



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201119946 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：099124261

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C01G21/06 (2006.01)

C01G21/12 (2006.01)

C01G21/14 (2006.01)

B01J19/18 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/30

世界智慧財產權組織

PCT/IT2009/000344

(71)申請人：米爾布魯克廢棄物處理先進科技有限公司 (愛爾蘭) MILLBROOK LEAD

RECYCLING TECHNOLOGIES LIMITED (IE)

愛爾蘭

(72)發明人：瑪汀尼 菲德莉卡 MARTINI, FEDERICA (IT)

(74)代理人：李品佳

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 27 頁

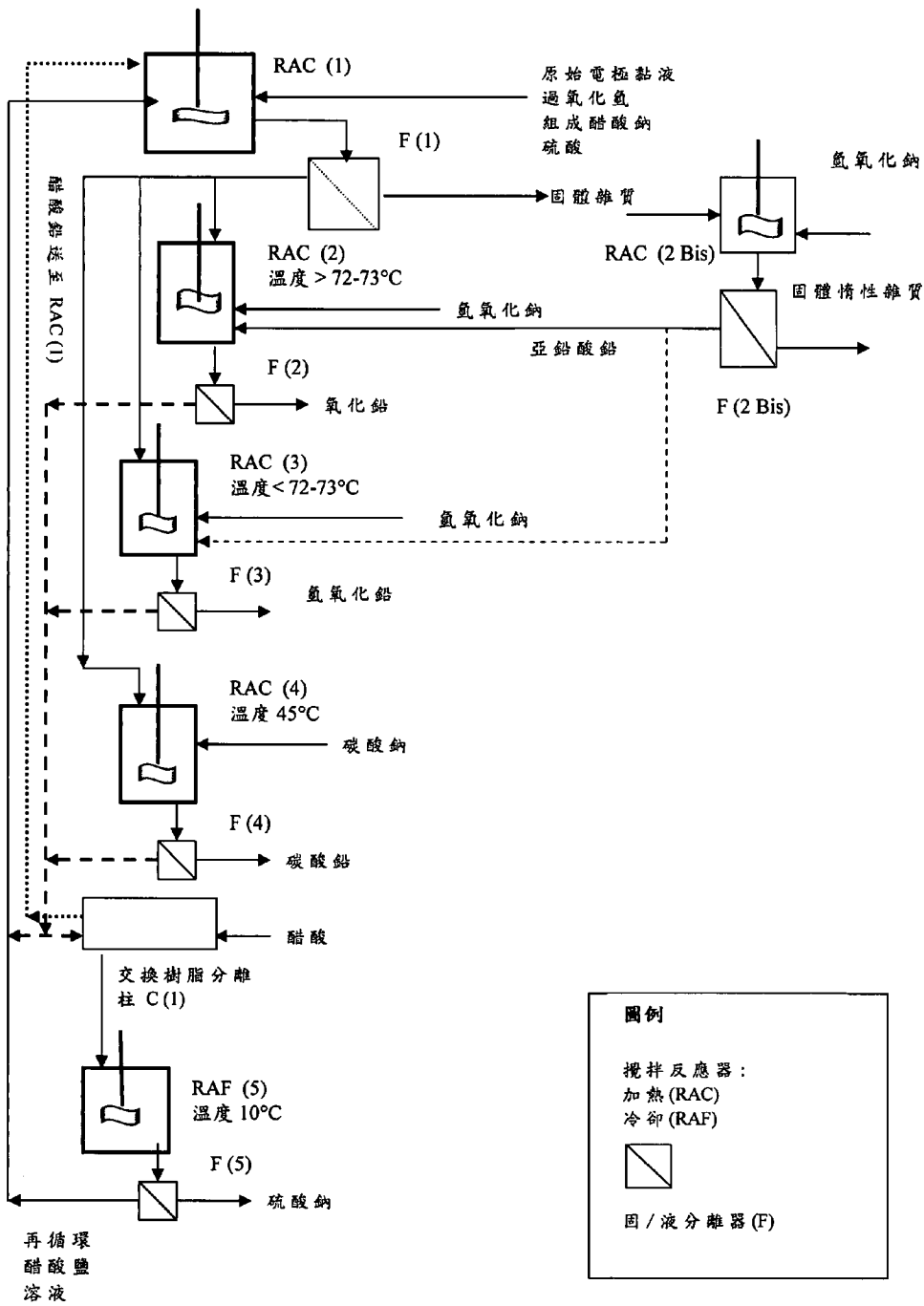
(54)名稱

由廢棄鉛電池及 / 或鉛礦之回收電極漿料黏液再生高純度鉛化合物形式之鉛

RECLAIMING OF LEAD IN FORM OF HIGH PURITY LEAD COMPOUND FROM RECOVERED
ELECTRODE PASTE SLIME OF DISMISSED LEAD BATTERIES AND/OR OF LEAD MINERALS

(57)摘要

一種使拋棄鉛電池及/或鉛礦之含雜質電極漿料或黏液中鉛內含物以高純度鉛化合物形式再生之全濕式方法，其步驟包括：a)將內含材料之含雜質鉛懸浮於一屬鹽類之一硫酸鉛溶解水溶液中，該鹽類係屬於醋酸鈉、鉀、及銨所組成之群；b)將一足夠劑量之硫酸加入懸浮液中，使所有氧化鉛轉化成可溶解於醋酸鹽溶液中之硫酸鉛，將一適合劑量之過氧化氫或一亞硫酸鹽加入懸浮液中，或將亞硫酸酐起泡通過其中，使任何二氧化鉛還原成氧化鉛，其最終可由硫酸轉化成可溶解硫酸鉛；c)將內含已溶解硫酸鉛之一清澈醋酸鹽溶液與包含所有未溶解化合物及雜質之一固相殘留物相分離；d)將與該硫酸鉛溶解溶液之醋酸鹽具相同陽離子之碳酸鹽或氫氧化物加至該經分離之硫酸鉛溶液，以分別沈澱出高純度之碳酸/次碳酸鉛或氧化或氫氧化鉛，同時形成可溶解於該醋酸鹽溶液中之該陽離子硫酸鹽；及 e)將該經沈澱之高純度鉛化合物，與現亦內含有具相同陽離子硫酸鹽之醋酸鹽溶液相分離。與該經沈澱鉛化合物相分離，亦內含有具相同陽離子硫酸鹽之醋酸鹽溶液，係再循環至步驟 a)，及連續或週期性地將與該經沈澱鉛化合物相分離之溶液至少一部份冷卻，以造成與該醋酸鹽具相同陽離子之硫酸鹽選擇性結晶，並將其當作一副產物而移除，使該溶液中該相同陽離子硫酸鹽含量維持於飽和極限以下。或可依選擇地，以熱濃縮之與所選醋酸鹽具相同陽離子之氫氧化物處理，包括有不可溶鉛化合物及/或未溶解鉛化合物結核之經分離固相物質，以將該等鉛化合物及/或未溶解鉛化合物結核轉化成可溶解亞鉛酸鹽，且經分離之含鹼性液劑鉛可加至清澈醋酸溶液中，以使所有可再生鉛依高純度氧化或氫氧化鉛形成沈澱。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201119946 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：099124261

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C01G21/06 (2006.01)

C01G21/12 (2006.01)

C01G21/14 (2006.01)

B01J19/18 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/30

世界智慧財產權組織

PCT/IT2009/000344

(71)申請人：米爾布魯克廢棄物處理先進科技有限公司 (愛爾蘭) MILLBROOK LEAD

RECYCLING TECHNOLOGIES LIMITED (IE)

愛爾蘭

(72)發明人：瑪汀尼 菲德莉卡 MARTINI, FEDERICA (IT)

(74)代理人：李品佳

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 27 頁

(54)名稱

由廢棄鉛電池及 / 或鉛礦之回收電極漿料黏液再生高純度鉛化合物形式之鉛

RECLAIMING OF LEAD IN FORM OF HIGH PURITY LEAD COMPOUND FROM RECOVERED
ELECTRODE PASTE SLIME OF DISMISSED LEAD BATTERIES AND/OR OF LEAD MINERALS

(57)摘要

一種使拋棄鉛電池及/或鉛礦之含雜質電極漿料或黏液中鉛內含物以高純度鉛化合物形式再生之全濕式方法，其步驟包括：a)將內含材料之含雜質鉛懸浮於一屬鹽類之一硫酸鉛溶解水溶液中，該鹽類係屬於醋酸鈉、鉀、及銨所組成之群；b)將一足夠劑量之硫酸加入懸浮液中，使所有氧化鉛轉化成可溶解於醋酸鹽溶液中之硫酸鉛，將一適合劑量之過氧化氫或一亞硫酸鹽加入懸浮液中，或將亞硫酸酐起泡通過其中，使任何二氧化鉛還原成氧化鉛，其最終可由硫酸轉化成可溶解硫酸鉛；c)將內含已溶解硫酸鉛之一清澈醋酸鹽溶液與包含所有未溶解化合物及雜質之一固相殘留物相分離；d)將與該硫酸鉛溶解溶液之醋酸鹽具相同陽離子之碳酸鹽或氫氧化物加至該經分離之硫酸鉛溶液，以分別沈澱出高純度之碳酸/次碳酸鉛或氧化或氫氧化鉛，同時形成可溶解於該醋酸鹽溶液中之該陽離子硫酸鹽；及 e)將該經沈澱之高純度鉛化合物，與現亦內含有具相同陽離子硫酸鹽之醋酸鹽溶液相分離。與該經沈澱鉛化合物相分離，亦內含有具相同陽離子硫酸鹽之醋酸鹽溶液，係再循環至步驟 a)，及連續或週期性地將與該經沈澱鉛化合物相分離之溶液至少一部份冷卻，以造成與該醋酸鹽具相同陽離子之硫酸鹽選擇性結晶，並將其當作一副產物而移除，使該溶液中該相同陽離子硫酸鹽含量維持於飽和極限以下。或可依選擇地，以熱濃縮之與所選醋酸鹽具相同陽離子之氫氧化物處理，包括有不可溶鉛化合物及/或未溶解鉛化合物結核之經分離固相物質，以將該等鉛化合物及/或未溶解鉛化合物結核轉化成可溶解亞鉛酸鹽，且經分離之含鹼性液劑鉛可加至清澈醋酸溶液中，以使所有可再生鉛依高純度氧化或氫氧化鉛形成沈澱。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本案係關於一種由類似廢電池或鉛礦之回收電極漿料黏液等含雜質混合物再生高純度鉛化合物之技術。

【先前技術】

以申請人名義，且其內容已藉明確參考方式併入本案中之先前 PCT 專利申請案第 PCT/IT2008/000022 號，係不同於以煅燒為基礎而由廢棄鉛電池或鉛礦回收電極漿料再生有價值鉛內含物之長期建立製程，而揭露一種新穎方法，其幾乎完全根據回收電極漿料或鉛礦之濕式處理法為基礎，能夠藉大量減少處理有害殘留物之負擔及有效之試劑使用，以高產率製造高度純化之碳酸鉛。然而，為使用再生鉛來製作新電池漿料，必須藉加熱碳酸鉛至大約 400 至 450°C，以將碳酸鉛分解成氧化鉛。這就所需能量而言，係屬非常昂貴者。

依據上述先前 PCT 專利申請案所揭露之方法，呈電極漿料黏液或呈經細磨且最終預處理鉛礦形式之起始材料，係藉使用不同於硫酸之一酸，並加入可針對存在於該起始材料中之二氧化鉛使用之過氧化氫或其他還原劑、及可將所有鉛化合物皆轉化成不可溶硫酸鉛之硫酸，以達成瀝濾，該硫酸鉛係連同其他不可溶物質一同分離，且之後選擇性地溶解於一可溶解化合物之一水溶液中。將一碳酸鹽加至經分離之透明硫酸鉛溶液，以沉澱出碳酸/次碳酸鉛。

除最終將碳酸鹽轉化成氧化鉛所需之能量外，該含雜質起始材料之酸瀝濾步驟必然包含某些特定成本及處置設備之複雜性。

【發明內容】

為降低鉛再生於處理容器及相關攪拌器、加熱器及/或冷卻器、過濾器、總體處理設備之複雜性、泵送及能量需求等設備財產方面之成本，申請人已發現，將全濕式鉛再生製程流作極為有效之簡化，不僅可行，甚至更有效率。

已意外地發現，極為有效之新穎方式在於，直接將含雜質起始材料懸浮於一醋酸鹽之一硫酸鉛溶解水溶液中，且將過氧化氫或一亞硫酸鹽加入其中，或可依選擇地將一亞硫酸酐起泡通過其中，以其一適合劑量將預期存在於該含雜質起始材料中之任何二氧化鉛還原成氧化鉛，並以一適合劑量之硫酸將所有氧化鉛轉化成硫酸鉛，其仍保持溶解於所選之溶解鹽溶液中。

接著可使一內含該溶解硫酸鉛之一透明溶液，與包含該含雜質起始材料中之所有未溶解雜質之一固相殘留物相分離。

例如次硫酸鹽或其他氧化物等不溶於該醋酸鹽溶液中之某些特定鉛化合物可能存在，其取決於待處理之含雜質起始材料原始物，將伴隨該硫酸鉛溶解醋酸鹽溶液分離出之所有固相不可溶物質，一同存在。此未由該醋酸鹽溶液溶解之化合物中之鉛，若考量經濟性或基於其他必須如此之理由時，最終可加以再生。其可藉由將雜質及不可溶鉛化合物所構成之經分離固相物質，懸浮於與醋酸鹽具相同陽離子之氫氧化物之一濃縮溶液中以進行分解，且將該等化合物轉化成可溶解亞鉛酸鹽來實施，該等可溶解亞鉛酸鹽係可溶解於熱氫氧化物溶液中，接著可使該溶液與仍不可溶雜質相分離。將現含有自先前分離出之固相雜質中汽提出之殘留鉛之氫氧化物溶液，加入容器內含硫酸鉛之液體醋酸溶液中，其中可加入該與醋酸鹽具相同陽離子之氫氧化物，以將該液體醋酸溶液中所含呈硫酸鉛形式之鉛，依氧化或氫氧化鉛形成沉澱。

接著，可藉由如先前 PCT 專利申請案第 PCT/IT2008/000022 號揭露方法所考慮者，將用於選擇性溶解硫酸鉛之與醋酸鹽具相同陽離子之碳酸鹽加至該溶液中，以使不可溶之碳酸/次碳酸鉛沉澱，或更佳地依據一變型具體實施例，以用於選擇性溶解硫酸鉛之與醋酸鹽具相同陽離子之氫氧化物取代一碳酸鹽，加至透明硫酸鉛溶液中，而依據沉澱浴之溫度，造成鉛氧化物或氫氧化物沉澱，以達成由透明硫酸鉛溶液沉澱高純度鉛化合物，如此甚至可免除最終必須藉於一烘箱中加熱碳酸鹽而將再生碳酸鉛轉化成氧化鉛之負擔。

申請人已發現，不論使用一碳酸鹽或一氫氧化物來造成沉澱，實際上皆可完成將該溶液中之所有鉛皆沉澱為高純度之鉛化合物。因此，可由該含雜質起始材料已懸浮於其中之相同醋酸溶液，實施一固相高純度鉛化合物與該醋酸溶液之分離。

儘管該透明醋酸鹽溶液逐漸變得富含有用於選擇性地溶解硫酸鉛之與醋酸鹽具相同陽離子之硫酸鹽，然其可再循環至該含雜質起始材料懸浮步驟，只要硫酸鈉濃度仍保持於飽和以下即可。當該透明醋酸鹽溶液中之硫酸鹽濃度趨近飽和時，可將該溶液冷卻至大約 10°C，以選擇性地使所使用醋酸鹽之陽離子硫酸鹽組成之固相物質結晶及沉澱，而可藉由過濾來回收。接著可將無硫酸鹽之透明醋酸鹽溶液，再循環至該含雜質起始材料之懸浮浴。

較佳地，於將該溶液冷卻，以選擇性地使所使用醋酸鹽之陽離子硫酸鹽組成之固相物質結晶及沉澱前，經由填充有螯合樹脂之一分離柱來滲濾該醋酸溶液，以於冷卻該溶液之前對該溶液中之任何殘留鉛離子進行分離，以產生具有較廣市場接受度之一無鉛硫酸鹽副產物。

【實施方式】

實施例 1

請參考圖一之流程圖，依據本發明方法之一第一具體實施例，其為特別適合於處理回收自壓碎廢棄電池之原始電極漿料黏液，但藉最終繁瑣調適，而亦可用於細磨鉛礦，如通常經焙燒以將亞硫酸鉛轉化成硫酸鉛之方鉛礦、硫酸鉛礦及較不普遍礦物等，其中含雜質起始固體材料係懸浮於，能溶解硫酸鉛之例如一鈉，鉍，鉀，脲，單、二或三乙醇胺醋酸鹽於一鹽類水溶液中。

為達成此懸浮，以可滿足將所有存在於該起始材料中之氧化物皆轉化成硫酸鹽之適合劑量硫酸，及選自過氧化氫、一亞硫酸鹽及亞硫酸酐之一適合劑量還原劑，係逐步加至或經起泡而通過該懸浮浴，達可滿足將內含於該起始材料中之任何二氧化鉛(來自拋棄鉛電池之黏液係如此)皆還原成氧化鉛。

因此，於圖一製程流程圖之第一步驟(1)中，該起始材料之懸浮浴將發生數個化學反應，以下係基於該等反應係同步發生，使所有鉛化合物皆轉化成硫酸鹽，其可溶解於內含有上述特定溶解鹽之水溶液中。

由以下所述之反應，可清楚認知存在有一協同性作用，其可導致化學轉化製程之速度明顯增加，此係基於硫酸鉛溶解將釋放，其於電極漿料中原本緊密結合之氧化鉛(針對廢棄鉛電池電極漿料黏液之情況)，以形成 3PbOPbSO_4 及 4PbOPbSO_4 類型之化合物，使氧化物快速反應，將其本身轉換成硫酸鹽，該硫酸鹽接著又溶解於，於此所考量具體實施例中為醋酸鈉之醋酸鹽溶液中，且同時，物理性嵌入以上所指次硫酸鹽結核中之二氧化鉛，變得可由反應物更輕易地觸及且更快速地還原成氧化鉛。

以下反應係關於由廢棄鉛電池之電極漿料黏液再生高純度鉛

化合物之一範例具體實施例，其中硫酸鉛係呈含雜質起始材料中之測量成分(接近大約重量百分率 60%)且溶解於醋酸鈉水溶液中。

反應 1：溶解硫酸鉛

PbSO_4 (不可溶)+4 CH_3COONa →可溶解 PbSO_4 複合物

反應 2：溶解氧化鉛

$2\text{CH}_3\text{COONa}+\text{H}_2\text{SO}_4\rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}+\text{Na}_2\text{SO}_4$

PbO (不可溶)+2 $\text{CH}_3\text{COOH}\rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (可溶解)+ H_2O

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2+\text{Na}_2\text{SO}_4\rightarrow \text{PbSO}_4$ (不可溶)+2 CH_3COONa

PbSO_4 (不可溶)+4 CH_3COONa →可溶解 PbSO_4 複合物

反應 3：使二氧化鉛還原及溶解

$2\text{CH}_3\text{COONa}+\text{H}_2\text{SO}_4\rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}+\text{Na}_2\text{SO}_4$

PbO_2 (不可溶)+ $\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow \text{PbO}$ (不可溶)+ $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$

PbO (不可溶)+2 $\text{CH}_3\text{COOH}\rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (可溶解)+ H_2O

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2+\text{Na}_2\text{SO}_4\rightarrow \text{PbSO}_4$ (不可溶)+2 CH_3COONa

PbSO_4 (不可溶)+4 CH_3COONa →可溶解 PbSO_4 複合物

(選用)反應 4：使可能存在於含雜質起始材料中，且與雜質一同分離之不可溶鉛化合物溶解，以再生此種較微量之鉛。

$4\text{PbO}*\text{PbSO}_4$ (不可溶)+12 $\text{NaOH}\rightarrow 5\text{Na}_2\text{PbO}_2$ (可溶解)+ Na_2SO_4 +6 H_2O

舉例而言，為處理回收自壓碎拋棄鉛電池之電極漿料黏液，可符合需求地使用，以濃度重量百分率介於 37.5 至 54.5%之溶解於水中之三水醋酸鈉水溶液。加入之硫酸總量係相當於或恰超過將所有氧化鉛轉化為硫酸鉛之化學計量需求量，其係由待處理含雜質起始材料預評估出。較佳地，當已加入所需總量之硫酸後，可將其總量亦為就化學計量需求預計算出之過氧化氫加入懸浮浴中，以還原內含於該起始材料中之二氧化鉛。

可於某一特定體積之溶液中處理之電極漿料量，係根據選定

醋酸鹽及加入硫酸之溶液中硫酸鉛溶解能力而定。該醋酸鹽溶液之溶解硫酸鉛能力係根據其鹽類濃度而定。舉例而言，具有一醋酸鈉濃度重量百分率 37.5% 之水溶液一公升，能夠溶解 100 公克之硫酸鉛。藉由提高醋酸鹽之濃度，可溶解之硫酸鉛總量將成比例地增加。可於該懸浮浴中進行上述反應之溫度係介於大約 10°C 至高達沸點之間。可藉一提桶或葉輪混合器來攪拌懸浮液，以利於打碎鉛化合物聚集體。

選定操作條件之組合(起始固體材料之類型與細緻程度、硫酸鉛溶解鹽溶液之類型與濃度、最終二氧化鉛還原劑添加物、溫度、攪拌模式)，將影響完成全濕式再生製程第一步驟(1)所需之時間。用於硫酸化該溶液中所有氧化鉛之硫酸，較佳地應具有一高濃度，以不致過度稀釋該硫酸鉛溶解溶液。

一旦該反應時間可根據眾多參數之組合而大體上介於 6 至 15 分鐘範圍之間時，即可例如藉過濾，將一含硫酸鉛之清澈醋酸溶液與固相殘留物分離。所有不可溶雜質及物質，皆可因此與該溶液分離(圖一之流程圖中之步驟 2)。

於內含有呈硫酸鉛形式之大致所有起始材料鉛內含物之清澈醋酸溶液中實行之後續反應，可依據圖一之流程圖中步驟 3 之較佳變型，將選定與醋酸鹽(即鈉、鉀或銨)具相同陽離子之一氫氧化物加入該溶液中，即可於確保溶液中所有鉛之沉澱係呈(黃色外觀)氧化鉛(PbO)形式，而非呈(白色外觀)氫氧化鉛形式之一足夠高溫度下，因氧化鉛之溶解度遠低於硫酸鉛，而產生一選擇性之氧化鉛沈澱。一般而言，臨界溫度係於 70°C 附近，因此可於大約 72 至 73°C 實行沈澱(除非基於某些理由，更希望回收一高度純化氫氧化鉛，而其最終可熱轉化成氧化鉛)。

考慮圖一之流程圖表中步驟 3 之另一變型為，選定與醋酸鹽

具相同陽離子(即鈉、鉀、或銨)之一碳酸鹽取代一氫氧化物，將其加入內含有呈硫酸鉛形式之大致所有起始材料鉛內含物之液體醋酸溶液中，因遠低於硫酸鉛之溶解度，而產生碳酸鉛或碳酸鉛及次碳酸鉛混合物之一選擇性沈澱。於本變型具體實施例中，可於介於環境溫度至高達沸點之間之任何溫度下，實行沈澱。

一旦步驟 3 之反應完成，即可藉過濾(圖一之流程圖表中之步驟 4)將沈澱之氧化或氫氧化或碳酸/次碳酸鉛與該溶液分離，且同時用於將鉛沈澱為不可溶氧化物(或氫氧化物)或碳酸鹽(及/或次碳酸鹽)之氫氧化物或碳酸鹽之具相同陽離子之硫酸鹽，可仍保持於該溶液中。

現亦內含有具相同陽離子之硫酸鹽之清澈醋酸溶液，可再循環至製程中選擇性溶解硫酸鉛(步驟 1)之懸浮浴中，只要硫酸鹽之含量仍保持於飽和以下(此限制主要係根據硫酸鉛溶解鹽溶液之類型及處理狀態條件而定)。

當然，必須防止過量之硫酸鹽連同氧化或氫氧化或碳酸/次碳酸鉛一同沈澱。因此，必須於遠於趨近飽和極限之前，即自該溶液最終地排除過量之硫酸鹽(圖一之流程圖中之步驟 8)。此可藉由運用硫酸鹽(即硫酸鈉、鉀、銨者)於不同溫度下，不同於相對應醋酸鹽者之溶解度，以選擇性地將該硫酸鹽結晶且使其與該醋酸溶液分離，而輕易地達成。

可溶解鹽類之水溶液濃度及其實施硫酸鉛溶解時之溫度，因僅影響完成上述反應所需之時間及可溶解於該溶液中之硫酸鉛量，而非屬必要參數。實際上，若該溶解溶液於將已溶解之鉛沈澱為氧化物或氫氧化物或碳酸鹽/次碳酸鹽後，即加以回收，且因此藉一再循環溶液來作用，則需要愈來愈多次之再循環，以完成一給定量硫酸鉛之溶解。

已證明本案之新穎方式本身，極為適合於處理電極漿料黏液，其中三個主要鉛化合物，亦即硫酸鉛、氧化鉛及二氧化鉛之總量，可依大約重量百分率 2% 之變化範圍，於一平均值附近波動，而此實際上將阻礙精確計算出硫酸溶液之用量，其可將存在於該含雜質起始材料中之所有氧化鉛轉化成硫酸鹽。

然而，若於實行本案新穎方法時，偶然發生加入超過化學計量所需總量之硫酸，則當藉加入與所選醋酸鹽具相同陽離子之一氫氧化物或一碳酸鹽而沈澱純鉛化合物後，將因該溶液中存有游離硫酸，而形成一過量之所添加化合物之陽離子硫酸鹽，其總量係可完全相較於硫酸鉛沈澱量。反之，若偶然發生加入少於化學計量所需總量之硫酸，則將出現氧化物不完全轉化成硫酸鹽，如此當分離固體雜質時，一殘留量之氧化物將仍不溶解於該醋酸溶液中。萬一意外地出現此種情形，僅需將該分離之固相物質再次加入該懸浮浴中，藉加入一過量硫酸加以最終轉化即可。

每當透明醋酸鹽溶液中之硫酸鹽濃度趨近飽和時，該溶液較佳地可連續或間歇地滲濾通過填充有螯合樹脂之一分離柱，以將溶液中之任何殘留鉛離子分離(圖一之流程圖中之步驟 5)，其後再將溶液冷卻至 10°C 以沉澱結晶固相物質(圖一之流程圖中之步驟 6)，而此與醋酸鹽具相同陽離子之硫酸鹽所組成之結晶固相物質可經由過濾而回收(圖一之流程圖中之步驟 7)。接著可將無該硫酸鹽之透明醋酸鹽溶液再循環至，該含雜質起始材料之懸浮浴，且同時該無鉛硫酸鹽將組成一具市場銷路之副產物。

以下將記述數個範例，其僅用於闡明本發明方法之各種可能具體實施例，而無任何排除其他可能具體實施例之意。

範例 1

80 公克回收乾燥電極漿料，其具有 72%，可表示成金屬等效

物之一鉛內含物，該漿料係與三水醋酸鈉佔重量百分率 37.5%之 1000 毫升水溶液，及濃縮硫酸佔重量百分率 94 至 96%之 12.2 公克添加物，於溫度 83°C 下一同攪拌來進行處理。接著，將重量百分率 32%之過氧化氫緩慢地加至該懸浮液中(以液滴方式持續大約 10 分鐘)，直到不再清楚觀察到澄清懸浮液為止。

接著過濾熱懸浮液，且經分離之固相物質係由不可溶之鉛化合物及鉛化合物結核、電極鉛板碎片及用於製作電極漿料之例如碳黑、硫酸鋇、纖維等各種添加物，與例如沙粒、塑膠材料等雜質組成。此深灰色固相物質之總量，大約佔乾燥電極漿料固體塊以重量百分率計之 4 至 12%。

經過濾之含硫酸鉛清澈溶液，將加入氫氧化鈉，於 83°C 下攪拌，直到氧化鉛形式之沈澱幾近完成為止。此後將過濾該懸浮液，使該沈澱物與現在富含硫酸鈉之醋酸鈉溶解溶液相分離，該溶液將再循環至攪拌硫酸鉛溶解容器中，只要該溶液中之硫酸鈉含量仍保持於飽和以下即可。

當該醋酸鈉溶液中之硫酸鈉含量變為接近飽和極限時，將使該溶液滲濾通過填充有螯合樹脂之一分離柱，該螯合樹脂係例如商品型式名為 Chelex-100 或 Dowex A-1 者，然可使用任何其他等效樹脂。該樹脂填充劑可對殘留存於該硫酸鹽溶液中之極微量鉛離子，幾乎完全地進行分離。

隨後，將純化之(幾近無鉛)硫酸鹽溶液於慢速攪拌下，緩慢地冷卻至 10°C，以使硫酸鈉組成之一結晶固相物質沈澱，接著可藉過濾該懸浮液來回收該結晶固相物質，且同時將透明溶液再循環至該硫酸鉛溶解容器中。

可於 160°C 下，使藉去離子水準確地沖洗之經過濾氧化鉛加熱乾燥，只要達到重量恆定即可。

經分離之深灰色固相物質係於 50℃ 下，懸浮於重量百分率 40% 之氫氧化鈉中 15 分鐘。經分離之清澈液相物質係加入亦內含硫酸鉛之清澈醋酸溶液中，作為所需氫氧化鈉總量之部份，亦須考量存在於該溶液中呈亞鉛酸鈉之鉛本身亦可轉化為氧化(或氫氧化)鉛，以將該溶液中之所有鉛皆沈澱為氧化或氫氧化鉛(依據一較佳具體實施例)。

於試驗終止時，記錄以下之平衡質量。

用於實驗之總量 80 公克回收電極漿料中，有 4 公克之深灰色不可溶物質，其中內含有金屬鉛及例如沙粒、硫酸鋇及較少量其他物質等無關物質。

可回收氧化鉛之計算最大量為 62.05 公克，而有效回收之氧化鉛量為 62.03 公克，回收產率為 99.96%。

針對回收固體產物進行之化學分析可證實，其獨由 99.99% 純度之氧化鉛(PbO)組成，而最終回收之硫酸鈉具有大約 99.90% 之純度。

以下表格將總結詳述於上之範例 1 方法之其他四個範例具體實施例之相關狀態條件、特點及結果，但其顯示出不同選擇之狀態條件及獲致結果，其中恆使用回收自壓碎廢棄電池之同批電極漿料作為起始材料。

編號	硫酸鉛溶解溶液	反應時間及溫度	沈澱化合物	獲致之純化鉛化合物	產率 %
2	1000 毫升 醋酸鈉 @37.5%	10 分鐘 65℃	NaOH	Pb(OH) ₂	99.94
3	1000 毫升 醋酸鈉 @40.0%	8 分鐘 90℃	NaOH	PbO	99.95
4	1000 毫升 醋酸鈉 @42.5%	12 分鐘 45℃	Na ₂ CO ₃	PbCO ₃	99.91

該氧化鉛(不論直接依全濕式製程製作或藉加熱全濕式製程所製成之碳酸/次碳酸鉛而獲致)非常地適合於製備新電池之電極漿料。

使用一鉛礦物或礦物混合物作為起始材料來實現本發明方法者，可大致相似於上述具體實施例，而一必要預先步驟係儘可能將存在於礦物中之任何不同鉛鹽，轉化成硫酸鉛或氧化鉛。例如，對於方鉛礦，其為最普遍之鉛礦物，該礦物應依據一般之焙燒技術，於空氣中加熱，直到亞硫酸鉛氧化成硫酸鹽為止。其他之常見礦物硫酸鉛礦本身已由硫酸鉛組成，而無需任何預先處理。當然，(多個)礦物應細磨，以利於其處理。

圖二係由廢棄鉛電池及/或經最後細磨鉛礦之回收電極漿料，再生高純度化合物形式之鉛之一工業設備可能具體實施例概略示圖，其中該鉛礦最終將經預處理，以使同樣多之鉛化合物轉化成硫酸鉛。

圖二之圖解架構係提供上述製程變型之一多重具體實施例圖示(然而，依據各變型，已將鈉指示為醋酸鹽與為沈澱所需之純鉛化合物及選擇添加之化合物等二者之範例用選定陽離子)。

實際上，該設備大致需要三個攪拌與溫控反應器。含雜質材料將於其內懸浮於一醋酸鹽水溶液中之一第一反應器 RAC(1)，係連附至一第一固液分離器 F(1)，用於將內含硫酸鉛之溶液與該含雜質起始材料中不可溶雜質所組成之固相物質相分離。

用於沈澱高純度鉛化合物，且為圖二之多重變型圖解架構中反應器 RAC(2)、RAC(3)與 RAC(4)任一個之一第二反應器，係連附至一第二固液分離器，該分離器為相關之一 F(2)、F(3)、與 F(4)。

需要一第三且最後反應器 RAC(5)及相連附之第三且最後固液分離器 F(5)，以至少週期性地(或更佳地呈連續地)處理再循環醋酸

鹽溶液，且將其再循環至第一硫酸鹽溶解反應器 RAC(1)。該處理包括藉醋酸鹽與該醋酸鹽具相同陽離子之硫酸鹽間顯著不同之溶解度，以選擇性地結晶，加入該第二反應器中以沈澱所需鉛化合物及將其自系統中移除。必須(連續或間歇地)執行該步驟，以防止再循環醋酸鹽溶液中相同陽離子之硫酸鹽發生飽和，若該飽和發生，將造成該鹽連同硫酸鉛一同沈澱(致純化製程徒勞無益)。

依據較佳具體實施例，為確保「副產物」硫酸鹽(例如，硫酸鈉)大致無鉛，且因此於經濟上具市場銷路，該設備可包含填充有一合適螯合樹脂之一交換樹脂分離柱 C(1)，當該溶液導向選擇性之硫酸鹽結晶反應器 RAC(5)時，該溶液將通過(不論連續或週期性地)該樹脂分離柱，以針對可存在於該溶液中之殘留鉛離子進行分離。

當然，該螯合樹脂填充劑將逐步失去其活性，且必須週期性地藉循環通過分離柱(C1)醋酸一段時間，以對經分離之鉛離子實施一氣提。現在內含醋酸鉛，且用於週期性活化該交換樹脂之充斥有鉛之醋酸汽提溶液，可藉僅將其加入第一反應器 RAC(1)中而「獲處理」，如相關標線所示者。

圖二之多重具體實施例設備圖亦圖示出，於考量待處理含雜質起始材料之組成物後認為有必要時，可選用反應器 RAC(2bis)，其中仍與經分離之固相雜質相結合之殘留量鉛係呈化合物或結核形式，其無法於第一反應器 RAC(1)處置該含雜質材料期間溶解。該經分離之固相物質係懸浮於，與選定醋酸鹽具相同陽離子之氫氧化物熱濃縮溶液中，以溶解該些鉛化合物或其結核。依據一較佳具體實施例，相連附之液固分離器 F(2bis)允許自溶有亞鉛酸鈉之一氫氧化物液劑中分離出所有非鉛雜質，且該氫氧化物液劑通常可用作為第二反應器 RAC(2)或 RAC(3)中氫氧化物添加物之一

部份，而用於將該溶液中之所有鉛皆沈澱為氧化鉛或氫氧化鉛者。

【圖式簡單說明】

圖一係本案方法主要步驟流程圖，用於由廢棄鉛電池電漿黏液或鉛礦再生高純度氧化鉛，其可依選擇地製作純碳酸/次碳酸鉛、或純氧化/氫氧化鉛。

圖二係一設備簡化示圖，其可依據圖一之選擇性製程流，由廢棄鉛電池電漿黏液或鉛礦，選擇性地再生如純碳酸/次碳酸鉛或純氧化/氫氧化鉛之高純度鉛化合物。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99124261 G06 2/06 (2006.01)

※申請日：99.7.23 ※IPC 分類：G06 2/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) G06 2/04 (2006.01)

由廢棄鉛電池及/或鉛礦之回收電極漿料黏液再生高純度鉛化合物形式之鉛 B01 1/08 (2006.01)

Reclaiming of lead in form of high purity lead compound from recovered electrode paste slime of dismissed lead batteries and/or of lead minerals

二、中文發明摘要：

一種使拋棄鉛電池及/或鉛礦之含雜質電極漿料或黏液中鉛內含物以高純度鉛化合物形式再生之全濕式方法，其步驟包括：

- a) 將內含材料之含雜質鉛懸浮於一屬鹽類之一硫酸鉛溶解水溶液中，該鹽類係屬於醋酸鈉、鉀、及銨所組成之群；
- b) 將一足夠劑量之硫酸加入懸浮液中，使所有氧化鉛轉化成可溶解於醋酸鹽溶液中之硫酸鉛，將一適合劑量之過氧化氫或一亞硫酸鹽加入懸浮液中，或將亞硫酸酐起泡通過其中，使任何二氧化鉛還原成氧化鉛，其最終可由硫酸轉化成可溶解硫酸鉛；
- c) 將內含已溶解硫酸鉛之一清澈醋酸鹽溶液與包含所有未溶解化合物及雜質之一固相殘留物相分離；
- d) 將與該硫酸鉛溶解溶液之醋酸鹽具相同陽離子之碳酸鹽或氫氧化物加至該經分離之硫酸鉛溶液，以分別沈澱出高純度之碳酸/次碳酸鉛或氧化或氫氧化鉛，同時形成可溶解於該醋酸鹽溶液中之該陽離子硫酸鹽；及
- e) 將該經沈澱之高純度鉛化合物，與現亦內含有具相同陽離子硫

酸鹽之醋酸鹽溶液相分離。

與該經沈澱鉛化合物相分離，亦內含有具相同陽離子硫酸鹽之醋酸鹽溶液，係再循環至步驟 a)，及連續或週期性地將與該經沈澱鉛化合物相分離之溶液至少一部份冷卻，以造成與該醋酸鹽具相同陽離子之硫酸鹽選擇性結晶，並將其當作一副產物而移除，使該溶液中該相同陽離子硫酸鹽含量維持於飽和極限以下。

或可依選擇地，以熱濃縮之與所選醋酸鹽具相同陽離子之氫氧化物處理，包括有不可溶鉛化合物及/或未溶解鉛化合物結核之經分離固相物質，以將該等鉛化合物及/或未溶解鉛化合物結核轉化成可溶解亞鉛酸鹽，且經分離之含鹼性液劑鉛可加至清澈醋酸溶液中，以使所有可再生鉛依高純度氧化或氫氧化鉛形成沈澱。

三、英文發明摘要：

An all-wet process for reclaiming the lead content of impure electrode paste or slime from discarded lead batteries and/or lead minerals, in form of high purity lead compound, comprises

- a) suspending the impure lead containing material in a lead sulphate dissolving aqueous solution of a salt belonging to the group composed of the acetates of sodium, potassium and ammonium;
- b) adding to the suspension sulphuric acid in an amount sufficient to convert all lead oxides to lead sulphate soluble in the acetate salt solution and slowly adding to the suspension either hydrogen peroxide or a sulphite or bubbling sulphurous anhydride through it, in a measure adapted to reduce any lead dioxide to lead oxide converted eventually to soluble lead sulphate by the sulphuric acid;
- c) separating a limpid acetate salt solution containing dissolved lead sulphate from a solid phase residue including all undissolved

compounds and impurities;

- d) adding to the separated solution of lead sulphate either carbonate or hydroxide of the same cation of the acetate salt of the lead sulphate dissolving solution for precipitating highly pure lead carbonate/oxycarbonate or lead oxide or hydroxide, respectively, while forming sulphate of the cation, soluble in the acetate salt solution; and
- e) separating the precipitated high purity lead compound from the acetate salt solution now containing also sulphate of the same cation of the acetate salt.

The acetate salt solution containing also sulphate of the same cation of the acetate salt separated from the precipitated compound of lead is re-cycled to step a) and the content of sulphate of the same cation in the solution is maintained below saturation limit by continuously or periodically cooling at least a portion of the solution separated from the precipitated lead compound to cause selective crystallization of sulphate salt of the same cation of the acetate salt and removing it as a by-product.

Optionally, the separated solid phase comprising insoluble compounds of lead and/or undissolved concretions of lead compounds is treated in hot concentrated hydroxide of the same cation of the selected acetate salt and converting these compounds of lead and/or undissolved concretions of lead compounds to soluble plumbites, and the separated lead containing alkaline liquor may be added to the limpid acetate solution for precipitating all reclaimable lead in form of high purity lead oxide or hydroxide.

七、申請專利範圍：

1. 一種使拋棄鉛電池及/或鉛礦之含雜質電極漿料或黏液中鉛內含物以純化鉛化合物形式再生之方法，其步驟包括：
 - a) 將內含材料之含雜質鉛懸浮於一屬鹽類之一硫酸鉛溶解水溶液中，該鹽類係屬於醋酸鈉、鉀及銨所組成之群；
 - b) 將一足夠劑量之硫酸加入懸浮液中，使所有氧化鉛轉化成可溶解於醋酸鹽溶液中之硫酸鉛，及將一適合劑量之過氧化氫或亞硫酸鹽緩慢加入懸浮液中，或將亞硫酸酐起泡通過其中，使任何二氧化鉛還原成氧化鉛，其最終可由硫酸轉化成可溶解硫酸鉛；
 - c) 將內含已溶解硫酸鉛之一清澈醋酸鹽溶液，與包含所有未溶解化合物及雜質之一固相殘留物相分離；
 - d) 將與該硫酸鉛溶解溶液之醋酸鹽具相同陽離子之碳酸鹽或氫氧化物加至經分離之硫酸鉛溶液，以分別沈澱出高純度之碳酸/次碳酸鉛或氧化或氫氧化鉛，且同時形成可溶解於該醋酸鹽溶液中之該陽離子硫酸鹽；
 - e) 將該經沈澱之純化鉛化合物，與現亦內含有與該醋酸鹽具相同陽離子硫酸鹽之醋酸鹽溶液相分離。
2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中與該經沈澱鉛化合物相分離，亦內含有與該醋酸鹽具相同陽離子硫酸鹽之醋酸鹽溶液，係再循環至步驟 a)，及連續或週期性地將與該經沈澱鉛化合物相分離之溶液至少一部份冷卻，以造成與該醋酸鹽具相同陽離子之硫酸鹽選擇性地結晶，並將其當作一副產物而移除，使溶液中增加之該相同陽離子硫酸鹽含量維持於飽和極限以下。
3. 根據申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中於冷卻以選擇性地

沈澱與該醋酸鹽具相同陽離子硫酸鹽前，使該溶液與可分離該溶液中任何殘留鉛離子之一螯合樹脂相接觸，使於冷卻時選擇性地沈澱出，與該醋酸鹽具相同陽離子之大致無鉛硫酸鹽。

4. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該選擇性溶解硫酸鉛係藉由將該含雜質材料懸浮於一醋酸鈉水溶液中，於介於 20℃ 至沸點之間之一溫度下持續介於 5 至 180 分鐘之間之一攪拌時間而實施，該水溶液係具有每 100 公克水中含 10 公克至 120 公克鹽類之一濃度者。
5. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該選擇性溶解硫酸鉛係藉由將該含雜質材料懸浮於一醋酸銨水溶液中，於介於 20℃ 至沸點之間之一溫度下持續介於 5 至 180 分鐘之間之一攪拌時間而實施，該水溶液係具有每 100 公克水中含 20 公克至 120 公克鹽類之一濃度者。
6. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該選擇性溶解硫酸鉛係藉由將該含雜質材料懸浮於一醋酸鉀水溶液中，於介於 20℃ 至沸點之間之一溫度下持續介於 5 至 180 分鐘之間之一攪拌時間而實施，該水溶液係具有每 100 公克水中含 20 公克至 120 公克鹽類之一濃度者。
7. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其尚包括將該包含所有未溶解化合物及雜質之經分離固相殘留物懸浮於，與該選定醋酸鹽具相同陽離子之熱濃縮氫氧化物中，以將無法溶解於該醋酸鹽溶液中之鉛化合物或其結核轉化及溶解，而呈陽離子氫氧化物之亞鉛酸鹽形式，將內含鹼性液劑之一亞鉛酸鉛與內含於該起始材料中之一固相雜質相分離及將該經分離含液劑鉛加至該經分離醋酸溶液中，以將所有可再生鉛沈澱為純化之氧化或氫氧化鉛。

8. 一種使拋棄鉛電池及/或鉛礦之含雜質電極漿料或黏液中鉛內含物以純化鉛化合物形式再生之設備，其包括：
- a) 一第一反應器(RAC(1))，具有一攪拌與加熱裝置，用於將含雜質材料懸浮於屬醋酸鈉、鉀及銨所組成之群之一鹽類硫酸鉛溶解水溶液中，一控制硫酸添加用裝置，及一控制試劑添加用裝置，該試劑係屬於過氧化氫、亞硫酸鈉及亞硫酸酐所組成之群者；
 - b) 一第一固液分離器(F1)，與該第一反應器串接，用於將不可溶鉛化合物及/或未溶解鉛化合物結核及雜質所組成之一固相物質，與一清澈醋酸鹽及硫酸鉛溶液相分離；
 - c) 一第二反應器(RAC(2)、RAC(3)、RAC(4))，適用於裝盛，於該第一固液分離器(F1)中分離出之清澈醋酸鹽水溶液及硫酸鉛溶液，其具有一攪拌與加熱裝置及一添加裝置，用於將與該醋酸鹽具相同陽離子之一碳酸鹽或一氫氧化物加至該溶液中，以分別沈澱出不可溶之碳酸/次碳酸鉛、或氧化或氫氧化鉛，並形成可溶解於該水溶液中、與該醋酸鹽具相同陽離子之硫酸鹽；
 - d) 一第二固液分離器(F(2)、F(3)、F(4))，與該第二反應器(RAC(2)、RAC(3)、RAC(4))串接，用於將沈澱於該第二反應器中之該鉛化合物所組成之固相物質，與現亦內含有與該醋酸鹽具相同陽離子硫酸鹽之一醋酸鹽水溶液相分離；
 - e) 一再循環用裝置，用於將於該第二反應器(RAC(2)、RAC(3)、RAC(4))中分離出之溶液再循環至該第一反應器(RAC(1))；
 - f) 一第三反應器(RAC(5))，具有一攪拌裝置及一控制冷卻及/或加熱用裝置，用於將該第二固液分離器(F(2)、F(3)、F(4))

中分離出，可再循環至第一反應器(RAC(1))之該溶液部份中作一需連續或週期性處理，以選擇性地將內含於該溶液中，與該醋酸鹽具相同陽離子之硫酸鹽結晶；

- g) 一第三固液分離器(F(5))，可於後續再循環至第一反應器(RAC(1))之該再循環溶液處理部份中，將第三反應器(RAC(5))中結晶之與該醋酸鹽具相同陽離子之硫酸鹽分離出。
9. 根據申請專利範圍第 8 項所述之設備，其尚包括一填充有螯合樹脂分離柱，連續或週期性將該再循環溶液需處理部份通過分離柱，於該溶液加入第四反應器(RAC(5))前，對來自該溶液之殘留鉛離子進行分離，而可選擇性地使內含於該溶液中，與該醋酸鹽具相同陽離子之硫酸鹽結晶。
10. 根據申請專利範圍第 9 項所述之設備，其尚包括一氣提用裝置，用於使醋酸循環通過該分離柱，以週期性地自該螯合樹脂氣提出，經分離之鉛離子，及一加入用裝置，用於將該循環醋酸加至第一反應器(RAC(1))。
11. 根據申請專利範圍第 8 項所述之設備，其尚包括一第四反應器(RAC(2bis))，具有一攪拌與加熱裝置，用於使包括有不可溶鉛化合物及/或未溶解鉛化合物結核之該經分離固相物質，懸浮於與該選定醋酸鹽具相同陽離子之熱濃縮氫氧化物中，且將該等鉛化合物及/或未溶解鉛化合物結核轉化成可溶解亞鉛酸鹽；一第四固液分離器(F(2bis))，用於將內含鹼性液劑之鉛與一固相雜質相分離；及一加入用裝置，用於將該含鹼性液劑之鉛加入該第二反應器(RAC(2)，RAC(3))中，以使所有可再生鉛沉澱成高純度氧化或氫氧化鉛。
12. 根據申請專利範圍第 8 項所述之設備，其尚包括一烘箱，呈破

酸及/或次碳酸或氫氧化鉛形式之該經分離鉛化合物，係於該烘箱中分別分解成氧化鉛及二氧化碳或水。

:

..

:

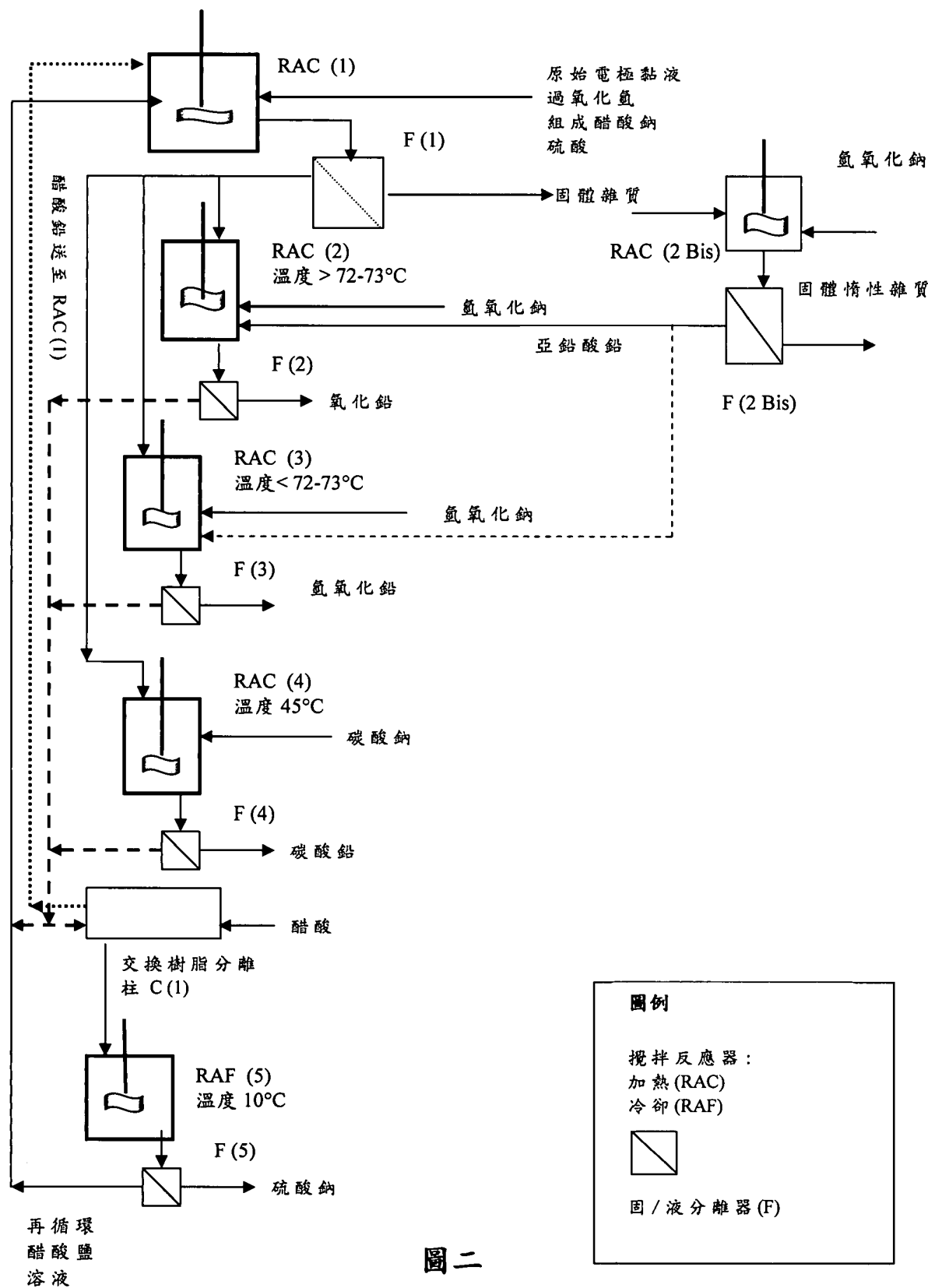
-

-

	步驟	←輸入物質 →輸出物質
(1)	還原、硫酸化、及溶解	←原始電極黏液 ←組成醋酸鈉 ←硫酸 ←過氧化氫 ←再循環之醋酸鹽滌濾溶液
(2)	過濾	→不可溶化合物及固體雜質
(3)	形成氧化物> 72-73°C	←氫氧化鈉
	形成氫氧化物< 72-73°C	←氫氧化鈉
	形成碳酸鹽	←碳酸鈉
(4)	過濾	→氧化鉛或 →氫氧化鉛或 →碳酸鉛
(5)	純化溶液	→醋酸鉛送至(1) ←醋酸
(6)	結晶	
(7)	過濾	→硫酸鈉
(8)	可溶解鹽類 溶液再循環至(1)	

	步驟	←輸入物質 →輸出物質
(2 Bis)	來自步驟(2)之不可溶化合物 及固體雜質	←氫氧化鈉
(2 Bis)	過濾	→不可溶化合物 →可溶解亞鉛酸鉛送至步驟(3)

圖一



圖二

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(二)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵之化學式：