

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040949**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.08.23

(51) Int. Cl. **H01M 10/54** (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
202193131

(22) Дата подачи заявки
2020.06.12

(54) СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ ВОДНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА ИЗ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ ПРИ СНИЖЕННОЙ ПОТРЕБНОСТИ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

(31) **62/860,928**

(32) **2019.06.13**

(33) **US**

(43) **2022.04.27**

(86) **PCT/US2020/037539**

(87) **WO 2020/252343 2020.12.17**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АКВА МЕТАЛС ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
Моханта Самареш, Хафффорд Джошуа (US)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) MA, CHENG et al., "Preparation of high-purity lead oxide from spent lead paste by low temperature burning and hydrometallurgical processing with ammonium acetate solution", RSC Advances, 04 February 2016 (publication date), vol. 6, № 25, p. 21148-21155; see abstract, p. 21149, 21150, fig. 1, 2
WO-A1-2017096209
CN-A-109763143

ZHU, XINFENG et al., "A green recycling process of the spent lead paste from discarded lead-acid battery by a hydrometallurgical process", Waste Management & Research, 26 February 2019 (first publication date), vol. 37, № 5, p. 508-515; see abstract, p. 509-511

GAVRICHEV, K. et al., "Thermal transformations of lead oxides", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 01 June 2008 (publication date), vol. 92, № 3, p. 857-863; see abstract, and p. 858, 862
CN-A-107268028

(57) Свинец извлекают из свинцовой пасты свинцово-кислотной аккумуляторной батареи в непрерывном и электрохимическом процессе извлечения свинца. Согласно особенно предпочтительным аспектам свинцовую пасту обрабатывают для удаления остаточных сульфатов и обработанную таким образом свинцовую пасту подвергают стадии термической обработки, на которой удаляют остаточную влагу и восстанавливают диоксид свинца до оксида свинца. Предпочтительно такая предварительная обработка позволяет избежать накопления диоксида свинца и разбавления электролита.

B1

040949

040949 B1

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Настоящая заявка на патент испрашивает приоритет на основании предварительной заявки США № 62/860928, поданной 13 июня 2019 г., полное содержание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

Область техники

Область настоящего изобретения относится к улучшенным способам извлечения свинца из десульфуризованной свинцовой пасты с применением электролитического процесса и, в частности, относится к сохранению баланса электролита и воды в таких способах рециклинга.

Уровень техники

Описание уровня техники включает информацию, которая может быть полезной для понимания настоящего изобретения. Это не является признанием, что какая-либо информация, приведенная в настоящем документе, представляет собой известный уровень техники или имеет отношение к настоящему заявленному изобретению или что какая-либо публикация, упомянутая специально или косвенно, представляет собой известный уровень техники. Все публикации, 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, приведенного в настоящем документе, используют определение указанного термина, приведенное в настоящем документе, при этом определение указанного термина, приведенное в такой ссылке, не применяется.

Были предприняты различные попытки для отказа от процессов плавки при рециклинге свинцово-кислотных аккумуляторных батарей (англ. lead acid batteries (LAB)) и для применения более экологически безопасных решений. Например, в патенте США № 4927510 описано извлечение по существу всего свинца в форме чистого металла из шлама аккумуляторных батарей после процесса десульфуризации. В другом примере в канадском патенте № 1310837 также предложено извлечение свинца в форме металла из десульфуризованной пасты. Пасту выщелачивают с помощью кислоты, пригодной для электрохимического выделения, и восстанавливают нерастворимый PbO_2 с помощью пероксида водорода. К сожалению, патент '510 и патент '837 требуют применения фторсодержащего электролита (например, фторборной или фторкремниевой кислоты), что является не менее проблематичным.

Для устранения некоторых из трудностей, связанных с фторсодержащим электролитом, десульфуризованные активные свинцовые материалы растворяли в метансульфоновой кислоте, как описано в патенте США № 5262020 и патенте США № 5520794. С другой стороны, извлечение свинца также можно осуществить в метансульфоновой кислоте без десульфуризации, как описано в публикации международной заявки на патент № WO 2015/077227. В этом случае было обнаружено, что включение хелатирующих агентов с растворителями (например, ЭДТА), такими как MSA (метансульфоновая кислота), при кислотном pH улучшает растворимость оксидов свинца и сульфатных солей свинца, что позволяет извлекать свинец из таких растворителей путем электроосаждения. Следует иметь в виду, что диоксид свинца оставался нерастворимым в таких растворителях. Кроме того, при предварительной десульфуризации свинцовых материалов (например, с применением гидроксида натрия для получения растворимого сульфата натрия), предварительно обработанная таким образом свинцовая паста все еще содержала значительные количества остаточного сульфата и водной десульфуризирующей среды, что, в свою очередь, приводит к загрязнению и разбавлению последующего (англ. downstream) электролита, применяемого при извлечении свинца.

Диоксид свинца можно восстановить с применением пероксида водорода, как описано в патенте США № 8409421, в котором описан электролитический процесс извлечения свинца из десульфуризованной свинцовой пасты. В данном патенте свинцовую пасту выщелачивают раствором, содержащим хлорид аммония, с получением двухфазного продукта реакции. Твердую фазу указанного продукта реакции выщелачивают с помощью пероксида водорода для восстановления нерастворимого PbO_2 и получения второго двухфазного продукта реакции.

Жидкие фазы двух продуктов реакции подвергают электролизу с получением металлического свинца. Однако, хотя в таких процессах с участием жидких фаз количество диоксида свинца существенно уменьшается, водопотребление является значительным и присутствие воды приводит к разбавлению электролита, что в результате увеличивает потребность в электролите и его стоимость. Кроме того, аналогичные проблемы встречаются и часто усугубляются в процессах непрерывного извлечения свинца, как описано, например, в заявках US 2017/0352927, US 2018/0127852 и US 2018/0355494.

Таким образом, несмотря на то что в данной области техники известны многочисленные способы рециклинга свинца с применением электролитов, все или почти все из указанных способов характеризуются одним или более недостатками. Наиболее примечательно, что, хотя указанные способы позволяют избежать экологических проблем, связанных с процессами плавки, появились новые трудности с регулированием электролита и восстановлением диоксида свинца. Следовательно, все еще существует потребность в улучшенных способах бесплавильного рециклинга пасты свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, в частности в способе, позволяющем избежать накопления диоксида свинца, загрязнения элек-

тролита и/или разбавления электролита.

Краткое описание изобретения

Предмет настоящего изобретения относится к различным системам и способам, которые позволяют избежать накопления диоксида свинца и разбавления и загрязнения электролита, в частности, в бесплавленном электрохимическом процессе извлечения свинца. Согласно одному из аспектов предмета настоящего изобретения автор изобретения предложил способ снижения потерь электролита в электрохимическом процессе извлечения свинца, который обеспечивает извлечение металлического свинца из десульфурлизованной свинцовой пасты свинцово-кислотной аккумуляторной батареи. Такой способ включает стадию обеспечения десульфурлизованной свинцовой пасты, содержащей диоксид свинца, оксид свинца, гидроксид свинца и/или карбонат свинца и дополнительно содержащей остаточный сульфат. Предложенный способ включает стадию промывки, на которой десульфурлизованную свинцовую пасту промывают водой с получением в результате промытой десульфурлизованной свинцовой пасты, содержащей остаточную воду. Предложенный способ включает нагревание промытой десульфурлизованной свинцовой пасты с обеспечением уменьшения количества остаточной воды до уровня, равного или меньшего

10 мас.%, и восстановления по меньшей мере 50% диоксида свинца до оксида свинца с получением в результате высушенной разложенной десульфурлизованной свинцовой пасты. На еще одной стадии высушенную разложенную десульфурлизованную свинцовую пасту объединяют с рециклированным электролитом с получением электролита, обогащенного ионами свинца, и на еще одной дополнительной стадии обогащенный ионами свинца электролит подвергают электрохимическому процессу извлечения свинца с выделением в результате металлического свинца на катоде и получением рециклированного электролита.

Например, десульфурлизованная свинцовая паста может быть десульфуризована путем применения водного основания и/или может содержать остаточный сульфат свинца в количестве от 0,1 до 10 мас.%. При необходимости перед стадией нагревания также предполагают подвергать десульфурлизованную свинцовую пасту стадии отжатия на фильтр-прессе.

Дополнительные варианты реализации включают удаление остаточной воды из промытой десульфурлизованной свинцовой пасты. Удаление воды из промытой десульфурлизованной свинцовой пасты предпочтительно включает отжатие на фильтр-прессе и/или применение отработанного тепла со стадии нагревания промытой десульфурлизованной свинцовой пасты.

Согласно некоторым вариантам реализации на стадии промывки десульфурлизованной свинцовой пасты количество остаточного сульфата в промытой десульфурлизованной свинцовой пасте уменьшают на по меньшей мере 50%, на по меньшей мере 70% или на по меньшей мере 90% по сравнению с десульфурлизованной свинцовой пастой перед промывкой. Согласно некоторым вариантам реализации на стадии нагревания десульфурлизованной свинцовой пасты количество остаточной воды уменьшают до уровня, равного или меньшего 10 мас.%, равного или меньшего 5 мас.%, или равного или меньшего 2 мас.%, при этом на такой стадии нагревания десульфурлизованной свинцовой пасты можно восстановить по меньшей мере 25 мас.%, по меньшей мере 50 мас.%, по меньшей мере 70 мас.% или по меньшей мере 90 мас.% диоксида свинца до оксида свинца. Согласно дополнительным вариантам реализации стадию нагревания осуществляют в обжиговой печи таким образом, чтобы в конце нагревания температура материала составляла от 400 до 700°C или от 500 до 560°C. Например, нагревание можно осуществлять в течение периода времени от 5 до 15 мин (например, как измерено между поступлением в загрузочный конец вращающейся обжиговой печи и выходом из конца для выгрузки продукта вращающейся обжиговой печи).

Кроме того, предполагается, что рециклированный электролит может содержать алкансульфоновую кислоту, такую как метансульфоновая кислота.

Способ снижения потерь электролита необязательно включает стадию удаления твердых веществ из обогащенного ионами свинца электролита и/или рециклированного электролита. Например, твердые вещества включают по меньшей мере одно вещество, выбранное из диоксида свинца, сульфата свинца и свинца аккумуляторной решетки. Как правило, но не обязательно в электрохимическом процессе извлечения свинца используют подвижный катод. В таком случае электрохимический процесс извлечения свинца может включать стадию восстановления ионов свинца на одном участке катода при одновременном удалении металлического свинца с другого участка катода. При необходимости или желании остаточный сульфат свинца можно удалить из обогащенного ионами свинца электролита и/или из рециклированного электролита. Чистота металлического свинца предпочтительно составляет по меньшей мере 95 мас.%, или по меньшей мере 97 мас.%, или по меньшей мере 99 мас.%. Кроме того, плотность извлеченного металлического свинца составляет менее 5 г/см³ или менее 2 г/см³.

Согласно другому аспекту предмета настоящего изобретения автор изобретения предложил способ уменьшения накопления диоксида свинца в электрохимическом процессе извлечения свинца, который обеспечивает извлечение металлического свинца из свинцовой пасты свинцово-кислотной аккумуляторной батареи и в котором используют и рециклируют электролит, в котором нерастворим диоксид свинца. Такой способ предпочтительно будет включать стадию обеспечения свинцовой пасты, содержащей ди-

оксид свинца и не более 2,0 мас.% остаточного сульфата, и дополнительную стадию нагревания свинцовой пасты с обеспечением восстановления по меньшей мере 25% диоксида свинца до оксида свинца и с получением в результате разложенной свинцовой пасты, а также еще одну стадию, предусматривающую объединение разложенной свинцовой пасты с рециклированным электролитом с получением электролита, обогащенного ионами свинца. На другой стадии обогащенный ионами свинца электролит подвергают электрохимическому процессу извлечения свинца с обеспечением в результате выделения металлического свинца на катоде и получения рециклированного электролита.

Согласно некоторым вариантам реализации свинцовая паста представляет собой десульфуризованную свинцовую пасту. Предложенная свинцовая паста может дополнительно содержать остаточную воду в количестве по меньшей мере 10 мас.%. Следует иметь в виду, что перед стадией нагревания свинцовую пасту можно подвергать стадии отжатия на фильтр-прессе.

Согласно дополнительным вариантам реализации на стадии нагревания свинцовой пасты восстанавливают по меньшей мере 60%, или по меньшей мере 70%, или по меньшей мере 90% диоксида свинца до оксида свинца. Кроме того, стадия нагревания свинцовой пасты может также уменьшить количество остаточной воды до уровня, равного или меньшего 10 мас.%, равного или меньшего 5 мас.% или равного или меньшего 2 мас.%. Нагревание можно осуществлять в обжиговой печи таким образом, чтобы в конце нагревания температура материала составляла от 400 до 700°C или от 500 до 560°C. Предпочтительно, но необязательно рециклированный электролит содержит алкансульфоновую кислоту (например, метансульфоновую кислоту).

Согласно дополнительным вариантам реализации способ снижения накопления диоксида свинца при электрохимическом извлечении свинца может включать стадию удаления твердых веществ из обогащенного ионами свинца электролита и/или рециклированного электролита. Например, твердые вещества включают по меньшей мере одно вещество, выбранное из диоксида свинца, сульфата свинца и свинца аккумуляторной решетки. Согласно дополнительным вариантам реализации в электрохимическом процессе извлечения свинца используют подвижный катод. В таком случае электрохимический процесс извлечения свинца может включать стадию восстановления ионов свинца на одном участке катода при одновременном удалении металлического свинца с другого участка катода. При необходимости предлагаемые способы также включают стадию удаления остаточного сульфата свинца из обогащенного ионами свинца электролита и/или рециклированного электролита. Как правило, чистота металлического свинца составляет по меньшей мере 95 мас.%, или по меньшей мере 97 мас.%, или по меньшей мере 99 мас.%. Плотность извлеченного металлического свинца составляет менее 5 г/см³ или менее 2 г/см³. При необходимости способы, представленные в настоящем документе, также могут включать дополнительную стадию разлива металлического свинца в слитки. Кроме того, предполагается, что воду можно собрать (и повторно использовать) со стадии нагревания или со стадии отжатия на фильтр-прессе свинцовой пасты перед стадией нагревания. Согласно еще другим вариантам реализации способ сохранения эффективной концентрации электролита и уменьшения накопления диоксида свинца в электролите в непрерывном электрохимическом процессе извлечения свинца, обеспечивающем извлечение металлического свинца из десульфуризованной свинцовой пасты свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, включает обеспечение десульфуризованной свинцовой пасты, содержащей диоксид свинца, гидроксид свинца и/или карбонат свинца и дополнительно содержащей остаточный сульфат. Предложенный способ также включает промывку десульфуризованной свинцовой пасты с получением в результате промытой десульфуризованной свинцовой пасты, содержащей остаточную воду, присутствующую в десульфуризованной свинцовой пасте в количестве примерно от 10 до 30 мас.%. Затем такую промытую десульфуризованную свинцовую пасту нагревают с обеспечением уменьшения количества остаточной воды до уровня, равного или меньшего 10 мас.%, и восстановления по меньшей мере 50% диоксида свинца до оксида свинца с получением в результате высушенной разложенной десульфуризованной свинцовой пасты. Далее высушенную разложенную десульфуризованную свинцовую пасту объединяют с электролитом с получением электролита, обогащенного ионами свинца. Такой обогащенный ионами свинца электролит подвергают электрохимическому процессу извлечения свинца на катоде, на котором происходит образование и извлечение металлического свинца, и получают раствор рециклированного электролита.

Согласно дополнительным вариантам реализации способ сохранения эффективной концентрации электролита и уменьшения накопления диоксида свинца в электролите в непрерывном электрохимическом процессе извлечения свинца, обеспечивающем извлечение металлического свинца из десульфуризованной свинцовой пасты, также включает нагревание промытой десульфуризованной свинцовой пасты в обжиговой печи, при этом указанная промытая десульфуризованная свинцовая паста имеет любую форму и составляет не более 1 дюйма (2,54 см) в любом направлении.

Различные объекты, особенности, аспекты и преимущества предмета настоящего изобретения станут 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 иллюстративную схему способа рециклинга свинца согласно предмету

настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет собой иллюстративный график, на котором показана потеря влаги/массы в зависимости от различных температур.

Фиг. 3 представляет собой иллюстративную фотографию, на которой показаны различные степени окисления свинца в зависимости от времени при определенной температуре.

Фиг. 4 представляет собой иллюстративную фотографию, на которой показаны различные степени окисления свинца в зависимости от разных температур.

Фиг. 5 представляет собой иллюстративный график, на котором показаны количества остатка в рециклированном электролите после растворения термически обработанных образцов свинцовой пасты.

Фиг. 6 представляет собой иллюстративный график, на котором показаны концентрации ионов свинца в рециклированном электролите после растворения термически обработанных образцов свинцовой пасты.

Подробное описание изобретения

В наиболее часто применяемых способах демонтажа свинцово-кислотных аккумуляторных батарей (LAB) получают свинцовую пасту, пластмассу и свинец аккумуляторной решетки. Затем гидросепарационная обработка таких компонентов позволяет отделить большую часть пластмассы и свинца аккумуляторной решетки с выделением в результате свинцовой пасты. Общепринятые способы обработки свинцовых паст для извлечения металлического свинца обычно включают десульфуризацию свинцовой пасты с последующей кислотной нейтрализацией с помощью кислого растворителя. Однако на практике десульфуризованные свинцовые пасты все еще содержат значительные количества остаточного сульфата из растворенного сульфата натрия, а также другие остаточные твердые вещества (например, гидроксид свинца, оксид свинца, диоксид свинца, свинец аккумуляторной решетки и пластмассу). Хотя при кислотной нейтрализации десульфуризованной пасты гидроксид свинца ($Pb(OH)_2$) и оксид свинца (PbO) легко растворяются, остаточный диоксид свинца (PbO_2), остаточный свинец аккумуляторной решетки и остаточная пластмасса остаются нерастворимыми, при этом остаточный сульфат (например, сульфат натрия) будет взаимодействовать в электролите с метансульфоновой кислотой (MSA) с образованием Na -MSA и сульфата свинца, с образованием в результате осадка и уменьшением количества доступной MSA в растворителе электролита. Кроме того, с учетом, что в предпочтительных процессах извлечения свинца осуществляют рециклинг электролита в непрерывном процессе, диоксид свинца, содержащийся в десульфуризованной свинцовой пасте, накапливается в растворе электролита, что в результате дополнительно ограничивает эффективность рециклированного электролита. Хотя промывка десульфуризованной свинцовой пасты (например, водой) может уменьшить количество остаточных сульфатов, промывочная вода, присутствующая после промывки в свинцовой пасте, будет разбавлять раствор электролита, снижая в результате эффективность раствора рециклированного электролита. Более конкретно остаточная влага (обычно примерно от 10 до 30 мас.%) с дополнительной стадией промывки значительно разбавляет электролит и сама по себе требует дополнительного количества алкансульфоновой кислоты (например, MSA) или удаления воды из разбавленного электролита, что в результате снижает практическую значимость рециклинга раствора электролита.

Что касается других общепринятых стратегий борьбы с нерастворимыми остаточными твердыми веществами в десульфуризованной или недесульфуризованной свинцовой пасте, для превращения нерастворимого в кислоте PbO_2 в растворимый в кислоте PbO можно использовать термическую обработку (например, нагревание). См., например, Caulder and Simon, 1974, J. Electrochem. Soc, 121:1546-1551. Однако остаточные сульфаты в свинцовой пасте не способствуют термической обработке, поскольку они образуют ядовитые газы и нерастворимый сульфат свинца, что в результате делает свинцовую пасту, содержащую сульфаты, непригодной для термической обработки. Кроме того, наличие остаточных пластмассовых компонентов в большинстве десульфуризованных или недесульфуризованных свинцовых паст еще более усугубляет трудности при термической обработке. Предпочтительно предложенный предмет изобретения включает способ промывки (например, водой) десульфуризованной свинцовой пасты, содержащей остаточные твердые вещества, с получением в результате промытой свинцовой пасты, содержащей уменьшенное количество остаточных твердых веществ, и, в частности, промытой свинцовой пасты, которая содержит уменьшенное количество остаточных сульфатов или из которой удалены остаточные сульфаты. Например, десульфуризованную свинцовую пасту можно подвергать стадии промывки для удаления основного раствора с растворенным сульфатом натрия (например, при применении десульфуризации посредством гидроксида или карбоната натрия). Как правило, на стадии промывки происходит уменьшение количества остаточных сульфатов в десульфуризованной свинцовой пасте на по меньшей мере 50 мас.%, или на по меньшей мере 70 мас.%, или на по меньшей мере 90 мас.% по сравнению со свинцовой пастой, не подвергаемой промывке (например, с помощью воды). Более конкретно на стадии промывки происходит уменьшение количества остаточных сульфатов в десульфуризованной свинцовой пасте на по меньшей мере 50, 55, 60, 65, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89 или 90 мас.%. Альтернативно или дополнительно стадия промывки может уменьшить количество остаточного сульфата в десульфуризованной свинцовой пасте до уровня от примерно 0,1 до примерно 10 мас.%, от 0,1 до 2 мас.%, от 0,1 до 1 мас.%, от 0,1 до 0,7%, от 0,5 до 0,7 мас.% или от

0,1 до 0,5 мас.%. Более конкретно промытая десульфуризованная свинцовая паста содержит остаточные сульфаты в количестве от примерно не более 5 мас.%, не более 4 мас.%, не более 3 мас.%, не более 2 мас.%, не более 1,9 мас.%, не более 1,8 мас.%, не более 1,7 мас.%, не более 1,6 мас.%, не более 1,5 мас.%, не более 1,4 мас.%, не более 1,3 мас.%, не более 1,2 мас.%, не более 1,1 мас.%, не более 1 мас.%, не более 0,9 мас.%, не более 0,8 мас.%, не более 0,7 мас.%, не более 0,6 мас.%, не более 0,5 мас.%, не более 0,4 мас.%, не более 0,3 мас.%, не более 0,2 мас.% или не более 0,1 мас.%. Как правило, промытая десульфуризованная свинцовая паста содержит остаточные сульфаты в количестве от примерно 0,5 до 2,5 мас.% и чаще всего не более 2,0 мас.%. Примечательно, что промытая свинцовая паста содержит промыточный раствор, разбавляющий электролит; однако, поскольку остаточные сульфаты были удалены/их количество было уменьшено, промытую свинцовую пасту можно теперь нагревать путем термической обработки с удалением в результате дополнительного промыточного раствора (например, воды) и превращением по меньшей мере 25% и до по меньшей мере 90% диоксида свинца (PbO_2) в промытой свинцовой пасте в оксид свинца (PbO). Соответственно предложенный способ позволяет эффективно снижать потерю/разбавление электролита и уменьшать накопление нерастворимого в кислоте диоксида свинца (и сульфата свинца) в процессе извлечения свинца для извлечения металлического свинца из промытой десульфуризованной свинцовой пасты. Кроме того, перед термической обработкой промытую десульфуризованную свинцовую пасту можно подвергать стадии, обеспечивающей уменьшение содержания влаги (например, содержание воды), такой как отжатие на фильтр-прессе и/или нагревание с помощью рециркулирующего технологического тепла со стадии термической обработки.

При рассмотрении с другой точки зрения авторы изобретения обнаружили, что электрохимические способы извлечения свинца, в частности электрохимические способы непрерывного извлечения свинца, в которых электролит рециклируют и используют повторно, могут быть существенно улучшены путем предварительной обработки десульфуризованной свинцовой пасты для избежания трудностей, связанных с разбавлением электролита и накоплением диоксида свинца в рециклированном электролите. Предпочтительно предварительная обработка посредством термической обработки свинцовой пасты, содержание воды в которой составляет по меньшей мере 10 мас.% (например, от 10 до 30 мас.%) и содержание сульфата не более 2,0 мас.%, является экологически безопасной, может быть проведена непрерывным способом и позволяет получать по существу высушенную и разложенную свинцовую пасту, пригодную для растворения в подходящем электролите (например, кислотном электролите, таком как серная кислота, метансульфоновая кислота, фторборная кислота и т.д., или щелочном электролите, таком как концентрированный раствор $NaOH$). Содержание воды в высушенной и разложенной свинцовой пасте после термической обработки предпочтительно равно или составляет менее 10 мас.%. Более предпочтительно содержание воды в высушенной и разложенной свинцовой пасте после термической обработки составляет не более 9,5, 9, 8,5, 8, 7,5, 7, 6,5, 6, 5,5, 5, 4,5, 4, 3,5, 3, 2,5, 2, 1,5 или 1 мас.%. Наиболее предпочтительно содержание воды в высушенной и разложенной свинцовой пасте после термической обработки составляет не более 5 мас.% или не более 2 мас.%.

Кроме того, высушенная и разложенная свинцовая паста после термической обработки содержит на по меньшей мере 25% меньше диоксида свинца, чем свинцовая паста перед термической обработкой. Т.е. количество диоксида свинца в термически обработанной (например, нагретой) свинцовой пасте уменьшается на по меньшей мере 25%, и, как правило, количество диоксида свинца в термически обработанной свинцовой пасте уменьшается на по меньшей мере 25%, на по меньшей мере 30%, на по меньшей мере 35%, на по меньшей мере 40%, на по меньшей мере 45%, на по меньшей мере 50%, на по меньшей мере 55%, на по меньшей мере 60%, на по меньшей мере 65%, на по меньшей мере 70%, на по меньшей мере 75%, на по меньшей мере 80%, на по меньшей мере 85%, на по меньшей мере 90 мас.%, на по меньшей мере 95% или на по меньшей мере 97% по сравнению с содержанием диоксида свинца в свинцовой пасте до термической обработки. Наряду с термической обработкой, описанной в настоящем документе, предварительная обработка может также включать промывку свинцовой пасты, при этом указанная свинцовая паста представляет собой десульфуризованную или недесульфуризованную свинцовую пасту, которую промывают для удаления остаточных твердых веществ (например, сульфатов) перед термической обработкой. В особенно предпочтительных способах предварительная обработка представляет собой стадию термической предварительной обработки, на которой содержание воды в свинцовой пасте перед термической обработкой составляет по меньшей мере 10 мас.% (например, от 10 до 30 мас.%, от 10 до 25 мас.%, от 10 до 20 мас.%, от 10 до 15 мас.%, от 12 до 15 мас.%, от 12 до 14 мас.%, от 12 до 13 мас.%, от 10 до 14 мас.% или от 10 до 13 мас.%). Как можно легко понять, содержание воды можно регулировать различными способами, такими как фильтрация, отжатие на фильтр-прессе, центрифугирование, обмен растворителями и т.п. Согласно предпочтительным вариантам реализации содержание воды в промытой свинцовой пасте перед термической обработкой составляет не более 15 мас.%, не более 14 мас.% или не более 13 мас.%. Затем промытую свинцовую пасту подвергают термической дегидратации и разложению, так что обработанная паста будет иметь по существу пониженное содержание воды (например, 10 мас.% или менее, 9 мас.% или менее, 8 мас.% или менее, 7 мас.% или менее, 6 мас.% или менее, 5 мас.% или менее, 5 мас.% или менее, 4 мас.%, или менее 3 мас.%, или менее 2 мас.%) и по существу пониженное содержание диоксида свинца (например, менее 10 мас.%, или менее

7 мас.%, или менее 5 мас.%, или менее 3 мас.%). Как правило, при термической предварительной обработке количество диоксида свинца в обработанной свинцовой пасте уменьшается на по меньшей мере 60%, на по меньшей мере 70%, на по меньшей мере 80%, на по меньшей мере 90%, на по меньшей мере 95% или на по меньшей мере 97% от всего диоксида свинца за счет восстановления до оксида, отличного от диоксида свинца (т.е. альфа PbO_x , бета PbO_x , ($x < 2$) Pb_3O_4 , PbO (тетрагональный), PbO (орторомбический)), по сравнению с диоксидом свинца в свинцовой пасте до термической обработки.

Кроме того, в некоторых случаях термическая предварительная обработка также уменьшает количество пластмассовых компонентов за счет термического разложения. Наиболее предпочтительно предложенная термическая предварительная обработка устраняет необходимость восстановления диоксида свинца, который нерастворим в большинстве электролитов, и предотвращает разбавление электролита. При рассмотрении с другой точки зрения относительно небольшие количества остаточных нерастворенных твердых веществ в электролите, которые объединяют с предварительно обработанной пастой, представляют собой преимущественно сульфат свинца, который можно легко подвергнуть обычной стадии десульфуризации, которая может быть либо частью процесса извлечения свинца, либо может представлять собой отдельный процесс.

Согласно одному из приведенных иллюстративных вариантов реализации предмета настоящего изобретения, схематически показанном на фиг. 1, установка для рециклинга аккумуляторных батарей обычно содержит станцию демонтажа, на которой аккумуляторные батареи разбивают и измельчают до подходящего размера для дальнейшей обработки. На такой станции демонтажа также осуществляют первоначальное разделение различных компонентов таким образом, чтобы жидкая фаза (преимущественно серная кислота и растворенные вещества), свинец аккумуляторной решетки и пластмассовые частицы были удалены с применением общепринятых способов разделения. Затем оставшуюся свинцовую пасту, преимущественно содержащую оксид свинца, диоксид свинца и сульфат свинца, можно подвергнуть стадии десульфуризации. Согласно иллюстративным аспектам десульфуризацию осуществляют с применением основания с тем, чтобы превратить сульфат свинца в нерастворимый гидроксид свинца (или карбонат) с образованием таким образом растворимого сульфата натрия. Как правило, диоксид свинца является неакционноспособным в таких условиях и остается в виде нерастворимого компонента. Хотя на такой стадии десульфуризации удаляют значительную часть сульфата свинца, следует понимать, что остаточный сульфат свинца останется в пасте, также как остаточный растворенный сульфат натрия (что в процессах, отличных от непрерывных процессов с применением рециклированного электролита, как правило, не будет проблематичным). Непрерывный процесс извлечения свинца из свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, в котором рециклируют электролит и непрерывно повторяют указанный способ, также можно назвать "процессом с замкнутым контуром".

После удаления из нерастворимой пасты преобладающей доли растворимого сульфата натрия в процессе десульфуризации далее пасту/осадки подвергают стадии промывки, которая, как правило, включает повторное суспендирование десульфуризованной пасты в водном растворителе. Как описано в настоящем документе, стадия промывки преимущественно приводит к уменьшению концентрации сульфата (и содержания остаточной пластмассы) в промытой пасте. Затем при необходимости промытую пасту можно подвергать дополнительной стадии удаления влаги, как правило, в фильтр-прессе. Альтернативно или дополнительно отработанное тепло от термической обработки можно использовать для испарения по меньшей мере некоторой части такой воды, присутствующей в промытой пасте. Как можно легко понять, всю удаленную воду можно вернуть в установку и использовать на различных стадиях процесса (например, в качестве подпиточной воды для нового электролита) для снижения общего водопотребления. При желании или необходимости растворимые сульфатные соли в промывочной воде можно удалить с помощью многочисленных способов, в том числе путем осаждения, кристаллизации или ионного обмена.

Примечательно, что согласно некоторым вариантам реализации термическая обработка представляет собой непрерывную термическую обработку с применением вращающейся обжиговой печи, которая работает в условиях, обеспечивающих превращение по меньшей мере 25%, по меньшей мере 50%, по меньшей мере 60%, по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 90%, по меньшей мере 95% или по меньшей мере 97% от всего диоксида свинца в оксид, отличный от диоксида свинца (т.е. альфа PbO_x , бета PbO_x , ($x < 2$) Pb_3O_4 , PbO (тетрагональный), PbO (орторомбический)). В результате термической обработки предпочтительно образуются преимущественно Pb_3O_4 и PbO (тетрагональный) и наиболее предпочтительно преимущественно PbO (тетрагональный). Например, после предпочтительных процессов термической обработки остаточный диоксид свинца присутствует при концентрациях, равных или меньших 10 мас.%, равных или меньших 8 мас.%, равных или меньших 6 мас.%, равных или меньших 4 мас.%, равных или меньших 2 мас.% или равных или меньших 1 мас.%, при этом по меньшей мере 70 мас.%, по меньшей мере 80 мас.%, по меньшей мере 85 мас.%, по меньшей мере 90 мас.% или по меньшей мере 95 мас.%. PbO (тетрагонального) образуется из диоксида свинца, при этом остальная часть представляет собой предпочтительно Pb_3O_4 в качестве преобладающего соединения оксида свинца. При рассмотрении с другой точки зрения по меньшей мере 80%, по меньшей мере 85%, по меньшей мере 90%

от всего диоксида свинца превращается в PbO (тетрагональный) и/или Pb_3O_4 . Предпочтительно все из перечисленных соединений, не являющихся диоксидом свинца, растворимы в алкансульфоновой кислоте (например, метансульфоновой кислоте) и сами по себе могут подвергаться электрохимическому извлечению в процессе, не требующем хелатообразователя для солюбилизации сульфата свинца. Кроме того, и особенно при применении десульфуризации и термического разложения следует понимать, что все полученные таким образом соединения свинца пригодны для рециклинга с целью устранения в процессах, описанных в настоящем документе (т.е. остаточные количества нерастворимого сульфата свинца можно подавать в процесс десульфуризации, остаточные количества диоксида свинца можно подавать на термическую обработку и т.д.).

Для этой цели термическая обработка обычно включает нагревание свинцовой пасты в течение времени и при температуре, достаточных для разложения диоксида свинца до альфа PbO_x , бета PbO_x , ($x < 2$) Pb_3O_4 , PbO (тетрагональный) и/или PbO (орторомбический) и испарения большей части или всей остаточной воды. Например, как более подробно обсуждается ниже, подходящие температуры составляют по меньшей мере примерно $190^\circ C$, или по меньшей мере примерно $350^\circ C$, или по меньшей мере примерно $400^\circ C$, или по меньшей мере примерно $460^\circ C$, или по меньшей мере примерно $530^\circ C$, или по меньшей мере примерно $550^\circ C$, или по меньшей мере примерно $560^\circ C$. Следовательно, подходящие диапазоны температуры нагревания будут составлять от 350 до $550^\circ C$, или от 450 до $570^\circ C$, или от 480 до $580^\circ C$, или от 500 до $575^\circ C$. Подходящее время нагревания можно легко определить с помощью анализа нагретого материала различными способами. Однако, поскольку разные соединения свинца будут иметь разные цвета, как также более подробно показано ниже, температуру и продолжительность нагревания можно регулировать таким образом, чтобы обеспечить такой высушенной разложенной свинцовой пасте преимущественно желтый цвет, который указывает на тетрагональный оксид свинца.

Примечательно, что нагревание свинцовой пасты в течение времени и при температуре, достаточных для разложения диоксида свинца, можно осуществлять с применением любого подходящего способа/технологии нагревания. Согласно иллюстративным вариантам реализации нагревание свинцовой пасты осуществляют с применением периодического нагревания, реактора с псевдооживленным слоем для непрерывного нагрева, конвейерной печи, движущегося теплового источника или вращающейся обжиговой печи. Хотя любой подходящий способ нагревания можно использовать и легко адаптировать для нагревания свинцовой пасты для удаления остаточной воды и превращения диоксида свинца в оксид свинца, предпочтительной является вращающаяся обжиговая печь, поскольку такой способ способен разрушать наполнители в свинцовой пасте, что в результате позволяет высвобождать влагу и повышать эффективность удаления воды из свинцовой пасты.

После получения в результате термической обработки требуемого состава продуктов (например, высушенной разложенной свинцовой пасты), обработанную свинцовую пасту охлаждают, а затем растворяют по мере необходимости в подходящем растворителе/электролите. Хотя в данной области техники хорошо известны многочисленные электролиты, в общем случае предпочтительно, чтобы электролит представлял собой алкансульфоновую кислоту (и особенно метансульфоновую кислоту) или сильное основание (с концентрацией, достаточной для образования растворимого плюмбита). После растворения обработанной свинцовой пасты получают обогащенный ионами свинца электролит, который затем подвергают электрохимическому восстановлению, при котором ионы свинца восстанавливаются на катоде с образованием металлического свинца. Наиболее предпочтительно, катод представляет собой подвижный катод (например, имеющий форму диска катода), на котором свинец восстанавливается на одном участке и с которого одновременно собирают металлический свинец на другом участке катода, как правило, в виде микро- и наноструктурированного продукта, представляющего собой металлический свинец. Чаше всего полученный таким образом свинец представляет собой высокочистый свинец, чистота которого составляет по меньшей мере 95% , более часто по меньшей мере 97% , или по меньшей мере 98% , или по меньшей мере 99% . Кроме того, плотность извлеченного высокочистого свинца составляет менее 5 г/см^2 , менее 4 г/см^2 , менее 3 г/см^2 или менее 2 г/см^2 . Особенно предпочтительные системы и способы получения такого свинца описаны в US 2017/0352927, US 2018/0127852 и US 2018/0355494, которые включены в настоящий документ посредством ссылки.

Таким образом, следует понимать, что в непрерывный электрохимический способ получения свинца можно подавать предварительно обработанную свинцовую пасту, которую также получают непрерывным способом. После извлечения металлического свинца в требуемом количестве электролит имеет значительно пониженную концентрацию ионов свинца (электролит, обедненный ионами свинца) и может быть возвращен в процесс для дальнейшего растворения предварительно обработанной свинцовой пасты. Предпочтительно добавление предварительно обработанной, высушенной разложенной свинцовой пасты не приводит к значительному увеличению количества нерастворимых материалов в обогащенном ионами свинца растворителе, и предварительно обработанная свинцовая паста не привнесет каких-либо значительных количеств воды или другой жидкости, которые могли бы разбавить электролит.

Более конкретно эффективную концентрацию электролита можно сохранять и использовать повторно. Т.е. с учетом того факта, что в регенерированном обедненном ионами свинца электролите, полу-

ченном после электрохимической обработки высушенной разложенной свинцовой пасты, не накапливается избыток воды или диоксида свинца (PbO_2), указанный рециклированный электролит можно повторно использовать для предварительно обработанной (например, нагретой в обжиговой печи и необязательно промытой) высушенной разложенной свинцовой пасты для непрерывного извлечения металлического свинца. Разумеется, следует отметить, что любые твердые вещества можно удалять из обогащенного ионами свинца электролита и/или из рециклированного электролита (например, путем осаждения, центрифугирования, фильтрации и т.д.). Поскольку такие твердые вещества преимущественно представляют собой остаточный сульфат свинца и/или диоксид свинца в незначительных количествах, указанные твердые вещества можно вернуть в общий процесс, или в процесс десульфуризации, и/или в процесс термической предварительной обработки, как также показано на фиг. 1. Аналогичным образом, если электролит содержит остаточный растворимый сульфат натрия, следует понимать, что такой сульфат можно легко удалить с помощью многочисленных способов, в том числе путем осаждения, кристаллизации и/или ионного обмена.

В частности, обогащенный ионами свинца электролит может дополнительно содержать остаточный твердый свинец аккумуляторной решетки, при этом предложенный способ может дополнительно включать фильтрацию (после алкансульфоновой кислоты/MSA) для удаления любого остаточного твердого свинца аккумуляторной решетки.

Примеры

В первой серии экспериментов авторы настоящего изобретения намеревались определить условия нагревания, которые позволят удалять влагу из свинцовой пасты (например, непромытой, промытой, десульфуризованной, недесульфуризованной или другой), которая обычно представляет собой или содержит воду или другой водный раствор со стадии промывки и/или стадии десульфуризации. Пасту нагревали при $100-105^\circ C$ и измеряли испарение жидкой фазы с точки зрения потери массы. На фиг. 2 показаны иллюстративные результаты в диапазоне температур от 20 до $650^\circ C$. Примечательно, что значительное удаление воды происходило при температуре выше $220^\circ C$, что значительно выше температуры кипения воды. Предпочтительно при таких и более высоких температурах свинцовая паста не только теряла массу вследствие испарения, но также претерпевала отчетливый фазовый переход, который также можно было наблюдать при постоянных повышенных температурах по мере возрастания времени нагревания. Например, на фиг. 3 показаны типичные результаты исследования свинцовой пасты, нагретой при температуре печи $525^\circ C$ при 10-минутных приращениях. Как можно легко видеть на указанных фигурах, изменение цвета с течением времени было значительным и указывало на переход от PbO_x ($1 < x < 2$) к PbO (тетрагональный). Аналогичным образом при воздействии на различные образцы десульфуризованной свинцовой пасты разными температурами, соответственно, степени окисления можно было легко различать, как показано на фиг. 4, начиная с исходной свинцовой пасты и заканчивая PbO (орторомбический при $670^\circ C$).

Затем авторы настоящего изобретения исследовали, влияют ли разные температуры обработки свинцовой пасты на растворение/остатки обработанной таким образом свинцовой пасты в электролите и особенно в метансульфоновой кислоте. Более конкретно образцы при разных температурах обрабатывали с помощью MSA. В данном случае 10 г термически обработанного материала добавляли в 100 мл 20% MSA и оставляли перемешиваться в течение 1 ч. Твердые вещества отфильтровывали и повторно взвешивали, а фильтрат анализировали на растворенные ионы свинца. На фиг. 5 и 6 проиллюстрированы типичные результаты. Как можно легко видеть из приведенных данных, термическая обработка свинцовой пасты при возрастающих температурах привела к значительному уменьшению количества нерастворенных остатков (фиг. 5), при этом количество ионов свинца в MSA резко увеличилось (фиг. 6). Также были идентифицированы два типа представляющих интерес кристаллических структур PbO , альфа и бета. При $529^\circ C$ бета-конфигурация вместе с оксидом свинца (Pb_3O_4) превращалась в PbO . При более высоких температурах тетрагональная форма переходила в орторомбическую конфигурацию, которая является более компактной и плотно связанной. Такая общая реконфигурация может представлять собой конфигурацию, наблюдаемую при усадке материала в области $400^\circ C$ и последующем затвердевании при испытаниях в высокотемпературных печах, температура в которых превышает $600^\circ C$. Следовательно, температура $600^\circ C$, как правило, является менее предпочтительной, хотя температура ниже $450^\circ C$ приведет к образованию меньших количеств растворимых в электролите форм свинца. При применении аналогичного подхода, указанного выше, были получены следующие результаты, приведенные ниже в табл. 1.

Таблица 1

Температура		Извлечение			Обработка					
Заданная	Разница	Всего	Среднее	Потеря	Паста вход	Оставшийся остаток	% оставшегося остатка	Pb в конц.	Среднее	Извлечение
										(г/л)
220	50	96,3%			10,0892			5,95		
		96,3%	96,27%	3,7%	10,0137			6,14	6,0	60

240	20	96,2%			10,0982			5,95		
		96,2%	96,23%	3,8%	10,0137			6,07	6,0	60
270	30	96,2%			10,0162			5,92		
		96,4%	96,32%	3,7%	10,0887			5,98	6,0	60
325	55	96,2%			10,0064	2,4439	24,42%	7,7		
		96,1%	96,18%	3,8%	10,0017	2,9769	29,76%	7,3	7,5	75
390	65	96,0%			10,0041	3,678	36,76%	7,3		
		96,0%	96,02%	4,0%	10,0037	3,4374	34,36%	7,2	7,3	73
440	50	96,1%			10,002	2,8116	28,11%	7,3		
		96,1%	96,06%	3,9%	10,0027	2,9569	29,56%	7,6	7,4	74
490	50	95,7%			10,0013	3,1816	31,81%	7,5		
		95,7%	95,71%	4,3%	10,0044	2,3318	23,31%	8,0	7,7	77
530	40	95,6%			10,0042					
		95,6%	95,59%	4,4%	10,0098	1,6658	16,64%	8,1	8,1	81
575	45	95,5%			10,001	1,6399	16,40%	8,0		
		95,5%	95,50%	4,5%	10,039	1,5835	15,77%	8,1	8,0	81
670	95	95,5%			10,076			6,1		
		95,5%	95,47%	4,5%	10,113			6,1	6,1	61
Чистая					10,0455			9,1		

На основании приведенных выше в табл. 1 серийных результатов авторы настоящего изобретения затем исследовали различные варианты непрерывной термической обработки и, в частности, применение вращающейся обжиговой печи с загрузочным концом, через который загружают десульфуризованную свинцовую пасту, и разгрузочным концом, через который выпускают термически обработанную свинцовую пасту. Иллюстративный вращающийся кальцинатор (обжиговая печь) содержал оболочку вращения, бандажи, блоки опорных колес, опорные ролики, загрузочные/разгрузочные газоходы с вращающимися сильфонными уплотнениями продувочного типа для компенсации расширения, цепной привод с регулируемой скоростью, неразъемную несущую раму с регулируемым наклоном, электрическую печь, водный распылительный охладитель, съемный патрон оболочки со шнеком (shell flight cartridge), съемные загрузочные/разгрузочные внешние колотушки, съемный внутренний скребок, съемный узел пленочной термопары (bed thermocouple), съемная заслонка для подачи со шнековой спиралью, шнековый питатель с бункером, оборудование контроля выбросов и контрольно-измерительные приборы.

Размер оболочки вращения составлял: наружный диаметр $7 \frac{1}{4}$ дюймов (примерно 18,4 см) × внутренний диаметр $6 \frac{1}{2}$ дюймов (примерно 16,5 см) × общая длина 11 футов - 3 дюйма (примерно 3,4 м - 7,6 см) и включал нагревательную секцию длиной 6 футов - 8 дюймов (примерно 1,8 м - 20,3 см) и охлаждающую секцию длиной 3 фута - 0 дюймов (примерно 0,9 м - 0 см). Оболочка была изготовлена из центробежно-литого сплава типа НН (англ.). Тепло подводили косвенно посредством излучения и проводимости в качестве основных режимов теплопередачи с применением электропечи мощностью 54 кВт, имеющей четыре независимые зоны регулирования температуры. Электрическая печь включала нагревательные элементы, установленные в волокнистой изоляции печи, и была выполнена с возможностью точного температурного профилирования по всей нагреваемой длине обжиговой печи. Температуру в зоне оболочки поддерживали на уровне ее расчетных заданных значений путем измерения температуры в зоне оболочки для каждой из четырех зон с помощью термопар типа К и регулирования силы тока с помощью контроллеров КТУ, прикрепленных к нагревательным элементам зоны. Охлаждение обеспечивали путем косвенного разбрызгивания воды на наружную поверхность оболочки. Водный распылитель находился в корпусе, окружающем оболочку, оборудованную верхним разбрызгивающим патрубком, нижней спусковой трубой и лабиринтными торцевыми уплотнениями. Оболочку поддерживали два бандажа, каждый из которых перемещался на блоке из двух опорных колес. Каждый из подшипников вала опорных колес был установлен на регулируемой подкладке, прикрепленной к неразъемной несущей раме. Опорные ролики были расположены с обеих сторон бандажа загрузочного конца и были установлены на регулируемые прокладки, прикрепленные к неразъемному основанию. Опорные ролики удерживали оболочку в правильном продольном положении. Время пребывания материала в обжиговой печи контролировали с помощью наклона и скорости оболочки. Наклон оболочки регулировали путем поворота опорной несущей рамы в нужное положение.

Наряду с обеспечением необязательного инертного продувочного газа, поступающего через оболочку, с помощью инертного газа можно продувать следующие участки оборудования: загрузочные и

разгрузочные сильфонные уплотнения, контактирующие поверхности загрузочных и разгрузочных уплотнений, загрузочное устройство, барабан для сбора продуктов и смотровое отверстие. Продувочный газ (воздух) чаще всего используют для минимизации окисления твердых веществ и предотвращения воспламенения отходящих газов. Продувочный газ можно дозировать с помощью ротаметра и доставлять с помощью коллектора распределения, подключенного к двум источникам питания (обычно к 12 цилиндрическим кластерам), одному в режиме работы и другому в состоянии готовности, для обеспечения непрерывного продувочного потока. Оборудование для предотвращения выбросов содержало факельный кожух, отвод для смолы, конденсатор с водяной рубашкой, скруббер Вентури, орошаемый водой, скруббер с насадкой, циклон, пылеуловитель с тканевыми фильтрами, вытяжной вентилятор и систему соединительных трубопроводов. Продувочный газ пропускали через обжиговую печь и оборудование для предотвращения выбросов и сбрасывали в атмосферу.

При нагревании исходного материала поверхностная влага сначала испарялась, а затем гидроксид свинца и диоксид свинца подвергались превращению с образованием оксида свинца. Прокаленный материал несколько раз претерпевал изменения цвета от красного до оранжевого и до желтого, при этом продукт наивысшего качества получали при заданной температуре продукта 530°C (+/-7°). При перегреве прокаленного материала цвет материала возвращался к оранжевому, и материал становился менее ломким. В качестве примера работы, вращающуюся обжиговую печь размещали для проведения противоточного процесса, скорость вращения оболочки устанавливали на уровне 5 об/мин, и наклон оболочки устанавливали на уровне 0,8° для достижения расчетного времени пребывания. Скорость подачи поддерживали постоянной на протяжении всех испытаний. Для достижения требуемой цветовой характеристики температуру в зоне оболочки доводили до целевой температуры продукта 530°C. В равновесном состоянии были получены следующие результаты, как показано ниже в табл. 2.

Таблица 2

Краткое описание процесса - разгрузочный конец

Время проведения испытания	1 11:45	2 12:15	3 12:45	4 13:30	5 15:45
Скорость оболочки (об/мин)	5	5	5	5	5
Наклон оболочки (градусы)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Температура в зоне оболочки:					
Зона 1 (градусы С)	560	560	560	560	640
Зона 2 (градусы С)	560	560	560	560	640
Зона 3 (градусы С)	560	560	600	600	640
Зона 4 (градусы С)	560	580	600	640	640
Скорость подачи, во влажном состоянии (фунт/час)	40 (примерно 18 кг/час)	40 (примерно 18 кг/час)	40 (примерно 18 кг/час)	40 (примерно 18 кг/час)	40 (примерно 18 кг/час)
Температура подаваемого материала	Окружающей среды	Окружающей среды	Окружающей среды	Окружающей среды	Окружающей среды
Влажность подаваемого материала, во влажном состоянии (% масс.)	17,0	20,2		18,1	
Объемная плотность подаваемого материала (фунт/фут ³)	126 (примерно 2,02 г/см ³)				
Скорость выгрузки продукта, во влажном состоянии (фунт/час)				28,4 (примерно 12,9 кг/час)	
Влажность продукта, во влажном состоянии	Ноль	Ноль	Ноль	Ноль	Ноль
Цвет продукта	Красно-оранжевый	Оранжевый	Желто-оранжевый	Желтый	Желто-оранжевый
Объемная плотность продукта (фунт/фут ³)				180 (примерно 2,89 г/см ³)	
Температура отходящих газов (градусы С)				375	

Прилипание материала	Нет	Нет	Тонкое покрытие Зона 3 Зона 4	Тонкое покрытие Зона 3 Зона 4	Тонкое покрытие Зона 3 Зона 4
Внутренний звездообразный стержень	Да	Да	Да	Да	Нет
Собрано небольшое количество образца	Нет	Нет	Нет	Образец 2	Образец 3
Собрано большое количество образца	Нет	Нет	Нет	30,7 фунтов (примерно 14,0 кг)	Нет

Таблица 3

Краткое описание процесса - загрузочный конец

Время проведения испытания	1 9:15	2 10:15	3 12:00	4 1:00	5 2:00	6 4:35
Скорость оболочки (об/мин)	5	5	5	5	5	5
Наклон оболочки (градусы)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Температура в зоне оболочки:						
Зона 1 (градусы С)	660	690	730	770	815	730
Зона 2 (градусы С)	610	640	680	720	765	680
Зона 3 (градусы С)	580	595	630	655	680	630
Зона 4 (градусы С)	560	560	560	560	575	560
Скорость подачи, во влажном состоянии (фунт/час)	40 (примерно 18 кг/час)	40 (примерно 18 кг/час)	40 (примерно 18 кг/час)	40 (примерно 18 кг/час)	40 (примерно 18 кг/час)	40 (примерно 18 кг/час)
Температура подаваемого материала	Окружающей среды	Окружающей среды	Окружающей среды	Окружающей среды	Окружающей среды	Окружающей среды
Влажность подаваемого материала, во влажном состоянии (% масс.)	16,2				15,7	16,6
Объемная плотность подаваемого материала (фунт/фут ³)	126 (примерно 2,02 г/см ³)					
Скорость выгрузки продукта, во влажном состоянии (фунт/час)						29,7 (примерно 13,5 кг/час)
Влажность продукта, во влажном состоянии	Ноль	Ноль	Ноль	Ноль	Ноль	Ноль
Цвет продукта	Оранжевый	Оранжевый	Желтый	Желто-оранжевый	Желто-оранжевый	Желтый
Объемная плотность продукта (фунт/фут ³)						190 (примерно 3,04 г/см ³)
Температура отходящих газов (градусы С)						450
Прилипание материала	Нет	Нет	Нет	Нет	Толстое покрытие Зона 1 Зона 2	Нет
Внутренний звездообразный стержень	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Да
Собрано небольшое количество образца	Нет	Нет	Образец 4	Нет	Нет	Образцы 5А 5В 6
Собрано большое количество образца	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	29,7 фунтов (примерно 13,5 кг)

С учетом табл. 2 и 3, требуемые результаты были достигнуты при уменьшении размера исходного материала (например, до максимального размера менее 1 дюйма (2,54 см)), при ограничении температуры оболочки в разгрузочном конце печи до максимум 580°C и работе при 560°C в нормальном режиме и при ограничении температуры оболочки на загрузочном конце печи до максимум 770°C и работе при 730°C в нормальном режиме. Такие условия были типичными для получения всего продукта желтого цвета, выходящего из обжиговой печи при температуре примерно 520-530°C с преобладающим содержанием PbO (тетрагонального) (т.е. степень превращения PbO₂ в PbO составляла по меньшей мере 60 мол.%, или по меньшей мере 70 мол.%, или по меньшей мере 80 мол.%, или по меньшей мере 85 мол.%, или по меньшей мере 90 мол.%). Соответственно размер загружаемого материала в виде промытый свинцовой пасты составлял не более 1 дюйма (2,54 см) в любом из его направлений независимо от его формы.

При описании настоящего изобретения и приведенной ниже формулы изобретения 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. Кроме того, 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" используют как синонимы. Кроме того, 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 толковать как включающие только экономически целесообразные значения. Аналогичным образом, все перечни значений следует рассматривать как включающие промежуточные значения, если контекст не указывает на обратное.

Однако специалистам в данной области техники должно быть понятно, что помимо уже описанных модификаций возможны многие другие модификации без отступления от идей, предложенных в настоящем изобретении. Соответственно предмет настоящего изобретения не должен быть ограничен ничем, кроме как сущностью настоящего изобретения. Кроме того, при интерпретации описания 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 неисключающим образом, что указывает на то, что упомянутые элементы, компоненты или стадии могут присутствовать или использоваться или быть объединены с другими элементами, компонентами или стадиями, которые не упомянуты в явном виде.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ сохранения электролита в электрохимическом процессе извлечения свинца, обеспечивающем извлечение металлического свинца из десульфурлизованной свинцовой пасты свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, при этом способ включает

обеспечение десульфурлизованной свинцовой пасты, содержащей диоксид свинца, гидроксид свинца и/или карбонат свинца и дополнительно содержащей остаточный сульфат;

промывку десульфурлизованной свинцовой пасты с получением в результате промытой десульфурлизованной свинцовой пасты, содержащей остаточную воду;

нагревание промытой десульфурлизованной свинцовой пасты с обеспечением уменьшения количества остаточной воды до уровня, равного или меньшего 10 мас.%, и восстановления по меньшей мере 25 мас.% диоксида свинца до оксида свинца с получением в результате высушенной разложенной десульфурлизованной свинцовой пасты;

объединение высушенной разложенной десульфурлизованной свинцовой пасты с рециклированным электролитом с получением электролита, обогащенного ионами свинца; и

обработку обогащенного ионами свинца электролита посредством электрохимического процесса извлечения свинца с обеспечением в результате извлечения металлического свинца на катоде и получения рециклированного электролита.

2. Способ по п.1, в котором десульфурлизованную свинцовую пасту подвергают десульфуризации путем применения водного основания и/или в котором остаточный сульфат в десульфурлизованной свинцовой пасте присутствует в количестве от 0,1 до 10 мас.%.
3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере 50%, или по меньшей мере 70%, или по меньшей мере 90% остаточного сульфата удаляют из десульфурлизованной свинцовой пасты путем промывки водой.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий удаление остаточной воды из промытой десульфурлизованной свинцовой пасты, при этом необязательно удаление остаточной воды включает отжатие на фильтр-прессе и/или применение отработанного тепла со стадии нагревания промытой десульфурлизованной свинцовой пасты.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии нагревания промытой десульфурлизованной свинцовой пасты количество остаточной воды уменьшают до уровня, равного или меньшего 5 мас.% или меньшего 2 мас.% относительно массы высушенной разложенной десульфурлизованной свинцовой пасты.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии нагревания промытой десульфурлизованной свинцовой пасты восстанавливают по меньшей мере 50%, или по меньшей мере 70%, или по меньшей мере 90% диоксида свинца, присутствующего в промытой десульфурлизованной свинцовой пасте, до оксида свинца.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадию нагревания осуществляют в обжиговой печи таким образом, что в конце нагревания температура высушенной разложенной десульфурлизованной свинцовой пасты составляет от 500 до 560°C.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадию нагревания осуществляют до тех пор, пока температура высушенной разложенной десульфурлизованной свинцовой пасты не составит

от 500 до 560°C, при этом стадию нагревания осуществляют таким образом, чтобы температура высушенной разложенной десульфуризованной свинцовой пасты поддерживалась на уровне от 500 до 560°C в течение периода времени до 10 мин.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором рециклированный электролит содержит алкансульфоновую кислоту.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором в электрохимическом процессе извлечения свинца используют подвижный катод и/или в котором электрохимический процесс извлечения свинца включает стадию восстановления ионов свинца на одном участке катода при одновременном удалении металлического свинца с другого участка катода.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий стадию удаления твердых веществ из обогащенного ионами свинца электролита и/или рециклированного электролита, и при этом необязательно твердые вещества содержат по меньшей мере одно вещество, выбранное из диоксида свинца, сульфата свинца и свинца аккумуляторной решетки.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором чистота металлического свинца составляет по меньшей мере 95%.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором плотность металлического свинца составляет менее 5 г/см³ или менее 2 г/см³.

14. Способ уменьшения накопления диоксида свинца в электрохимическом процессе извлечения свинца, который обеспечивает извлечение металлического свинца из свинцовой пасты свинцово-кислотной аккумуляторной батареи и в котором используют и рециклируют электролит, в котором нерастворим диоксид свинца, при этом способ включает

обеспечение свинцовой пасты, содержащей диоксид свинца и не более 2,0 мас.% сульфата; нагревание указанной свинцовой пасты с обеспечением восстановления по меньшей мере 50% диоксида свинца до оксида свинца с получением в результате разложенной свинцовой пасты;

объединение разложенной свинцовой пасты с рециклированным электролитом с получением электролита, обогащенного ионами свинца; и

обработку обогащенного ионами свинца электролита посредством электрохимического процесса извлечения свинца с обеспечением в результате извлечения металлического свинца на катоде и получения рециклированного электролита.

15. Способ сохранения эффективной концентрации электролита и уменьшения накопления диоксида свинца в электролите в непрерывном электрохимическом процессе извлечения свинца, обеспечивающем извлечение металлического свинца из десульфуризованной свинцовой пасты свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, при этом способ включает

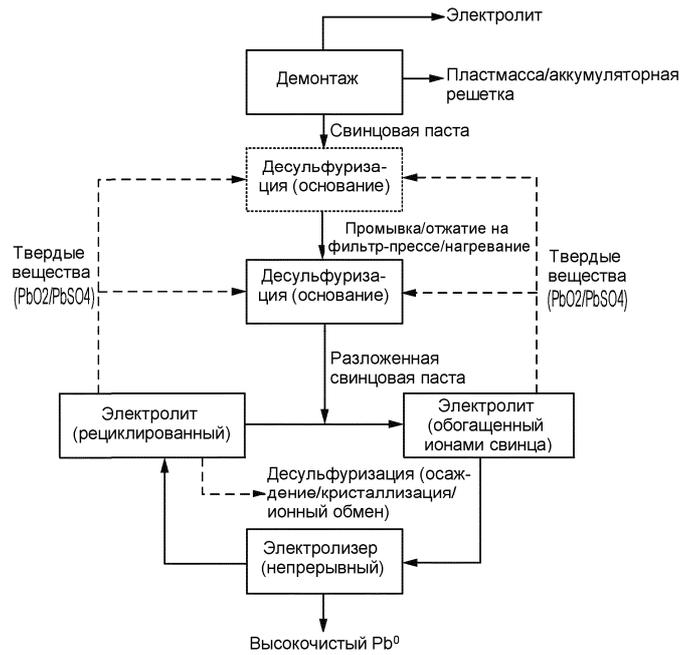
обеспечение десульфуризованной свинцовой пасты, содержащей диоксид свинца, гидроксид свинца и/или карбонат свинца и дополнительно содержащей остаточный сульфат;

промывку десульфуризованной свинцовой пасты с получением в результате промытой десульфуризованной свинцовой пасты, содержащей остаточную воду, присутствующую в десульфуризованной свинцовой пасте в количестве примерно от 10 до 30 мас.%;

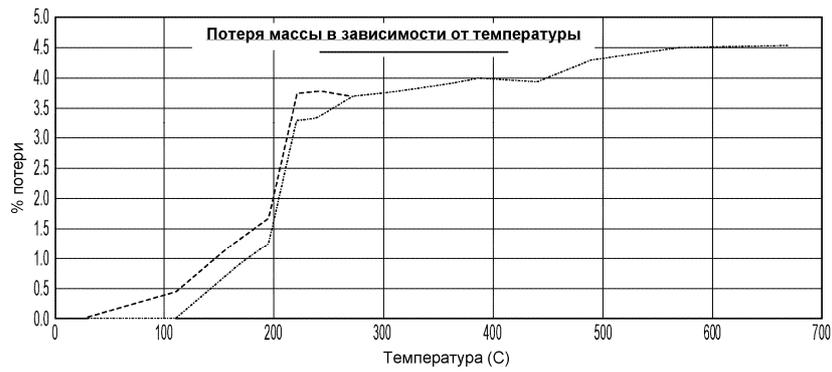
нагревание промытой десульфуризованной свинцовой пасты с обеспечением уменьшения количества остаточной воды до уровня, равного или меньшего 10 мас.%, и восстановления по меньшей мере 50 мас.% диоксида свинца до оксида свинца с получением в результате высушенной разложенной десульфуризованной свинцовой пасты;

объединение высушенной разложенной десульфуризованной свинцовой пасты с рециклированным электролитом с получением электролита, обогащенного ионами свинца; и

обработку обогащенного ионами свинца электролита посредством электрохимического процесса извлечения свинца с обеспечением в результате извлечения металлического свинца на катоде и получения рециклированного электролита.

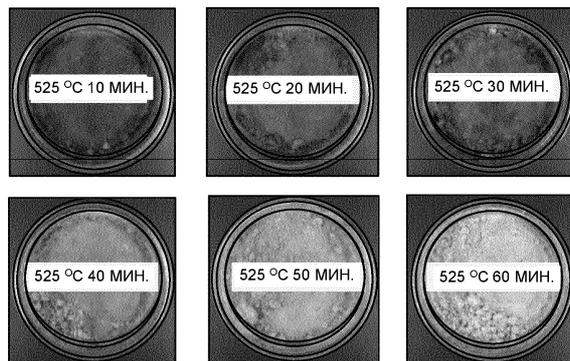


Фиг. 1



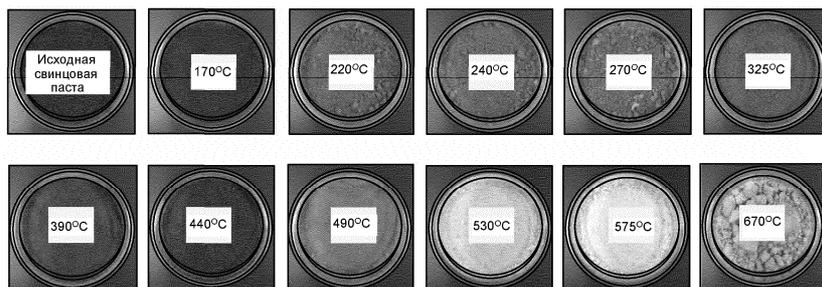
Фиг. 2

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 525 °С, 10-МИНУТНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ

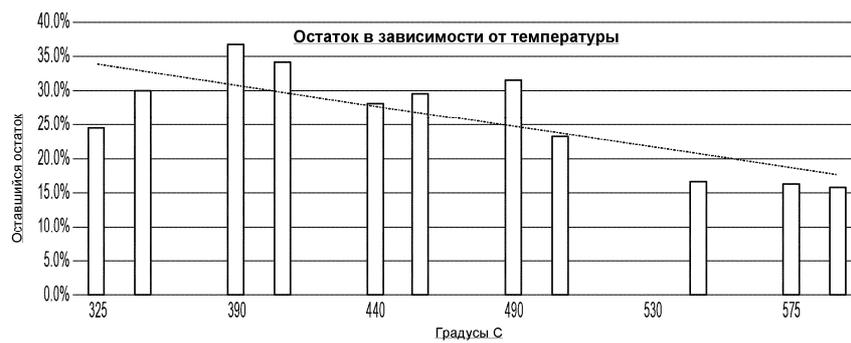


Фиг. 3

ПРЕВРАЩЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6