

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 92 02916

(22) A bejelentés napja: 1992. 09. 11.

(40) A közzététel napja: 1994. 06. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1996. 09. 30.

(11) Lajstromszám:

212 652 B

(51) Int. Cl.⁶

C 01 G 21/00

C 01 G 21/02

C 22 B 13/00

(72) Feltalálók:

Masante, Roberto, Casalborgone/Torino (IT)
Serracane, Claudio, Villastellone/Torino (IT)

(73) Szabadalmas:

M.A. Industries, Peachtree-City, Georgia (US)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

**(54) Hidrometallurgiai eljárás fémólom előállítására ólom-dioxidot és/vagy fémólmot
tartalmazó anyagból, különösen akkumulátorok aktív anyagából**

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárás fémólom előállítására szolgál ólom-dioxidot és/vagy fémólmot tartalmazó anyagból. Az eljárás során az anyagban lévő ólmot oldják, és az oldott ólmot elektrolizáló műveletben katódosan leválasztják. Az oldást savas elektrolittal az

elemek periódusos rendszerének IVB titáncsoportjából, VB vanádiumcsoportjából, VIB krómcssoportjából, VIIB mangáncsoportjából, VIII hármas vascssoportjából vagy a lantanidákból kiválasztott redoxipár jelenlétében folytatják le.

A találmány tárgya eljárás fémólmot előállítására, ólom-dioxidot és/vagy fémólmot tartalmazó anyagból, amelynek során az anyagban lévő ólmot oldjuk, és az oldott ólmot elektrolizáló műveletben katódosan leválasztjuk. A találmány szerint teljesen nedves úton végzünk hidrometallurgiai eljárást, különösen elhasznált ólomakkumulátorok feldolgozására.

Az akkumulátorok aktív anyagát, amely általában paszta alakú, lényegében PbO_2 , Pb , PbSO_4 és szerves adalékok alkotják.

Az ólom visszanyerését szolgáló eljárásokban az ólom-szulfátot általában kénmentesítésként ismert eljárásban olyan vegyületté alakítják (PbCO_3 , PbO vagy hasonló), amely az átalakítást követő műveletekben feloldódik.

A kénmentesített pasztát az összes oldható ólom eltávolítására savas oldattal kezelik.

Jelenleg valamennyi ismert eljárás karbonátokkal vagy hidroxidokkal reagáltatva kénmentesíti az elhasznált akkumulátorok aktív anyagát; a szulfátot oldható alakra [Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] hozzák és eltávolítják a pasztából.

A karbonátosított paszták termikus eljárásokkal meglehetősen alacsony hőmérsékleten (800°C – 900°C) kezelhetők, és kén-oxidok jelenléte híján kevesebb szennyezőanyag kibocsátásával járnak, mint a kezeltlen paszták.

A termikus eljárás azonban még mindig erősen szennyező, és a melléktermékek kezelése nehézségeket okoz.

A pirometallurgiai eljárás mellett elektrokémiai eljárásokkal lehetséges az ólom kivonása.

Ezekben az eljárásokban az ólomvegyületeket alkalmas oldatokban oldják, amelyekből elektrolízis útján az ólom tiszta fém alakjában választható le a katódra; minthogy ez a művelet vizes oldatban megy végbe, nem lépnek fel gőzök vagy por által okozott nehézségek, és a környezet terhelése ezért jelentősen csekélyebb.

A fő nehézséget a paszták hidrometallurgiai eljárásokkal végzett kezelésében az akkumulátor aktív anyagában lévő ólom-dioxid jelenti.

Az ólom-dioxid ténylegesen nagyon ellenáll az ezen eljárásokban általában használt savak támadásának.

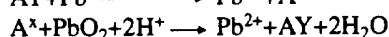
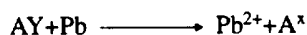
Az ólom-dioxid oldhatóvá tételére számos eljárást javasoltak, amelyek időrendi sorrendben az 1 148 062, 1 752 356, 1 911 604, 4 107 007, 4 118 219 és 4 460 442 számú USA-beli szabadalmi leírásokban, valamint a 313 153 számú európai közrebecsítési iratban vannak ismertetve.

Ezek az eljárások magas hőmérsékletű pörkölést javasolnak redukáló atmoszférában, és így hasonló nehézségekkel járnak, mint a fent említett termikus eljárások (por, gőzök és hasonló).

Valamennyi nedves eljárás viszont azt a nehézséget veti fel, hogy a reakcióút alkalmatlan, minthogy bizonyos esetekben PbSO_4 képződéséhez vezet, amelyet kénmentesítési eljáráshoz kell visszavezetni, más esetekben viszont nem regenerálható reagenseket (H_2O_2 , Pb , NH_4HSO_3) használ el, ami növeli a termelési költségeket.

Az ismert eljárások nehézségeinek és hátrányainak elkerülésére a találmány feladata eljárás kidolgozása fémólmot előállítására ólom-dioxidot és/vagy fémólmot tartalmazó anyagból, amelynek során az anyagban lévő ólmot oldjuk, és az oldott ólmot elektrolizáló műveletben katódosan leválasztjuk, az oldást savas elektrolittal olyan redoxipár jelenlétében folytatjuk le, amelynek oxidált és redukált oxidációs állapota között az ólom-dioxidot redukáló és/vagy az ólmot oxidáló potenciálja van, és amely az oldott ólom elektrokémiai leválasztása során regenerálható.

A leírásban a redoxipár kifejezésen olyan elemeket vagy szerves vagy szervetlen vegyületeket értünk, amelyek oxidált és redukált alakban léteznek, és amelyeknek ezen két állapota között az ólom-dioxidot redukáló és/vagy az ólmot oxidáló potenciálja van az alábbi reakcióknak megfelelően:



és amelyek szintén regenerálhatók szokásos elektrolitikus cella elektródjain anélkül, hogy leválnának vagy bomlanának.

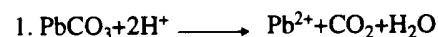
A fentiek alapján a találmány eljárás fémólmot előállítására ólom-dioxidot és/vagy fémólmot tartalmazó anyagból, amelynek során az anyagban lévő ólmot oldjuk, és az oldott ólmot elektrolizáló műveletben katódosan leválasztjuk. Az oldást savas elektrolittal az elemek periódusos rendszerének IVB titáncsoportjából, VB vanádiumcsoporthoz tartozókból, VIB krómcsoporthoz tartozókból, VIIB mangáncsoportjából, VIII hármas vascsoporthoz tartozókból vagy a lantanidákból kiválasztott redoxipár jelenlétében folytatjuk le.

A felsorolt elemek közül előnyös a titán, vanádium, cérium és vas.

Az eljárást különösen ólom előállítására és visszanyerésére használatos elhasznált ólomakkumulátorok aktív anyagából, amely rendszerint ólmot, ólom-dioxidot és ólom-szulfátot tartalmaz.

Ebben az esetben a találmány szerinti eljárás előnyös változata első műveletként az aktív anyag kénmentesítését tartalmazza karbonátosítás útján, amit a karbonátosított paszták kezelése követ fluor-bórsav, fluor-kovasav, szulfaminsav vagy 1–4 szénatomos alkán-szulfonsav savas oldatával.

Ebben a műveletben a következő reakciók játszódnak le:

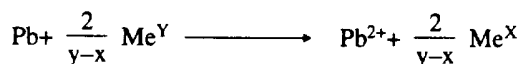
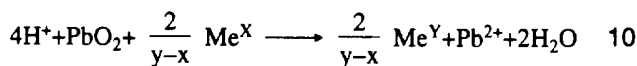


Az ólom-oxid és az ólom-karbonát az üzemeltetési viszonyok széles tartományában nagyon gyorsan oldódik.

Az oldott ólmot tartalmazó savas oldatot elválasztjuk a maradéktól, és betápláljuk az ólom elektrokémiai leválasztására szolgáló műveletbe.

Az elválasztott maradékot, amelyet főleg ólom-dioxid, ólom és szerves anyagok alkotnak, a következő oldási művelethez vezetjük.

Ezen művelet során a maradékot ismét savas oldattal kezeljük, amelyhez olyan Me^X/Me^Y redoxipárt adunk (ahol Me^X jelentése redukált alak és Me^Y jelentése oxidált alak), amely előnyösen a fent felsorolt fémek egyikét tartalmazza, és amely az ólom-dioxidot redukálni, az ólomot pedig Pb^{2+} oxidációs állapotúvá képes oxidálni.



A reakciók nagyon gyorsan és szobahőmérsékleten mennek végbe; a hozzáadott fém az eljárás során nem használdik el.

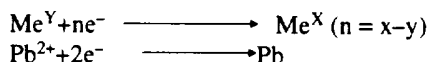
A redoxipárban lévő fémek általában 0,01–10 mól%-os koncentrációban adjuk az elektrolithoz.

A használt elektrolit lehet olyan sav vizes oldata, amelyet a következők jellemezhetnek:

- nagy mennyiségű Pb^{2+} -iont képes oldatban tartani,
- nem reagál a redoxirendszerrel,
- az elektrolízis során az elektródokkal érintkezve nem bomlik, és
- lehetővé teszi, hogy az elektrolízis műveletét kedvező körülmények között folytassuk le.

A savas elektrolit előnyösen fluor-bórsav, fluor-kovásav, szulfaminsav vagy 1–4 szénatomos alkán-szulfonsav legfeljebb 800 g/liter koncentrációjú vizes oldata. Fluor-bórsav esetén az előnyös koncentráció 20 és 500 g/liter között van.

Az Pb^{2+} -ionokat és az Me^X/Me^Y redoxipárt tartalmazó oldatot az elektrolízis műveletéhez vezetjük, amely az ólom katódra való leválása mellett a helyes Me^X/Me^Y arányt is visszaállítja a következő reakciónak megfelelően:



Használhatunk azonban olyan redoxipárt is, amely az elektrolizáló cella anódjánál regenerálódik.

Az eljárás egy másik változataként a redoxipárt legálább részben úgy is regenerálhatjuk, hogy az oldáshoz használt elektrolitot fémólmossal érintkeztetjük az elektrokémiai leválasztás során. Erre a célra kedvezően alkalmazhatunk csekély kereskedelmi értékű ólomhulladékot.

A találmánynak megfelelő redoxipár jelenlétében az oldás műveletét elvégezhetjük elhasznált akkumulátorok aktív anyagának kezelési eljárása első műveleteként, azaz előzőleg nem kénmentesített, és ólom-sulfátot, ólom-dioxidot és ólomot tartalmazó anyagot.

Ebben az esetben a savas oldat az oldást követően oldott ólomot tartalmaz, és a redoxipárt betáplálhatjuk közvetlenül az ólom elektrokémiai leválasztási műveletéhez, és a kénmentesített maradékot (PbSO_4) beadagolhatjuk a karbonátosítás útján végzett kénmentesítés és savban végzett oldás műveleteihez.

Az elektrokémiai redoxipár bevezetésének előnyeit a következőkben foglalhatjuk össze:

I. Egyetlen reagens sem fogy el, és csak a redoxipár regenerálásához szükséges elektromos energiára van szükség.

II. Nem adagolunk nemkívánatos elemeket vagy vegyületeket (például az ólom-dioxid redukálásához szükséges NH_4HSO_3 miatt ammóniumionokat adagolnak).

III. Gázok nem keletkeznek, és ezért nem képződik hab vagy permet.

A találmányt a következőkben példával szemléltetjük.

Példa

500 g 70 tömeg%-os ólomtartalmú karbonátosított pasztát (40–50 tömeg%, PbCO_3 , 3–7 tömeg% PbO , 35–40 tömeg% PbO_2 , 4–7 tömeg% Pb és 4–6 tömeg% inert anyagok) 3 liter elhasznált elektrolittal érintkeztetjük, amelynek összetétele a következő:

25 g/l Pb

175 g/l szabad HBF_4 .

Egy óra időtartamú keverést követő szűrés és mosás útján 230 g tömegű, alábbi összetételű maradékot kapunk:

víz 17,5 tömeg%

Pb 61,5 tömeg% (PbO_2 alakjában 71%)

inert anyagok 8,2 tömeg%,

továbbá 2,91 liter alábbi összetételű elektrolitot:

89 g/l Pb

116 g/l szabad HBF_4 ,

amelyből elektrolízissel 185 g fémcs ólomot választunk le, közben az elektrolitot eredeti állapotába juttatjuk vissza.

A (71 tömeg% ólom-dioxidot tartalmazó 230 g) maradékot 2 liter, következő összetételű oldattal kezeljük:

25 g/l Pb

15 g/l Ti^{3+}

30 g/l szabad HBF_4 .

15 perc időtartamú érintkeztetés után az elegyet szűrjük. A szilárd anyagokat az inert anyagok alkotják, az oldatot az elektrolízishez továbbítjuk.

A leválasztás és a regenerálás között 50%-os átlagos árammegoszlással végzett elektrolízis útján 140 g ólomot kapunk, és a Ti^{4+} -ionok Ti^{3+} -ionokká redukálódnak; a fluor-bórsavas oldat ezért kész a következő művelethez.

Az ólom leválasztásához használt cella ólomból vagy egyéb fémekből készített katódokat és oldhatatlan anódokat tartalmaz.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás fémólmot előállítására ólom-dioxidot és/vagy fémólmot tartalmazó anyagból, amelynek során anyagban lévő ólomot oldjuk, és az oldott ólomot elektrolizáló műveletben katódosan leválasztjuk, *azzal jellemezve*, hogy az oldást savas elektrolittal az elemek periódusos rendszerének IVB titáncsoportjából, VB vanádium-

csoportjából, VIB krómcsoporthoz, VIIB mangáncsoportjából, VIII hármasszomszédos csoportjából vagy a lantanidokból kiválasztott redoxipár jelenlétében folytatjuk le.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a redoxipárban fémként titánt, vanádiumot, cériumot vagy vasat használunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a redoxipárt a katódnál regeneráljuk az ólom elektrokémiai leválasztása során.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a redoxipárt az anódnál regeneráljuk az ólom elektrokémiai leválasztása során.

5. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oldáshoz használt, a redoxipárt tartalmazó elektrolitot fémólommal érintkeztetve a redoxipárt legalább részben regeneráljuk az elektrokémiai leválasztás során.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a redoxipárban lévő fémet 0,01–10 mól% koncentrációban adagoljuk az elektrolithoz.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,

azzal jellemezve, hogy elektrolitként legfeljebb 800 g/liter fluor-bórsavat, fluor-kovasavat, szulfaminsavat vagy 1–4 szénatomos alkánszulfonsavat tartalmazó vizes elektrolitot használunk.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy

- elhasznált ólomakkumulátorok aktív anyagát karbonátosítás útján kénmentesítjük,
- a karbonátosított aktív anyagot savas oldattal kezelve a karbonátokat oldjuk, és
- az oldhatatlan részt visszatápláljuk az oldási műveletbe.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy savas oldatként fluor-bórsav, fluor-kovasav, szulfaminsav vagy 1–4 szénatomos alkánszulfonsav oldatát használjuk.

11. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy elhasznált ólomakkumulátorok aktív anyagából származó anyagot oldunk, és az oldhatatlan részt karbonátosítás útján kénmentesítjük, majd savas oldattal kezeljük.