



(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)



1-0032143

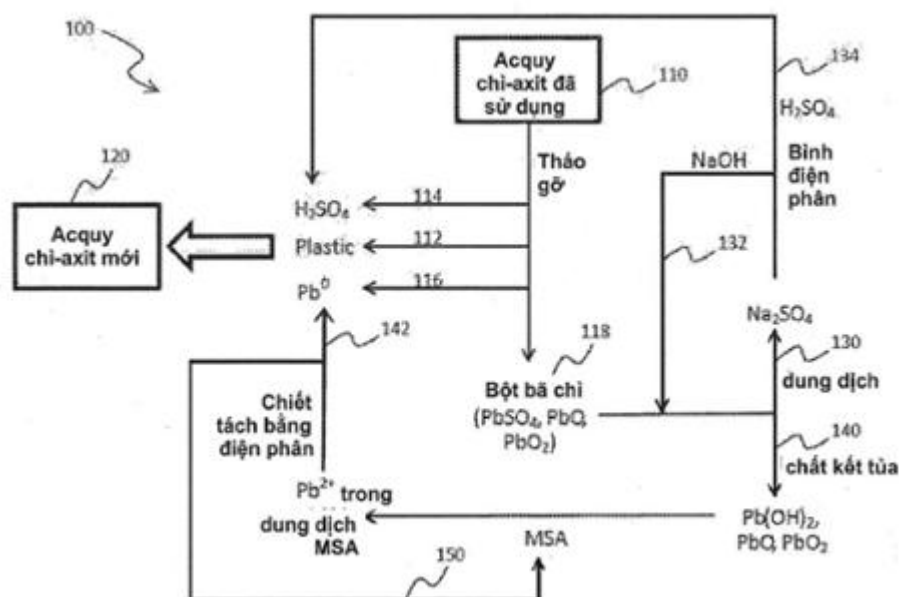
(51)⁸ C25C 1/18; C25C 7/02; H01M 10/54;
C25C 7/06; H01M 10/06; C25C 7/00;
C25C 7/04

(13) B

- (21) 1-2017-05043 (22) 13/05/2016
(86) PCT/US2016/032334 13/05/2016 (87) WO 2016/183429 17/11/2016
(30) 62/160,849 13/05/2015 US; 62/161,068 13/05/2015 US; 62/161,062 13/05/2015 US
(45) 25/06/2022 411 (43) 26/03/2018 360A
(73) AQUA METALS INC. (US)
1010 Atlantic Ave., Suite 101, Alameda, California 94501, United States of America
(72) CLARKE, Stephen R. (US); CLARKE, Robert Lewis (US); DOUGHERTY, Brian (US).
(74) Công ty Luật TNHH WINCO (WINCO LAW FIRM)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA ĐỂ TẠO RA CHÌ CÓ ĐỘ TINH KHIẾT CAO VÀ PHƯƠNG PHÁP TÁI CHẾ ACQUY CHÌ-AXIT

(57) Sáng chế đề cập tới phương pháp điện hóa để tạo ra chì có độ tinh khiết cao và phương pháp tái chế acquy chì-axit. Theo sáng chế, quy trình điện hóa vòng kín để thu hồi chì có độ tinh khiết cao sử dụng hiện tượng hình thành liên tục chì bám dính trên catot từ chất điện phân được sử dụng để hòa tan bột bã chì đã loại sulfat. Tốt hơn là, catot là caot nhôm được vận hành trong axit metan-sulfonic để tạo ra chế phẩm kim loại dạng nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano và sự hình thành chì đioxit ở anot được ngăn chặn bằng cách sử dụng các kết cấu anot hoặc các điều kiện vận hành thích hợp.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới lĩnh vực tái chế các acquy chì-axit và xử lý các vật liệu khác chứa các muối chì, và cụ thể hơn, sáng chế đề cập tới phương pháp điện hóa để tạo ra chì có độ tinh khiết cao và phương pháp tái chế acquy chì-axit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Mô tả về tình trạng kỹ thuật của sáng chế có thể là hữu dụng để hiểu rõ sáng chế. Điều này không có nghĩa là thông tin bất kỳ theo sáng chế đều đề cập tới giải pháp kỹ thuật đã biết hoặc có liên quan tới giải pháp được xác định trong phân yêu cầu bảo hộ, hoặc công bố bất kỳ được mô tả cụ thể hoặc nhắc đến ở đây đều là giải pháp kỹ thuật đã biết của sáng chế. Hơn nữa, tất cả các công bố và đơn đăng ký sáng chế được nêu ở đây được kết hợp bằng cách viện dẫn trong chừng mực như thể từng công bố đơn hoặc tài liệu được xác định cụ thể và riêng biệt để được kết hợp bằng cách viện dẫn. Khi định nghĩa hoặc việc sử dụng một thuật ngữ trong tài liệu tham khảo được kết hợp là không phù hợp hoặc trái ngược hẳn với định nghĩa của thuật ngữ được xác định ở đây, định nghĩa của thuật ngữ này theo sáng chế được áp dụng và định nghĩa của thuật ngữ này theo tài liệu viện dẫn không được áp dụng.

Tương tự nhiều kim loại khác (ví dụ, đồng, vàng, bạc, kẽm, v.v.), chì có thể được thu hồi bằng cách chiết tách bằng điện phân từ các vật liệu chứa chì khác nhau, và đặc biệt là từ bột bã của các acquy chì-axit (LAB). Tốt nhất là, ít nhất một trong số bột bã chì được hòa tan trong chất điện phân, và dung dịch thu được tiếp đó được đưa vào điện phân để thu hồi chì nguyên tố ở catot. Mặc dù tương đối đơn giản về nguyên lý, việc thu hồi chì theo cách kinh tế từ bột bã acquy sao cho thân thiện với môi trường vẫn gặp phải thách thức đáng kể, đặc biệt khi chì cần phải được thu hồi với năng suất cao và có độ tinh khiết cao.

Ví dụ, WO 2015/084950 đề xuất quy trình trong đó bột bã chì từ acquy trước hết được cho phản ứng với axit nitric để biến đổi chì dioxit thành chì nitrat, và trong đó chì sulfat được thu hồi từ dung dịch bằng cách sử dụng axit sulfuric để tái chế axit nitric. Chì sulfat từ bột bã acquy được đưa vào xử lý kiềm để làm kết tủa các chì oxit, sau khi loại bỏ sulfat, được biến đổi thành chì carboxylat là nguyên liệu đối với chì monoxit. Không may là, các quy trình được mô tả trong tài liệu WO 2015/084950 đều phức tạp và có thể không phải luôn cho phép tái chế hoàn toàn và tạo ra chì tinh khiết.

Theo một ví dụ khác, như được mô tả trong tài liệu US 4927510, chì được thu hồi từ bột bã acquy trong quy trình kết hợp trong đó bột bã trước hết được loại lưu huỳnh và tiếp đó chất kết tủa chì được đưa vào ngâm chiết với axit sulfuric đậm đặc. Mặc dù quy trình như vậy làm hòa tan theo cách có lợi chì dioxit, quy trình vẫn có những nhược điểm khác nhau. Bên cạnh những yếu tố khác, việc ngâm chiết tạo ra chì sulfat cần phải được quay vòng lại quy trình loại lưu huỳnh. Hơn nữa, để thu hồi chì từ dung dịch ngâm chiết, việc sử dụng chất điện phân chứa flo là cần thiết và điều này không chỉ không kinh tế mà còn gây ra vấn đề về môi trường. Hơn thế nữa, chì được kết tủa ở dạng lớp dày trên catot ở những điều kiện như vậy, và có thể tái hòa tan vào chất điện phân khi nguồn điện bị gián đoạn.

Để khắc phục các khó khăn liên quan tới chất điện phân chứa flo, nguyên liệu hoạt động chì đã loại lưu huỳnh được hòa tan trong axit metan-sulfonic như được mô tả trong các tài liệu US 5262020 và US 5520794. Tuy nhiên, vì chì sulfat hòa tan khá kém trong axit metan-sulfonic nên công đoạn loại lưu huỳnh sơ bộ ở phía trước vẫn là cần thiết. Tương tự, các giải pháp khác dự kiến xử lý các acquy chì-axit mà không cần sử dụng chất điện phân chứa flo. Ví dụ, tài liệu US 4107007 đề xuất quy trình để thu hồi chì từ các acquy chì đã loại bỏ bằng cách sử dụng một dung dịch kiềm có phụ gia polyol để biến đổi chì oxit và sulfat thành dung dịch đã hòa tan các hợp chất chì. Dung dịch được tạo ra như vậy được đưa vào chiết tách bằng điện phân và chì được tạo ra ở catot ở dạng chì xộp gần như không bám dính có cỡ hạt tương đối nhỏ (khoảng 20 μm). Không

may là, chất lượng chì ở mức kém như được mô tả trong bằng sáng chế Mỹ US 8409421, và điều này có khả năng do sự có mặt của các phụ gia. Hơn nữa, sự có mặt của sulfat trong chất điện phân có thể gây ra vấn đề khi chất điện phân được tái chế.

Để giải quyết ít nhất một trong số các khó khăn liên quan tới chì sulfat, oxy và/hoặc sắt metan sulfonat có thể được bổ sung vào axit metan-sulfonic làm chất ngâm chiết như được gợi ý trong tài liệu WO 2014/076544, hoặc hỗn hợp oxit có thể được sử dụng nguyên liệu như được mô tả trong tài liệu WO 2014/076547. Tuy nhiên, mặc dù cải thiện năng suất, quy trình tương ứng vẫn tồn tại những nhược điểm khác nhau. Bên cạnh những yếu tố khác, việc tái sử dụng dung môi trong những quy trình này thường đòi hỏi các công đoạn làm sạch bổ sung, và sulfat còn lại vẫn bị thất thoát ở dạng phế phẩm. Ngoài ra, và như đã mô tả trên đây, chì kim loại mạ sẽ hòa tan trở lại vào chất điện phân trong các giai đoạn gián đoạn quy trình (chẳng hạn khi mất điện là trường hợp không phải hiếm gặp khi thu hồi chì bằng điện phân), trừ khi catot được lấy ra khỏi chất điện phân, điều này khiến cho hoạt động gián đoạn gặp vấn đề nghiêm trọng nhất.

Các cải tiến đáng kể đã được đề xuất trong tài liệu WO 2015/077227 trong đó bột bã chì từ các acquy chì-axit được hòa tan trong hệ dung môi là axit metan-sulfonic và chất tạo chelat ở những lượng đáng kể. Đáng chú ý là hệ dung môi cho phép nấu cả chì oxit lẫn chì sulfat, và còn cho phép sự hình thành của chì nguyên tố với độ tinh khiết rất cao. Tuy nhiên, sự tích tụ sulfat trong chất điện phân sẽ đòi hỏi xử lý dung môi khi dung môi được tái chế. Hơn nữa, các hệ thống như vậy có xu hướng làm giảm chất lượng chất tạo chelat ở anot, đặc biệt là trong hoạt động kéo dài.

Bên cạnh các vấn đề liên quan tới năng suất, độ tinh khiết, và các quan ngại về môi trường, các vật liệu điện cực để thu hồi chì thường đắt tiền và/hoặc các điều kiện vận hành ở các điện cực có xu hướng thúc đẩy sự hình thành của các sản phẩm phụ không mong muốn. Ví dụ, chì đioxit thường được tạo ra ở anot do có khả năng oxy hóa. Hiện tượng oxy hóa như vậy có thể trở thành vấn

đề vì những lượng lớn của chì đioxit không hòa tan (PbO_2) sẽ thường dẫn đến các điều kiện hạn chế hiện tại và sự thiếu hiệu quả về khía cạnh hoạt động và kinh tế. Tương tự, toàn bộ hoặc hầu như toàn bộ chì được tạo ra ở catot từ chất điện phân có tính axit được kết tủa ở dạng màng dày. Vì vậy, các vấn đề liên quan tới trạng thái tái hòa tan vào chất điện phân và độ tinh khiết thấp vẫn còn nguyên. Hơn nữa, không đạt được quy trình sản xuất và thu hồi chì nguyên tố (kim loại) liên tục trong hầu hết các hệ thống đã biết.

Như vậy, mặc dù đã biết nhiều phương pháp khác nhau để thu hồi chì, tất cả hoặc hầu hết các phương pháp này đều tồn tại một hoặc nhiều nhược điểm. Do đó, cần phải cải tiến thiết bị và phương pháp để tái chế không nấu chảy các acquy chì-axit, đặc biệt là theo vòng kín và liên tục. Hơn nữa, cần có các catot không đắt tiền và cho phép thu hồi chì liên tục. Tương tự, các điều kiện vận hành tốt hơn là ngăn chặn hoặc giảm bớt sự hình thành của các sản phẩm phụ hoặc các điều kiện vận hành không mong muốn ở anot.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, sáng chế đề xuất quy trình điện hóa để thu hồi liên tục chì từ các dung môi chứa ion chì bằng cách sử dụng quy trình theo vòng kín trong đó chì có độ tinh khiết cao được thu hồi, tốt hơn là ở dạng nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano và thường bằng cách sử dụng catot nhôm, tất cả đều ở các điều kiện để giảm tới mức tối thiểu sự hình thành chì đioxit ở anot.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp điện hóa để tạo ra chì có độ tinh khiết cao bao gồm các công đoạn: loại sulfat cho bột bã chì bằng cách xử lý bằng kiềm, và hòa tan bột bã chì đã loại sulfat trong dung môi xử lý điện có tính axit để tạo ra dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì có tính axit. Theo một công đoạn khác nữa, dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì được đưa vào tiếp xúc với catot và anot, và ion chì trong dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì được khử trên catot ở các điều kiện hữu hiệu để tạo ra chì kết dính có độ tinh khiết cao và dung môi xử lý điện tái chế. Chì kết dính có độ tinh khiết cao được loại bỏ ra khỏi một phần của catot trong khi nhiều hơn ion chì được khử trên một phần khác của catot. Theo phương pháp như vậy, ít nhất một

phần dung môi xử lý điện tái chế được sử dụng trong công đoạn hòa tan bột bã chì đã loại sulfat làm dung môi xử lý điện có tính axit.

Theo một số khía cạnh của phương pháp như vậy, catot là nhôm, hợp kim nhôm, hoặc bột nhôm nhúng trong chất dẻo, và/hoặc ít nhất một phần của catot có lớp thụ động. Ngoài ra, có thể dự kiến rằng catot được tạo ra có dạng đĩa có thể quay, trụ quay, đai di chuyển, hoặc tấm dịch chuyển qua lại. Theo cách khác, catot cũng có thể được làm thích ứng để là hoa văn lưới hoặc có thể còn có vật liệu cách điện để tạo ra catot dạng hoa văn. Nếu cần, công đoạn khử có thể sử dụng nhiều catot hoạt động đồng thời trong cùng dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì.

Theo các khía cạnh khác của phương pháp như vậy, có thể dự kiến rằng anot được cho tiếp xúc với chất khử hoặc chất tạo chelat trong công đoạn khử, hoặc tốt hơn là anot kiểm soát khuếch tán hoặc anot khử phân cực hydro. Theo cách khác, anot cũng có thể được tách ra khỏi catot bằng một màng và trong đó anot tiếp xúc với chất điện phân khác với dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì. Hơn thế nữa, có thể dự kiến rằng anot có thể được vận hành sao cho nồng độ ion chì ở anot nhỏ hơn 50 g/L.

Tốt nhất là, công đoạn loại bỏ chì kết dính có độ tinh khiết cao ra khỏi một phần của catot được thực hiện trong khi một phần này của catot không tiếp xúc với dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì, và/hoặc dung môi xử lý điện có tính axit sẽ là alkan axit sulfonic (ví dụ, axit metan-sulfonic).

Do đó, tác giả sáng chế còn dự kiến phương pháp tái chế acquy chì-axit có công đoạn thu nhận lượng thứ nhất của bột bã chì từ acquy chì-axit, trong đó bột bã chì là chì sulfat. Theo một công đoạn khác, lượng thứ nhất của bột bã chì được cho tiếp xúc với một bazơ, nhờ đó tạo ra chất nổi ở trên và chất kết tủa thứ nhất, trong đó chất kết tủa thứ nhất là chì hydroxit hoặc chì cacbonat, trong khi theo một công đoạn khác chất nổi ở trên được xử lý trong bình điện phân, nhờ đó tạo ra dòng sản phẩm thứ nhất là axit sulfuric và dòng sản phẩm thứ hai là bazơ tái chế. Theo một công đoạn khác nữa, chất kết tủa thứ nhất được cho tiếp xúc với dung môi xử lý điện để tạo ra dung môi xử lý điện được làm giàu ion

chì, và dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì được cho tiếp xúc với catot. Điện thế tiếp đó được cấp tới catot để tạo ra chì kim loại kết dính trên catot và để tạo ra dòng sản phẩm thứ ba là dung môi xử lý điện tái chế, và chì kim loại kết dính được thu nhận ra khỏi một phần của catot trong khi điện thế được cấp tới catot. Theo một công đoạn khác nữa, lượng thứ hai của bột bã chì được cho tiếp xúc với ít nhất một phần của dòng sản phẩm thứ hai để tạo ra chất kết tủa thứ hai, và chất kết tủa thứ hai được cho tiếp xúc với ít nhất một phần của dòng sản phẩm thứ ba.

Theo phương pháp như vậy, có thể dự kiến rằng catot di chuyển so với dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì trong khi điện thế được cấp, và/hoặc catot được tạo ra có dạng ít nhất một trong số đĩa có thể quay, đai, trụ quay, và các tấm dịch chuyển qua lại, hoặc catot được tạo ra sao cho có hoa văn lưới. Tốt nhất là, catot được ngâm một phần trong dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì trong khi điện thế được cấp, và/hoặc catot di chuyển trong khi điện thế được cấp để cho phép loại bỏ chì kim loại kết tủa trên một phần của catot.

Mặc dù không giới hạn sáng chế, có thể dự kiến rằng catot có một bề mặt là nhôm hoặc hợp kim nhôm, và/hoặc tốt hơn là anot kiểm soát khuếch tán hoặc anot khử phân cực hydro, và/hoặc anot được cho tiếp xúc với chất khử hoặc được tách ra khỏi catot bằng một màng. Hơn nữa, có thể dự kiến rằng bình điện phân có thể là catot có nhiều phần catot có thể kiểm soát riêng biệt và anot có nhiều phần anot có thể kiểm soát riêng biệt. Như đã mô tả trên đây, có thể dự kiến rằng dung môi xử lý điện là alkan sulfonat, và/hoặc chì kim loại kết dính tạo ra nền hỗn hợp chứa hydro, dung môi xử lý điện và chì có độ tinh khiết cao và có trọng lượng riêng nhỏ hơn 8 g/cm³.

Vì vậy, tác giả sáng chế còn dự kiến thiết bị để tạo ra chế phẩm kim loại dạng nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano có bình điện phân được làm thích ứng để chứa chất điện phân alkyl sulfonat có tính axit, catot nhôm nối với bình điện phân sao cho catot nhôm được bố trí ít nhất một phần trong chất điện phân có tính axit trong khi hoạt động và ngừng hoạt động, anot nối với bình điện phân sao cho anot được bố trí ít nhất một phần trong chất điện phân có tính axit.

Tốt nhất là, catot và anot được làm thích ứng để cho phép ở một phần của catot sự hình thành của kim loại kết dính từ chất điện phân trong khi cho phép loại bỏ kim loại kết dính ra khỏi một phần khác của catot.

Tốt hơn là, chất điện phân alkyl sulfonat có tính axit là axit metan-sulfonic, và có thể dự kiến rằng catot có lớp thụ động. Như nêu trên, có thể dự kiến rằng catot có thể được tạo ra có dạng đĩa có thể quay, đai, trụ quay, hoặc các tấm dịch chuyển qua lại, và/hoặc catot có thể là nhiều catot hoạt động đồng thời trong cùng dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì. Mặc dù không bắt buộc, có thể dự kiến rằng catot có thể được làm thích ứng để có dạng hoa văn lưới, hoặc catot cũng có thể bao gồm vật liệu cách điện để tạo ra catot dạng hoa văn.

Đối với anot có thể dự kiến rằng anot được cho tiếp xúc với chất khử, và/hoặc tốt hơn là anot kiểm soát khuếch tán hoặc anot khử phân cực hydro. Theo cách khác, anot cũng có thể được tách ra khỏi catot bằng một màng, hoặc được vận hành sao cho nồng độ ion chì ở anot làm chậm động học của phản ứng oxy hóa chì oxit thành chì dioxit ở anot.

Theo một quan điểm khác, tác giả sáng chế còn dự kiến phương pháp kết tủa điện phân chì từ dung dịch axit có công đoạn tạo ra bình điện phân được làm thích ứng để chứa chất điện phân có tính axit và công đoạn ngâm catot nhôm ít nhất một phần trong chất điện phân có tính axit trong khi hoạt động và ngừng hoạt động, trong đó catot nhôm được nối với bình điện phân. Phương pháp như vậy còn có công đoạn nối anot với bình điện phân sao cho anot được bố trí ít nhất một phần trong chất điện phân có tính axit, trong đó catot và anot được làm thích ứng để hoạt động làm bình điện phân, và còn có công đoạn kết tủa điện phân chì từ chất điện phân có tính axit lên catot ở dạng chì bám dính.

Theo ít nhất một phương án, có thể dự kiến rằng catot nhôm (thường có lớp thụ động) được tạo ra có dạng ít nhất một trong số đĩa có thể quay, đai, trụ quay, và các tấm dịch chuyển qua lại, và chì có dạng nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano. Hơn nữa, tốt hơn là, công đoạn tạo kết tủa điện phân chì được thực hiện ở một phần của catot đồng thời là công đoạn bổ sung để thu nhận kim

loại kết tủa từ một phần khác của catot. Tốt nhất là, phương pháp như vậy có thể vận hành bình điện phân trong hoạt động liên tục hoặc gián đoạn. Nếu cần, catot nhôm có thể được tạo bởi nhiều chi tiết catot, và/hoặc có thể còn có các vật liệu cách điện để tạo ra catot dạng hoa văn hoặc có thể được làm thích ứng để có dạng hoa văn lưới.

Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất phương pháp kết tủa điện phân chì từ dung dịch axit có công đoạn tạo ra bình điện phân được làm thích ứng để chứa chất điện phân có tính axit, và còn có công đoạn ngâm anot và catot ít nhất một phần trong chất điện phân có tính axit. Theo một công đoạn nữa, chì từ chất điện phân có tính axit được kết tủa điện lên catot ở dạng kim loại kết dính, và anot được làm thích ứng hoặc vận hành ở các điều kiện để giảm bớt ít nhất một điều kiện hạn chế hiện tại trong khi kết tủa điện phân và hình thành chì đioxit từ chì oxit. Ví dụ, anot có thể được tạo ra có dạng anot kiểm soát khuếch tán hoặc anot khử phân cực hydro, hoặc được vận hành ở các điều kiện để duy trì nồng độ ion chì nhỏ hơn 50 g/L. Theo cách khác, anot cũng có thể được cho tiếp xúc với chất khử hoặc chất tạo chelat, hoặc có thể được vận hành ở các điều kiện để tách ngăn chứa dung dịch catot ra khỏi ngăn chứa dung dịch anot, trong đó ngăn chứa dung dịch anot chứa axit sulfuric.

Như đã mô tả trên đây, có thể dự kiến rằng catot nhôm có thể được tạo ra có dạng đĩa có thể quay, đai, trụ quay, hoặc là các tấm dịch chuyển qua lại. Tốt nhất là, catot là nhôm, hợp kim nhôm, hoặc bột nhôm nhúng trong chất dẻo.

Các mục đích, dấu hiệu, khía cạnh và ưu điểm khác nhau của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng qua phần mô tả tiếp theo về các phương án ưu tiên thực hiện, có dựa vào các hình vẽ kèm theo.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện quy trình tái chế chì vòng kín dựa trên dung dịch theo sáng chế;

Fig.2 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện thiết bị để tạo ra chế phẩm kim loại dạng nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano theo sáng chế;

Fig.3 là hình vẽ chi tiết thể hiện một ví dụ về catot quay với các hợp chất chì được tạo ra nhờ quy trình theo sáng chế; và

Fig.4 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện catot dạng hoa văn theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tác giả sáng chế đã thấy rằng việc thu hồi chì từ bột bã chì và các vật liệu chứa chì khác có thể được thực hiện theo quy trình điện phân đơn giản và hiệu quả không chỉ tạo ra chì có độ tinh khiết cao, mà còn cho phép hoạt động liên tục bằng cách sử dụng catot có giá thành thấp trong khi duy trì nguyên vẹn anot và dung môi. Ngoài ra, hệ thống và phương pháp theo sáng chế cho phép quy trình theo vòng kín trong đó tất cả các vật liệu xử lý liên quan đều có thể được quay vòng và được tái sử dụng bên trong quy trình. Theo cách có lợi, và theo một quan điểm khác, chì có độ tinh khiết cao có thể thu được trong quy trình liên tục mà không đòi hỏi việc nấu chảy hoặc xử lý nhiệt độ cao khác.

Quy trình theo vòng kín 100 theo một ví dụ của sáng chế được thể hiện trên Fig.1 trong đó các acquy chì-axit 110 được tháo dỡ để tạo ra phế liệu chất dẻo 112, axit sulfuric 114, chì kim loại (các điện cực/các lưới) 116, và bột bã chứa chì 118 bao gồm PbSO_4 , PbO , và PbO_2 . Phế liệu chất dẻo 112 có thể được quay vòng để tạo ra các acquy mới 120 (hoặc các thành phần chất dẻo tái chế khác), trong khi axit sulfuric được thu hồi 114 có thể được sử dụng làm chất điện phân dùng cho các acquy mới 120. Chì kim loại 116 có thể được đúc thỏi và được tạo thành các lưới hoặc các điện cực mới dùng cho các acquy mới 120, trong khi bột bã chì 118 được xử lý bằng cách sử dụng công đoạn loại lưu huỳnh bằng kiềm để tạo ra dung dịch natri sulfat 130 và chất kết tủa chứa chì oxit/hydroxit 140. Tốt hơn là, dung dịch natri sulfat 130 được đưa vào điện phân để tạo ra natri hydroxit 132 có thể được sử dụng sau đó cho công đoạn loại lưu huỳnh bằng kiềm đối với bột bã chì 118, và axit sulfuric 134 có thể được sử dụng làm chất điện phân dùng cho các acquy mới 120. Chất kết tủa chì đã loại lưu huỳnh 140 tiếp đó có thể được hòa tan trong dung môi xử lý điện có tính axit 150 để thu hồi bằng điện phân chì kim loại 142 trên catot, trong khi dung môi xử lý điện đã sử dụng 150 có thể được tái sử dụng để hòa tan chất kết tủa chì đã loại

lưu huỳnh bổ sung 140. Khi bột bã chì chứa chì đioxit, chì đioxit có thể được khử (ví dụ, bằng cách sử dụng hydro peroxit) thành chì oxit trước khi bổ sung natri hydroxit. Theo cách khác, chì đioxit cũng có thể được khử sau khi bổ sung natri hydroxit vào chì đioxit sau công đoạn hòa tan chất kết tủa. Như vậy, cần phải hiểu rằng tất cả các loại chì (chì oxit, chì đioxit, và chì sulfat) có thể được quay vòng trong một quy trình hợp nhất duy nhất mà không đòi hỏi việc nấu chảy hoặc các dung môi không mong muốn.

Cần phải hiểu rằng trong các quy trình theo sáng chế, tất cả các loại chì từ nguyên liệu hoạt động chì có thể được xử lý ở dạng chì ion trong chất điện phân phù hợp, thậm chí khi không có chất tạo chelat (ví dụ, EDTA) hoặc phụ gia khác (ví dụ, không có hợp chất polyol, không có axit dicarboxylic) được sử dụng. Hơn nữa, cần lưu ý rằng tất cả các bộ phận khác của acquy chì-axit có thể được xử lý thành dạng để cho phép tái sử dụng chúng để tạo ra nhiều hơn acquy chì-axit. Như vậy, các acquy chì-axit (LAB) có thể được xử lý trong hệ thống vòng kín bằng cách sử dụng các điều kiện thân thiện với môi trường để ngăn chặn các dòng chất thải độc hại, công đoạn nấu chảy, hoặc các quy trình luyện kim nhiệt độ cao khác. Ngoài ra, cần phải hiểu rằng chì thu hồi bằng điện hóa từ chất điện phân có tính axit có độ tinh khiết rất cao và chì kim loại có thể được thu nhận liên tục (*nghĩa là*, có thể được loại bỏ ra khỏi một phần của catot trong khi ion chì đang được khử trên một phần khác của catot). Như vậy, nhiều khó khăn khác nhau liên quan tới việc thu hồi chì bằng điện phân từ các dung dịch axit (ví dụ, độ tinh khiết, khó lấy đi từ catot, v.v.) được ngăn chặn hoàn toàn.

Tốt nhất là, các acquy chì-axit được tháo dỡ, điều này có thể được thực hiện theo cách có thứ tự, ví dụ bằng cách mở vỏ chất dẻo của acquy hoặc cắt các acquy chì-axit (LAB) một cách cẩn trọng theo các đường nối, sau đó thực hiện công đoạn tách các thành phần chất lỏng ra khỏi các điện cực chì kim loại và bột bã chứa chì sulfat. Trong quy trình như vậy, vỏ chất dẻo và các bộ phận điện cực chì kim loại có thể được rửa (ví dụ, bằng cách sử dụng một dung dịch bazơ như sẽ được mô tả chi tiết dưới đây) để loại bỏ bột bã chứa chì sulfat bám dính. Theo cách khác, acquy chì-axit có thể được tháo dỡ theo cách không có thứ tự, ví dụ

bằng cách phân mảnh hoặc cắt vụn. Theo các phương án như vậy, chất dẻo, chì kim loại, và bột bã chứa chì sulfat có thể được tách ra khỏi với nhau sau khi phân mảnh bằng phương tiện phù hợp bất kỳ, ví dụ bằng cách lắng gạn hoặc quy trình dựa trên trọng lượng riêng hoặc trọng lượng khác.

Khi tách các thành phần chất dẻo, axit sulfuric, và chì kim loại từ các vật liệu acquy đã tháo dỡ, bột bã chứa chì sulfat còn lại có thể được xử lý tiếp. Cần phải hiểu rằng các chất rắn đã phân đoạn như vậy có thể được xử lý bằng bazơ như sẽ được mô tả sau đây để loại bỏ bã bùn chứa chì sulfat bất kỳ còn lại, trong khi trong cùng quy trình tạo ra chì hydroxit và muối sulfat hòa tan dung dịch có thể được đưa vào các công đoạn sau đó như đã mô tả trên đây.

Bột bã chì thường là hỗn hợp chủ yếu chứa PbSO_4 , PbO , và PbO_2 . Trong hầu hết các quy trình đã biết, thành phần chì sulfat là chất ô nhiễm gây ra vấn đề cần phải được xử lý riêng biệt và vì thế làm phức tạp công đoạn thu hồi chì phía sau hoặc gây ra tổn thất đáng kể của chì có thể thu hồi và sulfat có thể thu hồi. Trái lại, quy trình theo sáng chế là quy trình trong đó bột bã chứa chì sulfat được trộn với bazơ (ví dụ, NaOH hoặc NaCO_3). Phản ứng với NaOH tạo ra hỗn hợp phản ứng bao gồm chất nổi ở trên và chất kết tủa. Theo cách có lợi, sulfat gần như không có chì (ví dụ, với lượng nhỏ hơn 2% trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 1% trọng lượng, tốt nhất là nhỏ hơn 0,1% trọng lượng) được thấy trong chất nổi ở trên ở dạng Na_2SO_4 có thể hòa tan, trong khi chất kết tủa rắn là các chì oxit và chì hydroxit không hòa tan Pb(OH)_2 cơ bản không có sulfat (ví dụ, với lượng nhỏ hơn 2% trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 1% trọng lượng, tốt nhất là nhỏ hơn 0,1% trọng lượng). Như vậy, cần phải hiểu rằng gần như toàn bộ sulfat từ bột bã chì có thể được thu hồi và được quay vòng lại quy trình và sau cùng tạo ra axit sulfuric dùng cho acquy mới trong khi thành phần chì có thể được quay vòng trong quy trình không tích tụ sulfat ở những lượng đáng kể. Đáng chú ý là khi bình điện phân có điện cực phân đoạn được sử dụng như được thể hiện trên Fig.1, độ tinh khiết của axit sulfuric và natri hydroxit được tạo ra từ dung dịch natri sulfat ở mức rất cao và sulfat sẽ không 'rò rỉ' tới công đoạn loại lưu huỳnh và vì thế dẫn đến khả năng gia tăng nồng độ sulfat.

Như đã mô tả trên đây, việc tách bột bã chỉ được thu hồi từ các acquy chì-axit (LAB) trong khi tái chế tốt hơn là được thực hiện bằng cách sử dụng bazơ. Bazơ phù hợp để sử dụng theo sáng chế được chọn để tạo ra các muối sulfat hòa tan và các muối chì không hòa tan. Các bazơ phù hợp bao gồm kim loại hydroxit $M_x(OH)_y$ trong đó kim loại sulfat tương ứng $M_a(SO_4)_b$ có thể hòa tan. Các ví dụ phù hợp bao gồm kim loại Nhóm I hydroxit (chẳng hạn LiOH, NaOH, và KOH). Các bazơ khác để tạo ra các muối sulfat hòa tan (*nghĩa là có thể hòa tan với lượng lớn hơn hoặc bằng 10, 25, 50, 75, 100, 200, 400, 600, hoặc 800 hoặc giá trị cao hơn g/L*) và không hòa tan (*nghĩa là không hòa tan với lượng bằng 10, 3, 1, 0.3, 0.1, 0.03, 0.01 hoặc giá trị nhỏ hơn g/L*) các muối chì khi phản ứng với $PbSO_4$, ví dụ cacbonat (chẳng hạn Na_2CO_3 và K_2CO_3), cũng phù hợp. Ngoài ra, cần phải hiểu rằng các bazơ như vậy có thể được sử dụng để rửa hoặc làm sạch các thành phần chất dẻo và chì kim loại được thu hồi từ acquy chì-axit để loại bỏ và thu hồi bột bã chứa chì sulfat bám dính, là một phần của công đoạn tháo gỡ. Như vậy, x và y ở công thức $M_x(OH)_y$ độc lập từ 1 tới 3.

Tốt nhất là, việc bổ sung bazơ chỉ được thực hiện trong chừng mực cần thiết để trao đổi sulfat sao cho gần như toàn bộ (*ví dụ, ít nhất 95%, cụ thể hơn là ít nhất 98%*) sulfat từ chì sulfat được chuyển thành dạng có thể hòa tan mà cơ bản không có sự hình thành của plumbat (*ví dụ, nhỏ hơn 3% mol đối với tất cả các loại chì, tốt hơn là nhỏ hơn 1% mol, tốt nhất là nhỏ hơn 0.1% mol đối với tất cả các loại chì đi vào công đoạn loại sulfat*). Do đó, theo các khía cạnh của sáng chế, bột bã chỉ được đưa vào công đoạn loại sulfat bằng cách sử dụng bazơ ở cường độ từ 1 tới 6N NaOH hoặc $Na(CO_3)_2$.

Công đoạn tách chất nổi ở trên chứa sulfat từ chất kết tủa chứa chì được tạo ra như vậy có thể được thực hiện bằng phương pháp phù hợp bất kỳ. Ví dụ, chất nổi ở trên có thể được tách ra khỏi chất kết tủa bằng cách lắng gạn, kỹ thuật tách ly tâm (*ví dụ, trong hydroxiclon*), và/hoặc lọc. Các bộ lọc phù hợp bao gồm màng lọc và lưới lọc, bộ lọc tầng, bộ lọc ép, và bộ lọc đai. Phương pháp tách ưu tiên thường được chọn để tách theo cách hữu hiệu chất kết tủa rắn ra khỏi chất nổi ở trên trong khi tạo điều kiện thuận lợi cho việc thu hồi chất kết tủa để xử lý

sau đó. Như vậy, chất kết tủa có lượng nhỏ hơn 5% trọng lượng, và tốt hơn là nhỏ hơn 3% trọng lượng chất nổi ở trên sau khi tách.

Sau khi tách ra khỏi chất kết tủa, chất nổi ở trên sau đó được xử lý để tạo ra axit sulfuric và để tái chế bazơ đã dùng để xử lý bột bã chì được thu hồi từ acquy tái chế như được thể hiện trên Fig.1. Tốt hơn là, công đoạn này được thực hiện bằng cách sử dụng bình điện phân. NaOH đã tái chế có thể được thu hồi và được tái sử dụng để tách bột bã chì là một phần của hệ thống vòng kín. Tương tự, H_2SO_4 có thể được thu hồi từ anot, và sau đó được dùng với số lượng bất kỳ các quy trình công nghiệp. Theo phương án ưu tiên, axit sulfuric được thu hồi được sử dụng để tạo ra các acquy chì-axit. Mặc dù kết cấu phù hợp bất kỳ của bình điện phân có thể được sử dụng, tốt hơn là, bình điện phân được làm thích ứng để có đường dẫn chứa anot phân đoạn và catot phân đoạn được bố trí dọc theo chiều dài và được ngăn cách bằng màng trao đổi anion hoặc màng trao đổi cation hoặc màng thẩm tách điện, trong đó các cặp phân đoạn điện cực có thể kiểm soát riêng biệt như được mô tả trong bằng sáng chế Mỹ số US 8580414. Cách bố trí như vậy là đặc biệt có lợi vì bazơ được tái chế và axit sulfuric được tạo ra ở độ tinh khiết cao và có kiểm soát trong một hành trình duy nhất với hiệu suất năng lượng cao. Do đó, theo một quan điểm khác, cần phải hiểu rằng sự nhiễm bẩn của bazơ với sulfat theo cách có lợi ở mức rất thấp và sự tích tụ của sulfat sẽ không xảy ra trong quy trình mà bazơ tái chế được tái sử dụng.

Như được thể hiện trên Fig.1, sau khi tách ra khỏi chất nổi ở trên, chất kết tủa có thể được xử lý để tạo ra chì kim loại. Nhằm mục đích này, chất kết tủa tốt hơn là được hòa tan trong dung môi có khả năng solvat hóa chì hydroxit và (các) chì oxit, trong đó dung môi cũng ổn định ở các điều kiện được dùng để chiết tách bằng điện phân. Tốt nhất là, các dung môi phù hợp có độ pH axit, và độ pH được ưu tiên nhỏ hơn hoặc bằng 6,0, độ pH nhỏ hơn hoặc bằng 5,0, độ pH nhỏ hơn hoặc bằng 4,0, độ pH nhỏ hơn hoặc bằng 3,0, hoặc độ pH nhỏ hơn hoặc bằng 2,0. Do đó, có thể dự kiến là độ pH nằm trong khoảng từ 1 tới 3, hoặc từ 2 tới 4, hoặc từ 3 tới 6, hoặc từ 1 tới 5. Theo các phương án ưu tiên thực hiện, dung môi là alkan sulfonat (ví dụ, metyl sulfonat hoặc MSA) cũng có thể được

halogen hóa. Các dung môi phù hợp khác để hòa tan chất kết tủa bao gồm perchlorat, amidosulfonat, hexaflorosilicat, tetrafloroborat, và/hoặc pyrophosphat. Các dung môi như vậy có thể được tạo ra là dung dịch trong nước. Trong các dung dịch như vậy, các loại solvat hóa chì có thể có nồng độ nằm trong khoảng từ 1% trọng lượng tới 20% trọng lượng, hoặc từ 20% trọng lượng tới 40% trọng lượng, hoặc từ 40% trọng lượng tới 60% trọng lượng, hoặc từ 60% trọng lượng tới 80% trọng lượng, hoặc từ 80% trọng lượng tới 100% trọng lượng. Ví dụ, các dung môi phù hợp bao gồm dung dịch chứa nước của MSA hoặc MSA tinh khiết. Theo phương án ưu tiên của sáng chế, dung môi không bao gồm các chất bổ sung để cải thiện khả năng hòa tan của chì, chẳng hạn các chất tạo chelat, có thể phân hủy trong khi kết tủa điện phân và làm tăng nồng độ của các sản phẩm phân hủy trong dung môi khi tái chế và tái sử dụng lặp lại.

Ngoài ra, cần phải hiểu rằng sự vắng mặt của các muối sulfat trong chất kết tủa (là kết quả từ sự tạo thành sulfat có thể hòa tan khi xử lý bazơ bột bã chì) theo cách có lợi ngăn chặn sự hình thành của sulfat trong dung môi để giảm bớt hiệu quả của dung môi khi tái sử dụng. Theo các khía cạnh ưu tiên của sáng chế, ion chì solvat hóa (Pb^{2+}) được thu hồi bằng cách sử dụng quy trình chiết tách bằng điện phân. Trong các quy trình như vậy, chì kim loại (Pb^0) tập hợp trên một hoặc nhiều catot tiếp xúc với dung dịch chứa ion chì. Mặc dù thiết bị kết tủa điện phân phù hợp bất kỳ có thể được sử dụng, tốt hơn là, catot hoặc các catot được làm thích ứng để di chuyển so với dung môi xử lý điện, nhờ đó theo cách có lợi cho phép tiếp cận và thu hồi chì kim loại trong khi điện phân. Sau khi khử ở catot, quy trình sẽ tạo ra chì chất rắn có độ tinh khiết cao (*nghĩa là*, ít nhất độ tinh khiết 98%, hoặc ít nhất độ tinh khiết 99%, hoặc ít nhất độ tinh khiết 99,5%, các kết quả cụ thể không được thể hiện ở đây) để tạo ra nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano bao quanh hydro (H_2) và chất điện phân. Khi bình điện phân có một hoặc nhiều điện cực di chuyển, và đặc biệt là các điện cực dạng đĩa quay, chì được kết tủa ở dạng bám dính nhưng không phải chì tạo màng như sẽ được mô tả chi tiết sau đây.

Như được dùng ở đây, thuật ngữ “bám dính” hoặc “liên kết yếu” kết hợp với chì kim loại được tạo ra bởi phản ứng khử của chì ion là dạng chì không phải màng cố kết trên bề mặt của catot mà có dạng vô định hình và có thể được lau khỏi catot. Nói cách khác, liên kết yếu hoặc sản phẩm chì bám dính không tạo ra ở kích thước vĩ mô các liên kết liên kim loại giữa catot và sản phẩm chì và sẽ do vậy không tạo ra màng chì cố kết trên catot. Ví dụ, bằng cách quan sát trong hầu hết các thử nghiệm, chì được tạo ra ở dạng lớp mật độ thấp dạng xốp được liên kết lỏng với catot, nổi lên khỏi catot tằm cố định, và có thể được rửa khỏi bề mặt của catot quay nếu việc tuần hoàn chất điện phân được thực hiện rất mạnh.

Đáng chú ý nhất là tác giả sáng chế thấy rằng MSA có thể được quay vòng trở lại vào quy trình sau khi cạn kiệt chì mà không cần làm sạch. Tuy nhiên, công đoạn xử lý bằng cơ học (ví dụ, lọc, ly tâm, hydroxiclon, v.v.) để loại bỏ chất rắn bất kỳ, và/hoặc xử lý bằng hóa học (ví dụ, nhờ sự kết tủa của sulfat, ví dụ, để tạo ra canxi hoặc stronti sulfat), và/hoặc xử lý hấp phụ (ví dụ, than hoạt tính, nhựa trao đổi ion, v.v.) cũng được dự kiến ở đây.

Do đó, và theo một quan điểm khác, tác giả sáng chế còn dự kiến bình điện phân để tạo ra chì có độ tinh khiết cao (ví dụ, độ tinh khiết ít nhất 98% mol, hoặc ít nhất 99% mol) từ dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì. Hiển nhiên, bình điện phân theo sáng chế có thể được tạo ra theo nhiều cách khác nhau. Tuy nhiên, tốt hơn là, anot và catot được bố trí trong cùng phần tử pin mà không có chi tiết ngăn cách, anot là anot titan được phủ bằng một oxit kim loại, ví dụ iridi oxit, và/hoặc catot là catot nhôm như sẽ được mô tả chi tiết sau đây. Hơn nữa, tốt hơn là, catot là catot nhôm được làm thích ứng để di chuyển so với dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì (ví dụ, được tạo ra là catot dạng đĩa quay, tốt hơn là có thể quay được ở tốc độ để cho phép sự hình thành của chì có độ tinh khiết cao được liên kết yếu trong nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano trên catot dạng đĩa). Nếu cần, bề mặt cơ cấu thu hồi có thể được định vị ở lân cận catot để loại bỏ chì kết dính có độ tinh khiết cao theo cách không bong. Fig.2 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện bình điện phân 200 phù hợp để sử dụng ở

đây trong đó thùng xử lý điện dung môi 210 chứa axit metan-sulfonic 212 làm chất điện phân và trong đó ion chì được hòa tan trong chất điện phân. Bình chứa dung môi tùy chọn 250 được nối chất lưu với thùng 210 để cấp dung môi xử lý điện mới đã được làm giàu ion chì. Anot 220 được ngâm ít nhất một phần trong dung môi 212 và được ngăn cách bằng chi tiết ngăn cách tùy chọn 214. Chì kim loại được tạo ra ở phần dưới của catot quay 230 được ngâm trong dung môi 212, trong khi chì kim loại đã tạo ra được thu nhận ở phần trên của catot quay 230 bằng cách sử dụng dụng cụ nạo 240 ở dạng nền hỗn hợp 242 như sẽ được mô tả chi tiết sau đây. Theo cách có lợi, nhờ catot quay 230, chì kim loại có thể được tạo ra từ ion chì trên một phần của catot trong khi chì kim loại đã tạo ra sớm hơn có thể được loại bỏ đồng thời ra khỏi một phần khác của catot, nhờ đó cho phép thực hiện quy trình sản xuất liên tục chì kim loại từ chất điện phân. Theo cách khác, cần lưu ý rằng các quy trình cũng có thể được thực hiện theo mẻ mà không có catot di chuyển.

Dòng điện cấp tới catot, bên cạnh các tham số khác, phụ thuộc vào nồng độ ion chì và diện tích bề mặt catot và có thể nằm trong khoảng từ 100 A/m^2 tới 2000 A/m^2 . Ví dụ, mật độ dòng điện phù hợp từ 100 A/m^2 tới 200 A/m^2 , hoặc 200 A/m^2 tới 500 A/m^2 , hoặc 500 A/m^2 tới 1000 A/m^2 , hoặc 1000 A/m^2 tới 2000 A/m^2 . Theo một số phương án (ví dụ, trong quy trình liên tục) dòng điện cấp tới catot là không đổi. Tuy nhiên, theo các phương án khác của sáng chế, dòng điện cũng có thể được điều chỉnh trong quá trình khử chì ở catot.

Đối với các catot phù hợp, cần phải hiểu rằng nhiều dạng hình học, và đặc biệt là catot dạng đĩa có thể được dự kiến. Tuy nhiên, các dạng hình học khác bao gồm catot dạng hoa văn hoặc các catot có các phần cách điện để tạo ra lưới. Do đó, các kích thước của catot có thể nằm trong khoảng từ cỡ mm tới mét phụ thuộc vào quy mô của quy trình. Ví dụ, đường kính phù hợp của catot dạng đĩa bằng nhôm có thể nằm trong khoảng từ 1 tới 5 cm, 5 tới 10 cm, 10 tới 20 cm, 20 tới 50 cm, 50 tới 100 cm, 1 tới 2,5 m, 2,5 tới 5 m, 5 tới 10 m, hoặc thậm chí lớn hơn. Tương tự, khi các catot được tạo ra có dạng các đai phân đoạn di động, các

đai có thể có độ rộng từ 10 mm tới 100 mm, hoặc 100 mm tới 1 m, hoặc 1 m tới 5 m (hoặc lớn hơn) với chu vi nằm trong khoảng từ 100 cm tới vài chục mét.

Theo các phương án khác của sáng chế, các catot có thể được sử dụng ở dạng nối tiếp hoặc song song. Ví dụ, như được thể hiện trên Fig.3, hai đĩa nhôm quay được sử dụng làm các catot. Theo một phương án khác, hai, ba, bốn, hoặc nhiều hơn catot dạng hoa văn lưới được định vị bên trong bình điện phân sao cho khi điện áp được cấp, chì kết tủa đồng thời trên từng catot. Hơn nữa, tốt hơn là, catot là catot được làm thích ứng để di chuyển so với dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì. Ví dụ, các catot phù hợp có thể được tạo ra có dạng các catot dạng đĩa quay, tốt hơn là có thể quay được ở tốc độ để cho phép sự hình thành của chì có độ tinh khiết cao được liên kết yếu trong nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano trên catot dạng đĩa). Nếu cần, bề mặt cơ cấu thu hồi có thể được định vị ở lân cận catot để loại bỏ chì kết dính có độ tinh khiết cao theo cách không bong. Đáng chú ý là nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano được tạo ra như vậy có thể được loại bỏ ra khỏi catot một cách đơn giản bằng cách đưa bề mặt lau vào lân cận sát với catot (ví dụ, khoảng cách bằng khoảng 1 mm). Ngay khi nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano đã phát triển tới độ dày tiến đến bề mặt lau, nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano sẽ gài với bề mặt và có tác dụng làm chi tiết thu hồi để thu nhận các nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano khi chúng tích tụ trên bề mặt catot.

Do đó, tốt hơn là, các catot được làm thích ứng để thực hiện đồng thời hai quy trình riêng biệt là khử các loại ion của một kim loại thành kim loại nguyên tố ở một phần của catot và loại bỏ kim loại nguyên tố được tạo ra như vậy ở một phần khác của catot tất cả đồng thời. Ví dụ, theo một khía cạnh ưu tiên, catot được tạo ra có dạng đĩa quay ngâm một nửa với dụng cụ nạo lân cận để loại bỏ chì kim loại mới như được thể hiện trên Fig.3. Tuy nhiên, các phương án khác bao gồm các catot có dạng tấm dịch chuyển qua lại, các catot dạng đai, và các catot có dạng tang/hình trụ.

Để tạo điều kiện thuận lợi cho việc thu nhận chì kết tủa theo một số phương án, tốt hơn là, catot có bề mặt mà chì kim loại kết tủa không kết dính

mạnh vào. Bề mặt như vậy cho phép thu nhận chì kim loại bằng một cơ cấu cạo đơn giản, chẳng hạn một lưỡi cạo được định vị ở hoặc gần bề mặt catot thu nhận hoặc một lỗ hở có mép được định vị tương tự. Như đã mô tả trên đây, việc thu nhận kim loại chì kết tủa có thể diễn ra liên tục (*nghĩa là* trong toàn bộ quá trình kết tủa điện phân) hoặc gián đoạn. Bề mặt kết dính giảm có thể được tạo ra bằng cách phủ một lớp làm giảm kết dính lên bề mặt của catot hoặc có thể được tạo ra bằng chính vật liệu của catot. Ví dụ, theo phương án ưu tiên, catot được làm bằng nhôm hoặc sẽ là bề mặt nhôm, trong đó lớp nhôm oxit hình thành khi tiếp xúc với không khí tạo ra bề mặt có độ kết dính giảm.

Một lợi ích khác của việc sử dụng các catot nhôm trong hệ thống và phương pháp thu hồi chì theo sáng chế là nhôm được tạo hình hoặc gia công dễ dàng. Bằng cách áp dụng các kỹ thuật thông thường, nhôm có thể được đúc hoặc được tạo thành nhiều hình dạng khác nhau phù hợp đối với các vật liệu kết tủa điện phân. Theo một số phương án, các catot nhôm có thể được đúc hoặc được gia công thành các chi tiết hình chữ nhật, các thanh, các đĩa, hoặc các lưới. Theo các khía cạnh khác, nhôm cũng có thể được phân đoạn hoặc được phân lớp với các vật liệu cách điện để tạo ra catot dạng hoa văn. Ví dụ, Fig.4 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện catot dạng hoa văn 400 bao gồm phần nhôm dẫn điện 410 và các phần cách điện nhô lên 420 có thể được sử dụng để tạo ra kết tủa chì có dạng lưới. Theo các phương án khác, các catot nhôm cũng có thể được tạo dạng để cho phép chất điện phân có thể tuần hoàn quanh catot. Ví dụ, các catot có thể có dạng hình tròn, di chuyển qua lại, hoặc được làm thích ứng để di chuyển thẳng liên tục (*ví dụ*, có dạng đai mềm dẻo hoặc đường dẫn phân đoạn).

Cần phải hiểu rằng catot theo sáng chế có thể được làm bằng một vật liệu duy nhất (ví dụ nhôm) hoặc có thể được tạo ra có dạng composit. Ví dụ, catot có thể được tạo ra có vật liệu lõi dẫn điện (*ví dụ*, thép, đồng, graphit, hoặc polyme dẫn điện) và vật liệu ngoài dẫn điện nhưng không kết dính (*ví dụ*, nhôm và lớp phủ của nhôm oxit). Theo cách khác, các catot phù hợp có thể có lõi không dẫn điện (*ví dụ* polyme/chất dẻo, vật liệu xenluloza, và/hoặc vật liệu sợi thủy

ting/nhựa) được bọc ngoài hoặc phủ bằng lớp ngoài không kết dính và dẫn điện (ví dụ, nhôm).

Theo cách ngạc nhiên, tác giả sáng chế đã thấy rằng khi nhôm được sử dụng làm catot, chì không được kết tủa ở dạng lớp liên kết chặt cố kết trên bề mặt catot. Trái lại, chì được kết tủa trên catot ở dạng khối thẫm vô định hình kết dính lỏng và dễ tuột. Khi kiểm tra, chì thu được được thấy có trọng lượng riêng thấp hơn chì kim loại thông thường ($11,34 \text{ g/cm}^3$). Trong thực tế, trọng lượng riêng của vật liệu thu được nằm trong khoảng từ 5 g/cm^3 tới nhỏ hơn 1 g/cm^3 , với vật liệu có trọng lượng riêng nhẹ hơn có thể dễ dàng thu gom được bằng cách tuyển nổi. Khi áp lực được tác dụng lên khối vô định hình, nó dễ dàng bị nén và thu được tấm kim loại. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, tác giả sáng chế tin tưởng rằng trong các quy trình theo sáng chế, chì kim loại kết tủa trên catot nhôm theo dạng hình cây thay vì có dạng lớp kết dính bề mặt liên tục như được thấy trong quy trình mạ điện thông thường, và vì vậy giữ lại khí hydro (H_2) được tạo ra trong quy trình kết tủa điện phân. Điều này dẫn đến sự hình thành của khối vô định hình dạng xộp của chì kim loại với hydro bị giữ lại được dễ dàng thu thập từ catot thu nhận. Ngoài ra, cần phải hiểu rằng sự kết hợp của hydro vào khối vật liệu có tác dụng ngăn chặn (đối với phần lớn chì thu thập được) sự hình thành của các chì oxit không mong muốn.

Các nền hỗn hợp chì dự kiến được cho là có công thức $\text{Pb}_l(\text{H}_2)_m(\text{MSA})_n$, trong đó MSA là axit metan-sulfonic, và trong đó l , m , và n biểu thị các phần mol, trong đó l và n dữ liệu nằm trong khoảng từ 0,1 tới 1, và m từ 0,05 tới 0,0005. Như vậy, tỷ lệ chì so với hydro thường nằm trong khoảng từ 500:1 tới 50:1, và tốt nhất là từ 300:1 tới 100:1. Theo một quan điểm khác, l , m , và n cũng có thể được thiết lập sao cho chì composit hoặc nền hỗn hợp sẽ có trọng lượng riêng nằm trong khoảng từ 8 tới 10 g/cm^3 , hoặc từ 6 tới 8 g/cm^3 , hoặc từ 4 tới 6 g/cm^3 , hoặc từ 2 tới 4 g/cm^3 , hoặc từ 1 tới 2 g/cm^3 , hoặc thậm chí nhỏ hơn. Hiển nhiên, cần phải hiểu rằng nhiều dung môi khác nhau để thay thế MSA dường như cũng phù hợp, và các dung môi thích hợp bao gồm các dung môi như nêu trên.

Tác giả sáng chế còn bất ngờ thấy rằng nhôm có thể được sử dụng làm vật liệu catot trong quy trình khi việc khử một kim loại được thực hiện trong môi trường axit ở các điều kiện sao cho người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể dự kiến catot bị đục lỗ, ăn mòn, và sau cùng hòa tan. Mặc dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, ứng dụng thành công của nhôm làm vật liệu catot để mạ chỉ có thể là nguyên nhân tạo ra sự hình thành của lớp thụ động. Các lớp thụ động như vậy có thể bảo vệ nhôm khỏi sự hình thành của các muối nhôm metan sulfonat trong axit metan-sulfonic (MSA), thậm chí khi dòng điện được cấp. Lớp thụ động này có thể là nhôm oxit, có khả năng kết hợp với chì, chì oxit, và/hoặc hợp kim khác. Hơn nữa, độ dày của lớp thụ động có thể nằm trong khoảng từ 0,1 tới 1 μm , 1 tới 100 μm , 100 tới 200 μm , 200 tới 500 μm hoặc hơn nữa, và trong hầu hết các trường hợp, các lớp thụ động được dự kiến có độ dày từ 10 tới 20 μm . Sự tạo nhân của chì nguyên tố bằng cách khử ion chì có khả năng xảy ra ở những khuyết tật của lớp thụ động, hoặc nhờ hiệu ứng chui hầm qua lớp thụ động cách điện, điều này có thể dẫn đến các nền hỗn hợp có cấu trúc micro và/hoặc nano quan sát được thay vì sự hình thành của lớp liên kết nhẵn và chặt của chì ở catot.

Mặc dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, có thể dự kiến rằng việc sử dụng MSA để thay thế axit sulfuric có thể góp phần vào trạng thái ổn định của các catot nhôm ở các điều kiện điện phân để khử chì. Vì bề mặt nhôm có khả năng được bảo vệ bởi lớp thụ động và có thể tạo nhân chì, hầu hết MSA có thể ưu tiên kết hợp với ion chì thay vì ăn mòn lớp thụ động. Theo cách ngược lại, catot nhôm duy trì gần như ở điều kiện ban đầu trong khi tiếp xúc với MSA, thậm chí khi không có dòng điện được cấp trong các khoảng thời gian dài. Hiệu ứng đáng chú ý như vậy trong thực tế có thể do trạng thái tẩy gỉ trong axit góp phần hoàn thành hoặc hoàn thiện lớp thụ động. Do đó, tác giả sáng chế còn dự kiến rằng bề mặt của catot nhôm có thể được xử lý bằng quy trình tẩy gỉ (ví dụ, bằng axit hoặc bazơ như axit nitric, axit phosphoric, hoặc axit hydrofluoric, natri/kali hydroxit, v.v.). Hơn nữa, catot nhôm và lớp thụ động theo cách có lợi hỗ trợ dòng điện mật độ cao.

Vì vậy, cần phải hiểu rằng nhôm có thể được thụ động hóa có chủ định để gia tăng hoặc cải thiện trạng thái ổn định của catot. Ví dụ, nhôm có thể được thụ động hóa bằng các phương pháp tẩy mỡ và tẩy gỉ khác nhau, và đặc biệt ưu tiên là phương pháp tẩy mỡ bao gồm các phương pháp sử dụng các dung môi (ví dụ, metylen clorua, trichloroetan, v.v.), các chất đánh bóng cơ học và phương pháp dùng nhiệt. Tương tự, có thể tẩy gỉ nhôm bằng cách sử dụng các axit và các bazơ khác nhau, và đặc biệt là các axit phù hợp bao gồm axit nitric, axit hydrofloric, axit phosphoric, và tất cả các kết hợp hợp lý của chúng (ví dụ xử lý trong một vài giờ và ở nhiệt độ cao). Theo cách khác, hoặc ngoài ra, trạng thái tẩy gỉ có thể được thực hiện bằng cách sử dụng các dung dịch kiềm khác nhau, thường là natri và/hoặc kali hydroxit. Theo cách có lợi, các điều kiện và chất tẩy gỉ có thể được chọn để thu được độ nhám bề mặt nhất định.

Tác giả sáng chế còn dự kiến rằng các catot dựa trên nhôm khác nhau có thể được sử dụng thành công khi chiết tách bằng điện phân các kim loại ra khỏi môi trường axit. Ví dụ, các hợp kim nhôm, và các vật liệu nhôm composit khác có thể có tác dụng làm các vật liệu catot phù hợp. Các ví dụ về hợp kim nhôm bao gồm các hợp kim của nhôm và ít nhất một trong số magie, đồng, mangan, thiếc, silic, crom, kẽm, vanadi, titan, bismut, gali, chì, và ziriconi. Mặt khác, khi các thành phần phi kim loại khác được yêu cầu để kết hợp với nhôm để tạo ra vật liệu composit, có thể dự kiến rằng các vật liệu composit phù hợp là các chất dẻo khác nhau (ví dụ, *polyme dẻo nhiệt*), một hoặc nhiều vật liệu vô cơ (ví dụ, gốm). Các vật liệu composit được tạo ra như vậy có thể được tạo ra có dạng các cấu trúc dạng lớp trong đó nhôm được phân lớp với chất dẻo hoặc các vật liệu khác, hoặc ở dạng các vật liệu pha kết hợp trong đó nhôm được phân bố gần như đồng nhất. Theo các khía cạnh khác, các cấu trúc kim loại khác có thể được phủ, được bọc, hoặc được liên kết với một lớp nhôm (ví dụ, được tạo ra có dạng lá) để sử dụng trong các quy trình như vậy. Ví dụ, các kết cấu kim loại phù hợp có thể được tạo ra từ đồng, vật liệu sắt, hoặc thậm chí là chất dẻo dẫn điện.

Mặc dù thường được dùng để thu hồi bằng điện hóa chì nguyên tố từ các dung dịch giàu ion chì, có thể dự kiến rằng phương pháp theo sáng chế có thể

được sử dụng để tạo ra các thành phần nguyên tố tương tự (và, nền hỗn hợp) từ các ion kim loại khác, kể cả indi, thiếc, chì, tali, bismut, cadimi, bạc, antimon, kẽm, đồng, coban, và niken, trong số những nguyên tố khác. Từng thành phần kim loại như vậy có thể được tạo ra riêng biệt hoặc kết hợp.

Theo các khía cạnh khác của sáng chế, và đối với các điện cực trong bình điện phân, cần phải hiểu rằng nhiều vật liệu anot khác nhau có thể phù hợp để sử dụng ở đây. Trong thực tế, cần lưu ý rằng tất cả các vật liệu dẫn điện đều được xem là phù hợp để sử dụng kết hợp với các gợi ý theo sáng chế miễn là những vật liệu như vậy tương hợp với các điều kiện điện hóa được sử dụng trong quy trình. Do đó, và bên cạnh các vật liệu dự kiến khác, các anot phù hợp bao gồm các kim loại khác nhau, các dạng/dạng thù hình carbon (ví dụ, graphit, carbon dạng thủy tinh, hoặc graphen), và các nền có ít nhất một polyme và một dạng của carbon. Ví dụ, các anot đặc biệt ưu tiên là các anot titan, các anot này có thể được phủ bằng ruteni oxit (hoặc oxit kim loại khác). Theo cách khác, các suboxit pha Magneli của titan ($Ti_xO_{(2x-1)}$ với x từ 4 tới 11) đã được phát hiện là các vật liệu anot ổn định trong các chất điện phân có thành phần tương tự với dung môi xử lý điện và có thể được dự kiến để sử dụng làm các vật liệu anot và các lớp phủ chống thụ động hóa trên các anot. Hơn thế nữa, và như đã mô tả trên đây, (các) anot có thể được bố trí trong cùng chất điện phân có hoặc không có màng ngăn cách giữa anot và catot, hoặc có thể được bố trí ngăn chứa anot, và khi cần, tiếp xúc với dung dịch anot khác biệt về mặt hóa học với dung dịch catot.

Trong quy trình thu hồi chì theo sáng chế, ion chì trong dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì còn được xử lý oxy hóa ở anot và sau cùng tạo ra PbO_2 , để giảm bớt sự có mặt của PbO . Như vậy, phản ứng oxy hóa của PbO ở anot có thể có tác dụng làm điều kiện hạn chế hiện tại để giảm bớt hiệu quả của quy trình thu hồi chì. Do vậy, sáng chế còn đề cập tới các hệ thống và phương pháp khác nhau để cải thiện đặc tính hoạt động trong quy trình điện hóa để thu hồi chì, và đặc biệt là đề cập tới việc ngăn chặn các điều kiện hạn chế hiện tại và/hoặc suy giảm đặc tính hoạt động của anot của bình điện phân. Theo một

quan điểm khác, sáng chế đề cập tới việc giảm bớt các phản ứng oxy hóa thực của chì oxit (PbO) thành chì đioxit (PbO_2) và/hoặc giảm bớt kết tủa PbO_2 ở anot của bình điện phân để gia tăng hiệu quả thu hồi chì.

Tác giả sáng chế thấy rằng tác dụng thực tế của phản ứng phụ không mong muốn này có thể được giảm bớt đáng kể nhờ một số giải pháp khác nhau: 1) cung cấp các chất oxy hóa-khử cho dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì sao cho các chất oxy hóa-khử khử PbO_2 không hòa tan thành PbO ở anot, 2) tách rời dung dịch anot và dung dịch catot trong bình điện phân, trong đó dung dịch anot không chứa các hợp chất chì, 3) giảm bớt nồng độ chì trong dung dịch anot và/hoặc dung dịch catot sao cho phản ứng oxy hóa động học được làm chậm đáng kể, 4) bằng cách sử dụng anot khử phân cực hydro, trong đó hydro đã khử phân cực khử PbO_2 thành PbO , và 5) bằng cách sử dụng anot, trong đó ít nhất một phần của anot được che bằng vật liệu ngăn chặn khuếch tán dạng xốp. Tác giả sáng chế dự kiến rằng một hoặc nhiều phương pháp và/hoặc thiết bị như nêu trên có thể được kết hợp để tạo ra các hiệu quả lớn hơn.

Ví dụ, theo một phương án của sáng chế, EDTA được sử dụng làm chất phản ứng khử vì nó có thể ổn định ở các điều kiện vận hành (ví dụ, nhiệt độ, độ pH, v.v.) có ở anot. Theo cách có lợi, EDTA cũng có thể có tác dụng làm chất tạo chelat đối với chì khi chì sulfat có mặt trong các nguyên liệu hoạt động như nêu trên. Tại anot, PbO_2 có thể được khử thành PbO bởi sự oxy đồng thời của EDTA. Vì PbO_2 được khử thành PbO nhờ sự oxy hóa của EDTA trong khi PbO được oxy hóa thành PbO_2 ở anot, việc bổ sung EDTA vào dung dịch xử lý điện có thể làm giảm đáng kể sự kết tủa của PbO_2 không hòa tan ở anot trong phản ứng oxy hóa-khử của quy trình chiết tách bằng điện phân. Theo một quan điểm khác, các hoặc các chất khử hoặc chất oxy hóa-khử ưu tiên bao gồm các chất cơ bản ổn định ở các điều kiện thu hồi/kết tủa chì. Ví dụ, EDTA có thể được thay thế một phần hoặc toàn bộ bằng các chất phản ứng khử khác, kể cả etylen glycol tetra axit axetic (EGTA), tris(2-carboxyetyl) phosphin (TECP), dithiothreitol (DTT), carbon, axit thioglycolic (TGA), borohydrít, hydro peroxit, các hợp chất chứa ion Sn^{2+} , chẳng hạn thiếc (II) clorua, và 2-mercaptoetanol (BME). Hơn

nữa, mặc dù có thể dự kiến rằng các chất oxy hóa-khử phù hợp sẽ là các chất oxy hóa-khử chống ăn mòn, các chất oxy hóa-khử tái tạo được cũng được dự kiến cụ thể ở đây.

Tốt hơn là, chất phản ứng khử có thể hòa tan ít nhất 70%, 80%, 90%, hoặc 95% trọng lượng và không bay hơi ở nhiệt độ phản ứng của bình điện phân, tốt nhất là từ 20 và 40°C và ở độ pH phản ứng thường từ 5 tới 7, hoặc độ pH từ 1 tới 3, hoặc độ pH từ 3 tới 5. Hơn nữa, tốt hơn là, nồng độ của chất phản ứng khử vượt quá nồng độ của PbO_2 ở anot/trong dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì. Trong hầu hết các trường hợp, chất phản ứng khử sẽ được bổ sung vào dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì ở nồng độ đáng kể, thường ít nhất gấp đôi lượng dự kiến của PbO_2 , cụ thể hơn là ít nhất gấp 5 lần lượng dự kiến của PbO_2 , thậm chí ít nhất gấp 10 lần lượng dự kiến của PbO_2 và tốt nhất là ít nhất gấp 20 lần lượng dự kiến của PbO_2 trong dung môi được làm giàu ion chì.

Theo cách khác, và đặc biệt là khi việc bổ sung chất khử là không mong muốn, các bình chứa được tách chất lưu dùng cho anot và catot có thể được sử dụng, trong đó dung dịch anot trong bình chứa anot tốt hơn là không có ion chì. Tốt nhất là, các bình chứa như vậy sẽ được tách chất lưu ra khỏi ngăn chứa catot bằng một màng ngăn (ví dụ, màng Nafion) như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Chất điện phân đã làm giàu ion chì tiếp đó được sử dụng làm dung dịch catot. Theo cách có lợi, dung dịch catot có thể được tái tuần hoàn để tăng hiệu quả thu hồi chì trong khi anot có thể được hoặc có thể không được tái tuần hoàn. Trong các kết cấu như vậy, tốt hơn là dung dịch anot tiếp xúc với anot là dung dịch axit chứa nước (ví dụ, MSA, axit sulfuric, v.v.), gần như không có các hợp chất chì. Ví dụ, dung dịch anot có thể là axit sulfuric (ví dụ, dung dịch này thu được bằng cách điện phân dung dịch natri sulfat từ quy trình khử sulfat) với nồng độ PbO nhỏ hơn 1g/L, tốt hơn là nhỏ hơn 0,5g/L, hoặc tốt nhất là nhỏ hơn 0,1g/L. Các ví dụ về các catot, chất điện phân, và các anot phù hợp được mô tả chi tiết hơn trong bằng sáng chế Mỹ số US 7368043, và toàn bộ tài liệu này được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn. Giải pháp như vậy là đơn giản và hiệu quả vì dung dịch anot gần như không có PbO hoặc các loại chì khác có thể dẫn

đến sự hình thành của PbO_2 , tuy nhiên, có thể khiến cho thiết bị trở nên khá phức tạp.

Để tránh làm tăng sự phức tạp, hệ thống và phương pháp theo sáng chế cũng có thể được vận hành ở nồng độ ion chì tương đối thấp (ví dụ, nhỏ hơn 50 g/L). Tác giả sáng chế đã thấy rằng phương pháp và hệ thống như vậy có thể được vận hành theo cách có lợi với các bình điện phân khác nhau. Tuy nhiên, các bình điện phân được đặc biệt ưu tiên là các bình điện phân không đòi hỏi chi tiết ngăn cách, và tốt nhất là, chỉ có trong dung môi xử lý điện ở nồng độ đủ thấp để làm chậm theo cách hữu hiệu động học của phản ứng oxy hóa PbO thành PbO_2 không hòa tan. Ví dụ, theo một phương án ưu tiên của sáng chế, nồng độ chì trong dung môi xử lý điện (ví dụ, alkan axit sulfonic như MSA) trong hầu hết các trường hợp sẽ thấp hơn 50 g/L, tốt hơn là ở nồng độ nhỏ hơn 30 g/L, và tốt nhất là ở nồng độ nhỏ hơn 20 g/L. Ví dụ, các nồng độ chì phù hợp nằm trong khoảng từ 1 tới 50 g/L, từ 10 tới 20 g/L, từ 10 tới 30 g/L, hoặc từ 30 tới 50 g/L.

Giải pháp như vậy là đặc biệt có lợi vì bình điện phân không đòi hỏi các bình chứa tách rời dùng cho catot và anot và do vậy cắt giảm đáng kể chi phí. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng các bình chứa tách rời đường như cũng phù hợp và bao gồm các bình chứa cho phép nồng độ ion chì trong dung dịch catot cao hơn so với dung dịch anot. Trong các hệ thống và thiết bị như vậy, nồng độ chì trong dung dịch anot thường nhỏ hơn 50 g/L, tốt hơn là nhỏ hơn 30 g/L, và tốt nhất là nhỏ hơn 20 g/L. Ví dụ, các nồng độ chì phù hợp trong dung dịch anot bao gồm các nồng độ từ 1 tới 50 g/L, từ 10 tới 20 g/L, từ 10 tới 30 g/L, hoặc từ 30 tới 50 g/L, trong khi nồng độ chì trong dung dịch catot thường lớn hơn 50 g/L, hoặc lớn hơn 75 g/L, hoặc lớn hơn 100 g/L, hoặc lớn hơn 150 g/L, hoặc lớn hơn 200 g/L (ví dụ, từ 50 tới 150 g/L, hoặc từ 70 tới 200 g/L).

Theo một khía cạnh khác nữa của sáng chế, có thể dự kiến rằng các điều kiện giới hạn hiện tại hoặc các điều kiện bất lợi khác trong khi chiết tách bằng điện phân cũng có thể được ngăn chặn bằng cách sử dụng anot khử phân cực hydro dạng xếp hoặc không xếp. Ví dụ, một bình điện phân cụ thể có thể là bình điện phân chứa dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì, catot (ví dụ, tốt hơn

là catot nhôm) và anot khử phân cực hydro. Hiển nhiên, anot khử phân cực hydro và catot được bố trí ít nhất một phần trong bình điện phân để cho phép tạo ra tiếp xúc của anot và catot với dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì.

Trong các phản ứng oxy hóa-khử trong bình điện phân, những lượng cơ bản của hydro phân tử (H_2) được tạo ra hoặc thiết lập trong dòng tách. Tác giả sáng chế dự kiến rằng hydro phân tử có thể được khử phân cực ở anot khử phân cực hydro để tạo ra $2H^+$ là chất khử đủ mạnh để khử PbO_2 . Kết quả là, các ion hydro khử PbO_2 để tạo ra PbO ở anot, điều này giảm bớt sự kết tủa thực tế của PbO_2 không hòa tan ở anot, nhờ đó ngăn chặn điều kiện giới hạn hiện tại ở anot. Nếu cần, hydro có thể được tách ra khỏi nền hỗn hợp được thu hồi từ catot. Theo cách khác, hydro có thể được chuẩn bị hoặc cung cấp riêng biệt từ một nguồn hydro thương mại (ví dụ, H_2 nén hoặc hóa lỏng). Ví dụ, các anot khử phân cực hydro phù hợp có thể là vật liệu carbon (ví dụ, dựa graphit, carbon dạng thủy tinh). Tuy nhiên, có thể dự kiến rằng các kết cấu và thiết kế khác của anot khử phân cực hydro có thể được sử dụng miễn là các kết cấu và thiết kế như vậy ổn định ở các điều kiện vận hành (ví dụ, nhiệt độ, độ pH, v.v.) được dùng để thu hồi chì.

Theo cách khác, các điều kiện giới hạn hiện tại hoặc các điều kiện bất lợi khác trong khi thu hồi chì có thể được ngăn chặn hoặc giảm bớt bằng cách sử dụng các kết cấu anot trong đó ít nhất một phần của anot được che bằng vật liệu hạn chế khuếch tán dạng xốp để giảm bớt sự có mặt của chì oxit (PbO) từ chất điện phân và vì thế tạo ra màng chắn đối với sự bổ sung PbO . Vì PbO được ngăn không cho dễ dàng tiến đến anot, tốc độ oxy hóa của PbO thành PbO_2 ở anot được làm giảm đáng kể, điều này sẽ cơ bản giảm bớt sự kết tủa của PbO_2 không hòa tan ở anot. Tốt hơn là, vật liệu ngăn chặn khuếch tán dạng xốp có kết cấu dạng lưới, xốp, và/hoặc kết cấu có kênh dẫn. Trong hầu hết các trường hợp, có thể dự kiến rằng kết cấu dạng lưới có kích thước ô lưới hoặc lỗ xốp nhỏ hơn 3 mm, tốt hơn là nhỏ hơn 1 mm, hoặc tốt nhất là nhỏ hơn 0,5 mm. Mặc dù kiểu bất kỳ của kết cấu dạng lưới và/hoặc vật liệu xốp có thể được xem xét đối với vật liệu ngăn chặn khuếch tán, tốt hơn là vật liệu ngăn chặn khuếch tán dạng xốp

được làm bằng sợi tự nhiên (ví dụ, xenluloza, bông, len, sợi bông gạo, v.v.). Có thể dự kiến rằng vật liệu ngăn chặn khuếch tán dạng xốp còn có thể được làm bằng polyme tổng hợp kể cả polyeste, nylon, polypropylen, v.v..

Như được dùng trong bản mô tả của sáng chế và các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo, các thuật ngữ dạng số ít cũng bao gồm dạng số nhiều trừ khi ngữ cảnh rõ ràng khác đi. Ngoài ra, như được dùng trong bản mô tả của sáng chế, nội hàm của “trong” bao gồm “trong” và “trên” trừ khi ngữ cảnh rõ ràng khác đi.

Việc mô tả các khoảng giá trị ở đây dự kiến chỉ có tác dụng làm phương pháp viết tắt nhằm mô tả riêng biệt từng giá trị tách rời nằm trong khoảng giá trị này. Trừ khi được chỉ rõ khác đi, từng giá trị riêng biệt được kết hợp vào bản mô tả như thể nó được xác định riêng biệt ở đây. Tất cả các phương pháp theo sáng chế có thể được thực hiện theo thứ tự phù hợp bất kỳ trừ khi được chỉ rõ khác đi hoặc rõ ràng khác đi theo ngữ cảnh. Việc sử dụng ví dụ bất kỳ và tất cả các ví dụ, hoặc ngôn ngữ minh họa (ví dụ “chẳng hạn”) được tạo ra đối với các phương án nhất định ở đây dự kiến chỉ để minh họa rõ hơn sáng chế và không xác định giới hạn đối với phạm vi của sáng chế. Không có ngôn từ nào trong bản mô tả này được hiểu là đề cập tới yếu tố không cần thiết đối với việc thực hiện sáng chế.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này cần phải hiểu rằng nhiều phương án cải biến khác nhau bên cạnh các phương án đã mô tả có thể được dự kiến mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Do đó, sáng chế không bị giới hạn ngoại trừ trong phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo. Hơn nữa, khi diễn dịch bản mô tả và các điểm yêu cầu bảo hộ, tất cả các thuật ngữ cần được hiểu theo cách rộng nhất có thể phù hợp với ngữ cảnh. Cụ thể, thuật ngữ “gồm” và “là” cần được hiểu là đề cập tới các phần tử, bộ phận, hoặc công đoạn theo cách không phải là duy nhất, và có nghĩa là các phần tử, bộ phận, hoặc công đoạn đã nêu có thể có mặt, hoặc được sử dụng, hoặc được kết hợp với các phần tử, bộ phận, hoặc công đoạn khác chưa được liệt kê ở đây. Khi các điểm yêu cầu bảo hộ đề cập tới ít nhất một trong số phần tử được chọn từ

nhóm bao gồm A, B, C và N, văn bản cần được hiểu là chỉ cần duy nhất một phần tử từ nhóm này, không phải A và N, hoặc B và N, v.v..

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điện hóa để tạo ra chì có độ tinh khiết cao, phương pháp này bao gồm các công đoạn:

loại sulfat cho bột bã chì bằng cách xử lý bằng kiềm, trong đó công đoạn loại sulfat còn có công đoạn cho bột bã chì hoặc bột bã chì đã loại sulfat phản ứng với hydro peroxit để khử chì đioxit thành chì oxit và để tạo ra bột bã chì đã loại sulfat chứa chì oxit;

hòa tan bột bã chì đã loại sulfat chứa chì oxit trong dung môi axit metan-sulfonic để tạo ra dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì có tính axit, và cho dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì tiếp xúc với catot và anot, trong đó catot có bề mặt chứa nhôm, hợp kim nhôm, hoặc bột nhôm nhúng trong chất dẻo và ít nhất một phần của catot có lớp thụ động, trong đó lớp thụ động này dày ít nhất 0,1 μm ;

khử các ion chì trong dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì trên catot ở các điều kiện hữu hiệu để tạo ra chì kết dính có độ tinh khiết cao và dung môi xử lý điện tái chế;

loại bỏ chì kết dính có độ tinh khiết cao ra khỏi một phần của catot trong khi các ion chì được khử trên một phần khác của catot, trong đó chì có độ tinh khiết cao có độ tinh khiết ít nhất là 98%; và

sử dụng ít nhất một phần dung môi xử lý điện tái chế trong công đoạn hòa tan bột bã chì đã loại sulfat chứa chì oxit làm dung môi xử lý điện có tính axit.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó catot được tạo ra có dạng đĩa có thể quay, trụ quay, đai di chuyển, hoặc tấm dịch chuyển qua lại.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó công đoạn khử sử dụng nhiều catot hoạt động đồng thời trong cùng dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó anot được cho tiếp xúc với chất khử hoặc chất tạo chelat trong công đoạn khử.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó anot là anot kiểm soát khuếch tán hoặc anot khử phân cực hydro.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó anot được tách ra khỏi catot bằng một màng và trong đó anot tiếp xúc với chất điện phân khác với dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì.
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó anot được vận hành sao cho nồng độ ion chì ở anot nhỏ hơn 50 g/L.
8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó công đoạn loại bỏ chì kết dính có độ tinh khiết cao ra khỏi một phần của catot được thực hiện trong khi một phần này của catot không tiếp xúc với dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì.
9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chì có độ tinh khiết cao tạo ra nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano bao quanh hydro (H_2) và chất điện phân.
10. Phương pháp tái chế acquy chì-axit, phương pháp này bao gồm các công đoạn:

thu nhận lượng thứ nhất của bột bã chì từ acquy chì-axit, bột bã chì này chứa chì sulfat;

cho lượng thứ nhất của bột bã chì tiếp xúc với bazơ, nhờ đó tạo ra chất nổi ở trên và chất kết tủa thứ nhất, trong đó chất kết tủa thứ nhất chứa chì hydroxit hoặc chì cacbonat;

cho lượng thứ nhất của bột bã chì hoặc chất kết tủa thứ nhất phản ứng với hydro peroxit để khử chì dioxit thành chì oxit để tạo ra chất kết tủa thứ nhất chứa chì oxit;

xử lý chất nổi ở trên nhờ một bình điện phân, nhờ đó tạo ra dòng sản phẩm thứ nhất là axit sulfuric và dòng sản phẩm thứ hai là bazơ tái chế;

cho chất kết tủa thứ nhất chứa chì oxit tiếp xúc với dung môi axit metan-sulfonic để tạo ra dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì có tính axit, và cho dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì tiếp xúc với catot và anot, trong đó catot có bề mặt chứa nhôm, hợp kim nhôm và ít nhất một phần của catot có lớp thụ động, trong đó lớp thụ động này dày ít nhất 0,1 μm ;

cấp một điện thế tới catot để tạo ra chì kim loại kết dính trên catot và để tạo ra dòng sản phẩm thứ ba là dung môi xử lý điện tái chế;

thu nhận chì kim loại kết dính ra khỏi một phần của catot trong khi điện thế được cấp tới catot, trong đó chì kim loại kết dính có độ tinh khiết ít nhất là 98%;

cho lượng thứ hai của bột bã chì tiếp xúc với ít nhất một phần của dòng sản phẩm thứ hai để tạo ra chất kết tủa thứ hai; và

cho chất kết tủa thứ hai tiếp xúc với ít nhất một phần của dòng sản phẩm thứ ba.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó catot di chuyển so với dung môi xử lý điện được làm giàu ion chì trong khi điện thế được cấp.

12. Phương pháp theo điểm 10, trong đó catot được tạo ra có dạng ít nhất một trong số đĩa có thể quay, đai, trụ quay, và các tấm dịch chuyển qua lại, hoặc trong đó catot được tạo ra sao cho có hoa văn lưới.

13. Phương pháp theo điểm 10, trong đó catot di chuyển trong khi điện thế được cấp để cho phép loại bỏ chì kim loại kết tủa trên một phần của catot.

14. Phương pháp theo điểm 10, trong đó anot là anot kiểm soát khuếch tán hoặc anot khử phân cực hydro, trong đó anot được cho tiếp xúc với chất khử hoặc được tách ra khỏi catot bằng màng.

15. Phương pháp theo điểm 10, trong đó bình điện phân bao gồm catot có nhiều phần catot có thể kiểm soát riêng biệt và anot có nhiều phần anot có thể kiểm soát riêng biệt.

16. Phương pháp theo điểm 10, trong đó chì kim loại kết dính tạo ra nền hỗn hợp chứa hydro, dung môi xử lý điện và chì có độ tinh khiết cao và có trọng lượng riêng nhỏ hơn 8 g/cm³.

17. Phương pháp theo điểm 10, trong đó chì kim loại kết dính tạo ra nền hỗn hợp có lỗ xốp cỡ micro hoặc nano bao quanh hydro (H₂) và chất điện phân.

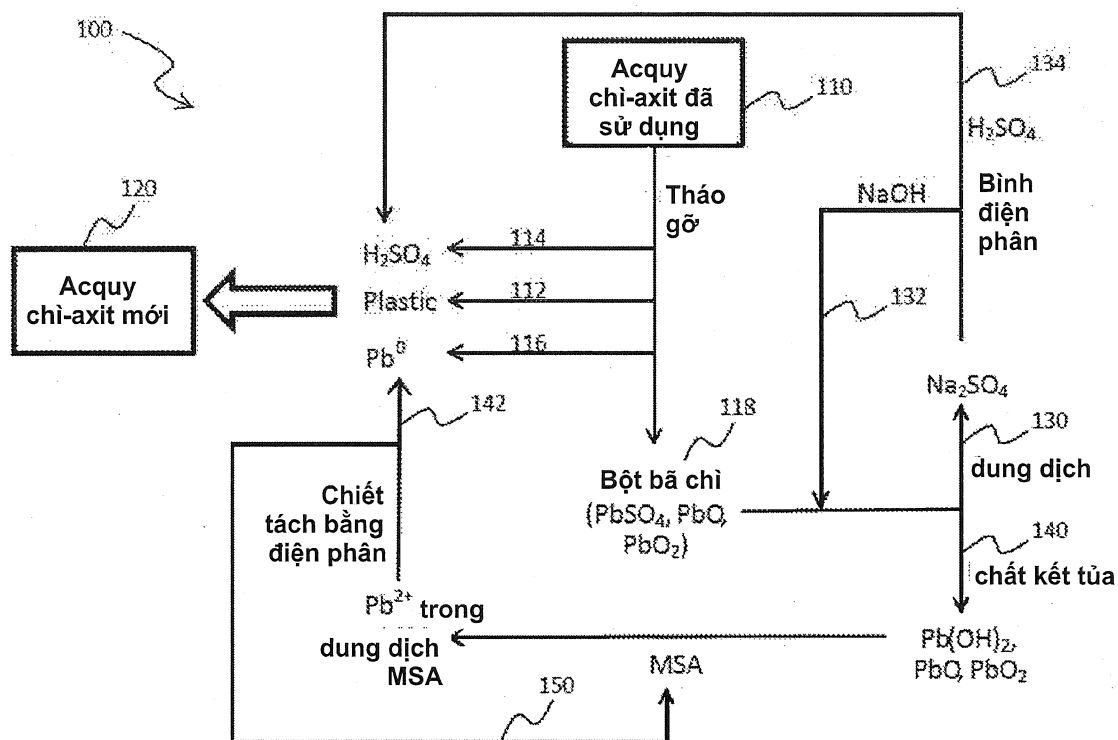


Fig.1

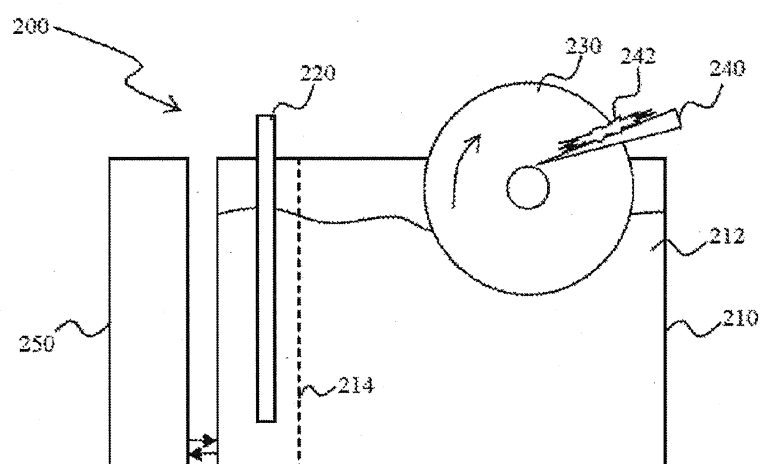
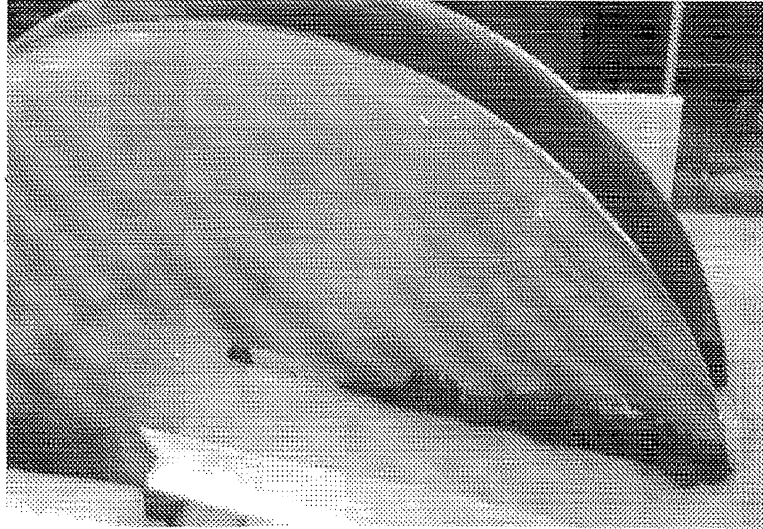
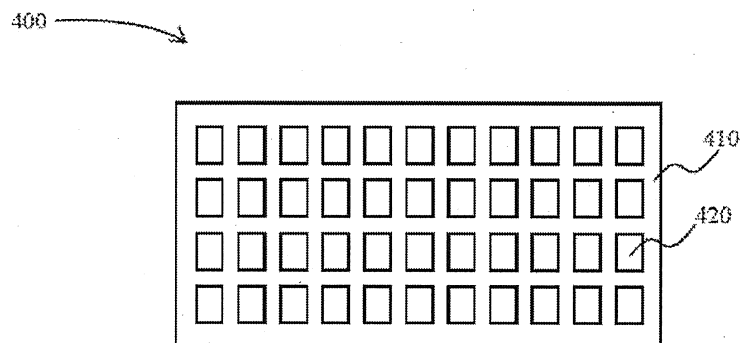


Fig.2

**Fig.3****Fig.4**