



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 303 189**

51 Int. Cl.:
C22B 13/00 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05106436 .8**
86 Fecha de presentación : **14.07.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1619261**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2006**

54

Título: **Procedimiento de desulfuración de pastel y de rejillas de acumuladores de plomo.**

30

Prioridad: **20.07.2004 IT MI04A1456**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2008

73

Titular/es: **Engitec Technologies, S.p.A.**
Via Borsellino e Falcone 31
20026 Novate Milanese, MI, IT

72

Inventor/es: **Olper, Marco;**
Maccagni, Massimo y
Cossali, Silvano

74

Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 303 189 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).

ES 2 303 189 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de desulfuración de pastel y de rejillas de acumuladores de plomo.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de desulfuración del pastel contenido en los acumuladores de plomo.

La presente invención procede del campo de los procedimientos de tratamiento y reciclado de los componentes de las baterías de plomo.

10 Los procedimientos de tratamiento moderno de las baterías de plomo prevén tres fases principales:

- 1) molienda en húmedo de las baterías y separación de los componentes;
- 15 2) tratamiento del pastel y neutralización del electrolito (ácido sulfúrico diluido);
- 3) fundido y refinado.

20 En la fase 1), las baterías se muelen en húmedo y se separan a continuación varias fracciones. Las fracciones recuperadas están constituidas principalmente por la fracción de plomo, los separadores y ebonita, propileno y el electrolito.

25 La fracción de plomo está realizada esencialmente en una fracción metálica que comprende las rejillas y los polos, y una pasta, denominada pastel, que forma la parte activa de la batería aplicada a las rejillas, es decir, la parte en la que tienen lugar las reacciones de carga y descarga. El término pastel indica por lo tanto una mezcla de compuestos de plomo tales como $PbSO_4$ y PbO_2 con cantidades más pequeñas de $Pb_2O(SO_4)$, Pb_2O_3 y Pb , junto con silicatos, yeso y otros aditivos. Debido a la presencia de $PbSO_4$ y $Pb_2O(SO_4)$, el contenido en azufre del pastel es elevado e igual a aproximadamente 6%. Durante la producción térmica de esta fracción, que se realiza en condiciones reductoras, el sulfato puede reducirse a SO_2 y éste se emite a la chimenea de la fundición.

30 En la fase 2) se trata el pastel mediante dos métodos diferentes:

- a) por desulfuración, en la que el azufre es eliminado mediante la adición de álcalis, generalmente $NaOH$ o Na_2CO_3 , con el fin de convertir el $PbSO_4$ en óxidos de plomo y/o carbonatos eliminando así el azufre del sólido. El azufre se recupera como solución de sulfato sódico que a continuación puede cristalizarse y comercializarse.
- 35 b) por conversión, en la que el azufre, mediante la adición de aditivos, se transforma en compuestos sulfurados que permanecen fijados en la escoria durante la producción térmica del plomo.

40 En la fase 3), la fracción metálica y el pastel desulfurado se convierten en plomo que se refina a continuación y se alea según las demandas de refinación.

45 No se ha obtenido hasta la fecha ningún éxito en la optimización de la fase 2), en cuanto a lo que se refiere al tratamiento del pastel.

Cuando se recurre al método b), en el que no se efectúa desulfuración, se añaden generalmente aditivos al pastel, antes de alimentarlo al horno, con el fin de fijar el azufre manteniéndolo en la escoria.

50 Aunque esta operación conduce a una reducción considerable en las emisiones de SO_2 , que sin embargo todavía permanecen sumamente significativas, genera una cantidad de escoria que es proporcional a la cantidad de aditivos añadidos.

55 Los aditivos más corrientes son Na_2CO_3 , chatarra de hierro y carbón. Aparte del carbón, que es el agente reductor necesario para convertir los compuestos de plomo en plomo metálico, el carbonato y el hierro sirven para bloquear el azufre debido a la formación de una mata ternaria, que presenta la composición $xNa_2S.yFeS.zPbS$, que, además del azufre, atrapa asimismo el plomo que puede a veces alcanzar grandes concentraciones en la propia escoria.

60 Es asimismo conocido que, como resultado de la formación de esta escoria, la temperatura que debe alcanzarse en el horno para producir plomo es más alta, ya que funde a temperaturas más altas que el plomo, aumentando de este modo los requisitos de energía del propio horno. Además de esto, la escoria ocupa una parte del horno que podría utilizarse para la producción.

65 Un último problema pero no menos importante es la calidad de la escoria que, como ya se mencionó, contiene cantidades muy significativas de plomo que dificultan su depósito.

Existen inconvenientes cuando se recurre al tratamiento del pastel según el método a) mencionado anteriormente, en el que la desulfuración del pastel se efectúa. En este método, el pastel se añade de manera discontinua a un reactor

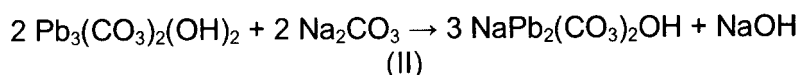
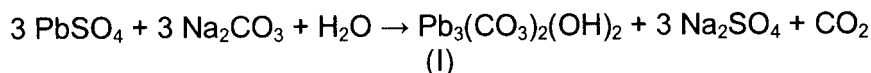
ES 2 303 189 T3

junto con los álcalis tales como Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y NaOH , que actúan como medios de desulfuración. El tiempo de contacto es generalmente igual a 1 hora con temperaturas comprendidas entre 50 y 80°C. El reactor de desulfuración tiene la función tanto de neutralizar el electrolito (H_2SO_4) como de desulfurar el pastel.

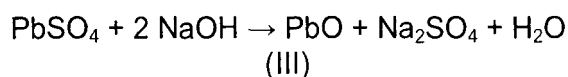
5 Desde un punto de vista de funcionamiento, el electrolito que debe neutralizarse se carga en primer lugar, añadiéndose a continuación un material alcalino, generalmente Na_2CO_3 o NaOH , necesario para la neutralización y desulfuración en gran exceso, y finalmente se desulfura el pastel.

10 Generalmente existen las tres reacciones siguientes, en relación con los álcalis utilizados:

- utilizando Na_2CO_3 :



- utilizando NaOH :



La desulfuración con carbonato sódico generalmente tiene un rendimiento de eliminación del azufre comprendido el 85 y el 90% y proporciona una mezcla de carbonatos básicos como para las reacciones 1) y 2).

La relación entre los dos carbonatos depende esencialmente de las condiciones de funcionamiento, es decir: temperatura, concentración final del sulfato sódico y carbonato sódico en exceso. Con el fin de obtener una desulfuración a los niveles indicados, es necesario operar con un exceso abundante de reactivo (>10%) que aumenta el contenido de $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ con respecto al $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

La dificultad mayor, sin embargo, está relacionada con la presencia de grandes partículas que proceden de los productos de corrosión de la parte interna de las rejillas y de las aglomeraciones de las partículas de pastel que resultan de difícil desulfuración en reactores tradicionales y que representan en relación con el sistema de separación utilizado después de la molienda de las baterías, del 15 al 35% del pastel total. La presencia de este material, que resulta de muy difícil desulfuración por los métodos tradicionales, es responsable de un contenido en azufre en el pastel desulfurado final igual al 0,4-0,8%.

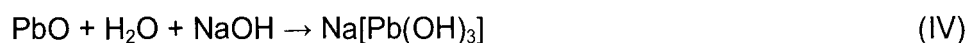
La parte fina de las rejillas, sin embargo, a la salida de la unidad de separación, no se encuentra solamente en el pastel sino que también contamina la fracción metálica (rejillas y polos) mediante la introducción de una cantidad de azufre que produce problemas con las emisiones durante la reducción térmica en el horno. Este aspecto debe ser tenido en consideración para obtener la desulfuración completa de los materiales de plomo alimentados al horno.

La solución de sulfato sódico final del procedimiento de desulfuración, que contiene un exceso de carbonato sin reaccionar, se transfiere a continuación a un segundo reactor para ser neutralizada posteriormente. Durante esta fase, el inconveniente puede surgir de la formación de más precipitados que también requieren la separación en una unidad de filtración adicional.

La formación de $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ complica además el balance del sodio ya que el sodio bloqueado en el carbonato de plomo básico no se convierte en sulfato sódico sino que se pierde durante la producción de plomo en el horno. Esto contribuye también a la formación de escoria.

El pastel desulfurado está en contacto con una solución de sulfato sódico entre el 18 y 20% y la fase de filtración posterior en un filtro prensa de esta dispersión deja aproximadamente 12% de solución impregnada en la torta final. Con la presente utilización de filtros-prensa, no se obtiene un lavado eficaz del pastel desulfurado y esto significa que tiene un contenido de azufre residual en la torta final que puede estar comprendido entre 0,5 y 0,8%. Este azufre residual puede de hecho atribuirse principalmente al Na_2SO_4 dejado por la reacción de desulfuración en la solución impregnada, independientemente de los rendimientos de la desulfuración.

Se demuestra que la desulfuración con adición de NaOH es aún más difícil de manejar ya que cualquier exceso de reactivo conduce a la disolución del plomo como hidroxoplumbito:



ES 2 303 189 T3

En estas condiciones es difícil establecer el fin de la reacción y por consiguiente el exceso de reactivo añadido.

Este método adolece del inconveniente adicional de requerir una unidad de filtración aparte como en la fase de neutralización, todos los metales que han sido disueltos por el reactivo en exceso, entre los que el propio plomo, precipitan en cantidades muy significativas. Aún con este método, sin embargo, el balance del sodio está invalidado por la formación de hidrox-plumbito en fase sólida. Además, ya que la humedad residual es ligeramente superior después de la filtración que con la utilización de Na_2CO_3 , la cantidad de azufre soluble (impregnado en la torta final) es también mayor.

La solicitud de patente GB-A-2 073 725 da asimismo a conocer un método para recuperar valores de plomo de la escoria de las baterías. La fracción de torta se somete a un tratamiento de desulfuración preliminar para convertir el sulfato de plomo en sulfato soluble en agua y un compuesto de plomo que se trata a continuación con ácido nítrico. Para la desulfuración se utiliza, bien un carbonato o un hidróxido de un metal alcalino o de amonio.

Por lo tanto, permanece actualmente la necesidad de aprovecharse de un procedimiento para la desulfuración del pastel y de las fracciones finas de rejillas con un alto contenido en azufre de los acumuladores de plomo que es muy eficaz como resultado de la optimización de la utilización de los reactivos.

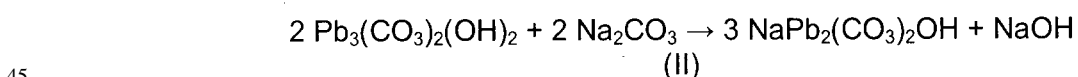
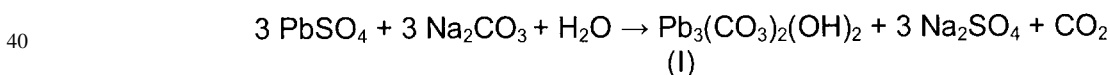
Uno de los principales objetivos de la presente invención consiste por lo tanto en proporcionar un procedimiento de desulfuración que produzca una eliminación eficaz del azufre del pastel y de la parte fina de las rejillas, junto con una casi completa eliminación del sodio, con el fin de minimizar la aparición de inconvenientes en las plantas corriente abajo de la sección de desulfuración.

Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento de desulfuración del pastel y fracciones finas de rejillas contenidas en los acumuladores de plomo que puede minimizar el contenido de sodio en la torta final, reduciendo de este modo la formación de escoria.

En vista de éstos y otros objetivos que resultarán evidentes a continuación, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de desulfuración, del pastel y/o de las partes finas de las rejillas contenidas en los acumuladores de plomo como se da a conocer en la reivindicación 1 adjunta.

Otras características de la invención están especificadas en las reivindicaciones siguientes.

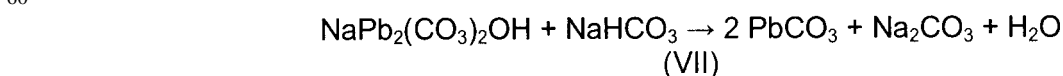
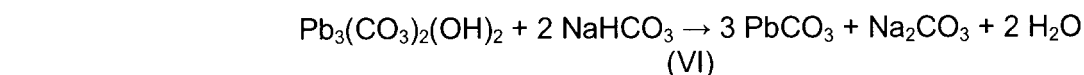
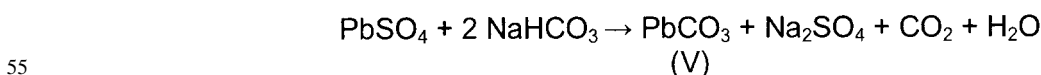
Según un aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de desulfuración, de material que contiene PbSO_4 , en particular rejillas y pastel contenidos en los acumuladores de plomo, que comprende una desulfuración en dos fases, en la que, en la primera fase, el sulfato de plomo del pastel/rejillas se pone en contacto con Na_2CO_3 para reaccionar según las reacciones siguientes:



en la segunda fase, los residuos formados se hacen reaccionar

i) con más Na_2CO_3 según las reacciones anteriores, o, alternativamente,

ii) con NaHCO_3 según las reacciones siguientes



ES 2 303 189 T3

En la primera etapa o fase de desulfuración, una solución que procede de la filtración del pastel desulfurado y el producto clarificado que procede del decantador dispuesto a continuación del reactor de la segunda fase de desulfuración, circula convenientemente además del pastel.

5 Entre las dos fases, se efectúa generalmente una separación, de gran parte del pastel, obtenida por tamizado en húmedo de la dispersión que procede de la primera fase. Gran parte se recupera en la parte superior del tamiz y se alimenta a un reactor específico para resultar desulfurada según los requisitos del procedimiento con NaOH o Na₂CO₃ de acuerdo con las reacciones descritas anteriormente. La dispersión resultante de esta operación se une al producto
10 espesado en el fondo del tamiz (parte fina) y se alimenta a la segunda fase de desulfuración, gran parte se reinserta en el ciclo de tratamiento restante. El mismo reactor y química forman también un medio eficaz para la desulfuración de la parte fina de las rejillas que contiene una cantidad considerable de azufre que procede de los productos de corrosión de la parte interna de las rejillas.

15 En el sistema a base de carbonato (i), se efectúa por regla general una desodificación, en la que el sodio contenido en el pastel se recupera según las reacciones siguientes:



25 Una forma de realización prevé por consiguiente una desulfuración forzada en una unidad de dos etapas con el fin de minimizar la mayor parte del contenido en azufre en el pastel desulfurado y/o en las rejillas (en particular en la parte fina) y la recuperación del sodio contenido en la torta final, minimizando también la cantidad de reactivos utilizados para la desulfuración. Esto significa contemplar como objeto el sistema teórico definido por la reacción:



30 Según una forma de realización, el procedimiento de la invención comprende una primera etapa de desulfuración en la que el pastel se pone en contacto con la solución que viene de la segunda etapa, una etapa de separación del pastel grande con su desulfuración, una segunda etapa de desulfuración en la que el producto espesado que procede de la sedimentación del producto fino de la primera etapa y el producto de desulfuración grande de la primera etapa,
35 se ponen en contacto con una solución de Na₂CO₃ y una etapa de desodificación en la que el producto espesado en la segunda etapa de desulfuración se pone en contacto con CO₂. El CO₂ utilizado en la etapa de desodificación resulta conveniente que se genere en la misma planta en los reactores de desulfuración.

40 Las características y ventajas de un procedimiento de desulfuración del pastel contenido en los acumuladores de plomo según la presente invención resultarán más evidentes a partir de la descripción ilustrativa y no limitativa siguiente, que hace referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos, en los que:

45 La Figura 1 ilustra un esquema de flujo de una forma de realización de la invención en el que las dos fases de desulfuración se efectúan por reacción con Na₂CO₃.

La Figura 2 ilustra un esquema de flujo de una forma de realización del procedimiento de la invención en el que la segunda fase de desulfuración se efectúa por reacción con NaHCO₃.

50 La Figura 3 ilustra un esquema de flujo de una forma de realización preferida de una parte del procedimiento de la invención que describe el tratamiento de una fracción fina de las rejillas de los acumuladores.

Haciendo referencia a la figura 1, ésta presenta una forma de realización del procedimiento de desulfuración en dos etapas.

55 En particular, el pastel alimentado inicialmente al reactor 1 se hace reaccionar con Na₂CO₃. Una dispersión que contiene un sólido en el que solamente parte del PbSO₄ ha reaccionado, debido a la falta de carbonatos, abandona este reactor, y se transforma en PbCO₃, según la reacción (XI), utilizando completamente los carbonatos dejando solamente Na₂SO₄ en solución. Esta dispersión se alimenta a un tamiz 2 en el que existe la separación de la parte grande del pastel de la parte final del pastel.

60 La gran parte, recogida en la parte superior del tamiz, que puede comprender componentes de la rejilla, se alimenta a un reactor 3 específico en el que se desulfura sola según las reacciones (I) y (II) indicadas anteriormente. El reactor 3 puede también ser un reactor agitado tradicional, alimentado con NaOH en lugar de Na₂CO₃ en el que tiene lugar la reacción (III). La dispersión que contiene la parte fina (de pastel/rejillas) se envía a un decantador 4, en el que el
65 producto clarificado comprende una solución de sulfato sódico lista para ser enviada a la sección de cristalización, en tanto que el producto espesado se alimenta al reactor 5 junto con la dispersión producida en el reactor 3. La segunda etapa de desulfuración tiene lugar en el reactor 5, según las reacciones (I) y (II) colocando las dispersiones mencionadas anteriormente en contacto con Na₂CO₃.

ES 2 303 189 T3

La dispersión que abandona el reactor 5 se envía al decantador 6. Desde éste, el producto clarificado separado se alimenta al reactor 1, en tanto que el producto espesado se alimenta al reactor 7 de eliminación de sodio. En este reactor, como resultado de la reacción del CO_2 y según las reacciones (IX) y (X), el sodio contenido en el pastel desulfurado se extrae en forma de NaHCO_3 , que puede utilizarse en el reactor 1 para la desulfuración, transformando todos los diversos carbonatos de plomo básicos en PbCO_3 .

La dispersión que abandona el reactor 7 se alimenta al filtro 8, por ejemplo un filtro de vacío completamente plano que produce una torta o pastel desulfurado prácticamente exento de azufre, opcionalmente lavado, preferentemente en contracorriente para reducir el contenido de sales impregnadas y por consiguiente de sodio. El pastel desulfurado definitivamente es recuperado listo para ser enviado al horno para la producción de plomo metálico. El filtrado, que es simplemente una solución de sulfato sódico que contiene el producto bicarbonato en exceso en el reactor 7, puede alimentarse a la etapa 1 inicial del procedimiento, recuperando los carbonatos contenidos en la desulfuración.

Haciendo referencia a la Figura 2, ésta presenta una forma de realización del procedimiento de desulfuración en dos etapas, que prevé una primera etapa de desulfuración en la que el pastel se pone en contacto con Na_2CO_3 y/o NaHCO_3 y una segunda etapa de desulfuración en la que el producto que procede de la primera etapa se pone en contacto con NaHCO_3 . El reactivo Na_2CO_3 se alimenta convenientemente al reactor 9 para ser añadido posteriormente en defecto con respecto al pastel, que se añade también al mismo reactor donde tiene lugar la primera fase de la desulfuración. El filtrado que procede de la filtración del pastel desulfurado se alimenta también convenientemente al reactor 9. La reacción (XI) descrita anteriormente tiene lugar en estas condiciones.

Según una forma de realización, un defecto del 5 al 50% en peso de un carbonato, preferentemente del 5 al 15%, siendo el 10% la cantidad óptima, se añade al PbSO_4 .

La dispersión final producida en el reactor 9 se alimenta al tamiz 10 en el que gran parte del pastel se separa de la dispersión que contiene la parte fina del pastel. La gran parte (que contiene rejillas), recogida en la parte superior del tamiz, se alimenta al reactor específico 11 en el que se desulfura sola según las reacciones (I) y (II) indicadas anteriormente. También en este caso, el reactor 11 puede ser un reactor tradicional agitado alimentado con NaOH en lugar de Na_2CO_3 donde tiene lugar la reacción (III). La dispersión que contiene la parte fina (de pastel/rejillas) se envía a un decantador 12 en el que el producto clarificado comprende una solución de sulfato sódico lista para ser enviada a la sección de clarificación, en tanto que el producto espesado se alimenta al reactor 13 junto con el producto de dispersión en el reactor 11. En el reactor 13, la dispersión se pone en contacto con un exceso de NaHCO_3 que convierte el PbSO_4 residual en el sólido en PbCO_3 según la reacción (V). La dispersión obtenida se envía a un decantador 14 en el que un producto clarificado se separa que, como se mencionó anteriormente, se alimenta al reactor 9, junto con un producto espesado que contiene pastel completamente desulfurado. El producto espesado se alimenta al filtro 15, por ejemplo un filtro de vacío completamente plano, produciendo una torta o un pastel desulfurado prácticamente exento de azufre lavado opcionalmente preferentemente a contracorriente para producir el contenido de sales impregnadas. El pastel desulfurado definitivamente se recupera listo para ser enviado al horno para la producción de plomo metálico. El filtrado, que sustancialmente es simplemente una solución que contiene bicarbonato en exceso alimentado al reactor 13, puede alimentarse a la etapa inicial del procedimiento, recuperando los carbonatos.

Se ha verificado que con un lavado adecuado después de la filtración, el contenido de azufre soluble puede reducirse prácticamente a cero, llevando de este modo el azufre total (soluble e insoluble) a concentraciones insignificantes. En particular, el azufre soluble se reduce hasta un contenido inferior a 0,1% en peso.

Éste puede obtenerse, por ejemplo, mediante un lavado/decantado multietapa en contracorriente o mediante la utilización de filtros continuos planos.

El resultado final es un pastel en el que existe la conversión casi total del PbSO_4 contenido en éste a PbCO_3 . Con el fin de que se convierta en un horno en plomo metálico, este compuesto requiere solamente la adición de carbón como agente reductor.

Haciendo referencia a la figura 3, ésta ilustra una forma de realización del sistema de desulfuración de la parte fina de las rejillas, para la cantidad que se encuentra en la fracción metálica, que comprende rejillas y polos, que puede integrarse con la hoja de flujo de desulfuración del pastel proporcionando una solución definitiva al problema del contenido en azufre en el tratamiento de los compuestos de plomo de los acumuladores de plomo al final de su ciclo vital.

Después de tamizar las rejillas, convenientemente entre 0,1 y 2 mm, preferentemente entre 0,5 y 1,2 mm, siendo 1 mm el óptimo, con el tamiz 16, la parte fina puede molerse en un molino de dos maneras:

- a) cargando previamente 17 esferas metálicas (molino de bolas) en el molino, y poniendo la parte fina en contacto con una solución de Na_2CO_3 .
- b) cargando previamente 17 fragmentos grandes de rejillas y polos (molino autógeno) en el molino y colocando la parte fina en contacto con una solución de Na_2CO_3 .

ES 2 303 189 T3

La dispersión producida con el método a) se alimenta convenientemente al reactor de la segunda etapa de desulfuración del pastel y siguiendo a continuación el ciclo hasta su terminación.

La dispersión producida con el método b) se alimenta por lo general a un separador 18 sólido/líquido. El sólido, que comprende compuestos metálicos de plomo desulfurado, se alimenta directamente al horno de reducción para producir el metal, mientras que el líquido se alimenta al reactor de la segunda etapa de desulfuración del pastel y siguiendo a continuación el ciclo hasta su terminación.

La forma de realización del procedimiento de la invención presenta considerables ventajas tanto desde el punto de vista de la producción como del ecológico.

Una vez reducido el azufre total a cantidades mínimas, existe una necesidad mínima de aditivos durante la fase de producción del plomo en el horno (<5%). Esta minimización del contenido de azufre, junto con la minimización en el contenido en sodio, hace que la cantidad de escoria que se descarga sea insignificante.

Existen dos ventajas principales al reducir la escoria de esta manera:

- mayor espacio en el horno que puede utilizarse para la producción, gracias al espacio ya no ocupado por la escoria,
- menor cantidad de energía que debe suministrarse al horno a medida que el punto de ebullición se reduce en aproximadamente 200°C, combinada con un abatimiento casi total de las emisiones de SO₂ de la chimenea.

Además, el procedimiento de la invención permite que los costes de tratamiento se minimicen tanto optimizando el consumo de aditivos en la fase de desulfuración como minimizando los aditivos de punto de fusión en el horno con la casi recuperación total del sodio como sulfato. Al final del tratamiento, además, el balance de agua permanece prácticamente inalterado.

El procedimiento de la invención puede también aplicarse a cualquier material que contenga PbSO₄ y que necesite tratamiento térmico para producir plomo metálico.

Los ejemplos siguientes se proporcionan únicamente a título ilustrativo de la presente invención y no deberían considerarse de ninguna manera limitativos de su alcance de la protección como se describe en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

Están presentes 47,5 kg de una solución, utilizada en un ensayo anterior, y que tiene la siguiente composición en un reactor CX típico (rotura de la batería y separación con desulfuración):

H ₂ O	80,8%
NaHCO ₃	4,3%
Na ₂ SO ₄	14,9%

en la que 20 kg de pastel se alimentan, con la composición siguiente (con respecto al producto seco):

PbSO ₄	60,0%
PbO ₂	25,0%
PbO	8,0%
Pb metálico	3,0%
Otros	4,0%

El reactor se deja en agitación durante 1 h a 70°C tras lo cual la dispersión final se pasa sobre un tamiz con una red de 76 micras, con lo cual una gran fracción igual a 5 kg se separa y se alimenta a continuación a un molino de bolas con 6 kg de una solución de Na₂CO₃ que tiene la composición siguiente:

H ₂ O	82,3%
Na ₂ CO ₃	16,7%

ES 2 303 189 T3

La mezcla se deja reaccionar en el molino durante 30 minutos a 70°C. En este tiempo, se decanta la dispersión pasada bajo el tamiz. Se sifonan 31 kg de la solución clarificada de la siguiente composición:

5	H ₂ O	82,0%
	Na ₂ SO ₄	18,0%

El producto espesado, residente en el reactor, se reúne con la dispersión que procede del molino de bolas junto con 8 kg de agua y 3,2 kg de Na₂CO₃. La mezcla se lleva a 70°C y se deja en agitación durante 1 hora. Se decanta la dispersión final, recuperando 16,9 kg de producto clarificado con la composición siguiente:

15	H ₂ O	77,6%
	NaHCO ₃	1,2%
	Na ₂ SO ₄	21,2%

que se recicla en el ensayo posterior a la primera etapa de desulfuración.

20 El producto espesado que permanece en el reactor se hace reaccionar con 940 g de CO₂ alimentado por un cilindro a través de un difusor de gas.

25 La dispersión final se filtra en un filtro de vacío plano y el residuo se lava con 18,6 kg de agua.

Se recuperan 30,6 kg del filtrado con la composición siguiente de la operación de filtración:

30	H ₂ O	82,6%
	NaHCO ₃	6,0%
	Na ₂ SO ₄	11,4%

y 24,8 kg de residuo, con la composición siguiente:

35	PbCO ₃	42,49%
	PbSO ₄	0,12%
	PbO ₂	20,14%
40	PbO	6,45%
	Pb metálico	2,42%
	H ₂ O	24,95%
	NaHCO ₃	0,07%
45	Na ₂ SO ₄	0,14%
	Otros	3,22%

La solución se recicla a la primera fase de desulfuración del ciclo siguiente.

50 Después del secado, el pastel desulfurado tiene la composición siguiente:

55	PbCO ₃	56,61%
	PbSO ₄	0,16%
	PbO ₂	26,84%
	PbO	8,60%
	Pb metálico	3,22%
60	NaHCO ₃	0,09%
	Na ₂ SO ₄	0,19%
	Otros	4,29%

65 Los resultados presentaban una desulfuración igual a 99,5% (azufre insoluble = 0,017%, azufre soluble = 0,041%, azufre total = 0,058%) y una recuperación de sodio igual al 99,1%.

ES 2 303 189 T3

Ejemplo 2

39,9 kg de una solución que procede de los ensayos anteriores, y que tiene la siguiente composición, están presentes en un reactor CX típico (rotura de la batería y separación con desulfuración):

H ₂ O	90,8%
NaHCO ₃	0,3%
Na ₂ SO ₄	8,9%

Se alimentan también 20 kg de pastel, con la composición siguiente (con respecto al producto seco):

PbSO ₄	60,0%
PbO ₂	25,0%
PbO	8,0%
Pb metálico	3,0%
Otros	4,0%

1,7 kg de agua y 2,5 kg de Na₂CO₃. El reactor se deja en agitación durante 1 h a 70°C tras lo cual la dispersión final se pasa sobre un tamiz con una red de 76 micras, con lo cual una gran fracción igual a aproximadamente 4,8 kg se separa y se alimenta a continuación a un molino de bolas con 5,9 kg de una solución de Na₂CO₃ que presenta la composición siguiente:

H ₂ O	82,3%
Na ₂ CO ₃	16,7%

La mezcla se deja reaccionar en el molino durante 30 minutos a 70°C. Mientras tanto, se decanta la dispersión pasada bajo el tamiz. Se sifonan 31,2 kg de la solución clarificada con la siguiente composición:

H ₂ O	82,0%
Na ₂ SO ₄	18,0%

El producto espesado, presente en el reactor, se reúne con la dispersión que procede del molino de bolas junto con 6,3 kg de agua y 1,1 kg de NaHCO₃. La mezcla se lleva a 70°C y se deja en agitación durante 1 hora.

La dispersión final se filtra en un filtro de vacío plano y el residuo se lava con 18,6 kg de agua.

Se recuperan 39,9 kg del filtrado con la composición siguiente de la operación de filtración:

H ₂ O	90,8%
NaHCO ₃	0,3%
Na ₂ SO ₄	8,9%

y 24,9 kg de residuo, con la composición siguiente:

PbCO ₃	42,43%
PbSO ₄	0,24%
PbO ₂	20,17%
PbO	6,45%
Pb metálico	2,42%
H ₂ O	24,98%
NaHCO ₃	0,00%
Na ₂ SO ₄	0,07%
Otros	3,23%

La solución se recicla a la primera fase de desulfuración del ciclo siguiente.

ES 2 303 189 T3

Después del secado, el pastel desulfurado presenta la composición siguiente:

5	PbCO ₃	56,56%
	PbSO ₄	0,32%
	PbO ₂	26,88%
	PbO	8,60%
	Pb metálico	3,23%
10	NaHCO ₃	0,00%
	Na ₂ SO ₄	0,19%
	Otros	4,31%

15 Los resultados presentaban una desulfuración igual a 99,4% (azufre insoluble = 0,035%, azufre soluble = 0,022%, azufre total = 0,057%) y una recuperación de sodio igual al 99,7%.

Ejemplo 3

20 Únicamente se desulfura la parte grande del pastel, que, en el tamizado en húmedo, puso de manifiesto un contenido en azufre igual a 3,12%. 2 kg de este material se tratan en un molino de bolas con 3 kg de una solución de Na₂CO₃ que presenta la composición siguiente:

25	H ₂ O	83,3%
	NaHCO ₃	16,7%

30 La mezcla se deja reaccionar a 70°C durante 1 h y se descarga a continuación del molino, la dispersión obtenida se filtra en un filtro de vacío plano.

Se recuperan 2.469 g de sólido húmedo que tiene la siguiente composición:

35	Pb ₂ OSO ₄	1,00%
	NaPb ₂ (CO ₃) ₂ OH	44,02%
	H ₂ O	14,73%
	Na ₂ CO ₃	0,20%
40	NaOH	0,03%
	Na ₂ SO ₄	0,33%
	Otros	39,51%

45 y 2.525 g de solución con la composición siguiente:

50	H ₂ O	82,35%
	Na ₂ CO ₃	6,32%
	NaOH	0,97%
	Na ₂ SO ₄	10,36%

55 Los resultados demostraron una desulfuración igual a 96,7% (azufre insoluble = 0,07%, azufre soluble = 0,09%, azufre total = 0,16%).

Ejemplo 4

60 Se desulfura una muestra de finos de rejillas (< 1 mm), con un contenido en azufre igual a 3,85%. Se tratan 2 kg de este material en un molino de bolas con 2 kg de una solución de Na₂CO₃ que presenta la composición siguiente:

65	H ₂ O	87,5%
	NaOH	12,5%

La mezcla se deja reaccionar a 70°C durante 1 h y se descarga a continuación del molino, la dispersión obtenida se filtra en un filtro de vacío plano.

ES 2 303 189 T3

Se recuperan 2.263 g de sólido húmedo que tiene la siguiente composición:

5	Pb ₂ OSO ₄	0,82%
	NaPbOOH	11,12
	PbO	28,28%
	H ₂ O	16,24%
	Na ₂ CO ₃	0,20%
10	NaOH	0,08%
	Na ₂ SO ₄	0,36%
	Otros	43,11%

15 y 2.886 g de solución con la composición siguiente:

	H ₂ O	84,92%
	NaOH	5,95%
20	Na ₂ SO ₄	9,13%

Los resultados demostraron una desulfuración igual a 98,2% (azufre insoluble = 0,06%, azufre soluble = 0,10%, azufre total = 0,16%).

25

Ejemplo 5

Se desulfura la misma parte grande que en el Ejemplo 3, pero esta vez con NaOH en un reactor agitado sencillo. Se tratan 2 kg de este material en un reactor agitado sencillo con 2 kg de una solución de Na₂CO₃ que presenta la composición siguiente:

30

	H ₂ O	87,5%
35	NaOH	12,5%

La mezcla se deja reaccionar a 70°C durante 1 h y la dispersión obtenida se filtra en un filtro de vacío plano.

Se recuperan 2.320 g de sólido húmedo que tiene la siguiente composición:

40

	Sólidos de desulfuración de la rejilla	90,84%
	H ₂ O	8,50%
	Na ₂ CO ₃	0,20%
45	NaOH	0,04%
	Na ₂ SO ₄	0,42%

50 y 2.673 g de solución con la composición siguiente:

50

	H ₂ O	83,61%
	NaOH	1,10%
55	Na ₂ SO ₄	11,71%
	Na ₂ CO ₃	3,56%

Los resultados demostraron una desulfuración igual a 94,6% (azufre insoluble = 0,20%, azufre soluble = 0,10%, azufre total = 0,30%).

60

Ejemplo 6

Se desulfura una mezcla de la parte fina de las rejillas (<1 mm), que, en el tamizado en húmedo, puso de manifiesto un contenido de azufre igual al 3,85%, en un molino en el que, en lugar de bolas, 4 kg de rejillas grandes (>2 mm), que, cuando se tamizaron en húmedo, puso de manifiesto un contenido de azufre igual al 0,07%.

65

ES 2 303 189 T3

Se tratan 2 kg de finos (fracción de grano fino) con 3,9 kg de una solución de Na_2CO_3 que presenta la composición siguiente:

5	H_2O	83,3%
	NaHCO_3	16,7%

10 La mezcla se deja reaccionar a 70°C durante 1 h y a continuación se descarga del molino, la dispersión obtenida se filtra en un filtro de vacío plano.

Se recuperan 6.699 g de sólido húmedo que presenta la composición siguiente:

15	Sólidos de desulfuración de la rejilla	91,20%
	H_2O	8,53%
	Na_2CO_3	0,11%
	NaOH	0,01%
20	Na_2SO_4	0,15%

y 3.193 g de solución que presenta la composición siguiente

25	H_2O	81,74%
	Na_2CO_3	7,43%
	NaOH	0,93%
	Na_2SO_4	9,91%

30 Los resultados demostraron una desulfuración igual a 92,3% (azufre insoluble = 0,10%, azufre soluble = 0,10%, azufre total = 0,20%).

35

40

45

50

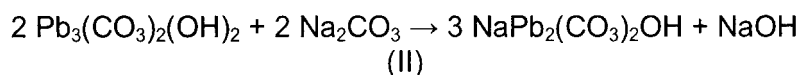
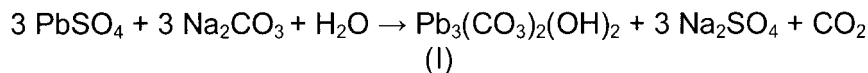
55

60

65

REIVINDICACIONES

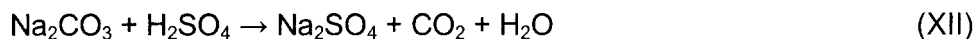
1. Procedimiento de desulfuración de un pastel y/o rejillas contenidos en acumuladores de plomo que comprende una desulfuración en dos fases, en el que, en la primera fase el sulfato de plomo del pastel se pone en contacto con Na_2CO_3 en solución para reaccionar según la reacción siguiente:



proporcionando una dispersión que comprende un pastel carbonatado a base de carbonatos de plomo básicos que, en una segunda fase, se hace reaccionar con CO_2 según la reacción siguiente:



para dar una dispersión que comprende un pastel desulfurado a base de PbCO_3 , en el que la dispersión obtenida a partir de la primera fase se decanta para recuperar un pastel carbonatado a base de los carbonatos de plomo básicos y una solución básica que contiene $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, que se neutraliza con una solución a base de H_2SO_4 que produce CO_2 según la reacción:



en la que el CO_2 producido por la neutralización de dicha solución básica se utiliza como reactivo en la segunda fase de la desulfuración.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la primera fase de la desulfuración, el sulfato de plomo del pastel se pone en contacto con una cantidad en exceso de Na_2CO_3 con respecto a la cantidad teórica para su desulfuración.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha solución a base de H_2SO_4 es un electrolito de batería.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dicha solución básica se filtra para separar una solución a base de Na_2SO_4 que se transfiere a un cristalizador y una solución a base de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ que se recicla a la primera etapa de la desulfuración.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la dispersión que comprende el pastel desulfurado a base de PbCO_3 obtenida de la segunda fase de desulfuración, se filtra y/o se lava para reducir el contenido de sales impregnadas y separar un pastel desulfurado a base de PbCO_3 y una solución básica.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque dicha solución básica contiene Na_2CO_3 y NaHCO_3 y se recicla a un nuevo ciclo de desulfuración.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque comprende, entre las dos fases de la desulfuración del pastel, una fase de desulfuración intermedia de la parte fina de las rejillas de los acumuladores.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicha fase de desulfuración intermedia comprende una molienda de la parte fina de las rejillas dentro de un molino que contiene una solución de Na_2CO_3 .

9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado** porque dicha fase de desulfuración intermedia de la parte fina de las rejillas de los acumuladores comprende

- (i) un tamizado de la dispersión que procede de la primera fase de la desulfuración para separar la parte fina de las rejillas,

ES 2 303 189 T3

(ii) la alimentación de dicha parte fina de las rejillas a un molino con una solución de Na_2CO_3 y

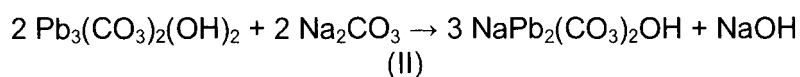
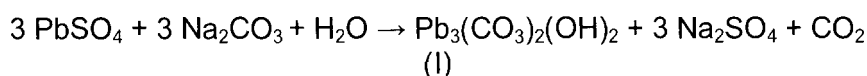
(iii) la molienda de dicha parte fina para dar una dispersión que se alimenta a la segunda fase de la desulfuración.

5 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicha molienda (iii) tiene lugar en un molino alimentado con fragmentos de polos y rejillas de acumuladores y en el que la dispersión formada se alimenta a un separador sólido/líquido en el que se separan los componentes siguientes:

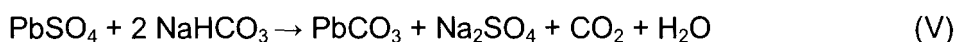
10 a) un componente sólido que comprende los componentes metálicos de plomo desulfurado que se transfiere a un horno de reducción;

b) un componente líquido que se alimenta a la segunda fase de la desulfuración del procedimiento.

15 11. Procedimiento de desulfuración de un pastel y/o una rejilla contenidos en acumuladores de plomo que comprende una desulfuración en dos fases, en el que en la primera fase, el sulfato de plomo del pastel se pone en contacto con Na_2CO_3 en solución para reaccionar según la reacción siguiente:



25 proporcionando una dispersión que comprende un pastel parcialmente carbonatado que comprende carbonatos de plomo básicos y sulfatos de plomo que, en una segunda fase, se hace reaccionar con NaHCO_3 según la reacción siguiente:



40 para dar una dispersión que comprende un pastel desulfurado a base de PbCO_3 .

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque en la primera fase de la desulfuración, el sulfato de plomo del pastel se pone en contacto con una cantidad de Na_2CO_3 en defecto con respecto a la cantidad teórica para su desulfuración.

13. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado** porque la dispersión obtenida a partir de la primera fase se decanta para recuperar un pastel carbonatado a base de los carbonatos de plomo básicos y una solución básica.

50 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, **caracterizado** porque la solución básica recuperada se filtra para separar una solución a base de Na_2SO_4 que se transfiere a un cristizador y una solución a base de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ que se recicla a la primera etapa de la desulfuración.

55 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque la dispersión que comprende un pastel desulfurado a base de PbCO_3 obtenida a partir de la segunda fase de desulfuración, es filtrada y/o lavada para reducir el contenido de sales impregnadas y separar un pastel desulfurado a base de PbCO_3 y una solución básica.

60 16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque dicha solución básica contiene NaHCO_3 que se recicla a un nuevo ciclo de desulfuración.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, **caracterizado** porque comprende, entre las dos fases de la desulfuración, una fase de desulfuración intermedia de la parte fina de las rejillas de los acumuladores.

65 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que dicha fase de desulfuración intermedia comprende una molienda de la parte fina de las rejillas dentro de un molino que contiene una solución de Na_2CO_3 .

ES 2 303 189 T3

19. Procedimiento según la reivindicación 17 ó 18, **caracterizado** porque dicha fase de desulfuración intermedia de la parte fina de las rejillas de los acumuladores comprende:

- (i) un tamizado de la dispersión que procede de la primera fase de la desulfuración para separar la parte fina de las rejillas,
- (ii) la alimentación de dicha parte fina de las rejillas a un molino con una solución de Na_2CO_3 y
- (iii) la molienda de dicha parte fina para dar una dispersión que se alimenta a la segunda fase de la desulfuración.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que dicha molienda (iii) tiene lugar en un molino alimentado con fragmentos de polos y rejillas de acumuladores y en el que la dispersión formada se alimenta a un separador sólido/líquido en el que se separan los componentes siguientes:

- a) un componente sólido que comprende los componentes metálicos de plomo desulfurado que se transfiere a un horno de reducción;
- b) un componente líquido que se alimenta a la segunda fase de la desulfuración del procedimiento.

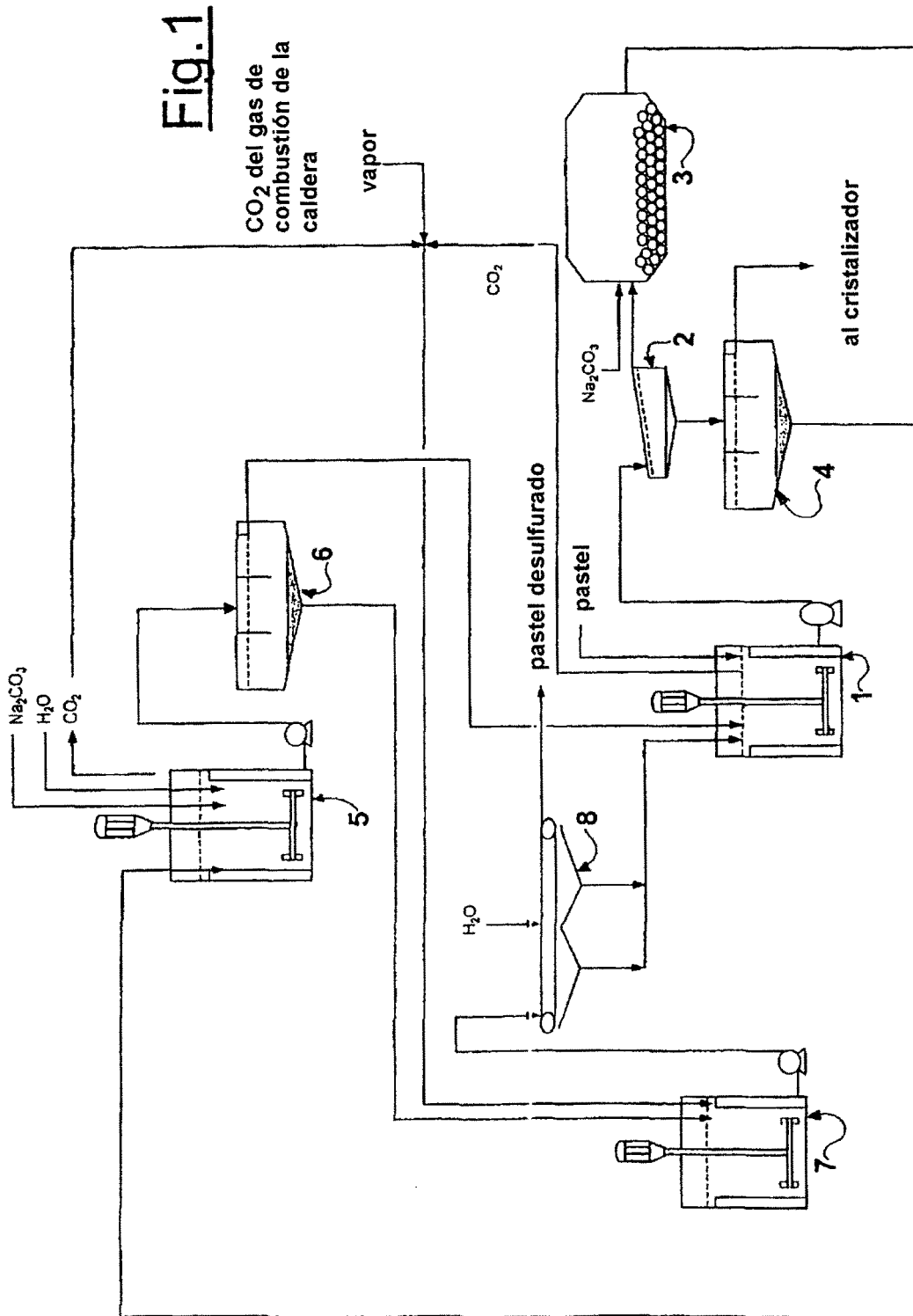
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 20, **caracterizado** porque en la segunda fase de la desulfuración se añade NaHCO_3 en exceso.

22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizado** porque dicha primera y/o dicha segunda fase de la desulfuración se efectúan durante un tiempo comprendido entre 30 y 180 minutos.

23. Procedimiento según la reivindicación 22, **caracterizado** porque dicha primera y/o dicha segunda fase de la desulfuración se efectúan durante un tiempo comprendido entre 60 y 120 minutos.

24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizado** porque dicha primera y/o dicha segunda fase de la desulfuración se efectúan a una temperatura comprendida entre 30 y 90°C.

25. Procedimiento según la reivindicación 24, **caracterizado** porque dicha primera y/o dicha segunda fase de la desulfuración se efectúan a una temperatura comprendida entre 60 y 80°C.



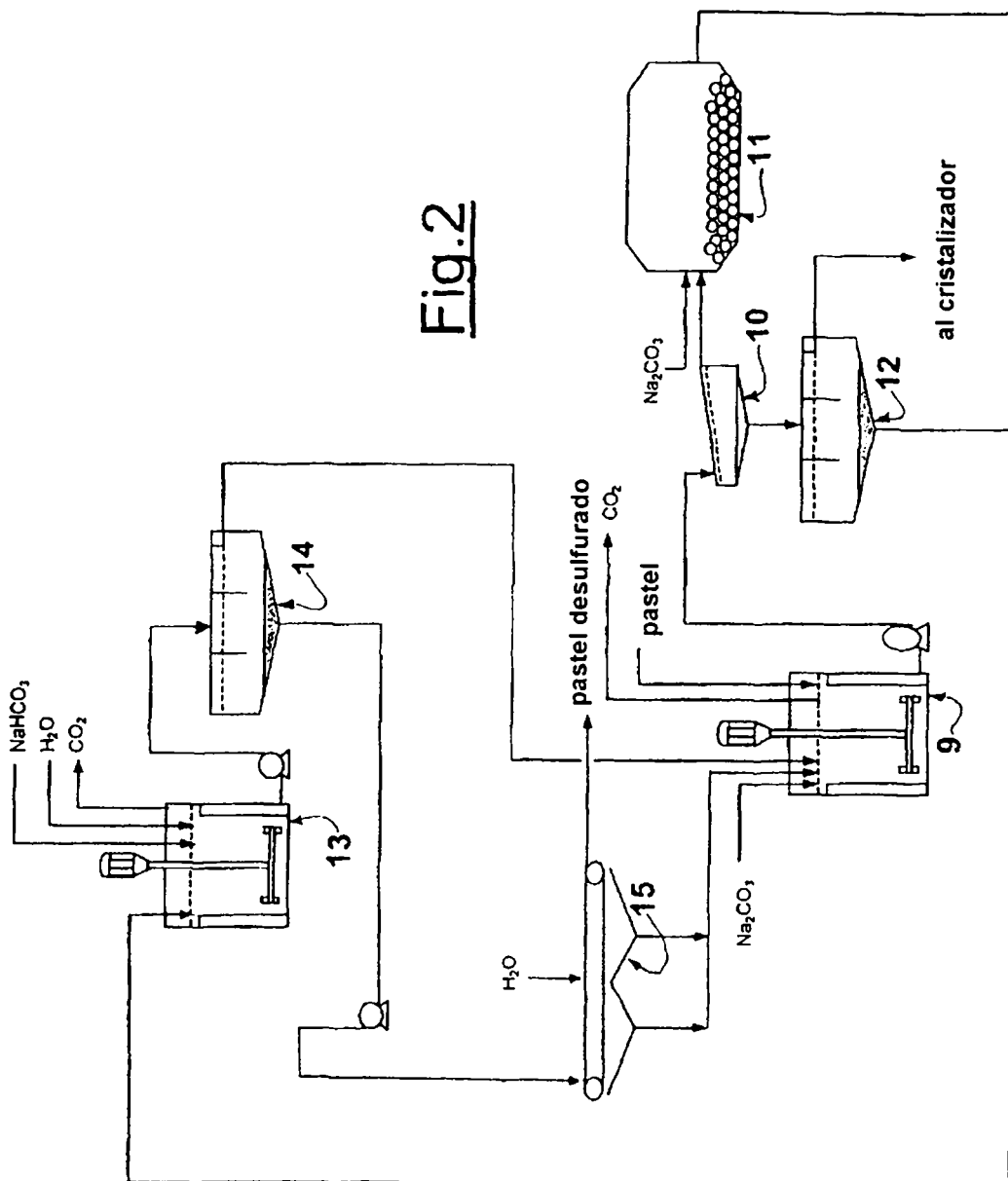


Fig. 2

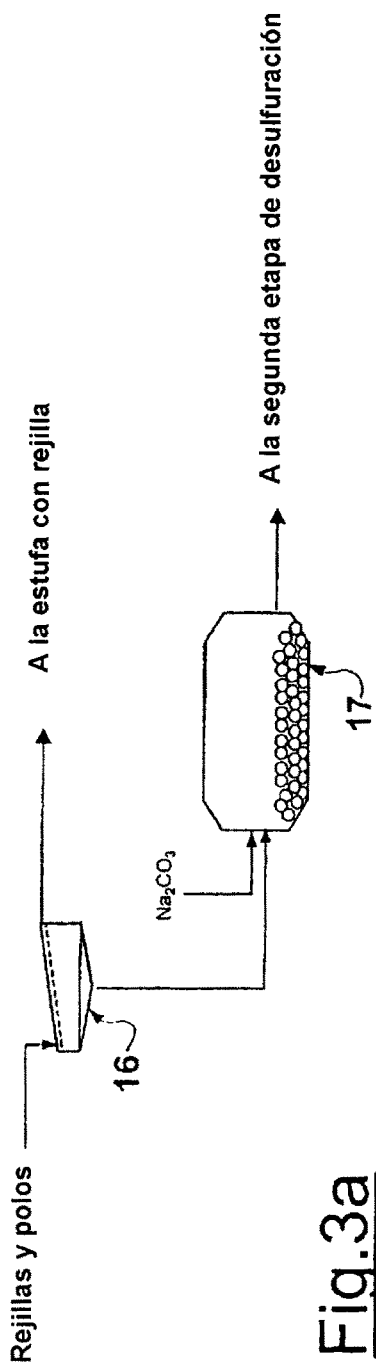


Fig.3a

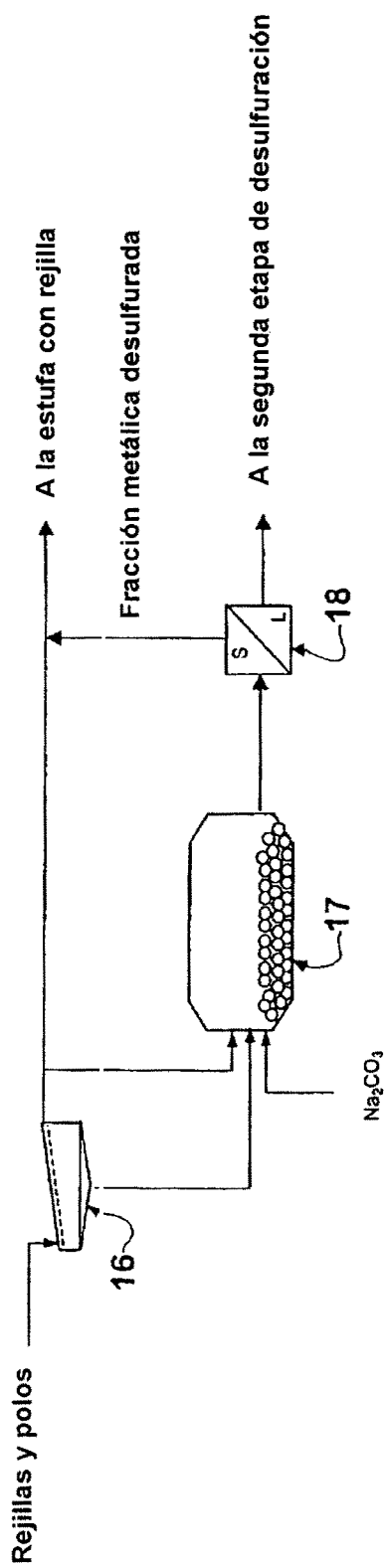


Fig.3b