

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 936

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	147 936	(44)	29.04.81	Int.Cl. ³ 3(51)	C 01 G 21/06
(21)	AP C 01 G / 216 154	(22)	10.10.79		
(31)	950 075	(32)	10.10.78	(33)	US

(71) siehe (73)

(72) Striffler Jr. Eugene; Kolakowski, Michael A., US

(73) NL INDUSTRIES, INC., New York, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von Bleimonoxid aus
bleisulfathaltigen Materialien, beispielsweise Elementschlamm

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein wirksames und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Bleimonoxid aus Bleisulfat enthaltenden Materialien, beispielsweise Batterieschlamm, und ist gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- a) das bleisulfathaltige Material wird mit einer Ammoniumkarbonat-Lösung reagiert zur Umwandlung des Bleisulfates in Bleikarbonat;
- b) das Bleikarbonat wird aufgeschlossen zu unreinem Bleimonoxid;
- c) das unreine Bleimonoxid wird mit Azetylsäure reagiert zur Bildung einer Bleiazetatlösung;
- d) die Bleiazetatlösung wird mit Kohlendioxid kontaktiert zur Bildung von unlöslichem Bleikarbonat und
- e) das Bleikarbonat wird zu Bleimonoxid aufgeschlossen.

216 154 -1-

Berlin, den 30.4.1980

AP C 01 G/216 154

56 346/11

Verfahren zur Herstellung von Bleimonoxid aus bleisulfathaltigen Materialien

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Bleimonoxid aus unreines Bleisulfat enthaltenden Materialien, insbesondere aus rückgewonnenem Elementschlamm.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Früher wurde Bleioxid hergestellt durch Oxidation von Bleimetall in einem Barton-Topf. Der weitaus größte Einzelposten bei den Gesamtkosten dieses Verfahrens sind die Kosten des Bleimetalls. Bleimetall läßt sich erhalten durch Reduzierung regenerierter Bleiverbindungen, wie Bleisulfat, Bleioxid und Bleilegierungen aus benutzten Platten elektrischer Batterien. Diese Bleioxidherstellung ist nicht nur kostenaufwendig, sondern es fallen auch umweltschädliche Schwefeloxide als Nebenprodukte an. Es besteht daher ein Bedürfnis nach einem Verfahren zur Herstellung reinen Bleimonoxids aus billigem bleihaltigen Material, beispielsweise Elementschlamm durch Reduktion der in diesem enthaltenen Bleiverbindungen, durch Raffinierung des Metalls und durch Oxidation des gebildeten Bleimetalls.

Die US-PS 720 670 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Bleiweiß (Bleikarbonat) aus Bleiglätte oder Bleioxid, bei dem das Bleioxid gesäuert und mit Kohlendioxidgas unter Druck in Kontakt gebracht wird.

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 2 -

56 346/11

Die US-PS 1 916 302 zeigt ein Verfahren auf zur Rückgewinnung von Blei in Form eines Azetates unmittelbar aus Bleierzen, insbesondere aus Grauerz enthaltendem Bleisulfid. Bei diesem Verfahren wird das Erz durch Reduktion mit Luft geröstet, um ein Bleioxid, Bleisulfat und basisches Bleisulfat enthaltendes Produkt zu erzielen, das mit einer Lösung aus Bleiazetat extrahiert wird, um die Bleioxidanteile zu entfernen, und bei dem der Rückstand aus der Bleiazetatextraktion mit Kalzium- oder Ammoniumazetat extrahiert wird, um die Bleisulfatanteile zu entfernen. Das in der Bleiazetatlösung gelöste Bleioxid bildet basisches Bleiazetat und kann bequem durch Kohlendioxid ausgefällt werden als basisches oder normales Bleikarbonat. Das Bleikarbonat kann wiederum umgewandelt werden in Bleimonoxid durch Erhitzung auf 400 °C bis 475 °C. Unlösliche Bleisalze, wie Bleichromat oder Bleiarsenat können nach der Extraktion aus der Kalzium- oder Ammoniumsulfat-Lösung ausgefällt werden.

Die US-PS 2 328 089 beschreibt ein Verfahren zur Rückgewinnung löslicher Bleisalze aus Rohmaterialien, wie unlöslichen Bleiverbindungen und unreines Blei enthaltenden Materialien, beispielsweise Bleisulfat, Bleioxid, Bleiperoxid, verbrauchte Bleiglätte, alte Batteriebleiplatten und Bleibatterieschlamm oder -sediment. Die löslichen Bleisalze sind geeignet zur Herstellung von Bleiverbindungen, wie Bleiarsenaten, Chromaten, Molybdaten, Wolframsalzen und Azetaten.

Bei dem vorerwähnten bekannten Verfahren wird zunächst zu dem Rohmaterial eine wäßrige Lösung eines Alkalimetalles oder Ammoniumkarbonates oder Hydroxides gegeben, um die in

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 3 -

56 346/11

dem Rohmaterial enthaltene Bleiverbindung in eine unlösliche Bleiverbindung umzuwandeln. Der unlösliche Rückstand aus dieser Zugabe wird dann mit Ameisensäure oder Azetylsäure behandelt, wobei die Azetylsäure vorzugsweise ein Reduktionsmittel für das in dem Rückstand enthaltene Bleiperoxid enthält, beispielsweise Essigsäure, Nitritsalze, Wasserstoffperoxid und Salzsäure. Diese Behandlung wandelt die unlösliche Bleiverbindung in lösliche Azetat- und Formatsalze um, die wiederum mit geeigneten Reagenzien kombiniert werden zur Bildung von Bleiarsenat, Bleichromat und Bleimolybdat.

Die US-PS 3 883 348 zeigt ein Verfahren zur Behandlung von bleihaltigen Abfallmaterialien, wie beispielsweise Elementschlamm, bei dem das Abfallmaterial in einer Lösung aus Ammoniumkarbonat gerührt wird, zur Bildung von Ammoniumsulfat und Bleikarbonat, wobei die festen Bestandteile von der Flüssigkeit getrennt und erhitzt werden zum Aufschließen des in ihnen enthaltenen Bleikarbonates zu Bleimonoxid. Das Bleimonoxid zusammen mit dem in den Festteilen enthaltenen Bleidioxid wird als Ofenschüttung benutzt für die endgültige Reduktion zu metallischem Blei. Das während des Karbonataufschlusses freigesetzte Kohlendioxid wird in eine Kondenser-Absorberzone geführt, in der Ammoniak und Kohlendioxid zugegeben werden zur Erzeugung von Ammoniumkarbonat. Das Ammoniumkarbonat wird dann zur Laugungslösung zurückgeführt, um eintretendes Abfallmaterial zu entschwefeln.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens zur Herstellung

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 4 -

56 346/11

von Bleimonoxid, insbesondere aus bleihaltigen Abfallmaterialien.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein mehrstufiges hydrometallurgisches Verfahren zur Herstellung von praktisch reinem Bleimonoxid aus billigen bleihaltigen Materialien, wie beispielsweise Elementschlamm, zu entwickeln, bei dem billige und rückgewinnbare chemische Reaktionsmittel und physikalische Behandlungen, wie beispielsweise Erhitzung und Festkörper/Flüssigkeitstrennung Anwendung finden.

Das neue erfindungsgemäße Verfahren benutzt ein bleihaltiges Material, insbesondere ein bleisulfathaltiges Material, wie Elementschlamm, das auch Bleioxide und andere Verunreinigungen enthält.

Dieses neue Verfahren kennzeichnet sich durch die Verfahrensschritte

- a) das bleisulfathaltige Material wird mit einer Ammoniumkarbonat-Lösung reagiert zur Umwandlung des Bleisulfates in Bleikarbonat;
- b) das erhaltene Bleikarbonat wird aufgeschlossen zu unreinem Bleimonoxid;
- c) das unreine Bleimonoxid wird mit Azetylsäure zu einer Bleiazetatlösung reagiert;
- d) die Bleiazetatlösung wird mit Kohlendioxidgas kontaktiert zur Bildung von Bleikarbonat; und

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

56 346/11

- 5 -

e) das Bleikarbonat wird zu Bleimonoxid aufgeschlossen.

In vorteilhafter Weiterbildung des Verfahrens wird in der Weise gearbeitet, daß eine Ammoniumkarbonatlösung mit einem Ammoniumkarbonatgehalt zwischen 1,5 und 12,5 Gew.-% verwendet wird; im Schritt (b) das erhaltene Bleikarbonat durch Erhitzung auf Temperaturen zwischen 400 °C und 650 °C aufgeschlossen wird; im Schritt (b) das erhaltene unreine Bleimonoxid unaufgeschlossenes Bleikarbonat enthält, das im Schritt (c) mit Azetylsäure zu Bleiazetat reagiert wird; im Schritt (c) eine Azetylsäurelösung mit einer Azetylsäurekonzentration von 0,1 bis 15 % verwendet wird; im Schritt (c) die Azetylsäure dem unreinen Bleimonoxid mit einem Molverhältnis von 1:0,9 bis 1,1 zugegeben wird; im Schritt (d) das Kohlendioxidgas mit der Bleiazetatlösung bei Drücken zwischen dem Atmosphärendruck und 17,575 at (250 p.s.i.g.) kontaktiert wird.

Jedes in dem bleihaltigen Material anwesende Bleidioxid kann ebenso mit Bleikarbonat gemäß Schritt (b) aufgeschlossen werden, um zusätzliches Bleimonoxid zu bilden. In Abwandlung kann das Bleidioxid auch mit Azetylsäure gemäß Schritt (c) behandelt werden zusammen mit einem Reduktionsmittel zum gleichzeitigen Aufschluß des Bleidioxids und zur Bildung zusätzlichen Bleiazetats.

Das Verfahren zur Herstellung reinen Bleimonoxids aus Elementschlamm kennzeichnet sich durch die folgenden Verfahrensschritte:

a) eine wäßrige Dispersion des Elementschlammes wird mit einer Ammoniumkarbonatlösung reagiert zur Bildung von Bleikarbonat und einer Ammoniumsulfatlösung;

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 6 -

56 346/11

- b) die Ammoniumsulfatlösung wird von dem Bleikarbonat getrennt;
- c) das Bleikarbonat wird erhitzt zur Bildung unreinem Bleimonoxids;
- d) das unreine Bleimonoxid wird mit einer Azetylsäurelösung reagiert zur Bildung einer löslichen Bleiazetatlösung und eines unlöslichen Rückstandes;
- e) die Bleiazetatlösung wird von dem unlöslichen Rückstand getrennt;
- f) die Bleiazetatlösung wird mit Kohlendioxidgas kontaktiert zur Bildung eines unlöslichen Bleikarbonates und einer Azetylsäurelösung;
- g) das Bleikarbonat wird von der Azetylsäurelösung getrennt; und
- h) das Bleikarbonat wird erhitzt zur Bildung praktisch reinem Bleimonoxids.

In vorteilhafter Weiterbildung wird in der Weise gearbeitet, daß der Schritt (a) zwischen Temperaturen von 25 °C bis 35 °C durchgeführt wird; das Bleikarbonat durch Erhitzung auf Temperaturen zwischen 400 °C und 650 °C aufgeschlossen wird; das unreine Bleimonoxid im Schritt (d) in Form eines wäßrigen Schlammes vorliegt mit einem Gehalt von 10 bis 25 % unreinem Bleimonoxid; im Schritt (d) eine Azetylsäurelösung verwendet wird mit einer Azetylsäurekonzentration zwischen 5 und 10 %; im Schritt (f) das Kohlendioxidgas mit der Bleiazetatlösung bei Drücken zwischen dem atmosphärischen Druck und 17,575 at (250 p.s.i.g.) kontaktiert wird;

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 7 -

56 346/11

das Bleikarbonat im Schritt (h) auf 550 °C bis 650 °C erhitzt wird.

Eine weitere Abwandlung des Verfahrens bezieht sich auf eine kontinuierliche Herstellung von Bleimonoxid aus einem bleisulfathaltigen Material. Dabei werden die folgenden Verfahrensschritte ausgeführt:

- a) das Material wird mit einer Ammoniumkarbonatlösung reagiert zur Bildung von Bleikarbonat und einer Ammoniumsulfatlösung;
- b) die Ammoniumsulfatlösung wird von dem Bleikarbonat getrennt;
- c) das Bleikarbonat und das Bleidioxid werden zu Bleimonoxid aufgeschlossen;
- d) das Bleimonoxid wird mit einer Azetylsäurelösung reagiert zur Bildung einer Bleiazetatlösung und eines unlöslichen Rückstandes;
- e) der unlösliche Rückstand wird von der Bleiazetatlösung getrennt;
- f) die Bleiazetatlösung wird mit Kohlendioxidgas kontaktiert zur Bildung von Bleikarbonat und Azetylsäurelösung als Nebenprodukt;
- g) die das Nebenprodukt bildende Azetylsäurelösung wird von dem Bleikarbonat getrennt, und die Azetylsäurelösung wird im Schritt (d) als Reaktionsmittel verwendet; und

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 8 -

56 346/11

- h) das Bleikarbonat wird zu praktisch reinem Bleimonoxid und einem Kohlendioxidgas als Nebenprodukt aufgeschlossen, wobei das Kohlendioxidgas von dem reinen Bleimonoxid getrennt wird.

Erfindungsgemäß können auch die Schritte (c) und (d) gleichzeitig durchgeführt werden durch Reaktion des Bleikarbonates und des Bleidioxids mit Azetylsäure und einem Reduktionsmittel zur Bildung von Bleiazetat.

Die bei dieser Verfahrensvariante anfallenden Reduktions-Nebenprodukte können zur Bildung von Reagenzien benutzt werden, die ihrerseits in den verschiedenen Verfahrensschritten Anwendung finden. Insbesondere kann Kohlendioxid, das als Nebenprodukt des Aufschlusses von Bleikarbonat im Schritt (b) gebildet wird, abgetrennt und zusammen mit Ammoniak verwendet werden zur Herstellung der in dem Schritt (a) benötigten Ammoniumkarbonatlösung. Das als Nebenprodukt gebildete Kohlendioxid beim Aufschluß des Bleikarbonates im Schritt (e) kann zur erneuten Verwendung in den Schritt (d) zurückgeführt werden. Die als Nebenprodukt im Schritt (d) erzeugte Azetylsäure kann zur erneuten Verwendung in den Schritt (c) zurückgeführt werden.

Zusätzlich können auch Bleichemikalien, wie Bleichromat, Bleiarsenat, Bleiwolframsalz durch Fällung aus der im Schritt (c) gebildeten Bleiazetatlösung mit geeigneten Reagenzien aufbereitet werden und die so gebildeten Bleichemikalien von der wäßrigen Lösung abgetrennt werden.

Die Fig. 1 zeigt ein Diagramm des kontinuierlichen Verfahrens nach der Erfindung.

216 154

30.4.1980

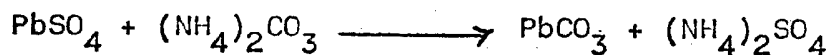
AP C 01 G/216 154

- 9 -

56 346/11

Das Ausgangsmaterial des Verfahrens ist ein bleihaltiges Material, insbesondere ein bleisulfathaltiges Material, wie Elementschlamm. Der Elementschlamm enthält in der Hauptsache chemisch reaktionsfähige Bleiverbindungen, wie Bleisulfat, und schwankende Anteile von Bleidioxid, Blei-antimon-Legierungen und anderen komplexen bleihaltigen Verbindungen. Der Elementschlamm wird hergestellt durch Zerkleinerung der Batterien und Abtrennung der Batterieteile, nämlich der Metallgitter, der Kunststoffteile und der Feinteile des Schlammes durch bekannte Trennmethode.

Erfindungsgemäß wird das bleihaltige Material in Wasser aufgeschlämmt und dann mit einer Ammoniumkarbonatlösung gelaugt, wobei das enthaltene Bleisulfat reagiert und umgewandelt wird in unlösliches Bleikarbonat und lösliches Ammoniumsulfat nach der Formel:



Nichtreagierte Materialien, wie Bleidioxid, verbleiben ungelöst in Mischung mit dem unlöslichen Bleikarbonat in der Ammoniumsulfatlösung.

Allgemein wird eine Ammoniumkarbonatlösung benutzt, die 1,5 bis 12,5 %, vorzugsweise 6,5 %, Ammoniumkarbonat enthält. Ein Elementschlamm mit einem Gehalt von 16 bis 18 wt % Sulfatanionen kann in dem ersten Verfahrensschritt benutzt werden. Dieser Schlamm wird mit Wasser aufgeschlämmt zu einer heterogenen Dispersion mit einem Schlammgehalt von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise ca. 35 Gew.-%. Der aufgeschlämmte Schlamm und die Ammoniumkarbonatlösung werden dann kombiniert, vorzugsweise im Gegenstromverfahren, bei einem

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 10 -

56 346/11

Molverhältnis von Ammoniumkarbonat zu Bleisulfat im Schlamm von 1:1 bis 1,25 bei Temperaturen von 25 °C bis 35 °C, vorzugsweise 30 °C. Die Reaktionszeit kann variieren von 1 bis 60 Minuten, im allgemeinen sind jedoch sämtliche Reaktionen vollendet zwischen 5 und 15 Minuten.

Nach Vollendung der Reaktion wird die Ammoniumsulfatlösung von dem Bleikarbonat und anderen unlöslichen Materialien durch Fest/Flüssigkeitsseparation getrennt. Die isolierte Ammoniumsulfatlösung kann dann kristallisiert werden zur Rückgewinnung festen Ammoniumsulfats.

In Abwandlung kann vorzugsweise die Ammoniumkarbonatentschwefelung des Elementschlammes in zwei Stufen durchgeführt werden, wobei eine frische Ammoniumkarbonatlösung der zweiten Stufe zugeführt wird und die Ammoniumkarbonatlösung der ersten Stufe, die nicht expendierte Ammoniumkarbonatlösung aus der zweiten Stufe ist. Bei dieser Ausführungsform wird neuer Elementschlamm in der ersten Stufe mit aus der zweiten Entschwefelungsstufe rückgewonnener Ammoniumkarbonatlösung aufgeschlämmt. Der Schlamm wird eingedickt durch Entfernung der überstehenden Ammoniumsulfatlösung. Die abgetrennte Ammoniumsulfatlösung wird dann zu einem Ammoniumsulfatkristallbildner gegeben zur Rückgewinnung festen Ammoniumsulfates. Der eingedickte Schlamm wird dann mit frischem Ammoniumkarbonat in einer zweiten Stufe reagiert, um praktisch alles Bleisulfat in dem Batterieschlamm in Bleikarbonat umzuwandeln und zusätzliches Ammoniumsulfat zu bilden. Das Bleikarbonat und andere unlösliche Bestandteile in Schlammform werden eingedickt, und der eingedickte Schlamm wird gefiltert und in einem horizontalen Vakuumfilter gewaschen. Die von dem Verdicker

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 11 -

56 346/11

zurückgewonnene Lösung, die Ammoniumkarbonat und Ammoniumsulfat enthält, wird in die erste Entschwefelungsstufe zurückgegeben.

Das Bleikarbonat und anderes unlösliches aus der Entschwefelungsstufe abgetrenntes Material werden zunächst kalziniert oder bei Temperaturen erhitzt, die ausreichen, das Bleikarbonat zu Bleimonoxid und Kohlendioxid aufzuschließen nach der Formel:



Im allgemeinen liegen die erforderlichen Aufschließungstemperaturen des Bleikarbonates zwischen 400 und 650 °C, vorzugsweise bei 600 °C.

Die Erhitzung sollte vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre durchgeführt werden, wenn dies jedoch auch in einer leicht oxidierenden Atmosphäre geschehen kann. Die Erwärmung wird zwischen 15 und 90 Minuten durchgeführt, um praktisch alles Bleikarbonat zu Bleimonoxid umzuwandeln. In den meisten Fällen erfolgt der gesamte Aufschluß in 60 Minuten. Das angefallene Kohlendioxid kann von dem Bleimonoxid getrennt und mit Ammoniak reagiert werden zu Ammoniumkarbonat, das wiederum benutzt wird als Ammoniumkarbonatlauge zur Entschwefelung des Elementschlammes. Dieser Verfahrensablauf wird in größerem Umfange im Zusammenhang mit der Fig. 1 erläutert, die sich auf das kontinuierliche erfindungsgemäße Verfahren bezieht.

Das in dem unlöslichen Rückstand nach Ammoniumkarbonatbehandlung enthaltene Bleidioxid kann ebenfalls mit dem Blei-

216 154

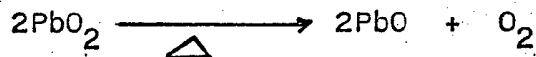
30.4.1980

AP C 01 G/216 154

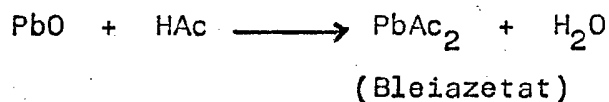
- 12 -

56 346/11

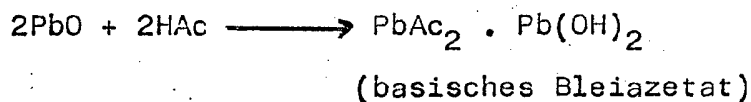
karbonat aufgeschlossen werden zur Bildung zusätzlichen Bleimonoxids und Sauerstoff nach der Formel:



Ein Teil des in den Festkörpern enthaltenen Bleimetalls wird ebenfalls zu Bleimonoxid umgewandelt. Das Bleimonoxid in Mischung mit nichtaufgeschlossenem Bleidioxid oder Bleikarbonat und anderen unlöslichen Bestandteilen wird mit einer Azetylsäurelösung (HAc) gelaugt. Während dieser Azetylsäurelaugung reagiert das Bleimonoxid mit der Azetylsäure zu unlöslichem Bleiazetat und/oder basischem Bleiazetat. Während stöchiometrische Anteile der Azetylsäure zu dem reaktiven Blei verwendet werden können, werden beste Resultate erzielt mit Molverhältnissen von 1:0,9 bis 1,1.



oder



Alles nichtaufgeschlossene Bleikarbonat wird in lösliches Bleiazetat umgewandelt durch Azetylsäure während der folgenden Reaktion:



216 154

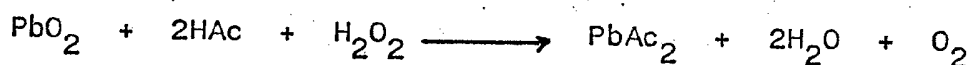
30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 13 -

56 346/11

In Abwandlung kann zum Aufschluß und zur Reaktion des Bleidioxids dieses Schrittes ein Reduktionsmittel, wie Wasserstoffperoxid, mit der Azetylsäurelösung zur Bildung von Bleiazetat zugegeben werden nach der Formel:



In der Regel wird eine Azetylsäurelösung mit 0,1 bis 15 wt %, vorzugsweise 0,5 bis 5 wt %, mit den Kalzinierungsprodukten als wäßriger Schlamm kombiniert in stöchiometrischen Verhältnissen von 1:0,5 bis 1,5 Azetat zu reaktivem Blei. Die Konzentration des reaktiven Bleis (Bleikarbonat, Bleioxid und Bleidioxid) in dem kalzinierten Material ist nicht kritisch, für eine wirksame Arbeitsweise sollte die Bleikonzentration jedoch zwischen 50 und 99 Gew.-% betragen. Die Lösung wird mit dem Schlamm in einem weiten Temperaturbereich kontaktiert. Temperaturen oberhalb 15 °C führen zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit unter bevorzugten Bedingungen bei atmosphärischem Druck und bei Temperaturen zwischen 25 und 100 °C. Reaktionszeiten zwischen 5 und 60 Minuten sind zur Vervollständigung der Reaktion erforderlich.

Die Bleiazetatlösung aus den Reaktionen zwischen der Azetylsäure und dem Bleimonoxid, gegebenenfalls nichtaufgeschlossenem Bleikarbonat und gegebenenfalls Bleidioxid und aus dem Reduktionsmittel wird von dem unlöslichen Rückstand getrennt, der geringere Anteile von basischem Bleigangart enthält. Der unlösliche Rückstand wird dann in einen Schmelzer gegeben zur Rückgewinnung der Antimon-Bleianteile.

Ein Teil der abgetrennten Bleiazetatlösung kann benutzt werden zur Bildung von Bleichemikalien, wie Bleichromat,

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 14 -

56 346/11

Bleiwolframsalz, Bleimolybdat, Bleiarsenat und dergleichen, durch Reaktion mit geeigneten Mitteln. Um aus der Bleiazetatlösung praktisch reines Bleimonoxid im Rahmen der Erfindung zu erhalten, wird die Bleiazetatlösung mit Kohlendioxidgas unter Druck kontaktiert zur Ausfällung von Bleikarbonat und Azetylsäure nach folgender Reaktion:



In der Regel wird das Kohlendioxid in die Bleiazetatlösung bei Drücken zwischen atmosphärischem Druck und 17,575 at (250 p.s.i.g.), vorzugsweise von 1,406 bis 7,03 at (20 bis 100 p.s.i.g.), eingeblasen bei Temperaturen zwischen 5 und 95 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 60 °C. Das Kohlendioxid wird zugegeben in einem Anteil von 0,5 bis 1,2 Mol pro Mol Blei in der Bleiazetatlösung. Die Umwandlung zu Bleikarbonat läuft innerhalb von 60 Minuten ab.

Das unlösliche Bleikarbonat wird dann von der Azetylsäurelösung getrennt und anschließend kalziniert bei Temperaturen zwischen 400 und 800 °C, vorzugsweise zwischen 550 und 650 °C, in einer inerten oder leicht oxidierenden Atmosphäre zur Vervollständigung der Reaktion innerhalb einer Minute, um praktisch reines Bleimonoxid und Kohlendioxid zu erhalten. Die Kalzinierungsdämpfe werden teilweise kondensiert, um eine Azetylsäurelösung zu erhalten, die in den Laugungsschritt zurückgegeben werden kann. Die nichtkondensierten CO₂-Dämpfe können komprimiert werden und zu dem Schritt der Bleikarbonatfällung bei kontinuierlichem Verfahren zurückgeführt werden, wie später im einzelnen aufgezeigt wird.

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 15 -

56 346/11

Der Ausdruck "praktisch Blei" bezeichnet ein Produkt, das weniger als 1 %, vorzugsweise weniger als 0,1 % Verunreinigungen in Form von primärem Eisenoxid und Antimonoxid, enthält.

Die beiliegende Zeichnung zeigt das Diagramm des Ablaufes des kontinuierlichen Verfahrens gemäß der Erfindung, bei dem Nebenprodukte der verschiedenen Reaktionen, wie Kohlendioxid, aus der Bleikarbonatkalzination, Azetylsäure aus der Bleiazetatkarbonation und Kohlendioxid aus der Bleikarbonatkalzinierung zurückgeführt oder benutzt werden zur Herstellung von in dem Verfahren benötigten Reagenzien. Eine Batterieschlammbeschickung 11, die Bleisulfat, Bleidioxid und andere Materialien enthält, wird mit einer Ammoniumkarbonatlösung 12 ausgelaugt. Die Produkte bestehen aus einer Ammoniumkarbonatlösung und unlöslichem Bleikarbonat, ebenso Bleidioxid werden bei 13 getrennt. Die getrennte Ammoniumsulfatlösung wird dann kristallisiert, um festes Ammoniumsulfat bei 14 zu erhalten. Die festen Rückstände aus der Trennung bei 13 werden bei 15 kalziniert zur Erzielung von unreinem Bleioxid, Sauerstoff und Kohlendioxid. Das gebildete Kohlendioxid wird bei 16 abgezogen und mit Ammoniak 17 in einem Tank 18 kombiniert zur Bildung einer Ammoniumkarbonatlösung. Die Ammoniumkarbonatlösung wird dann über die Leitung 19 bei 12 dem Elementschlamm zugegeben zur Laugung eintretenden Elementschlammes. Eine Kohlendioxidquelle 20 wird zum Zwecke der Einleitung und Vervollständigung verwendet zur Herstellung der Ammoniumkarbonatlösung. Wie vorstehend erwähnt, kann die Ammoniumkarbonatentschwefelung in zwei Stufen durchgeführt werden, wobei frisches Ammoniumkarbonat aus der Ammoniumkarbonatreaktion bei 18 der zweiten Stufe zugegeben wird, und die

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

56 346/11

- 16 -

in der ersten Stufe benutzte Ammoniumkarbonatlösung, die aus der zweiten Stufe rückgeführte Ammoniumkarbonatlösung ist.

Nach der Kalzinierungsstufe 15 werden das unreine Bleimonoxid und andere Verunreinigungen bei 21 einer Laugung mit Azetylsäure unterzogen zur Bildung einer Lösung aus Bleiazetat und unlöslichem Rückstand. Die Bleiazetatlösung wird von den Festteilen bei 22 getrennt. Die Festteile aus antimonhaltiger Bleigangart werden bei 23 entfernt zum Zwecke der Schmelzung.

Die Bleiazetatlösung wird bei 24 mit Kohlendioxid behandelt zur Ausfällung von Bleikarbonat und Bildung einer Azetylsäurelösung. Nach Trennung des unlöslichen Bleikarbonates bei 25 von der Lösung wird das Bleikarbonat bei 26 kalzinisiert zur Bildung eines reinen PbO Produktes bei 27 und Kohlendioxid. Ein Teil der Bleiazetatlösung kann an diesem Punkt benutzt werden zur Herstellung anderer bekannter Bleichemikalien.

Die bei 25 abgetrennte Azetylsäurelösung wird dann über die Leitung 29 der Azetylsäurelaugungsstufe bei 21 zugeführt zur Laugung zutretenden Bleioxids. Die Azetylsäurelösung bei 31 wird für Aufbereitungszwecke oder dergleichen benutzt.

Das Kohlendioxid aus der Kalzinierung bei 26 wird durch eine Leitung 32 abgezogen, komprimiert und der Karbonisierungsstufe bei 24 wieder zugeführt. Eine Kohlendioxidquelle 34 wird benutzt zur Aufmachung der Karbonisierung.

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

56 346/11

- 15 -

Der Ausdruck "praktisch Blei" bezeichnet ein Produkt, das weniger als 1 %, vorzugsweise weniger als 0,1 % Verunreinigungen in Form von primärem Eisenoxid und Antimonoxid, enthält.

Die beiliegende Zeichnung zeigt das Diagramm des Ablaufes des kontinuierlichen Verfahrens gemäß der Erfindung, bei dem Nebenprodukte der verschiedenen Reaktionen, wie Kohlendioxid, aus der Bleikarbonatkalzination, Azetylsäure aus der Bleiazetatkarbonation und Kohlendioxid aus der Bleikarbonatkalzinierung zurückgeführt oder benutzt werden zur Herstellung von in dem Verfahren benötigten Reagenzien. Eine Batterieschlammbeschickung 11, die Bleisulfat, Bleidioxid und andere Materialien enthält, wird mit einer Ammoniumkarbonatlösung 12 ausgelaugt. Die Produkte bestehen aus einer Ammoniumkarbonatlösung und unlöslichem Bleikarbonat, ebenso Bleidioxid werden bei 13 getrennt. Die getrennte Ammoniumsulfatlösung wird dann kristallisiert, um festes Ammoniumsulfat bei 14 zu erhalten. Die festen Rückstände aus der Trennung bei 13 werden bei 15 kalziniert zur Erzielung von unreinem Bleioxid, Sauerstoff und Kohlendioxid. Das gebildete Kohlendioxid wird bei 16 abgezogen und mit Ammoniak 17 in einem Tank 18 kombiniert zur Bildung einer Ammoniumkarbonatlösung. Die Ammoniumkarbonatlösung wird dann über die Leitung 19 bei 12 dem Elementschlamm zugegeben zur Laugung eintretenden Elementschlammes. Eine Kohlendioxidquelle 20 wird zum Zwecke der Einleitung und Vervollständigung verwendet zur Herstellung der Ammoniumkarbonatlösung. Wie vorstehend erwähnt, kann die Ammoniumkarbonatentschwefelung in zwei Stufen durchgeführt werden, wobei frisches Ammoniumkarbonat aus der Ammoniumkarbonatreaktion bei 18 der zweiten Stufe zugegeben wird, und die

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

56 346/11

- 16 -

in der ersten Stufe benutzte Ammoniumkarbonatlösung, die aus der zweiten Stufe rückgeführte Ammoniumkarbonatlösung ist.

Nach der Kalzinierungsstufe 15 werden das unreine Bleimonoxid und andere Verunreinigungen bei 21 einer Laugung mit Azetylsäure unterzogen zur Bildung einer Lösung aus Bleiazetat und unlöslichem Rückstand. Die Bleiazetatlösung wird von den Festteilen bei 22 getrennt. Die Festteile aus antimonhaltiger Bleigangart werden bei 23 entfernt zum Zwecke der Schmelzung.

Die Bleiazetatlösung wird bei 24 mit Kohlendioxid behandelt zur Ausfällung von Bleikarbonat und Bildung einer Azetylsäurelösung. Nach Trennung des unlöslichen Bleikarbonates bei 25 von der Lösung wird das Bleikarbonat bei 26 kalzinisiert zur Bildung eines reinen PbO Produktes bei 27 und Kohlendioxid. Ein Teil der Bleiazetatlösung kann an diesem Punkt benutzt werden zur Herstellung anderer bekannter Bleichemikalien.

Die bei 25 abgetrennte Azetylsäurelösung wird dann über die Leitung 29 der Azetylsäurelaugungsstufe bei 21 zugeführt zur Laugung zutretenden Bleioxids. Die Azetylsäurelösung bei 31 wird für Aufbereitungszwecke oder dergleichen benutzt.

Das Kohlendioxid aus der Kalzinierung bei 26 wird durch eine Leitung 32 abgezogen, komprimiert und der Karbonisierungsstufe bei 24 wieder zugeführt. Eine Kohlendioxidquelle 34 wird benutzt zur Aufmachung der Karbonisierung.

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

56 346/11

- 17 -

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend weiter anhand von Beispielen erläutert, wobei die angegebenen Prozentgehalte Gewichtsprozente sind, wenn nichts anderes gesagt ist.

Beispiel I

Batterieschlamm mit 71 % Blei, 18 % Sulfatanionen, 21 % Bleidioxid und geringeren Anteilen an Antimon, Eisen, Siliziumoxid wurde einem Entschwefelungsreaktor (Primärreaktor) mit aus einem zweiten Entschwefelungsreaktor rückgeführtem Ammoniumkarbonat zugeführt und zu einem Schlamm mit einem Gehalt von 30 bis 40 % Festteilen reagiert. Der Batterieschlamm wurde dann bei 20 bis 30 °C 30 Minuten lang gelaugt (reagiert), um 70 bis 75 % des Bleisulfatgehaltes in Bleikarbonat umzuwandeln. Der sich ergebende Schlamm wurde auf 66 % Festteile eingedickt durch Entfernung der überstehenden, 17 % Ammoniumsulfat enthaltenden Lösung.

Der Festteile-Schlamm wurde dann mit einer frischen, 6,5%igen Ammoniumkarbonatlösung im Gegenstrom in einem zweiten Entschwefelungsreaktor reagiert bei einem Molverhältnis des Ammoniumkarbonates zu dem Bleisulfat von 4 bis 5:1, um einen Bleikarbonatschlamm zu erhalten. Der Schlamm wurde auf einen Feststoffanteil von 66 % konzentriert. Der resultierende Schlamm wurde gefiltert und in einem horizontalen Vakuumfilter gewaschen zur Bildung eines 77 % Festteile enthaltenden Kuchens.

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 18 -

56 346/11

Der Filterkuchen wurde bei 550 °C ca. 1,5 Stunden in einer inerten oder leicht oxidierenden Atmosphäre kalziniert, um rückständiges Wasser zu entfernen und das Bleikarbonat zu Bleimonoxid und Kohlendioxid aufzuschließen. In dem Batterieschlamm vorhandenes Fasermaterial wurde ebenfalls mit Bleidioxid zu Bleimonoxid aufgeschlossen.

Der kalzinierte und entschwefelte Bleimonoxid mit anderen festen Verunreinigungen in Mischung enthaltene Batterieschlamm wurde kombiniert mit einer 3,5 bis 4%igen Azetylsäurelösung zur Bildung eines Schlammes mit 14 bis 15 % Feststoffen. Die Konzentration des Bleis in der kalzinierten Beschickung liegt bei 75 bis 90 %. Der so gebildete Schlamm wurde bei 20 bis 30 °C eine Stunde lang gelaugt, was zur Bildung eines Schlammes mit 3 bis 6 % Festteilen führte; dieser Schlamm wurde in einem Verdicker auf 40 bis 45 % Schlamm verdichtet und dann in einem horizontalen Vakuumfilter filtriert zur Bildung eines 66 % Feststoffe enthaltenden Kuchens.

Der Überlauf aus dem Eindicker ist eine 8 bis 9 % Blei enthaltende Bleiazetatlösung, die einem Fällungsreaktor zugeleitet wurde. Gasförmiges Kohlendioxid wurde in die Lösung bei einem Druck von 2,109 bis 3,515 at (30 bis 50 p.s.i.g.) in die Lösung eingeblasen zur Fällung von Bleikarbonat. Der Schlamm wurde dann druckfiltriert zu einem 90 % Festteile enthaltenden Bleikarbonatkuchens. Das Filtrat, eine 3,5 bis 4%ige Azetylsäurelösung, wurde zum Laugungsreaktor zurückgeleitet.

Der Bleikarbonatkuchen wurde getrocknet und zu Bleioxid und Kohlendioxid bei 600 °C zwei Stunden lang aufgeschlossen.

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 19 -

.56 346/11

Das sich ergebende relativ reine Produkt hatte eine Gesamtkonzentration an Verunreinigungen von ungefähr 1,100 ppm.

Beispiel II

Der Batterieschlamm aus Beispiel I wurde wie dort beschrieben entschwefelt.

Der entschwefelte Batterieschlamm, der Bleimonoxid, Bleioxid, Bleidioxid und Bleikarbonat in Mischung mit anderen festen Verunreinigungen enthielt, wurde mit einer 5,3 bis 5,8%igen Azetylsäurelösung und einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 mit dem Bleidioxid kombiniert zur Bildung einer 8 bis 9 % Blei enthaltenden Bleiazetatlösung.

Der Schlamm wurde bei 20 bis 30 °C eine Stunde lang gelaugt. Der resultierende Schlamm mit 2 bis 3 % Feststoffen wurde zu einem Schlamm mit 40 bis 45 % Feststoffen in einem Eindicker konzentriert und zu einem 66 % Festteile enthaltenden Kuchen filtriert. Dieser Kuchen oder diese Gangart wird gesammelt und ist geeignet für übliche Schmelzprozesse. Das Filtrat wurde dem Eindicker zurückgegeben.

Der Überfluß aus dem Eindicker war eine 8 bis 9 % Blei enthaltende Bleiazetatlösung, die zu einem Fällungsreaktor geleitet wurde. Gasförmiges Kohlendioxid wurde in die Lösung bei einem Druck von 2,109 bis 3,515 at (30 bis 50 p.s.i.g.) eingeblasen zur Ausfällung von Bleikarbonat. Der Schlamm wurde dann durch Druck filtriert zu einem 90 % Festteile enthaltenden Bleikarbonatkuchen. Das Filtrat, eine 2,5 bis

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 20 -

56 346/11

3,5%ige Azetylsäurelösung, wurde konzentriert und zu dem Laugungsreaktor zurückgeleitet.

Das Bleikarbonat wurde dann getrocknet und zu Bleioxid und Kohlendioxid bei 600 °C zwei Stunden lang aufgeschlossen. Das sich ergebende praktisch reine Produkt hatte eine Gesamtkonzentration an Verunreinigungen von ungefähr 630 ppm.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beliebigen Variationen unterworfen werden unter der Voraussetzung, daß diese in dem der Erfindung zuzumessenden allgemeinen Erfindungsgedanken liegen.

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

56 346/11

- 21 -

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Bleimonoxid aus einem Bleisulfat enthaltenden Material, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
 - a) das bleisulfathaltige Material wird mit einer Ammoniumkarbonat-Lösung reagiert zur Umwandlung des Bleisulfates in Bleikarbonat;
 - b) das erhaltene Bleikarbonat wird aufgeschlossen zu unreinem Bleimonoxid;
 - c) das unreine Bleimonoxid wird mit Azetylsäure zu einer Bleiazetatlösung reagiert;
 - d) die Bleiazetatlösung wird mit Kohlendioxidgas kontaktiert zur Bildung von Bleikarbonat; und
 - e) das Bleikarbonat wird zu Bleimonoxid aufgeschlossen.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß eine Ammoniumkarbonatlösung mit einem Ammoniumkarbonatgehalt zwischen 1,5 und 12,5 Gew.-% verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß im Schritt (b) das erhaltene Bleikarbonat durch Erhitzung auf Temperaturen zwischen 400 °C und 650 °C aufgeschlossen wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß im Schritt (b) das erhaltene unreine Bleimonoxid unaufgeschlossenes Bleikarbonat enthält, das im Schritt (c) mit Azetylsäure zu Bleiazetat reagiert wird.

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 22 -

56 346/11

5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß im Schritt (c) eine Azetylsäurelösung mit einer Azetylsäurekonzentration von 0,1 bis 15 % verwendet wird.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß im Schritt (c) die Azetylsäure dem unreinen Bleimonoxid mit einem Molverhältnis von 1:0,9 bis 1,1 zugegeben wird.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß im Schritt (d) das Kohlendioxidgas mit der Bleiazetatlösung bei Drücken zwischen dem Atmosphärendruck und 17,575 at (250 p.s.i.g.) kontaktiert wird.
8. Verfahren^{nach Punkt 1} zur Herstellung von praktisch reinem Bleimonoxid aus einem Bleisulfat enthaltenden Elementschlamm, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
 - a) eine wäßrige Dispersion des Elementschlammes wird mit einer Ammoniumkarbonatlösung reagiert zur Bildung von Bleikarbonat und einer Ammoniumsulfatlösung;
 - b) die Ammoniumsulfatlösung wird von dem Bleikarbonat getrennt;
 - c) das Bleikarbonat wird erhitzt zur Bildung von unreinem Bleimonoxid;
 - d) das unreine Bleimonoxid wird mit einer Azetylsäurelösung reagiert zur Bildung einer löslichen Bleiazetatlösung und eines unlöslichen Rückstandes;

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

56 346/11

- 23 -

- e) die Bleiazetatlösung wird von dem unlöslichen Rückstand getrennt;
 - f) die Bleiazetatlösung wird mit Kohlendioxidgas kontaktiert zur Bildung eines unlöslichen Bleikarbonates und einer Azetylsäurelösung;
 - g) das Bleikarbonat wird von der Azetylsäurelösung getrennt; und
 - h) das Bleikarbonat wird erhitzt zur Bildung von praktisch reinem Bleimonoxid.
9. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß der Schritt (a) zwischen Temperaturen von 25 °C bis 35 °C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß das Bleikarbonat durch Erhitzung auf Temperaturen zwischen 400 °C und 650 °C aufgeschlossen wird.
11. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß das unreine Bleimonoxid im Schritt (d) in Form eines wäßrigen Schlammes vorliegt mit einem Gehalt von 10 bis 25 % unreinem Bleimonoxid.
12. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß im Schritt (d) eine Azetylsäurelösung verwendet wird mit einer Azetylsäurekonzentration zwischen 5 und 10 %.
13. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß im Schritt (f) das Kohlendioxidgas mit der Bleiazetatlösung bei Drücken zwischen dem atmosphärischen Druck und 17,575 at (250 p.s.i.g.) kontaktiert wird.

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

- 24 -

56 346/11

14. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß das Bleikarbonat im Schritt (h) auf 550 °C bis 650 °C erhitzt wird.
15. Verfahren ^{nach Punkt 1.} zur kontinuierlichen Herstellung von praktisch reinem Bleimonoxid aus einem bleisulfathaltigen, Bleidioxid aufweisenden Material, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- a) das Material wird mit einer Ammoniumkarbonatlösung reagiert zur Bildung von Bleikarbonat und einer Ammoniumsulfatlösung;
 - b) die Ammoniumsulfatlösung wird von dem Bleikarbonat getrennt;
 - c) das Bleikarbonat und das Bleidioxid werden zu Bleimonoxid aufgeschlossen;
 - d) das Bleimonoxid wird mit einer Azetylsäurelösung reagiert zur Bildung einer Bleiazetatlösung und eines unlöslichen Rückstandes;
 - e) der unlösliche Rückstand wird von der Bleiazetatlösung getrennt;
 - f) die Bleiazetatlösung wird mit Kohlendioxidgas kontaktiert zur Bildung von Bleikarbonat und Azetylsäurelösung als Nebenprodukt;
 - g) die das Nebenprodukt bildende Azetylsäurelösung wird von dem Bleikarbonat getrennt; und die Azetylsäurelösung wird im Schritt (d) als Reaktionsmittel verwendet; und

216 154

30.4.1980

AP C 01 G/216 154

56 346/11

- 25 -

- h) das Bleikarbonat wird zu praktisch reinem Bleimonoxid und einem Kohlendioxidgas als Nebenprodukt aufgeschlossen, wobei das Kohlendioxidgas von dem reinen Bleimonoxid getrennt wird.
16. Verfahren nach Punkt 15, gekennzeichnet dadurch, daß die Schritte (c) und (d) gleichzeitig durchgeführt werden durch Reaktion des Bleikarbonates und des Bleidioxids mit Azetylsäure und einem Reduktionsmittel zur Bildung von Bleiazetat.

216 154-26-

