

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 881**

51 Int. Cl.:

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 13/00 (2006.01)

C25C 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2008 E 08855683 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2215277**

54 Título: **Procedimiento para la producción de plomo metálico a partir de pastel desulfurizado**

30 Prioridad:

30.11.2007 IT MI20072257

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.10.2013

73 Titular/es:

**ENGITEC TECHNOLOGIES, S.P.A. (100.0%)
VIA BORSELLINO E FALCONE 31
20026 NOVATE MILANESE MI, IT**

72 Inventor/es:

**OLPER, MARCO;
MACCAGNI, MASSIMO y
COSSALI, SILVANO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 425 881 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de plomo metálico a partir de pastel desulfurizado.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir plomo metálico partiendo de pastel desulfurizado.

La presente invención deriva del campo de los procedimientos de tratamiento y reciclado del plomo, en particular del plomo contenido en los acumuladores de plomo agotados.

10 Los procedimientos modernos de recuperación del plomo contenido en los acumuladores agotados se basan en la fusión en hornos específicos de fracciones plúmbeas derivadas de operaciones de trituración húmeda y separación de los acumuladores, los cuales también contienen, además de plomo, otros componentes tales como electrolitos, separadores y también partes realizadas en ebonita y polipropileno.

15 La fracción plúmbea recuperada a partir del reciclado de los acumuladores de plomo consiste esencialmente en una fracción metálica, la cual comprende las redes y polos, y una pasta, denominada pastel, que forma la parte activa de la batería aplicada en las redes, es decir, la parte en donde tienen lugar las reacciones de carga y descarga. Se conocen en el estado de la técnica dos tipos de procedimientos para recuperar el plomo contenido en el pastel: el procedimiento térmico, que consiste en fundir el pastel, sin modificación o pretratado, y el procedimiento electrolítico, que consiste en la deposición catódica de plomo metálico mediante la electrolisis de una solución en la que se ha disuelto el plomo contenido en el pastel.

La recuperación del plomo mediante el procedimiento térmico presenta numerosas desventajas.

25 El pastel consiste de una mezcla de compuestos de plomo, tales como $PbSO_4$ y PbO_2 , con cantidades menores de $Pb_2O(SO_4)$, Pb_2O_3 y Pb , conjuntamente con silicatos, $BaSO_4$ y otros aditivos. La presencia de $PbSO_4$ y $Pb_2O(SO_4)$ garantiza que el contenido de azufre del pastel es relativamente elevado (aproximadamente 6% en peso con respecto al peso del pastel). Durante la fusión del pastel, que se lleva a cabo bajo condiciones reductoras, las especies sulfurizadas se reducen a dióxido de azufre (SO_2), generando de esta manera abundantes emisiones de este contaminante a la atmósfera.

30 Con el fin de evitar, o por lo menos atenuar, el problema medioambiental asociado a las emisiones de SO_2 , antes de la fusión, el pastel puede someterse a un tratamiento de desulfurización para eliminar el azufre contenido en la misma.

35 Según los métodos de desulfurización más ampliamente utilizados, el pastel se pone en contacto con soluciones de álcalis, tales como Na_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$ o $NaOH$ en reactores de una etapa durante 1 hora aproximadamente, a temperaturas comprendidas en el intervalo de entre $50^\circ C$ y $80^\circ C$. La dispersión obtenida al final del procedimiento de desulfurización posteriormente se somete a una filtración en un filtro prensa. Por lo tanto, resultan dos productos del filtro prensa: pastel desulfurizado, con una concentración muy baja de azufre y sodio, y una solución que contiene concentraciones de sulfato sódico variables entre 18% y 20% en peso. La solución filtrada puede someterse a cristalización, obteniéndose de esta manera sulfato sódico en cristales que pueden utilizarse como materia prima en diversos procedimientos industriales, por ejemplo en los campos de producción de vidrio y detergentes.

45 Alternativamente al pretratamiento de desulfurización del pastel, resulta posible limitar las emisiones contaminantes de SO_2 mediante la adición de aditivos al pastel, antes de alimentarla al horno, cuya función es fijar el azufre en el interior de la escoria fundida.

50 Aunque dicha operación conduce a una gran reducción de las emisiones de SO_2 , que sin embargo todavía son considerables, genera una cantidad de escoria que debe gestionarse que es proporcional a la cantidad de aditivo añadida. Los aditivos más comúnmente utilizados son Na_2CO_3 y chatarra de hierro, los cuales se añaden conjuntamente con carbón. El carbonato sódico y el hierro sirven para bloquear el azufre en el interior de la escoria mediante la formación de una mata ternaria, que presenta la composición $xNa_2S \cdot yFeS \cdot zPbS$, mientras que el carbón es el agente reductor que sirve para convertir los compuestos de plomo en metal de plomo. Sin embargo, la escoria ternaria, además de azufre, también atrapa cantidades significativas de plomo, reduciendo de esta manera el rendimiento global del procedimiento de recuperación.

55 Un problema adicional asociado a la formación de escoria se relaciona con la elevación de la temperatura de operación del horno de fusión. La presencia de escoria, de hecho, provoca que se alcance una temperatura más alta en el horno, ya que se funde a temperaturas más altas que el plomo, incrementando en consecuencia el consumo de energía del procedimiento térmico. La fusión de la escoria resulta necesaria para evitar la flotación de sólidos sobre el plomo fundido, los cuales no ayudan a protegerlo. Además, la escoria ocupa una parte del volumen del horno que podría utilizarse para fundir pastel adicional. Finalmente, debido a su contenido de plomo, la escoria resulta difícil de recuperar o de eliminar.

60 Además de las desventajas del procedimiento térmico indicadas anteriormente, la maquinaria necesaria para el

procedimiento de fusión también resulta incómoda, así como la pureza relativa obtenible para el plomo producido, que, debido a que se encuentra en aleación con otras impurezas metálicas, requiere en consecuencia un tratamiento posterior de refinado.

5 En vista de los problemas asociados a la utilización de procedimientos térmicos, se ha prestado una creciente atención durante cierto tiempo a procedimientos del tipo electrolítico para recuperar el plomo contenido en el pastel de los acumuladores agotados, debido a las ventajas medioambientales (ausencia de emisiones contaminantes, menores consumos de energía, etc.). Sin embargo, los diversos tipos de procedimientos electrolíticos conocidos del estado de la técnica no resultan adecuados para llevarse a cabo a nivel industrial, a gran escala.

10 La patente US nº 1.752.356, por ejemplo, describe un procedimiento que comprende el lixiviado directo del plomo contenido en el pastel con sosa cáustica, seguido de la cementación con una esponja de plomo y electrolisis. La esponja de plomo producida, en relación a las condiciones operativas seleccionadas, puede ser denso y adherente o blando y no adherente. El plomo presente en forma de dióxido se reduce mediante calentamiento en presencia de un agente reductor.

15 La patente US nº 4.096.045 describe un procedimiento que comprende el lixiviado directo del pastel con NaCl y HCl en un reactor horizontal bajo agitación. A partir de esta solución, se cristalizaron cristales de cloruro de plomo, que seguidamente se disolvieron en una mezcla de KCl y LiCl fundidos. A continuación, los cristales se sometieron a electrolisis en una celda, produciendo metal de Pb en el cátodo, que después sedimenta sobre el fondo y se recupera, y cloro en el ánodo, que se utiliza para producir HCl mediante una combinación con hidrógeno.

20 La patente US nº 4.107.007 describe un procedimiento que comprende el lixiviado directo del pastel con una solución de hidróxidos alcalinos, que contienen melaza o azúcares, y la posterior electrolisis de esta solución. Sin embargo, la calidad del plomo obtenido no resulta suficiente para satisfacer los estándares de calidad requeridos por el mercado.

25 La patente US nº 4.118.219 describe un procedimiento que contempla la desulfurización con carbonato amónico y la utilización de agentes reductores, tales como formaldehído, peróxido de hidrógeno y metal de plomo, para reducir el dióxido de plomo.

30 La patente US nº 4.229.271 describe el tratamiento de desulfurización de una dispersión acuosa de pastel con dióxido de azufre (o alternativamente Na_2SO_3 , NaHSO_3 o NH_4HSO_3) para reducir el dióxido de plata. El sólido filtrado tras la desulfurización se disuelve en ácido fluorosilícico y el licor de lixiviación obtenido se somete a electrolisis utilizando un ánodo insoluble en grafito.

35 La patente US nº 4.460.442 describe el tratamiento del pastel a una temperatura de entre 100°C y 120°C en una solución concentrada de álcalis con el fin de obtener un precipitado rojo de minio. El precipitado es soluble en soluciones concentradas calientes de ácido fluorobórico o fluorosilícico en presencia de metal de plomo. La solución de álcalis seguidamente se somete a electrolisis con ánodos insolubles con producción de oxígeno.

40 La patente US nº 4.927.510 describe la desulfurización del pastel con sosa cáustica, obteniendo un pastel desulfurizado para la disolución en ácido fluorobórico. El dióxido de plomo, que forma un residuo insoluble, seguidamente se trata con ácido sulfúrico concentrado y se convierte en sulfato de plomo, eliminando simultáneamente los compuestos orgánicos. Este sulfato de plomo vuelve a la desulfurización. El licor de lixiviación fluorobórico se electroliza utilizando ánodos insolubles con producción de oxígeno.

45 La patente US nº 5.262.020 describe un procedimiento que comprende la desulfurización del pastel de carbonato amónico. A continuación, el pastel desulfurizado se lixivia con un electrolito fluorobórico, añadiendo una sal de titanio (o alternativamente una sal de vanadio, cerio o hierro) con el fin de obtener la reducción del dióxido de plomo y su disolución durante la lixiviación. La presencia de las sales anteriormente indicadas influye negativamente sobre la deposición, mientras que la transferencia continua de álcalis al sistema fluorobórico pone en peligro considerablemente la purificación del electrolito.

50 También son conocidos otros procedimientos electrolíticos, que comprenden la lixiviación del plomo con soluciones de cloruros que, sin embargo, presentan la desventaja de producir cloro gaseoso en el ánodo, requiriendo de esta manera una celda que resulta difícil de controlar a nivel operativo debido a la presencia de un separador, un compartimiento anódico cerrado y la necesidad de encontrar un destino para el cloro producido.

60 Brevemente, los procedimientos electrolíticos para recuperar plomo a partir de pasteles no han conseguido realizaciones concretas a escala industrial como consecuencia de los problemas siguientes:

- 65 - el elevado coste de los reactivos químicos necesarios para la desulfurización y para la reducción del dióxido de plomo,
- la acumulación de compuestos alcalinos en los sistemas electroquímicos ácidos que resultan difíciles de

purificar,

- la producción de residuos y productos secundarios que resultan difíciles de eliminar o de reciclar en otros ciclos de producción,
- los rendimientos de extracción relativamente bajos de plomo a partir del pastel,
- el elevado consumo de energía en el caso de un procedimiento que implica la producción de oxígeno,
- la necesidad de utilizar ánodos especiales, que resultan caros y presentan una duración limitada.

En vista de los problemas en el estado de la técnica referentes a los procedimientos de recuperación de plomo a partir del pastel en los acumuladores, un primer objetivo de la presente invención es definir un procedimiento para producir metal de plomo a partir de pastel desulfurizado con elevados rendimientos, bajo consumo de energía y reactivos químicos, y con un impacto medioambiental reducido.

Un segundo objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir metal de plomo a partir de pastel desulfurizado acompañado por la producción de cantidades reducidas de residuos o de productos secundarios de alta calidad, lo que permite que sean reutilizados en otros ciclos de producción industrial.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento de desulfurización que resulte más simple y más efectivo que los conocidos en el estado de la técnica.

Estos objetivos y otros, los cuales resultarán evidentes para el experto en la materia, se consiguen mediante el objetivo de la presente invención.

Un objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento electrolítico para producir metal de plomo partiendo de pastel de plomo desulfurizado que comprende las etapas operativas siguientes:

- a) lixiviación de pastel desulfurizado mediante su puesta en contacto con una solución que comprende cloruro amónico, con la formación de un licor de lixiviación y producción de CO₂ gaseoso,
- b) separación de un primer residuo sólido y un primer licor de lixiviación clarificado a partir del licor de lixiviación procedente de la etapa a),
- c) lixiviación del residuo sólido separado en la etapa b) mediante su puesta en contacto con una solución que comprende cloruro amónico y peróxido de hidrógeno,
- d) separación de un segundo residuo sólido y un segundo licor de lixiviación clarificado a partir del licor de lixiviación procedente de la etapa c),
- e) unión del primer licor de lixiviación clarificado procedente de la etapa b) con el segundo licor de lixiviación clarificado procedente de la etapa d) y formación de una única solución,
- f) someter la solución electrolítica saliente de la etapa e) a electrolisis en una celda de flujo, con una densidad de corriente comprendida entre 50 y 10.000 A/m², resultando dicha electrolisis en la formación de esponja de plomo.

El pastel de plomo desulfurizado utilizado en el procedimiento electrolítico de la presente invención se obtiene mediante el procedimiento de desulfurización de un pastel de plomo que contiene azufre, que comprende las etapas operativas siguientes:

- 1) hacer reaccionar el pastel que debe desulfurizarse con una solución acuosa que comprende carbonato amónico, presentando dicha solución una concentración inferior a la estequiométricamente necesaria para la desulfurización completa del pastel, con formación de un pastel parcialmente desulfurizado y una solución que contiene esencialmente sulfato amónico,
- 2) hacer reaccionar el pastel parcialmente desulfurizado que deja la etapa 1) con una segunda solución acuosa que comprende carbonato amónico, presentando dicha solución una concentración más alta que la estequiométricamente necesaria para completar la desulfurización del pastel parcialmente desulfurizado, con la formación de un completamente desulfurizado y una solución de carbonato amónico a una concentración reducida,
- 3) reciclar la solución de carbonato amónico a una concentración reducida que deja la etapa 2) en la etapa 1).

El procedimiento electrolítico para producir metal de plomo según la presente invención se describe posteriormente

haciendo referencia a las figuras siguientes:

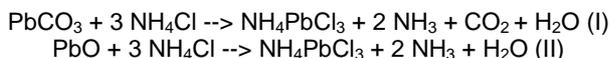
- 5 - figura 1: representación esquemática de una posible forma de realización del procedimiento electrolítico para la producción de plomo,
- figura 2: representación esquemática de una posible forma de realización del procedimiento electrolítico para la producción de plomo integrada en el procedimiento de desulfurización,
- 10 - figura 3: representación esquemática de una posible forma de realización del procedimiento de desulfurización en dos etapas,
- figura 4: representación esquemática de una posible forma de realización del procedimiento para producir plomo en forma de briquetas,
- 15 - figura 5: representación esquemática de una celda de flujo electrolítica del tipo filtro prensa,
- figura 5a: representación esquemática de los componentes separados de una celda de flujo electrolítica del tipo filtro prensa,
- 20 - figura 5b: representación esquemática de los componentes superpuestos de una celda de flujo electrolítica del tipo filtro prensa,
- figura 6: representación esquemática de una celda de flujo electrolítica del tipo tubular.
- 25 - figura 6b: representación esquemática de una vista superior de una celda de flujo electrolítica de tipo tubular.

El procedimiento electrolítico para producir metal de plomo partiendo de pastel desulfurizado según la presente invención se basada en la lixiviación del plomo contenido en el pastel mediante una solución que comprende cloruro amónico. La electrólisis posterior del licor de lixiviación resultante con una elevada densidad de corriente permite la deposición de esponja de plomo metálica que debe obtenerse en el cátodo, no adherente al electrodo, que se recupera continuamente.

El pastel que debe enviarse al procedimiento de producción electrolítica de metal de plomo puede desulfurarse según métodos conocidos por los expertos en la materia. Sin embargo, resulta posible incrementar el rendimiento global del procedimiento de producción de metal de plomo mediante su integración con un procedimiento de desulfurización específico que explota algunos o todos los productos secundarios de reacción del mismo procedimiento electrolítico.

En la etapa a) del procedimiento de producción electrolítica de metal de plomo según la presente invención, se lixivía el pastel desulfurizado (1) en una solución que contiene cloruro amónico a una concentración que varía entre 100 y 600 g/l, preferentemente igual a aproximadamente 200 g/l. Esta etapa de lixiviación (etapa a) se lleva a cabo a una temperatura de entre 50°C y 110°C, preferentemente a aproximadamente 75°C, durante un periodo de entre 10 minutos y 5 horas, preferentemente durante aproximadamente 30 minutos.

La lixiviación del plomo contenido en el pastel tiene lugar siguiendo las ecuaciones siguientes:



En dicha etapa de lixiviación, el plomo presente en forma de PbO₂ no se disuelve mediante la acción de los iones de cloro y amonio y permanece en solución en forma de residuo sólido.

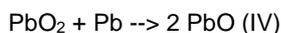
La reacción de lixiviación del pastel (I) se ve acompañada por la producción de CO₂ gaseoso.

En la etapa posterior del procedimiento (etapa b)), el licor de lixiviación resultante de la etapa a) se somete a una separación sólido/líquido en la que una solución que contiene plomo (2) se separa conjuntamente con un primer residuo sólido (4) que comprende plomo en forma de dióxido (PbO₂). La separación puede llevarse a cabo mediante un sistema de vacío, tal como, por ejemplo, una cinta o un filtro de presión, o un filtro prensa.

Con el fin de llevar a la solución el plomo contenido en el residuo que comprende PbO₂, el residuo se somete a un tratamiento de lixiviación y reducción en una solución que comprende cloruro amónico en presencia de H₂O₂ (5) (etapa c)). Esta etapa se lleva a cabo a una temperatura de entre 50°C y 110°C, preferentemente a aproximadamente 75°C, durante un periodo de entre 10 minutos y 5 horas, preferentemente durante aproximadamente 1 hora. La disolución del plomo se lleva a cabo mediante la reducción de PbO₂ en PbO siguiendo la reacción (III):



seguido de la disolución del PbO según la reacción (III). Alternativamente, la reducción de PbO₂ también puede obtenerse utilizando metal de plomo como agente reductor (por ejemplo esponja de plomo) siguiendo la reacción (IV):



La reacción (IV) se caracteriza por una cinética mucho más lenta que la reacción (III), pero presenta la ventaja de resultar económicamente más conveniente.

El licor de lixiviación resultante de la disolución del PbO₂ se somete a una separación de sólido/líquido (etapa d)) en la que una segunda solución que contiene plomo (7) se separa conjuntamente con un segundo residuo sólido (6) (residuo final) que contiene la especie insoluble derivada de los diversos componentes utilizados en la construcción de baterías.

El licor de lixiviación (7) seguidamente se une al licor de lixiviación (2) obtenido de la primera lixiviación del pastel para formar una única solución (8) (etapa e)) que debe someterse a la posterior etapa de electrolisis.

La etapa de electrolisis (etapa f)) se lleva a cabo en una celda de flujo electrolítica capaz de garantizar tasas de flujo de electrolito lineales de entre 0,1 y 20 m/s, preferentemente de aproximadamente 2 m/s. La densidad de corriente utilizada en el procedimiento de electrolisis preferentemente es de entre 50 y 10.000 A/m², y más preferentemente de aproximadamente 2.000 A/m², mientras que la temperatura es de entre 50°C y 110°C, y preferentemente es de aproximadamente 75°C. El procedimiento es del tipo continuo, ya que el plomo, desprendiéndose del electrodo sobre el que se produce, resulta arrastrado fuera de la celda por el flujo de electrolito. En consecuencia, no resulta necesario interrumpir el procedimiento de recuperación del producto final.

Son ejemplos de celdas de flujo que pueden utilizarse para los fines de la presente invención celdas del tipo de filtroprensa (figuras 5, 5a y 5b) o aquéllas del tipo tubular (figuras 6a y 6b). En ambos tipos de celda, la conexión de los electrodos puede ser de tipo monopolar o bipolar, y los electrodos pueden ser de tipo metálico o grafito (IV) y (V).

Las reacciones químicas siguientes tienen lugar en la celda electrolítica:

- en el cátodo:



- en el ánodo:



Tras la reacción anódica se produce la reacción química muy rápida siguiente:



y en consecuencia, la reacción global del procedimiento electrolítico es la reacción (VII) siguiente:



El procedimiento de electrolisis (VII) conduce a la deposición en el cátodo de plomo metálico en forma de esponja de plomo, que, debido a que no se adhiere al electrodo, resulta arrastrado por la solución electrolítica (9), que fluye hacia la salida de la celda.

A partir de la reacción (VII) resulta evidente que el procedimiento de producción electrolítico de plomo según la presente invención utiliza amonio, que se consume en el ánodo con producción de nitrógeno (11). Durante la electrolisis, en consecuencia resulta necesario añadir amonio (10) al interior de la celda, además de agua, necesaria para restituir aquélla que se ha evaporado. Además, la adición de amonio también resulta necesaria para mantener el pH del ambiente de reacción en un valor de entre 6 y 7 con el fin de evitar reacciones secundarias que, además de reducir el rendimiento del procedimiento, conduce a la formación de productos peligrosos (por ejemplo cloroaminas).

A medida que transcurre el procedimiento de electrolisis, el electrolito agotado que contiene la esponja de plomo (9) abandona la celda y es sometido a un procedimiento de separación de sólido/líquido (por ejemplo mediante un hidroción). El procedimiento conduce a la separación, por una parte, de la esponja de plomo embebida con la solución electrolítica (23) y, por otra parte, de la solución electrolítica clarificada (22) (figura 4).

El plomo producido mediante el procedimiento según la presente invención también puede someterse a una etapa posterior de producción de briquetas. Con este fin la esponja de plomo (23) embebida con la solución electrolítica se envía a una briqueteadora en la que se producen briquetas (24) que posteriormente pueden transformarse en lingotes tras la fusión. Por otra parte, el líquido de embebido separado de las briquetas (25) puede reciclarse al ciclo electrolítico.

En una forma de realización preferida del procedimiento de producción de plomo según la presente invención, los consumos de reactivos pueden limitarse mediante optimización de los flujos de las soluciones electrolíticas, tal como se muestra en la figura 4. Con este fin, la celda electrolítica se conecta con un recolector electrolítico (recipiente de reciclado) a partir del cual la solución que debe someterse a electrolisis (21) se envía a la celda utilizando una bomba. La solución (8) procedente de la lixiviación del pastel, la solución electrolítica clarificada tras la separación de la esponja de plomo (22) y, posiblemente, la solución (25) que contiene el líquido de embebido electrolítico separado de las briquetas, se envían al recipiente de reciclado y se mezclan.

Tras la alimentación continua del electrolito (8) procedente de la etapa de lixiviación del pastel, al recipiente de reciclado, una parte de la solución agotada que está contenida en el recipiente de reciclado se recicla como solución (12) para la lixiviación del pastel desulfurizado (13) y/o PbO_2 (14). La solución (12), de hecho, además del metal de plomo residual, contiene cloruro amónico y cloruros de metal alcalino y alcalino-térreo (por ejemplo NaCl, KCl, CaCl, MgCl) derivados de la lixiviación de otros componentes del pastel. Sin embargo, la presencia de estos metales no influye sobre el procedimiento.

Por lo tanto, el procedimiento completo puede llevarse a cabo en continuo.

Tal como se ha indicado anteriormente, la desulfurización del pastel puede llevarse a cabo utilizando cualquiera de las técnicas conocidas por el experto en la materia. El pastel también puede desulfurarse mediante el contacto con una solución que contiene únicamente amonio. Sin embargo, la desulfurización con amonio solo no resulta particularmente efectiva por cuestiones de equilibrio termodinámico, resultando en una eliminación máxima de aproximadamente 70% del azufre presente en el pastel, con independencia del exceso de reactivo utilizado. Por otra parte, pueden alcanzarse niveles de desulfurización mucho más altos (de prácticamente 100%), poniendo en contacto el pastel que debe desulfurarse con una solución de carbonato amónico. Este tipo de desulfurización presenta la ventaja de que, tras la separación del pastel desulfurizado, resulta posible recuperar una solución que comprende sulfato amónico a partir del que puede separarse sulfato amónico sólido mediante cristalización, el cual puede utilizarse como materia prima en numerosos otros ciclos industriales. En el procedimiento de producción de plomo según la presente invención, la desulfurización con carbonato amónico puede utilizarse de una manera particularmente ventajosa, ya que resulta adecuada para la integración en el ciclo con un ahorro considerable de los reactivos químicos. Al integrar la desulfurización con carbonato amónico en el procedimiento de producción electrolítico según la presente invención, puede llevarse a cabo mediante la introducción del pastel que debe desulfurarse en una solución que contiene amonio (16) y posteriormente sometiendo la solución a una presión de CO_2 gaseoso de entre 98,0665 Pa y 9.806,65 Pa (entre 10 y 1.000 mm de H_2O), a una temperatura de entre 50°C y 110°C, formando el carbonato amónico necesario para la desulfurización. El CO_2 gaseoso utilizado preferentemente es el producido mediante la reacción de disolución (I) en la etapa de lixiviación del pastel (figura 2). De esta manera resulta posible obtener una desulfurización prácticamente completa del pastel, mediante el aprovechamiento de los productos de la reacción de electrolisis, con una reducción consecuente del consumo de los reactivos químicos utilizados en el procedimiento. Además, tras la separación del pastel desulfurizado, se obtiene de la desulfurización un producto de alta calidad comercial, tal como sulfato amónico.

En una forma de realización preferida de la presente invención, el procedimiento de desulfurización integrado en el procedimiento electrolítico para la producción de plomo puede hacerse todavía más eficiente llevándolo a cabo en dos etapas sucesivas (figura 3). En la primera etapa, el pastel que debe desulfurarse (15) se hace reaccionar con una solución acuosa que comprende carbonato amónico a una concentración más baja que el valor que resulta estequiométricamente necesario para desulfurizar completamente el pastel. En consecuencia, la desulfurización sólo transcurre parcialmente y el pastel parcialmente desulfurizado (19) pasa a la segunda etapa, en la que se hace reaccionar con una solución acuosa de carbonato amónico que presenta una concentración superior a la que resulta estequiométricamente necesaria para completar la desulfurización del pastel parcialmente desulfurizado. Al final de la desulfurización en la segunda etapa, se separa el pastel de la solución que contiene el carbonato amónico residuo que no se ha hecho reaccionar. El pastel desulfurizado se envía a la etapa a) del procedimiento electrolítico, mientras que la solución que contiene el carbonato amónico residual (18) se recicla en la primera etapa de desulfurización. A partir de la primera etapa, además, resulta posible recuperar una solución (17) a partir de la que puede cristalizarse sulfato amónico, es decir, un producto secundario de alta calidad comercial.

También en el caso del procedimiento de desulfurización en dos etapas, la solución de carbonato amónico puede obtenerse enviando el CO_2 (3) producido en la etapa de lixiviación del pastel a una solución que contiene amonio, tal como se muestra esquemáticamente en la figura 3.

El procedimiento electrolítico para la producción de plomo según la presente invención preferentemente se lleva a cabo en celdas del tipo de filtro prensa o de tipo tubular. Sin embargo, también pueden utilizarse otros tipos e celdas,

aunque los costes de inversión, costes operativos y rendimiento final de producción de plomo sean sustancialmente diferentes.

Las figuras 5, 5a y 5b ilustran una forma de realización de una celda de filtro prensa. La celda consiste de un ensamble compacto de electrodos (a), lavadoras (b) y una pieza estirada (c), las cuales se superponen según la secuencia (a)-(b)-(c)-(b)-(a). La forma de la pieza estirada polimérica permite obtener una cámara de electrolisis que presenta un grosor de entre 5 y 30 mm, preferentemente de 10 mm. De esta manera, incluso con flujos de electrolito relativamente bajos, se obtienen tasas lineales elevadas que resultan suficientes para transportar la esponja de plomo a medida que ésta es producida. La conexión entre los electrodos puede ser monopolar o bipolar. Ésta última, obtenida mediante conexión del polo positivo con el primer electrodo de la unidad y del polo negativo con éste último, es la conexión preferente, ya que presenta la ventaja de simplificar las conexiones con el rectificador.

La figura 6 muestra un ejemplo de una celda tubular que consiste de dos tubos concéntricos, actuando el externo como cátodo y el interno como ánodo, aunque la configuración opuesta de los electrodos, es decir cátodo interno y ánodo externo, puede utilizarse igualmente. El tubo interno que forma el ánodo, que también podría ser una barra maciza, debe presentar una matriz metálica y requiere un catalizador sobre el que pueda producirse el cloro. La conexión eléctrica puede ser monopolar o bipolar.

Con independencia del tipo de celda utilizado, las condiciones operativas preferentes para la electrolisis son aquellas que favorecen el desprendimiento del plomo producido por el cátodo, es decir, temperaturas elevadas, elevada densidad de corriente, baja concentración de plomo en el electrolito y elevada tasa lineal del electrolito en la celda, de manera que se retire mecánicamente el plomo producido en el cátodo, mediante arrastre. Sin embargo, la densidad de corriente debe ser inferior al valor límite para la deposición del plomo, con el fin de evitar la pérdida innecesaria de capacidad de producción, incrementando simultáneamente el consumo de energía del procedimiento electrolítico.

El procedimiento de producción de plomo según la presente invención ofrece numerosas ventajas. Permite recuperar metal de plomo del pastel de los acumuladores de plomo con altos rendimientos, bajo consumo de energía y de reactivos y un impacto medioambiental reducido.

Con respecto a los procedimientos de producción electrolíticos conocidos del estado de la técnica, el procedimiento según la presente invención presenta rendimientos relativamente elevados, reduciendo considerablemente la utilización de operadores y evitando el contacto con los líquidos de proceso por parte de los operadores. Lo anterior implica producir plomo en un ambiente de trabajo mucho más saludable que el disponible actualmente. Mediante la utilización de la desulfurización con carbonato amónico resulta posible aprovechar las soluciones de electrolito agotadas, con el consecuente ahorro de materias primas, siendo el único reactivo consumido el amonio, y la recuperación de productos secundarios de alta calidad comercial (sulfato amónico). Además, al contrario que los procedimientos electrolíticos del estado de la técnica, el procedimiento de producción de plomo según la presente invención no requiere celdas que presenten una estructura compleja, con separadores o diafragmas, y no conduce a la producción de cloro gaseoso, simplificando de esta manera la gestión del procedimiento.

Finalmente, no se emiten humos contaminantes del procedimiento según la presente invención, ni se producen escorias que contienen plomo que deban gestionarse, tal como es el caso de los procedimientos térmicos. Una ventaja adicional con respecto a la recuperación mediante procedimientos térmicos es el menor volumen de la maquinaria necesaria para llevar a cabo el procedimiento electrolítico.

Se proporcionan los ejemplos siguientes con fines puramente ilustrativos de la presente invención y no deben considerarse limitativos del alcance de protección según se especifica en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

Se dispersó en agua 1,000 g de pastel que debía desulfurizarse, con un contenido de plomo (en forma de Pb) igual a aproximadamente 70% en peso y de azufre (en forma de S) igual a 6,6%. A continuación se añadieron 40 cm³ de NH₃ y agua adicional hasta alcanzar un volumen de 1,5 l. La dispersión obtenida de esta manera se introdujo en un recipiente cerrado y se sometió a una presión de CO₂ de aproximadamente 147,09975 Pa (15 mm de H₂O). La solución se mantuvo a una temperatura de 50°C durante aproximadamente 30 minutos, cerrando seguidamente la alimentación de CO₂, y la solución resultante se filtró, separando el residuo sólido (pastel desulfurizado) contenido en el recipiente. A continuación, el residuo se lavó con abundante agua.

El pastel desulfurizado que se había recuperado pesaba 1.290 g (peso húmedo), mientras que tras el secado pesaba 928 g peso seco (humedad de 39,0% en peso con respecto al peso del sólido seco). El análisis químico indicaba una presencia de azufre no extraído inferior a 0,1% en peso (presente en forma de PbSO₄) y, en consecuencia, un rendimiento de desulfurización superior a 99% en peso. Tras la separación y lavado del residuo sólido, la solución consistía de 2 l de líquido inodoro (incluyendo el agua de lavado), que presentaba un pH de aproximadamente 6,7 y que contenía 125 g/l de (NH₄)₂SO₄.

ES 2 425 881 T3

A continuación, el pastel desulfurizado se lixivió durante 30 minutos a 75°C, en un reactor bajo agitación, con 60 l de una solución (S1) que presentaba la composición siguiente:

NH ₄ Cl	198 g/l
NaCl	85 g/l
KCl	15 g/l
CaCl	10 g/l
MgCl	2 g/l
Pb	11 g/l

- 5 Se filtró el licor de lixiviación, separando un residuo sólido insoluble, que comprende PbO₂, que se lavó intensamente.

Los 61 l del licor de lixiviación resultante (S2), que comprendía el agua de lavado del residuo sólido insoluble, presentaba la composición siguiente:

10

NH ₄ Cl	180 g/l
NaCl	70 g/l
KCl	12 g/l
CaCl	8 g/l
MgCl	1,5 g/l
Pb	19,0 g/l

Tras el lavado, el residuo húmedo pesaba 412 g aproximadamente, mientras que tras el secado pesaba 322 g (humedad de 28% en peso con respecto al peso del residuo seco).

- 15 A continuación, se dispersó el residuo en 25 l de solución (S1). A continuación, se añadieron 136 g de H₂O₂ al 30% v/v a la solución, dejando la mezcla bajo agitación durante 1 h. La solución se filtró y se lavó el residuo adicional (residuo final). Tras la separación del residuo final, se recuperaron 25,5 l de licor de lixiviación (S3), que comprendía el agua de lavado del residuo. El licor de lixiviación presentaba la composición siguiente:

NH ₄ Cl	183 g/l
NaCl	72 g/l
KCl	12 g/l
CaCl	9 g/l
MgCl	1,8 g/l
Pb	20,3 g/l

20

Tras un lavado intenso, el residuo final pesaba 55 g aproximadamente (peso húmedo), mientras que tras el secado pesaba 42 g (humedad de 31,0% en peso con respecto al peso del residuo seco). El contenido de plomo de este residuo era igual a 4,0% en peso, correspondiente a un rendimiento de extracción de plomo superior a 99% en peso.

- 25 A continuación, se añadió el segundo licor de lixiviación (S3) al primer licor de lixiviación (S2), obteniendo de esta manera 86,5 l de solución que debía someterse a electrolisis (S4), que presentaba la composición siguiente:

NH ₄ Cl	181 g/l
NaCl	71 g/l
KCl	12 g/l
CaCl	9 g/l
MgCl	1,6 g/l
Pb	19,4 g/l

- 30 La solución (S4) se sometió a electrolisis en una celda de flujo con electrodos de grafito de 5x10 cm (50 cm²) separados por una distancia de 1 cm y alimentados con una corriente de 10 A (densidad de corriente=2.000 A/m²).

- 35 El caudal de la bomba de alimentación de la solución electrolítica en la celda era de 3 m³/h, correspondiente a un caudal lineal de electrolito en la celda de 1,67 m/s. Se llevó a cabo la electrolisis a 75°C durante 12 horas. Se restituyó el agua evaporada durante el ciclo. Durante el ensayo, se añadieron 185 ml de amonio para restituir el amonio consumido en la electrolisis, correspondiente a 140 g/l. El voltaje medio aplicado en la celda era de 2,54 V.

Al final del procedimiento de electrolisis se obtuvieron 399,4 g de peso esponjoso (peso tras el lavado y el secado) y 86,5 l de solución que contenía 14,8 g/l de plomo residual disuelto en la solución.

- 40 El rendimiento de deposición, calculado como porcentaje en peso de esponja de plomo lavada y seca con respecto al peso total de plomo depositable en relación a la corriente que se hizo pasar por la solución electrolítica, era de 86,2%, mientras que el consumo de energía fue de 762 kWh/t de plomo.

Ejemplo 2

- 5 Se alimentó la solución (S4) del Ejemplo 1 a una celda tubular que presentaba las características siguientes: tubo catódico de titanio que presentaba un diámetro interno de 25 mm; un tubo anódico interno realizado en titanio activado con un núcleo de cobre que presentaba un diámetro interno de 8 mm; distancia media entre el ánodo y el cátodo igual a 8,5 mm; longitud de la celda: 64 mm. Estos parámetros estructurales de la celda correspondían a una superficie de cátodo de 50 cm² y una superficie de ánodo de 16 cm². La corriente alimentada era de 10 A, correspondiente a las densidades de corriente siguientes: ánodo - 6.250 A/m², cátodo - 2.000 A/m².
- 10 El caudal de la bomba de alimentación de solución electrolítica a la celda era de 3 m³/h, correspondiente a un caudal lineal de electrolito en la celda de 1,89 m/s. La electrolisis se llevó a cabo a 75°C durante 12 horas. El agua evaporada durante el ciclo se restituyó. Durante el ensayo, se añadieron 187 ml de amonio, correspondiendo a una concentración de 140 g/l. El voltaje medio aplicado en la celda era de 2,76 V.
- 15 Al final del procedimiento de electrolisis se obtuvieron 404,2 g de esponja de plomo (peso tras el lavado y el secado) y 86,5 l de solución que contenía 10,1 g/l de plomo residual disuelto en solución.
- 20 El rendimiento de deposición, calculado como porcentaje en peso de esponja de plomo lavada y seca con respecto al peso total de plomo depositable en relación a la corriente que se había hecho pasar por la solución electrolítica, era de 87,1%, mientras que el consumo de energía fue de 819 kWh/t de plomo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento electrolítico para producir plomo metálico partiendo de pastel de plomo desulfurizado, que comprende las etapas operativas siguientes:
- 10 a) lixiviar el pastel desulfurizado poniéndolo en contacto con una solución que comprende cloruro amónico, con la formación de un licor de lixiviación y el desarrollo de CO₂ gaseoso;
- 15 b) separar un primer residuo sólido y un primer licor de lixiviación clarificado a partir del licor de lixiviación procedente de la etapa a);
- 20 c) lixiviar el residuo sólido separado en la etapa b) poniéndolo en contacto con una solución que comprende cloruro amónico y peróxido de hidrógeno;
- 25 d) separar un segundo residuo sólido y un segundo licor de lixiviación clarificado a partir del licor de lixiviación procedente de la etapa c);
- 30 e) unir el primer licor de lixiviación clarificado procedente de la etapa b) con el segundo licor de lixiviación clarificado procedente de la etapa d) y formar una única solución;
- 35 f) someter la solución saliente de la etapa e) a electrolisis en una celda de flujo, con una densidad de corriente comprendida entre 50 y 10.000 A/m², resultando dicha electrolisis en la formación de una esponja de plomo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las soluciones utilizadas en la etapa a) y/o en la etapa c) comprenden cloruro amónico a una concentración que varía de 100 a 600 g/l, preferentemente igual a aproximadamente 200 g/l.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la etapa a) y la etapa c) se llevan a cabo a una temperatura que varía de 50°C a 110°C, preferentemente de 75°C.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa a) y la etapa c) se llevan a cabo durante un periodo comprendido entre 10 minutos y 5 horas, preferentemente entre 30 minutos y 1 hora.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la densidad de corriente en la etapa f) es de aproximadamente 2.000 A/m².
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la tasa lineal en la etapa f) es de aproximadamente 2 m/s.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la electrolisis de la etapa f) se lleva a cabo en continuo en una celda de flujo.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que durante la etapa f) la solución se mantiene a un pH que varía de 6 a 7 mediante la adición de amonio.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además las etapas operativas siguientes:
- 10 g) separar la esponja de plomo y una solución electrolítica clarificada de la solución saliente de la etapa f);
- 15 h) someter la esponja de plomo a briqueteado, posiblemente tras lavarla, con la formación de briquetas de plomo y separación de un residuo de la solución electrolítica que impregna la esponja de plomo.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además la etapa operativa siguiente:
- 15 i) reciclar la solución electrolítica clarificada procedente de la etapa g) a la etapa a) y/o la etapa f).
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además la etapa operativa siguiente:
- 20 1) reciclar el residuo de la solución que impregna la esponja de plomo procedente de la etapa h) a la etapa f).
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la solución electrolítica clarificada procedente de la etapa g) y/o el residuo de la solución que impregna la esponja de plomo procedente de la etapa h) se mezclan entre sí y/o con el licor de lixiviación saliente de la etapa e) y posteriormente se reciclan en la etapa f).

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el pastel desulfurizado se obtiene mediante desulfurización con una solución acuosa que comprende carbonato amónico.
- 5 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el pastel desulfurizado se obtiene mediante las etapas operativas siguientes:
- 10 1) hacer reaccionar el pastel que debe desulfurizarse con una solución acuosa que comprende carbonato amónico, presentando dicha solución una concentración inferior a la estequiométricamente necesaria para desulfurizar por completo el pastel, con formación de un pastel parcialmente desulfurizado y una solución que contiene esencialmente sulfato amónico;
- 15 2) hacer reaccionar el pastel parcialmente desulfurizado saliente de la etapa 1) con una segunda solución acuosa que comprende carbonato amónico, presentando dicha solución una concentración superior a la estequiométricamente necesaria para completar la desulfurización del pastel parcialmente desulfurizado, con la formación de un pastel completamente desulfurizado y una solución de carbonato amónico a una concentración reducida;
- 20 3) reciclar la solución de carbonato amónico a una concentración reducida saliente de la etapa 2) a la etapa 1).
15. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el carbonato amónico en solución acuosa se obtiene poniendo una solución que contiene amonio bajo una presión de CO₂ gaseoso comprendida entre 98,0665 Pa y 9.806,65 Pa (entre 10 y 1.000 mm H₂O) a una temperatura comprendida entre 50°C y 110°C.
- 25 16. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el carbonato amónico en solución acuosa utilizado en la etapa 1) se obtiene poniendo una solución que contiene amonio bajo una presión de CO₂ gaseoso comprendida entre 98,0665 Pa y 9.806,65 Pa (entre 10 y 1.000 mm H₂O) a una temperatura comprendida entre 50°C y 110°C.
- 30 17. Procedimiento según la reivindicación 15 o 16, en el que el CO₂ utilizado es el desarrollado en la etapa a).
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la celda de flujo utilizada en la etapa f) es una celda de filtraprensa.
- 35 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la celda de flujo utilizada en la etapa f) es una celda tubular.
20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que la celda tubular presenta un ánodo interno y un cátodo externo.
- 40 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que los electrodos de la celda de flujo utilizada en la etapa f) están realizados en grafito o metal.
- 45 22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la conexión de los electrodos de la celda de flujo es monopolar.
23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la conexión de los electrodos de la celda de flujo es bipolar.
- 50 24. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho pastel de plomo desulfurizado se obtiene mediante un procedimiento de desulfurización de un pastel de plomo que contiene azufre, que comprende las etapas operativas siguientes:
- 55 1) hacer reaccionar el pastel que debe desulfurizarse con una solución acuosa que comprende carbonato amónico, presentando dicha solución una concentración inferior a la estequiométricamente necesaria para desulfurizar por completo el pastel, con la formación de un pastel parcialmente desulfurizado y una solución que contiene esencialmente sulfato amónico;
- 60 2) hacer reaccionar el pastel parcialmente desulfurizado saliente de la etapa 1) con una segunda solución acuosa que comprende carbonato amónico, presentando dicha solución una concentración superior a la estequiométricamente necesaria para completar la desulfurización del pastel parcialmente desulfurizado, con la formación de un pastel completamente desulfurizado y una solución de carbonato amónico a una concentración reducida;
- 65 3) reciclar la solución de carbonato amónico a una concentración reducida saliente de la etapa 2) a la etapa 1).
25. Procedimiento según la reivindicación 24, en el que el carbonato amónico en solución acuosa utilizado en la

etapa 1) se obtiene poniendo una solución que contiene amonio bajo una presión de CO₂ gaseoso comprendido entre 98,0665 Pa y 9.806,65 Pa (entre 10 y 1.000 mm H₂O) a una temperatura comprendida entre 50°C y 110°C.

26. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que el CO₂ es el desarrollado en la etapa a).

5

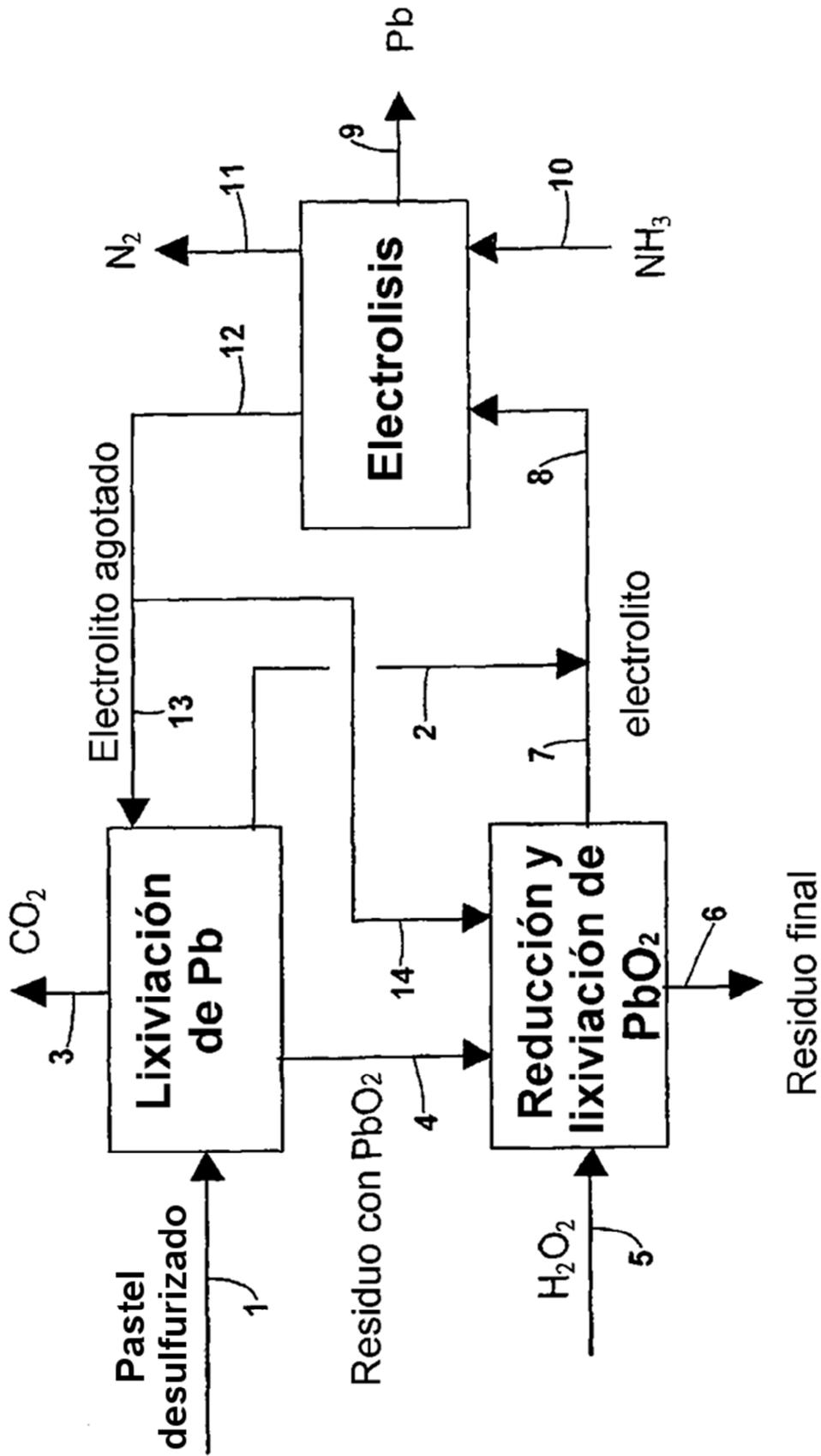


Fig. 1

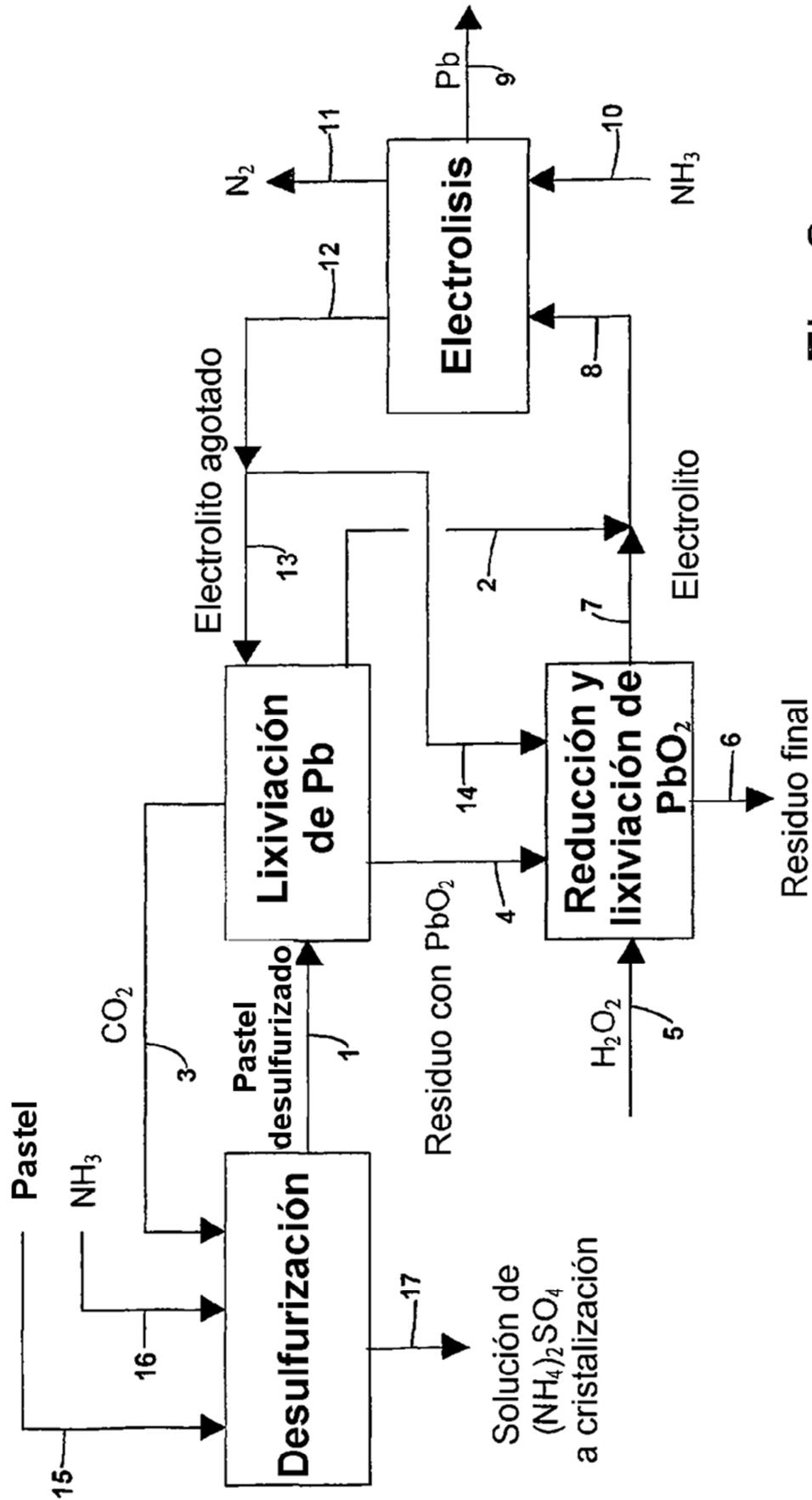


Fig. 2

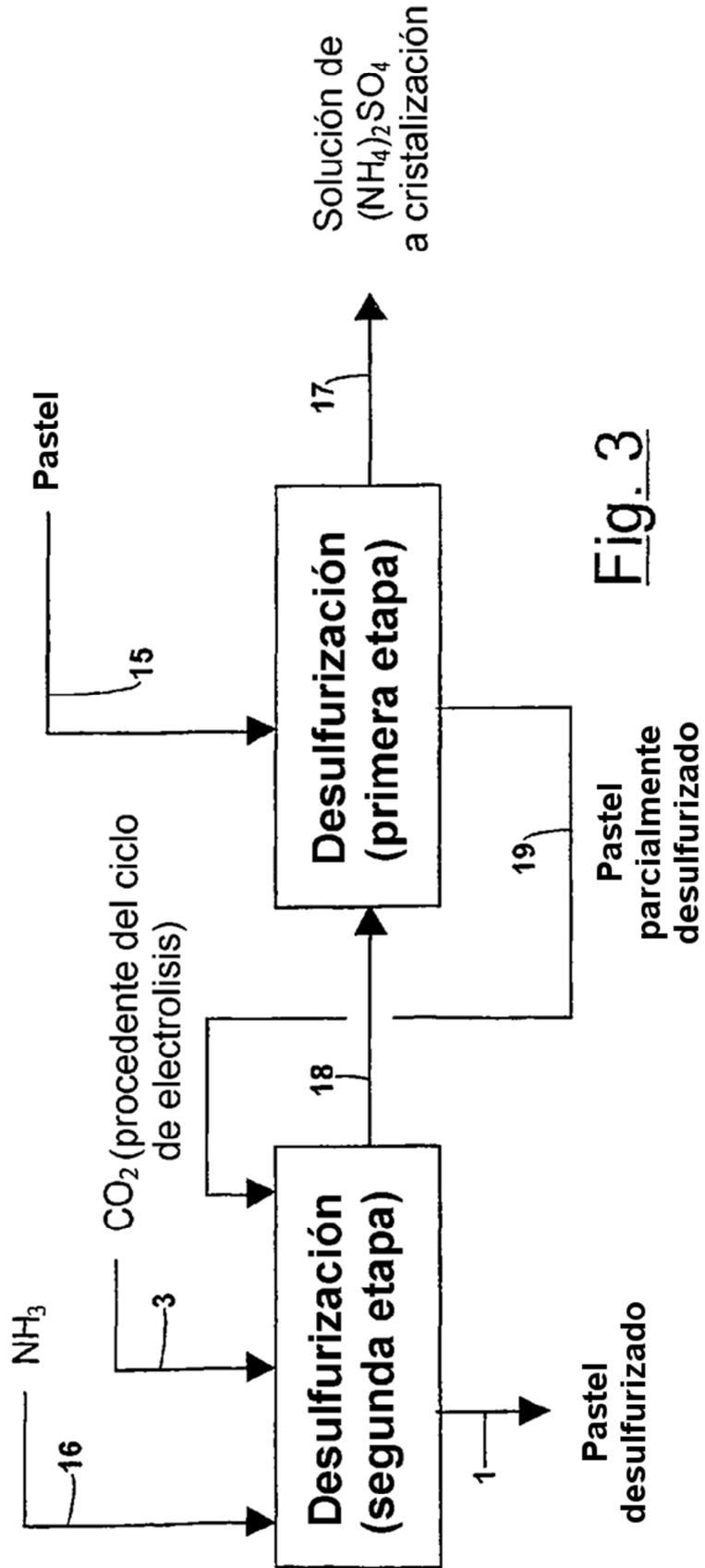
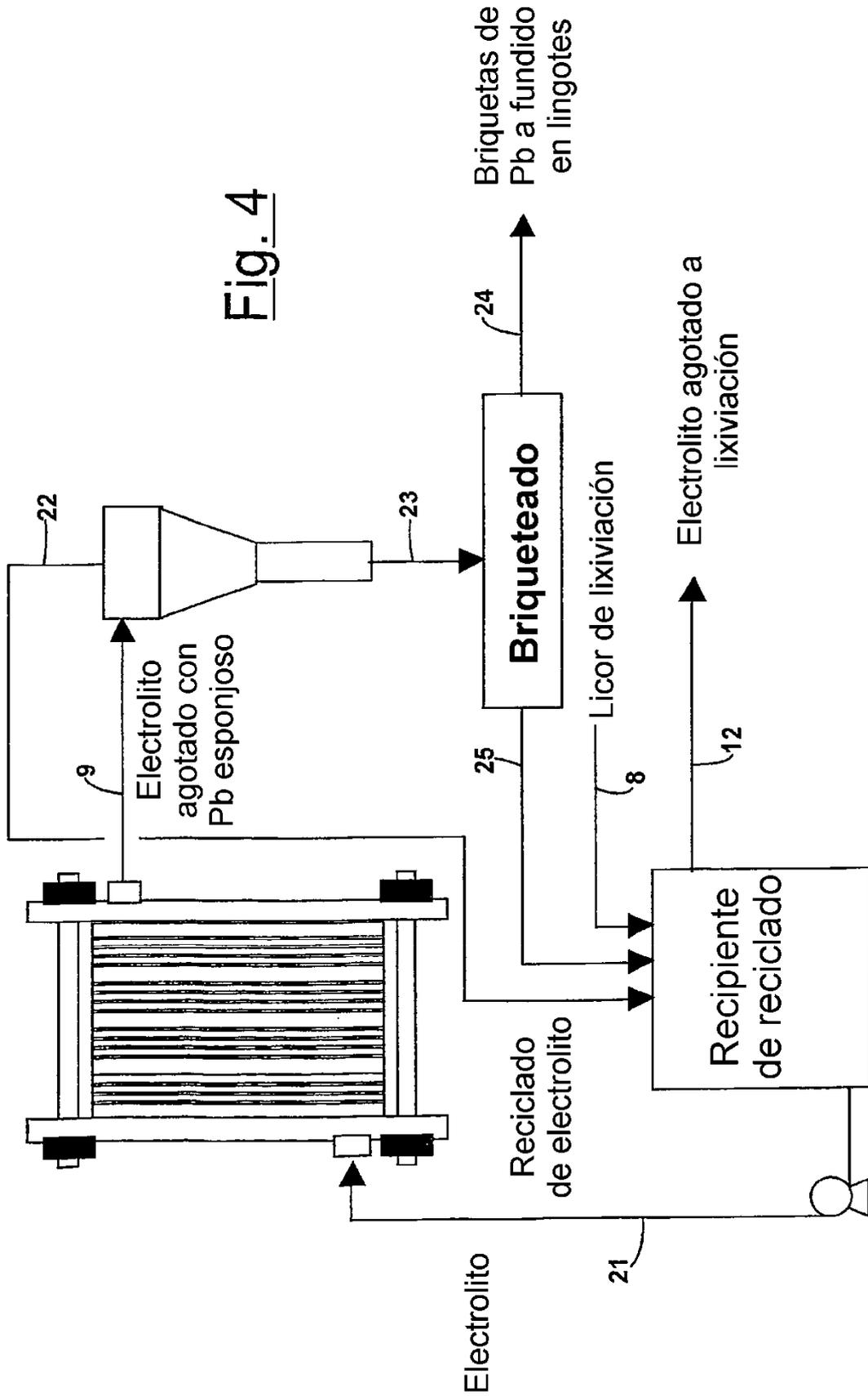


Fig. 3



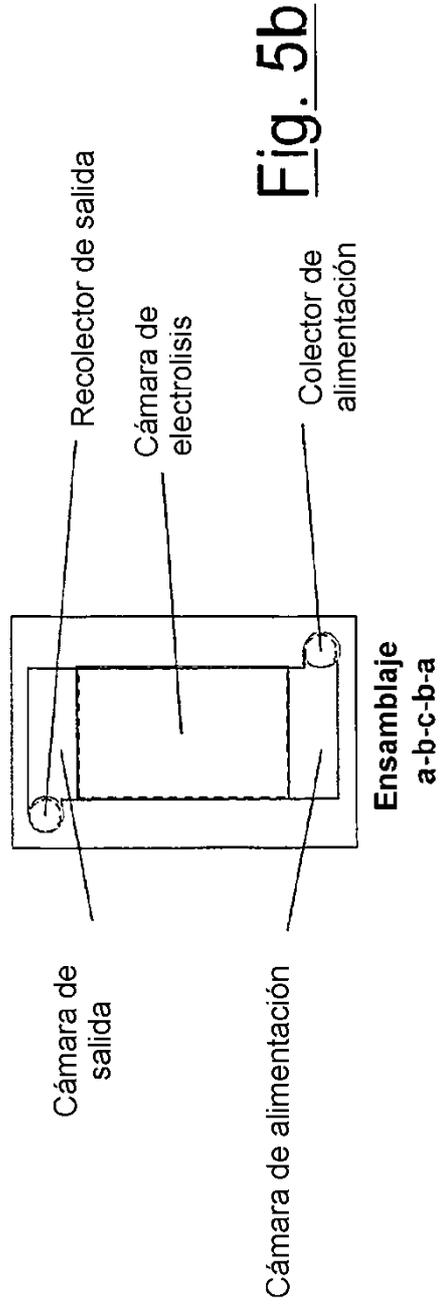
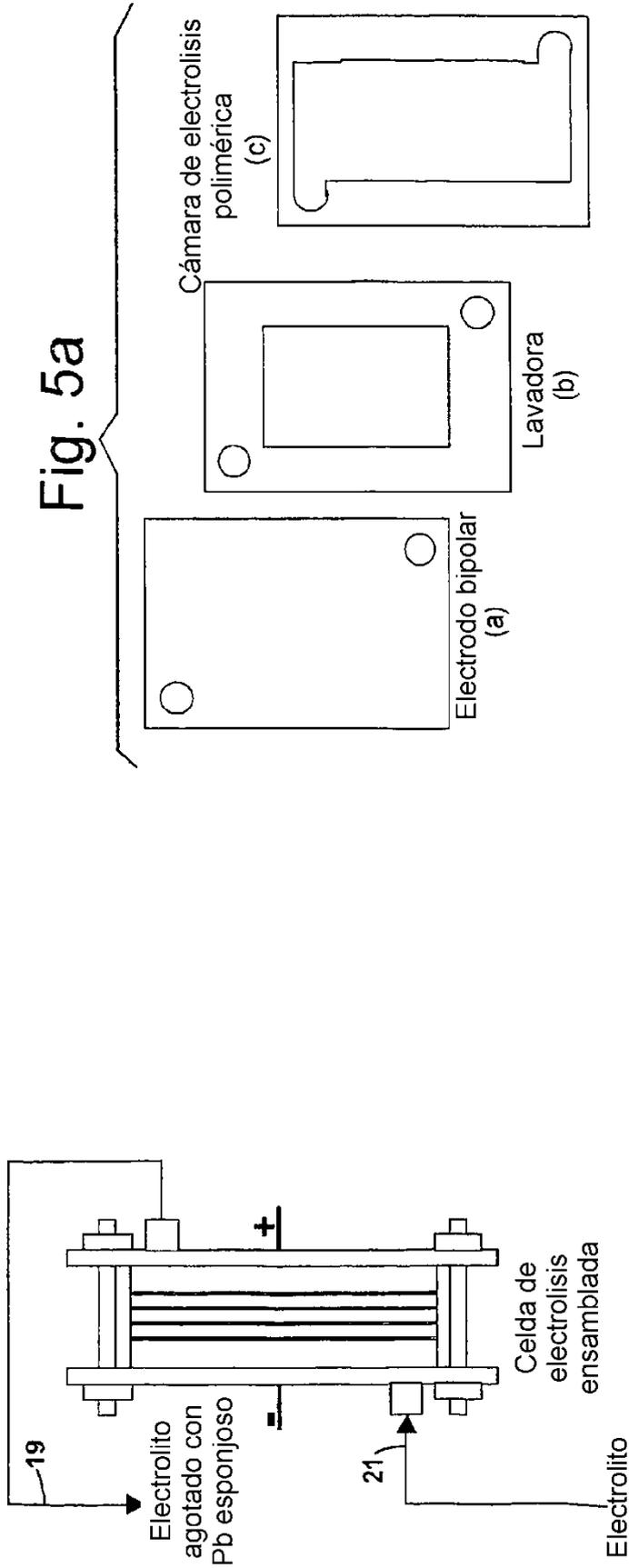


Fig. 5

Fig. 6a

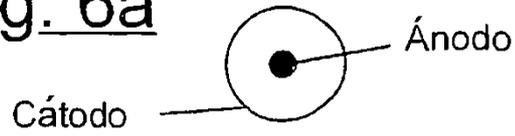


Fig. 6b

