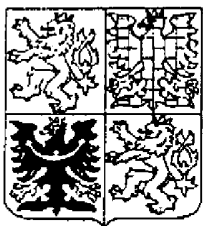


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 11.09.92

(40) 16.03.94

(21) 2807-92

(13) A3

5(51)

H 01 M 4/16

H 01 M 10/54

(71) M.A. INDUSTRIES, INC., Peachtree City, Georgia, US;

(72) Masante Roberto, Casalborgone(Torino), IT;
Serracane Claudio, Villastellone(Torino), IT;

(54) Způsob výroby kovového olova

(57) Řešení spočívá ve způsobu výroby kovového olova z materiálu, obsahujícího oxid olovičitý a/nebo kovové olovo, při němž se olovo z materiálu rozpouští a pak se provádí elektrolyza za ukládání rozpuštěného olova na katodě. Rozpouštěcí stupeň se provádí při použití kyselého elektrolytu v přítomnosti dvojice látek, vytvářející redox systém a mající mezi svým oxidovaným a redukovaným oxidačním stavem potenciál pro redukci oxidu olovičitého a/nebo oxidaci olova při možnosti regenerace tohoto systému v průběhu elektrochemické deposice rozpuštěného olova. Způsob podle vynálezu je zvláště vhodný pro zpracování použitých olověných akumulátorů.

Průřez	020189
Průřez	00110
Průřez	21 IV 93

Způsob výroby kovového olova

Oblast vynálezu

Vynález se týká způsobu výroby kovového olova z materiálu, obsahujícího oxid olova a/nebo kovové olovo, zejména z materiálu ze starých akumulátorů.

Dosavadní stav techniky

Účinný materiál z akumulátorů, obvykle pastovité konsistence je tvořen v podstatě PbO_2 , Pb , $PbSO_4$ a organickými přísadami.

Při postupech jimiž se získává zpět olovo se obvykle převádí síran olovnatý vstupní, známém jako desulfurace, na sloučeniny (například uhličitany nebo oxid olovnatý), které je možno v následujícím stupni rozpouštět.

Desulfurovaná pasta se pak zpracovává působením roztoku kyseliny k odstranění veškerého rozpustného olova.

V současné době dochází v průběhu všech známých postupů k desulfuraci aktivního materiálu z akumulátorů tak, že se tyto materiály uvádějí do reakce s uhličitany nebo hydroxidy. Sulfát se tak převede na rozpustnou formu (například na síran sodný nebo síran amonný) a pak se z pasty odstraní.

Pastu po působení uhličitany je možno zpracovat působením tepla při poměrně nízkých teplotách 800 až 900 °C, čímž dochází k vytvoření menšího množství emisí než v případě nezpracovaných past vzhledem k nepřítomnosti oxidů síry.

Avšak i při tepelném zpracování stále ještě dochází k vysokému stupni znečištění a následné odstranění vedlejších produktů je velmi obtížné.

Alternativou vzhledem k tomuto pyrometalurgickému postupu mohou být elektrochemické postupy pro extrakci olova.

Při těchto postupech dochází k rozpuštění sloučenin olova ve vhodném rozpouštědle a roztoky se podrobí elektrolýze, olovo se ukládá na katodě ve formě čistého kovu. Vzhledem k tomu, že postup se provádí ve vodném roztoku, nedochází k problémům s dýmy nebo s prachem a nepříznivý vliv na životní prostředí je proto podstatně nižší.

Hlavním problémem při zpracování uvedených past hydrometalurgickými postupy je přítomnost oxidu olovičitého PbO_2 v aktivním materiálu baterie.

Tato látka je ve skutečnosti velmi odolná proti působení kyselin, které se při těchto postupech obvykle užívají.

Byla proto navržena řada postupů pro zpracování PbO_2 na rozpustné látky. Tyto publikace jsou uvedeny v chronologickém pořadí:

C.E.Tucker	US 1 148 062
W.C.Smith	US 1 752 356
J.H.Calbeck	US 1 911 604
A.F.Gaumann	US 4 107 007
M.F.Elmore	US 4 118 219
U. Duccati	US 4 460 442
Fracchia	EP 313153

Postupy, navrhuující pražení materiálu při vysoké teplotě v redukční atmosféře trpí týmiž problémy jako svrchu uvedené postupy s použitím tepla (prach, kouřové plyny apod.).

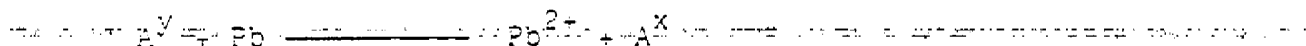
Všechny postupy, prováděné za vlhka, na druhé straně řeší problém použitím reakcí, které rovněž nejsou přijatelné vzhledem k tomu, že v některých případech vedou ke vzniku $PbSO_4$ a tuto látku je nutno přivádět zpět do desulfuračního stupně, nebo je naopak nutno použít reakčních činidel, která nelze regenerovat (H_2O_2 , Pb , NH_4SO_3), což zvyšuje náklady na provádění postupu.

Vynález si klade za úkol navrhnout postup, prostý nevýhod svrchu uvedených postupů.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří způsob výroby kovového olova z materiálu, obsahujícího oxid olovičitý a/nebo kovové olovo, při němž se olovo z materiálu rozpouští a pak následuje elektrolytický stupeň s ukládáním rozpuštěného olova na katodu; přičemž rozpouštění, se provádí při použití kyselého elektrolytu v přítomnosti dvojice látek, vytvářející redox systém a mající mezi svým oxidovaným a redukováným oxidačním stupněm potenciál pro redukci oxidu olovičitého a/nebo oxidaci olova při možnosti regenerace tohoto systému v průběhu elektrochemické deposice rozpuštěného olova.

Pod pojmem "dvojice látek, vytvářející redox systém" se rozumí sloučeniny nebo prvky organického nebo anorganického původu, které mohou existovat v oxidované a redukované formě a které mezi těmito dvěma stavy mají potenciál pro redukci PbO_2 a/nebo pro oxidaci olova podle následujících reakcí:



a které je rovněž možno regenerovat na elektrodách běžného elektrolytického zařízení bez současného ukládání nebo degradace.

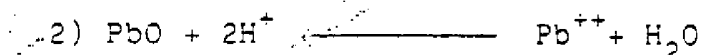
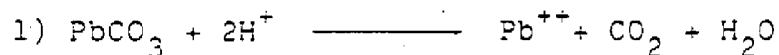
S výhodou obsahuje uvedená dvojice látek kov, který má několik valenčních stavů, jak tomu je například u následujících skupin periodického systému:
skupina Ti (IVB), skupina vanadu (VB), skupina chromu (VIB), skupina manganu (VIIB) triada Fe skupiny VIII a lanthanidy.

Z těchto kovů byly jako výhodné prokázány titan, vanad, Ce a železo.

Způsob podle vynálezu se užívá zvláště pro získávání a znovuzískávání olova z aktivního materiálu vybitých akumulátorů, který typicky obsahuje olovo, oxid olovičitý a síran olovnatý.

Podle prvního provedení se nejprve v prvním stupni provádí desulfurace aktivního materiálu jeho karbonací s následným zpracováním karbonované pasty roztokem kyseliny fluoroborité, fluorokřemičité, sulfamové nebo alkansulfonové o 1 až 4 atomech uhlíku.

V tomto stupni dochází k následujícím reakcím:

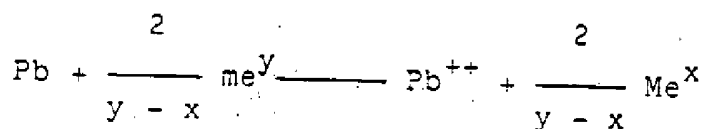
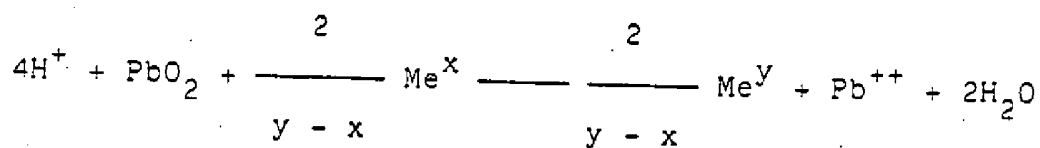


PbO a PbCO₃ se snadno rozpouštějí za širokého rozmezí podmínek, při nichž se postup provádí.

Roztok kyseliny, obsahující rozpouštěné olovo se oddělí a přivádí do stupně, v němž dochází k elektrochemickému ukládání olova.

Oddělený zbytek, tvořený převážně PbO₂, Pb a organickými látkami, se přivádí do rozpouštěcího stupně.

V průběhu tohoto stupně se na zbytek znovu působí roztokem kyseliny, k němuž byla přidána dvojice redox látek Me^x/Me^y (Me^x v redukované, Me^y v oxidované formě), s výhodou obsahující kov ze svrchu uvedené skupiny kovů a schopná redukovat PbO₂ a oxidovat Pb na Pb⁺⁺.



Reakce probíhá velmi rychle při teplotě místnosti a přidávaný kov se v průběhu reakce nespotřebovává.

Typicky se kov, který tvoří část redox dvojice látek, k elektrolytu přidává v koncentraci 0,01 až 10 M.

Použitým elektrolytem může být vodný roztok kyseliny s následujícími vlastnostmi:

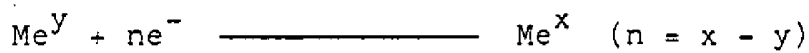
- roztok může udržet značné množství Pb⁺⁺ v roztoku,
- roztok nereaguje s redox systémem,

roztok není degradován stykem s elektrodami v průběhu elektrolytického stupně,

- roztok dovoluje provádění elektrolytického stupně za výhodných podmínek.

S výhodou se jako elektrolyt s obsahem kyseliny použije vodný roztok kyseliny fluoroborité, fluorokřemičité, sulfamové nebo alkansulfonové s obsahem 1 až 4 atomů uhlíku v koncentraci až 800 g/litr. V případě kyseliny fluoroborité je výhodná koncentrace 20 až 500 g/litr.

Roztok s obsahem Pb^{++} a dvojice redox látek Me^X/Me^Y se užije pro elektrolyzu, při níž dochází k ukládání olova a současně se tvoří správný poměr Me^X/Me^Y podle následujících rovnic:



Je také možno použít dvojici redox látek, které mohou být regenerovány na anodě elektrolytické buňky.

Dvojice redox látek může také být alespoň částečně regenerována tak, že se elektrolyt z rozpouštěcího stupně uvede do styku s kovovým olovem paralelně s elektrochemickým ukládáním. K tomuto účelu je s výhodou možno použít olověnou drť, která je velmi levná.

Rovněž je možno postupovat tak, že se rozpouštěcí stupeň v přítomnosti dvojice redox látek podle vynálezu provádí jako první stupeň zpracování aktivního materiálu z akumulátorů, to znamená přímo s použitím materiálu, kte-

rý nebyl podroben desulfuraci a stále ještě obsahuje síran olovnatý, oxid olovičitý a olovo.

V tomto případě se po rozpuštění kyselý roztok, obsahující rozpuštěné olovo a dvojici redox látek přímo užije k elektrochemickému ukládání olova a zbytek, obsahující síran olovnatý je možno podrobit desulfuraci karbonací a rozpustit v kyselině.

Výhodu použití redox dvojice látek je tedy možno shrnout následujícím způsobem:

- I. Neužijí se žádná další reakční činidla, pouze elektrická energie, nutná pro opětné dosažení rovnováhy ve dvojici.
- II. Nepřidávají se žádné nežádoucí prvky nebo sloučeniny, například hydrogensířičitan amonný k redukci oxidu olovičitého.
- III. Nevyvíjejí se žádné plyny ani nedochází ke tvorbě pěny.

Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady, které však nemají sloužit k omezení rozsahu vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

500 g karbonované pasty s obsahem olova přibližně 70 % (ve formě PbCO_3 40 až 50 %, PbO 3 až 7 %, PbO_2 35 až 40 %, Pb 4 až 7 %, inertní složky 4 až 6 %) se uvede do styku s 3 litry vyčerpaného elektrolytu, obsahujícího:

25 g/l Pb a

175 g/l volného HBF_4

Po jednohodinovém míchání, filtraci a promytí se získá zbytek o hmotnosti 230 g zbytku, který obsahuje:

voda	17,5 %
Pb	61,5 % (jako PbO_2 = 71 %)
inertní látky	8,2 %

a 2,9 litru elektrolytu, který obsahuje:

89 g/l	Pb
116 g/l	volného HBF_4

z elektrolytu se extrahuje 185 g kovového Pb elektrolýzou, čímž se opět získá elektrolyt původního složení.

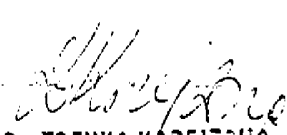
Na 230 g zbytku s obsahem 71 % PbO_2 se působí 2 litry roztoku, obsahujícího:

25 g/l	Pb
15 g/l	Ti^{+++}
30 g/l	volného HBF_4

Po 15 minutách se směs zfiltruje, pevný podíl je tvořen inertními látkami a roztok je možno podrobit elektrolýze.

Elektrolýzou s 50% průměrnou distribucí proudu mezi ukládáním a regenerací bylo získáno 140 g Pb a Ti^{4+} byl opět redukován na Ti^{3+} , roztok kyseliny fluoroborité byl tak připraven pro následující stupeň.

Zastupuje:


Dr. ZDENKA KOREJŠOVÁ

P A T E N T O V É N Á R O K Y

ÚŘAD
PRŮMYŠLENÉHO
VLASTNICTVÍ
PŘÍL.

21 IV 93
00010
1122189

1. Způsob výroby kovového olova z materiálu, obsahujícího oxid olovičitý a/nebo kovové olovo, při němž se olovo z materiálu rozpouští a pak se provádí elektrolyza za ukládání rozpuštěného olova na katodě, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se rozpouštěcí stupeň provádí při použití kyselého elektrolytu v přítomnosti dvojice látek, vytvářející redox systém a mající mezi svým oxidovaným a redukováním oxidačním stavem potenciál pro redukci oxidu olovičitého a/nebo oxidaci olova při možnosti regenerace tohoto systému v průběhu elektrochemické deposice rozpuštěného olova.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dvojice látek, vytvářející redox systém zahrnuje kov, přidaný k elektrolytu a zvolený ze skupiny kovů z následujících skupin periodického systému: skupina titanu IVB, skupina vanadu VB, skupina chromu VI $\bar{B}$, skupina manganu VIIB, triada železa VII a lanthanidy.
3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dvojice látek, vytvářející redox systém obsahuje kov ze skupiny titan, vanad cer a železo.
4. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se redox systém regeneruje na katodě v průběhu elektrochemického ukládání olova.
5. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se redox systém regeneruje na anodě v průběhu elektrochemického ukládání olova.

6. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v y -
z n a ě u j í c í s e t í m, že redox systém je alespoň
částečně regenerován stykem elektrolytu z rozpouštěcího
stupně včetně redox systému s kovovým olovem souběžně s e-
lektrochemickým ukládáním.

7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 2 až 6, v y -
z n a ě u j í c í s e t í m, že se kov, který je součás-
tí redox systému do elektrolytu přidává v molární koncent-
raci 0,01 až 10 % molárních.

8. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, v y -
z n a ě u j í c í s e t í m, že se jako elektrolyt uži-
je vodný roztok s obsahem kyseliny fluoroborité, fluorokře-
mičité, sulfamové nebo alkansulfonové o 1 až 4 atomech uh-
líku v koncentraci až 800 g/litr.

9. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, v y -
z n a ě u j í c í s e t í m, že se materiál, užitý v
rozpouštěcím stupni získává z aktivního materiálu použitých
olověných akumulátorů.

10. Způsob podle nároku 9, v y z n a ě u j í c í
s e t í m, že se

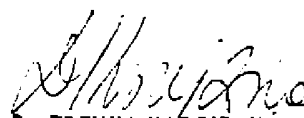
- aktivní materiál z použitých olověných akumulátorů se
podrobí desulfuraci karbonací,
- karbonovaný aktivní materiál se zpracovává působením ky-
seliny k rozpuštění karbonátů a
- nerozpuštěný podíl postupuje do rozpouštěcího stupně.

11. Způsob podle nároku 10, v y z n a ě u j í c í
s e t í m, že se zpracování provádí kyselinou fluorobori-
tou, fluorokřemičitou, sulfamovou nebo alkansulfonovou o
1 až 4 atomech uhlíku.

12. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, v y -
z n a č u j í c í s e t í m, že materiál, který se zpra-
covává v rozpouštěcím stupni je tvořen aktivním materiálem
použitých olověných akumulátorů, přičemž nerozpustný podíl
z rozpouštěcího stupně se podrobí desulfuraci karbonací a
následným zpracováním kyselinou.

13. Použití roztoku kyseliny, k němuž byl přidán kov
jako součást redox systému, , který má mezi svým oxidovaným
a redukováným oxidačním stupněm potenciál pro redukci oxidu
olovičitého a/nebo oxidaci olova, k rozpouštění materiálu,
obsahujícího oxid olovičitý a/nebo olovo.

Zastupuje:


Dr. ZDENKA KOREJŠOVÁ