

RECUPERACIÓN Y RECICLADO DEL PLOMO

El reciclado de plomo es cada vez más importante en Occidente. El plomo es un material muy fácil de reciclar, pudiéndose reutilizar un número indefinido de veces y, aunque en todas ellas se someta a procesos de fusión y afino, el producto final (el llamado plomo secundario) es en todo similar al primario obtenido a partir de minerales. Nunca ha sido tan importante como ahora recuperar y reciclar los metales contenidos en los residuos, y ello, por una doble razón:

Los recursos minerales son limitados y no renovables. En el caso concreto del plomo, a las reservas hoy realmente conocidas se les estima una vida relativamente corta.

La valoración de los residuos metalíferos mediante su recuperación y reciclado es la forma de gestión de los mismos más racional y ecológicamente recomendable.

En el caso del plomo, a lo largo de los últimos años, la valoración de sus residuos ha sido fundamental para abastecer la mayor parte de la demanda, satisfaciéndose el resto por parte de la metalurgia primaria, basada en la minería que, en los últimos tiempos, permanece estancada en torno a los 3×10^6 Tm. de plomo contenido, es decir, bastante menos de la mitad del consumo mundial.

Hoy por hoy, son cada vez más escasos las chatarras o residuos procedentes de tuberías, planchas y otras aplicaciones clásicas del plomo debido a un uso decreciente del mismo en aquellas. En cambio, la batería es la principal fuente de los citados residuos de plomo debido a que aproximadamente el 75 % del plomo puesto en los mercados se dedica a la fabricación de baterías, la mayoría de ellas del tipo "arranque" (SLI), la vida de la batería es limitada, menor que la del automóvil, lo que supone que cada vehículo, a lo largo de su vida, desecha varias baterías, creándose así un flujo continuo de residuos plomíferos de dicha procedencia y se trata de unos residuos considerados peligrosos, lo que hace obligada su gestión, vía valoración.

El índice de reciclado del plomo es mayor que el de los restantes metales y muy superior al de la mayoría de los restantes materiales. En el caso concreto de las baterías desechadas, la eficacia de la recuperación se compara muy ventajosamente con la de otros materiales.

La cantidad de plomo reciclado obtenida en el mundo es muy elevada, superando ampliamente el 50% de la producción total de metal. El reciclado tiene lugar cuando la industria encuentra estímulo económico para hacerlo y ello depende, en gran manera, de las cotizaciones del plomo y, por supuesto, de los costos que, por exigencias ambientales, han aumentado sensiblemente en época reciente.

La recuperación de las chatarras metálicas presenta la ventaja de que requiere menos energía (aproximadamente un 35-40 % menos) que la producción de plomo a partir de minerales. Además, el reciclado del plomo evita la dispersión de éste en el medio ambiente.

Se estima que, al menos el 85% del plomo que se consume, puede reciclarse, aunque, en la práctica, se consigue algo menos, siendo, como se ha dicho, especialmente alto el índice de recuperación del plomo contenido en las baterías desechadas.

El plomo en las baterías se encuentra en forma de metal y en forma de óxidos y sulfatos, que han sido separados como se ha indicado. El plomo metálico se funde en un horno a unos 400 – 600°C y las escorias se tratan en otro horno, eventualmente con adición de reactivos a temperaturas más altas. Los humos y eventuales destilados que se puedan producir son recogidos mediante campanas y enviados a un sistema de depuración por vía húmeda. Las aguas de lavado se envían al sistema de tratamiento de aguas usadas.

En función de las temperaturas de trabajo y el tiempo de permanencia se obtiene un plomo con mayor o menor riqueza, que eventualmente puede purificarse como se explica.

El metal fundido contiene impurezas como, cobre, estaño, arsénico, bismuto y antimonio, que deben eliminarse y metales nobles en cantidades que resultan remuneradores para su obtención.

En todo caso la eliminación de impurezas tiene un límite. Tan sólo es eficaz para conseguir la eliminación, prácticamente total de silicio, arsénico y antimonio. Frecuentemente, el mineral contiene pequeñas proporciones de plata y oro, que es conveniente recuperar.

Los métodos de eliminación son los siguientes:

EMISON

c/ Vallirana nº 67

ES 08006 - Barcelona

Telf.: Voz: 932 115 093

Fax: 932 111 838

Internet: www.emison.com

Mail: braso@emison.com

1) Eliminación de cobre: el cobre es sólo poco soluble en plomo líquido y da un eutéctico situado a 99.945 % plomo, ascendiendo la curva de solidificación en sentido casi vertical. Por esto, se puede separar el cobre calentando el plomo hasta un poco por encima del punto eutéctico; se forma un producto sólido más rico en cobre que sobrenada el líquido, llamado lodo de cobre, que está impurificado por plomo adherido, mientras que el líquido tiene sólo poco cobre. Las costras son retiradas del baño resultando así una mata de cobre enriquecida.

2) Eliminación de estaño, arsénico y antimonio:

Se basa en el hecho de que los compuestos de mayor grado de oxidación de estaño, arsénico y antimonio pasan calentados con una sal alcalina, a compuestos alcalinos que están prácticamente exentos del plomo.

Las ventajas de éste método está en la producción de productos intermedios libres de plomo, de manera que también las pérdidas en metal noble son muy pequeñas, además se recuperan las sales utilizadas hasta en un 95 % puras.

3) Eliminación de los metales nobles: la eliminación se efectúa, según el método de Parkes, por adición de zinc metálico puro. El método está basado en el hecho de que, después de añadir zinc al plomo líquido, se separa, al enfriar, una aleación sólida de plata, zinc y plomo, que contiene todos los metales nobles. De esta aleación puede expulsarse el zinc por destilación, y la aleación de plata y plomo que queda se trata por copelación.

Al metal de plomo fundido se le añade un 1-2 % de cinc. El plomo y el cinc cuando están en estado líquido son prácticamente inmiscibles. La plata y el oro son mucho más solubles en cinc líquido que en plomo líquido.

Por ello, en virtud de la ley de distribución, la práctica totalidad de los metales nobles se encuentran en el cinc líquido, que flota en el plomo líquido. Mediante una decantación controlada se separa el plomo ya sin metales nobles y la solución de cinc líquido.

También se puede aislar la solución de cinc del plomo (ambos líquidos) enfriando el sistema. La solución de cinc solidifica a 420° C, temperatura a la que el plomo está líquido; siendo ahora mucho más sencilla su separación. Así se recuperan el oro y la plata.

4) Eliminación de zinc: está fundada en la mayor afinidad del zinc por el oxígeno en comparación con el plomo. Esta oxidación se efectúa por agitación del zinc al rojo vivo con ramas verdes, o burbujeo de vapor de agua o agua. Ésta entra por un tubo que llega casi hasta el fondo de la cadena y por la descomposición del vapor de agua se produce un fuerte burbujeo en el baño, que oxida el zinc, obteniéndose óxido de zinc, plomo y PbO. Estos se llaman óxidos pobres, de punto de fusión elevado que flotan encima del baño de plomo y se saca cazos.

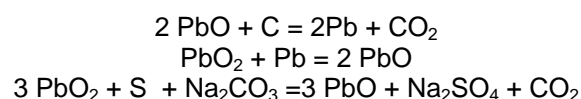
Para la purificación comercial suele introducirse inicialmente sosa cáustica (NaOH), que retiene las impurezas. A continuación, para provocar su oxidación, se aplica una corriente de aire y se añaden agentes oxidantes, principalmente, nitrato de sodio (NaNO₃). Las impurezas metálicas (estaño, arsénico, zinc y antimonio), forman sales metálicas con el sodio, de forma que pueden ser aisladas

TRATAMIENTO DE PASTAS Y ESCORIAS

En un horno rotativo o de reverbero, además de la pasta, el plomo metálico y sus aleaciones, se añaden compuestos con la finalidad de formar escorias que retengan el azufre de la pasta minimizando así la generación de SO₂, y de provocar la reducción química de los óxidos y el sulfato de plomo de la pasta, a plomo metálico.

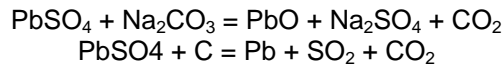
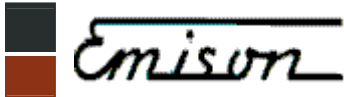
Dichos agentes son mezclas de carbón en polvo o coque, hierro, azufre, carbonato de sodio (Na₂CO₃), cal viva (CaO) y sílice (SiO₂). También suele añadirse plomo metálico en polvo como agente reductor.

Las siguientes reacciones, en condiciones de altas temperaturas, muestran las reducciones más habituales que se llevan a cabo en el primer horno reductor, y que conducen a la formación de Pb metálico:



EMISON

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



La aplicación en el primer horno de altas temperaturas –alrededor de 1100 °C- sobre el ácido sulfúrico que ha quedado impregnado en la pasta y sobre los productos de la reducción, en especial sobre el Na_2SO_4 , conlleva la generación grandes cantidades de.

Las escorias suelen ser recirculadas al mismo horno, pues contienen una cantidad considerable de plomo. Del horno reductor, una vez separadas las escorias, se extrae el plomo y se enfría plomo a unos 600 °C. Tras el enfriado se introduce en un segundo horno, el de refinado que puede ser el utilizado para la fusión del plomo metal descrito anteriormente. En este horno, denominado crisol, se separan las impurezas metálicas presentes. El plomo refinado resultante, de alta pureza (> 99.97 % Pb), se utiliza para la fabricación de lingotes de plomo refinado, aleaciones o productos de plomo.

Los humos producidos, principalmente SO_2 y partículas sólidas se tratan mediante filtros de mangas y escruber.

La rentabilidad del sector del reciclaje de baterías usadas no estimula a los empresarios a sustituir las viejas tecnologías por otras más limpias, pero más caras. Las autoridades medioambientales nacionales deberían colaborar en transformar los procesos de las fundiciones, con el fin de llevar a cabo actividades más ecológicas, ya que el reciclaje de baterías usadas es, al fin y al cabo, una actividad de beneficio público. Sin una inyección económica, bien externa, bien propiciada por una mejora en el sector, costará mucho trabajo que las plantas de reciclaje modernicen sus tecnologías en beneficio del medio ambiente.

Los inconvenientes ecológicos que acompañan a muchos de los procesos empleados para el reciclaje de baterías usadas en la actualidad justifican la búsqueda de alternativas.

- La fusión del plomo metálico y sus aleaciones, que provienen de las placas y las rejillas de las baterías, se puede llevar a cabo en un horno común, sin emisiones considerables ni la necesidad de alcanzar grandes temperaturas (con unos 400 °C es suficiente). El problema medioambiental del reciclaje de baterías usadas proviene fundamentalmente de la recuperación del plomo de la pasta. El sulfato de plomo (PbSO_4), que supone aproximadamente la mitad del peso de la pasta, conduce a la generación de SO_2 si se introduce en un horno sin tratamiento previo. Por este motivo en el proceso **EMISON** hemos decidido proceder a un tratamiento de la pasta de plomo, antes de introducirla en el horno reductor, denominado desulfurización.

Pero el verdadero cambio en el sector del reciclaje de baterías usadas es el uso de métodos hidrometalúrgicos para el tratamiento de la pasta de plomo.

DESULFURIZACIÓN DE LA PASTA Y PRODUCCIÓN DE SULFATO DE SODIO

Aunque es cierto que la desulfurización de la pasta supone un gasto añadido, las plantas que no proceden a dicha desulfurización se ven obligadas a utilizar potentes filtros para el SO_2 , que también resultan costosos. Además, a partir de la desulfurización casi siempre se integra un proceso paralelo de producción de sulfato de sodio cristalino (Na_2SO_4) de alta pureza, que puede ser vendido, por ejemplo, a la industria del detergente, disminuyendo así los costes.

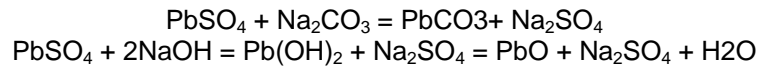
Muchas de las plantas de reciclaje de baterías usadas de reciente construcción incorporan en sus procesos una unidad de desulfurización y producción paralela de cristales sulfato de sodio anhidro de alta pureza (Na_2SO_4). La significativa reducción en las emisiones de SO_2 y los ingresos que supone la venta del Na_2SO_4 son el gran aliciente de este sistema

La pasta de plomo, aislada del resto de componentes de las baterías usadas tras el proceso de triturado y separación, se trata mediante un proceso de desulfurización, para minimizar casi totalmente la generación posterior de SO_2 en el horno reductor. Este hecho se explica por la reacción del sulfato de plomo (PbSO_4) con un reactivo, que conduce a la extracción del ion sulfato de la pasta. Los óxidos de plomo y el plomo esponjoso, también presentes en la pasta, no sufren ninguna alteración debido a la desulfurización.

La pasta de plomo se introduce en un tanque reactor agitado en el que se mezcla con el reactivo elegido. Las especies químicas utilizadas para la desulfurización de la pasta son soluciones de carbonato de sodio (Na_2CO_3) o sosa cáustica (NaOH) que conducen a las siguientes reacciones:

EMISON

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



La temperatura adecuada para estas reacciones está entre 30 °C y 40°C, ya que en ese rango, la solubilidad del sulfato de sodio es máxima y se favorece también la floculación y separación de los compuestos de plomo de la pasta. Como además de provocar la desulfuración de la pasta, este proceso también supone el primer paso para la producción de cristales de sulfato de sodio, es aconsejable que se introduzca una cantidad cercana a la estequiométrica del reactivo, evitando así un exceso de alcalinidad en los cristales que se producirán con posterioridad.

Una vez ha terminado la reacción se lleva a cabo un filtrado a presión, separando por una parte la pasta desulfurizada y por otra la solución de sulfato de sodio. A continuación la pasta ya puede introducirse en el horno reductor. La desulfuración permite eliminar casi completamente la generación de SO₂, pero no propicia la disminución de la temperatura del horno.

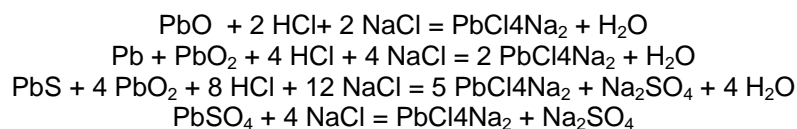
La solución de sulfato de sodio resultante se trata con carbón y se vuelve a filtrar para eliminar las impurezas. El resultado es una solución incolora, que se introduce en el evaporador, obteniéndose así los cristales de sulfato de sodio. Éstos son centrifugados y secados mediante una corriente de aire caliente, obteniéndose como producto cristales de sulfato de sodio anhidro de alta pureza (pureza > 99%, contenido en Pb < 10 ppm). La cantidad de sulfato de sodio cristalino que puede llegar a producirse equivale aproximadamente a un 10 % del peso de baterías usadas que se procesan en una planta (1.5 Kg. de Na₂SO₄ por batería procesada). Este compuesto, que tiene un precio aproximado en el mercado de 60 €/t tiene una buena salida comercial, especialmente en la industria del detergente, pero también en los sectores farmacéutico, textil y agroquímico.

MÉTODOS HIDROMETALÚRGICOS

En primer lugar se procede a una lixiviación de la pasta, gracias a la cual se obtiene una disolución con algunas impurezas. A continuación una fase en que se purifica dicha disolución, mediante su filtrado o la adición de reactivos. Tras la purificación, llega la etapa propia de la hidrometalurgia: la electro deposición. El plomo metálico es el producto de la electro deposición y debe ser fundido en el horno de la unidad pirometalúrgica para la fabricación de lingotes de plomo refinado de alta pureza.

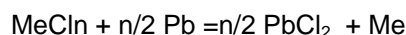
La lixiviación se lleva a cabo por disolución de las pastas de plomo en ácido clorhídrico diluido en salmuera. El objetivo de la lixiviación es disolver todo el plomo posible. Para ello se introduce la pasta en un reactor en el que se añade ácido clorhídrico diluido en salmuera (solución de agua con sal, NaCl). La eficiencia en la disolución de plomo es muy alta, alcanzándose valores de entre un 99.4 % y un 99.7 %.

Las reacciones que se producen a lo largo de la etapa de lixiviación son las siguientes:



El ácido clorhídrico puede ser regenerado posteriormente en la celda electrolítica utilizada posteriormente en la etapa de electro deposición, por lo que no debe consumirse una nueva dosis en cada lixiviación. Antes de proceder a la purificación, debe separarse el sulfato de sodio (Na₂SO₄) generado en la lixiviación. Para ello se introduce cal (Ca(OH)₂), que reacciona con el ácido clorhídrico de la solución y con el Na₂SO₄ produciendo yeso (CaSO₄).

La siguiente etapa del proceso es la de purificación. Se trata de oxidar las impurezas metálicas para separarlas posteriormente. Dichas impurezas se encuentran en forma de cloruros de cobre, bismuto, estaño, plata, arsénico y antimonio. Para conseguir dicha oxidación, se inyecta polvo de plomo, produciéndose la siguiente reacción:



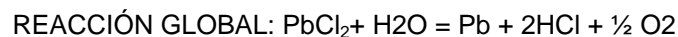
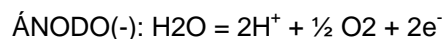
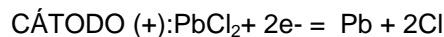
Me simboliza los átomos de los distintos metales (cobre, hierro, zinc...). La presencia de éstos se debe a que en ocasiones se emplean aleaciones de plomo y no plomo refinado puro para la fabricación de las placas y rejillas de las baterías de plomo. Como el objetivo de este proceso hidrometalúrgico es el de producir plomo refinado de alta pureza (Pb > 99.99 %), el resto de metales debe ser separado. Dichos metales forman el denominado cemento, una fase sólida en la que una fracción del plomo de la pasta es

EMISON

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

arrastrada. De hecho, un 90 % en peso del cemento es plomo, por lo que puede ser introducido directamente en el horno de la unidad pirometalúrgica.

Tras la fase de purificación, queda en el reactor una salmuera en la que hay disuelto cloruro de plomo (PbCl_2). Para extraer el plomo en forma de plomo en estado de oxidación 0, se pasa a la etapa de la electro deposición. La celda electrolítica utilizada es uno de los avances tecnológicos más significativos de este método. La existencia de una membrana permeable exclusivamente a los protones H^+ propicia que en una misma celda, haya un electrolito anódico y otro catódico (HCl). En el cátodo, el PbCl_2 es desposeído de su átomo de plomo, dejando libres en la disolución dos iones cloruro Cl^- . Éstos, a su vez, se combinan con los protones H^+ que han pasado por la membrana, formando una disolución de ácido clorhídrico (HCl), que puede ser reutilizada en la lixiviación. Las reacciones electroquímicas de este proceso son las siguientes:



Inmediatamente después de salir al exterior, se extrae la humedad de las dendritas aplicando presión, lo que provoca su compactación. El plomo seco se introduce en un horno para alcanzar la fusión y a continuación producir plomo refinado de alta pureza ($\text{Pb} > 99.99\%$).

La generación de residuos a lo largo del proceso es sumamente baja. De hecho, tan solo se generarían algunos de ellos en forma de sólidos no disueltos en el proceso de lixiviación y en un volumen reducido. Por tanto el avance en los aspectos medioambientales es espectacular. Si además se tiene en cuenta que una vez amortizados los costos de equipo, el proceso resulta más barato que los empleados en plantas exclusivamente pirometalúrgicas, queda claro que las plantas de reciclaje de baterías usadas que se edifiquen en el futuro deberían plantearse esta alternativa.

EMISON

c/ Vallirana nº 67

ES 08006 - Barcelona

Telf.: Voz: 932 115 093

Fax: 932 111 838

Internet: www.emison.com

Mail: braso@emison.com