

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 396**

51 Int. Cl.:
H01M 10/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09460056 .6**
96 Fecha de presentación: **21.12.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2333895**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2011**

54 Título: **Método para la desulfuración de pasta de batería**

30 Prioridad:
23.11.2009 PL 38963909

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.10.2012

73 Titular/es:
INSTYTUT METALI NIEZELAZNYCH (50.0%)
Ul. Sowinskiego 5
44-100 Gliwice, PL y
ORZEL BIALY S.A. (50.0%)

72 Inventor/es:
SZOŁOMICKI, ZBIGNIEW; CHMIELARZ,
ANDRZEJ;
SMIESZEK, ZBIGNIEW; MYCZKOWSKI,
ZBIGNIEW;
MROZOWSKI, JAN; WASILEWSKI, WOJCIECH;
LESZEK, GOTFRYD; PRAJSNAR, RYSZARD;
LUCJA, BUZEK; RASZKA, URSZULA y
MULAWA, LESZEK

74 Agente/Representante:
ZEA CHECA, Bernabé

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 389 396 T3

DESCRIPCIÓN

Método para la desulfuración de pasta de batería

- 5 **[0001]** La invención se refiere a un método de desulfuración de pasta de batería en el procedimiento de reciclado de baterías ácidas de plomo.
- 10 **[0002]** Las baterías ácidas de plomo agotadas son la materia prima fundamental para la fabricación de plomo y aleaciones de plomo. La chatarra de baterías se somete a un procesamiento mecánico inicial, que incluye la trituration y separación de los componentes por diversos métodos, como resultado de lo cual se obtienen tres fracciones principales de materiales sólidos: una fracción metálica, que contiene plomo de rejillas y polos de electrodos; la denominada pasta de batería, que contiene material del electrodo activo, que consiste principalmente en sulfato de plomo con una pequeña cantidad de granos de plomo metálico, óxido de plomo (II) y óxido de plomo (IV); y una fracción de plástico que comprende una cubierta y material separador, principalmente polipropileno, polietileno y cloruro de polivinilo. Ambas fracciones que llevan plomo se procesan metalúrgicamente para obtener plomo y/o aleaciones de plomo. El azufre que está contenido en la pasta de batería a concentraciones de 5 a 8% es un contaminante problemático en el procedimiento pirometalúrgico, puesto que provoca emisiones al aire de dióxido de azufre y requiere el uso de aditivos de procesamiento, tales como chatarra de hierro y ceniza sódica y, consume energía adicional para transferir el azufre a una escoria de tipo $\text{FeS-Na}_2\text{S}$ y para la fusión de la escoria. Dicha escoria es un residuo peligroso, que debe evacuarse en condiciones especiales y, además, es una fuente de pérdida de plomo. Por esta razón se aplica el procedimiento de desulfuración de pasta de batería.
- 20 **[0003]** El método aplicado habitualmente de desulfuración de pasta de batería consiste en lixiviarla con una solución de carbonato sódico o hidróxido sódico. El producto obtenido es una pasta desulfurada que contiene menos de 1% de azufre y una solución de sulfato sódico que posteriormente se somete a un procedimiento tecnológicamente complejo de eliminación de metales pesados. La solución tratada es una fuente de sulfato sódico anhidro cristalino, que se usa principalmente en la industria química doméstica, por ejemplo en la fabricación de polvos de lavado y en la industria del vidrio.
- 30 **[0004]** Se conoce también un método de procesamiento metalúrgico de la pasta de batería, en el que durante la fundición del plomo, tras la acción de los aditivos, el azufre se une a la escoria, que es un residuo que debe evacuarse en condiciones especiales.
- 35 **[0005]** El uso de aminas en la fabricación de plomo se conoce de la solicitud de patente SU 619532. De acuerdo con el método descrito para obtener plomo, la materia prima que lleva plomo se somete a una calcinación sulfatante, y después de eliminar por lavado las sales de zinc, hierro, cobre y otros metales, el resto se lixivia con una solución acuosa de etilendiamina (EDA). La precipitación de plomo desde la solución de lixiviado se realiza usando SO_3 o SO_2 o una mezcla de los mismos, y el plomo en forma de PbSO_4 se procesa adicionalmente de forma metalúrgica usando métodos conocidos. La solución de lixiviado agotada se regenera con hidróxido cálcico en presencia de un exceso de SO_3 y/o SO_2 , en una cantidad que no supera los $0,5\text{-}2 \text{ g/dm}^3$, a pH 10, en el que el sulfito de calcio y el sulfato de calcio producidos forman un precipitado. La solución regenerada de la amina (EDA) que contiene plomo, a una concentración que no supera los $1\text{-}3 \text{ g/dm}^3$, se recicla en el procedimiento.
- 40 **[0006]** Un método de procesamiento de pasta de batería también se conoce a partir de la memoria de patente BG 62098, en la que la etapa de desulfuración de la pasta se realiza en una solución acuosa de dietilentetramina (DETA) con una concentración de $80\text{-}150 \text{ g/dm}^3$ a una temperatura de $18\text{-}25^\circ\text{C}$. La fase sólida separada por filtración se somete a un procedimiento pirometalúrgico para recuperar el plomo, mientras que la solución se satura con dióxido de carbono y se filtra para proporcionar un producto sólido en forma de carbonato de plomo (II). La solución, después de desgasificarla, se regenera con lejía de sosa o KOH. Después de la cristalización y la filtración, se obtiene sulfato sódico o potásico a partir de la solución, mientras que la solución regenerada de la amina (DETA) se recicla al procedimiento.
- 50 **[0007]** El método de desulfuración de pasta de batería de acuerdo con la invención consiste en extraer sulfato de plomo (II) contenido en la pasta de batería con una solución acuosa circulante de una poliamina, preferentemente trietilentetramina (TETA) o una mezcla de TETA con otras poliaminas, sometiéndose dicha solución a regeneración con Ca(OH)_2 . El método está caracterizado por que el procedimiento de lixiviado de pasta de batería con una solución acuosa circulante de una poliamina, preferentemente trietilentetramina (TETA) o una mezcla de TETA con otras poliaminas, principalmente etilendiamina (EDA), dietilentetramina (DETA), tetraetilenpentamina (TEPA), se realiza simultáneamente con la saturación de la solución con dióxido de carbono, después de lo cual el carbonato de plomo (II) y otros constituyentes no lixiviables de la pasta de batería se eliminan por filtración de la suspensión obtenida, preferentemente en un filtro prensa que permite el lavado de la torta del filtro con agua, mientras que el filtrado y los lavados se alimentan a un reactor de acidificación, donde se usa ácido sulfúrico para eliminar el exceso de dióxido de carbono absorbido y el resto del plomo en forma de sulfato de plomo (II), que después de la filtración, preferentemente en un filtro a presión, se recicla al procedimiento de lixiviado de pasta. La solución obtenida se regenera, preferentemente en un cristalizador continuo, con una suspensión de hidróxido de calcio producida a partir

de la solución acuosa circulante y cal hidratada o calcinada, mientras el procedimiento de regeneración produce yeso y solución circulante regenerada.

5 **[0008]** La solución circulante, después de ajustar su concentración añadiendo la poliamina apropiada, o una mezcla de poliaminas, se alimenta a un procedimiento para eliminar el resto del calcio. En esta fase la solución se satura con dióxido de carbono hasta que se consigue una sobrepresión, preferentemente de 200 mbar, en el reactor cerrado, y posteriormente se filtra la suspensión de carbonato de calcio obtenida. La concentración de la solución de la operación de saturación, cuando es necesario, se ajusta añadiendo la poliamina apropiada o una mezcla de poliaminas, mientras que el carbonato de calcio obtenido en el procedimiento se alimenta a un reactor donde se realiza un procedimiento de neutralización del electrolito de la batería. El producto de la neutralización del electrolito de la batería, yeso, se filtra.

15 **[0009]** La fracción de TETA en la solución circulante de una poliamina o de una mezcla de poliaminas es preferentemente de un 2% a un 15%.

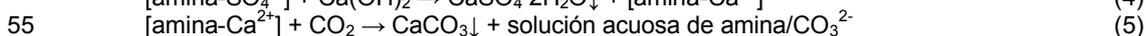
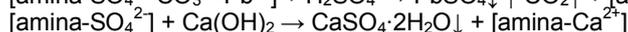
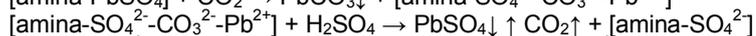
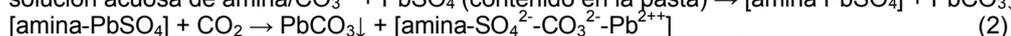
20 **[0010]** En una realización de la invención, el método de desulfuración de pasta de batería consiste en extraer el sulfato de plomo (II) contenido en la pasta de batería con una solución acuosa circulante de una poliamina, preferentemente trietilentetramina (TETA), o una mezcla de poliaminas, someter dicha solución a regeneración con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, realizándose el procedimiento de tal manera que la pasta de batería se lixivia con una solución circulante acuosa de una poliamina, preferentemente trietilentetramina (TETA) o una mezcla de TETA con otras poliaminas, principalmente etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), tetraetilenpentamina (TEPA), mientras que simultáneamente se satura la solución con dióxido de carbono. El carbonato de plomo (II) y otros constituyentes no lixiviables de la pasta de batería se eliminan de la suspensión obtenida por filtración, preferentemente en un filtro prensa, lo que posibilita lavar la torta del filtro con agua, mientras que el filtrado y los lavados se alimentan a un cristalizador para la regeneración de los mismos con hidróxido de calcio y la formación de sulfato de calcio y carbonato de calcio como un producto mixto $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y la solución restante, después de ajustar su concentración por adición de la poliamina apropiada, o una mezcla de poliaminas, se recircula a la solución circulante. El producto mixto $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se alimenta preferentemente a un reactor para producción de yeso, donde se mejora por descomposición de CaCO_3 con H_2SO_4 y/o electrolito de batería y, posteriormente, se filtra, preferentemente en un filtro prensa, para obtener yeso y agua residual.

35 **[0011]** La solución circulante, después de ajustar su concentración añadiendo la poliamina apropiada, o una mezcla de poliaminas, se somete a una operación de eliminación del calcio restante. En esta fase la solución se satura en un reactor cerrado con dióxido de carbono hasta que se alcanza una sobrepresión, preferentemente de 200 mbar, y posteriormente la suspensión de carbonato de calcio obtenida se filtra. La concentración de la solución de la operación de saturación, cuando sea necesario, se ajusta añadiendo la poliamina apropiada o una mezcla de poliaminas y se devuelve a la circulación, mientras que el carbonato de calcio obtenido en el procedimiento se alimenta al reactor para la producción de yeso.

40 **[0012]** El uso de la solución de una poliamina alifática en la desulfuración de la pasta de batería consiste en aprovechar las capacidades de extracción de dicha poliamina en relación con el sulfato de plomo (II) sólido (PbSO_4). Durante el contacto de ambas fases, se forma un complejo amina/ PbSO_4 en la fase acuosa, a partir del cual el plomo se separa posteriormente en forma de carbonato de plomo (II) actuando sobre el mismo con dióxido de carbono.

45 **[0013]** Después de la separación de fases, durante la operación posterior, se efectúa el procedimiento de regeneración de amina, en el que el yeso se produce por la acción de hidróxido de calcio.

50 **[0014]** El procedimiento de desulfuración de pasta de batería se ilustra mediante las siguientes reacciones:



También es posible otra secuencia de las operaciones del procedimiento.

60 **[0015]** El método desvelado en la presente memoria permite reciclar componentes activos agotados de baterías ácidas de plomo en un procedimiento virtualmente sin residuos obteniendo una pasta procesada de bajo contenido de azufre y contenido aumentado de plomo, fundiéndose posteriormente dicha pasta para obtener plomo de una manera medioambientalmente segura. La pasta obtenida por el método de acuerdo con la invención, cuando se usa en el procedimiento de fabricación de plomo provoca, en comparación con la fundición tradicional, una reducción de aproximadamente tres veces la cantidad de escoria formada en el procedimiento. Además, el método de acuerdo con la invención proporciona yeso con un bajo contenido de humedad, prácticamente hasta el 10%, que hace al

yeso aplicable la fabricación de materiales de construcción, por ejemplo, cemento.

[0016] El método de desulfuración de pasta de batería de acuerdo con la invención se presenta en esta memoria en las realizaciones ejemplares, que no agotan todas las posibilidades de implementación del procedimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1

[0017] Un reactor de saturación con una capacidad de 6,5 m³, equipado con una camisa de enfriamiento y un agitador tipo dactilar con un conducto a lo largo del eje del árbol para alimentar dióxido de carbono gaseoso, se alimentó con 5,0 m³ de solución circulante de TETA (concentración 61,4 g/dm³, temperatura 50 °C, pH 11,5) y con dióxido de carbono gaseoso hasta que se alcanzó una sobrepresión de 200 mbar. La saturación es un procedimiento exotérmico, por lo tanto, cuando la temperatura hubo superado los 55 °C, el sistema se enfrió mediante la camisa. Cuando la saturación se completó y la presión se redujo a presión atmosférica, la suspensión resultante se filtró en un filtro prensa a presión para obtener a) 37,36 kg de carbonato de calcio húmedo con un contenido de humedad de un 25% y b) solución filtrada. La solución se alimentó a un reactor de lixiviado, constituido con 12,0 dm³ de amina concentrada (TETA) para mantener la concentración inicial de solución circulante (62,5 g/dm³) y, mientras se agitaban continuamente los contenidos del reactor, se introdujeron 1,11 mg de pasta de batería con un contenido de humedad de un 10%.

[0018] Una vez completado el lixiviado de la pasta, la suspensión se filtró a un filtro prensa a presión, la torta del filtro se lavó en el filtro prensa con 41 dm³ de agua, que se combinó con filtrado básico para obtener a) 1,08 mg de pasta desulfurada con un contenido de humedad de un 12% y un contenido de azufre < 0,5% y b) filtrado, que se recogió en un reactor de acidificación.

[0019] El reactor de acidificación que contenía el filtrado, mientras los contenidos del reactor se agitaban continuamente, se alimentó con 50 dm³ de ácido sulfúrico concentrado, que se introdujo por debajo de la superficie del líquido, para eliminar el exceso de CO₂ gas y el plomo restante convirtiéndolo en PbSO₄, y la suspensión se filtró por filtración a presión para obtener a) 11,76 kg de precipitado con un contenido de humedad de un 15%, que se devolvió al procedimiento de lixiviado de pasta y b) filtrado, que se transfirió a un tanque de compensación, y desde allí a un reactor de regeneración de amina.

[0020] Las regeneración del filtrado/solución después de la acidificación se realizó de una manera continua en un reactor cristizador con una capacidad de 3 m³. El cristizador se alimentó, a un flujo constante, con a) una suspensión de hidróxido de calcio obtenido a partir de una parte de la solución circulante después de la regeneración (1 m³) y de cal hidratada en una cantidad de 209 kg, y b) el filtrado/solución después de la acidificación, para obtener de esta manera, en un procedimiento continuo, una suspensión de yeso, que se recogió en un tanque de compensación, y posteriormente se transfirió periódicamente a un filtro prensa, y el yeso se lavó en el filtro con 41 dm³ de agua. De esta manera, se obtuvieron 0,48 mg de yeso con un contenido de humedad de un 10% y un contenido de carbonato de calcio de menos de un 2%.

Ejemplo 2

[0021] Un recipiente de lixiviado-saturación con una capacidad de 6,5 m³, equipado con una camisa de enfriamiento y un agitador tipo dactilar con un conducto a lo largo del eje del árbol para alimentar dióxido de carbono gaseoso, se alimentó con 5,0 m³ de solución circulante de amina (TETA) (concentración 6,13%, temperatura 50 °C, pH 11,5) y, mientras los contenidos del recipiente se agitaban continuamente, con 1,11 mg de pasta con un contenido de humedad de un 10%.

[0022] Después de completarse el lixiviado, el dióxido de carbono gaseoso se alimentó a la suspensión obtenida y el procedimiento de saturación se inició y continuó hasta que se alcanzó a una sobrepresión de 200 mbar. La saturación es un procedimiento exotérmico, por lo tanto, cuando la temperatura hubo superado los 55 °C, el sistema se enfrió mediante la camisa.

[0023] Una vez completada la saturación y la presión se hubo reducido a la presión atmosférica, la suspensión obtenida de la pasta desulfurada se filtró en un filtro prensa a presión, la torta del filtro se lavó con 34 dm³ de agua para obtener a) 1,08 mg de pasta con un contenido de humedad de un 12% y un contenido de azufre < 0,5% y b) un filtrado, que se recogió en un reactor de regeneración.

[0024] El reactor de regeneración con una capacidad de 3 m³, que funcionaba en modo continuo, se alimentó, a un caudal constante con a) una suspensión de hidróxido de calcio obtenida de una parte de la solución circulante después de la regeneración (1 m³) y de cal hidratada en una cantidad de 140 kg y b) el filtrado y los lavados de la operación previa, para obtener de esta manera, en un procedimiento continuo, una suspensión de una mezcla de yeso y carbonato de calcio CaSO₄·CaCO₃·xH₂O, que se recogió en un tanque de compensación y posteriormente se transfirió periódicamente a un filtro prensa, y el yeso se lavó en el filtro con 34 dm³ de agua. De esta manera, se

ES 2 389 396 T3

obtuvieron 0,41 mg de yeso con un contenido de humedad de un 12% y un contenido de carbonato calcio de un 12,14%.

[0025] El filtrado y los lavados regenerados en el reactor de regeneración, después de ajustar la concentración de poliamina, se devolvieron al ciclo del lixiviado posterior.

[0026] Para eliminar los carbonatos de la mezcla obtenida de yeso y carbonato de calcio, dicha mezcla se mezcló con agua para conseguir una concentración de 400 kg/m^3 , se calentó a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mezcló con ácido de batería residual mientras la suspensión se agitaba continuamente hasta que se alcanzó un pH de 2,5. La suspensión de yeso resultante con un bajo contenido de carbono se filtró a presión para obtener 0,39 mg de yeso con un contenido de humedad de un 10% y un contenido de CaCO_3 de un 2%. La solución de la filtración de yeso es un residuo, que se transfiere a una planta de tratamiento de agua residual industrial.

REIVINDICACIONES

1. Método para la desulfuración de pasta de batería usando una solución acuosa circulante de poliaminas, donde la etapa de desulfuración de la pasta se realiza en una solución acuosa de una amina definida y donde dicha solución se satura con dióxido de carbono dando como resultado un producto sólido, que se separa por filtración, y la solución se regenera y la solución de amina regenerada se vuelve a incorporar al procedimiento, **caracterizado porque** la solución circulante de la poliamina o de una mezcla de poliaminas se satura con dióxido de carbono para eliminar los residuos de calcio de la solución y después se filtra para aislar el carbonato de calcio precipitado, preferentemente usando filtración a presión, posteriormente la pasta de batería se lixivia con la así obtenida solución acuosa circulante de la poliamina o de una mezcla de poliaminas seguido de filtración de la suspensión obtenida, preferentemente usando filtración a presión y lavado en el filtro para obtener una pasta desulfurada de bajo contenido de azufre y solución circulante, regenerándose dicha solución mediante la eliminación de los restos de plomo y dióxido de carbono de la misma mediante la acción de ácido sulfúrico y después filtrándola para separar el sulfato de plomo y recirculándola al procedimiento básico, mientras que la solución de amina circulante obtenida que contiene iones sulfato se regenera con hidróxido de calcio en un cristalizador para obtener una suspensión de yeso, que se separa preferentemente por filtración a presión y se lava en el filtro para producir yeso y solución circulante, ajustándose la concentración de la poliamina o de la mezcla de poliaminas en la solución mezclando una nueva porción de la poliamina o de la mezcla de poliaminas y devolviéndose la solución ajustada al inicio del procedimiento.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la saturación con dióxido de carbono de la solución acuosa circulante de la poliamina o de la mezcla de poliaminas se realiza tanto antes del lixiviado de la pasta de batería, como durante y/o después del procedimiento de lixiviado de la pasta de batería.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el procedimiento de regeneración de la poliamina o de la mezcla de poliaminas usando una suspensión de hidróxido de calcio se realiza en un cristalizador de yeso en un procedimiento continuo o discontinuo.
4. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el procedimiento de regeneración de la solución de amina circulante, que consiste en la eliminación de los iones sulfato y carbonato de la misma, se realiza en la solución después del lixiviado de la pasta de batería, mediante la acción de una suspensión de hidróxido de calcio obtenida a partir de la solución circulante y cal hidratada o cal calcinada.
5. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 4, **caracterizado porque** el procedimiento de eliminación de iones carbonato de la solución de amina circulante se efectúa por co-precipitación de carbonatos en forma de un producto mixto $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mientras que el yeso se separa en forma pura en una operación posterior de disolución de carbonato de calcio con ácido sulfúrico.
6. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las soluciones circulantes son soluciones de una poliamina o de una mezcla de poliaminas, en las que la fracción de trietilentetramina (TETA) es de un 2% a un 15%.