

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 605**

51 Int. Cl.:

C25C 1/18	(2006.01)
C25C 7/00	(2006.01)
C25C 7/08	(2006.01)
H01M 10/54	(2006.01)
H01M 10/06	(2006.01)
H01M 4/14	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2014 PCT/US2014/066142**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15077227**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2014 E 14863903 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 3072180**

54 Título: **Dispositivos y métodos para el reciclaje sin fundición de baterías de plomo-ácido**

30 Prioridad:

19.11.2013 US 201361905941 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2019

73 Titular/es:

**AQUA METALS INC. (100.0%)
1010 Atlantic Avenue
Alameda, CA 94501-1147, US**

72 Inventor/es:

**CLARKE, STEPHEN R.;
CLARKE, ROBERT LEWIS;
HURWITZ, MICHAEL DAVID;
KING, MICHAEL JOHN y
MOULD, SELWYN JOHN**

74 Agente/Representante:

CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes

ES 2 718 605 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

Dispositivos y métodos para el reciclaje sin fundición de baterías de plomo-ácido

5 Campo de la invención

El campo de la invención es el reciclaje de baterías de plomo-ácido, especialmente en lo que se refiere a dispositivos y métodos que utilizan soluciones acuosas y no requieren fundición y que pueden realizarse de manera continua.

10

Antecedentes de la invención

La descripción de antecedentes incluye información que puede ser útil para comprender la presente invención. No se admite que ninguna información proporcionada en el presente documento sea de la técnica anterior o relevante para la presente invención reivindicada, o que cualquier publicación a la que se haga referencia específica o implícitamente sea de la técnica anterior.

15

Las baterías de plomo-ácido (LAB) son la clase más grande de baterías utilizadas hoy en día. Son esenciales para aplicaciones que van desde el arranque de motores de automóviles, el suministro de energía de respaldo para centros de datos, y el encendido de vehículos industriales y recreativos tales como carretillas elevadoras y carritos de golf. A diferencia de cualquier otro tipo de batería, las LAB se reciclan casi al 100% y esta característica sitúa al plomo como el producto más reciclado. Si bien la producción de LAB está aumentando a una tasa promedio de aproximadamente el 5% al año en todo el mundo, la producción de plomo nuevo a partir del mineral se está volviendo cada vez más difícil a medida que los yacimientos minerales ricos en plomo se agotan. No es sorprendente que se necesiten con urgencia métodos nuevos y más eficientes para el reciclaje de plomo.

20

25

Desafortunadamente, todo o casi todo el reciclaje de plomo actual de las LAB todavía se basa en la tecnología de fundición de plomo, desarrollada originalmente hace más de 2000 años para producir plomo a partir de cuerpos de mineral. La fundición de plomo es un proceso pirometalúrgico en el que el plomo, los óxidos de plomo y otros compuestos de plomo, se calientan a aproximadamente 1600°F y después se mezclan con diversos agentes reductores para eliminar los óxidos, sulfatos y otros materiales sin plomo. En la Figura 1 de la técnica anterior se muestra una operación de fundición típica que comienza con materiales de LAB triturados.

30

Desafortunadamente, la fundición de plomo es un proceso altamente contaminante, que genera residuos aéreos significativos (por ejemplo, polvo de plomo, CO₂, arsénico, SO₂), desechos sólidos (escoria que contiene plomo), y desechos líquidos (por ejemplo, ácido sulfúrico, sales de arsénico), y los problemas de contaminación han obligado al cierre de muchas fundiciones en Estados Unidos y otros países occidentales. La migración y expansión de las fundiciones en países menos regulados ha dado como resultado una contaminación a gran escala y altos niveles de contaminación con plomo en seres humanos.

40

Para complicar las cosas, obtener permisos para las fundiciones de plomo se ha vuelto cada vez más difícil, y las plantas de fundición son generalmente costosas de construir y operar. En consecuencia, la operación rentable de las fundiciones va en función de la escala. Como tal, hay un impulso hacia fundiciones más grandes y más centralizadas, lo que está en desacuerdo con la logística de la industria de LAB que favorece el reciclaje distribuido y la producción localizada cerca de las concentraciones de uso de LAB. Como resultado, solamente las empresas productoras de LAB más grandes han podido justificar y operar las fundiciones, mientras que otras empresas confían en que los productores secundarios de plomo reciclan sus baterías y les suministran plomo. Esto puede dificultar a los productores de LAB cumplir los requisitos cada vez más estrictos para el control "de principio a fin" de sus productos, tal como la norma internacional ISO 14000.

50

En un nivel más técnico, debe apreciarse que la fundición de plomo se desarrolló para producir plomo a partir de mineral de plomo (principalmente Galena o sulfuro de plomo). Sin embargo, la química de las baterías de plomo-ácido recicladas es muy diferente a la química de la fundición de plomo de los minerales. Como tal, la fundición de plomo es un proceso fundamentalmente ineficiente para el reciclaje de plomo.

55

Se han realizado diversos esfuerzos para alejarse de las operaciones de fundición y utilizar soluciones más respetuosas con el medio ambiente. Por ejemplo, el documento US 4927510 enseña la recuperación en forma de metal puro de sustancialmente todo el plomo de los lodos de la batería después de un proceso de desulfuración. Desafortunadamente, la patente '510 aún requiere el uso de un electrolito que contenga flúor, que es igualmente

problemático.

Para superar algunas de las dificultades asociadas con el electrolito que contiene flúor, los materiales activos de plomo desulfurados se han disuelto en ácido metanosulfónico como se describe en los documentos US 5262020 y 5 US5520794. Sin embargo, dado que el sulfato de plomo es muy poco soluble en ácido metanosulfónico, la pre-desulfuración aguas arriba todavía es necesaria y los materiales insolubles residuales típicamente reducen el rendimiento general a un proceso económicamente poco atractivo. Para mejorar al menos algunos de los aspectos asociados con el sulfato de plomo, se puede añadir oxígeno y/o metanosulfonato férrico como se describe en el documento WO 2014/076544, o pueden producirse óxidos mixtos como se enseña en el documento WO 10 2014/076547. Sin embargo, a pesar de la mejora en el rendimiento, aún quedan varias desventajas. Entre otras cosas, la reutilización de solventes en estos procesos a menudo requiere un esfuerzo adicional, y los sulfatos residuales aún se pierden como producto de desecho. Además, durante condiciones adversas del proceso o el corte de energía (lo que no es infrecuente en la recuperación electrolítica del plomo), el plomo metálico depositado se volverá a disolver en el electrolito mediante operaciones de recuperación electrolítica convencionales, a menos que 15 se extraiga el cátodo y el plomo se desprenda, lo que hace que la operación por lotes en el mejor de los casos sea problemática.

Por lo tanto, aunque se conocen numerosos métodos para el reciclado de plomo en la técnica, todos o casi todos, tienen una o más desventajas. Por lo tanto, todavía existe la necesidad de dispositivos y métodos mejorados para el 20 reciclaje sin fundición de baterías de plomo-ácido, especialmente de manera continua.

Resumen de la invención

La invención proporciona un método para procesar materiales de plomo a partir de baterías de plomo-ácido de 25 acuerdo con la reivindicación 1, un método para producir de manera continua y electroquímicamente plomo de alta pureza a partir de un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo de acuerdo con la reivindicación 6, un intermedio de producción de acuerdo con la reivindicación 10, una composición de plomo de acuerdo con la reivindicación 12, y un electrolizador de acuerdo con la reivindicación 16,

30 La materia objeto de la invención se refiere a diversos dispositivos, sistemas y métodos de procesamiento de material de plomo en los que se utiliza un disolvente de electroprocesamiento para disolver selectivamente el plomo de material activo (por ejemplo, PbO , PbO_2 y $PbSO_4$) mientras se limpia y mantiene el plomo de rejilla (por ejemplo, rejillas de batería y contactos de plomo) en forma sólida. El plomo disuelto se recupera entonces en una celda electrolítica, preferiblemente de manera continua, mientras que el plomo de rejilla sólido limpio se recupera del 35 disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo.

En un aspecto de la materia objeto de la invención, los inventores contemplan un método para procesar diversos materiales de plomo, y especialmente a partir de baterías de plomo-ácido en las que los materiales de plomo (por ejemplo, plomo de rejilla y plomo de material activo) se ponen en contacto con un disolvente de 40 electroprocesamiento para disolver de forma selectiva el plomo de material activo, formando de este modo un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo y un plomo de rejilla sólido. En los aspectos especialmente preferidos de los métodos contemplados, el disolvente de electroprocesamiento es una solución acuosa de un ácido alcanosulfónico (por ejemplo, ácido metanosulfónico) y un quelante (por ejemplo, EDTA). Una vez que el plomo de material activo se disuelve, al menos parte del plomo de rejilla se elimina del disolvente de 45 electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo y los iones de plomo en el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo se reducen en un cátodo para formar un plomo de alta pureza y un disolvente de electroprocesamiento regenerado.

Si bien no se limita a la materia objeto de la invención, generalmente se prefiere que el plomo de material activo no 50 haya experimentado una etapa de desulfuración, sino que se obtenga directamente de la chatarra de la batería de plomo-ácido. Además, generalmente se prefiere que el disolvente de electroprocesamiento incluya el ácido alcanosulfónico en una cantidad de entre el 5 y el 50% en peso y el quelante en una cantidad de entre el 0,5 y el 20% en peso.

55 Con respecto a la reducción, se prefiere especialmente que la reducción sea un proceso continuo. Por ejemplo, los iones de plomo se reducen preferiblemente en una porción del cátodo, mientras que al menos parte del plomo de alta pureza se recupera de otra porción del cátodo. Más típicamente, los iones de plomo se reducen en condiciones que promueven la formación de una matriz mixta microporosa o nanoporosa (que contiene hidrógeno molecular y disolvente de electroprocesamiento) que tiene una densidad inferior a 5 g/cm^3 , o una densidad inferior a 3 g/cm^3 , o

una densidad inferior a 1 g/cm^3 .

Sin limitarse a la materia objeto de la invención, el cátodo se mueve con respecto al disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo (por ejemplo, como un disco giratorio, un cilindro giratorio, una cinta del tipo cinta transportadora rodante o una placa de movimiento alternativo) durante la etapa de reducir los iones de plomo. Cuando se desee, también se contempla que los mencionados métodos pueden incluir una etapa de eliminación de sulfato y/o un ión metálico distinto de plomo (por ejemplo, estaño, plata, calcio, arsénico) del disolvente de electroprocesamiento regenerado, y/o una etapa de uso de al menos parte del disolvente de electroprocesamiento regenerado en la etapa de poner en contacto los materiales de plomo con el disolvente de electroprocesamiento. Adicionalmente, generalmente se prefiere que todas las etapas del proceso se realicen de tal manera que permitan el procesamiento de los materiales de plomo de una manera continua.

En otro aspecto de la materia objeto de la invención, los inventores contemplan un método para producir de forma continua y electroquímicamente plomo de alta pureza a partir de un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo. En el mencionado método, se proporciona un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo y los iones de plomo en el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo se reducen en un cátodo para formar un plomo adherente de alta pureza y un disolvente de electroprocesamiento regenerado. Más típicamente, el plomo adherente de alta pureza se elimina entonces de una porción del cátodo, mientras que los iones de plomo se reducen en otra porción del cátodo. En otros aspectos contemplados, al menos parte del disolvente de electroprocesamiento regenerado se pone en contacto después con materiales de plomo que comprenden plomo de rejilla y plomo de material activo para producir al menos una porción del disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo.

Los mencionados métodos también incluirán una etapa de disolver el plomo del material activo en un disolvente de electroprocesamiento para formar de este modo el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo. Mucho más típicamente, pero no necesariamente, el plomo de material activo se puede usar directamente de la chatarra de la batería de plomo ácido sin procesamiento adicional (por ejemplo, sin desulfuración previa). Como se señala anteriormente, generalmente se prefiere que el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo incluya un ácido alcanosulfónico (por ejemplo, ácido metanosulfónico) en una cantidad de entre el 5 y el 50% en peso y un quelante (por ejemplo, EDTA) en una cantidad de entre el 0,5 y el 20% en peso. Cuando se desee, se contempla que el sulfato y/o un ión metálico distinto de plomo se eliminen del disolvente de electroprocesamiento regenerado.

En aspectos adicionales contemplados, el cátodo se mueve en relación con el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo durante la etapa de reducción de los iones de plomo, y/o el plomo de alta pureza tiene una pureza de al menos el 98%, más preferiblemente al menos el 99%, y mucho más preferiblemente al menos el 99,5%. Entre otras opciones, generalmente se prefiere que el plomo de alta pureza solo esté débilmente asociado con la superficie del cátodo y pueda eliminarse fácilmente por una superficie del recolector de manera no descamante, y que la superficie del recolector esté posicionada próxima al cátodo. Por lo tanto, el plomo de alta pureza producido típicamente será o comprenderá una matriz mixta microporosa o nanoporosa que tenga una densidad inferior a 5 g/cm^3 .

Por lo tanto, y visto desde una perspectiva diferente, los inventores también contemplan un electrolizador para producir plomo de alta pureza a partir de un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo. Mucho más preferiblemente, el mencionado electrolizador incluirá una celda que contenga un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo, un ánodo y un cátodo, ambos de los cuales están dispuestos, al menos parcialmente, en la celda para permitir el contacto del ánodo y el cátodo con el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo. Todavía es generalmente más preferido que el electrolizador comprenda además un recolector de plomo que se posicione próximo a una superficie del cátodo y que esté configurado para recolectar el plomo de alta pureza débilmente asociado de la superficie del cátodo de una manera no descamante.

El electrolizador contemplado puede configurarse de numerosas maneras. Sin embargo, típicamente se prefiere que el ánodo y el cátodo estén dispuestos en la misma celda sin un separador, que el ánodo sea un ánodo de titanio que esté revestido con un óxido metálico, cuyo ejemplo es óxido de rutenio, y/o que el cátodo sea un cátodo de aluminio. Además, generalmente se prefiere que el cátodo esté configurado para moverse con respecto al disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo (por ejemplo, configurado como un cátodo en forma de disco giratorio, preferiblemente giratorio a una velocidad que permita la formación de plomo de alta pureza débilmente asociado en una matriz mixta microporosa o nanoporosa en el cátodo en forma de disco. Cuando se desee, una

superficie del recolector puede posicionarse próxima al cátodo para eliminar el plomo adherente de alta pureza de manera no descamante. Adicionalmente, se contempla que una unidad de acondicionamiento de disolvente (por ejemplo, resina de intercambio iónico, membrana selectiva de iones, tanque de precipitación) se acople de manera fluida a la célula para permitir la eliminación del sulfato y/o un ión metálico distinto del plomo del disolvente.

5

Por lo tanto, en un aspecto adicional de la materia objeto de la invención, los inventores también contemplan un producto intermedio de producción que comprende (a) una solución acuosa que contiene ácido alcanosulfónico en una cantidad de entre el 5 y el 50% en peso de la solución, y un quelante en una cantidad de entre el 0,5 y el 20% en peso de la solución, y (b) plomo de rejilla sólido no disuelto y plomo de material activo disuelto. Mucho más típicamente, el ácido alcanosulfónico es ácido metanosulfónico y está presente en una cantidad de entre el 15 y el 35% en peso, y/o el quelante es EDTA (ácido etilendiaminatetraacético) y está presente en una cantidad de entre el 1 y el 10% en peso. Como se señala anteriormente, debe apreciarse que el plomo de material activo no requiere necesariamente sulfuración.

10

15 Adicionalmente, los inventores contemplan una composición de plomo que incluye plomo sólido que tiene una pureza de al menos el 98% (más típicamente al menos el 99%, más típicamente al menos el 99,5%), hidrógeno molecular y un disolvente de electroprocesamiento, en el que el plomo sólido, el hidrógeno y el disolvente de electroprocesamiento forman una matriz mixta microporosa o nanoporosa que tiene una densidad inferior a 5 g/cm³, o inferior a 5 g/cm³, o inferior a 1 g/cm³. Mucho más típicamente, el disolvente de electroprocesamiento comprende un ácido alcanosulfónico (por ejemplo, ácido metanosulfónico) en una cantidad de entre el 5 y el 50% en peso del disolvente y un quelante (por ejemplo, EDTA) en una cantidad de entre el 0,5 y el 20% en peso del disolvente.

20

Diversos objetos, características, aspectos y ventajas de la materia objeto de la invención se harán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de las formas de realización preferidas, junto con las figuras de los dibujos adjuntos en las que números similares representan componentes similares.

25

Breve descripción del dibujo

La **Figura 1A anterior** es un esquema de un proceso de fundición convencional para materiales de baterías plomo-ácido triturados.

30

La **Figura 1B** es un esquema ejemplar de un proceso sin fundición para materiales de baterías de plomo-ácido triturados de acuerdo con la materia objeto de la invención.

La **Figura 1C** es un esquema ejemplar de un electrolizador de acuerdo con la materia objeto de la invención.

35

La **Figura 2A** es una configuración experimental ejemplar para un proceso de acuerdo con la Figura 1B.

La **Figura 2B** es una vista detallada de un electrolizador con un cátodo en forma de disco y un producto de plomo en una matriz mixta microporosa o nanoporosa.

Las **Figuras 3A-3C** son gráficos que ilustran las eficiencias de corriente (CE) en función de la concentración de plomo (3A, 3C) y la densidad de corriente (3B) usando un electrolizador de acuerdo con la materia objeto de la invención.

40

Descripción detallada

Los inventores han descubierto ahora que los materiales de las baterías de plomo-ácido se pueden reciclar de una manera conceptualmente sencilla, pero eficaz, donde todos los materiales de plomo se tratan con un disolvente de electroprocesamiento multifuncional que ayuda a limpiar los materiales de plomo de rejilla, y especialmente las rejillas y los contactos/barras conductoras, mientras que al mismo tiempo disuelve todos los materiales de plomo activos, incluidos el óxido de plomo y el sulfato de plomo. Además, el mismo disolvente puede someterse, al cargarse con iones de plomo debido a la disolución de los materiales activos, a un proceso de electrólisis que permite la producción continua de plomo de alta pureza mientras se regenera el disolvente de electroprocesamiento durante un ciclo adicional.

45

50

Con respecto a la recuperación continua de plomo, debe apreciarse especialmente que los procesos conocidos hasta ahora depositarán plomo metálico de un electrolito en un cátodo en una solución ácida. Durante las condiciones adversas del proceso o corte de energía (lo cual no es infrecuente en la recuperación electrolítica de plomo), el plomo metálico depositado se disolvería de nuevo en el electrolito a menos que se eliminara el cátodo y se eliminara el plomo. Aún adicionalmente, los procesos de recuperación electrolítica de plomo convencionales depositan o revisten el plomo como una película fuertemente unida al cátodo, lo que hace que la eliminación del plomo sea una labor intensa. Por ejemplo, el plomo puede desprenderse del cátodo como láminas. Sin embargo, las

55

mencionadas láminas tienen la tendencia a romperse o escamarse, y la eliminación de plomo es, por lo tanto, incompleta y/o laboriosa. Por el contrario, la recuperación de plomo utilizando los dispositivos y métodos de acuerdo con la materia objeto de la invención permitirá la recuperación de plomo de alta pureza de manera no descamante. Por ejemplo, el producto de plomo puede eliminarse del cátodo como un material sin película (por ejemplo, como

- 5 una matriz mixta microporosa o nanoporosa amorfa) usando un limpiador o raspador (preferiblemente donde el raspador no entra en contacto directamente con el cátodo pero está muy próximo, por ejemplo, entre 0,5 y 5 mm) como herramienta de extracción, lo que a su vez permite la eliminación continua en una porción del cátodo, mientras que se realiza la reducción en otra porción del cátodo.
- 10 De acuerdo con la invención, el disolvente de electroprocesamiento es una solución acuosa que tiene un pH inferior a 7, que comprende un ácido alcanosulfónico en combinación con un quelante, y preferiblemente ácido metanosulfónico y EDTA. Los inventores sorprendentemente descubrieron que todas las especies de plomo relevantes encontradas en el plomo de material activo se disuelven eficaz y rápidamente en MSA (ácido metanosulfónico), donde el MSA incluye cantidades sustanciales de un quelante a un pH ácido (es decir, a un pH
- 15 menor de 7,0, igual o menor de 6,0, igual o menor de 5,0, igual o menor de 4,0, o igual o menor de 3,0). Por ejemplo, una solución acuosa de MSA y EDTA disolvió el material activo positivo (por ejemplo, sulfato de plomo, y especialmente sulfato de plomo tri/tetrabásico; $PbSO_4 \cdot 3PbO \cdot H_2O$ / $PbSO_4 \cdot 4PbO \cdot H_2O$), así como material activo negativo (por ejemplo, óxido de plomo que varía de Pb (II) a Pb (IV) y múltiples estados de oxidación parcial entre ellos). Además, se observó que, en condiciones de disolución para el plomo de material activo, el plomo de rejilla
- 20 (por ejemplo, el plomo metálico de los contactos, barras conductoras, aleaciones de plomo para rejillas de baterías, etc.) no se disuelve, sino que en su lugar, se limpia mediante el disolvente de electroprocesamiento. El mencionado hallazgo fue particularmente inesperado, ya que los procesos conocidos que implican la disolución de plomo en MSA caracterizaron al sulfato de plomo como poco soluble en MSA. Por lo tanto, entre otros beneficios del uso de un quelante (y especialmente de EDTA) en MSA, se debe tener en cuenta que EDTA mejoró la solubilidad de los
- 25 sulfatos de plomo de forma sinérgica y drástica en MSA. Por consiguiente, debe reconocerse que utilizando el disolvente de electroprocesamiento de la materia objeto de la invención, el plomo de material activo puede procesarse sin la necesidad de una desulfuración previa.

Adicionalmente, los inversores también observaron inesperadamente que los disolventes de electroprocesamiento

30 que comprenden un ácido alcanosulfónico y un quelante, y especialmente MSA y EDTA, eran adecuados para la recuperación electrolítica de plomo en un cátodo. Particularmente, tal recuperación podría incluso realizarse en una celda electrolítica sin separador y, como tal, simplificó significativamente el diseño de los electrolizadores adecuados. Este hallazgo fue particularmente inesperado, ya que los informes anteriores sobre baterías de plomo-ácido que tienen MSA como electrolito (SLAB) indicaron que se formarían capas de PbO_2 de una forma insoluble en el ánodo, lo que efectivamente apaga la batería SLAB. Sin el uso del quelante, y especialmente el EDTA, la utilidad de la MSA estaría limitada a la recuperación electrolítica del plomo, ya que el producto insoluble de PbO_2 estará presente en al menos algunos materiales de desecho de las LAB.

Aunque se ha usado EDTA para disolver preferiblemente sales de plomo y soportar el revestimiento electroquímico del plomo de la solución como se describe en el documento US 7369043, el mencionado revestimiento requiere una celda electroquímica compleja y costosa con un separador de membrana para inhibir la destrucción del EDTA. Aún, adicionalmente, el mencionado proceso también funciona a un pH alto (pH cáustico) y sería poco práctico convertir todo el material activo de una LAB en cáustico sobre una base comercial. En contraste, el EDTA en combinación con el MSA a pH ácido no solo aumentó la solubilidad de la mayoría de las especies de plomo, y especialmente los

45 sulfatos de plomo, sino que también permitió la reducción del plomo iónico a una forma adherente, pero no depositada. Como se usa en el presente documento, los términos "adherente" o "débilmente asociado" junto con el plomo metálico que se formó por reducción del plomo iónico se refieren a una forma de plomo que no es una película consistente sobre la superficie del cátodo, pero que es amorfa y se puede limpiar del cátodo. En otras palabras, un producto de plomo débilmente asociado o adherente no se forma en un enlace intermetálico de

50 dimensión macroscópica entre el cátodo y el producto de plomo y, por lo tanto, no formará una película de plomo consistente en el cátodo. Por ejemplo, al observar la mayoría de los experimentos (por ejemplo, véase la descripción experimental a continuación), el plomo se forma en una capa esponjosa de baja densidad que apenas estaba unida al cátodo, se desprendió de un cátodo de deposición estática y se puede lavar de la superficie de un cátodo giratorio si la circulación del electrolito es demasiado agresiva. Además, la combinación del ácido alcanosulfónico (por

55 ejemplo, MSA) y el quelante (por ejemplo, EDTA) permitió una recuperación electrolítica estable de plomo sin destrucción significativa del ácido alcano sulfónico (por ejemplo, MSA) y el quelante (por ejemplo, EDTA).

Por lo tanto, debe apreciarse que las baterías de plomo-ácido y los materiales de la batería pueden procesarse como se representa a modo de ejemplo en la Figura 1B triturando o moliendo en primer lugar la batería o los

- materiales de la batería a un tamaño relativamente pequeño (por ejemplo, un tamaño de partícula promedio entre 0,1 y 1 cm, o entre 1 y 3 cm, o entre 3 y 5 cm, o más, en la dimensión más grande), seguido de la eliminación de las piezas de plástico y el ácido de la batería (que se puede reciclar o procesar). El material de desecho de plomo obtenido de este modo contendrá predominantemente plomo de rejilla y plomo de material activo, que después se trata en un recipiente con el disolvente de electroprocesamiento para limpiar el plomo de rejilla y disolver el plomo de material activo. Después de un periodo adecuado de disolución del plomo (o una vez que se haya completado la disolución del plomo de material activo), se puede extraer de la solución el plomo de rejilla sólido que queda limpio, opcionalmente, se puede lavar, y prensar en virutas/lingotes de plomo para producir de este modo un plomo de rejilla que puede reutilizarse directamente o refinarse aún más. La mención de los intervalos de valores en el presente documento tiene la intención de servir como un método abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que se encuentre dentro del intervalo. A menos que se indique lo contrario en el presente documento, cada valor individual se incorpora a la memoria descriptiva como si se hubiera mencionado individualmente en el presente documento.
- 15 La solución enriquecida con iones de plomo obtenida de esta manera puede tratarse para eliminar otros iones diferentes de plomo (por ejemplo, cinc, calcio, estaño, plata, etc.), lo que puede realizarse utilizando una resina de intercambio iónico selectiva, otro adsorbente selectivo, electrodeposición selectiva, cromatografía líquida y/o precipitación. Por supuesto, debe reconocerse que la mencionada etapa también puede realizarse después de la recuperación electrolítica de plomo. Independientemente de cualquier preprocesamiento opcional, la solución enriquecida con iones de plomo se alimenta entonces a un electrolizador para recuperar el plomo en forma metálica. Aunque generalmente se contempla cualquier tipo de electrolizador, los electrolizadores especialmente preferidos incluirán aquellos sin separador o membrana entre el cátodo y el ánodo, y con un cátodo que se mueve con respecto al electrolito. Después de la reducción de los iones de plomo, el proceso producirá un plomo de alta pureza (es decir, al menos un 98% de pureza, o al menos un 99% de pureza, o al menos un 99,5% de pureza). Cuando el electrolizador tiene uno o más electrodos móviles, y especialmente los electrodos de disco giratorio, el plomo se deposita como un plomo adherente, pero sin formación de película.

- Sorprendentemente, los inventores descubrieron que el plomo formado de este modo formaba una matriz mixta microporosa o nanoporosa en la que el plomo formaba estructuras de tamaño micrométrico o nanométrico (típicamente agujas/hilos) que atrapaban parte del disolvente de electroprocesamiento y una cantidad sustancial de hidrógeno molecular (es decir, H₂). Mucho más particularmente, la mencionada matriz tenía un aspecto negro y una densidad aparente notablemente baja. De hecho, en la mayoría de las formas de realización de ensayo experimentales, la matriz flotó sobre el disolvente y tuvo una densidad de menos de 1 g/cm³. Tras prensar la matriz o la aplicación de otra fuerza, la densidad aumentó (por ejemplo, 1-3 g/cm³, o 3-5 g/cm³, o mayor) y apareció un brillo plateado metálico.

- Adicionalmente, se observó inesperadamente que los iones de plomo reducidos no formaban una película firmemente unida en el cátodo, pero podían eliminarse fácilmente del cátodo, simplemente limpiando el cátodo con un material al que se podría adherir el plomo (por ejemplo, plástico, película de plomo, etc.). Por lo tanto, la recuperación de plomo se puede realizar de manera continua. En particular, cuando se empleó un electrodo giratorio o alternativo, los iones de plomo podían reducirse una parte de un electrodo o conjunto de electrodo, mientras que el plomo metálico se puede eliminar de otra parte del electrodo o conjunto de electrodo.

- En aún un aspecto ventajoso adicional de la materia objeto de la invención, también debe reconocerse que el disolvente de electroprocesamiento puede reutilizarse después de que se hayan eliminado cantidades suficientes de plomo a través de reducción. Mucho más particularmente, los inventores descubrieron que tanto el MSA como el EDTA eran notablemente estables en las condiciones utilizadas (véase la sección experimental a continuación), y que el disolvente de electroprocesamiento gastado podía procesarse por procesamiento mecánico (por ejemplo, filtro, centrifugadora, hidrociclón, etc.) para eliminar cualquier sólido, y/o por procesamiento químico (por ejemplo, por precipitación de sulfatos, por ejemplo, para producir sulfato de calcio o estroncio), y/o procesamiento por adsorción (por ejemplo, carbón activado, resina de intercambio iónico, etc.). El disolvente procesado de este modo puede reutilizarse después en el siguiente ciclo de procesamiento de materiales de plomo.

- Con respecto al ácido alcanosulfónico, debe apreciarse que numerosos ácidos alcanosulfónicos se consideran adecuados para su uso en el presente documento. Sin embargo, se prefiere especialmente MSA, ya que este compuesto es respetuoso con el medio ambiente y estable en las condiciones electrolíticas utilizadas. Sin embargo, otros ácidos alcanosulfónicos adecuados incluyen sulfonato de etilo, sulfonato de propileno, sulfonato de trifluorometilo (ácido triflic), ácido sulfámico, etc. En la mayoría de las circunstancias, el MSA u otro ácido alcanosulfónico estará presente en una concentración significativa, típicamente al menos el 1-5% en peso, más

típicamente el 5-15% en peso, incluso más típicamente el 25-50% en peso, y mucho más típicamente entre el 15 y el 35% en peso del disolvente de electroprocesamiento. Por lo tanto, las concentraciones adecuadas típicamente estarán entre el 5 y el 50% en peso, o entre el 20 y el 30% en peso del disolvente de electroprocesamiento. El pH del disolvente de electroprocesamiento es mucho más preferiblemente ácido como se indica anteriormente, y mucho más típicamente entre pH 5-7, o entre pH 1-3, o entre pH 3-5. Visto desde una perspectiva diferente, el pH del disolvente de electroprocesamiento será menor de 7, o igual o menor de 5, o igual o menor de 3.

De manera similar, la naturaleza del quelante puede variar considerablemente. Sin embargo, generalmente se prefiere que el quelante sea un quelante que sea selectivo o preferencial para los cationes divalentes. Por lo tanto, el EDTA puede reemplazarse parcial o completamente por otros agentes quelantes tales como NTA (ácido nitrilotriacético), IDA (ácido iminodiacético), DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético), etc. Independientemente del tipo particular de quelante, se prefiere que el quelante esté presente típicamente en una cantidad de al menos el 0,1-1% en peso, más típicamente el 1-3% en peso, incluso más típicamente el 3-10% en peso, y mucho más típicamente entre el 2 y el 8% en peso del disolvente de electroprocesamiento. Además, se observa que el quelante puede proporcionarse en forma de una sal donde el quelante tiene de otro modo una solubilidad reducida en solución ácida (por ejemplo, Na₂-EDTA). Cabe señalar que las mencionadas concentraciones pueden incluso exceder el límite de solubilidad del quelante. Los disolventes adecuados son preferiblemente acuosos y se prepararán más preferiblemente a partir de agua desionizada. Sin embargo, los codisolventes adicionales también se consideran adecuados e incluyen alcoholes, varios polioles (propilenglicol, polietilenglicol, etc.), abrillantadores, etc.

Por supuesto, debe observarse que el tamaño/dimensiones particulares de la celda electrolítica puede variar considerablemente y que las condiciones específicas del proceso y los parámetros operativos determinarán, al menos en parte, el tamaño y el volumen de la celda electrolítica. En aspectos especialmente preferidos, sin embargo, la celda electrolítica es operativa sin la necesidad de un separador de membrana. Vista desde otra perspectiva, la celda no necesita estar separada en compartimientos de cátodo y ánodo distintos de forma fluida. Además, debe apreciarse que la celda electrolítica solo necesita estar acoplada de manera fluida al recipiente en el que se disuelven y/o limpian los materiales de plomo. Cuando se considera el tratamiento del disolvente de electroprocesamiento, se debe tener en cuenta que el tipo de tratamiento determinará la ubicación de la mencionada unidad de tratamiento, y que el experto en la técnica será fácilmente informado de la ubicación adecuada. Sin embargo, las ubicaciones preferidas son aquellas en las que el tratamiento se realiza sobre el disolvente enriquecido con iones de plomo o el disolvente al menos parcialmente agotado. Como se usa en el presente documento, y a menos que el contexto indique lo contrario, el término "acoplado a" pretende incluir tanto el acoplamiento directo (en el que dos elementos que están acoplados entre sí entran en contacto entre sí) como el acoplamiento indirecto (en el que al menos un elemento adicional se encuentra entre los dos elementos). Por lo tanto, los términos "acoplado a" y "acoplado con" se utilizan como sinónimos.

En otros aspectos contemplados de la materia objeto de la invención, y con respecto adicional a los electrodos en el electrolizador, debe apreciarse que numerosos electrodos se consideran adecuados para su uso en el presente documento. De hecho, se debe apreciar que todos los materiales conductores se consideran adecuados para su uso junto con las enseñanzas en la presente, siempre que los mencionados materiales sean compatibles con las condiciones electroquímicas que se utilizan en el proceso. Por lo tanto, y entre otros materiales contemplados, los ánodos adecuados incluyen diversos metales, ánodos de carbono (típicamente grafito, carbono vítreo o grafeno), matrices que comprenden al menos un polímero y una forma de carbono, y los ánodos especialmente preferidos serán ánodos de titanio, que pueden revestirse con óxido de rutenio (u otro óxido metálico). En particular, se ha encontrado que el aluminio no se disuelve en el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo y, como tal, el aluminio revestido con un material conductor y no pasivante, tal como óxido de rutenio, se contempla como un material de ánodo. Como alternativa, se ha descubierto que los subóxidos de fase de Magneli de titanio (de la fórmula Ti_xO(2x-1), donde x es un número entero entre 4 y 11) son materiales de ánodo estables en electrolitos de composición similar al disolvente de electroprocesamiento y se contemplan para su uso como materiales de ánodo y revestimientos resistentes a la pasivación sobre ánodos.

Sin embargo, más particularmente, los inventores descubrieron que el proceso de recuperación del plomo, cuando se utiliza el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con ión de plomo "conducirá a la formación de una composición de plomo de baja densidad que incluye plomo con una pureza muy alta y que incluye parte del disolvente y del hidrógeno producido en el cátodo. Mucho más particularmente, la mayoría, si no toda la composición de plomo formada de este modo, era de color negro, no estaba depositada ni unida como una película electroquímicamente unida al cátodo, sino que flotaba sobre la superficie en condiciones de agitación moderada a fuerte del disolvente. Cuando se prensó en un volumen más pequeño, el hidrógeno y el disolvente de electroprocesamiento se expulsaron y el plomo restante volvió a tener un aspecto metálico. Inesperadamente, se

encontró que menos del 10% (por ejemplo, entre el 5-9%), más típicamente menos del 7% (por ejemplo, entre el 2-6%), incluso más típicamente menos del 5% (por ejemplo, entre el 1-4%), y mucho más típicamente menos del 3% (por ejemplo, entre el 0,01-2%) del plomo total formado en el cátodo era plomo depositado y fuertemente adherente en el cátodo, mientras que el resto del plomo permaneció en la forma de baja densidad. Sin desear quedar ligado a ninguna teoría o hipótesis, los inventores contemplan que el plomo en los materiales de plomo de baja densidad formó una matriz mixta microporosa o nanoporosa que comprendía filamentos de plomo de tamaño micrómetros o incluso nanométrico para formar un material poroso en el que el hidrógeno y el disolvente quedaron atrapados.

Tras un estudio adicional, los inventores observaron que se podía obtener plomo de alta densidad y alta pureza a partir de múltiples materiales del cátodo, independientemente de la forma del cátodo o del movimiento relativo del disolvente contra el cátodo. Sin embargo, la agitación vigorosa o el movimiento del cátodo en relación con el disolvente de electroprocesamiento simplificó la "recolección" de la composición de plomo flotante de baja densidad. Por lo tanto, y entre otras opciones adecuadas, los materiales de cátodo preferidos incluyen diversos metales, y especialmente aluminio. Como alternativa, se ha descubierto que las matrices de carbono (por ejemplo, grafito, carbono de tipo diamante, grafeno, etc.) que comprenden al menos un polímero y una forma de carbono, subóxidos de fase de Magneli de titanio (de la fórmula $Ti_xO(2x-1)$, donde x es un número entero entre 4 y 11) son materiales de cátodo estables en el disolvente de electroprocesamiento y se contemplan para su uso como superficies de cátodo.

Mientras que la falta de revestimiento típicamente no es deseable en todos o la mayoría de los métodos de electrodeposición, los inventores ahora descubrieron que la mencionada falta de revestimiento permitirá un proceso continuo de reciclaje de plomo en el que el plomo puede eliminarse continuamente del cátodo en un segmento mientras que se forma plomo adicional sobre otro segmento del cátodo. La eliminación del plomo adherente/débilmente asociado se realiza típicamente usando un implemento mecánico (por ejemplo, una superficie de limpieza, una cuchilla u otra herramienta muy cerca del cátodo, etc.), sin embargo, la eliminación también se puede realizar a través de herramientas no mecánicas (por ejemplo, a través de inyección por de un disolvente de electroprocesamiento chorro contra el cátodo, o por aspersión de gas contra el cátodo, etc.). Además, se debe tener en cuenta que la eliminación puede no usar un implemento, sino simplemente hacerse mediante la liberación pasiva del material de plomo de baja densidad del cátodo y la flotación a la superficie de la celda electroquímica (donde un aliviadero o recolección recibirá los materiales de plomo).

Por lo tanto, en al menos algunos aspectos preferidos, el cátodo comprende uno o más cátodos de aluminio con forma de disco que están acoplados de manera giratoria a la celda electrolítica y que están muy cerca del cátodo o cátodos. La Figura 2A es una fotografía de un dispositivo electroquímico experimental a pequeña escala en el que se ponen en contacto materiales de desecho de baterías de plomo-ácido (predominantemente plomo de rejilla y plomo de materiales activos) en un tanque de digestión. Los materiales sólidos se eliminan entonces según sea necesario y el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo se suministra después a la celda electrolítica, donde se depositan los materiales de plomo de baja densidad sobre el electrodo en forma de disco. Según sea necesario en el proceso, al menos una porción del disolvente de electroprocesamiento se suministra a la unidad de recuperación en la que una resina de intercambio iónico y una fase de precipitación eliminan periódicamente los iones de sulfato y otros iones no metálicos. La Figura 2B es una fotografía que muestra una vista más detallada de un par de cátodos en forma de disco y una superficie de limpiador que está posicionada proximalmente a los cátodos para limpiar así el material de plomo de baja densidad de la superficie del cátodo de manera no descamante (es decir, sin levantar una lámina de plomo consistente o una película de plomo consistente del cátodo en un movimiento de tracción). La figura 2C es una representación ilustrativa más esquemática de un electrolizador de acuerdo con la materia objeto de la invención, donde el electrolizador 100 tiene una celda 110 que contiene un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo 112. El ánodo 120 y el cátodo con forma de disco giratorio 130 se disponen, al menos parcialmente, en la celda para entrar en contacto con el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo 112 y para promover la formación de un producto de plomo de baja densidad 142 que es captado por el recolector de plomo 140 (típicamente un limpiador de plástico o una superficie posicionada proximalmente). Muchas particularmente, los inventores se dieron cuenta de que la celda 110 puede funcionar sin una destrucción anódica significativa (menos del 10% de pérdida del quelante por 12 h de funcionamiento continuo) del quelante, incluso en ausencia de una membrana u otro separador. La unidad de acondicionamiento de disolvente 150 se acopla de manera fluida a la celda para recibir el disolvente y proporcionar de nuevo disolvente acondicionado.

Por supuesto, debe apreciarse que la materia objeto de la invención no se limita al uso de un electrodo en forma de disco, sino que, de hecho, todos los electrodos que se consideran adecuados permiten la activación (por ejemplo, el uso de una hoja o superficie de limpieza) o eliminación pasiva (por ejemplo, a través de burbujas, inyección de

disolvente o flotación) de plomo de alta pureza del cátodo. Por lo tanto, los electrodos adecuados pueden configurarse como placas sencillas que pueden ser estáticas con respecto al disolvente o moverse de una manera recíproca, o electrodos que pueden moverse continuamente y que están configurados para permitir la reducción de los iones de plomo en una porción y la eliminación de plomo en otra porción. Por ejemplo, las configuraciones
5 adecuadas de electrodos incluyen discos conductores, cilindros, esferas, correas, etc. Asimismo, debe reconocerse que el número de cátodos puede variar considerablemente, y que mucho más típicamente se operan múltiples cátodos en paralelo (o en serie, especialmente cuando los cátodos son estáticos con respecto al disolvente).

El procesamiento del disolvente se puede realizar de numerosas maneras y puede ser continuo o discontinuo.
10 Mucho más típicamente, el procesamiento del disolvente incluye una etapa de filtrado para eliminar al menos parte de los particulados, una etapa de eliminación de sulfato (por ejemplo, a través de precipitación con cal, ósmosis inversa, intercambio iónico, electroósmosis, división de sal, cromatografía líquida, extracción de líquido/líquido, etc.), y/o una etapa de eliminación de iones metálicos sin plomo (por ejemplo, intercambio iónico). Cuando el proceso se opera en un modo por lotes, se prefiere especialmente la recolección de múltiples flujos de disolvente y, por lo tanto,
15 se puede añadir un tanque de sobretensión o de retención al sistema. Por otro lado, cuando el sistema funciona de manera continua, se pueden combinar múltiples flujos y después procesarlos para reducir la redundancia y el espacio de trazado.

Finalmente, con respecto al plomo de rejilla recuperado del disolvente enriquecido con iones de plomo, se debe
20 tener en cuenta que el plomo de rejilla se puede lavar, compactar, formar en lingotes o refinar adicionalmente para aumentar la pureza cuando se desee. Los materiales plásticos residuales se recogen preferiblemente de la operación de desguace y se reciclan en un flujo de proceso separado utilizando métodos convencionales de reciclaje de plástico.

25 **Datos experimentales y consideraciones**

Todos los métodos descritos en el presente documento pueden realizarse en cualquier orden adecuado a menos que se indique lo contrario en el presente documento, o se contradiga claramente por el contexto. El uso de todos y cada uno de los ejemplos, o el lenguaje ejemplar (por ejemplo, "tal como") proporcionado con respecto a ciertas
30 formas de realización en el presente documento pretende simplemente aclarar mejor la invención y no plantea una limitación en el alcance de la invención reivindicada de otro modo. Ningún lenguaje en la memoria descriptiva debe interpretarse como un inductor de ningún elemento no reivindicado esencial para la práctica de la invención.

En un primer conjunto de experimentos, los inventores investigaron la capacidad de un disolvente para digerir
35 diversos componentes de una batería de plomo-ácido, y en un segundo conjunto de experimentos investigaron la capacidad de electrodepositar o reducir el plomo disuelto (opcionalmente después de la filtración). La digestión de los diversos componentes se realizó inicialmente utilizando solo MSA en concentraciones que variaban del 1-50% en peso. En todas las concentraciones, la mayoría de los óxidos de plomo eran extremadamente solubles. Sin embargo, los inventores no intentaron aislar ni probar las formas insolubles de PbO_2 en el trabajo inicial porque fue
40 rápidamente evidente que el sulfato de plomo ($PbSO_4$) no se digirió muy bien. Aunque era soluble, la concentración general del sulfato de plomo fue baja (de acuerdo con lo medido por la densidad de la solución), la velocidad de la digestión también fue lenta (más de 24 horas), y la digestión requirió agitación y calor. Con la adición de ácido etilendiaminatetraacético disódico (EDTA), tanto la concentración como la velocidad de digestión mejoraron enormemente. La densidad aumentó de 1,2 g/cc a más de 2,1 g/cc. Más importante e inesperadamente, el plomo se
45 electrodepositó/redujo fácilmente de esta solución, en condiciones ácidas y sin la necesidad de una membrana.

En un conjunto preferido de experimentos, la concentración de MSA fue de aproximadamente el 25% en peso (+/-5) de MSA en combinación con aproximadamente el 5% en peso de EDTA disódico. Por ejemplo, una solución típica se compuso de la siguiente manera: 100 l de MSA al 98%, 20 kg de EDTA disódico, el resto de agua cargada hasta
50 un volumen total de 450 l. Sin embargo, las cantidades reales utilizadas pueden variar hasta en un 10%. Particularmente, esta solución fue capaz de digerir aproximadamente 33 kg de materiales de batería mixta en un periodo de 12 horas sin calentamiento o agitación significativa. La densidad inicial fue de 1,1 g/cc y la densidad máxima alcanzada fue de 1,6 g/cc. Debe apreciarse que parte del EDTA no se disolvió (posiblemente debido a alcanzar la concentración de saturación en la solución ácida), y se estima que aproximadamente de 2 a 5 kg del
55 EDTA disódico no se disolvieron completamente y se capturaron como incrustaciones del tanque o en los filtros durante la recirculación. Por lo tanto, en la mayoría de los ejemplos prácticos, los disolventes de electroprocesamiento preferidos incluirán el 20-30% de MSA, el 2-8% de EDTA, con el resto de agua desionizada.

De manera notable, la mayor parte del óxido y el sulfato de plomo son altamente solubles en los disolventes de

electroprocesamiento contemplados, mientras que el plomo metálico (y las aleaciones de plomo sólidas de las rejillas de plomo) no se disuelve y se eliminó de la contaminación; en la mayoría de las condiciones experimentales, se observó una eficiencia de corriente del 60-90% con una baja tensión necesaria. Debido a la disolución selectiva de los materiales activos positivos y negativos (PAM y NAM), se requiere sustancialmente menos energía para el 5 reciclaje general del plomo.

Utilizando una configuración de recuperación como se muestra en la **Figura 2A**, y un área total de cátodos barridos de 0,252 m² y un tamaño de tanque de 10 galones estadounidenses, se obtuvieron los siguientes datos en la Tabla 1 y 2:

10

Tabla 1

Lote	Realización	RPM	Raspador	A	A/m2 de cátodo	Vi	Vf	T
1	1	5,00	encendido	50,00	197,72	3,00	3,50	10,00
1	2	5,00	encendido	100,00	395,44	3,90	4,10	10,00
1	3	5,00	encendido	150,00	593,16	4,40	4,60	10,00
1	4	5,00	encendido	50,00	197,72	3,10	3,40	10,00
2	1	5,00	encendido	150,00	593,16	4,40	4,50	5,00
2	2	5,00	encendido	150,00	593,16	4,50	4,50	5,00
2	3	10,00	encendido	150,00	593,16	4,50	4,60	5,00
3	1	10,00	encendido	100,00	395,44	3,70	3,80	5,00
3	2	10,00	encendido	100,00	395,44	3,80	4,10	5,00
3	3	10,00	encendido	100,00	395,44	3,90	4,10	5,00
3	4	10,00	encendido	215,00	850,20	5,00	5,00	5,00
3	5	2,00	encendido	100,00	395,44	3,80	3,80	5,00
3	6	1,00	al final	93,00	367,76	3,80	3,80	5,00
3	7	1,00	al final	90,00	355,90	3,80	3,80	5,00
4	1	1,00	al final	400,00	1581,76	6,40	6,60	5,00
5	1	1,00	al final	200,00	790,88	4,60	4,60	5,00
5	2		encendido	200,00	790,88	4,80	4,80	5,00
5	3		encendido	200,00	790,88	4,70	4,70	5,00
5	4		encendido	200,00	790,88	4,80	4,80	5,00
5	5		encendido	200,00	790,88	4,60	4,60	6,20
5	6		encendido	200,00	790,88	4,70	4,70	5,00
5	7		encendido	200,00	790,88	4,70	4,70	5,00

Tabla 2

Lote	Realización	g en húmedo	g en seco	9/h	g/Ah	kg/h/m2	Pb (g/l) al inicio	% de CE teórico
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	1,70	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

Lote	Realización	g en húmedo	g en seco	9/h	g/Ah	kg/h/m2	Pb (g/l) al inicio	% de CE teórico
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	274,80	1,37	1,09	6,12	0,36
5	7		20,50	246,00	1,23	0,97	5,58	0,32

Las eficiencias para la deposición se representan en las Figuras 3A-3C, en las que la **Figura 3A** muestra la eficiencia de corriente de la producción de plomo en función de la concentración inicial de plomo a 200 A a una densidad de corriente de 790 A/m² y 1 rpm del cátodo de disco. La **Figura 3B** muestra la eficiencia de la corriente en función de la densidad de corriente del electrodo, y la **Figura 3C** representa la eficiencia de corriente frente a la concentración de plomo.

Como se muestra en la Tabla 3 a continuación, se obtuvo plomo de alta pureza en el cátodo como una matriz mixta microporosa o nanoporosa que tiene una densidad inferior a 1 g/cm³ (flotando sobre la superficie del disolvente).

10 Además, la composición de plomo no se depositó en el cátodo como una película sólida y consistente, sino que se recuperó como un material mixto amorfo blando y compresible que contenía el ácido metanosulfónico e hidrógeno.

Tabla 3

Elemento	Cant.	Límite Det.	Real
Bismuto	ppm, (µg/g)	0,1	1,3
Cobre	ppm, (µg/g)	0,1	1,1
Plomo	ppm, (µg/g)	0,1	Mayor (99,5%+)
Potasio	ppm, (µg/g)	0,5	18
Sodio	ppm, (µg/g)	0,1	0,20
Estaño	ppm, (µg/g)	0,2	30

15 En particular, el material mixto obtenido de este modo fue diferente del plomo esponjoso convencional que normalmente se produce utilizando agentes espumantes o inyección de gas durante el enfriamiento del plomo líquido que se purificó previamente.

20 Para los expertos en la técnica, debería ser evidente que son posibles muchas más modificaciones, además de las ya descritas, sin apartarse de los conceptos de la presente invención en el presente documento. La materia objeto de la invención, por lo tanto, no debe restringirse excepto por las reivindicaciones adjuntas. Además, al interpretar tanto la memoria descriptiva como las reivindicaciones, todos los términos deben interpretarse de la manera más amplia posible y coherente con el contexto. En particular, los términos "comprende" y "que comprende" deben interpretarse en referencia a elementos, componentes o etapas de una manera no exclusiva, indicando que los

25 elementos, componentes o etapas a los que se hace referencia pueden estar presentes, utilizarse o combinarse con otros elementos, componentes o etapas a los que no se hace referencia expresamente. Cuando las reivindicaciones de la memoria descriptiva se refieren al menos a uno de los elementos seleccionados del grupo que consiste en A, B, C,... y N, debe interpretarse que el texto requiere solamente un elemento del grupo, no A más N, o B más N, etc.

REIVINDICACIONES

1. Un método de procesamiento de materiales de plomo a partir de baterías de plomo-ácido, que comprende:
- 5 proporcionar materiales de plomo que comprenden plomo de rejilla y plomo de material activo, en el que el plomo de material activo comprende sulfato de plomo, y poner en contacto los materiales de plomo con un disolvente de electroprocesamiento para disolver selectivamente el plomo de material activo para formar un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo y un plomo de rejilla sólido;
- 10 en el que el disolvente de electroprocesamiento es una solución acuosa de un ácido alcanosulfónico y un quelante, que tiene un pH inferior a 7;
- eliminar al menos parte del plomo de rejilla del disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo; y
- 15 reducir los iones de plomo en el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo en un cátodo para formar un plomo de alta pureza y un disolvente de electroprocesamiento regenerado.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el plomo de material activo no está previamente desulfurado, o en el que el disolvente de electroprocesamiento comprende el ácido alcanosulfónico en una cantidad de entre el 5 y el 50% en peso y el quelante en una cantidad de entre el 0,5 y el 20% en peso, o en el que el cátodo se mueve con respecto al disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo durante la etapa de reducción de los iones de plomo.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la reducción de los iones de plomo se realiza simultáneamente con una etapa adicional de eliminar al menos parte del plomo de alta pureza del cátodo, o en el que la reducción de los iones de plomo se realiza en condiciones que forman una matriz mixta microporosa o nanoporosa con una densidad inferior a 5 g/cm³.
4. El método de la reivindicación 1, que comprende además una etapa de eliminación de sulfato y/o un ión metálico distinto del plomo del disolvente de electroprocesamiento regenerado, o que comprende además una etapa de uso de al menos parte del disolvente de electroprocesamiento regenerado en la etapa de contacto de los materiales de plomo con el disolvente de electroprocesamiento.
- 30
5. El método de la reivindicación 1, en el que las etapas de proporcionar materiales de plomo, poner en contacto los materiales de plomo, eliminar al menos parte del plomo de rejilla, y reducir los iones de plomo se realizan para permitir un procesamiento de manera continua.
- 35
6. Un método para producir de forma continua y electroquímicamente plomo de alta pureza a partir de un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo, que comprende:
- 40 proporcionar un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo, que es una solución acuosa que comprende un ácido alcanosulfónico, un quelante, y tiene un pH inferior a 7;
- proporcionar una celda electrolítica que comprende un ánodo y un cátodo, en el que la celda electrolítica no incluye una membrana u otro separador entre el ánodo y el cátodo;
- 45 reducir los iones de plomo en el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo en un cátodo para formar un plomo adherente de alta pureza y un disolvente de electroprocesamiento regenerado sin una destrucción anódica significativa del quelante, lo que significa menos del 10% de pérdida de quelante por 12 h de funcionamiento continuo;
- eliminar el plomo adherente de alta pureza de una porción del cátodo mientras que los iones de plomo se reducen en otra parte del cátodo;
- 50 poner en contacto al menos parte del disolvente de electroprocesamiento regenerado con materiales de plomo que comprenden plomo de rejilla y plomo de material activo para producir al menos una porción del disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo.
7. El método de la reivindicación 6, que comprende además una etapa de disolver el plomo de material activo en un disolvente de electroprocesamiento para formar de este modo el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo, o que comprende además una etapa de eliminación de sulfato y/o un ión metálico diferente del plomo del disolvente de electroprocesamiento regenerado.
8. El método de la reivindicación 7, en el que el plomo de material activo no está previamente

desulfurado, o en el que el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo incluye un ácido alcanosulfónico en una cantidad de entre el 5 y el 50% en peso y un quelante en una cantidad de entre el 0,5 y el 20% en peso, o en el que el cátodo se mueve con respecto al disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo durante la etapa de reducción de los iones de plomo.

5 9. El método de la reivindicación 7, en el que el plomo de alta pureza tiene una pureza de al menos el 98%, o en el que el plomo adherente de alta pureza se elimina mediante una superficie del recolector de manera no descamante, y en el que se coloca la superficie del recolector próxima al cátodo, o en el que el plomo adherente de alta pureza es una matriz mixta microporosa o nanoporosa que tiene una densidad inferior a 5 g/cm³.

10 10. Un intermedio de producción que comprende (a) un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo que es una solución acuosa que comprende un ácido alcanosulfónico, un quelante, y tiene un pH inferior a 7, en el que el disolvente contiene ácido alcanosulfónico en una cantidad de entre el 5 y el 50% en peso de la solución y el quelante en una cantidad de entre el 0,5 y el 20% en peso de la solución, y (b) plomo de rejilla
15 sólido no disuelto y plomo de material activo disuelto que contiene sulfato de plomo.

11. El intermedio de producción de la reivindicación 10, en el que el ácido alcanosulfónico es ácido metanosulfónico y está presente en una cantidad de entre el 15 y el 35% en peso, o en el que el quelante es EDTA (ácido etilendiaminatetraacético) y está presente en una cantidad de entre el 1 y el 10% en peso, o en el que el
20 plomo de material activo no se desulfuró previamente.

12. Una composición de plomo que comprende plomo sólido que tiene una pureza de al menos el 98%, hidrógeno molecular, y un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo que es una solución acuosa que contiene un ácido alcanosulfónico, un quelante, y tiene un pH de menos de 7, en el que el plomo sólido,
25 el hidrógeno y el disolvente de electroprocesamiento forman una matriz mixta microporosa o nanoporosa que tiene una densidad de menos de 5 g/cm³, en la que el pH del disolvente de electroprocesamiento es menor de 7.

13. La composición de plomo de la reivindicación 12, en la que la matriz mixta tiene una densidad inferior a 3 g/cm³, o en la que la matriz mixta tiene una densidad inferior a 1 g/cm³.

30 14. La composición de plomo de la reivindicación 12, en la que el disolvente de electroprocesamiento comprende un ácido alcanosulfónico en una cantidad de entre el 5 y el 50% en peso, y un quelante en una cantidad de entre el 0,5 y el 20% en peso.

35 15. La composición de plomo de la reivindicación 14, en la que el ácido alcanosulfónico es ácido metanosulfónico, y en la que el quelante es EDTA (ácido etilendiaminatetraacético).

16. Un electrolizador para producir plomo de alta pureza a partir de un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo, en el que el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo es
40 una solución acuosa y comprende un ácido alcanosulfónico, un quelante y tiene un pH inferior a 7, que comprende:

una celda electrolítica que contiene un disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo que comprende un quelante;

45 un ánodo y un cátodo, ambos al menos parcialmente dispuestos en la celda electrolítica para permitir el contacto del ánodo y el cátodo con el disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo, en el que la celda electrolítica no incluye una membrana u otro separador entre el ánodo y el cátodo;

50 un recolector de plomo acoplado operativamente al electrolizador y posicionado proximalmente a una superficie del cátodo y configurado para recolectar el plomo adherente de alta pureza de la superficie del cátodo de manera no descamante, y sin una destrucción anódica significativa del quelante, lo que significa menos del 10% de pérdida de quelante por 12 h de operación continua.

17. El electrolizador de la reivindicación 16, en el que el ánodo es un ánodo de titanio que está revestido con óxido de rutenio, y en el que el cátodo es un cátodo de aluminio.

55 18. El electrolizador de la reivindicación 16, en el que el cátodo está configurado para moverse con respecto al disolvente de electroprocesamiento enriquecido con iones de plomo, o en el que el cátodo es un cátodo con forma de disco giratorio, o en el que el cátodo puede girar a una velocidad eficaz para permitir la formación de plomo adherente de alta pureza en una matriz mixta microporosa o nanoporosa en el cátodo en forma de disco.

19. El electrolizador de la reivindicación 16, que comprende además una superficie del recolector posicionada próxima al cátodo y configurada para eliminar el plomo adherente de alta pureza de manera no descamante, o que comprende además una unidad de acondicionamiento de disolvente que está acoplada de manera fluida a la celda y configurada para permitir la eliminación de sulfato y/o un ión metálico distinto del plomo del disolvente.

5

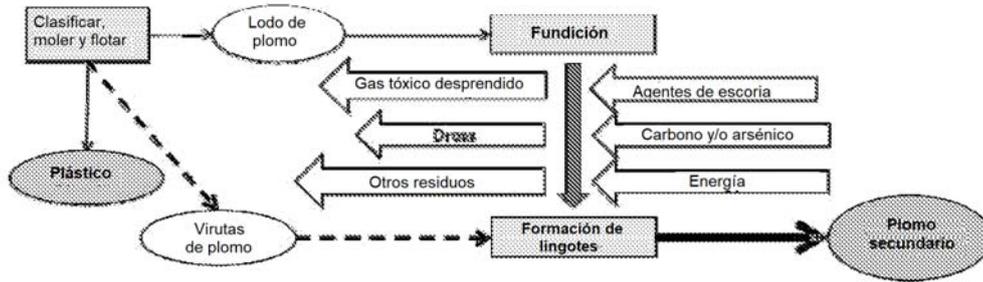


Figura 1A de la técnica anterior

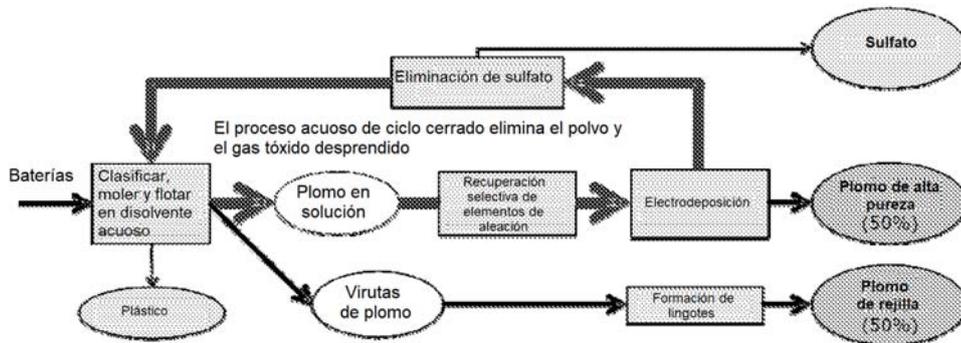


Figura 1B

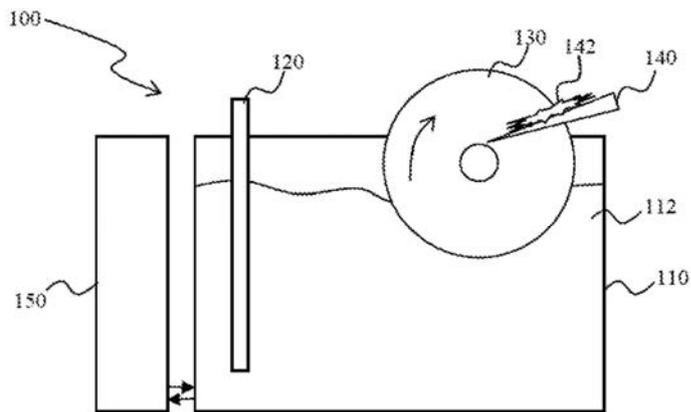
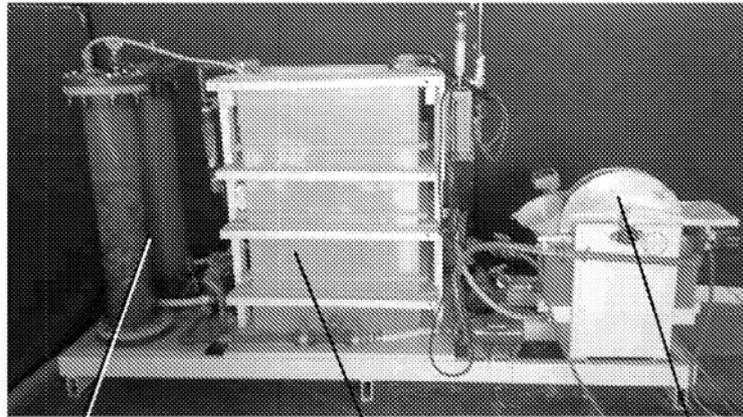


Figura 1C



Recuperación de disolvente
Elimina periódicamente el sulfato acumulado y los iones diferentes de plomo del disolvente.

Tanque de digestión
El disolvente de electroprocesamiento disuelve el plomo de material activo.

Definidor/decapante continuo
El plomo se deposita a partir de iones de plomo del disolvente de electroprocesamiento.

Figura 2A

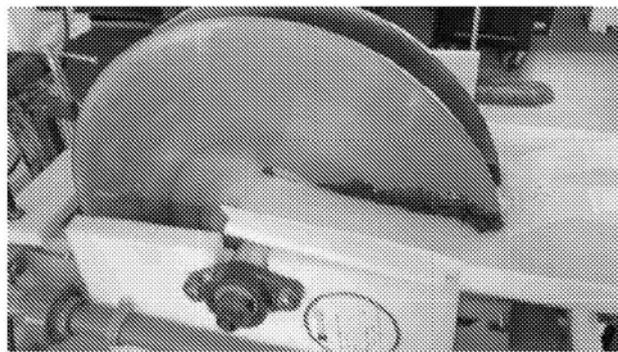


Figura 2B

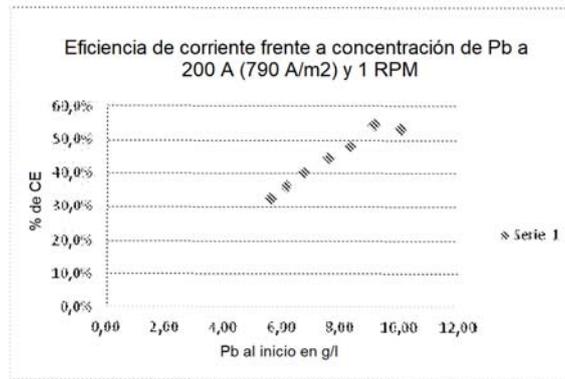


Figura 3A

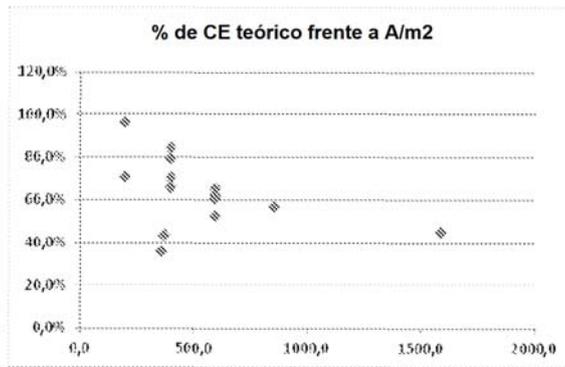


Figura 3B

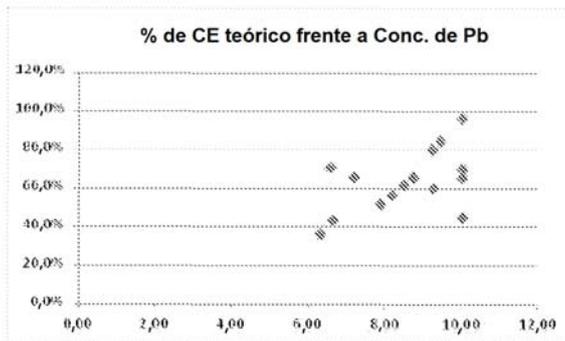


Figura 3C