

PATENTSCHRIFT 147 988

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

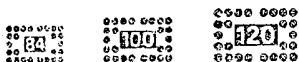
(11) 147 988 (45) 06.05.81 Int.Cl.³ 3(51) C 01 G 21/18
B 01 D 11/04
(21) WP C 01 G / 199 230 (22) 01.06.77

-
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
(72) Mühl, Peter, Dr.rer.nat. Dipl.-Ing., DD; Gloe, Karsten, Dr.rer.nat., DD; Gindin, Lev M., Prof. Dr., SU; Cholkin, Anatoli I., SU; Lubosnikova, Ksenja S., Dipl.-Chem., SU
(73) siehe (72)
(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung, Patentbüro, 8027 Dresden, Helmholtzstraße 20
-

(54) Verfahren zur Gewinnung sehr reiner Bleisalzlösungen

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Hydrometallurgie und ist bei der Gewinnung hochreiner Bleiverbindungen anwendbar. Ziel der Erfindung ist es, sehr reine Bleisalzlösungen wirtschaftlich und kontinuierlich herzustellen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gewinnung sehr reiner Bleisalzlösungen anzugeben, das keine Verfahrensstufen mit großem ökonomischen Aufwand und keine Sedimentationszeiten erfordert, bei dem die Prozeßbedingungen einfach zu handhaben sind und zeitaufwendige Fällungsschritte mit speziellen Reagenzien vermieden werden. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß eine wäßrige Bleisalzlösung mit einer aliphatischen Monokarbonsäure der Kohlenstoffzahl C₆ bis C₁₉, deren Lösung oder einer Lösung des Natriumsalzes der Monokarbonsäure kontaktiert wird. Die beiden ineinander nicht löslichen Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird einer fraktionierten Rückextraktion mit verdünnter Mineralsäure unterzogen. Die erfindungsgemäß gewonnenen Bleisalzlösungen dienen vorzugsweise zur Herstellung von Bleioxiden, die als photoleitendes Material in der elektronischen Industrie verwendet werden.

6 Seiten



Verfahren zur Gewinnung sehr reiner Bleisalzlösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Hydrometallurgie und ist bei der Gewinnung hochreiner Bleiverbindungen anwendbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Nach der DT-OS 1 767 747 ist ein Verfahren zur Reinigung von wäßrigen salzhaltigen Extrakten bei der Gewinnung von Blei bekannt. Danach werden aus einer wäßrigen Bleisalzlösung eine Reihe von Verunreinigungselementen durch die Kombination eines Oxydationsschrittes mit verschiedenartigen Fällungsschritten abgetrennt. Zunächst wird die Bleisalzlösung mit einem Oxydationsmittel, vorzugsweise Natriumperoxid, im Überschuß behandelt, um die Verunreinigungselemente As(III), Tl(I), Sn(II), Mn(II) zu oxidieren und damit in eine für die Abtrennung notwendige Wertigkeitsstufe zu bringen. Durch Zugabe von Alkaliferrocyanid werden anschließend In, Fe, Cd, Cu, Zn und zum Teil Ni, Co und Mn ausgefällt. Mit Hilfe von FeCl_3 wird überschüssiges Ferrocyanid abgetrennt. Die Abtrennung des verbliebenen Fe und gleichzeitig von Sb, Sn, Bi, Tl und Resten von As erfolgt durch Fällung mit Natriumhydroxid. In einem weiteren Reaktionsschritt können mit einem Absorptionsmittel, wie Aktivkohle, Reste an Fe(III) entfernt werden.

Dieses Verfahren ist unwirtschaftlich, da es Verfahrensstufen mit großem Aufwand erfordert. Außerdem ist es nicht kon-

tinuierlich zu betreiben, da Sedimentationszeiten notwendig sind. Infolge der erforderlichen Einhaltung einer Vielzahl von Randbedingungen ist der Prozeß schwer beherrschbar. Ein weiterer Mangel besteht in einem großen Aufwand an Reagenzien und Zeit, da mehrere Fällungsschritte mit jeweils speziellen Reagenzien erforderlich sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, sehr reine Bleisalzlösungen wirtschaftlich und kontinuierlich bei geringem Aufwand an Reagenzien und Zeit durch einen einfach beherrschbaren Prozeß herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gewinnung sehr reiner Bleisalzlösungen anzugeben, das keine Verfahrensstufen mit großem ökonomischen Aufwand und keine Sedimentationszeiten erfordert, bei dem die Einhaltung der Prozeßbedingungen einfach zu handhaben ist und insbesondere zeitaufwendige Fällungsschritte mit speziellen Reagenzien vermieden werden. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die wäßrige Bleisalzlösung mit einer aliphatischen Monokarbonsäure der Kohlenstoffzahl C_6 bis C_{19} , deren Lösung oder einer Lösung des Natriumsalzes der Monokarbonsäure kontaktiert wird. Die beiden ineinander nicht löslich^{en} Phasen werden in bekannter Weise getrennt, und die organische Phase wird einer fraktionierten Rückextraktion mit verdünnter Mineralsäure unterzogen. Bei dem Extraktionsschritt gelangt das Blei in die organische Phase, während die üblichen Verunreinigungen, wie Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Silber, Natrium u. ä., in der wäßrigen Phase verbleiben. In die organische Phase gelangt, gemeinsam mit dem Blei, auch Eisen (III), das aber bei der fraktionierten Rückextraktion, auf Grund der größeren Stabilität der extrahierten Verbindungen, in der organischen Phase verbleibt und damit abgetrennt ist.

Zweckmäßig ist es, daß die Bleimenge in der wäßrigen Bleisalz-lösung im Vergleich zur Extraktionsmittelkonzentration im stöchiometrischen Überschuß vorliegt. Dadurch wird der Reinigungseffekt erhöht.

Zur Verbesserung der Phasentrennung ist es vorteilhaft, daß dem Extraktionsmittel ein organisches Verdünnungsmittel zugesetzt wird.

Vorzugsweise werden als Extraktionsmittel geradkettige aliphatische Monokarbonsäuren der Kohlenstoffzahl C_6 bis C_9 oder deren Gemische bzw. α, α -Dialkylmonokarbonsäuren der Kohlenstoffzahl C_{11} bis C_{19} oder deren Gemische verwendet. Die Extraktion und die Rückextraktion erfolgen ein- oder mehrstufig im Gegenstrom. Die Reinheit der Bleisalzlösung nimmt mit der Anzahl der extraktiven Trennstufen zu.

Ausführungsbeispiele

1. In einer Mixer-Settler-Apparatur wird eine Bleinitratlösung, die 175 g/l Blei, 0,064 g/l Kupfer, 0,056 g/l Eisen(III), 0,023 g/l Natrium, 0,108 g/l Silber, 0,055 g/l Mangan(II) und 0,059 g/l Kobalt enthält, im Gegenstrom mit einer Lösung von 250 g/l Natriumcaprylat in Caprylsäure kontaktiert. Die organische Phase enthält neben dem Blei das Eisen(III), während die anderen Elemente in der wäßrigen Phase verbleiben. Die organische Phase wird nunmehr einer Rückextraktion mit 1 molarer Salpetersäure unterzogen. Dabei wird das Blei in die wäßrige Lösung zurückgeführt und gleichzeitig vom Eisen(III), das in der organischen Phase zurückbleibt, abgetrennt. Bei diesem einstufigen Prozeß wird Natrium, Kobalt, Mangan und Eisen auf $< 5 \cdot 10^{-4}$ g/l abgereichert. Nach einem vierstufigen Prozeß sind auch Silber auf $< 5 \cdot 10^{-4}$ g/l und Kupfer auf $1 \cdot 10^{-3}$ g/l abgereichert.
2. Eine Bleinitratlösung, die 41,6 g/l Blei, 1,12 g/l Eisen(III), 1,3 g/l Zink, 2,23 g/l Cadmium und 1,3 g/l Nickel enthält, wird in einer Mixer-Settler-Apparatur mit einem Gemisch einer α, α -Dialkylmonokarbonsäure der Fraktion

C₁₁ - C₁₉, deren Konzentration 2 molar in n-Dekan beträgt, kontaktiert. Dabei gelangt sowohl das Blei als auch das Eisen(III) in die organische Phase, während die übrigen Verunreinigungen in der wäßrigen Phase zurückbleiben. Bei der Rückextraktion der organischen Phase mit 0,5 molarer Salpetersäure wird das Blei in die wäßrige Phase überführt und das Eisen(III), indem es in der organischen Phase verbleibt, abgetrennt. Bereits nach einem einstufigen Prozeß ist Eisen auf $7 \cdot 10^{-3}$ g/l, Zink auf $4,13 \cdot 10^{-2}$ g/l, Cadmium auf $3,67 \cdot 10^{-2}$ g/l und Nickel auf $1,5 \cdot 10^{-4}$ g/l abgereichert

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung sehr reiner Bleisalzlösungen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion, gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrige Bleisalzlösung mit einer aliphatischen Monokarbonsäure der Kohlenstoffzahl C_6 bis C_{19} , deren Lösung oder einer Lösung des Natriumsalzes der Monokarbonsäure kontaktiert wird, die beiden ineinander nicht löslichen Phasen in bekannter Weise getrennt werden und die organische Phase einer fraktionierten Rückextraktion mit verdünnter Mineralsäure unterzogen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Bleimenge in der wäßrigen Bleisalzlösung, im Vergleich zur Extraktionsmittelkonzentration, im stöchiometrischen Überschuß vorliegt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß dem Extraktionsmittel ein organisches Verdünnungsmittel zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß vorzugsweise geradkettige aliphatische Monokarbonsäuren der Kohlenstoffzahl C_6 bis C_9 oder deren Gemische bzw. α , α -Dialkylmonokarbonsäuren der Kohlenstoffzahl C_{11} bis C_{19} oder deren Gemische verwendet werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Extraktion und die Rückextraktion ein- oder mehrstufig im Gegenstrom erfolgen.