



**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**203 748**

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 22 B 19/24

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 22 B/ 2373 697

(22) 12.02.82

(44) 02.11.83

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA;DD;

(72) HOPPE, KLAUS, PROF. DR.; HUSCHENBETT, RAINER, DR. RER. NAT.; WINKLER, FRIEDRICH, DR. SC. NAT.;

KOPPE, JUERGEN, DR. RER. NAT.; DD;

KRIPYLO, PETER, DR. SC. NAT.; WOLF, HARTMUT, DR. RER. NAT.; GRUNEBERG, WERNER;

BUELAU, GOTTFRIED; DD;

BOHM, INGE; DD;

(73) siehe (72)

(74) DIPL.-CHEM. HEYER KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA 4212 SCHKOPAU

**(54) VERFAHREN ZUR RUECKGEWINNUNG VON ZINK AUS AKTIVKOHLEN**

(57) Verfahren zur Rückgewinnung von Zink aus Aktivkohlen, insbesondere aus verbrauchten zinkhaltigen Aktivkohlekatalysatoren, die vorwiegend bei der Herstellung von Vinylacetat aus Essigsäure und Acetylen anfallen, mit dem Ziel, sowohl das Zink als auch die Aktivkohle in ökonomischer und umweltfreundlicher Weise zurückzugewinnen. Die technische Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß eine mindestens 35%ige Ammoniumchloridlösung bei einer Volumengeschwindigkeit größer 50 l/hkg die zinkhaltige Aktivkohle im Extraktionsbehälter durchströmt und daß die zinkhaltige Aktivkohle im Extraktionsbehälter als Anode, parallel zu den Anoden im Zinkabscheider, geschaltet wird. Die Ammoniumchloridlösung wird durch elektrolytische Zinkabscheidung regeneriert und erneut verwendet. Das Zink scheidet sich in allgemein bekannter Weise als Metall ab.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Rückgewinnung von Zink aus Aktivkohlen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Zink aus Aktivkohlen, insbesondere aus verbrauchten zinkhaltigen Aktivkohlekatalysatoren, die vorwiegend bei der Herstellung von Vinylacetat aus Essigsäure und Acetylen anfallen.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, Zink von Aktivkohlen mittels Salzsäureextraktion zu entfernen. Ein entsprechendes Verfahren wird in den Chemical Abstracts 82 : 173107 m beschrieben, wo bei 80 °C mit einer 10 %igen HCl gearbeitet wird. Neben den notwendigen relativ hohen Temperaturen ist der Einsatz von Salzsäure nicht unbedenklich. Außerdem treten in sauren Lösungen, aufgrund der geringen Wasserstoffüberspannung, Probleme bezüglich der elektrolytischen Zinkabscheidung auf (LUEGER: Lexikon der Technik, Bd. 5, Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart 1963).

Die DE-OS 27 39 970 beschreibt ein Verfahren zur Zinkrückgewinnung aus Aschen, Hartzink u. ä. sowie die bei diesem Verfahren benutzbare Elektrolysevorrichtung.

Die Extraktionslösung setzt sich, wie folgt, zusammen: pH > 9, Zinkgehalt: 0,7 bis 1,5 Mol/l, Ammoniumchloridgehalt: 1,4 bis 3,0 Mol/l, Ammoniumcarbonatgehalt: 5 bis 35 g/l. Aus der Extraktionslösung wird das Zink elektrolytisch zurückgewonnen. Dieses Verfahren ist nicht ohne weiteres auf die zinkhaltigen Aktivkohlen, insbesondere auf die verbrauchten zinkhaltigen Aktivkohlekatalysatoren übertragbar.

Zum einen wird Zink sehr fest an der Aktivkohleoberfläche adsorbiert (Chemical Abstracts 79 : 21 011a; 80 : 5 326x; 80 : 125 284d). Zum anderen ist die Aktivkohleoberfläche, insbesondere bei den verbrauchten zinkhaltigen Aktivkohlekatalysatoren, nicht ohne weiteres zugänglich.

So zeigte sich bei entsprechenden Versuchen am verbrauchten Vinylacetatkatalysator, daß der Zinkgehalt in der Extraktionslösung nicht über 0,1 Mol/l ansteigt. Weiterhin wurden, aufgrund der im verbrauchten Vinylacetatkatalysator schwer zugänglichen Zinkionen nur ca. 30 bis 40 % des Zinks zurück gewonnen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, zinkhaltige Aktivkohlen, insbesondere verbrauchte zinkhaltige Aktivkohlekatalysatoren, die vorwiegend bei der Herstellung von Vinylacetat aus Essigsäure und Acetylen anfallen, in ökonomischer und umweltfreundlicher Weise so vom Zink zu befreien, daß sowohl das Zink als auch die Aktivkohle zurück gewonnen werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

---

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Rückgewinnung von Zink aus Aktivkohlen mittels Extraktion und anschließender elektrolytischer Zinkabscheidung gemäß dem Ziel der Erfindung zu entwickeln.

- Merkmale der Erfindung

Die technische Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß eine mindestens 35 %ige Ammoniumchloridlösung bei einer Volumengeschwindigkeit größer 50 l/hkg die zinkhaltige Aktivkohle im Extraktionsbehälter durchströmt und daß die zinkhaltige Aktivkohle im Extraktionsbehälter als Anode, parallel zu den Anoden im Zinkabscheider, geschaltet wird.

Die Ammoniumchloridlösung wird im Kreislauf gefahren und kontinuierlich elektrolytisch im Zinkabscheider vom extrahierten Zink befreit.

Die Abscheidung des Zinks erfolgt in allgemein üblicher Verfahrensweise.

Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen darin, daß bei relativ geringen Spannungen von 2,5 bis 5 V in verhältnismäßig kurzen Bearbeitungszeiten von maximal 8 h überraschend viel Zink aus den zinkhaltigen Aktivkohlen zurück gewonnen werden kann.

Ein weiterer Vorteil ist der unproblematische Einsatz einer relativ billigen Ammoniumchloridlösung, die außerdem eine vorteilhafte elektrolytische Zinkabscheidung gestattet.

Das metallische Zink kann entweder raffiniert bzw. zu einer Zinkverbindung wie z. B. Zinkchlorid, Zinkoxid u. ä. verarbeitet werden.

Die Aktivkohle wird entweder vom anhaftenden Ammoniumchlorid durch Waschen befreit bzw. in allgemein üblicher Verfahrensweise thermisch nachaktiviert.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiele

Jeweils 1 kg zinkhaltige Aktivkohle, wobei es sich vor allem um verbrauchten Katalysator aus der Vinylacetatsynthese auf Basis Acetylen und Essigsäure handelte, von welchem das Zink besonders schwer extrahierbar ist, wurden unter folgenden Bedingungen behandelt.

Als Symbole dienen:

$C_{Zn}^0$  ...Ausgangskonzentration an Zink in der Aktivkohle

$C_{Zn}^{8h}$  ...Konzentration an Zink in der Aktivkohle nach acht Stunden Behandlung

$C_{Zn}^L$  ...Konzentration an Zink in der Extraktionslösung nach 8 Stunden Behandlung

- $i_m$  ...mittlere Stromstärke
- $m_{Zn}^{8h}$  ...nach 8 Stunden zurück gewonnene Zinkmenge
- $U_1$  ...elektrische Spannung im Zinkabscheider
- $U_2$  ...elektrische Spannung an den Anoden des Extraktionsbehälters
- $V_L$  ...Volumenstrom der Extraktionslösung

Es wurden jeweils 5 l Extraktionslösung eingesetzt.

Tabelle

Extraktions- lösung	$V_L$ (l/hkg)	$U_1$ (V)	$U_2$ (V)	$i_m$ (A)	$c_{Zn}^0$ (%)	$c_{Zn}^{8h}$ (%)	$c_{Zn}^I$ (g/l)	$m_{Zn}^{8h}$ (g)
1. NaCl 20%ig	250	5	-	7,0	9,6	5,1	3,0	31,9
2. CaCl <sub>2</sub> 15%ig	250	5	-	8,3	9,5	7,2	-	11,3
3. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 15%ig	250	5	-	3,5	9,8	9,2	1,0	-
4. NH <sub>4</sub> Cl 25%ig	250	4,5	-	7,6	8,1	4,5	3,8	16,5
5. NH <sub>4</sub> Cl 40%ig	250	3,5	-	7,2	7,9	2,9	1,1	39,2
6. NH <sub>4</sub> Cl 40%ig	250	3,5	3,5	7,8	8,0	1,7	1,2	56,1
7. NH <sub>4</sub> Cl 40%ig	100	3,5	3,5	8,1	8,2	1,9	1,1	54,5
8. NH <sub>4</sub> Cl 40%ig	10	3,5	3,5	7,9	7,9	3,8	2,1	28,6

Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 6 und 7 werden bei geringen elektrischen Spannungen bedeutend größere Zinkmengen zurück gewonnen als in den anderen Beispielen.

Beispiel 5 zeigt, daß es prinzipiell möglich ist, nur mit einer ca. 40 %igen NH<sub>4</sub>Cl-Lösung das Zink zu extrahieren, obwohl die abgeschiedenen Zinkmengen gegenüber den erfindungsgemäßen Beispielen deutlich geringer sind. Versuche mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CaCl<sub>2</sub> brachten keine nennenswerten Erfolge (vgl. Beispiele 2 und 3).

Die Versuche mit NaCl-Lösungen wurden aufgrund einer sehr starken Schaumbildung abgebrochen (Beispiel 1).

Überraschend ist, daß erst oberhalb einer bestimmten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentration und oberhalb eines bestimmten Volumenstromes deutlich bessere Abscheidungseffekte erzielt werden.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Rückgewinnung von Zink aus Aktivkohlen durch Extraktion mittels wässriger Ammoniumchloridlösung und elektrolytischer Zinkabscheidung, gekennzeichnet dadurch, daß eine mindestens 35 %ige Ammoniumchloridlösung bei einer Volumengeschwindigkeit größer 50 l/hkg die zinkhaltige Aktivkohle im Extraktionsbehälter durchströmt und daß die zinkhaltige Aktivkohle im Extraktionsbehälter als Anode, parallel zu den Anoden im Zinkabscheider, geschaltet wird.