

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 036722

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.11

(21) Номер заявки
201791004

(22) Дата подачи заявки
2015.05.13

(51) Int. Cl. *H01M 10/54* (2006.01)
H01M 10/06 (2006.01)

(54) УЛУЧШЕННЫЕ УСТРОЙСТВА И СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ, НЕ ТРЕБУЮЩИЙ ПЛАВЛЕНИЯ

(31) PCT/US2014/066142

(32) 2014.11.18

(33) US

(43) 2017.12.29

(86) PCT/US2015/030626

(87) WO 2016/081030 2016.05.26

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АКВА МЕТАЛС ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
Дауэрти Брайан, Кинг Майкл
Джон, Кларк Роберт Льюис, Кларк
Стивен Р., Гурвиц Майкл Дэвид (US)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) US-A1-20140131220
US-A-3772003
US-A1-20060091017
US-A-5520794
WO-A1-2013152260

(57) Свинец из лома свинцово-кислотной батареи извлекают в форме двух отдельных производственных потоков в виде чистой свинцовой решетки и в виде свинца высокой чистоты без применения плавления. В предпочтительных аспектах извлечение свинца проводят с применением непрерывного процесса, в котором применяют водный растворитель для электрообработки и электроочистки. Отработанный растворитель для электрообработки и/или основание, используемые для обработки свинцовой пасты из лома свинцово-кислотной батареи, могут быть повторно использованы в процессе извлечения.

B1

036722

036722

B1

Настоящая заявка испрашивает приоритет на основании заявки на патент PCT No. PCT/US14/66142, поданной 18 ноября 2014 г.

Область техники

Область настоящего изобретения относится к переработке свинцово-кислотных аккумуляторов, в частности устройств и способов, в которых применяют водные растворы, которые также не требуют плавления, и которые можно осуществлять непрерывным образом.

Уровень техники

Описание уровня техники включает информацию, которая может быть полезной для понимания настоящего изобретения. Указанные сведения не являются подтверждением того, что какая-либо информация, представленная в настоящем документе, является уровнем техники или имеет отношение к заявленному в настоящем документе изобретению, или что любая публикация, конкретным или неявным образом упомянутая, является предшествующим уровнем техники.

Кислотно-свинцовые аккумуляторы (LAB) представляют собой самый большой класс аккумуляторов, используемых в настоящее время. Они необходимы для применения в областях, начиная от запуска автомобильных двигателей, обеспечения аварийного резервного питания для центров обработки данных и питания промышленных и рекреационных транспортных средств, таких как вилочные погрузчики и тележки для гольфа. В отличие от любого другого типа аккумуляторов LAB перерабатываются практически на 100%, и это свойство приводит к тому, что они являются самым перерабатываемым продуктом. В то время как производство LAB растет со средней скоростью примерно 5% в год во всем мире, производство нового свинца из руды становится все более трудным, поскольку богатые свинцовыми рудами месторождения истощаются. Неудивительно, что срочно необходимы новые и более эффективные способы переработки свинца.

К сожалению, вся или почти вся текущая переработка свинца из LAB по-прежнему основана на технологии плавления свинца, первоначально разработанной более 2000 лет назад для производства свинца из рудных тел. Плавление свинца представляет собой пирометаллургический процесс, в котором свинец, оксиды свинца и другие соединения свинца нагревают до примерно 1600°F (871°C), а затем смешивают с различными восстанавливающими агентами для удаления оксидов, сульфатов и других материалов, не содержащих свинец. На фиг. 1 изображена типичная операция плавления предшествующего уровня техники, начинающаяся с измельчения материалов LAB.

К сожалению, плавление свинца представляет собой способ, сильно загрязняющий окружающую среду, создавая значительное загрязнение воздуха (например, свинцовую пыль, CO₂, мышьяк, SO₂), твердые отходы (шлак, содержащий свинец) и жидкие отходы (например, серную кислоту, соли мышьяка), и проблемы загрязнения окружающей среды привели к закрытию многих плавильных заводов в США и других западных странах. Миграция и расширение плавильных заводов в менее контролируемых странах привели к крупномасштабному загрязнению и высоким уровням загрязняющего свинца для человека.

Получение разрешений на плавильные заводы свинца становится все более трудным, и плавильные установки обычно дороги для строительства и эксплуатации, что усложняет ситуацию. Следовательно, выгодная эксплуатация плавильных установок зависит от масштаба. Таким образом, существует тенденция создавать более крупные и централизованные плавильные предприятия, что противоречит логистике отрасли LAB, для которой желательна рассредоточенная переработка и расположение производства вблизи объектов, на которых применяют LAB. В результате только крупнейшие компании, производящие LAB, смогли оправдать и эксплуатировать плавильные заводы, в то время как другие компании полагаются на производителей вторичного свинца, чтобы перерабатывали их аккумуляторы и поставляли им свинец. Это может затруднить соответствие производителей LAB более жестким требованиям к контролю "полного цикла", например, международному стандарту ISO 14000.

С технической точки зрения следует принимать во внимание, что плавление свинца было разработано для производства свинца из свинцовой руды (прежде всего галенита или сульфида свинца). Однако химия переработанных свинцово-кислотных аккумуляторов значительно отличается от химии плавления свинцовых руд. Таким образом, такое плавление свинца является принципиально неэффективным способом переработки свинца.

Были предприняты различные попытки отказа от операций плавления и применения более экологически благоприятных решений. Например, в патенте США № 4927510 (Olper и Fracchia) описано извлечение по существу всего свинца в чистой металлической форме из измельченного аккумулятора после процесса десульфатации. Все заявки и публикации, указанные в настоящем документе, включены посредством ссылок в той же степени, как если бы каждая отдельная публикация или патентная заявка были намеренно и индивидуально указаны для включения посредством ссылки. Если определение или использование термина во включенной ссылке является противоречивым или противоречит определению этого термина, представленному в настоящем документе, применяют определение этого термина, приведенное в настоящем документе, и определение этого термина, приведенное в ссылке, не применяют. К сожалению, патент '510 по-прежнему требует применения фторсодержащего электролита, что является в равной степени проблематичным.

Для преодоления некоторых трудностей, связанных с фторсодержащим электролитом, десульфори-

рованные активные свинцовые материалы, растворяли в метансульфоновой кислоте, как описано в патенте США № 5262020 (Masante и Serracane) и в патенте США № 5520794 (Gernon). Однако, поскольку сульфат свинца довольно плохо растворим в метановой сульфоновой кислоте, предварительная десульфурация по-прежнему необходима, а остаточные нерастворимые материалы обычно снижают общий выход до экономически непривлекательного уровня. Для улучшения, по меньшей мере, некоторых аспектов, связанных с сульфатом свинца, можно добавить кислород и/или метансульфонат железа, как описано в публикации международной патентной заявки № WO 2014/076544 (Fassbender и др.), или смешанные оксиды могут быть получены, как описано в публикации международной патентной заявки № WO 2014/076547 (Fassbender и др.). Однако, несмотря на улучшение выхода, по-прежнему существует несколько недостатков. Среди прочего, повторное применение растворителей в этих способах часто требует дополнительных усилий, а остаточные сульфаты все еще теряются в форме отходов. Кроме того, при нарушениях технологического режима или отключениях электроэнергии (что нередко происходит при извлечении электролитического свинца) слой металлического свинца будет переходить обратно в электролит при традиционных электролитических способах восстановления, пока катод не будет удален, а свинец снят, делая периодический процесс в лучшем случае проблематичным.

Таким образом, несмотря на то, что в данной области известны многочисленные способы переработки свинца, все или почти все из них имеют один или несколько недостатков. Таким образом, по-прежнему существует потребность в улучшенных устройствах и способах переработки свинцово-кислотных аккумуляторов, не требующих плавления, особенно в непрерывном режиме.

Краткое описание изобретения

Предмет изобретения относится к различным устройствам, системам и способам переработки материала свинцового аккумулятора, в которых применяют растворитель для электрообработки для избирательного растворения активного материала на основе свинца (например, PbO , PbO_2 и в некоторых вариантах реализации $PbSO_4$) для извлечения металлического свинца, а также регенерации и повторного применения растворителей и других необходимых в способе реагентов. Растворенный свинец извлекают путем электроосаждения, предпочтительно непрерывным способом, в то время как чистую твердую свинцовую металлическую решетку извлекают из обогащенного ионами свинца растворителя для электрообработки.

В одном варианте реализации концепции настоящего изобретения свинцовые материалы, извлекают из свинцово-кислотных аккумуляторов путем приведения активного материала на основе свинца в контакт с растворителем для электрообработки для получения растворителя для электрообработки с сольватированными ионами свинца и твердого свинца (например, твердой свинцовой решетки из такого аккумулятора). Твердый свинец удаляют из растворителя, а сольватированные ионы свинца восстанавливают на катоде для получения металлического свинца высокой чистоты. При таком восстановлении ионов свинца также регенерируется растворитель для электрообработки. В некоторых вариантах реализации серу экстрагируют из активного материала, содержащего свинец, посредством обработки основанием, которое образует растворимый сульфат. Основание извлекают из этого растворимого сульфата и повторно применяют в процессе экстракции сульфата. Подходящий растворитель для электрообработки содержит алкансульфоновую кислоту, обычно от 5 до 50 мас.%, и в некоторых вариантах реализации содержит хелатирующий агент в количествах от 0,5 до 20 мас.%. В некоторых вариантах реализации свинец высокой чистоты удаляют по мере восстановления ионов свинца, например, путем перемещения катода относительно обогащенного ионами свинца растворителя для электрообработки. Такой свинец высокой чистоты находится в форме микро- или нанопористой смешанной матрицы, плотность которой составляет менее 5 г/см^3 . Восстановлением ионов свинца получают регенерированный растворитель для электрообработки, который повторно применяют в способе, приводя в контакт с материалами свинца. В некоторых вариантах реализации сульфат и/или ионы металлов, отличные от свинца, удаляют из такого регенерированного растворителя для электрообработки. В других вариантах реализации осуществляют стадии получения материалов свинца, приведения в контакт с материалами свинца, удаления по меньшей мере некоторого количества металлического свинца и восстановления ионов свинца, чтобы обеспечить непрерывную переработку.

Другой вариант реализации концепции настоящего изобретения представляет собой способ непрерывного получения высококачественного свинца (например, 98% или большей чистоты) из ионов свинца, сольватированных в растворителе для электрообработки. Катод применяют для восстановления ионов свинца в таком растворителе с получением адгезивного свинца высокой чистоты при регенерации растворителя для электрообработки. Свинец высокой чистоты удаляют из одной части катода, в то время как ионы свинца восстанавливаются на другой части катода, например, путем перемещения катода относительно растворителя для электрообработки. Регенерированный растворитель, в свою очередь, применяют для обработки материалов свинца для получения обогащенного ионами свинца растворителя для электрообработки, подходящего для получения высококачественного свинца. В некоторых вариантах реализации серу экстрагируют из активного материала, содержащего свинец, с применением основания для получения растворимой сульфатной соли. Основание, используемое для удаления серы, регенерируют из растворимой сульфатной соли, и это регенерированное основание повторно применяют для извле-

чения серы из активного материала, содержащего свинец. Подходящие растворители для электрообработки содержат алкансульфоновую кислоту в количестве от 5 до 50 мас.%. В некоторых вариантах реализации растворители для электрообработки содержат хелатирующий агент в количестве от 0,5 до 20 мас.%. Свинец высокой чистоты получают в форме микро- или нанопористой смешанной матрицы с плотностью менее 5 г/см^3 и собирают с катода способом, не требующим зачистки, с помощью собирающего элемента, расположенного в непосредственной близости катода. В некоторых вариантах реализации ионы сульфата и/или металлов, отличные от свинца, удаляют из регенерированного растворителя для электрообработки.

Другой вариант реализации концепции настоящего изобретения представляет собой получение промежуточного материала, который включает водный раствор алкансульфоновой кислоты (от 5 до 50 мас.%), растворенный свинец из активного материала, обработанного основанием, и нерастворенную твердую свинцовую решетку. Такой обработанный основанием активный материал на основе свинца по существу или полностью десульфурит. В некоторых вариантах реализации алкансульфоновая кислота представляет собой метансульфоновую кислоту и присутствует в количестве от 15 до 30 мас.%.

Другой вариант реализации концепции настоящего изобретения представляет собой композицию свинца, которая содержит металлический свинец с чистотой 98% или более, молекулярный водород и растворитель для электрообработки, который не содержит хелатирующих агентов. Композиция, содержащая свинец, находится в форме микро- или нанопористой смешанной матрицы с плотностью менее 5 г/см^3 , а в некоторых случаях менее 3 г/см^3 . В некоторых вариантах реализации растворитель для электрообработки содержит алкансульфоновую кислоту (например, метансульфоновую кислоту) в концентрации от 5 до 50 мас.%.

Другим вариантом реализации концепции настоящего изобретения является электролизер для производства высококачественного свинца с применением растворителя для электрообработки. Такой электролизер включает анод и катод в ячейке электроосаждения, которая приводит анод и катод (в некоторых случаях без промежуточного разделителя) в контакт с обогащенным ионами свинца раствором для электрообработки. Например, катод может представлять собой вращающийся диск, который перемещается со скоростью, которая позволяет образовать адгезивный свинец высокой чистоты в форме микро- или нанопористой смешанной матрицы на катоде. В некоторых вариантах реализации катод может перемещаться относительно растворителя для электрообработки. Он также содержит собирающий элемент, который расположен в непосредственной близости катода, и он имеет форму и выполнен с возможностью сбора свинца высокой чистоты, который является адгезивным к поверхности катода, без очистки. В некоторых вариантах реализации анод изготовлен из титана и покрыт оксидом рутения, а катод является алюминиевым. В некоторых вариантах реализации электролизер также включает блок кондиционирования растворителя, который выполнен с возможностью удаления сульфата и/или ионов металлов, отличных от свинца, из электроосаждающего растворителя. В других вариантах реализации электролизер включает электрохимическую ячейку, содержащую растворимую сульфатную соль, и которая сконфигурирована для получения серной кислоты и основания.

Другой вариант реализации концепции настоящего изобретения представляет собой способ утилизации свинцово-кислотного аккумулятора. В таком способе свинцовую пасту, которая содержит сульфат свинца, получают из аккумулятора и приводят в контакт с основанием, чтобы получить супернатант и осадок, содержащий гидроксид свинца. Супернатант обрабатывают в электрохимической ячейке для получения серной кислоты и регенерированного основания. Осадок обрабатывают растворителем для получения раствора с ионами свинца, который, в свою очередь, приводят в контакт с собирающим катодом. Электрический потенциал применяют к собирающему катоду для восстановления ионов свинца, осаждавая металлический свинец на собирающем катоде при регенерации растворителя. Свинец собирают с собирающего катода, в то время как регенерированное основание повторно применяют в способе обработки дополнительной свинцовой пасты. Аналогичным образом, регенерированный растворитель применяют для обработки осадка, содержащего гидроксид свинца, образованного из дополнительной свинцовой пасты. В некоторых вариантах реализации раствор растворителя содержит алкансульфоновую кислоту и не содержит хелатирующий агент.

Различные задачи, признаки, аспекты и преимущества предмета настоящего изобретения станут более очевидными из последующего подробного описания предпочтительных вариантов реализации совместно с прилагаемыми чертежами на фигурах, на которых одинаковые цифры представляют собой аналогичные компоненты.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1А представляет собой схематическое изображение традиционного способа плавления измельченных материалов свинцово-кислотных аккумуляторов.

Фиг. 1В представляет собой примерное схематическое изображение способа, не требующего плавления, для измельченных материалов кислотного-свинцовых аккумуляторов согласно предмету настоящего изобретения.

Фиг. 1С представляет собой примерное схематическое изображение электролизера согласно предмету настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет собой примерное схематическое изображение способа замкнутого цикла, не требующего плавления, для регенерации материалов из свинцово-кислотных аккумуляторов.

Фиг. 3А представляет собой пример экспериментальной установки для способа согласно фиг. 1В.

Фиг. 3В представляет собой подробный вид электролизера с дисковым катодом и продуктом свинца в форме микро- или нанопористой смешанной матрицы.

Фиг. 4А-4С представляют собой графические иллюстрации эффективности тока (СЕ) как функции концентрации свинца (4А, 4С) и плотности тока (4В) с применением электролизера согласно предмету настоящего изобретения.

Подробное описание настоящего изобретения

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что материалы из свинцово-кислотного аккумулятора могут быть переработаны концептуально простым, но эффективным способом, когда все материалы свинца обрабатываются растворителем для электрообработки, который помогает очищать материалы свинцовой решетки, в частности сами решетки и контакты/шины. В некоторых вариантах реализации растворитель для электрообработки растворяет все активные свинцовые материалы, включая оксид свинца и сульфат свинца. В других вариантах реализации сульфат извлекают из активных материалов на основе свинца, путем обработки основанием перед сольватированием различных видов свинца в растворителе для электрообработки, получая активный материал, обработанный основанием, который десульфурован или по существу десульфурован (то есть содержание сульфата менее 1%). Такие растворители для электрообработки после загрузки ионов свинца из-за растворения активных материалов могут подвергаться процессу электроосаждения, который позволяет непрерывно производить металлический свинец высокой чистоты при регенерации растворителя для электрообработки для дальнейшего цикла. Кроме того, сульфат, регенерированный посредством обработки основанием, можно обрабатывать в электрохимической ячейке для регенерации основания для дальнейшего цикла, тем самым получая систему с замкнутым контуром.

Что касается непрерывного извлечения свинца, то следует особо подчеркнуть, что посредством известных до настоящего момента способов металлический свинец осаждали из электролита на катод в кислом растворе. При нарушениях технологического режима или отключениях электроэнергии (что нередко происходит при извлечении электролитического свинца) слой металлического свинца будет переходить в электролит, пока катод не будет удален, а свинец снят. Кроме того, при традиционных способах выделения электролитический свинец осаждают или наслаивают в виде прочно связанной пленки на катоде, что делает удаление свинца трудоемким. Например, свинец можно счищать с катода в виде тонких пластин, которые осаждаются посредством адгезии на поверхность катода. Однако такие пластины имеют тенденцию ломаться или крошиться, и удаление свинца, таким образом, является неэффективным и/или затруднительным. В отличие от этого, извлечение свинца с применением устройств и способов согласно настоящему изобретению позволит извлекать свинец высокой чистоты способом, не требующим зачистки. Например, продукт свинца можно удалить с катода в форме материала, не являющегося пленкой (например, в форме аморфной микро- или нанопористой смешанной матрицы) с применением простого очистителя или скребка (предпочтительно, когда скребок не контактирует непосредственно с катодом, но находится в непосредственной близости, например, от 0,5 до 5 мм) в качестве инструмента для удаления, что, в свою очередь, обеспечивает непрерывное удаление на одной части катода, в то время как восстановление выполняется на другой части катода.

В некоторых аспектах предмета настоящего изобретения растворитель для электрообработки содержит алкансульфоновую кислоту в комбинации с хелатирующим агентом и наиболее предпочтительно, метансульфоновую кислоту и ЭДТА. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что все соответствующие виды свинца, обнаруженные в активном материале на основе свинца, эффективно и быстро растворяются в MSA (метансульфоновая кислота), где MSA содержит значительные количества хелатирующего агента при кислом pH (т.е. при pH, равном или менее 7,0, равном или менее 6,0, равном или менее 5,0, равном или менее 4,0 или равном или менее 3,0). Например, водный раствор MSA и ЭДТА растворял положительный активный материал (т.е. сульфат свинца и особенно трех/четырёхосновный сульфат свинца; $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$), а также отрицательный активный материал (т.е. оксиды свинца от Pb(II) до Pb(IV) и несколько степеней окисления между ними). Кроме того, было обнаружено, что в условиях растворения активного материала на основе свинца свинцовая решетка (например, металлический свинец из контактов, электрических шин, свинцовых сплавов для аккумуляторных решеток и т. д.) не растворяется, а очищается таким образом с помощью такого растворителя для электрообработки. Такое открытие было особенно неожиданным, поскольку известные способы, включающие растворение свинца в MSA, характеризовали сульфат свинца как мало растворимый в MSA. Поэтому среди других преимуществ применения хелатирующего агента (и особенно ЭДТА) в MSA следует отметить, что ЭДТА синергично и резко повышает растворимость сульфатов свинца в MSA. Следовательно, следует признать, что при применении растворителя для электрообработки согласно предмету настоящего изобретения активный материал на основе свинца может быть переработан без необходимости предварительной десульфурации.

Альтернативным образом, в других вариантах реализации концепции настоящего изобретения рас-

творитель для электрообработки содержит алкансульфоновую кислоту (предпочтительно метансульфоновую кислоту или MSA), но не содержит хелатирующий агент. В способах с применением такого растворителя, не содержащего хелатирующий агент, активные свинцовые материалы, обрабатывают основанием (например, LiOH, NaOH и/или KOH) с образованием растворимых сульфатных солей и нерастворимого гидроксида свинца из компонента сульфата свинца активного материала, содержащего свинец. Такой активный материал, содержащий свинец, обработанный основанием, содержит оксиды свинца и гидроксид свинца, которые могут быть собраны в виде осадка, содержащего свинец. Оксиды свинца и гидроксид свинца из осадка, содержащего свинец, растворимы в алкансульфоновых кислотах (таких как MSA), в результате, в таком способе применение хелатирующего агента с алкансульфоновой кислотой не является необходимым.

Растворимую сульфатную соль, полученную путем обработки основанием, легко собирать в виде супернатанта, и она может быть переработана (например, в электрохимической ячейке) для регенерации основных видов, используемых для обработки активного материала, содержащего свинец. Это выгодным образом замыкает цикл для применения основания в таком процессе. Обработка супернатанта в электрохимической ячейке также приводит к образованию серной кислоты, которая имеет множество различных способов применения (включая производство новых свинцово-кислотных аккумуляторов).

Кроме того, авторы также неожиданно отметили, что растворители для электрообработки, содержащие алкансульфоновую кислоту с добавлением или без хелатирующего агента (например, MSA или MSA + ЭДТА), пригодны для электролитической регенерации свинца на катоде. Примечательно, что такое восстановление можно выполнить даже в электроосаждающей ячейке без разделителя и, таким образом, значительно упростить конструкцию подходящих электролизеров. Такое открытие было особенно неожиданным, поскольку в предыдущих данных о свинцово-кислотных аккумуляторах, содержащих MSA в качестве электролита (SLAB), отмечают, что на аноде образуются слои нерастворимой формы PbO_2 , что по сути отключает аккумулятор SLAB.

Хотя ЭДТА применяли преимущественно для растворения свинцовых солей и для поддержки электрохимического осаждения свинца из раствора, как описано в патенте США № 7368043 (Mohanta и др.), такое осаждение требует сложной и дорогостоящей электрохимической ячейки с мембранным разделителем для ингибирования разрушения ЭДТА. Кроме того, такой способ также работает при высоком значении pH (щелочном pH), и было бы нецелесообразно превращать весь активный материал из LAB в щелочь на коммерческой основе. Напротив, ЭДТА в комбинации с MSA при кислом pH не только повышала растворимость большинства видов свинца, и особенно сульфатов свинца, но также допускала восстановление ионного свинца до адгезивной, но не осажденной в качестве покрытия формы. Аналогичным образом, восстановление ионного свинца из MSA в отсутствие хелатирующих агентов (т.е. последующая обработка основанием активных материалов на основе свинца, и сольватация MSA осажденными соединениями свинца) также позволило регенерировать металлический свинец в виде адгезивной, но не осажденной в качестве покрытия формы.

Используемый в настоящем документе термин "адгезивный" или "слабо связанный" в отношении металлического свинца, который был образован путем восстановления ионного свинца, относится к форме свинца, которая не является адгезивной пленкой на поверхности катода, но которая является аморфной и может быть счищена с катода. Другими словами, слабосвязанный или адгезивный продукт свинца не образует в макроскопических размерах интерметаллические связи между катодом и свинцовым продуктом, и поэтому не будет образовывать адгезивную свинцовую пленку на катоде. Например, по наблюдениям в большинстве экспериментов (например, см. экспериментальное описание ниже), свинец, образованный в форме губчатого слоя низкой плотности, который слабо прикреплялся к катоду, смывался со статического пластинчатого катода и мог смываться с поверхности вращающегося катода, если циркуляция электролита была слишком агрессивной. Кроме того, алкансульфоновая кислота без хелатирующего агента (например, MSA) и комбинация алкансульфоновой кислоты и хелатирующего агента (например, MSA + ЭДТА) позволила стабильно проводить электролитическое извлечение свинца без значительного разрушения алкансульфоновой кислоты (например, MSA) или хелатирующего агента (например, ЭДТА). Эта регенерация обоих растворителей для электрообработки с алкансульфоновой кислотой и с алкансульфоновой кислотой и хелатирующим агентом позволяет повторно использовать их в последовательном цикле их соответствующих процессов, преимущественно замыкая цикл для применения растворителей для электрообработки в способах концепции согласно настоящему изобретению.

Следовательно, следует понимать, что свинцово-кислотные аккумуляторы и материалы аккумулятора могут быть переработаны, как показано на фиг. 1B, путем первоначального дробления или измельчения аккумулятора или материалов аккумулятора до относительно небольшого размера (например, средний размер частиц от 0,1 до 1 см, или от 1 до 3 см, или от 3 до 5 см, или более, в самом большом размере), за которым следует удаление пластмассовых деталей и аккумуляторной кислоты (которые могут быть дополнительно переработаны или обработаны). Полученный таким образом материал свинцового лома будет преимущественно содержать свинцовую решетку и активный материал на основе свинца, который затем обрабатывают в емкости растворителем для электрообработки для очистки свинцовой решетки и растворения активного материала на основе свинца. После подходящего периода растворения

свинца (или после полного растворения активного материала на основе свинца) оставшаяся очищенная твердая свинцовая решетка может быть извлечена из раствора, необязательно промыта и спрессована в свинцовые куски/литки, чтобы получить свинец из решетки, который можно непосредственно повторно использовать или дополнительно очищать. Приведение диапазонов значений в настоящем документе предназначено лишь для применения в качестве сокращенного способа индивидуального обозначения каждого отдельного значения, входящего в диапазон. Если не указано иное, каждое индивидуальное значение включено в спецификацию, как если бы оно было отдельно представлено в настоящем документе.

Полученный таким образом раствор, обогащенный ионами свинца, можно затем обрабатывать для удаления других ионов, отличных от свинца (например, цинка, кальция, олова, серебра и т. д.), что может быть выполнено с применением селективной ионообменной смолы, другого селективного адсорбента, селективного электроосаждения, жидкостной хроматографии и/или осаждения. Разумеется, следует признать, что такая стадия может быть также выполнена после электролитического восстановления свинца. Независимо от любой дополнительной предварительной обработки, обогащенный ионами свинца раствор затем подают в электролизер для извлечения свинца в металлической форме. Хотя в целом рассматривают любой тип электролизера, особенно предпочтительные электролизеры включают те, которые не содержат разделителя или мембрану между катодом и анодом, и имеющие катод, который перемещается относительно электролита. После восстановления ионов свинца способ будет обеспечивать получение свинца высокой чистоты (то есть чистоту по меньшей мере 98%, или чистоту по меньшей мере 99%, или чистоту по меньшей мере 99,5%). В случае, когда электролизер имеет один или несколько движущихся электродов и особенно вращающиеся дисковые электроды, свинец осаждается в виде адгезивного, но не образующего пленку свинца.

Пример другого варианта реализации способа согласно настоящему изобретению, в котором не применяют хелатирующий агент, схематически изображен на фиг. 2. Как показано, использованный свинцово-кислотный аккумулятор сначала разбирают. Такая разборка может быть проведена, например, путем расщепления или разреза по краям и/или корпусу и разделения твердых и жидких компонентов. Альтернативным образом, разборка может быть проведена путем дробления, измельчения, фрагментации и/или нарезки для получения частиц, попадающих в диапазоны размеров, описанные выше. Жидкие и твердые (например, пластик, металлический свинец, свинцовая паста) компоненты могут быть разделены посредством декантации и/или по плотности. Некоторые компоненты, такие как серная кислота, пластик и металлический свинец, могут быть извлечены непосредственно в форме, которая по существу готова к повторному применению. Нерастворимую свинцовую пасту, содержащую активные виды свинца (например, сульфат свинца и оксиды свинца), собирают для дальнейшей обработки в сосуде 210 для обработки основанием.

В сосуде 210 для обработки основанием свинцовую пасту приводят в контакт с основанием (NaOH в данном примере), которое взаимодействует с образованным гидроксидом свинца и растворимой сульфатной солью из компонента, содержащего сульфат свинца. Подходящие основания включают гидроксиды металлов ($M_x(OH)_y$), для которых соответствующий сульфат металла ($M_a(SO_4)_b$) является растворимым. Подходящие примеры включают гидроксиды металлов I группы (такие как LiOH, NaOH и KOH). Другие основания, которые образуют растворимые сульфатные соли (т.е. растворимые при концентрации более или равной 10, 25, 50, 75, 100, 200, 400, 600 или 800 или более г/л) и нерастворимые (т.е. нерастворимые при 10, 3, 1, 0,3, 0,1, 0,03, 0,01 или менее г/л) соли свинца при реакции с $Pb(SO_4)$, например, карбонаты (такие как $Na_2(CO_3)$ и $K_2(CO_3)$), также подходят. Следует также принять во внимание, что такие основания можно применять для промывки или иной очистки элементов из пластика и металлического свинца, извлеченных из свинцово-кислотного аккумулятора, для удаления и регенерации пасты, содержащей адгезивный сульфат свинца, в рамках процесса разборки.

Из сосуда 210 для обработки основанием супернатант 220, содержащий растворимую сульфатную соль (обозначенную как сульфат натрия в этом примере), и осадок 240, содержащий гидроксид свинца и оксиды свинца, отделяют и индивидуально извлекают. Отделение сульфатсодержащего супернатанта 220 от осадка 240, содержащего свинец, может быть выполнено любым подходящим способом. Например, супернатант 220 может быть отделен от осадка 240 осаждением, центробежным разделением (например, в гидроциклоне) и/или фильтрацией. Подходящие фильтры включают фильтровальные мембраны и сетки, насыпные фильтры, фильтровальные прессы и ленточные фильтры. Предпочтительные способы разделения выбирают так, чтобы эффективно отделять твердый осадок 240 от супернатанта 220, в то же время облегчая извлечение осадка для последующей обработки.

Супернатант 220 может быть обработан для получения серной кислоты и регенерации основания, используемого при обработке свинцовой пасты, извлеченной из перерабатываемого аккумулятора. Это может быть достигнуто за счет применения электрохимической ячейки 230. Например, когда NaOH применяют в качестве основания, нанесение металлического натрия на катод приводит к образованию NaOH при реакции с водой. Этот регенерированный NaOH может быть регенерирован и возвращен в сосуд 210 для обработки основанием для извлечения свинцовой пасты как часть системы с замкнутым контуром. Аналогичным образом, H_2SO_4 может быть извлечена из анода и впоследствии использована для любого количества промышленных процессов. В предпочтительном варианте реализации извлеченную серную

кислоту применяют при производстве свинцово-кислотных аккумуляторов. Можно применять любую подходящую конфигурацию электрохимических ячеек. В предпочтительном варианте реализации электрохимическая ячейка сконфигурирована как канал, содержащий сегментированный анод и сегментированный катод, расположенный вдоль его длины, где отдельные пары сегментов электрода индивидуально контролируются (как описано в патенте США № 8580414, Clarke). Такое расположение преимущественно обеспечивает однопоточную переработку с высокой эффективностью.

Осадок 240, извлеченный из емкости для обработки основанием 210 (то есть активный материал на основе свинца, обработанный основанием), растворяют в алкансульфоновой кислоте (в этом примере, MSA). Следует принимать во внимание, что при удалении сульфата из активного материала на основе свинца хелатирующий агент не требуется, когда применяют обработку свинцовой пасты подходящим основанием. MSA, содержащая сольватированные ионы свинца, обрабатывают в ячейке электроосаждения 250, как описано выше. Снижение количества ионов свинца в растворителе с алкансульфоновой кислотой эффективно регенерирует растворитель, позволяя повторно применять его при сольватации свинца из активного материала, обработанного основанием. Металлический свинец (Pb (0), собранный путем электроосаждения, может быть собран из собирающего катода ячейки электроосаждения 250 (например, скребками) и использован для любого количества промышленных процессов. Как показано на фиг. 2, материалы, извлеченные из старого свинцово-кислотного аккумулятора, можно применять в создании нового свинцово-кислотного аккумулятора при отсутствии или по существу отсутствии потребления основания или растворителя с алкансульфоновой кислотой, с получением системы с замкнутым контуром для переработки таких аккумуляторов, для которой не применяют стадию плавления. Дополнительные аспекты рассматриваемых интегрированных способов и устройств описаны в одновременно находящейся на рассмотрении предварительной заявке на патент США с названием "Closed Loop Systems And Methods For Recycling Lead Acid Batteries", поданной 13 мая 2015 года.

Неожиданно изобретатели обнаружили, что металлический свинец извлекали по способам согласно настоящему изобретению в форме микро- или нанопористой смешанной матрицы, в которой свинец образовывал структуры с микро- или нанометровым размером (обычно иглы/нити), которые захватывали часть растворителя для электрообработки/электроосаждения и значительное количество молекулярного водорода (т.е. H_2). Наиболее примечательно, что такая матрица имела черный внешний вид и удивительно низкую объемную плотность. Действительно, в большинстве экспериментальных опытов наблюдалось, что матрица всплывала в растворителе и имела плотность менее 1 г/см^3 . После прессования матрицы или применения другой силы плотность увеличивалась (например, $1-3 \text{ г/см}^3$, или $3-5 \text{ г/см}^3$, или выше) и появлялся металлический серебристый блеск.

Кроме того, неожиданно было обнаружено, что восстановленные ионы свинца не образовывали прочно связанную пленку на катоде, но могли быть легко удалены с катода простым протиранием катода материалом, к которому может прилипнуть свинец (например, пластик, свинцовая пленка и т.д.). Поэтому извлечение свинца может осуществляться непрерывным образом. В частности, когда применяют вращающийся или возвратно-поступательный электрод, ионы свинца могут быть восстановлены в одной части электрода или электродного узла, в то время как металлический свинец может быть удален из другой части электрода или электродного узла. Особенно подходящие катоды и их аспекты описаны в одновременно находящейся на рассмотрении предварительной заявке на патент США с названием "Apparatus And Method For Electrodeposition Of Metals On Aluminum Cathodes", поданной 13 мая 2015 года.

Как отмечено выше, растворитель для электрообработки можно повторно применять после удаления достаточного количества свинца путем восстановления. Следует признать, что в способах с применением растворителей для электрообработки с алкансульфоновой кислотой и хелатирующим агентом электроосаждение металлического свинца может привести к накоплению сульфата в растворителе. Отработанный растворитель для электрообработки может быть переработан посредством механической переработки (например, фильтром, центрифугой, гидроциклоном и т.д.) для удаления любых твердых веществ, и/или химической переработки (например, путем осаждения сульфатов, например, для получения сульфата кальция или стронция), и/или адсорбционной переработки (например, активированным углем, ионообменной смолой и т.д.) для снижения или устранения накопленного сульфата. Таким образом, растворители для электрообработки, применяемые в способах электроосаждения, можно повторно применять в следующем цикле переработки свинцовых материалов для систем растворителей с алкансульфоновой кислотой и с алкансульфоновой кислотой и хелатирующим агентом.

Относительно алкансульфоновой кислоты, следует понимать, что множество алкансульфоновых кислот считают подходящими для применения в настоящем изобретении. Однако MSA является особенно предпочтительной, так как это соединение является экологически безопасным и стабильным при применении в электролитических условиях. Однако другие подходящие алкансульфоновые кислоты включают этилсульфонат, пропиленсульфонат, трифторметилсульфонат (трифторуксусная кислота), сульфаминовую кислоту и т.д. В большинстве случаев MSA или другая алкансульфоновая кислота будет присутствовать в значительной концентрации, обычно, по меньшей мере 1-5 мас.%, более типично 5-15 мас.%, еще более типично 25-50 мас.% и наиболее типично от 15 до 35 мас.% растворителя для электрообработки. Таким образом, подходящие концентрации обычно будут составлять от 5 до 50 мас.% или от

20 до 30 мас.% растворителя для электрообработки. pH растворителя для электрообработки наиболее предпочтительно является кислым, как указано выше, и наиболее типично составляет между pH 5-7 или между pH 1-3 или между pH 3-5. С другой точки зрения, pH растворителя для электрообработки будет меньше 7, или меньше или равен 5, или меньше или равен 3.

Аналогичным образом, природа хелатирующего агента может значительно варьироваться. Однако, как правило, предпочтительно, чтобы хелатирующий агент представлял собой хелатирующий агент, который является селективным или предпочтительным для двухвалентных катионов. Следовательно, ЭДТА может быть частично или полностью заменена другими хелатирующими агентами, такими как NTA (нитрилтриуксусная кислота), IDA (иминодиуксусная кислота), DTPA (диэтилентриаминпентауксусная кислота) и т.д. Независимо от конкретного типа хелатирующего агента, предпочтительно, чтобы хелатирующий агент обычно присутствовал в количестве по меньшей мере 0,1-1 мас.%, более типично 1-3 мас.%, еще более типично 3-10 мас.% и наиболее типично от 2 до 8 мас.% растворителя для электрообработки. Кроме того, следует отметить, что хелатирующий агент может быть представлен в виде соли, где хелатирующий агент в противном случае снижает растворимость в кислом растворе (например, $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$). Следует отметить, что такие концентрации могут даже превышать предел растворимости хелатирующего агента. Подходящий растворитель предпочтительно является водным и наиболее предпочтительно получен из деионизированной воды. Однако дополнительные соразтворители также считаются подходящими и включают спирты, различные многоатомные спирты (пропиленгликоль, полиэтиленгликоль и т.д.) и т.д.

Конечно, следует отметить, что определенные размеры/величины электролитической ячейки могут значительно варьироваться, и что определенные условия процесса и рабочие параметры будут по меньшей мере частично определять размер и объем электролитической ячейки. Однако в особенно предпочтительных аспектах электролитическая ячейка работает без необходимости в мембранном разделителе. С другой точки зрения, ячейку не следует разделять на отдельные жидкостные участки католита и анолита. Кроме того, следует понимать, что электролитическая ячейка должна быть соединена жидкостным соединением с емкостью, в которой растворены свинцовые материалы или активные материалы на основе свинца, обработанные основанием. При рассмотрении растворителя для электрообработки следует отметить, что тип обработки будет определять местоположение такой единицы обработки, и что квалифицированный специалист легко оценит подходящее местоположение. Однако предпочтительными положениями являются те, при которых обработка проводится на обогащенном ионами свинца растворителе или по меньшей мере частично обедненном растворителе. В настоящем документе, если контекст иное не подразумевается из контекста, термин "связанный с" включает как непосредственную связь (в которой два элемента, которые связаны друг с другом, контактируют друг с другом), так и косвенную связь (в которой по меньшей мере один дополнительный элемент расположен между двумя элементами). Поэтому термины "связанный с" и "связанный" применяют в качестве синонимов.

В других рассмотренных аспектах предмета настоящего изобретения и дополнительно в отношении к электродам в блоке электролизера/электроосаждения следует понимать, что множество электродов подходят для применения в настоящем изобретении. Действительно, следует отметить, что все проводящие материалы являются пригодными для применения в сочетании с приведенными в настоящем документе данными, поскольку такие материалы совместимы с электрохимическими условиями, используемыми в данном способе. Поэтому, и среди других рассматриваемых материалов, подходящие аноды включают различные аноды из металлов, углерода (обычно графит, стеклоуглерод или графен), матрицы, содержащие по меньшей мере один полимер и одну форму углерода, и особенно предпочтительные аноды представляют собой титановые аноды, которые могут быть покрыты оксидом рутения (или оксидом другого металла). В частности, было обнаружено, что алюминий не растворяется в обогащенном ионами свинца растворителе для электрообработки, и поэтому алюминий, покрытый проводящим и непассивирующим материалом, таким как оксид рутения, рассматривают как анодный материал. Альтернативным образом, субоксиды титана фазы Магнели (формулы Ti_xO ($2x-1$), где x представляет собой целое число от 4 до 11) были обнаружены как стабильные анодные материалы в электролитах аналогичного состава, как растворитель для электрообработки, и предназначены для применения в качестве анодных материалов и устойчивых к пассивации покрытий на анодах.

Однако, более примечательно, авторы настоящего изобретения обнаружили, что способ выделения свинца при применении описанных в настоящем документе обогащенных ионами свинца растворителей для электрообработки приводит к образованию композиции с низкой плотностью свинца, которая содержит свинец с очень высокой степенью чистоты и которая содержит часть растворителя и водорода, образующегося на катоде. Самое примечательное, что большая часть, если не вся такая образовавшаяся композиция, содержащая свинец, была черного цвета, не образовывала покрытия и не связывалась в форме электрохимически связанной пленки с катодом, а скорее плавала на поверхности при умеренном или сильном перемешивании растворителя. При прессовании до меньшего объема водород и растворитель для электрообработки удаляли, а оставшийся свинец снова приобретал металлический вид. Неожиданно менее 10% (например, между 5-9%), более типично менее 7% (например, между 2-6%), еще более типично менее 5% (например, между 1-4%) и наиболее типично менее 3% (например, между 0,01-2%)

общего количества свинца, образованного на катоде, было обнаружено в форме покрытия и прочно адгезивного соединения свинца на катоде, а оставшая часть свинца оставалась в форме с низкой плотностью. Не желая связывать себя какой-либо теорией или гипотезой, авторы настоящего изобретения полагают, что свинец в свинцовых материалах с низкой плотностью, образует микро- или нанопористую смешанную матрицу, содержащую микрометровые или даже нанометровые свинцовые нити для образования пористого материала, в который захватывается водород и растворитель.

При дальнейшем изучении авторы настоящего изобретения отметили, что свинец с низкой плотностью и высокой степенью чистоты может быть получен на нескольких катодных материалах независимо от формы катода или относительного перемещения растворителя относительно катода. Однако интенсивное перемешивание или движение катода относительно растворителя для электрообработки упростили "сбор" плавающей композиции свинца с низкой плотностью. Поэтому и среди других подходящих вариантов предпочтительные катодные материалы включают различные металлы и, в частности, алюминий. Альтернативным образом, углерод (например, графит, алмазоподобный углерод, графен и т.д.), матрицы, содержащие по меньшей мере один полимер и одну форму углерода, субоксиды титана фазы Магнели (формулы $Ti_xO_{(2x-1)}$, где x представляет собой целое число от 4 до 11) были обнаружены как стабильные материалы для катодов в растворителе для электрообработки и предназначены для применения в качестве катодных поверхностей.

Несмотря на то, что отсутствие покрытия обычно нежелательно во всех или в большинстве способов электролиза, авторы настоящего изобретения обнаружили, что такое отсутствие покрытия обеспечивает непрерывный процесс переработки свинца, при котором свинец может непрерывно удаляться с катода на одном сегменте, в то время как дополнительный свинец образуется на другом участке катода. Удаление адгезивного/слабо связанного свинца обычно осуществляется с применением механического инструмента (например, протирания поверхности, лезвия или другого инструмента в непосредственной близости от катода и т.д.), однако удаление также может быть выполнено с помощью немеханических инструментов (например, посредством струи растворителя для электрообработки напротив катода или барботажа газа напротив катода и т.д.). Кроме того, следует отметить, что для удаления можно совсем не применять приспособление, а просто выполнять его путем пассивного высвобождения материала, содержащего свинец низкой плотности, с катода и флотации на поверхности электрохимической ячейки (где с помощью сливного кармана или сбора получать свинцовые материалы).

Следовательно, по меньшей мере в некоторых предпочтительных аспектах катод содержит один или несколько алюминиевых катодов в форме диска, которые соединены с возможностью вращения с электролитической ячейкой и находятся в непосредственной близости от катода (катодов). На фиг. 3А представлена фотография небольшого экспериментального электрохимического устройства, в котором материалы измельченных свинцово-кислотных аккумуляторов (преимущественно свинцовая решетка и активный материал на основе свинца) приводят в контакт в реакторе. После этого твердые материалы удаляют по мере необходимости, а обогащенный ионами свинца растворитель для электрообработки затем подают в электролитическую ячейку, где материалы свинца с низкой плотностью осаждаются на дискообразном электроде.

В способах, в которых применяют растворитель для электрообработки с алкансульфоновой кислотой и хелатирующим агентом и в которых не применяют стадию обработки основанием для удаления сульфата из активных видов свинца, по меньшей мере часть растворителя для электрообработки подают в блок регенерации, в котором посредством ионообменной смолы и стадии осаждения периодически удаляют сульфатные ионы и другие неметаллические ионы.

На фиг. 3В представлена фотография, показывающая более подробный вид пары дискообразных катодов и поверхности очистителя, который проксимально расположен на катодах, чтобы таким образом стирать материал с низкой плотностью с поверхности катода без отслаивания (т. е. без снятия адгезивного свинцового листа или адгезивной свинцовой пленки с катода при движении). На фиг. 1С представлено более схематическое иллюстративное изображение блока электролизера/электроосаждения согласно предмету изобретения, где электролизер 100 имеет ячейку 110, которая содержит обогащенный ионами свинца растворитель для электрообработки 112. Анод 120 и вращающийся дискообразный катод 130 по меньшей мере частично расположены в ячейке, чтобы контактировать с обогащенными ионами свинца растворителем для электрообработки 112 и способствовать образованию продукта свинца 142 с низкой плотностью, который захватывается устройством для сбора свинца 140 (обычно это пластиковый очиститель или иная проксимально расположенная поверхность).

Разумеется, следует понимать, что предмет настоящего изобретения не ограничивается применением дискообразного электрода, но фактически все электроды, которые позволяют активное (например, с применением счищающего лезвия или поверхности) или пассивное удаление (например, посредством барботажа, струи растворителя или флотации) высокочистого свинца из катода, считают подходящими. Таким образом, подходящие электроды могут быть сконфигурированы в форме простых пластин, которые могут быть статичными по отношению к растворителю или перемещаться в обратном порядке, или в форме электродов, которые могут непрерывно перемещаться и которые сконфигурированы так, чтобы обеспечить восстановление ионов свинца на одной части и удаление свинца на другой части. Например,

подходящие конфигурации электродов включают проводящие диски, цилиндры, сферы, ремни и т.д. Также следует признать, что количество катодов может значительно варьироваться, и, что наиболее типично, несколько катодов работают параллельно (или последовательно, особенно там, где катоды являются статическими относительно растворителя).

Примечательно, что авторы настоящего изобретения поняли, что ячейку 110 можно эксплуатировать без значительного разрушения на аноде (например, менее 10% потери хелатирующего агента в течение 12 ч непрерывной работы) хелатирующего агента из растворителя для электрообработки с алкансульфоной кислотой и хелатирующим агентом даже в отсутствие мембраны или другого разделителя. Блок 150 для кондиционирования растворителя для удаления сульфата выполнен с возможностью жидкостного соединения с ячейкой для получения растворителя и обеспечивает получение кондиционированного растворителя обратно в вариантах реализации, где требуется удаление накопленного сульфата из растворителя для электрообработки. Переработку растворителя можно выполнять многочисленными способами, и она может быть непрерывной или периодической. Наиболее типично, переработка растворителя включает стадию фильтрации для удаления по меньшей мере некоторых из частиц, стадию удаления сульфата (например, путем осаждения извести, обратного осмоса, ионного обмена, электроосмоса, расщепления соли, жидкостной хроматографии, жидкость/жидкостной экстракции и т. д.), и/или стадию удаления ионов металла, не относящегося к свинцу (например, ионный обмен). Когда способ работает в периодическом режиме, сбор нескольких потоков растворителя является особенно предпочтительным, и в систему может быть добавлен промежуточный или поддерживающий резервуар. С другой стороны, когда система работает непрерывно, несколько потоков могут быть объединены, а затем переработаны, чтобы уменьшить избыток оборудования и площадь установки.

Наконец, что касается свинцовой решетки, извлеченной из обогащенного ионами свинца растворителя, следует отметить, что свинцовую решетку можно промыть (например, основанием или растворителем с алкансульфоной кислотой и хелатирующим агентом), уплотнить и расплавить в слитки или дополнительно очистить для увеличения чистоты, если это необходимо. Остаточные пластиковые материалы предпочтительно собирают на стадии разборки и рециркулируют в отдельный технологический поток, используя обычные способы переработки пластика.

Следует понимать, что описанные способы могут быть выполнены периодическим образом, в котором обрабатывается одна загрузка свинцовой пасты для получения дискретной партии растворимой сульфатной соли и дискретной партии осадка, содержащего свинец. Однако, применяя подходящие способы разделения, процессы согласно настоящему изобретению могут быть выполнены непрерывным образом, при этом поток свинцовой пасты перерабатывают для получения потоков серной кислоты и осадка. В некоторых вариантах реализации способы согласно настоящему изобретению могут быть выполнены полунепрерывным образом, например, путем последовательного добавления дискретных загрузок свинцовой пасты.

Экспериментальные данные и выводы

Все описанные в настоящем документе способы могут быть выполнены в любом подходящем порядке, если иное не указано в настоящем документе или иначе явным образом не противоречит контексту. Применение любых и всех примеров или терминов примеров (например, "такой как"), представленных в отношении определенных вариантов реализации в настоящем документе, предназначено лишь для лучшего освещения изобретения и не представляет собой ограничение объема изобретения, заявленное иным образом. Никакие термины в спецификации не должны толковаться как указание какого-либо не заявленного элемента, необходимого для практики настоящего изобретения.

В первой серии экспериментов авторы настоящего изобретения исследовали способность растворителя перерабатывать различные компоненты свинцово-кислотного аккумулятора и во второй серии экспериментов исследовали способность гальванизировать или восстанавливать растворенный свинец (необязательно после фильтрации). Первоначально переработку различных компонентов осуществляли с применением только MSA в концентрациях от 1 до 50 мас.%. Во всех концентрациях большинство оксидов свинца были чрезвычайно растворимы. Однако авторы настоящего изобретения изначально не пытались выделить и протестировать нерастворимые формы PbO_2 , поскольку было очевидно, что сульфат свинца ($PbSO_4$) не очень хорошо перерабатывается. Несмотря на растворимость, общая концентрация сульфата свинца была низкой (как измерено по плотности раствора), скорость переработки также была медленной (более 24 ч), а переработка требовала перемешивания и нагревания. С добавлением динатрия этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) как концентрации, так и скорость переработки были значительно улучшены. Плотность увеличилась с 1,2 г/см³ до более чем 2,1 г/см³. Что более важно и неожиданно, свинец был легко гальванизирован/восстановлен из этого раствора в кислых условиях и без необходимости в мембране.

В предпочтительной серии экспериментов концентрация MSA составляла приблизительно 25 мас.% (+/-5) MSA в комбинации с приблизительно 5 мас.% динатрия ЭДТА. Например, типичный раствор готовили следующим образом: 100 л 98% MSA, 20 кг динатрия ЭДТА, оставшуюся часть воды заполняли до общего объема 450 л. Однако фактические используемые количества могут варьироваться на целых 10%. Примечательно, что этот раствор способен перерабатывать приблизительно 33 кг смешанных материалов

из аккумулятора в течение периода 12 ч без нагревания или значительного перемешивания. Начальная плотность составляла 1,1 г/см³, а максимальная плотность достигала 1,6 г/см³. Следует понимать, что некоторое количество ЭДТА не растворялось (возможно, из-за достижения концентрации насыщения в кислом растворе), и, по оценкам, примерно от 2 до 5 кг динатрия ЭДТА полностью не растворялось и задерживалось при взвешивании или на фильтрах во время рециркуляции. Поэтому в большинстве практических примеров предпочтительные растворители для электрообработки будут включать 20-30% MSA, 2-8% ЭДТА и остаток деионизированной воды.

Примечательно, что основная часть оксида и сульфата свинца является хорошо растворимой в рассматриваемых растворителях для электрообработки, в то время как металлический свинец (и твердые сплавы свинца из свинцовых решеток) не растворяется и очищается от загрязнения; в большинстве экспериментальных условий 60-90% эффективности тока наблюдалось при низком напряжении. Из-за избыточного растворения положительных и отрицательных активных материалов (РАМ и НАМ) требуется значительно меньше энергии для полной переработки свинца.

С применением регенерации, осуществленной как показано на фиг. 3А, и с общей площадью катода 0,252 м² и размером резервуара 10 галлонов США были получены следующие данные в табл. 1 и 2:

Таблица 1

Партия	Run	Об/мин	Очиститель	A	A/м2 катода	Vi	Vf	T
1	1	5.00	действует	50.00	197.72	3.00	3.50	10.00
1	2	5.00	действует	100.00	395.44	3.90	4.10	10.00
1	3	5.00	действует	150.00	593.16	4.40	4.60	10.00
1	4	5.00	действует	50.00	197.72	3.10	3.40	10.00
2	1	5.00	действует	150.00	593.16	4.40	4.50	5.00
2	2	5.00	действует	150.00	593.16	4.50	4.50	5.00
2	3	10.00	действует	150.00	593.16	4.50	4.60	5.00
3	1	10.00	действует	100.00	395.44	3.70	3.80	5.00
3	2	10.00	действует	100.00	395.44	3.80	4.10	5.00
3	3	10.00	действует	100.00	395.44	3.90	4.10	5.00
3	4	10.00	действует	215.00	850.20	5.00	5.00	5.00
3	5	2.00	действует	100.00	395.44	3.80	3.80	5.00
3	6	1.00	в конце	93.00	367.76	3.80	3.80	5.00
3	7	1.00	в конце	90.00	355.90	3.80	3.80	5.00
4	1	1.00	в конце	400.00	1581.76	6.40	6.60	5.00
5	1	1.00	в конце	200.00	790.88	4.60	4.60	5.00
5	2		действует	200.00	790.88	4.80	4.80	5.00
5	3		действует	200.00	790.88	4.70	4.70	5.00
5	4		действует	200.00	790.88	4.80	4.80	5.00
5	5		действует	200.00	790.88	4.60	4.60	6.20
5	6		действует	200.00	790.88	4.70	4.70	5.00
5	7		действует	200.00	790.88	4.70	4.70	5.00

Таблица 2

Партия	Run	Влажных г	Сухих г	г/ч	г/А·ч	кг/ч/м2	Pb (г/л) изначально	СЕ % теория
1	1		30.41	182.43	3.65	0.72	10.03	0.96
1	2		50.39	302.32	3.02	1.20	9.22	0.80
1	3		49.69	298.14	1.99	1.18	7.89	0.52
1	4	32.89	22.37	134.24	2.68	0.53	6.58	0.71
2	1	48.77	31.17	374.04	2.49	1.48	10.03	0.66
2	2	40.77	28.74	344.88	2.30	1.36	9.27	0.61
2	3	40.26	29.47	353.64	2.36	1.40	8.49	0.62
3	1		22.18	266.16	2.66	1.05	10.03	0.70
3	2		26.64	319.68	3.20	1.26	9.44	0.84
3	3		20.82	249.84	2.50	0.99	8.74	0.66
3	4		37.78	453.36	2.11	1.79	8.19	0.57
3	5		20.30	243.60	2.44	0.96	7.19	0.66
3	6		12.70	152.40	1.64	0.60	6.66	0.43
3	7		10.38	124.56	1.38	0.49	6.32	0.36
4	1		56.79	681.48	1.70	2.69	10.03	0.45
5	1		33.80	405.60	2.03	1.60	10.03	0.53
5	2		34.50	414.00	2.07	1.64	9.12	0.55
5	3		30.48	365.76	1.83	1.45	8.31	0.48
5	4		28.40	340.80	1.70	1.35	7.56	0.45
5	5		31.70	306.77	1.53	1.21	6.73	0.40
5	6		22.90	274.80	1.37	1.09	6.12	0.36
5	7		20.50	246.00	1.23	0.97	5.58	0.32

Эффективность для нанесения покрытия показана на фиг. 4А-4С, где на фиг. 4А показана эффективность тока получения свинца в зависимости от начальной концентрации свинца при 200 А при плотности тока 790 А/м² и 1 об/мин дискового катода. На фиг. 4В показана эффективность тока в зависимости от плотности тока электрода, а на фиг. 4С показана эффективность тока в зависимости от концентрации свинца.

Как показано в табл. 3 ниже, свинец высокой чистоты получали на катоде в форме микро- или нанопористой смешанной матрицы с плотностью менее 1 г/см³ (плавающей на поверхности растворителя). Кроме того, композиция, содержащая свинец, не накапливалась на катоде в форме твердой и адгезивной пленки, а выделялась в форме аморфного мягкого и сжимаемого смешанного материала, который содержал метансульфоновую кислоту и водород.

Таблица 3

Элемент	Количество	Предел обнаружения	Фактически
Висмут	ppm, (мг/г)	0.1	1.3
Медь	ppm, (мг/г)	0.1	1.1
Свинец	ppm, (мг/г)	0.1	Основной (99.5%+)
Калий	ppm, (мг/г)	0.5	18
Натрий	ppm, (мг/г)	0.1	0.20
Олово	ppm, (мг/г)	0.2	30

Примечательно, что полученный таким образом смешанный материал отличается от обычного губчатого свинца, который обычно получают с применением пенообразующих агентов или впрыска газа во время охлаждения жидкого свинца, который ранее был очищен.

Следует понимать, что способы и реагенты согласно настоящему изобретению, описанные выше с точки зрения переработки свинцово-кислотных аккумуляторов, также могут быть применены для извлечения сульфата из других источников. Подходящими альтернативными источниками являются сульфатсодержащие соли с соответствующими нерастворимыми гидроксидами или, альтернативным образом, неустойчивые гидроксиды, которые образуют нерастворимые оксиды. Примеры сульфатсодержащих материалов, из которых может быть экстрагирован сульфат, включают материалы, которые включают сульфатные соли элементов II группы, переходные металлы и алюминий.

Специалистам в данной области техники должно быть понятно, что возможны многие другие модификации, кроме уже описанных, не отходя от концепций изобретения. Следовательно, предмет изобретения не должен ограничиваться, кроме как в сущности прилагаемой формулы изобретения. Более того, при интерпретации как спецификации, так и формулы изобретения все термины должны интерпретироваться максимально широко, в соответствии с контекстом. В частности, термины "содержит" и "содержащий" должны интерпретироваться как относящиеся к элементам, компонентам или стадиям не ис-

ключительным образом, указывая, что обозначенные элементы, компоненты или стадии могут присутствовать, применяться или комбинироваться с другими элементами, компонентами или стадиями, на которые не ссылаются непосредственно. В тех случаях, когда пункты формулы изобретения относятся по меньшей мере к одному из элементов, выбранных из группы, состоящей из А, В, С и N, текст следует интерпретировать как требующий только один элемент из группы, а не А плюс N, или В плюс N и т.д.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ непрерывной переработки свинцовых материалов из свинцово-кислотных аккумуляторов, включающий:

десульфирование свинцовых материалов путем их обработки основанием, выбранным из LiOH, NaOH и/или KOH, при этом указанные свинцовые материалы содержат активный материал на основе свинца, при этом активный материал на основе свинца содержит сульфат свинца;

обработку свинцовых материалов растворителем для электрообработки с обеспечением селективного растворения активного материала на основе свинца с образованием обогащенного ионами свинца растворителя для электрообработки;

при этом растворитель для электрообработки представляет собой водный раствор метансульфоновой кислоты; и

восстановление на вращающемся или возвратно-поступательном катоде ионов свинца в обогащенном ионами свинца растворителе для электрообработки с образованием свинца высокой чистоты и регенерированного растворителя для электрообработки, при этом свинец высокой чистоты имеет чистоту по меньшей мере 98%, и при этом катод представляет собой алюминиевый катод; и

при этом восстановление ионов свинца проводят одновременно с дополнительной стадией удаления по меньшей мере части свинца высокой чистоты с катода;

при этом указанный катод непрерывно перемещают относительно обогащенного ионами свинца растворителя для электрообработки;

при этом катод выполнен таким образом, чтобы обеспечить восстановление ионов свинца на одной его части и удаление свинца на другой его части; и

при этом образующийся свинец высокой чистоты находится в форме микро- или нанопористой смешанной матрицы, которая захватывает молекулярный водород и растворитель для электрообработки.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий стадии регенерации основания из растворимого сульфата и применения по меньшей мере части регенерированного основания для экстракции сульфата из активного материала.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что растворитель для электрообработки содержит метансульфоновую кислоту в количестве от 5 до 50 мас.%.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что восстановление ионов свинца осуществляют в условиях, в которых образуется микро- или нанопористая смешанная матрица, имеющая плотность менее чем 5 г/см³.

5. Способ по п.1, который дополнительно включает стадию удаления сульфата и/или иона металла, отличного от свинца, из регенерированного растворителя для электрообработки.

6. Способ по п.1, который дополнительно включает стадию применения по меньшей мере некоторого количества регенерированного растворителя для электрообработки на стадии обработки свинцовых материалов растворителем для электрообработки.

7. Способ непрерывного электрохимического получения свинца высокой чистоты, включающий:

десульфирование свинцовых материалов путем их обработки основанием, выбранным из LiOH, NaOH и/или KOH, с образованием обработанного основанием активного свинцового материала, который содержит оксиды свинца и гидроксиды свинца;

растворение обработанного основанием активного свинцового материала в растворителе для электрообработки с получением обогащенного ионами свинца растворителя для электрообработки, при этом указанный растворитель для электрообработки содержит метансульфоновую кислоту;

восстановление на вращающемся или возвратно-поступательном катоде ионов свинца в обогащенном ионами свинца растворителе для электрообработки с образованием адгезивного свинца высокой чистоты и регенерированного растворителя для электрообработки, при этом адгезивный свинец высокой чистоты получают в форме микро- или нанопористой смешанной матрицы, при этом адгезивный свинец высокой чистоты имеет чистоту по меньшей мере 98%, и при этом катод представляет собой алюминиевый катод;

удаление адгезивного свинца высокой чистоты с одной части катода одновременно при восстановлении ионов свинца на другой части катода, при этом указанный катод непрерывно перемещают относительно обогащенного ионами свинца растворителя для электрообработки, и при этом катод выполнен таким образом, чтобы обеспечить восстановление ионов свинца на одной его части и удаление свинца на другой части;

приведение в контакт по меньшей мере части регенерированного растворителя для электрообработ-

ки со свинцовыми материалами, содержащими активный материал на основе свинца, с получением по меньшей мере части обогащенного ионами свинца растворителя для электрообработки.

8. Способ по п.7, дополнительно включающий стадию экстракции серы из активного материала на основе свинца посредством приведения активного материала на основе свинца в контакт с основанием с получением таким образом растворимой сульфатной соли.

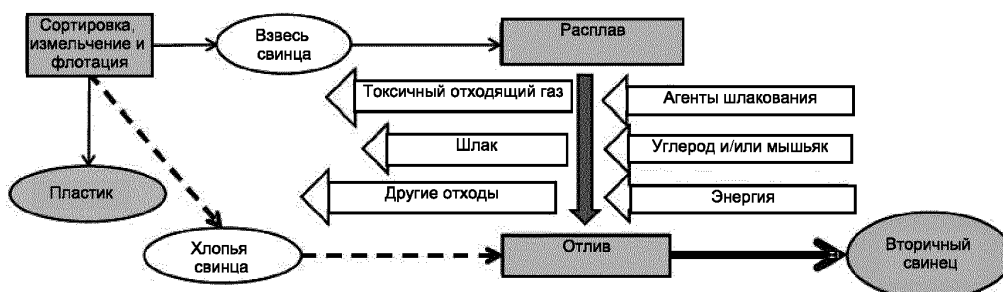
9. Способ по п.8, дополнительно включающий стадии регенерации основания из растворимого сульфата и применения по меньшей мере части регенерированного основания для экстракции серы из активного материала.

10. Способ по п.7, отличающийся тем, что обогащенный ионами свинца растворитель для электрообработки содержит метансульфоновую кислоту в количестве от 5 до 50 мас. %.

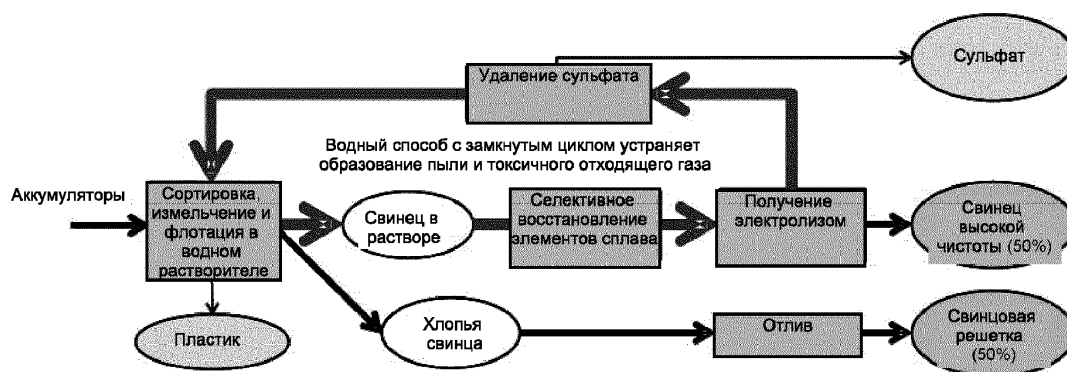
11. Способ по п.7, отличающийся тем, что адгезивный свинец высокой чистоты удаляют с помощью поверхности для сбора способом, не требующим зачистки, с помощью очистителя или скребка, и отличающийся тем, что поверхность для сбора расположена в непосредственной близости к катоду.

12. Способ по п.7, отличающийся тем, что адгезивный свинец высокой чистоты, полученный в форме микро- или нанопористой смешанной матрицы, имеет плотность менее чем 5 г/см^3 .

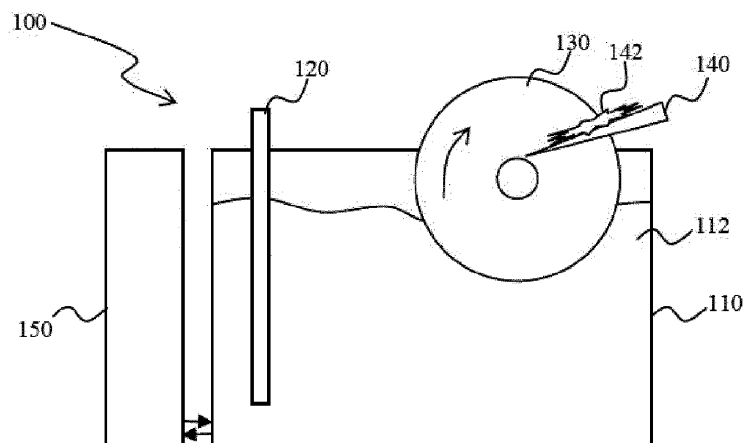
13. Способ по п.7, дополнительно включающий стадию удаления сульфата и/или иона металла, отличного от свинца, из регенерированного растворителя для электрообработки.



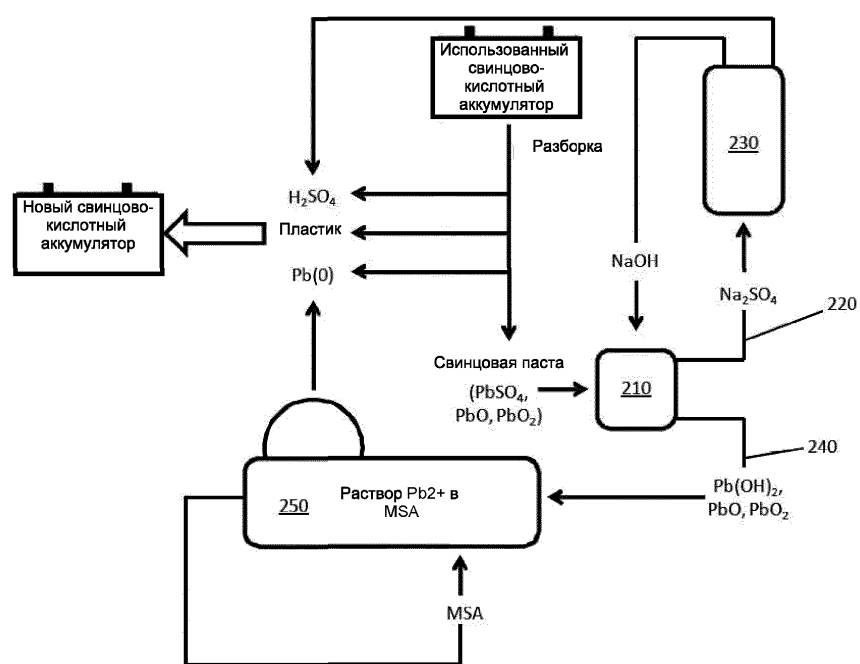
Фиг. 1А
(предшествующий уровень техники)



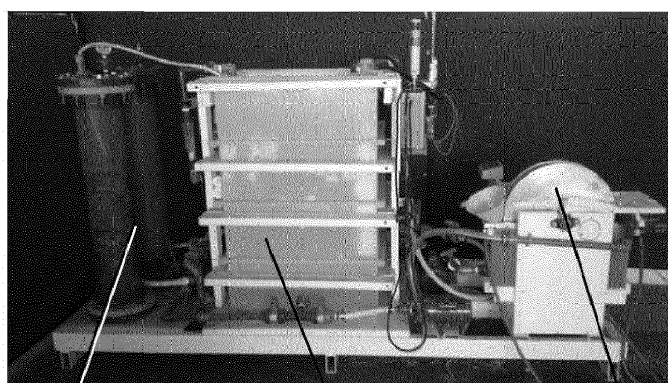
Фиг. 1В



Фиг. 1С

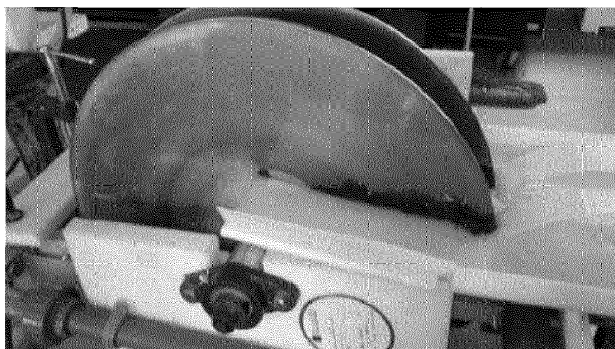


Фиг. 2

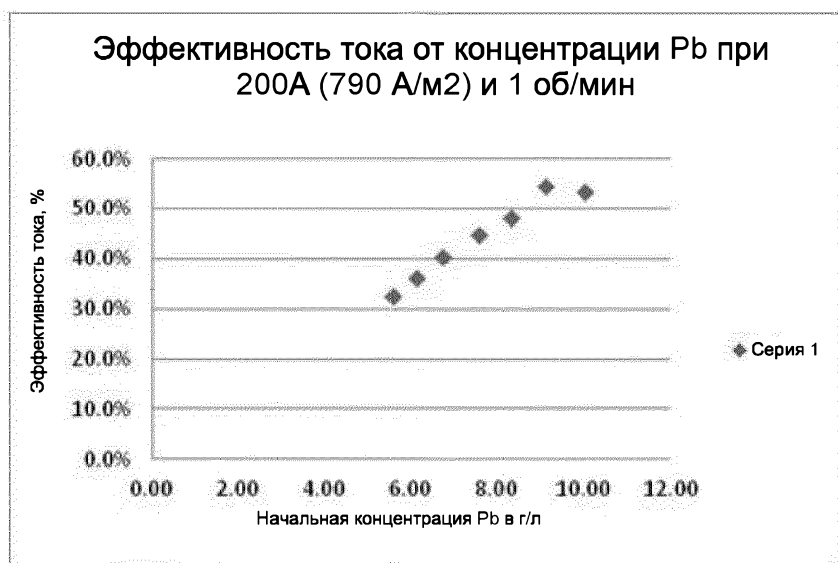


Регенерация растворителя Периодически внешний слой накапливает сульфат и ионы, не относящиеся к свинцу, из растворителя.	Реактор переработки Растворитель для электрообработки растворяет активный материал на основе свинца.	Непрерывный очиститель/собирающий элемент Свинец осаждается в форме покрытия из ионов свинца в растворителе для электрообработки.
--	--	---

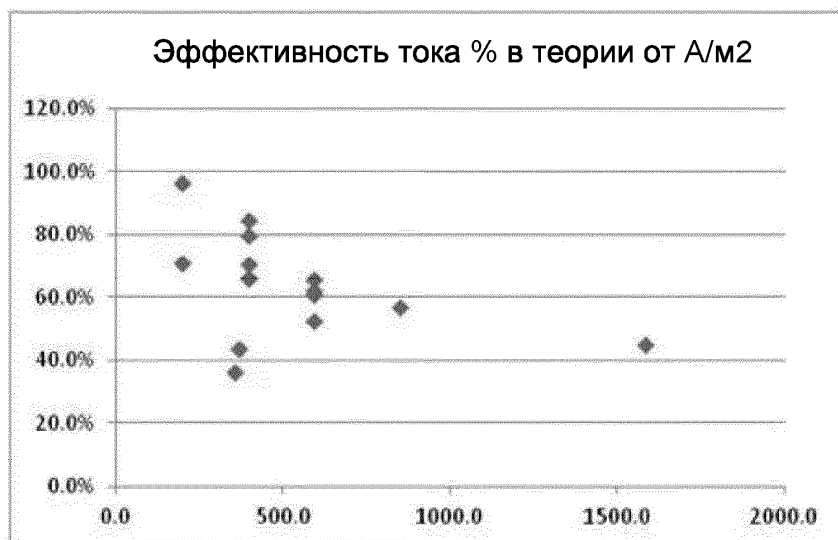
Фиг. 3А



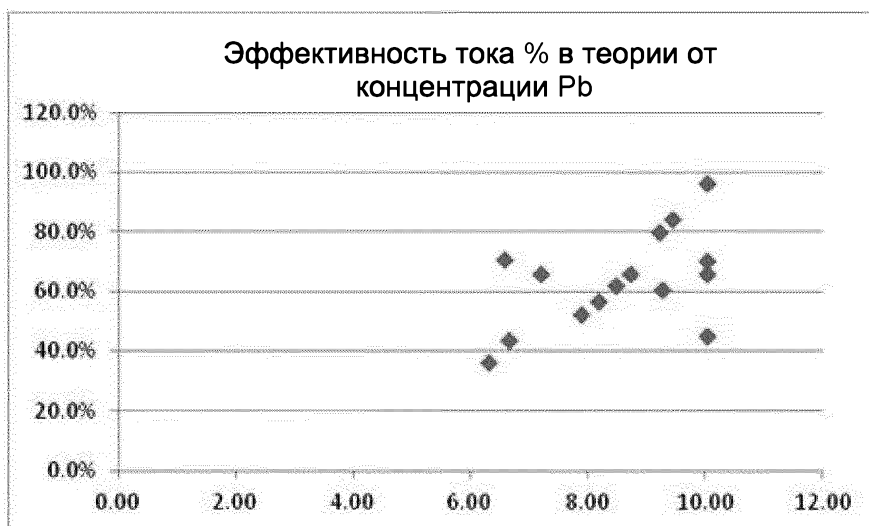
Фиг. 3В



Фиг. 4А



Фиг. 4В



Фиг. 4С



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2