

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-515642

(P2010-515642A)

(43) 公表日 平成22年5月13日 (2010.5.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 G 21/10 (2006.01)	C O 1 G 21/10	5 H O 3 1
H O 1 M 10/54 (2006.01)	H O 1 M 10/54	5 H O 5 0
H O 1 M 4/57 (2006.01)	H O 1 M 4/57	
C O 1 G 21/08 (2006.01)	C O 1 G 21/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-544816 (P2009-544816)	(71) 出願人	509190576 タイクオン-ヨコハマ バッテリー インダストリーズ エスディーエヌ ビーエイチディー マレーシア セランゴール州 セメニー 43500 セメニー-エスジー ララン, ジャラン カチャウ, バツ 23, ロット 1238
(86) (22) 出願日	平成20年1月3日 (2008.1.3)	(74) 代理人	230104019 弁護士 大野 聖二
(85) 翻訳文提出日	平成21年8月26日 (2009.8.26)	(74) 代理人	100106840 弁理士 森田 耕司
(86) 国際出願番号	PCT/MY2008/000001	(74) 代理人	100105991 弁理士 田中 玲子
(87) 国際公開番号	W02008/082287		
(87) 国際公開日	平成20年7月10日 (2008.7.10)		
(31) 優先権主張番号	P120070012		
(32) 優先日	平成19年1月5日 (2007.1.5)		
(33) 優先権主張国	マレーシア (MY)		

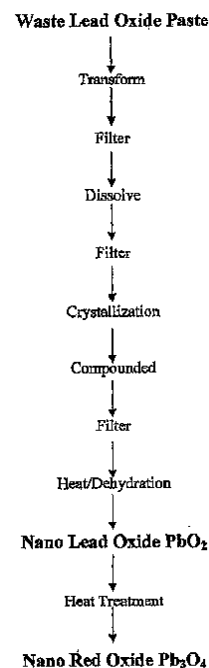
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ酸化鉛の製造方法

(57) 【要約】

使用済み鉛酸電池から得られた廃酸化鉛ペーストから、純粋な酸化鉛の微粒子を製造するための方法を提供する。このようにして製造された酸化鉛粒子は実質的に球形であり、約13 nm乃至約100 nmの重量平均粒径を有し、ナノ粒子の寸法である。本発明に係る方法は、 PbO_2 の純粋な酸化鉛及び Pb_3O_4 又は鉛丹として周知の酸化鉛を製造することができる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

使用済み鉛酸電池から得られる廃酸化鉛ペーストから純粋な酸化鉛の微粒子を製造する方法であって、前記酸化鉛粒子が実質的に球形であり、約 13 nm 乃至約 100 nm の重量平均粒径を有することを特徴とする、方法。

【請求項 2】

前記粒子の少なくとも 80 重量%が、前記平均粒径の 2 倍より大きくないことを特徴とする、請求項 1 に記載の純粋な酸化鉛の微粒子を製造する方法。

【請求項 3】

前記酸化鉛が PbO_2 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の純粋な酸化鉛の微粒子を製造する方法。 10

【請求項 4】

前記酸化鉛が Pb_3O_4 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の純粋な酸化鉛の微粒子を製造する方法。

【請求項 5】

出発原料として廃酸化鉛ペーストから純粋な酸化鉛の微粒子を製造するための方法であって、

前記出発原料をナトリウムベースの溶液と反応させて、該溶液中の鉛化合物を不溶性炭酸鉛に転換するステップと；

酸ベースの溶液と反応させることにより前記不溶性炭酸鉛を溶解させて、鉛ベースの溶液を形成するステップと； 20

結晶化プロセスによって前記鉛ベースの溶液から酸化鉛粉末を回収するステップと；

前記酸化鉛粉末を塩素と反応させ、得られた鉛含有化合物を水ですすぐステップと；

前記得られた鉛含有粉末を加熱してナノ酸化鉛粒子を形成するステップとを特徴とする、方法。

【請求項 6】

前記ナトリウムベースの溶液が水酸化ナトリウム $NaOH$ であることを特徴とする、請求項 5 に記載の純粋な酸化鉛の微粒子を製造する方法。

【請求項 7】

前記酸ベースの溶液が酢酸であることを特徴とする、請求項 5 に記載の純粋な酸化鉛の微粒子を製造する方法。 30

【請求項 8】

前記鉛含有化合物の加熱を約 150 以下の温度下で約 10 乃至 15 時間実行して PbO_2 のナノ粒子を製造することを特徴とする、請求項 5 に記載の純粋な酸化鉛の微粒子を製造する方法。

【請求項 9】

前記鉛含有化合物の加熱を 420 乃至 520 の温度範囲下で約 14 乃至 18 時間実行して Pb_3O_4 のナノ粒子を製造することを特徴とする、請求項 5 に記載の純粋な酸化鉛の微粒子を製造する方法。

【発明の詳細な説明】 40

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉛含有 (lead bearing) 材料から、特に使用済み鉛酸電池から、酸化鉛を純粋な状態で回収及び製造するための方法に関する。更に具体的には、本発明はナノ微粒子サイズで粒径分布が狭い酸化鉛粉末を製造することができる。

【背景技術】

【0002】

工業化の進展に伴って、鉛の使用は益々増加している。鉛含有材料を含んだ使用済みの工業製品は我々の環境にとって汚染問題の主要な原因である。過去数十年間、使用済み鉛のわれわれの環境への悪影響を低減し、ひいてはそれに伴う汚染問題を軽減することを目 50

的に、使用済み工業製品（例えば、鉛酸電池）から鉛成分を回収するための新しい方法を研究するための努力が倍増している。

【 0 0 0 3 】

一般に、使用済み電池は金属格子及びプラスチックなどの他の電池部品に加えて未だに化学反応性の鉛化合物から構成されている。近年、鉛酸電池（その大半は電氣的始動用電池として自動車に用いられる）に含まれている鉛材料の回収及び再利用は、先進国からも発展途上国からも大きな産業上の関心を集めている。自動車 1 台だけで毎年約 5 k g の使用済み鉛材料を占めるという事実を考えれば、この状況は容易に理解される。世界のほぼ全ての国で自動車の台数が年々増加するのにしたがって、廃棄電池の在庫は増え続け、実際、大きな関心事及び環境への潜在的危険性となっている。

10

【 0 0 0 4 】

自動車製造国でも自動車輸入国でも、使用済み電池における鉛材料の全体的な利用可能性は著しく大きなものになり得、容易に数十万メートルトン / 年に達するはずである。更に厄介なことには、自動車使用国の多くは、環境汚染問題を管理及び監督するための政策ならびに管理手段が殆どない発展途上世界又は開発途上世界に属している。

【 0 0 0 5 】

したがって、使用済み鉛酸電池は市場における鉛の利用可能性のある相当な部分をカバーするので、使用済み鉛酸電池からの鉛回収法は実際に必要性があるものになり、そうでなければ、広く捨てられて非常に複雑な環境問題を生じることになる。この点で、高温冶金回収法（pyrometallurgical recovery method）は工業の操業者にとっては商業的に関心のあるものである。しかし、知られているように、高温冶金回収法は相当高度な設備を必要とし、運転が複雑である。また、そのような方法はその作業者にとっても潜在的な健康上の問題を引き起こし、すぐ周囲に悪影響を及ぼす。

20

【 0 0 0 6 】

一般に、高温冶金回収法には還元炉の設置が必要となり、その結果、特にその回収プラント近傍では還元炉の充填プロセス中に水素の形成が避けられない。このように冶金プロセスから放出された水素は従来の蓄電池中の合金化元素であるアンチモン及びヒ素と化学的に反応して、揮発性のアルシン及びスチピン（共に非常に有害な工業上の副産物である）を生じる。

【 0 0 0 7 】

実際、上記の高温冶金回収プラントは、揮発性化合物が形成されるという理由で、それが生態に悪影響を及ぼすことを考慮し、関与している多数の国々においては最終的に操業が禁止されるということを予想することが現実的である。したがって、揮発性化合物ならびに産業上のその他の有害な副産物の放出を伴わない、廃鉛酸蓄電池から鉛材料を回収するためのより良い方法を求めて研究する緊急の必要性がある。

30

【 0 0 0 8 】

したがって、将来の鉛回収方法は上記欠点を取り除かれ、周囲近傍の河川及び水に悪影響を与え得る有害なスラリーの生成を少なくすることのできるものでなければならない。商業的に見て、そういった回収方法はまた、設置に大きな資本を必要とせず、それらを運転するのに労力が小さいものでなければならない。

40

【 0 0 0 9 】

米国特許には鉛回収方法に関する他の先行技術も多数あり、そこには個々の技術的問題が言及されている。例えば、特許文献 1 では、製造される酸化鉛は高品質ではない。特許文献 2 によれば、廃棄電池から抽出された鉛ペーストは脱硫され、次いで、炭素還元剤の存在下で焙焼することによって金属鉛に転換される。後者の特許では、発生コストが高いだけでなく、最終生成物が金属鉛の形態であり、大抵の場合、個々の市場要件に従った酸化物に更に転換される必要がある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

50

【特許文献 1】米国特許第 1, 148, 062 号

【特許文献 2】米国特許第 4, 222, 769 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、本発明の第一の目的は、使用済み鉛酸電池だけでなく鉛を含有するその他の廃工業製品から得られた鉛含有ペーストから、鉛成分を回収及び製造するための改善された方法を提供することにある。

【0012】

本発明の別の目的は、有害物質および汚染ガスを生成することなく、使用済み鉛酸電池から得られたペーストから純粋な酸化鉛を製造するための改善された方法を提供することにある。

【0013】

本発明の更に別の目的は、使用済み鉛酸電池から抽出されたペーストから純粋な酸化鉛を得るための経済的方法を提供することにある。

【0014】

本発明のその他の目的ならびに利点は、以下で述べる技術的詳細ならびに好適な実施形態を用いて記載すれば、より明白となる。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明によれば、使用済み鉛酸電池から得られた廃酸化鉛ペーストから純粋な酸化鉛の微粒子を製造する方法は、前記酸化鉛粒子が実質的に球形であり、約 13 nm 乃至約 100 nm の重量平均粒径を有することを特徴とする。

【0016】

本発明は、出発原料として廃酸化鉛ペーストから純粋な酸化鉛の微粒子を製造するための方法を更に提案し、第 1 に、前記出発原料をナトリウムベースの溶液と反応させて、該溶液中の鉛化合物を不溶性炭酸鉛に転換するステップと；第 2 に、酸ベースの溶液と反応させることにより前記不溶性炭酸鉛を溶解させて、鉛ベースの溶液を形成するステップと；第 3 に、結晶化プロセスによって前記鉛ベースの溶液から酸化鉛粉末を回収するステップと；第 4 に、前記酸化鉛粉末を塩素と反応させ、得られた鉛含有化合物を水ですすぐステップと；最終的に、前記得られた鉛含有化合物を加熱してナノ酸化鉛粒子を形成するステップとを特徴とする。

【0017】

ここで、本発明を添付図面を参照し、例示により説明する。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】使用済み鉛酸電池から得られた廃酸化鉛ペーストから、酸化鉛の微粒子を製造するための本発明の連続プロセスを示すフロー図である。

【図 2 (a)】本発明によって製造した酸化鉛粒子を示す写真であり、電子顕微鏡で検査した 500 倍の SEM 像である。

【図 2 (b)】本発明によって製造した酸化鉛粒子を示す写真であり、電子顕微鏡で検査した 8000 倍の SEM 像である。

【図 2 (c)】十分に分離されている本発明の酸化鉛粒子を示す写真であり、電子顕微鏡で観察した 500 倍の SEM 像である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

使用済み鉛酸電池から鉛を回収するための典型的なプロセスでは、電池を粉砕し、それによりプラスチック材料のような非鉛含有部分から鉛含有部分を分離する。一般に、この鉛含有部分は、硫酸鉛、微量の二酸化鉛、鉛ベースの合金及び他の鉛錯体化合物を含有した依然として化学的に反応性である鉛成分の部分を含む。水を添加しながら前記鉛含有部

10

20

30

40

50

分を研磨して、使用済み酸化鉛含有電池ペースト又は廃酸化鉛含有電池ペーストと呼ばれる酸化鉛スラリーを形成する。

【0020】

図1を参照すると、本発明のための出発原料は使用済み鉛酸電池から生成したスラリー状の上記廃酸化鉛ペーストである。本発明によれば、前記廃酸化鉛ペーストを所定のミキサー装置に運び、そこにおいて、当該鉛回収プロセスの最初の転換ステップを用いてナトリウムベースの強アルカリ溶液（例えば、NaOH溶液）と混合する。

【0021】

ミキサー装置内の混合化合物間の化学反応は、通常の間温度で起こる。有利には、化学反応の点で高効率を達成できるように、該混合化合物をある種の攪拌又は振動運動によって攪拌状態にする。

10

【0022】

ナトリウムベースの溶液は其中で鉛化合物と結合して、水溶液とミキサー装置の底部に迅速に沈殿する沈殿物とを生じる。この完全な反応時間は、出発原料、すなわち廃酸化鉛ペーストの組成及び転換反応に使用されるナトリウムベースのアルカリ溶液の濃度に応じて約30分乃至1時間である。

【0023】

完全な反応時間は、出発原料の組成及び前記特定の出発原料の処理に使用されるナトリウムベースのアルカリ溶液の濃度に従って調整可能であることを理解すべきである。実際、出発原料の組成をコントロールすることは廃電池の源が様々であるために困難であり得るので、当該反応に使用されるナトリウムベースの溶液の種類及びそのナトリウムベースの溶液の濃度がコントロールされる可能性が高い。

20

【0024】

該水溶液は実質的には硫酸ナトリウム溶液である。該沈殿物は、炭酸鉛沈殿物のような不溶性鉛化合物を含んだ不溶性材料から生じる。

【0025】

図1によれば、本発明は上記化学反応から得られた水溶液を濾過し、適したメッシュフィルターを通して排出する濾過ステップを含む。前記濾過ステップ中に不溶性残渣を収集する。他方、妥当な濃度のアルカリ性組成物を依然として有している濾液は、廃電池ペーストの更なるスラリーの処理のために収集又は再利用され得る。

30

【0026】

炭酸鉛及び他の不溶性鉛化合物を含有する濾過ステップによって収集した不溶性残渣を、適した酸ベースの溶液が加えられる第2のミキサー装置に移す。

【0027】

該酸ベースの溶液の選択肢として、酢酸、フルオロ硼酸及びスルファミン酸が挙げられる。該酸処理ステップは通常の間温度で行われ得る。有利には、該ステップは30乃至80の温度範囲内で実行されるべきである。

【0028】

酢酸が選択肢であると仮定すると、不溶性残渣材料の大半は其中に溶解されて、第2のミキサー装置が元の廃電池ペースト及び一部のプラスチック材料の残余から、粉末状の懸濁及び幾つかの粗い不純物粒子を含んだコロイド溶液を形成する。該酸ベースの溶液が30乃至80の範囲内の制御された温度範囲の下で実行された前記不溶性残渣材料と完全に反応するには、約2乃至3時間かかる。

40

【0029】

前述のように、第2のミキサー装置内の上記化学反応は、微粒子懸濁と幾つかの粗い不溶性粒子とを含んだコロイド溶液を生成すべきである。この粗い不溶性粒子は一般に、廃電池ペーストの元の出発原料のプラスチック材料の残余物から生じる不純物である。これらの不純物粒子は容易に濾別され、そのロットの残りに拒絶（reject）される。

【0030】

本発明は、適した濾過手段によって該コロイド溶液を濾過する濾過ステップを更に含む

50

。該液体部分又は該濾液を排出すると同時に元の溶液中に懸濁として存在する微粒子が、粉末形態で収集される。実質的には、これらの粉末粒子は鉛含有化合物である。

【0031】

粉末形状で存在する上記鉛含有化合物をそこから分離し、30乃至80の温度範囲内で結晶化プロセスに供する。

【0032】

次いで、前記鉛含有化合物を所定の装置まで運び、そこにおいて塩素系化学薬品と混合（compound）又は塩素系化学薬品で処理される。塩素系化学薬品を用いる前記処理を、45乃至75の温度範囲内で10時間未満継続する。

【0033】

上記処理プロセスを通して、粉末形態で存在する鉛含有化合物及び塩素系化学薬品を連続的な攪拌運動に供し、それらの間に効果的な化学反応が得られるようにする。次いで、得られた鉛含有物質又は化合物を再度濾過し、保持すると、その化合物には PbO_2 の実質的に純粋な酸化鉛が含まれるが、ある微量の塩素が含まれている。

【0034】

このため、上記得られた鉛含有化合物を繰り返し水で洗浄し、その表面に捕捉された残留塩素を除去する。酸化鉛の最終生成物を不純物、特に塩素が無いものにするために、該洗浄プロセスはできるだけ完全なものでなければならないことを理解すべきである。

【0035】

繰り返し水で洗浄した後、得られた鉛含有化合物を150未満の温度下で約10乃至15時間、閉鎖された環境、例えば加熱室又はオーブンで熱処理による乾燥プロセスに供する。前記化合物をその中で加熱し、こうして脱水すると99.99%を超える純度を有する PbO_2 の酸化鉛の微粒子が形成される。

【0036】

本発明によってこのように生成された酸化鉛粒子を電子顕微鏡（SEM）で検査したところ、粒子は実質的に形状が球形であり、約13nm乃至約100nmの重量平均粒径を有することが認められた。前記酸化鉛粒子の少なくとも80重量%は前記平均粒径の2倍よりも大きくないと推定される。

【0037】

マレーシア大学物理学部のPlasma Research Laboratoryが行った図2（a）、図2（b）及び図2（c）のSEM像は、本発明によって製造された酸化鉛粒子のサンプルを示す。上記測定から、前記酸化鉛粒子はナノ粒子の物理的特性を有している。

【0038】

本発明はまた上記酸化鉛粒子を更なる熱処理プロセスに供することも提案する。したがって、前記酸化鉛粒子を約420乃至520で作動する第2の加熱室又はオーブンへ運ぶ。前記第2の加熱室内では、酸化鉛粒子は更なる熱処理プロセスを約14乃至18時間受けて、 Pb_3O_4 又は鉛丹として周知の酸化鉛の粒子を生成する。前記赤色の鉛丹粒子の純度は99.99%を超えるものであると認められる。

【0039】

前記赤色の酸化鉛粒子の電子顕微鏡（SEM）による検査からも、粒子は形状が実質的に球形であり、約13nm乃至約100nmの重量平均粒径を有していることがわかる。前記測定から、 Pb_3O_4 の鉛丹粒子はこのようにナノ粒子の物理的特性を有している。

【0040】

本発明の上記説明の範囲及び精神から逸脱することなく種々の変更及び修正を実施することができるが、開示した本発明の説明及びその図面は単に例示であって、限定的な意味として解釈されるものでないことを理解すべきである。したがって、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲に関連するものである。

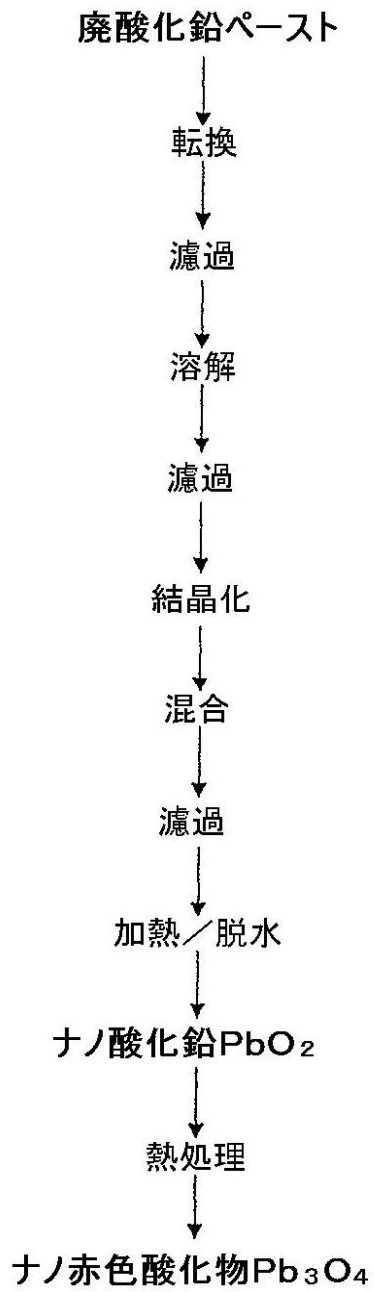
10

20

30

40

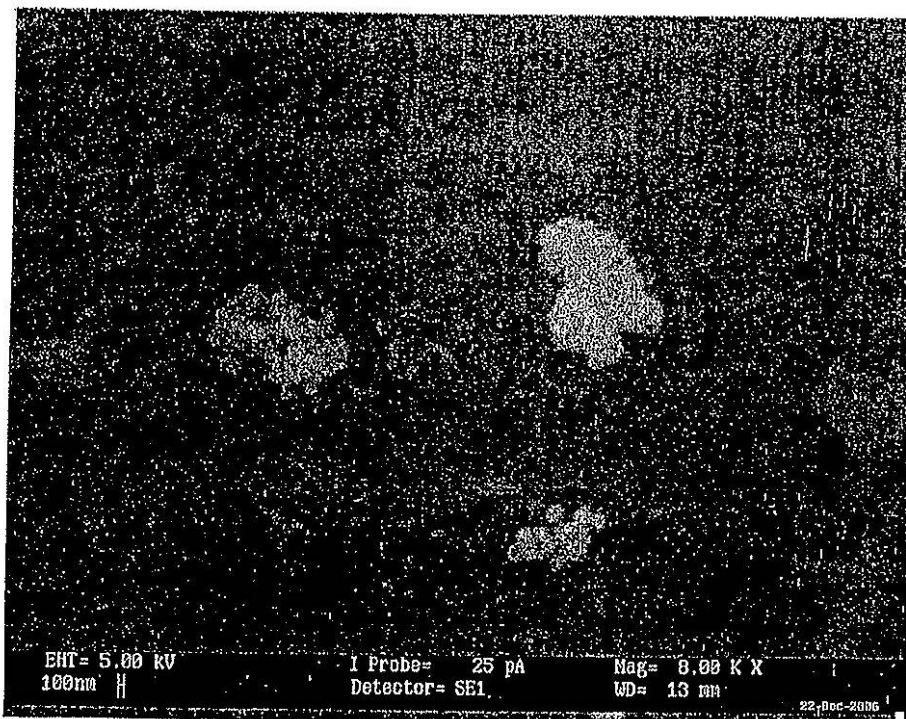
【図 1】



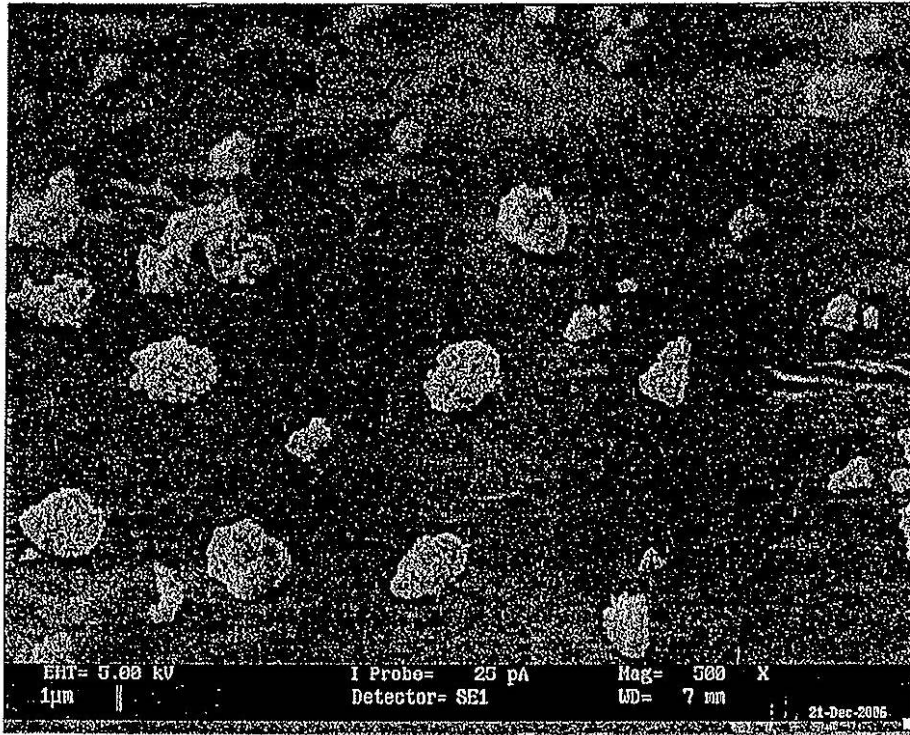
【図 2 (a)】



【図 2 (b)】



【図 2 (c)】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/MY2008/000001
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B82B 3/00(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8 B82B 3/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility Models since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility Models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal) " Keyword : lead acid battery, lead oxide, lead carbonate, lead acetate, nano and similar terms"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 4269811 A (STRIFLER, JR. et al.) 26 May 1981 See Abstract, Claim 1, Figure 1	1-2 3-4 5-9
X Y A	US 4336236 A (KOLAKOWSKI et al.) 22 June 1982 See Abstract, Claim 1, Figure 1	1-2 3-4 5-9
A	US 20060018819 A1 (OPLER et al.) 26 January 2006 See Paragraph 10	5-9
Y A	US 5252311 A (RIMAN et al.) 12 October 1993 See Column 23, Lines 35-43	3-4 5-9
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 APRIL 2008 (21.04.2008)		Date of mailing of the international search report 21 APRIL 2008 (21.04.2008)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHUNG, Ki Ju Telephone No. 82-42-481-8190 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/MY2008/000001

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US04269811A	26.05.1980	NONE	
US04336236A	22.06.1982	BE892628A1 DE3209526A1 GB2095223A1 GB2095223B2	16.07.1982 07.10.1982 29.09.1982 15.05.1985
US20060018819A1	26.01.2006	NONE	
US05252311A	12.10.1993	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100119183

弁理士 松任谷 優子

(74)代理人 100114465

弁理士 北野 健

(74)代理人 100156915

弁理士 伊藤 奈月

(72)発明者 チョウ, シュー, ホン

マレーシア セランゴール州 セメニー 4 3 5 0 0 セメニー - エスジー ララン, ジャラン
カチャウ, バツ, ロット 1 2 3 8

Fターム(参考) 5H031 AA01 BB00 BB01 BB02 BB09 EE03 HH06 HH09 RR02

5H050 AA19 BA09 CA06 CB15 FA17 GA02 GA12 HA02 HA05 HA14

HA20