

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035532**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | | |
|---------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| (45) Дата публикации и выдачи патента | (51) Int. Cl. | <i>C22B 3/00</i> (2006.01) |
| 2020.06.30 | | <i>C22B 3/12</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки | | <i>C22B 3/20</i> (2006.01) |
| 201891307 | | <i>H01M 10/54</i> (2006.01) |
| (22) Дата подачи заявки | | <i>C25B 1/30</i> (2006.01) |
| 2016.12.02 | | |

(54) **СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ НЕПРЕРЫВНОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ПЕРЕРЕБОТКИ
СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

- | | |
|---|-------------------|
| (31) 14/957,026 | (56) US-A-4927510 |
| (32) 2015.12.02 | US-A-5429661 |
| (33) US | US-A1-20100043600 |
| (43) 2018.12.28 | US-A-4460442 |
| (86) PCT/US2016/064697 | JP-A-2001017942 |
| (87) WO 2017/096209 2017.06.08 | |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АКВА МЕТАЛС ИНК. (US) | |
| (72) Изобретатель:
Кларк Роберт Льюис, Моханта
Самареш (US) | |
| (74) Представитель:
Нилова М.И. (RU) | |

-
- (57) Свинец перерабатывают из свинцовой пасты свинцово-кислотных аккумуляторов в процессе, использующем щелочную десульфуризацию с последующим образованием плумбита, который затем электролитически превращают в чистый свинец. Оставшийся нерастворимый диоксид свинца удаляют из раствора плумбита свинца и восстанавливают с получением оксида свинца, который можно вернуть обратно в систему извлечения. Сульфат извлекают в виде сульфата натрия, при этом полученный таким образом оксид свинца можно добавить в свинцовую пасту для извлечения.

B1

035532

035532

B1

Настоящая заявка на патент испрашивает приоритет на основании заявки США № 14/957026, поданной 2 декабря 2015 г.

Область техники

Область техники настоящего изобретения относится к вторичной переработке свинцово-кислотных аккумуляторов, в частности, указанное изобретение относится к способам водной щелочной переработки и непрерывному извлечению чистого свинца с помощью таких способов.

Уровень техники

Описание уровня техники включает информацию, которая может быть полезной с точки зрения понимания настоящего изобретения. Это не является признанием, что какая-либо информация, приведенная в настоящем документе, представляет собой известный уровень техники или имеет отношение к заявленному настоящему изобретению или что какая-либо публикация, упомянутая специально или косвенно, представляет собой известный уровень техники.

Хотя почти весь свинец из свинцово-кислотных аккумуляторов повторно используют, большинство известных способов являются проблематичными с точки зрения охраны окружающей среды и экономики. Например, при переработке свинца с применением процессов плавки загрязнение воздушной и водной среды наряду с образованием существенных количеств токсичных отходов привело к закрытию многих заводов по переработке. Кроме того, для соответствия жестким требованиям в отношении выбросов и эффективности использования энергии при переработке свинцово-кислотных аккумуляторов были вынуждены постоянно увеличивать производительность процессов, что приводит к проблемам с логистикой.

Для преодоления некоторых из трудностей, связанных с процессами плавки, были разработаны различные системы и способы извлечения свинца без плавки. Например, в US 4460442 описан способ извлечения свинца, в котором свинец и диоксид свинца измельчают и подвергают взаимодействию с сильным щелочным раствором с получением твердого свинцового сурика (Pb_3O_4), который затем подвергают дополнительной реакции с горячей кремнефтористоводородной или фтороборной кислотой для растворения свинца, который далее осаждают из указанных кислот на графитовый анод посредством электроосаждения. Аналогичным образом, в US 4769116 описаны реакции карбонизации свинцовой пасты и последующая реакция с кремнефтористоводородной или фтороборной кислотой с получением электролита, из которого электролитически осаждают свинец. Все публикации и заявки на патент, указанные в настоящем документе, включены посредством ссылки в том же объеме, как если бы каждая отдельная публикация или заявка на патент была бы специально и по отдельности указана для включения посредством ссылки. Если определение или применение термина во включенной ссылке не соответствует или противоречит определению, данного термина, приведенному в настоящем документе, используется определение указанного термина, приведенное в настоящем документе, при этом определение указанного термина в ссылке не применяется. Хотя в таком способе преимущественно избегают применения плавки, тем не менее, различные трудности остаются. В частности, переработка с помощью кремнефтористоводородной или фтороборной кислоты является нежелательной с экологической точки зрения, причем остаточные материалы содержат существенные количества сульфата свинца. Свинцовую пасту можно также подвергнуть десульфуризации с помощью каустической соды ($NaOH$) или кальцинированной соды (Na_2CO_3) с получением из сульфата свинца соответствующих гидроксидов свинца или карбонатов свинца. Альтернативно, можно использовать аминовые растворители для десульфуризации свинцовой пасты и получения очищенного сульфата свинца и рециркулируемого аминового растворителя, как описано в другой публикации (*Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 2012, Vol. 55(2), pp. 855-859). К сожалению, такой способ не позволяет получить чистый элементарный свинец.

Десульфуризация может сопровождаться обработкой оксидов свинца кислотой и восстановителем с получением свинцовой соли, которую затем подвергают взаимодействию с вторым основанием в атмосфере, не содержащей CO_2 , при повышенной температуре с получением PbO , как описано в WO 2015/057189. Хотя указанный способ позволяет получить PbO , требуются многочисленные стадии обработки растворителями и реагентами, при этом в результате такого процесса нелегко получить чистый элементарный свинец. Аналогичным образом, в US 2010/043600 описан способ извлечения высокочистых соединений свинца из пасты, согласно которому оксид свинца сначала растворяют в кислоте, в которой восстанавливается нерастворимый диоксид свинца, и согласно которому полученный таким образом оксид свинца превращают в сульфат свинца, который затем можно превратить в соответствующий карбонат, оксид или гидроксид. К сожалению, указанный способ является сравнительно сложным и, таким образом, как правило, экономически непривлекательным.

В еще одном примере в WO 2015/084950 описан способ, согласно которому свинцовую пасту из аккумулятора сначала подвергают взаимодействию с азотной кислотой с превращением диоксида свинца в нитрат свинца и согласно которому сульфат свинца извлекают из раствора с помощью серной кислоты для регенерирования таким образом азотной кислоты. Сульфат свинца из аккумуляторной пасты подвергают воздействию щелочи для осаждения оксидов свинца, которые затем после удаления сульфата превращают в карбоксилат свинца, применяемый в качестве сырьевого материала для монооксида свинца. К сожалению, способы, описанные в заявке '950, являются сложными и не всегда могут привести к полной

переработке и получению чистого свинца. Значительные улучшения были описаны в WO 2015/077227, в котором свинцовую пасту из свинцово-кислотных аккумуляторов растворяют в системе растворителей, что позволяет переработать как оксид свинца, так и сульфат свинца, из которой элементарный свинец можно электролитически осадить в химически чистой форме. Хотя такая система преимущественно обеспечивает высокую степень извлечения свинца концептуально простым и эффективным способом, тем не менее, накопление сульфата в электролите потребует обработку растворителем.

Таким образом, даже несмотря на то, что существуют многочисленные системы и способы вторичной переработки свинца, известные в данной области техники, все еще имеется потребность в улучшенных системах и способах, которые позволят получить высокочистый свинец простым и экономически эффективным способом.

Краткое описание изобретения

Предмет настоящего изобретения относится к различным системам и способам улучшенной вторичной переработки свинцово-кислотных аккумуляторов, в которых свинец из активных материалов в свинцовой пасте подвергают щелочному процессу, что позволяет осуществить простое удаление сульфата при одновременном обеспечении электролитического извлечения свинца в чистой форме.

Согласно одному из аспектов настоящего изобретения способ извлечения свинца из аккумуляторной пасты, содержащей оксиды свинца и сульфат свинца, включает стадию приведения аккумуляторной пасты в контакт с водным основанием (например, NaOH или Na₂CO₃) с получением осадка, содержащего гидроксид свинца, и раствора сульфата натрия. Затем указанный осадок, содержащий гидроксид свинца, отделяют от раствора сульфата натрия, при этом по меньшей мере часть осадка, содержащего гидроксид свинца, растворяют в концентрированном водном основании с получением свинецсодержащего электролита и нерастворимого диоксида свинца. На другой стадии происходит непрерывное образование и удаление прилипшего свинца на электроде, находящемся в контакте со свинецсодержащим электролитом.

Чаще всего водное основание добавляют в количестве, достаточном для получения из оксида свинца гидроксида свинца без существенного образования плумбита (т.е. в плумбит превращаются 5 мол.% или менее и более типично 2 мол.% или менее всех соединений свинца). Предложенные способы будут дополнительно включать стадию отделения нерастворимого диоксида свинца от свинецсодержащего электролита и другую стадию восстановления диоксида свинца до оксида свинца. Наиболее предпочтительно, если восстановление диоксида свинца осуществляют с применением сульфита натрия с получением сульфата натрия и оксида свинца. В этом случае полученный таким образом сульфат натрия и раствор сульфата натрия подвергают электролизу с получением гидроксида натрия и серной кислоты, при этом оксид свинца объединяют с водным основанием. В результате все реагенты могут быть полностью переработаны. Кроме того, в общем случае предпочтительно, чтобы осадок, содержащий гидроксид свинца, был растворен в концентрированном водном основании с превращением по существу всего гидроксида свинца в плумбит и/или чтобы стадию непрерывного образования и удаления прилипшего свинца осуществляли с применением движущегося электрода (например, вращающегося электрода, ленточного электрода или возвратно-поступательного электрода). Подходящие электродные материалы включают различные металлы и сплавы, инертные в каустике, однако особенно предпочтительные электроды будут содержать никелированную сталь. Когда электрод представляет собой движущийся электрод, в общем случае предполагается, что прилипший свинец, полученный на движущемся электроде, имеет объемную плотность менее 11 г/см³ и чистоту по меньшей мере 99 ат.%.

Следовательно, и с другой точки зрения, авторы изобретения также предлагают способ извлечения свинца из аккумуляторной пасты, содержащей оксиды свинца и сульфат свинца, включающий стадию приведения аккумуляторной пасты в контакт с водным основанием с получением свинецсодержащего осадка и раствора сульфата натрия. На другой стадии свинецсодержащий осадок отделяют от раствора сульфата натрия и по меньшей мере часть свинецсодержащего осадка растворяют в рабочей жидкости с получением свинецсодержащего электролита и нерастворимого диоксида свинца. На дополнительной стадии нерастворимый диоксид свинца и раствор сульфата натрия обрабатывают с получением компонентов, подходящих для применения на стадии приведения аккумуляторной пасты в контакт с водным основанием, при этом на еще одной дополнительной стадии происходит непрерывное образование и удаление прилипшего свинца на электроде, находящемся в контакте со свинецсодержащим электролитом. В общем случае предполагается, что водное основание добавляют в количестве, достаточном для получения из оксида свинца карбоната свинца или гидроксида свинца. Таким образом, подходящие рабочие жидкости, в частности, включают растворы гидроксида натрия, растворы карбоната натрия и растворы метансульфоновой кислоты. Соответственно, свинецсодержащий осадок может содержать гидроксид свинца или карбонат свинца и может дополнительно содержать диоксид свинца.

Согласно еще дополнительным предложенным аспектам нерастворимый диоксид свинца можно отделить от свинецсодержащего электролита и подвергнуть химической реакции для восстановления диоксида свинца до оксида свинца (например, путем превращения нерастворимого диоксида свинца в оксид свинца с помощью сульфата натрия и путем превращения раствора сульфата натрия в раствор гидроксида натрия). Альтернативно, также предполагается, что для восстановления диоксида свинца до оксида свинца можно использовать и другие восстановители, такие как пероксид водорода, сульфат гидразина

или дитиокарбонат натрия.

Если рабочая жидкость представляет собой раствор метансульфоновой кислоты, особенно предпочтительные электроды содержат алюминий, при этом электрод в щелочном электролите предпочтительно представляет собой сталь с никелевым покрытием. В зависимости от конкретного растворителя предполагается, что по меньшей мере часть свинецсодержащего электролита после стадии непрерывного образования и удаления обрабатывают для уменьшения концентрации ионов натрия (например, путем осаждения с помощью сильной HCl в форме NaCl, посредством обратного осмоса, электродиализа или другого подходящего способа).

Различные предметы, особенности, аспекты и преимущества предмета настоящего изобретения будут более очевидны из следующего подробного описания предпочтительных вариантов реализации вместе с прилагаемыми графическими материалами, на которых одинаковые числа соответствуют одинаковым компонентам.

Краткое описание графических материалов

Фиг. 1 представляет собой первый иллюстративный способ согласно предмету настоящего изобретения;

фиг. 2 - второй иллюстративный способ согласно предмету настоящего изобретения;

фиг. 3 - третий иллюстративный способ согласно предмету настоящего изобретения;

фиг. 4 - иллюстративный график, на котором показаны результаты сравнительной десульфуризации.

Подробное описание изобретения

Авторы изобретения обнаружили, что свинец из свинцовой пасты можно электролитически извлечь концептуально простым и эффективным способом, используя процесс щелочной десульфуризации, в котором оксид свинца и сульфат свинца из пасты подвергают взаимодействию с основанием с превращением соединений свинца в соответствующие нерастворимые соли свинца, образующие осадок, и с получением сульфатного раствора, который затем отделяют от осадка. Далее указанный осадок (например, обычно гидроксид свинца или карбонат свинца) и остальные другие нерастворимые оксиды свинца (например, диоксид свинца) подвергают воздействию по существу более высокого pH, что приводит к образованию растворимого плумбита (например, Na_2PbO_2) и нерастворенного диоксида свинца, который удаляют из раствора плумбита. Нерастворенный диоксид свинца восстанавливают до оксида свинца (например, с применением сульфита натрия или пероксида водорода) и повторно используют для последующей обработки, при этом из раствора плумбита на движущийся электрод выделяется чистый свинец с образованием прилипшего свинца. Альтернативно, указанный осадок можно растворить в электрохимически стабильной кислоте (например, метансульфоновой кислоте) и извлечь в виде чистого свинца при одновременном повторном использовании оставшегося нерастворенного диоксида свинца, как указано выше.

Согласно одному особенно предпочтительному аспекту свинцово-кислотные аккумуляторы разрушают и собирают металлический свинец, пластмассу и серную кислоту, как хорошо известно в данной области техники. Оставшуюся пасту активного материала, содержащую оксиды свинца и сульфат свинца (например, от 12 до 16 мол.% PbO, от 18 до 25 мол.% PbO₂, от 54 до 60 мол.% PbSO₄, от 1 до 3 мол.% Pb), собирают и промывают в зависимости от конкретного случая или при необходимости (например, используя воду, основание или серную кислоту). Пластмассу, металлический свинец и серную кислоту можно обрабатывать с применением многочисленных способов. Например, полимерные материалы можно повторно использовать с получением новых аккумуляторных компонентов или других ценных продуктов, при этом металлический свинец (например, свинец решетки) можно очистить и спрессовать в виде свинцовых хлопьев или слитков с получением таким образом рециркулированного свинца решетки, который можно непосредственно повторно использовать или, при необходимости, подвергнуть дополнительной очистке в последующем процессе. Аналогичным образом, извлеченную серную кислоту можно использовать в производстве новых свинцово-кислотных аккумуляторов, обычно после фильтрации или другого процесса очистки. Затем пасту активного материала подвергают стадии десульфуризации, на которой образуются растворимые в основании сульфатные соли (обычно сульфат натрия), в обычно разбавленном водном растворе и при pH, подходящем для облегчения образования нерастворимого гидроксида свинца из сульфата свинца и оксида свинца без существенного образования плумбита (например, в плумбит превращаются 5 мол.% или менее, более типично 1 мол.% или менее, даже более типично 0,1 мол.% или менее и чаще всего 0,01 мол.% или менее всех соединений свинца). Чаще всего десульфуризацию осуществляют с применением гидроксида натрия в воде при концентрациях от примерно 2,0 до 4,0M, температуре от примерно 20 до 50°C и в течение периода времени от примерно 10 до 60 мин, или от 1 до 2 ч, или от 2 до 6 ч, или от 6 до 12 ч, или даже дольше. Если контекст не указывает на обратное, все диапазоны, приведенные в настоящем документе, следует трактовать как включающие их конечные точки, при этом диапазоны с открытым концом следует трактовать как включающие экономически практические значения. Аналогичным образом, все перечни значений следует рассматривать как включающие промежуточные значения, если контекст не указывает на обратное. Однако следует понимать, что различные другие технологические условия также считаются подходящими и включают более низкие значения молярности гидроксида натрия, в том числе от 1,0 до 2,0M или от 0,1 до 1,0M. Аналогичным

образом, также рассматриваются более высокие значения молярности гидроксида натрия, в том числе от 4,0 до 6,0М или от 6,0 до 8,0М, обычно при более коротких временах реакции и/или более низких температурах. Таким образом, рН реакции десульфуризации обычно составляет от 8,0 до 9,0, от 9,0 до 10,0 или от 10,0 до 11,0. Аналогичным образом, следует отметить, что температура реакции десульфуризации будет составлять примерно от 10 до 30°C, или примерно от 20 до 50°C, или примерно от 50 до 70°C и в некоторых случаях даже выше.

Согласно еще дополнительным предлагаемым аспектам предмета настоящего изобретения следует отметить, что раствор основания не обязательно должен ограничиваться гидроксидом натрия, но может также включать различные другие гидроксиды и/или карбонаты (например, КОН, Na₂CO₃ и т.п.) в количествах и при рН, подходящих для растворения сульфата свинца с получением соответствующей растворимой свинцовой соли. Как указано выше, в общем случае предпочтительно, чтобы раствор основания использовался в количестве, достаточном для получения гидроксида свинца или карбоната свинца (или других соединений) из сульфата свинца и оксида свинца без существенного образования плумбита. С другой точки зрения, полученные водные растворы будут содержать значительные количества осадка, содержащего гидроксид или карбонат свинца, и растворенный сульфат натрия. Поскольку диоксид свинца обычно является нерастворимым (или только минимально растворимым) в водных щелочных растворах, осадок также будет содержать значительные количества диоксида свинца (и в некоторой степени также элементарный свинец). Таким образом, десульфуризация свинцовой пасты из свинцово-кислотных аккумуляторов приведет к образованию осадка, содержащего гидроксид свинца или карбонат свинца, который дополнительно содержит нерастворимый диоксид свинца и элементарный свинец.

Предпочтительно, если полученный таким образом обогащенный сульфатом раствор отделяют от осадка и подвергают дальнейшей обработке. Особенно предпочтительные стадии обработки включают электролитическую обработку, если обогащенный сульфатом раствор представляет собой водный раствор сульфата натрия. Электролиз сульфата натрия позволит получить гидроксид натрия и серную кислоту, причем оба указанных соединения можно повторно использовать. Например, гидроксид натрия можно использовать в качестве основания для десульфуризации и в качестве электролита в процессе извлечения свинца, при этом серную кислоту можно использовать в качестве аккумуляторной кислоты в новых изготовленных аккумуляторах. Альтернативные варианты применения выделенного сульфата включают осаждение с помощью ионов кальция с получением гипса в качестве ценного продукта или осаждение с помощью ионов аммония с получением сульфата аммония. Кроме того, следует отметить, что сульфат натрия также можно (непрерывно) удалять из электролита путем охлаждения по меньшей мере части (например, отводимого потока) электролита до температуры, достаточно низкой для выкристаллизации сульфата натрия, который затем можно удалить из электролита.

При желании осадок можно промыть, используя различные растворы для уменьшения количества остаточного сульфата. Чаще всего, такой промывной раствор представляет собой водный раствор и может содержать разбавленное основание (например, раствор гидроксида натрия), воду или другую жидкость, которую можно предпочтительно рециркулировать в указанный процесс. Остаточный сульфат в осадке предпочтительно присутствует в концентрациях, составляющих 2 мол.% или ниже, более типично составляющих 1 мол.% или ниже, даже более типично составляющих 0,1 мол.% или ниже и чаще всего составляющих 0,01 мол.% или ниже. Однако следует понимать, что, если осадок впоследствии растворяют в кислоте (например, метансульфоновой кислоте), остаточный сульфат является менее критичным фактором, но остаточный натрий будет предпочтительно присутствовать в концентрациях, составляющих 2 мол.% или ниже, более типично составляющих 1 мол.% или ниже, даже более типично составляющих 0,1 мол.% или ниже и чаще всего составляющих 0,01 мол.% или ниже.

Независимо от способа обработки осадка следует понимать, что оставшиеся соединения свинца включают гидроксид свинца, диоксид свинца и металлический свинец. Хотя гидроксид свинца или карбонат свинца в осадке могут легко растворяться в различных растворителях, как дополнительно более подробно обсуждается ниже, следует признать, что диоксид свинца и металлический свинец не являются легкорастворимыми в большинстве растворителей. Однако диоксид свинца действительно представляет собой значительную часть свинцовой пасты в переработанных аккумуляторах (в общем случае, по меньшей мере 5 мол.%, более типично по меньшей мере 10 мол.% и чаще всего по меньшей мере 15 мол.%) и будет потерян в процессе извлечения при отсутствии дополнительной обработки. Предпочтительно, если диоксид свинца можно восстановить до оксида свинца, как дополнительно более подробно обсуждается ниже, и полученный таким образом оксид свинца можно повторно ввести в процесс извлечения (обычно путем добавления в свинцовую пасту или водное основание).

Согласно еще одному дополнительному аспекту настоящего изобретения осадок объединяют с предпочтительно водной рабочей жидкостью, которая растворяет гидроксид свинца и/или карбонат свинца с получением таким образом свинецсодержащего электролита и нерастворимого диоксида свинца. Хотя это и не ограничивает предмет настоящего изобретения, особенно предпочтительные рабочие жидкости содержат метансульфоновою кислоту и гидроксид натрия при сравнительно высокой концентрации. При применении метансульфоновою кислоты (MSA) для по меньшей мере частичного растворения свинецсодержащего осадка, предполагается, что электролит также может включать агент, образую-

щий хелатные комплексы с ионами свинца, и в частности, EDTA (этилендиаминтетрауксусную кислоту). С другой стороны, когда электролит представляет собой водный раствор гидроксида натрия, в общем случае предпочтительно, чтобы такой раствор имел концентрацию и pH, эффективные с точки зрения превращения по существу всего (например, по меньшей мере 95 мол.%, более типично по меньшей мере 98 мол.%, чаще всего по меньшей мере 99 мол.%) гидроксида свинца в плумбит, легко растворимый в водных щелочных растворах. В результате, следует признать, что такой электролит будет теперь содержать растворенные ионные соединения свинца, тогда как другие тяжелые металлы, которые потенциально присутствуют в аккумуляторной пасте и электролите (например, Sb, Ca, Sn, Cu, As), не будут растворяться в электролите и таким образом не будут негативно влиять и/или электролитически осаждаться при последующем электролитическом извлечении свинца, как дополнительно более подробно описано ниже. Нерастворенный диоксид свинца можно легко выделить из свинецсодержащего электролита посредством фильтрации, седиментации, центрифугирования и т.п., при этом указанный диоксид свинца предпочтительно подвергают дальнейшей обработке в процессе восстановления, в котором диоксид свинца превращают в оксид свинца. Наиболее предпочтительно, если восстановитель совместим с системами и способами извлечения, описанными в настоящем документе, включая различные органические кислоты (например, оксалат), пероксид водорода, сульфат гидразина и сульфит натрия. Например, когда восстановитель представляет собой сульфит натрия, реакция восстановления приведет к получению оксида свинца и сульфата натрия. Полученный таким образом сульфат натрия можно объединить с сульфатом натрия, полученным при реакции десульфурзации, для рециклинга в описанном процессе, при этом оксид свинца можно объединить с аккумуляторной пастой или водным основанием для получения в указанном процессе большего количества гидроксида свинца.

Безусловно, следует понимать, что диоксид свинца, присутствующий в аккумуляторной пасте, можно также восстановить до десульфурзации с получением предварительно обработанной аккумуляторной пасты, имеющей значительно меньшую концентрацию диоксида свинца (например, остаточный диоксид свинца составляет 5 мол.% или менее, или 2 мол.% или менее, или 0,5 мол.% или менее, или 0,1 мол.% или менее относительно всех соединений свинца в предварительно обработанной пасте). Предварительную обработку обычно проводят с применением восстановителя, подходящего для получения оксида свинца из диоксида свинца, при этом особенно подходящие восстановители включают пероксид водорода, газообразный диоксид серы (подаваемый в водный раствор), сульфат гидразина и сульфит натрия. Например, пероксид водорода будет восстанавливать диоксид свинца с получением оксида свинца и воды, при этом, когда восстановителем является сульфит натрия, реакция восстановления приведет к получению оксида свинца и сульфата натрия. Как указано выше, затем предварительно обработанную таким образом аккумуляторную пасту можно подвергнуть реакции десульфурзации. Альтернативно, диоксид свинца можно также восстановить в кислом электролите, используя пероксид или другой восстановитель, в то время как осадки десульфурованного свинца растворяют в кислотном электролите.

Что касается свинецсодержащего электролита, в общем случае предпочтительно, чтобы указанный электролит подвергался электролитическому извлечению свинца предпочтительно с применением движущегося электрода в непрерывном режиме с получением прилипшего свинца. В настоящем документе термин "прилипший" при применении в сочетании с металлическим свинцом, полученным путем восстановления ионного свинца, относится к форме свинца, которая не является адгезивной пленкой, связанной с поверхностью катода, но которая является аморфной и которую можно стереть или смыть с катода. Другими словами, продукт в виде прилипшего свинца не образует при микроскопическом размере интерметаллические связи между катодом и свинцовым продуктом и, следовательно, не будет образовывать адгезивную свинцовую пленку на катоде. Например, согласно наблюдениям в большинстве экспериментов свинец, полученный в микро- или нанокристаллическом низкоплотном слое, который был непрочным присоединен к катоду, всплывал с неподвижного плоского катода и который можно было смыть с поверхности вращающегося катода при циркуляции электролита, был слишком агрессивным. Образование прилипшего свинца на электроде является особенно предпочтительным, когда электрод имеет движущуюся поверхность. В большинстве случаев авторы изобретения обнаружили, что менее 10% (например, от 5 до 9%), более типично менее 7% (например, от 2 до 6%), даже более типично менее 5% (например, от 1 до 4%) и чаще всего менее 3% (например, от 0,01 до 2%) от общего свинца, образующегося на катоде, присутствовало на катоде в виде электролитически осажденного и сильно связанного свинца, при этом оставшаяся часть свинца оставалась в прилипшей низкоплотной форме. Среди других преимуществ и, не желая быть связанными какой-либо теорией или гипотезой, авторы изобретения полагают, что относительное движение электролита и электрода приведет к росту микро- или нанокристаллов элементарного свинца на поверхности электрода, что, в свою очередь, по-видимому, способствует образованию и/или улавливанию водорода. Примечательно, что водород, связанный с прилипшим свинцом, окажет по меньшей мере два желательных эффекта в отношении химии свинца: во-первых, свинец является прилипшим и легко удаляется с поверхности электрода, что обычно не происходит при применении неподвижных электродов и альтернативных солей свинца. Во-вторых, полученный таким образом прилипший свинец содержит микро- или нанокристаллические структуры роста со сравнительно большой площадью поверхности, защищенной от окисления (или пассивирования) за счет восстановительной микроатмо-

сферы водорода в прилипшем свинце. Соответственно, полученный таким образом прилипший свинец легко формируется на холоде при сжатии с получением более крупных макроскопических структур без образования границ кристаллитов. Конкретные устройства и способы, подходящие для получения прилипшего свинца, описаны в совместном патенте WO 2015/077227, включенном в настоящий документ посредством ссылки.

Первый иллюстративный способ согласно предмету настоящего изобретения показан на фиг. 1, где в процессе рециклинга аккумуляторов используют подготовительную стадию десульфуризации, на которой свинцовую пасту (содержащую сульфат свинца и оксиды свинца) объединяют с карбонатом натрия и пероксидом водорода. Как указано выше, сульфат свинца из аккумуляторной пасты превращают в карбонат свинца, при этом образуется легкорастворимый сульфат натрия, который можно легко удалить из осадка карбоната свинца. Для уменьшения концентрации карбоната натрия-свинца pH смеси для десульфуризации можно уменьшить до примерно pH 6,0 (например, используя серную кислоту). На этой стадии диоксид свинца восстанавливают до оксида свинца с помощью пероксида водорода, при этом следует понимать, что диоксид свинца можно получить из пасты сам по себе или в комбинации с диоксидом свинца, полученным на более поздней стадии растворения карбоната/оксида свинца в электролите. После того как реакция десульфуризации была завершена или достигла приемлемой степени десульфуризации (например, по меньшей мере 90%, или по меньшей мере 95%, или по меньшей мере 99% всего сульфата свинца превратилось в карбонат свинца), карбонат свинца и оксид свинца обрабатывают для удаления раствора десульфуризации. Безусловно, следует понимать, что перед обработкой можно осуществить стадию промывки (например, с применением воды или электролита). Чаще всего, обработку выполняют путем фильтрования на пресс-фильтрах, но также рассматриваются и другие способы обработки, в том числе нагревание, центрифугирование и т.п. Затем раствор десульфуризации можно подвергнуть одной или более стадиям извлечения серы (например, путем осаждения с подходящими катионами или посредством кристаллизации сульфата натрия при пониженной температуре (например, от 15 до 25°C, или от 10 до 15°C, или от 5 до 15°C, или от 0 до 15°C и т.п.) или путем применения ионного обмена или обратного осмоса и т.п.), при этом извлеченную воду можно обработать или направить на станцию по очистке сточных вод.

Затем полученный таким образом карбонат свинца/оксид свинца (возможно с незначительными количествами диоксида свинца) растворяют в кислом электролите, который стабилен в условиях электролитического осаждения и растворяет свинец при высоких концентрациях. Наиболее предпочтительно, если такой электролит представляет собой метансульфоновую кислоту, как уже обсуждалось выше, при этом альтернативные электролиты включают галоидированные алкансульфоновые кислоты и т.п. После завершения процесса растворения карбоната свинца/оксида свинца в кислом электролите любые оставшиеся нерастворенные соединения свинца (и, в частности, оставшийся диоксид свинца) удаляют в сепараторе и необязательно возвращают обратно на стадию десульфуризации, тогда как растворенные соединения свинца подают в расходный резервуар для электролита. Элементарный свинец (предпочтительно непрерывно) удаляют в виде прилипшего свинца на электроде, как дополнительно обсуждается ниже, при этом обедненный электролит рециркулируют обратно для растворения нового количества карбоната/оксида свинца.

Альтернативно, согласно второму иллюстративному способу стадию десульфуризации можно также осуществить с применением гидроксида натрия вместо карбоната натрия, как показано на фиг. 2. Здесь в процессе рециклинга аккумуляторов используют подготовительную стадию десульфуризации, на которой свинцовую пасту (содержащую сульфат свинца и оксиды свинца) объединяют с гидроксидом натрия и пероксидом водорода. Как было указано ранее, сульфат свинца из аккумуляторной пасты превращают в гидроксид свинца, при этом образуется легкорастворимый сульфат натрия, который можно легко удалить из осадка гидроксида свинца. Для уменьшения в таком процессе концентрации растворенного свинца в растворе сульфата натрия pH смеси для десульфуризации можно увеличить до примерно pH 9,0 (например, используя гидроксид натрия). Как указано выше, диоксид свинца восстанавливают до оксида свинца с помощью пероксида водорода, при этом следует понимать, что диоксид свинца можно получить из пасты сам по себе или в комбинации с диоксидом свинца, полученном на более поздней стадии растворения гидроксида/оксида свинца в электролите. После того как реакция десульфуризации была завершена или достигла приемлемой степени десульфуризации (например, по меньшей мере 90%, или по меньшей мере 95%, или по меньшей мере 99% всего сульфата свинца превратилось в гидроксид свинца), гидроксид свинца и оставшийся оксид свинца обрабатывают для удаления раствора десульфуризации. Безусловно, следует понимать, что перед обработкой можно осуществить стадию промывки (например, с применением воды или электролита). Чаще всего, обработку выполняют путем фильтрования на пресс-фильтрах, но также рассматриваются и другие способы обработки, в том числе нагревание, центрифугирование и т.п. Затем раствор десульфуризации можно подвергнуть одной или более стадиям извлечения серы (например, путем осаждения с подходящими катионами или посредством кристаллизации сульфата натрия или путем применения ионного обмена или обратного осмоса и т.п.), при этом извлеченную воду можно обработать или направить на станцию по очистке сточных вод. Затем полученный таким образом гидроксид свинца/оксид свинца (возможно с незначительными количествами диоксида

свинца) растворяют, как указано выше, в кислом электролите, который стабилен в условиях электролитического осаждения и растворяет свинец при высоких концентрациях. Наиболее предпочтительно, если такой электролит представляет собой метансульфовую кислоту, как уже обсуждалось выше, при этом альтернативные электролиты включают галоидированные алкансульфовые кислоты и т.п. После завершения процесса растворения гидроксида свинца/оксида свинца в кислом электролите любые оставшиеся нерастворенные соединения свинца (и, в частности, оставшийся диоксид свинца) удаляют в сепараторе и необязательно возвращают обратно на стадию десульфуризации, тогда как растворенные соединения свинца подают в расходный резервуар для электролита. Элементарный свинец снова (предпочтительно непрерывно) удаляют в виде прилипшего свинца на электроде, как обсуждается ниже, при этом обедненный электролит рециркулируют обратно для растворения нового количества карбоната/оксида свинца. В табл. 1 приведено сравнение параметров различных иллюстративных процессов для вариантов десульфуризации, показанных на фиг. 1 и 2.

Таблица 1

	Технический параметр		CO ₃ ²⁻	ОН ⁻
Рабочий параметр	Превышение	над	10%	10%
	стехиометрическим соотношением			
	Соотношение		1: (от 2 до 2,5)	1:2
	твердого/жидкого вещества			
	Температура, °C		55-35	55-35
	Время пребывания, мин.		15-30	15-30
Свойства	Десульфуризация, %		92,4-94,4	93,6-97,0
	Сульфат, оставшийся в пасте, %		0,4	0,3

В еще одном предложенном способе, показанном для примера на фиг. 3, свинцовую пасту, содержащую сульфат свинца и оксиды свинца, после стадии удаления серной кислоты или промывочной среды (например, с помощью фильтр-пресса), объединяют с гидроксидом натрия в условиях, эффективных с точки зрения превращения сульфата свинца и оксида свинца в соответствующий осадок гидроксида свинца, при одновременном образовании легкорастворимого сульфата натрия, который можно легко удалить из осадка гидроксида свинца. Затем остаточный нерастворенный диоксид свинца восстанавливают (например, с применением сульфита натрия или другого агента, как обсуждалось выше) до оксида свинца, который легко превратится в гидроксид свинца. Кроме того, как указано выше, диоксид свинца можно также восстановить до оксида свинца с помощью пероксида водорода (или сульфита), при этом следует понимать, что такое восстановление можно осуществить с применением аккумуляторной пасты или на более поздней стадии растворения гидроксида/оксида свинца в электролите. Альтернативно, в таком процессе в качестве исходного материала можно использовать не подвергавшуюся десульфуризации свинцовую пасту. В примере, показанном на фиг. 3, не подвергавшуюся десульфуризации свинцовую пасту превращают в плумбит свинца (Na₂Pb(OH)₄), используя гидроксид натрия для обеспечения pH, подходящего для образования плумбита свинца (например, pH ≥ 11,5). Затем любой нерастворенный материал удаляют из щелочного электролита в одном или более сепараторов и полученный таким образом щелочной электролит направляют в расходный резервуар для электролита. Следует отметить, что сульфат можно извлечь из электролита (предпочтительно после электролиза) с применением различных способов, при этом подходящие способы включают охлаждение и осаждение сульфата натрия по меньшей мере из части электролита, специфическое осаждение, электродиализ или ионный обмен. Элементарный свинец снова (предпочтительно непрерывно) удаляют в виде прилипшего свинца на электроде, как обсуждается ниже, при этом обедненный электролит рециркулируют обратно для растворения дополнительного количества свинцовой пасты.

Например, в общем случае после процесса, показанного на фиг. 3, десульфуризацию и переработку пасты свинцово-кислотного аккумулятора с помощью гидроксида натрия осуществляли на одной стадии (здесь: без удаления сульфата натрия между стадиями осаждения гидроксида натрия и образования плумбита, которые можно легко осуществить, как обсуждалось выше). 100 г применяемой пасты свинцово-кислотного аккумулятора обрабатывали с помощью 2 л раствора, содержащего 960 г 50% раствора гидроксида натрия технического качества и деионизированную воду. Реакцию проводили в течение 1 ч в 4-литровом стакане с перегородками для лучшей турбулентности. Затем отбирали пробы раствора на 1, 5, 30 и 60 мин времени реакции. Указанные пробы отфильтровывали и впоследствии отфильтрованные пробы анализировали на концентрацию растворенного свинца. Эффективность экстракции свинца в растворе рассчитывали путем деления первоначального количества пасты на количество свинца, растворен-

ного в растворе. Следует отметить, что в таком процессе полученный сульфат остается в щелочном электролите и что указанный сульфат можно удалить из щелочного электролита, используя различные способы, при этом подходящие способы включают охлаждение и осаждение сульфата натрия по меньшей мере из части электролита, специфическое осаждение, электродиализ или ионный обмен (например, как показано на фиг. 3).

Таким образом, следует понимать, что авторы изобретения также предлагают способ извлечения свинца из аккумуляторной пасты, содержащей оксиды свинца и сульфат свинца. Такой способ будет обычно включать стадию приведения аккумуляторной пасты в контакт с водным основанием с получением щелочной рабочей жидкости, содержащей растворенный сульфат натрия и плумбит, дополнительную стадию непрерывного образования и удаления прилипшего свинца из плумбита на электроде, находящемся в контакте с щелочной рабочей жидкостью, и еще одну стадию удаления по меньшей мере части сульфата натрия из щелочной рабочей жидкости. Все перечисленные стадии можно осуществить в соответствии с технологической схемой, по существу аналогичной схеме, показанной на фиг. 3.

Сравнительное исследование проводили с применением двухстадийного способа десульфуризации, в котором использовали гидроксид натрия для получения осадка гидроксида свинца, с последующей переработкой с помощью метансульфоново́й кислоты, как по существу показано на фиг. 2. Было обнаружено, что эффективность экстракции свинца составляла 25,6% по сравнению с 24,8% для одной стадии, как иллюстративно показано на фиг. 4. Как можно видеть из графика, разница в степени извлечения находится в пределах экспериментальной ошибки и не является значимой. Для демонстрации возможности переработки десульфуризованной аккумуляторной пасты с помощью NaOH и получения таким образом плумбита авторы изобретения объединили в стакане емкостью 2000 мл, оборудованном перегородками и мешалкой, 498 г деионизированной воды и 101 г применяемой пасты свинцово-кислотного аккумулятора, которая ранее была подвергнута десульфуризации с помощью кальцинированной соды (карбоната натрия). Скорость мешалки устанавливали при 600 об/мин. К полученной смеси добавляли 60 г гранул NaOH. Конечная масса суспензии, полученной через 150 мин, составляла 594 г. Указанную суспензию отфильтровывали через воронку Бюхнера для отделения твердых веществ от жидкости. Твердые вещества промывали 68 г деионизированной воды. Фильтрат содержал 25,0 г/л свинца. Растворенный сульфат можно снова удалить из щелочного электролита, используя различные способы, при этом подходящие способы включают охлаждение и осаждение сульфата натрия по меньшей мере из части электролита, специфическое осаждение, электродиализ или ионный обмен (например, как показано на фиг. 3). Удаление сульфата можно осуществить до или после электролитического осаждения свинца из щелочного электролита.

Электролитическое осаждение высокочистого свинца из раствора плумбита осуществляли следующим образом.

380 г фильтрата помещали в электролитическую ванну лабораторного электролизера Aqua (см., например, WO 2016/183429). Указанный электролизер был оборудован алюминиевым дисковым катодом диаметром 4" (примерно 10,2 см), расположенным в центре между двух титановых сетчатых анодов с покрытием из оксида иридия. Катод вращался со скоростью приблизительно 5 об/мин, при этом в течение 1 ч прикладывали ток 2,12 А, после чего концентрация свинца в электролитической ванне составляла 1,2 г/л. На поверхности катода накапливалась мягкая низкоплотная композиция свинца, содержащая примерно 85 мас.% захваченного электролита. Примечательно, что свинцовая композиция осаждалась в виде прилипшего, но не образующего пленку свинца. Кроме того, объемная плотность композиции свинца составляла менее 11 г/см³ и более типично менее 9 г/см³ и чаще всего менее 7 г/см³. После разжижения получали 8,5 г влажного свинца (обычно с чистотой, составляющей по меньшей мере 98 мол.%, или по меньшей мере 99 мол.%, или по меньшей мере 99,9 мол.%). Фарадеевская эффективность была близка к 100%.

Хотя отсутствие электролитического осаждения обычно является нежелательным во всех или в большинстве способов электроэкстракции, авторы изобретения теперь обнаружили, что такое отсутствие электролитического осаждения обеспечит непрерывный процесс переработки свинца, в котором свинец можно непрерывно удалять из катода на одном участке при одновременном образовании дополнительного количества свинца на другом участке катода. Удаление прилипшего/слабо связанного свинца обычно выполняют с применением механического орудия (например, затирочной поверхности, лезвия или другого инструмента, расположенного в непосредственной близости к катоду, и т.п.), однако удаление можно также осуществить с помощью немеханических инструментов (например, путем струйной электрообработки растворителя вблизи катода или барботирования газа вблизи катода и т.п.). Кроме того, следует отметить, что при удалении можно вообще не использовать орудие, а просто осуществить его путем пассивного отделения низкоплотного свинцового материала от катода и флотации к поверхности электрохимической ячейки (где свинцовые материалы будут поступать в сливной карман или сборный резервуар).

С другой стороны, следует также признать, что в отличие от неподвижных электродов движущийся электрод, применяемый для осаждения прилипшего/микро- или нанокристаллического свинца, успешно обеспечивает непрерывное извлечение свинца. Наряду с прочим, масштабные операции по электролити-

ческому извлечению свинца часто сталкиваются с перебоями при подаче тока. Поскольку большинство неподвижных установок для электролитического извлечения обычно работают с кислотным электролитом (например, фтороборной кислотой), электролитически осажденный свинец будет повторно растворяться в электролите при падении электрического потенциала. Непрерывное извлечение не будет иметь такой недостаток, поскольку потери свинца ограничены только сравнительно небольшим участком на движущемся электроде (т.е. участком, который находится в контакте с электролитом). Наиболее предпочтительно, если рассматриваемые электроды представляют собой такие формы, как дисковые электроды, цилиндрические электроды, ленточные электроды или возвратно-поступательные электроды, и свинец предпочтительно непрерывно удаляют с поверхности такого электрода с применением обтирочного инструмента, расположенного у поверхности электрода. После осаждения на поверхность электрода достаточного количества прилипшего свинца свинец цепляется за обтирочный инструмент (например, полимерный желоб или мягкое обтирочное лезвие), при этом движение электрода вдоль обтирочного инструмента приводит к отделению прилипшего свинца от электрода и его отрыву. Предпочтительные электродные материалы могут значительно варьировать, однако особенно предпочтительные электродные материалы включают стальные электроды с никелевым покрытием, нержавеющей сталь, графит, медь, титан, диоксид марганца и даже проводящие керамические материалы.

В частности, что касается прилипшего свинца, следует отметить, что металлический свинец извлекали из процессов согласно концепции настоящего изобретения в форме микро- или нанопористой смешанной матрицы, в которой свинец образовывал структуры микро- или нанометрового размера (обычно иглы/провода), которые захватывали часть растворителя, применяемого для электрообработки/электроосаждения, и существенное количество молекулярного водорода (т.е. H_2). В частности, такая матрица имела черный цвет и удивительно низкую объемную плотность. Действительно, в большинстве экспериментальных испытаний наблюдали, что указанная матрица плавала на поверхности растворителя и имела плотность менее 1 г/см^3 . При сжатии матрицы или при приложении другой силы (и даже под действием своего собственного веса) общая плотность увеличивалась (например, составляла от 1 до 3 г/см^3 или от 3 до 5 г/см^3 , в направлении плотности слитка чистого свинца) и появлялся металлический серебристый блеск. Кроме того, извлеченный свинец имел сравнительно высокую чистоту, при этом в большинстве случаев чистота свинца составляла по меньшей мере 95 мол.%, или по меньшей мере 97 мол.%, или по меньшей мере 99 мол.% относительно всех металлических соединений. При описании настоящего изобретения и формулы изобретения, приведенной ниже, существительное в единственном числе включает ссылку на множественное число, если контекст явно не указывает на иное. Кроме того, при описании настоящего изобретения значение "в" включает в и "на", если контекст явно не указывает на иное. В настоящем документе и если контекст не указывает на иное, подразумевают, что термин "присоединенный к" включает как непосредственное соединение (при котором два элемента, соединенные друг с другом, находятся в контакте друг с другом), так и косвенное соединение (при котором между двумя элементами расположен по меньшей мере один дополнительный элемент). Соответственно, термины "присоединенный к" и "соединенный с" используются как синонимы.

Специалистам в данной области техники должно быть очевидно, что помимо модификаций, которые уже описаны в настоящем документе, возможны многие дополнительные модификации без отступления от идей, предложенных в изобретении. Соответственно, предмет настоящего изобретения не должен ограничиваться ничем, кроме объема прилагаемой формулы изобретения. Кроме того, при интерпретации как описания, так и формулы изобретения, все термины следует толковать максимально широким возможным способом, не противоречащим контексту. В частности, термины "содержит" и "содержащий" следует толковать как относящиеся к элементам, компонентам или стадиям неэксклюзивным образом, что указывает на то, что упомянутые элементы, компоненты или стадии могут присутствовать или использоваться или могут быть объединены с другими элементами, компонентами или стадиями, которые не упоминаются в явном виде. В тех случаях, когда описание и формула изобретения относятся по меньшей мере к одному из элементов, выбранных из группы, состоящей из А, В, С, ... и N, настоящий текст следует интерпретировать как требующий только один элемент из группы, а не А плюс N или В плюс N и т.п.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ непрерывного извлечения свинца из аккумуляторной пасты, содержащей оксиды свинца и сульфат свинца, включающий стадии
 - приведение аккумуляторной пасты в контакт с водным основанием с получением осадка, содержащего гидроксид свинца, и раствора сульфата натрия;
 - отделение осадка, содержащего гидроксид свинца, от раствора сульфата натрия;
 - растворение по меньшей мере части осадка, содержащего гидроксид свинца, в концентрированном водном основании, имеющем рН, достаточный для образования растворимого плумбита, с получением таким образом свинецсодержащего электролита и нерастворимого диоксида свинца; и
 - непрерывное образование и удаление прилипшего свинца на электроде, находящемся в контакте со

свинцосодержащим электролитом в присутствии тока, где свинец имеет чистоту по меньшей мере 95 мол.%.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что водное основание добавляют в количестве, достаточном для получения из оксида свинца гидроксида свинца без существенного образования плумбита.

3. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию отделения нерастворимого диоксида свинца от свинцосодержащего электролита и восстановления диоксида свинца до оксида свинца.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что стадию восстановления диоксида свинца до оксида свинца осуществляют с применением сульфита натрия с получением сульфата натрия и оксида свинца.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что полученный сульфат натрия и раствор сульфата натрия подвергают электролизу с получением гидроксида натрия и серной кислоты, при этом оксид свинца объединяют с водным основанием.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что осадок, содержащий гидроксид свинца, растворяют в концентрированном водном основании с превращением по существу всего гидроксида свинца в плумбит.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадию непрерывного образования и удаления прилипшего свинца осуществляют с применением движущегося электрода.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что движущийся электрод представляет собой вращающийся или возвратно-поступательный электрод.

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что электрод содержит никелированную сталь.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что объемная плотность прилипшего свинца составляет менее 11 г/см^3 , при этом чистота свинца в прилипшем свинце составляет по меньшей мере 99%.

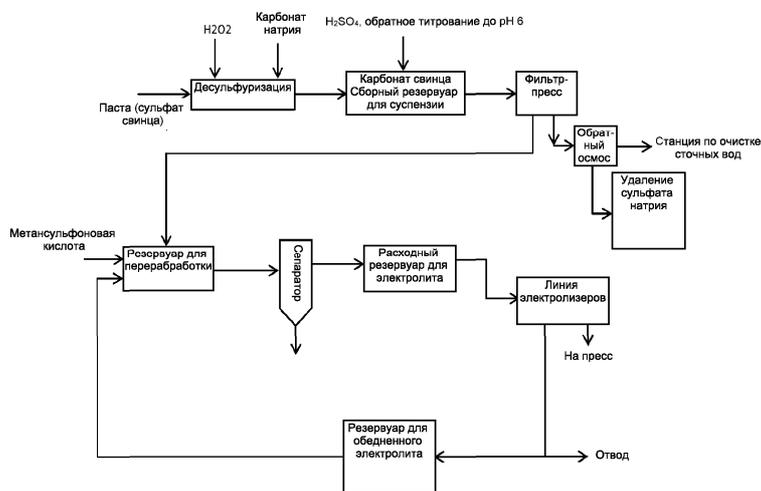
11. Способ по п.3, отличающийся тем, что стадию восстановления диоксида свинца до оксида свинца осуществляют с использованием пероксида водорода с получением оксида свинца.

12. Способ по п.4, отличающийся тем, что полученный сульфат натрия и раствор сульфата натрия подвергают электролизу с получением гидроксида натрия и серной кислоты и гидроксид натрия используют в качестве водного основания.

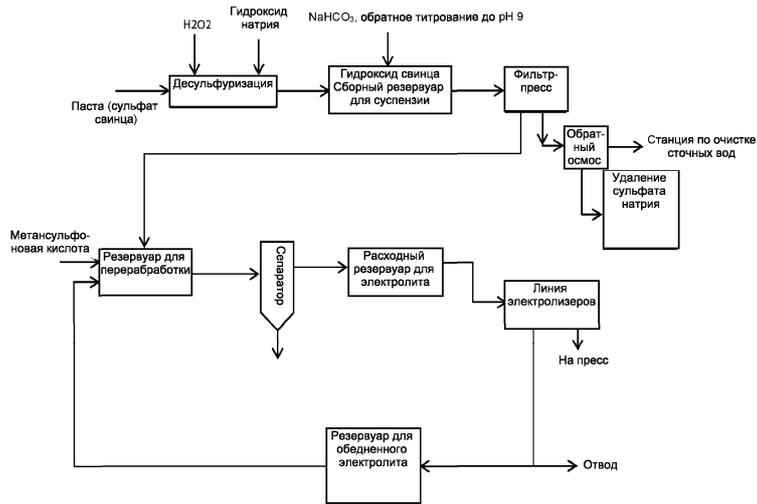
13. Способ по п.1, отличающийся тем, что аккумуляторная паста дополнительно содержит тяжелые металлы, которые остаются нерастворенными в электролите.

14. Способ по п.3, отличающийся тем, что оксид свинца объединяют с аккумуляторной пастой или водным основанием.

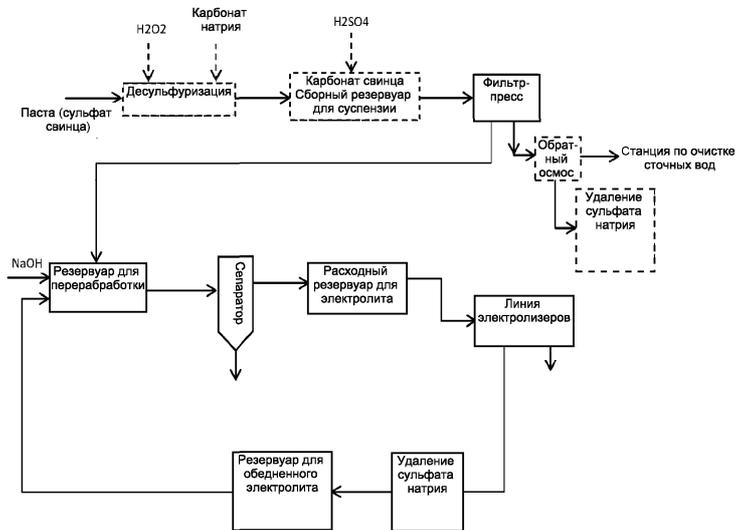
15. Способ по п.1, отличающийся тем, что диоксид свинца, присутствующий в аккумуляторной пасте, восстанавливают до десульфуризации до концентрации диоксида свинца, равной или меньшей 5 мол.%.



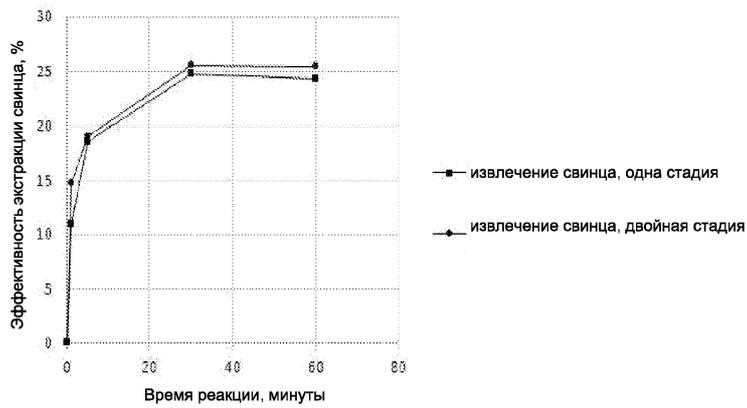
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4