



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98949** (13) **C2**
(51) МПК (2012.01)**C22B 13/00****C22B 7/00****C01G 1/14** (2006.01)**H01M 10/54** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

(21) Номер заявки:	а 2009 08600	(72) Винахідник(и):	Мартіні Федеріка (ІТ)
(22) Дата подання заявки:	15.01.2008	(73) Власник(и):	МІЛЛБРУК ЛІД РЕСАЙКЛІНГ
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.07.2012		ТЕКНОЛОДЖІС ЛІМІТЕД,
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	VA2007A000007		31, Westland Square, Dublin 2, Ireland (IE)
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	17.01.2007	(74) Представник:	Зуєва Олена Миколаївна, реєстр. №249
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	ІТ	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.09.2009, Бюл.№ 18		US 4269811 A, 26.05.1981.
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.07.2012, Бюл.№ 13		US 4769116 A, 06.09.1988.
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/ІТ2008/000022, 15.01.2008		GB 2183623 A, 10.06.1987.
			US 4220628 A, 02.09.1980.
			WO 0121846 A, 29.03.2001.
			EP 1619261 A, 25.01.2006.
			WO 2005007904 A, 27.01.2005.
			US 5127963 A, 07.07.1992.

(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВМІСТУ СВИНЦЮ З НЕОЧИЩЕНОГО ВИХІДНОГО МАТЕРІАЛУ У ВИГЛЯДІ ЕЛЕКТРОДНОЇ ПАСТИ АБО ШЛАМУ ВІД ВІДПРАЦЬОВАНИХ БАТАРЕЙ АБО СВИНЦЕВОГО МІНЕРАЛУ У ВИГЛЯДІ ВИСОКОЧИСТОГО КАРБОНАТУ СВИНЦЮ ТА/АБО ОКСИКАРБОНАТУ СВИНЦЮ**(57) Реферат:**

"Вологий" спосіб слабого впливу навколишнього середовища регенерує вміст свинцю електродного шламу та/або мінеральної сировини, що містить свинець, у корисний карбонат свинцю високої чистоти, який перетворюється в оксид свинцю високої чистоти за рахунок термічної обробки у печі за відносно невисокої температури, котра відмінно пристосована до виготовлення активних електродних паст до нових батарей або для інших використань. Спосіб по суті складається з наступних етапів: а) додавання сірчаної кислоти до суспензії кислого вилугування початкового матеріалу з домішками за допомогою різних кислот для перетворення усіх розчинених сполук свинцю на нерозчинний сульфат свинцю, б) відокремлення твердої фази, утвореної сульфатом свинцю та нерозчинними домішками, від розчину для кислого вилугування, в) вибіркове розчинення сульфату свинцю, який міститься у вищезгаданій відокремленій твердій фазі, у водному розчині призначеної для розчинення сполуки свинцю, який, бажано, повинен містити ацетат натрію, г) відокремлення розчину, який містить розчинений сульфат свинцю, від осаду твердої фази, включаючи нерозчинені домішки, д) додавання до відокремленого розчину сульфату свинцю карбонату з таким самим катіоном, як у вищезгаданій сполуки, котра призначена до розчинення, для утворення нерозчинного

UA 98949 C2

карбонату свинцю та/або оксикарбонату свинцю і розчинного сульфату з таким самим катіоном,
 е) відокремлення осадженого карбонату та/або оксикарбонату свинцю від розчину,
 призначеного для розчиняння, який тепер також містить сульфат катіона вищезгаданої сполуки,
 призначеної для розчиняння.

Корисна сполука свинцю високої чистоти та зрештою сам свинець у формі металу отримуються з мінеральної сировини, а також з електродної пасти або шламу, регенованих з витрачених свинцевих батарей за допомогою пірометалургії або відповідно до технологічного процесу, який супроводжується дуже високою температурою (1500-1700 °C) та утворенням великого обсягу належних до усунення токсичних випарувань, чи згідно технологічного процесу, котрий супроводжується високою температурою (1000-1100 °C), які часто використовувалися на практиці у випадку, коли початковий матеріал уявляє собою регеновану електродну пасту, що спричиняло до значного випуску побічної продукції у вигляді токсичного шлаку, від котрого, як від небезпечної речовини, належало позбавлятися, вивозячи його у спеціальні звалища. Спроба поліпшити цю ситуацію була започаткована за допомогою способу карбонізації необробленої (з домішками) електродної пасти на підприємствах з виробництва вторинного свинцю.

Цей спосіб має значні переваги з точки зору зменшення негативного впливу на довкілля, але призвів до слабких економічних результатів і тому не отримав широкого розповсюдження у промисловості. Багато спеціалістів докладало зусиль на поліпшення продуктивності цього способу, про що свідчать численні публікації таких патентів, як патент США № 5,827,347, номер публікації WO9966105; патент США № 5,840,262, номер публікації W09858878; європейські патенти № 1619261, № 1656463; італійський патент № 01239001; патент США № 4,336,236 та № 1,738,081; ВР патенти № 239,257 та № 272,053; бельгійські патенти № 273,660 та № 691,028, а також проект "Cleanlead Gypsum" (Гіпс з чистим свинцем), частково профінансований Європейським Союзом.

Свинець екстрагується з мінералу, що містить свинець, такого як свинцевий блиск (гален) за допомогою пірометалургійного процесу, який супроводжується високою температурою (понад 1500 °C) та призводить до отримання свинцю з домішками. Уся сірка, що присутня у початковому матеріалі, перетворюється у SO₂, тому таке пірометалургійне підприємство зазвичай працює як завод з виробництва сірчаної кислоти для уникнення перетворення SO₂ у інертну речовину у формі CaSO₄, яка має вкрай низьку комерційну вартість.

У теперішній час є визначеним і є об'єктом заявленого винаходу "вологий" процес, який призводить до практично повного перетворення вмісту свинцю регенованої електродної пасти або шламу з використаних свинцевих батарей, що, зазвичай, уявляють собою суміш двооксиду, сульфату та оксисульфату свинцю з надзвичайно великою кількістю домішок і є складовою електродної пасти батарей, та/або мінералу, що містить свинець, у карбонат та/або оксикарбонат свинцю дуже високої чистоти.

Отримана суміш карбонату свинцю високої чистоти, зрештою, за рахунок термічної обробки у печі, яка супроводжується відносно низькою температурою, може перетворитися у свинець виключно високої чистоти понад 99,9 %, котрий є відмінно придатним до безпосереднього повторного використання для виготовлення електродних паст нових батарей.

Звичайно, що отриману суміш карбонату та оксикарбонату свинцю високої чистоти можна навіть задіяти в якості початкового матеріалу для виробництва інших корисних свинцевих сполук або виготовлення свинцю у вигляді металу за допомогою металотермії чи електролізу.

Усі базові операції, що припускаються у новаторському технологічному процесі за цим винаходом, виконуються у водній суспензії або у розчині під атмосферним тиском, що дає несумнівні переваги з точки зору зменшення споживання енергії та зниження негативного впливу виробництва на стан довкілля. До того ж, для виконання вищезгаданого технологічного процесу потрібна лише проста апаратура, котра здебільшого призначена до загального користування у хімічній промисловості, така як, наприклад, сумішеві реактори, дозувальні насоси, фільтри та кристалізатори.

Реагентами, потрібними для цього процесу, є:

- a) Кислота, відмінна від сірчаної, здатна розчиняти оксид свинцю;
- b) Пероксид водню або в якості альтернативного замітника сірчаний ангідрид чи сульфід, потрібні для розкислення вмісту двооксиду свинцю, коли останній присутній у початковому матеріалі, як, наприклад, у випадку використання електродної пасти або шламу відповідно до одного з загально застосовних способів, призначених для утворення сульфату свинцю;
- c) Сірчана кислота для перетворення розчинених свинцевих сполук у нерозчинні сульфати;
- d) Розчинна у воді сполука, здатна для вибіркового розчинення сульфату свинцю, коли з інші нерозчинні сульфати залишаються незмінними;
- e) Розчинна у воді сіль карбонату, призначена для утворення нерозчинного карбонату свинцю та розчинного у воді сульфату катіону використаної солі карбонату.

Окрім виробництва карбонату та/або оксикарбонату свинцю у технологічному процесі в якості побічного продукту утворюється сульфат катіону солі карбонату, використаної для

осадження карбонатів свинцю. Усі солі сульфату, що залишаються у розчині, можуть відокремлено регенеруватися у вигляді речовини високої чистоти і легко ставати добре оплачуваним товаром на відповідному ринку.

Відповідно до першого переважного варіанту здійснення технологічного процесу цього винаходу, що є вельми придатним для переробки регенованої у сировинному вигляді електродної пасти або шламу, матеріал з домішками безпосередньо проходить наступні етапи вищезазначеного процесу без будь-якої попередньої пірометалургійної обробки:

1) Кисле вилуговування матеріалу з домішками, в якому використовуються кислоти, відмінні від сірчаної, що здатні утворювати розчинні солі свинцю $Pb(II)$, такі як, наприклад, оцтова кислота, азотна кислота, фторборна та фторкремнієва кислоти,

2) Додавання суспензії кислого вилуговування у вигляді пероксиду водню або сірчаного ангідриду чи сульфїту для зниження кількості нерозчинного діоксиду свинцю до розчинних сполук $Pb(II)$, котрі розчиняються у розчині кислого вилуговування, або для утворення нерозчинного сульфату свинцю,

3) Додання сірчаної кислоти до суспензії кислого вилуговування для отримання реакції з розчинним $Pb(II)$, що міститься у розчині кислого вилуговування, для утворення нерозчинного сульфату свинцю,

4) Відокремлення твердої фази сульфїтованої суспензії, яка складається з сульфату свинцю та нерозчинених домішок початкового матеріалу, регенерація очищеного розчину для кислого вилуговування, відтвореного на попередньому етапі сульфатування, та можливе повторне використання кислотного розчину на етапі 1),

5) Обробка відокремленої твердої фази водним розчином, який містить сполуки, здатні до вибіркового розчину сульфату, такі як, наприклад, ацетат натрію, ацетат амонію, ацетат калію, ацетати сечовини, моноетаноламін, діетаноламін, триетаноламін, метил, етил, пропіламін та інші аміни та розчинні у воді амідиди, тіосульфат натрію,

6) Відокремлення чистого розчину від нерозчинених твердих залишків, які тепер утворені лише домішками, присутніми у початковому нечистому матеріалі;

7) Додавання чистого розчину, який містить сульфат свинцю, розчинений у розчині карбонату, призначеному для розчиняння (наприклад, карбонат натрію або калію чи амонію), для осаджування нерозчинного карбонату та/або оксикарбонату свинцю та утворення відповідного розчинного сульфату катіону карбонатної солі, використаної у розчині, призначеному для розчиняння,

8) Відокремлення карбонатів свинцю від розчину,

9) Контрольоване охолодження або нагрівання чистого розчину для вибіркової кристалізації та відокремлення сульфату катіону карбонатної солі, використаної у розчині, призначеному для розчиняння, та можливе повторне використання чистого розчину на етапі 5).

Регенована таким чином суміш карбонатів свинцю та сульфату катіону використаної карбонатної солі має високий рівень чистоти стосовно обох компонентів. Карбонати свинцю, відокремлені від розчину, зазвичай можуть перетворюватися на оксид свинцю та CO_2 за рахунок нагрівання у пічці, яке супроводжується відносно низькою температурою без додання будь-якого реагенту. Отриманий оксид свинцю має чистоту, що перевищує 99,9 % (зазвичай вище, ніж 99,99 %), і може використовуватися безпосередньо для приготування нових батарей.

У випадку, якщо початковий матеріал є мінералом, що містить свинець, або сумішшю таких мінералів і містить тільки сполуки для кислого вилуговування $Pb(II)$, то спосіб залишається значною мірою ідентичним вищевказаному тоді, коли нерозчинний двооксид свинцю присутній у початковому матеріалі (наприклад електродний шлам), за виключенням тільки етапу 2); справи виглядають інакше, якщо мінерали містять лише сульфат свинцю, тоді спосіб очевидно можна починати з етапу 5).

Якщо почати з використання мінералів, котрі зазвичай містять набагато більшу пропорцію домішок ніж регенований електродний шлам у сировинному вигляді, то буде отримано більший залишок після розчиняння сульфату свинцю. Однак, такий залишок у вигляді твердої фази можна обробляти для екстрагування інших металів, що містяться у мінералі, і відтепер цей залишок стає більш концентрованим джерелом вже екстрагованого вмісту свинцю.

Короткий опис креслень

На Фігурі 1 представлена блок-схема основних етапів технологічного процесу для регенерації карбонатів свинцю з електродного шламу батарей відповідно до переважного варіанту виконання винаходу.

На Фігурі 2 показана спрощена діаграма використання установка для регенерації свинцю відповідно до переважного варіанту виконання винаходу.

Відповідно до першого варіанту виконання способу за цим винаходом, що є особливо придатним для переробки електродного шламу у сировинному вигляді, регенованого з розтовчених використаних батарей, та для промислового вживання з можливим пристосуванням для використання дрібно помелених мінералів, що містять свинець, при чому спочатку виконують кисле вилугування початкового матеріалу з домішками за допомогою кислоти, відмінної від сірчаної і спроможної до вилугування сполук РЬ(II) (наприклад, оксиду свинцю), (етап 1), після чого для розкислення завислого двооксиду свинцю (Pb(IV)) до оксиду свинцю (Pb(II)), який розчинюється у розчині для кислого вилугування, або для утворення розчинного сульфату свинцю до суспензії для кислого вилугування додають пероксид водню або сірчаний ангідрид чи сульфат (етап 2).

Наприклад, водний розчин оцтової кислоти з концентрацією, яка може складати приблизно 3-85 % від маси, придатний для задовільного використання за допомогою додання краплі за краплею пероксиду водню для повного вилугування усього оксиду свинцю (II) та оксиду свинцю (IV), що містяться у електродному шламі, що підтримується у вигляді суспензії у розчині для кислого вилугування при температурі, яка може складати приблизно між 10° С та температурою точки кипіння, при цьому для підтримки виведення сукупностей двооксиду свинцю здійснюється перемішування суспензії у відрі або за допомогою турбінного змішувача.

Альтернативний підхід полягає у застосуванні замість оцтової кислоти призначеного для вилугування розчину азотної кислоти з концентрацією, яка може становити приблизно 2-3 % за масою, або фтор-борної чи фтор-кремнієвої кислот у концентрації, котра зазвичай може становити приблизно 5 % та 40 % за масою відповідно.

Комбінація вибраних умов вилугування (тип та концентрація кислоти, можливе додання пероксиду водню, температура та режим помішування) впливатимуть на час, потрібний для завершення цих етапів розчиняння та/або відновлення/розчиняння усього оксиду свинцю (II) та оксиду свинцю (IV), які містяться у початковому матеріалі.

Всупереч загальноновизнаному упродовж довгого часу підходу використання попередніх технологічних процесів з предметної області та відповідно до фундаментального аспекту технологічного процесу цього винаходу здійснювалося практично повне сульфатування усього свинцю, що призвело до його осадження як нерозчинного сульфату свинцю, котрий потім відокремлюється від очищеного розчину таким чином разом з усіма нерозчинними домішками, присутніми у нечистому початковому матеріалі (етапи 3-4).

Для уникнення зайвого розбавлення розчину для кислого вилугування бажано, щоб сірчана кислота, застосована на цьому етапі, мала високу концентрацію. Сірчана кислота може бути застосована у стехіометричній кількості або у трохи більшій кількості на підставі обрахованого вмісту розчиненого свинцю у суспензії.

Після цього вибіркоче розчиняння сульфату свинцю у порівнянні з іншими нерозчинними домішками, відокремленими від розчину для кислого вилугування, виконується за допомогою суспендування відокремленої твердої фракції у водному розчині ацетату або іншої придатної солі (етап 5).

За способом згідно з цим винаходом отримується чистий розчин, в якому присутній сульфат свинцю у вигляді єдиної розчиненої солі, відмінна від тієї солі, що використана для утворення розчину для розчиняння.

Наступна реакція чистого розчину, що містить сульфат свинцю, на карбонат в результаті додання до цього розчину карбонату натрію або калію чи амонію так, як зазвичай застосовується для такої реакції (етап 7), призводить до вибіркового осадження карбонату свинцю та оксікарбонату свинцю, тому що ці солі характеризуються розчинністю, котра набагато нижче ніж розчинність сульфату свинцю.

Після завершення реакції осаджені карбонати свинцю за допомогою фільтрації відокремлюються від розчину, тоді як сульфат катіону солі карбонату, використаної для осадження свинцю, як правило, залишається у розчині у вигляді суміші карбонату та оксікарбонату свинцю.

Чистий розчин, що містить сульфат катіону використаної солі карбонату, можна повністю повторно використовувати на етапі вибіркового розчинення сульфату свинцю (етап 5) за способом доти, доки вміст сульфату катіону використаної солі карбонату не досягне насичення (ця межа залежить від типу розчину, використаного для розчиняння сульфату свинцю). Належить запобігати осадженню солі сульфату разом з карбонатами свинцю. Отже надлишкову сіль сульфату, зрештою, належить усунути з розчину до досягнення насичення. Це можна легко виконати, застосовуючи різні розчинності солі сульфату, які досягаються при різних температурах (тобто використати сульфат натрію, калію або амонію).

Концентрація розчину, призначеного для розчинення солі, та температура, при якій здійснюється розчинення сульфату свинцю, не є суттєвими параметрами, тому що вони просто впливають на коливання періоду часу, потрібного для завершення переробки, та на кількість сульфату свинцю, який можна розчинити у відповідному розчині. На практиці розчин, призначений для розчинення, після осадження розчиненого свинцю у вигляді карбонату використовується повторно, і тому з причини застосування такого повторно використаного розчину, концентрація ацетатів у котрому зменшується, для завершення розчинення даної кількості сульфату свинцю можуть виявитися потрібними все більше та більше повторних циклів.

Отриманий карбонат та/або оксікарбонат можна термічно розкласти у пічці, що обертається, при температурі 350° С, в результаті чого виробляється виключно чистий оксид свинцю (> 99,9 %), який бездоганно придатний для приготування електродних паст до нових батарей.

Було виявлено і стало альтернативним допоміжним аспектом попередньо вказаного винаходу те, що за рахунок оксиду свинцю, отриманого за допомогою технологічного процесу цього винаходу, стало можливим виробництво електродної пасти, котру можна було використовувати навіть через декілька днів після її приготування. За фактичних обставин виробництво та зберігання оксиду свинцю у вигляді пасти зменшує проблеми техніки безпеки для операторів, пов'язаних з процесом отримання оксиду свинцю у порошкоподібному вигляді. Відповідно до здійснення винаходу оксид свинцю перетворюється у пасту за допомогою розмішування суміші, яка складається на 90,8 % з окису свинцю, на 7,49 % з води та на 1,7 % з чистого гліцерину.

Подібні результати отримуються за рахунок використання в якості зволожуючої дипольної речовини замість гліцерину етиленового, пропіленового або поліетиленового гліколю, який має середню молекулярну вагу в діапазоні 100-2000. Кількість потрібної для додання зволожуючої дипольної речовини може змінюватися між приблизно 1 та приблизно 3 % від загальної маси, обсяг отриманої пасти, головним чином, залишається тим самим, при цьому єдина відмінність полягає у можливості зберігання приготованої пасти, час котрого стає все тривалішим та тривалішим у залежності від кількості доданої дипольної речовини. Ці дипольні речовини не впливають на нормальне функціонування батареї, тому що вони не приймають участь у електролізних процесах.

Практичне застосування способу за цим винаходом із застосуванням мінералу або суміші мінералів, що містять свинець, в якості початкового матеріалу, може повністю співпадати з вище описаним способом, а суттєвий етап полягатиме у перетворенні як можна більшої кількості будь-якої іншої солі або свинцю, що присутні у мінералі, або у сульфат чи у оксид свинцю. Наприклад, у випадку використання свинцевого блиску, який безумовно є найбільш загально відомим мінералом, що містить свинець, його належить нагрівати у відкритій пічці відповідно до загально прийнятої практики доти, доки не буде здійснене оксидування сульфідів свинцю у сульфат. Інший загально відомий мінерал англезит не потребує попередньої обробки, тому що вже складається з сульфату свинцю. Зазвичай мінерал (мінерали) належить дрібно розмолоти для сприяння здійсненню етапів „вологого” способу, що розглядається.

Нижче за текстом виключно для ілюстрації різних можливих варіантів виконання способу за цим винаходом та без будь-якого наміру виключити інші можливі варіанти виконання цього винаходу надається звіт про декілька випадків його застосування.

Приклад 1

15 грам регенованої сухої електродної пасти з вмістом свинцю, якщо перевести на метал, у розмірі 72 % від маси було оброблено під час перемішування, яке тривало 10 хвилин, 100 мл 15 мас% розчином оцтової кислоти за температури 50 °С. Через 10 хвилин крапля за краплею здійснювалося додання пероксиду водню концентрації 32 мас% доти, доки перестало відбуватися збільшення чистоти суспензії.

Перемішування суспензії продовжувалося ще 35 хвилин, і після цього до очищеної суспензії була додана сірчана кислота у кількості 96 мас %. Потім гаряча суспензія була профільтована, а регенована тверда фаза прополіскувалася малою кількістю деонізованої води, поки не було визнано, що регенований прозорий розчин є практично повністю вільним від свинцю, щоб згодом бути знову використаним для кислого вилуговування свіжих 15 грамів сухої електродної пасти у тих самих умовах проведення переробки.

Ця послідовність етапів була повторена 24 рази, і повторно використаний розчин для кислого вилуговування не проявив будь-якого погіршення своєї ефективності.

Регенована тверда фаза була суспендована у розчині, який складався з 60 грамів ацетату натрію та 100 грам води і перемішувався упродовж 30 хвилин за температури 70 °С. Після цього суспензія була профільтована для відокремлення прозорого розчину, який містив сульфат

свинцю у вигляді розчинної комплексної сполуки, і твердої фази темно-сірого кольору, яка була повернена в обіг на початковий етап вилугування з використанням оцтової кислоти.

Прозорий розчин, який містить сульфат свинцю, перемішувався за температури 36 °C з додаванням до нього карбонату натрію доти, доки не відбулося практично повне осадження свинцю у вигляді карбонату та оксикарбонату свинцю. Після цього суспензія була профільтррована з відокремленням карбонатів свинцю від розчину ацетату натрію, призначеного для розчинення та збагаченого на цей момент сульфатом натрію, який зберігається за температури 36 °C та повторно використовується на етапі розчинення сульфату свинцю доти, доки вміст сульфату натрію у розчині залишається ненасиченим.

З цього моменту у процесі повільного розмішування розчин повільно охолоджується до температури 15 °C. Тверда фаза у вигляді кристалів сульфату натрію була регенована за допомогою фільтрації суспензії, тоді як чистий розчин був повторно використаний на етапі розчинення сульфату свинцю.

Карбонат та оксикарбонат свинцю, які пройшли фільтрацію, були належним чином прополоскані деіонізованою водою, та сушилися за температури 110° C доти, доки їх вага не перестала змінюватися.

Наприкінці був зареєстрований наступний матеріальний баланс.

У кожних 15 грамах регенованої електродної пасти, використаної у експерименті, були присутні 1,2 грама нерозчиненої субстанції темно-сірого кольору, яка містила свинець у вигляді металу, та такі сторонні субстанції як пісок, газова сажа, барій сульфат тощо.

Максимальна кількість регенованого карбонату свинцю склала 13,02 грамів, тоді як кількість ефективно регенованого карбонату свинцю дорівнювалась 12,89 грам у випадку корисного виходу процесу регенерації, що дорівнюється 99 %.

Хімічний аналіз регенованого твердого продукту показав наявність тільки подвійної солі, склад якої виражається формулою $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$ та PbCO_3 при чистоті у 99,99 %, тоді як регенований в кінці сульфат натрію мав чистоту приблизно у 99,90 %.

У наступній таблиці підсумовані відповідні умови, особливості та результати способу описаного у вищезгаданому Прикладі 1, які детально описані разом з відповідними умовами, особливостями та результатами, котрі були отримані при постійному використанні початкового матеріалу у вигляді електродної пасти вагою 15 грам з тієї самої партії, що була регенована з розтовчених використаних батарей відповідно до дев'яти різних прикладів практичного застосування способу цього винаходу.

Таблиця

	Кисле вилугування	Розчин для розчинення	Температура, °C	Перемішування, хвилини	Свинець, регенований як карбонат
Приклад 1	15 % оцтова кислота за температури 50° C протягом 45 хвилин перемішування	Ацетат натрію у концентрації 60 грам на 100 грам водного розчину	70	30	99,00
Приклад 2	5 % азотна кислота за температури 50° C протягом 30 хвилин перемішування	Ацетат натрію у концентрації 60 грам на 100 грам водного розчину	70	30	99,89
Приклад 3	10 % оцтова кислота за температури 70° C протягом 60 хвилин перемішування	Ацетат натрію у концентрації 60 грам на 100 грам водного розчину	70	60	99,78
Приклад 4	50 % оцтова кислота за температури 35° C протягом 180 хвилин перемішування	Ацетат натрію у концентрації 60 грам на 100 грам водного розчину	70	180	98,84

Продовження таблиці

	Кисле вилугування	Розчин для розчиняння	Температура, °C	Перемішування, хвилини	Свинець, регенований як карбонат
Приклад 5	70 % оцтова кислота за температури 35° C протягом 180 хвилин перемішування	Ацетат амонію у концентрації 60 грам на 100 грам водного розчину	50	180	98,51
Приклад 6	5 % оцтова кислота за температур 50° C протягом 120 хвилин перемішування	Ацетат натрію у концентрації 60 грам на 100 грам водного розчину	50	30	94,6
Приклад 7	азотна кислота концентрацією у 5 % при 70° C, 30 хвилин перемішування	Ацетат натрію у концентрації 60 грам на 100 грам водного розчину	70	120	99,99
Приклад 8	фторборна кислота концентрацією у 5 % при температурі 50° C протягом 30 хвилин перемішування	Ацетат натрію у концентрації 60 грам на 100 грам водного розчину	70	30	88,39
Приклад 9	5 % фторкремнієва кислота за температури 50° C протягом 30 хвилин перемішування	Ацетат натрію у концентрації 60 грам на 100 грам водного розчину	70	30	86,37
Приклад 10	15 %оцтова кислота за температурі 50° C протягом 30 хвилин перемішування	Моно-етанол-амін ацетат у концентраті 70 грам на 50 грам водного розчину	70	30	19,65

Приклад 11

5 5 грам суміші солей карбонату свинцю, отриманих за способом, описаним у Прикладі 1, були підігріті у пічці до температури у 350° C і утримувались при цій температурі упродовж 60 хвилин.

Наприкінці процесу обробки було регеновано 4,17 грам порошкоподібної речовини жовтого кольору. Виявилось, що жовта речовина складається з альфа-оксиду свинцю чистотою понад 99,99 %.

Приклад 12

10 5 грам суміші солей карбонату свинцю, отриманих за способом, описаним у Прикладі 7, були підігріті у пічці до температури у 350° C і утримувались при цій температурі упродовж 60 хвилин.

15 Наприкінці процесу обробки було регеновано 4,17 грам порошкоподібної речовини помаранчевого кольору. Виявилось, що речовина складається з бета-оксиду свинцю чистотою, яка перевищує 99,99 %.

20 Для отримання суміші, яка за масою відповідає наступній сполуці: оксид свинцю 91 %, вода - 7 % та гліцерин - 2 %, до 3 грамів оксиду свинцю була додана вода та чистий гліцерин. Суміш акуратно перемішувалась для отримання пасти з консистенцією штукатурного гіпсу. Паста була розміщена у герметичному контейнері і після 12 годин її консистенція була перевірена. Як було виявлено, паста залишалася практично у тій самій консистенції упродовж 72 годин з моменту її приготування.

Приклад 13

1 000 грам суміші солей карбонату свинцю, отриманих відповідно до вибору обробки з Прикладу 2, пройшли обробку у трубчастій пічці з зовнішнім підігрівом, що обертається. Усередині пічки упродовж однієї години підтримувалася температура у 350° С, а під час процесу обробки через пічку пройшло 30 літрів чистого ангідридного азоту.

5 Гази, що виходили з пічки, передавалися у конденсатор і охолоджувались до температури - 80° С для перетворення на рідину вуглекислого газу, виділеного під час термічного розкладу карбонатів. Наприкінці тесту було регеновано 160 грамів виключно чистого вуглекислого газу, придатного навіть для додання до шипучих напоїв.

10

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб регенерації вмісту свинцю з неочищеного вихідного матеріалу у вигляді електродної пасти або шламу від відпрацьованих батарей або свинцевого мінералу у вигляді високочистого карбонату свинцю та/або оксикарбонату свинцю, що включає наступні етапи:

15 (а) вилуговування неочищеного вихідного матеріалу із вмістом свинцю у розчині кислоти, що належить до групи, що складається з оцтової кислоти, азотної кислоти, фторборної та фторкремніевої кислот та кремнієфтористоводневої кислоти, для розчинення оксиду свинцю та будь-якої іншої розчинної в ньому речовини,

20 (б) додавання пероксиду водню або сірчаного ангідриду, або сульфіту для відновлення нерозчинного у розчині кислотного вилуговування діоксиду свинцю у розчинні сполуки Pb(II) або для утворення нерозчинного сульфату свинцю,

(в) додавання сірчаної кислоти до отриманої суспензії кислого вилуговування для перетворення всіх розчинних сполук свинцю у нерозчинний сульфат свинцю,

25 (г) відокремлення твердої фази, що складається із сульфату свинцю та нерозчинених домішок, від розчину для кислого вилуговування,

(д) вибіркове розчинення сульфату свинцю, що містить вищезгадана відокремлена тверда фаза, у водному розчині принаймні однієї розчинювальної сполуки, що належить до групи, яка складається із ацетату натрію, ацетату амонію, ацетату калію, ацетату сечовини, моноетаноламінацетату, діетаноламінацетату, триетаноламінацетату, диметил-, етил- або

30 пропіламіну, розчинних у воді амідів та з тіосульфату натрію, (е) відокремлення розчину, який містить розчинений сульфат свинцю, від твердофазної твердої фази, що включає нерозчинені домішки,

(ж) додавання карбонату натрію або калію чи амонію до відокремленого розчину сульфату свинцю для утворення нерозчинного карбонату свинцю та/або оксикарбонату свинцю і розчинного сульфату того ж катіона доданої карбонатної солі,

35 (з) відокремлення осажденного карбонату та/або оксикарбонату свинцю від розчину, призначеного для розчиняння, який тепер також містить сульфат катіона вищезгаданої сполуки, призначеної для розчиняння.

2. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що додатково періодично включають етапи поступового охолодження або поступового нагрівання відокремленого та призначеного для розчиняння розчину, який містить тверду фазу осажденного сульфату свинцю та нерозчинних домішок, для вибіркового осаження сульфату катіона призначеної для розчиняння використаної сполуки та етап відокремлення його від прозорого призначеного для розчиняння розчину, який повторно використовують на етапі в) для утримання концентрації сульфату нижче

45 рівня насиченості. 3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що вихідний матеріал являє собою регенований електродний шлам, при цьому етапи для розкислення двооксиду свинцю, який міститься у шламі, та його сульфатування і розчинення оксиду свинцю та будь-якої іншої сполуки чи речовини включають також додавання сполуки, що належить до групи пероксиду водню, сірчаного ангідриду та сульфідів, до суспензії для кислого вилуговування.

50 4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що вищезгаданий регенований електродний шлам вилуговують у розчині щонайменше такої кислоти, що належить до групи кислот, до якої входять оцтова кислота, азотна кислота, фторборна та фторкремнієва кислоти, додаючи крапля за краплею реагент, який належить до групи, що складається з пероксиду водню, сірчаного ангідриду та сульфідів, котрі призначені для розкислення двооксиду свинцю у оксид свинцю, який у свою чергу розчиняють у розчині для кислого вилуговування, або для використання під час його перетворення у сульфат свинцю.

55 5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що кисле вилуговування неочищеного вихідного матеріалу виконують у водному розчині оцтової кислоти, яка має концентрацію між 3 та 85 мас. % , за температури у діапазоні між 10 та 100 °С.

60

6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що кисле вилуговування неочищеного вихідного матеріалу виконують у водному розчині азотної кислоти, яка має концентрацію між 2 та 30 % при температурі у діапазоні між 10 та 100 °C.

7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що кисле вилуговування неочищеного вихідного матеріалу виконують у водному розчині фторборної кислоти, яка має концентрацію між 5 та 40 мас. % за масою, за температури у діапазоні між 10 та 100 °C.

8. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що кисле вилуговування неочищеного вихідного матеріалу виконують у водному розчині фторкремнієвої кислоти, яка має концентрацію між 5 та 40 мас. % за масою, за температури у діапазоні між 10 та 100 °C.

9. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що до розмішуваної суспензії для кислого вилуговування нерозчинних речовин початкового матеріалу з домішками крапля за краплею додають пероксид водню або розчин сульфїту до досягання максимального ступеня очищення.

10. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що крізь розмішувану суспензію для кислого вилуговування нерозчинних речовин вихідного матеріалу з домішками додатково пропускають киплячий сірчаний ангїдрид до досягання максимального ступеня очищення.

11. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що сульфатування розчиненого свинцю виконують додаванням до суспензії для кислого вилуговування сірчаної кислоти у стехіометричній кількості або трохи більше на підставі заданого вмісту розчиненого свинцю у суспензії.

12. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що тверду фазу відокремлюють фільтруванням суспензії для кислого вилуговування, і при цьому прозорий розчин для кислого вилуговування повторно використовують на етапі вилуговування неочищеного вихідного матеріалу доти, доки не буде вичерпана ефективна дія повторно використаного розчину для кислого вилуговування.

13. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на етапі вибіркового розчиняння сульфату свинцю додатково виконують суспендування вищезгаданої відокремленої твердої фази у водному розчині ацетату натрію, який має концентрацію між 40 та 100 грамами солі на 100 грамів води, за температури у діапазоні між 30 та 100 °C, упродовж періоду перемішування, котрий триває 10-180 хвилин.

14. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на етапі вибіркового розчиняння сульфату свинцю додатково виконують суспендування вищезгаданої відокремленої твердої фази у водному розчині ацетату амонію, який має концентрацію між 80 та 100 грамами солі на 100 грамів води, за температури у діапазоні між 30 та 80 °C, упродовж періоду перемішування від 60 до 180 хвилин.

15. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на етапі вибіркового розчиняння сульфату свинцю додатково виконують суспендування вищезгаданої відокремленої твердої фази у водному розчині ацетату моноетаноламіну, який має концентрацію між 90 та 150 грамами солі на 100 грамів води, за температури у діапазоні між 30 та 100 °C, упродовж періоду перемішування від 60 до 180 хвилин.

16. Установа для регенерування вмісту свинцю неочищеного електродного шламу, отриманого з використаних свинцевих батарей, за п. 1, що включає:

(а) перший реактор (RAC (1-2)), який має засоби для розмішування та підігріву та здатний вміщувати вищезгаданий неочищений початковий матеріал, розчин для вилуговування за допомогою кислоти, відмінної від сірчаної і придатної до утворення сполук свинцю, пристрої контрольованого додавання реагенту, що належить до групи, яка складається з пероксиду водню, сульфїту натрію та сірчаного ангїдриду, та засоби для контрольованого додавання сірчаної кислоти для осадження перетворення розчиненого свинцю у нерозчинний сульфат свинцю,

(б) перший сепаратор твердої та рідкої фази (F3) в ланці вказаного першого реактора для відокремлення твердої фази, утвореної сульфатом свинцю та нерозчинними сполуками і речовинами неочищеного початкового матеріалу, від прозорого розчину для кислого вилуговування, та пристосування для повторного використання цього розчину у вищезгаданому першому реакторі (RAC (1-2)),

(в) другий реактор (RAC (4)), який має засоби для розмішування та підігріву і здатний утримувати водний розчин солі для розчиняння, призначеної для вибіркового розчиняння частини твердої фази сульфату свинцю, відокремленої в першому реакторі (F3) та суспендованої у розчині,

(г) другий сепаратор твердої та рідкої фази (F5), в ланці вказаного другого реактора (RAC (4)), призначений для відокремлення твердої фази, утвореної вищезгаданими нерозчинними сполуками і речовинами неочищеного початкового матеріалу, від прозорого водного розчину солі для розчиняння, яка також містить сульфат свинцю, розчинений у вказаному другому сепараторі (RAC (4)),

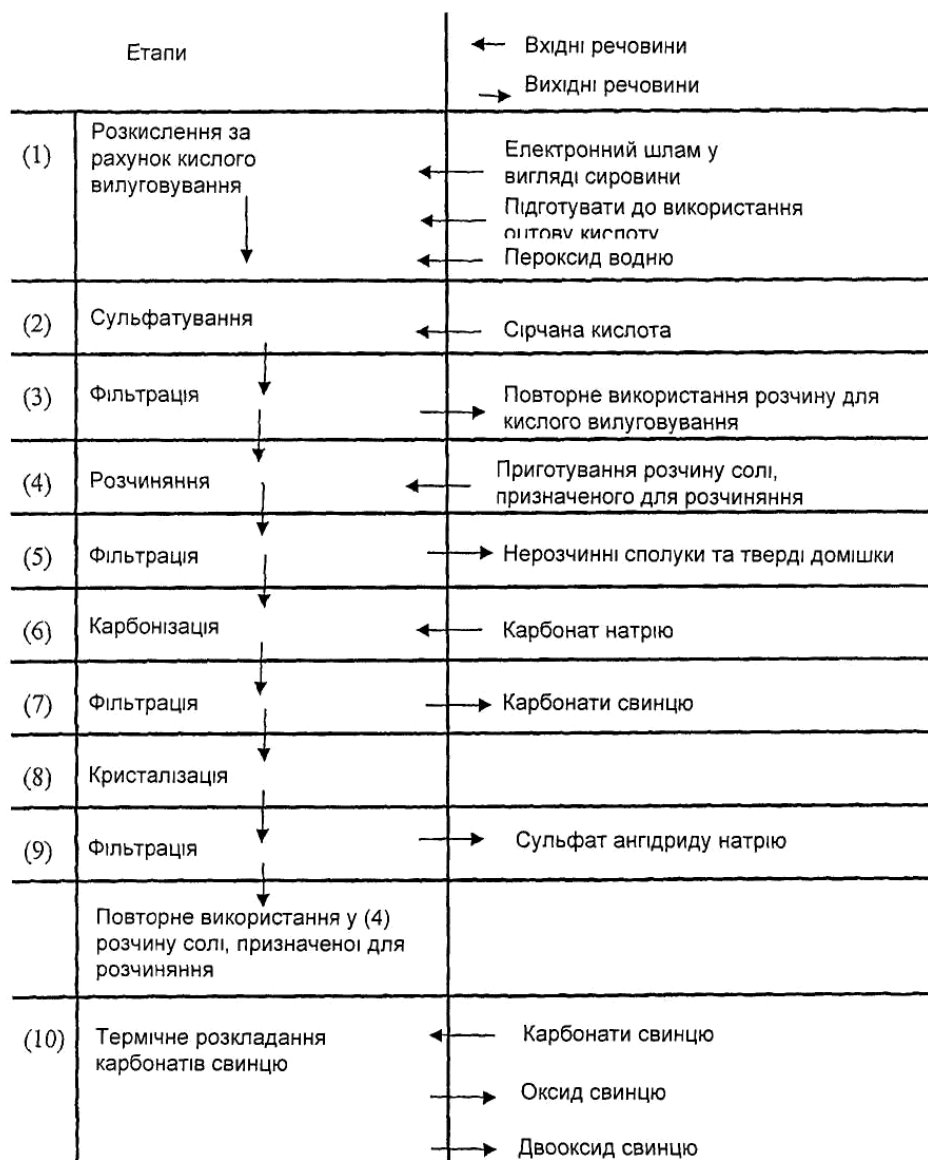
(д) третій реактор (RAC (6)), який має засоби для розмішування та підігріву і здатний утримувати вищезгаданий прозорий водний розчин сульфату свинцю, відокремлений у вказаному другому сепараторі (F5), і пристосування для додавання карбонату катіона вищезгаданої солі для розчиняння до розчину для осадження нерозчинних карбонатів свинцю та утворення сульфату катіона вищезгаданої солі для розчиняння,

(е) третій сепаратор твердої та рідкої фази (F7) у ланці вказаного третього реактора (RAC (6)) для відокремлення вищезгаданого карбонату свинцю, осадженого в третьому реакторі (RAC (6)), від прозорого розчину, що містить сульфат катіона розчинювальної солі,

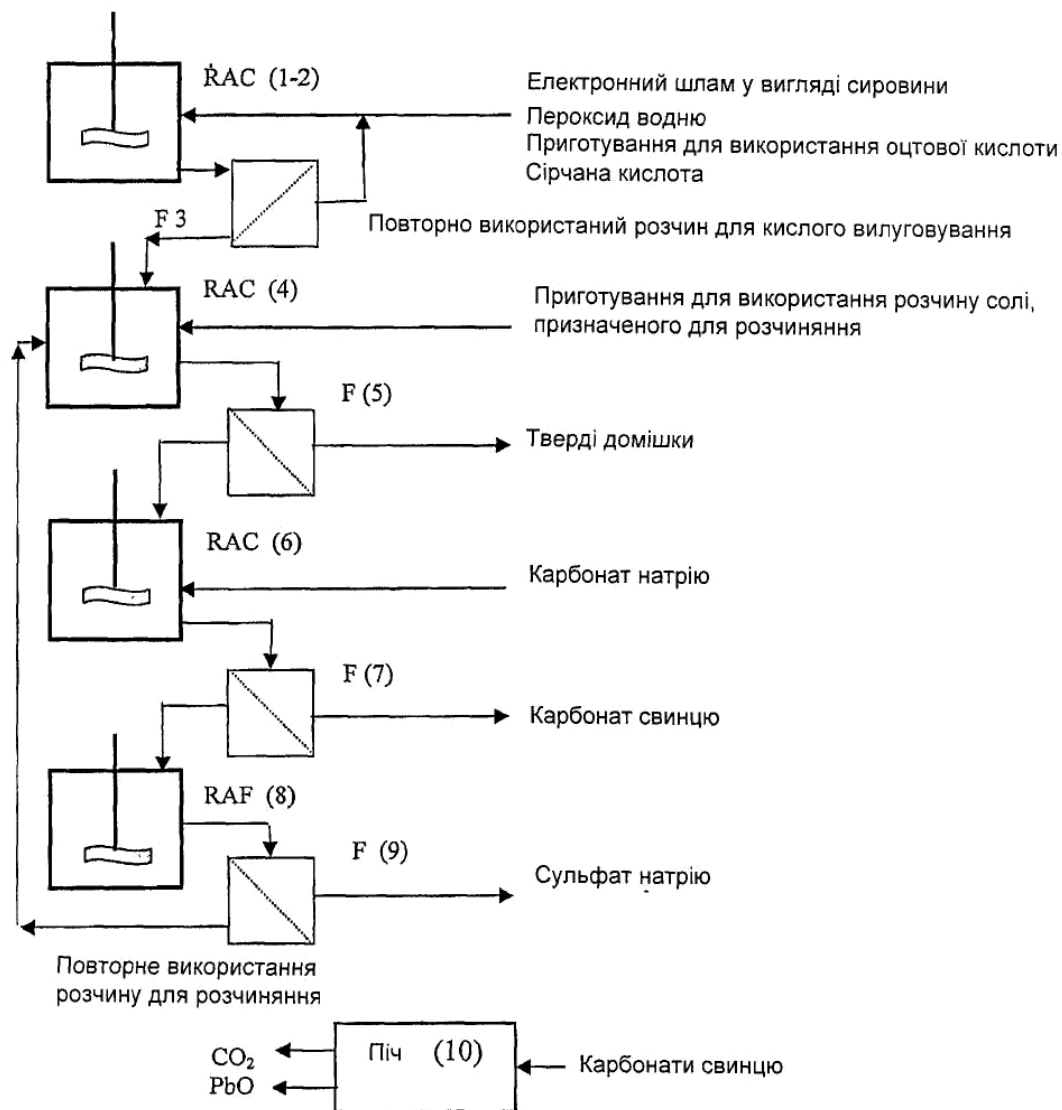
(ж) четвертий реактор (RAC (8)), який має засоби для розмішування та засоби для контрольованого охолодження або контрольованого підігріву вказаного прозорого розчину, відокремленого у вказаному третьому сепараторі (F7), для кристалізації сульфату катіона солі для розчиняння, що знаходиться у розчині,

(з) четвертий сепаратор твердої та рідкої фази (F9) в ланці вказаного четвертого реактора (RAC (8)) для відокремлення вищезгаданого кристалізованого сульфату катіона солі для розчиняння від рідин, утворених у вказаному четвертому реакторі (RAC (8)), що повторно використовується у вищезгаданому другому реакторі (RAC (4)).

17. Установка за п. 16, яка **відрізняється** тим, що додатково включає піч з зовнішнім підігрівом, в якій вищезгаданий відокремлений карбонат свинцю кількісно розкладається на оксид свинцю та вуглекислий газ, причому обидва регеновані компоненти мають чистоту, що дорівнює або перевищує 99,9 %.



Фіг. 1



Пояснення



Реактори з перемішуванням
Нагрівання (RAC)
Охолодження (RAF)



Сепаратор твердої та
рідкої фази (F)

Фіг. 2

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601