



(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)



1-0048624

(51)^{2020.01} H01M 10/54; C22B 3/00

(13) B

(21) 1-2022-00091

(22) 12/06/2020

(86) PCT/US2020/037539 12/06/2020

(87) WO 2020/252343 17/12/2020

(30) 62/860,928 13/06/2019 US

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/05/2022 410A

(73) AQUA METALS INC. (US)

5370 Kietzke Ln #201 Reno, NV 89511, United States of America

(72) MOHANTA, Samareh (CA); HUFFORD, Joshua (US).

(74) Công ty Luật TNHH WINCO (WINCO LAW FIRM)

(54) PHƯƠNG PHÁP BẢO TOÀN CHẤT ĐIỆN PHÂN, PHƯƠNG PHÁP LÀM GIẢM TÍCH TỤ CHỈ DIOXIT, VÀ PHƯƠNG PHÁP BẢO TOÀN NỒNG ĐỘ HIỆU QUẢ VÀ LÀM GIẢM TÍCH TỤ CHỈ DIOXIT TRONG CHẤT ĐIỆN PHÂN TRONG HOẠT ĐỘNG THU HỒI CHỈ ĐIỆN HÓA

(21) 1-2022-00091

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp bảo toàn chất điện phân, phương pháp làm giảm tích tụ chì dioxit, và phương pháp bảo toàn nồng độ hiệu quả của chất điện phân và làm giảm tích tụ chì dioxit trong chất điện phân trong hoạt động thu hồi chì điện hóa. Cụ thể, chì được thu hồi từ bùn chì của ắc quy chì axit trong quy trình thu hồi chì điện hóa và liên tục. Theo các khía cạnh đặc biệt ưu tiên, bùn chì được xử lý để loại bỏ các sulfat còn lại, và bùn chì đã xử lý như vậy được cho qua bước xử lý nhiệt mà loại bỏ hơi ẩm còn lại và khử chì dioxit thành chì oxit. Có lợi nếu việc xử lý sơ bộ như vậy sẽ tránh được sự tích tụ chì dioxit và sự pha loãng chất điện phân.

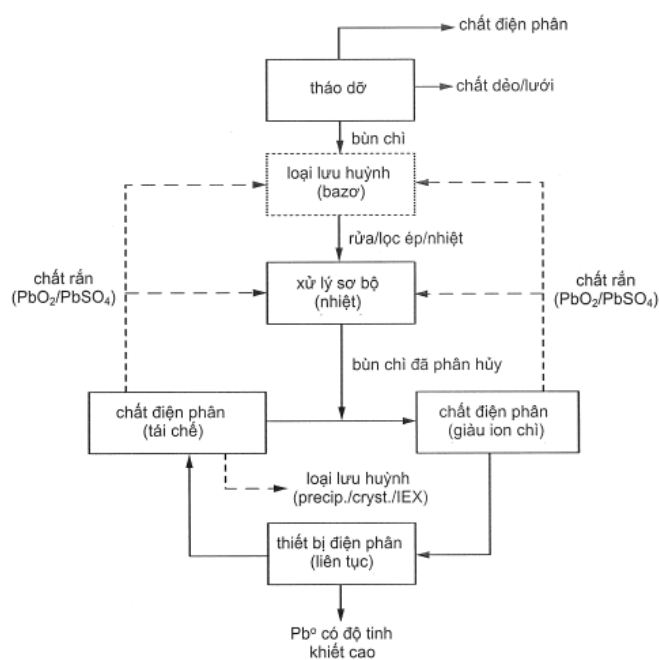


FIG. 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình cải tiến để thu hồi chì từ bùn chì đã loại lưu huỳnh bằng cách sử dụng quy trình điện phân, và cụ thể là đề cập đến việc bảo toàn chất điện phân và cân bằng nước trong quy trình tái chế như vậy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phần mô tả tình trạng kỹ thuật của sáng chế bao gồm thông tin mà có thể là hữu dụng trong việc hiểu sáng chế. Điều này không thừa nhận rằng thông tin bất kỳ cung cấp ở đây là giải pháp kỹ thuật đã biết hoặc có liên quan đến sáng chế yêu cầu bảo hộ hiện tại, hoặc rằng công bố đơn bất kỳ được đề cập theo cách cụ thể hoặc ám chỉ là giải pháp kỹ thuật đã biết.

Tất cả các công bố đơn đề cập ở đây được kết hợp để tham khảo với mức độ giống như mỗi công bố đơn hoặc đơn sáng chế riêng biệt được thể hiện cụ thể và riêng biệt được kết hợp để tham khảo. Nếu định nghĩa hoặc việc sử dụng thuật ngữ trong tài liệu tham khảo kết hợp mâu thuẫn hoặc trái với định nghĩa của thuật ngữ đề cập trong đó, định nghĩa thuật ngữ đề cập ở đây được áp dụng và định nghĩa thuật ngữ trong tài liệu tham khảo không được áp dụng.

Các nỗ lực khác nhau đã được tiến hành để xa rời các hoạt động nấu chảy trong việc tái chế ắc quy axit chì (lead acid battery: LAB) và sử dụng các dung dịch thân thiện môi trường hơn. Ví dụ, Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4927510 đề xuất việc thu hồi gần như tất cả chì ở dạng kim loại

nguyên chất từ bùn ắc quy sau quy trình loại lưu huỳnh. Trong ví dụ khác, Bằng độc quyền sáng chế Canada số 1310837 cũng đề xuất việc thu hồi chì ở dạng kim loại nguyên chất từ bùn đã loại lưu huỳnh. Bùn này được ngâm chiết bằng axit thích hợp để chiết tách điện phân và PbO_2 không tan được khử bằng cách sử dụng hydro peroxit. Không may là, Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4927510 và Bằng độc quyền sáng chế Canada số 1310837 yêu cầu sử dụng chất điện phân chứa flo (ví dụ, axit floroboric hoặc axit florosilic) mà có vấn đề tương đương.

Để khắc phục một số vấn đề liên quan đến chất điện phân chứa flo, các vật liệu hoạt hóa chì đã loại lưu huỳnh đã được hòa tan trong axit metan sulfonic như được mô tả trong Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5262020 và Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5520794. Mặt khác, việc thu hồi chì cũng có thể được thực hiện trong axit metan sulfonic không có sự loại lưu huỳnh như được mô tả trong Công bố đơn quốc tế số WO 2015/077227. Ở đây, đã thấy rằng việc chứa các chất chelat hóa với các dung môi (ví dụ, EDTA) như MSA ở độ pH có tính axit cải thiện độ tan của chì oxit và muối chì sulfat, cho phép thu hồi chì bằng cách lắng phủ điện từ các dung môi như vậy. Như sẽ được nhận thấy, chì dioxit vẫn không tan trong các dung môi như vậy. Hơn nữa, nếu vật liệu chì được loại lưu huỳnh trước tiên (ví dụ, sử dụng natri hydroxit để tạo ra natri sulfat tan được), bùn chì được xử lý sơ bộ như vậy vẫn chứa lượng đáng kể của sulfat còn lại và môi trường loại lưu huỳnh chứa nước, tiếp đó dẫn đến sự ô nhiễm và pha loãng chất điện phân phía sau được sử dụng trong việc thu hồi chì.

Chì dioxit có thể được khử bằng cách sử dụng hydro peroxit như được mô tả trong Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 8409421 mà đề xuất quy trình điện phân để thu hồi chì từ bùn chì đã loại lưu huỳnh. Ở đây, bùn chì được ngâm chiết bằng dung dịch chứa amoni clorua để tạo ra sản phẩm

phản ứng hai pha. Pha rắn của sản phẩm phản ứng được ngâm chiết bằng hydro peroxit để khử PbO_2 không tan và tạo ra sản phẩm phản ứng hai pha thứ hai. Các pha lỏng của hai sản phẩm phản ứng được điện phân để tạo ra chì kim loại. Tuy nhiên, trong khi các lượng chì dioxit được khử đáng kể trong các việc xử lý chất lỏng như vậy, yêu cầu nước là không đáng kể và sự có mặt của nước pha loãng chất điện phân, do đó tăng nhu cầu và chi phí đối với chất điện phân. Các vấn đề tương tự cũng gặp phải và thường gia tăng trong quy trình thu hồi chì liên tục như được mô tả, ví dụ, trong các đơn US 2017/0352927, US 2018/0127852, và US 2018/0355494.

Bởi vậy, mặc dù nhiều phương pháp để tái chế chì bằng cách sử dụng các chất điện phân là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, tất cả hoặc gần như tất cả chúng đều có một hoặc nhiều nhược điểm. Đáng lưu ý nhất, trong khi các quy trình này tránh được các lo ngại về môi trường liên quan đến các hoạt động nấu chảy, các vấn đề mới liên quan đến việc quản lý chất điện phân và khử chì dioxit đã xuất hiện. Do đó, vẫn cần có các phương pháp cải tiến để tái chế không nấu chảy bùn ắc quy axit chì, đặc biệt là theo cách tránh được sự tích tụ chì dioxit, ô nhiễm chất điện phân, và/hoặc pha loãng chất điện phân.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất các hệ thống và phương pháp khác nhau mà tránh được sự tích tụ chì dioxit, sự pha loãng chất điện phân và ô nhiễm, cụ thể là trong quy trình thu hồi chì điện hóa không nấu chảy.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp làm giảm tổn hao chất điện phân trong hoạt động thu hồi chì điện hóa mà thu hồi chì kim loại từ bùn chì đã loại lưu huỳnh của ắc quy chì axit. Phương pháp như vậy bao gồm bước cấp bùn chì đã loại lưu huỳnh, trong đó bùn chì đã loại lưu huỳnh bao gồm chì dioxit, chì oxit, chì hydroxit, và/hoặc chì cacbonat, và

còn bao gồm sulfat còn lại. Phương pháp này bao gồm bước rửa, trong đó bùn chì đã loại lưu huỳnh được rửa bằng nước nhờ đó tạo ra bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa có nước còn lại. Phương pháp này bao gồm bước gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa để làm giảm nước còn lại đến bằng hoặc nhỏ hơn 10% khối lượng và để khử ít nhất 50% chì dioxit thành chì oxit, nhờ đó tạo ra bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy. Trong một bước khác nữa, bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy này được kết hợp với chất điện phân đã tái chế để tạo ra chất điện phân giàu ion chì, và vẫn trong một bước nữa, chất điện phân giàu ion chì được cho qua hoạt động thu hồi chì điện hóa nhờ đó thu hồi chì kim loại trên catot và tạo ra chất điện phân đã tái chế.

Ví dụ, bùn chì đã loại lưu huỳnh có thể được loại lưu huỳnh bằng cách sử dụng dung dịch bazơ, và/hoặc có thể bao gồm chì sulfat còn lại với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% khối lượng. Nếu muốn, cũng dự tính cho bùn chì đã loại lưu huỳnh qua bước lọc ép trước bước gia nhiệt.

Các phương án khác bao gồm việc loại bỏ nước còn lại ra khỏi bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa. Tốt hơn nếu việc loại bỏ nước ra khỏi bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa bao gồm việc lọc ép và/hoặc sử dụng nhiệt thải từ bước gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa.

Theo một số phương án, bước rửa bùn chì đã loại lưu huỳnh làm giảm lượng sulfat còn lại ít nhất là 50%, ít nhất 70%, hoặc ít nhất 90% trong bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa so với bùn chì đã loại lưu huỳnh trước khi rửa.

Theo một số phương án, bước gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh làm giảm nước còn lại đến bằng hoặc nhỏ hơn 10% khối lượng, bằng hoặc nhỏ hơn 5% khối lượng, hoặc bằng hoặc nhỏ hơn 2% khối lượng, trong khi bước gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh có thể khử ít nhất 25%, ít nhất 50%, ít nhất 70%, hoặc ít nhất 90% chì dioxit thành chì oxit. Theo các

phương án khác, bước gia nhiệt được thực hiện trong lò sao cho vật liệu có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 700°C hoặc từ 500 đến 560°C khi kết thúc gia nhiệt. Ví dụ, việc gia nhiệt có thể được thực hiện trong thời gian nằm trong khoảng từ 5 đến 15 phút (ví dụ, khi được đo giữa thời điểm đi vào đầu cấp liệu hoặc lò quay và ra khỏi đầu ra sản phẩm của lò quay). Còn dự tính rằng chất điện phân đã tái chế có thể bao gồm axit alkan sulfonic, như axit metan sulfonic.

Tùy ý, phương pháp làm giảm tổn hao chất điện phân bao gồm bước loại bỏ chất rắn ra khỏi chất điện phân giàu ion chì và/hoặc chất điện phân đã tái chế. Ví dụ, chất rắn bao gồm ít nhất một trong số chì dioxit, chì sulfat, hoặc chì làm lưới.

Thông thường, nhưng không nhất thiết, hoạt động thu hồi chì điện hóa sử dụng catot di chuyển. Trong trường hợp như vậy, hoạt động thu hồi chì điện hóa có thể bao gồm bước khử ion chì trên một phần của catot trong khi đồng thời chì kim loại được loại bỏ ra khỏi phần kia của catot. Khi cần hoặc khi muốn, chì sulfat còn lại có thể được loại bỏ ra khỏi chất điện phân giàu ion chì và/hoặc chất điện phân đã tái chế. Tốt hơn nếu chì kim loại có độ tinh khiết ít nhất 95% khối lượng, hoặc ít nhất 97% khối lượng, hoặc ít nhất 99% khối lượng. Ngoài ra, chì kim loại được thu hồi có khối lượng riêng nhỏ hơn 5 g/cm³ hoặc nhỏ hơn 2 g/cm³.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp làm giảm tích tụ chì dioxit trong hoạt động thu hồi chì điện hóa mà thu hồi chì kim loại từ bùn chì của ắc quy chì axit và sử dụng và tái chế chất điện phân trong đó chì dioxit là không tan. Tốt hơn nếu phương pháp như vậy sẽ bao gồm bước cấp bùn chì, trong đó bùn chì chứa chì dioxit và sulfat còn lại với lượng không lớn hơn 2,0% khối lượng, và bước gia nhiệt bùn chì để khử ít nhất 25% chì dioxit thành chì oxit, nhờ đó tạo ra bùn chì đã phân hủy, và bước khác để kết hợp bùn chì đã phân hủy với chất điện phân đã tái

chế để tạo ra chất điện phân giàu ion chì. Trong một bước khác nữa, chất điện phân giàu ion chì được cho qua hoạt động thu hồi chì điện hóa để nhờ đó thu hồi chì kim loại trên catot và tạo ra chất điện phân đã tái chế.

Theo một số phương án, bùn chì là bùn chì đã loại lưu huỳnh. Bùn chì dự tính có thể còn chứa nước còn lại với lượng ít nhất 10% khối lượng. Như sẽ được nhận thấy, bùn chì có thể được cho qua bước lọc ép trước bước gia nhiệt.

Theo các phương án khác, bước gia nhiệt bùn chì khử ít nhất 60% hoặc ít nhất 70% hoặc ít nhất 90% chì dioxit thành chì oxit. Hơn nữa, bước gia nhiệt bùn chì cũng có thể làm giảm nước còn lại đến bằng hoặc nhỏ hơn 10% khối lượng, bằng hoặc nhỏ hơn 5% khối lượng, hoặc bằng hoặc nhỏ hơn 2% khối lượng. Việc gia nhiệt có thể được thực hiện trong lò sao cho vật liệu có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 700°C hoặc từ 500 đến 560°C khi kết thúc gia nhiệt. Tốt hơn nếu nhưng không nhất thiết, chất điện phân đã tái chế bao gồm axit alkan sulfonic (ví dụ, axit metan sulfonic).

Theo các phương án khác, phương pháp làm giảm tích tụ chì dioxit trong việc thu hồi chì điện hóa có thể bao gồm bước loại bỏ chất rắn ra khỏi chất điện phân giàu ion chì và/hoặc chất điện phân đã tái chế. Ví dụ, chất rắn bao gồm ít nhất một trong số chì dioxit, chì sulfat, hoặc chì làm lưới.

Theo các phương án khác nữa, hoạt động thu hồi chì điện hóa sử dụng catot di chuyển. Trong trường hợp như vậy, hoạt động thu hồi chì điện hóa có thể bao gồm bước khử ion chì trên một phần của catot trong khi đồng thời loại bỏ chì kim loại ra khỏi phần kia của catot. Nếu muốn, phương pháp đề xuất cũng bao gồm bước loại bỏ chì sulfat còn lại ra khỏi chất điện phân giàu ion chì và/hoặc chất điện phân đã tái chế. Thông thường nhất, chì kim loại có độ tinh khiết ít nhất 95% khối lượng, hoặc ít nhất 97% khối lượng, hoặc ít nhất 99% khối lượng. Chì kim loại được thu hồi có khối lượng riêng nhỏ hơn 5 g/cm³ hoặc khối lượng riêng nhỏ hơn 2

g/cm³. Nếu muốn, phương pháp đề xuất ở đây cũng có thể còn bao gồm bước đúc thổi chì kim loại. Hơn nữa, dự tính rằng nước có thể được thu gom (và được sử dụng lại) từ bước gia nhiệt hoặc từ bước lọc ép bùn chì trước bước gia nhiệt.

Vẫn theo các phương án khác, phương pháp bảo toàn nồng độ hiệu quả của chất điện phân và làm giảm tích tụ chì dioxit trong chất điện phân trong hoạt động thu hồi chì điện hóa liên tục mà thu hồi chì kim loại từ bùn chì đã loại lưu huỳnh của ắc quy chì axit, bao gồm bước cấp bùn chì đã loại lưu huỳnh, trong đó bùn chì đã loại lưu huỳnh chứa chì dioxit, chì hydroxit, và/hoặc chì cacbonat, và còn chứa sulfat còn lại. Phương pháp này còn bao gồm bước rửa bùn chì đã loại lưu huỳnh, nhờ đó tạo ra bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa chứa nước còn lại có trong bùn chì đã loại lưu huỳnh với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 30% khối lượng. Tiếp đó, bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa này được gia nhiệt để làm giảm nước còn lại đến bằng hoặc nhỏ hơn 10% khối lượng và để khử ít nhất 50% chì dioxit thành chì oxit, nhờ đó tạo ra bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy. Sau đó, bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy được kết hợp với chất điện phân để tạo ra chất điện phân giàu ion chì. Chất điện phân giàu ion chì này được cho qua hoạt động thu hồi chì điện hóa trên catot trên đó chì kim loại được tạo ra và được thu hồi, và dung dịch chất điện phân đã tái chế được tạo ra.

Theo các phương án bổ sung, phương pháp bảo toàn nồng độ hiệu quả của chất điện phân và làm giảm tích tụ chì dioxit trong chất điện phân trong hoạt động thu hồi chì điện hóa liên tục mà thu hồi chì kim loại từ bùn chì đã loại lưu huỳnh cũng bao gồm bước gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa trong lò, trong đó bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa có hình dạng bất kỳ và không lớn hơn 1 inso (2,54 cm) theo kích thước bất kỳ.

Các mục đích, dấu hiệu, khía cạnh và ưu điểm khác của sáng chế sẽ trở nên rõ hơn từ phần mô tả chi tiết sau về các phương án ưu tiên, dựa vào các hình vẽ kèm theo trong đó các số chỉ dẫn tương tự biểu thị các chi tiết tương tự.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ sơ lược ví dụ của quy trình tái chế chì theo sáng chế.

Fig.2 là đồ thị ví dụ thể hiện tổn hao hơi ẩm/khối lượng dưới dạng hàm của các nhiệt độ khác nhau.

Fig.3 là ảnh chụp ví dụ thể hiện các trạng thái oxy hóa khác nhau của chì dưới dạng hàm của thời gian trên một nhiệt độ cụ thể.

Fig.4 là ảnh chụp ví dụ thể hiện các trạng thái oxy hóa khác nhau của chì dưới dạng hàm của các nhiệt độ khác nhau.

Fig.5 là đồ thị ví dụ thể hiện lượng còn lại trong chất điện phân đã tái chế sau khi hòa tan các mẫu thử bùn chì đã xử lý nhiệt.

Fig.6 là đồ thị ví dụ thể hiện nồng độ ion chì trong chất điện phân đã tái chế sau khi hòa tan các mẫu thử bùn chì đã xử lý nhiệt.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong phần lớn các quy trình tháo dỡ ắc quy axit chì (LAB) thì bùn chì, chất dẻo, và chì làm lưới được tạo ra. Tiếp đó, việc xử lý tách hydro của các thành phần này cho phép tách phần lớn chất dẻo và chì làm lưới, nhờ đó tách bùn chì. Việc xử lý thông thường bùn chì để thu hồi chì kim loại thường bao gồm việc loại lưu huỳnh bùn chì tiếp theo là trung hòa axit bằng dung môi có tính axit. Tuy nhiên, trên thực tế, bùn chì đã loại lưu huỳnh vẫn chứa lượng đáng kể của sulfat còn lại từ natri sulfat hòa tan cũng như các chất rắn còn lại khác (ví dụ, chì hydroxit, chì oxit, chì dioxit, chì làm lưới, và chất dẻo). Trong khi sự trung hòa axit của bùn đã loại lưu

huỳnh sẽ hòa tan dễ dàng chì hydroxit ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) và chì oxit (PbO), chì dioxit còn lại (PbO_2), chì làm lưới còn lại, và chất dẻo còn lại vẫn không tan và sulfat còn lại (ví dụ, natri sulfat) sẽ phản ứng với axit metan sulfonic (MSA) trong chất điện phân để tạo ra Na-MSA và chì sulfat, nhờ đó tạo ra chất kết tủa và khử MSA có sẵn trong dung môi điện phân.

Hơn nữa, xem xét rằng hoạt động thu hồi chì ưu tiên tái chế chất điện phân trong quy trình liên tục, chì dioxit trong bùn chì đã loại lưu huỳnh tích tụ trong dung dịch chất điện phân, do đó hạn chế thêm tính hiệu quả của chất điện phân đã tái chế.

Trong khi việc rửa bùn chì đã loại lưu huỳnh (ví dụ, bằng nước) có thể làm giảm lượng sulfat còn lại, nước rửa hiện có trong bùn chì sẽ pha loãng dung dịch chất điện phân, do đó làm giảm hiệu quả của dung dịch chất điện phân đã tái chế. Cụ thể hơn, hơi ẩm còn lại (thường khoảng từ 10 đến 30% khối lượng) từ bước rửa bổ sung pha loãng đáng kể chất điện phân và như vậy, yêu cầu axit alkan sulfonic bổ sung (ví dụ, MSA) hoặc sự loại bỏ nước ra khỏi chất điện phân đã pha loãng, do đó cản trở tính hữu dụng của việc tái chế dung dịch chất điện phân.

Đối với các chiến lược thông thường khác để giải quyết chất rắn còn lại không tan trong bùn chì đã loại lưu huỳnh hoặc bùn chì không loại lưu huỳnh, việc xử lý nhiệt (ví dụ, gia nhiệt) có thể được sử dụng để chuyển hóa PbO_2 không tan trong axit thành PbO tan trong axit. Xem, ví dụ, Caulder và Simon, 1974, J. Electrochem. Soc., 121:1546-1551. Tuy nhiên, các sulfat còn lại trong bùn chì không dẫn đến việc xử lý nhiệt vì chúng tạo ra các khí độc và chì sulfat không tan, do đó làm cho bùn chì chứa các sulfat không thích hợp để xử lý nhiệt. Ngoài ra, sự có mặt của các thành phần chất dẻo còn lại trong phần lớn bùn chì đã loại lưu huỳnh hoặc bùn chì không loại lưu huỳnh còn có các vấn đề với việc xử lý nhiệt.

Có lợi nêu sáng chế đề xuất quy trình rửa (ví dụ, bằng nước) bùn chì đã loại lưu huỳnh có các chất rắn còn lại, nhờ đó tạo ra bùn chì đã rửa có các chất rắn còn lại giảm, và cụ thể, bùn chì đã rửa có sulfat còn lại đã được giảm hoặc loại bỏ. Ví dụ, bùn chì đã loại lưu huỳnh có thể được cho qua bước rửa để loại bỏ dung dịch bazơ có natri sulfat hòa tan (ví dụ, nếu việc loại lưu huỳnh bằng natri hydroxit hoặc cacbonat được sử dụng). Thông thường, bước rửa làm giảm lượng sulfat còn lại trong bùn chì đã loại lưu huỳnh ít nhất là 50% khối lượng, hoặc ít nhất 70% khối lượng, hoặc ít nhất 90% khối lượng so với bùn chì mà đã không được rửa (ví dụ, bằng nước). Cụ thể hơn, bước rửa làm giảm lượng sulfat còn lại trong bùn chì đã loại lưu huỳnh ít nhất là 50% khối lượng, 55% khối lượng, 60% khối lượng, 65% khối lượng, 70% khối lượng, 71% khối lượng, 72% khối lượng, 73% khối lượng, 74% khối lượng, 75% khối lượng, 76% khối lượng, 77% khối lượng, 78% khối lượng, 79% khối lượng, 80% khối lượng, 81% khối lượng, 82% khối lượng, 83% khối lượng, 84% khối lượng, 85% khối lượng, 86% khối lượng, 87% khối lượng, 88% khối lượng, 89% khối lượng, hoặc 90% khối lượng. Theo cách khác, hoặc ngoài ra bước rửa có thể làm giảm lượng sulfat còn lại trong bùn chì đã loại lưu huỳnh đến lượng nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 10% khối lượng, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2% khối lượng, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1% khối lượng, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,7%, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 0,7% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5% khối lượng. Cụ thể hơn, bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa chứa các sulfat còn lại với lượng không lớn hơn 5% khối lượng, không lớn hơn 4% khối lượng, không lớn hơn 3% khối lượng, không lớn hơn 2% khối lượng, không lớn hơn 1,9% khối lượng, không lớn hơn 1,8% khối lượng, không lớn hơn 1,7% khối lượng, không lớn hơn 1,6% khối lượng, không lớn hơn 1,5% khối lượng, không lớn hơn 1,4% khối lượng, không lớn hơn 1,3%

khối lượng, không lớn hơn 1,2% khối lượng, không lớn hơn 1,1% khối lượng, không lớn hơn 1% khối lượng, không lớn hơn 0,9% khối lượng, không lớn hơn 0,8% khối lượng, không lớn hơn 0,7% khối lượng, không lớn hơn 0,6% khối lượng, không lớn hơn 0,5% khối lượng, không lớn hơn 0,4% khối lượng, không lớn hơn 0,3% khối lượng, không lớn hơn 0,2% khối lượng, hoặc không lớn hơn 0,1% khối lượng. Thông thường, bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa chứa các sulfat còn lại với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% khối lượng đến 2,5% khối lượng, và thông thường nhất, không lớn hơn 2,0% khối lượng.

Đáng lưu ý, bùn chì đã rửa bao gồm dung dịch rửa pha loãng chất điện phân; tuy nhiên, vì các sulfat còn lại đã được loại bỏ/giảm, bùn chì đã rửa giờ đây có thể được gia nhiệt bằng cách xử lý nhiệt, nhờ đó loại bỏ dung dịch rửa bổ sung (ví dụ, nước) và chuyển hóa ít nhất 25% và lên đến ít nhất 90% chì dioxit (PbO_2) của bùn chì đã rửa thành chì oxit (PbO). Do vậy, phương pháp đề xuất cho phép làm giảm một cách hiệu quả tổn hao/pha loãng chất điện phân và làm giảm sự tích tụ chì dioxit không tan trong axit (và chì sulfat) trong hoạt động thu hồi chì để thu hồi chì kim loại từ bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa. Ngoài ra, bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa có thể được cho qua bước làm giảm lượng hơi ẩm (ví dụ, lượng nước) trước bước xử lý nhiệt như lọc ép và/hoặc gia nhiệt bằng nhiệt quy trình tái chế từ bước xử lý nhiệt.

Xem xét từ quan điểm khác, giờ đây các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng quy trình thu hồi chì điện hóa, và đặc biệt là quy trình thu hồi chì điện hóa liên tục trong đó chất điện phân được tái chế và tái sử dụng, có thể được cải thiện đáng kể bằng cách xử lý sơ bộ bùn chì đã loại lưu huỳnh để tránh các vấn đề liên quan đến sự pha loãng chất điện phân và sự tích tụ chì dioxit trong chất điện phân đã tái chế. Có lợi nếu việc xử lý sơ bộ bằng cách xử lý nhiệt bùn chì có lượng nước ít nhất 10% khối lượng (ví dụ, 10

đến 30% khối lượng) và lượng sulfat không lớn hơn 2,0% khối lượng là tốt cho môi trường, có thể được thực hiện theo cách liên tục, và sẽ tạo ra bùn chì đã sấy và phân hủy cơ bản thích hợp để hòa tan trong chất điện phân thích hợp (ví dụ, chất điện phân axit như axit sulfuric, axit metan sulfonic, axit floboric, v.v., hoặc chất điện phân kiềm như dung dịch NaOH đậm đặc). Tốt hơn nếu bùn chì đã sấy và phân hủy sau khi xử lý nhiệt có lượng nước bằng hoặc nhỏ hơn 10% khối lượng. Tốt hơn nữa nếu bùn chì đã sấy và phân hủy sau khi xử lý nhiệt có lượng nước không lớn hơn 9,5% khối lượng, 9% khối lượng, 8,5% khối lượng, 8% khối lượng, 7,5% khối lượng, 7% khối lượng, 6,5% khối lượng, 6% khối lượng, 5,5% khối lượng, 5% khối lượng, 4,5% khối lượng, 4% khối lượng, 3,5% khối lượng, 3% khối lượng, 2,5% khối lượng, 2% khối lượng, 1,5% khối lượng, hoặc 1% khối lượng. Tốt nhất nếu bùn chì đã sấy và phân hủy sau khi xử lý nhiệt có lượng nước không lớn hơn 5% khối lượng hoặc không lớn hơn 2% khối lượng.

Hơn nữa, bùn chì đã sấy và đã phân hủy sau khi xử lý nhiệt có chì dioxit nhỏ hơn ít nhất 25% so với bùn chì trước khi xử lý nhiệt. Tức là, lượng chì dioxit của bùn chì (ví dụ, đã gia nhiệt) đã xử lý nhiệt được giảm ít nhất 25%, và thông thường, lượng chì dioxit của bùn chì đã xử lý nhiệt được làm giảm ít nhất 25%, ít nhất 30%, ít nhất 35%, ít nhất 40%, ít nhất 45%, ít nhất 50 %, ít nhất 55%, ít nhất 60%, ít nhất 65%, ít nhất 70%, ít nhất 75%, ít nhất 80%, ít nhất 85%, ít nhất 90% khối lượng, ít nhất 95%, hoặc ít nhất 97% so với chì dioxit lượng bùn chì trước khi xử lý nhiệt. Ngoài việc xử lý nhiệt, như được mô tả ở đây, việc xử lý sơ bộ cũng có thể bao gồm việc rửa bùn chì trong đó bùn chì là bùn chì đã loại lưu huỳnh hoặc bùn chì không loại lưu huỳnh và được rửa để loại bỏ các chất rắn còn lại (ví dụ, các sulfat) trước khi xử lý nhiệt.

Theo phương án đặc biệt ưu tiên, bước xử lý sơ bộ là bước xử lý sơ bộ bằng nhiệt trong đó bùn chì trước khi xử lý nhiệt có lượng nước ít nhất 10% khối lượng (ví dụ, 10 đến 30% khối lượng, 10 đến 25% khối lượng, 10 đến 20% khối lượng, 10 đến 15% khối lượng, 12 đến 15% khối lượng, 12 đến 14% khối lượng, 12 đến 13% khối lượng, 10 đến 14% khối lượng, hoặc 10 đến 13% khối lượng). Như sẽ được nhận thấy dễ dàng, lượng nước có thể được điều chỉnh bằng các cách khác nhau như lọc, lọc ép, ly tâm, trao đổi dung môi, v.v.. Theo các phương án ưu tiên, bùn chì đã rửa trước khi xử lý nhiệt có lượng nước không lớn hơn 15% khối lượng, không lớn hơn 14% khối lượng, hoặc không lớn hơn 13% khối lượng. Tiếp đó, bùn chì đã rửa được khử nước bằng nhiệt và được phân hủy sao cho bùn được xử lý sẽ có lượng nước giảm đáng kể (ví dụ, 10% khối lượng hoặc nhỏ hơn, 9% khối lượng hoặc nhỏ hơn, 8% khối lượng hoặc nhỏ hơn, 7% khối lượng hoặc nhỏ hơn, 6% khối lượng hoặc nhỏ hơn, 5% khối lượng hoặc nhỏ hơn, nhỏ hơn 5% khối lượng, hoặc nhỏ hơn 4% khối lượng, hoặc nhỏ hơn 3% khối lượng, hoặc nhỏ hơn 2% khối lượng) và lượng chì dioxit giảm đáng kể (ví dụ, nhỏ hơn 10% khối lượng, hoặc nhỏ hơn 7% khối lượng, hoặc nhỏ hơn 5% khối lượng, hoặc nhỏ hơn 3% khối lượng). Thông thường, việc xử lý sơ bộ bằng nhiệt làm giảm lượng chì dioxit trong bùn chì đã xử lý ít nhất là 60%, ít nhất 70%, ít nhất 80%, ít nhất 90%, ít nhất 95%, hoặc ít nhất 97% của tất cả chì dioxit thành oxit khác với chì dioxit (tức là, α - PbO_x , β - PbO_x , ($x < 2$) Pb_3O_4 , PbO (hình tứ giác), PbO (hình thoi)) so với chì dioxit của bùn chì trước khi xử lý nhiệt.

Hơn nữa, trong một số trường hợp, việc xử lý sơ bộ bằng nhiệt cũng sẽ làm giảm lượng thành phần chất dẻo bằng cách phân hủy nhiệt. Có lợi nhất nếu việc xử lý sơ bộ bằng nhiệt dự tính loại bỏ nhu cầu làm giảm chì dioxit mà không tan trong phần lớn các chất điện phân, và tránh được sự pha loãng chất điện phân. Xét từ quan điểm khác, lượng tương đối nhỏ của

chất rắn không hòa tan còn lại trong chất điện phân mà được kết hợp với bùn đã xử lý sơ bộ phần lớn là chì sulfat mà có thể dễ dàng được cho qua bước xử lý loại lưu huỳnh thông thường—mà có thể là một phần của hoạt động thu hồi chì hoặc có thể là quy trình riêng biệt.

Theo một phương án ví dụ ưu tiên của sáng chế như được thể hiện sơ lược trên Fig.1, hệ thống tái chế ắc quy thông thường sẽ bao gồm trạm tháo dỡ trong đó ắc quy được phá vỡ và nghiền nhỏ đến kích cỡ thích hợp để xử lý thêm. Trạm tháo dỡ như vậy cũng sẽ thực hiện sự tách ban đầu các thành phần khác nhau sao cho pha lỏng (phần lớn là axit sulfuric và các loại không hòa tan), chì làm lưới, và hạt chất dẻo được loại bỏ bằng cách sử dụng các phương pháp tách thông thường. Tiếp đó, bùn chì còn lại, phần lớn chứa chì oxit, chì dioxit, và chì sulfat có thể được loại lưu huỳnh. Theo các khía cạnh ví dụ, việc loại lưu huỳnh được thực hiện bằng cách sử dụng bazơ sao cho chì sulfat được chuyển hóa thành chì hydroxit không tan (hoặc cacbonat), bởi vậy tạo ra natri sulfat tan được. Thông thường nhất, chì dioxit là không phản ứng trong các điều kiện này và vẫn ở dạng thành phần không tan. Trong khi bước loại lưu huỳnh như vậy sẽ loại bỏ một phần đáng kể chì sulfat, cần nhận thấy rằng chì sulfat còn lại sẽ vẫn còn trong bùn cũng như natri sulfat hòa tan còn lại (mà trong các quy trình khác với quy trình liên tục sử dụng chất điện phân đã tái chế sẽ thường không là vấn đề). Quy trình thu hồi chì liên tục từ ắc quy axit chì trong đó chất điện phân được tái chế và phương pháp được lặp lại liên tục, cũng có thể được gọi là “quy trình vòng kín”.

Khi loại bỏ phần lớn natri sulfat tan được ra khỏi bùn không tan trong quy trình loại lưu huỳnh, tiếp đó bùn/chất kết tủa được cho qua bước rửa mà thường sẽ bao gồm việc tạo huyền phù lại bùn đã loại lưu huỳnh bằng dung môi chứa nước. Như được mô tả từ đầu đến cuối, có lợi nếu bước rửa sẽ làm giảm nồng độ sulfat (và lượng chất dẻo còn lại) trong bùn

được rửa. Nếu muốn, tiếp đó bùn đã rửa có thể được cho qua bước loại bỏ hơi ẩm thêm nữa, thông thường trong máy lọc ép. Theo cách khác, hoặc ngoài ra, nhiệt thải từ việc xử lý nhiệt có thể được sử dụng để làm bay hơi ít nhất một phần nước có trong bùn đã rửa. Như sẽ được nhận thấy dễ dàng, tất cả nước loại bỏ có thể được tuần hoàn lại hệ thống và được dùng trong các bước xử lý khác nhau (ví dụ, làm nước bổ sung cho chất điện phân mới) để làm giảm nhu cầu nước tổng thể. Nếu muốn hoặc nếu cần thì muối sulfat tan được trong nước rửa có thể được loại bỏ theo nhiều cách, bao gồm kết tủa, kết tinh, hoặc bằng cách trao đổi ion.

Đáng lưu ý, theo một số phương án, việc xử lý nhiệt là xử lý nhiệt liên tục sử dụng lò quay mà được vận hành trong các điều kiện cho phép chuyển hóa ít nhất 25%, ít nhất 50%, ít nhất 60%, ít nhất 70%, ít nhất 80%, ít nhất 90%, ít nhất 95%, hoặc ít nhất 97% toàn bộ chì dioxit thành oxit khác với chì dioxit (tức là, α - PbO_x , β - PbO_x , ($x < 2$) Pb_3O_4 , PbO (hình tứ giác), PbO (hình thoi)). Tốt hơn nếu việc xử lý nhiệt chủ yếu tạo ra Pb_3O_4 và PbO (hình tứ giác), và tốt nhất nếu chủ yếu là PbO (hình tứ giác). Ví dụ, sau quy trình xử lý nhiệt ưu tiên, chì dioxit còn lại có mặt ở nồng độ bằng hoặc nhỏ hơn 10% khối lượng, bằng hoặc nhỏ hơn 8% khối lượng, bằng hoặc nhỏ hơn 6% khối lượng, bằng hoặc nhỏ hơn 4% khối lượng, bằng hoặc nhỏ hơn 2% khối lượng, hoặc bằng hoặc nhỏ hơn 1% khối lượng, trong khi ít nhất 70% khối lượng, ít nhất 80% khối lượng, ít nhất 85% khối lượng, ít nhất 90% khối lượng, hoặc ít nhất 95% khối lượng PbO (hình tứ giác) được tạo ra từ chì dioxit, tốt hơn nếu với phần còn lại Pb_3O_4 dưới dạng các loại chì oxit chủ yếu. Nhìn từ quan điểm khác, ít nhất 80%, ít nhất 85%, ít nhất 90% toàn bộ chì dioxit sẽ được chuyển hóa thành PbO (hình tứ giác) và/hoặc Pb_3O_4 . Có lợi nếu tất cả các loại không phải chì dioxit này là tan được trong axit alkan sulfonic (ví dụ, axit metan sulfonic) và như vậy có thể được thu hồi điện hóa trong quy trình mà không yêu cầu

chất chelat hóa để hòa tan chì sulfat. Ngoài ra, và đặc biệt là nếu việc loại lưu huỳnh và phân hủy nhiệt được sử dụng, cần nhận thấy rằng tất cả các loại chì tạo ra như vậy là thích hợp để tái chế hoàn toàn trong các quy trình được mô tả ở đây (tức là, lượng còn lại của chì sulfat không tan có thể được cấp đến bước loại lưu huỳnh, các lượng còn lại của chì dioxit có thể được cấp đến bước xử lý nhiệt v.v.).

Với mục đích đó, việc xử lý nhiệt sẽ thường đòi hỏi việc gia nhiệt bùn chì theo thời gian và nhiệt độ đủ để phân hủy chì dioxit thành alpha PbO_x , beta PbO_x , ($x < 2$) Pb_3O_4 , PbO (hình tứ giác), và/hoặc PbO (hình thoi) và để làm bay hơi phần lớn hoặc toàn bộ nước còn lại. Ví dụ, và như được đề cập chi tiết hơn dưới đây, nhiệt độ thích hợp ít nhất khoảng $190^{\circ}C$, hoặc ít nhất khoảng $350^{\circ}C$, hoặc ít nhất khoảng $400^{\circ}C$, hoặc ít nhất khoảng $460^{\circ}C$, hoặc ít nhất khoảng $530^{\circ}C$, hoặc ít nhất khoảng $550^{\circ}C$, hoặc ít nhất khoảng $560^{\circ}C$. Do đó, khoảng nhiệt độ gia nhiệt thích hợp sẽ thường nằm trong khoảng từ 350 đến $550^{\circ}C$, hoặc nằm trong khoảng từ 450 đến $570^{\circ}C$, hoặc nằm trong khoảng từ 480 đến $580^{\circ}C$, hoặc nằm trong khoảng từ 500 đến $575^{\circ}C$. Thời gian gia nhiệt thích hợp có thể được xác định dễ dàng bằng cách sử dụng sự phân tích vật liệu được gia nhiệt bằng cách sử dụng các cách khác nhau. Tuy nhiên, vì các loại chì khác nhau sẽ có các màu riêng biệt như cũng được thể hiện chi tiết hơn dưới đây, nên nhiệt độ và thời gian gia nhiệt có thể được điều chỉnh để đạt được màu vàng chủ yếu của bùn chì đã phân hủy đã sấy này, mà thể hiện chì oxit hình tứ giác.

Đáng lưu ý, sự gia nhiệt bùn chì theo thời gian và nhiệt độ đủ để phân hủy chì dioxit có thể được thực hiện bằng cách sử dụng quy trình/phương pháp gia nhiệt thích hợp bất kỳ. Theo các phương án ví dụ, việc gia nhiệt bùn chì được thực hiện bằng cách sử dụng sự gia nhiệt gián đoạn, thiết bị phản ứng tầng sôi để gia nhiệt liên tục, lò có băng tải, nguồn nhiệt di chuyển, hoặc lò quay. Trong khi quy trình gia nhiệt thích hợp bất

kỳ có thể được sử dụng và dễ dàng thích ứng để gia nhiệt bùn chì để loại bỏ nước còn lại và chuyển hóa chì dioxit thành chì oxit, lò quay được ưu tiên vì phương pháp này có thể phá vỡ khối kết tụ trong bùn chì, nhờ đó giải phóng hơi ẩm và tăng hiệu quả loại bỏ nước ra khỏi bùn chì.

Khi sự xử lý nhiệt đã đạt đến chế phẩm mong muốn (ví dụ, bùn chì đã phân hủy đã sấy), bùn chì đã xử lý được làm nguội và tiếp đó được hòa tan khi cần trong dung môi/chất điện phân thích hợp. Trong khi nhiều chất điện phân là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, nói chung ưu tiên là chất điện phân là axit alkan sulfonic (và đặc biệt là axit metan sulfonic) hoặc bazơ mạnh (ở nồng độ đủ để tạo ra plumbit tan được). Khi hòa tan bùn chì đã xử lý, chất điện phân giàu ion chì được tạo ra mà tiếp đó được cho qua bước khử điện hóa nếu ion chì được khử ở catot để tạo ra chì kim loại. Tốt nhất nếu catot là catot di chuyển (ví dụ, catot dạng đĩa) trên đó chì được khử một phần và từ đó chì kim loại được thu gom đồng thời ở phần kia của catot, thường dưới dạng sản phẩm chì kim loại có cấu trúc cực nhỏ và cấu trúc nano. Phổ biến nhất, chì tạo ra như vậy là chì có độ tinh khiết cao và có độ tinh khiết ít nhất 95%, thông thường hơn ít nhất 97%, hoặc ít nhất 98%, hoặc ít nhất 99%. Ngoài ra, chì có độ tinh khiết cao thu hồi có khối lượng riêng nhỏ hơn 5 g/cm², nhỏ hơn 4 g/cm², nhỏ hơn 3 g/cm², hoặc nhỏ hơn 2 g/cm². Đặc biệt là các hệ thống và phương pháp ưu tiên để sản xuất chì như vậy được mô tả trong US 2017/0352927, US 2018/0127852, và US 2018/0355494, được kết hợp ở đây để tham khảo.

Bởi vậy, cần nhận thấy rằng quy trình sản xuất chì điện hóa liên tục có thể được cấp bùn chì đã xử lý sơ bộ tức là cũng được thực hiện theo cách liên tục. Khi chì kim loại đã được thu hồi với lượng mong muốn, chất điện phân có nồng độ ion chì giảm đáng kể (chất điện phân cạn kiệt ion chì) và có thể được tuần hoàn lại quy trình để hòa tan thêm bùn chì đã xử lý sơ bộ. Có lợi nếu việc bổ sung bùn chì đã phân hủy đã sấy đã xử lý sơ bộ sẽ

không làm tăng đáng kể lượng chất không tan trong dung môi giàu ion chì, hoặc bùn chì đã xử lý sơ bộ cũng không tạo ra lượng đáng kể bất kỳ của nước hoặc chất lưu khác mà sẽ pha loãng chất điện phân.

Cụ thể hơn, nồng độ hiệu quả của chất điện phân có thể được bảo toàn và được sử dụng lại. Tức là, xem xét thực tế là chất điện phân cạn kiệt ion chì đã hoàn nguyên được tạo ra sau khi xử lý điện hóa bùn chì đã phân hủy đã sấy không tích tụ nước dư hoặc chì dioxit (PbO_2), chất điện phân đã tái chế có thể được sử dụng lặp lại trên bùn chì đã phân hủy đã sấy đã xử lý sơ bộ (ví dụ, được gia nhiệt bằng lò và tùy ý được rửa) để thu hồi liên tục chì kim loại.

Đương nhiên, cần lưu ý rằng chất rắn bất kỳ có thể được loại bỏ ra khỏi chất điện phân giàu ion chì và/hoặc ra khỏi chất điện phân đã tái chế (ví dụ, bằng cách lắng, ly tâm, lọc, v.v.). Vì các chất rắn này sẽ chủ yếu là chì sulfat còn lại và/hoặc chì dioxit với lượng nhỏ, nên các chất rắn này có thể được cấp trở lại quy trình tổng thể, hoặc đến bước loại lưu huỳnh và/hoặc đến bước xử lý sơ bộ bằng nhiệt như cũng được thể hiện trên Fig.1. Tương tự, nếu chất điện phân chứa natri sulfat tan được còn lại, cần nhận thấy rằng sulfat như vậy có thể được loại bỏ dễ dàng theo nhiều cách, bao gồm kết tủa, kết tinh, và/hoặc trao đổi ion.

Cụ thể, chất điện phân giàu ion chì có thể còn bao gồm chì làm lưới rắn còn lại và phương pháp có thể còn bao gồm bước lọc (sau khi dùng axit alkan sulfonic/MSA) để loại bỏ chì làm lưới rắn còn lại bất kỳ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trong nhóm thử nghiệm thứ nhất, các tác giả sáng chế sắp đặt để xác định các điều kiện gia nhiệt mà sẽ cho phép loại bỏ hơi ẩm ra khỏi bùn chì (ví dụ, không được rửa, được rửa, được loại lưu huỳnh, không được loại lưu huỳnh, hoặc cách khác), thường là hoặc chứa nước hoặc dung dịch

nước khác từ bước rửa và/hoặc bước loại lưu huỳnh. Bùn được gia nhiệt ở nhiệt độ từ 100 đến 105°C, và mức bay hơi của pha lỏng được đo theo tổn hao khối lượng. Fig.2 thể hiện kết quả ví dụ qua khoảng nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 650°C. Đáng lưu ý, sự loại bỏ nước đáng kể diễn ra ở nhiệt độ lớn hơn 220°C, cao hơn nhiều điểm sôi của nước. Có lợi nếu ở nhiệt độ như vậy và cao hơn, bùn chỉ không chỉ tổn hao khối lượng do sự bay hơi mà còn chịu sự thay đổi pha riêng biệt mà cũng có thể được quan sát ở nhiệt độ tăng không đổi trên sự tăng khoảng thời gian gia nhiệt. Ví dụ, Fig.3 thể hiện các kết quả ví dụ của bùn chì được gia nhiệt ở nhiệt độ lò 525°C với mức gia tăng 10 phút. Như có thể được thấy dễ dàng từ hình vẽ, sự thay đổi màu sắc theo thời gian là đáng kể và thể hiện sự chuyển tiếp từ PbO_x ($1 < x < 2$) sang PbO (hình tứ giác). Tương tự, khi các mẫu thử bùn chì đã loại lưu huỳnh khác nhau được cho qua các nhiệt độ khác nhau, lần lượt, các trạng thái oxy hóa có thể phân biệt được dễ dàng như được thể hiện trên Fig.4, bắt đầu với bùn chì thô và kết thúc với PbO (hình thoi ở 670°C).

Tiếp đó, tác giả sáng chế nghiên cứu xem các nhiệt độ khác nhau của việc xử lý bùn chì có tác động lên sự hòa tan/phân còn lại của bùn chì được xử lý như vậy trong chất điện phân, và đặc biệt là trong axit metan sulfonic. Cụ thể hơn, các mẫu thử ở các nhiệt độ khác nhau được nấu với MSA. Ở đây, 10g vật liệu đã xử lý nhiệt được bổ sung vào 100mL MSA 20% và cho phép khuấy trong một giờ. Chất rắn được lọc và được cân lại, và phần lọc được phân tích đối với các ion chì hòa tan. Fig.5 và Fig.6 thể hiện các kết quả ví dụ. Như có thể được thấy dễ dàng từ số liệu, việc xử lý nhiệt bùn chì ở nhiệt độ tăng làm giảm đáng kể lượng cặn không tan (Fig.5), trong khi lượng ion chì trong MSA được gia tăng đột ngột (Fig.6). Cũng được quan tâm, hai loại cấu trúc tinh thể của PbO được nhận biết, alpha và beta. Ở 529°C, dạng cấu trúc beta cùng với chì oxit (Pb_3O_4) được chuyển hóa thành PbO. Ở nhiệt độ cao hơn, dạng hình tứ giác chuyển tiếp sang dạng cấu trúc

hình thoi mà rắn chắc hơn và được liên kết chặt. Sự định dạng lại tổng thể này có thể là cái được thấy có sự co vật liệu trong vùng 400°C, và sự hóa rắn cuối trong các thử nghiệm lò nhiệt độ cao, hơn 600°C. Do đó, nhiệt độ 600°C thường được ưu tiên ít hơn, trong khi nhiệt độ dưới 450°C sẽ tạo ra lượng thấp hơn của các dạng chì tan trong chất điện phân. Bằng cách sử dụng phương pháp tương tự như nêu trên, các kết quả sau được thấy như liệt kê trong Bảng 1 dưới đây:

Bảng 1

Nhiệt độ		Thu hồi			Nấu					
Thiết lập	Chênh lệch	Tổng	Trung bình	Tồn hao	Bùn trong	Cặn để lại % để lại	Pb theo nồng độ	Trung bình	Thu hồi (g/L)	
220	50	96,3% 96,3%	96,27%	3,7%	10,0892 10,0137		5,95 6,14	6,0	60	
240	20	96,2% 96,2%	96,23%	3,8%	10,0982 10,0137		5,95 6,07	6,0	60	
270	30	96,2% 96,4%	96,32%	3,7%	10,0162 10,0887		5,92 5,98	6,0	60	
325	55	96,2% 96,1%	96,18%	3,8%	10,0064 10,0017	2,4439 2,9769	24,42% 29,76%	7,7 7,3	75	
390	65	96,0% 96,0%	96,02%	4,0%	10,0041 10,0037	3,678 3,4374	36,76% 34,36%	7,3 7,2	73	
440	50	96,1% 96,1%	96,06%	3,9%	10,002 10,0027	2,8116 2,9569	28,11% 29,56%	7,3 7,6	74	
490	50	95,7% 95,7%	95,71%	4,3%	10,0013 10,0044	3,1816 2,3318	31,81% 23,31%	7,5 8,0	77	
530	40	95,6% 95,6%	95,59%	4,4%	10,0042 10,0098			8,1	81	
575	45	95,5% 95,5%	95,50%	4,5%	10,001 10,039	1,6399 1,5835	16,40% 15,77%	8,0 8,1	81	
670	95	95,5% 95,5%	95,47%	4,5%	10,076 10,113		6,1 6,1	6,1	61	
Tinh khiết					10,0455		9,1			

Dựa trên các kết quả theo mẻ ở trên trong Bảng 1, tiếp đó các tác giả sáng chế đã nghiên cứu các tùy chọn xử lý nhiệt liên tục khác nhau, và đặc biệt là việc sử dụng lò quay với đầu cấp liệu tiếp nhận bùn chỉ đã loại lưu huỳnh và đầu xả giải phóng bùn chỉ đã xử lý nhiệt. Thiết bị nung quay ví dụ (lò) có vỏ quay, lớp, cụm bánh xe trục quay, con lăn đẩy, ống cấp/xả có cơ cấu bật kín hộp xếp mở rộng quay loại thổi gió, cơ cấu dẫn động xích có tốc độ thay đổi được, khung đế nguyên khối có độ nghiêng có thể điều chỉnh, lò điện, bộ làm mát phun nước, hộp bay có vỏ tháo ra được, bộ gõ bên ngoài cấp/xả tháo ra được, bộ cào bên trong tháo ra được, cụm cấp nhiệt điện tầng tháo ra được, cửa chắn cấp liệu tháo ra được có đường dẫn xoắn, cơ cấu cấp liệu dạng vít có phễu, thiết bị kiểm soát phát thải và dụng cụ kiểm soát.

Kích cỡ vỏ quay là đường kính ngoài 7 1/4" x đường kính trong 6 1/2" x độ dài tổng thể 11'-3" và bao gồm phần gia nhiệt dài 6'-8" và phần làm mát dài 3'-0". Vỏ được tạo ra bởi hợp kim HH loại đúc ly tâm. Nhiệt được cấp gián tiếp bởi sự bức xạ và dẫn nhiệt dưới dạng các chế độ truyền nhiệt chính bởi lò điện 54 kW có bốn vùng kiểm soát nhiệt độ độc lập. Lò điện bao gồm các chi tiết gia nhiệt được lắp trong lớp cách nhiệt sợi lò và được thiết kế để cho phép tạo biên dạng nhiệt độ chính xác trên chiều dài gia nhiệt của lò. Nhiệt độ vùng vỏ được duy trì ở các điểm bố trí theo thiết kế của chúng bằng cách đo nhiệt độ vùng vỏ đối với mỗi vùng trong số bốn vùng bởi cặp nhiệt điện loại K và kiểm soát cường độ dòng điện qua bộ điều khiển SCR đến các chi tiết gia nhiệt vùng. Việc làm nguội được thực hiện bởi bụi nước gián tiếp trên mặt ngoài của vỏ. Bụi nước này được chứa bởi vỏ bọc bao quanh vỏ có đường ống phân phối phun ở đỉnh, đầu nối thoát đáy và cơ cấu bật kín đầu đường dẫn. Vỏ được đỡ bởi hai lớp, mỗi lớp nằm trên một cụm gồm hai bánh xe trục quay. Mỗi ổ trục của bánh xe trục quay được lắp trên đệm có thể điều chỉnh mà được gắn với khung đế

nguyên khối. Con lăn đẩy được bố trí trên cả hai phía của lớp đầu cấp liệu và được lắp trên các đệm có thể điều chỉnh mà được gắn với khung đế nguyên khối. Con lăn đẩy giữ vỏ ở vị trí dọc thích hợp của nó. Thời gian lưu vật liệu trong lò được kiểm soát bởi độ nghiêng và tốc độ của vỏ. Độ nghiêng vỏ có thể điều chỉnh bằng cách xoay khung đế đỡ đến vị trí mong muốn.

Ngoài việc cấp khí quét tro tùy ý qua vỏ, các vùng tiếp theo của thiết bị có thể được làm sạch bằng khí tro: cơ cấu bịt kín hộp xếp cấp & xả, bề mặt ghép bịt kín cấp & xả, cơ cấu cấp liệu, thùng gom sản phẩm và cửa quan sát. Khí làm sạch (không khí) được sử dụng phổ biến nhất để giảm đến mức tối thiểu sự oxy hóa chất rắn và ngăn chặn sự bốc cháy khí xả. Khí làm sạch có thể được định lượng bằng bộ định lượng quay và được phân phối bởi ống phân phối có van được nối với hai nguồn cấp (thường là 12 cụm xy lanh), một vận hành và một sẵn sàng, để cho phép dòng làm sạch không gián đoạn. Thiết bị kiểm soát phát thải bao gồm chụp hút loe, giọt nhựa đường, bộ ngưng tụ có vỏ bao nước, thiết bị rửa khí phun nước dạng venturi, thiết bị rửa khí tầng đệm, xyclon, buồng túi lọc, quạt xả và ống dẫn liên kết. Khí quét được kéo qua lò và thiết bị phát thải và được xả vào không khí.

Khi nguyên liệu được gia nhiệt, hơi ẩm bề mặt bay hơi trước tiên và tiếp đó chì hydroxit và dioxit được chuyển hóa để tạo ra chì oxit. Vật liệu nung trải qua nhiều sự thay đổi màu từ đỏ sang cam sang vàng khi sản phẩm chất lượng cao nhất đạt được ở nhiệt độ sản phẩm đích 530°C ($\pm 7^{\circ}\text{C}$). Nếu vật liệu nung bị nung quá nhiệt, khi đó màu vật liệu quay trở lại màu cam và trở nên ít giòn hơn.

Đối với hoạt động ví dụ, lò quay được bố trí để hoạt động theo kiểu dòng ngược, tốc độ quay vỏ được thiết lập ở 5 vòng/phút, và độ nghiêng vỏ được thiết lập ở $0,8^{\circ}$ (độ) để đạt được thời gian lưu ước tính. Tốc độ cấp

liệu được giữ không đổi trên tất cả các thử nghiệm. Nhiệt độ vùng vỏ được điều chỉnh để đạt được đặc tính màu của nhiệt độ sản phẩm đích 530°C. Ở trạng thái không đổi, các kết quả sau thu được như được thể hiện trên Bảng 2 dưới đây.

Bảng 2. Tóm tắt quy trình – đầu xả:

Thử nghiệm Thời gian tiến hành	1 11:45 sáng	2 12:15 chiều	3 12:45 chiều	4 1:30 chiều	5 3:45 chiều
Tốc độ vỏ (vòng/phút)	5	5	5	5	5
Độ nghiêng vỏ (°)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Nhiệt độ vùng vỏ:					
Vùng 1 (°C)	560	560	560	560	640
Vùng 2 (°C)	560	560	560	560	640
Vùng 3 (°C)	560	580	600	600	640
Vùng 4 (°C)	560	580	600	640	640
Tốc độ cấp liệu, cơ sở ướt (lb/h)	40	40	40	40	40
Nhiệt độ cấp liệu	Môi trường	Môi trường	Môi trường	Môi trường	Môi trường
Hơi ẩm cấp liệu, cơ sở ướt (% khối lượng)	17,0	20,2		18,1	
Mật độ thể tích cấp liệu (lb/ft ³)	126				
Tốc độ sản phẩm, cơ sở ướt (lb/h)				28,4	
Hơi ẩm sản phẩm, cơ sở ướt	Không	Không	Không	Không	Không
Màu sản phẩm	Cam đỏ	Cam	Cam vàng	Vàng	Cam vàng
Mật độ thể tích sản phẩm (lb/ft ³)				180	
Nhiệt độ khí xả (°C)				375	
Dính vật liệu	Không	Không	Phủ nhẹ Vùng 3 Vùng 4	Phủ nhẹ Vùng 3 Vùng 4	Phủ nhẹ Vùng 3 Vùng 4
Thanh hình sao trong	Có	Có	Có	Có	Không
Thu gom mẫu thử nhỏ	Không	Không	Không	Mẫu thử 2	Mẫu thử 3
Thu gom mẫu thử lớn	Không	Không	Không	30,7 lb	Không

Bảng 3. Tóm tắt quy trình – đầu cấp:

Thử nghiệm Thời gian tiến hành	1 9:15 sáng	2 10:15 sáng	3 12:00 chiều	4 1:0 chiều	5 2:00 chiều	6 4:35 chiều
Tốc độ vỏ (vòng/phút)	5	5	5	5	5	5
Độ nghiêng vỏ (°)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Nhiệt độ vùng vỏ:						
Vùng 1 (°C)	660	690	730	770	815	730
Vùng 2 (°C)	610	640	680	720	765	680
Vùng 3 (°C)	580	595	630	655	680	630
Vùng 4 (°C)	560	560	560	560	575	560
Tốc độ cấp liệu, cơ sở ướt (lb/h)	40	40	40	40	40	40
Nhiệt độ cấp liệu	Môi trường	Môi trường	Môi trường	Môi trường	Môi trường	Môi trường
Hơi ẩm cấp liệu, cơ sở ướt (% khối lượng)	16,2				15,7	16,6
Mật độ thể tích cấp liệu (lb/ft ³)	126					
Tốc độ sản phẩm, cơ sở ướt (lb/h)						29,7
Hơi ẩm sản phẩm, cơ sở ướt	Không	Không	Không	Không	Không	Không
Màu sản phẩm	Cam	Cam	Vàng	Cam vàng	Cam vàng	Vàng
Mật độ thể tích sản phẩm (lb/ft ³)						190
Nhiệt độ khí xả (°C)						450
Dính vật liệu	Không	Không	Không	Không	Phủ nặng Vùng 1 Vùng 2	Không
Thanh hình sao trong	Không	Không	Không	Không	Không	Có
Thu gom mẫu thử nhỏ	Không	Không	Mẫu thử 4	Không	Không	Mẫu thử 5A 5B 6
Thu gom mẫu thử lớn	Không	Không	Không	Không	Không	29,7 lb

Dựa vào các bảng 2 và bảng 3, đạt được kết quả mong muốn nếu nguyên liệu được làm giảm kích cỡ (ví dụ, đến dưới kích cỡ tối đa 1” (2,54cm)), nếu nhiệt độ vỏ ở đầu xả lò bị giới hạn ở nhiệt độ tối đa 580°C và vận hành ở nhiệt độ bình thường 560°C, và nếu nhiệt độ vỏ ở đầu cấp lò bị giới hạn ở nhiệt độ tối đa 770°C và vận hành ở nhiệt độ bình thường 730°C. Các điều kiện này là thông thường để đạt được sản phẩm có màu vàng tổng thể mà ra khỏi lò ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 520 đến 530°C với lượng PbO chủ yếu (hình tứ giác) (tức là, chuyển hóa từ PbO₂ sang

PbO ít nhất 60% mol, hoặc ít nhất 70% mol, hoặc ít nhất 80% mol, hoặc ít nhất 85% mol, hoặc ít nhất 90% mol). Do vậy, nguyên liệu bùn chì đã rửa có kích cỡ mà không lớn hơn 1 in (2,54cm) đối với kích thước bất kỳ trong số các kích thước của nó, bất kể hình dạng của nó.

Khi được sử dụng trong phần mô tả ở đây và trong yêu cầu bảo hộ tiếp theo, dạng số ít “một” bao gồm cả dạng số nhiều trừ khi có quy định khác. Ngoài ra, khi được sử dụng trong phần mô tả ở đây, nghĩa của từ “trong” bao gồm “trong” và “trên” trừ khi có quy định khác.

Ngoài ra, khi được sử dụng ở đây, và trừ khi có quy định khác, thuật ngữ "liên kết với" được dự định bao gồm cả liên kết trực tiếp (trong đó hai chi tiết được liên kết tiếp xúc với nhau) lẫn liên kết gián tiếp (trong đó ít nhất một chi tiết bổ sung được bố trí giữa hai chi tiết). Do đó, thuật ngữ "liên kết với" và "liên kết bằng" được sử dụng đồng nghĩa. Hơn nữa, và trừ khi có quy định khác, tất cả các khoảng nêu ở đây cần được hiểu là bao gồm các điểm đầu của chúng và các khoảng kết thúc mở cần được hiểu là bao gồm chỉ các giá trị thực tế thương mại. Tương tự, tất cả danh sách giá trị cần được hiểu là bao gồm các giá trị trung gian trừ khi có quy định khác.

Tuy nhiên, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ thấy rõ rằng nhiều cải biến hơn nữa ngoài các chi tiết đã được mô tả sẽ có thể thực hiện được mà không chệch khỏi khái niệm sáng chế ở đây. Do đó, đối tượng sáng chế không bị giới hạn ngoại trừ theo tinh thần của sáng chế. Hơn nữa, trong việc giải thích sáng chế thì tất cả các thuật ngữ cần được giải thích theo cách có thể có rộng nhất phù hợp với ngữ cảnh. Cụ thể, thuật ngữ “bao gồm” và “gồm” cần được hiểu là đề cập đến các chi tiết, bộ phận, hoặc bước theo cách không độc nhất, thể hiện rằng các chi tiết, bộ phận, hoặc bước đề cập có thể có mặt, hoặc được sử dụng, hoặc kết hợp với các chi tiết, bộ phận, hoặc bước khác mà không được đề cập rõ ràng.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp bảo toàn chất điện phân trong hoạt động thu hồi chì điện hóa mà thu hồi chì kim loại từ bùn chì đã loại lưu huỳnh của ắc quy chì axit, bao gồm các bước:

cấp bùn chì đã loại lưu huỳnh, trong đó bùn chì đã loại lưu huỳnh này chứa chì dioxit, chì hydroxit, và/hoặc chì cacbonat, và còn chứa sulfat còn lại;

rửa bùn chì đã loại lưu huỳnh nhờ đó tạo ra bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa chứa nước còn lại;

gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa để làm giảm nước còn lại đến bằng hoặc nhỏ hơn 10% khối lượng và để khử ít nhất 25% chì dioxit thành chì oxit, nhờ đó tạo ra bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy;

kết hợp bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy này với chất điện phân đã tái chế để tạo ra chất điện phân giàu ion chì; và

cho chất điện phân giàu ion chì này qua hoạt động thu hồi chì điện hóa nhờ đó thu hồi chì kim loại trên catot và tạo ra chất điện phân đã tái chế.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bùn chì đã loại lưu huỳnh được loại lưu huỳnh bằng cách sử dụng dung dịch bazơ.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó sulfat còn lại trong bùn chì đã loại lưu huỳnh có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% khối lượng.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó việc rửa bằng nước loại bỏ ít nhất 50% sulfat còn lại ra khỏi bùn chì đã loại lưu huỳnh.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, còn bao gồm việc loại bỏ nước còn lại ra khỏi bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó bước loại bỏ nước còn lại bao gồm việc lọc ép và/hoặc sử dụng nhiệt thải từ bước gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó bước gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa làm giảm nước còn lại đến bằng hoặc nhỏ hơn 5% khối lượng của bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó bước gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa làm giảm nước còn lại đến bằng hoặc nhỏ hơn 2% khối lượng của bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó bước gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa khử ít nhất 50% chì dioxit có mặt trong bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa thành chì oxit.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó bước gia nhiệt được thực hiện trong lò sao cho bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 700°C khi kết thúc gia nhiệt.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó bước gia nhiệt được thực hiện trong lò sao cho bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 560°C khi kết thúc gia nhiệt.

12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó bước gia nhiệt được thực hiện cho đến khi bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 560°C, và trong đó bước gia nhiệt được thực hiện sao cho bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 560°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 0 đến 10 phút.

13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12, trong đó chất điện phân đã tái chế bao gồm axit alkan sulfonic và trong đó hoạt động thu hồi chì điện hóa sử dụng catot di chuyển.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13, trong đó chất điện phân đã tái chế bao gồm axit metan sulfonic.

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 14, trong đó hoạt động thu hồi chì điện hóa bao gồm bước khử ion chì trên một phần của catot trong khi đồng thời loại bỏ chì kim loại ra khỏi phần kia của catot.

16. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 15, còn bao gồm bước loại bỏ chất rắn ra khỏi chất điện phân giàu ion chì và/hoặc chất điện phân đã tái chế, và trong đó chất rắn bao gồm ít nhất một trong số chì dioxit, chì sulfat, và chì làm lưới.

17. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 16, trong đó chì kim loại có độ tinh khiết ít nhất 95%.

18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 17, trong đó chì kim loại có khối lượng riêng nhỏ hơn 5 g/cm³.

19. Phương pháp làm giảm tích tụ chì dioxit trong hoạt động thu hồi chì điện hóa mà thu hồi chì kim loại từ bùn chì của ắc quy chì axit, và sử dụng và tái chế chất điện phân trong đó chì dioxit là không tan, bao gồm các bước:

cấp bùn chì, trong đó bùn chì này chứa chì dioxit và sulfat với lượng không lớn hơn 2,0% khối lượng;

gia nhiệt bùn chì để khử ít nhất 50% chì dioxit thành chì oxit, nhờ đó tạo ra bùn chì đã phân hủy;

kết hợp bùn chì đã phân hủy với chất điện phân đã tái chế để tạo ra chất điện phân giàu ion chì; và

cho chất điện phân giàu ion chì qua hoạt động thu hồi chì điện hóa nhờ đó thu hồi chì kim loại trên catot và tạo ra chất điện phân đã tái chế.

20. Phương pháp theo điểm 19, trong đó bùn chì là bùn chì đã loại lưu huỳnh.

21. Phương pháp theo điểm 19 hoặc 20, trong đó bùn chì chứa nước còn lại với lượng ít nhất 10% khối lượng.

22. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 21, còn bao gồm bước cho bùn chì qua bước lọc ép trước bước gia nhiệt.

23. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 22, trong đó bước gia nhiệt bùn chì khử ít nhất 60% chì dioxit thành chì oxit.

24. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 23, trong đó bước gia nhiệt bùn chì làm giảm nước còn lại trong bùn chì đã phân hủy đến nhỏ hơn 10% khối lượng.

25. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 24, trong đó bước gia nhiệt được thực hiện trong lò sao cho bùn chì đã phân hủy có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 550 đến 570°C khi kết thúc gia nhiệt.

26. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 25, trong đó chất điện phân đã tái chế bao gồm axit alkan sulfonic, và trong đó hoạt động thu hồi chì điện hóa sử dụng catot di chuyển.

27. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 25, trong đó chất điện phân đã tái chế bao gồm axit metan sulfonic.

28. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 27, trong đó hoạt động thu hồi chì điện hóa bao gồm bước khử ion chì trên một phần của catot trong khi đồng thời loại bỏ chì kim loại ra khỏi phần kia của catot.

29. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 28, còn bao gồm bước loại bỏ chất rắn ra khỏi chất điện phân giàu ion chì và/hoặc chất điện phân đã tái chế, và trong đó chất rắn bao gồm ít nhất một trong số chì dioxit, chì sulfat, và chì làm lưới.

30. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 29, trong đó còn bao gồm bước đúc thổi chì kim loại hoặc đúc chì kim loại thành hình dạng mong muốn.

31. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 30, còn bao gồm bước thu gom nước từ bước gia nhiệt hoặc từ bước lọc ép bùn chì trước bước gia nhiệt và sử dụng ít nhất một phần nước này trong hoạt động thu hồi chì điện hóa.

32. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 31, trong đó chì kim loại có khối lượng riêng nhỏ hơn 5 g/cm^3 .

33. Phương pháp bảo toàn nồng độ hiệu quả của chất điện phân và làm giảm tích tụ chì dioxit trong chất điện phân trong hoạt động thu hồi chì điện hóa liên tục mà thu hồi chì kim loại từ bùn chì đã loại lưu huỳnh của ắc quy chì axit, bao gồm các bước:

cấp bùn chì đã loại lưu huỳnh, trong đó bùn chì đã loại lưu huỳnh này chứa chì dioxit, chì hydroxit, và/hoặc chì cacbonat, và còn chứa sulfat còn lại;

rửa bùn chì đã loại lưu huỳnh nhờ đó tạo ra bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa chứa nước còn lại có mặt trong bùn chì đã loại lưu huỳnh với lượng nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 30% khối lượng;

gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa để làm giảm nước còn lại đến bằng hoặc nhỏ hơn 10% khối lượng và để khử ít nhất 50% chì dioxit thành chì oxit, nhờ đó tạo ra bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy;

kết hợp bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy này với chất điện phân để tạo ra chất điện phân giàu ion chì; và

cho chất điện phân giàu ion chì này qua hoạt động thu hồi chì điện hóa nhờ đó thu hồi chì kim loại trên catot và tạo ra chất điện phân đã tái chế.

34. Phương pháp theo điểm 33, trong đó bùn chì đã loại lưu huỳnh được loại lưu huỳnh bằng cách sử dụng dung dịch bazơ.

35. Phương pháp theo điểm 33 hoặc 34, trong đó sulfat còn lại trong bùn chì đã loại lưu huỳnh có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% khối lượng.

36. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 33 đến 35, trong đó việc rửa bằng nước loại bỏ ít nhất 60% sulfat còn lại ra khỏi bùn chì đã loại lưu huỳnh.

37. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 33 đến 36, trong đó bước gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa làm giảm nước còn lại đến bằng hoặc nhỏ hơn 5% khối lượng của bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy.

38. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 33 đến 37, trong đó bước gia nhiệt bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa khử ít nhất 60% chì dioxit có mặt trong bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa thành chì oxit.

39. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 33 đến 38, trong đó bước gia nhiệt được thực hiện trong lò sao cho bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 560°C khi kết thúc gia nhiệt.

40. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 33 đến 39, trong đó bước gia nhiệt được thực hiện cho đến khi bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 560°C, và trong đó bước gia nhiệt được thực hiện sao cho bùn chì đã loại lưu huỳnh đã phân hủy đã sấy được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 560°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 0 đến 10 phút.

41. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 33 đến 40, trong đó bước gia nhiệt được thực hiện trong lò, trong đó bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa được cấp đến lò, và trong đó bùn chì đã loại lưu huỳnh đã rửa có kích cỡ không lớn hơn 1 inso (2,54 cm) đối với kích thước bất kỳ.

42. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 33 đến 41, trong đó chất điện phân đã tái chế bao gồm axit alkan sulfonic, và sử dụng catot di chuyển.

43. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 33 đến 41, trong đó chất điện phân đã tái chế bao gồm axit metan sulfonic.

44. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 33 đến 43, trong đó hoạt động thu hồi chì điện hóa bao gồm bước khử ion chì trên một phần của catot trong khi đồng thời loại bỏ chì kim loại ra khỏi phần kia của catot.

45. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 33 đến 44, còn bao gồm bước loại bỏ chất rắn ra khỏi chất điện phân giàu ion chì và/hoặc chất điện phân đã tái chế, trong đó chất rắn bao gồm ít nhất một trong số chì dioxit, chì sulfat, và chì làm lưới.

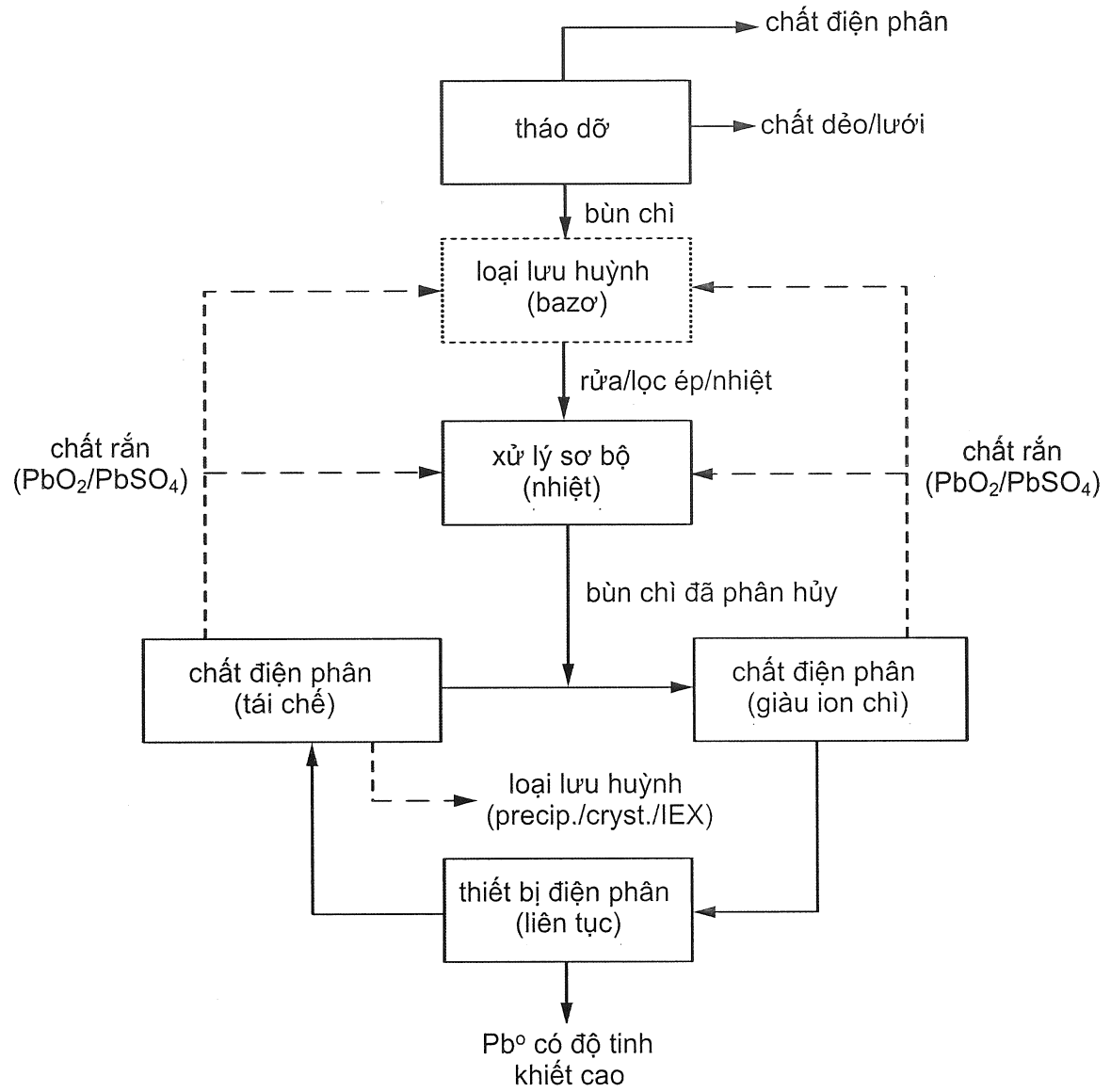


FIG. 1

2/6

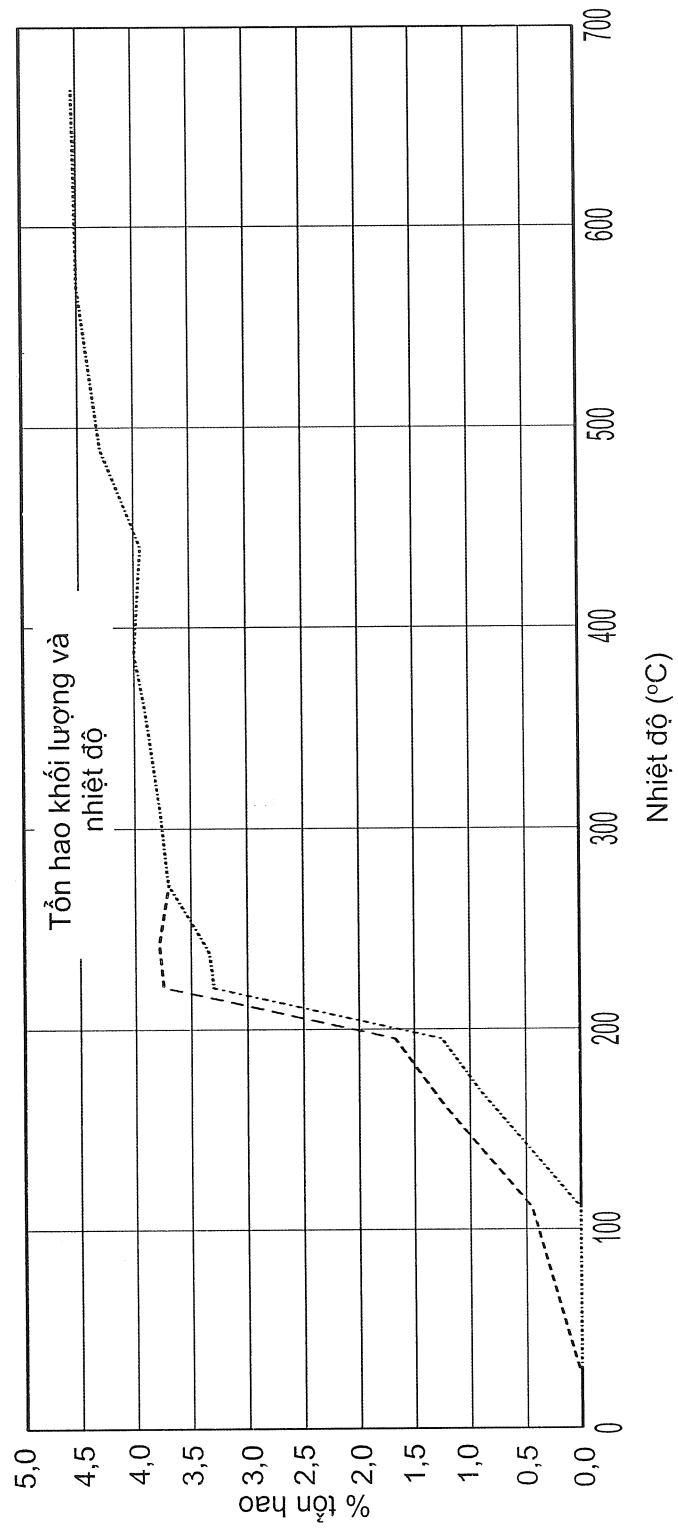


FIG. 2

3/6

chuyển hóa ở 525°C, khoảng cách 10 phút

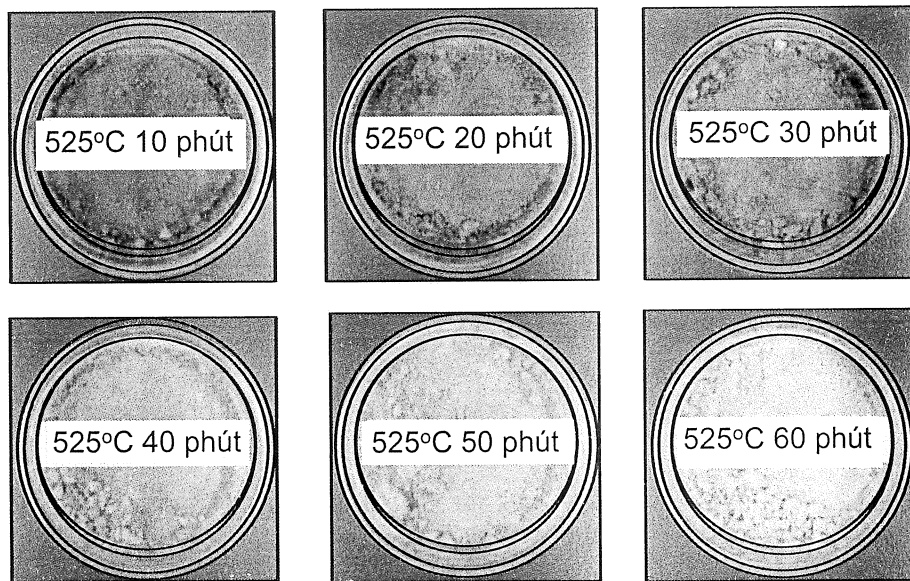


FIG. 3

4/6

chuyển hóa và thay đổi pha

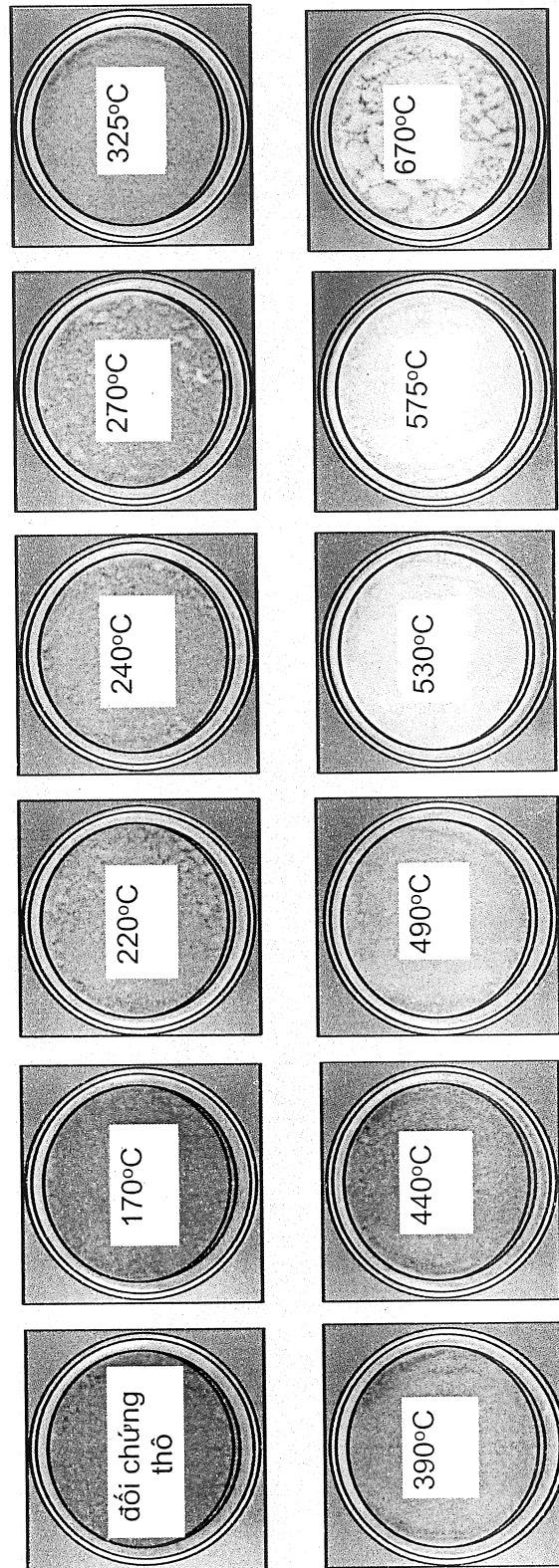


FIG. 4

5/6

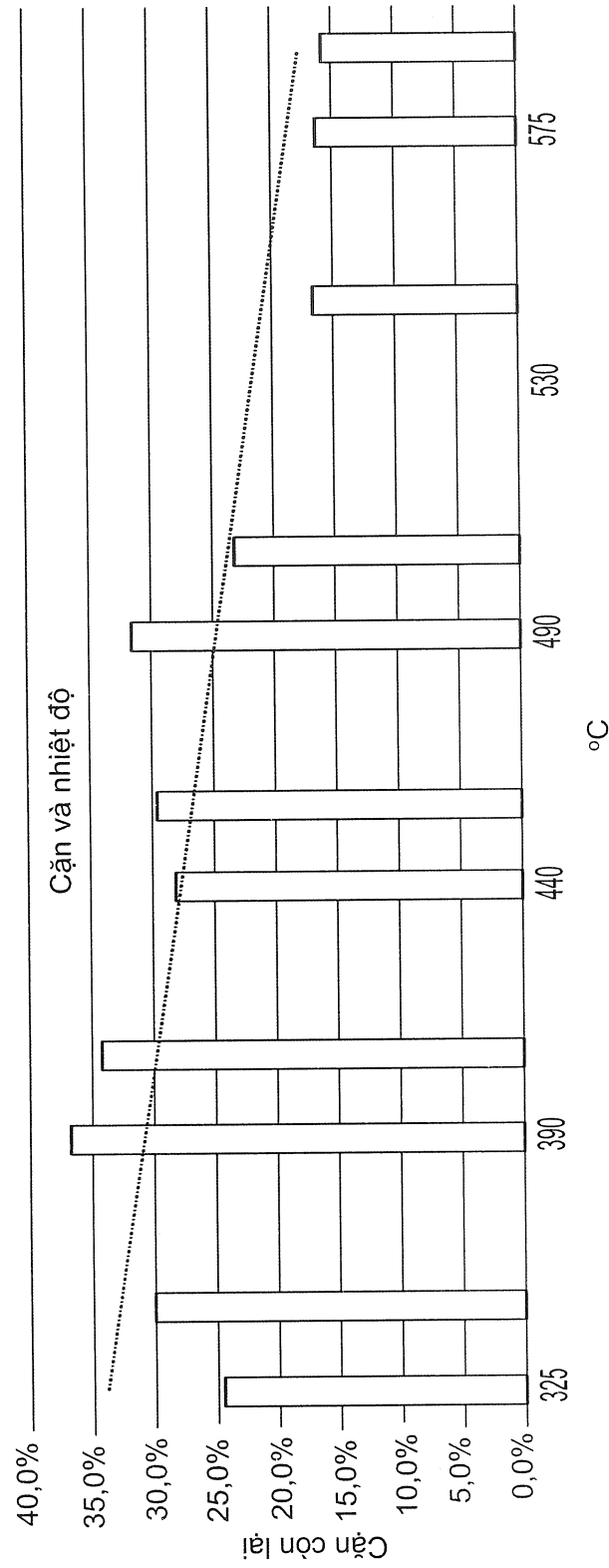


FIG. 5

6/6

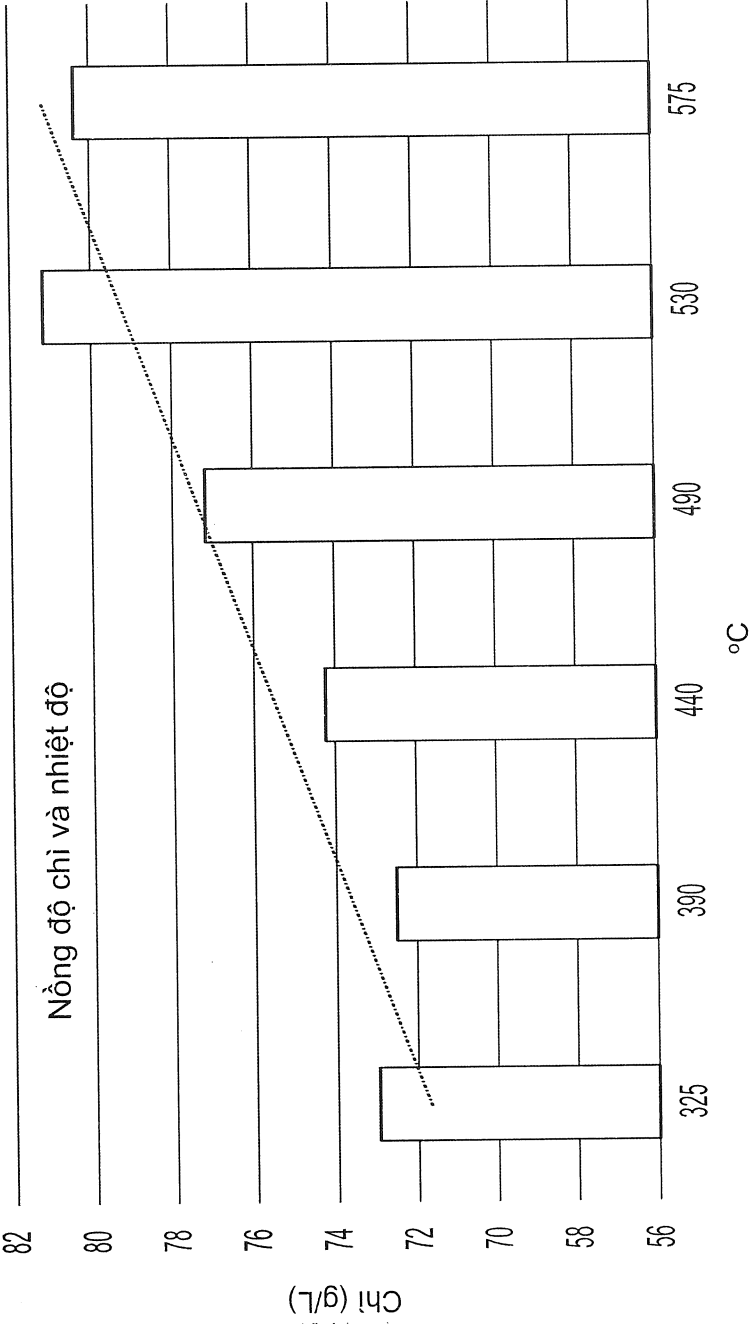


FIG. 6