



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0031650

(51)⁷ C22B 7/00; H01M 10/54; C22B 13/00

(13) B

(21) 1-2016-00283

(22) 27/05/2014

(86) PCT/CN2014/078489 27/05/2014

(87) WO/2015/123930 27/08/2015

(30) 201410060387.X 21/02/2014 CN

(45) 25/04/2022 409

(43) 25/11/2016 344A

(73) 1. CHILWEE POWER CO. LTD. (CN)

Xinxing Industry Zone, Zhicheng Town, Changxing County, Zhejiang Province, China

2. BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY (CN)

15 BeiSanhuan East Road, ChaoYang District, Beijing, 100029, P.R.CHINA

(72) PAN, Junqing (CN); MA, Yongquan (CN); SUN, Yanzhi (CN); CAI, Xiaoxiang (CN); NIU, Yinjian (CN); LIU, Xiaowei (CN); SONG, Shuang (CN); CHEN, Tixian (CN); CAO, Guoqing (CN); ZHOU, Mingming (CN); YANG, Xinxin (CN); ZHOU, Longrui (CN); YANG, Yunfei (CN).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Thảo Thọ Quyền (INVENCO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP THU HỒI TRỰC TIẾP CHÌ OXIT ĐƯỢC DÙNG CHO ĐIỆN CỰC ÂM CỦA ẮC QUY CHÌ AXIT TỪ BỘT BÃ CHÌ PHẾ THẢI

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi trực tiếp chì oxit được dùng cho điện cực âm của ắc quy chì axit từ bột bã chì phế thải, bao gồm các bước: (1) kiểm soát bột bã chì phế thải để tiếp xúc với chất khử lưu huỳnh chứa bari trong điều kiện phản ứng khử lưu huỳnh, và tiến hành phân tách rắn-lỏng đối với hỗn hợp thu được từ phản ứng tiếp xúc, để thu được dịch lọc và bã lọc; (2) kiểm soát bã lọc để có phản ứng chuyển hóa ở nhiệt độ 350-750°C, để chuyển hóa thành phần chứa chì trong bã lọc thành chì oxit. Trong phương pháp được đề xuất theo sáng chế, chất phụ gia bari sulfat có thể được bổ sung với lượng thích hợp trong quá trình khử lưu huỳnh, để thu hồi trực tiếp chì oxit mà có thể được dùng làm nguyên liệu thô đối với điện cực âm của ắc quy chì axit từ bột bã chì phế thải. Nhờ đó, chi phí thu hồi và tiêu thụ năng lượng có thể giảm nhiều, và việc tận dụng đầy đủ bột bã chì phế thải có thể được cải thiện.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi trực tiếp chì oxit được dùng cho điện cực âm của ắc quy chì axit từ bột bã chì phế thải.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Khi ắc quy chì axit được phát minh bởi Plante, một kỹ sư người Pháp vào năm 1859, chúng đã được sử dụng rộng rãi làm bình ắc quy tin cậy và rẻ cho xe ô tô, xe điện, dự trữ năng lượng, và các lĩnh vực khác. Như được chỉ ra trong thống kê mới nhất được thực hiện bởi Viện nghiên cứu kỹ thuật công nghiệp của Đài Loan (Industrial Technology Research Institute of Taiwan), sự tiêu thụ ắc quy chì axit đang chiếm ưu thế, mặc dù ắc quy chì axit gặp phải sự cạnh tranh từ ắc quy ion-Li và ắc quy niken-hydro trong những năm gần đây. Vào năm 2012, giá trị sản phẩm của bình ắc quy trên thế giới là 60,285 tỷ đô la Mỹ, trong đó giá trị sản phẩm của ắc quy chì axit là 39,294 tỷ đô la Mỹ, chiếm 65,2% trong số bình ắc quy. Theo số liệu thống kê từ nhóm nghiên cứu ắc quy chì và kẽm quốc tế, vào năm 2012, mức tiêu thụ chì trên thế giới là 10,62 triệu tấn, khoảng 82% trong số đó được dùng để sản xuất ắc quy chì axit.

Theo số liệu thống kê từ Hiệp hội công nghiệp kim loại không chứa sắt của Trung Quốc, vào năm 2012, tổng mức tiêu thụ chì ở Trung Quốc là 4,646 triệu tấn, trong đó 3,3 triệu tấn được dùng để sản xuất ắc quy chì axit. Dự kiến là ắc quy chì axit phế thải và hồng sẽ là khoáng sản quan trọng của xã hội và ngày càng trở thành nguyên liệu thô chính để nấu chảy chì.

Trước năm 2000, việc nấu chảy chì về cơ bản sử dụng quy trình lò nung kết-phá hủy thông thường, mà, kết hợp với sự bốc khói thoát qua ở một vài công ty, làm ô nhiễm bụi chì và SO₂ nghiêm trọng đối với môi trường. Quy trình oxy hóa ở đáy lò thổi khí và nóng chảy khử ở lò cao được phát minh bởi một vài công ty như Henan Yuguang Gold & Lead Co., Ltd. và China ENFI Engineering Corporation đã giải quyết được vấn đề ô nhiễm SO₂ và bụi chì trong hỏa luyện kim chì, và có các đặc điểm như sơ đồ công nghệ ngắn gọn và quá trình sản xuất sạch. Mặc dù hỏa luyện kim cho phép sản xuất liên

tục ở quy mô lớn và được hoàn thiện về công nghệ, song quá trình này bao gồm bước nóng chảy nhiệt phân nguyên liệu chứa chì ở nhiệt độ 1100-1300°C, việc này không chỉ đem lại vấn đề là tiêu tốn nhiều năng lượng, mà còn tạo ra bụi chứa chì với cỡ hạt bằng hoặc nhỏ hơn PM2.5 do quá trình bay hơi ở nhiệt độ cao và cặn thải chứa chì trong quá trình nóng chảy, do đó, tỷ lệ thu hồi chì thường là 95-97%.

Để khắc phục nhược điểm của việc tiêu tốn nhiều năng lượng và thải chì trong quá trình hỏa luyện kim chì, sử dụng quá trình thủy luyện kim chì và được coi là quy trình thu hồi chì thế hệ tiếp theo sạch hơn. Các quá trình thủy luyện kim chì thứ cấp hiện nay, được đặc trưng bởi sự điện phân chì axit hydroflosilixic, là không được chấp nhận trong quá trình sản xuất công nghiệp do chi phí sản xuất cao phát sinh bởi quá trình xử lý bột bã chì phức tạp, mức tiêu thụ công suất cao 700-1.000kWh/tấn chì, và sự ô nhiễm môi trường và sự ăn mòn thiết bị do dung dịch chứa flo. Mặc dù quy trình mới điện phân PbO trực tiếp trong môi trường kiềm được báo cáo bởi nhóm nghiên cứu do Pan Junqing đứng đầu tạo ra sự tiến bộ lớn trong việc tiêu thụ nguyên liệu thô, tiêu thụ năng lượng của quá trình điện phân, sự ô nhiễm môi trường và các khía cạnh khác, song chi phí thu hồi chì gần như bằng với chi phí của quá trình hỏa luyện kim chì hiện nay. Trong những năm thực hành kỹ thuật, phát hiện được rằng yếu tố chính cản trở sự phát triển của quy trình điện phân chì ướt mới vẫn là chi phí, tức là quy trình này không thể hoàn thành bằng quy trình thu hồi hỏa luyện kim trực tiếp lộn xộn và lỗi thời mà không sử dụng quá trình khử lưu huỳnh ở các công ty có quy mô vừa và nhỏ về mặt chi phí. Để tái chế ắc quy chì axit phế thải và hỏng một cách hiệu quả và nhờ đó thực hiện hiệu quả quá trình tái tạo và tái chế các nguồn chì, sáng chế phải được tạo ra ngoài khái niệm thông thường về nóng chảy chì mà chiếm ưu thế trong hàng nghìn năm.

Có thể phát hiện được rằng trong quá trình phân tích của các công ty làm nóng chảy chì hiện nay mà chì được tạo ra trong quá trình hỏa luyện kim chì hiện nay là 100% chì nguyên chất; trong khi chì oxit được yêu cầu làm nguyên liệu hoạt tính trong ắc quy trong công nghiệp ắc quy chì axit hiện đại, và chì nguyên chất được yêu cầu chỉ trong quá trình sản xuất các chi tiết tấm cốt bản cực và miếng dẫn. Do đó, trong khi các công ty nóng chảy chì tiêu thụ lượng lớn năng lượng và nguyên liệu để làm nóng chảy nguyên liệu chứa chì (ví dụ, chì oxit) thành chì thô và sau đó điện phân chì thô thành chì nguyên chất, khách hàng chính – nhà sản xuất ắc quy chì axit nấu chảy chì nguyên chất thành viên chì và sau đó nghiền và oxy hóa viên chì thành chì oxit và sử dụng chì

oxit làm nguyên liệu hoạt tính cho ắc quy chì axit. Có thể thấy rằng các công ty làm nóng chảy chì theo khái niệm nóng chảy chì mà chiếm ưu thế trong hàng nghìn năm nhưng không cân nhắc nhu cầu thực tế về khách hàng tiêu thụ ắc quy chì axit đối với chì oxit. Các công ty này đã sản xuất một lượng lớn chì nguyên chất một cách mù quáng và do đó đã tiêu thụ rất nhiều năng lượng và làm ô nhiễm môi trường từ việc làm nóng chảy. Do đó, đối với công nghiệp ắc quy chì axit trong đó tiêu chuẩn để sản xuất sạch và chất lượng sản phẩm ngày càng tăng hơn, công nghiệp hỏa luyện kim chì thông thường phải tách ra khỏi khái niệm truyền thống mà liên quan đến mức tiêu thụ năng lượng cao và ô nhiễm nghiêm trọng và thay thế quy trình làm nóng chảy chì thông thường bằng quy trình sản xuất chì oxit trực tiếp. Để tái chế ắc quy chì axit phế thải và hỏng, bằng khái niệm mới, các quy trình nóng chảy nhiệt phân, điện phân, và nghiền bi, mà liên quan đến mức tiêu thụ năng lượng cao và tạo ra bụi chì PM2.5, bột chì, và florua độc hại, có thể được loại bỏ, và nhờ đó mức tiêu thụ năng lượng có thể được làm giảm đáng kể, tỷ lệ thu hồi chì có thể được cải thiện nhiều, và chi phí nguyên liệu thô cho ắc quy có thể được giảm đáng kể. Sau cùng, ắc quy phế thải và hỏng được tái chế bởi nhà sản xuất ắc quy có thể được sử dụng làm nguyên liệu thô để sản xuất ắc quy mới.

Chì trong bộ ắc quy chì axit chủ yếu bao gồm chì kim loại trong tấm cốt bản cực và miếng dẫn và bột bã chì ở cực dương và cực âm, trong đó, việc thu hồi chì trong bột bã chì là chìa khóa trong toàn bộ quy trình tuần hoàn. Cách để tìm ra phương pháp hữu hiệu để chuyển hóa nhanh và hữu hiệu Pb (10-15% trọng lượng), PbO (10-20% trọng lượng), PbO₂ (25-35% trọng lượng), và PbSO₄ (30-45% trọng lượng) trong bột bã chì thành PbO mà có thể được sử dụng trong điện cực âm hoặc điện cực dương trong ắc quy chì axit là nhiệm vụ khó khăn trong quy trình oxy hóa tái tạo chì.

Như được mô tả trong tài liệu sáng chế hiện tại, các thử nghiệm đã được thực hiện để sản xuất chì oxit từ bột bã chì. Ví dụ, trong đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số CN201210121636.2, nguyên liệu thô (ví dụ, natri cacbonat) và bột bã chì phế thải có phản ứng khử lưu huỳnh, sau đó bột bã chì đã khử lưu huỳnh có phản ứng với dung dịch axit xitric; tiếp theo, bằng quy trình lọc, rửa, và làm khô, thu được chì xitrat; sau đó, chì xitrat được nung để thu được chì oxit siêu mịn. Mặc dù sản phẩm đích trong sáng chế này là PbO, song các nguyên liệu hóa học thô như axit xitric, hydro peroxit, và natri cacbonat, v.v. được tiêu thụ rất nhiều. Do đó, cách tiếp cận này là không kinh tế

khi xem xét từ khía cạnh sử dụng nguyên tử.

Trong đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số CN103374658A, chì oxit siêu mịn được sản xuất từ bột bã chì đã khử lưu huỳnh bằng quy trình ba giai đoạn và phương pháp sản xuất chì oxit siêu mịn được mô tả. Phương pháp này bao gồm: quy trình 1: ngâm chiết bột bã chì đã khử lưu huỳnh trong axit: bột bã chì đã khử lưu huỳnh có phản ứng với axit, trong khi chất khử được bổ sung vào; sau khi phản ứng đã hoàn thành, phân tách rắn-lỏng được thực hiện để thu được dung dịch axit chứa chì; quy trình 2: sản xuất chì cacbonat: dung dịch axit chứa chì có phản ứng với natri cacbonat, và sau đó phân tách rắn-lỏng, rửa, và làm khô được thực hiện để thu được chì cacbonat; quy trình 3: nung: chì cacbonat được nung để thu được chì oxit siêu mịn; chì oxit siêu mịn có thể là PbO , Pb_3O_4 , hoặc hỗn hợp của chúng. Phương pháp này có các dấu hiệu sau: axit nitric hoặc axit axetic với hydro peroxit được sử dụng trong quy trình 1 để ngâm chiết; natri cacbonat được sử dụng trong quy trình 2 để khử lưu huỳnh để thu được chì cacbonat; chì cacbonat được nung và phân hủy trong quy trình 3 để thu được chì oxit.

Trong đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số CN102747227A, phương pháp sản xuất PbO siêu mịn từ nguyên liệu có hoạt tính ở các cực của ắc quy chì axit phế thải và hỏng được mô tả. Nguyên tắc cơ bản của phương pháp này là sử dụng bột bã chì dưới tác động của chất khử và các chất khác, hòa tan bột bã chì trong axit nitric hoặc dung dịch axit clohydric nóng, và sau đó xử lý bột bã chì bằng dung dịch nước hydroxit kim loại hoặc amoniac, để thu được bột PbO siêu mịn đối với điện cực âm của ắc quy chì axit. Tương tự, nhược điểm chính của sáng chế này là: nguyên liệu hóa học thô bao gồm chất khử, axit nitric, axit clohydric, và amoniac, v.v. được tiêu thụ trong quá trình sản xuất PbO ; do đó, quá trình sản xuất PbO là không kinh tế khi xem xét từ khía cạnh tận dụng nguyên tử kinh tế.

Tương tự, trong đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số CN102820496A, phương pháp sản xuất hợp chất chì mức độ nano từ bột bã chì trong bộ ắc quy chì axit phế thải và hỏng được mô tả, phương pháp này bao gồm các bước sau: (1) trộn bột bã chì, natri axetat, và axit axetic với H_2O_2 theo tỷ lệ thích hợp, và kiểm soát chúng để có phản ứng trong 6-10 giờ ở $20-30^{\circ}C$ trong khi khuấy. Sau khi phản ứng hoàn thành, phân tách rắn-lỏng được thực hiện, và độ pH của dung dịch được điều chỉnh đến 7,1-7,3, và sau đó việc lọc được thực hiện để thu được tinh thể chì axetat; (2) nung tinh thể chì axetat trong 2-3 giờ ở $250-350^{\circ}C$, để thu được bột PbO cỡ nano. So với phương pháp được mô

tả trong đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số CN103374657A, trong phương pháp này, axit xitric được thay bằng axit axetic là rẻ hơn. Tuy nhiên, vấn đề về tận dụng nguyên tử kinh tế vẫn tồn tại trong phương pháp này.

Các tài liệu sáng chế khác bao gồm CN101514395A, và phương pháp được mô tả bao gồm: bổ sung dung dịch axit oxalic bão hòa vào bã chì mịn thu được từ bộ ắc quy chì axit phế thải để có phản ứng ở 25-65°C, và sau đó lọc để thu được kết tủa; xử lý kết tủa bằng lượng dư 30% axit nitric ở 40-45°C, và sau đó lọc để thu được kết tủa, và kiểm soát kết tủa để có phản ứng với 4% trọng lượng dung dịch amoni cacbonat ở 25-65°C, và sau đó lọc để thu được kết tủa; bổ sung kết tủa vào HNO₃ tái chế và để kết tủa hòa tan ở 40-45°C cho đến khi không còn bọt khí được tạo thêm nữa, và sau đó lọc để thu được dịch lọc, bổ sung 25% amoniac vào dịch lọc để có phản ứng, lọc để thu được kết tủa và rửa kết tủa đến trạng thái trung hòa, và cuối cùng làm khô và nung kết tủa để thu được chì oxit.

Như nêu trên, bột bã chì phế thải chủ yếu chứa bốn thành phần: Pb, PbO, PbO₂, và PbSO₄. Hàm lượng (phần trăm trọng lượng) của Pb, PbO, PbO₂, và PbSO₄ thay đổi theo bột bã chì phế thải khác nhau, do tiêu chuẩn để vớt bỏ ắc quy và thành phần ắc quy của các nhà sản xuất khác nhau. Thông thường, hàm lượng là: 10-15% trọng lượng Pb, 10-20% trọng lượng PbO, 25-35% trọng lượng PbO₂, và 30-45% trọng lượng PbSO₄. Vì chì trong điện cực âm của ắc quy có xu hướng bị oxy hóa thành PbO trong không khí trong quá trình loại bỏ ắc quy, hàm lượng của Pb trong điện cực âm thường thấp hơn so với trong điện cực dương, dẫn đến PbO₂ tương đối dư. Quy trình hiện nay chủ yếu gồm ba giai đoạn: Thứ nhất, Pb, PbO, PbO₂ và PbSO₄ trong bột bã chì được chuyển hóa thành muối chì hòa tan và PbSO₄. Thứ hai, muối chì hòa tan và PbSO₄ được chuyển hóa thành chì xitrat hoặc PbCO₃, hoặc tương tự. Thứ ba, chì xitrat hoặc PbCO₃ hoặc chì axetat được nung để thu được chì oxit.

Có thể thấy từ phần mô tả trên: đối với sản phẩm đích, thực tế là chì PbSO₄ trong bột bã chì phải được khử lưu huỳnh để tạo thành PbO, trong khi tất cả ba thành phần khác (Pb, PbO, và PbO₂) là giống với PbO về cấu trúc, và PbO có thể thu được bằng cách di chuyển nguyên tử O. Không may là, trong các phương pháp hiện nay, bên cạnh việc chì sulfat được khử lưu huỳnh bằng axit xitric và sau đó nung để chuyển hóa, ba thành phần còn lại được xử lý bằng cách đầu tiên là ngâm chiết trong axit phức (ví dụ, khử sơ bộ H₂O₂ + axit axetic được thực hiện để tạo thành (CH₃CO₂)₂Pb), sau đó xử lý

bằng cách kết tủa lại Na_2CO_3 để tạo thành PbCO_3 , và cuối cùng là PbCO_3 được nung để thu được PbO . Do thực tế là sản phẩm đích là PbO , tất cả nguyên liệu thô được bổ sung trong quá trình đó, kể cả H_2O_2 , CH_3COOH , và Na_2CO_3 , v.v., đều được rửa, việc này là không kinh tế khi xem xét từ khía cạnh tận dụng nguyên tử kinh tế.

Nhóm nghiên cứu do Pan Junqing đứng đầu đã thực hiện nghiên cứu thêm để cải thiện việc tận dụng nguyên tử kinh tế trong quá trình chuyển hóa chì thứ cấp, và đã mô tả phương pháp mới để tận dụng bột bã chì trong ắc quy chì axit trong đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số CN103146923A. Phương pháp này bao gồm năm quy trình sau: 1. gia nhiệt bột bã chì trong ắc quy chì axit và bột chì để có phản ứng trộn pha rắn; 2. tiến hành khử lưu huỳnh trong kiềm trong dung dịch NaOH A; 3. ngâm chiết sản phẩm đã khử lưu huỳnh bằng dung dịch NaOH B, để thu được dung dịch kiềm chứa chì và bã lọc, và sau đó xử lý bằng cách tinh chế và kết tinh làm nguội để thu được chì oxit; 4. tận dụng dung dịch NaOH C để tiến hành quá trình tái kết tinh để thu được tinh thể PbO với độ tinh khiết cao hơn; 5. sau khi khử lưu huỳnh, bổ sung NaOH trong dung dịch NaOH A để kết tủa các tinh thể natri sulfat; theo cách tiếp cận này, chu kỳ khử lưu huỳnh bằng NaOH được tạo ra, với natri sulfat là sản phẩm phụ. Các dấu hiệu của phương pháp này bao gồm: đối với bốn thành phần của bột bã chì, đầu tiên, Pb và PbO_2 được tận dụng để thu được trực tiếp PbO ở trạng thái rắn, và PbO_2 dư trong bột bã chì phế thải được tiêu thụ bằng cách bổ sung Pb ; thứ hai, chỉ PbSO_4 trong bột bã chì được khử lưu huỳnh để tạo thành PbO và Na_2SO_4 ; cuối cùng, dung dịch NaOH được tận dụng để kiểm soát PbO để thực hiện việc tái kết tinh, và nhờ đó thu được chất rắn PbO tinh khiết hơn. Phương pháp này sử dụng phản ứng kinh tế nguyên tử giữa Pb và PbO_2 và tinh chế PbO bằng cách tái kết tinh trong dung dịch NaOH . Nguyên liệu thô NaOH , nguyên liệu này được tiêu thụ chủ yếu, chỉ được sử dụng để khử lưu huỳnh PbSO_4 trong bột bã chì. Do đó, không giống các quy trình khác trong đó tất cả các thành phần trong bột bã chì được chuyển hóa thành muối chì và sau đó được khử lưu huỳnh, quy trình được mô tả trong tài liệu sáng chế này sử dụng công nghệ thu hồi chì oxit mới từ khía cạnh tận dụng nguyên tử kinh tế. Qua hơn một năm nghiên cứu bởi nhóm nghiên cứu, phát hiện được rằng phương pháp này vẫn có nhiều nhược điểm mà phải được loại bỏ bằng cách cải tiến thêm, bao gồm:

1. Sơ đồ quy trình dài: năm bước cần phải có trong quy trình này, trong đó ba dung dịch NaOH phải được sử dụng để xử lý theo chu kỳ, trong đó, dung dịch NaOH A

dùng để khử lưu huỳnh, dung dịch NaOH B dùng để ngâm chiết, và dung dịch NaOH C dùng để tái kết tinh và NaOH được bổ sung để kết tủa natri sulfat. Do đó, rất cần thiết để đơn giản hóa quy trình và nhờ đó giảm chi phí thu hồi và tiêu thụ năng lượng.

2. PbSO_4 không tham gia trong phản ứng trước/sau khi gia nhiệt, trong quá trình chuyển hóa pha rắn ở nhiệt độ cao của bột bã chì trong giai đoạn thứ nhất. PbSO_4 , chiếm 30-45% trọng lượng của tổng trọng lượng của bột bã chì, được trộn lẫn với Pb và PbO_2 và được gia nhiệt không đáng kể, dẫn đến lãng phí năng lượng; ngoài ra, một lượng lớn chì sulfat có trong bột bã chì tạo ra phản ứng tiếp xúc pha rắn không hoàn toàn giữa Pb và PbO_2 , và do đó một lượng đáng kể các hạt Pb hoặc PbO_2 vẫn còn trong sản phẩm. Do đó, rất quan trọng để loại bỏ tác dụng bất lợi của PbSO_4 hoặc chuyển hóa PbSO_4 thành tiền chất PbO trước khi xử lý nhiệt.

3. Như đối với quy trình hiện nay, sản phẩm PbO có thể thu được nhờ bốn quy trình, tức là, nung - khử lưu huỳnh - ngâm chiết - kết tinh. Quy trình này là rất dài. Nghiêm trọng hơn là, một số chất phụ gia hữu ích trong bột bã chì phế thải, như bari sulfat siêu mịn, bị loại bỏ ở dạng tạp chất trong quy trình này. Đã biết rõ rằng bari sulfat siêu mịn được bổ sung ở dạng chất làm trương trong bột bã chì của điện cực âm trong quá trình sản xuất ắc quy chì axit hiện nay, để cải thiện tuổi thọ của bản điện cực âm của ắc quy chì axit. Bari sulfat còn lại trong bột bã chì phế thải nên được tận dụng một cách thích hợp để tạo ra trực tiếp PbO chứa lượng cụ thể của bari sulfat ở dạng nguyên liệu phức hợp điện cực âm cần cho quá trình sản xuất điện cực âm của ắc quy chì axit, nhờ đó tận dụng hai thành phần (chì oxit và bari sulfat) trong bột bã chì phế thải theo cách hợp nhất.

Tóm lại, nhiệm vụ cấp bách là phát minh ra quy trình ngắn gọn cải tiến để nhanh chóng thu được phức chất PbO và giữ thành phần bari sulfat trong bột bã chì ở dạng chất phụ gia hữu ích đối với chì oxit, và, trên cơ sở đó, bổ sung bari sulfat với lượng thích hợp để đáp ứng nhu cầu sản xuất của nguyên liệu hoạt tính đối với điện cực âm của ắc quy chì axit. Theo cách này, không chỉ thành phần chì trong bột bã chì có thể được tận dụng, mà cả chất phụ gia bari sulfat có thể được thu hồi, và nhờ đó toàn bộ giá trị tái chế của bột bã chì có thể được cải thiện nhiều.

Patent Mỹ số US 7,507,496 B1 mô tả quy trình thu hồi chì oxit từ bột bã đã sử dụng của ắc quy chì axit đã cạn với bước xử lý bột bã đã sử dụng thu được từ ắc quy chì

axit đã cạn bằng dung dịch kiềm hydroxit để thu được dịch lọc và bã lọc, và bước gia nhiệt bánh lọc thu được từ bước trước để thu được chì đỏ (Pb_3O_4) hoặc gia nhiệt bánh lọc thu được từ bước trước để thu được chì monoxit gần như tinh khiết tức là chuyển hóa bã lọc thành chì oxit.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp cải tiến để thu hồi chì oxit chứa bari sulfat ở dạng chì oxit dùng cho điện cực âm của ắc quy chì axit trực tiếp từ bột bã chì phế thải, phương pháp này phải khắc phục được những hạn chế của quy trình thu hồi chì oxit từ bột bã chì phế thải hiện nay trong giải pháp kỹ thuật đã biết, tức là, sơ đồ quy trình đã biết thì dài và chất phụ gia bari sulfat không được tận dụng.

Sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi trực tiếp chì oxit đối với điện cực âm của ắc quy chì axit từ bột bã chì phế thải, phương pháp này bao gồm các bước sau:

(1) kiểm soát bột bã chì phế thải để tiếp xúc với chất khử lưu huỳnh chứa bari trong điều kiện phản ứng khử lưu huỳnh, và tiến hành phân tách rắn-lỏng đối với hỗn hợp thu được từ phản ứng tiếp xúc, để thu được dịch lọc và bã lọc;

(2) kiểm soát bã lọc để có phản ứng chuyển hóa ở nhiệt độ $350-750^{\circ}\text{C}$, để chuyển hóa thành phần chứa chì trong bã lọc thành chì oxit.

trong đó chất khử lưu huỳnh chứa bari là dung dịch NaOH và/hoặc KOH chứa hợp chất bari và/hoặc bari sulfat hòa tan, và

trong đó phản ứng chuyển hóa trong bước (2) được tiến hành khi có mặt chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử mà được bổ sung vào bước (1) và/hoặc bước (2).

Phương pháp được đề xuất theo sáng chế có các ưu điểm chính sau:

(1) bằng cách xử lý bột bã chì phế thải bằng quá trình khử lưu huỳnh đầu tiên và sau đó là quá trình chuyển hóa nhiệt phân, nên mức tiêu thụ năng lượng nhiệt không đáng kể do chì sulfat chiếm 30-45% trọng lượng của bột bã chì phế thải ở dạng chì phi chì cho nhiệt được tránh một cách hiệu quả;

(2) hạn chế của phản ứng không hoàn toàn của Pb và PbO_2 do rất nhiều chì sulfat trộn lẫn với Pb và PbO_2 trong bã cao chì được loại trừ;

(3) thành phần $\text{Pb}(\text{OH})_2$ được tạo ra trong quá trình khử lưu huỳnh sơ bộ chì sulfat có thể bị phân hủy bằng nhiệt tận dụng hoàn toàn nhiệt được tạo ra trong phản ứng kinh tế nguyên tử thông thường của $\text{Pb} + \text{PbO}_2 = 2\text{PbO}$, sao cho đạt được hiệu quả chuyển hóa Pb-PbO_2 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ và PbO_2 dư trong bột bã chì cùng nhau thành PbO trong một bước của phản ứng chuyển hóa nhiệt, và nhờ đó về cơ bản đạt được hiệu quả thu hồi PbO chỉ bằng hai quy trình (khử lưu huỳnh sơ bộ và chuyển hóa kinh tế nguyên tử);

(4) bằng cách khử lưu huỳnh sơ bộ bột bã chì phế thải để loại bỏ chì sulfat, hoạt tính PbO_2 trong bột bã chì đã được khử lưu huỳnh được cải thiện, và PbO_2 với hoạt tính cải thiện có thể oxy hóa các chất phụ gia hữu cơ như axit humic và natri lignosulfonat, v.v., trong bột bã chì phế thải trong quá trình chuyển hóa trong bước (2); hoạt tính cao của PbO_2 có thể là do bề mặt hoạt động tiếp xúc lớn hơn sau khi rất nhiều chì sulfat tiếp xúc đầu tiên trên bề mặt được loại bỏ trong bột bã chì và nhờ đó đặc tính oxy hóa được cải thiện;

(5) thành phần hoạt tính trong điện cực dương của ắc quy chì axit không chứa bari sulfat, trong khi thành phần hoạt tính trong điện cực âm thường chứa chất phụ gia bari sulfat với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5%; thông qua quá trình khử lưu huỳnh và chuyển hóa, bột PbO thu được từ bột bã chì phế thải trong cực điện cực dương và điện cực âm, và hàm lượng của bari sulfat trong bột PbO được pha loãng đến mức nhất định, thường thấp bằng 0,2-0,8%, do sự tồn tại của PbO sau khi bột bã chì trong cực điện cực dương được chuyển hóa. Các thử nghiệm ắc quy đã chỉ ra rằng hàm lượng bari sulfat chính xác trong PbO thu được bằng quy trình thu hồi có thể được xác định bằng cách phân tích, và sau khi bari sulfat được bổ sung vào với lượng thích hợp theo nhu cầu của thành phần điện cực âm ắc quy, PbO thu được có thể được dùng làm nguyên liệu thô cho điện cực âm của ắc quy chì axit mới.

Trên cơ sở đó, theo sáng chế, lượng thích hợp của hợp chất bari và/hoặc bari sulfat hòa tan được bổ sung vào dung dịch kiềm khử lưu huỳnh NaOH , KOH , hoặc hỗn hợp dung dịch NaOH và KOH , và, bằng cách sử dụng khuấy cơ học hoặc tác động trộn nghiền bi trong quá trình khử lưu huỳnh, hợp chất bari và/hoặc bari sulfat hòa tan thêm vào được bổ sung trực tiếp vào bột bã chì ở dạng chất phụ gia bari sulfat cuối cùng.

Phương pháp được ưu tiên được mô tả trong sáng chế là phương pháp cải tiến mà có thể bổ sung một cách hiệu quả bari sulfat trong quá trình khử lưu huỳnh của bột

bã chì phế thải. Phương pháp này bao gồm: chất khử lưu huỳnh được dùng trong bước (1) là dung dịch NaOH và/hoặc KOH mà chứa hợp chất bari và/hoặc bari sulfat hòa tan. Phương pháp được ưu tiên hơn là hòa tan hợp chất bari hòa tan trong dung dịch chất kiềm khử lưu huỳnh NaOH và/hoặc KOH, và tốt hơn là hợp chất bari hòa tan được chọn từ một hoặc nhiều bari hydroxit, bari nitrat, bari perclorat, bari clorua, và bari axetat, trong đó, tốt hơn nếu nồng độ (phần trăm trọng lượng) của hợp chất bari hòa tan nằm trong khoảng từ 0,001 đến 15% (tính theo tổng trọng lượng của chất khử lưu huỳnh). Phương pháp này tận dụng ion sulfat trong chì sulfat và ion bari được tạo ra bởi hợp chất bari hòa tan để có phản ứng kết tủa ion, và nhờ đó thu được kết tủa bari sulfat, kết tủa này không tan so với chì sulfat. Các thử nghiệm đã chỉ ra: hiệu quả sẽ lớn hơn nếu hợp chất bari hòa tan có trong chất khử lưu huỳnh là bari hydroxit, có thể là do phản ứng sau:



Thấy được từ phản ứng (1) là bari hydroxit có thể tạo ra tác dụng khử lưu huỳnh và bổ sung bari sulfat cùng một lúc.

Hơn nữa, trong bước (1) của sáng chế, quá trình khử lưu huỳnh của bột bã chì phế thải có thể được thực hiện bằng quá trình khuấy hiện có trong thiết bị phản ứng. Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, quy trình nghiền bi ướt được sử dụng để thực hiện quá trình khử lưu huỳnh trong bước (1), và nhờ đó thu được các ưu điểm sau:

(1) Quy trình nghiền bi và khử lưu huỳnh một bước được sử dụng để khắc phục nhược điểm mà hai quy trình (nghiền sơ bộ và khử lưu huỳnh kết hợp với khuấy trong thiết bị phản ứng chứa bột bã chì phế thải) cần phải có trong giải pháp kỹ thuật đã biết. Vì thực tế là bột bã chì phế thải thường chứa thành phần axit sulfuric có trong axit chì, 10-50ppm tạp chất Fe thường được cho vào bột bã chì phế thải trong quy trình nghiền sơ bộ cơ học trong giải pháp kỹ thuật đã biết, điều này có ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng của bột chì oxit thu hồi. Bằng quy trình nghiền bi và khử lưu huỳnh trong dung dịch kiềm NaOH và/hoặc KOH trong quy trình cải tiến được bộc lộ theo sáng chế, không chỉ hai chức năng (nghiền sơ bộ và khử lưu huỳnh có khuấy) đối với bột bã chì phế thải được thực hiện trực tiếp trong một thiết bị phản ứng nghiền bi, mà cả bụi nghiền chứa chì trong quy trình nghiền cơ học trong giải pháp kỹ thuật đã biết được

tránh một cách đáng kể, và nhờ đó đạt được tác dụng bảo vệ môi trường.

(2) Với bi ziriconi hoặc bi mã nã làm vật liệu mài mòn trong điều kiện kiềm, việc bao gồm kim loại tạp (ví dụ, Fe) có thể được ngăn một cách hữu hiệu, và nhờ đó đề xuất cơ sở của quy trình để tạo ra chì oxit cao cấp.

(3) Nhờ quy trình nghiền bi ướt, không chỉ thành phần Pb và PbO_2 trong bột bã chì phế thải được trộn hoàn toàn, mà cả một phần Pb và PbO_2 có lượng nhỏ phản ứng kinh tế nguyên tử và quá trình chuyển hóa trong quy trình tiếp xúc nghiền bi, điều này là hữu ích cho phản ứng kinh tế nguyên tử nhanh và triệt để tiếp theo và có thể tiết kiệm thời gian cần cho phản ứng kinh tế nguyên tử ở nhiệt độ cao.

Mặc dù Pb và PbO_2 có thể được chuyển hóa thành PbO bằng phản ứng kinh tế nguyên tử ở nhiệt độ cao, để đẩy nhanh thêm phản ứng và cải thiện mức độ phản ứng giữa Pb và PbO_2 , chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử được bổ sung trong quy trình khử lưu huỳnh và chuyển hóa bột bã chì trong bước (1) hoặc quy trình trong bước (2), để hoạt hóa Pb và PbO_2 trong bột bã chì được chuyển hóa thành PbO nhanh hơn.

Nhờ nghiên cứu chuyên sâu hơn, tác giả sáng chế đã phát hiện: bằng cách làm nguội nguyên liệu sau quá trình chuyển hóa nền kinh tế nguyên tử với tốc độ làm nguội riêng biệt, không chỉ loại bỏ được sản phẩm phụ Pb_3O_4 được tạo ra từ quá trình oxy hóa PbO bằng oxy trong không khí trong quy trình làm nguội, mà còn làm giảm được sự kết tụ nguyên liệu ở nhiệt độ cao, và nhờ đó rút ngắn được thời gian nghiền tiếp theo cần phải có. Phương pháp được mô tả theo sáng chế còn sử dụng quá trình làm nguội bằng sương trực tiếp đối với PbO ở nhiệt độ cao, tức là, sử dụng sự hấp thụ nhiệt rất lớn và tác dụng làm nguội và tác dụng crackinh kép của khí được tạo ra bằng cách khí hóa sương lỏng 2-50 μm trên bề mặt PbO; do đó, không chỉ việc làm nguội PbO được tăng tốc, mà cả sự phân hủy nhiệt phân nguyên liệu PbO được hoạt hóa. Thông thường, lượng phun sương nằm trong khoảng từ 0,3-50% trọng lượng chì oxit, và tốt hơn nếu chất lỏng làm nguội là một hoặc nhiều trong số nước, etanol, metanol, và axeton. Việc phun sương được dừng khi nhiệt độ giảm xuống 100-240°C.

Trong các thử nghiệm chuyên sâu tiếp theo, bằng cách bổ sung NaOH và/hoặc KOH vào dịch lọc đã khử lưu huỳnh, nồng độ của NaOH và/hoặc KOH được thu hồi đến 90-150% nồng độ ban đầu trong bước (1); do đó, sản phẩm natri sulfat và/hoặc kali

sulfat kết tủa có thể thu được một cách trực tiếp, và có thể thu được dung dịch NaOH và/hoặc KOH mà có thể được sử dụng đều đặn cho quá trình khử lưu huỳnh trong bước (1), và nhờ đó sử dụng tuần hoàn nguyên liệu NaOH và/hoặc KOH và việc kết tinh natri sulfat và/hoặc kali sulfat mà không cần làm bay hơi có thể được thực hiện.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết theo một vài phương án. Cần phải hiểu rõ rằng các phương án được mô tả ở đây chỉ được đề xuất để mô tả và giải thích sáng chế, mà không làm giới hạn sáng chế.

Theo sáng chế, phương pháp thu hồi trực tiếp chì oxit dùng cho điện cực âm của ắc quy chì axit từ bột bã chì phế thải được đề xuất, phương pháp này bao gồm các bước sau:

(1) kiểm soát bột bã chì phế thải để tiếp xúc với chất khử lưu huỳnh trong điều kiện phản ứng khử lưu huỳnh, và tiến hành phân tách rắn-lỏng đối với hỗn hợp thu được từ phản ứng tiếp xúc, để thu được dịch lọc và bã lọc;

(2) kiểm soát bã lọc để có phản ứng chuyển hóa ở nhiệt độ 350-750°C, để chuyển hóa thành phần chứa chì trong bã lọc thành chì oxit.

Trong phương pháp theo sáng chế, trong bước (1), quy trình tiếp xúc giữa bột bã chì phế thải và chất khử lưu huỳnh có thể được thực hiện bằng quy trình khử lưu huỳnh thông thường trong thiết bị phản ứng, hoặc được thực hiện bằng quy trình nghiền bi ướt, với mục đích nghiền nhanh các hạt lớn trong bột bã chì và đạt được tác dụng loại bỏ hoàn toàn chì sulfat khỏi bột bã chì phế thải.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện: bằng cách kiểm soát bột bã chì phế thải và chất khử lưu huỳnh (cụ thể là, dung dịch NaOH) để trộn và tiếp xúc trong quy trình nghiền bi ướt, tỷ lệ hiệu suất của PbO và độ tinh khiết của sản phẩm PbO có thể được cải thiện nhiều sau đó, và thời gian cần để tiếp xúc trong bước (1) tiếp theo có thể được rút ngắn. Do đó, tốt hơn nếu việc tiếp xúc giữa bột bã chì phế thải và chất khử lưu huỳnh theo sáng chế được thực hiện bằng quy trình trộn và nghiền bi ướt. Tốt hơn, nếu các điều kiện nghiền bi bao gồm: tính theo 1.000g bột bã chì phế thải, khối lượng của bi là 5-500g, tốt hơn là 3-300g, số lượng bi là 5-100, thời gian nghiền bi là 0,1-200 phút, tốt hơn là 0,5-60 phút, nhiệt độ phản ứng nghiền bi được kiểm soát ở -5°C đến 105°C,

tốt hơn là từ 10 đến 80°C. Tốt hơn, nếu bi là bi ziriconi hoặc bi mã não.

Theo sáng chế, chất khử lưu huỳnh có thể là nguyên liệu bất kỳ đã biết mà có thể có phản ứng với chì sulfat trong bột bã chì phế thải để tạo ra sulfat hòa tan và chì oxit hoặc chì hydroxit trong lĩnh vực này, và tốt hơn là dung dịch NaOH và/hoặc KOH, tốt hơn nữa là dung dịch NaOH. Tốt hơn, nếu nồng độ của dung dịch NaOH và/hoặc KOH là 4-23% trọng lượng.

Theo một phương án được ưu tiên theo sáng chế, dung dịch NaOH và/hoặc KOH làm chất khử lưu huỳnh còn chứa hợp chất bari và/hoặc bari sulfat hòa tan. Tính theo tổng trọng lượng của chất khử lưu huỳnh, hàm lượng của hợp chất bari và/hoặc bari sulfat hòa tan có thể nằm trong khoảng từ 0,001 đến 15% trọng lượng. Theo sáng chế, hợp chất bari hòa tan có thể là một hoặc nhiều bari hydroxit, bari nitrat, bari perclorat, bari clorua, và bari axetat, và tốt hơn là bari hydroxit. Nếu dung dịch NaOH và/hoặc KOH mà làm chất khử lưu huỳnh chứa bari hydroxit, bari hydroxit có thể đạt được tác dụng kép gồm khử lưu huỳnh và bổ sung bari sulfat.

Mặc dù dung dịch natri sulfat và/hoặc kali sulfat nồng độ cao có thể thu được trực tiếp từ dung dịch kiềm nồng độ cao (ví dụ, dung dịch NaOH và/hoặc KOH) sau phản ứng, khó để phân tán hoàn toàn bột bã chì phế thải trong dung dịch NaOH và/hoặc KOH quá ít; do đó, nguyên liệu sẽ rất nhớt trong quy trình khuấy. Nhờ số lượng thử nghiệm lớn, xác định được rằng nồng độ của dung dịch NaOH và/hoặc KOH theo sáng chế tốt hơn là 4-23% trọng lượng, để duy trì tỷ lệ rắn-lỏng thích hợp giữa NaOH và/hoặc KOH và bột bã chì phế thải và độ nhớt khuấy thích hợp và thu được nước cái của natri sulfat và/hoặc kali sulfat ở nồng độ thích hợp.

Trong bước (1), thường thì lượng cụ thể hoặc lượng hơi dư của chất khử lưu huỳnh (tốt hơn là dung dịch NaOH và/hoặc KOH) được sử dụng theo hàm lượng của chì sulfat trong bột bã chì. Thông thường, tỷ lệ theo hệ số tỷ lệ nằm trong khoảng từ 101 đến 150%. Nếu lượng chất khử lưu huỳnh bổ sung là không đủ, thì một ít $PbSO_4$ sẽ còn lại, và tác dụng khử lưu huỳnh sẽ bị điều chỉnh; nếu lượng bổ sung chất khử lưu huỳnh là dư, thì chất khử lưu huỳnh dư sẽ làm hòa tan PbO và tăng hàm lượng Pb trong dịch lọc; ngoài ra, chất khử lưu huỳnh dư sẽ làm giảm lượng natri sulfat và/hoặc kali sulfat trong nước cái và giảm tỷ lệ thu hồi natri sulfat và/hoặc kali sulfat mỗi chu kỳ trong các quy trình tiếp theo, hoặc cần phải có quy trình làm bay hơi khác để đảm bảo

natri sulfat có thể kết tủa đáng kể.

Trong phương pháp theo sáng chế, quy trình chuyển hóa chì trong bước (2), trong đó phản ứng chuyển hóa nền kinh tế nguyên tử là nòng cốt, chủ yếu bao gồm ba phản ứng sau:

- (1) Pb và PbO_2 trong bã lọc tạo thành PbO nhờ phản ứng kinh tế nguyên tử;
- (2) PbO_2 dư được phân hủy thành PbO;
- (3) Pb(OH)_2 thu được bằng cách khử lưu huỳnh bị phân hủy thành PbO.

Tác giả sáng chế đã phát hiện rằng: nếu thời gian phản ứng trong bước (2) được kiểm soát trong vòng 3-70 phút, tốt hơn là trong vòng 5-40 phút, Pb-PbO₂, Pb(OH)₂, và PbO₂ dư có thể được chuyển hóa hoàn toàn thành PbO.

Trong phương pháp theo sáng chế, tốt hơn nếu phản ứng chuyển hóa trong bước (2) được thực hiện với sự có mặt của chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử. Lượng dư chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử có thể hoạt hóa quá trình chuyển hóa bột bã chì phế thải sau khi khử lưu huỳnh thành PbO một cách nhanh chóng và hoàn toàn, và có thể rút ngắn thời gian chuyển hóa cần có trong bước (2). Chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử có thể được bổ sung trong bước (1) và/hoặc bước (2).

Theo sáng chế, chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử có thể là chất bất kỳ mà có thể phản ứng với PbO₂ để tạo thành PbO, ví dụ, chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử có thể là một hoặc nhiều trong số bột kim loại, bột cacbon, naphtalen, long não, ure, và than hoạt tính chứa 0,5-95% trọng lượng PbO, hoặc hỗn hợp gồm một hoặc nhiều chất nêu trên và β -chì peroxit được trộn với tỷ lệ trộn bất kỳ. Bột kim loại có thể là một hoặc nhiều trong số bột chì, bột bari, bột kẽm, bột natri, bột lithi, bột kali, bột nhôm, bột magie, bột mangan, bột thiếc, bột niken, và bột stibi. Tốt hơn, nếu đường kính hạt của chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử được kiểm soát ở cỡ rây 80-600.

Theo một phương án được ưu tiên theo sáng chế, chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử là hỗn hợp bột chì và β -chì peroxit, và tỷ lệ trọng lượng của bột chì so với β -chì peroxit là 1:0,05-2. Bằng chất tăng xúc tác được ưu tiên cho phản ứng kinh tế nguyên tử, phản ứng có thể được tiến hành một cách nhanh chóng, và chi phí thấp.

Lượng chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử có thể được chọn nếu cần, miễn là nó đảm bảo rằng quy trình chuyển hóa nêu trên có thể được thực hiện đầy đủ. Tốt hơn, nếu lượng chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử nằm trong khoảng từ 0,05-30% trọng lượng của tổng trọng lượng bã lọc thu được trong bước (1), tốt hơn là từ 0,5-25% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 1 đến 20% trọng lượng.

Tác giả sáng chế đã phát hiện: trong trường hợp mà chất khử lưu huỳnh là dung dịch NaOH và/hoặc KOH, bằng cách bổ sung NaOH và/hoặc KOH vào dịch lọc thu được trong bước (1) để làm tăng nồng độ của NaOH và/hoặc KOH trong dịch lọc đến 90-150% nồng độ trước khi tiếp xúc, natri sulfat và/hoặc kali sulfat được tạo ra trong phản ứng khử lưu huỳnh trong bước (1) có thể kết tủa trực tiếp, và nhờ đó sản phẩm natri sulfat và/hoặc kali sulfat có thể thu được bằng quy trình phân tách rắn-lỏng đơn giản, và dịch lọc (dung dịch NaOH và/hoặc KOH) có thể được tái chế và tái sử dụng trực tiếp. Do đó, tốt hơn nếu phương pháp được đề xuất theo sáng chế còn bao gồm: bổ sung NaOH và/hoặc KOH vào dịch lọc thu được trong bước (1), và kiểm soát nồng độ của NaOH và/hoặc KOH trong dịch lọc thu được đến 90-150% nồng độ trước khi tiếp xúc.

Hơn nữa, tác giả sáng chế đã phát hiện rằng: bằng cách làm nguội sản phẩm chuyển hóa thu được trong bước (2) với tốc độ làm nguội thích hợp, mặt khác, dạng kết tinh của sản phẩm PbO có thể được giữ chủ yếu ở dạng cấu trúc α , mặt khác, sự oxy hóa PbO có thể được ngăn lại. Do đó, tốt hơn nếu phương pháp được đề xuất theo sáng chế còn bao gồm: làm nguội sản phẩm thu được trong bước (2) đến 100-300°C trong vòng 0,5-30 phút, tốt hơn là làm nguội đến 100-150°C trong vòng 1-10 phút. Tốt hơn, nếu phương pháp làm nguội là làm nguội sương lỏng, để thu được tác dụng làm nguội tốt hơn, trong đó, chất làm nguội tốt hơn là một hoặc nhiều trong số nước, metanol, etanol, và axeton. Trong quy trình làm nguội sương lỏng, kích thước của giọt sương tốt hơn là 2-50 μ m.

Bằng phương pháp được đề xuất theo sáng chế, bột bã chì phế thải có thể được chuyển hóa một cách hữu hiệu thành chì oxit mà có thể được dùng cho điện cực âm của ắc quy chì axit, và, không chỉ làm giảm đáng kể mức tiêu thụ năng lượng trong quy trình chuyển hóa, mà còn thu hồi được bari sulfat trong bột bã chì phế thải trong quy trình thu hồi và được dùng làm chất phụ gia cho điện cực âm của ắc quy chì axit mới. Vì phản ứng kinh tế nguyên tử là nòng cốt trong toàn bộ quy trình, nên mức tiêu thụ các

nguyên liệu hóa học thô khác càng được tránh càng tốt; ngoài ra, bằng cách sử dụng nước cái của quy trình khử lưu huỳnh đều đặn, sự ô nhiễm thứ cấp đối với môi trường do sự xả chất lỏng thải chứa chì được tránh, và quá trình sản xuất hoàn toàn khép kín, liên tục và sạch được thực hiện.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn trong một vài ví dụ.

Ví dụ 1

Ví dụ này được đưa ra để giải thích phương pháp thu hồi trực tiếp chì oxit từ bột bã chì phế thải của ắc quy chì axit được sử dụng trong các loại xe điện theo sáng chế.

Nghiên cứu ắc quy hồng và ắc quy phế thải 12V, 12Ah được dùng trong các loại xe điện để thu được bột bã chì phế thải, cân 2kg bột bã chì phế thải làm mẫu để sử dụng trong ví dụ này; bằng cách phân tích, xác định được rằng phần trăm trọng lượng của các thành phần chính trong bột bã chì phế thải là: 21% PbO, 9% Pb, 37% PbSO₄, 31% PbO₂, và 0,5% BaSO₄, và phần còn lại là dung dịch axit sulfuric có nồng độ 12% trọng lượng; hợp chất chì trong bột bã chì phế thải tương đương với 7,79mol PbO.

Quy trình thu hồi chì oxit là như sau:

(1) trộn 2kg bột bã chì phế thải với 2L dung dịch NaOH có nồng độ 8,9% trọng lượng ở 35°C, và tiến hành nghiền bi (tính theo 1.000g bột bã chì phế thải, khối lượng của bi là 300g, bi mã nào được sử dụng) trong 10 phút, và sau đó lọc để thu được dịch lọc và bã lọc;

(2) gia nhiệt bã lọc đến 490°C bằng cách sử dụng phương pháp lập trình nhiệt với tốc độ gia nhiệt là 5°C/phút giữ phản ứng ở 490°C trong 120 phút, để đảm bảo phản ứng được thực hiện một cách đồng nhất và hoàn toàn;

(3) làm nguội sản phẩm thu được trong bước (2) bằng cách làm nguội bằng sương nước trong 1 phút (kích thước của các giọt sương nước là 2-30µm) xuống 150°C, và ngừng phun nước ở nhiệt độ này;

(4) bổ sung NaOH vào dịch lọc thu được trong bước (1), cho đến khi nồng độ NaOH trong dịch lọc đạt 105% nồng độ trước khi tiếp xúc, để làm cho natri sulfat trong dịch lọc kết tủa, và sau đó tiến hành phân tách rắn-lỏng. 0,4kg tinh thể natri sulfat có độ tinh khiết 99,3% thu được nhờ phân tách rắn-lỏng, trong khi một phần natri sulfat còn

lại trong dung dịch NaOH khử lưu huỳnh. Sau khi điều chỉnh nồng độ, dung dịch NaOH có thể được tái sử dụng trong bước (1).

Nghiên sản phẩm thu được trong bước (3) và rây nó bằng rây có cỡ lưới 300, để thu được 1,73kg mẫu PbO thu hồi. Bằng phân tích ICP, xác định được rằng mẫu này chứa 0,55% bari sulfat. Bằng tính toán, xác định được rằng tỷ lệ thu hồi chì là 99,6%, và tỷ lệ thu hồi bari sulfat là 95,5%.

Ví dụ 2

Ví dụ này được đưa ra để giải thích rằng dung dịch NaOH thu được trong bước (4) trong ví dụ 1 theo sáng chế được tái sử dụng trong quá trình khử lưu huỳnh trong bước (1).

Cân 2kg bột bã chì phế thải khác mà giống như bột bã chì phế thải trong ví dụ 1. Quy trình thu hồi PbO tuần hoàn là như sau:

(1) tiến hành nghiền bi và trộn đối với bột bã chì phế thải của axit chì và tất cả dung dịch NaOH thu được trong bước (4) trong ví dụ 1 (bằng cách phân tích chuẩn độ, xác định được rằng nồng độ của dung dịch NaOH là 9,5% trọng lượng) trong 30 phút (tính theo 1.000g bột bã chì phế thải, khối lượng của bi là 130g, và bi ziriconi dioxid được sử dụng), và bổ sung 10,4g bột chì có cỡ rây 300 và 6,0g β -PbO₂ có cỡ rây 300 (độ tinh khiết hóa học) làm chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử trong quá trình nghiền bi, và sau đó lọc để thu được dịch lọc và bã lọc;

(2) gia nhiệt bã lọc đến 490°C bằng cách sử dụng phương pháp lập trình nhiệt độ với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút, giữ phản ứng ở 490°C trong 20 phút, để đảm bảo phản ứng được thực hiện một cách đồng nhất và hoàn toàn;

(3) làm nguội sản phẩm thu được trong bước (2) bằng cách làm nguội bằng sương nước trong 1 phút. (kích thước của các giọt sương nước là 2-30µm) xuống 150°C, và ngừng phun nước ở nhiệt độ này;

(4) bổ sung NaOH vào dịch lọc thu được trong bước (1), cho đến khi nồng độ NaOH trong dịch lọc đạt tới nồng độ bằng 105% trước khi tiếp xúc, để làm cho natri sulfat trong dịch lọc kết tủa, và sau đó tiến hành phân tách rắn-lỏng. 0,55kg tinh thể natri sulfat có độ tinh khiết 99,2% thu được bằng cách phân tách rắn-lỏng, trong khi một phần natri sulfat vẫn còn trong chất lỏng khử lưu huỳnh NaOH. Sau khi điều chỉnh

nồng độ, dung dịch NaOH có thể được tái sử dụng trong bước (1).

Nghiên sản phẩm thu được trong bước (3) và rây nó bằng rây cỡ lưới 300, để thu được 1,75kg mẫu PbO thu hồi. Bằng phân tích ICP, xác định được rằng mẫu này chứa 0,55% bari sulfat. Bằng tính toán, xác định được rằng tỷ lệ thu hồi chì là 99,8%, và tỷ lệ thu hồi bari sulfat là 96,2%.

Ví dụ 3

Cân 2kg bột bã chì phế thải khác mà giống như bột bã chì phế thải trong ví dụ 1. Thành phần của bột bã chì phế thải được nêu trong ví dụ 1.

Quy trình thu hồi chì oxit là như sau:

(1) trộn 2kg bột bã chì phế thải với 2L dung dịch KOH có nồng độ 13% trọng lượng ở 40°C, và tiến hành nghiền bi (tính theo 1.000g bột bã chì phế thải, khối lượng của bi là 300g, bi mã nào được sử dụng) trong 10 phút, và sau đó lọc để thu được dịch lọc và bã lọc;

(2) bổ sung 1,2g bột cacbon có cỡ rây 300 và 0,5g naphtalen vào bã lọc và trộn đều, gia nhiệt hỗn hợp đến 490°C bằng cách sử dụng phương pháp lập trình nhiệt độ với tốc độ gia nhiệt là 5°C/phút, giữ phản ứng ở 490°C trong 40 phút;

(3) làm nguội sản phẩm thu được trong bước (2) bằng cách làm nguội bằng sương nước trong 1 phút (kích thước của các giọt sương nước là 20-30µm) xuống 150°C, và ngừng phun nước ở nhiệt độ này;

(4) bổ sung KOH vào dịch lọc thu được trong bước (1), cho đến khi nồng độ KOH trong dịch lọc đạt tới nồng độ bằng 101% trước khi tiếp xúc, để làm cho kali sulfat trong dịch lọc kết tủa, và sau đó tiến hành phân tách rắn-lỏng. 0,28kg tinh thể kali sulfat có độ tinh khiết 99,3% thu được nhờ phân tách rắn-lỏng, trong khi một phần kali sulfat vẫn còn trong dịch lọc KOH. Sau khi điều chỉnh nồng độ, dịch lọc KOH có thể được tái sử dụng trong bước (1).

Nghiên sản phẩm thu được trong bước (3) và rây nó bằng rây cỡ lưới 300, để thu được 1,732kg mẫu PbO thu hồi. Bằng phân tích ICP, xác định được rằng mẫu này chứa 0,56% bari sulfat. Bằng tính toán, xác định được rằng tỷ lệ thu hồi chì là 99,7%, và tỷ lệ thu hồi bari sulfat là 96,8%.

Ví dụ 4

Chì oxit được thu hồi từ bột bã chì phế thải bằng phương pháp được mô tả trong ví dụ 3, ngoại trừ 20g bột chì có cỡ rây 300 được bổ sung trong bước (2) làm chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử. Theo cách này, thu được 1,75kg mẫu PbO thu hồi. Bằng phân tích ICP, xác định được rằng mẫu này chứa 0,55% bari sulfat. Bằng tính toán, xác định được rằng tỷ lệ thu hồi chì là 99,6%, và tỷ lệ thu hồi bari sulfat là 96,2%.

Ví dụ 5

Chì oxit được thu hồi từ bột bã chì phế thải bằng phương pháp được mô tả trong ví dụ 3, ngoại trừ 4g bột cacbon có cỡ rây 300, 0,3g bột nhôm có cỡ rây 120, và 1g ure được bổ sung trong bước (2) làm chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử. Theo cách này, thu được 1,73kg mẫu PbO thu hồi. Bằng phân tích ICP, xác định được rằng mẫu này chứa 0,56% bari sulfat. Bằng tính toán, xác định được rằng tỷ lệ thu hồi chì là 99,5%, và tỷ lệ thu hồi bari sulfat là 96,9%.

Ví dụ 6

Lấy 2kg bột bã chì phế thải mà giống bột bã chì phế thải được dùng trong ví dụ 1. Hàm lượng (phần trăm trọng lượng) của các thành phần trong bột bã chì phế thải là: 21% PbO, 9% Pb, 37% PbSO₄, 31% PbO₂, và 0,5% BaSO₄, và phần còn lại là dung dịch axit sulfuric có nồng độ 12% trọng lượng. Hợp chất chì trong bột bã chì phế thải là tương đương với 7,79mol PbO.

Quy trình thu hồi chì oxit là như sau:

(1) trộn 2kg bột bã chì phế thải với 2L chất khử lưu huỳnh ở 35°C, trong đó, chất khử lưu huỳnh là dung dịch NaOH có nồng độ 8,8% trọng lượng, trong đó 8g bari hydroxit được bổ sung; sau đó, tiến hành nghiền bi (tính theo 1.000g bột bã chì phế thải, khối lượng của bi là 300g, bi mã nào được sử dụng) trong 10 phút, và sau đó lọc để thu được dịch lọc và bã lọc;

(2) gia nhiệt bã lọc đến 510°C bằng cách sử dụng phương pháp lập trình nhiệt độ với tốc độ gia nhiệt là 5°C/phút, giữ phản ứng ở 510°C trong 60 phút, để đảm bảo phản ứng được thực hiện một cách đồng nhất và hoàn toàn;

(3) làm nguội sản phẩm thu được trong bước (2) bằng cách làm nguội bằng sương nước trong 1 phút (kích thước của các giọt sương nước là 2-30µm) xuống 120°C,

và ngừng phun nước ở nhiệt độ này;

(4) bổ sung NaOH vào dịch lọc thu được trong bước (1), cho đến khi nồng độ NaOH trong dịch lọc đạt tới nồng độ bằng 105% trước khi tiếp xúc, để làm cho natri sulfat trong dịch lọc kết tủa, và sau đó tiến hành phân tách rắn-lỏng. 0,4kg tinh thể natri sulfat có độ tinh khiết bằng 99,3% thu được bằng phân tách rắn-lỏng, trong khi một phần natri sulfat còn lại trong dung dịch NaOH khử lưu huỳnh. Sau khi điều chỉnh nồng độ, dung dịch NaOH có thể được tái sử dụng trong bước (1).

Nghiên sản phẩm thu được trong bước (3) và rây nó bằng rây cỡ lưới 300, để thu được 1,73kg mẫu PbO. Bằng phân tích ICP, xác định được rằng PbO tái chế chứa 0,99% bari sulfat. Bằng tính toán, xác định được rằng tỷ lệ thu hồi chì là 99,6%, và tỷ lệ thu hồi bari sulfat là 96%.

Các phương án được ưu tiên của sáng chế được mô tả chi tiết ở trên, tuy nhiên, sáng chế không bị giới hạn ở các chi tiết cụ thể của các phương án nêu trên, các giải pháp kỹ thuật của sáng chế có thể có các cải biến đơn giản khác nhau nằm trong phạm vi kỹ thuật của sáng chế, và các cải biến đơn giản này đều nằm trong phạm vi của sáng chế. Ngoài ra, cần phải lưu ý rằng mỗi dấu hiệu kỹ thuật cụ thể được mô tả trong các phương án cụ thể nêu trên có thể được kết hợp theo cách thích hợp bất kỳ, mà không tạo ra tình trạng trái ngược. Để tránh việc nhắc lại không cần thiết, các kết hợp có thể có không được giải thích thêm trong sáng chế.

Ngoài ra, các phương án khác của sáng chế cũng có thể được kết hợp theo cách thích hợp bất kỳ, miễn là không nằm ngoài phạm vi của sáng chế, và các kết hợp này sẽ được coi là sự bộc lộ của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp thu hồi trực tiếp chì oxit được dùng cho điện cực âm của ắc quy chì axit từ bột bã chì phế thải, phương pháp này bao gồm các bước sau:

(i) kiểm soát bột bã chì phế thải để tiếp xúc với chất khử lưu huỳnh chứa bari trong điều kiện phản ứng khử lưu huỳnh, và tiến hành phân tách rắn-lỏng đối với hỗn hợp thu được từ phản ứng tiếp xúc, để thu được dịch lọc và bã lọc; và

(ii) kiểm soát bã lọc để có phản ứng chuyển hóa ở nhiệt độ 350-750°C, để chuyển hóa thành phần chứa chì trong bã lọc thành chì oxit,

trong đó chất khử lưu huỳnh chứa bari là dung dịch NaOH và/hoặc KOH chứa hợp chất bari và/hoặc bari sulfat hòa tan, và

trong đó phản ứng chuyển hóa trong bước (ii) được tiến hành khi có mặt chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử, mà được bổ sung ở bước (i) và/hoặc bước (ii).

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nồng độ của dung dịch NaOH và/hoặc KOH nằm trong khoảng từ 4 đến 23% trọng lượng.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hàm lượng của hợp chất bari và/hoặc bari sulfat hòa tan nằm trong khoảng từ 0,001 đến 15% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chất khử lưu huỳnh chứa bari.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó hợp chất bari hòa tan là một hoặc nhiều hợp chất trong số bari hydroxit, bari nitrat, bari perclorat, bari clorua, và bari axetat.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử là một hoặc nhiều chất trong số bột chì, bột bari, bột nhôm, bột natri, bột lithi, bột kali, bột magie, bột niken, bột thiếc, bột stibi, bột kẽm, naphtalen, long não, ure, bột cacbon, và than hoạt tính chứa PbO với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 95% trọng lượng, hoặc hỗn hợp các chất nêu trên và β -chì peroxit được trộn với tỷ lệ trộn bất kỳ.

6. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 5, trong đó lượng chất tăng xúc tác cho phản ứng kinh tế nguyên tử nằm trong khoảng từ 0,05 đến 30% trọng lượng của bã lọc thu được

trong bước (i).

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước: bổ sung chất khử lưu huỳnh chứa bari vào dịch lọc thu được trong bước (i), và kiểm soát nồng độ của chất khử lưu huỳnh chứa bari trong dịch lọc thu được ở 90 đến 150% nồng độ trước khi tiếp xúc.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước: làm nguội sản phẩm thu được trong bước (ii) đến 100-300°C trong thời gian từ 0,5 đến 30 phút, tốt hơn là làm nguội đến 100-150°C trong thời gian từ 1 đến 10 phút.

9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó bước làm nguội được thực hiện bằng cách làm nguội sương lỏng, và chất làm nguội là một hoặc nhiều chất trong số nước, metanol, etanol, và axeton.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó bước tiếp xúc giữa bột bã chì phế thải và chất khử lưu huỳnh chứa bari được thực hiện bằng quy trình nghiền bi ướt và quy trình trộn.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó các điều kiện nghiền bi bao gồm: tính theo 1.000g bột bã chì phế thải, khối lượng bi là từ 5 đến 500g, số lượng bi là từ 5 đến 100, thời gian nghiền bi là từ 0,1 đến 200 phút, và nhiệt độ là từ -5°C đến 105°C.