoff innig vermischte Blei tritt zur Beruhigung in ein größeres Volumen ein, in welchem die Oxide aufschwimmen und abgestrichen werden. Der turbulente Bleistrom wird durch eine Bleipumpe erzeugt, die das Blei in ein Reaktionsrohr fördert. Das Reaktionsrohr ist in einem zweiten Zylinder größeren Volumens angeordnet, aus dem die Oxide abgezogen werden. Das Blei fließt durch eine am Boden befindliche Auslaßöffnung ab.

Der Anmeldung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verfahren zum Entfernen von Zinn, Arsen und Antimon so zu verbessern, daß hohe Oxidationsgeschwindigkeiten mit einem Sauerstoff-Eintragsystem erreicht werden, ohne daß ein Verschleiß an den Gasdüsen auftritt.

Ausgehend von dem im Oberbegriff des Anspruches 1 berücksichtigten Stand der Technik ist diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst, mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruches 1 angegebenen Merkmalen.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Durch das erfindungsgemäße Einblasen des Sauerstoffs oder eines Sauerstoff enthaltenden

Gasgemisches durch eine oder mehrere Schutzgasdüsen läßt sich die Oxidation der Metalle Zinn, Arsen und Antimon beschleunigen und eine schnelle Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Verunreinigungen in der Bleischmelze und im Abstrich ohne Beschädigung der Gasdüse herstellen, weil der austretende Sauerstoff bzw. das Sauerstoff enthaltende Gasgemisch mit einem Schutzgas mindestens im Austrittsbereich umhüllt wird. Es wird somit durch die Ausbildung eines bleifreien Hohlraumes vor der Gasdüse der Reaktionsort von der Gasdüse in das Bad der Bleischmelze verlagert. Der Kontakt zwischen schmelzflüssigem Blei und Gasdüse wird durch die gleichzeitige Ausbildung eines mindestens den Austrittsbereich umgebenden Schutzgaspolsters vermieden. Hinzu kommt, daß die Gasdüse von außen durch das inerte Schutzgas gekühlt wird. Zusätzlich verbessert wird die Oxidation durch das mit hoher Geschwindigkeit, vorzugsweise Schallgeschwindigkeit, in die Bleischmelze eingeblasene inerte Gas, weil hierdurch die turbulente Durchmischung von Bleischmelze und Sauerstoff erhöht wird.

Eine turbulente Durchmischung des Sauerstoffs und der Bleischmelze kann auch über den aus der Gasdüse austretenden Sauerstoff und den in ein Reaktionsgefäß geförderten Bleistrom eingestellt werden, wobei dann das kühlende Schutzgas die Gasdüse in Form einer Kreislaufkühlung umhüllt. Dabei weist die Schutzgasdüse keine Ausströmöffnung auf, sondern eine Zu- und Abströmleitung, über die das Schutzgas gegebenenfalls unter Zwischenschaltung eines Wärmetauschers gekühlt in der Gasdüse zirkuliert. Auch eine Kühlung der Gasdüse mit einer Flüssigkeit, wie Wasser, ist denkbar.

Zweckmäßigerweise wird die Gasdüse von oberhalb des Niveaus der Bleischmelze bis zum Sauerstoff-Austrittsbereich von dem Schutzgas umhüllt, welches bevorzugt Stickstoff, Kohlendioxid oder Argon ist.

Die durch die Oxidation mit Sauerstoff gebildeten Oxide entmischen sich mit der Bleischmelze und schwimmen auf der Oberfläche des Bleibades in einem separaten Reaktionsgefäß, von wo aus sie durch Niveau-Regulierung des Bleispiegels abgezogen werden.

Die Zeichnung veranschaulicht ein Ausführungsbeispiel der Erfindung, nämlich die Bleiraffination mittels eingeblasenem Sauerstoff.

Dargestellt ist eine Gasdüse 1a, die aus einem Sauerstoffrohr 2 besteht, aus welchem ein Strahl 14 gasförmigen Sauerstoffs oder sauerstoffenthaltenden Gasgemisches mit hoher Geschwindigkeit austritt und in die Bleischmelze 6 einströmt. Die Zufuhr des Sauerstoffs (O₂) erfolgt durch die Versorgungsleitung 10. Das Rohr 2 ist von einem Außenrohr 3 konzentrisch umgeben. Über die Versorgungsleitung 11 strömt ein Schutzgas durch

den zwischen Rohr 2 und Außenrohr 3 gebildeten Ringspalt 12 bis zum Austrittsbereich 13 des Sauerstoffstrahles 14. Als Schutzgas wird bevorzugt das inerte Gas Stickstoff (N_2) oder Kohlendioxid (CO_2) oder Argon (Ar) eingesetzt, weil diese Gase kostengünstig zur Verfügung gestellt werden können und nicht mit der Bleischmelze reagieren.

Vorzugsweise wird das Schutzgas gegen Ende der Oxidation auch als Mischgas eingesetzt, d.h. Stickstoff wird dem Sauerstoff zugemischt. Hierdurch wird der Sauerstoffdurchfluß dem Antimonangebot angepaßt, wenn der Gehalt an Antimon nur noch einige Hundert ppm beträgt, um eine zu starke Oxidation von Blei zu verhindern. Das Antimonangebot im Reaktionsgefäß 4 wird durch den Restgehalt in der Schmelze und der Pumpenleitung bestimmt.

Der Sauerstoffdurchfluß wird deshalb gegen Ende des Prozesses so weit abgesenkt, daß zur Aufrechterhaltung des Düsenvordruckes der Gasdüse 1a dem Sauerstoff Stickstoff zugemischt wird.

Das die Gasdüse 1a kühlende Schutzgas strömt von oberhalb des Niveaus der Bleischmelze bis zum Sauerstoff-Austrittsbereich 13, tritt hier aus der Düsenöffnung 15 aus und strömt unter Bildung eines Hohlraumes in die Bleischmelze 6. Dabei entsteht an der Stirnseite der Schutzgasdüse 2, 3 ein Gaspolster, welches in Verbindung mit dem Hohlraum den Kontakt zwischen der mit hoher Temperatur oxidierenden Bleischmelze und den Rohren 2 und 3 verhindert. In dem dargestellten Ausführungsbeispiel verlaufen das Rohr 2 für den Sauerstoff und das Außenrohr 3 für das Schutzgas gradlinig. Die Schutzgasdüse 2, 3 kann auch in Form einer Hakengasdüse ausgeführt sein, die in ihrem Ausströmbereich zur Oberfläche der Bleischmelze gerichtet ist (Figur 2) oder direkt in dem Schmelzkessel 16 oder direkt in den Boden eines Reaktionsgefäßes 4 eingebaut sein.

Die Entfernung von Zinn, Arsen und Antimon aus der Bleischmelze 6 findet in einem separaten Reaktionsgefäß 4 statt, in dem sich die Reaktionsprodukte (Abstriche) 5 an der Oberfläche der Bleischmelze 6 sammeln. Das Reaktionsgefäß 4 ist mit seinem Unterteil in der Bleischmelze 6 des Schmelzkessels 16 eingetaucht. Mit einer Bleipumpe 7 wird das Blei aus dem Schmelzkessel von oben in das Reaktionsgefäß 4 gefördert und kommt in turbulenter Durchmischung mit dem eingeblasenen Sauerstoffstrahl 14 in Berührung. Die gleiche Menge Blei, die von oben eingepumpt wird, tritt am Boden des Reaktionsgefäßes 4 über eine verschließbare Öffnung 17 in den Schmelzkessel 16 zurück. Dadurch findet die erforderliche innige Berührung der ständig umlaufenden Bleischmelze mit dem Sauerstoff und eine rasche Reaktion bis zur völligen Entfernung von Zinn, Arsen und Antimon statt.

Aufgrund großer Oxidmengen und zur Aufrechterhaltung einer ausreichenden Bleimenge über der Düse wird die Raffination auch zum Abziehen der Oxide unterbrochen. Dabei wird die Öffnung 17 des Reaktionsgefäßes 4 über einen Schließmechanismus 18 verschlossen. Zum Abziehen der Raffinationsprodukte Zinn, Arsen und Antimon wird die Schutzgasdüse 2, 3 herausgezogen und das Niveau der Bleischmelze im Reaktionsgefäß 4 erhöht, indem bei laufender Bleipumpe 7 Blei aus dem Schmelzkessel in das Reaktionsgefäß 4 gefördert wird. Die Oxide können dann über eine Rinne 8 abgezogen werden.

Schmelzkessel 16 und Reaktionsgefäß 4 sind mit Absaughauben 9 abgedeckt und mit einer Entstaubungseinrichtung verbunden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Zinn, Arsen und Antimon aus schmelzflüssigem Blei mittels Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen, der bzw. die mit mindestens einer Gasdüse in die Bleischmelze eingeblasen werden, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens der in der Bleischmelze (6) angeordnete Sauerstoff-Austrittsbereich (13) der Gasdüse von einem Schutzgas umhüllt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdüse (1a, 1b) von oberhalb des Niveaus der Bleischmelze (6) bis zum Sauerstoff-Austrittsbereich (13) von dem Schutzgas umhüllt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schutzgas aus einer Düsenöffnung (15) austritt und in die Bleischmelze (6) strömt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Schutzgas ein inertes Kühlgas ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Schutzgas Stickstoff (N_2), Kohlendioxid (CO_2) oder Argon (Ar) ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Schutzgas mit Schallgeschwindigkeit in die Bleischmelze (6) strömt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß

das Entfernen von Zinn, Arsen und Antimon in einem separaten Reaktionsgefäß (4) stattfindet, aus dem die auf der Oberfläche der Bleischmelze schwimmenden Reaktionsprodukte durch Niveau-Regulierung des Bleispiegels abgezogen werden. 5

8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit einer Versorgungsleitung für Sauerstoff oder ein Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch und einer mit der Versorgungsleitung verbundenden Gasdüse, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdüse (1a) von einer Schutzgasdüse (3) umgeben ist. 10 15
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdüse aus einem Rohr (2) besteht das von einem Außenrohr (3) unter Bildung eines Kanals (19) umgeben ist und der Kanal an eine Versorgungsleitung (11) für Schutzgas angeschlossen ist. 20 25
10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre (2, 3) konzentrisch angeordnet sind. 30

30

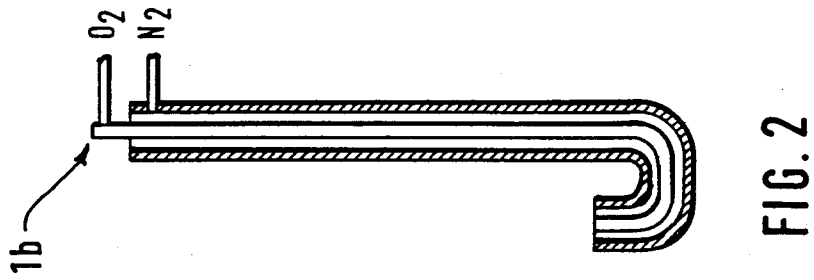
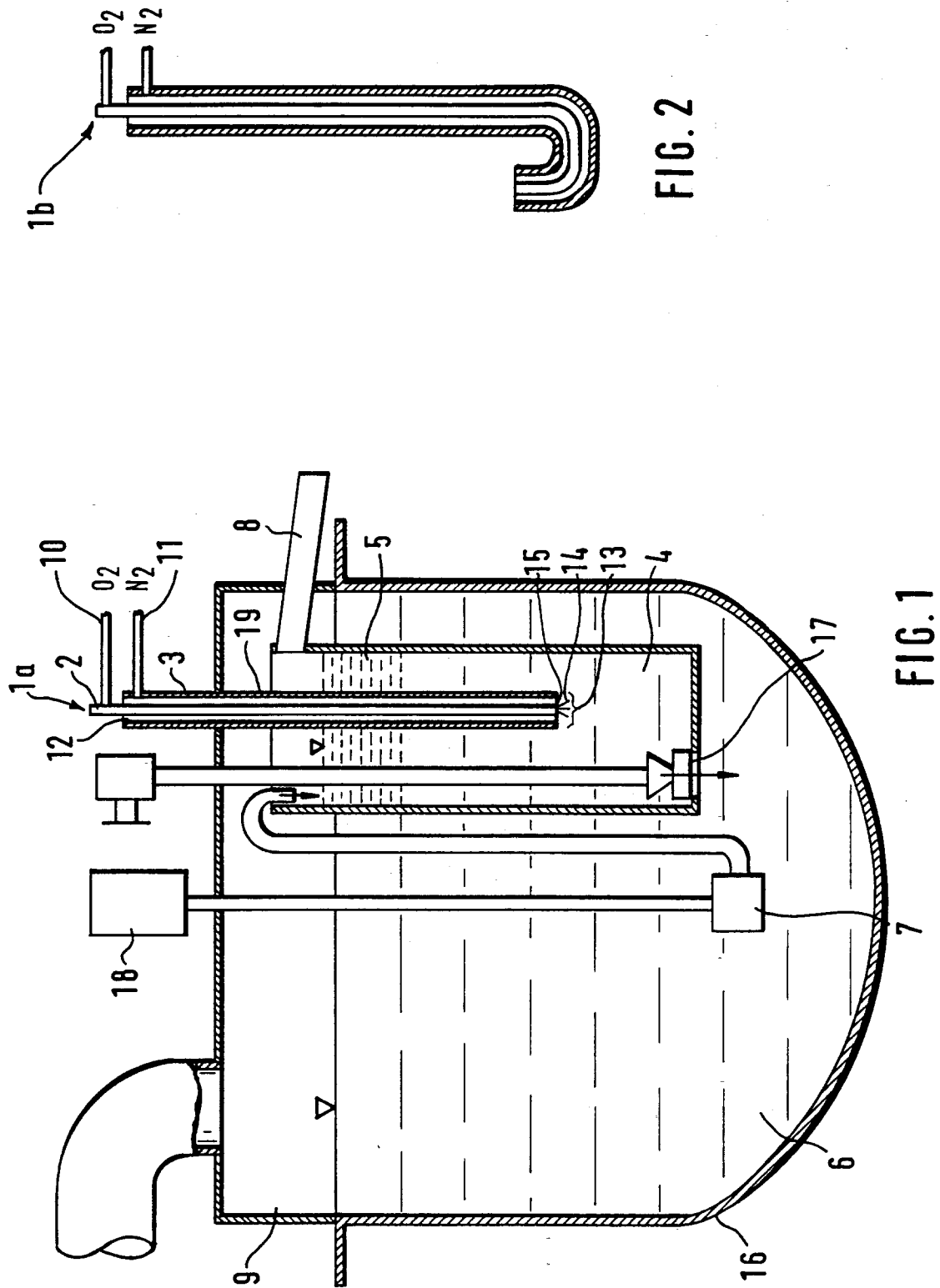
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 9143

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	DE-C-33 32 796 (J.BLANDERER) * Anspruch *	1,8	C22B13/06

A	DE-A-38 31 898 (PREUSSAG-BOLIDEN-BLEI-GMBH) * Ansprüche 1,2; Abbildung *	1,8	
D	& DE-C-38 31 898		

X	DE-A-40 14 835 (L'AIR LIQUIDE) * Spalte 2, Zeile 3 - Zeile 14 *	1-5	

A	US-A-4 734 129 (R.P.KNIGHT) * Ansprüche 1,4,5; Abbildung 2 *	1,8-10	

A	FR-A-2 515 163 (SOCIETE D'ELECTROMETALLURGIE,SOFREM) * Anspruch 1; Abbildung 1 *	1,8-10	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C22B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	15. Juli 1994	Sutor, W	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			