

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2002.07.16**

(30) Prioridade(s): **2001.07.23 FR 0109791**

(43) Data de publicação do pedido: **2004.09.08**

(45) Data e BPI da concessão: **2007.11.07**  
**032/2008**

(73) Titular(es):

**RECUPYL S.A.**  
**RUE DE LA METALLURGIE 38420 DOMÈNE FR**

(72) Inventor(es):

**FAROUK TEDJAR FR**

(74) Mandatário:

**ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA**  
**R DAS FLORES 74 4 AND 1249-235 LISBOA PT**

(54) Epígrafe: **RECICLAGEM DE PILHAS ELÉCTRICAS USADAS, POR TRATAMENTO HIDROMETALÚRGICO**

(57) Resumo:

RESUMO

**"Reciclagem de pilhas eléctricas usadas, por tratamento hidrometalúrgico"**

O invento refere-se a um processo de tratamento de pilhas eléctricas usadas, tendo em vista a recuperação dos elementos valorizáveis, graças à associação de uma lavagem alcalina para eliminar os sais solúveis, especialmente cloretos, por uma operação de atrito, com uma lixiviação pelo ácido sulfúrico assistida por uma onda de ultrassons em presença de um agente redutor. A solução proveniente deste tratamento é purificada em duas etapas para separar primeiramente o mercúrio e depois outros metais pesados. A solução assim purificada é tratada tendo em vista a separação do zinco e do manganês que são respectivamente recuperados sob a forma de sal neutro ou básico de zinco e de carbonato de manganês. O carbonato de manganês é valorizável, tal qual. Numa concretização do presente invento, serve de material de partida para a preparação de sulfato de manganês. Numa outra concretização, este sulfato de manganês é utilizado na preparação de dióxido de manganês electroactivo, para fabrico de cátodos das pilhas Leclanche salinas e alcalinas.

DESCRIÇÃO

**"Reciclagem de pilhas eléctricas usadas, por tratamento hidrometalúrgico"**

O presente invento é um aperfeiçoamento da patente EP 0620607 B1 (RECUPYL SA) que se refere a um processo de tratamento hidrometalúrgico de pilhas usadas, permitindo a recuperação dos elementos valorizáveis.

Nos resíduos urbanos, as pilhas e baterias eléctricas são consideradas fontes de produtos tóxicos que necessitam de tratamento especial. A reciclagem de diferentes baterias de chumbo e de níquel-cádmio é efectuada há muito tempo e conduz à reciclagem do chumbo e do níquel reutilizáveis, especialmente em fundições de segunda fusão.

O tratamento das pilhas torna-se mais complexo porque a sua composição e forma são muito variadas. Têm sido propostos vários processos.

Em EP-A-409792 descreve-se um processo de produção simultânea de dióxido de manganês e de zinco por electrólise da solução obtida tratando por um solvente ácido que contém ácido tetrafluorobórico, compostos tais como óxidos de manganês ou de zinco, halogenetos de zinco ou zinco metálico, podendo aplicar-se este processo ao tratamento de pilhas usadas que sofreram uma calcinação a 550°C em atmosfera inerte.

Em JP-60096734 descreve-se um processo de tratamento para a recuperação de elementos valorizáveis a partir de pilhas usadas, no qual as pilhas são primeiro trituradas, depois aquecidas a 500°C, em seguida submetidas a um tratamento cloro-amoniaco e depois calcinadas. Estes processos necessitam contudo de uma etapa de calcinação que torna as operações longas e dispendiosas. Geralmente, os processos de tratamento térmico ou pirometalúrgico decorrem a temperaturas compreendidas entre 600°C e 750°C para recuperar o mercúrio. Assinalam-se mesmo temperaturas de 1500°C. Estes processos térmicos, firmados sobre a recuperação quantitativa do mercúrio estão condenados a tornarem-se com o tempo

obsoletos. Além disso, a composição muito complexa dos lotes de pilhas conduz a problemas de qualidade dos materiais trabalhados. Em particular, os ferromanganês são poluídos pelo cobre. Por fim, a utilização de cloretos limita consideravelmente o campo de valorização dos produtos resultantes.

Os processos hidrometalúrgicos adaptam-se melhor ao tratamento sem transferência de poluição e a uma melhor valorização dos materiais contidos nas matrizes das pilhas.

É importante notar que os componentes maioritários das pilhas são fabricados por via hidrometalúrgica (electrólise do zinco e preparação química ou electroquímica do dióxido de manganês). Esta via decorre em meio ácido e produz, há numerosos anos, à escala industrial, quantidades expressas por dezenas de milhares de toneladas.

É evidente que a via ácida permite aceder a todas as impurezas presentes nas pilhas.

Fieiras alcalinas estão a prescrever na medida em que só o zinco é solúvel em meio alcalino. Contudo, esta solubilidade é atingida a concentrações elevadas de reagentes básicos e a uma temperatura superior a 95°C.

O tratamento alcalino permite atingir o zinco mas deixa a massa catódica quase intacta na medida em que as espécies de manganês de valência (II), o mercúrio e os hidróxidos de mercúrio, de índio, de níquel ou de cádmio são muito pouco solúveis em meio básico.

Só um novo ataque ácido redutor análogo ao descrito em EP 0620607 B1 (RECUPYL SA) permitiria atingir a totalidade dos compostos.

Porém, se este novo ataque viesse a ser efectuado a seguir a um processo alcalino, exigiria quantidades de reagentes muito importantes pela necessidade de neutralizar a massa negra impregnada de um reagente fortemente básico (soda, por exemplo).

Esta neutralização seguida de uma dissolução ácida redutora para atacar os compostos bi- e tri-valentes de manganês é acompanhada da produção de grandes quantidades de sais de sódio cuja eliminação ou valorização é já problemática em outros domínios do tratamento de resíduos.

O presente melhoramento responde favoravelmente a todos estes inconvenientes graças a um processo que dá resposta a uma dupla preocupação:

- protecção do ambiente sem transferência de poluição,
- recuperação de elementos valorizáveis a partir de pilhas usadas, não necessitando de calcinação e aplicável a uma mistura não escolhida de pilhas possuindo composições diferentes.

Os diferentes modos de ataque directo, quer ácidos quer básicos sem redução dos óxidos de manganês, deixam um resíduo ainda carregado de mercúrio.

A utilização de um dispositivo que compreende um oscilador de ultrassons ou "sonotrode" mergulhado no reactor, permite obviar aos inconvenientes citados.

A utilização de ultrassons durante a reacção de lixiviação permite aumentar a taxa de extracção do mercúrio graças aos fenómenos de microcavitação e efeitos térmicos microscópicos gerados pela onda de ultrassons.

Qualquer que seja o ácido utilizado, o ataque das pilhas conduz a uma solução mista de zinco e manganês.

Só uma electrólise como a descrita em EP 0620607 B1 (RECUPYL) permite actualmente separar eficazmente o zinco do manganês que é então obtido quer sob a forma de dióxido de manganês quer sob a forma de manganês, segundo a configuração da célula e segundo o pH da solução.

Estas instalações exigem uma técnica elevada e um consequente investimento justificado sobretudo pela entrada de toneladas importantes.

Para obstar a este inconveniente e poder propor um processo posto em prática com um investimento economicamente aceitável qualquer que seja a capacidade instalada, o presente invento oferece uma alternativa que consiste em separar o zinco do manganês e numa valorização sob a forma de produtos de larga utilização.

Através desta tecnologia, é possível responder ao princípio de proximidade permitindo o aparecimento de instalações de pequena capacidade que, no entanto, sejam rentáveis pela valorização dos produtos que saem para os mercados tradicionais bem estabelecidos.

#### Descrição do melhoramento introduzido

O processo de tratamento das pilhas usadas do presente invento é um processo onde se submetem as pilhas usadas a um tratamento mecânico para deslocar os invólucros das pilhas, depois a um tratamento tri-magnético para separar os metais ferrosos dos metais não ferrosos Hg, Mn, Zn, Cd e Ni; em seguida, submete-se a fracção desembaraçada dos metais ferrosos a uma lavagem para dissolver os sais solúveis.

A trituração é efectuada num triturador de discos dentados, de preferência a frio sob uma corrente de ar enriquecido com azoto gasoso frio. A trituração provoca a deslocação do invólucro metálico das pilhas e a redução das chapas de ferro a tamanhos compatíveis com as operações ulteriores.

A carga obtida após trituração é passada sobre um crivo de malha igual a 3 mm. A fracção componente das escórias é submetida a uma primeira triagem magnética por meio de uma polia magnética de íman em ferrite para separar a fracção ferrosa das escórias. A segunda fracção destas escórias compõe-se então de papel e de plástico. A parte fina (portanto a que passa no crivo) é submetida a um segundo tratamento magnético sobre um tambor magnético com íman de terras raras para recuperar os ferrosos finos. O conjunto da instalação mecânica está rebaixado e ligado a um sistema de tratamento de gases e poeiras.

As cargas minerais finas, obtidas após separação magnética e passagem pelo crivo, encerram óxidos e metais não ferrosos assim como o electrólito, principalmente sob a forma de potassa, de cloreto de zinco e de amónio.

A sequência das operações descritas no presente invento pode ser indiferentemente efectuada sobre uma carga proveniente de uma trituração ou sobre uma carga proveniente de um tratamento térmico das pilhas.

Para extrair eficazmente os electrólitos, torna-se necessária uma operação de lixiviação. Esta operação de lixiviação reveste-se de uma importância capital na medida em que permite:

- acelerar a dissolução dos sais solúveis,
- revelar as fracções metálicas que estão mascaradas pelos óxidos absorvidos à superfície.

Esta operação pode ser efectuada vantajosamente num reactor de atrito.

Neste caso, a energia necessária à desadsorção das partículas finas é fornecida por um agitador com várias pás e cuja orientação permite a inversão da corrente da solução líquido/sólido em suspensão ou polpa. A associação do número de partes móveis de agitação e da forma da cuba de reacção permite otimizar o atrito. No nosso caso, uma cuba octogonal permite controlar a eficácia desta operação.

O atrito intenso das partículas entre si, segundo uma turbulência controlada, permite destacar da melhor forma possível as fracções mais finas e os sais adsorvidos sobre as partículas grossas. Para otimizar esta fricção de partículas, é necessário ajustar a concentração da solução. A razão sólido/líquido é judiciosamente escolhida para permitir esta fricção conveniente entre as partículas sólidas, oferecendo um volume suficiente para assegurar a pré-dissolução das fracções solúveis.

Após a operação de atrito, a carga é então suficientemente diluída para concluir a dissolução dos sais,

pôr em suspensão as partículas muito finas e assegurar uma densidade de polpa adaptada a uma classificação hidráulica. Após filtração, submetem-se as lamas minerais densas a uma lixiviação pelo ácido sulfúrico que conduz a pôr em solução os componentes dos eléctrodos das pilhas trituradas. A reacção é bastante exotérmica e mantém uma temperatura adaptada ao processo da reacção.

Esta etapa é caracterizada por:

- o ataque ser efectuado por meio do ácido sulfúrico concentrado a um pH suficientemente baixo para dissolver a maior parte dos metais que compõem a mistura de pilhas. Esta etapa diz respeito a metais bivalentes e ao manganês reduzido e sob a forma bivalente.
- a fim de pôr em solução o manganês de valência III e IV, esta dissolução ácida é efectuada na presença de qualquer agente redutor face ao dióxido de manganês na escala dos potenciais de oxi-redução. Este redutor é vantajosamente escolhido entre água oxigenada, granalha de aço, limalha de ferro ou sulfato de ferro ferroso. Esta operação permite recuperar a integridade do manganês utilizado nas pilhas.
- a extracção do mercúrio aprisionado na massa negra e no zinco sob a forma de amálgama é aumentada graças à acção de uma onda de ultrassons gerada por uma sonda chamada "sonotrode" mergulhada no banho de lixiviação.

Após a separação dos resíduos carbonados insolúveis em meio ácido, a solução límpida é submetida a um tratamento de purificação que compreende:

- a eliminação dos compostos de mercúrio, efectuada:
  - . numa primeira concretização, por um reagente colector selectivo deste metal que é o 2,5-dimercaptotiadiazol
  - . numa segunda concretização, por cementação com pó de zinco à temperatura ambiente
- a eliminação dos metais mais electropositivos que o zinco (principalmente cobre, níquel, chumbo, cádmio e índio) efectuada por cementação a quente por meio de pó de zinco.

A solução mista de sulfatos assim obtida é neutralizada por meio de carbonato de amónio em presença de amoníaco. As concentrações dos compostos estão em relação estequiométrica com os teores iniciais de iões zinco e manganês presentes na solução.

O poder complexante dos iões amónio permite mascarar o zinco que resta em solução e precipitar o manganês sob a forma de carbonato.

O carbonato de manganês é filtrado, lavado e seco. O controlo da sua pureza por análise e por difracção dos raios X (Figura 1) mostra que a fase é pura e que não há contaminação pelo sulfato de manganês, sulfato de zinco ou dos óxidos de manganês de valências superiores (que têm tendência a formar-se quando da secagem). A precipitação química permitiu a produção de carbonato de manganês mono disperso com granulometria bastante homogénea e formas de grãos relativamente esféricas como mostra a Figura 2.

Num outro modo de valorização, o carbonato de manganês é posto em contacto com o ácido apropriado para produzir o sal correspondente.

Um exemplo de aplicação, sem que isto seja exaustivo, consiste em dissolver o carbonato de manganês por meio de ácido sulfúrico para produzir sulfato de manganês em solução.

Além das aplicações tradicionais deste sulfato, ele serve também de solução de partida para a obtenção electroquímica de dióxido de manganês de estrutura adaptada à sua utilização como material catódico nas pilhas salinas alcalinas. O produto obtido por oxidação anódica da solução de  $\text{MnSO}_4$  sob  $20 \text{ mA/cm}^2$  e a  $90^\circ\text{C}$  considera-se perfeitamente como um dióxido tipo *nsutite*  $\gamma\text{MnO}_2$  (Figura 3).

Num outro modo de concretizar o presente invento, a solução de zinco é submetida a um aquecimento suficiente para permitir a libertação do amoníaco gasoso que é recuperado e reutilizado no processo. O zinco fica sob a forma de um sal puro porque está isento de manganês e de metais pesados.

Um modo de concretizar o presente invento no que diz respeito à solução de zinco consiste em neutralizar a presente solução por meio de gás carbónico. Este borbulhar até pH 7,3, conduz à formação de um precipitado de carbonato de zinco cuja composição é a de uma hidrozincite (Figura 4).

Um tratamento térmico da hidrozincite conduz à formação de um óxido de zinco branco, puro e perfeitamente cristalizado como mostra o seu espectro de difracção aos raios X apresentado na Figura 5.

Lisboa, 2008-01-30

## REIVINDICAÇÕES

**1.** Processo de tratamento de pilhas eléctricas usadas, com vista à recuperação dos elementos valorizáveis, caracterizado por a fracção oriunda de uma trituração após separação magnética das fracções metálicas ou de um qualquer tratamento térmico ser submetida a:

- uma lavagem alcalina para eliminar os sais solúveis por uma operação de atrito,
- uma lixiviação pelo ácido sulfúrico assistida por uma onda de ultrassons em presença de um agente redutor,
- uma purificação separada do mercúrio em solução,
- uma eliminação dos outros metais pesados,
- uma separação entre o zinco e o manganês que são recuperados sob a forma de sais básicos ou neutros.

**2.** Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o agente redutor ser escolhido entre a água oxigenada e os compostos à base de ferro como a granalha de aço, a limalha de ferro ou o sulfato ferroso.

**3.** Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o mercúrio ser recuperado de uma maneira selectiva em meio ácido e independentemente dos outros metais, por meio do 2,5-dimercaptotiadiazol ou de pó de zinco à temperatura ambiente.

**4.** Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os outros metais pesados serem separados por uma operação de cementação a quente por meio de pó de zinco.

**5.** Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a solução oriunda da lixiviação ácida e das duas etapas de purificação ser tratada por meio de uma mistura de carbonato de amónio e amoníaco.

**6.** Processo de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado por o manganês ser separado sob a forma de carbonato de manganês com um baixo teor de zinco e isento de outros sais ou óxidos de manganês.

**7.** Processo de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado por o zinco ser separado sob a forma de um complexo solúvel de zinco/amoníaco que tem um baixo teor de manganês.

**8.** Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o complexo solúvel zinco/amoníaco ser submetido a um aquecimento suficiente para permitir a libertação de amoníaco gasoso e deixar um sal de zinco puro.

**9.** Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o complexo solúvel de zinco/amoníaco ser submetido a uma neutralização por meio de gás carbónico para precipitar o zinco sob a forma de hidrozincite.

**10.** Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o carbonato de manganês obtido ser posto em solução por meio de ácido sulfúrico a fim de ser utilizado tal qual.

**11.** Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o sulfato de manganês obtido ser transformado por oxidação anódica em dióxido de manganês do tipo gama-MnO<sub>2</sub> por meio de electrólise.

Lisboa, 2008-01-30

Figura 1/5

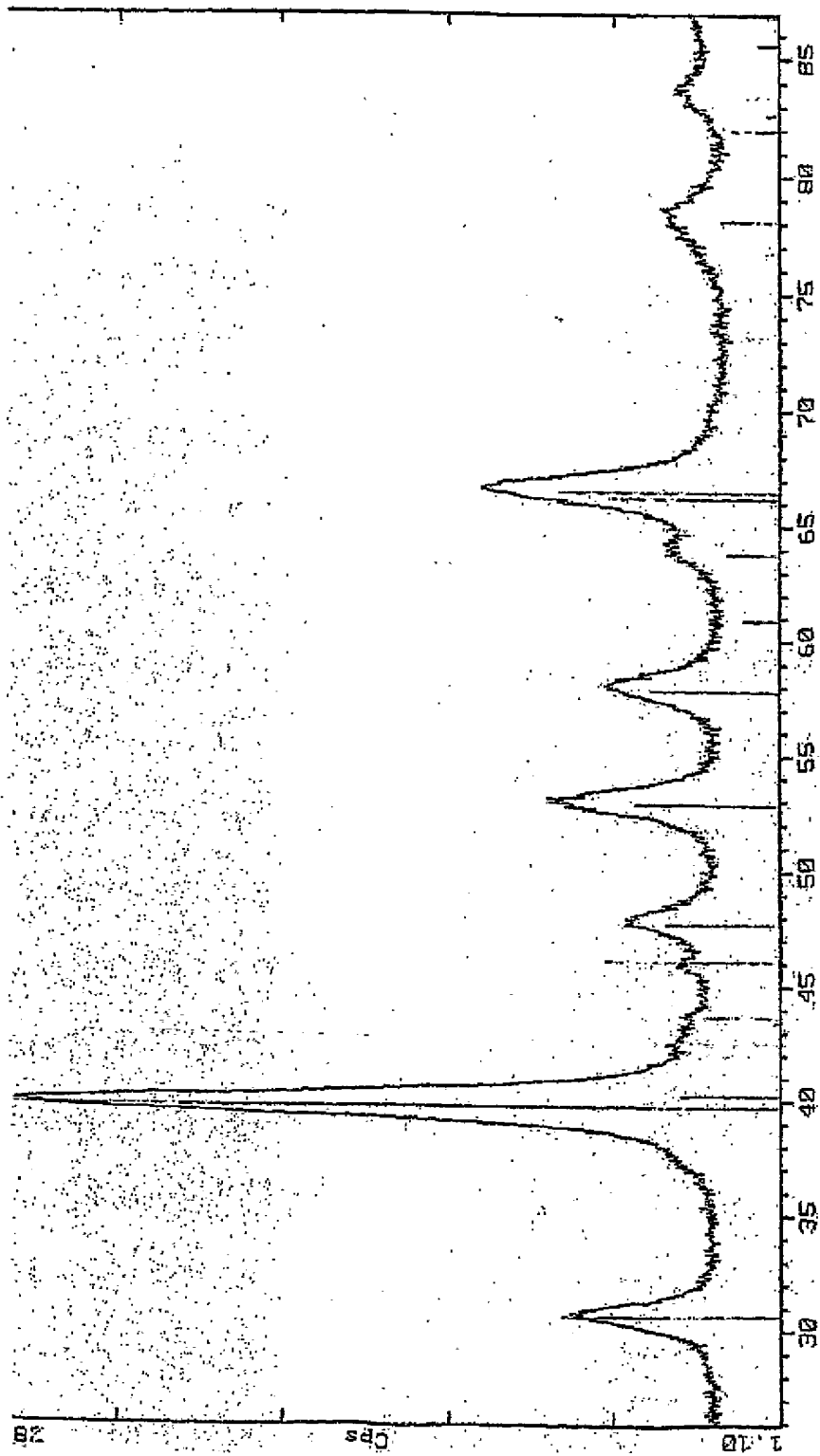


Figura 2/5

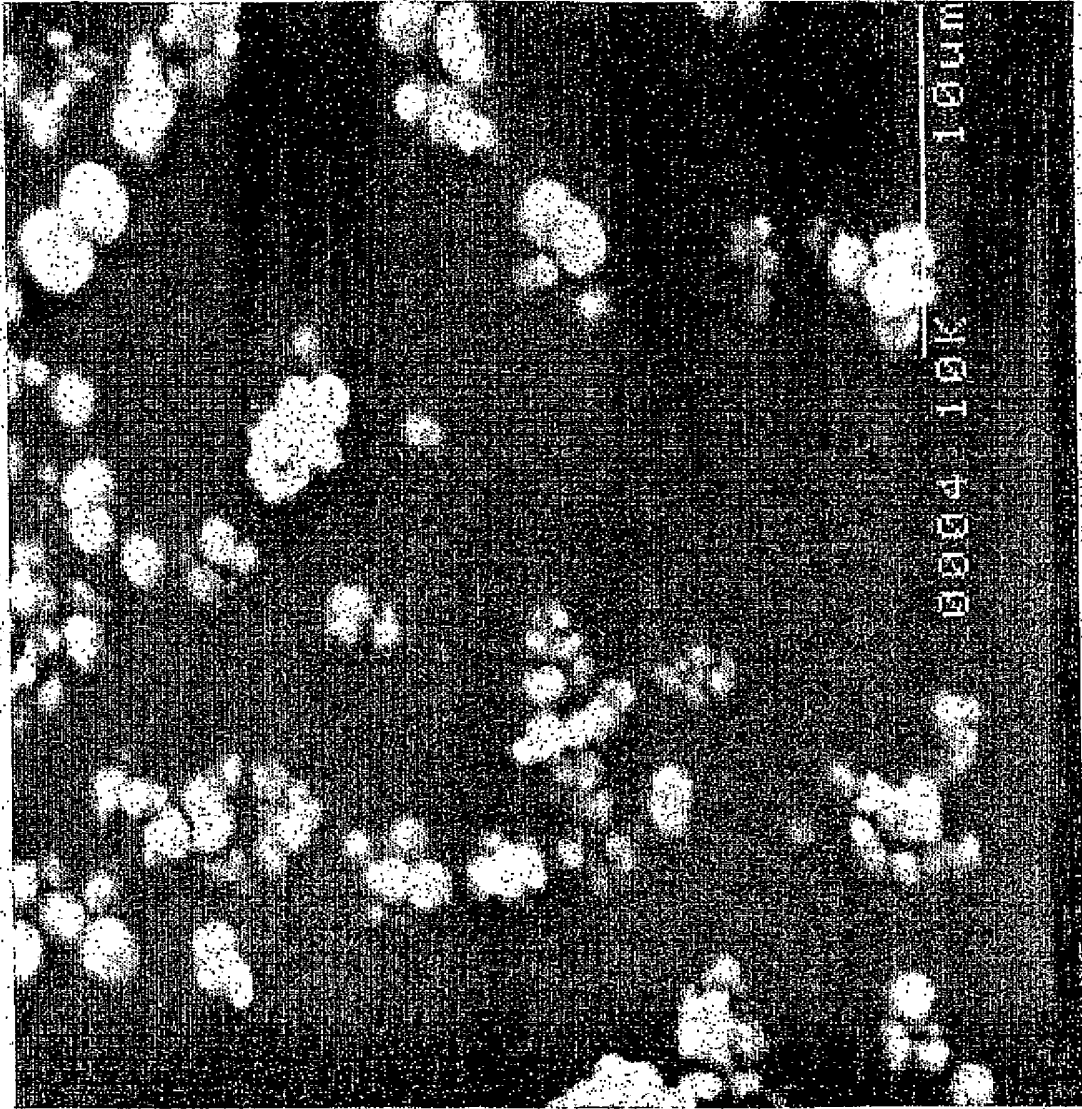
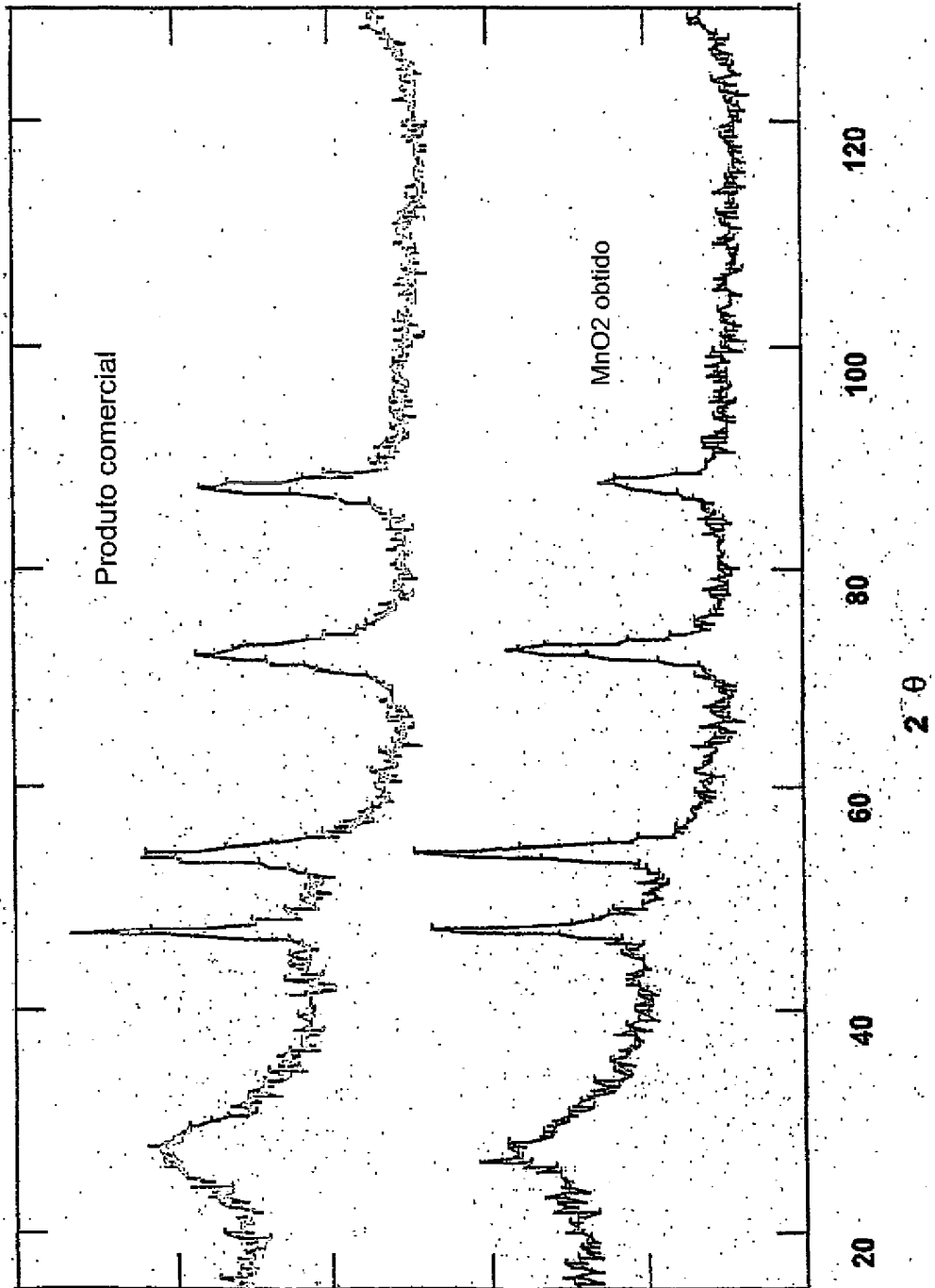


Figura 3/5



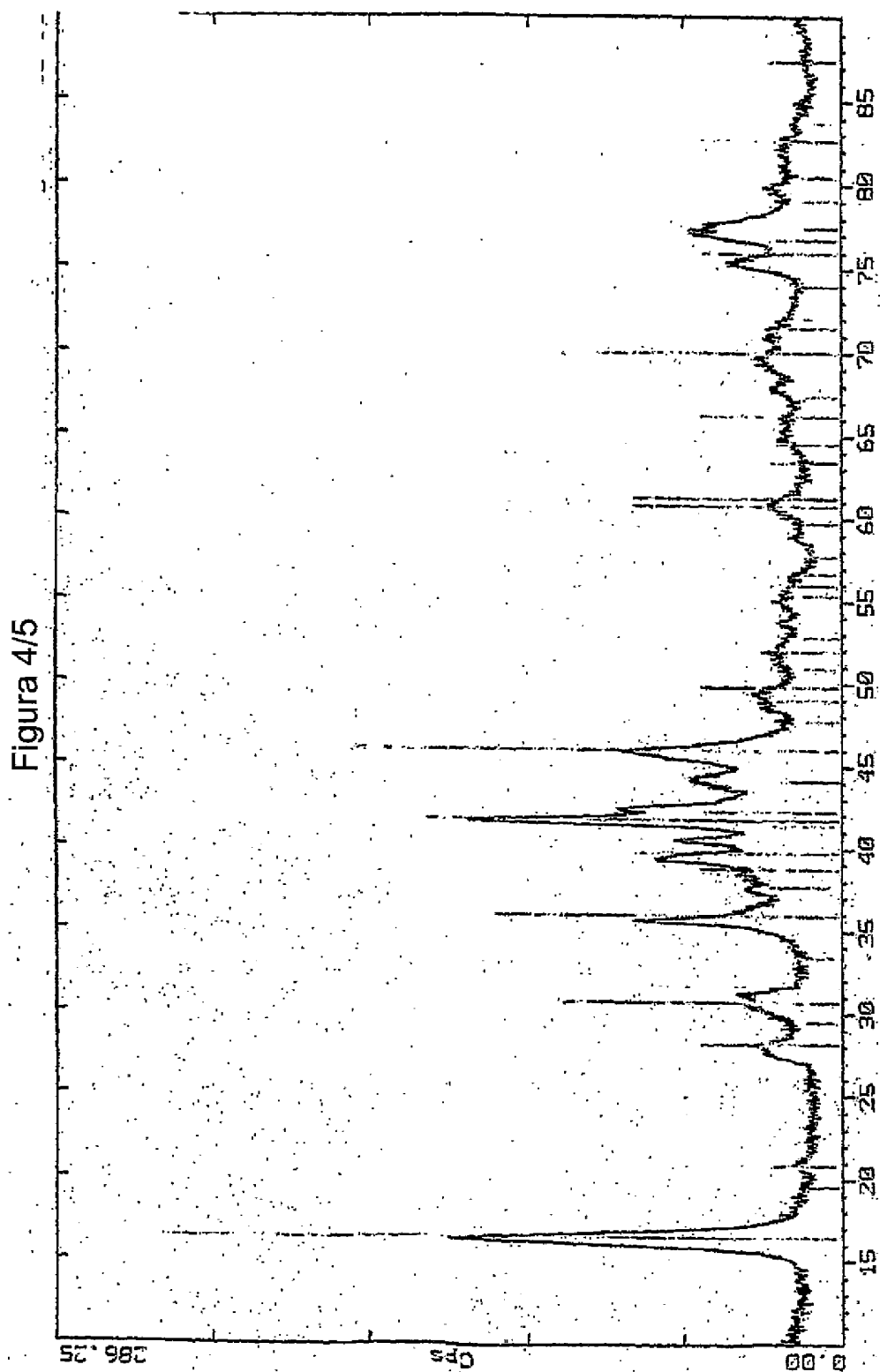


Figura 5/5

