

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 149 055

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	149 055	(44)	24.06.81	Int. Cl. ³ 3(51) C 01 G 21/06
(21)	AP C 01 G / 216 153	(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 Bleisulfat
mit saurem Ammoniumazetat
-

(57) Die Erfindung bildet ein wirksames und billiges Verfahren zur Herstellung von Bleimonoxid aus unreines Bleisulfat enthaltenden Materialien, beispielsweise Batterieschlamm, das durch folgende Schritte gekennzeichnet ist:

- a) Reaktion des Materials mit einer Ammoniumkarbonatlösung zur Umwandlung des Bleisulfates in Bleikarbonat;
- b) Aufschließung des Bleikarbonates zu unreinem Bleimonoxid;
- c) Reaktion des unreinen Bleimonoxids mit einer sauren Ammoniumazetatlösung zur Bildung einer Bleiazetatlösung;
- d) Reaktion von Ammoniumhydroxid mit der Bleiazetatlösung zur Bildung von Bleihydroxid und
- e) Dehydrierung des Bleihydroxids zu Bleimonoxid.

Berlin, 24. 3. 1980

216153-1-

56 347/12

Verfahren zur Herstellung von Bleimonoxid aus Bleisulfat

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Bleimonoxid aus unreines Bleisulfat enthaltenen Materialien, insbesondere aus wiedergewonnenem Schlamm von elektrischen Elementen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Früher wurde Bleioxid durch die Oxydation von Bleimetall in einem Barton-Topf gewonnen. Der weitaus größte Einzelposten der Gesamtkosten dieses Verfahrens waren die für das Bleimetall aufzuwendenden Kosten. Derartiges Bleimetall kann erhalten werden als sekundäres Blei durch Reduzierung regenerierter Bleiverbindungen, beispielsweise Bleisulfat, Bleioxiden, Bleilegierungen aus benutzten Batterieplatten. Es besteht ein großes Bedürfnis für ein Verfahren zur Herstellung von reinem Bleioxid aus einem billigen bleisulfathaltigen Material, wie Batterieschlamm, durch Reduzierung der in diesen enthaltenen Bleiverbindungen und durch Oxydierung des so gebildeten Bleimetalls.

Es sind verschiedene Verfahren zur Behandlung unreines Blei enthaltender Materialien zur Erzielung brauchbarer Bleiverbindungen bekannt. Die US-PS 2 328 089 beschreibt beispielsweise ein Verfahren zur Rückgewinnung löslicher Bleisalze aus Rohmaterialien, wie unlöslichen Bleiverbindungen und unreines Blei enthaltenden Materialien, wie Bleisulfat, Bleioxid, Bleiperoxid, verbrauchter Bleiglätte, alter Batteriebleiplatten und Bleibatterieschlamm oder Sediment. Die löslichen Bleisalze sind geeignet zur Herstellung von Bleiver-

24. 3. 1980

56 347/12

216153 - 2 -

bindungen, wie Bleiarsenaten, Chromaten, Molybdaten, Wolframsalzen und Azetaten.

Bei diesen vorbekannten Prozessen wird zunächst eine wäßrige Lösung eines Alkylmetalls oder Ammoniumkarbonats oder Hydroxid zu dem Rohmaterial zugegeben, um die in ihm 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 in dem Rückstand enthaltenes Bleiperoxid enthält, beispielsweise Ameisensäure, Nitritsalze, Hydrogenperoxid und Salzsäure. Diese Behandlung wandelt die unlösliche Bleiverbindung in lösliches Azetat und Formiatsalze um, die wiederum in Kombination mit geeigneten Reagenzien, Bleiarsenat, Bleichromat, Bleimolybdat oder andere Bleiverbindungen bilden.

Ein Verfahren zur Umwandlung einer Bleiazetatlösung in reines rotes Bleimonoxid ist in der US-PS 3 450 496 aufgezeigt, bei dem reines Bleiazetat mit einer wäßrigen Ammoniaklösung unter silikonfreien Bedingungen kombiniert wird zur Bildung eines Präzipitates. Das Präzipitat wird dann erhitzt, um Bleimonoxid zu erhalten. Derartige rote Bleimonoxidprozesse sind auch beschrieben im Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. 27, No. 9 pp 1951 bis 1954, September 1965, und Vol. 29, Seiten 39 bis 44 (1967).

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, einen neuen, nicht voraussehbaren hydrometallurgischen Prozeß zur Herstellung praktisch reinen Bleimonoxids aus billigen Bleisulfat enthaltenden Materialien, wie Batterieschlamm, aufzuzeigen. Bei diesem Verfahren ist die Notwendigkeit der Reduzierung der gesamten Masse solchen bleihaltigen Materials überflüssig,

24. 3. 1980

56 347/12

21 6153 - 3 -

und es ist eine kontinuierliche Herstellung von reinem Bleimonoxid bei erheblich reduzierten Kosten gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren benutzt ein bleihaltiges Ausgangsmaterial, insbesondere ein bleisulfathaltiges Material, wie Batterieschlamm, das auch geringe Anteile von Bleioxiden und anderen Verunreinigungen enthalten kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Bleimonoxid aus einem Bleisulfat enthaltenden Material besteht aus folgenden Einzelschritten:

- a) Das bleisulfathaltige Material wird mit einer Ammoniumkarbonatlösung umgesetzt, wobei das Bleisulfat in Bleikarbonat umgewandelt wird;
- b) Aufschluß des Bleikarbonates zu unreinem Bleimonoxid;
- c) Umsetzung des unreinen Bleimonoxids mit einer sauren Ammoniumazetatlösung zur Bildung einer Bleiazetatlösung;
- d) Umsetzung der Bleiazetatlösung mit Ammoniumhydroxid zur Bildung von Bleihydroxid und
- e) Dehydrierung des Bleihydroxids zu Bleimonoxid.

Zur Durchführung des Verfahrens wird vorteilhaft eine Ammoniumkarbonatlösung mit einem Ammoniumkarbonatgehalt von 1,5 bis 12,5 Gew.-% verwendet und der Aufschluß des Bleikarbonates bei etwa 400 bis 650 °C vorgenommen. Wenn das bleisulfathaltige Material Bleidioxid enthält, wird das Bleidioxid mit dem Bleioxidkarbonat durch Reaktion mit saurem Ammoniumazetat und einem Reduktionsmittel im Schritt b) aufgeschlossen, um Bleiazetat zu erhalten.

24. 3. 1980

56 347/12

216153 - 4 -

Der Schritt c) wird bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C durchgeführt, wobei das Verhältnis des in dem Ammoniumhydroxid enthaltenden Ammoniaks zu der Essigsäure in der Bleiazetatlösung zwischen 2 und 14 ist.

Der Schritt d) wird bei Temperaturen zwischen 15 und 80 °C und die abschließende Dehydratisierung bei 145 bis 180 °C durchgeführt.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von praktisch reinem Bleimonoxid aus einem Bleisulfat enthaltendem Elementschlamm wird wie folgt durchgeführt:

- a) Eine wäßrige Dispersion des Elementschlammes wird mit einer Ammoniumkarbonatlösung umgesetzt zur Bildung von Bleikarbonat und einer Ammoniumsulfatlösung bei einer Temperatur zwischen 25 und 35 °C,
- b) Abtrennung der Ammoniumsulfatlösung vom Bleikarbonat,
- c) Erhitzung des Bleikarbonats zur Bildung von unreinem Bleimonoxid auf Temperaturen zwischen 400 und 650 °C,
- d) Umsetzung des unreinen Bleimonoxids mit saurem Ammoniumazetat zur Bildung einer löslichen Bleiazetatlösung und eines unlöslichen Rückstandes bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C,
- e) Abtrennung der Bleiazetatlösung vom unlöslichen Rückstand,
- f) Umsetzung der Bleiazetatlösung mit einer Ammoniumhydroxidlösung zur Bildung unlöslichen Bleihydroxids und einer Ammoniumazetatlösung, wobei das Verhältnis des in der Ammoniumhydroxidlösung enthaltenen Ammoniaks zu der Essigsäure in der Bleiazetatlösung zwischen 2 und 14 liegt und

24. 3. 1980

56 347/12

216153 - 5 -

die Temperaturen zwischen 15 und 80 °C betragen,

- g) Abtrennung des Bleihydroxids von der Ammoniumazetatlösung und
- h) Erhitzung des Bleihydroxids zur Bildung reinen Bleimonoxids.

Die Ammoniumazetatlösung aus dem Schritt g) wird destilliert, wobei ein Destillat aus Ammoniak und Ammoniumhydroxidlösung und ein Rückstand aus saurem Ammoniumazetat erhalten werden. Das saure Ammoniumazetat wird wieder im Schritt d) und das Ammoniak und das Ammoniumhydroxid im Schritt f) eingesetzt.

Jedes Bleidioxid in dem bleihaltigen Material kann auch im Verfahrensschritt b) zu Bleimonoxid aufgeschlossen werden. In Abwandlung kann das Bleidioxid auch mit saurem Ammoniumazetat im Verfahrensschritt e) zusammen mit einem reduzierenden Mittel behandelt werden zum gleichzeitigen Aufschluß des Bleidioxids und zur Bildung von zusätzlichem Bleiazetat.

Eine Abwandlung der Erfindung bezieht sich auf ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Bleimonoxid aus bleisulfathaltigem Material, bei dem die Nebenprodukte der Reaktionen verwendet werden zur Bildung von Reagenzien für die verschiedenen Verfahrensschritte. Insbesondere kann Kohlendioxid als Nebenprodukt des Aufschlusses des Bleikarbonates im Verfahrensschritt b) abgetrennt und mit Ammoniak kombiniert werden zur Herstellung der Ammoniumkarbonatlösung, die im Verfahrensschritt a) benutzt wird.

Die normale Ammoniumazetatlösung, die als Nebenprodukt der Reaktion des unreinen Bleimonoxids und der sauren Ammoniumazetatlösung im Verfahrensschritt e) gebildet ist, kann destilliert werden zur Trennung eines Ammoniumhydroxiddestillates und eines sauren Ammoniumazetatrückstandes. Das Ammo-

24. 3. 1980

56 347/12

216153 - 6 -

niumhydroxiddestillat kann zur Benutzung im Verfahrensschritt d) zurückgeführt werden, während das saure Ammoniumazetat im Verfahrensschritt c) benutzt werden kann zur Bildung löslichen Bleiazetates.

Die Fig. 1 zeigt ein Diagramm des Ablaufes des kontinuierlichen erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das Ausgangsmaterial des Verfahrens ist ein Blei enthaltendes Material, insbesondere ein Bleisulfat enthaltendes Material, beispielsweise ein Elementschlamm, der in der Hauptsache aus chemisch reaktiven Bleiverbindungen, wie Bleisulfat, geringeren Anteilen von Bleioxid, Bleiantimonlegierungen und anderen komplexen bleihaltigen Verbindungen besteht. Dieser Schlamm wird erhalten durch Zerkleinerung von Batterien und Abtrennung des gebildeten Schlammes von Batterieteilen, wie Gittermetall, Kunststoff, durch übliche Trenntechniken.

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



Unreagierte Materialien, wie Bleioxid, verbleiben ungelöst in Mischung mit dem unlöslichen Bleikarbonat in der Ammoniumsulfatlösung.

In der Regel wird eine wäßrige Lösung des Ammoniumkarbonats benutzt, die zwischen 1,5 und 12,5 %, vorzugsweise um 6,5 %, Ammoniumkarbonat enthält. Ein Batterieschlamm mit einem Gehalt von 16 bis 18 Gew.-% Sulfationen kann in dem ersten Verfahrensschritt verwendet werden. Dieser Schlamm wird mit

24. 3. 1980

56 347/12

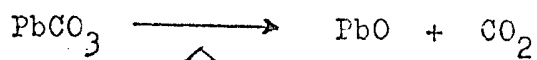
216153 - 7 -

Wasser aufgeschlämmt zu einer heterogenen Dispersion mit einem Schlammgehalt von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise um 35 Gew.-%. Der Schlamm und die Ammoniumkarbonatlösung werden dann vorzugsweise im Gegenstrom bei Temperaturen zwischen 25 und 35 °C, vorzugsweise 30 °C, bei einem Molverhältnis des Ammoniumkarbonates zu dem Bleisulfat des Schlammes von 1 : 1 bis 1,25 .

Die Reaktionszeit kann eine Minute bis 60 Minuten betragen, im allgemeinen werden jedoch alle Reaktionen in einer Zeit zwischen 5 und 15 Minuten durchgeführt.

Nach Durchführung der Reaktion wird die Ammoniumsulfatlösung von dem Bleikarbonat und den anderen unlöslichen Materialien abgetrennt. Die isolierte Ammoniumsulfatlösung kann kristallisiert werden zu festem Ammoniumsulfat.

Das Bleikarbonat und die anderen unlöslichen Materialien des Schlammes werden kann daziniert oder erhitzt bei Temperaturen, die ausreichen, um das Bleikarbonat zu Bleimonoxid und Kohlendioxid aufzuschließen nach der Formel



Die erforderliche Aufschließungstemperatur des Bleikarbonates liegt im allgemeinen zwischen 400 und 650 °C, vorzugsweise bei 600 °C. Vorzugsweise wird die Erhitzung in einer inerten Atmosphäre durchgeführt, wobei auch eine leicht oxydierende Atmosphäre benutzt werden kann. Die Erwärmung erfolgt zwischen 15 und 90 Minuten, um praktisch das gesamte Bleikarbonat in Bleimonoxid umzuwandeln. In der Regel wird jedoch der gesamte Aufschluß in 60 Minuten erreicht. Das Kohlendioxid kann von dem Bleimonoxid abgetrennt und mit Ammoniak reagiert werden zu Ammoniumkarbonat, das wiederum benutzt werden kann als

24. 3. 1980

56 347/12

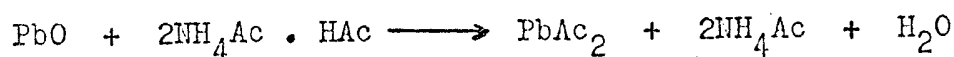
216153 - 8 -

Ammoniumkarbonatlauge zur Entschwefelung des Batterieschlammes. Dies wird im einzelnen im Zusammenhang mit der Fig. 1 aufgezeigt, die sich auf das kontinuierliche Verfahren nach der Erfindung bezieht.

Das in dem unlöslichen Rückstand nach Ammoniumkarbonatbehandlung befindliche Bleidioxid kann auch neben dem Bleikarbonat aufgeschlossen werden zu zusätzlichem Bleimonoxid und Sauerstoff nach der Formel:



Das Bleimonoxid in Mischung mit dem nichtaufgeschlossenen Bleidioxid oder Bleikarbonat und anderen unlöslichen Materialien wird dann mit saurem Ammoniumazetat, $\text{NH}^4\text{Ac} \cdot \text{HAc}$, gelaut. Das saure Ammoniumazetat ist durch Reaktion von einer Azetylsäurelösung mit normalem Ammoniumazetat gebildet. Während der Laugung mit dem sauren Ammoniumazetat reagiert das Bleimonoxid mit dem sauren Ammoniumazetat zu einem löslichen Bleiazetat und einem basischen Bleiazetat in Abhängigkeit von den stöchiometrischen Verhältnissen und zu einem löslichen Ammoniumazetat. In der Regel werden stöchiometrische Verhältnisse des sauren Ammoniumazetats zu dem Bleimonoxid verwendet, es können jedoch auch andere Verhältnisse benutzt werden.



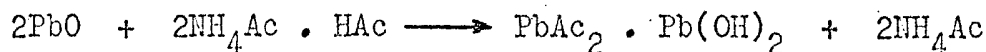
(saures Ammonium-
azetat)

oder

24. 3. 1980

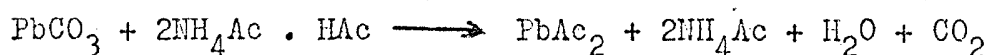
56 347/12

216153 - 9 -



(basisches Blei-
azetat)

Das nicht aufgeschlossene Bleikarbonat wird ebenfalls zu löslichem Bleiazetat umgewandelt durch das saure Ammoniumazetat während der folgenden Reaktion:



In Abwandlung kann zum Aufschließen und Reagieren des nicht aufgeschlossenen Bleioxids auch ein Reduktionsmittel, wie Wasserstoffperoxid, neben der sauren Ammoniumazetatlösung zugefügt werden zur Bildung von Bleiazetat nach der folgenden Formel:



In der Regel wird die saure Ammoniumazetatlösung kombiniert mit den Kalzinierungsprodukten, die als wäßriger Schlamm vorliegen, der 10 bis 25 %, vorzugsweise 15 %, des kalzinieren Produktes enthält. Die Bleikonzentration in dem kalzinieren Produkt sollte von 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 75 und 85 Gew.-%, betragen. Die saure Ammoniumazetatlösung wird mit dem Schlamm bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C, vorzugsweise zwischen 25 und 35 °C, in Kontakt gebracht bei Drücken zwischen 0,5 atm und 1 atm, und zwar 5 bis 60 Minuten lang, um alle Reaktionen durchzuführen.

Die Bleiazetatlösung, die durch Reaktionen zwischen dem sauren Ammoniumazetat und dem Bleimonoxid, gegebenenfalls dem nicht aufgeschlossenen Bleikarbonat und gegebenenfalls dem Bleidioxid, und dem Reduktionsmittel gebildet ist, wird

24. 3. 1980

56 347/12

216153 - 10 -

abgetrennt von dem unlöslichen Rückstand, der geringere Anteile basischen Bleiazetats und antimonartiger Bleigangart enthält. Der unlösliche Rückstand wird dann erforderlichenfalls geschmolzen zur Rückgewinnung der Antimonbleianteile.

Ein Teil der abgetrennten Bleiazetatlösung kann zur Bildung chemischen Bleis benutzt werden, beispielsweise Bleichromat, Bleiwolframsalz, Bleimolybdat, Bleiarsenat und dergl. durch Reaktion mit geeigneten Reagenzien.

Um reines Bleimonoxid aus der Bleiazetatlösung erfindungsgemäß zu gewinnen, wird das Bleiazetat mit Ammoniumhydroxid behandelt zur Ausfällung eines Bleihydroxids $\text{Pb}(\text{OH})_2$ und löslichen Ammoniumazetates nach der Formel:



Wie sich aus der obigen Reaktion ergibt, erfordert die Stöchiometrie wenigstens 2 Mol Ammoniumhydroxid pro Mol Bleiazetat. In der Regel wird eine 10 bis 15 N Ammoniumhydroxidlösung benutzt zur Ausfällung des Bleihydroxids aus einer Bleiazetatlösung, die 7 bis 9 % Blei enthält. Die relativen Anteile der Ammoniumhydroxidlösung und der Bleiazetatlösung müssen ausreichen, ein Verhältnis des im Ammoniumhydroxid enthaltenen NH_3 zu dem in der Bleiazetatlösung enthaltenen HAc von 2 bis 14 vorzusehen. Die Lösungen werden bei Temperaturen von 15 bis 80 °C, vorzugsweise von 25 bis 30 °C, 30 bis 60 Minuten lang reagiert bei Drücken von 1 bis 2 atm.

Das Bleihydroxidfällungsprodukt wird von der normalen Ammoniumazetatlösung getrennt und auf Temperaturen zwischen 145 und 180 °C erwärmt, um das Hydroxid zu dehydratisieren und praktisch reines Bleimonoxid PbO zu bilden. Der Ausdruck

24. 3. 1980

56 347/12

21 6153 - 11 -

"thermisch rein" besagt, daß das Produkt weniger als 1,00 %, vorzugsweise weniger als 0,1 %, Verunreinigungen wie primäres Bleioxid und Antimonoxid enthält.

Die normale Ammoniumazetatlösung wird wahlweise destilliert zu einem Ammoniak/Ammoniumhydroxiddestillat und saurem Ammoniumazetat als Rückstand. Das Ammoniumhydroxid kann zu dem Schritt der Bleihydroxidfällung und das saure Ammoniumazetat zu dem Schritt der Bleimonoxidlaugung bei einem kontinuierlichen Verfahren zurückgeführt werden, wie später beschrieben wird.

Die Fig. 1 zeigt ein Diagramm des erfindungsgemäßen kontinuierlich ablaufenden Verfahrens, bei dem Nebenprodukte verschiedener Reaktionen, wie der Kalzinierung von Kohlendioxid aus Bleikarbonat und der Destillation von Ammoniumhydroxid und saurem Ammoniumazetat, aus der Ammoniumazetatlösung entweder zurückgeführt werden oder zur Bildung von in dem Verfahren verwendeten Reagenzien benutzt werden.

Eine Batterieschlammbeschickung 11, die Bleisulfat, Bleidioxid und andere Materialien enthält, wird mit Ammoniumkarbonat bei 12 gelaugt. Die Produkte bestehen aus einer Ammoniumkarbonatlösung und unlöslichem Bleikarbonat sowie aus Bleidioxid und werden bei 13 getrennt. Die getrennte Ammoniumsulfatlösung wird dann kristallisiert zur Rückgewinnung festen Ammoniumsulfates bei 14. Die festen Rückstände aus der Trennung bei 13 werden bei 15 kalzinieren zur Bildung von unreinem Bleioxid, Sauerstoff und Kohlendioxid. Das gebildete Kohlendioxid wird bei 16 abgezogen und in dem Tank 13 mit Ammoniak 17 kombiniert zur Bildung einer Ammoniumkarbonatlösung. Diese Lösung wird dann über die Leitung 19 dem Batterieschlamm bei 12 zugegeben zur Laugung zutretenden Batterieschlammes. Eine Kohlendioxidquelle 20 dient der Herstellung der Ammoniumkarbonatlösung.

24. 3. 1980

56 347/12

216153 - 12 -

Nach dem Kalzinierungsschritt bei 15 werden das unreine Bleimonoxid und die anderen Verunreinigungen bei 21 einer Laugung mit saurem Ammoniumazetat unterzogen zur Bildung einer Bleiazetatlösung und eines unlöslichen Rückstandes. Die Bleiazetatlösung wird bei 22 von den Festteilen getrennt. Die Festteile, bestehend aus einer antimonartigen Bleigangart, werden bei 23 entfernt zum Zwecke der Schmelzung.

Die Bleiazetatlösung wird bei 24 mit Ammoniumhydroxid behandelt zur Ausfällung von Bleihydroxid unter Bildung einer Ammoniumazetatlösung. Nach Trennung des unlöslichen Bleihydroxids von der Lösung bei 25 wird das Bleihydroxid durch Erhitzung bei 26 dehydriert zur Bildung eines reinen PbO bei 27.

Die bei 25 abgetrennte Ammoniumazetatlösung wird wahlweise bei 28 einer Destillation unterzogen zur Bildung einer im Gleichgewicht stehenden Mischung aus Ammoniak und Ammoniumhydroxidlösung als Destillat und eines sauren Ammoniumazetats als Rückstand. Der Rückstand kann dann über die Leitung 29 zu der Laugungsstufe des sauren Ammoniumazetats bei 21 zurückgegeben werden, um zutretendes Bleioxid zu laugen. Die Azetylsäurelösung bei 31 dient der Bildung einer zusätzlichen sauren Ammoniumazetatlösung.

Das Destillat bei 28 wird über die Leitung 30 der Stufe 24 zur Fällung des Ammoniumhydroxids bei 24 zurückgeführt. Eine Ammoniakquelle 32 dient der Unterstützung der Ausfällung.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen beschrieben, in denen die angegebenen Prozentgehalte Gewichtsprozent darstellen, wenn nichts anderes ausgesagt ist.

24. 3. 1980

56 347/12

216153 - 13 -

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Ein Batterieschlamm mit einem Gehalt von 71 % Blei, 18 % sulfatanionischem Schwefel, 21 % Bleioxid und geringeren Anteilen von Antimon, Eisen und Kieselsäure wurde einem Entschwefelungsreaktor als Primärreaktor zugeführt mit aus einem zweiten Entschwefelungsreaktor zurückgeführten Ammoniumkarbonat und reagiert zur Bildung eines Schlammes mit einem Gehalt von ungefähr 30 bis 40 % Festteilen. Der Schlamm wurde dann bei 20 bis 30 °C 30 Minuten lang gelaugt, um 70 bis 75 % des Gehaltes an Bleisulfat in Bleikarbonat umzuwandeln. Der sich hieraus ergebende Schlamm wurde eingedickt auf einen Feststoffgehalt von 66 % durch Entfernung einer überstehenden Lösung mit einem Ammoniumgehalt von 17 %.

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

Der Filterkuchen wurde dann bei 550 °C ungefähr 1 1/2 Stunden in einer inerten oder leicht oxydierenden Atmosphäre kalziniert, um das rückständige Wasser zu verdampfen und das Bleikarbonat zu Bleimonoxid und Kohlendioxid aufzuschließen. Mit dem Batterieschlamm assoziierte Fasermaterialien wurden ebenfalls mit Bleidioxid aufgeschlossen zur Bildung von Bleimonoxid.

24. 3. 1980

56 347/12

216153 - 14 -

Der kalzinierte, entschwefelte Batterieschlamm, der Monoxid in Mischung mit anderen festen Verunreinigungen enthielt, wurde mit einer 8,0- bis 9,1%igen Lösung von saurem Ammoniumazetat kombiniert zur Bildung eines 14 bis 15 % Festteile enthaltenden Schlammes. Die Konzentration des Bleis in dem kalzinierten Produkt betrug ca. 75 bis 90 %. Der Schlamm wurde bei 20 bis 30 °C 1 Stunde lang gelaugt. Der sich ergebende 2 bis 6 % Festteile enthaltende Schlamm wurde in einem Verdicker konzentriert und dann auf einem horizontalen Vakuumfilter gefiltert zur Bildung eines 66 % Festteile enthaltenden Kuchens.

Der Überlauf aus dem Verdicker ist eine 8 bis 9 % Blei enthaltende Bleiazetatlösung, die zu einem Fällungsreaktor geführt wurde, indem konzentriertes Ammoniumhydroxid (29 % NH_3) zugegeben wurde in einer annähernden 14- bis 15fachen Menge des stöchiometrischen Betrages. Es wurde ein weißes Fällungsprodukt aus Bleihydroxid und basischem Bleiazetat gebildet. Innerhalb von einigen Minuten ging das Fällungsprodukt in grüne Farbe über, wodurch die Bildung von orthorhombischem Bleimonoxid angezeigt wurde. Der Schlamm wurde dann gefiltert und mit einer dünnen Ammoniaklösung gewaschen und der Kuchen bei 150 °C getrocknet zur Bildung von Bleimonoxid. Das erzielte Produkt hatte eine gesamte Verunreinigung in einer Konzentration von ungefähr 1.000 ppm.

Beispiel 2

Der Batterieschlamm des Beispiels 1 wurde entsprechend diesem Beispiel entschwefelt.

Der entschwefelte Batterieschlamm, der Bleimonoxid, Bleioxid, Bleidioxid und Bleikarbonat in Mischung mit anderen festen Verunreinigungen enthielt, wurde mit einer sauren

24. 3. 1980

56 347/12

216153 - 15 -

Ammoniumazetatlösung und einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung kombiniert zur Bildung einer stöchiometrischen Lösung im Verhältnis von 1 : 1. Der Schlamm wurde bei 20 bis 30 °C 1 Stunde lang gelaugt. Der sich ergebende 2 bis 6 % Festteile enthaltende Schlamm wurde in einem Verdicker konzentriert und gefiltert. Das Filtrat wurde zu dem Verdicker zurückgeführt.

Der Überlauf aus dem Verdicker, eine 8 bis 9 % Blei enthaltende Bleiazetatlösung, wurde dem Fällungsreaktor zugeführt, indem konzentriertes Ammoniumhydroxid (29 % NH_3) zugegeben wurde in einem 14- bis 15fachen Betrag des stöchiometrischen Betrages. Es wurde ein weißes Fällungsprodukt aus Bleihydroxid und basischem Bleiazetat gebildet. In wenigen Minuten wandelte sich die Farbe des Fällungsproduktes zu grün als Anzeige der Bildung von orthorhombischem Bleimonoxid. Der Schlamm wurde dann gefiltert und gewaschen mit einer dünnen Ammoniaklösung und bei 150 °C getrocknet zur Bildung von Bleimonoxid. Das Bleimonoxid hatte eine gesamte Verunreinigung mit einer Konzentration von ungefähr 650 ppm.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beliebige Abwandlungen erfahren unter der Voraussetzung, daß diese im Rahmen des der Erfindung zuzumessenden Schutzzumfanges liegen.

24. 3. 1980

56 347/12

216153 - 16 -

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Bleimonoxid aus einem Bleisulfat enthaltenden Material, gekennzeichnet dadurch, daß die folgenden Schritte:
 - a) das bleisulfathaltige Material wird mit einer Ammoniumkarbonatlösung reagiert zur Umwandlung des Bleisulfates in Bleikarbonat;
 - b) das Bleikarbonat wird zu unreinem Bleimonoxid aufgeschlossen;
 - c) das unreine Bleimonoxid wird mit einer sauren Ammoniumazetatlösung reagiert zur Bildung einer Bleiazetatlösung;
 - d) die Bleiazetatlösung wird mit Ammoniumhydroxid reagiert zur Bildung von Bleihydroxid und
 - e) das Bleihydroxid wird dehydriert zu Bleimonoxid, durchgeführt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß eine Ammoniumkarbonatlösung mit einem Ammoniumkarbonatgehalt von 1,5 bis 12,5 Gew.-% verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das im Schritt b) aufzuschließende Bleikarbonat auf Temperaturen von ca. 400 bis 650 °C erhitzt wird.

216153 - 17 -

4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das bleisulfathaltige Material Bleidioxid enthält und daß das Bleidioxid mit dem Bleioxidcarbonat durch Reaktion mit saurem Ammoniumazetat und einem Reduktionsmittel im Schritt b) aufgeschlossen wird zur Bildung von Bleiazetat.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion des unreinen Bleimonoxids und des sauren Ammoniumazetates im Schritt c) bei Temperaturen zwischen 20 und 80°C durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Verhältnis des in dem Ammoniumhydroxid enthaltenen Ammoniaks zu der Azetylsäure in der Bleiazetatlösung zwischen 2 und 14 beträgt.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Ammoniumhydroxid und die Bleiazetatlösung im Schritt d) bei Temperaturen zwischen 15 und 80° C reagiert werden.
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Bleihydroxid durch Erhitzung auf 145 bis 180° C dehydratisiert wird.
9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Bleisulfat enthaltende Material in Form einer wäßrigen Dispersion des Elementschlamms mit der Ammoniumkarbonatlösung zu Bleikarbonat und Ammoniumsulfatlösung reagiert, nachfolgend die Ammoniumsulfatlösung von dem Bleikarbonat getrennt wird und das Bleikarbonat zur Bildung von unreinem Bleimonoxid erhitzt wird, daß das unreine Bleimonoxid mit saurem Ammoniumazetat eine lösliche Bleiazetatlösung und einen unlöslichen Rückstand bildet, woraufhin die

216153 - 18 -

Bleiazetatlösung von dem unlöslichen Rückstand getrennt wird und dann zu der Bleiazetatlösung eine Ammoniumhydroxidlösung zugegeben ein unlösliches Bleihydroxid und eine Ammoniumazetatlösung gebildet werden, daß nachfolgend das Bleihydroxid von der Ammoniumazetatlösung getrennt und schließlich das Bleihydroxid erhitzt wird, so daß sich reines Bleimonoxid bildet.

10. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß der Schritt a) bei Temperaturen zwischen 25 und 35° C durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Bleikarbonat durch Erhitzung auf Temperaturen zwischen 400 und 650° C aufgeschlossen wird.
12. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion des unreinen Bleimonoxids und des sauren Ammoniumazetats im Schritt d) bei Temperaturen zwischen 20 und 80° C durchgeführt wird.

24. 3. 1980

56 347/12

216153 - 19 -

13. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Verhältnis des in der Ammoniumhydroxidlösung enthaltenen Ammoniaks zu der Azetylsäure in der Bleiazetatlösung zwischen 2 bis 14 beträgt.
14. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Ammoniumhydroxid und die Bleiazetatlösung im Schritt f) bei Temperaturen zwischen 15 und 80 °C reagiert werden.
15. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Ammoniumazetatlösung des Schrittes g) destilliert wird zur Bildung eines Destillates, das aus Ammoniak und Ammoniumhydroxidlösung und einem Rückstand aus saurem Ammoniumazetat besteht, und daß das saure Ammoniumazetat in dem Schritt d) und das Ammoniak und das Ammoniumhydroxid in dem Schritt f) benutzt werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

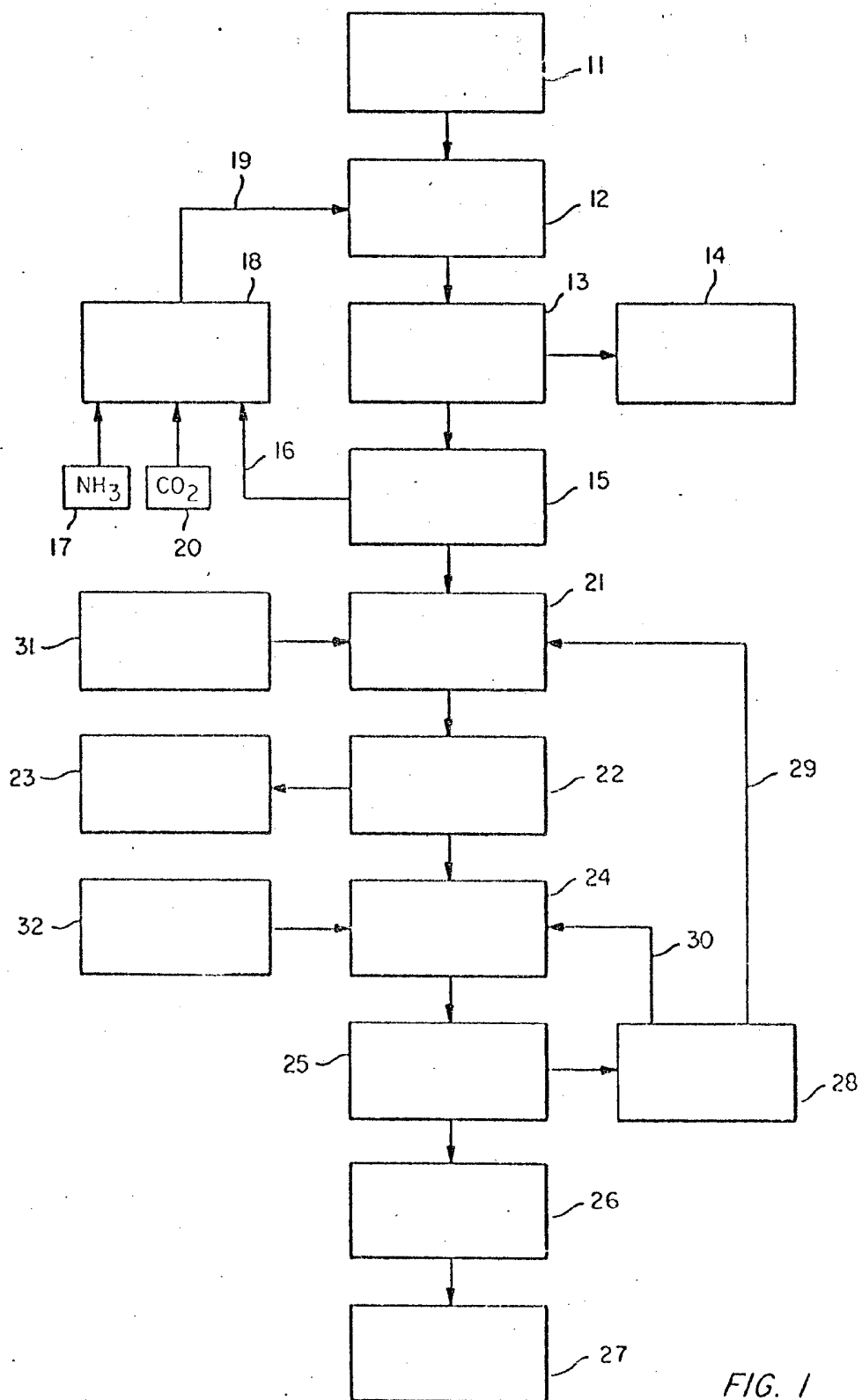


FIG. 1