



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



(51)⁷ H01M 10/54, 10/06, 4/14, C25C 1/18 (13) B

(21) 1-2016-02246

(22) 18.11.2014

(86) PCT/US2014/066142 18.11.2014

(87) WO2015/077227 28.05.2015

(30) 61/905,941 19.11.2013 US

(45) 25.12.2019 381

(43) 26.12.2016 345

(73) AQUA METALS INC. (US)

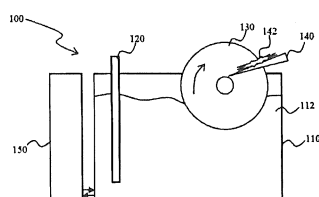
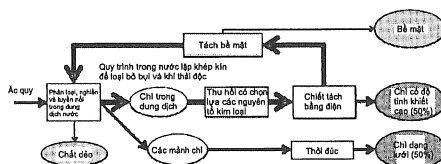
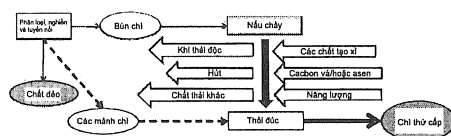
501 23rd Avenue, Oakland, California 94606, United States of America

(72) CLARKE, Stephen R. (US), CLARKE, Robert Lewis (US), HURWITZ, Michael David (US), KING, Michael John (US), MOULD, Selwyn John (US)

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

(54) PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ VẬT LIỆU CHÌ TỪ ACQUY AXIT CHÌ, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHÌ CÓ ĐỘ TINH KHIẾT CAO, SẢN PHẨM TRUNG GIAN, CHẾ PHẨM CHÌ VÀ THÙNG ĐIỆN PHÂN ĐỂ SẢN XUẤT CHÌ

(57) Sáng chế đề cập tới phương pháp xử lý vật liệu chì từ ac quy axit chì, phương pháp sản xuất chì có độ tinh khiết cao, sản phẩm trung gian của quá trình sản xuất, chế phẩm chì và thùng điện phân để sản xuất chì. Chì từ mảnh vụn ac quy axit chì được thu hồi theo hai quy trình sản xuất riêng biệt dưới dạng chì dạng lưới sạch và chì có độ tinh khiết cao mà không cần nấu chảy. Theo các khía cạnh được ưu tiên, việc thu hồi chì được thực hiện theo một quy trình liên tục sử dụng dung môi xử lý bằng điện trong nước và tinh chế bằng điện, và dung môi xử lý bằng điện đã sử dụng có thể được tái sinh nhờ quy trình thu hồi.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới việc tái chế acquy axit chì, cụ thể là đề cập tới cơ cấu và phương pháp sử dụng các dung dịch nước và không đòi hỏi nấu chảy và có thể được thực hiện theo kiểu liên tục. Cụ thể hơn nữa, sáng chế đề cập tới phương pháp xử lý vật liệu chì từ acquy axit chì, phương pháp sản xuất chì có độ tinh khiết cao, sản phẩm trung gian, chế phẩm chì, và thùng điện phân để sản xuất chì.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phần này bao gồm thông tin có thể hữu ích để hiểu sáng chế. Không chấp nhận rằng bất kỳ thông tin nào được đề cập ở đây là giải pháp kỹ thuật đã biết hoặc có liên quan đến sáng chế, hoặc công bố bất kỳ được dẫn chiếu một cách cụ thể hoặc đầy đủ là giải pháp kỹ thuật đã biết.

Acquy axit chì (LAB (Lead Acid battery)) là một nhóm acquy lớn nhất được sử dụng hiện nay. Các acquy này là cần thiết cho nhiều ứng dụng từ khởi động động cơ xe ô tô, cấp năng lượng dự phòng khẩn cấp cho các trung tâm dữ liệu và cấp nguồn cho các xe công nghiệp và giải trí như xe nâng hàng và xe đi đánh golf. Không giống bất kỳ loại acquy nào, LAB tái chế được gần như 100% và dấu hiệu này khiến chì đóng vai trò là sản phẩm được tái chế nhiều nhất duy nhất. Mặc dù việc sản xuất LAB tăng trưởng ở tốc độ trung bình khoảng 5% trong một năm trên toàn cầu, nhưng việc sản xuất mới chì từ quặng trở nên khó tăng thêm do trầm tích quặng giàu chì bị cạn kiệt. Không ngạc nhiên là, cấp thiết phải đề xuất ngay các phương pháp mới và có hiệu quả hơn để tái chế chì.

Thật không may, tất cả hoặc hầu như toàn bộ chì tái chế từ LAB vẫn dựa vào kỹ thuật nấu chảy chì, được phát triển đầu tiên hơn 2000 năm trước để sản xuất chì từ các khối quặng. Nấu chảy chì là quy trình luyện kim nhiệt độ cao trong đó chì, chì oxit, và các hợp chất chì khác được gia nhiệt đến nhiệt độ 871°C (1600°F) và

sau đó được trộn với các chất khử khác nhau để loại bỏ oxit, sulfat và các vật liệu không phải chì khác. Fig.1 mô tả phương pháp nấu chảy thông thường bắt đầu bằng việc nghiền các vật liệu LAB theo giải pháp kỹ thuật đã biết.

Thật không may, việc nấu chảy chì là quy trình gây ô nhiễm cao, tạo ra lượng khí thải đáng kể (ví dụ bụi chì, CO_2 , asen, SO_2), chất thải rắn (xỉ chứa chì), và chất thải lỏng (ví dụ axit sulfuric, muối asen), và các vấn đề ô nhiễm đã khiến cho phải đóng cửa nhiều lò nấu chảy ở Mỹ và các nước phương tây khác. Sự dịch chuyển và mở rộng của các lò nấu chảy ở các nước chậm phát triển đã dẫn tới tỷ lệ ô nhiễm cao và mức độ nhiễm chì cao ở người.

Làm phức tạp hóa các vấn đề, việc có được cấp phép cho các lò nấu chảy chì đã trở nên ngày càng khó khăn và việc xây dựng và vận hành các xưởng nấu chảy thường tốn kém. Do đó, hoạt động sinh lợi của các lò nấu chảy là một hàm số của quy mô sản xuất. Do đó, có một xu hướng hướng tới các lò nấu chảy lớn hơn và tập trung hơn, xung đột với quy mô của ngành công nghiệp LAB ưu tiên sắp xếp việc tái chế và sản xuất bố trí gần nơi tập trung sử dụng LAB. Kết quả là, chỉ các công ty sản xuất LAB lớn nhất là được đảm bảo và vận hành các lò nấu chảy trong khi các công ty khác trông cậy vào các nhà sản xuất chì phụ để tái chế acquy của họ và cung cấp chì. Điều này có thể làm khó cho các nhà sản xuất LAB trong việc đáp ứng được các yêu cầu nghiêm ngặt ngày càng tăng đối với việc điều chỉnh “vòng đời” của các sản phẩm của họ, như tiêu chuẩn quốc tế ISO 14000 chẳng hạn.

Trên một cấp độ kỹ thuật cao hơn, cần lưu ý rằng việc nấu chảy chì được phát triển để sản xuất chì từ quặng chì (chủ yếu là Galena hoặc chì sulfua). Tuy nhiên, hóa tính của acquy axit chì được tái chế rất khác hóa tính của việc nấu chảy chì của quặng. Do đó, nấu chảy chì là quy trình về cơ bản không có hiệu quả đối với việc tái chế chì.

Nhiều nỗ lực đã được thực hiện để tránh xa các quy trình nấu chảy và sử dụng các giải pháp thân thiện với môi trường hơn. Ví dụ, US 4927510 mô tả việc thu hồi dạng kim loại nguyên chất gần như toàn chì từ cặn acquy sau quy trình tách lưu huỳnh. Tất cả các công bố được nêu ở đây được kết hợp bằng cách viện dẫn đến

mức từng công bố hoặc đơn yêu cầu cấp patent riêng lẻ được chỉ dẫn cụ thể và riêng lẻ cần được kết hợp bằng cách viện dẫn. Nếu định nghĩa hoặc việc sử dụng thuật ngữ trong một tài liệu viện dẫn được kết hợp là mẫu thuẫn hoặc trái ngược với định nghĩa của thuật ngữ được đưa ra ở đây, thì định nghĩa của thuật ngữ này được đề xuất ở đây được áp dụng và định nghĩa của thuật ngữ trong tài liệu viện dẫn không được áp dụng. Tuy nhiên, patent Mỹ số US 4927510 vẫn cần sử dụng chất điện phân chứa flo, đây là vấn đề cũng khó giải quyết.

Để khắc phục một số khó khăn có liên quan đến chất điện phân chứa flo, vật liệu có hoạt tính chì được tách lưu huỳnh được hòa tan trong axit metan sulfonic như được mô tả trong US 5262020 và US 5520794. Tuy nhiên, do chì sulfat khá là khó hòa tan trong axit metan sulfonic, nên việc tách lưu huỳnh sơ bộ ở phía trước vẫn cần thiết và vật liệu không hòa tan còn lại thường làm giảm hiệu suất chung cho một quy trình không hấp dẫn về mặt kinh tế. Để cải thiện ít nhất một số khía cạnh liên quan đến chì sulfat, oxy và/hoặc sắt metan sulfonat có thể được bổ sung như được mô tả trong WO 2014/076544, hoặc các oxit được trộn lẫn có thể được tạo ra như được mô tả trong WO 2014/076547. Tuy nhiên, mặc dù có hiệu suất được nâng cao, nhưng vẫn còn tồn tại một số nhược điểm. Trong số đó, việc sử dụng lại dung môi trong các quy trình này thường đòi hỏi nỗ lực bổ sung, và sulfat còn lại vẫn bị mất đi dưới dạng sản phẩm thải. Ngoài ra, trong các điều kiện đảo ngược quy trình hoặc thiếu hụt năng lượng (không phải là hiếm gặp khi thu hồi chì bằng điện phân), chì kim loại được mạ sẽ hòa tan trở lại vào chất điện phân trong các hoạt động thu hồi bằng điện phân thông thường, trừ khi catot được loại bỏ và chì được bóc ra, khiến cho hoạt động theo mẻ trở thành vấn đề trầm trọng nhất.

Do đó, mặc dù có nhiều phương pháp tái chế chì đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, nhưng tất cả hoặc phần lớn chúng đều có một hoặc nhiều nhược điểm. Do đó, vẫn có nhu cầu đối với các cơ cấu và phương pháp cải tiến để tái chế không dùng lò nấu chảy đối với các acquy axit chì, cụ thể là theo kiểu liên tục.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất các cơ cấu, hệ thống và các phương pháp khác nhau để xử

lý vật liệu chì, trong đó dung môi xử lý bằng điện được sử dụng để hòa tan có chọn lọc vật liệu chì có hoạt tính (ví dụ PbO , PbO_2 , PbSO_4 và PbSO_4) trong khi làm sạch và duy trì chì dạng lưới (ví dụ, các lưới acquy và các tiếp điểm bằng chì) dưới dạng rắn. Sau đó, chì hòa tan được thu hồi trong ngăn điện phân, tốt hơn là theo kiểu liên tục, đồng thời chì dạng lưới rắn sạch được thu hồi từ dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì này.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý các vật liệu chì khác nhau, và cụ thể là từ các acquy axit chì trong đó vật liệu chì (ví dụ chì dạng lưới và vật liệu chì có hoạt tính) tiếp xúc với dung môi xử lý bằng điện để hòa tan có chọn lọc vật liệu chì có hoạt tính này, nhờ đó tạo ra dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì và chì dạng lưới rắn. Theo các khía cạnh được ưu tiên của phương pháp theo sáng chế, dung môi xử lý bằng điện là dung dịch nước chứa axit alkan sulfonic (ví dụ axit metan sulfonic) và chất tạo chelat (ví dụ EDTA). Nếu vật liệu chì có hoạt tính được hòa tan, ít nhất một phần chì dạng lưới được lấy ra khỏi dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì và các ion chì trong dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì được khử trên catot tạo ra chì có độ tinh khiết cao và dung môi xử lý bằng điện tái sinh.

Mặc dù không giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế, nhưng nói chung tốt hơn là vật liệu chì có hoạt tính này không phải trải qua bước tách lưu huỳnh, mà thu được một cách trực tiếp từ mảnh vụn acquy axit chì. Tốt hơn nữa, nếu dung môi xử lý bằng điện bao gồm axit alkan sulfonic với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% trọng lượng và chất tạo chelat với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% trọng lượng.

Đối với phản ứng khử, đặc biệt tốt hơn nếu phản ứng khử là quy trình liên tục. Ví dụ, tốt hơn là các ion chì được khử trên một phần của catot đồng thời ít nhất một phần của chì có độ tinh khiết cao được thu hồi từ phần còn lại của catot. Thông thường, các ion chì được khử ở các điều kiện thúc đẩy sự hình thành của chất nền hỗn hợp xốp cỡ micro hoặc nano (chứa hydro phân tử và dung môi xử lý bằng điện) có mật độ nhỏ hơn 5 g/cm^3 , hoặc mật độ nhỏ hơn 3 g/cm^3 hoặc mật độ nhỏ hơn 1

g/cm³.

Mặc dù không giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế, nhưng catot được dịch chuyển tương đối với dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì (ví dụ dưới dạng đĩa quay, xy lanh quay, băng tải lăn kiểu đai hoặc một tấm chuyển động qua lại) trong bước khử ion chì. Khi cần, sáng chế còn đề xuất phương pháp có thể bao gồm bước loại bỏ sulfat và/hoặc ion kim loại không phải chì (ví dụ thiếc, canxi bạc, asen) ra khỏi dung môi xử lý bằng điện tái sinh, và/hoặc bước sử dụng ít nhất một ít dung môi xử lý bằng điện tái sinh trong bước cho các vật liệu chì tiếp xúc với dung môi xử lý bằng điện. Ngoài ra, tốt hơn là tất cả các bước của quy trình được thực hiện sao cho cho phép việc xử lý vật liệu chì là theo kiểu liên tục.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất điện hóa và liên tục chì có độ tinh khiết cao từ dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì. Theo phương pháp này, dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì được sử dụng và các ion chì trong dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì được khử trên catot để tạo ra chì có độ tinh khiết cao bám dính và dung môi xử lý bằng điện tái sinh. Thông thường, sau đó chì có độ tinh khiết cao bám dính được loại ra khỏi một phần của catot trong khi các ion chì được khử trên phần còn lại của catot. Theo các khía cạnh khác, ít nhất một ít dung môi xử lý bằng điện tái sinh sau đó tiếp xúc với các vật liệu chì bao gồm chì dạng lưới và vật liệu chì có hoạt tính để tạo ra ít nhất một phần của dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì.

Phương pháp này có thể còn bao gồm bước hòa tan vật liệu chì có hoạt tính trong dung môi xử lý bằng điện để tạo ra dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì. Thông thường, nhưng không nhất thiết, vật liệu chì có hoạt tính có thể được sử dụng một cách trực tiếp từ mảnh vụn acquy axit chì mà không cần xử lý thêm (ví dụ không cần tách lưu huỳnh trước). Như nêu trên, tốt hơn là dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì chứa axit alkan sulfonic (ví dụ axit metan sulfonic) với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% trọng lượng và chất tạo chelat (ví dụ EDTA) với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% trọng lượng. Khi cần, dự định là sulfat và/hoặc ion kim loại không phải chì được loại ra khỏi dung môi xử lý bằng điện tái sinh

Theo các khía cạnh khác, catot dịch chuyển so với dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì trong bước khử ion chì, và/hoặc chì có độ tinh khiết cao có độ tinh khiết ít nhất bằng 98%, tốt hơn nữa là ít nhất bằng 99% và tốt nhất là ít nhất bằng 99,5%. Trong số các tùy chọn khác, tốt hơn là chì có độ tinh khiết cao liên kết yếu với bề mặt của catot và có thể được tách ra dễ dàng nhờ bề mặt bộ phận thu nhận theo kiểu không bóc ra, và bề mặt bộ phận thu nhận được bố trí gần catot. Chì có độ tinh khiết cao được tạo ra như vậy sẽ thường là hoặc bao gồm chất nền hỗn hợp xốp cỡ micro hoặc nano có mật độ nhỏ hơn 5 g/cm^3 .

Do đó, và từ các góc độ khác nhau, các tác giả sáng chế còn đề xuất thùng điện phân dùng để sản xuất chì có độ tinh khiết cao từ dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì. Tốt nhất, nếu thùng điện phân này sẽ bao gồm pin chứa dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì, anot và catot, cả hai bộ phận này được bố trí ít nhất một phần trên pin để cho phép sự tiếp xúc của anot và catot với dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì. Tốt hơn nữa, nếu thùng điện phân này sẽ còn bao gồm bộ phận thu nhận chì được bố trí gần bề mặt của catot và được làm thích ứng để thu gom chì có độ tinh khiết cao liên kết yếu từ bề mặt của catot theo kiểu không bóc ra.

Thùng điện phân này có thể được chế tạo theo nhiều cách. Tuy nhiên, tốt hơn là anot và catot được bố trí trên cùng một ngăn mà không có bộ phận ngăn cách, tốt hơn nếu anot là anot titan được phủ oxit kim loại, ví dụ oxit ruteni, và/hoặc catot là catot nhôm. Hơn nữa, tốt hơn là catot được làm thích ứng để dịch chuyển so với dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì (ví dụ có kết cấu dưới dạng catot hình đĩa quay được, tốt hơn là quay được ở vận tốc cho phép sự hình thành chì có độ tinh khiết cao liên kết yếu trong chất nền hỗn hợp xốp cỡ micro hoặc nano trên catot hình đĩa. Khi cần, bề mặt bộ phận thu nhận có thể được bố trí gần catot để tách chì có độ tinh khiết cao bám dính theo kiểu không bóc ra. Ngoài ra, dự định là phần điều hòa dung môi (ví dụ nhựa trao đổi ion, màng lựa chọn ion, bồn kết tủa) được nối thông chất lưu với pin để cho phép tách sulfat và/hoặc ion kim loại không phải chì ra khỏi dung môi.

Do đó, theo một khía cạnh khác của sáng chế, các tác giả sáng chế còn đề

xuất sản phẩm trung gian bao gồm (a) dung dịch nước chứa axit alkan sulfonic với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% trọng lượng của dung dịch và chất tạo chelat với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% trọng lượng của dung dịch, và (b) chì dạng lưới rắn không hòa tan và vật liệu chì có hoạt tính hòa tan được. Thông thường, axit alkan sulfonic là axit metan sulfonic và có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 15 đến 35% trọng lượng, và/hoặc chất tạo chelat là EDTA (axit etylen diamin tetraaxetic) và có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 10% trọng lượng. Như nêu trên, cần lưu ý rằng vật liệu chì có hoạt tính không nhất thiết phải được tách lưu huỳnh.

Ngoài ra, các tác giả sáng chế còn đề xuất hợp chất chì chứa chì dạng rắn có độ tinh khiết ít nhất bằng 98% (tốt hơn là ít nhất bằng 99%, tốt hơn nữa là ít nhất bằng 99,5%), hydro phân tử, và dung môi xử lý bằng điện, trong đó chì dạng rắn, hydro và dung môi xử lý bằng điện tạo ra chất nền hỗn hợp xốp cỡ micro hoặc nano có mật độ nhỏ hơn 5 g/cm^3 , hoặc nhỏ hơn 5 g/cm^3 hoặc nhỏ hơn 1 g/cm^3 . Thông thường, dung môi xử lý bằng điện bao gồm axit alkan sulfonic (ví dụ axit metan sulfonic) với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% trọng lượng của dung môi và chất tạo chelat (ví dụ EDTA) với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% trọng lượng của dung môi.

Các mục đích, dấu hiệu, khía cạnh và ưu điểm khác nhau của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng hơn từ phần mô tả chi tiết sau đây của các phương án thực hiện được ưu tiên, cùng với các hình vẽ kèm theo, trong đó các số chỉ dẫn giống nhau thể hiện các bộ phận giống nhau.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1A là sơ đồ thể hiện quy trình nấu chảy thông thường để nghiền vật liệu acquy axit chì theo giải pháp kỹ thuật đã biết;

Fig.1B là sơ đồ làm ví dụ thể hiện quy trình không dùng lò nấu chảy để nghiền vật liệu acquy axit chì theo sáng chế;

Fig.1C là hình vẽ sơ lược làm ví dụ của một thùng điện phân theo sáng chế;

Fig.2A là hình vẽ thể hiện thiết bị thử nghiệm làm ví dụ để thực hiện quy trình theo Fig.1B;

Fig.2B là hình vẽ thể hiện chi tiết thùng điện phân có catot hình đĩa và sản phẩm chì trong chất nền hỗn hợp xốp cỡ micro hoặc nano;

Các hình vẽ từ Fig.3A đến Fig.3C là các đồ thị minh họa hiệu suất dòng (CE (current efficiency)) dưới dạng hàm số của hàm lượng chì (3A, 3C) và mật độ dòng điện (3B) sử dụng thùng điện phân theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng vật liệu acquy axit chì có thể được tái chế theo cách đơn giản, có hiệu quả, trong đó tất cả các vật liệu chì đều được xử lý bằng dung môi xử lý bằng điện đa chức giúp làm sạch vật liệu chì dạng lưới, và cụ thể là các lưới và các tiếp điểm/thanh dẫn, đồng thời hòa tan tất cả các vật liệu chì có hoạt tính, kể cả oxit chì và chì sulfat. Hơn nữa, nhờ nạp các ion chì do sự hòa tan của các vật liệu có hoạt tính, dung môi tương tự có thể được đưa qua quy trình điện phân cho phép sản xuất liên tục chì có độ tinh khiết cao đồng thời tạo ra dung môi xử lý bằng điện dung cho một chu trình khác.

Đối với việc thu hồi chì liên tục, cần lưu ý rằng các quy trình đã biết trước đây sẽ mạ chì kim loại từ chất điện phân lên catot trong một dung dịch axit. Khi có các điều kiện làm xáo trộn quy trình hoặc khi bị mất điện (không phải là thường gặp khi thu hồi chì bằng điện phân), chì kim loại được mạ sẽ hòa tan trở lại vào chất điện phân trừ khi catot được lấy ra và chì được tách ra. Ngoài ra, quy trình thu hồi chì bằng điện phân thông thường làm kết tủa hoặc mạ chì dưới dạng màng liên kết chắc chắn với catot, khiến cho việc tách chì mất nhiều nhân công hơn. Ví dụ, chì có thể được tách ra khỏi catot dưới dạng tấm. Tuy nhiên, các tấm này có xu hướng bị gãy hoặc đóng vảy, và do đó việc tách chì là không hoàn toàn và/hoặc mất nhiều nhân công hơn. Trái lại, việc thu hồi chì sử dụng cơ cấu và phương pháp theo sáng chế sẽ cho phép thu hồi chì có độ tinh khiết cao theo kiểu không bóc ra. Ví dụ, sản phẩm chì có thể được tách ra khỏi catot dưới dạng vật liệu không phải màng (ví dụ

dưới dạng chất nền hỗn hợp xốp cỡ micro hoặc nano vô định hình) sử dụng dụng cụ lau sạch hoặc dụng cụ nạo (tốt hơn là khi dụng cụ nạo không tiếp xúc trực tiếp với catot mà ở khoảng cách gần, ví dụ từ 0,5 đến 5 mm chẳng hạn) đóng vai trò dụng cụ tách, cho phép có sự tách liên tục trên một phần của catot trong khi phản ứng khử được thực hiện ở phần còn lại của catot.

Theo các khía cạnh được ưu tiên đặc biệt của sáng chế, dung môi xử lý bằng điện bao gồm axit alkan sulfonic kết hợp với chất tạo chelat, và tốt nhất là axit metan sulfonic và EDTA. Các tác giả sáng chế phát hiện ra điều ngạc nhiên là tất cả các dạng chì có liên quan tìm thấy trong vật liệu chì có hoạt tính hòa tan nhanh chóng và hữu hiệu trong MSA (axit metan sulfonic) khi MSA chứa các lượng chất tạo chelat ở độ pH axit (tức là, ở độ pH bằng hoặc nhỏ hơn 7,0, bằng hoặc nhỏ hơn 6,0, bằng hoặc nhỏ hơn 5,0, bằng hoặc nhỏ hơn 4,0, hoặc bằng hoặc nhỏ hơn 3,0). Ví dụ, dung dịch nước chứa MSA và EDTA hòa tan vật liệu có hoạt tính dương (ví dụ chì sulfat, và cụ thể là chì sulfat ba/bốn chức bazơ ; $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ / $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) cũng như vật liệu có hoạt tính âm (ví dụ oxit chì trong phạm vi từ Pb(II) đến Pb(IV) và các trạng thái oxy hoá nhiều phần giữa chúng). Hơn nữa, đã quan sát được rằng ở các điều kiện hòa tan đối với vật liệu chì có hoạt tính, chì dạng lưới (ví dụ chì kim loại từ các tiếp điểm, các thanh dẫn, hợp kim chì dùng cho các lưới acquy, v.v.) không hòa tan mà thay vào đó được làm sạch bởi dung môi xử lý bằng điện. Phát hiện này gây ngạc nhiên đặc biệt do các quy trình đã biết liên quan đến việc hòa tan chì trong MSA được đặc trưng bởi chì sulfat chỉ hòa tan được một ít trong MSA. Do đó, trong số các lợi ích khác của việc sử dụng chất tạo chelat (và cụ thể là EDTA) trong MSA, cần lưu ý rằng EDTA nâng cao một cách hợp lực và đột ngột độ hòa tan của chì sulfat trong MSA. Kết quả là, có thể nhận ra rằng nhờ việc sử dụng dung môi xử lý bằng điện theo sáng chế, vật liệu chì có hoạt tính có thể được xử lý mà không cần tách lưu huỳnh trước.

Ngoài ra, các tác giả sáng chế còn nhận thấy điều ngạc nhiên là các dung môi xử lý bằng điện bao gồm axit alkan sulfonic và chất tạo chelat, và đặc biệt là MSA và EDTA, là thích hợp thu hồi bằng điện phân đối với chì trên catot. Đáng chú ý,

thậm chí việc thu hồi này có thể được thực hiện trong ngăn điện phân không có bộ phận ngăn cách và nhờ đó đơn giản hóa đáng kể kết cấu của các thùng điện phân thích hợp. Phát hiện này gây ngạc nhiên đặc biệt do các báo cáo trước đây đối với acquy axit chì có MSA làm chất điện phân (SLAB) đã lưu ý rằng các lớp dạng không hòa tan được của PbO_2 sẽ tạo ra trên anot, ngắt acquy SLAB một cách hữu hiệu. Khi không sử dụng chất tạo chelat, và cụ thể là EDTA, sự hữu ích của MSA sẽ là sự thu hồi bằng điện phân có giới hạn của chì đóng vai trò hòa tan được từ PbO_2 sẽ có mặt trong ít nhất một số vật liệu mảnh vụn từ các LAB.

Mặc dù EDTA đã được sử dụng để hòa tan các muối chì một cách có lợi và trợ giúp cho việc mạ chì điện hóa từ dung dịch như được mô tả trong US 7368043, nhưng phương pháp mạ này đòi hỏi pin điện hóa phức tạp và đắt tiền có bộ phận ngăn cách dạng màng để ngăn cản sự phá hủy EDTA. Ngoài ra, quy trình này còn hoạt động ở độ pH cao (độ pH kiềm) và sẽ là không thực tế đối với việc biến đổi tất cả vật liệu có hoạt tính từ LAB thành kiềm dựa trên cơ sở thương mại. Trái lại, EDTA kết hợp với MSA ở độ pH axit không những làm tăng độ hòa tan của hầu hết các loại chì, và cụ thể là chì sulfat, mà còn cho phép có phản ứng khử chì ion thành chất bám dính, nhưng không phải dưới dạng mạ. Như được sử dụng ở trên, các thuật ngữ “chất bám dính” hoặc “được liên kết yếu” cùng với chì kim loại được tạo ra bởi phản ứng khử của chì ion đề cập tới một dạng của chì không phải là màng dính trên bề mặt của catot, mà là vô định hình và có thể lau sạch khỏi catot. Nói cách khác, sản phẩm chì được liên kết yếu hoặc bám dính không phải dưới dạng các liên kết liên kim loại có kích thước không nhìn thấy được bằng mắt giữa catot và sản phẩm chì và do đó sẽ không tạo ra màng chì bám dính trên catot. Ví dụ, nhờ quan sát trong hầu hết các thử nghiệm (ví dụ xem phần mô tả thử nghiệm dưới đây), chì được tạo ra trong lớp mật độ thấp dạng bột biển gắn vừa đủ vào catot, làm nổi catot mạ tĩnh, và có thể làm sạch bề mặt của catot quay nếu sự tuần hoàn chất điện phân là quá mạnh. Hơn nữa, sự kết hợp axit alkan sulfonic (ví dụ MSA) và chất tạo chelat (ví dụ EDTA) được cho phép cho sự thu hồi bằng điện phân ổn định của chì mà không gây hại đáng kể đến axit alkan sulfonic (ví dụ MSA) và chất tạo

chelate (ví dụ EDTA).

Do đó, cần lưu ý rằng acquy axit chì và vật liệu làm acquy có thể được xử lý như được thể hiện làm ví dụ trên Fig.1B bằng cách trước tiên đập nát hoặc nghiền acquy hoặc các vật liệu acquy thành kích thước tương đối nhỏ (ví dụ, kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1 cm, hoặc từ 1 đến 3 cm, hoặc từ 3 đến 5 cm, hoặc lớn hơn, theo kích thước lớn nhất), sau đó là loại bỏ các bộ phận bằng chất dẻo và axit của acquy (có thể được tái chế hoặc xử lý thêm). Vật liệu mảnh vụn chì sẽ chứa phần lớn chì dạng lưới và vật liệu chì có hoạt tính, sau đó được xử lý trong vật chứa có dung môi xử lý bằng điện để làm sạch chì dạng lưới và hòa tan vật liệu chì có hoạt tính. Sau một chu kỳ hòa tan chì thích hợp (hoặc khi hoàn thành việc hòa tan vật liệu chì có hoạt tính), chì dạng lưới rắn được làm sạch còn lại có thể được tách ra khỏi dung dịch này, tùy ý được làm sạch, và được ép thành các mẫu/các thỏi đúc chì để tạo ra chì dạng lưới mà có thể được sử dụng lại một cách trực tiếp hoặc được tinh luyện thêm. Việc đưa ra phạm vi các giá trị nêu trên chỉ nhằm sử dụng làm phương pháp rút ngắn liên quan đến từng giá trị riêng biệt nằm trong phạm vi này. Trừ khi được chỉ định khác, từng giá trị riêng biệt được kết hợp trong bản mô tả khi được mô tả riêng biệt.

Sau đó, dung dịch giàu ion chì thu được có thể được xử lý để loại bỏ các ion không phải chì khác (ví dụ kẽm, canxi, thiếc, bạc v.v.), có thể được thực hiện nhờ sử dụng nhựa trao đổi ion có chọn lọc, chất thấm hút có chọn lọc khác, lớp màng điện có chọn lọc, phép sắc ký lỏng và/hoặc phương pháp kết tủa. Tất nhiên, cần nhận ra rằng bước này cũng có thể được thực hiện sau khi thu hồi bằng điện phân chì. Bất kể việc xử lý sơ bộ tùy chọn bất kỳ, thì sau đó dung dịch giàu ion chì cũng được cấp vào thùng điện phân để thu hồi chì dưới dạng kim loại. Mặc dù loại thùng điện phân bất kỳ đều có thể được sử dụng, nhưng các thùng điện phân được ưu tiên đặc biệt sẽ bao gồm chúng mà không có bộ phận ngăn cách hoặc màng giữa catot và anot, và có catot dịch chuyển so với chất điện phân. Sau khi khử ion chì, quy trình sẽ tạo ra chì có độ tinh khiết cao (tức là độ tinh khiết ít nhất bằng 98%, hoặc độ tinh khiết ít nhất bằng 99%, hoặc độ tinh khiết ít nhất bằng 99,5%).

Khi thùng điện phân có một hoặc nhiều điện cực dịch chuyển, và cụ thể là các điện cực dạng đĩa quay, chì kết tủa xuống dưới dạng chất bám dính nhưng không phải chì tạo màng.

Điều đáng ngạc nhiên là, các tác giả sáng chế phát hiện ra rằng chì được tạo ra như vậy tạo ra chất nền hỗn hợp xốp cỡ micro hoặc nano trong đó chì tạo ra các cấu trúc cỡ micro hoặc nanomet (thường là kim/dây) được gom một ít trong số dung môi xử lý bằng điện và lượng đáng kể hydro phân tử (tức là H_2). Đặc biệt, chất nền này có bề ngoài màu đen và có mật độ khối thấp đáng kể. Quả vậy, trong hầu hết các thử nghiệm, chất nền này nổi trên dung môi và có mật độ nhỏ hơn 1 g/cm^3 . Nhờ việc ép chất nền hoặc cấp lực khác, mật độ này tăng lên (ví dụ từ 1 đến 3 g/cm^3 , hoặc từ 3 đến 5 g/cm^3 hoặc lớn hơn) và ánh bạc kim loại xuất hiện.

Ngoài ra, đã quan sát được ngoài mong đợi là ion chì được khử không tạo ra màng liên kết chặt trên catot, mà có thể được tách dễ dàng ra khỏi catot, đơn giản bằng cách làm sạch catot bằng vật liệu mà chì có thể bám vào (ví dụ chất dẻo, màng chì v.v.). Do đó, việc thu hồi chì có thể được thực hiện theo cách liên tục. Đặc biệt khi điện cực quay hoặc chuyển động qua lại được sử dụng, các ion chì có thể là một phần được khử của điện cực hoặc cụm điện cực, trong khi chì kim loại có thể được tách ra khỏi phần còn lại của điện cực hoặc cụm điện cực.

Theo một khía cạnh có lợi khác của sáng chế, cũng có thể nhận ra rằng dung môi xử lý bằng điện có thể được sử dụng lại sau khi các lượng chì đủ đã được loại bỏ thông qua phản ứng khử. Đặc biệt, các tác giả sáng chế phát hiện ra rằng cả MSA lẫn EDTA đều ổn định ở các điều kiện được sử dụng (xem thử nghiệm dưới đây), và dung môi xử lý bằng điện được sử dụng có thể được xử lý nhờ việc xử lý bằng cơ học (ví dụ bộ lọc, máy ly tâm, xyclon thủy lực v.v.) để loại bỏ các chất rắn bất kỳ, và/hoặc xử lý bằng hoá chất (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.). Do đó, sau đó dung môi xử lý có thể được sử dụng lại trong chu kỳ tiếp theo để xử lý vật liệu chì.

Đối với axit alkan sulfonic, cần lưu ý rằng có nhiều loại axit alkan sulfonic

được cho rằng thích hợp để sử dụng ở đây. Tuy nhiên, MSA được ưu tiên đặc biệt do hợp chất này thân thiện với môi trường và ổn định ở các điều kiện điện phân được sử dụng. Tuy nhiên, các axit alkan sulfonic thích hợp khác bao gồm axit etyl sulfonat, axit propylen sulfonat, axit triflo metyl sulfonat (axit triflic), axit sulfamic, v.v.. Trong hầu hết các trường hợp, MSA hoặc axit alkan sulfonic khác sẽ có mặt với hàm lượng đáng kể, thường ít nhất nằm trong khoảng từ 1 đến 5% trọng lượng, tốt hơn là từ 5 đến 15% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 25 đến 50% trọng lượng, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 15 và 35% trọng lượng dung môi xử lý bằng điện. Do đó, các hàm lượng thích hợp sẽ thường nằm trong khoảng từ 5 đến 50% trọng lượng, hoặc từ 20 đến 30% trọng lượng của dung môi xử lý bằng điện. Tốt nhất, nếu độ pH của dung môi xử lý bằng điện là axit như nêu trên, và nằm trong khoảng từ 5 đến 7, hoặc nằm trong khoảng từ 1 đến 3, hoặc nằm trong khoảng từ 3 đến 5. Dưới góc độ khác, độ pH của dung môi xử lý bằng điện sẽ nhỏ hơn 7, hoặc bằng hoặc nhỏ hơn 5, hoặc bằng hoặc nhỏ hơn 3.

Tương tự, tính chất của chất tạo chelat có thể thay đổi đáng kể. Tuy nhiên, tốt hơn là chất tạo chelat là chất tạo chelat có chọn lọc hoặc ưu tiên đối với cation hoá trị hai. Do đó, EDTA có thể được thay thế một phần hoặc hoàn toàn bằng các chất tạo chelat khác như NTA (axit nitrilotriaxetic), IDA (axit iminodixetic), DTPA (axit diethylentriaminpentaaxetic) v.v.. Bất kể là loại chất tạo chelat cụ thể nào, tốt hơn là chất tạo chelat thường có mặt với lượng ít nhất từ 0,1 đến 1% trọng lượng, tốt hơn là từ 1 đến 3% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 3 đến 10% trọng lượng, và tốt nhất là từ 2 đến 8% trọng lượng của dung môi xử lý bằng điện. Hơn nữa, cần lưu ý rằng chất tạo chelat có thể được sử dụng dưới dạng muối trong đó chất tạo chelat có độ hòa tan giảm trong dung dịch axit (ví dụ $\text{Na}_2\text{-EDTA}$). Cần lưu ý rằng thậm chí các hàm lượng này có thể vượt quá giới hạn độ hòa tan của chất tạo chelat. Dung môi thích hợp được ưu tiên là nước và tốt nhất là được điều chế từ nước được khử ion hóa. Tuy nhiên, các đồng dung môi bổ sung cũng được cho là thích hợp và bao gồm rượu, các polyol (propylen glycol, polyetylen, glycol, v.v.), các chất làm bóng, v.v..

Tất nhiên, cần lưu ý rằng kích cỡ/kích thước cụ thể của ngăn điện phân có thể thay đổi đáng kể và các điều kiện xử lý cụ thể và các tham số điều chỉnh sẽ ít nhất xác định một phần kích cỡ và thể tích của ngăn điện phân. Tuy nhiên, theo các khía cạnh được ưu tiên đặc biệt, ngăn điện phân hoạt động được mà không cần bộ phận ngăn cách dạng màng. Dưới góc độ khác, pin không cần phải tách rời trong các ngăn catôlit và anôlit cách biệt chất lỏng. Hơn nữa, cần lưu ý rằng ngăn điện phân chỉ cần được nối chất lỏng với vật chứa mà các vật liệu chì được hòa tan và/hoặc được làm sạch trong đó. Khi xem xét việc xử lý dung môi xử lý bằng điện, cần lưu ý rằng kiểu xử lý sẽ xác định vị trí của bộ phận xử lý này, và người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ dễ dàng đánh giá được vị trí thích hợp này. Tuy nhiên, các vị trí được ưu tiên là các vị trí trong đó việc xử lý được thực hiện trên dung môi giàu ion chì hoặc dung môi được xả ít nhất một phần. Như được sử dụng ở trên, và trừ khi ngữ cảnh quy định khác, thuật ngữ “được nối với” dự định bao gồm cả nối trực tiếp (trong đó hai nguyên tố được nối với nhau tiếp xúc với nhau) và nối gián tiếp (trong đó ít nhất một nguyên tố bổ sung được đặt giữa hai nguyên tố). Do đó, các thuật ngữ “được nối với” và “được nối vào” được sử dụng đồng nghĩa.

Theo các khía cạnh khác của sáng chế, và đối với các điện cực trong thùng điện phân, cần lưu ý rằng nhiều loại các điện cực được cho là thích hợp để sử dụng ở đây. Quả thực, cần lưu ý rằng tất cả các vật liệu dẫn được xem là thích hợp để sử dụng cùng với các gợi ý nêu trên miễn là các vật liệu này tương hợp với các điều kiện điện hoá sử dụng trong quy trình này. Do đó, và trong số các vật liệu dự định khác, các anot thích hợp bao gồm các anot kim loại, cacbon (thường là graphit, cacbon trong như thủy tinh hoặc graphen), các chất nền bao gồm ít nhất một polyme và một dạng hình cacbon và các anot được ưu tiên đặc biệt sẽ là các anot titan, có thể được phủ oxit ruteni (hoặc oxit kim loại khác). Đặc biệt, nhôm đã được phát hiện là không hòa tan trong dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì và do đó nhôm được phủ vật liệu dẫn và vật liệu không oxy hóa chống gỉ như oxit ruteni được dự định làm vật liệu anot. Theo cách khác, oxit hóa trị thấp pha Magneli của

titan (có công thức $\text{TixO}(2x-1)$, trong đó x là số nguyên nằm trong khoảng từ 4 đến 11) đã được phát hiện là vật liệu anot ổn định trong chất điện phân có thành phần tương tự với dung môi xử lý bằng điện dự định để sử dụng làm vật liệu anot và các lớp phủ chống oxy hóa chống gỉ trên các anot.

Tuy nhiên, đáng lưu ý là các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng quy trình thu hồi chì này, khi sử dụng dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì, sẽ dẫn tới việc tạo ra hợp chất chì mật độ thấp chứa chì ở độ tinh khiết rất cao và chứa một ít dung môi và hydro được tạo ra ở catot. Đáng chú ý, hầu hết nếu không nói là tất cả hợp chất chì được tạo ra như vậy có màu đen, không mạ và tạo liên kết dưới dạng màng liên kết điện hoá với catot, nổi trên bề mặt vừa phải để khuấy mạnh dung môi. Khi được nén thành thể tích nhỏ hơn, hydro và dung môi xử lý bằng điện bị tổng ra và chì còn lại quay trở lại về bề ngoài giống kim loại. Ngạc nhiên là, ít hơn 10% (ví dụ từ 5 đến 9%), tốt hơn là ít hơn 7% (ví dụ từ 2 đến 6%), tốt hơn nữa là ít hơn 5% (ví dụ từ 1 đến 4%), và tốt nhất là ít hơn 3% (ví dụ từ 0,01 đến 2%) tổng lượng chì được tạo ra ở catot được phát hiện dưới dạng được mạ và chì bám dính chặt trên catot, trong khi phần còn lại của chì còn lại dưới dạng mật độ thấp. Mặc dù không mong muốn kết nối với lý thuyết hoặc giả thuyết bất kỳ, nhưng các tác giả sáng chế đề xuất rằng chì trong các vật liệu chì mật độ thấp tạo ra chất nền hỗn hợp xốp cỡ micro hoặc nano bao gồm các sợi chì cỡ micromet hoặc thậm chí cỡ nanomet tạo ra vật liệu xốp trong đó hydro và dung môi được giữ lại.

Theo một nghiên cứu khác, các tác giả sáng chế lưu ý rằng chì mật độ thấp và có độ tinh khiết cao có thể thu được từ nhiều vật liệu catot, bất kể hình dạng của catot hoặc chuyển động tương đối của dung môi so với catot. Tuy nhiên, sự khuấy mạnh hoặc chuyển động của catot so với dung môi xử lý bằng điện không làm đơn giản hóa “việc thu nhận” hợp chất chì mật độ thấp nổi. Do đó, và trong số các lựa chọn thích hợp khác, vật liệu catot được ưu tiên bao gồm các kim loại, và cụ thể là nhôm. Theo cách khác, các chất nền cacbon (ví dụ graphit, cacbon dạng kim cương, graphen, v.v.) bao gồm ít nhất một polyme và một dạng hình của cacbon, oxit hóa trị thấp pha Magneli của titan (có công thức $\text{TixO}(2x-1)$, trong đó x là số

nguyên nằm trong khoảng từ 4 đến 11) đã được phát hiện là vật liệu catot ổn định trong dung môi xử lý bằng điện và dự định để sử dụng làm các bề mặt catot.

Mặc dù sự thiếu hụt lớp mạ thường ngoài ý muốn trong toàn bộ hoặc hầu hết các phương pháp chiết tách bằng điện, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng sự thiếu hụt lớp mạ này sẽ cho phép có quy trình tái chế chì liên tục trong đó chì có thể được tách liên tục ra khỏi catot trên một phân đoạn trong khi chì bổ sung được tạo ra trên phân đoạn còn lại của catot. Việc tách chì bám dính/liên kết yếu thường được thực hiện nhờ sử dụng dụng cụ cơ khí (ví dụ bề mặt lau sạch, lưới cắt, hoặc dụng cụ khác ở gần vùng lân cận với catot, v.v.), tuy nhiên, việc tách chì này cũng có thể được thực hiện nhờ phương tiện không phải cơ khí (ví dụ, nhờ phun dung môi xử lý bằng điện vào catot, hoặc thổi khí vào catot, v.v.). Hơn nữa, cần lưu ý rằng việc tách chì này có thể không sử dụng dụng cụ nào, mà chỉ thu được nhờ sự giải phóng thụ động của vật liệu chì mật độ thấp ra khỏi catot và sự nổi lên bề mặt của pin điện hóa (trong đó thanh chặn chảy tràn hoặc bộ phận thu nhận sẽ tiếp nhận các vật liệu chì này).

Do đó, theo ít nhất một số khía cạnh được ưu tiên, catot bao gồm một hoặc nhiều catot nhôm hình đĩa được nối quay được với ngăn điện phân và ở gần vùng lân cận với (các) catot. Fig.2A là hình ảnh của cơ cấu điện hóa thử nghiệm theo tỷ lệ thu nhỏ trong đó vật liệu mảnh vụn ac quy axit chì (chủ yếu là chì dạng lưới và vật liệu chì có hoạt tính) tiếp xúc trong thùng tiêu hủy. Sau đó, các vật liệu rắn được loại bỏ theo yêu cầu và sau đó dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì được cấp vào ngăn điện phân là nơi các vật liệu chì mật độ thấp được mạ trên điện cực hình đĩa. Theo yêu cầu trong quy trình này, ít nhất một phần của dung môi xử lý bằng điện được cấp đến bộ phận thu hồi trong đó nhựa trao đổi ion và giai đoạn kết tủa loại bỏ định kỳ các ion sulfat và các ion không phải kim loại khác. Fig.2B là hình vẽ thể hiện chi tiết hơn một cặp catot hình đĩa và bề mặt dụng cụ lau sạch được định vị gần catot để lau sạch vật liệu chì mật độ thấp ra khỏi catot bề mặt theo kiểu không bóc ra (tức là, không có việc nâng tấm chì bám dính hoặc màng chì bám dính ra khỏi catot bằng tác động kéo). Fig.2C mô tả sơ lược hơn ví dụ về thùng điện

phân theo sáng chế trong đó thùng điện phân 100 có pin 110 chứa dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì 112. Anot 120 và catot hình đĩa quay được 130 ít nhất được bố trí một phần trên pin để tiếp xúc với dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì 112 và thực đẩy sự hình thành sản phẩm chì mật độ thấp 142 được hấp thụ bởi bộ phận thu nhận chì 140 (thường là dụng cụ lau sạch bằng chất dẻo hoặc theo cách khác gần bề mặt định vị). Đặc biệt, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng pin 110 có thể hoạt động mà không có sự phá hỏng anot đáng kể (ví dụ hao phí ít hơn 10% chất tạo chelat trong 12 giờ hoạt động liên tục) do chất tạo chelat kể cả khi không có màng hoặc bộ phận ngăn cách khác. Phần điều hòa dung môi 150 được nối chất lưu với pin để nhận dung môi và cấp ngược dung môi được điều hòa.

Tất nhiên, cần lưu ý rằng sáng chế không bị giới hạn ở việc sử dụng điện cực hình đĩa, mà trên thực tế là tất cả các điện cực được cho là thích hợp cho phép có hoạt tính (ví dụ sử dụng lưới hoặc bề mặt lau sạch) hoặc loại bỏ thụ động (ví dụ nhờ sự khuếch tán khí, phun dung môi, hoặc làm nổi) chì có độ tinh khiết cao ra khỏi catot. Do đó, các điện cực thích hợp có thể được làm thích ứng để dưới dạng các tấm đơn giản mà có thể cố định so với dung môi hoặc dịch chuyển theo kiểu qua lại, hoặc các điện cực có thể dịch chuyển liên tục và được làm thích ứng để cho phép có phản ứng khử của các ion chì trên một phần và tách chì ra trên phần còn lại. Ví dụ, các kết cấu điện cực thích hợp bao gồm các đĩa, các hình trụ, các hình cầu, các dây đai dẫn điện, v.v.. Tương tự, có thể nhận ra rằng số lượng catot có thể thay đổi đáng kể, và thông thường nhiều catot được vận hành song song (hoặc nối tiếp, đặc biệt khi catot là cố định so với dung môi).

Việc xử lý dung môi có thể được thực hiện theo nhiều cách và có thể là liên tục hoặc theo mẻ. Thông thường, việc xử lý dung môi bao gồm bước lọc để loại bỏ ít nhất một ít hạt, bước loại bỏ sulfat (ví dụ nhờ sự kết tủa đá vôi, thẩm thấu ngược, trao đổi ion, điện thẩm, tách muối, sắc ký lỏng, chiết tách chất lỏng/chất lỏng v.v.), và/hoặc bước loại bỏ ion kim loại không phải chì (ví dụ trao đổi ion). Khi quy trình vận hành ở chế độ theo mẻ, việc thu gom nhiều dòng dung môi được ưu tiên đặc biệt, và do đó bồn điều áp hoặc bồn giữ được bổ sung vào hệ thống. Mặt khác, khi

hệ thống được vận hành liên tục, nhiều dòng chảy có thể được kết hợp và sau đó được xử lý để giảm bớt lượng dư thừa và chia nhỏ không gian.

Cuối cùng, đối với chì dạng lưới được thu hồi từ dung môi giàu ion chì, cần lưu ý rằng chì dạng lưới có thể làm sạch, ép chặt và tạo thời hoặc được tinh chế thêm để tăng độ tinh khiết khi cần. Tốt hơn, nếu vật liệu chất dẻo còn lại được gom từ hoạt động tạo mảnh vụn và được tái chế trong một quy trình riêng biệt nhờ sử dụng phương pháp tái chế chất dẻo thông thường.

Dữ liệu thử nghiệm và các đánh giá

Tất cả các phương pháp được mô tả ở trên đều có thể được thực hiện theo trình tự thích hợp bất kỳ trừ khi được chỉ định khác hoặc theo cách khác mâu thuẫn rõ ràng bởi ngữ cảnh. Việc sử dụng tất cả và các ví dụ bất kỳ, hoặc ngôn ngữ ví dụ (ví dụ “như”) được sử dụng đối với các phương án thực hiện nhất định chỉ nhằm giải thích sáng chế rõ hơn và không nhằm giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế. Không có ngôn ngữ nào trong bản mô tả có cấu trúc chỉ ra chi tiết không được yêu cầu bảo hộ bất kỳ cần thiết để thực hiện sáng chế.

Trong nhóm thử nghiệm thứ nhất, các tác giả sáng chế nghiên cứu khả năng một dung môi tiêu hủy các bộ phận khác nhau của acquy axit chì và trong nhóm thử nghiệm thứ hai nghiên cứu khả năng mạ điện hoặc khử chì hòa tan (tuỳ ý sau khi lọc). Việc tiêu hủy các bộ phận khác nhau này được thực hiện trước tiên nhờ sử dụng riêng MSA với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 50% trọng lượng. Ở tất cả các hàm lượng, phần lớn chì oxit đều hòa tan được rất tốt. Tuy nhiên, các tác giả sáng chế không cố gắng cách ly và thử nghiệm các dạng hòa tan được của PbO_2 trong công việc đầu tiên này vì nhanh chóng nhận ra rằng chì sulfat (PbSO_4) không tiêu hủy tốt lắm. Mặc dù có thể hòa tan, nồng độ chung của chì sulfat là thấp (được đo bằng mật độ dung dịch), tốc độ tiêu hủy cũng thấp (hơn 24 giờ), và việc tiêu hủy đòi hỏi phải khuấy và gia nhiệt. Với việc bổ sung axit dinatri etylendiamin tetraaxetic (EDTA), cả nồng độ và tốc độ tiêu hủy đều được cải thiện rõ rệt. Mật độ tăng từ $1,2 \text{ g/cm}^3$ đến lớn hơn $2,1 \text{ g/cm}^3$. Quan trọng hơn và ngoài mong đợi, chì được mạ điện/được khử dễ dàng từ dung dịch này, trong các điều kiện axit và

không cần màng.

Trong nhóm thử nghiệm được ưu tiên, nồng độ MSA khoảng 25% trọng lượng (+/- 5) MSA kết hợp với khoảng 5% trọng lượng dinatri EDTA. Ví dụ, dung dịch đặc trưng được tạo ra như sau: 100L MSA 98% , 20kg Dinatri EDTA, phần còn lại của nước được nạp vào tổng thể tích 450L. Tuy nhiên, các lượng thực được sử dụng có thể thay đổi đến 10%. Đặc biệt, dung dịch này có thể tiêu hủy khoảng 33kg các vật liệu acquy hỗn hợp trong khoảng thời gian 12h mà không cần gia nhiệt hoặc khuấy nhiều. Mật độ ban đầu là $1,1\text{g/cm}^3$ và mật độ lớn nhất đạt được là $1,6\text{g/cm}^3$. Cần lưu ý rằng một ít EDTA không hòa tan (có thể là do đạt tới nồng độ bão hòa trong dung dịch axit), và ước lượng khoảng từ 2 đến 5 kg dinatri EDTA không hòa tan hoàn toàn và bị giữ lại dưới dạng vảy cặn trong thùng hoặc trên các bộ lọc trong khi tuần hoàn khép kín. Do đó, trong hầu hết các ví dụ thực tế, các dung môi xử lý bằng điện được ưu tiên sẽ bao gồm từ 20 đến 30% MSA, 2 đến 8% EDTA, với phần còn lại là nước được khử ion hóa.

Đáng chú ý, phần lớn chì oxit và sulfat có thể hòa tan tốt trong các dung môi xử lý bằng điện được sử dụng trong khi chì kim loại (và các hợp kim chì dạng rắn từ các lưới chì) không hòa tan và được làm sạch tách chất bẩn; dưới hầu hết các điều kiện thử nghiệm, đều quan sát thấy hiệu suất dòng từ 60 đến 90% với yêu cầu điện áp thấp. Do sự hòa tan có chọn lọc của vật liệu có hoạt tính dương hoặc âm (PAM và NAM), nên về cơ bản yêu cầu ít năng lượng để tái chế toàn bộ chì.

Việc sử dụng cơ cấu tái sinh như được thể hiện trên Fig.2A, và diện tích catot quét là $0,252\text{m}^2$ và kích thước thùng 10 galông Mỹ (37,854 lít), thu được dữ liệu sau trong bảng 1 và bảng 2:

Bảng 1

Mê	Hành trình	V/Ph	Dụng cụ nạo	A	A/m ² Catot	Vi	Vf	T
1	1	5,00	tiếp tục	50,00	197,72	3,00	3,50	10,00
1	2	5,00	tiếp tục	100,00	395,44	3,90	4,10	10,00
1	3	5,00	tiếp tục	150,00	593,16	4,40	4,60	10,00
1	4	5,00	tiếp tục	50,00	197,72	3,10	3,40	10,00
2	1	5,00	tiếp tục	150,00	593,16	4,40	4,50	5,00
2	2	5,00	tiếp tục	150,00	593,16	4,50	4,50	5,00
2	3	10,00	tiếp tục	150,00	593,36	4,50	4,60	5,00
3	1	10,00	tiếp tục	100,00	395,44	3,70	3,80	5,00
3	7	10,00	tiếp tục	100,00	395,44	3,80	4,10	5,00
3	3	10,00	tiếp tục	100,00	395,44	3,90	4,10	5,00
3	4	10,00	tiếp tục	215,00	850,20	5,00	5,00	5,00
3	5	2,00	tiếp tục	100,00	395,44	3,80	3,50	5,00
3	6	1,00	kết thúc	93,00	367,76	3,80	3,80	5,00
3	7	1,00	kết thúc	90,00	355,90	3,80	3,80	5,00
4	1	1,00	kết thúc	400,00	1581,76	6,40	6,60	5,00
5	1	1,00	kết thúc	200,00	790,88	4,60	4,60	5,00
5	7		tiếp tục	200,00	790,88	4,50	4,80	5,00
5	3		tiếp tục	200,00	790,88	4,70	4,70	5,00
5	4		tiếp tục	200,00	790,88	4,80	4,80	5,00
5	5		tiếp tục	200,00	790,88	4,60	4,60	6,20
5	6		tiếp tục	200,00	790,88	4,70	4,70	5,00
5	7		tiếp tục	200,00	790,88	4,70	4,70	5,00

Bảng 2

Mê	Hành trình	Ướt (g)	Khô (g)	g/h	g/Ah	kg/h/m ²	Pb (g/l) khi bắt đầu	Hiệu suất dòng % Lý thuyết
1	1		30,41	182,43	3,65	0,72	10,03	0,96
1	2		50,39	302,32	3,02	1,20	9,22	0,80

1	3		49,69	298,14	1,99	1,18	7,89	0,52
1	4	32,89	22,37	134,24	2,68	0,53	6,58	0,71
2	1	48,77	31,17	374,04	2,49	1,48	10,03	0,66
2	2	40,77	28,74	344,88	2,30	1,36	9,27	0,61
2	3	40,26	29,47	353,64	2,36	1,40	8,49	0,62
3	1		22,18	266,16	2,66	1,05	10,03	0,70
3	2		26,64	319,68	3,20	1,26	9,44	0,84
3	3		20,82	249,84	2,50	0,99	8,74	0,66
3	4		37,78	453,36	2,11	1,79	8,19	0,57
3	5		20,30	243,60	2,44	0,96	7,19	0,66
3	6		12,70	152,40	1,64	0,60	6,66	0,43
3	7		10,38	124,56	1,38	0,49	6,32	0,36
4	1		56,79	681,48	170	2,69	10,03	0,45
5	1		33,80	405,60	2,03	1,60	10,03	0,53
5	2		34,50	414,00	2,07	1,64	9,12	0,55
5	3		30,48	365,76	1,83	1,45	8,31	0,48
5	4		28,40	340,80	1,70	1,35	7,56	0,45
5	5		31,70	306,77	1,53	1,21	6,73	0,40
5	6		22,90	274,50	1,37	1,09	6,12	0,36
5	7		20,50	246,00	1,23	0,97	5,58	0,32

Năng suất mạ được minh họa trên các hình vẽ từ Fig.3A đến Fig.3C, trong đó Fig.3A thể hiện năng suất dòng của việc sản xuất chì dưới dạng hàm số của hàm lượng chì ban đầu ở 200A ở mật độ dòng 790A/m^2 và 1 v/ph của catot hình đĩa. Fig.3B thể hiện năng suất dòng dưới dạng hàm số của mật độ dòng của điện cực, và Fig.3C là đồ thị thể hiện năng suất dòng theo hàm lượng chì.

Như được thể hiện trên bảng 3 dưới đây, chì có độ tinh khiết cao thu được ở catot dưới dạng chất nền hỗn hợp xốp cỡ micro hoặc nano có mật độ nhỏ hơn 1 g/cm^3 (nổi trên bề mặt của dung môi). Ngoài ra, hợp chất chì không không phủ trên catot dưới dạng chất rắn và màng bám dính mà được thu hồi dưới dạng vật liệu hỗn hợp mềm vô định hình và nén được chứa axit metan sulfonic và hydro.

Bảng 3

Nguyên tố	Định lượng	Giới hạn xác định	Thực tế
Bitmut	phần triệu, ($\mu\text{g/g}$)	0,1	1,3
Đồng	phần triệu, ($\mu\text{g/g}$)	0,1	1,1
Chì	phần triệu, ($\mu\text{g/g}$)	0,1	Phần chính (99,5%+)
Kaly	phần triệu, ($\mu\text{g/g}$)	0,5	18
Natri	phần triệu, ($\mu\text{g/g}$)	0,1	0,20
Thiếc	phần triệu, ($\mu\text{g/g}$)	0,2	30

Đáng chú ý là vật liệu hỗn hợp thu được này khác với chì xốp thông thường thường được tạo ra nhờ sử dụng các chất tạo bọt hoặc phun khí trong khi làm lạnh chì lỏng đã được tinh chế trước đó.

Cần lưu ý đối với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này rằng có thể có nhiều cải biến ngoài các phương án thực hiện đã được mô tả mà không nằm ngoài các nội dung sáng tạo nêu trên. Do đó, đối tượng của sáng chế không bị hạn chế ngoại trừ dấu hiệu của yêu cầu bảo hộ kèm theo. Ngoài ra, khi diễn giải cả bản mô tả sáng chế lẫn yêu cầu bảo hộ, tất cả các thuật ngữ cần được diễn giải theo cách rộng nhất có thể phù hợp với ngữ cảnh. Đặc biệt là, các thuật ngữ “bao gồm” và “gồm” cần được hiểu là các chi tiết, bộ phận, hoặc các bước theo cách không giới hạn, biểu thị rằng các chi tiết, bộ phận hoặc các bước được tham chiếu có thể có mặt hoặc được sử dụng, hoặc được kết hợp với các chi tiết, bộ phận hoặc các bước khác mà không được tham chiếu một cách chính xác. Khi các điểm yêu cầu bảo hộ đề cập tới ít nhất một trong số dấu hiệu nào đó được chọn từ nhóm bao gồm A, B, C.... và N, thì đoạn này cần được hiểu là chỉ đòi hỏi một yếu tố từ nhóm này, không phải là A thêm N, hoặc B thêm N, v.v..

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xử lý vật liệu chì từ acquy axit chì, phương pháp này bao gồm các bước:

cấp vật liệu chì bao gồm chì dạng lưới và vật liệu chì có hoạt tính, trong đó vật liệu chì có hoạt tính bao gồm chì sulfat, và cho vật liệu chì này tiếp xúc với dung môi xử lý bằng điện để hòa tan có chọn lọc vật liệu chì có hoạt tính để tạo ra dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì và chì dạng lưới rắn;

trong đó dung môi xử lý bằng điện là dung dịch nước chứa axit alkan sulfonic và chất tạo chelat có pH nhỏ hơn 7;

tách ít nhất một ít chì dạng lưới ra khỏi dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì; và

khử ion chì trong dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì trên catot để tạo ra chì có độ tinh khiết cao và dung môi xử lý bằng điện tái sinh.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó vật liệu chì có hoạt tính không được tách lưu huỳnh trước.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung môi xử lý bằng điện bao gồm axit alkan sulfonic với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% trọng lượng và chất tạo chelat với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% trọng lượng.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước khử ion chì được thực hiện đồng thời với một bước khác để tách ít nhất một ít chì có độ tinh khiết cao ra khỏi catot.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước khử ion chì được thực hiện ở các điều kiện tạo ra chất nền hỗn hợp xốp cỡ micro hoặc nano có mật độ nhỏ hơn 5 g/cm³.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó catot dịch chuyển so với dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì trong khi diễn ra bước khử ion chì.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước loại bỏ sulfat và/hoặc ion kim loại không phải chì ra khỏi dung môi xử lý bằng điện tái sinh.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước sử dụng ít nhất một ít dung môi xử lý bằng điện tái sinh trong bước cho các vật liệu chì tiếp xúc với dung môi xử lý bằng điện.

9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các bước cấp vật liệu chì, cho tiếp xúc vật liệu chì, tách ít nhất một ít chì dạng lưới và khử ion chì được thực hiện để cho phép xử lý theo kiểu liên tục.

10. Phương pháp sản xuất chì có độ tinh khiết cao theo cách điện hóa và liên tục từ dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì, phương pháp này bao gồm các bước:

cấp dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì bao gồm chất tạo chelat;

bố trí ngăn điện phân bao gồm anot và catot, trong đó ngăn điện phân này không có màng hoặc bộ phận ngăn cách khác giữa anot và catot;

khử ion chì trong dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì trên catot để tạo ra chì có độ tinh khiết cao bám dính và dung môi xử lý bằng điện tái sinh mà không làm thoái hóa đáng kể chất tạo chelat ở anot;

tách chì có độ tinh khiết cao bám dính ra khỏi một phần của catot trong khi các ion chì được khử trên phần còn lại của catot, và

cho ít nhất một ít dung môi xử lý bằng điện tái sinh tiếp xúc với các vật liệu chì bao gồm chì dạng lưới và vật liệu chì có hoạt tính để tạo ra ít nhất một phần của dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước hòa tan vật liệu chì có hoạt tính trong dung môi xử lý bằng điện để tạo ra dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó vật liệu chì có hoạt tính không được tách lưu huỳnh trước.

13. Phương pháp theo điểm 11, trong đó dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì bao gồm axit alkan sulfonic với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% trọng lượng và chất tạo chelat với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% trọng lượng.

14. Phương pháp theo điểm 11, trong đó catot dịch chuyển so với dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì trong khi diễn ra bước khử ion chì.
15. Phương pháp theo điểm 11, trong đó chì có độ tinh khiết cao có độ tinh khiết ít nhất bằng 98%.
16. Phương pháp theo điểm 11, trong đó chì có độ tinh khiết cao bám dính được tách ra bởi bề mặt bộ phận thu nhận theo kiểu không bóc ra, và trong đó bề mặt bộ phận thu nhận được bố trí gần catot.
17. Phương pháp theo điểm 11, trong đó chì có độ tinh khiết cao bám dính là chất nền hỗn hợp xốp cỡ micro hoặc nano có mật độ nhỏ hơn 5 g/cm^3 .
18. Phương pháp theo điểm 11, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước loại bỏ sulfat và/hoặc ion kim loại không phải chì ra khỏi dung môi xử lý bằng điện tái sinh.
19. Sản phẩm trung gian của quá trình sản xuất bao gồm (a) dung dịch nước chứa axit alkan sulfonic với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% trọng lượng của dung dịch và chất tạo chelat với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% trọng lượng của dung dịch, và (b) chì dạng lưới rắn không hòa tan và vật liệu chì có hoạt tính hòa tan được bao gồm chì sulfat.
20. Sản phẩm trung gian theo điểm 19, trong đó axit alkan sulfonic là axit metan sulfonic và có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 15 đến 35% trọng lượng.
21. Sản phẩm trung gian theo điểm 19, trong đó chất tạo chelat là EDTA (axit etylen diamin tetraaxetic) và có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 10% trọng lượng.
22. Sản phẩm trung gian theo điểm 19, trong đó vật liệu chì có hoạt tính không được tách lưu huỳnh trước.
23. Chế phẩm chì bao gồm chì dạng rắn có độ tinh khiết ít nhất bằng 98%, hydro phân tử, và dung môi xử lý bằng điện, trong đó chì dạng rắn, hydro, và dung môi xử lý bằng điện tạo ra chất nền hỗn hợp xốp cỡ micro hoặc nano có mật độ nhỏ hơn

5 g/cm³ và trong đó độ pH của dung môi xử lý bằng điện nhỏ hơn 7.

24. Chế phẩm chì theo điểm 23, trong đó chất nền hỗn hợp có mật độ nhỏ hơn 3 g/cm³.

25. Chế phẩm chì theo điểm 23, trong đó chất nền hỗn hợp có mật độ nhỏ hơn 1 g/cm³.

26. Chế phẩm chì theo điểm 23, trong đó dung môi xử lý bằng điện bao gồm axit alkan sulfonic với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% trọng lượng và chất tạo chelat với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% trọng lượng.

27. Chế phẩm chì theo điểm 26, trong đó axit alkan sulfonic là axit metan sulfonic và trong đó chất tạo chelat là EDTA (axit etylen diamin tetraaxetic).

28. Thùng điện phân để sản xuất chì có độ tinh khiết cao từ dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì, thùng điện phân này bao gồm:

ngăn chứa dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì bao gồm chất tạo chelat;

ngăn điện phân bao gồm anot và catot, cả hai bộ phận này ít nhất được bố trí một phần trong ngăn điện phân để cho phép sự tiếp xúc của anot và catot với dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì, trong đó ngăn điện phân không có màng hoặc bộ phận ngăn cách khác giữa anot và catot; và

bộ phận thu nhận chì được nối hoạt động với thùng điện phân và được định vị gần bề mặt của catot và được tạo kết cấu để thu gom chì có độ tinh khiết cao bám dính từ bề mặt của catot theo kiểu không bóc ra và mà không có sự thoái hóa đáng kể của chất tạo chelat.

29. Thùng điện phân theo điểm 28, trong đó anot là anot titan được phủ oxit ruteni, và catot là catot nhôm.

30. Thùng điện phân theo điểm 28, trong đó catot được tạo kết cấu để dịch chuyển so với dung môi xử lý bằng điện giàu ion chì.

31. Thùng điện phân theo điểm 28, trong đó catot là catot hình đĩa quay được.

32. Thùng điện phân theo điểm 28, trong đó catot quay được ở vận tốc có tác dụng

cho phép sự hình thành chì có độ tinh khiết cao bám dính trong chất nền hỗn hợp xếp cỡ micro hoặc nano trên catot hình đĩa.

33. Thùng điện phân theo điểm 28, trong đó thùng điện phân này còn bao gồm bề mặt bộ phận thu nhận được bố trí gần catot và được tạo kết cấu để tách chì có độ tinh khiết cao bám dính theo kiểu không bóc ra.

34. Thùng điện phân theo điểm 28, trong đó thùng điện phân này còn bao gồm bộ phận điều hòa dung môi được nối chất lưu với ngăn chứa và được tạo kết cấu để cho phép việc tách sulfat và/hoặc ion kim loại không phải chì ra khỏi dung môi.

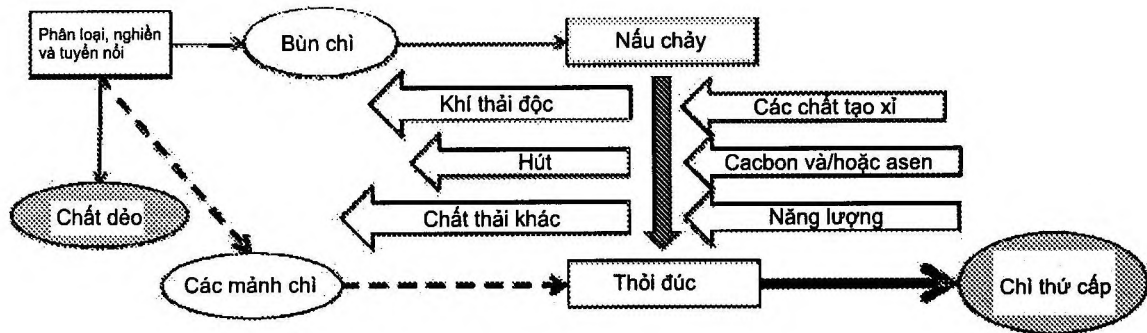


Fig.1A

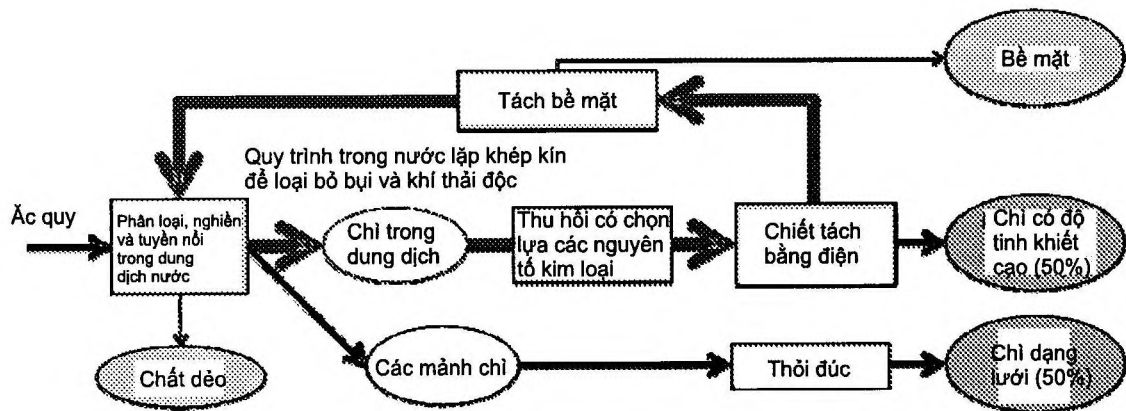


Fig.1B

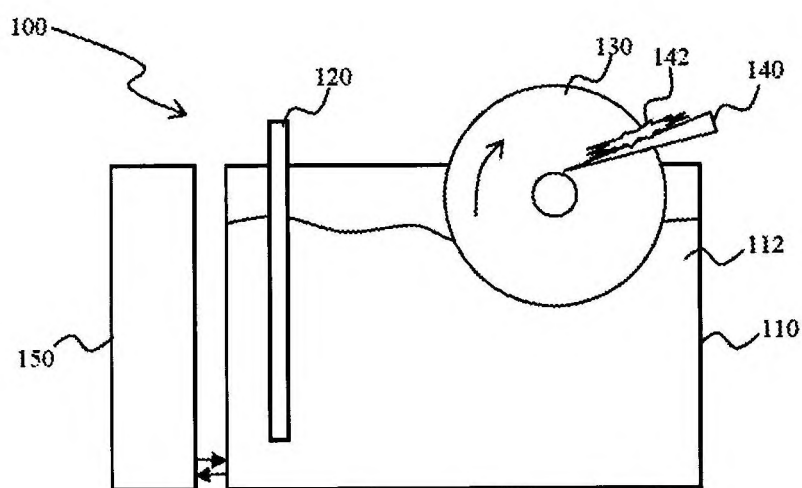


Fig.1C

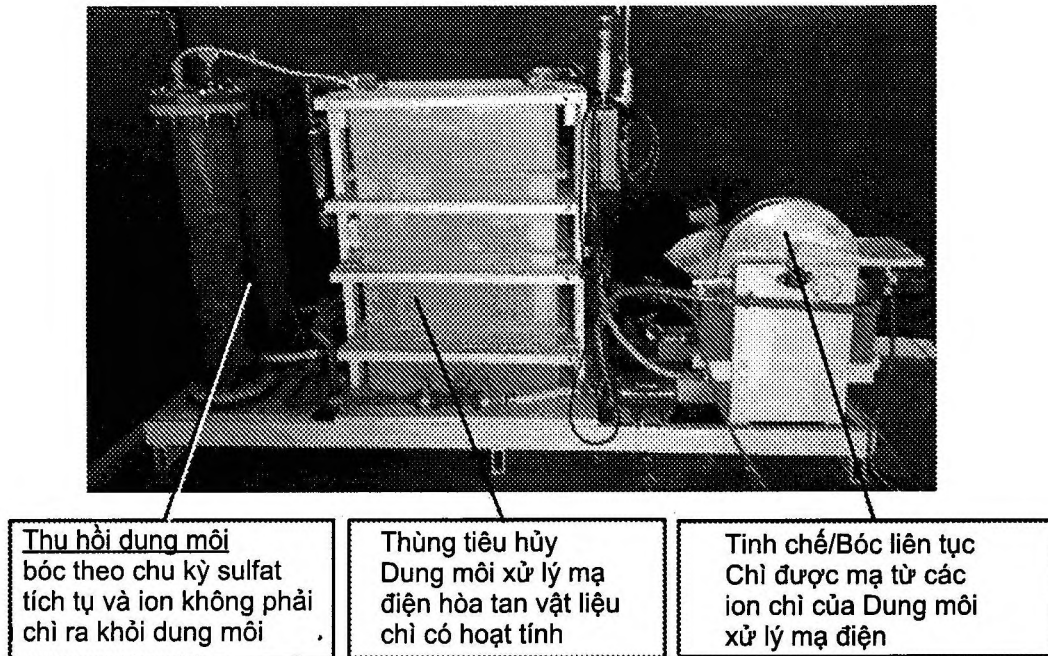


Fig.2A

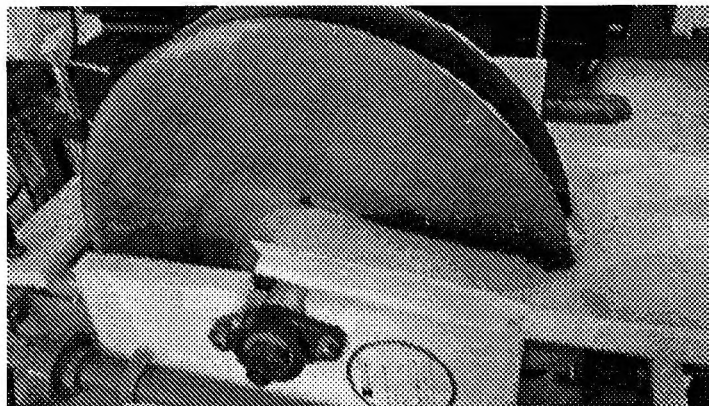


Fig.2B

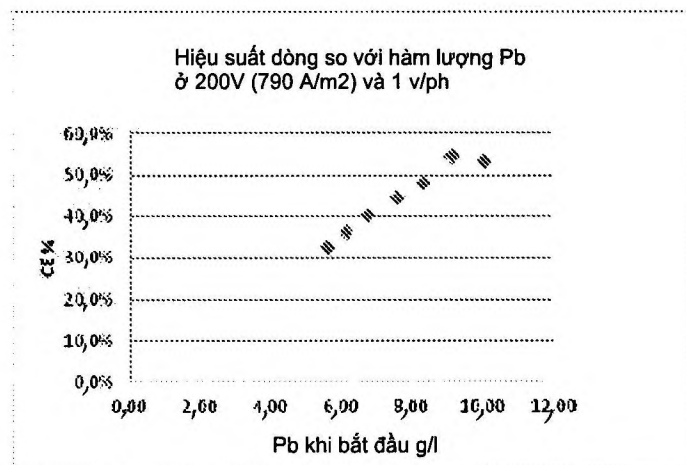


Fig.3A

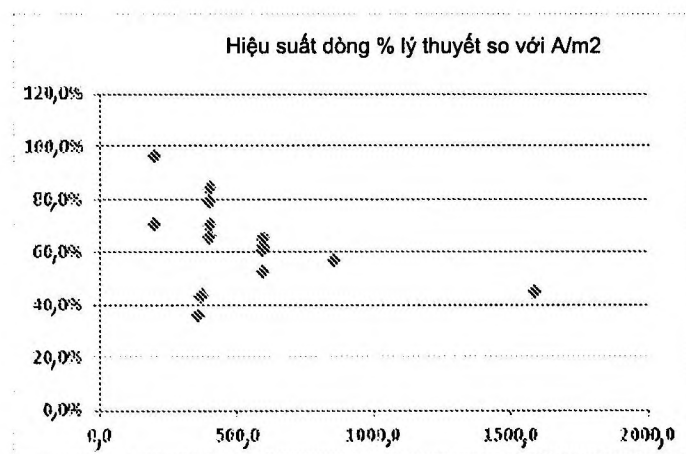


Fig.3B

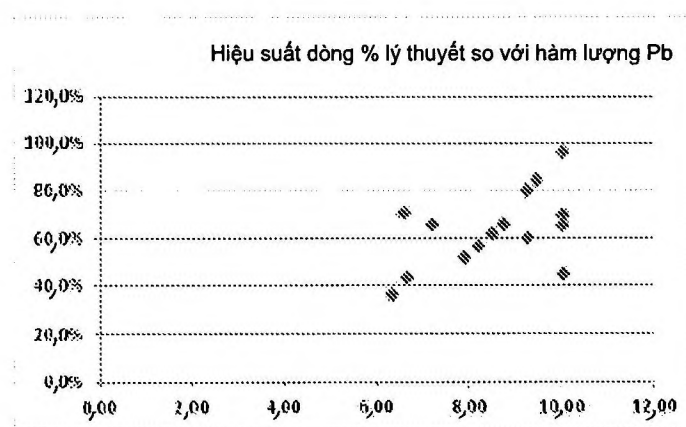


Fig.3C