



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119580** (13) **C2**
(51) МПК (2019.01)

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 10/06 (2006.01)

C25C 1/18 (2006.01)

C25C 7/00

C25C 7/08 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

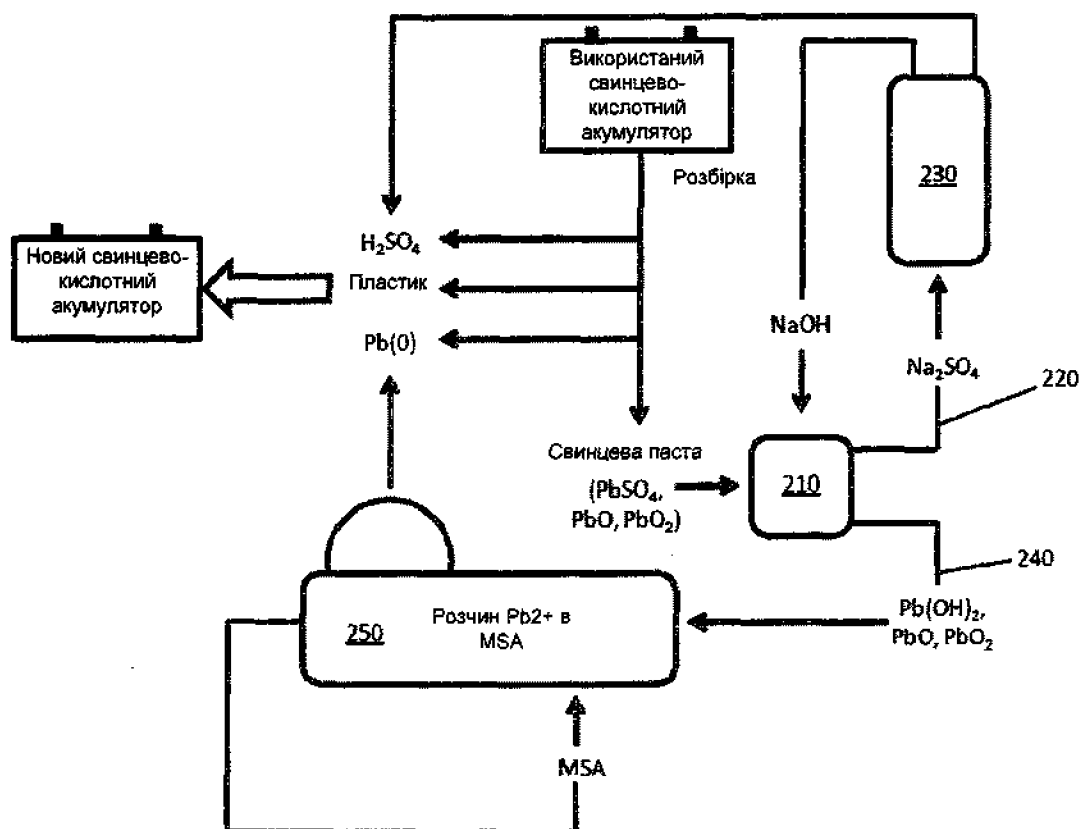
(21) Номер заявки: а 2017 05914	(72) Винахідник(и): Дауерті Брайан (US), Кінг Майкл Джон (US), Кларк Роберт Льюїс (US), Кларк Стівен Р. (US), Гурвіц Майкл Девід (US)
(22) Дата подання заявки: 13.05.2015	(73) Власник(и): АКВА МЕТАЛС ІНК., 501 23rd Avenue, Oakland, California 94606, United States of America (US)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.07.2019	(74) Представник: Кістерський Тимофій Арсенійович, реєстр. №457
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: PCT/US2014/066142	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 3772003 A, 13.10.1973 US 20060091017 A1, 04.05.2006 US 5520794 A, 28.05.1996 WO 2013152260 A1, 10.10.2013 WO 9214866 A1, 03.09.1992 US 4650553 A, 17.03.1987 FR 2207997 A1, 21.06.1974 US 20140131220 A1, 15.05.2014
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 18.11.2014	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: US	
(41) Публікація відомостей про заявку: 11.12.2017, Бюл.№ 23	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2019, Бюл.№ 13	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/US2015/030626, 13.05.2015	

(54) ПОЛІПШЕНІ ПРИСТРОЇ ТА СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ СВИНЦЕВО-КИСЛОТНИХ АКУМУЛЯТОРІВ, ЩО НЕ ПОТРЕБУЄ ПЛАВЛЕННЯ

(57) Реферат:

Свинець з лому свинцево-кислотної батареї витягають у формі двох окремих виробничих потоків у вигляді чистої свинцевої решітки й у вигляді свинцю високої чистоти без застосування плавлення. У переважних аспектах витягання свинцю проводять із застосуванням безперервного процесу, в якому застосовують водний розчинник для електрообробки й електроочищення. Відпрацьований розчинник для електрообробки й/або основа, що використовуються для обробки свинцевої пасти з лому свинцево-кислотної батареї, можуть бути повторно використані у процесі витягання.

UA 119580 C2



Фігура 2

[0001] Дана заявка претендує на пріоритет на підставі заявки на патент PCT № PCT/US14/66142, поданої 18 листопада 2014 р.

Область техніки

5 [0002] Область даного винаходу відноситься до переробки свинцево-кислотних акумуляторів, зокрема пристроїв і способів, у яких застосовують водні розчини, які також не потребують плавлення, і які можна здійснювати безперервним способом.

Рівень техніки

10 [0003] Опис рівня техніки включає інформацію, яка може бути корисною для розуміння даного винаходу. Зазначені відомості не є підтвердженням того, що будь-яка інформація, яка представлена у даному документі, є рівнем техніки або має відношення до заявленого у даному документі винаходу, або що будь-яка публікація, яка згадана конкретним або неявним чином, є попереднім рівнем техніки.

15 [0004] Кислотно-свинцеві акумулятори (LAB) являють собою найбільший клас акумуляторів, що використовуються у цей час. Вони необхідні для застосування в областях, починаючи від запуску автомобільних двигунів, забезпечення аварійного резервного живлення для центрів обробки даних і живлення промислових і рекреаційних транспортних засобів, таких як вилкові навантажувачі та візки для гольфа. На відміну від будь-якого іншого типу акумуляторів, LAB переробляються практично на 100 %, і ця властивість призводить до того, що вони є самим продуктом, що переробляється. У той час як виробництво LAB росте з середньою швидкістю
20 приблизно 5 % на рік в усьому світі, виробництво нового свинцю з руди стає все більше важким, оскільки багаті свинцевими рудами родовища виснажуються. Не дивно, що терміново необхідні нові та більш ефективні способи переробки свинцю.

25 [0005] На жаль, вся або майже вся поточна переробка свинцю з LAB як і раніше заснована на технології плавлення свинцю, що була вперше розроблена більше 2000 років тому для виробництва свинцю з рудних тіл. Плавлення свинцю являє собою пірометалургійний процес, у якому свинець, оксиди свинцю та інші сполуки свинцю нагрівають до приблизно 1600 °F (871 °C), а потім змішують з різними відновлюючими агентами для видалення оксидів, сульфатів й інших матеріалів, що не містять свинець. На фігурі 1 зображена типова операція плавлення попереднього рівня техніки, що починається з подрібнення матеріалів LAB.

30 [0006] На жаль, плавлення свинцю являє собою спосіб, що сильно забруднює навколишнє середовище, створюючи значне забруднення повітря (наприклад, свинцевий пил, CO₂, миш'як, SO₂), тверді відходи (шлаки, що містить свинець) і рідкі відходи (наприклад, сірчану кислоту, солі миш'яку), і проблеми забруднення навколишнього середовища призвели до закриття багатьох плавильних заводів у США та інших західних країнах. Міграція та розширення плавильних заводів у менше контрольованих країнах призвели до великомасштабного забруднення та високих рівней забруднюючого свинцю для людини.

35 [0007] Одержання дозволів на плавильні заводи свинцю стає все більше важким, і плавильні установки зазвичай дорогі для будівництва й експлуатації, що ускладнює ситуацію. Отже, вигідна експлуатація плавильних установок залежить від масштабу. Таким чином, існує тенденція створювати більші та централізовані плавильні підприємства, що суперечить логістиці галузі LAB, для якої бажана розосереджена переробка та розташування виробництва поблизу об'єктів, на яких застосовують LAB. У результаті тільки найбільші компанії, що роблять LAB, змогли виправдати й експлуатувати плавильні заводи, у той час як інші компанії
45 покладаються на виробників вторинного свинцю, щоб переробляли їхні акумулятори та поставляли їм свинець. Це може ускладнювати відповідність виробників LAB більше твердим вимогам до контролю "повного циклу", наприклад, міжнародному стандарту ISO 14000.

50 [0008] З технічної точки зору слід брати до уваги, що плавлення свинцю було розроблено для виробництва свинцю зі свинцевої руди (насамперед, галеніту або сульфіду свинцю). Однак хімія перероблених свинцево-кислотних акумуляторів значно відрізняється від хімії плавлення свинцевих руд. Таким чином, таке плавлення свинцю є принципово неефективним способом переробки свинцю.

55 [0009] Були зроблені різні спроби відмови від операцій плавлення та застосування більш екологічно сприятливих рішень. Наприклад, у патенті США № 4927510 (Olper і Fracchia) описане витягання по суті всього свинцю в чистій металевій формі з подрібненого акумулятора після процесу десульфурації. Всі заявки та публікації, зазначені у даному документі, включені за допомогою посилань в тій самій мірі, як якби кожна окрема публікація або патентна заявка були навмисно й індивідуально зазначені для включення за допомогою посилання. Якщо визначення або використання терміна у включеному посиланні є суперечливим або суперечить визначенню цього терміна, представленому в даному документі, застосовують визначення цього терміна, наведене у даному документі, і визначення цього терміна, наведене у посиланні, не
60

застосовують. На жаль, патент "510 як і раніше потребує застосування фторовмісного електроліту, що є рівною мірою проблематичним.

[0010] Для подолання деяких труднощів, пов'язаних з фторовмісним електролітом, десульфуровані активні свинцеві матеріали, розчиняли в метансульфонової кислоті, як описано у патенті США № 5262020 (Masante і Serracane) й у патенті США № 5520794 (Gernon). Однак, оскільки сульфат свинцю досить погано розчиняється у метановій сульфонової кислоті, попередня десульфурація, як і раніше, необхідна, а залишкові нерозчинні матеріали зазвичай знижують загальний вихід до економічно непривабливого рівня. Для поліпшення, щонайменше, деяких аспектів, пов'язаних з сульфатом свинцю, можна додати кисень та/або метансульфонат заліза, як описано у публікації міжнародної патентної заявки № WO 2014/076544 (Fassbender і ін.), або змішані оксиди можуть бути отримані, як описано у публікації міжнародної патентної заявки № WO 2014/076547 (Fassbender і ін.). Однак, незважаючи на поліпшення виходу, як і раніше існує декілька недоліків. Серед іншого, повторне застосування розчинників у цих способах часто потребує додаткових зусиль, а залишкові сульфати все ще губляться у формі відходів. Крім того, при порушеннях технологічного режиму або відключеннях електроенергії (що нерідко відбувається при витяганні електролітичного свинцю) шар металевого свинцю буде переходити назад в електроліт при традиційних електролітичних способах відновлення, поки катод не буде вилученим, а свинець знятим, роблячи періодичний процес у кращому випадку проблематичним.

[0011] Таким чином, незважаючи на те, що в даній області відомі численні способи переробки свинцю, всі або майже всі з них мають один або декілька недоліків. Таким чином, як і раніше існує потреба у поліпшених пристроях і способах переробки свинцево-кислотних акумуляторів, що не потребують плавлення, особливо у безперервному режимі.

Короткий опис винаходу

[0012] Предмет винаходу відноситься до різних пристроїв, систем і способів переробки матеріалу свинцевого акумулятора, в яких застосовують розчинник для електрообробки для виборчого розчинення активного матеріалу на основі свинцю (наприклад, PbO, PbO₂ й у деяких варіантах реалізації PbSO₄) для витягання металевого свинцю, а також регенерації та повторного застосування розчинників й інших необхідних у способі реагентів. Розчинений свинець витягають шляхом електроосадження, переважно безперервним способом, у той час як чисту тверду свинцеву металеву решітку витягають зі збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки.

[0013] В одному варіанті реалізації концепції даного винаходу свинцеві матеріали витягають зі свинцево-кислотних акумуляторів шляхом приведення активного матеріалу на основі свинцю в контакт із розчинником для електрообробки для одержання розчинника для електрообробки з сольватованими іонами свинцю та твердого свинцю (наприклад, твердої свинцевої решітки з такого акумулятора). Твердий свинець видаляють з розчинника, а сольватовані іони свинцю відновлюють на катоді для одержання металевого свинцю високої чистоти. При такому відновленні іонів свинцю також регенерується розчинник для електрообробки. У деяких варіантах реалізації сірку екстрагують з активного матеріалу, що містить свинець, за допомогою обробки основою, яка утворює розчинний сульфат. Основу витягають з цього розчинного сульфату та повторно застосовують у процесі екстракції сульфату. Розчинник, що підходить для електрообробки, містить алкансульфонову кислоту, зазвичай від 5 до 50 мас. %, й у деяких варіантах реалізації містить хелатуючий агент у кількостях від 0,5 до 20 мас. %. У деяких варіантах реалізації свинець високої чистоти видаляють в міру відновлення іонів свинцю, наприклад, шляхом переміщення катода щодо збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки. Такий свинець високої чистоти перебуває у формі мікро- або нанопористої змішаної матриці, щільність якої становить менше 5 г/см³. Відновленням іонів свинцю одержують регенований розчинник для електрообробки, який повторно застосовують у способі, приводячи в контакт із матеріалами свинцю. У деяких варіантах реалізації сульфат й/або іони металів, відмінні від свинцю, видаляють з такого регенованого розчинника для електрообробки. В інших варіантах реалізації здійснюють стадії одержання матеріалів свинцю, приведення в контакт із матеріалами свинцю, видалення щонайменше деякої кількості металевого свинцю та відновлення іонів свинцю, щоб забезпечити безперервну переробку.

[0014] Інший варіант реалізації концепції даного винаходу являє собою спосіб безперервного одержання високоякісного свинцю (наприклад, 98 % або більшої чистоти) з іонів свинцю, сольватованих у розчиннику для електрообробки. Катод застосовують для відновлення іонів свинцю у такому розчиннику з одержанням адгезивного свинцю високої чистоти при регенерації розчинника для електрообробки. Свинець високої чистоти видаляють з однієї частини катода, у той час як іони свинцю відновлюються на іншій частині катода, наприклад,

шляхом переміщення катода щодо розчинника для електрообробки. Регенований розчинник, у свою чергу, застосовують для обробки матеріалів свинцю для одержання збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки високоякісного свинцю, що підходить для одержання. У деяких варіантах реалізації сірку екстрагують з активного матеріалу, що містить свинець, із застосуванням основи для одержання розчинної сульфатної солі. Основу, що використовується для видалення сірки, регенерують з розчинної сульфатної солі, і цю регеновану основу повторно застосовують для витягання сірки з активного матеріалу, що містить свинець. Підходящі розчинники для електрообробки містять алкансульфонову кислоту в кількості від 5 до 50 мас. %. У деяких варіантах реалізації розчинники для електрообробки містять хелатуючий агент у кількості від 0,5 до 20 мас. %. Свинець високої чистоти отримують у формі мікро- або нанопористої змішаної матриці з щільністю менше 5 г/см³ і збирають з катода способом, що не потребує зачищення, за допомогою збираючого елемента, розташованого у безпосередній близькості від катода. У деяких варіантах реалізації іони сульфату та/або металів, відмінних від свинцю, видаляють з регенованого розчинника для електрообробки.

[0015] Інший варіант реалізації концепції даного винаходу являє собою одержання проміжного матеріалу, який включає водний розчин алкансульфонові кислоти (від 5 до 50 мас. %), розчинений свинець з активного матеріалу, обробленого основою, і нерозчинену тверду свинцеву решітку. Такий оброблений основою активний матеріал на основі свинцю по суті або повністю десульфують. У деяких варіантах реалізації алкансульфорова кислота являє собою метансульфорова кислоту та присутня в кількості від 15 до 30 мас. %.

[0016] Інший варіант реалізації концепції даного винаходу являє собою композицію свинцю, яка містить металевий свинець з чистотою 98 % або більше, молекулярний водень та розчинник для електрообробки, який не містить хелатуючих агентів. Композиція, яка містить свинець, перебуває у формі мікро- або нанопористої змішаної матриці з щільністю менше 5 г/см³, а у деяких випадках менше 3 г/см³. У деяких варіантах реалізації розчинник для електрообробки містить алкансульфорова кислоту (наприклад, метансульфорова кислоту) у концентрації від 5 до 50 мас. %.

[0017] Іншим варіантом реалізації концепції даного винаходу є електролізер для виробництва високоякісного свинцю із застосуванням розчинника для електрообробки. Такий електролізер включає анод і катод у гнізді електроосадження, яке призводить анод і катод (у деяких випадках без проміжного роздільника) у контакт зі збагаченим іонами свинцю розчинником для електрообробки. Наприклад, катод може являти собою обертовий диск, який переміщується зі швидкістю, що дозволяє утворювати адгезивний свинець високої чистоти у формі мікро- або нанопористої змішаної матриці на катоді. У деяких варіантах реалізації катод може переміщатися щодо розчинника для електрообробки. Він також містить збираючий елемент, який розташований у безпосередній близькості від катода, і він має форму та виконаний з можливістю збирання свинцю високої чистоти, який є адгезивним до поверхні катода, без очищення. У деяких варіантах реалізації анод виготовлений з титану та покритий оксидом рутенію, а катод є алюмінієвим. У деяких варіантах реалізації електролізер також включає блок кондиціонування розчинника, який виконаний з можливістю видалення сульфату й/або іонів металів, відмінних від свинцю, з електроосаджуючого розчинника. В інших варіантах реалізації електролізер включає електрохімічне гніздо, що містить розчинну сульфатну сіль, і яке сконфігуроване для одержання сірчаної кислоти й основи.

[0018] Інший варіант реалізації концепції даного винаходу являє собою спосіб утилізації свинцево-кислотного акумулятора. У такому способі свинцеву пасту, яка містить сульфат свинцю, одержують з акумулятора та приводять у контакт із основою, щоб одержати супернатант й осад, що містить гідроксид свинцю. Супернатант обробляють в електрохімічному гнізді для одержання сірчаної кислоти і регенованої основи. Осад обробляють розчинником для одержання розчину з іонами свинцю, який, у свою чергу, приводять у контакт із збираючим катодом. Електричний потенціал застосовують до збираючого катода для відновлення іонів свинцю, осаджуючи металевий свинець на збираючому катоді при регенерації розчинника. Свинець збирають із збираючого катода, у той час як регеновану основу повторно застосовують у способі обробки додаткової свинцевої пасту. Аналогічним чином, регенований розчинник застосовують для обробки осаду, що містить гідроксид свинцю, утвореного з додаткової свинцевої пасту. У деяких варіантах реалізації розчин розчинника містить алкансульфорова кислоту та не містить хелатуючий агент.

[0019] Різні завдання, ознаки, аспекти та переваги предмета даного винаходу стануть більше очевидними з наступного докладного опису переважних варіантів реалізації разом із прикладними кресленнями на фігурах, на яких однакові цифри являють собою аналогічні компоненти.

Короткий опис креслень

[0020] Фігура 1А являє собою схематичне зображення традиційного способу плавлення подрібнених матеріалів свинцево-кислотних акумуляторів.

5 [0021] Фігура 1В являє собою зразкове схематичне зображення способу, що не потребує плавлення, для подрібнених матеріалів кислотно-свинцевих акумуляторів згідно з предметом даного винаходу.

[0022] Фігура 1С являє собою зразкове схематичне зображення електролізера згідно з предметом даного винаходу.

10 [0023] Фігура 2 являє собою зразкове схематичне зображення способу замкненого циклу, що не потребує плавлення, для регенерації матеріалів зі свинцево-кислотних акумуляторів.

[0024] Фігура 3А являє собою приклад експериментальної установки для способу згідно з фігурою 1В.

[0025] Фігура 3В являє собою докладний вигляд електролізера з дисковим катодом і продуктом свинцю у формі мікро- або нанопористої змішаної матриці.

15 [0026] Фігури 4А-4С являють собою графічні ілюстрації ефективності струму (СЕ) як функції концентрації свинцю (4А, 4С) і щільності струму (4В) із застосуванням електролізера згідно з предметом даного винаходу.

Докладний опис даного винаходу

20 [0027] Автори даного винаходу виявили, що матеріали зі свинцево-кислотного акумулятора можуть бути перероблені концептуально простим, але ефективним способом, коли всі матеріали свинцю обробляють розчинником для електрообробки, який допомагає очищати матеріали свинцевої решітки, зокрема самі решітки та контакти/шини. У деяких варіантах реалізації розчинник для електрообробки розчиняє всі активні свинцеві матеріали, включаючи оксид свинцю та сульфат свинцю. В інших варіантах реалізації сульфат витягають з активних
25 матеріалів на основі свинцю, шляхом обробки основою перед сольватуванням різних видів свинцю у розчиннику для електрообробки, одержуючи активний матеріал, оброблений основою, який десульфурований або по суті десульфурований (тобто вміст сульфату менше 1 %). Такі розчинники для електрообробки після завантаження іонів свинцю через розчинення активних матеріалів можуть зазнати процесу електроосадження, який дозволяє безперервно виробляти металевий свинець високої чистоти при регенерації розчинника для електрообробки для подальшого циклу. Крім того, сульфат, регенований за допомогою обробки основою, можна обробляти в електрохімічному гнізді для регенерації основи для подальшого циклу, тим самим одержуючи систему із замкненим контуром.

35 [0028] Що стосується безперервного витягання свинцю, то слід особливо підкреслити, що за допомогою відомих до даного моменту способів металевий свинець осаджували з електроліту на катод у кислому розчині. При порушеннях технологічного режиму або відключеннях електроенергії (що нерідко відбувається при витяганні електролітичного свинцю) шар металевого свинцю буде переходити в електроліт, поки катод не буде вилучений, а свинець знятий. Крім того, при традиційних способах виділення електролітичний свинець осаджують або
40 нашаровують у вигляді міцно зв'язаної плівки на катоді, що робить видалення свинцю трудомістким. Наприклад, свинець можна зчищати з катода у вигляді тонких пластин, які осаджуються за допомогою адгезії на поверхню катода. Однак такі пластини мають тенденцію ламатися або кришитися, і видалення свинцю, таким чином, є неефективним і/або скрутним. На відміну від цього, витягання свинцю із застосуванням пристроїв і способів згідно з даним винаходом дозволить витягати свинець високої чистоти способом, що не потребує зачищення.
45 Наприклад, продукт свинцю можна вилучити з катода у формі матеріалу, що не є плівкою (наприклад, у формі аморфної мікро- або нанопористої змішаної матриці) із застосуванням простого очисника або шкребка (переважно, коли шкребок не контактує безпосередньо з катодом, але перебуває у безпосередній близькості, наприклад, від 0,5 до 5 мм) в якості інструмента для видалення, що, у свою чергу, забезпечує безперервне видалення на одній частині катода, у той час як відновлення виконується на іншій частині катода.

[0029] У деяких аспектах предмета даного винаходу розчинник для електрообробки містить алкансульфонову кислоту в комбінації з хелатуючим агентом, і, найбільше переважно, метансульфонову кислоту й ЕДТА. Автори даного винаходу виявили, що всі відповідні види свинцю, виявлені в активному матеріалі на основі свинцю, ефективно та швидко розчиняються в MSA (метансульфонова кислота), де MSA містить значні кількості хелатуючого агента при кислому рН (тобто, при рН, рівному або менше 7,0, рівному або менше 6,0, рівному або менше 5,0, рівному або менше 4,0 або рівному або менше 3,0). Наприклад, водний розчин MSA й ЕДТА розчиняв позитивний активний матеріал (тобто, сульфат свинцю, і особливо
60 трьох/чотирьохосновний сульфат свинцю; $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ / $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$), а також

негативний активний матеріал (тобто, оксиди свинцю від Pb(II) до Pb(IV) і декілька ступенів окиснення між ними). Крім того, було виявлено, що в умовах розчинення активного матеріалу на основі свинцю, свинцева решітка (наприклад, металевий свинець з контактів, електричних шин, свинцевих сплавів для акумуляторних решіток і т.п.) не розчиняється, а очищається у такий спосіб за допомогою такого розчинника для електрообробки. Таке відкриття було особливо несподіваним, оскільки відомі способи, що включають розчинення свинцю в MSA, характеризували сульфат свинцю як мало розчинний в MSA. Тому серед інших переваг застосування хелатуючого агента (і особливо ЕДТА) в MSA слід зазначити, що ЕДТА синергічно та різко підвищує розчинність сульфатів свинцю в MSA. Отже, слід визнати, що при застосуванні розчинника для електрообробки згідно з предметом даного винаходу активний матеріал на основі свинцю може бути перероблений без необхідності попередньої десульфурзації.

[0030] Альтернативним чином, в інших варіантах реалізації концепції даного винаходу розчинник для електрообробки містить алкансульфонову кислоту (переважно метансульфонову кислоту або MSA), але не містить хелатуючий агент. У способах із застосуванням такого розчинника, що не містить хелатуючий агент, активні свинцеві матеріали, обробляють основою (наприклад, LiOH, NaOH і/або KOH) з утворенням розчинних сульфатних солей та нерозчинного гідроксиду свинцю з компонента сульфату свинцю активного матеріалу, що містить свинець. Такий активний матеріал, що містить свинець, оброблений основою, містить оксиди свинцю та гідроксид свинцю, які можуть бути зібрані у вигляді осаду, що містить свинець. Оксиди свинцю та гідроксид свинцю з осаду, що містить свинець, розчинні в алкансульфових кислотах (таких як MSA), в результаті, у такому способі застосування хелатуючого агента з алкансульфоною кислотою не є необхідним.

[0031] Розчинну сульфатну сіль, отриману шляхом обробки основою, легко збирати у вигляді супернатанта, і вона може бути перероблена (наприклад, в електрохімічному гнізді) для регенерації основних видів, що використовуються для обробки активного матеріалу, що містить свинець. Це вигідним чином замикає цикл для застосування основи у такому процесі. Обробка супернатанта в електрохімічному гнізді також призводить до утворення сірчаної кислоти, яка має множину різних способів застосування (включаючи виробництво нових свинцево-кислотних акумуляторів).

[0032] Крім того, автори також зненацька відзначили, що розчинники для електрообробки, що містять алкансульфонову кислоту з додаванням або без хелатуючого агента (наприклад, MSA або MSA + ЕДТА), придатні для електролітичної регенерації свинцю на катоді. Примітно, що таке відновлення можна виконати навіть в електроосаджуючому гнізді без роздільника та, таким чином, значно спростити конструкцію підходящих електролізерів. Таке відкриття було особливо несподіваним, оскільки у попередніх даних про свинцево-кислотні акумулятори, що містять MSA в якості електроліту (SLAB), відзначають, що на аноді утворюються шари нерозчинної форми PbO₂, що по суті відключає акумулятор SLAB.

[0033] Хоча ЕДТА застосовували переважно для розчинення свинцевих солей та для підтримки електрохімічного осадження свинцю з розчину, як описано у патенті США № 7368043 (Mohanta і ін.), таке осадження потребує складного та дорогого електрохімічного гнізда з мембранним роздільником для інгібування руйнування ЕДТА. Крім того, такий спосіб також працює при високому значенні pH (лужному pH), і було б недоцільно перетворювати весь активний матеріал з LAB у луг на комерційній основі. Напроти, ЕДТА в комбінації з MSA при кислому pH не тільки підвищувала розчинність більшості видів свинцю, і особливо сульфатів свинцю, але також допускала відновлення іонного свинцю до адгезивної, але не осадженої в якості покриття форми. Аналогічним чином, відновлення іонного свинцю з MSA під час відсутності хелатуючих агентів (тобто, наступна обробка основою активних матеріалів на основі свинцю, і сольватація MSA осадженими сполуками свинцю) також дозволило регенерувати металевий свинець у вигляді адгезивної, але не осадженої в якості покриття форми.

[0034] Термін "адгезивний" або "слабко зв'язаний", що використовується у даному документі відносно металевго свинцю, який був утворений шляхом відновлення іонного свинцю, відноситься до форми свинцю, яка не є адгезивною плівкою на поверхні катода, але яка є аморфною та може бути зчищена з катода. Інакше кажучи, слабкозв'язаний або адгезивний продукт свинцю не утворює в макроскопічних розмірах інтерметалічні зв'язки між катодом і свинцевим продуктом, і тому не буде утворювати адгезивну свинцеву плівку на катоді. Наприклад, за спостереженнями у більшості експериментів (наприклад, див. експериментальний опис нижче), свинець, утворений у формі губчатого шару низької щільності, який слабо прикріплювався до катода, змивався зі статичного пластинчастого катода та міг змиватися з поверхні обертового катода, якщо циркуляція електроліту була занадто

агресивною. Крім того, алкансульфонова кислота без хелатуючого агента (наприклад, MSA) і комбінація алкансульфонові кислоти і хелатуючого агента (наприклад, MSA + ЕДТА) дозволила стабільно проводити електролітичне витягання свинцю без значного руйнування алкансульфонові кислоти (наприклад, MSA) або хелатуючого агента (наприклад, ЕДТА). Ця регенерація обох розчинників для електрообробки з алкансульфонові кислотою і з алкансульфонові кислотою та хелатуючим агентом дозволяє повторно використовувати їх у послідовному циклі їх відповідних процесів, переважно замикаючи цикл для застосування розчинників для електрообробки в способах концепції згідно з даним винаходом.

[0035] Отже, слід розуміти, що свинцево-кислотні акумулятори і матеріали акумулятора можуть бути перероблені, як показано на фігурі 1В, шляхом первісного дроблення або подрібнювання акумулятора або матеріалів акумулятора до відносно невеликого розміру (наприклад, середній розмір частинок від 0,1 до 1 см або від 1 до 3 см, або від 3 до 5 см або більше, у найбільшому розмірі), за яким слідує видалення пластмасових деталей і акумуляторної кислоти (які можуть бути додатково перероблені або оброблені). Отриманий таким способом матеріал свинцевого лома буде переважно містити свинцеву решітку й активний матеріал на основі свинцю, який потім обробляють в ємності розчинником для електрообробки для очищення свинцевої решітки і розчинення активного матеріалу на основі свинцю. Після підходящого періоду розчинення свинцю (або після повного розчинення активного матеріалу на основі свинцю) тверда свинцева решітка, що залишилась очищеною, може бути витягнута з розчину, необов'язково промита та спресована у свинцеві шматки/злитки, щоб одержати свинець з решітки, який можна безпосередньо повторно використовувати або додатково очищати. Приведення діапазонів значень у даному документі призначене лише для застосування як скороченого способу індивідуального позначення кожного окремого значення, що входить у діапазон. Якщо не зазначено інше, кожне індивідуальне значення включене в специфікацію, як яби воно було окремо представлено у даному документі.

[0036] Отриманий таким способом розчин, збагачений іонами свинцю, можна потім обробляти для видалення інших іонів, відмінних від свинцю (наприклад, цинку, кальцію, олова, срібла та т.п.), що може бути виконано із застосуванням селективної іонообмінної смоли, іншого селективного адсорбенту, селективного електроосадження, рідинної хроматографії й/або осаження. Зрозуміло, слід визнати, що така стадія може бути також виконана після електролітичного відновлення свинцю. Незалежно від будь-якої додаткової попередньої обробки, збагачений іонами свинцю розчин потім подають в електролізер для витягання свинцю у металевій формі. Хоча в цілому розглядають будь-який тип електролізера, особливо переважні електролізери включають ті, які не містять роздільника або мембрану між катодом й анодом, і ті, що мають катод, який переміщається щодо електроліту. Після відновлення іонів свинцю спосіб буде забезпечувати одержання свинцю високої чистоти (тобто чистоту щонайменше 98 %, або чистоту щонайменше 99 %, або чистоту щонайменше 99,5 %). У випадку, коли електролізер має один або декілька електродів, що рухаються, і особливо дискові електроди, що обертаються, свинець осаджується у вигляді адгезивного, але не утворюючого плівку свинцю.

[0037] Приклад іншого варіанта реалізації способу згідно з даним винаходом, в якому не застосовують хелатуючий агент, схематично зображений на фігурі 2. Як показано, використовуваний свинцево-кислотний акумулятор спочатку розбирають. Таке розбирання може бути проведене, наприклад, шляхом розщеплення або розрізу за краями, і/або корпусу, і розділення твердих і рідких компонентів). Альтернативним чином, розбирання може бути проведене шляхом дроблення, подрібнювання, фрагментації та/або нарізки для одержання частинок, що потрапляють у діапазони розмірів, описані вище. Рідкі та тверді (наприклад, пластик, металевий свинець, свинцева паста) компоненти можуть бути розділені за допомогою декантації та/або за щільністю. Деякі компоненти, такі як сірчана кислота, пластик і металевий свинець, можуть бути витягнуті безпосередньо у формі, яка по суті готова до повторного застосування. Нерозчинну свинцеву пасту, що містить активні види свинцю (наприклад, сульфат свинцю й оксиди свинцю), збирають для подальшої обробки у посудині 210 для обробки основою.

[0038] У посудині 210 для обробки основою свинцеву пасту приводять у контакт із основою (NaOH у даному прикладі), яка взаємодіє з утвореним гідроксидом свинцю та розчинною сульфатною сіллю з компоненту, що містить сульфат свинцю. Основи, що підходять, включають гідроксиди металів (Mx(OH)y), для яких відповідний сульфат металу (Ma(SO₄)_b) є розчинним. Приклади, що підходять, включають гідроксиди металів І групи (такі як LiOH, NaOH і KOH). Інші основи, які утворюють розчинні сульфатні солі (тобто розчинні при концентрації, більше або рівній 10, 25, 50, 75, 100, 200, 400, 600 або 800 або більше г/л) і нерозчинні (тобто нерозчинні

при 10, 3, 1, 0,3, 0,1, 0,03, 0,01 або менше г/л) солі свинцю при реакції з $Pb(SO_4)$, наприклад, карбонати (такі як $Na_2(CO_3)$ і $K_2(CO_3)$), також підходять. Слід також прийняти до уваги, що такі основи можна застосовувати для промивання або іншого очищення елементів із пластика та металевго свинцю, витягнутих зі свинцево-кислотного акумулятора, для видалення та регенерації пасти, що містить адгезивний сульфат свинцю, у рамках процесу розбирання.

[0039] З посудини 210 для обробки основою супернатант 220, що містить розчинну сульфатну сіль (позначену як сульфат натрію у цьому прикладі), і осад 240, що містить гідроксид свинцю й оксиди свинцю, відокремлюють й індивідуально витягають. Відділення супернатанта 220, що містить сульфат, від осаду 240, що містить свинець, може бути виконане будь-яким підходящим способом. Наприклад, супернатант 220 може бути відділений від осаду 240 осадженням, відцентровим поділом (наприклад, у гідроциклоні) і/або фільтрацією. Підходящі фільтри включають фільтрувальні мембрани і сітки, насипні фільтри, фільтрувальні преси і стрічкові фільтри. Переважні способи поділу вибирають так, щоб ефективно відокремлювати твердий осад 240 від супернатанта 220, у той самий час полегшуючи витягання осаду для наступної обробки.

[0040] Супернатант 220 може бути оброблений для одержання сірчаної кислоти і регенерації основи, що була використана при обробці свинцевої пасти, витягнутої з акумулятора, що переробляється. Це може бути досягнуто за рахунок застосування електрохімічного гнізда 230. Наприклад, коли $NaOH$ застосовують в якості основи, нанесення металевго натрію на катод призводить до утворення $NaOH$ при реакції з водою. Цей регенований $NaOH$ може бути регенований і повернутий у посудину 210 для обробки основою для витягання свинцевої пасти як частина системи із замкненим контуром. Аналогічним чином, H_2SO_4 може бути витягнута з анода та згодом використана для будь-якої кількості промислових процесів. У переважному варіанті реалізації витягнуту сірчану кислоту застосовують при виробництві свинцево-кислотних акумуляторів. Можна застосовувати будь-яку підходящу конфігурацію електрохімічних гнізд. У переважному варіанті реалізації електрохімічне гніздо сконфігуроване як канал, що містить сегментований анод і сегментований катод, розташований вздовж його довжини, де окремі пари сегментів електрода індивідуально контролюються (як описано у патенті США № 8580414, Clarke). Таке розташування переважно забезпечує однопотокową переробку з високою ефективністю.

[0041] Осад 240, витягнутий з ємності для обробки основою 210 (тобто активний матеріал на основі свинцю, оброблений основою), розчиняють в алкансульфоновій кислоті (у цьому прикладі, MSA). Слід взяти до уваги, що при видаленні сульфату з активного матеріалу на основі свинцю хелатуючий агент не потрібен, коли застосовують обробку свинцевої пасти підходящою основою. MSA , що містить сольватовані іони свинцю, обробляють у гнізді електроосадження 250, як описано вище. Зниження кількості іонів свинцю у розчиннику з алкансульфопоною кислотою ефективно регенерує розчинник, дозволяючи повторно застосовувати його при сольватації свинцю з активного матеріалу, обробленого основою. Металевий свинець ($Pb(0)$), зібраний шляхом електроосадження, може бути зібраний із збираючого катода гнізда електроосадження 250 (наприклад, шкребками) і використаний для будь-якої кількості промислових процесів. Як показано на фігурі 2, матеріали, витягнуті зі старого свинцево-кислотного акумулятора, можна застосовувати в створенні нового свинцево-кислотного акумулятора при відсутності або по суті відсутності споживання основи або розчинника з алкансульфопоною кислотою, з одержанням системи із замкненим контуром для переробки таких акумуляторів, для якої не застосовують стадію плавлення. Додаткові аспекти розглянутих інтегрованих способів і пристроїв описані у попередній заявці, що одночасно перебуває на розгляді, на патент США з назвою "Closed Loop Systems And Methods For Recycling Lead Acid Batteries", поданої 13 травня 2015 року.

[0042] Зненацька винахідники виявили, що металевий свинець витягали за способами згідно з даним винаходом у формі мікро- або нанопористої змішаної матриці, в якій свинець утворював структури з мікро- або нанометровим розміром (зазвичай голки/нитки), які захоплювали частину розчинника для електрообробки/ електроосадження та значну кількість молекулярного водню (тобто, H_2). Найбільше примітно, що така матриця мала чорний зовнішній вигляд і дивно низьку об'ємну щільність. Дійсно, у більшості експериментальних досвідів спостерігалось, що матриця спливала у розчиннику та мала щільність менше 1 г/см³. Після пресування матриці або застосування іншої сили щільність збільшувалася (наприклад, 1-3 г/см³ або 3-5 г/см³ або вище) і з'являвся металевий сріблястий блиск.

[0043] Крім того, зненацька було виявлено, що відновлені іони свинцю не утворювали міцно зв'язану плівку на катоді, але могли бути легко вилучені з катода простим протиранням катода матеріалом, до якого може прилипати свинець (наприклад, пластик, свинцева плівка та т.п.).

Тому витягання свинцю може здійснюватися безперервним способом. Зокрема, коли застосовують обертовий або зворотно-поступальний електрод, іони свинцю можуть бути відновлені в одній частині електрода або електродного вузла, у той час як металевий свинець може бути випущений з іншої частини електрода або електродного вузла. Особливо підходящі катоди та їх аспекти описані у попередній заявці, що одночасно перебуває на розгляді, на патент США з назвою "Apparatus And Method For Electrodeposition Of Metals On Aluminum Cathodes", поданої 13 травня 2015 року.

[0044] Як відзначено вище, розчинник для електрообробки можна повторно застосовувати після видалення достатньої кількості свинцю шляхом відновлення. Слід визнати, що в способах із застосуванням розчинників для електрообробки з алкансульфоновою кислотою та хелатуючим агентом, електроосадження металевого свинцю може призвести до накопичення сульфату в розчиннику. Відпрацьований розчинник для електрообробки може бути перероблений за допомогою механічної переробки (наприклад, фільтром, центрифугою, гідроциклоном і т.п.) для видалення будь-яких твердих речовин, і/або хімічної переробки (наприклад, шляхом осадження сульфатів, наприклад, для одержання сульфату кальцію або стронцію) й/або адсорбційної переробки (наприклад, активованим вугіллям, іонообмінною смолою і т.п.) для зниження або усунення накопиченого сульфату. Таким чином, розчинники для електрообробки, що застосовуються в способах електроосадження, можна повторно застосовувати в наступному циклі переробки свинцевих матеріалів для систем розчинників з алкансульфоновою кислотою і з алкансульфоновою кислотою та хелатуючим агентом.

[0045] Відносно алкансульфонової кислоти, слід розуміти, що множину алкансульфонових кислот вважають підходящими для застосування у даному винаході. Однак MSA є особливо переважною, тому що ця сполука є екологічно безпечною та стабільною при застосуванні в електролітичних умовах. Однак інші підходящі алкансульфонові кислоти включають етилсульфонат, пропіленсульфонат, трифторметилсульфонат (трифтороцтова кислота), сульфамінову кислоту і т.п. У більшості випадків MSA або інша алкансульфонова кислота буде присутньою у значній концентрації, зазвичай, щонайменше 1-5 мас. %, більше типово 5-15 мас. %, ще більше типово 25-50 мас. % і найбільше типово від 15 до 35 мас. % розчинника для електрообробки. Таким чином, підходящі концентрації зазвичай будуть становити від 5 до 50 мас. % або від 20 до 30 мас. % розчинника для електрообробки. pH розчинника для електрообробки найбільше переважно є кислим, як зазначено вище, і найбільше типово становить між pH 5-7 або між pH 1-3 або між pH 3-5. З іншої точки зору, pH розчинника для електрообробки буде менше 7, або менше або рівний 5, або менше або рівний 3.

[0046] Аналогічним чином, природа хелатуючого агента може значно варіюватися. Однак, як правило, переважно, щоб хелатуючий агент являв собою хелатуючий агент, який є селективним або переважним для двовалентних катіонів. Отже, ЕДТА може бути частково або повністю замінена іншими хелатуючими агентами, такими як NTA (нітрилтриоцтова кислота), IDA (імінодіоцтова кислота), ДТРА (діетилентриамінпентаоцтова кислота) та т.п. Незалежно від конкретного типу хелатуючого агента, переважно, щоб хелатуючий агент зазвичай був присутній у кількості щонайменше 0,1-1 мас. %, більше типово 1-3 мас. %, ще більше типово 3-10 мас. % і найбільше типово від 2 до 8 мас. % розчинника для електрообробки. Крім того, слід зазначити, що хелатуючий агент може бути представлений у вигляді солі, де хелатуючий агент в іншому випадку знижує розчинність у кислому розчині (наприклад, Na₂-ЕДТА). Слід зазначити, що такі концентрації можуть навіть перевищувати межі розчинності хелатуючого агента. Підходящий розчинник переважно є водним і найбільше переважно отриманий з деіонізованої води. Однак додаткові співрозчинники також вважаються підходящими і включають спирти, різні багатоатомні спирти (пропіленгліколь, поліетиленгліколь та т.п.) і т.п.

[0047] Звичайно, слід зазначити, що певні розміри/величини електролітичного гнізда можуть значно варіюватися, і що певні умови процесу та робочі параметри будуть щонайменше частково визначати розмір й об'єм електролітичного гнізда. Однак в особливо переважних аспектах електролітичне гніздо працює без необхідності в мембранному роздільнику. З іншого погляду, гніздо не слід розділяти на роздільні рідинні ділянки католіта й аноліта. Крім того, слід розуміти, що електролітичне гніздо повинно бути з'єднане рідинною сполукою з ємністю, в якій розчинені свинцеві матеріали, або активні матеріали на основі свинцю, оброблені основою. При розгляді розчинника для електрообробки слід зазначити, що тип обробки буде визначати місце розташування такої одиниці обробки, і що кваліфікований фахівець легко оцінить підходяще місце розташування. Однак переважними положеннями є ті, при яких обробка проводиться на збагаченому іонами свинцю розчиннику або щонайменше частково збідненому розчиннику. У даному документі, якщо інше не мається на увазі з контексту, термін "пов'язаний з" включає як безпосередній зв'язок (у якому два елементи, які зв'язані один з одним, контактують один з

одним), так і непрямий зв'язок (у якому щонайменше один додатковий елемент розташований між двома елементами). Тому терміни, "пов'язаний з" і "зв'язаний" застосовують в якості синонімів.

[0048] В інших розглянутих аспектах предмета даного винаходу, і додатково у відношенні до електродів у блоці електролізера/електроосадження слід розуміти, що множина електродів підходить для застосування у даному винаході. Дійсно, слід зазначити, що всі провідні матеріали є придатними для застосування в комбінації з наведеними у даному документі даними, оскільки такі матеріали сумісні з електрохімічними умовами, що використовуються у даному способі. Тому, і серед інших розглянутих матеріалів підходящі аноди включають різні аноди з металів, вуглецю (зазвичай графіт, склоуглець або графен), матриці, що містять щонайменше один полімер й одну форму вуглецю, і особливо переважні аноди являють собою титанові аноди, які можуть бути покриті оксидом рутенію (або оксидом іншого металу). Зокрема, було виявлено, що алюміній не розчиняється у збагаченому іонами свинцю розчиннику для електрообробки, і тому алюміній, покритий провідним і не пасивуючим матеріалом, таким як оксид рутенію, розглядають як анодний матеріал. Альтернативним чином, субоксиди титану фази Магнелі (формули $Ti_xO_{(2x-1)}$, де x являє собою ціле число від 4 до 11) були виявлені як стабільні анодні матеріали в електролітах аналогічного складу, як розчинник для електрообробки, і призначені для застосування як анодні матеріали і стійкі до пасивації покриттів на анодах.

[0049] Однак, більше примітно, автори даного винаходу виявили, що спосіб виділення свинцю при застосуванні описаних у даному документі збагачених іонами свинцю розчинників для електрообробки призводить до утворення композиції з низькою щільністю свинцю, яка містить свинець з дуже високим ступенем чистоти й яка містить частину розчинника та водню, що утворюється на катоді. Найпримітніше, що більша частина, якщо не вся така композиція, що утворювалася, містить свинець, була чорного кольору, не утворювала покриття та не зв'язувалася у формі електрохімічно зв'язаної плівки з катодом, а скоріше плавала на поверхні при помітному або сильному перемішуванні розчинника. При пресуванні до меншого об'єму водень та розчинник для електрообробки видаляли, а свинець, що залишився, знову здобував металевий вигляд. Зненацька менше 10 % (наприклад, між 5-9 %), більше типово менше 7 % (наприклад, між 2-6 %), ще більше типово менше 5 % (наприклад, між 1-4 %) і найбільше типово менше 3 % (наприклад, між 0,01-2 %) загальної кількості свинцю, утвореного на катоді, було виявлено у формі покриття та міцно адгезивної сполуки свинцю на катоді, а інша частина свинцю залишалася у формі з низькою щільністю. Не бажаючи зв'язувати себе якою-небудь теорією або гіпотезою, автори даного винаходу вважають, що свинець у свинцевих матеріалах з низькою щільністю, утворює мікро- або нанопористу змішану матрицю, що містить мікрметрові або навіть нанометрові свинцеві нитки для утворення пористого матеріалу, в який захоплюється водень та розчинник.

[0050] При подальшому вивченні автори даного винаходу відзначили, що свинець з низькою щільністю та високим ступенем чистоти може бути отриманий на декількох катодних матеріалах незалежно від форми катода або відносного переміщення розчинника щодо катода. Однак інтенсивне перемішування або рух катода щодо розчинника для електрообробки спростили "збір" плаваючої композиції свинцю з низькою щільністю. Тому і серед інших підходящих варіантів переважні катодні матеріали включають різні метали й, зокрема, алюміній. Альтернативним чином, вуглець (наприклад, графіт, алмазоподібний вуглець, графен і т.п.), матриці, що містять щонайменше один полімер й одну форму вуглецю, субоксиди титану фази Магнелі (формули $Ti_xO_{(2x-1)}$, де x являє собою ціле число від 4 до 11) були виявлені як стабільні матеріали для катодів у розчиннику для електрообробки і призначені для застосування в якості катодних поверхонь.

[0051] Незважаючи на те, що відсутність покриття зазвичай небажана у всіх або у більшості способів електролізу, автори даного винаходу виявили, що така відсутність покриття забезпечує безперервний процес переробки свинцю, при якому свинець може безперервно видалятися з катода на одному сегменті, у той час як додатковий свинець утворюється на іншій ділянці катода. Видалення адгезивного/слабо зв'язаного свинцю зазвичай здійснюється із застосуванням механічного інструмента (наприклад, протирання поверхні, леза або іншого інструмента у безпосередній близькості від катода та т.п.), однак видалення також може бути виконане за допомогою немеханічних інструментів (наприклад, за допомогою струменя розчинника для електрообробки напроти катода або барботажа газу напроти катода та т.п.). Крім того, слід зазначити, що для видалення можна зовсім не застосовувати пристосування, а просто виконувати його шляхом пасивного вивільнення матеріалу, що містить свинець низької щільності, з катода та флотації на поверхні електрохімічного гнізда (де за допомогою

зливної кишені або збирання одержувати свинцеві матеріали).

[0052] Отже, щонайменше у деяких переважних аспектах катод містить один або декілька алюмінієвих катодів у формі диска, які з'єднані з можливістю обертання з електролітичним гніздом і перебувають у безпосередній близькості від катода (катодів). На фігурі 3А представлена фотографія невеликого експериментального електрохімічного пристрою, в якому матеріали подрібнених свинцево-кислотних акумуляторів (переважно свинцева решітка й активний матеріал на основі свинцю) приводять в контакт у реакторі. Після цього тверді матеріали видаляють в міру необхідності, а збагачений іонами свинцю розчинник для електрообробки потім подають в електролітичне гніздо, де матеріали свинцю з низькою щільністю осаджуються на дископодібному електроді.

[0053] У способах, в яких застосовують розчинник для електрообробки з алкансульфоновою кислотою та хелатуючим агентом, і в яких не застосовують стадію обробки основою для видалення сульфату з активних видів свинцю, щонайменше частину розчинника для електрообробки подають у блок регенерації, в якому за допомогою іонообмінної смоли і стадії осадження періодично видаляють сульфатні іони та інші неметалеві іони.

[0054] На фіг. 3В представлена фотографія, що показує більше докладний вигляд пари дископодібних катодів і поверхні очисника, який проксимально розташований на катодах, щоб у такий спосіб стирати матеріал з низькою щільністю з поверхні катода без відшаровування (тобто без зняття адгезивного свинцевого листа або адгезивної свинцевої плівки з катода при русі). На фігурі 1С представлено більше схематичне ілюстративне зображення блоку електролізера/електроосадження згідно з предметом винаходу, де електролізер 100 має гніздо 110, яке містить збагачений іонами свинцю розчинник для електрообробки 112. Анод 120 й обертовий дископодібний катод 130 щонайменше частково розташовані в гнізді, щоб контактувати зі збагаченим іонами свинцю розчинником для електрообробки 112 і сприяти утворенню продукту свинцю 142 з низькою щільністю, який захоплюється пристроєм для збирання свинцю 140 (зазвичай це пластиковий очисник або інша проксимально розташована поверхня).

[0055] Зрозуміло, слід розуміти, що предмет даного винаходу не обмежується застосуванням дископодібного електрода, але фактично всі електроди, які дозволяють активне (наприклад, із застосуванням зчищаючого леза або поверхні) або пасивне видалення (наприклад, за допомогою барботажа, струменя розчинника або флотації) високочистого свинцю з катода, вважають підходящими. Таким чином, підходящі електроди можуть бути сконфігуровані у формі простих пластин, які можуть бути статичними стосовно розчинника або переміщатися у зворотньому порядку, або у формі електродів, які можуть безперервно переміщатися й які сконфігуровані так, щоб забезпечити відновлення іонів свинцю на одній частині та видалення свинцю на іншій частині. Наприклад, конфігурації електродів, що підходять, включають провідні диски, циліндри, сфери, реміні та т.п. Також слід визнати, що кількість катодів може значно варіюватися, і, що найбільше типово, декілька катодів працюють паралельно (або послідовно, особливо там, де катоди є статичними щодо розчинника).

[0056] Примітно, що автори даного винаходу зрозуміли, що гніздо 110 можна експлуатувати без значного руйнування на аноді (наприклад, менше 10 % втрати хелатуючого агента протягом 12 годин безперервної роботи) хелатуючого агента з розчинника для електрообробки з алкансульфоновою кислотою та хелатуючим агентом навіть під час відсутності мембрани або іншого роздільника. Блок 150 для кондиціонування розчинника для видалення сульфату виконаний з можливістю рідинного з'єднання з гніздом для одержання розчинника та забезпечує одержання кондиціонованого розчинника назад у варіантах реалізації, де потрібне видалення накопиченого сульфату з розчинника для електрообробки. Переробку розчинника можна виконувати численними способами, і вона може бути безперервною або періодичною. Найбільше типово, переробка розчинника включає стадію фільтрації для видалення щонайменше деяких із частинок, стадію видалення сульфату (наприклад, шляхом осадження вапна, зворотнього осмосу, іонного обміну, електроосмосу, розщеплення солі, рідинної хроматографії, рідина/ рідинної екстракції та т.п.), і/або стадію видалення іонів металу, що не відноситься до свинцю (наприклад, іонний обмін). Коли спосіб працює у періодичному режимі, збирання декількох потоків розчинника є особливо переважним, і в систему може бути доданий проміжний або підтримуючий резервуар. З іншого боку, коли система працює безперервно, декілька потоків можуть бути об'єднані, а потім перероблені, щоб зменшити надлишок устаткування та площу установки.

[0057] Нарешті, що стосується свинцевої решітки, витягнутої зі збагаченого іонами свинцю розчинника, слід зазначити, що свинцеву решітку можна промити (наприклад, основою або розчинником з алкансульфоновою кислотою, і хелатуючим агентом), ущільнити і розплавити в

злитки або додатково очистити для збільшення чистоти, якщо це необхідно. Залишкові пластикові матеріали переважно збирають на стадії розбирання та рециркулюють в окремий технологічний потік, використовуючи звичайні способи переробки пластику.

[0058] Слід розуміти, що описані способи можуть бути виконані періодичним чином, у якому обробляється одне завантаження свинцевої пасти для одержання дискретної партії розчинної сульфатної солі та дискретної партії осаду, що містить свинець. Однак, застосовуючи підходящі способи поділу, процеси згідно з даним винаходом можуть бути виконані безперервним способом, при цьому потік свинцевої пасти переробляють для одержання потоків сірчаної кислоти й осаду. У деяких варіантах реалізації способи згідно з даним винаходом можуть бути виконані напівбезперервним способом, наприклад, шляхом послідовного додавання дискретних завантажень свинцевої пасти.

Експериментальні дані та висновки

[0059] Всі описані у даному документі способи можуть бути виконані у будь-якому підходящому порядку, якщо інше не зазначено у даному документі або інакше явно не суперечить контексту. Застосування будь-яких і всіх прикладів або термінів прикладів (наприклад, "такий як"), представлених відносно певних варіантів реалізації у даному документі, призначене лише для кращого висвітлення винаходу та не являє собою обмеження обсягу винаходу, заявлене іншим способом. Ніякі терміни в специфікації не повинні тлумачитися як вказівка якого-небудь не заявленого елемента, необхідного для практики даного винаходу.

[0060] У першій серії експериментів автори даного винаходу досліджували здатність розчинника переробляти різні компоненти свинцево-кислотного акумулятора, і в другій серії експериментів досліджували здатність гальванізувати або відновлювати розчинений свинець (необов'язково після фільтрації). Спочатку переробку різних компонентів здійснювали із застосуванням тільки MSA у концентраціях від 1 до 50 мас. %. У всіх концентраціях більшість оксидів свинцю були надзвичайно розчинні. Однак автори даного винаходу в першу чергу не намагалися виділити і протестувати нерозчинні форми PbO_2 , оскільки було очевидно, що сульфат свинцю ($PbSO_4$) не дуже добре переробляється. Незважаючи на розчинність, загальна концентрація сульфату свинцю була низькою (як виміряно за щільністю розчину), швидкість переробки також була повільною (більше 24 годин), а переробка потребувала перемішування та нагрівання. З додаванням динатрію етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА), як концентрація, так і швидкість переробки були значно поліпшені. Щільність збільшилася з $1,2 \text{ г/см}^3$ до більше ніж $2,1 \text{ г/см}^3$. Що більше важливо та неочікувано, свинець був легко гальванізований/відновлений з цього розчину в кислих умовах і без необхідності в мембрані.

[0061] У переважній серії експериментів концентрація MSA становила приблизно 25 мас. % (+/- 5) MSA у комбінації з приблизно 5 мас. % динатрію ЕДТА. Наприклад, типовий розчин готували наступним чином: 100 л 98 % MSA, 20 кг динатрію ЕДТА, частину води, що залишилась, заповнювали до загального об'єму 450 л. Однак фактичні використовувані кількості можуть варіюватися на цілих 10 %. Примітно, що цей розчин здатен переробляти приблизно 33 кг змішаних матеріалів з акумулятора протягом періоду 12 годин без нагрівання або значного перемішування. Початкова щільність становила $1,1 \text{ г/см}^3$, а максимальна щільність досягала $1,6 \text{ г/см}^3$. Слід розуміти, що деяка кількість ЕДТА не розчинялася (можливо, через досягнення концентрації насичення в кислому розчині), і, за оцінками, приблизно від 2 до 5 кг динатрію ЕДТА повністю не розчинялося та затримувалося при зважуванні або на фільтрах під час рециркуляції. Тому в більшості практичних прикладів переважні розчинники для електрообробки будуть включати 20-30 % MSA, 2-8 % ЕДТА та залишок деіонізованої води.

[0062] Примітно, що основна частина оксиду та сульфату свинцю є добре розчинною у розглянутих розчинниках для електрообробки, у той час як металевий свинець (і тверді сплави свинцю зі свинцевих решіток) не розчиняється й очищається від забруднення; у більшості експериментальних умов 60-90 % ефективності струму спостерігалось при низькій напрузі. Через виборче розчинення позитивних і негативних активних матеріалів (PAM і NAM) потрібно значно менше енергії для повної переробки свинцю.

[0063] Із застосуванням регенерації, здійсненої як показано на фігурі 3А, й із загальною площею катода $0,252 \text{ м}^2$ і розміром резервуара 10 галонів США були отримані наступні дані в Таблицях 1 і 2:

Таблиця 1

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

Таблиця 2

Партія	Run	Вологих г	Сухих г	г/год.	г/А·год.	кг/год./м²	Pb (г/л) спочатку	CE % теорія
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

Ефективність для нанесення покриття показана на фігурах 4А-4С, де на фігурі 4А показана ефективність струму одержання свинцю залежно від початкової концентрації свинцю при 200А при щільності струму 790А/м² і 1 об/хв дискового катода. На фігурі 4В показана ефективність струму залежно від щільності струму електрода, а на фігурі 4С показана ефективність струму

залежно від концентрації свинцю.

- [0064] Як показано в таблиці 3 нижче, свинець високої чистоти одержували на катоді у формі мікро- або нанопористої змішаної матриці з щільністю менше 1 г/см³ (що плаває на поверхні розчинника). Крім того, композиція, що містить свинець, не накопичувалася на катоді у формі твердої й адгезивної плівки, а виділялася у формі аморфного м'якого та стиснутого змішаного матеріалу, який містив метансульфонову кислоту та водень.

Таблиця 3

Елемент	Кількість	Межа виявлення	Фактично
Вісмут	ppm, (мг/г)	0.1	1.3
Мідь	ppm, (мг/г)	0.1	1.1
Свинець	ppm, (мг/г)	0.1	Основний (99.5 %+)
Калій	ppm, (мг/г)	0.5	18
Натрій	ppm, (мг/г)	0.1	0.20
Олово	ppm, (мг/г)	0.2	30

- [0065] Примітно, що отриманий у такий спосіб змішаний матеріал відрізняється від звичайного губчатого свинцю, який зазвичайно одержують із застосуванням піноутворюючих агентів або упорскування газу під час охолодження рідкого свинцю, який раніше був очищений.

- [0066] Слід розуміти, що способи та реагенти згідно з даним винаходом, описані вище з погляду переробки свинцево-кислотних акумуляторів, також можуть бути застосовані для витягання сульфату з інших джерел. Підходящими альтернативними джерелами є солі, що містять сульфат, з відповідними нерозчинними гідроксидами або, альтернативним чином, нестійкі гідроксиди, які утворюють нерозчинні оксиди. Приклади матеріалів, що містять сульфати, з яких може бути екстрагований сульфат, включають матеріали, які включають сульфатні солі елементів II групи, перехідні метали й алюміній.

- [0067] Фахівцям в даній області техніки повинно бути зрозуміло, що можливі інші модифікації, крім уже описаних, не відходячи від концепцій винаходу. Отже, предмет винаходу не повинен обмежуватися, окрім як у сутності прикладеної формули винаходу. Більше того, при інтерпретації як специфікації, так і формули винаходу всі терміни повинні інтерпретуватися максимально широко, відповідно до контексту. Зокрема, терміни "містить" і "що містить" повинні інтерпретуватися як такі, що відносяться до елементів, компонентів або стадій не винятковим чином, вказуючи, що позначені елементи, компоненти або стадії можуть бути присутніми, застосовуватися або комбінуватися з іншими елементами, компонентами або стадіями, на які не посилаються безпосередньо. У тих випадках, коли пункти формули винаходу відносяться щонайменше до одного з елементів, вибраних із групи, що складається з А, В, С і N, текст слід інтерпретувати як потребуючий тільки один елемент із групи, а не А плюс N, або В плюс N і т.п.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- Спосіб переробки свинцевих матеріалів зі свинцево-кислотних акумуляторів, який включає:
 - забезпечення свинцевих матеріалів, що містять свинцеву решітку й активний матеріал на основі свинцю, де активний матеріал на основі свинцю містить сульфат свинцю;
 - обробку свинцевих матеріалів розчинником для електрообробки із забезпеченням селективного розчинення активного матеріалу на основі свинцю, що приводить, таким чином, до отримання збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки і твердої свинцевої решітки;
 - при цьому розчинник для електрообробки являє собою водний розчин алкансульфонові кислоти;
 - видалення щонайменше частини свинцевої решітки зі збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки; і
 - відновлення на катоді іонів свинцю в збагаченому іонами свинцю розчиннику для електрообробки з отриманням свинцю, що має чистоту щонайменше 98 % і регенованого розчинника для електрообробки; і
 - де відновлення іонів свинцю на катоді здійснюють одночасно з додатковою стадією видалення щонайменше частини свинцю з катода.

2. Спосіб за п. 1, який додатково включає стадію екстрагування сірки з активного матеріалу на основі свинцю за допомогою приведення активного матеріалу на основі свинцю в контакт з основою, з одержанням, таким чином, розчинного сульфату.
3. Спосіб за п. 2, який додатково включає стадії регенерації основи з розчинного сульфату у формі регенованої основи і застосування щонайменше частини регенованої основи для екстракції сульфату з активного матеріалу.
4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що розчинник для електрообробки містить алкансульфонову кислоту в кількості від 5 до 50 мас. % і хелатуючий агент у кількості від 0,5 до 20 мас. %.
5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що відновлення іонів свинцю здійснюють в умовах, у яких утворюється мікро- або нанопориста змішана матриця, що має щільність менше ніж 5 г/см³.
6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що катод переміщують щодо збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки протягом стадії відновлення іонів свинцю.
7. Спосіб за п. 1, який додатково включає стадію видалення сульфату й/або іона металу, відмінного від свинцю, з регенованого розчинника для електрообробки.
8. Спосіб за п. 1, який додатково включає стадію застосування щонайменше деякої кількості регенованого розчинника для електрообробки на стадії приведення свинцевих матеріалів у контакт із розчинником для електрообробки.
9. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що стадії забезпечення свинцевих матеріалів, приведення в контакт свинцевих матеріалів, видалення щонайменше частини свинцевої решітки і відновлення іонів свинцю здійснюють для забезпечення переробки безперервним способом.
10. Спосіб безперервного й електрохімічного одержання свинцю, що має чистоту щонайменше 98 %, зі збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки, який включає:
- розчинення активного матеріалу на основі свинцю, що містить сульфат свинцю, в розчиннику для електрообробки, з отриманням збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки, причому зазначений розчинник для електрообробки являє собою водний розчин алкансульфонової кислоти;
- відновлення на катоді іонів свинцю в збагаченому іонами свинцю розчиннику для електрообробки, з отриманням адгезивного свинцю та регенованого розчинника для електрообробки;
- видалення адгезивного свинцю з однієї частини катода одночасно при відновленні іонів свинцю на іншій частині катода;
- обробку свинцевих матеріалів, що містять сульфат свинцю, одержаних із активного матеріалу на основі свинцю, щонайменше частиною регенованого розчинника для електрообробки, з одержанням щонайменше частини збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки.
11. Спосіб за п. 10, який додатково включає стадію екстракції сірки з активного матеріалу на основі свинцю за допомогою приведення активного матеріалу на основі свинцю в контакт з основою, з одержанням, таким чином, розчинної сульфатної солі.
12. Спосіб за п. 11, який додатково включає стадії регенерації основи з розчинного сульфату у формі регенованої основи, і застосування щонайменше частини регенованої основи для екстракції сірки з активного матеріалу.
13. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що збагачений іонами свинцю розчинник для електрообробки містить алкансульфонову кислоту в кількості від 5 до 50 мас. % і необов'язково хелатуючий агент у кількості від 0,5 до 20 мас. %.
14. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що катод переміщують щодо збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки протягом стадії відновлення іонів свинцю.
15. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що свинець має чистоту щонайменше 99 %.
16. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що адгезивний свинець видаляють за допомогою поверхні для збирання, і тим, що поверхня для збирання розташована у безпосередній близькості до катода.
17. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що адгезивний свинець являє собою мікро- або нанопористу змішану матрицю, що має щільність менше ніж 5 г/см³.
18. Спосіб за п. 10, який додатково включає стадію видалення сульфату й/або іона металу, відмінного від свинцю, з регенованого розчинника для електрообробки.
19. Свинцева композиція, отримана в результаті здійснення способу переробки свинцевих матеріалів із свинцево-кислотних акумуляторів, який включає;
- забезпечення свинцевих матеріалів, що містять свинцеву решітку й активний матеріал на основі свинцю, де активний матеріал на основі свинцю містить сульфат свинцю;

обробку свинцевих матеріалів розчинником для електрообробки із забезпеченням селективного розчинення активного матеріалу на основі свинцю, що приводить, таким чином, до отримання збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки і твердої свинцевої решітки;

5 при цьому розчинник для електрообробки являє собою водний розчин алкансульфонової кислоти;

видалення щонайменше частини свинцевої решітки зі збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки;

10 відновлення на катоді іонів свинцю в збагаченому іонами свинцю розчиннику для електрообробки, і

де відновлення іонів свинцю на катоді здійснюють одночасно з додатковою стадією видалення щонайменше частини свинцю з катода, де зазначена композиція містить твердий свинець, що має чистоту щонайменше 98 %, молекулярний водень та розчинник для електрообробки, в якій твердий свинець, водень та розчинник для електрообробки утворюють мікро- або нанопористу змішану матрицю, що має щільність менше ніж 5 г/см³.

20. Свинцева композиція за п. 19, яка **відрізняється** тим, що змішана матриця має щільність менше ніж 3 г/см³.

21. Свинцева композиція за п. 19, яка **відрізняється** тим, що змішана матриця має щільність менше ніж 1 г/см³.

20 22. Свинцева композиція за п. 19, яка **відрізняється** тим, що розчинник для електрообробки містить алкансульфову кислоту в кількості від 5 до 50 мас. %.

23. Свинцева композиція за п. 22, яка **відрізняється** тим, що алкансульфорова кислота являє собою метансульфову кислоту.

24. Електролізер для безперервного одержання свинцю, що має чистоту щонайменше 98 %, зі збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки, який містить:

25 гніздо електроосадження, що містить збагачений іонами свинцю розчинник для електрообробки, де зазначений збагачений іонами свинцю розчинник для електрообробки отримують шляхом приведення в контакт активного матеріалу на основі свинцю, що містить сульфат свинцю, з водним розчином алкансульфонової кислоти;

30 анод і катод, щонайменше частково поміщені в гніздо електроосадження для забезпечення контакту анода та катода зі збагаченим іонами свинцю розчинником для електрообробки;

де катод виконаний з можливістю одночасного відновлення іонів свинцю на одній частині та видалення свинцю з іншої частини,

35 пристрій для збирання свинцю, функціонально з'єднаний з електролізером і розташований у безпосередній близькості до поверхні катода та виконаний з можливістю безперервного збирання адгезивного свинцю з поверхні катода.

25. Електролізер за п. 24, який **відрізняється** тим, що анод являє собою титановий анод, який покритий оксидом рутенію, і тим, що катод являє собою алюмінієвий катод.

26. Електролізер за п. 24, який **відрізняється** тим, що катод виконаний з можливістю переміщення щодо збагаченого іонами свинцю розчинника для електрообробки.

27. Електролізер за п. 24, який **відрізняється** тим, що катод являє собою катод у формі обертового диска.

28. Електролізер за п. 24, який **відрізняється** тим, що катод здатний обертатися зі швидкістю, достатньою для забезпечення отримання адгезивного свинцю у формі мікро- або нанопористої змішаної матриці на катоді у формі диска.

29. Електролізер за п. 24, який додатково містить поверхню для збирання, розташовану у безпосередній близькості до катода та виконану з можливістю видалення адгезивного свинцю.

30. Електролізер за п. 24, який додатково містить блок для кондиціювання розчинника, що об'єднаний з гніздом рідинним сполученням та виконаний з можливістю забезпечення видалення сульфату й/або іона металу, відмінного від свинцю, з розчинника для електроосадження.

31. Електролізер за п. 24, який додатково містить електрохімічне гніздо, що містить розчин, що містить розчинну сульфатну сіль, і в якому електрохімічне гніздо виконане з можливістю отримання потоку основного продукту та потоку продукту сірчаної кислоти.

55 32. Електролізер за п. 25, у якому зазначені анод і катод поміщені в одне гніздо без роздільника.

33. Спосіб переробки свинцево-кислотного акумулятора, який включає:

одержання першої кількості активного матеріалу на основі свинцю, що містить сульфат свинцю;

приведення першої кількості зазначеного активного матеріалу на основі свинцю в контакт з основою, з одержанням супернатанту та першого осаду, при цьому перший осад містить гідроксид свинцю;

5 обробку супернатанту в електрохімічному гнізді, з одержанням потоку першого продукту, що містить сірчану кислоту, і потоку другого продукту, що містить регеновану основу;

приведення першого осаду в контакт із розчинником для одержання розчину з іонами свинцю, де зазначений розчинник являє собою водний розчин алкансульфонової кислоти;

приведення розчину з іонами свинцю в контакт із збираючим катодом;

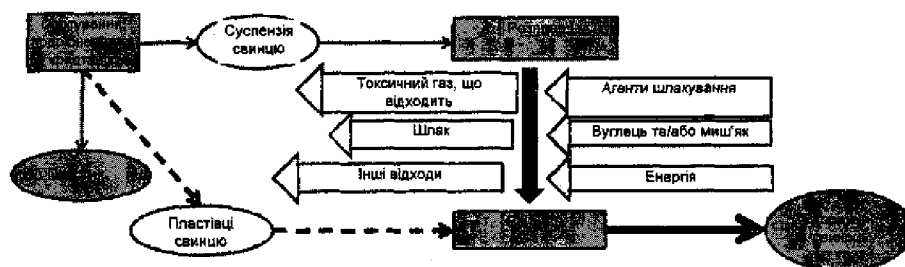
10 накладення електричного потенціалу до збираючого катода для осадження металевого свинцю на збираючому катоді та забезпечення потоку третього продукту, що містить регенований розчинник;

збирання металевого свинцю із збираючого катода;

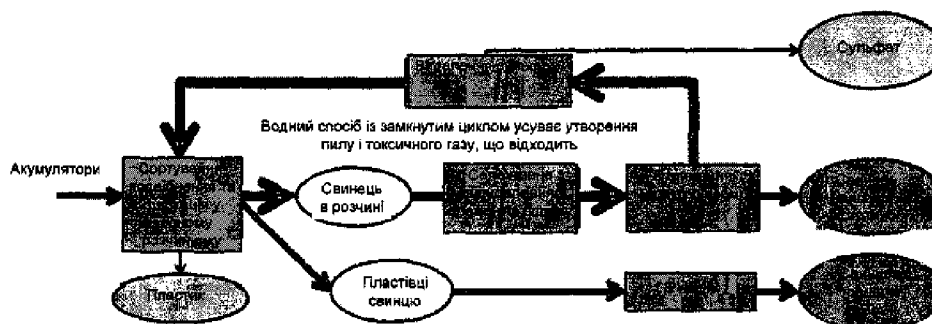
де металевий свинець видаляють із збираючого катода на одному сегменті, в той час як додатковий металевий свинець утворюється на іншому сегменті збираючого катода,

15 приведення другої кількості активного матеріалу на основі свинцю в контакт зі щонайменше частиною потоку другого продукту з утворенням другого осаду; і

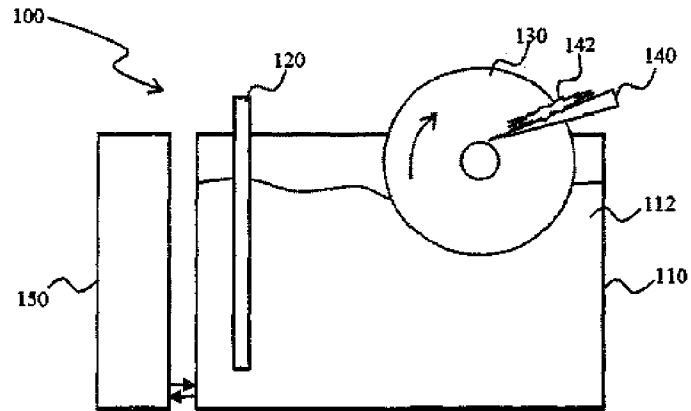
приведення другого осаду в контакт зі щонайменше частиною потоку третього продукту.



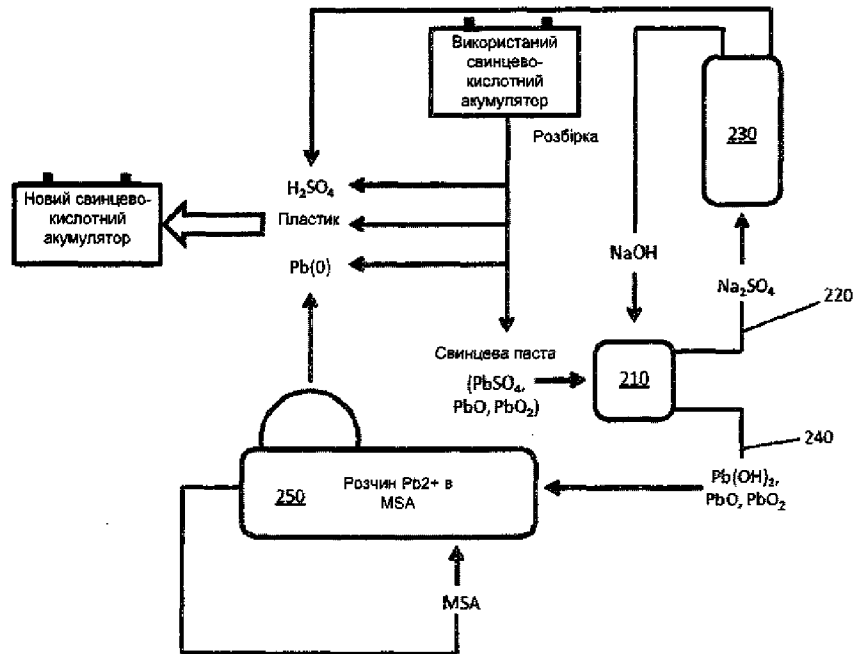
Фігура 1А попереднього рівня
техніки



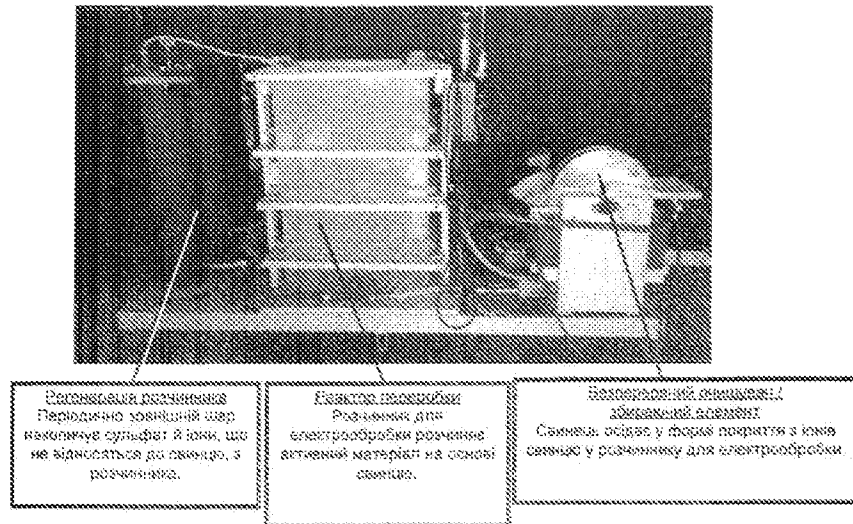
Фігура 1В



Фігура 1С



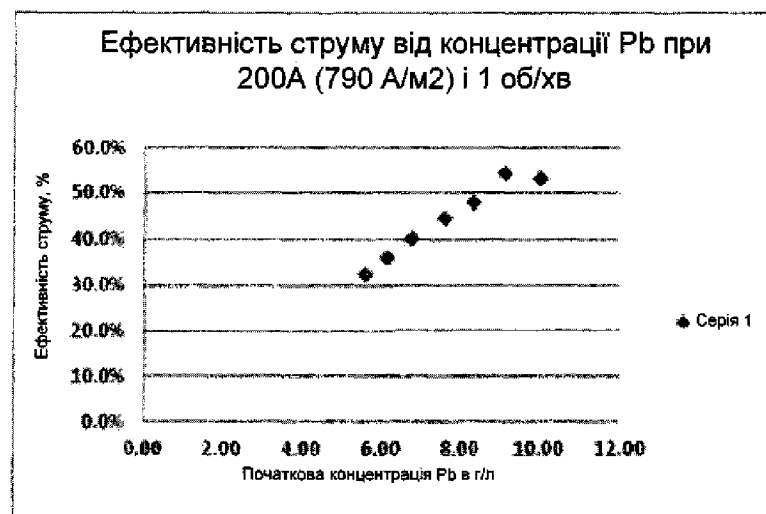
Фігура 2



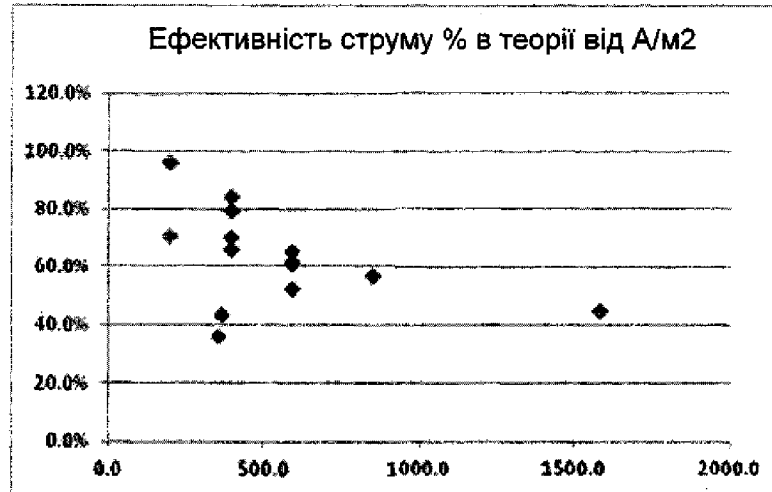
Фігура 3А



Фігура 3В

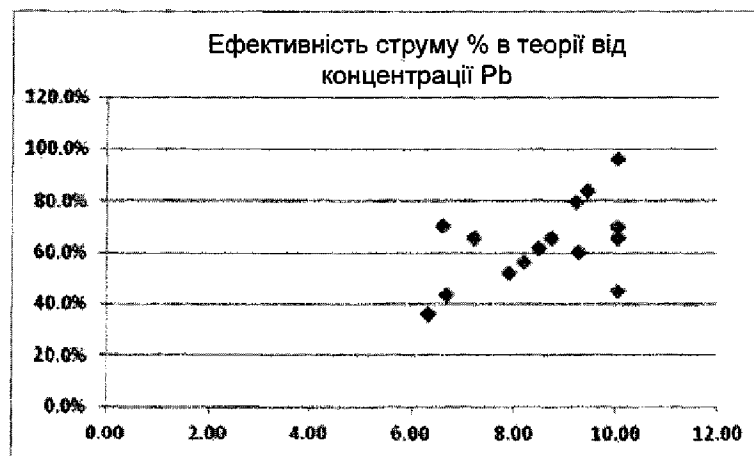


Фігура 4А



Фігура 4В

ЗАМІНЮЮЧИЙ АРКУШ



Фігура 4С

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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