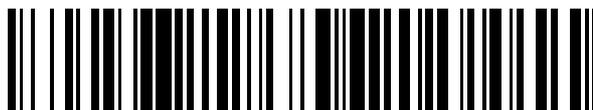


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 792**

51 Int. Cl.:

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)

H01J 9/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2016 E 16162266 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3222736**

54 Título: **Proceso hidrotérmico para el tratamiento del vidrio de plomo con recuperación de metal de plomo, silicatos solubles e insolubles y sílice**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2020

73 Titular/es:
HELLATRON S.R.L. IN LIQUIDAZIONE (100.0%)
Via Monte Rosa, 21
20149 Milano, IT

72 Inventor/es:
MODICA, GIOVANNI

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 770 792 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

Proceso hidrotérmico para el tratamiento del vidrio de plomo con recuperación de metal de plomo, silicatos solubles e insolubles y sílice

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para la recuperación de plomo contenido en la porción trasera (embudo) de las pantallas de tubo de rayos catódicos (CRT, del inglés Cathode Ray Tube) tradicionales.

Estado de la técnica

- 10 La regulación de la UE para Residuos Eléctricos - Electrónicos (WEEE, del inglés Electrical-Electronic Waste) se ha transpuesto en Italia mediante el Decreto Legislativo 151 del 25 de noviembre de 2005 y la colección de televisores CRT antiguos, clasificados como R3, implementados por consorcios y compañías especializadas, ha dado como resultado una recuperación de más de 75,000 toneladas en 2012.

- 15 Los tratamientos que se realizan en televisores antiguos se limitan a la recuperación de materiales plásticos, placas electrónicas, cables eléctricos, bobinas y otros materiales metálicos, mientras que las operaciones en las partes de vidrio, que consisten en una pantalla de vidrio, con un alto contenido de bario y estroncio, y un embudo de vidrio con alto contenido de plomo son limitadas. El contenido mínimo de este metal en el embudo de vidrio asciende al 17%.

Los dos tipos de vidrio se separan utilizando diferentes métodos y la pantalla de vidrio se muele y recicla a precios muy bajos, para ser suministrada a las industrias de cerámica o cristalería.

- 20 El vidrio de plomo, en cambio, se tritura grueso y se somete a volteo, para eliminar los revestimientos internos y externos hechos con materiales tóxicos nocivos. El vidrio limpio generalmente se envía al vertedero, a precios más altos, y rara vez se aplica en el campo de los primeros/segundos materiales. Debe considerarse que, en promedio, se pueden encontrar 15 kg de vidrio en el tubo de rayos catódicos de un televisor, de los cuales 10 incluyen bario y 5 incluyen plomo, y en consecuencia, al menos 0,85 kg de plomo metálico se pueden recuperar en teoría de cada televisor.

- 25 En la bibliografía científica hay algunos artículos sobre el tratamiento del vidrio de plomo. 1) "A novel process utilizing subcritical water to remove lead from wasted lead silicate glass", H. Miyoshi et al., Chemistry Letters, Vol. 33 (2004), No. 8, p. 956. 2) "Development of an eco-friendly material recycling process for spent lead glass using a mechanochemical process and Na₂EDTA reagent", Ryo Sasai et al., Environ. Sci. Technol., Vol. 42 (2008), No. 11, págs. 4159-4164. 3) "Lead extraction from waste funnel cathode-ray tubes glasses by reaction with silicon carbide and titanium nitride", P.G. Yot et al., Journal of hazardous Materials, Vol. 172 (2009), No. 1, pp. 117-123. Todos los procesos descritos en los artículos son estudios básicos y solo el proceso Nulife (7 Fairhills Business Park, Woodrow Way, Irlam, Manchester M44 6ZQ, Reino Unido) se ha utilizado en la industria, a pesar de los problemas relacionados con el alto consumo de energía e impacto ambiental. También Chenglong Zhang et al., ha descrito un proceso relevante para "recuperar el plomo del vidrio del embudo del tubo de rayos catódicos mediante extracción mecanoquímica en disolución alcalina" waste management and research, Vol.31, No. 7, pp. 759-763.

- 35 La solicitud de patente EP2455500A1 describe un proceso hidrotérmico completo para tratar el vidrio de plomo con disoluciones acuosas alcalinas, que reivindica la recuperación de plomo exclusivamente en forma de sulfuro de plomo sólido, en una etapa separada de los silicatos solubles e insolubles. Como se describe en EP 2455500A1, el proceso es efectivo para recuperar de una fase sólida separada el plomo en forma de sulfuro presente en la fase soluble, pero el proceso requiere el uso de Na₂S o H₂S, que son sustancias muy tóxicas que requieren un cuidado especial durante su uso. El sulfuro de plomo (su fórmula es PbS) así obtenido, llamado galena, siempre ha sido la materia prima utilizada para derivar el plomo metálico con procesos pirometalúrgicos que operan a temperaturas muy altas con una coproducción sustancial de dióxido de azufre (SO₂), sustancia altamente contaminante, para convertirse en ácido sulfúrico y neutralizarse y convertirse en sulfatos. En EP 2455500A1, sin embargo, no se menciona el plomo presente en los silicatos insolubles ni las metodologías para su recuperación, por lo que la recuperación de este material no está completa, y el proceso también crea un material sólido que contiene plomo sin indicar ningún destino del mismo. Un proceso relevante también se describe en CH 680 837.

Sumario de la invención

- 50 El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para tratar el vidrio de plomo obtenido de televisores CRT al final de su vida útil. El proceso se realiza completamente en fase acuosa y permite la recuperación completa del plomo presente en el vidrio en forma de metal, mientras que la parte restante del vidrio se transforma y se recupera por separado en forma de silicatos insolubles con cationes polivalentes presentes en la estructura del vidrio y de silicatos solubles de cationes monovalentes presentes en parte en la estructura del vidrio y añadidos en parte durante el tratamiento con la disolución de hidróxido de sodio. La presente invención también proporciona la producción de sílice pura, usando los silicatos solubles obtenidos con el proceso, y la aplicación de esta sílice también para aumentar la relación de sílice/óxido de sodio de los silicatos solubles. Este proceso difiere aún más del descrito en la solicitud de patente EP 2455500A1 ya que recupera el plomo electrolíticamente en forma de metal, también proporciona la

producción de sílice a partir de silicatos solubles y el uso de la misma sílice para aumentar la relación de sílice/óxido de sodio de los silicatos solubles. También proporciona la recuperación del plomo presente en los silicatos insolubles por medio de un proceso electrolítico al operar sobre la masa total de la mezcla de silicatos que resulta de la suma de silicatos solubles e insolubles. Todas estas operaciones, recuperación de plomo como metal, producción de sílice, aumento de la relación sílice/óxido de sodio, recuperación de silicatos insolubles sin plomo no están previstas en el documento EP 2455500A1. El objeto de esta patente es también la metodología implementada para separar el plomo depositado en los cátodos de la celda electrolítica. El desprendimiento del plomo depositado electrolíticamente se implementa sin recurrir a ningún medio mecánico, sino solo por inversión periódica de la polaridad de los electrodos, es decir, el cátodo previamente cubierto con plomo después de la inversión de la polaridad se convierte en el ánodo en el que se descarga oxígeno, lo que elimina el plomo previamente depositado.

Un objeto adicional de esta patente es el método adoptado para extraer cuantitativamente el plomo unido en silicatos insolubles, que se obtienen después del tratamiento del vidrio, mediante un proceso de electrólisis llevado a cabo en la fase mixta líquido/sólido obtenida después del tratamiento del vidrio con la sustancia alcalina. Este nuevo proceso tiene en cuenta el hecho de que la reacción de recuperación electrolítica del plomo ocurre, típicamente, con un rendimiento de corriente inversamente proporcional a la concentración de plomo en la disolución, para reducir el tiempo de electrólisis y evitar la operación con rendimientos de corriente muy bajos, para eliminar el plomo residual presente en la disolución a muy baja concentración, típicamente menos de 2 g/l; finalmente, el objeto de esta patente es una metodología que proporciona la reducción a plomo metálico mediante la adición de cantidades controladas de zinc metálico.

20 Breve descripción de las figuras

La invención se describirá a continuación con referencia a la Figura única, que muestra esquemáticamente el proceso de la invención en forma de diagrama de flujo.

Descripción detallada de la invención

Los objetivos de la presente invención se logran realizando las siguientes operaciones:

- 25 • Ataque con calor del vidrio triturado con una disolución acuosa de hidróxido de sodio muy fuerte para obtener una mezcla que consiste en una fase líquida acuosa que incluye silicatos solubles de cationes monovalentes, plumbita de sodio soluble y silicato de plomo soluble, y una fase sólida insoluble que incluye silicatos de todos los cationes polivalentes presentes inicialmente en el vidrio y parte del plomo.
- 30 • Recuperación de plomo metálico por electrólisis de toda la fase mixta líquido/sólido obtenida después del ataque del vidrio con calor, mediante el uso de una celda electrolítica que opera en circuito cerrado con un mezclador y un filtro.
- Separación de los silicatos insolubles de los solubles al final de la electrólisis.
- Tratamiento de los silicatos solubles con zinc metálico para descomponer el plomo residual, posiblemente aún presente en disolución, por cementación.
- 35 • La fase líquida, que consiste en una disolución de silicatos solubles, forma un primer/segundo material con múltiples aplicaciones.
- Además, la fase líquida se puede tratar con ácido para obtener la separación de óxido de silicio sólido (sílice) y la formación de sales solubles de metales alcalinos del ácido que se usa. La sílice sólida como tal tiene muchos usos, pero también se puede usar dentro del proceso para aumentar la relación $R = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ haciendo que reaccione a 40 una temperatura entre 80 y 95 °C con la disolución de silicatos solubles.
- El proceso electrolítico de recuperación de plomo implica el uso de una celda particular, en la cual la polaridad de los electrodos se invierte periódicamente, para obtener un desprendimiento total del plomo metálico depositado en los cátodos. Además, la celda está hecha para extraer el plomo desprendido de los cátodos junto con el flujo de electrolitos, que transporta la masa de la celda a los filtros para la separación de la fase sólida, que consiste en plomo 45 metálico, y permite el reciclaje de una disolución transparente a la celda electrolítica. Para llevar a cabo la electrólisis con una disolución transparente, a fin de obtener un depósito de plomo muy limpio en el cátodo y extraer al mismo tiempo el plomo presente en los silicatos insolubles, se asocian dos dispositivos con la celda electrolítica y funcionan en circuito cerrado con la celda. El primero es un mezclador, en el que la masa se mantiene en suspensión a la misma temperatura a la que se lleva a cabo la electrólisis. Dentro del mezclador hay una suspensión que consiste en la disolución de silicatos solubles y un sólido, es decir, los silicatos insolubles. Una cantidad predeterminada de la suspensión se extrae continuamente del mezclador y se envía a un filtro. La fase líquida transparente que se separa en el filtro se envía a la celda para su electrolización, mientras que el sólido se recicla en el mezclador. El suministro continuo de líquido a la celda hace que se llene, de modo que un flujo continuo de disolución transparente sale de la celda y se recicla al mezclador. Al operar de esta manera, el plomo presente en la disolución se deposita en la celda 50

electrolítica y la disminución progresiva de la concentración provoca la solubilización del plomo fijado en los silicatos insolubles.

Las etapas esenciales del proceso son las siguientes:

5 La primera operación del proceso de la invención, es el tratamiento del vidrio de plomo con una disolución acuosa de hidróxido de sodio de concentración entre 20 y 50% en peso y una relación en peso entre el vidrio de plomo y el hidróxido de sodio al 100% entre 2,8 y 3,5. El tratamiento se puede llevar a cabo de diferentes maneras pero, dado que se trata de una reacción sólido/líquido, la reacción se facilita si la fase sólida, que consiste en el vidrio de plomo, tiene un tamaño de partícula muy fino y opera a una temperatura superior a 180 °C, preferiblemente entre 200 y 250 C. La finura del tamaño del grano de vidrio acelera la reacción, pero el uso de partículas demasiado finas no es conveniente, ya que son caras de obtener. Un vidrio con un tamaño de grano inferior a 1 mm es suficientemente reactivo para permitir la finalización de la reacción en 120 minutos. Al final de la reacción, se obtiene una disolución transparente que contiene silicatos solubles, plumbita de sodio y silicato de plomo y una masa sólida de silicatos insolubles. La relación en peso entre el vidrio de plomo y el hidróxido de sodio al 100%, para obtener un ataque óptimo del vidrio, está entre 2,8 y 3,5, preferiblemente entre 3,2 y 3,4. La concentración de la disolución alcalina puede variar del 5% al 50%, preferiblemente del 20% al 50% en peso. La temperatura de la reacción es de gran importancia porque debe ser de al menos 200 °C para trabajar con tiempos industrialmente aceptables. Cuando se debe aumentar la relación R entre sílice y óxido de sodio, la masa se agrega con una cantidad medida de sílice al final del ataque alcalino, obteniéndose este compuesto en este proceso con un tratamiento ácido del silicato soluble que se produce. Sin embargo, la sílice también se puede agregar a los silicatos solubles obtenidos al final del tratamiento. La siguiente operación del proceso consiste en la recuperación electrolítica del plomo de la suspensión formada por los silicatos solubles e insolubles. La celda electrolítica puede estar convenientemente hecha de material plástico, mientras que los electrodos, es decir, los cátodos y los ánodos, pueden estar hechos de acero inoxidable, como AISI 304 o 316. Las condiciones de funcionamiento típicas de la electrólisis son: densidad de corriente eléctrica entre 50 y 1000 A/m², preferiblemente entre 100 y 800 A/m², temperatura entre 30 y 80 °C, preferiblemente entre 30 y 75 °C, distancia entre los electrodos de configuración monopolar o bipolar, entre 5 y 40 mm, preferiblemente entre 10 y 30 mm. Durante la electrólisis, se genera oxígeno en el ánodo mientras que el plomo metálico se deposita en el cátodo. Explotando las características típicas de estas reacciones, para obtener el desprendimiento del depósito de plomo metálico, la potencia de DC de la celda se invierte periódicamente, de modo que los cátodos anteriores se convierten en ánodos y viceversa. La inversión de polaridad se lleva a cabo adecuadamente después de un tiempo de electrólisis comprendido entre 10 y 60 minutos, preferiblemente entre 15 y 30 minutos. La electrólisis continúa hasta que el rendimiento actual es aceptable porque, con bajas concentraciones de plomo en disolución, prevalece una reacción secundaria con descarga de hidrógeno en el cátodo. El plomo residual presente en la disolución se elimina totalmente mediante la adición de zinc metálico para obtener, de esta manera, la cementación del plomo como metal, que se reemplaza en la disolución por iones de zinc, es decir, un metal no tóxico.

35 La fase líquida que contiene solo silicato soluble es una materia prima utilizada en muchos campos, como la formulación de cementos especiales, pinturas a base de agua y en la industria del papel y la madera. La misma fase líquida, como se indicó anteriormente, puede tratarse con un ácido, por ejemplo sulfúrico, clorhídrico o carbónico, obteniendo la formación de dióxido de silicio, SiO₂ sólido, y sal de sodio o potasio del ácido que se utiliza. Por lo tanto, es conveniente usar ácidos cuyas sales de sodio o potasio resultantes se pueden comercializar y, por esta razón, es preferible usar ácido carbónico, que genera carbonato de sodio y potasio. La sílice así obtenida, llamada sílice precipitada para distinguirla de la natural, a menudo muy impura, es una sustancia muy pura que tiene varias aplicaciones en las principales industrias. Esta sílice se puede usar convenientemente para aumentar la relación R = SiO₂/Na₂O que caracteriza a los silicatos solubles. Los obtenidos por el proceso descrito en la patente tienen un valor R que oscila entre 1,6 y 1,8. Al añadir una cantidad correcta de sílice, obtenida como se informa en esta patente, a la disolución transparente de silicatos, calentada a una temperatura entre 80 y 95 °C, la sílice se disuelve rápidamente y eventualmente se obtiene un nuevo silicato soluble con un valor R predeterminado, basado en la relación en peso de silicato inicial/sílice añadida. Comercialmente, casi siempre cuanto mayor es la relación de silicatos solubles R, mayor puede ser su valor.

50 El objeto de la invención se puede entender mejor con las descripciones recogidas en los ejemplos que no deben entenderse como exhaustivas al describir el potencial de la invención.

Ejemplo 1

Se cargan las siguientes masas en un autoclave: 600 kg de plomo de vidrio triturado, con un tamaño de partícula inferior a 1 mm, 180 kg de hidróxido de sodio sólido puro al 99,9% y 420 kg de agua. El vidrio de plomo utilizado tenía un contenido de PbO del 18,31% en peso, determinado por difracción de rayos X, igual al 17% de Pb expresado como metal. La masa se calentó a 205 °C y se agitó durante dos horas. La presión autógena registrada fue de 16 bar. Al final de la reacción, la masa se enfrió y se diluyó con 900 litros de agua. Se encontraron 102 kg de plomo, expresado como metal, en la suspensión resultante.

60 La suspensión se transfirió a un mezclador y se mantuvo bajo agitación constante a una temperatura de 55-60 °C. La suspensión se envió continuamente a un filtro para separar la fase sólida, constituida por silicatos insolubles, de parte de la fase líquida, que consiste en silicatos solubles de sodio y potasio. La fase sólida separada se recicló en el

mezclador mientras que la fase líquida separada se envió a una celda electrolítica para recuperar el plomo catódicamente en forma de metal. La fase líquida, después de pasar a través de la celda, se recicló en el mezclador para mezclarla con la fase sólida y se envió nuevamente al filtro. Todas estas operaciones son necesarias porque en la suspensión, obtenida después de la disolución del vidrio, existe un equilibrio entre la concentración de plomo presente en la fase líquida y el plomo presente en la fase sólida, de modo que al proceder con la electrólisis, la concentración de plomo en la disolución disminuye y el plomo presente en la fase sólida pasa gradualmente a la líquida. De esta forma, se puede recuperar prácticamente el total del plomo presente en las dos fases.

La celda electrolítica funciona a una densidad de corriente de 450 A/m² con un rendimiento actual total del 70-75%. El tanque de la celda electrolítica estaba hecho de polipropileno y equipado con electrodos de acero inoxidable AISI 304. La polaridad de los electrodos se invierte cada 15 minutos, por lo que se obtiene la separación automática del plomo depositado. El plomo metálico se ha recogido en el fondo de la celda, que tenía la forma adecuada de una tolva, para facilitar su extracción desde el fondo con un flujo de electrolito producido por una bomba. La suspensión se transportó a un hidrociclón, obteniendo así la separación de una fracción sólida húmeda compuesta de plomo metálico y una fracción líquida que se ha reciclado en la celda electrolítica y luego de esta al filtro mezclador. La reacción de electrólisis se detuvo cuando la concentración de plomo en la disolución fue estable en torno a 1,0-1,5 g/l. Teóricamente es posible recuperar todo el plomo de la disolución por electrólisis, pero esta ruta no es económicamente ventajosa cuando el plomo está presente en bajas concentraciones, ya que la reacción secundaria catódica que genera hidrógeno se vuelve predominante.

Para recuperar todo el plomo presente en la disolución y obtener silicatos solubles exentos de este ion, la disolución final se trató con una cantidad medida de zinc metálico, obteniendo así la cementación del plomo como un metal sobre zinc que, a su vez, se pasa en la disolución reemplazando así el plomo. De esta manera, prácticamente todo el plomo se puede eliminar de la disolución de silicato con costes reducidos. La disolución final de silicatos solubles se purificó finalmente eliminando las impurezas sólidas que consisten en plomo metálico y posible exceso de zinc metálico por filtración. La masa total de silicatos solubles obtenidos ascendió a 1500 kg y tenía una densidad de 1,304 g/ml, un contenido de sólidos del 31,7% en peso y una relación R de SiO₂/Na₂O, expresada en moles, de 1,70. La fracción insoluble separada que contenía los silicatos insolubles tenía un contenido de plomo residual inferior al 0,2% en peso y su composición se puede expresar con la siguiente fórmula, expresada en moles:

$$\sum (\text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = \text{SiO}_2.$$

Dicho material apareció como un polvo muy fino, el 80% del cual con un tamaño de partícula de aproximadamente 20 µm, y la parte restante de aproximadamente 2 µm. Su particular finura lo hace adecuado para las más variadas aplicaciones, por ejemplo, como carga en pinturas a base de agua, primer/segundo material para la producción de cementos, cerámicas, vidrio y materiales abrasivos. La cantidad total recuperada de plomo metálico, ya sea por electrólisis o por cementación sobre zinc, asciende a 101,85 kg con una eficiencia de recuperación del 99,85%. El plomo faltante requerido para equilibrar se encuentra en el silicato separado al final de la electrólisis.

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, con las diferencias de que la masa se enfría y se diluye con 600 litros de agua al final de la reacción de ataque alcalino en el vidrio triturado. Al operar como se describe en el Ejemplo 1, se obtuvieron eventualmente 1200 kg de silicato soluble con una concentración de 37% en peso, una densidad de 1,38 g/ml y un valor de R = 1,7. La recuperación de plomo metálico y de silicatos insolubles fue la misma que la indicada en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, con las diferencias de que el tiempo de la reacción de ataque alcalino en el vidrio se redujo a 1 hora y 30 minutos, pero la temperatura se elevó a 215-218 °C. La masa de reacción se diluyó con 400 kg de agua, obteniéndose eventualmente 1000 kg de silicato soluble con una concentración de 41,9% en peso, densidad de 1,43 g/ml y R = 1,8 (por moles). La recuperación del plomo metálico fue superior al 99,84%. Además, la reacción de electrólisis se llevó a cabo con una densidad de corriente de 700 A/m², con una reducción del 15% del tiempo para la recuperación electrolítica del plomo sin cambios significativos en la eficiencia actual.

Ejemplo 4

Se introdujeron en un autoclave 1500 kg de una disolución transparente de silicatos solubles, obtenida como se ha descrito en el Ejemplo 1, que tiene una concentración de 31,7% en peso de silicatos solubles con una relación de SiO₂/Na₂O en moles de 1,70. La masa se calentó hasta 90 °C y se introdujo CO₂ gaseoso manteniendo una presión de 10 atm. La introducción de CO₂ se suspendió cuando el pH de la masa se estabilizó al valor de 7-7,2 y la presión se mantuvo constante. La reacción de silicato de sodio con CO₂ conduce a la formación de sílice sólida (SiO₂) y carbonato de sodio en disolución. Se separaron 295 kg de sílice seca (SiO₂) por filtración desde la masa obtenida.

Ejemplo 5

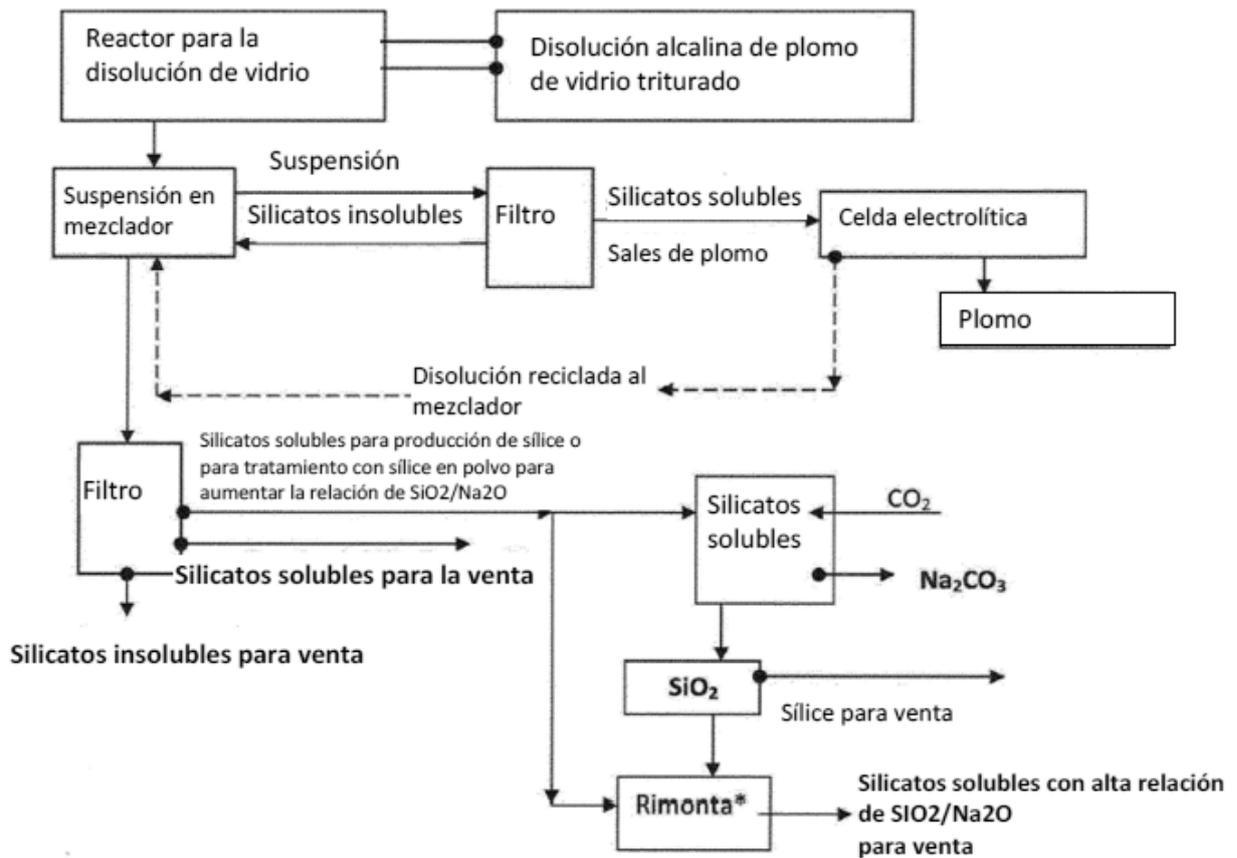
5 Se introdujo una masa de 1500 kg de silicatos solubles obtenidos como se ha descrito en el Ejemplo 1, en un reactor equipado con agitador y se mantuvo a una temperatura de 95 °C. La masa se añadió en 1 hora con 52 kg de sílice obtenida como se ha descrito en el Ejemplo 4. Se recuperó eventualmente una disolución de silicatos solubles, en la que la relación $R = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ es igual a 2 moles con respecto al valor inicial de 1,70.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para recuperar plomo en forma de metal, silicatos solubles e insolubles, sílice y silicatos solubles, a partir del vidrio de plomo resultante de la eliminación de televisores con tubo de rayos catódicos, incluyendo el proceso las siguientes operaciones:
- 5 a) ataque con calor a una temperatura superior a 180 °C de vidrio triturado con una disolución acuosa de hidróxido de sodio de concentración entre 20 y 50% en peso y una relación en peso entre el vidrio de plomo y el hidróxido de sodio al 100% de entre 2,8 y 3,5, para obtener una suspensión que consiste en una fase líquida que incluye silicatos solubles, plumbita de sodio y silicato de plomo soluble, y una fase sólida insoluble que consiste en silicatos de todos los cationes polivalentes y parte del plomo originalmente presente en el vidrio de plomo;
- 10 b) tratar la fase líquida de la suspensión en una celda electrolítica para recuperar el plomo en forma de metal y para obtener una disolución de silicatos solubles y los silicatos insolubles en estado sólido sin plomo;
- c) posible tratamiento del silicato soluble con un ácido para formar sílice insoluble; y
- d) reacción de la sílice con los silicatos para aumentar la relación de sílice/óxido.
- 15 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación en peso entre el vidrio de plomo y el hidróxido de sodio al 100% está entre 3,2 y 3,4.
3. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la operación de ataque de vidrio se lleva a cabo con la disolución acuosa de hidróxido de sodio a una temperatura superior a 200°C.
- 20 4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la masa resultante del ataque alcalino de vidrio de plomo se somete a electrólisis para recuperar plomo metálico, una disolución de silicatos solubles y una de silicatos insolubles, todos libres de plomo.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la celda electrolítica utilizada en la operación b) opera en serie con un mezclador y un filtro, de modo que la celda recibe silicatos solubles mientras que los insolubles se reciclan en el mezclador.
- 25 6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la operación b) la masa se somete a electrólisis en una celda en la que se invierte periódicamente la polaridad de los electrodos, para obtener el desprendimiento de plomo de la superficie del cátodo y la extracción del mismo desde el fondo de la celda.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución de silicatos solubles sin plomo se añade con un ácido, para formar sílice insoluble y una mezcla de sales solubles obtenidas del ácido que se usa.
- 30 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la sílice así obtenida se hace reaccionar con la disolución de silicatos solubles formada en el proceso, para aumentar la relación de sílice/óxido de sodio.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la masa de silicatos solubles obtenida al final de la reacción de electrólisis se añade con zinc metálico para eliminar el plomo residual en disolución por la reacción de cementación sobre zinc metálico.
- 35

Figura 1

Proceso de tratamiento para vidrio de plomo



**Rimonta* = Tratamiento de una disolución de silicato de sodio con sílice en polvo para aumentar la relación de SiO₂/Na₂O