

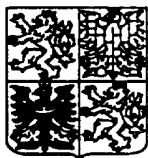
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 409

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2807-92**

(22) Přihlášeno: 11. 09. 92

(40) Zveřejněno: 16. 03. 94

(47) Uděleno: 18. 07. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 11. 09. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

H 01 M 4/16

H 01 M 10/54

(73) Majitel patentu:
M.A. INDUSTRIES, INC., Peachtree City,
GA, US;

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

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby kovového olova

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

CZ 281 409 B6

Způsob výroby kovového olova

Oblast vynálezu

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

Dosavadní stav techniky

Účinný materiál z akumulátorů, obvykle pastovité konzistence, je tvořen v podstatě oxidem olovičitým PbO_2 , olovem Pb , síranem olovnatým $PbSO_4$ a organickými přísadami.

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

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

V současné době dochází v průběhu všech známých postupů k desulfuraci aktivního materiálu z akumulátorů tak, že se tyto materiály uvádějí do reakce s uhličitany nebo hydroxidy. Sulfát se tak převede na rozpustnou formu (například na síran sodný nebo síran amonný) a pak se z pasty odstraní. Pastu po působení uhličitany je možno zpracovat působením tepla při poměrně nízkých teplotách 800 až 900 °C, čímž dochází k vytvoření menšího množství imisí, než v případě nezpracovaných past, vzhledem k nepřítomnosti oxidů síry.

Avšak i při tepelném zpracování stále ještě dochází k vysokému stupni znečištění a následné odstranění vedlejších produktů je velmi obtížné. Alternativou vzhledem k tomuto pyrometalurgickému postupu mohou být elektrochemické postupy pro extrakci olova.

Při těchto postupech dochází k rozpouštění sloučenin olova ve vhodném rozpouštědle a roztoky se podrobí elektrolýze, olovo se ukládá na katodu ve formě čistého kovu. Vzhledem k tomu, že postup se provádí ve vhodném roztoku, nedochází k problémům s dýmy nebo s prachem a nepříznivý vliv na životní prostředí je proto podstatně nižší. Hlavním problémem při zpracování uvedených past hydrometalurgickými postupy je přítomnost oxidu olovičitého PbO_2 v aktivním materiálu baterie.

Tato látka je ve skutečnosti velmi odolná proti působení kyselin, které se při těchto postupech obvykle užívají. Byla proto navržena řada postupů pro zpracování oxidu olovičitého PbO_2 na rozpustné látky. Tyto publikace jsou uvedeny v chronologickém pořadí:

C.E. Tucker	US 1 148 062
W.C. Smith	US 1 752 356
J.H. Calbeck	US 1 911 604
A.F. Gaumann	US 4 107 077

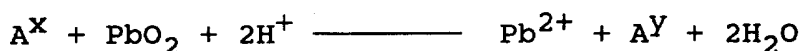
M.F. Elmore
U. Duccati
Fracchia

US 4 118 219
US 4 460 422
EP 313153

Postupy, navrhuující pražení materiálu při vysoké teplotě v redukční atmosféře, trpí týmiž problémy, jako svrchu uvedené postupy s použitím tepla (prach, kouřové plyny apod.). Všechny postupy, prováděné za vlhka, na druhé straně řeší problém použitím reakcí, které rovněž nejsou přijatelné vzhledem k tomu, že v některých případech vedou ke vzniku síranu olovnatého PbSO_4 a tuto látku je nutno přivádět zpět do desulfuračního stupně, nebo je naopak nutno použít reakčních činidel, která nelze regenerovat jako je peroxid vodíku H_2O_2 , olovo Pb, hydrogen siřičitan amonný (NH_4SO_3), což zvyšuje náklady na provádění postupu. Vynález si klade za úkol navrhnout postup, prostý nevýhod svrchu uvedených postupů.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří způsob výroby kovového olova z materiálu, obsahujícího oxid olovičitý a/nebo kovové olovo, při němž se olovo z materiálu rozpouští a pak následuje elektrolytický stupeň s ukládáním rozpuštěného olova na katodě, přičemž rozpouštění se provádí při použití kyselého elektrolytu v přítomnosti dvojice látek, vytvářející redox systém a mající mezi svým oxidovaným a redukováným oxidačním stupněm potenciál pro redukci oxidu olovičitého a/nebo oxidaci olova při možnosti regenerace tohoto systému v průběhu elektrochemické depozice rozpuštěného olova. Pod pojmem "dvojice látek, vytvářející redox systém" se rozumí sloučeniny nebo prvky organického nebo anorganického původu, které mohou existovat v oxidované a redukované formě a které mezi těmito dvěma stavy mají potenciál pro redukci oxidu olovičitého PbO_2 a/nebo pro oxidaci olova podle následujících reakcí:



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

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

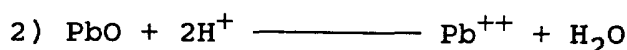
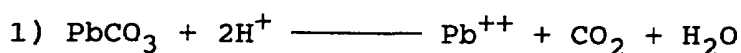
Z těchto kovů byly jako výhodné prokázány titan, vanad cer a železo.

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

Podle prvního provedení se nejprve v prvním stupni desulfurace aktivního materiálu jeho karbonací s následným zpracováním

karabonové pasty roztokem kyseliny fluoroborité, fluorokřemičité, sulfamové nebo alkansulfové o 1 až 4 atomech uhlíku.

V tomto stupni dochází k následujícím reakcím:



Oxid olovnatý PbO a PbCO_3 uhličitán olovnatý se snadno rozpouští za širokého rozmezí podmínek, při nichž se postup provádí.

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

Oddělený zbytek, tvořený převážně oxidem siřičitým PbO_2 , olovem Pb a organickými látkami, se přivádí do rozpouštěcího stupně.

V průběhu tohoto stupně se na zbytek znovu působí roztokem kyseliny, k němuž byla přidána dvojice redox látek Me^X/Me^Y (Me^X v redukované, Me^Y v oxidované formě), s výhodou obsahující kov ze svrchu uvedené skupiny kovů a schopná redukovat oxid siřičitý PbO_2 a oxidovat olovo Pb na dvojmocné olovo Pb^{++} .



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

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

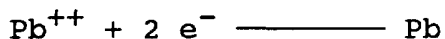
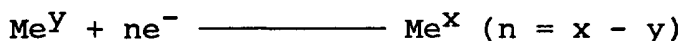
Použitým elektrolytem může být vhodný roztok kyseliny s následujícími vlastnostmi:

- roztok může udržet značné množství dvojmocného olova Pb^{++} v roztoku,
- roztok nereaguje s redox systémem,
- roztok není degradován stykem s elektrodami v průběhu elektrolytického stupně,
- roztok dovoluje provádění elektrolytického stupně za výhodných podmínek.

S výhodou se jako elektrolyt s obsahem kyseliny použije vhodný roztok kyseliny fluoroborité, fluorokřemičité, sulfamové

nebo alkansulfonové s obsahem 1 až 4 atomů uhlíku v koncentraci až 800 g/litr. V případě kyseliny fluoroborité je výhodná koncentrace 20 až 500 g/litr.

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



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

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

Rovněž je možno postupovat tak, že se rozpouštěcí stupeň v přítomnosti dvojice redox látek podle vynálezu provádí jako první stupeň zpracování aktivního materiálu z akumulátorů, to znamená přímo s použitím materiálu, který nebyl podroben desulfuraci a stále ještě obsahuje síran olovnatý, oxid olovičitý a olovo.

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

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

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

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

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

500 g karbonované pasty s obsahem olova přibližně 70 % (ve formě uhličitanu olovnatého $PbCO_3$ 40 až 50 %, oxidu olovnatého

PbO 3 až 7 %, oxidu olovičitého PbO_2 35 až 40 %, olova Pb 4 až 7 %, inertní složky 4 až 6 %) se uvede do styku s 3 litry vyčerpaného elektrolytu, obsahujícího:

25 g/l olova Pb a
175 g/l volné kyseliny fluoroborité HBF_4

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

voda	17,5 %
olovo Pb	61,5 % (jako oxid olovičitý PbO_2 = 71 %)
interní látky	8,2 %

a 2,9 litru elektrolytu, který obsahuje:

89 g/l olova Pb
116 g/l volné kyseliny fluoroborité HBF_4

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

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

25 g/l olova Pb
15 g/l trojmocného titanu Ti^{+++}
30 g/l volné kyseliny fluoroborité HBF_4

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

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

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby kovového olova z materiálu, obsahujícího oxid olovičitý a/nebo kovové olovo, při němž se olovo z materiálu rozpouští a pak se provádí elektrolýza za ukládání rozpuštěného olova na katodě, v y z n a č u j í c í s e t í m, že rozpouštěcí stupeň provádí při použití kyselého elektrolytu v přítomnosti dvojice látek, vytvářející redox systém a mající mezi svým oxidovaným a redukováným oxidačním stavem potenciál pro redukci oxidu olovičitého a/nebo oxidaci olova při možnosti regenerace tohoto systému v průběhu elektrochemické depozice rozpuštěného olova.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dvojice látek, vytvářející redox systém, zahrnuje kov, přidáný k elektrolytu a zvolený ze skupiny kovů z následujících skupin periodického systému: skupina titanu IVB, skupina vanadu VB, skupina chromu VIB, skupina manganu VIIB, triada železa VII a lanthanidy.
3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dvojice látek, vytvářející redox systém, obsahuje kov ze skupiny titan, vanad, cer a železo.
4. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se redox systém regeneruje na katodě v průběhu elektrochemického ukládání olova.
5. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se redox systém regeneruje na anodě v průběhu elektrochemického ukládání olova.
6. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že redox systém je alespoň částečně regenerován stykem elektrolytu z rozpouštěcího stupně včetně redox systému s kovovým olovem souběžně s elektrochemickým ukládáním.
7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 2 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se kov, který je součástí redox systému, do elektrolytu přidává v molární koncentraci 0,01 až 10 % molárních.
8. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako elektrolyt užije vhodný roztok s obsahem kyseliny fluoroborité, fluorokřemičité, sulfamové nebo alkansulfonové o 1 až 4 atomech uhlíku v koncentraci až 800 g/litr.
9. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se materiál, užitý v rozpouštěcím stupni, získává z aktivního materiálu použitých olověných akumulátorů.

10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se aktivní materiál z použitých olověných akumulátorů podrobí desulfuraci a karbonovaný aktivní materiál se zpracovává působením kyseliny k rozpuštění karbonátů a nerozpuštěný podíl postupuje do rozpouštěcího stupně.
11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se zpracování provádí kyselinou fluoroboritou, fluorokřemičitou, sulfamovou nebo alkansulfonovou o 1 až 4 atomech uhlíku.
12. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že materiál, který se zpracovává v rozpouštěcím stupni, je tvořen aktivním materiálem použitých olověných akumulátorů, přičemž nerozpustný podíl z rozpouštěcího stupně se podrobí desulfuraci karbonací a následným zpracováním kyselinou.

Konec dokumentu
