

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 850**

51 Int. Cl.:

C21C 7/00	(2006.01) F27D 27/00	(2010.01)
C21C 7/072	(2006.01) H01M 10/54	(2006.01)
C21C 7/10	(2006.01) C22B 1/00	(2006.01)
C22B 7/02	(2006.01) H01M 10/34	(2006.01)
C22B 7/04	(2006.01)	
C22B 19/04	(2006.01)	
C22B 19/34	(2006.01)	
C22B 47/00	(2006.01)	
F27D 3/16	(2006.01)	
F27D 17/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2022** **E 22153723 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 4036253**

54 Título: **Valorización de pilas**

30 Prioridad:

28.01.2021 FR 2100830

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2024

73 Titular/es:

ERASTEEL (100.0%)
100 avenue de Suffren
75015 Paris, FR

72 Inventor/es:

DUFOUR, JEAN-PIERRE

74 Agente/Representante:

ANGOLOTI BENAVIDES, Joaquín

ES 2 981 850 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

Valorización de pilas

- 5 La presente invención se refiere a un horno industrial y a un procedimiento de valorización combinada de pilas alcalinas y/o salinas (PAS) usadas, y eventualmente de acumuladores de Níquel-Hidruro Metálico (NiMH) usados.

Estado de la técnica

- 10 Las pilas y acumuladores son producidos por compañías especializadas (Varta, Philips, Energizer...). Estas compañías son las "comercializadoras" de pilas y acumuladores (baterías). El reciclaje es organizado y supervisado por eco-organismos vinculados a los ministerios de medio ambiente en tres actividades:

- 15 - la recogida
- la clasificación,
- la valorización de materiales (metales) contenidos en pilas y acumuladores.

La recogida la realizan directamente los eco-organismos, las otras dos actividades se encomiendan a organismos, asociaciones o empresas especializadas.

- 20 Cada año se venden en Europa (27 países de la UE) más de 140.000 toneladas de pilas alcalinas y salinas. El porcentaje de recogida actual es del aproximadamente el 40 % al 45 % en Europa.

- 25 Las pilas salinas están compuestas mayoritariamente por un par electroquímico que transforma la energía de la reacción química en energía eléctrica: Zinc (Zn) / Dióxido de manganeso (MnO₂), la carcasa generalmente está compuesta por zinc que forma el ánodo de la pila. Los terminales positivo y negativo están formados por una aleación de Cobre-Níquel.

- 30 Las pilas alcalinas funcionan con el mismo par electroquímico (Zn/MnO₂), la carcasa de la pila está constituida por acero (aleación Hierro/Carbono - Fe/C), los terminales positivo y negativo son una aleación de Cobre-Níquel. La proximidad analítica de estos dos tipos de pilas explica que se reciclen junto con contenidos elementales típicos: Zn (del 15 al 25 %), MnO₂ (del 20 al 40 %), Fe (del 15 al 25 %).

- 35 En ambos casos, estas pilas se comercializan en varios formatos: desde carcasas grandes hasta formatos de bastón.

- Existen dos tipos de procedimientos para valorizar los elementos metálicos contenidos en las pilas alcalinas y salinas, ya sean procedimientos no dedicados (o por dilución), o procedimientos dedicados. Los procedimientos no dedicados se refieren a procedimientos industriales que tienen un objetivo principal distinto de valorizar pilas o acumuladores. La valorización de pilas o acumuladores se injerta en el procedimiento industrial principal, sólo una fracción del metal introducido está constituida por pilas o acumuladores. De este modo, dichos procedimientos no están dedicados totalmente a la valorización de pilas o acumuladores. Por el contrario, en un procedimiento denominado "dedicado", el procedimiento es alimentado esencialmente, si no exclusivamente, con baterías o acumuladores.

- 45 Existen procedimientos no dedicados o dedicados que permiten la valorización bien de baterías alcalinas-salinas o bien de acumuladores de NiMH. Sin embargo, no existe ningún procedimiento de valorización, no dedicado o dedicado, que asocie las pilas alcalinas-salinas con los acumuladores de NiMH.

- 50 En lo que respecta a las pilas alcalinas y salinas, en la solicitud de patente WO 2015/086914 A1 se describe, por ejemplo, un procedimiento no dedicado. Un procedimiento de este tipo utiliza pilas alcalinas-salinas como elemento de carga para proporcionar hierro y principalmente manganeso, en concreto en el hierro fundido. Esta solicitud también describe un sistema de filtración completo para purificar los gases de procedimiento. Sin embargo, el polvo que comprende óxido de zinc (ZnO) sólo se recupera mediante el sistema de filtración con un contenido de óxido de zinc de aproximadamente el 20 %, lo que limita fuertemente su interés comercial.

- 55 La solicitud de patente WO 2018/100254 A1 propone un procedimiento de fusión de pilas alcalinas y salinas utilizando un reactor giratorio para cargar en él pilas, fundirlas con ayuda de un quemador para fundir una pequeña cantidad de las mismas. Esta fusión genera una escoria superficial destinada a recibir las pilas alcalinas y salinas, que se añaden por gravedad. Toda la carga se agita haciendo girar el reactor e inyectando oxígeno por medio de una lanza. Esta inyección también se utiliza para calentar el baño líquido.

- 60 Con este procedimiento se obtienen dos productos: óxido de zinc (ZnO), y una aleación tipo ferromanganeso (con un contenido de Mn del 35 al 75 %) tras la reducción del óxido de manganeso contenido en las pilas. Este procedimiento alcanza una productividad de 0,75 toneladas de pilas fundidas por hora. El inventor de la presente invención ha constatado los límites de este procedimiento que son al menos de tres órdenes:

- 65 - El reactor utilizado o "convertidor Kaldor" es una tecnología abandonada desde hace varias décadas debido a su altísimo coste operativo,

- El óxido de manganeso es reducido por el carbono para producir una aleación de ferromanganeso, esta operación metalúrgica es contradictoria con la adición de oxígeno que por el contrario oxidará especies químicas ávidas de oxígeno como el carbono y el manganeso.
- La productividad del procedimiento es baja, lo que degrada aún más el coste operativo por tonelada de pilas fundidas.

También existen procedimientos dedicados a la fusión de pilas alcalinas y salinas por medio de un horno eléctrico de arco libre. Estos procedimientos, de acuerdo con el estado de la técnica, no están bien controlados, lo que conduce a una gran inestabilidad en las composiciones químicas de los productos resultantes del reciclaje, limitando así las posibilidades comerciales.

También se conoce un procedimiento de trituración mecánica en frío de pilas alcalinas y salinas para recuperar la fracción rica en hierro por magnetización y a continuación recuperar el óxido de zinc mediante refinado por medio de un horno Waelz. Este procedimiento es económico en vista de los recursos de capital a emplear. Por otro lado, presenta el inconveniente de un porcentaje de reciclaje limitado al 50 %, ya que el manganeso, un componente importante de las pilas alcalinas y salinas, no se valoriza y se convierte en un residuo del procedimiento. Los documentos EP 3 511 431 A1, US 2002/100345 A1, FR 3 041820 A1 y US 5 667 553 A también divulgan procedimientos de valorización de pilas alcalinas o salinas usadas.

Se sabe que los acumuladores de NiMH se valorizan siguiendo dos etapas de procedimiento: la primera es dedicada, consiste en un tratamiento térmico destinado a eliminar materiales volátiles y orgánicos. Se realiza por medio de un horno de pirólisis o un horno de calcinación. La segunda operación consiste en utilizar el concentrado de Níquel y Hierro como elemento de carga para acerías.

De manera más general, todos los procedimientos existentes valorizan las especies químicas contenidas en las pilas o acumuladores de manera independiente por tipos de pilas o de acumuladores. Este enfoque selectivo reduce en gran medida las posibilidades metalúrgicas de valorización de los metales contenidos y no permite obtener análisis elementales de los productos valorizados que sean suficientemente atractivos en términos de sus propiedades de uso.

El inventor de la presente invención constató que no existía ningún procedimiento de fusión directa que asocie pilas alcalinas-salinas con acumuladores de NiMH y que permita valorizar mejor los elementos metálicos, y en particular el níquel, el manganeso y el zinc.

Objetivos de la invención

La presente invención tiene como objetivo resolver el problema técnico que consiste en proporcionar un horno industrial y un procedimiento industrial de valorización combinada de pilas alcalinas y/o salinas (PAS) usadas, y eventualmente acumuladores de Níquel-Hidruro Metálico (NiMH) usados.

La presente invención tiene como objetivo resolver el problema técnico que consiste en proporcionar un horno industrial y un procedimiento industrial que valoriza una combinación de pilas alcalinas y/o salinas (PAS) y acumuladores de Níquel-Hidruro Metálico (NiMH), estando dedicados preferentemente el procedimiento y el horno a la valorización de estas pilas y acumuladores.

La presente invención tiene como objetivo resolver el problema técnico que consiste en proporcionar un horno industrial y un procedimiento industrial que mejoren la valorización de pilas y/o acumuladores, en particular buscando valorizar mejor los metales contenidos en las pilas y/o acumuladores.

La presente invención tiene como objetivo solucionar el problema técnico que consiste en proporcionar un horno industrial y un procedimiento industrial con un porcentaje de reciclaje superior al 50 %, y preferentemente superior al 75 %, de pilas y acumuladores de acuerdo con la normativa de la Unión Europea en vigor (Directiva 2006/66/CE).

La presente invención tiene como objetivo resolver el problema técnico que consiste en proporcionar un horno industrial y un procedimiento industrial que responda a los problemas expuestos anteriormente de manera industrial, fiable, económica y respetuosa con el medio ambiente.

Descripción detallada de la invención

La presente invención permite resolver los problemas técnicos mencionados anteriormente.

En particular, la invención se refiere a un procedimiento de valorización de pilas alcalinas y/o salinas usadas, eventualmente complementadas con acumuladores de NiMH usados, describiéndose dicho procedimiento en las reivindicaciones 1-8.

La presente invención también se refiere a un dispositivo de valorización de pilas alcalinas y/o salinas usadas, eventualmente complementadas con acumuladores de NiMH usados, describiéndose dicho dispositivo en las

reivindicaciones 9-13.

Típicamente, el procedimiento comprende uno o más ciclos, comprendiendo el comienzo de un ciclo la constitución de una carga de inicio del baño de metal líquido y comprendiendo el final de un ciclo la colada de una aleación de ferrometal a partir del baño de metal líquido.

Preferentemente el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de forma semicontinua, preferentemente en forma de ciclos.

En particular, la presente invención permite valorizar pilas alcalinas y/o salinas y eventualmente acumuladores de Níquel-Hidruro Metálico (NiMH). De acuerdo con una variante especialmente ventajosa, las pilas y acumuladores de NiMH se añaden de manera combinada.

A continuación, se habla indistintamente de "pilas y acumuladores", pero se especifica claramente que la presencia de acumuladores de NiMH es opcional, aunque se prefiere la combinación de PAS y acumuladores de NiMH. En la presente invención, en cada aparición, la expresión "pilas y acumuladores" designa la presencia opcional de acumuladores de NiMH, y preferentemente una combinación de pilas y acumuladores.

Así, ventajosamente, el dispositivo y el procedimiento de acuerdo con la presente invención permiten valorizar una combinación de pilas y acumuladores usados.

Así, ventajosamente, el procedimiento es particularmente económico ya que una única operación de fusión permite la separación exhaustiva de las especies químicas presentes en las pilas alcalinas-salinas y en los acumuladores de NiMH, y conduce a la creación simultánea de tres productos terminados con un alto valor de uso.

La invención permite proporcionar una ferroaleación de níquel procedente del baño de metal líquido, una composición que comprende monóxido de manganeso (MnO) procedente de la escoria y polvo de óxido de zinc procedente del tratamiento (también llamado purificación) de los gases.

Típicamente, el procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene una primera fase de inicio de la fusión al comienzo del ciclo que consiste en formar una carga de inicio del baño de metal líquido en la cuba del horno que se funde antes de la adición continua de las pilas y los acumuladores. Una vez finalizada la fase de inicio, el procedimiento comprende, preferentemente de forma continua, la carga de pilas y/o acumuladores por la bóveda del horno para que las pilas y/o acumuladores se añadan a la escoria de la superficie del baño de metal líquido. El procedimiento incluye una extracción de la escoria de la superficie del baño de metal líquido. Un ciclo finaliza con una colada de la ferroaleación de níquel preparada.

Ventajosamente, los metales contenidos en las pilas y/o acumuladores sirven de base para elaborar una aleación de hierro-níquel con un porcentaje en níquel variable en función de la parte de acumuladores de NiMH introducida en el horno. En función de la disponibilidad de acumuladores de NiMH y de las demandas de los clientes, las dosis de níquel típicamente están en el intervalo de concentración del 10 % al 25 % y, por ejemplo, del 14 % al 22 %.

Ventajosamente, la aleación de ferrometal comprende más del 20 % en masa de níquel con respecto a la masa total de la aleación, y preferentemente menos del 3 % de otros metales de aleación, como por ejemplo cobalto, manganeso, cobre.

Las cantidades proporcionales de pilas alcalino-salinas y acumuladores de NiMH introducidas en el horno se calculan de manera que se obtenga una aleación metálica con una concentración de Ni superior al 20 %.

Típicamente, el horno de fusión de metales es un horno de arco eléctrico.

Como se indicó anteriormente, al comienzo del ciclo, es preferible constituir una carga de inicio del baño.

De acuerdo con una variante, la fase de inicio comprende una alimentación por la bóveda de pilas y/o acumuladores usados.

De acuerdo con una realización, para el inicio de la fusión, el horno se carga con metal; se habla de una "carga de inicio", ya sea sólida o fundida. Por ejemplo, las pilas y acumuladores de NiMH de mayor formato a los que se les añade eventualmente una cantidad de restos de chatarra sin alear para formar una carga de inicio que representa aproximadamente el 25 % de la capacidad del horno y que primero se funde con una escoria de síntesis.

De acuerdo con una variante, se funden restos de chatarra sin alear, que representan por ejemplo aproximadamente el 25 % de la capacidad del horno, para constituir la carga de inicio del baño de metal líquido.

De acuerdo con una variante, el horno puede cargarse con pilas y/o acumuladores usados antes del inicio de la fusión.

De acuerdo con una variante ventajosa, antes de la fusión se sitúa en el horno una carga de inicio constituida por o que comprende una mezcla de chatarra, pilas y/o acumuladores con y/o sin carcasa.

5 Ventajosamente, la fusión de la carga de inicio se realiza en combinación con una carga de PAS y acumuladores de NiMH por vía aérea.

De acuerdo con una variante ventajosa, las pilas y acumuladores con carcasa de plástico se cargan en el horno para constituir la carga de inicio del baño de metal líquido.

10 La bóveda está en su lugar una vez que el horno está cargado con la carga de inicio.

Ventajosamente, la carga de inicio permite valorizar pilas y/o acumuladores de gran formato que no pueden o son difíciles de alimentar por vía aérea en la superficie de la escoria.

15 Así, de acuerdo con una variante, el procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende una etapa previa de clasificación de las pilas y acumuladores en formatos grandes y pequeños, según se puedan administrar por vía aérea o no.

20 De acuerdo con una variante, el silicio se añade durante el inicio de la fusión, por ejemplo en forma de sílice. Esta adición de silicio puede ser simultánea a la adición de PAS y acumuladores de NiMH por vía aérea. Por ejemplo, se puede añadir silicio en forma de carga de FeSi. El silicio es importante de acuerdo con la invención como reductor de óxido de níquel.

25 De acuerdo con una variante ventajosa, el inicio de la fusión permite formar una base de escoria con la proporción de masa MnO/SiO_2 deseada, típicamente MnO/SiO_2 de 1,55 a 1,70, e incluso preferentemente 1,6. A esta proporción de masa MnO/SiO_2 se adapta la cantidad de pilas y/o acumuladores cargados para la preparación de la carga de inicio.

Al final de la fase de inicio, el horno comprende un baño de metal líquido revestido en su superficie con una escoria.

30 Preferentemente, una vez fundida la carga de inicio, se puede realizar la fusión de un suministro continuo o semicontinuo de pilas y/o acumuladores.

35 Ventajosamente, la adición de las pilas y/o acumuladores se realiza por vertido por gravedad a través de la bóveda del horno, preferentemente para distribuir las pilas y/o acumuladores sobre la superficie de la escoria.

Ventajosamente, la alimentación continua de baterías y acumuladores por vía aérea puede realizarse en régimen de carga continuo o semicontinuo.

40 Para permitir una introducción masiva de pilas alcalinas y salinas (PAS) y acumuladores de NiMH, las pilas y acumuladores deben ser admitidos en el horno de manera que permanezcan en la superficie del baño de metal para permitir la disolución de la carcasa para dejar que el electrolito y el zinc se escapen en forma gaseosa.

45 Ventajosamente, las pilas y acumuladores se introducen en el horno a través de una bóveda en varios puntos, por ejemplo, tres puntos de alimentación, de manera que las pilas y acumuladores se descargan por vía aérea al caer sobre el baño de metal líquido y/o la escoria. Así, inmediatamente después de su caída, las pilas y acumuladores flotan sobre el baño de metal líquido y/o la escoria, y se distribuyen ventajosamente sobre la mayor superficie posible. Bajo el efecto del contacto con el metal líquido y/o la escoria líquida, las carcasas metálicas de las pilas y acumuladores se reblandecerán y fundirán muy rápidamente de tal manera que las fases gaseosas a baja temperatura ($< 950\text{ }^{\circ}\text{C}$) (vapores de electrolito acuoso, vapor de zinc, monóxido de carbono, ...) pueden escapar de la superficie del baño líquido. Los gases que se escapan de esta manera son tratados mediante un sistema de tratamiento de gases. Ventajosamente, la disolución de las carcasas en flotación no provoca expansión del vapor.

55 Así, ventajosamente, las pilas y acumuladores se añaden por vía aérea, preferentemente de forma continua o semicontinua. Este sistema de carga permite controlar las temperaturas bajo la bóveda y en el sistema de tratamiento de gases mediante la dosificación de la cantidad de pilas y/o acumuladores admitida. Este sistema de carga permite también controlar la cantidad de escoria producida y su evacuación periódica, de forma continua o semicontinua.

60 Típicamente, el sistema de carga comprende una línea de transporte de pilas y acumuladores desde una zona de almacenamiento hacia la bóveda del horno. Ventajosamente, se controla la cantidad de pilas y acumuladores añadidos al baño de metal líquido. Ventajosamente, las cantidades de pilas y acumuladores introducidas en el horno se calculan de manera que se obtenga una ferroaleación metálica con una concentración de Ni superior al 20 %.

65 De acuerdo con una variante preferida, la ferroaleación obtenida está compuesta por: del 14 al 20 % de níquel, del 1 al 2 % de cobalto, del 1,5 al 2,5 % de cobre, menos del 3 % de manganeso, siendo el resto Fe, y las inevitables impurezas vinculadas a las materias primas y al procedimiento de preparación.

De acuerdo con una realización preferida, la carga comprende también el suministro de silicio y sílice. Esta adición de

silicio y sílice puede ser simultánea a la adición de PAS y acumuladores de NiMH por vía aérea. Las adiciones de silicio y sílice son proporcionales a la cantidad de pilas alcalinas y/o salinas introducidas.

- 5 Después de la introducción de las pilas alcalinas-salinas y acumuladores en el horno, los metales que contienen se disuelven en el metal líquido y/o en la escoria líquida sobrenadante en forma de óxidos metálicos.

Ventajosamente, la temperatura del baño de metal líquido está entre 1400 °C y 1600 °C, preferentemente entre 1450 °C y 1550 °C.

- 10 Ventajosamente, la agitación del baño líquido de metal líquido se realiza mediante uno o más dispositivos porosos a través de los cuales se inyecta un gas inerte frente a los elementos químicos del baño de metal líquido.

- 15 El baño de metal líquido comprende elementos reductores, tales como por ejemplo carbono y silicio, que reducen los elementos metálicos a una forma no oxidada, y la agitación del baño líquido pone el manganeso en contacto con la atmósfera oxidante para producir MnO en la escoria.

Ventajosamente, la combinación de agitación y oxidación permite mantener el óxido de manganeso esencialmente en la escoria.

- 20 Ventajosamente, el baño de metal líquido comprende silicio cuya concentración se ajusta para obtener en la escoria una proporción de masa MnO/SiO₂ de 1,55 a 1,70.

El gas inerte inyectado es típicamente nitrógeno (N₂).

- 25 Ventajosamente, el sistema de agitación comprende uno o más dispositivos porosos a través de los cuales se puede inyectar un gas inerte frente a los elementos químicos del metal fundido.

- 30 De acuerdo con una variante ventajosa, después de la introducción de las pilas alcalinas-salinas y acumuladores en el horno, los metales que contienen se disuelven en el metal líquido o en la escoria líquida sobrenadante en forma de óxidos metálicos. La distribución de metales concentrados, ya sea en el metal líquido u oxidados en la escoria, se efectúa por la acción simultánea de dos reductores: el carbono endógeno procedente de las pilas y el silicio exógeno asociado una agitación energética del baño líquido.

- 35 Ventajosamente, de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, el dióxido de manganeso (MnO₂) se transforma en óxido de manganeso, típicamente MnO. Este compuesto químico con una densidad inferior a la del acero líquido flota en la superficie del baño líquido. Una pequeña parte del óxido de manganeso se reduce a manganeso metálico y se encuentra en solución en el baño de acero líquido.

- 40 La distribución de metales concentrados, ya sea en el metal líquido u oxidados en la escoria, se efectúa por la acción simultánea de elementos reductores (carbono presente en las pilas y acumuladores añadidos y silicio presente en la carga de inicio) y agitación energética del baño líquido mediante un gas inyectado a través de uno o más dispositivos porosos.

- 45 El procedimiento de acuerdo con la invención comprende, por tanto, una reoxidación de Mn metálico a óxido de manganeso. Esta reoxidación es posible en particular gracias al sistema de agitación del dispositivo y al procedimiento de acuerdo con la invención.

- 50 Ventajosamente, la agitación del baño líquido se garantiza mediante la inyección de un gas neutro a través de uno o más dispositivos situados en la solera del horno. Bajo la acción de agitación del baño, el manganeso se reoxida en contacto con el aire presente en la superficie del baño líquido. Por el contrario, otros óxidos metálicos son reducidos por los elementos reductores. La invención permite la reducción casi total del níquel y de otros metales, a excepción del manganeso que queda concentrado en la escoria en forma oxidada (en forma de MnO).

- 55 De acuerdo con una realización, el sistema de agitación está en funcionamiento durante todo el ciclo de fusión (carga de inicio y carga continua o semicontinua).

- 60 Ventajosamente, la dosis de silicio se ajusta de tal manera que el SiO₂ resultante de la reacción de oxidación conduzca a una proporción de masa MnO/SiO₂ de 1,55 a 1,70, y preferentemente de aproximadamente 1,6. Esta proporción permite obtener una escoria fluida, fácilmente evacuada por rebosamiento. Si es necesario, la adición de silicio se complementa con la adición de sílice.

- 65 De acuerdo con una realización, el caudal de gas a través de los dispositivos porosos se regula de manera que no perturbe la extracción de la escoria, en particular en función del volumen del horno y de la cantidad de baño de metal líquido.

Ventajosamente, el horno es un horno de arco libre especialmente adaptado y equipado con un tapón poroso dispuesto en la solera del horno.

De acuerdo con una variante, el o los dispositivos porosos son tapones cerámicos porosos colocados en la solera del horno.

5 Dada la elevada proporción de dióxido de manganeso (MnO_2) contenido en las pilas, se forma un espesor significativo de escoria de MnO-SiO_2 por encima del baño de metal líquido. Si esta capa aumenta de espesor, se enfría en la superficie, forma una costra e interrumpe la fusión de las pilas. Así, de acuerdo con la invención, ventajosamente, la escoria se evacua regularmente inclinando el horno hacia una puerta de limpieza por rebosamiento, que típicamente comprende una boca de evacuación de escoria.

10 Así, de acuerdo con una variante preferida, el sistema de extracción comprende un dispositivo de rebosamiento de la escoria en la superficie del baño de metal líquido.

15 De acuerdo con una variante ventajosa, el horno es accionado mediante un movimiento basculante controlado. El movimiento basculante permite drenar la escoria por rebosamiento en una cadena continua o semicontinua constituida por lingoteras que circulan bajo una boca de evacuación de escoria. El espesor de la escoria sobrenadante en la superficie del baño de metal líquido se controla mediante drenaje continuo o semicontinuo de la escoria, de modo que la carga del horno mediante el vertido de pilas alcalinas-salinas y acumuladores continúa de manera continua o semicontinua de acuerdo con la invención.

20 De acuerdo con una variante, la escoria se recupera en uno o más dispositivos de capacidad.

25 De acuerdo con una variante, la escoria concentrada en MnO se vierte en pequeñas cantidades (por ejemplo $< 30 \text{ kg}$) en lingoteras, lo que conduce a su solidificación inmediata al contacto con las lingoteras frías. De acuerdo con una variante, la escoria solidificada (o concentrado de MnO) se separa de las lingoteras por su propio peso y cae por gravedad cuando se voltean las lingoteras con escoria. Ventajosamente, el concentrado de MnO se recupera en forma de trozos de pequeño tamaño (por ejemplo $< 0,5 \text{ cm}^3$).

30 De acuerdo con la presente invención, el concentrado de óxido de manganeso tiene un contenido de MnO superior al 20 % en masa, y por ejemplo del 36 al 42 %.

De acuerdo con una variante preferida, el concentrado de óxido de manganeso tiene un porcentaje de MnO superior al 30 %, más preferentemente superior al 40 % en masa de la masa total del concentrado.

35 Ventajosamente, la escoria presenta una composición que comprende más del 40 % en masa de MnO con respecto a la masa total de la escoria extraída.

Ventajosamente, el horno presenta una o más aberturas al aire libre, permitiendo así la presencia de una atmósfera oxidante en el horno.

40 El dispositivo de acuerdo con la invención comprende un sistema de tratamiento de gases que comprende una entrada de oxígeno, y preferentemente un dispositivo de control de la entrada de oxígeno.

45 El sistema de tratamiento de gases comprende un conjunto de una sección enfriada por un fluido refrigerante y uno o más filtros y/o dispositivos de enfriamiento que eliminan o retienen compuestos contaminantes y/o nocivos para el ser humano o el medio ambiente.

50 Ventajosamente, el calor que reina bajo la bóveda del horno (por ejemplo, superior a 1400°C) y la disponibilidad de oxígeno conducen a la oxidación inmediata del zinc gaseoso en forma de óxido de zinc (ZnO) sólido con fuerte exotermia. Ventajosamente, la agitación del baño líquido permite desgasificar el zinc retenido en el metal y asegurar su separación exhaustiva en forma de polvo de ZnO aspirado por el sistema de tratamiento de los gases de procedimiento.

55 De acuerdo con una variante preferida, la bóveda del horno se enfría mediante un fluido refrigerante, por ejemplo, agua.

60 De acuerdo con una variante preferida, el procedimiento incluye un dispositivo de entrada de aire regulable a nivel de la salida de gas del horno, típicamente, está situado al comienzo, por ejemplo, en los primeros tres metros, del conducto de captación de gases de procedimiento. Este dispositivo permite ventajosamente una oxidación completa del zinc gaseoso en forma de ZnO . A continuación, el zinc se puede recuperar en forma de polvo enriquecido con óxido de zinc en forma de ZnO .

65 Ventajosamente, el óxido de zinc se recupera de los humos en forma de polvo que comprende más del 75 %, y preferentemente más del 80 % y por ejemplo del 77 % al 83 % en masa de ZnO con respecto a la masa total del polvo.

De acuerdo con una realización, el sistema de tratamiento de gases de procedimiento comprende una primera

sección de canalización enfriada con agua, a continuación, una segunda sección de tubos secos, hasta los filtros.

Ventajosamente, el tratamiento de los gases se lleva a cabo para oxidar el 100 % del zinc bajo la bóveda y en los primeros metros de canalización de los gases de procedimiento. Preferentemente, el volumen de aire admitido en el sistema de tratamiento de gases se regula ajustando los accesos de aire (apertura parcial de la puerta de limpieza...).

Ventajosamente, los gases de procedimiento se enfrían mediante dilución de aire fresco, con descenso de la temperatura del sistema de filtración.

Ventajosamente, la temperatura en el sistema de tratamiento de gases se reduce mediante el sistema de entrada de aire fresco.

Ventajosamente, la temperatura del fluido refrigerante en la primera sección de canalización se reduce, preferentemente a una temperatura inferior a 95 °C.

Ventajosamente, los gases de procedimiento que salen del horno a una temperatura superior a 1200 °C se enfrían vigorosamente en la primera sección de canalización, a continuación, se enfrían adicionalmente en contacto con las vainas secas en la segunda sección de canalización antes de llegar a un enfriador de gas.

Ventajosamente, el sistema de tratamiento de gases incluye un refrigerador de gases que permite reducir la temperatura de los gases en la entrada de un filtro de manguitos por debajo de 180 °C. Ventajosamente, el filtro de manguitos separa las partículas sólidas de los gases. En concreto, el polvo de ZnO queda retenido en los manguitos y los gases son aspirados hacia un filtro absoluto.

Ventajosamente, el polvo de ZnO se "desprende" de los manguitos del filtro de manguitos soplando periódicamente con aire comprimido: esto es lo que se denomina "desobstrucción". A continuación, el polvo de ZnO se transfiere, por ejemplo, mediante un sistema de cadena de discos (transportador) a una estación de envasado que puede recibir recipientes "Big Bag" que recogen el polvo.

Ventajosamente, el filtro primario funciona a una temperatura de 120 °C a 180 °C.

De acuerdo con una variante, el dispositivo de tratamiento de gases comprende un filtro "absoluto" que tiene como función depurar el gas que ha atravesado el filtro de las impurezas aún contenidas. Típicamente, un filtro "absoluto" se compone de dos equipos distintos: un filtro neutro con cartuchos de papel y un filtro funcional constituido por dos lechos de carbón activado.

La solicitud de patente WO 2015/086914 A1 describe un sistema de filtración completo que permite un tratamiento (o purificación) exhaustivo de gases de procedimiento, que se puede implementar en este caso después de la fusión de pilas alcalinas y salinas y acumuladores. Un sistema de este tipo es particularmente adecuado para el tratamiento de gases producidos durante el procedimiento de acuerdo con la presente invención y que se escapan del horno de acuerdo con la presente invención. Se cita aquí como referencia el sistema de filtración o tratamiento o purificación de gases descrito en la solicitud de patente WO 2015/086914 A1. Así, de acuerdo con una variante, el sistema de tratamiento de gases comprende un intercambiador de calor, seguido de una filtración primaria, que permite recuperar preferentemente el polvo rico en zinc, seguida de un cartucho de tratamiento de gases que comprende, por ejemplo, un intercambiador de calor y un dispositivo de filtración secundaria seguido de un filtro de carbón activado. Típicamente, este dispositivo de tratamiento de gases termina en una chimenea.

Así, de acuerdo con la presente invención, ventajosamente por un lado se recupera el polvo de óxido de zinc (ZnO) procedente de las pilas, y por otro lado se filtran y/o eliminan metales pesados y moléculas nocivas, por ejemplo, de tipo dioxinas y furanos, que se mantienen en los humos que se salen a la atmósfera en valores inferiores a los umbrales de las normas medioambientales en vigor.

El dispositivo de acuerdo con la presente invención permite implementar el procedimiento de la invención de manera particularmente ventajosa.

Ventajosamente, el procedimiento y el dispositivo de la presente invención permiten una valorización simultánea de pilas, y en particular de pilas alcalinas y/o salinas (PAS), y de acumuladores, en particular de acumuladores de Níquel-Hidruro Metálico (NiMH).

Ventajosamente, el procedimiento y el dispositivo de acuerdo con la presente invención permiten fundir una gran parte de los formatos de pilas y acumuladores de NiMH.

Ventajosamente, el procedimiento y el dispositivo de acuerdo con la presente invención permiten valorizar una aleación de ferróníquel que presenta un porcentaje de níquel superior al 20 % y que presenta menos del 3 % de cada uno de los demás metales presentes (típicamente cobalto, manganeso, cobre).

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento y el dispositivo de acuerdo con la presente invención permiten

valorizar un concentrado de óxido de manganeso que tiene un porcentaje de MnO superior al 20 %, preferentemente superior al 30 %, típicamente entre el 36 y el 42 %.

Ventajosamente, el procedimiento y el dispositivo de acuerdo con la presente invención permiten valorizar polvo de óxido de zinc que tiene un porcentaje de ZnO superior al 75 %.

Ventajosamente, el procedimiento y el dispositivo de acuerdo con la invención permiten no generar sustancialmente residuos.

Ventajosamente, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta un porcentaje de reciclaje para pilas alcalinas-salinas superior al 75 %.

Ventajosamente, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta un porcentaje de reciclaje para acumuladores de NiMH superior al 75 %.

Ventajosamente, el procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento dedicado de valorización combinada de pilas alcalinas-salinas y de acumuladores de NiMH y permite, en una única operación de fusión, separar en profundidad las especies químicas presentes en las pilas alcalinas-salinas y en los acumuladores de NiMH por medio de un horno de arco. Pália los inconvenientes de los procedimientos existentes.

Ventajosamente, el procedimiento y el dispositivo de acuerdo con la invención permiten la creación simultánea de tres productos con alto valor de uso y obtenidos con buena reproducibilidad analítica:

- Una aleación de tipo ferroníquel con un contenido de Ni superior al 20 %, y para la que los demás metales de la aleación (Cobalto, Manganeso, Cobre, ...) son cada uno inferiores al 3 %,
- Un concentrado de óxido de manganeso con un porcentaje de MnO superior al 30 %,
- Polvo de óxido de zinc con un porcentaje de ZnO superior al 75 %,

Ventajosamente, el procedimiento y el dispositivo de acuerdo con la invención permiten que los tres productos comerciales se suministren directamente en un formato comercializable sin ninguna operación adicional.

Ventajosamente, el procedimiento y el dispositivo de acuerdo con la presente invención se denominan industriales ya que permiten valorizar varias toneladas de pilas por ciclo, y por ejemplo más de 30 toneladas de pilas alcalinas y salinas y más de 10 toneladas de acumuladores de NiMH por ciclo. Un procedimiento de este tipo permite, por ejemplo, suministrar por ciclo más de 10 toneladas de aleación de ferroníquel, más de 10 toneladas de concentrado de MnO y más de 5 toneladas de polvo de ZnO. Estas cantidades de aleación de concentrado y polvo se pueden duplicar. Ventajosamente, el procedimiento y el dispositivo de acuerdo con la invención permiten fundir pilas alcalinas-salinas y acumuladores de NiMH a un ritmo > 6 T/h.

Ejemplo

Creación de una carga de inicio

Se crea una carga de inicio con los elementos que figuran en la tabla 1 a continuación, respetando la naturaleza y el peso de los constituyentes.

La carga de inicio representa del 25 al 40 % de la capacidad del horno después de la fusión.

[Tabla 1]

Constituyentes de la carga	Cantidad (kg)
Pilas alcalinas-salinas - grandes formatos	1000
Acumuladores de NiMH - grandes formatos	3000
Chapas de hierro	3500
Ferrosilicio	250
Total 1	7750

Derretimiento de la carga de inicio

La temperatura a la salida del filtro debe estar comprendida entre 80 y 140 °C al final de la fusión. Si es posible > 100 °C.

Se controla el estado del baño al finalizar la fusión tomando la temperatura. Esta debe estar comprendida entre 1450 °C y 1550 °C.

Inicio de la carga continua

La carga de las PAS y acumuladores de NiMH a ritmo progresivo de 2T/h (5 a 10 min), a continuación, 4T/h. El horno está en posición horizontal (0°), hasta alcanzar una temperatura a la salida del filtro > 100 °C.

Constitución típica de una carga en modo continuo.

- 5 Los constituyentes se introducen en el horno en cantidades proporcionales a la carga, de acuerdo con tabla 2.

[Tabla 2]

Constituyentes de la carga	Cantidad (kg)
Pilas alcalinas-salinas - formatos pequeños	45000
Acumuladores de NiMH - formatos pequeños	8550
Ferrosilicio	900
Sílice/Cuarzo/Sílice (SiO ₂)	7750
Total 2	62200
Peso total de los entrantes	69950

Carga continua

La carga de las pilas y acumuladores de NiMH se realiza a un ritmo regular de 5 T/h y a continuación hasta 6,5 T/h (60 min); el horno está en posición horizontal.

- 15 La entrada de oxígeno en la salida de gas está cerrada para encontrar un equilibrio de la temperatura del filtro entre 100 °C y 170 °C, y manteniendo la temperatura de circulación del agua en la primera sección de canalización de gases por debajo de 95 °C (en la bóveda del horno).

- 20 La escoria se evacua con mucha regularidad inclinando el horno cada 30 minutos para iniciar el drenaje de la escoria. Tan pronto como la escoria comienza a fluir, la posición del horno se alterna entre 0° y 7° con respecto a la horizontal para garantizar la evacuación de la escoria. Se prefiere mantener el ritmo de carga al nivel nominal durante esta fase. Si es necesario, se puede reducir el ritmo de carga para controlar la colada de escoria y volver al ritmo nominal tan pronto como se establece la situación de colada de escoria.

- 25 Durante la fase de carga continua, se pueden tomar muestras y analizar el metal, analizar la escoria y tomar la temperatura del baño líquido.

La temperatura del metal líquido se sitúa idealmente entre 1450 °C y 1550 °C.

- 30 Las muestras permiten controlar: por un lado, el nivel de Ni en el metal, por otro lado, la proporción MnO/SiO₂ en la escoria,

* Para aumentar o reducir el nivel de Ni en el metal, es necesario ajustar la proporción de NiMH en la adición de pilas y acumuladores,

- 35 * Para ajustar la proporción MnO/SiO₂ se debe aumentar o reducir la proporción de arena (SiO₂) con la adición de pilas y acumuladores.

Colada del metal y a continuación ajuste de los electrodos

- 40 El metal se calienta entre 1550 °C y 1625 °C para la colada en cuchara y lingote.

A continuación, se ajustan los electrodos antes de cargar la cesta.

Se limpian las tolvas de recogida de ZnO.

- 45 En cada etapa, se ajusta la entrada de aire en la salida de los gases del horno para adaptar el caudal a la oxidación de Zn a ZnO.

Análisis típicos de productos de salida (Tabla 3)

50

[Tabla 3]

							Cantidades (kg)
Aleación	Ni	Co	Mn	Cu	Hierro	Otros	20000
	20,4 %	1,8 %	1,5 %	2,4 %	71,2 %	2,6 %	
Escoria	MnO	SiO ₂	FeO	Otros	MnO/SiO ₂		28500
	40,0 %	24,0 %	8,5 %	27,5 %	1,67		
Polvo	ZnO	FeO	Otros				11400
	81,0 %	3,0 %	16,0 %				

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de valorización de pilas alcalinas y/o salinas usadas, eventualmente complementadas con acumuladores de NiMH usados, comprendiendo dicho procedimiento:

- la adición de pilas alcalinas y/o salinas usadas, eventualmente con la adición de acumuladores de NiMH usados, a la superficie de una escoria que reviste la superficie de un baño de metal líquido, la adición de pilas y/o eventualmente acumuladores, que proporcionan al menos elementos metálicos que comprenden hierro, níquel, zinc y manganeso al baño de metal líquido, realizándose la adición de pilas y eventualmente acumuladores en un horno de fusión de metales que comprende una atmósfera oxidante; estando la adición complementada con silicio (Si); comprendiendo dicho baño de metal líquido elementos reductores que reducen los elementos metálicos a una forma no oxidada;
- la agitación del baño de metal líquido poniendo en contacto el baño de metal líquido, incluido el manganeso, con la atmósfera oxidante del horno para oxidar el manganeso y producir MnO en la escoria;
- la extracción de la escoria en la que se oxida el manganeso, presentando dicha escoria extraída una composición que comprende más del 20 % en masa de MnO con respecto a la masa total de la escoria extraída;
- la recuperación de los gases que se escapan del baño de metal líquido y/o de la escoria, comprendiendo dichos gases zinc, y su oxidación a óxido de zinc, típicamente ZnO.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** comprende uno o más ciclos, comprendiendo el comienzo de un ciclo la constitución de una carga de inicio del baño de metal líquido y comprendiendo el final de un ciclo la colada de una aleación de ferroníquel a partir del baño de metal líquido.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** la aleación de ferroníquel comprende más del 20 % en masa de níquel con respecto a la masa total de la aleación, y preferentemente menos del 3 % de otros metales, como por ejemplo cobalto, manganeso, cobre.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la escoria presenta una composición que comprende más del 40 % en masa de MnO con respecto a la masa total de la escoria extraída.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el óxido de zinc se recupera de los humos en forma de polvo que comprende más del 80 % en masa de ZnO con respecto a la masa total del polvo.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la adición de las pilas y/o acumuladores se realiza mediante vertido por gravedad a través de la bóveda del horno, preferentemente para distribuir las pilas y/o acumuladores en la superficie de la escoria.

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la agitación del baño líquido de metal líquido se realiza mediante uno o más dispositivos porosos a través de los cuales se inyecta un gas inerte frente a los elementos químicos del baño de metal líquido.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el baño de metal líquido comprende silicio cuya concentración se ajusta para obtener en la escoria una proporción de masa MnO/SiO₂ de 1,55 a 1,70.

9. Dispositivo de valorización de pilas alcalinas y/o salinas usadas, eventualmente complementadas con acumuladores de NiMH usados, comprendiendo dicho dispositivo:

- un horno de fusión de metales que comprende o está destinado a comprender un baño de metal líquido que comprende al menos hierro, níquel y manganeso, estando dicho baño de metal líquido revestido en su superficie con una escoria que comprende manganeso en forma oxidada y sílice, comprendiendo dicho horno en la parte superior una bóveda y en la parte inferior una cuba que comprende o está destinada a comprender el metal fundido;
- un sistema de carga configurado para la carga de pilas alcalinas y/o salinas usadas, eventualmente complementadas con acumuladores de NiMH usados, por la bóveda del horno;
- un sistema de agitación del baño de metal líquido en la cuba;
- un sistema de extracción configurado para extraer escoria de la superficie del baño de metal líquido;
- un sistema de oxidación de gas en la bóveda del horno;
- un sistema de tratamiento de los gases oxidados en la bóveda del horno, comprendiendo dicho sistema de tratamiento de gases una entrada de oxígeno y un conjunto de una sección enfriada por un fluido refrigerante y uno o más filtros.

10. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** el horno de fusión de metales es un horno

de arco eléctrico.

- 5 11. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, **caracterizado por que** el sistema de agitación comprende uno o más dispositivos porosos a través de los cuales se puede inyectar un gas inerte frente a los elementos químicos del metal fundido.
12. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado por que** el sistema de extracción comprende un dispositivo de rebosamiento de la escoria en la superficie del baño de metal líquido.
- 10 13. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizado por que** el sistema de tratamiento de gases comprende un dispositivo de control de la entrada de oxígeno.