

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 855 501**

51 Int. Cl.:

C01F 7/00	(2006.01) H01M 12/08	(2006.01)
C01F 7/02	(2006.01) B60L 3/00	(2009.01)
C01F 7/04	(2006.01) B60L 50/64	(2009.01)
C01F 7/14	(2006.01) B60L 58/16	(2009.01)
C22B 21/00	(2006.01)	
H01M 6/52	(2006.01)	
H01M 8/083	(2006.01)	
H01M 8/06	(2006.01)	
H01M 10/54	(2006.01)	
H01M 12/06	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2015** **PCT/IL2015/050399**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015** **WO15159288**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2015** **E 15779173 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2020** **EP 3132491**

54 Título: **Métodos para la regeneración de disolución alcalina acuosa**

30 Prioridad:

13.04.2014 US 201461978914 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2021

73 Titular/es:

PHINERGY LTD. (100.0%)
2 Yodfat Street
7129106 Lod, IL

72 Inventor/es:

TZIDON, AVIV;
WEAVER, MARK;
YAKUPOV, ILYA;
TZIDON, DEKEL;
YADGAR, AVRAHAM y
MENEGAZZO, NICOLA

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 855 501 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

Métodos para la regeneración de disolución alcalina acuosa

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a la regeneración de disoluciones que comprenden iones de metales. Específicamente, la invención se refiere a la regeneración de disoluciones alcalinas tales como disoluciones de electrolito gastado que comprenden iones de metales, tales como disoluciones de electrolito alcalino usadas en baterías de metal/aire o en generadores de hidrógeno.

Antecedentes de la invención

Las fuentes de energía electroquímicas de metal-aire, particularmente las baterías de Al-aire y las pilas de combustible con electrolito alcalino, son adecuadas para vehículos eléctricos, vehículos aéreos no tripulados (VANT), fuente de alimentación de reserva y emergencia y otras aplicaciones.

El sistema de metal-aire con electrolito alcalino tiene una gran capacidad electroquímica (aproximadamente 8 kWh/kg). Sin embargo, durante el funcionamiento de las baterías de metal-aire, se acumulan productos de la disolución de ánodos de metales en el electrolito, reduciendo de ese modo la eficiencia de la batería de metal-aire. Por consiguiente, tras un determinado tiempo de funcionamiento, la disolución de electrolito debe reemplazarse o regenerarse.

Uno de los modos para regenerar el electrolito es inducir la precipitación de los productos de la disolución del ánodo de aluminio en forma de trihidróxido de aluminio (ATH) sólido y la eliminación de ATH mediante filtración. Sin embargo, la completa regeneración de la disolución alcalina mediante este método no siempre es posible. Por consiguiente, existe la necesidad de un método para eliminar los productos de la disolución de aluminio a partir de las disoluciones de electrolito alcalino lo más completamente posible y preferiblemente en forma de subproductos valiosos.

Además del ATH mencionado anteriormente, un grupo de subproductos deseados en los que puede convertirse el aluminio disuelto son los hidróxidos de metales laminares (LMH). Los LMH consisten en nanocapas de hidróxidos de metales con carga positiva y aniones entre capas y moléculas de agua entre capas. Los hidróxidos de metales laminares se usan en la industria para intercambiadores iónicos, catalizadores, antiácidos, materiales magnéticos, formulaciones de liberación controlada, productos farmacéuticos y materiales de refuerzo de polímeros, y electrodos transparentes y dispositivos optoelectrónicos.

Los LMH pueden clasificarse en tres categorías según la estructura y el tipo de coordinación metal-ligando. Uno es hidróxido doble laminar (LDH), que puede representarse por una fórmula general de $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ (M^{2+} : metal divalente, M^{3+} : metal trivalente, A: anión huésped entre capas, $0 < x < 1$, m y n números enteros). El LDH a modo de ejemplo es la hidrotalcita mineral que se produce de manera natural (HTC), que también se denomina hidroxycarbonato de magnesio y aluminio hidratado, y está representada generalmente por la fórmula química: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. La HTC ha encontrado uso industrial en las siguientes áreas de aplicación.

- Productos farmacéuticos (antiácido)
- Aditivo de polímeros (eliminador de ácidos, retardante de la llama)
- Catalizador o soporte de catalizador
- Adsorbente
- Material de intercambio iónico

Junto con la HTC descrita anteriormente, existen otros compuestos de LDH y se han descrito en la bibliografía técnica. La característica definitoria de estos materiales es una estructura laminar en la que las láminas de hidróxidos de metales mixtos están separadas por una región de hueco entre capas que contiene moléculas de agua y un compuesto con carga negativa (anión), tal como carbonato (CO_3^{2-}). En la figura 12 se muestra una representación de esta estructura.

Los aniones con carga negativa en el hueco entre capas actúan como sitios de equilibrado de carga para compensar la carga positiva inducida por la presencia de, por ejemplo, átomos de Al^{+3} en una estructura que originalmente contiene únicamente átomos de Mg^{+2} . El carbonato es el anión que se produce en la forma natural del mineral de HTC. Sin embargo, puede prepararse HTC sintética con cualquier ion negativo en la capa intermedia (OH^{1-} , Cl^{1-} , NO_3^{1-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc.). También es posible reemplazar los cationes primarios (Mg y Al) por otros iones de metales

de la misma carga +2 o +3, tales como los iones de Ca, Zn, Fe, Ni, La, etc.

Otra propiedad de los materiales de LDH es que el anión entre capas puede reemplazarse por un anión alternativo mediante un procedimiento conocido como intercambio aniónico. Esto permite que se incorpore un anión objetivo, tal como arsenato (AsO_4^{3-}) o cromato (CrO_4^{2-}), en la estructura de HTC mediante intercambio o absorción a partir de un medio acuoso. Esta propiedad formó la base para el producto absorbente para el tratamiento de aguas Sorbplus®, de Alcoa Industrial Chemicals. Todas las aplicaciones industriales actuales de los compuestos de las familias de HTC y LDH se basan en material producido de manera sintética.

10 Sumario de la invención

En una realización, esta invención proporciona un sistema para el tratamiento de una disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A disueltos, comprendiendo dicho sistema:

- 15 • al menos un depósito;
- medios de separación sólido-líquido;
- 20 • medios de concentración;
- medios de agitación;
- entrada para la adición de reactivos sólidos y líquidos;
- 25 en el que dicho sistema consume dicha disolución residual alcalina acuosa; y en el que dicho sistema produce una disolución alcalina acuosa regenerada que comprende una cantidad reducida de iones de hidróxido de metal A disueltos, o en el que dicho sistema produce una disolución alcalina acuosa regenerada libre de iones de hidróxido de metal A disueltos.

30 En una realización, esta invención proporciona un sistema para el tratamiento de una disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A, comprendiendo el sistema:

- al menos un depósito;
- 35 • medios de separación sólido-líquido;
- medios de concentración;
- medios de agitación;
- 40 • una entrada para la adición de reactivos sólidos y líquidos;

en el que el sistema consume, como materia prima, una disolución residual alcalina acuosa rica en aluminato; y en el que el sistema produce una disolución alcalina acuosa regenerada que comprende una cantidad reducida de aluminatos disueltos o que está libre de aluminatos disueltos.

45 En una realización, esta invención proporciona un método para el tratamiento de una disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A disueltos, comprendiendo dicho método:

50 ◦ proporcionar un sistema que comprende:

- al menos un depósito;
- 55 • medios de separación sólido-líquido;
- medios de concentración;
- medios de agitación;
- 60 • una entrada para la adición de reactivos sólidos y líquidos;

◦ introducir una disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A disueltos en dicho sistema;

◦ producir y separar hidróxidos de metal A sólidos, LDH o una combinación de los mismos a partir de dicha disolución residual y reducir la cantidad de iones de hidróxido de metal A disueltos en dicha disolución residual, produciendo de ese modo una disolución alcalina acuosa regenerada que comprende una cantidad reducida de iones de hidróxido de metal A disueltos o que está libre de iones de hidróxido de metal A disueltos.

En una realización, esta invención proporciona un método para el tratamiento de una disolución residual alcalina acuosa que comprende aluminatos, comprendiendo el método:

◦ proporcionar un sistema que comprende:

- al menos un depósito;
- medios de separación sólido-líquido;
- medios de concentración;
- medios de agitación;
- una entrada para la adición de reactivos sólidos y líquidos;

◦ introducir una disolución residual alcalina acuosa que comprende aluminatos en el sistema;

◦ producir y separar ATH, LDH o una combinación de los mismos a partir de la disolución residual y reducir la cantidad de aluminatos en la disolución residual, produciendo de ese modo una disolución alcalina acuosa regenerada que comprende una cantidad reducida de aluminatos disueltos o que está libre de aluminatos disueltos.

En una realización, esta invención proporciona un método para el tratamiento de una disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A disueltos e iones de metal B, comprendiendo dicho método precipitar LDH a partir de dicha disolución residual alcalina acuosa.

En una realización, esta invención proporciona un método para el tratamiento de una disolución residual alcalina acuosa que comprende aluminatos e iones de metal B, comprendiendo el método precipitar LDH a partir de la disolución residual alcalina acuosa.

En una realización, esta invención proporciona un sistema para la producción de energía, comprendiendo el sistema una unidad de producción de energía y un sistema para el tratamiento de una disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A, en el que la unidad de producción de energía comprende un cátodo, un ánodo y una disolución de electrolito, en el que el ánodo comprende un metal o una aleación de metales y en el que la aleación comprende los metales A y B.

Breve descripción de los dibujos

El contenido considerado como la invención se destaca particularmente y se reivindica claramente en la parte concluyente de la memoria descriptiva. La invención, sin embargo, tanto en su organización como en su método de funcionamiento, junto con los objetos, las características y las ventajas de los mismos, pueden entenderse mejor haciendo referencia a la siguiente descripción detallada cuando se lea con los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es un diagrama de flujo que muestra la reacción química de Al o aleación de Al con disolución alcalina. El “precipitado sólido” se refiere a trihidróxido de aluminio (ATH).

La figura 2 es un diagrama de flujo que muestra la reacción electroquímica de Al o aleación de Al con disolución alcalina. El “precipitado sólido” se refiere a trihidróxido de aluminio (ATH).

La figura 3 es un diagrama de flujo que muestra la formación de un “nuevo compuesto de metal” a partir de disoluciones alcalinas que comprenden aluminato. El “compuesto de metal” se refiere a iones de metal B de esta invención. El “precipitado sólido” se refiere a trihidróxido de aluminio (ATH). El “nuevo compuesto de metal” se refiere a la formación de LDH.

La figura 4 es un diagrama de flujo que muestra la formación de “nuevo compuesto de metal” a partir de disoluciones de electrolito gastado que comprenden aluminato. El “compuesto de metal” se refiere a iones de metal B de esta invención. El “precipitado sólido” se refiere a trihidróxido de aluminio (ATH). El “nuevo compuesto de metal” se refiere a la formación de LDH.

La figura 5 es un diagrama de flujo que muestra el procedimiento de regeneración en dos etapas de una disolución

alcalina.

La figura 6 es un diagrama de flujo que muestra el procesamiento por etapas de la disolución de electrolito gastado.

- 5 La figura 7 es un diagrama de flujo que muestra un procedimiento en el que la disolución de electrolito gastado se somete a redigestión antes de los tratamientos posteriores.

La figura 8 es un diagrama de flujo que muestra esquemas del tratamiento por etapas en el que la primera etapa es la adición de un compuesto de metal en lugar de hidrólisis.

- 10 La figura 9 es un diagrama de flujo que muestra un tratamiento por etapas que incluye las etapas de: redigestión del electrolito gastado (opcional), hidrólisis y reacción con aditivo de compuesto de metal; mientras que se aplica un codisolvente en la etapa de hidrólisis con el fin de mejorar la eficiencia del procedimiento.

- 15 La figura 10 es un diagrama de flujo que muestra un tratamiento por etapas que incluye las etapas de: redigestión del electrolito gastado (opcional), hidrólisis, reacción con aditivo de compuesto de metal y la etapa final de reconcentración (mediante evaporación parcial de agua) con el fin de corregir la concentración de electrolito regenerado antes de su uso en la batería.

- 20 La figura 11 es un diagrama de flujo que muestra un tratamiento por etapas que incluye las etapas de: redigestión del electrolito gastado (opcional), hidrólisis, reacción con aditivo de compuesto de metal y la etapa final de reconcentración mediante el procedimiento de ósmosis directa en el aparato de membrana, frente al flujo de electrolito gastado que a continuación se dirige al tratamiento de hidrólisis.

- 25 La figura 12 es una representación de la estructura de hidrotalcita.

La figura 13 es una presentación esquemática del sistema adecuado para esta invención, que comprende una unidad de producción de energía y una unidad de regeneración de electrolito, en el que el aluminio metálico, consumido en la unidad de producción de energía, se elimina del sistema en forma de ATH;

- 30 La figura 14 es una presentación esquemática del sistema adecuado para esta invención, que incluye una entrada para los iones de metal B de esta invención y una salida para LDH.

- 35 Se apreciará que, por simplicidad y claridad de ilustración, los elementos mostrados en las figuras no se han dibujado necesariamente a escala. Por ejemplo, las dimensiones de algunos de los elementos pueden exagerarse en relación con otros elementos por claridad. Además, cuando se considere apropiado, los números de referencia pueden repetirse entre las figuras para indicar elementos correspondientes o análogos.

40 Descripción detallada de la presente invención

40 Descripción del procedimiento

- 45 En la siguiente descripción detallada, se exponen numerosos detalles específicos con el fin de proporcionar una comprensión completa de la invención. Sin embargo, los expertos en la técnica entenderán que la presente invención puede ponerse en práctica sin estos detalles específicos. En otros casos, no se han descrito con detalle métodos, procedimientos y componentes bien conocidos para no complicar la presente invención.

- 50 En una realización, esta invención proporciona un método y describe un sistema que permite regenerar por completo una disolución alcalina después de su utilización en un procedimiento de producción de energía (electrolito gastado) o en un procedimiento químico, en el que la disolución de electrolito regenerada está libre de productos de utilización (tales como aluminatos), y en el que los productos de utilización se separan en forma de productos químicos puros valiosos (LDH y ATH).

- 55 Un aspecto de esta invención es que, según el método propuesto, se logra una completa regeneración del electrolito gastado. Completa regeneración significa que el electrolito regenerado tiene una concentración de álcali libre restablecida al mismo nivel que estaba antes de su utilización en la batería o el generador de hidrógeno (o en un procedimiento químico), y los productos de utilización (tales como aluminatos) se eliminan por completo de la disolución regenerada (a diferencia de otros métodos de regeneración de disolución alcalina, tales como, por ejemplo, la regeneración de los líquidos del procedimiento de Bayer). La completa regeneración, según un aspecto
60 de esta invención, es posible debido a la utilización de una reacción química irreversible entre los productos de utilización (tales como aluminatos) con óxido de metal, que da como resultado la formación de LDH y libera el álcali libre. Esta etapa del método aparece en las figuras dadas a conocer y se describe con detalle a continuación en el presente documento.

- 65 En una realización, si se desea separar parte del producto de utilización (tal como aluminato) en forma de hidróxido (tal como ATH), entonces puede aplicarse hidrólisis, o hidrólisis asistida por codisolventes, antes de la etapa de

formación de LDH. Esto permite la reducción de la cantidad de óxido de metal necesaria para la formación de LDH y permite obtener los subproductos LDH y ATH en la razón deseada entre los mismos.

En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de LDH a partir de una disolución alcalina que comprende iones de metales alcalinos y no alcalinos. En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de LDH a partir de materiales formados en una disolución de electrolito de una batería de metal-aire. En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento de regeneración de disolución de electrolito para su uso posterior, comprendiendo el procedimiento la formación de LDH a partir de electrolito usado y la separación de LDH a partir del electrolito. Una vez que se separa el LDH a partir del electrolito, el electrolito puede reutilizarse en una batería de metal-aire. Según este aspecto y en una realización, la formación de LDH que comprende iones de metales procedentes del metal en el ánodo y la separación del mismo a partir de la disolución de electrolito reducen la cantidad de iones de metales presentes en el electrolito usado. La separación de tales iones de metales a partir del electrolito da como resultado una disolución de electrolito que tiene una baja concentración de iones de metales (que habían precipitado) y, por tanto, puede reutilizarse como electrolito en la batería. "Iones de metales" que habían precipitado se refiere a los iones de metales no alcalinos presentes previamente en la disolución, por ejemplo, iones de Al.

Una ventaja de los procedimientos de la presente invención es que el LDH formado puede usarse para una de las numerosas aplicaciones de LDH, tal como se describió anteriormente en el presente documento. Simultáneamente, el electrolito puede reutilizarse, ya que ahora se reduce la cantidad de contaminantes de hidróxido contenidos en el mismo (separados a partir del mismo en forma de LDH), y se ha vuelto a formar el compuesto alcalino deseado. Por tanto, el funcionamiento de las baterías de metal-aire según los procedimientos de la invención es más eficiente, ya que se reutiliza el electrolito. Además, produce materiales de LDH valiosos.

En una realización, esta invención proporciona un método para la producción de LDH, comprendiendo dicho método:

- proporcionar un metal A;
- disolver dicho metal A en una disolución alcalina de tal manera que dicho metal A forme iones de metal A en dicha disolución alcalina;
- opcionalmente, precipitar la parte de metal A disponible en la disolución como hidróxido;
- separar dicho hidróxido;
- añadir iones de metal B a dicha disolución alcalina para inducir la precipitación de LDH;
- separar dicho LDH a partir de dicha disolución alcalina; y
- opcionalmente, secar dicho LDH.

En una realización, esta invención proporciona un método para la producción de LDH, comprendiendo dicho método:

- proporcionar una aleación de metales en el que dicha aleación comprende los metales A y B;
- disolver dicha aleación de metales en una disolución alcalina de tal manera que los metales A y B formen iones de metal A e iones de metal B en dicha disolución alcalina, seguido de precipitación de LDH;
- separar dicho LDH a partir de dicha disolución alcalina; y
- opcionalmente, secar dicho LDH.

En una realización, esta invención proporciona un método para la producción de hidróxidos dobles laminares (LDH) a partir de un procedimiento electroquímico, comprendiendo dicho método:

- proporcionar una celda electroquímica que comprende un cátodo, un ánodo y una disolución de electrolito, en el que dicho ánodo comprende un metal A;
- hacer funcionar dicha celda electroquímica de tal manera que el metal A forme iones de metal A en dicha disolución de electrolito;
- opcionalmente, transferir dicha disolución de electrolito a una unidad de regeneración;

- opcionalmente, precipitar la parte de metal A disponible en la disolución como hidróxido;
- separar dicho hidróxido; añadir iones de metal B a dicho electrolito para inducir la precipitación de LDH;
- 5 • separar dicho LDH a partir de dicha disolución de electrolito; y
- opcionalmente, secar dicho LDH.

En una realización, esta invención proporciona un método para la producción de hidróxidos dobles laminares (LDH) a partir de un procedimiento electroquímico, comprendiendo dicho método:

- proporcionar una celda electroquímica que comprende un cátodo, un ánodo y una disolución de electrolito, en el que dicho ánodo comprende una aleación de metales y en el que dicha aleación comprende los metales A y B;
- 15 • hacer funcionar dicha celda electroquímica de tal manera que los metales A y B formen iones de metal A e iones de metal B en dicha disolución de electrolito, seguido de precipitación de LDH;
- opcionalmente, transferir dicha disolución de electrolito a una unidad de regeneración;
- 20 • separar dicho LDH a partir de dicha disolución de electrolito; y
- opcionalmente, secar dicho LDH.

En una realización, esta invención se refiere a métodos y describe sistemas para la producción de LDH y la regeneración de un electrolito. En otra realización, el LDH comprende iones de Al. En otra realización, el LDH comprende meixnerita, hidrotalcita (HTC), hidrocalumita o una combinación de las mismas.

En una realización, los métodos de esta invención o el sistema descrito en el presente documento hacen uso de o comprenden una celda electroquímica que comprende un ánodo que comprende metal A. En una realización, los métodos de esta invención o el sistema descrito en el presente documento hacen uso de o comprenden una disolución alcalina que comprende metal A. En una realización, el metal A es Al. En una realización, el metal A es Mg, Li, Sn o Zn.

En una realización, los métodos de esta invención y el sistema descrito en el presente documento hacen uso de o comprenden una celda electroquímica que comprende un ánodo que comprende una aleación de (al menos) un metal A y un metal B. En una realización, los métodos de esta invención y el sistema descrito en el presente documento hacen uso de o comprenden una disolución alcalina que comprende un ánodo que comprende una aleación de un metal A y un metal B. En una realización, la aleación es aleación de Al/Mg, Al/Ga o Al/Sn. En una realización, la aleación comprende Zn, Mg, Li, Ga, Sn o una combinación de los mismos.

En una realización, los métodos de esta invención y el sistema descrito en el presente documento hacen uso de o comprenden un cátodo en los que el cátodo es un cátodo de aire. En otra realización, el cátodo comprende plata.

En una realización, los métodos de esta invención comprenden disolver un metal A o una aleación de metales, en los que la aleación de metales comprende al menos un metal A y un metal B en una disolución alcalina; de tal manera que el metal A forme iones de metal A y los metales A y B formen iones de metal A e iones de metal B, respectivamente. En otra realización, la etapa de disolver se realiza de manera química o electroquímica. En una realización, la disolución química del metal A o de los metales A y B o de cualquier metal adicional presente en la aleación de metales genera hidrógeno.

En una realización, los métodos de esta invención y el sistema descrito en el presente documento incluyen una etapa o una entrada de/para adición de iones de metal B a un electrolito o a una disolución alcalina. En otra realización, el ion de metal B es un óxido de metal, un hidróxido de metal o una sal. En otra realización, los iones de metal B que se añaden incluyen Mg^{2+} , Ga^{2+} , Sn^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ o una combinación de los mismos. En otra realización, el ion de metal B que se añade es Mg^{2+} . En otra realización, antes de la adición del ion de metal B, se realiza una etapa de redigestión, en la que dicha redigestión comprende calentar y agitar la disolución para volver a disolver el precipitado de trihidróxido de aluminio que pueda haberse formado en las disoluciones de la invención. En otra realización, antes de la adición de los iones de metal B, o tras la etapa de disolver, se añade agua a dicha disolución alcalina, que provoca la precipitación de trihidróxido de aluminio (ATH). En otra realización, tras la etapa de separar el LDH, la disolución alcalina o el electrolito se somete a una etapa de tratamiento que comprende: eliminar el aluminato residual a partir de la disolución de electrolito/alcalina mediante precipitación del trihidróxido de aluminio. En otra realización, el ATH se precipita mediante hidrólisis, reacción electroquímica o mediante forésis. En otra realización, el ATH se elimina o se elimina parcialmente de la disolución y, por tanto, puede reutilizarse el electrolito

(es decir, regeneración del electrolito).

En una realización, los métodos de esta invención o el sistema descrito en el presente documento comprenden y hacen uso de un electrolito u otra disolución alcalina. En una realización, el electrolito o la disolución alcalina incluye NaOH. En otra realización, el electrolito o la disolución alcalina incluye KOH. En otra realización, el electrolito o la disolución alcalina incluye NH_4OH . En otra realización, la concentración de la disolución de dicho KOH, NaOH, NH_4OH , dichos hidróxidos de base orgánica (por ejemplo, base de colina) o una combinación de los mismos es del 30%. En una realización, la concentración de la disolución alcalina oscila entre el 10% y el 50% en peso. En una realización, la concentración de la disolución alcalina oscila entre el 20% y el 40% en peso. En una realización, la concentración de la disolución alcalina oscila entre el 25% y el 35% en peso.

En una realización, los métodos de esta invención comprenden, opcionalmente, transferir la disolución de electrolito usado a una unidad de regeneración. En otra realización, la unidad de regeneración está en el interior. En otra realización, la unidad de regeneración está en el exterior.

En una realización, los métodos de esta invención comprenden una etapa de separación del LDH. En una realización, la etapa de separación incluye filtración, centrifugación, lavado, evaporación del disolvente, compresión, decantación o una combinación de los mismos.

En una realización, esta invención proporciona un procedimiento tal como se describe en el ejemplo 1. Según este aspecto y en una realización, se pone en contacto Al metálico o una aleación de Al con una disolución acuosa alcalina ($\text{pH} > 7$), que está sustancialmente libre de carbonato disuelto, y se deja reaccionar de manera química. Pueden usarse una variedad de compuestos cáusticos solubles para proporcionar la condición alcalina de $\text{pH} > 7$, incluyendo, pero sin limitarse a, NaOH, KOH, NH_4OH , LiOH, hidróxidos de base orgánica (por ejemplo, base de colina) o una combinación de los mismos. La reacción produce energía (calor) y productos químicos que consisten en gas (H_2), líquidos (compuestos de aluminato disueltos) y sólidos (compuestos de óxido/hidróxido de metales) suspendidos en la fase acuosa. Esta fase acuosa contiene algún compuesto cáustico disuelto residual de la disolución original. La aleación de Al puede contener elementos de la aleación beneficiosos para el funcionamiento de las baterías de Al-aire, tales como, pero sin limitarse a, Mg, Ga y Sn. En la figura 1 se muestra un diagrama de flujo que muestra una realización de tal procedimiento.

En una realización, esta invención proporciona un procedimiento tal como se describe en el ejemplo 2 y en la figura 2. Según este aspecto y en una realización, se pone en contacto un ánodo de Al metálico o de una aleación de Al con una disolución acuosa alcalina de electrolito ($\text{pH} > 7$), que está sustancialmente libre de carbonato disuelto, en una celda electroquímica. Pueden usarse una variedad de compuestos cáusticos solubles para proporcionar la condición alcalina de $\text{pH} > 7$, incluyendo, pero sin limitarse a: NaOH, KOH, NH_4OH , hidróxidos de base orgánica (base de colina). La reacción electroquímica que tiene lugar produce energía (electricidad y calor) y productos químicos que consisten en gas (H_2), líquidos (compuestos de aluminato disueltos) y sólidos (compuestos de óxido/hidróxido de metales) suspendidos en la fase acuosa. Esta fase acuosa de la celda electroquímica también se conoce como electrolito gastado y contiene algún compuesto cáustico disuelto residual de la disolución original. La aleación de Al puede contener elementos de la aleación beneficiosos para el funcionamiento de las baterías de Al-aire, tales como, pero sin limitarse a, Mg, Ga y Sn. En la figura 2 se muestra un diagrama de flujo que muestra una realización de tal procedimiento.

En una realización, esta invención proporciona un método para la regeneración de un electrolito a partir de una batería de metal-aire, comprendiendo dicho método:

- proporcionar disolución de electrolito usado a partir de una batería de metal-aire, en el que dicha disolución comprende iones de metal A;
- añadir iones de metal B a dicho electrolito usado para inducir la precipitación de LDH;
- recoger o separar el LDH sólido a partir de dicha disolución de electrolito usado; y
- recoger o separar el electrolito regenerado a partir de dicha disolución de electrolito usado, regenerándose de ese modo dicho electrolito.

En una realización, esta invención proporciona un método para la regeneración de un electrolito a partir de una batería de metal-aire, comprendiendo dicho método:

- proporcionar una disolución de electrolito usado a partir de una batería de metal-aire, en el que dicha disolución comprende LDH;
- recoger o separar el LDH sólido a partir de dicha disolución de electrolito usado; y

- recoger o separar el electrolito regenerado a partir de dicha disolución de electrolito usado, regenerándose de ese modo dicho electrolito.

En una realización, esta invención proporciona métodos para la regeneración de un electrolito mediante la separación de LDH a partir de una disolución de electrolito. En otra realización, los métodos de regeneración de un electrolito incluyen además una etapa de redigestión (seguido de la etapa de proporcionar), en los que la redigestión comprende calentar y agitar el electrolito para volver a disolver el precipitado de trihidróxido de aluminio. En otra realización, los métodos de regeneración de un electrolito incluyen además añadir agua a la disolución de electrolito (antes de la etapa de separar el LDH), provocando la precipitación de trihidróxido de aluminio (ATH). En otra realización, el ATH se elimina a partir de dicha disolución.

En una realización, los métodos para la regeneración de un electrolito mediante la separación y recogida de LDH a partir de una disolución de electrolito. En otra realización, tras la recogida o separación del LDH sólido, la disolución de electrolito se somete a una etapa de tratamiento que comprende la eliminación del aluminato residual a partir de dicha disolución de electrolito mediante precipitación de trihidróxido de aluminio, que se separa/recoge adicionalmente.

En una realización, esta invención proporciona un procedimiento para la formación de LDH tal como se describe en el ejemplo 3. Según este aspecto y en una realización, se trata una disolución acuosa de aluminato, tal como la disolución formada en el ejemplo 1, para convertir de manera química los compuestos de aluminato en un sólido metálico mixto suspendido en la disolución acuosa (por ejemplo, LDH) y para producir un compuesto cáustico disuelto. El sólido metálico mixto puede separarse a partir de la disolución. El compuesto cáustico disuelto puede reutilizarse. La conversión/regeneración se logra mediante la adición de iones de metal B (óxido, hidróxido, sal de iones de metal B) a la disolución acuosa de aluminato. Los iones de metal B pueden añadirse como polvo sólido, como una disolución acuosa de sal de metal disuelta o una mezcla de los mismos. La reacción entre el aluminato disuelto y los iones de metal B añadidos produce un compuesto cáustico que permanece disuelto en la disolución acuosa y un precipitado sólido (ATH) suspendido en la disolución. Los compuestos cáusticos disueltos son normalmente los productos químicos cáusticos originales usados en la reacción con el Al metálico o la aleación. Estos incluyen, pero no se limitan a, NaOH, KOH, NH_4OH e hidróxidos de base orgánica (base de colina). Si la disolución de partida está sustancialmente libre de carbonato disuelto (y se mantiene de ese modo mediante la exclusión de aire), el precipitado es un hidróxido de metal mixto libre de carbonato, del cual una forma se conoce como meixnerita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. En la figura 3 se muestra un diagrama de flujo que muestra una realización de tal procedimiento.

En una realización, esta invención proporciona un procedimiento para la formación de LDH tal como se describe en el ejemplo 4. Según este aspecto y en una realización, se trata la disolución acuosa de electrolito, tal como la disolución formada en el ejemplo 2, para convertir (regenerar) de manera química los compuestos de aluminato disueltos, produciendo un compuesto cáustico disuelto y un sólido metálico mixto (LDH) suspendidos en el electrolito acuoso. La conversión/regeneración se logra mediante la adición de iones de metal B (óxido, hidróxido, sal) al electrolito acuoso. Los iones de metal B pueden añadirse como polvo sólido, como una disolución acuosa de sal de metal disuelta o una mezcla de los mismos. La reacción entre el aluminato disuelto y los iones de metal B añadidos produce un precipitado sólido (LDH) y produce un compuesto cáustico (por ejemplo KOH) que permanece disuelto en el electrolito acuoso. Los compuestos cáusticos disueltos son normalmente los productos químicos cáusticos originales usados en la reacción electrolítica con el Al metálico o la aleación. Estos incluyen, pero no se limitan a, NaOH, KOH, NH_4OH e hidróxidos de base orgánica (base de colina). Si el electrolito de partida está sustancialmente libre de carbonato disuelto (y se mantiene de ese modo mediante la exclusión de aire), el precipitado es un hidróxido de metal mixto libre de carbonato, del cual una forma se conoce como meixnerita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. En la figura 4 se muestra un diagrama de flujo que muestra una realización de tal procedimiento.

En una realización, esta invención proporciona un procedimiento para la regeneración de la disolución alcalina y la formación de LDH y ATH tal como se describe en el ejemplo 5 y en la figura 5. Según este aspecto y en una realización, se usa la disolución acuosa de aluminato descrita en el ejemplo 1 en un procedimiento de tratamiento por etapas para regenerar el compuesto cáustico original y producir secuencialmente dos precipitados sólidos diferentes (ATH y LDH). En la primera etapa, se añade agua a la disolución de aluminato para provocar una reacción de hidrólisis que produce un precipitado de trihidróxido de aluminio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, también conocido como ATH. La reacción de hidrólisis también genera un compuesto cáustico que permanece disuelto en la disolución acuosa junto con aluminato sin reaccionar. El ATH sólido se elimina de la disolución y la disolución libre de sólidos se somete a una segunda etapa de procesamiento. En esta segunda etapa, se añade un ion de metal B (óxido, hidróxido, sal) a la disolución acuosa de aluminato. El ion de metal B puede añadirse como polvo sólido, como una disolución acuosa de sal de metal disuelta o una mezcla de los mismos. La reacción entre el aluminato disuelto y el ion de metal B añadido produce un compuesto cáustico que permanece disuelto en la disolución acuosa y un precipitado sólido (LDH) suspendido en la disolución. Los compuestos cáusticos disueltos son normalmente los productos químicos cáusticos originales usados en la reacción con el Al metálico o la aleación. Estos incluyen, pero no se limitan a, NaOH, KOH, NH_4OH e hidróxidos de base orgánica (base de colina). Si la disolución de partida está sustancialmente libre de carbonato disuelto (y se mantiene de ese modo mediante la exclusión de aire), el precipitado es un hidróxido de metal mixto libre de carbonato, del cual una forma se conoce como meixnerita

[$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. El contacto con aire o una corriente de gas del procedimiento que contiene CO_2 da como resultado la eliminación de CO_2 del gas y la incorporación del CO_2 a la estructura sólida de precipitado como carbonato. El contacto con CO_2 descrito anteriormente da como resultado la fijación del CO_2 gaseoso a una forma sólida y produce un material de hidroxicarbonato sólido, del cual una forma se conoce como hidrotalcita [$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. En la figura 5 se muestra un diagrama de flujo que muestra una realización de tal procedimiento.

En una realización, esta invención proporciona un procedimiento para la regeneración de una disolución de electrolito y la formación de LDH y ATH tal como se describe en el ejemplo 6. Según este aspecto y en una realización, se describe un procedimiento por etapas, que usa disolución de electrolito gastado tal como la disolución descrita en el ejemplo 2. El procedimiento por etapas comprende la regeneración de un compuesto cáustico original y la producción secuencial de dos precipitados sólidos diferentes (ATH y LDH).

En la primera etapa, se añade agua a la disolución de electrolito gastado (aluminato) para provocar una reacción de hidrólisis que produce un precipitado de trihidróxido de aluminio [$\text{Al}(\text{OH})_3$], también conocido como ATH. La reacción de hidrólisis también genera un compuesto cáustico que permanece disuelto en el electrolito tratado junto con aluminato sin reaccionar. El ATH sólido se elimina de la disolución y el electrolito tratado libre de sólidos se somete a una segunda etapa de procesamiento. En esta segunda etapa, se añade ion de metal B (óxido, hidróxido, sal) a la disolución de electrolito tratado. El ion de metal B puede añadirse como polvo sólido, como una disolución acuosa de sal de metal disuelta o una mezcla de los mismos. La reacción entre el aluminato disuelto en el electrolito tratado y el ion de metal B añadido produce un compuesto cáustico que permanece disuelto en la disolución acuosa y un precipitado sólido (LDH) suspendido en el electrolito tratado. Los compuestos cáusticos disueltos son normalmente los productos químicos cáusticos originales usados en la reacción con el Al metálico o la aleación. Estos incluyen, pero no se limitan a, NaOH, KOH, NH_4OH e hidróxidos de base orgánica (base de colina). Si la disolución de partida está sustancialmente libre de carbonato disuelto (y se mantiene de ese modo mediante la exclusión de aire), el precipitado es un hidróxido de metal mixto libre de carbonato, del cual una forma se conoce como meixnerita [$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. El contacto con aire o una corriente de gas del procedimiento que contiene CO_2 da como resultado la eliminación de CO_2 del gas y la incorporación del CO_2 en la estructura sólida de precipitado como carbonato. El contacto con CO_2 descrito anteriormente da como resultado la fijación del CO_2 gaseoso a una forma sólida y produce un material de hidroxicarbonato sólido, del cual una forma se conoce como hidrotalcita [$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. En la figura 6 se muestra un diagrama de flujo que muestra una realización de tal procedimiento.

En una realización, esta invención proporciona un procedimiento tal como se describe en el ejemplo 7. Según este aspecto y en una realización, se somete una disolución de electrolito gastado (tal como la disolución descrita en el ejemplo 2) a una etapa de procesamiento inicial antes de los tratamientos posteriores. Esta etapa inicial, conocida como redigestión, consiste en calentar y agitar el electrolito gastado para volver a disolver cualquier precipitado de trihidróxido de aluminio que pueda haberse formado durante el almacenamiento del electrolito gastado antes de los tratamientos posteriores. Después de la etapa de redigestión, el electrolito gastado puede tratarse usando cualquiera de los métodos descritos previamente en los ejemplos 3, 4, 5 ó 6. En la figura 7 se muestra un diagrama de flujo que muestra una realización de tal procedimiento.

En una realización, esta invención proporciona un procedimiento tal como se describe en el ejemplo mostrado en la figura 8. Según este aspecto y en una realización, un procedimiento mediante lo cual puede invertirse la secuencia de las rutas del tratamiento por etapas descrita en los ejemplos 5, 6 y 7, de tal manera que la primera etapa se corresponda a la adición del compuesto de metal en lugar de la hidrólisis. Para este caso, se añade ion de metal B (óxido, hidróxido, sal) a la disolución de electrolito gastado. El ion de metal B puede añadirse como polvo sólido, como una disolución acuosa de sal de metal disuelta o una mezcla de los mismos. La reacción entre el aluminato disuelto en el electrolito gastado y el ion de metal B añadido produce un compuesto cáustico que permanece disuelto en el electrolito, junto con algo de aluminato sin reaccionar, y un precipitado sólido (LDH) suspendido en el electrolito tratado. Los compuestos cáusticos disueltos son normalmente los productos químicos cáusticos originales usados en la reacción con el Al metálico o la aleación. Estos incluyen, pero no se limitan a, NaOH, KOH, NH_4OH e hidróxidos de base orgánica (base de colina). Si la disolución de partida está sustancialmente libre de carbonato disuelto (y se mantiene de ese modo mediante la exclusión de aire), el precipitado es un hidróxido de metal mixto libre de carbonato, del cual una forma se conoce como meixnerita [$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. El contacto con aire o una corriente de gas del procedimiento que contiene CO_2 dará como resultado la eliminación de CO_2 del gas y la incorporación del CO_2 en la estructura sólida de precipitado como carbonato. El contacto con CO_2 descrito anteriormente da como resultado la fijación del CO_2 gaseoso a una forma sólida y produce un material de hidroxicarbonato sólido, del cual una forma se conoce como hidrotalcita [$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. El precipitado sólido se elimina del electrolito tratado antes de la segunda etapa de tratamiento. En la segunda etapa de tratamiento, el aluminato residual en la disolución de electrolito tratado libre de sólidos se elimina mediante la precipitación de trihidróxido de aluminio. La precipitación puede lograrse mediante varios métodos. Los ejemplos de estos métodos incluyen, pero no se limitan a, hidrólisis (descrita previamente), reacción electroquímica y tecnología de forsis. Durante el procedimiento de precipitación, se regenera el compuesto de metal cáustico original y permanece disuelto en la disolución de electrolito tratado. El precipitado de trihidróxido de aluminio se elimina de la disolución de electrolito tratado y la disolución libre de sólidos es adecuada para su reutilización como electrolito en

la batería de Al-aire. En la figura 8 se muestra un diagrama de flujo que muestra una realización de un procedimiento de este tipo.

En una realización, esta invención describe un sistema para la producción de energía a partir de aluminio metálico, en el que el sistema incluye un sistema de regeneración de reactivos que puede usarse fácilmente para la producción de un material valioso como subproducto. En una realización, esta invención describe un sistema para la producción química de energía a partir de aluminio metálico, que incluye un sistema de regeneración de reactivos que puede usarse fácilmente para la producción de un material valioso como subproducto. En una realización, los sistemas descritos en el presente documento son sistemas de regeneración de reactivos.

En una realización, esta invención proporciona un procedimiento tal como se describe, por ejemplo, en la figura 9. Según este aspecto y en una realización, la figura 9 demuestra un procedimiento que comprende la secuencia de las rutas del tratamiento por etapas descritas en los ejemplos 5, 6 y 7, con la modificación de aplicación de codisolvente en la etapa de hidrólisis (procedimiento 9.3). Dicho codisolvente es un líquido que se añade, junto con agua, al electrolito gastado en la etapa de hidrólisis, que mejora la eficiencia del procedimiento con respecto a la conversión del compuesto de aluminato en ATH y permite la reducción de la cantidad de agua añadida al electrolito y la disminución de la concentración de álcali correspondiente a esa adición. Después de finalizar el procedimiento de hidrólisis, se recupera el codisolvente a partir de la mezcla (por ejemplo, mediante destilación) y se recircula al procedimiento. La recuperación del codisolvente puede realizarse antes de la etapa de separación de sólidos (tal como se muestra en la figura 9) o después de eso. Los ejemplos de tales codisolventes son alcoholes (tales como metanol, etanol, iso-propanol), cetonas u otros disolventes orgánicos.

En una realización, esta invención proporciona un procedimiento tal como se describe en el ejemplo mostrado en la figura 10. Según este aspecto y en una realización, se describe un procedimiento mediante lo cual la secuencia de las rutas del tratamiento por etapas descritas en el ejemplo 9, con la adición de una etapa de reconcentración. La secuencia del procedimiento tal como se describe en el ejemplo previo (figura 9) produce la disolución libre de sólidos con un contenido bastante bajo (o insignificante) de compuesto de aluminato, mientras que casi todo el álcali se recupera como hidróxido libre. Sin embargo, esta disolución se diluye hasta cierto grado debido a la adición de agua en la etapa de hidrólisis. Para restablecer la concentración inicial de álcali (y, por ejemplo, reutilizar esta disolución como electrolito para el funcionamiento de una batería), se elimina el agua en exceso mediante evaporación (etapa de procedimiento 10.8). El agua, evaporada del electrolito en la etapa de reconcentración, se reutiliza en el procedimiento para la reacción de hidrólisis.

En una realización, esta invención proporciona un procedimiento tal como se describe en el ejemplo mostrado en la figura 11. Según este aspecto y en una realización, se muestra un procedimiento mediante lo cual la secuencia de las rutas del tratamiento por etapas descritas en el ejemplo 10, a la vez que se lleva a cabo el procedimiento de reconcentración mediante ósmosis directa en un aparato de membrana (en lugar de un procedimiento de evaporación). Dicho aparato consiste esencialmente en dos cámaras divididas por una membrana semipermeable. Dicha membrana tiene la propiedad de permeabilidad selectiva para el álcali, mientras que es mucho menos permeable (o prácticamente impermeable) para el compuesto de aluminato. Los ejemplos de tales membranas son películas de celulosa (por ejemplo, Cellophane™ de Innovia de calidad para baterías), membranas de intercambio iónico (tales como Neoccepta®, Nafion™ de DuPont, fumasep® de Fumatech) u otras membranas de ósmosis compatibles con álcalis. El procedimiento puede implementarse en un aparato de flujo estático o continuo, que proporciona la transferencia de masa de álcali a través de la membrana semipermeable desde el flujo de electrolito gastado, que entra al procedimiento de tratamiento, al flujo de electrolito regenerado, que sale de la secuencia de tratamiento. La fuerza impulsora del procedimiento es el gradiente de concentración de álcali, que favorece el transporte de álcali al flujo de electrolito regenerado. Dependiendo de las propiedades de la membrana, también puede producirse el transporte de agua hasta cierto grado, mientras que el gradiente de concentración de agua es en el sentido opuesto, desde el flujo de electrolito regenerado (mayor contenido de agua) al flujo de electrolito gastado (menor contenido de agua). El resultado de esta etapa de procedimiento es un electrolito regenerado más concentrado (que favorece su utilización posterior) y un electrolito gastado con menos contenido de álcali (que favorece los procedimientos de regeneración posteriores).

En una realización, esta invención describe un sistema para la producción electroquímica de energía a partir de aluminio metálico y oxígeno (aire), que incluye un sistema de regeneración de reactivos que puede usarse fácilmente para la producción de un material valioso como subproducto.

En una realización, esta invención describe un sistema para la producción de energía, comprendiendo dicho sistema una unidad de producción de energía y una unidad de regeneración de reactivos, en el que dicha unidad de producción de energía comprende un cátodo, un ánodo y una disolución de electrolito, en el que dicho ánodo comprende un metal o una aleación de metales y en el que dicha aleación comprende los metales A y B.

En otra realización, el sistema descrito en el presente documento incluye una unidad de producción de energía y una unidad de regeneración de reactivos. En otra realización, la unidad de producción de energía y las unidades de regeneración comprenden entradas y salidas para la introducción y transferencia de materiales a y desde dichas unidades. En otra realización, la unidad de producción de energía es un generador de hidrógeno o una batería de

aluminio-aire. En otra realización, la unidad de producción de energía utiliza oxígeno a partir de dicho aire. En otra realización, la unidad de producción de energía, la unidad de regeneración de reactivos o la combinación de las mismas comprende una entrada para la introducción de iones de metal B. En otra realización, el ion de metal B se selecciona de un grupo que consiste en Ca, Mg, Ba, Sr y compuestos de los mismos. En otra realización, el ion de metal B es un óxido de metal, o un hidróxido de metal o una sal soluble en agua.

En una realización, los sistemas descritos en el presente documento producen trihidróxido de aluminio (ATH). En una realización, los sistemas descritos en el presente documento producen hidróxidos dobles laminares (LDH) a base de aluminio. En una realización, los sistemas descritos en el presente documento producen ATH y LDH.

En una realización, los sistemas descritos en el presente documento producen ambos productos de ATH y LDH, aunque la razón entre la producción de ATH y LDH puede variarse intencionadamente en un amplio intervalo al cambiar las condiciones del procedimiento de regeneración.

En otra realización, durante el funcionamiento, la unidad de producción de energía produce energía a la vez que se produce LDH sólido en la unidad de producción de energía, la unidad de regeneración o una combinación de las mismas.

En una realización, los sistemas descritos en el presente documento comprenden dos unidades principales que o bien pueden funcionar en paralelo como una única unidad o bien pueden hacerse funcionar independientemente como dos unidades independientes. En la figura 13 se representa un esquema que muestra tal sistema. El sistema comprende una unidad de producción de energía (EU) y una unidad de regeneración de reactivos (RU). En algunas realizaciones, los sistemas descritos en el presente documento se refieren a la unidad de regeneración de reactivos.

En una realización, la unidad de producción de energía comprende uno de los siguientes: una batería de aluminio-aire o un generador de hidrógeno (aluminio-alcálico) conectado a una pila de combustible de hidrógeno. En ambos casos, el ciclo de funcionamiento de la EU finaliza teniendo aluminio metálico disuelto en la disolución acuosa de electrolito que forma el flujo de salida de los productos de reacción, el electrolito gastado (SE). El SE comprende esencialmente disolución acuosa de aluminato. El SE se transfiere a la unidad de regeneración de reactivos (RU).

La RU consiste esencialmente en dos bloques principales:

- reactor de precipitación, en el que el SE se somete a tratamiento provocando la descomposición del compuesto de aluminato para dar precipitado de ATH y alcalinidad libre. Este tratamiento puede realizarse usando hidrólisis, electrólisis, diálisis o una combinación de las mismas.
- bloque de separación, en el que el precipitado de ATH se separa, se lava y se libera del sistema como un producto esencialmente sólido, a la vez que la disolución alcalina enriquecida se recircula de nuevo al ciclo de funcionamiento de la EU.

En una realización, en el modo de funcionamiento normal con respecto al equilibrio de materiales, el sistema consume aluminio metálico, oxígeno (aire) y agua, y produce ATH casi sólido que puede usarse para necesidades técnicas o transferirse a una planta de aluminio para la producción de aluminio metálico.

En una realización, un sistema descrito en el presente documento comprende dos unidades principales que o bien pueden funcionar en paralelo como una única unidad o bien pueden hacerse funcionar independientemente como dos unidades independientes. En la figura 14 se representa un esquema que muestra tal sistema. El sistema comprende una unidad de producción de energía (EU) y una unidad de regeneración de reactivos (RU).

En una realización, esta invención proporciona un procedimiento de regeneración de reactivos para la disolución de electrolito, en el que pueden añadirse iones de metal B (metal bivalente tal como Ca, Mg, Ba, Sr) al sistema durante el funcionamiento del sistema. En otra realización, el ion de metal B se añade en diferentes formas: como un metal de la aleación, como óxido, como hidróxido o como una sal soluble en agua sin afectar al ciclo de funcionamiento de producción de energía y sin afectar al rendimiento de producción de energía.

La adición de iones de metal B al sistema incluye, pero sin limitarse a, las siguientes formas:

- como una aleación - en el "combustible" de aluminio metálico;
- como un óxido, un hidróxido o una sal soluble en agua - en el electrolito de un generador de hidrógeno o una batería de aluminio-aire en funcionamiento;
- como un óxido, un hidróxido o una sal soluble en agua - en la corriente de electrolito gastado antes del tratamiento en la RU;

- como un óxido, un hidróxido o una sal soluble en agua - en la disolución alcalina parcialmente regenerada (en el caso en el que todavía contenga compuesto de aluminato residual).

La adición de iones de metal B en los medios de electrolito alcalino acuoso forma el óxido-hidróxido correspondiente que, a su vez, en presencia de compuesto de aluminato, formará de manera espontánea un hidróxido de metal mixto, que se conoce como hidróxido doble laminar (LDH) de la fórmula general: $\text{Me}_x^{\text{II}}\text{Al}_y^{\text{III}}(\text{OH})_{(2x+2y)}[(\text{A}^{n-})_{(y/n)}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (en la que A es un anión, por ejemplo, OH^- , CO_3^{2-} , etc.).

Los ejemplos de LDH que pueden producirse de esta forma incluyen meixnerita, hidrotalcita e hidrocalumita.

En una realización, se forma LDH a partir de iones de metal B y se libera una molécula de compuesto de aluminato de alcalinidad.

Por consiguiente, la propia RU sin ningún cambio sustancial puede producir ATH y alcalinidad regenerada (en el modo de funcionamiento habitual) y puede producir compuesto de LDH y alcalinidad regenerada si se añade el ion de metal B al sistema.

Los dos esquemas de producción (ATH y LDH), tal como se muestran en las figuras 13 y 14, pueden realizarse al mismo tiempo o independientemente.

En una realización, el funcionamiento de los sistemas descritos en el presente documento se cambia de manera fácil y flexible de modo de producción de ATH a modo de producción de LDH, o a funcionamiento combinado.

En una realización, los compuestos de LDH producidos mediante los métodos de esta invención y los sistemas descritos en el presente documento se usan como cargas de polímeros, retardantes de la llama, catalizadores y soportes de catalizador, fármacos, materiales de intercambio aniónico, eliminadores de impurezas o precursores cerámicos de calidad.

En una realización, las aleaciones de metales descritas en el presente documento comprenden más de dos metales. En una realización, las aleaciones de metales comprenden metal A, metal B y metal C. En una realización, las aleaciones de metales comprenden metal A, metal B y otros metales. En una realización, las aleaciones de metales comprenden cualquier número de metales.

En una realización, esta invención describe un sistema para el tratamiento de una disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A disueltos, en el que el sistema comprende:

- al menos un depósito;
- medios de separación sólido-líquido;
- medios de concentración;
- medios de agitación;
- entrada para la adición de reactivos sólidos y líquidos;

en el que el sistema consume la disolución residual alcalina acuosa; y en el que el sistema produce una disolución alcalina acuosa regenerada que comprende una cantidad reducida de iones de hidróxido de metal A disueltos o en el que el sistema produce una disolución alcalina acuosa regenerada libre de iones de hidróxido de metal A disueltos.

En una realización, el metal A es aluminio y los iones de hidróxido de metal A disueltos son iones de aluminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]$.

En una realización, el sistema produce además productos sólidos que contienen metal A. En una realización, los productos sólidos que contienen metal A comprenden productos sólidos que contienen aluminio que comprenden ATH, LDH o una combinación de los mismos.

En una realización, el sistema comprende además: medios de control de la temperatura; medios de destilación y reflujo; medios de separación por membrana, o una combinación de los mismos.

En una realización, la fuente de la disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A disueltos es una disolución residual química a partir de un procedimiento químico que comprende la oxidación de metal A, o en la que la fuente de la disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A disueltos es electrolito gastado a partir de un procedimiento electroquímico que comprende la oxidación de metal A.

En una realización, el sistema se modifica para funcionar en un entorno de disolución corrosivo y en presencia de un codisolvente orgánico para realizar los funcionamientos deseados del sistema.

- 5 En una realización, el sistema se ubica en el interior de un vehículo. En otra realización, el sistema está en el exterior de un vehículo.

En una realización, esta invención proporciona un método para el tratamiento de una disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A disueltos, comprendiendo el método:

- 10
- proporcionar un sistema que comprende:
 - al menos un depósito;
 - 15 • medios de separación sólido-líquido;
 - medios de concentración;
 - medios de agitación;
 - 20 • entrada para la adición de reactivos sólidos y líquidos;
 - introducir una disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A disueltos en el sistema;
 - 25 ◦ producir y separar hidróxidos de metal A sólidos, LDH o una combinación de los mismos a partir de la disolución residual y reducir la cantidad de iones de hidróxido de metal A disueltos en la disolución residual, produciendo de ese modo una disolución alcalina acuosa regenerada que comprende una cantidad reducida de iones de hidróxido de metal A disueltos, o produciendo una disolución alcalina acuosa regenerada libre de iones de hidróxido de metal A disueltos.
 - 30

En una realización, el metal A es aluminio y los iones de hidróxido de metal A son aluminato $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ y los hidróxidos de metal A sólidos son ATH $[\text{Al}(\text{OH})_3]$.

- 35 En una realización, la fuente de la disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A disueltos es una disolución residual química a partir de un procedimiento químico que comprende la oxidación de metal A, o en la que la fuente de la disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A disueltos es electrolito gastado a partir de un procedimiento electroquímico que comprende la oxidación de metal A.

- 40 En una realización, durante el procedimiento químico o electroquímico, el metal A se disuelve en una disolución alcalina de tal manera que el metal A forme iones de metal A disueltos en la disolución alcalina.

En una realización, la producción de hidróxidos de metal A sólidos a partir de la disolución residual comprende separar, o precipitar y separar, los hidróxidos de metal A sólidos a partir de la disolución.

- 45 En una realización, la precipitación de hidróxidos de metal A sólidos se realiza usando un procedimiento de electrólisis, un procedimiento de diálisis, un procedimiento de hidrólisis, ósmosis, forensis o una combinación de los mismos.

- 50 En una realización, el procedimiento de hidrólisis comprende añadir agua a la disolución residual, provocando de ese modo la precipitación de hidróxidos de metal A sólidos.

En una realización, la producción de hidróxidos de metal A sólidos implica la eliminación de iones de hidróxido de metal A disueltos a partir de la disolución mediante la descomposición de los iones de hidróxido de metal A disueltos para dar hidróxidos de metal A sólidos e hidróxidos alcalinos libres.

- 55

En una realización, la producción y separación de LDH a partir de la disolución residual comprende:

- 60
- añadir iones de metal B a la disolución residual en el depósito para inducir la precipitación de LDH;
 - separar el LDH a partir de la disolución residual; y
 - opcionalmente, secar el LDH.

En una realización, antes de la adición de iones de metal B, la disolución residual se somete a redigestión, en la que la redigestión comprende calentar y agitar la disolución residual para volver a disolver el precipitado de hidróxidos de metal A sólidos.

- 5 En una realización, esta invención proporciona un método para el tratamiento de una disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A disueltos e iones de metal B, comprendiendo el método precipitar LDH a partir de la disolución residual alcalina acuosa.

En una realización, la precipitación se produce de manera espontánea.

- 10 En una realización, la fuente de la disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A e iones de metal B es una aleación de metales que comprende metal A y metal B.

- 15 En una realización, la disolución residual alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de metal A e iones de metal B se forma a partir de una aleación de metales que comprende metal A y metal B mediante un procedimiento químico o electroquímico.

- 20 En una realización, durante el procedimiento químico o electroquímico, el metal A y el metal B se disuelven en una disolución alcalina de tal manera que el metal A forme iones de metal A y el metal B forme iones de metal B en la disolución alcalina.

En una realización, el ion de metal B se selecciona de un grupo que consiste en Ca, Mg, Ba, Sr y compuestos de los mismos.

- 25 En una realización, el procedimiento electroquímico es el funcionamiento de una batería de metal-aire. En una realización, la batería de metal-aire comprende un cátodo, un ánodo y una disolución de electrolito, en la que el ánodo comprende la aleación de metales que comprende los metales A y B.

- 30 En una realización, los iones de metal B comprenden iones Mg^{2+} . En una realización, el metal A es aluminio.

En una realización, la disolución residual comprende NaOH, KOH, NH_4OH , LiOH o hidróxidos de base orgánica (por ejemplo, base de colina). En una realización, la concentración de la disolución de KOH o NaOH varía entre el 20 y el 45% en peso.

- 35 En una realización, el método comprende además: filtración; centrifugación; compresión de la torta de sólidos; lavado, deshidratación y secado; o evaporación del disolvente, o una combinación de los mismos.

En una realización, el LDH comprende Al. En una realización, el LDH comprende meixnerita, hidrotalcita (HTC) o una combinación de las mismas.

- 40 En una realización, la etapa de separar comprende filtración, centrifugación, lavado, evaporación del disolvente, compresión, decantación o una combinación de los mismos.

- 45 En una realización, esta invención describe un sistema para la producción de energía, en el que el sistema comprende una unidad de producción de energía y el sistema de tratamiento de la disolución tal como se describió anteriormente en el presente documento, en el que la unidad de producción de energía comprende un cátodo, un ánodo y una disolución de electrolito, en el que el ánodo comprende un metal o una aleación de metales y en el que la aleación comprende los metales A y B.

- 50 En una realización, la unidad de producción de energía y el sistema de tratamiento de la disolución comprenden entradas y salidas para la introducción y transferencia de materiales a y desde las unidades.

En una realización, la unidad de producción de energía es un generador de hidrógeno o una batería de aluminio-aire. En una realización, la unidad de producción de energía utiliza oxígeno a partir del aire.

- 55 En una realización, durante el funcionamiento, la unidad de producción de energía produce energía a la vez que se produce LDH sólido en la unidad de producción de energía, en el sistema de tratamiento de la disolución o una combinación de los mismos.

- 60 En una realización, se reduce la cantidad de iones de metales no alcalinos, la cantidad de aluminatos o la cantidad de otros iones de hidróxidos de metales no alcalinos en las disoluciones usadas en los procedimientos de esta invención. En una realización, se reduce la cantidad de tales iones de metales o iones de hidróxidos mediante los procedimientos de esta invención en un 90%. En una realización, se reduce en un 80% con respecto a su cantidad antes del procedimiento. En una realización, la cantidad de tales iones se reduce hasta por debajo del 50%, por debajo del 40%, por debajo del 30%, por debajo del 20%, por debajo del 10%, por debajo del 5%, por debajo del 1% o por debajo del 0,1% de la cantidad de estos iones antes del procesamiento mediante los sistemas y métodos de

esta invención. En una realización, el % es porcentaje en peso. En una realización, la cantidad de estos iones es nula en las disoluciones regeneradas mediante los sistemas y métodos de esta invención. En una realización, la cantidad de estos iones es insignificante en las disoluciones regeneradas mediante los sistemas y métodos de esta invención.

Definiciones:

En la descripción de esta invención, los términos “aluminato” y “compuesto de aluminato” se refieren al aluminato hidratado, de la fórmula general $MAI(OH)_4$ (en la que M es un metal distinto de aluminio), que está presente en la disolución acuosa en forma disuelta.

Por consiguiente, el término “ion de aluminato” en la descripción de esta invención se refiere al ion de tetrahidroxialuminato de fórmula $Al(OH)_4^-$.

En una realización, esta invención proporciona métodos en los que se disuelve un metal que comprende metal A, o una aleación de metales que comprende metal A y metal B, en una disolución alcalina, en los que la disolución se realiza de manera química o electroquímica. La disolución química de un metal o una aleación de metales significa que se produce un procedimiento de oxidación/reducción entre el metal y un reactivo en la disolución, dando como resultado la formación de iones de metal A/iones de metal B a partir del metal A/metal B. Una vez formados los iones de metal A/iones de metal B, se disuelven en la disolución o en el líquido que está en contacto con el metal/la aleación de metales. Este procedimiento es un procedimiento químico. La disolución electroquímica de un metal o una aleación de metales significa que se produce un procedimiento de oxidación/reducción de un metal en un electrodo junto con un procedimiento de oxidación/reducción que se produce en otro electrodo, y los dos electrodos están eléctricamente conectados (por ejemplo, en un modo de descarga de una batería). Un procedimiento electroquímico de este tipo da como resultado la formación de iones de metal A/iones de metal B a partir del metal A/metal B. Una vez formados los iones de metal A/iones de metal B, se disuelven en la disolución o en el líquido que está en contacto con el metal/la aleación de metales. Este procedimiento es un procedimiento electroquímico.

“En el interior” significa que la unidad o el sistema al que se hace referencia se sitúa o ubica “sobre” o “en” o “dentro” o “en la parte superior” del vehículo en el que se instala la batería (por ejemplo, en el interior del coche).

“En el exterior” significa que la unidad o el sistema al que se hace referencia se sitúa o ubica en un lugar fuera o a una distancia del vehículo que porta una batería de la invención. En el exterior significa que no está “sobre” ni “en” ni “dentro” o ni “en la parte superior” del vehículo en el que se instala la batería (por ejemplo, en el exterior del coche).

En una realización, una ubicación en el exterior es una gasolinera, una estación de carretera, un garaje, un aparcamiento, una casa, un almacén o un taller, etc.

El metal A y/o metal B y los otros metales usados en los métodos de esta invención y los sistemas descritos en el presente documento como metales puros o en aleaciones comprenden cualquier metal conocido en la técnica. En una realización, el metal A y/o metal B y los otros metales usados en los métodos de esta invención y los sistemas descritos en el presente documento como metales puros o en aleaciones comprenden Al, Ca, Zn, Fe, Ni, La, Mg, Li, Sn, Zn, Ga o combinaciones de los mismos. En una realización, los metales usados en los métodos de esta invención y los sistemas descritos en el presente documento comprenden Cu, Cr, Co, In o combinaciones de los mismos.

Alcalino o disolución alcalina es una disolución básica. La disolución alcalina es una disolución con un valor de pH mayor de 7,0. Una disolución alcalina es una disolución que comprende una base. Un ejemplo de una disolución alcalina es una disolución de KOH o NaOH disuelto en agua. En algunas realizaciones, las disoluciones cáusticas son disoluciones altamente básicas o disoluciones alcalinas concentradas.

Las realizaciones de esta invención que se refieren a un electrolito gastado pueden hacer referencia a cualquier otra disolución alcalina que comprenda hidróxidos e iones tanto alcalinos como no alcalinos. Las realizaciones de esta invención que se refieren a un electrolito gastado pueden hacer referencia a cualquier otra disolución alcalina que comprenda hidróxidos e iones de metales no alcalinos.

En una realización, una aleación de metales es una mezcla que comprende dos o más metales.

Los aluminatos son iones que comprenden iones de aluminio e iones de hidróxido. Los aluminatos pueden representarse por $Al(OH)_4^-$. Las realizaciones de esta invención que se refieren a aluminatos también pueden hacer referencia a otros iones de hidróxido de metal (es decir, hidróxidos en los que el metal no es Al, sino otro metal).

En una realización, el sistema para el tratamiento de una disolución residual alcalina acuosa es la unidad de regeneración de reactivos.

En una realización, el electrolito gastado es electrolito usado. En una realización, el electrolito gastado es el electrolito obtenido a partir de una batería tras el funcionamiento de la batería.

En una realización, el álcali libre es un álcali que no está unido a aluminato. KOH, NaOH disueltos son ejemplos de álcali libre. El álcali unido, a diferencia del álcali libre, es un álcali que está unido a aluminato o a iones de hidróxido similares, por ejemplo, $\text{KAl}(\text{OH})_4$.

En una realización, el término “un” o “uno” o “una” se refiere a al menos uno. En una realización, la expresión “dos o más” puede ser de cualquier denominación, que se adecuará al propósito particular. En una realización, “alrededor de” o “aproximadamente” puede comprender una desviación del término indicado de + 1% o, en algunas realizaciones, de - 1% o, en algunas realizaciones, de $\pm 2,5\%$ o, en algunas realizaciones, de $\pm 5\%$ o, en algunas realizaciones, de $\pm 7,5\%$ o, en algunas realizaciones, de $\pm 10\%$ o, en algunas realizaciones, de $\pm 15\%$ o, en algunas realizaciones, de $\pm 20\%$ o, en algunas realizaciones, de $\pm 25\%$.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar de manera más completa las realizaciones preferidas de la invención. Sin embargo, no deben interpretarse en modo alguno que sean limitativos del amplio alcance de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

Reacción química de aleación de Al con disolución alcalina

Se pone en contacto aleación de metales Al2,5Mg con KOH acuoso al 30% en peso que se mantiene sustancialmente libre de carbonato disuelto mediante exclusión de aire. La reacción química resultante produce calor que aumenta la temperatura de la disolución desde temperatura ambiental hasta $> 50^\circ\text{C}$. Al mismo tiempo, la reacción produce gas de hidrógeno, aluminato de potasio disuelto $[\text{KAl}(\text{OH})_4]$ y un precipitado sólido de meixnerita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ suspendido en la disolución acuosa. La disolución final también contendrá normalmente algo de compuesto cáustico disuelto residual (KOH en este ejemplo).

Ejemplo 2

Reacción electroquímica de aleación de Al con disolución alcalina

Se pone en contacto aleación de metales Al2,5Mg con KOH acuoso al 30% en peso que se mantiene sustancialmente libre de carbonato disuelto mediante exclusión de aire en una celda electroquímica. La reacción electroquímica resultante produce electricidad y calor que aumenta la temperatura de la disolución desde temperatura ambiental hasta $> 50^\circ\text{C}$. Al mismo tiempo, la reacción produce gas de hidrógeno, aluminato de potasio disuelto $[\text{KAl}(\text{OH})_4]$ y un precipitado sólido de meixnerita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ suspendido en la disolución acuosa. La disolución final también contendrá normalmente algo de compuesto cáustico disuelto residual (KOH en este ejemplo).

Ejemplo 3

Formación de meixnerita a partir de disoluciones alcalinas que comprenden aluminato

Se añade polvo de óxido de magnesio a una disolución acuosa libre de carbonato que consiste en el 4% en peso de KOH y el 56% en peso de aluminato de potasio $[\text{KAl}(\text{OH})_4]$. La reacción química resultante produce KOH que permanece disuelto en la disolución y un precipitado sólido de meixnerita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ suspendido en la disolución. La disolución acuosa tratada final también puede contener aluminato de potasio disuelto sin reaccionar.

Ejemplo 4

Formación de meixnerita a partir de disoluciones de electrolito gastado que comprenden aluminato

Se añade polvo de óxido de magnesio a un electrolito gastado acuoso libre de carbonato que consiste en el 4% en peso de KOH y el 56% en peso de aluminato de potasio $[\text{KAl}(\text{OH})_4]$. La reacción química resultante produce KOH que permanece disuelto en el electrolito y un precipitado sólido de meixnerita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ suspendido en la disolución de electrolito. La disolución final también puede contener aluminato de potasio disuelto sin reaccionar.

Ejemplo 5

Procedimiento de regeneración en dos etapas de una disolución alcalina

En la primera etapa de tratamiento de una disolución alcalina, se añade agua a una disolución acuosa libre de carbonato que consiste en el 4% en peso de KOH y el 56% en peso de aluminato de potasio $[\text{KAl}(\text{OH})_4]$. La razón en volumen de agua añadida puede ser cualquier desde 0,5 hasta 3 veces el volumen de disolución de aluminato. La

reacción química resultante (hidrólisis) produce KOH que permanece disuelto en la disolución y un precipitado sólido de trihidróxido de aluminio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ suspendido en la disolución. La disolución acuosa tratada final también puede contener aluminato de potasio disuelto sin reaccionar. Se elimina el precipitado $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ y se somete la disolución de aluminato libre de sólidos a tratamiento adicional. En esta segunda etapa de tratamiento, se añade polvo de óxido de magnesio a KOH/disolución de aluminato de potasio. La reacción química resultante produce KOH adicional que permanece disuelto en el electrolito y un precipitado sólido de meixnerita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ suspendido en la disolución de electrolito. La disolución final también puede contener aluminato de potasio disuelto sin reaccionar residual. Si se desea, el contacto con aire o una corriente de gas del procedimiento que contiene CO_2 dará como resultado la eliminación del CO_2 del gas y la incorporación del CO_2 a la estructura sólida de precipitado como carbonato. El contacto con CO_2 descrito anteriormente da como resultado la fijación del CO_2 gaseoso a la forma sólida y produce el material de hidroxicarbonato sólido conocido como hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$.

Ejemplo 6

Procesamiento por etapas de disolución de electrolito gastado

En la primera etapa de tratamiento de una disolución de electrolito, se añade agua a un electrolito gastado acuoso libre de carbonato que consiste en el 4% en peso de KOH y el 56% en peso de aluminato de potasio $[\text{KAl}(\text{OH})_4]$. La razón en volumen de agua añadida puede ser cualquier desde 0,5 hasta 3 veces el volumen de disolución de electrolito gastado. La reacción química resultante (hidrólisis) produce KOH que permanece disuelto en la disolución y un precipitado sólido de trihidróxido de aluminio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ suspendido en la disolución. La disolución de electrolito tratado final también puede contener aluminato de potasio disuelto sin reaccionar. Se elimina el precipitado y se somete la disolución de electrolito tratado libre de sólidos a tratamiento adicional. En esta segunda etapa de procesamiento, se añade polvo de óxido de magnesio a KOH/disolución de aluminato de potasio. La reacción química resultante produce KOH adicional que permanece disuelto en el electrolito y un precipitado sólido de meixnerita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ suspendido en la disolución de electrolito. La disolución final también puede contener aluminato de potasio disuelto sin reaccionar residual. Si se desea, el contacto con aire o una corriente de gas del procedimiento que contiene CO_2 dará como resultado la eliminación del CO_2 del gas y la incorporación del CO_2 a la estructura sólida de precipitado como carbonato. El contacto con CO_2 descrito anteriormente da como resultado la fijación del CO_2 gaseoso a la forma sólida y produce el material de hidroxicarbonato sólido conocido como hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$.

Aunque se han ilustrado y descrito determinadas características de la invención en el presente documento, a los expertos habituales en la técnica se les ocurrirán ahora modificaciones, sustituciones, cambios y equivalentes.

Ejemplo 7

Descripción del aparato

Junto con las diversas opciones de procesamiento descritas previamente, se ha identificado una novedosa combinación de equipos como el aparato requerido para realizar las etapas del procedimiento necesarias. El aparato puede definirse mediante la descripción de los equipos usados para realizar cada etapa del procedimiento.

Producción de la energía y utilización del electrolito

En una realización de la invención dada a conocer, se pone en contacto un metal o una aleación de metales con electrolito alcalino acuoso. Este procedimiento se ve facilitado por un aparato, que esencialmente es un recipiente cerrado fabricado de material resistente al álcali, que tiene una configuración interna que permite la disposición de piezas metálicas de tal manera que el electrolito puede fluir en contacto con la superficie de las piezas metálicas. El gas de hidrógeno que se desprende como resultado de la reacción del metal con el electrolito abandona el recipiente a través de la línea de escape de gases en la parte superior del recipiente, y puede usarse además como combustible para la producción de energía. La masa del electrolito absorbe el calor de reacción y, a continuación, se elimina del flujo de electrolito por cualquier medio de intercambio de calor, para su utilización posterior. Como resultado de la reacción, el electrolito alcalino en el recipiente acumula productos de la disolución del metal. En una realización, el metal es aluminio metálico puro y el producto de la disolución del metal es compuesto de aluminato alcalino. En una realización, el metal es aleación de aluminio y los productos de la disolución del metal son compuesto de aluminato alcalino y precipitado sólido de LDH. Este aparato, que comprende un recipiente cerrado, medios para poner en contacto el metal con el electrolito en el recipiente, línea de escape de hidrógeno, medios para la circulación del electrolito y medios de intercambio de calor, se muestra de manera esquemática en la figura 1 (1.1), figura 3 (3.1) y figura 5 (5.1).

En una realización, el metal aparece en la forma del/de los electrodo(s), y el/los electrodo(s) se pone(n) en contacto con electrolito alcalino en el aparato, que esencialmente es una batería de metal-aire, alimentada por oxígeno o aire. En esta realización, la energía química del metal se convierte preferiblemente en energía eléctrica y calor. En paralelo al procedimiento de producción de electricidad, también puede producirse un procedimiento de reacción directa del metal con el electrolito, que dará como resultado el desprendimiento del hidrógeno. El aparato que facilita

el procedimiento, que comprende una batería de metal-aire, un tanque de electrolito con línea de escape de gas de hidrógeno, medios para la circulación del electrolito e intercambio de calor, se muestra de manera esquemática en la figura 2 (2.1), figura 4 (4.1), figura 6 (6.1), figura 7 (7.1), figura 8 (8.1), figura 9 (9.1), figura 10 (10.1) y figura 11 (11.1).

El electrolito utilizado en los procedimientos químicos y electroquímicos mencionados en este apartado (denominado electrolito gastado) se somete a tratamiento posterior según los métodos de esta invención.

Producción de ATH a partir del electrolito gastado

Tal como se describió previamente, el electrolito gastado de los procedimientos de producción de energía consiste en metal disuelto, por ejemplo, Al, en forma de aluminato alcalino, por ejemplo, aluminato de potasio ($\text{KAl}(\text{OH})_4$), y una parte del electrolito de hidróxido de potasio (KOH) de partida. Para recuperar el ATH ($\text{Al}(\text{OH})_3$) a partir de la disolución, debe cambiarse la solubilidad en equilibrio del $\text{KAl}(\text{OH})_4$. Esto puede lograrse reduciendo las concentraciones de KOH y $\text{KAl}(\text{OH})_4$. La reducción de las concentraciones puede realizarse mediante dilución general, adición de agua o u otra fase líquida o mediante transporte activo de agua y/o KOH a otro fluido. Cuando se usa el enfoque de dilución, el aparato de elección es un recipiente de reactor agitado con temperatura controlada. Alternativamente, puede lograrse el mismo grado de dilución/agitación en un aparato de flujo continuo al producir flujo turbulento en el interior de un circuito de tuberías. Este aparato se muestra en la figura 3 (3.2), figura 4 (4.2), figura 5 (5.2), figura 6 (6.2), figura 8 (8.3), figura 9 (9.3), figura 10 (10.3) y figura 11 (11.4).

Cuando se usa el transporte activo de agua y/o KOH para desestabilizar el equilibrio de $\text{KAl}(\text{OH})_4$, se usa una celda electroquímica de membrana o un aparato de diálisis/foresis de membrana. En la figura 8 (8.5) se muestra una representación esquemática de estos dispositivos.

Separación de sólidos de ATH a partir de la disolución

El acto de precipitar ATH también produce KOH libre adicional en disolución. Es necesario que tanto los sólidos de ATH producidos durante la etapa de precipitación de ATH anterior como el KOH disuelto se recuperen a partir de la disolución. Esta separación sólido/líquido puede lograrse usando dispositivos de separación modificados para soportar la naturaleza corrosiva de la disolución. Estos dispositivos incluyen, pero no se limitan a, precipitadores, filtros prensa, centrifugadoras, hidrociclones o dispositivos funcionalmente similares para la separación sólido/líquido. La característica clave del dispositivo es que debe maximizarse la recuperación tanto de ATH sólido como de la disolución de KOH. En la figura 3 (3.2), figura 4 (4.3), figura 5 (5.3), figura 6 (6.3), figura 8 (8.4), figura 9 (9.5), figura 10 (10.5) y figura 11 (11.6) se muestra una representación esquemática de estos dispositivos.

Recuperación del codisolvente

Cuando se usa un codisolvente en la precipitación de ATH, el codisolvente debe eliminarse de la disolución de KOH resultante antes comenzar la producción de LDH. El codisolvente puede eliminarse aprovechando las diferencias en las propiedades químicas y físicas entre el codisolvente orgánico y la disolución acuosa de KOH. Estas propiedades incluyen, pero no se limitan a, presión de vapor, polaridad y tamaño molecular. Los dispositivos de separación basados en estas propiedades son:

1. Evaporación de líquidos volátiles seguido de condensación de los vapores a una temperatura menor de nuevo a la fase líquida. Esto puede lograrse en un equipo de destilación de una o varias etapas;
2. Pervaporación de líquidos usando membranas selectivas y funcionando a presión por debajo de la atmosférica;
3. Filtración por membrana de exclusión molecular usando dispositivos de membrana polimérica o cerámica que se hacen funcionar a una presión sustancialmente por encima de la atmosférica;
4. Dispositivos de membrana de difusión (ósmosis directa o inversa) usando flujos de líquido co-corriente o contracorriente para transferir de manera selectiva un componente químico desde un líquido a otro. Alternativamente, esto puede hacerse funcionar en un modo de lote único o de múltiples lotes.

En la figura 9 (9.4), figura 10 (10.4) y figura 11 (11.5) se muestran de manera esquemática ejemplos de aparatos de recuperación del codisolvente.

Producción de LDH

La disolución después de la recuperación del codisolvente es ahora adecuada para su uso en la producción de productos de LDH. En este momento, debe añadirse un material en fase sólida adecuado a la disolución y ponerse en contacto íntimo con el material en fase sólida a temperatura elevada. La elección del material en fase sólida se basa en el tipo de LDH deseado y puede ser, pero sin limitarse a, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 ,

LiO, LiOH, Li_2CO_3 y otros óxidos, hidróxidos o carbonatos de metales. También es posible añadir una sal de metal soluble a la disolución para producir el LDH deseado, tal como, pero sin limitarse a, cloruros, nitratos o sulfatos de metales. Sin embargo, debe tenerse cuidado en seleccionar compuestos químicos de metal que no afecten de manera perjudicial al rendimiento de la disolución de KOH en las aplicaciones posteriores de reutilización de la batería de Al-aire.

Los dispositivos para la producción de LDH son funcionalmente similares a los dispositivos usados previamente para la producción de ATH, tales como el recipiente de reactor agitado con temperatura controlada y/o el sistema de líquidos con circulación turbulenta. La principal diferencia es que la producción de LDH requiere una mayor temperatura que la producción de ATH y no se beneficia del uso de un codisolvente.

En la figura 9 (9.6), figura 10 (10.6) y figura 11 (11.7) se muestra una representación esquemática de estos dispositivos.

Recuperación de LDH y KOH

El acto de producir LDH también genera KOH libre adicional en disolución. Es necesario que se recuperen tanto los sólidos de LDH como el KOH disuelto. La separación sólido/líquido puede lograrse usando dispositivos de separación modificados para soportar la naturaleza corrosiva de la disolución. Estos dispositivos incluyen, pero no se limitan a, filtros prensa, centrifugadoras o dispositivos funcionalmente similares para la separación sólido-líquido. La característica clave del dispositivo es que debe maximizarse la recuperación tanto de LDH sólido como de la disolución de KOH. En la figura 5 (5.5), figura 6 (6.5), figura 8 (8.6), figura 9 (9.7), figura 10 (10.7) y figura 11 (11.8) se muestra una representación esquemática de estos dispositivos.

Ajuste de la concentración de la disolución de KOH

La disolución de KOH restante después de las etapas de producción de ATH y LDH está destinada en última instancia a reutilizarse en aplicaciones de baterías de Al-aire. Como tal, debe suministrarse a la concentración de KOH necesaria para el funcionamiento óptimo de la batería. Es probable que la disolución de KOH presente después de la producción de ATH y LDH sea menor que la concentración deseada para la reutilización óptima de la batería y requiera el ajuste de la concentración. Este ajuste de la concentración puede lograrse de varias maneras, tales como:

1. Adición de KOH nuevo suficiente para reaccionar a la concentración objetivo deseada;
2. Eliminación de agua suficiente para obtener la concentración de KOH objetivo;
3. Transferencia de KOH desde una fuente de mayor concentración, tal como el electrolito gastado entrante.

El aparato para la adición de KOH puede ser un recipiente de mezclado agitado con la posibilidad de adición medida de KOH sólido o líquido. El aparato para la eliminación de agua es funcionalmente similar a lo que se describió previamente para la eliminación del codisolvente:

1. Evaporación de líquidos volátiles seguido de condensación de los vapores a una temperatura menor de nuevo a la fase líquida. Esto puede lograrse en un equipo de destilación de una o varias etapas, tal como se representa de manera esquemática en la figura 10 (10.8);
2. Dispositivos de membrana de difusión (ósmosis directa o inversa) usando flujos de líquido co-corriente o contracorriente para transferir de manera selectiva un componente químico desde un líquido a otro, tal como se representa de manera esquemática en la figura 11 (11.2);
3. Pervaporación de líquidos usando membranas selectivas y funcionando a presión por debajo de la atmosférica;
4. Filtración por membrana de exclusión molecular usando dispositivos de membrana polimérica o cerámica que se hacen funcionar a una presión sustancialmente por encima de la atmosférica.

Los dispositivos descritos previamente pueden hacerse funcionar por etapas en modo o bien continuo o bien discontinuo. También es posible combinar, incluir o excluir un aparato y/o etapas del procedimiento individuales según sea necesario para lograr las salidas del procedimiento deseadas.

REIVINDICACIONES

1. Método para la regeneración de electrolito gastado a partir de un procedimiento electroquímico que comprende la oxidación de aluminio, comprendiendo el electrolito gastado una disolución alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de aluminio disueltos, en el que dicho método se realiza en un sistema que comprende:
 - al menos un depósito;
 - medios de separación sólido-líquido;
 - medios de concentración;
 - medios de agitación;
 - entrada para la adición de reactivos sólidos y líquidos;
 y dicho método comprende:
 - introducir la disolución alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido de aluminio disueltos en dicho sistema;
 - producir y separar productos sólidos que contienen aluminio que comprenden LDH y, opcionalmente, que comprenden hidróxidos de aluminio sólidos a partir de dicha disolución y reducir la cantidad de iones de hidróxido de aluminio disueltos en dicha disolución, produciendo de ese modo una disolución alcalina acuosa regenerada que comprende una cantidad reducida de iones de hidróxido de aluminio disueltos o que está libre de iones de hidróxido de aluminio disueltos,
 en el que la producción y separación de LDH a partir de dicha disolución comprende:
 - añadir iones de metal B a dicha disolución en dicho depósito para inducir la precipitación de LDH;
 - separar dicho LDH a partir de dicha disolución; y
 - opcionalmente, secar dicho LDH.
2. Método según la reivindicación 1, en el que dichos iones de hidróxido de aluminio son aluminato $[Al(OH)_4^-]$ y dichos hidróxidos de aluminio sólidos son ATH $[Al(OH)_3]$ y dicho LDH comprende aluminio.
3. Método según la reivindicación 1, en el que durante dicho procedimiento electroquímico, se disuelve aluminio en una disolución alcalina de tal manera que dicho aluminio forma iones de aluminio disueltos en dicha disolución alcalina.
4. Método según la reivindicación 1, en el que dicha producción de hidróxidos de aluminio sólidos a partir de dicha disolución comprende separar, o precipitar y separar, dichos hidróxidos de aluminio sólidos a partir de dicha disolución.
5. Método según la reivindicación 4, en el que dicha precipitación de dichos hidróxidos de aluminio sólidos se realiza usando un procedimiento de electrólisis, un procedimiento de diálisis, un procedimiento de hidrólisis, ósmosis, forensis o una combinación de los mismos.
6. Método según la reivindicación 5, en el que dicho procedimiento de hidrólisis comprende añadir agua a dicha disolución, provocando de ese modo la precipitación de hidróxidos de aluminio sólidos.
7. Método según la reivindicación 1, en el que dicha producción de hidróxidos de aluminio sólidos implica la eliminación de iones de hidróxido de aluminio disueltos a partir de dicha disolución mediante la descomposición de dichos iones de hidróxido de aluminio disueltos para dar hidróxidos de aluminio sólidos e hidróxidos alcalinos libres.
8. Método según la reivindicación 1, en el que, antes de dicha adición de iones de metal B, dicha disolución se somete a redigestión, en el que dicha redigestión comprende calentar y agitar dicha disolución para volver a disolver el precipitado de hidróxidos de aluminio sólidos.
9. Método según la reivindicación 1, en el que dicho LDH comprende meixnerita, hidrotalcita (HTC) o una combinación de las mismas.

Trayectoria de flujo 1

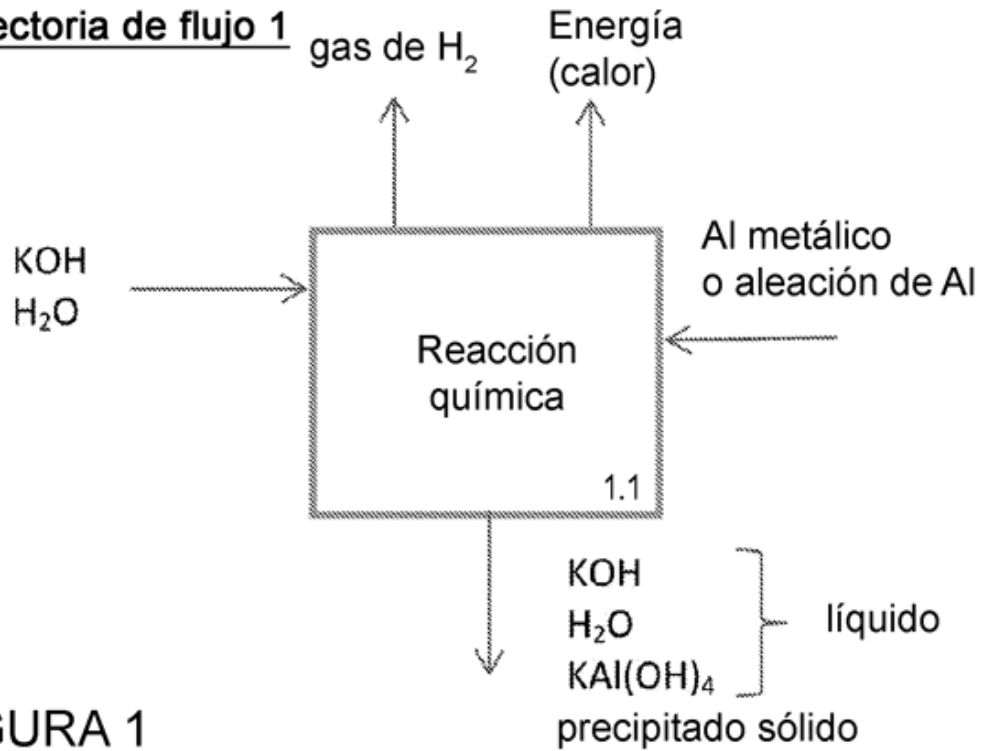


FIGURA 1

Trayectoria de flujo 2

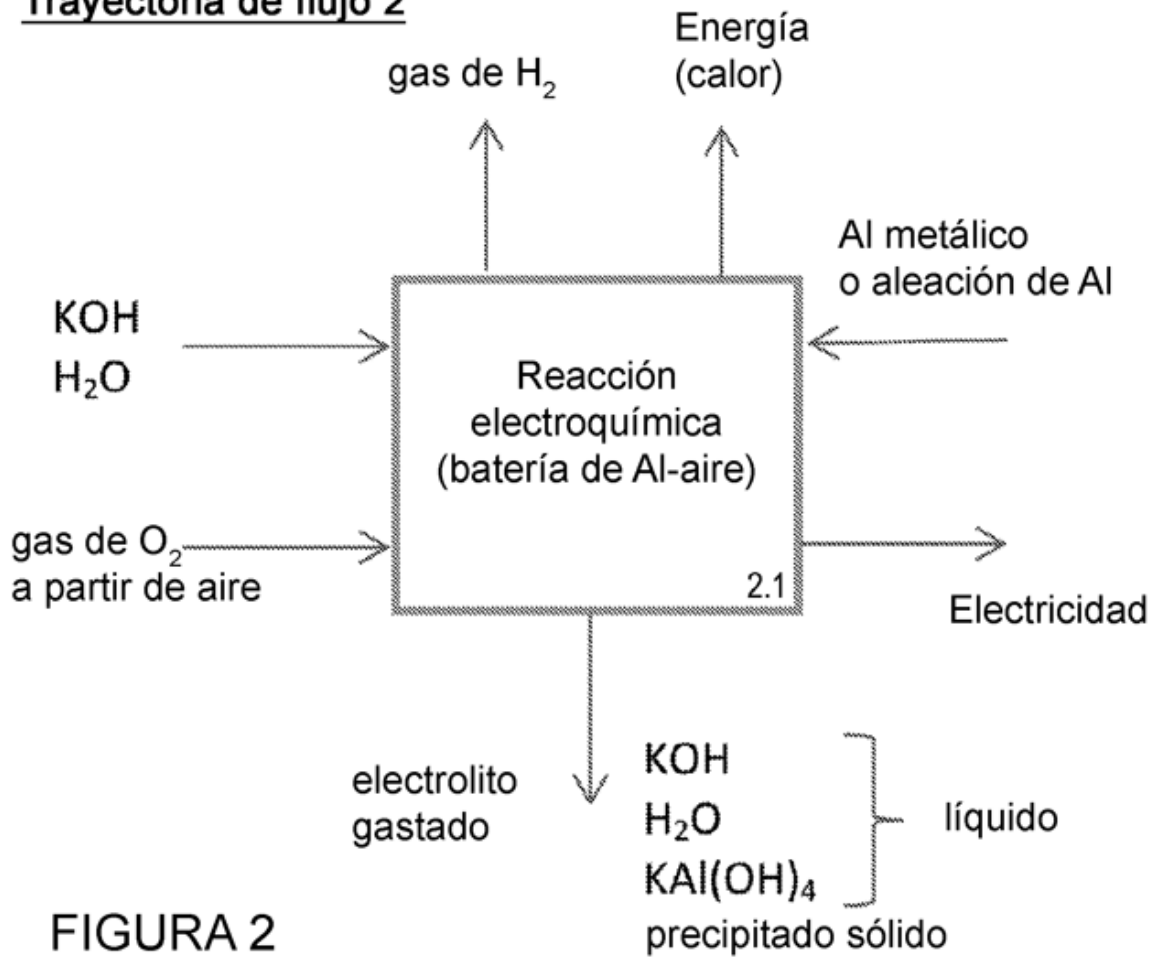


FIGURA 2

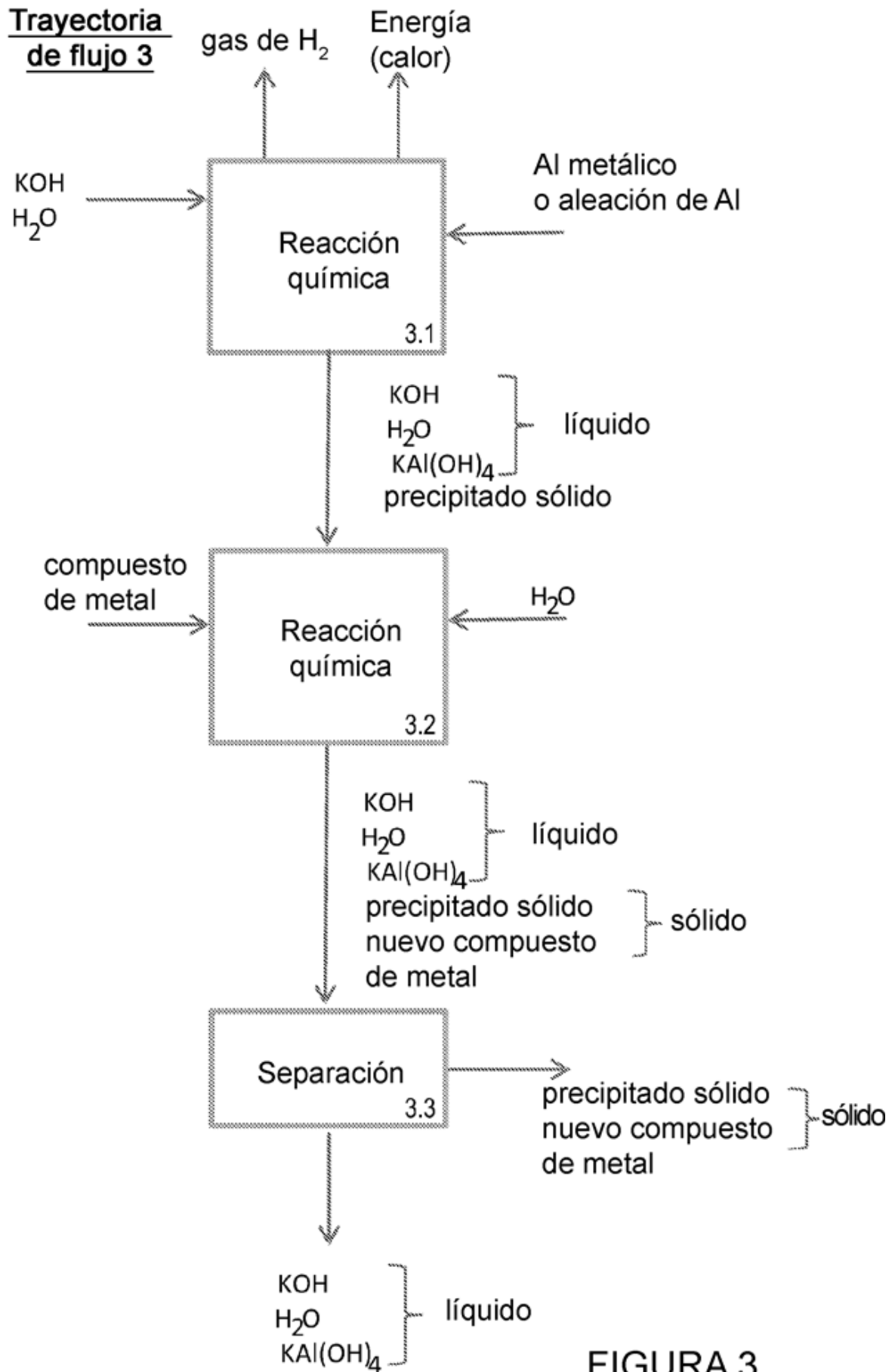


FIGURA 3

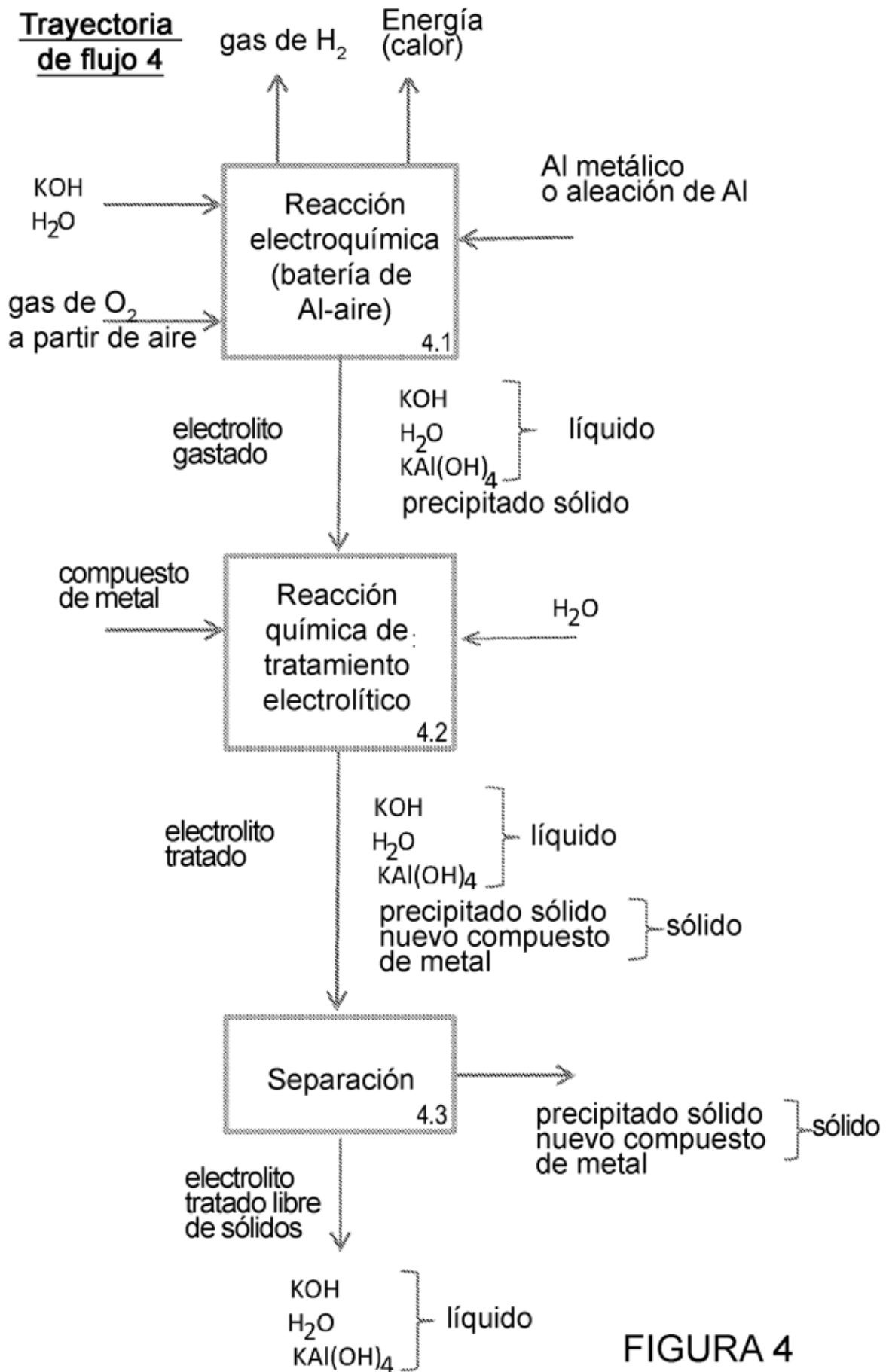


FIGURA 4

Trayectoria de flujo 5

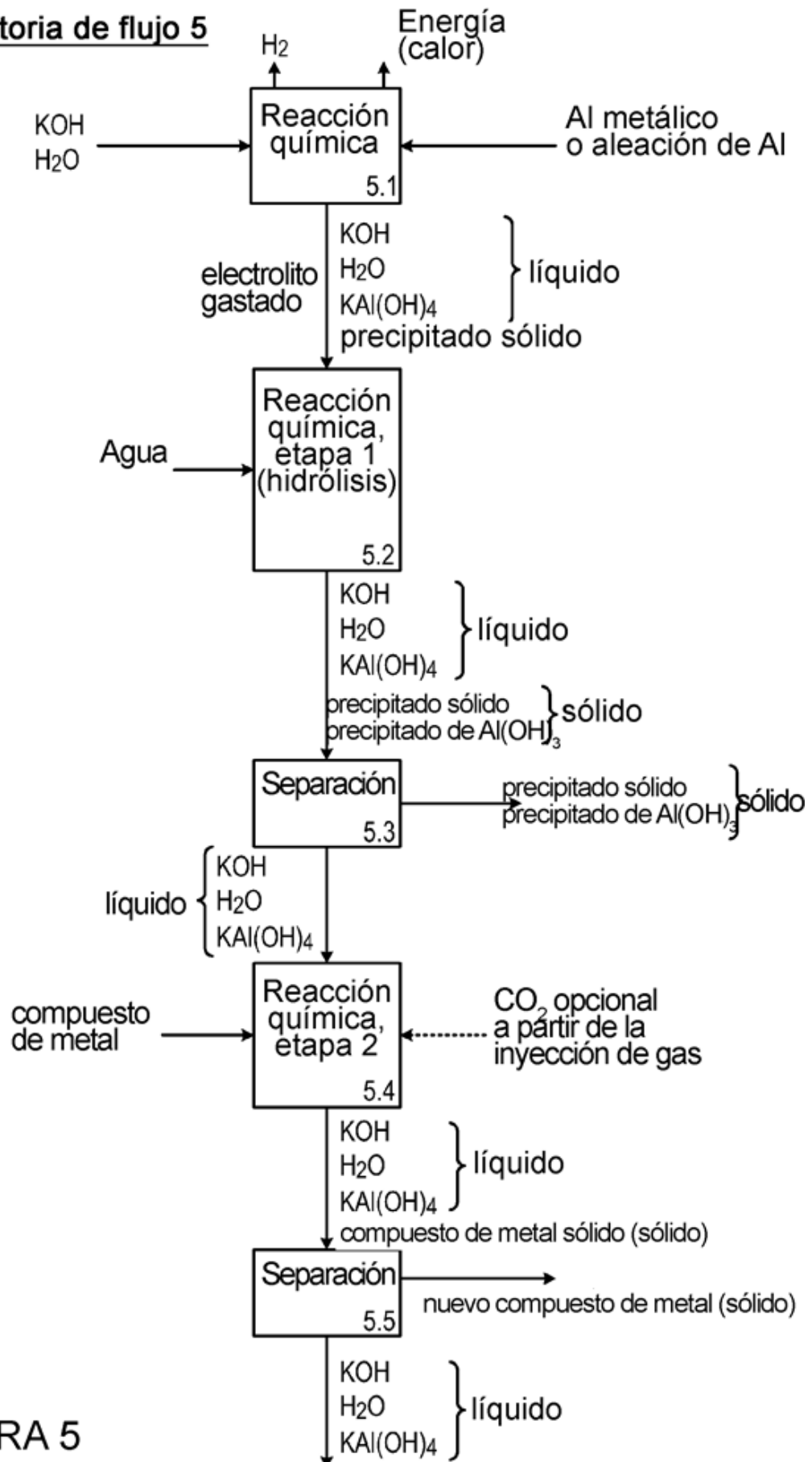


FIGURA 5

Trayectoria de flujo 6

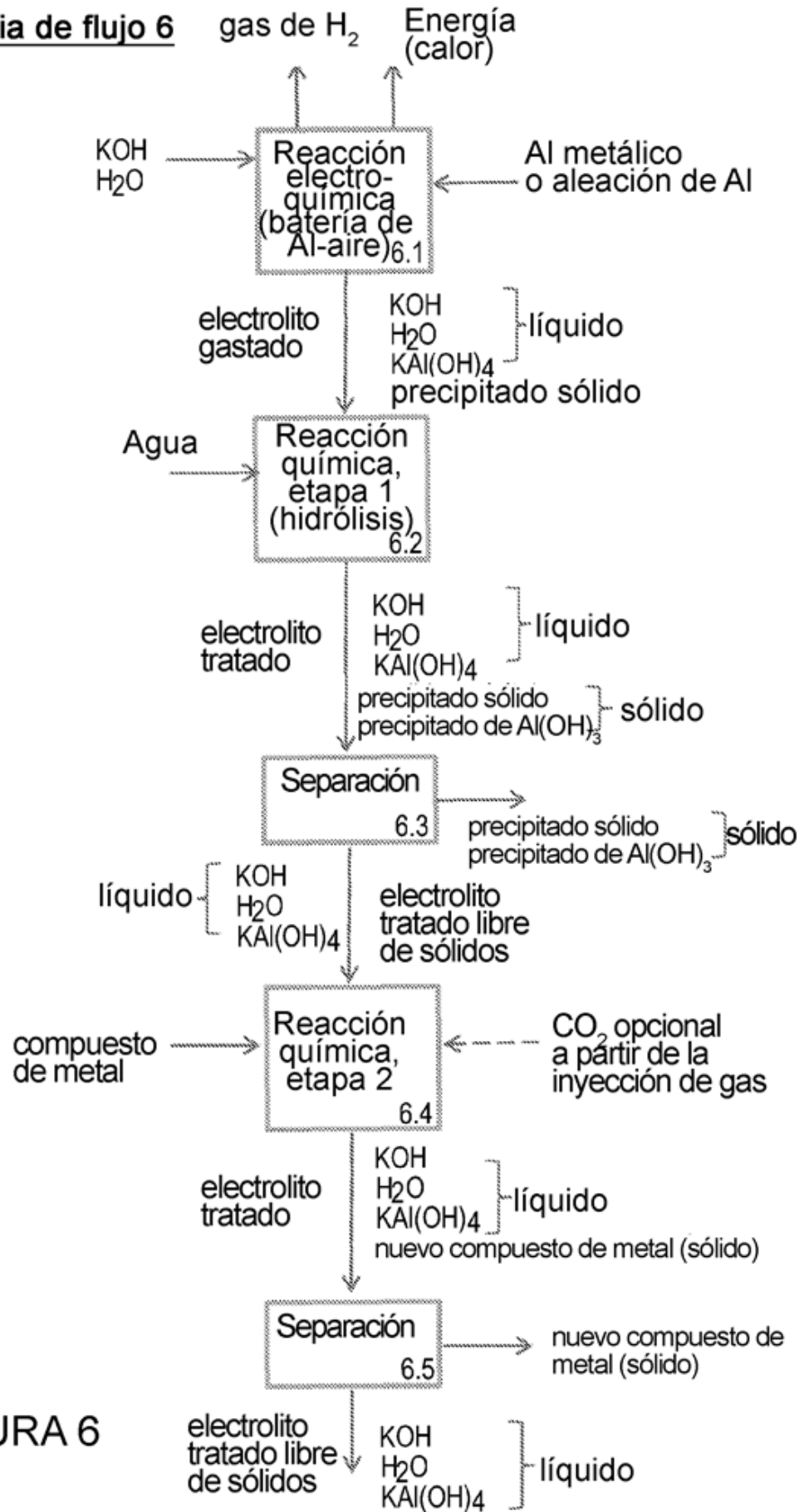


FIGURA 6

Trayectoria de flujo 7

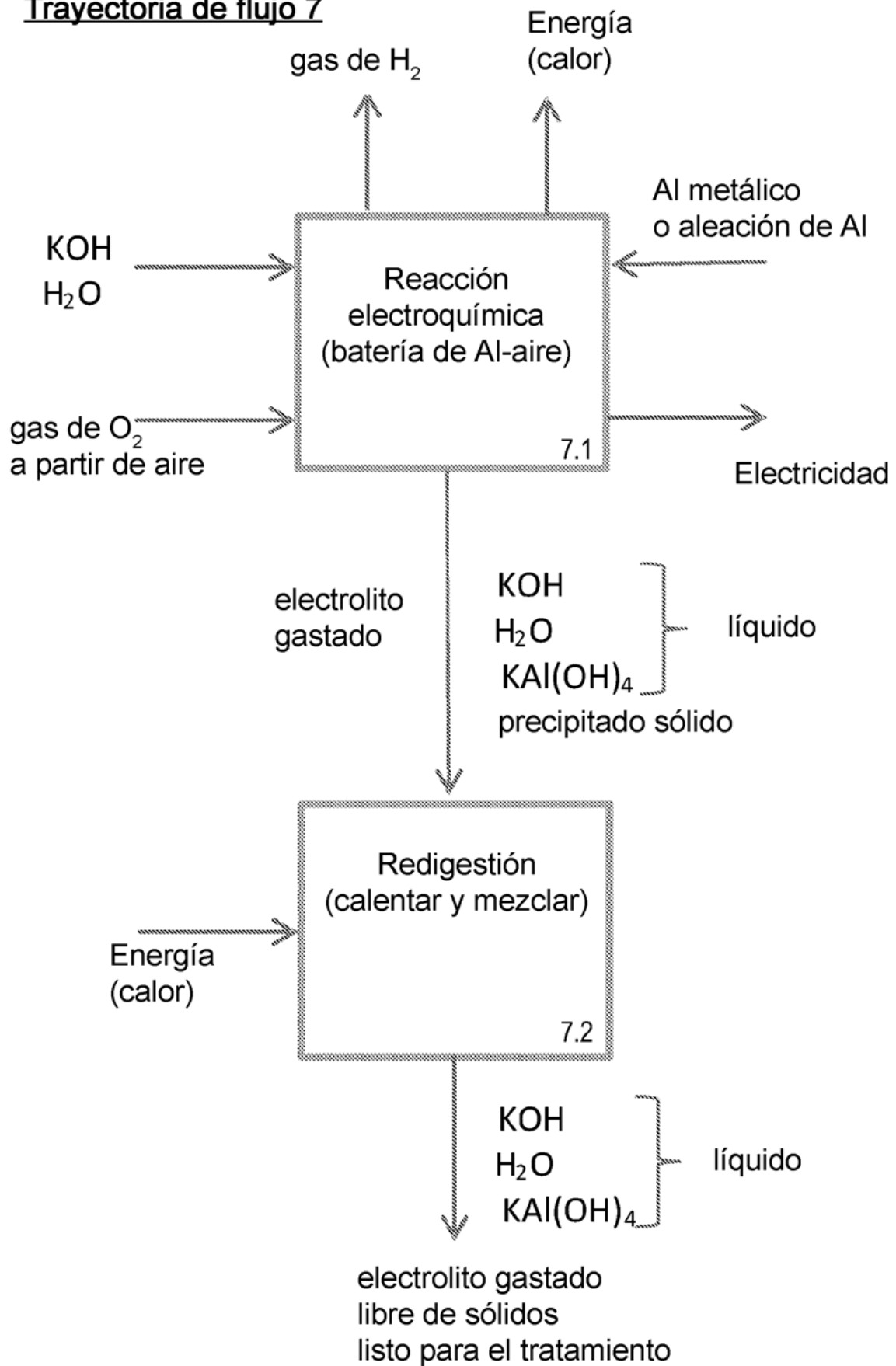


FIGURA 7

**Trayectoria
de flujo 8**

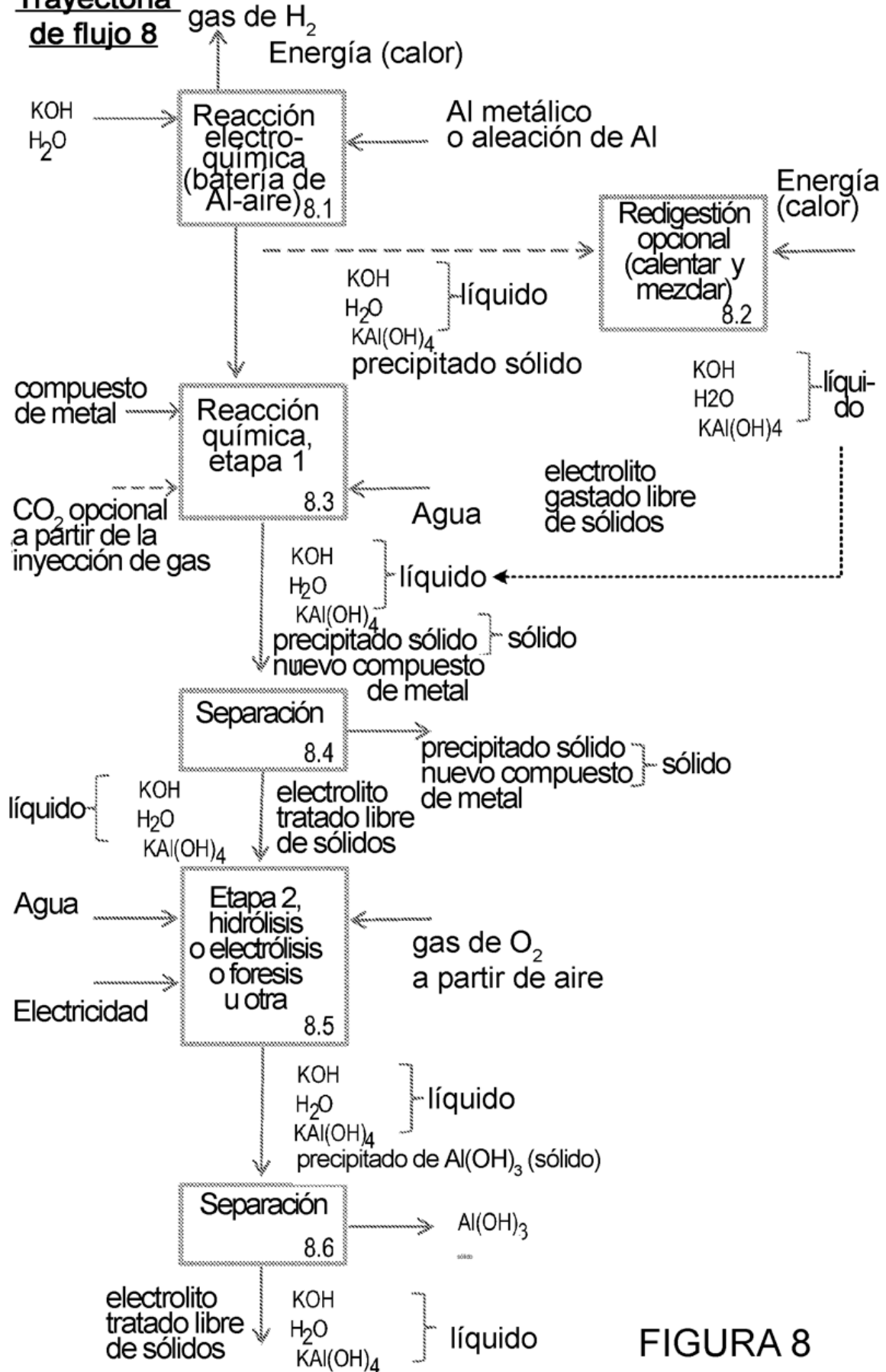


FIGURA 8

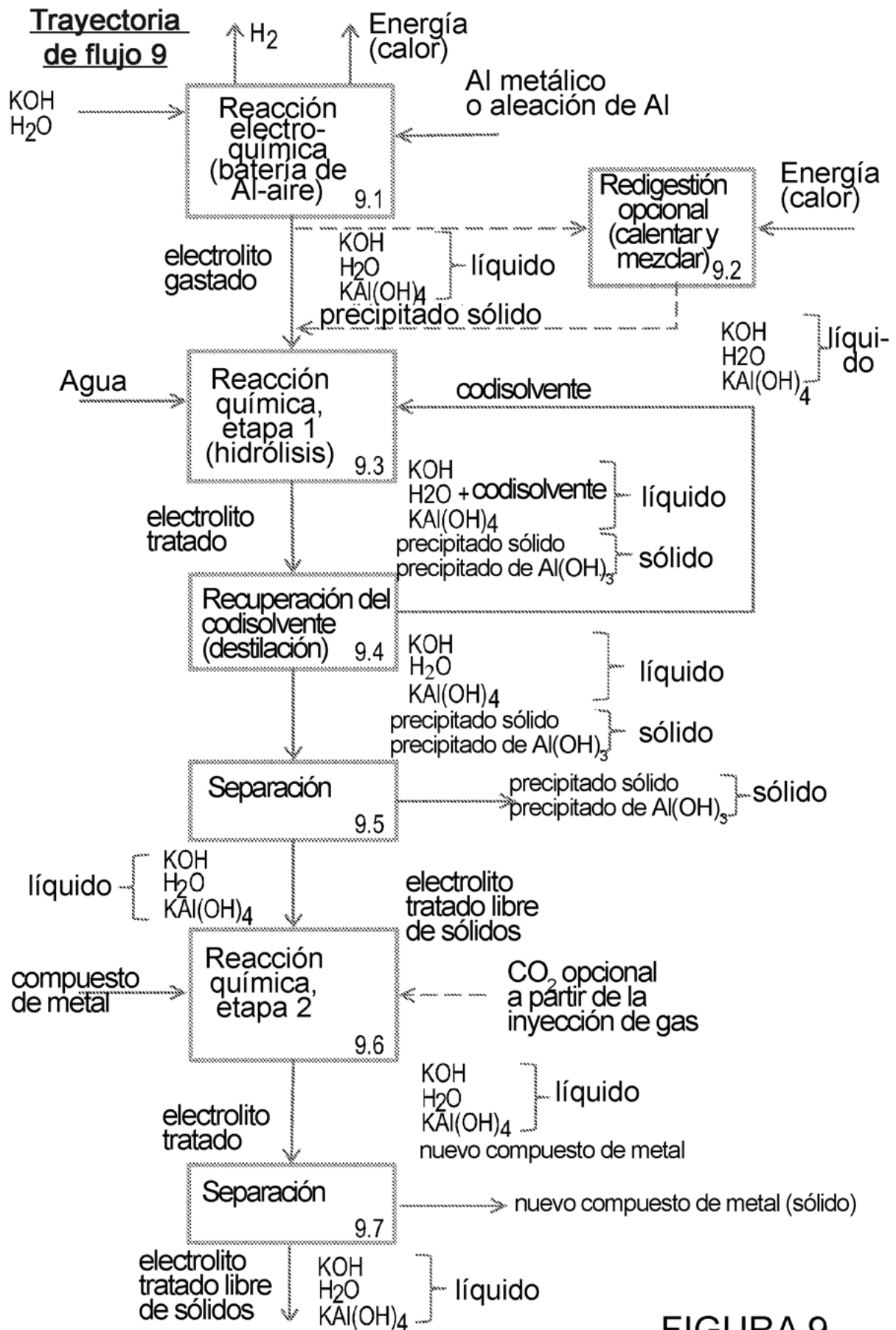


FIGURA 9

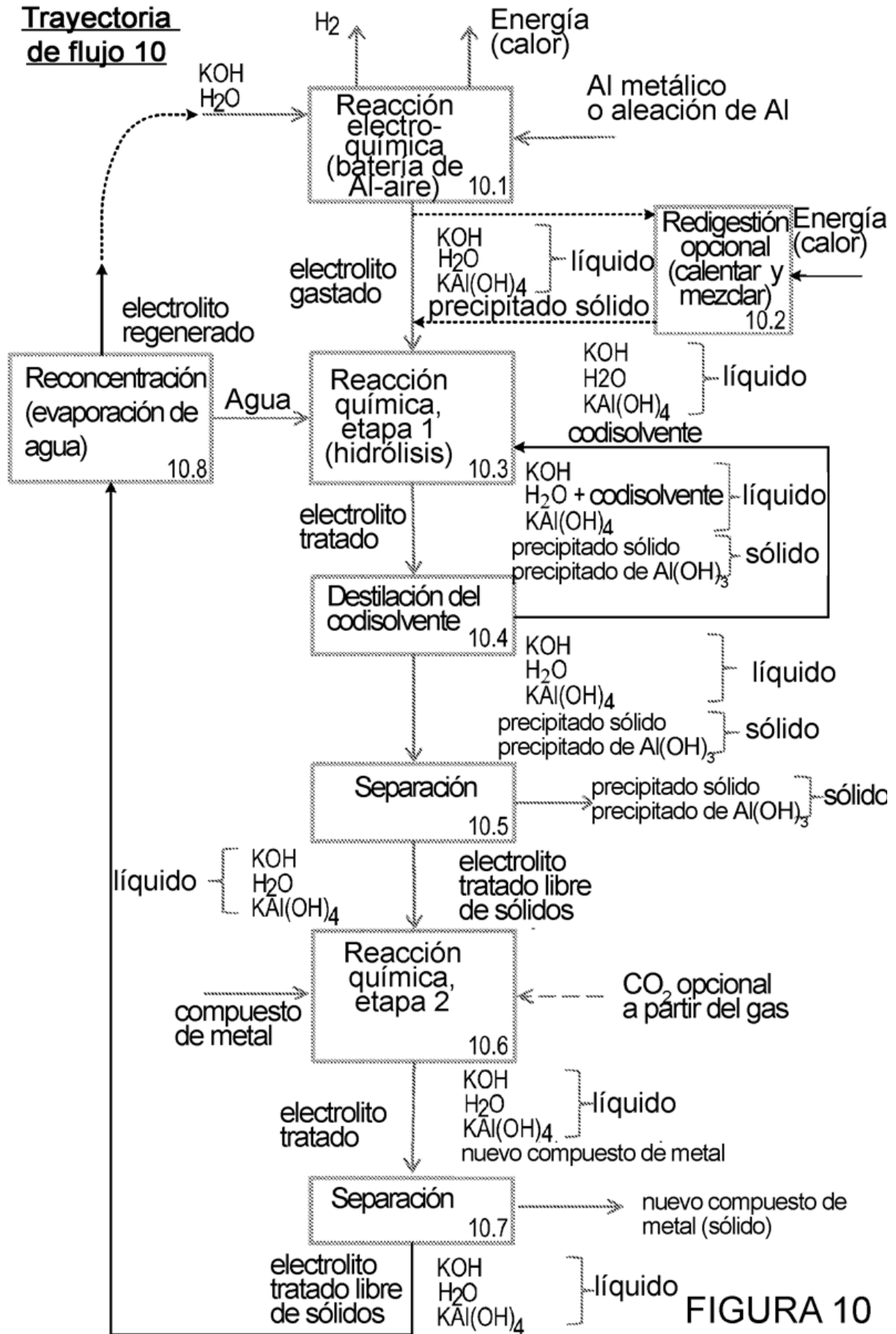
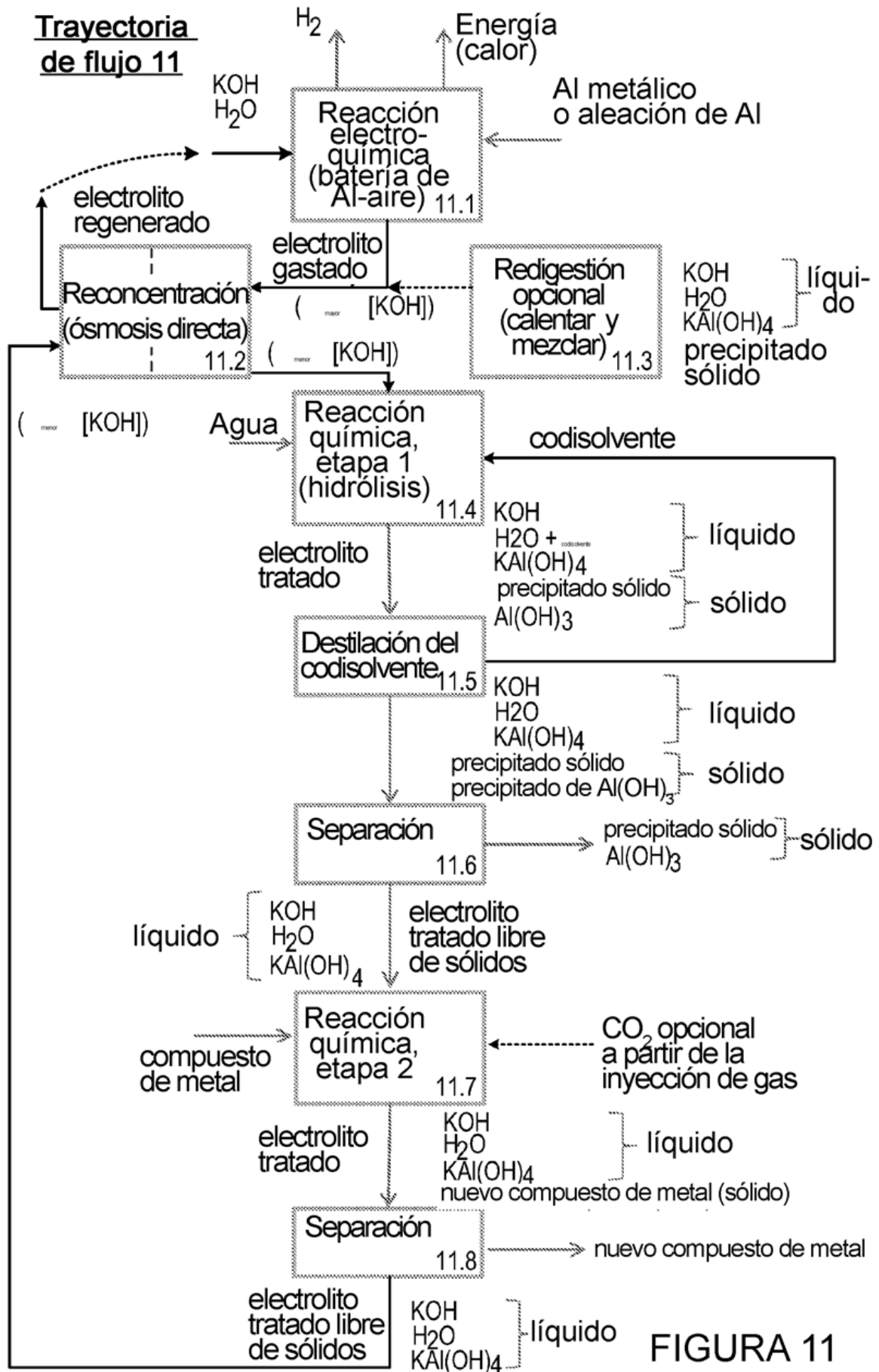


FIGURA 10



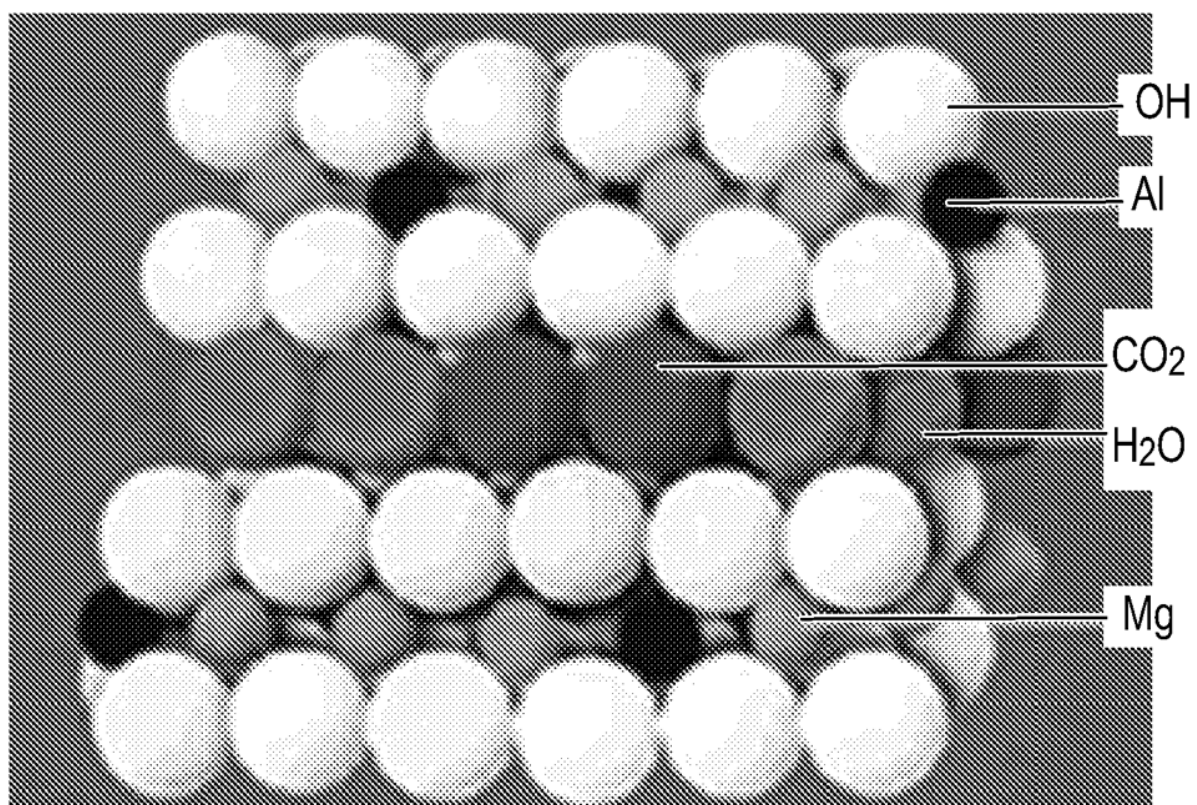


FIGURA 12

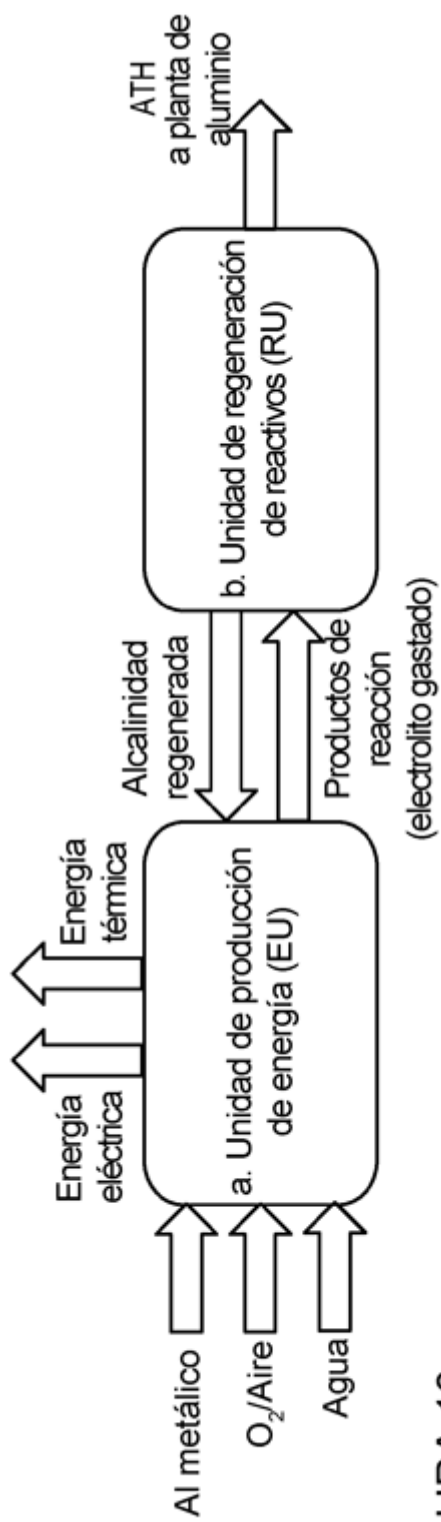


FIGURA 13

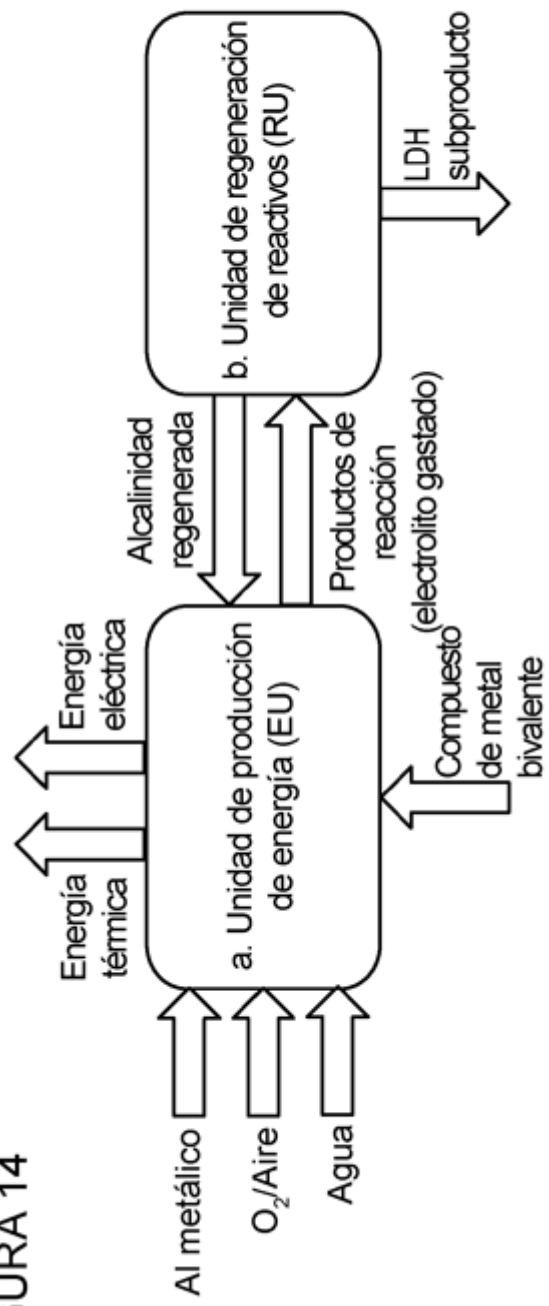


FIGURA 14