

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246972 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439991**

(22) Data zgłoszenia: **2021.12.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.07.03 BUP 27/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.04.14 WUP 15/2025**

(51) MKP:

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 13/06 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

BATERPOL SPÓŁKA AKCYJNA, Katowice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

TOMASZ SZYNDLER, Jaworzno, PL

ROBERT GNIDA, Katowice, PL

DANIEL MALECHA, Katowice, PL

STANISŁAW MAŁECKI, Zabierzów, PL

PIOTR JAROSZ, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jerzy Lampart, Tąpkowice, PL

(54) Tytuł:

Sposób przerobu akumulatorów kwasowo-ołowiowych lub zgarów ołowiu z zachowaniem cyny w ołowiu

PL 246972 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest metoda uzyskiwania stopu ołowiu z cyną o dużej czystości z kratki akumulatorowej, pochodzącej z recyklingu zużytych akumulatorów kwasowo-ołowiowych lub zgarów ołowiu bogatych w cynę, który można zastosować jako bazę do produkcji stopów ołowiu zawierających cynę jako dodatek stopowy.

Ołów odzyskany ze zużytych akumulatorów wykorzystywany jest głównie do produkcji stopów ołowiu przeznaczonych ponownie do wytworzenia akumulatorów kwasowo-ołowiowych. W ostatnich latach widać znaczącą tendencję wśród firm produkujących akumulatory na przejście ze stopów ołowiowo-antymonowych z dodatkiem arsenu i selenu na stopy ołowiowo-wapniowe z dodatkiem cyny. Zmiana w składzie chemicznym stopów ołowiu do produkcji kratki akumulatorowej jest skutkiem pojawienia się na rynku akumulatorów bezobsługowych. Stopy ołowiu z antymonem, arsenem i selenem nie były w stanie spełnić wymagań dotyczących bezobsługowości akumulatorów i zostały stopniowo zastąpione stopami ołowiowo-wapniowymi. Kratki do akumulatorów, wyprodukowane ze stopów ołowiu z wapniem, charakteryzują się małą rezystywnością, dobrą przewodnością elektryczną i doskonałą wytrzymałością mechaniczną. Akumulator z taką kratką charakteryzuje się znacznie wolniejszym ubytkiem elektrolitu, co umożliwia jego bezobsługowość. Natomiast mankamentem akumulatorów wykonanych na bazie takich stopów były pęknięcia ich dodatniego kolektora prądu z powodu połączonego efektu korozji wywołanej przez elektrolit (kwas siarkowy) i oscylacyjnego obciążenia mechanicznego wynikającego z cykli ładowanie – rozładowanie, którym towarzyszą zmiany objętości właściwej materiału aktywnego w komórkach siatki. W związku z tym nakładane są coraz bardziej rygorystyczne wymagania dotyczące właściwości antykorozyjnych i wytrzymałościowych stopów na dodatnie kolektory prądu. Takimi najbardziej rozpowszechnionymi materiałami są stopy z układu trójskładnikowego Pb-Ca-Sn, ponieważ dodatek cyny do stopów ołowiowo-wapniowych znacznie zmniejsza szybkość korozji krutek. Odpowiednia zawartość cyny skutkuje lepszą wytrzymałością na rozciąganie oraz lepszą odpornością na korozję, przy czym znaczne zmniejszenie utraty masy stopów ołów-wapń-cyna występuje dla zawartości cyny powyżej 0,6%, a za optymalną wartość uznaje się obecnie około 1,3%.

W roku 2021 ponad połowa produkowanych stopów ołowiowo-wapniowych do produkcji krutek akumulatorowych zawierała dodatek stopowy w postaci cyny na poziomie powyżej 1%. Fakt ten powoduje coraz większe zapotrzebowanie na ten pierwiastek. Możliwość przerobu złomu akumulatorowego bez utraty cyny daje znaczną oszczędność oraz zmniejszenie zużycia surowców.

Obecnie ołów surowy pochodzący z przetopu zużytych akumulatorów kwasowo-ołowiowych jest przeważnie pozbawiony zanieczyszczeń takich jak np. srebro, bizmut, tellur w ilościach przekraczających ich maksymalną dopuszczalną zawartość w nowo produkowanym stopie, używanym ponownie do produkcji kratki akumulatorowej. Głównymi zanieczyszczeniami znajdującymi się w ołowiu pochodzącym z recyklingu akumulatorów są dodatki stopowe, które były użyte do produkcji krutek, jak np. antymon i arsen, obecnie już niepożądane. Natomiast wykorzystywana obecnie w coraz to większej mierze cyna, która jest używana jako dodatek stopowy zarówno w stopach antymonowych jak i stopach wapniowych, występuje w znaczących ilościach w ołowiu surowym pochodzącym z recyklingu, i podczas odpowiedniego prowadzonego procesu segregacji wsadu oraz procesu przetopu ołowiu w piecu jej zawartość wynosić może od 0,8% do ponad 2% (należy zaznaczyć, iż średnia zawartość cyny w ołowiu surowym pochodzącym z recyklingu akumulatorów systematycznie rośnie, począwszy od 2016 r.).

Powszechnie znany i stosowany proces recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych polega na ich rozdrobnieniu przez automatyczną kruszarkę a następnie rozdzieleniu na poszczególne frakcje: metaliczny ołów, pastę ołowiową, elektrolit, plastik pochodzący z obudowy akumulatora oraz przekładki oddzielające poszczególne kratki w akumulatorze. Następnym etapem jest tutaj przerób w piecach metalicznego ołowiu i pasty ołowiowej na ołów surowy, który jest poddawany procesowi rafinacji.

Z opisu patentowego PL224374B1 znany jest sposób przerobu frakcji metalicznej złomu akumulatorów kwasowo-ołowiowych, który charakteryzuje się tym, że frakcję metaliczną przerabia się przy zastosowaniu dwuetapowego niskotemperaturowego przetopu, gdzie pierwszy etap polega na trzy-, cztero- lub pięciokrotnym wsadowaniu i stapianiu frakcji metalicznej bez dodatków w temperaturze z zakresu 500–750°C w czasie od 15 do 45 minut na jeden załadunek, przy czym etap ten zakończony jest zlewaniem ołowiu surowego (niskoantymonowego) po każdym stapianiu frakcji metalicznej z pozostawieniem stałych zgarów w piecu, aż do wypełnienia ok. 30% pojemności użytecznej pieca. Następnie w drugim etapie prowadzi się redukcję zgarów w temperaturze z zakresu 950–1150°C z dodatkiem 1–2% reduktora węglowego, 1–2% węgla sodu i 0,5–2% złomu żelaza w stosunku do całkowitej masy

przerobionej frakcji metalicznej. Sposób ten daje bardzo korzystny stosunek ilości uzyskanego ołowiu surowego do czasu prowadzenia procesu, jednak ogranicza się do przerobu samej frakcji metalicznego ołowiu.

Obecnie do rafinacji ołowiu stosowane są przeważnie procesy ogniowe, których pierwszym etapem jest zawsze tzw. szlikrowanie, które polega na mieszaniu płynnego ołowiu w temperaturze około 450°C, w rezultacie którego na jego powierzchni powstają tzw. szlikry zawierające wtrącenia żużlowe, siarczki miedzi i ołowiu oraz związki międzymetaliczne, głównie miedzi i arsenu, które po schłodzeniu ołowiu do około 350°C są zbierane z jego powierzchni.

Według klasycznych schematów procesów rafinacji kolejnym etapem jest odmiedziowanie końcowe przy pomocy siarki, gdzie siarkę elementarną granulowaną lub galenę dodaje się do ołowiu w stosunku 1 kg siarki na 1 kg ołowiu w temperaturze 330–340°C.

Proces ten można przeprowadzić również przy użyciu aluminium sposobem znanym z opisu patentowego PL219840B1. Zgodnie z tym rozwiązaniem aluminium lub stop Al-Zn miesza się z ołowiem surowym zawierającym miedź w temperaturze 380–700°C. Na powierzchnię ołowiu wypływa metaliczna piana Cu-Al, którą należy zebrać, natomiast cynk zawarty w stopie przechodzi do ołowiu i może być wykorzystany do procesu odsrebrzania ołowiu. Odpowiednio dobrany dodatek aluminium zapewnia usunięcie Cu z ołowiu poniżej 0,0050% w wysokiej temperaturze, tym samym nie jest konieczna operacja schładzania ołowiu. Metoda ta jest specyficzna i może odnosić się do ołowiu niezawierającego cyny, arsenu i antymonu.

Sposób ten został następnie rozszerzony o usunięcie niklu i przedstawiony w zgłoszeniu patentowym PL408736A1, opisującym analogiczny jak wyżej proces. Ten sposób usuwania miedzi został również opisany w publikacji A. Cybulski, R. Prajsnar "Alternative method for copper removal from lead by application of aluminium", *Erzmetall World of Metallurgy*, 2013, 66 (6): 340–349. Przedstawione w ww. zgłoszeniu jak i w artykule informacje pokazały korzystne rezultaty używania metalicznego aluminium przede wszystkim w procesie usuwania miedzi i niklu, a poprzez zastosowanie stopu Al-Zn kompleksowe podejście do usunięcia również i srebra. Jednakże w ołowiu pochodzącym z akumulatorów kwasowo-ołowiowych, jak też ze zgarów ołowiu po procesach metalurgicznych związanych z procesami rafinacji, usuwanie srebra nie odbywa się już w ogóle, zaś usuwanie miedzi czy niklu, jeżeli jest potrzebne, można przeprowadzić w tańszy sposób rozbudowując proces tzw. szlikrowania. Jest to efektem zamkniętego obiegu ołowiu w akumulatorach kwasowo-ołowiowych, gdzie te pierwiastki w samym materiale wsadowym występują praktycznie poniżej wartości, które należy uzyskać w finalnym stopie. Po zastosowaniu wyżej wymienionych metod należy w dalszej kolejności powrócić do klasycznych metod rafinacji ołowiu, czyli poprzez utlenianie tlenem lub przez działanie alkaliów. Cyna, arsen i antymon wykazują większe powinowactwo z tlenem niż ołów, a ich tlenki nie rozpuszczają się w ołowiu, co umożliwia łatwe ich usunięcie.

Zatem efektem stosowania metod rafinacji poprzez utlenianie jest usunięcie cyny jako jednego z pierwszych pierwiastków z kąpeli ołowiu, a to z kolei utrudnia jej racjonalny odzysk z powodu jej dużych strat.

Z chińskiego opisu patentowego CN108728648B1 znany jest sposób wytwarzania stopu o wysokiej zawartości ołowiu, cyny i wapnia w procesie utylizacji kratek akumulatorowych w sposób całościowy, tak aby zachować w nim cynę. Zostają w nim pominięte procesy wysokotemperaturowe przeprowadzane w piecach zazwyczaj uchylno-obrotowych, a frakcja metaliczna pochodząca z akumulatorów kwasowo-ołowiowych trafia bezpośrednio do pieca topielnego, gdzie po roztopieniu dodaje się środek do usuwania miedzi, a następnie środek do usuwania arsenu i antymonu.

Ten sam proces, lecz dla frakcji metalicznego ołowiu pochodzącego z recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych o niskiej zawartości cyny, znany jest ze zgłoszenia CN108588453A1 oraz ze zgłoszenia WO2019223560A1. Główną wadą podejścia do procesów opisanych w powyższych rozwiązaniach jest to, że ilość uzyskanej cyny w ołowiu nigdy nie przekroczy ilości, która jest we frakcji ołowiu pochodzącej z akumulatorów kwasowo-ołowiowych, czyli ostatecznie trzeba i tak dodać cynę, co zostało opisane, jak również poprzez pominięcie procesów wysokotemperaturowych uniemożliwione jest wprowadzenia zgarów ołowiu, a to one są głównym źródłem cyny. Proces wydaje się być bardziej energooszczędny, jednak topienie frakcji metalicznej ołowiu w niskich temperaturach powoduje powstanie dużej ilości zgarów, które później i tak trzeba przetworzyć.

Celem wynalazku jest przeprowadzenie procesu przerobu złomu akumulatorowego lub zgarów ołowiu bogatych w cynę w taki sposób, aby ograniczyć do minimum przejście cyny do żużla podczas przerobu w piecu w celu uzyskania ołowiu surowego, a następnie ograniczyć do minimum przejście

cyny do zgarów w procesie rafinacji ołowiu. W ten sposób można wykorzystać cynę, która pozostanie w ołowiu np. do produkcji stopów ołowiu dla przemysłu akumulatorowego, które mają zawierać ten pierwiastek jako dodatek stopowy.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu do ogniowej rafinacji ołowiu dodatku aluminium. Jest to proces podobny do rafinacji cyny. Zamiast zatem poddawać ołów rafinacji polegającej w głównej mierze na utlenianiu zanieczyszczeń np. metodą Harrisa (co powoduje usunięcie cyny), dodaje się metaliczne aluminium, w efekcie czego powstają międzymetaliczne związki aluminium z antymonem i arsenem, które praktycznie nie rozpuszczają się w ołowiu w temperaturze w jakiej prowadzony jest proces. Prowadząc proces zgodnie z wytycznymi można uzyskać zawartość antymonu w ołowiu poniżej 0,001% udziału wagowego, zaś arsenu poniżej 0,0001% udziału wagowego.

Sposób przerobu akumulatorów kwasowo-ołowiowych lub zgarów ołowiu z zachowaniem cyny w ołowiu, polegający na znanym rozdzieleniu akumulatorów na poszczególne frakcje, następnie zawasadowaniu do pieca frakcji metalicznego ołowiu pochodzącej z kratki akumulatorowej i/lub zgarów ołowiu, z wytworzeniem materiału ołowionośnego, charakteryzuje się tym, że do zawasadowanego materiału ołowionośnego zawierającego cynę na poziomie przynajmniej 0,19% dodaje się reduktor węglowy w ilości od 5% do 10% w stosunku do całkowitej masy przerabianego materiału ołowionośnego, następnie w przetapia się i redukuje w piecu materiał ołowionośny w czasie od 3 godzin do 6 godzin w temperaturze z zakresu 950–1200°C, po czym odlewa się ołów surowy zawierający cynę i transportuje się go do pieca topielnego, gdzie po podgrzaniu do temperatury z zakresu 400–500°C poddaje się go znanemu procesowi szlikowania a następnie zbiera się powstałe zgary bogate w związki międzymetaliczne siarki, miedzi oraz arsenu, i w kolejnym etapie ponownie nagrzewa się kąpiel do temperatury z zakresu 600–700°C i dodaje do niej metaliczne aluminium w ilości od 0,1 do 0,5 sumy ilości wagowej zanieczyszczeń antymonu i arsenu, mieszając ją aż do całkowitego rozpuszczenia metalicznego aluminium, następnie schładza się kąpiel do temperatury z zakresu 370–400°C i zbiera powstałe na powierzchni zgary bogate w związki aluminium z antymonem i arsenem oraz z innymi pierwiastkami łączącymi się z aluminium, uzyskując czysty stop ołowiu z cyną jako bazę do wytwarzania stopów ołowiu zawierających dodatek stopowy cyny, przeznaczonych do produkcji akumulatorów kwasowo-ołowiowych.

Korzystnie, przetop materiałów ołowionośnych prowadzi się w piecu obrotowo-wahadłowym, krótkim piecu obrotowym lub piecu obrotowo-wychylnym.

Korzystnie, jako reduktor węglowy stosuje się koksik, antracyt, miął węglowy lub karbonizat węglowy.

Korzystnie, ołów surowy przenosi się do pieca topielnego w postaci stałej lub płynnej.

Korzystnie, dodawane metaliczne aluminium ma postać czystego aluminium lub złomu aluminowego.

Korzystnie, aluminium dodaje się porcjami z minimalizowaniem jego utleniania.

Dodawane do surowego ołowiu aluminium w postaci złomu aluminowego ma zawartość tego pierwiastka minimum 95%, ponieważ po dodaniu aluminium nie prowadzi się już innych procesów rafinacyjnych, zaś zanieczyszczenia zwarte w złomie nie mogą przechodzić do ołowiu. Na przykład złom ten nie może być zanieczyszczony cynkiem lub innym metalem, który po roztopieniu przejdzie do ołowiu. Zabiegi zmniejszenia utleniania aluminium polegają na przykład na bezpośrednim wrzucaniu aluminium do leja wytworzonego podczas mieszania ołowiu lub poprzez zanurzenie go w stalowym koszu do ołowiu, przy czym przy dodawaniu aluminium temperaturę ołowiu utrzymuje się w zakresie 600–700°C. Oczywiście do procesu rafinacji można dodać więcej aluminium niż wynika to z podanego zakresu i proces również zadziała, tylko opłacalność tego procesu będzie mniejsza. Po dodaniu aluminium i ochłodzeniu kąpeli stopowej wytworzone na powierzchni kąpeli ołowiu zgary zbiera się różnymi znanymi metodami, np. przy pomocy perforowanej łopaty, gdzie zgary pozostają na łopacie, natomiast ciekły metal przepływa przez otwory.

Po ostatecznym zebraniu zgarów należy sprawdzić czy uzyskano oczekiwaną czystość stopu ołowiu dla konkretnego gatunku, dla którego jest on przygotowywany, np. antymon poniżej 0,001%, arsen poniżej 0,0005% itd. Jeżeli tak się nie stało, należy ponownie nagrzać stop do temperatury z zakresu 600–700°C i dodać do niego metaliczne aluminium w ilości od 0,1 do 0,5 sumy ilości wagowej zanieczyszczeń antymonu i arsenu, mieszając aż do całkowitego rozpuszczenia metalicznego aluminium, następnie kąpiel należy schłodzić się do temperatury z zakresu 370–400°C i zebrać powstałe na powierzchni zgary.

Zaletami sposobu rafinacji ołowiu według wynalazku jest przede wszystkim pozostawienie praktycznie całości cyny w ołowiu, co przynosi znaczące oszczędności. Kolejną zaletą jest skrócenie czasu

całego procesu rafinacji ołowiu do kilku godzin, albowiem pomijany jest proces utleniania ołowiu np. tlenem, który sam w sobie może trwać nawet kilkanaście godzin. Pomimo więc wydłużenia procesu przetopu i redukcji materiałów ołowionośnych w piecu uchylny-obrotowym, sumaryczny czas produkcji stopu ołowiu jest znacząco krótszy. Z kolei dzięki temu, że w procesie rafinacji zgodnym z wynalazkiem nie tworzone są tlenki ołowiu ani tlenki innych metali, uzyskuje się znaczące obniżenie emisji pyłów zawierających metale ciężkie w porównaniu do klasycznych procesów rafinacji ołowiu.

Sposób według wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I

Do pieca uchylny-obrotowego o pojemności 5 m³, wyposażonego w palnik gazowo-tlenowy o mocy 2,5 MW, zawsadowano: około 12000 kg frakcji metalicznej ołowiu pochodzącej z rozdrobnienia kratek z akumulatorów kwasowo-ołowiowych, około 3000 kg zgarów ołowiu o zawartości Sn około 4% oraz koksik w ilości 850 kg. Czas redukcji wynosił 4 godziny a temperatura około 1100°C. Po tym czasie dokonano spustu ołowiu do formy. Proces ten powtórzono siedmiokrotnie. Uzyskane bloki ołowiu surowego przeniesiono do pieca topielnego i roztopiono uzyskując 94 tony ciekłego stopu ołowiu o składzie: 5,526% Sb, 0,192% As, 1,709% Sn, 0,0015% Ni oraz 0,006% S, reszta Pb. Następnie podgrzano stop do temperatury 659°C i dodano aluminium metaliczne w ilości 1600 kg. Po ochłodzeniu stopu do temperatury około 370°C wysuszono zgary dodając 300 kg koksiku, a następnie zebrano je przy pomocy perforowanej łopaty. W efekcie procesu uzyskano następujący skład stopu ołowiu: 0,074% Sb, As < 0,0001%, 1,680% Sn, Ni < 0,0001% oraz 0,0002% S, reszta Pb.

Przykład II

Do pieca uchylny-obrotowego o pojemności 5 m³, wyposażonego w palnik gazowo-tlenowy o mocy 2,5 MW, zawsadowano: około 12000 kg frakcji metalicznej ołowiu pochodzącej z rozdrobnienia kratek z akumulatorów kwasowo-ołowiowych, około 3000 kg zgarów ołowiu o zawartości Sn około 4% oraz koksik w ilości 850 kg. Czas redukcji wynosił 4 godziny w temperaturze około 1100°C. Po tym czasie dokonano spustu ołowiu do formy. Proces ten powtórzono siedmiokrotnie. Uzyskane bloki ołowiu surowego przeniesiono do pieca topielnego i roztopiono uzyskując 97 ton ciekłego stopu ołowiu o składzie: 4,227% Sb, 0,152% As, 1,29% Sn, 0,0093% Ni oraz 0,009% S, reszta Pb. Następnie podgrzano stop do temperatury 670°C i dodano aluminium metaliczne w ilości 1280 kg. Po ochłodzeniu stopu do temperatury około 370°C wysuszono zgary dodając 300 kg koksiku, a następnie zebrano je przy pomocy perforowanej łopaty. W efekcie procesu uzyskano następujący skład stopu ołowiu: 0,002% Sb, As < 0,0001%, 1,27% Sn, 0,0001% Ni oraz 0,0001% S, reszta Pb.

Przykład III

Do pieca uchylny-obrotowego o pojemności 5 m³, wyposażonego w palnik gazowo-tlenowy o mocy 2,5 MW, zawsadowano: około 15000 kg frakcji metalicznej ołowiu pochodzącej z rozdrobnienia kratek z akumulatorów kwasowo ołowiowych oraz koksik w ilości 850 kg. Czas redukcji wynosił 3 godziny w temperaturze około 1100°C. Po tym czasie dokonano spustu ołowiu do formy. Proces ten powtórzono trzykrotnie. Uzyskane bloki ołowiu surowego przeniesiono do pieca topielnego i dodano ołów surowy pochodzący z przerobu pasty ołowionośnej, bardzo ubogi w cynę, w ilości 58 ton. Całość roztopiono uzyskując 103 ton ciekłego stopu ołowiu o składzie: 0,624% Sb, 0,023% As, 0,19% Sn, 0,0022% Ni oraz 0,021% S, reszta Pb. Następnie podgrzano stop do temperatury 620°C i dodano 230 kg złomu aluminium (o zawartości Al około 90%). Po ochłodzeniu stopu do temperatury około 370°C wysuszono zgary dodając 300 kg koksiku, a następnie zebrano je przy pomocy perforowanej łopaty. W efekcie procesu uzyskano następujący skład stopu ołowiu: 0,003% Sb, As < 0,0001%, 0,18% Sn, 0,0001% Ni oraz 0,0001% S, reszta Pb.

Przykład IV

Do pieca uchylny-obrotowego o pojemności 5 m³, wyposażonego w palnik gazowo-tlenowy o mocy 2,5 MW, zawsadowano: około 1000 kg frakcji metalicznej ołowiu pochodzącej z rozdrobnienia kratek z akumulatorów kwasowo ołowiowych, około 14000 kg zgarów ołowiu o zawartości Sn około 8% oraz koksik w ilości 900 kg. Czas redukcji wynosił 6 godzin w temperaturze około 1100°C. Po tym czasie dokonano spustu ołowiu do formy. Proces ten powtórzono siedmiokrotnie. Uzyskane bloki ołowiu surowego przeniesiono do pieca topielnego i roztopiono uzyskując 100 ton ciekłego ołowiu o składzie: 3,836% Sb, 0,407% As, 8,03% Sn, 0,0125% Se, 0,0486% Ni oraz 0,093% S, reszta Pb. W temperaturze kąpieli wynoszącej 620 °C dodano 1400 kg złomu aluminium (o zawartości Al około 97%). Po ochłodzeniu stopu do temperatury około 370°C wysuszono zgary dodając 300 kg koksiku, a następnie zebrano je przy pomocy perforowanej łopaty. W efekcie procesu uzyskano następujący skład stopu ołowiu: Sb < 0,0001%, As < 0,0001%, 7,80% Sn, Se < 0,0001%, Ni < 0,0001% oraz S < 0,0001%, reszta Pb.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerobu akumulatorów kwasowo-ołowiowych lub zgarów ołowiu z zachowaniem cyny w ołowiu, polegający na znanym rozdzielaniu akumulatorów na poszczególne frakcje, następnie zawsadowaniu do pieca frakcji metalicznego ołowiu pochodzącej z kratki akumulatorowej i/lub zgarów ołowiu, z wytworzeniem materiału ołowionośnego, **znamienny tym**, że do zawsadowanego materiału ołowionośnego zawierającego cynę na poziomie przynajmniej 0,19% dodaje się reduktor węglowy w ilości od 5% do 10% w stosunku do całkowitej masy przerabianego materiału ołowionośnego, następnie w przetapia się i redukuje w piecu materiał ołowionośny w czasie od 3 godzin do 6 godzin w temperaturze z zakresu 950–1200°C, po czym odlewa się ołów surowy zawierający cynę i transportuje się go do pieca topielnego, gdzie po podgrzaniu do temperatury z zakresu 400–500°C poddaje się go znanemu procesowi szlikrowania a następnie zbiera się powstałe zgary bogate w związki międzymetaliczne siarki, miedzi oraz arsenu, i w kolejnym etapie ponownie nagrzewa się kąpiel do temperatury z zakresu 600–700°C i dodaje do niej metaliczne aluminium w ilości od 0,1 do 0,5 sumy ilości wagowej zanieczyszczeń antymonu i arsenu, mieszając ją aż do całkowitego rozpuszczenia metalicznego aluminium, następnie schładza się kąpiel do temperatury z zakresu 370–400°C i zbiera powstałe na powierzchni zgary bogate w związki aluminium z antymonem i arsenem oraz z innymi pierwiastkami łączącymi się z aluminium, uzyskując czysty stop ołowiu z cyną jako bazę do wytwarzania stopów ołowiu zawierających dodatek stopowy cyny, przeznaczonych do produkcji akumulatorów kwasowo-ołowiowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przetop materiałów ołowionośnych prowadzi się w piecu obrotowo-wahadłowym, krótkim piecu obrotowym lub piecu obrotowo-wychylnym.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reduktor węglowy stosuje się koksik, antracyt, miął węglowy lub karbonizat węglowy.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ołów surowy przenosi się do pieca topielnego w postaci stałej lub płynnej.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodawane metaliczne aluminium ma postać czystego aluminium lub złomu aluminiowego.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aluminium dodaje się porcjami z minimalizowaniem jego utleniania.