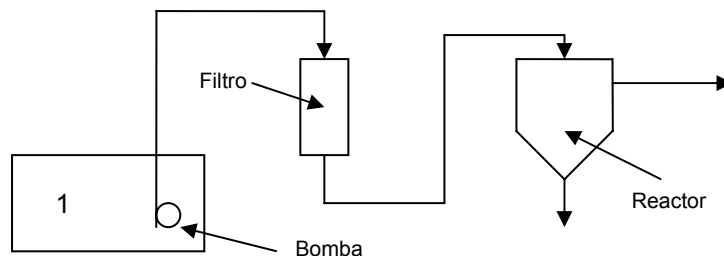


## TRATAMIENTO DEL ELECTROLITO



El ácido, a la salida de la cinta cae en un depósito de almacenamiento provisional (1) de 3 x 2 metros en planta y 2 de profundidad.

Éste depósito está construido en hormigón armado y protegido con resina antiácido epoxi o similar. En el interior de este depósito se coloca una bomba sumergida, resistente al ácido, con capacidad para vehicular 500 litros por hora de electrolito a una presión de 2 Kg/cm<sup>2</sup> y que lo conduce al filtro en el que se eliminan posibles partículas en suspensión que arrastre al electrolito. El filtro tiene 40 cm de diámetro y 70 de altura. El agua de lavado del filtro se envía al depósito general de aguas residuales para su tratamiento.

A la salida del filtro el ácido pasa por un reactor donde, por la adición de hierro metálico se consigue la precipitación del plomo disuelto que arrastra el líquido.

A la salida del reactor el ácido se envía aun depósito para su expedición, previo enriquecimiento con ácido sulfúrico comercial, si es necesario o conveniente. El plomo precipitado se envía al horno para su fusión.

La valorización del ácido sulfúrico del electrolito está todavía lejos de ser una actividad habitual en el sector del reciclaje de baterías de plomo fuera de uso. El alto contenido en impurezas metálicas en la disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, así como la baja concentración en ácido (10 – 15 %) han sido desde siempre los factores determinantes a la hora de rechazar esta alternativa. Sin embargo, la falta de rentabilidad de muchas plantas de reciclaje de baterías usadas en la actualidad, justifica la búsqueda de vías alternativas para aumentar los ingresos.

Ante las grandes inversiones necesarias para transformar las plantas existentes mediante procesos hidrometalúrgicos, la valorización del ácido puede ser un camino adecuado para catalizar la situación económica de muchas fundiciones de plomo secundario.

La generación de ácido sulfúrico diluido se sitúa aproximadamente en 200 Kg. / t Pb. Es decir, se genera una cantidad de disolución de ácido equivalente a la quinta parte de la producción final de plomo. El costo que supone la neutralización y posterior gestión de un volumen tan grande de ácido diluido es considerable. Además, desde el punto de vista medioambiental, significa un grave perjuicio ecológico, si se tiene en cuenta que tras la neutralización, el lodo resultante suele verterse al mar o a los suelos terrestres.

Si la industria del reciclaje de baterías usadas adoptara el hábito de valorizar el ácido del electrolito, además del plomo y el polipropileno, se alcanzaría un nivel de recuperación superior al 90 %, con lo que la batería de plomo fuera de uso pasaría a ser uno de los residuos más reciclables. Por todos estos motivos, es preciso analizar la viabilidad de las alternativas de cara a encontrar una salida ecológica y económica al ácido sulfúrico del electrolito.

### PURIFICACIÓN DEL ÁCIDO POR PROCESOS DE DIÁLISIS

La diálisis es una técnica de membrana que consiste en la separación selectiva de iones en función de sus coeficientes de difusión. Para ello es necesaria la existencia de gradientes de concentración a lo largo de las membranas. Por este motivo, se trata de una técnica que no requiere

**EMISON**

c/ Vallirana nº 67 ES 08006 - Barcelona  
Telf.: Voz: 932 115 093 Fax: 932 111 838  
Internet: [www.emison.com](http://www.emison.com) Mail: [braso@emison.com](mailto:braso@emison.com)

fuentes externas de energía, lo que reduce su costo. Tan solo los iones de arsénico ofrecen una cierta resistencia a la retención, lo cual no supone un gran problema debido a los bajos niveles de concentración de dicho metal.

#### PURIFICACIÓN DEL ÁCIDO POR NANOFILTRACIÓN

La nano filtración es una técnica de membrana en la que se lleva a cabo un filtrado a presión. La clave del funcionamiento de esta tecnología está en la diferencia de presiones entre la zona de la entrada y la del filtrado, que propicia que los iones monovalentes sean retenidos mientras los bivalentes y multivalentes atraviesan la membrana, obteniéndose los resultados reflejados en la tabla. El arsénico no sufre una buena retención, debido a su escasa presencia en la disolución.

- El rendimiento es más bajo que en la diálisis por difusión, pero la solución filtrada tiene la suficiente pureza como para funcionar como reactivo en la producción de yeso.

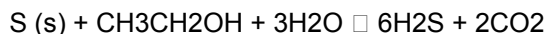
#### PURIFICACIÓN DEL ÁCIDO POR PRECIPITACIÓN QUÍMICA CON NaHS

La precipitación química mediante NaHS para la purificación del ácido permite separar casi por completo las impurezas de arsénico, antimonio y cobre. Mediante un tratamiento del electrolito con 24 g NaHS por cada kilo de disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se reducen las concentraciones de As, Sb y Cu a 1 ppm, 2 ppm y 1 ppm respectivamente. La presencia del resto de impurezas metálicas limita el uso de la disolución tratada a su utilización en la producción de yeso.

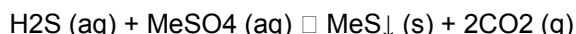
#### TRATAMIENTO BIOLÓGICO DEL ÁCIDO

Otra novedosa tecnología para la recuperación de disoluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con impurezas metálicas, surgida como alternativa a la precipitación química, es el tratamiento biológico. El poder contaminante del NaHS propició recientemente el desarrollo de procedimientos químicos más ecológicos para separar las impurezas metálicas, basados en el uso de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S).

Para la síntesis del H<sub>2</sub>S, en un primer lugar se utilizaron bacterias que reducían azufre elemental (S). Estos procedimientos son efectivos pero demasiado lentos. Por ello se investigó en el uso de moléculas orgánicas (en especial etanol) para la reducción del azufre, que ha resultado ser rápida, efectiva y ecológica. La síntesis biológica del H<sub>2</sub>S a través de la reacción de azufre elemental con etanol queda reflejada:



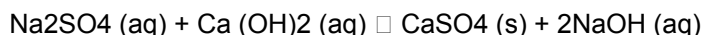
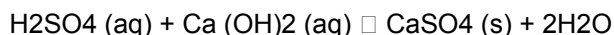
El tratamiento biológico del ácido se fundamenta en la reacción de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) de origen biológico con las impurezas metálicas (Me), presentes en la solución en forma de sulfatos:



El nivel de extracción de las impurezas por precipitación en forma de sulfuros es muy alto, llevándose a cabo selectivamente a diferentes niveles de pH.

#### PRODUCCIÓN COMERCIAL DE YESO

La producción comercial de yeso (CaSO<sub>4</sub>) es una alternativa útil, no solo para la valorización del ácido, sino integrable también en aquellos procesos de reciclaje de baterías usadas en los que se generan disoluciones de sulfato de sodio como muestran las siguientes reacciones con cal (Ca(OH)<sub>2</sub>) y carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>):



En especial, aquellos procesos de purificación del ácido que no alcanzan niveles casi totales de pureza (nano filtrado y precipitación química con NaHS) cuentan con esta vía para reutilizar el ácido tratado.

El yeso producido puede venderse a unos 5 € / t, pero debe cumplir con unas ciertas especificaciones para llegar a ser comercial. Dichas especificaciones son químicas (pureza) y físicas: el

**EMISON**

c/ Vallirana nº 67

ES 08006 - Barcelona

Telf.: Voz: 932 115 093

Fax: 932 111 838

Internet: [www.emison.com](http://www.emison.com)

Mail: [braso@emison.com](mailto:braso@emison.com)

tamaño de partícula, determinado por el parámetro  $d_{50}$ , debe estar entre 30 y 80  $\mu\text{m}$ , mientras que la densidad aparente debe ser de unos 0.60 g /  $\text{cm}^3$ . Para alcanzar los niveles comerciales, deben utilizarse tanques agitados y con una geometría conveniente para sintetizar el yeso, mientras que los experimentos demuestran que el carbonato de sodio es el agente químico ( $\text{CaCO}_3$ ) ideal. Aunque el sulfato de sodio cristalino puede venderse a un precio sensiblemente mayor que el yeso, la complejidad y elevado costo que conlleva su síntesis recomiendan la producción de yeso.

#### USO DEL ÁCIDO DEL ELECTROLITO EN EL PROCESO DE RECICLAJE DE BATERÍAS USADAS

Otra manera de evitar el gasto que supone la gestión del ácido del electrolito es utilizarlo como reactivo en alguna de las etapas que se llevan a cabo en los procesos de reciclaje de baterías de plomo fuera de uso.

Algunas tecnologías, utilizan el ácido del electrolito tras su filtrado, por lo que tampoco llevan a cabo su neutralización. En ambos casos el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  participa en la síntesis de sulfato de sodio. Dado que la mayoría de plantas con unidad de desulfuración constan de una unidad paralela de producción de sulfato de sodio o de yeso, pueden plantearse la posibilidad de emplear el ácido del electrolito.

Otras utilizaciones son su venta para tratamiento de aguas residuales o decapado.

### **EMISON**

c/ Vallirana nº 67 ES 08006 - Barcelona  
Telf.: Voz: 932 115 093 Fax: 932 111 838  
Internet: [www.emison.com](http://www.emison.com) Mail: [braso@emison.com](mailto:braso@emison.com)