



(11) **EP 2 106 454 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.04.2012 Patentblatt 2012/17

(21) Anmeldenummer: **07822541.4**

(22) Anmeldetag: **13.11.2007**

(51) Int Cl.:
C22B 13/06 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/062268

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/074575 (26.06.2008 Gazette 2008/26)

(54) **VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUM BEHANDELN VON WERKBLEI**
APPARATUS AND PROCESS FOR THE TREATMENT OF CRUDE LEAD
DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE PLOMB D' UVRE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **16.12.2006 DE 102006059589**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.10.2009 Patentblatt 2009/41

(73) Patentinhaber: **Messer Austria GmbH**
2352 Gumpoldskirchen (AT)

(72) Erfinder: **POTESSER, Michael**
8700 Leoben (AT)

(74) Vertreter: **Münzel, Joachim R.**
Messer Group GmbH
Messer-Platz 1
65812 Bad Soden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-92/04473 DE-C1- 19 500 266
DE-U1- 8 906 130 US-A- 2 155 545
US-A- 4 496 394

EP 2 106 454 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Vorrichtung sowie ein Verfahren zum Behandeln von Werkblei.

[0002] Für die Raffination von Bleischmelzen zur Entfernung von Zinn, Arsen und Antimon und zur möglichen Schlussraffination zur Entfernung der Alkali- und Erdalkalirestgehalte sind bereits verschiedene Verfahren bekannt.

[0003] 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.

[0004] Bei dem Flammofen-Verfahren wird mit eingeblasener Luft oxidiert. Die dabei entstehenden hohen Abstrichmengen mit niedrigen Antimongehalten müssen kostspielig aufgearbeitet werden.

[0005] Ein anderes, in der DE 33 32 796 C1 beschriebenes Raffinationsverfahren arbeitet mittels mit Sauerstoff angereicherter Luft im Schmelzkessel. Die Raffinationsgeschwindigkeit wird bei dem dort beschriebenen Verfahren durch die Bleitemperatur von 650°C im Kessel begrenzt. Für die Schlackenbildung wird Ätznatron in kleinen Mengen zugegeben.

[0006] Höhere Arbeitstemperaturen und der Verzicht auf Ätznatron sind nach einem Raffinationsverfahren gemäß der DE 38 31 898 C1 möglich. Bei dem dort beschriebenen Verfahren wird Sauerstoff mit einer in das Bleibad eintauchenden Lanze unter hohem Druck in einem auf ein anteiliges Volumen, bezogen auf den Schmelzkessel, eingeengten turbulenten Strom flüssigen Bleis 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 zum einen durch den starken Sauerstoffstrom aus der Lanze und zum anderen 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.

[0007] Um den dabei auftretenden Verschleiß der Gasdüsen zu verringern wird in der DE 43 22 782 A1 vorgeschlagen, dass der Sauerstoff-Austrittsbereich einer Gasdüse zum Einblasen von Sauerstoff in schmelzflüssiges Blei von einem Schutzgas umhüllt wird. Das Schutzgas, bevorzugt Stickstoff (N₂), Kohlendioxid (CO₂) oder Argon (Ar), wird dabei über eine separate Schutzgaszuführung in ein die eigentliche Sauerstoffdüse umgebendes Außenrohr eingeleitet. Dadurch wird vor der Gasdüse ein bleifreier Hohlraum gebildet und somit der Reaktionsort vom Austritt der Gasdüse in das Bad der Bleischmelze verlagert. Der Kontakt zwischen schmelzflüssigem Blei und Gasdüse wird durch die gleichzeitige Ausbildung eines mindestens den Austritts-

bereich 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. Gegen Ende der Reaktion wird das Schutzgas auch als Mischgas eingesetzt, das dem Sauerstoff zugesetzt wird. Dadurch wird der Sauerstoffeintrag dem sinkenden Antimonangebot in der Schmelze angepasst und eine zu starke Oxidation von Blei vermieden. Auch die US 4 496 394 offenbart eine Lösung, jedoch nicht mit einem Spülstein, Nachteilig bei diesem Verfahren ist der recht hohe Anteil an nicht zur Reaktion eingesetztem Sauerstoff, der die Schmelze ungenutzt durchströmt. Die Reaktion läuft daher nur langsam ab. Eine Beschleunigung muss mit einem hohen Verbrauch von Sauerstoff erkaufte werden.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist daher, eine Möglichkeit zur Entfernung von Antimon, Arsen und Zinn aus Werkblei mit Hilfe eines gasförmigen Oxidationsmittels zu schaffen, bei dem die Effizienz bei der Durchführung der Reaktion gegenüber den Verfahren nach dem Stand der Technik gesteigert ist. Gelöst ist diese Aufgabe durch eine Verwendung den Merkmalen des Patentanspruchs 10 und durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1

[0009] Erfindungsgemäß ist eine Vorrichtung zur Entfernung von Zinn, Antimon und Arsen aus Werkblei, die mit einem Reaktionskessel zur Aufnahme eines Bades aus flüssigem Werkblei und einem Gaszuführungssystem zum Einleiten eines gasförmigen Oxidationsmittels in den Reaktionskessel ausgerüstet ist, wobei das Gaszuführungssystem eine im Bodenbereich des Reaktionskessels angeordnete Spülstein zum Einperlen des Oxidationsmittels umfasst. Der Reaktionskessel kann dabei baulich getrennt von einem das Bleibad aufnehmenden Blei- bzw. Raffinationskessel in oder neben diesem installiert sein, wobei jeweils eine Strömungsverbindung zwischen beiden besteht, die eine kontinuierliche oder chargenweise Behandlung des Bleis aus dem Bleikessel ermöglicht.

[0010] Im Gegensatz zu Gaseintragssystemen nach dem Stande der Technik, bei dem das Oxidationsmittel durch eine Lanze mit hohem Druck und hoher Strömungsgeschwindigkeit von oben in das Bleibad eingetragen wird, werden bei der Vorrichtung aus den Zuführungskanälen der im Bodenbereich des Reaktionskessels angeordneten Eintragseinrichtung Gasblasen eingepert, die das gesamte Bleibad von unten nach oben mit möglichst geringer Geschwindigkeit durchqueren. Die große Oberfläche der Gasblasen sowie die lange Aufenthaltsdauer der Gasblasen im Bad sorgen für eine sehr effektive Oxidation der im Blei enthaltenen Fremdmetalle.

[0011] Als Eintragseinrichtung kommt dabei ein Spülstein zum Einsatz, mittels der es gelingt, ein gasförmiges Oxidationsmittel in Form möglichst kleiner und

möglichst breit im Bleibad verteilter Gasblasen einzutragen, und die gegenüber den Temperaturen des schmelzflüssigen Bleis beständig ist.

[0012] Spülsteine zum Einperlen von Gasen in metallurgische Schmelzen sind an sich bekannt, wurden bislang jedoch noch nicht zur Behandlung von Werkblei eingesetzt. Derartige Spülsteine bestehen aus einem gasdurchlässigen und hitzebeständigen Material wie beispielsweise Keramik. Eine Vielzahl feiner, sich durch den Block des Spülsteins hindurch erstreckender Kanäle ermöglicht das Einperlen des Oxidationsmittels in Form feiner Gasblasen. Eine Übersicht über verschiedene Bauformen von Spülsteinen und deren Anwendungen findet sich beispielsweise in der WO 92/04473 A1. Dabei werden insbesondere folgende Typen von Spülsteinen unterschieden, die auch im Rahmen der Erfindung einsetzbar sind: Fugenspüler, Spüler mit ungerichteter Porosität und Spüler mit gerichteter Porosität. Je nach Aufbau des Spülsteins gelingt die Ausbildung von Gasblasen verschiedener Größe, Gestalt sowie unterschiedlicher Bahnbewegung beim Aufstieg im Bleibad.

[0013] Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass der Reaktionskessel die Form eines im Wesentlichen aufrecht stehenden Zylinders aufweist und sich die Eintragseinrichtung über einen wesentlichen Teil der Grundfläche des Reaktionskessels erstreckt. Die Eintragseinrichtung kann dabei auch praktisch die gesamte Grundfläche einnehmen. Der flächige Eintrag des Oxidationsmittels führt dazu, dass ein besonders großes Volumen des Bleibades mit Oxidationsmittel in Kontakt gebracht wird.

[0014] Vorteilhafterweise ist der Reaktionskessel mit wenigstens einer Zuleitung und mit wenigstens einer Ausleitung für schmelzflüssiges Blei ausgerüstet, wodurch eine kontinuierliche Betriebsführung des Reaktionskessels ermöglicht wird.

[0015] Eine abermals bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht dabei vor, die wenigstens eine Zuleitung und die wenigstens eine Ausleitung vertikal voneinander beabstandet anzuordnen. Dadurch ist es möglich, im Reaktionskessel eine gerichtete bzw. sich drehende, aufwärts- bzw. abwärtsgerichtete Strömung des Werkbleis im Gleichstrom oder Gegenstrom zum Gaseintrag herzustellen. Damit wird die angestrebte Reaktion weiter begünstigt; bei Gegenströmung führt der Konzentrationsunterschied der Gasblasen und des Bleibades zu einer höheren Raffinationstiefe, bei gleichgerichteter Strömung wird die Kontaktdauer des Bleis an der Oberfläche der Gasblasen verlängert.

[0016] Zweckmäßigerweise sind im Reaktionskessel und/oder in den die Zuleitungen und oder Ableitungen Temperiereinrichtungen zum Heizen bzw. Kühlen des schmelzflüssigen Bleis vorgesehen, die während der Dauer der Behandlung des Bleis eine gleich bleibende Temperatur im Bleibad bzw. -kessel gewährleisten.

[0017] Die Aufgabe der Erfindung wird auch durch ein Verfahren zur Entfernung von Zinn, Antimon und Arsen aus Werkblei gelöst, bei dem in einem Reaktionskessel

ein Bleibad aus flüssigem Werkblei mit einem gasförmigen Oxidationsmittel in Kontakt gebracht wird, im Werkblei enthaltene metallische Verunreinigungen mit dem Oxidationsmittel reagieren und die Reaktionsprodukte anschließend entfernt werden, und das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Oxidationsmittel mittels einer im Bodenbereich des Reaktionskessels angeordneten Eintragseinrichtung in Form von Gasblasen in das Bleibad eingeperlt wird. Die Zuführung des Oxidationsmittels in Form möglichst vieler und möglichst kleiner Gasblasen, die breit im Volumen des Bleibades verteilt sind und möglichst langsam aufsteigen, erhöht die Effizienz der Reaktion gegenüber Verfahren nach dem Stande der Technik, bei denen das Oxidationsmittel mittels Lanzen in das Bleibad eingetragen wird.

[0018] Die Aufenthaltsdauer der Gasblasen im Bleibad wird weiter dadurch erhöht, dass die Gasblasen beim Aufstieg durch das Bad aus flüssigem Werkblei eine zickzackförmige oder helikale Bahn beschreiben. Um eine möglichst große Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung zu haben, ist es vorteilhaft, wenn die Gasblasen eine ungefähr halbkugelförmige oder elliptische Form aufweisen. Die Größe und Form der eingetragenen Gasblasen, sowie die von den Gasblasen beschriebene Bahn (im Folgenden als "Blasenparameter" bezeichnet) werden maßgeblich durch das Eintragsystem und durch die Reinheit und die geometrischen Eigenschaften des Bleibads bestimmt. Dabei kann empirisch oder durch Simulationsrechnungen bestimmt werden, welches Eintragsystem beim Einsatz im jeweiligen Bleibad zu welchen Blasenparametern führt. Somit kann das für den jeweiligen Einsatz geeignete Eintragsystem vor einer Behandlung bestimmt und in den Reaktionskessel eingebaut werden.

[0019] Um eine möglichst lange Aufenthaltsdauer der Gasblasen im Bleibad zu gewährleisten ist es zweckmäßig, dass die Gasblasen beim Austritt aus der Eintragseinrichtung im Durchschnitt ein Volumen von weniger als 500 mm^3 , vorzugsweise weniger als $0,5 \text{ mm}^3$ aufweisen.

[0020] Besonders vorteilhaft erweist sich der Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens im kontinuierlichen Betrieb, also bei kontinuierlicher Zufuhr von Werkblei bei gleichzeitiger Entnahme von behandeltem Werkblei. Bei dieser Verfahrensführung wird im Reaktionskessel ein bestimmter, gegenüber dem unbehandelten Werkblei reduzierter Gehalt an Zinn, Antimon und/oder Arsen vorgegeben und die Zufuhr/Abfuhr des Bleis und/oder die Menge und/oder Zusammensetzung des Oxidationsmittels auf diese Parameter hin geregelt.

[0021] Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass das flüssige Werkblei im Gegenstrom oder Gleichstrom zum aufsteigenden Oxidationsmittel durch den Reaktionskessel geführt wird. Ebenfalls vorteilhaft ist eine aufwärts- oder abwärts gerichtete helikale Führung des flüssigen Werkbleis. Die Herstellung einer entsprechend gerichteten Strömung im Werkblei kann dabei mittels geeigneter im Reaktionskessel selbst angeordneter Pumpen, Rühr-

werken o. dergl. erfolgen oder durch eine kontinuierliche Zuführung von flüssigem Werkblei von außen und einer geeigneten Anordnung von einer oder mehreren in den Reaktionskessel einmündenden Zu- und Ausleitungen für das flüssige Werkblei.

[0022] Eine besonders vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht dabei eine dem Reaktionskessel einschließende Kreislaufführung des Werkbleis vor. Durch die Kreislaufführung wird das Werkblei so lange mit dem Oxidationsmittel in Kontakt gebracht, bis der Gehalt an Zinn, Antimon und Arsen einen bestimmten zuvor gewählten Grenzwert unterschreitet. Eine solche Kreislaufführung kann auch mit einer kontinuierlichen Zuführung von Werkblei kombiniert werden, wobei ein fester Wert für den Gehalt an Zinn, Antimon und/oder Arsen als während des kontinuierlichen Betriebs einzuhaltende Zielgröße definiert wird.

[0023] Um den Verfahrensablauf weiter zu optimieren, wird das dem Reaktionskessel zugeführten Blei und/oder die Menge und/oder die Zusammensetzung des dem Reaktionskessel zugeführte Oxidationsmittel geregelt. Die Regelung erfolgt zweckmäßigerweise in Abhängigkeit vorgegebener Werte bestimmter Reaktionsparameter, wie beispielsweise der Temperatur im Reaktionskessel oder der Gehalte an Zinn, Arsen, und/oder Antimon im Bleibad oder dem Sauerstoffgehalt im Oxidationsmittel.

[0024] Im Folgenden soll ein Ausführungsbeispiel der Erfindung näher erläutert werden. Die einzige Zeichnung (Fig. 1) zeigt schematisch eine erfindungsgemäße Vorrichtung zum Behandeln von Werkblei.

[0025] Die Vorrichtung 1 umfasst einen ungefähr zylinderförmigen Reaktionskessel 2 zur Aufnahme eines Bleibades 3 aus schmelzflüssigem Werkblei. Im Reaktionskessel 2 erfolgt eine Reaktion von im Bleibad 3 enthaltenen metallischen Verunreinigungen, insbesondere Zinn, Antimon und Arsen, mit einem gasförmigen Oxidationsmittel. Die bei der Reaktion entstehenden Reaktionsprodukte führen zur Ausbildung von Krätze, die sich an der Oberfläche des Bleibades 3 als so genannter "Abstrich" ansammelt. Die Zufuhr von flüssigem Werkblei zum Reaktionskessel 2 erfolgt über eine Zuleitung 4, die im unteren Bereich des Reaktionskessel 2 seitlich in diesen einmündet. Im Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 ist nur eine einzelne Zuleitung 4 gezeigt, es ist jedoch auch vorstellbar, mehrere Zuleitungen vorzusehen, die beispielsweise in regelmäßigen Winkelabständen in der Seitenwand des Reaktionskessels 2 angeordnet sind. Auch kann die Zuleitung bzw. können die Zuleitungen derart angeordnet sein, dass das flüssige Werkblei mit einer tangentialen Strömungskomponente in den Reaktionskessel 2 eingebracht wird, um eine kreis- oder schraubenförmige Strömung im Innern des Reaktionskessels 2 zu ermöglichen. Das flüssige Werkblei wird aus einem Bleikessel 5 mittels einer in der Zuleitung 4 angeordneten Bleipumpe 7 herangeführt. In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung kann sich der Bleikessel 5 auch oberhalb des Reaktionskessels 2 befinden, so dass die Zuführung des Werkbleis auch ohne Fremden-

ergie durch die eigene Schwerkraft erfolgen kann. In der Zuleitung 4 ist des Weiteren eine Heizeinrichtung 8 angeordnet, mittels der das Werkblei auf eine vorgegebene Temperatur erwärmbar ist.

[0026] Vertikal beabstandet von der Zuleitung 4 ist eine Ausleitung 11 vorgesehen, die zugleich die Füllhöhe 10 des Bleibades 3 bestimmt. Durch die Ausleitung 11 wird sowohl behandeltes, also von Antimon, Arsen und Zinn zumindest teilweise befreites Werkblei, als auch an der Oberfläche des Bleibades treibende Krätze abgeführt. Die Krätze wird optional mittels einer an sich bekannten Trenneinrichtung 12 abgeschöpft und abgeführt. Das behandelte Werkblei gelangt anschließend durch eigene Schwerkraft und/oder mittels einer Förder-einrichtung 14 zum Bleikessel 5 zurück, von wo es entweder in einer Kreislaufführung wieder in den Reaktionskessel 2 gepumpt oder einem weiteren Behandlungsschritt zugeführt wird, wie beispielsweise der Entfernung von Edelmetallen, Zink oder Wismut. In der Ausleitung 11 ist ferner eine Kühleinrichtung 16 vorgesehen, in der das Werkblei, das aufgrund der im Reaktionskessel 2 ablaufenden exothermen Oxidationsreaktion erwärmt ist, auf einen vorgegebenen Temperaturwert abgekühlt werden kann, sofern die Temperaturunterschiede dies erfordern.

[0027] Im unteren Bereich des Reaktionskessels 2 ist eine Zufuhreinrichtung 18 für ein Oxidationsmittel bzw. Kühlgas vorgesehen. Die Zufuhreinrichtung 18 umfasst eine Eintragsvorrichtung 19, bei der es sich im Ausführungsbeispiel um einen Spülstein handelt, die sich im Wesentlichen über die gesamte Bodenfläche des Reaktionskessels 2 erstreckt, sowie eine mit der Eintragsvorrichtung 19 wirkverbundene Oxidationsmittel-Zuleitung 20. Der Spülstein ist beispielsweise aus einem porösen, keramischen Material gefertigt. Aufgrund der Porosität des Materials erstrecken sich durch den gesamten Körper des Spülsteins hindurch gasdurchlässige Mikrokanäle, durch die das Oxidationsmittel aus der Oxidationsmittel-Zuleitung 20 in das Bleibad einströmt. Die Oxidationsmittel-Zuleitung 20 ist mit Gaszuleitungen 21,22 strömungsverbunden, über die Sauerstoff (Gaszuleitung 21) oder ein inertes Gas (Gaszuleitung 22), beispielsweise Stickstoff, aus entsprechenden, hier nicht gezeigten Druckbehältern in die Oxidationsmittel-Zuleitung 20 eingespeist werden kann. Werden die entsprechenden Gase im Druckbehälter unter hohem Druck gespeichert, ist in den Zuleitungen 21,22 ein hier ebenfalls nicht gezeigtes Reduzierventil zur Einstellung des Drucks auf beispielsweise 5 bar vorgesehen.

[0028] Beim Betrieb der Vorrichtung 1 wird schmelzflüssiges Werkblei aus dem Bleikessel 5 über die Zuleitung 4 herangeführt und dabei in der Heizeinrichtung 8 auf die gewünschte Reaktionstemperatur von beispielsweise 700-750°C gebracht. Eine solche Vorwärmung ist freilich nicht zwingend erforderlich, da aufgrund der im Reaktionskessel 2 ablaufenden exothermen Reaktion die Temperatur auch selbsttätig erreicht wird. Der Reaktionskessel 2 wird bis zur Füllhöhe 10 mit schmelzflüssi-

gem Werkblei befüllt. Bei weiterer Zuführung von Werkblei aus dem Bleikessel 5 läuft das Werkblei über die Ausleitung 11 ab, wodurch im Reaktionskessel 2 eine aufwärts gerichtete Strömung erzeugt wird. Es ist dabei auch möglich, über den Strom des zu- bzw. abgeführten Werkbleis die Temperatur und/oder die Konzentration von Zinn, Antimon und/oder Arsen im Bleibad 3 zu regeln.

[0029] Durch die Oxidationsmittel-Zuleitung 20 wird ein Oxidationsmittel beispielsweise mit einem Druck von 5 bar herangeführt. Bei dem Oxidationsmittel handelt es sich beispielsweise um Sauerstoff, Luft oder eine ein Gemisch aus Sauerstoff und einem inerten Gas, beispielsweise Stickstoff. Die Zusammensetzung des Oxidationsmittel bleibt während der Behandlungsdauer gleich oder wird den Erfordernissen der im Reaktionskessel 2 ablaufenden Reaktion angepasst. Zu diesem Zweck kann die Zufuhr von Sauerstoff und/oder Stickstoff über hier nicht gezeigte Ventile in den Gaszuleitungen 21,22 eingestellt und beispielsweise in Abhängigkeit von gemessenen Parametern, wie etwa der Zinn- Antimon- und/oder Arsenkonzentration im Bleibad 3 oder der Temperatur des Bleibades 3, geregelt werden. Insbesondere kann durch Zufuhr von Inertgas aus der Gaszuleitung 22 eine Kühlung des Bleibades 3 erfolgen, falls dies erforderlich ist. Das Oxidationsmittel durchdringt den Spülstein 19 und perlt an dessen dem Bleibad 3 zugewandten Seite in das Bleibad 3 in Form kleiner Gasblasen 23 ein. Beim Aufstieg der Gasblasen reagiert das Oxidationsmittel an der Oberfläche der Gasblasen 23 mit im Bleibad 3 befindlichem Fremdmetallen. Bei einer Temperatur von 700°C - 750°C erfolgt eine Oxidation mit den Metallen Zinn, Arsen und Antimon. Zur Begünstigung der Reaktion ist eine möglichst große Reaktionsoberfläche, also eine möglichst große Zahl kleiner und "deformierter" (d.h. nicht kugelförmiger), Gasblasen 23 und eine möglichst lange Aufenthaltsdauer der Gasblasen 23 im Bleibad 3 hilfreich; idealerweise weisen die Gasblasen 23 eine ellipsoide Blasenform und einem Durchmesser von weniger als 5 mm auf und steigen im Bleibad 3 in zickzackförmiger oder helikaler Bahn auf. Form, Größe und Bahnbewegung der Gasblasen 23 werden insbesondere vom eingesetzten Spülstein bestimmt, der zu diesem Zweck entsprechend ausgewählt wird. Die zur Aufwärtsbewegung der Gasblasen 23 gleichgerichtete Strömung des Werkbleis im Bleibad 23 verlängert dabei die Kontaktdauer der Reaktionspartner miteinander und begünstigt dadurch die Reaktion. Die oxidierten Metalle sammeln sich in Form von Krätze an der Oberfläche des Bleibades 3 an und werden an der Trenneinrichtung, 12 abgeschöpft oder dem Bleikessel 5 zugeführt.

[0030] Das nicht umgesetzte Oxidationsmittel sowie ggf. dem Oxidationsmittel beigemischte Inertgase werden in einem Gasraum 24 gesammelt und über eine Gasableitung 25 oder die Ausleitung 11 abgeführt. Dieses Gas steht anschließend für eine weitere Verwertung zur Verfügung und kann beispielsweise auch wieder in die Oxidationsmittel-Zuleitung 20 eingespeist werden.

[0031] Mittels der Bleipumpe 7 und der Fördereinrich-

tung 14 kann das dem Bleikessel 5 entnommene Werkblei so lange umgewälzt werden, bis vorgegebene Grenzwerte der Konzentration von Zinn, Antimon und/oder Arsen erreicht ist. Durch fortgesetzte Zufuhr von unbehandeltem Werkblei und entsprechend laufender Entnahme von behandeltem Werkblei wird ein kontinuierlicher Betrieb erreicht, wobei im Reaktionskessel beispielsweise Gehalte von 0,02-0,05 Mass-% Sb und/oder 0,003 Vol-% As aufrechterhalten werden.

[0032] Mit der Erfindung wird ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Raffinationsverfahren für Werkblei bereitgestellt. Insbesondere wird der bei der Raffination von Werkblei übliche Verfahrensschritt zur Entfernung von Zinn, Antimon und Arsen aus dem Blei wesentlich beschleunigt; die Krätzebildung wird reduziert und damit die Bleiverschlackung verringert.

Bezugszeichenliste

[0033]

1. Vorrichtung
2. Reaktionskessel
3. Bleibad
4. Zuleitung
5. Bleikessel
6. -
7. Bleipumpe
8. Heizeinrichtung
9. -
10. Füllhöhe
11. Ausleitung
12. Trenneinrichtung
13. -
14. Fördereinrichtung
15. -
16. Kühleinrichtung
17. -
18. Zufuhreinrichtung für Oxidationsmittel
19. Eintragseinrichtung

- 20. Oxidationsmittel-Zuleitung
- 21. Gaszuleitung O₂
- 22. Gaszuleitung für Inertgas bzw. Kühlgas
- 23. Gasblasen
- 24. Gasraum
- 25. Gasableitung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Zinn, Antimon und Arsen aus von Werkblei, bei dem in einem Reaktionskessel (2) ein Bleibad (3) aus flüssigem Werkblei mit einem gasförmigen Oxidationsmittel in Kontakt gebracht wird, wobei im Werkblei enthaltene metallische Verunreinigungen mit dem Oxidationsmittel reagieren, und die Reaktionsprodukte anschließend entfernt werden,
dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel mittels einer im Bodenbereich des Reaktionskessels (2) angeordneten Eintragseinrichtung, die einen Spülstein (19) aus einem gasdurchlässigen Material umfasst, in Form von Gasblasen (23) in das Bleibad (3) eingeperlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gasblasen (23) beim Aufstieg durch das Bleibad (3) eine zickzackförmige oder helikale Spur beschreiben.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gasblasen (23) eine ungefähr halbkugelförmige oder elliptische Form aufweisen.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gasblasen (23) beim Austritt aus der Eintragseinrichtung (19) im Durchschnitt ein Volumen von weniger als 500 mm³, vorzugsweise weniger als 0,5 mm³, aufweisen.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch kontinuierliche Zufuhr von Werkblei und Entnahme von behandeltem Werkblei ein kontinuierlicher Betrieb im Reaktionskessel (2) aufrechterhalten wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das flüssige Werkblei im Gegenstrom oder Gleichstrom zum aufsteigenden Oxidationsmittel durch den Reaktionskessel (2) geführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das flüssige Werkblei in einer aufwärts- oder abwärtsgerichteten helikalen Bewegung durch den Reaktionskessel geführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das flüssige Werkblei in einem den Reaktionskessel (2) einschließenden Kreislauf geführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge des dem Reaktionskessel (2) zugeführten Bleis und/oder die Menge und/oder Zusammensetzung des dem Reaktionskessel (2) zugeführten Oxidationsmittels nach vorgegebenen Parametern, wie beispielsweise der Temperatur im Reaktionskessel (2) oder von Gehalten an Zinn, Arsen, und/oder Antimon im Bleibad (3), geregelt wird.
10. Verwendung einer Vorrichtung mit einem Reaktionskessel (2) zur Aufnahme eines Bleibades (3) aus flüssigem Werkblei und einem Gaszuführungssystem (19,20) zum Einleiten eines gasförmigen Oxidationsmittels in den Reaktionskessel (2), wobei der Reaktionskessel (2) baulich getrennt von einem das Bleibad aufnehmenden Bleikessel (5) innerhalb des Bleikessels (5) oder neben diesem installiert ist und das Gaszuführungssystem (19,20) eine im Bodenbereich des Reaktionskessels (2) angeordnete Eintragseinrichtung zum Einperlen des Oxidationsmittels (19) umfasst, die einen Spülstein (19) aus einem gasdurchlässigen Material umfasst, zur Entfernung von Zinn, Antimon und Arsen aus Werkblei.
11. Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reaktionskessel (2) die Form eines im Wesentlichen aufrecht stehenden Zylinders aufweist und sich die Eintragseinrichtung (19) über einen wesentlichen Teil der Grundfläche des Reaktionskessels (2) erstreckt.
12. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reaktionskessel (2) für einen kontinuierlichen Betrieb mit wenigstens einer Zuleitung (4) und mit wenigstens einer Ausleitung (11) für schmelzflüssiges Blei ausgerüstet ist.
13. Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine Zuleitung (4) und die wenigstens eine Ausleitung (11) vertikal voneinander beabstandet angeordnet sind.
14. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass**

im Reaktionskessel (2) und/oder in der wenigstens einen Zuleitung (4) und/oder der wenigstens einen Ausleitung (11) eine Temperiereinrichtung (8,16) zum Heizen bzw. Kühlen des schmelzflüssigen Bleis vorgesehen sind.

Claims

1. Process for removing tin, antimony and arsenic from crude lead, in which process a lead bath (3) of liquid crude lead is brought into contact with a gaseous oxidant in a reaction vessel (2), wherein metallic impurities present in the crude lead react with the oxidant, and the reaction products are then removed, **characterized in that** the oxidant is introduced into the lead bath (3) in the form of gas bubbles (23) by means of a feed device, which is arranged in the floor region of the reaction vessel (2) and comprises a bubble brick (19) made of a gas-permeable material. 10
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the gas bubbles (23) describe a zigzag-shaped or helical track as they rise through the lead bath (3) . 25
3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the gas bubbles (23) have an approximately hemispherical or elliptical form. 30
4. Process according to one of the preceding claims, **characterized in that** the gas bubbles (23) have on average a volume of less than 500 mm³, preferably of less than 0.5 mm³, upon discharge from the feed device (19). 35
5. Process according to one of the preceding claims, **characterized in that** continuous operation is maintained in the reaction vessel (2) by continuously supplying crude lead and removing treated crude lead. 40
6. Process according to one of the preceding claims, **characterized in that** the liquid crude lead is guided through the reaction vessel (2) in countercurrent to or in cocurrent with the rising oxidant. 45
7. Process according to Claim 6, **characterized in that** the liquid crude lead is guided through the reaction vessel in an upwardly or downwardly directed helical movement. 50
8. Process according to Claim 6 or 7, **characterized in that** the liquid crude lead is guided in a circular flow which includes the reaction vessel (2). 55
9. Process according to one of the preceding claims, **characterized in that** the quantity of lead supplied to the reaction vessel (2) and/or the quantity and/or

composition of the oxidant supplied to the reaction vessel (2) is regulated on the basis of predefined parameters, for example the temperature in the reaction vessel (2) or the contents of tin, arsenic and/or antimony in the lead bath (3).

10. Use of an apparatus having a reaction vessel (2) for receiving a lead bath (3) of liquid crude lead and a gas supply system (19, 20) for feeding a gaseous oxidant into the reaction vessel (2), wherein the reaction vessel (2) is installed within a lead vessel (5), or alongside it, in a manner structurally separate from the lead vessel (5), which receives the lead bath, and the gas supply system (19, 20) comprises a feed device, which is arranged in the floor region of the reaction vessel (2), is intended to bubble in the oxidant (19) and comprises a bubble brick (19) made of a gas-permeable material, for removing tin, antimony and arsenic from crude lead.
11. Use of an apparatus according to Claim 10, **characterized in that** the reaction vessel (2) is in the form of a substantially upright cylinder, and the feed device (19) extends over a considerable part of the base area of the reaction vessel (2).
12. Use of an apparatus according to either of Claims 10 and 11, **characterized in that** the reaction vessel (2) is equipped, for continuous operation, with at least one inlet line (4) and with at least one outlet line (11) for molten lead.
13. Use of an apparatus according to Claim 12, **characterized in that** the at least one inlet line (4) and the at least one outlet line (11) are arranged spaced apart vertically.
14. Use of an apparatus according to one of Claims 10 to 13, **characterized in that** a temperature-control device (8, 16) for heating or, respectively, cooling the molten lead is provided in the reaction vessel (2) and/or in the at least one inlet line (4) and/or the at least one outlet line (11).

Revendications

1. Procédé pour éliminer l'étain, l'antimoine et l'arsenic de plomb d'oeuvre, dans lequel on met en contact, dans une cuve de réaction (2), un bain de plomb (3) en plomb d'oeuvre liquide avec un agent d'oxydation gazeux, dans lequel les impuretés métalliques contenues dans le plomb d'oeuvre réagissent avec l'agent d'oxydation, et on élimine ensuite les produits de réaction, **caractérisé en ce que** l'on insuffle l'agent d'oxydation sous la forme de bulles de gaz (23) dans le bain de plomb (3) au moyen d'un dis-

- positif d'introduction disposé dans la région du fond de la cuve de réaction (2), et qui comprend une brique de balayage (19) en un matériau perméable au gaz.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les bulles de gaz (23) décrivent une trajectoire sinueuse ou hélicoïdale lors de leur ascension à travers le bain de plomb (3). 5
 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les bulles de gaz (23) présentent une forme sensiblement hémisphérique ou elliptique. 10
 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les bulles de gaz (23) présentent en moyenne un volume de moins de 500 mm³, de préférence de moins de 0,5 mm³, à leur sortie hors du dispositif d'introduction (19). 15
 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'on maintient un fonctionnement continu dans la cuve de réaction (2) par un ajout continu de plomb d'oeuvre et un prélèvement continu de plomb d'oeuvre traité. 20
 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'on conduit le plomb d'oeuvre liquide à contre-courant ou à co-courant avec l'agent d'oxydation ascendant à travers la cuve de réaction (2). 25
 7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'on guide le plomb d'oeuvre liquide en un mouvement hélicoïdal dirigé vers le haut ou vers le bas à travers la cuve de réaction. 30
 8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, **caractérisé en ce que** l'on conduit le plomb d'oeuvre liquide en un circuit comprenant la cuve de réaction (2). 35
 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'on régule la quantité du plomb ajouté à la cuve de réaction (2) et/ou la quantité et/ou la composition de l'agent d'oxydation ajouté à la cuve de réaction (2) selon des paramètres prédéterminés, comme par exemple la température dans la cuve de réaction (2) ou les teneurs en étain, arsenic et/ou antimoine dans le bain de plomb (3). 40
 10. Utilisation d'un dispositif avec une cuve de réaction (2) destinée à contenir un bain de plomb (3) en plomb d'oeuvre liquide et avec un système d'ajout de gaz (19, 20) pour l'introduction d'un agent d'oxydation gazeux dans la cuve de réaction (2), dans laquelle la cuve de réaction (2) structurellement séparée 45
 - d'une cuve à plomb (5) contenant le bain de plomb est installée à l'intérieur de la cuve à plomb (5) ou à côté de celle-ci et le système d'ajout de gaz (19, 20) comprend un dispositif d'introduction disposé dans la région du fond de la cuve de réaction (2) pour l'insufflation de bulles de l'agent d'oxydation (19), qui comprend une brique de balayage (19) en un matériau perméable au gaz, pour l'élimination de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic du plomb d'oeuvre. 50
 11. Utilisation d'un dispositif selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** la cuve de réaction (2) présente la forme d'un cylindre essentiellement dressé et le dispositif d'introduction (19) s'étend sur une partie importante de la face de base de la cuve de réaction (2). 55
 12. Utilisation d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, **caractérisée en ce que** la cuve de réaction (2) est équipée pour un fonctionnement continu avec au moins une conduite d'arrivée (4) et avec au moins une conduite de départ (11) pour du plomb liquide fondu.
 13. Utilisation d'un dispositif selon la revendication 12, **caractérisée en ce que** ladite au moins une conduite d'arrivée (4) et ladite au moins une conduite de départ (11) sont disposées en des positions verticalement espacées l'une de l'autre.
 14. Utilisation d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, **caractérisée en ce qu'il** est prévu, dans la cuve de réaction (2) et/ou dans ladite au moins une conduite d'arrivée (4) et/ou dans ladite au moins une conduite de départ (11), un dispositif de modulation de la température (8, 16) pour le chauffage ou le refroidissement du plomb liquide fondu.

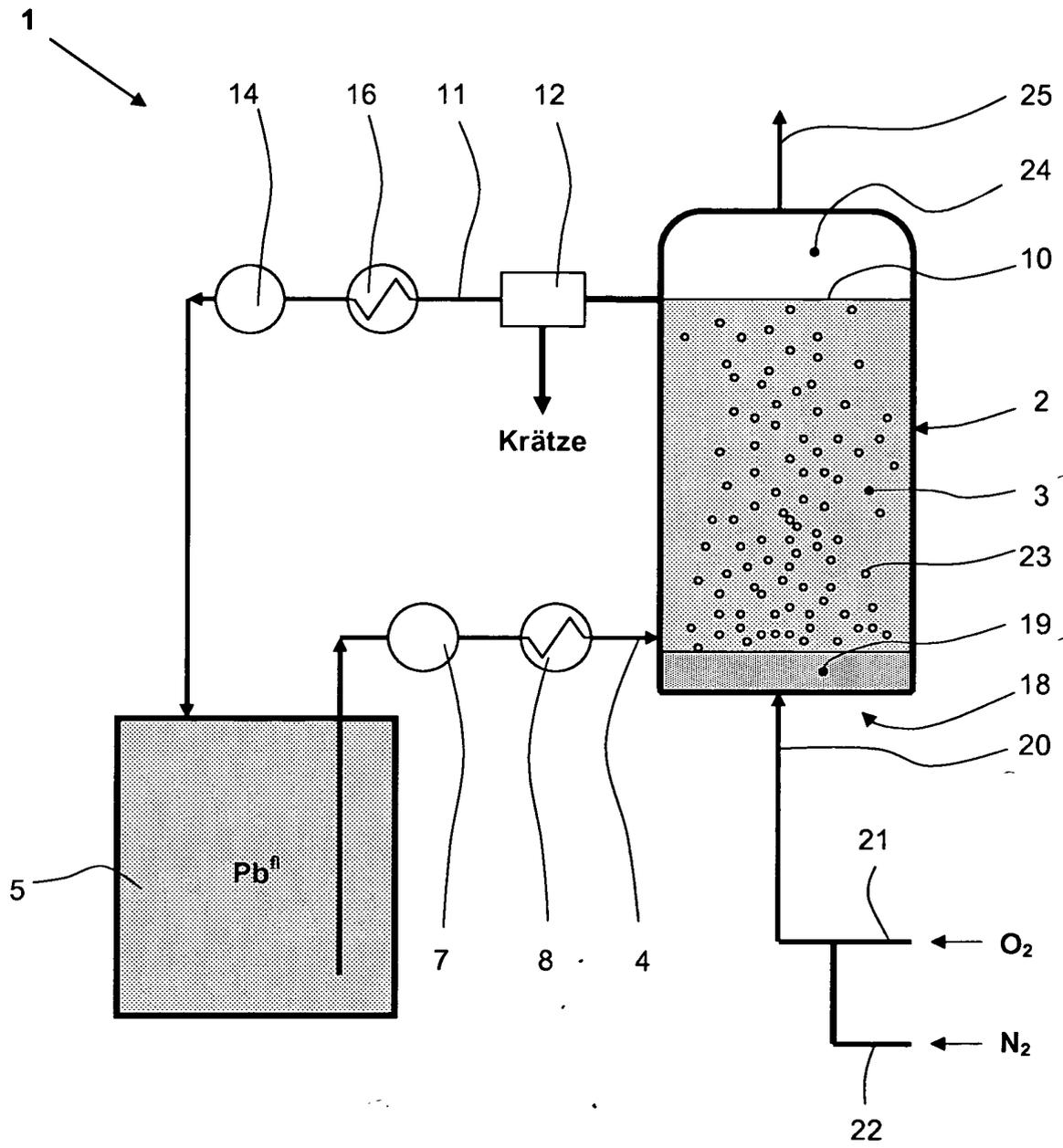


Fig. 1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 3332796 C1 [0005]
- DE 3831898 C1 [0006]
- DE 4322782 A1 [0007]
- US 4496394 A [0007]
- WO 9204473 A1 [0012]