

Un método para el tratamiento de las pilas y baterías domésticas usadas de tamaño medio^(*)

II Parte. Desarrollo de un método para su tratamiento

D. de Juan^(*), V. Meseguer^(*), A. Perales^(*) y L.J. Lozano^(*)

Resumen Se proponen y estudian dos esquemas básicos para realizar el tratamiento primario de las pilas y baterías domésticas usadas. El primero de ellos se basa en una lixiviación de tipo ácido y el segundo consiste en una lixiviación de tipo alcalino. Se presentan y comparan los resultados obtenidos en ambos casos, encontrándose que el mejor esquema de trabajo es el basado en la lixiviación de tipo alcalino.

Palabras clave: **Tratamiento de residuos. Pilas eléctricas. Metalurgia extractiva. Recuperación de metales. Residuos sólidos.**

A method for the processing of medium size used domestic cells and batteries

Part 2. Development of a method for their treatment

Abstract Two basic schemes are proposed and studied for the primary treatment of spent batteries and domestic cells. The first one of them is based on an acid leaching method; the second is based on an alkaline leaching method. Results are presented and discussed in both cases, being the alkaline leaching method the best scheme for this process.

Keywords: **Treatment of wastes. Electric batteries and cells. Extractive metallurgy. Metals recovery. Solid wastes.**

1. INTRODUCCIÓN

Una vez valorado el mercado español de pilas domésticas usadas y comprobado el interés que puede tener su tratamiento, desde el doble punto de vista ambiental y económico, parece que el siguiente paso debe conducir a la propuesta de un método que permita llevar a cabo su recuperación.

Incidiendo en lo expresado con anterioridad (I Parte), está claro que ningún método de tratamiento es viable si antes no se parte de un plan de recogida de las pilas usadas y su posterior suministro a la planta de tratamiento.

El objetivo fundamental que ha guiado el desarrollo de este trabajo ha sido el de recuperar el mayor número posible de componentes valorizables, con el mejor rendimiento y al estado de máximo valor añadido, obviando inicialmente el problema del mercurio. De esta forma se han considerado, en primer lugar, los aspectos económicos derivados de la recuperación de las pilas, mientras que los aspectos medioambientales han quedado relegados a un segundo plano. Esta preferencia por lo económico no quiere decir que los aspectos medioambientales no tengan una importancia básica en el planteamiento realizado, sino que se considera que el problema del mercurio puede pasar a un segundo plano sin perder su relevancia.

Teniendo en cuenta lo dicho, sería lógico pensar que mediante la combinación de técnicas de concentración e hidrometalúrgicas se pudieran alcanzar los resultados deseados. De esta forma, se planteó inicialmente un esquema básico análogo al que muestra la figura 1.

(*) Trabajo recibido el día 14 de junio de 1995. La I parte de este trabajo se publicó en *Rev. Metal. Madrid*, 31 (1), 1996.

(*) Grupo de Investigación INQUICA. Dpto. de Ingeniería Química de Cartagena. Escuela Politécnica Superior de Cartagena. Universidad de Murcia. Paseo Alfonso XIII, 34. 30203-Cartagena. Murcia (España).

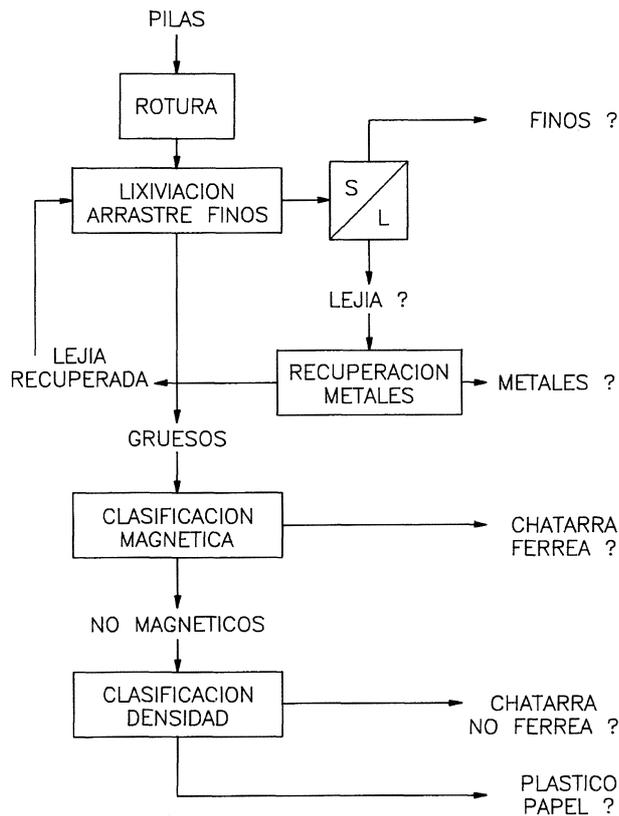


FIG. 1.— Esquema del proceso para realizar el tratamiento primario de las pilas y baterías domésticas usadas.

Fig. 1.— Process flow sheet for primary treatment of spent domestic batteries.

En este planteamiento teórico se presentan varias incógnitas, que se deberán resolver mediante la experimentación, tales como:

- Tipo de disolución lixivante a emplear, ácida o alcalina.
- Métodos de recuperación de los metales contenidos.
- Características comerciales de los productos obtenidos.

A continuación, se comentan brevemente estos aspectos.

1.1. Disolución lixivante

En función de las características de la disolución lixivante que se utilice es posible encontrar diversas variantes, tanto en los métodos de recuperación de los metales básicos como en las propiedades de los productos obtenidos.

Así, al emplear una disolución de tipo ácido para realizar la lixiviación, tal como una disolución sulfúrica, se está condicionando el método de recupe-

rar el cinc, ya que debido al alto contenido de cloruros presente en la materia prima no se puede ir a una electrólisis de cinc directa. En estas condiciones se debería pensar en una electrólisis indirecta, tras una primera etapa de depuración mediante extracción por disolventes orgánicos (1-3). Esto ya condiciona de por sí el producto final a obtener, puesto que el cinc sólo se podrá recuperar como cinc metal. El uso de otros ácidos, como el clorhídrico o el nítrico, podría tener efectos secundarios no deseados, tales como la producción de cloro gas o la disolución de la chatarra férrea, con el consiguiente aumento en el consumo de ácido y la obtención de disoluciones fértiles con altos contenidos de hierro.

La utilización de disoluciones alcalinas tiene la ventaja de limitar la solubilidad del hierro y del manganeso. En este caso, se condiciona el proceso de recuperación del cinc, aunque no el producto final, que puede ser una sal, un óxido o el propio cinc metal, si la disolución empleada es del tipo amonio/amoniacal (4).

1.2. Métodos de recuperación de metales

Como ya se ha resaltado, el uso de una disolución ácida o alcalina como agente lixivante va a condicionar el método de recuperación del cinc.

La recuperación de los metales minoritarios dependerá en gran medida de su concentración en la lejía final y, por ahora, hasta que no se disponga de datos cuantitativos, no parece conveniente realizar ningún comentario.

En el caso del cinc, el único camino viable, si se utiliza la lixiviación ácida, es la extracción mediante disolventes orgánicos, tales como el DEHPA, y posterior electrólisis. En el caso de ir a una disolución de tipo alcalino, tal como una amonio-amoniacal, el método a seguir consistirá en la precipitación hidrotermal de un carbonato básico de cinc no estequiométrico y posterior transformación en una sal, óxido o metal. El éxito económico de este procedimiento dependerá en gran medida de la recuperación efectiva de la lejía de ataque. En el caso de la lixiviación amonio-amoniacal, la presencia de amonio en la materia prima es una clara ventaja, ya que permitiría compensar algunas pérdidas de este reactivo en el proceso.

1.3. Características comerciales de los productos obtenidos

Los productos a obtener y sus características, que van a fijar su valor económico, serán función, en general, del método seguido. En principio se pretende conseguir:

- Una chatarra de hierro, de bajo valor comercial, pero de fácil venta.
- Un bióxido de manganeso, cuyo valor comercial será exclusivamente función de su poder oxidante (expresado como MnO₂).
- Una chatarra no férrea que deberá contener los metales no férreos pesados, tales como cobre, cadmio o níquel, y cuyo valor comercial y posibilidad de venta dependerá de su riqueza.
- Una mezcla de papel y plástico, con posible separación, si ello fuera interesante, que no presenta valor económico ni dificultad para su eliminación o vertido.
- Productos derivados del cinc (metal, óxido o sal). En este sentido es conveniente que el método seguido sea elástico, de forma que se pueda obtener en cada momento el producto de máximo valor añadido, en función de la demanda del mercado.

2. MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE LAS PILAS Y BATERÍAS DOMÉSTICAS USADAS

Dados los interrogantes planteados, y puesto que el problema del mercurio se ha postergado, parece conveniente estudiar las dos opciones de tratamiento, ácida y básica, y elegir posteriormente en función de los resultados obtenidos.

2.1. Método experimental

2.1.1. Preparación de la muestra

El método seguido en la preparación de la muestra ha sido el mismo, tanto en el tratamiento ácido como en el básico, variando únicamente la disolución lixivante empleada. En el caso del tratamiento ácido, ésta ha consistido en disolución sulfúrica a pH 2, el cual se ha procurado mantener constante mediante la adición de ácido sulfúrico 1+4; en el proceso básico, la lejía alcalina utilizada ha sido una disolución 2,5M en carbonato amónico cuyo pH se llevaba a 10,2 mediante la adición de amoníaco al 25 %.

Para realizar el proceso se ha seleccionado una muestra media de las pilas usadas, teniendo en cuenta los datos obtenidos en la etapa de valoración. Estos datos están recogidos en la I Parte de este trabajo.

Se ha tenido en cuenta que la cantidad mínima a utilizar para cada tamaño y tipo fuera la unidad empleándose siempre números enteros en la muestra media. Con estas consideraciones se ha preparado una muestra que responde a la composición dada en la tabla I.

La muestra así seleccionada comprendía un universo de 317 pilas con un peso aproximado de 11,4 kg.

TABLA I.- Preparación de la muestra de pilas y baterías domésticas usadas

TABLE I.- Preparation method of used domestic cells and batteries sample

Tipo	Leclanché		Alcalina		Litio		Batería Ni-Cd	
	%	Núm.	%	Núm.	%	Núm.	%	Núm.
R03	0,9	3	3,6	11	0,1	1	0,2	2
R6	8,9	28	18,7	58				
R6 semi.	17,0	53						
R6 blind.	22,8	72						
R14 semi.	4,0	13	2,5	8				
R14 blind.	4,7	15						
R20	0,7	2	2,5	8				
R20 semi.	3,9	12						
R20 blind.	3,9	12						
GS22	2,9	9	0,9	3				
Petaca	2,2	7						

2.1.2. Método de trabajo

Las pilas se rompieron en una trituradora manual y, a continuación, se trataron con la disolución lixivante de forma semiestática, ya que ésta se removía dos o tres veces al día, durante varios días, en un recipiente de 60 L de capacidad (en el caso de la disolución ácida se mantuvo el pH próximo a 2 mediante la adición de ácido sulfúrico 1+4, dando por concluido el proceso cuando no fue preciso suministrar ácido entre dos días sucesivos).

Terminada la etapa de lixiviación, se siguió el método de trabajo que se representa en el esquema de la figura 2, el cual está basado en la figura 1.

En este esquema se incluyen tres etapas de clasificación:

- Tratamiento químico y arrastre de finos.
- Clasificación magnética.
- Clasificación por densidad.

Tras cada etapa de clasificación, los productos obtenidos se lavaban con disolución lixivante con el fin de eliminar los posibles finos arrastrados. Esta es una operación que se puede realizar fácilmente en la práctica industrial mediante tambores y puede garantizar la separación del bióxido contenido en los restantes productos.

Los volúmenes de las lejías resultantes se midieron y guardaron para su posterior caracterización analítica.

Todos los productos sólidos obtenidos se pesaron en húmedo y después desecados en estufa a 80 °C. Finalmente, se molturaron y se clasificaron en dos fracciones, finos y gruesos, cuyo peso se determinó, con el fin de proceder a una mejor caracterización analítica.

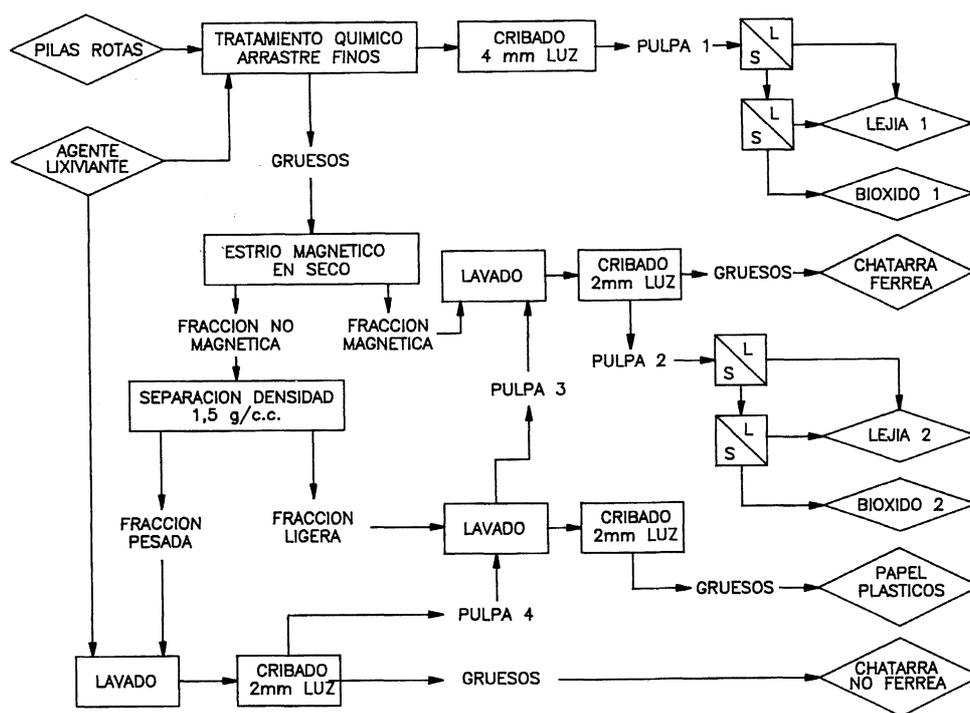


FIG. 2.— Esquema del proceso de laboratorio seguido para realizar el tratamiento de las pilas y baterías domésticas usadas.

FIG. 2.— Inlab process flow sheet for treatment of spent domestic batteries.

Después del proceso completo se separaron los siguientes productos:

- Lejía 1, procedente del ataque de la materia prima.
- Lejía 2, procedente del lavado de los gruesos.
- Bióxido 1, procedente del arrastre de finos en el ataque de la materia prima.
- Bióxido 2, procedente del arrastre de finos en el lavado de los gruesos.
- Chatarra férrea, correspondiente a la fracción magnética lavada procedente de la clasificación magnética y que, a su vez, se fraccionó en dos:
 - Chatarra férrea gruesa.
 - Chatarra férrea fina.
- Chatarra no férrea, que corresponde a la fracción densa lavada procedente de la clasificación por densidad, que se separó en dos:
 - Chatarra no férrea gruesa.
 - Chatarra no férrea fina.
- Papel + plásticos, fracción ligera de la clasificación por densidad y que, a efectos analíticos, se fraccionó en:
 - Papel + plásticos gruesos.
 - Papel + plásticos finos.

La clasificación de los productos sólidos en gruesos y finos se realizó con fines meramente ana-

líticos, por lo que sólo se presentarán los valores medios determinados para las fracciones principales. Por lo tanto, estos valores proceden de la reconstitución de la muestra base.

2.2. Resultados experimentales

Los resultados obtenidos se presentan en las tablas II (tratamiento ácido) y III (tratamiento alcalino).

En las distintas fracciones sólidas separadas (finos y gruesos), se determinaron los solubles en agua, en ácido (a pH 2 constante) y en medio alcalino (cloruro amónico/amoniaco a pH 10). Teniendo en cuenta los valores determinados, se observa que el cinc contenido en las muestras es soluble en medio ácido, así como el cobre, cadmio y níquel. El manganeso es soluble parcialmente, y parte de él se recoge en las fracciones denominadas bióxido 1 y bióxido 2. El cobre es relativamente poco soluble debido a encontrarse en fase metálica. El mercurio es parcialmente soluble, del orden del 50 %, en medio ácido. La calcinación de los bióxidos, realizada con el fin de eliminar el papel y los plásticos, no conduce a un aumento de su poder oxidante. Se produce más bien una disminución en dicha propiedad, lo que se puede deber a una reacción entre el carbón presente en el papel y en los plásticos con el bióxido de manganeso.

TABLA II.– Resultados obtenidos en el tratamiento ácido de las pilas y baterías domésticas usadas

TABLE II.– Results obtained in the acid treatment of used domestic cells and batteries

	Peso o volumen, g o ml	Determinación de diferentes elementos												
		Pérdida calcin.	Zn	Fe	Cu	Cd	Ni	Mn	MnO ₂ (*)	K	Li	Hg	Cl	NH ₄
Teórico Inicial, %	11.495,6		24,5	13,9	0,08	0,03	0,03	17,35		1,31	0,001	0,020	4,53	1,72
Real	11.461,4		22,6	15,5	0,29	0,24	0,38	13,7	9,31	1,5	0,03	0,03	4,09	
Lejía 1, g/l	15.250		101,6	0,58	0,08	0,81	0,85	24,5		4,6	0,15	0,044	22,4	9,0
Lejía 2, g/l	30.350		18,8	0,01	0,02	0,13	0,35	7,6		2,2	0,04	0,053	4,4	1,9
Bióxido 1, %	2.603	41,84	6,9	3,8	0,015	0,05	0,06	23,9	28,9	0,8	0,002	0,049		
Bióxido 2, %	1.199	36,32	7,3	4,01	0,06	0,09	0,08	13,8	18,4	0,6	0,001	0,081		
Chatarra férrea, %	1.819		2,3	85,9	0,025	0,06	0,17	1,3		0,05	0,002	0,01		
Chatarra no férrea, %	836	41,45	20,5	3,0	2,1	0,14	0,31	7,6	8,4	0,26	0,01	0,02		
Plástico + Papel, %	745	70,14	5,47	1,81	0,04	0,09	0,11	3,75	3,08	0,15	0,003	0,04		

(*) Estos valores corresponden al bióxido de manganeso determinado analíticamente.

TABLA III.– Resultados obtenidos en el tratamiento alcalino de las pilas y baterías domésticas usadas

TABLE III.– Results obtained in the alkaline treatment of used domestic cells and batteries

	Peso o volumen, g o ml	Determinación de diferentes elementos												
		Pérdida calcin.	Zn	Fe	Cu	Cd	Ni	Mn	MnO ₂ (*)	K	Li	Hg	Cl	NH ₄
Teórico Inicial, %	11.495,6		24,5	13,9	0,08	0,03	0,03	17,35		1,3	0,001	0,02	4,53	1,72
Real	11.213,8		23,7	13,6	0,32	0,19	0,32	13,9	9,64	0,8	0,016	0,013	1,54	
Lejía 1, g/l	37.780		48,1	0,06	0,66	0,10	0,43	0,005		1,95	0,006	<0,0001	3,98	
Lejía 2, g/l	11.600		3,5	0,07	0,14	0,01	0,04	0,001		0,36	0,002	<0,0001	0,52	
Bióxido 1, %	3.531	29,48	18,3	3,1	0,1	0,24	0,1	33,8	24,1	0,31	0,02	0,029	0,33	
Bióxido 2, %	734	32,08	9,3	6,1	0,13	0,17	0,25	24,7	20,8	0,15	0,04	0,045	0,16	
Chatarra férrea, %	1.566		1,4	85,7	0,13	0,43	0,81	3,3	0,67	0,04	0,01	0,002	0,04	
Chatarra no férrea, %	961		1,7	0,7	0,5	0,02	0,06	5,2	6,74	0,09	0,021	0,011	0,10	
Plástico + Papel, %	452		5,4	2,1	0,13	0,07	0,12	12,4	4,03	0,23	0,28	0,001	0,24	

(*) Estos valores corresponden al bióxido de manganeso determinado analíticamente.

3. DISCUSIÓN

A continuación se comentan y discuten los resultados experimentales obtenidos.

3.1. Distribución en peso de las fracciones sólidas

El porcentaje en peso correspondiente a las distintas fracciones separadas se presenta en la figura 3; en

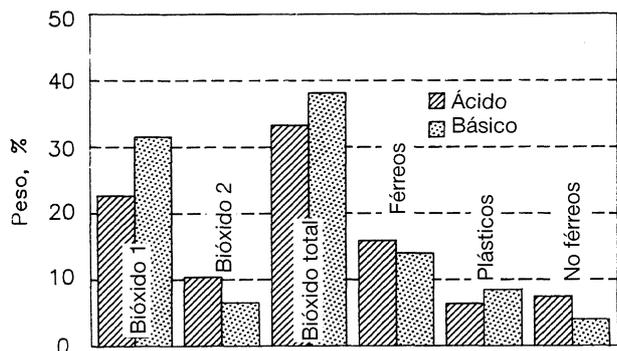


FIG. 3.— Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución en las diferentes fracciones obtenidas en las lixiviaciones ácida y básica.

FIG. 3.— Spent batteries analysis. Distribution in different fractions from the acid and basic treatments.

ella se puede ver que, tanto en el proceso ácido como en el alcalino, la distribución en peso de las fracciones férricas, no férricas y papel + plásticos son similares.

En cambio, la cantidad de fracción bióxido obtenida es claramente superior en el tratamiento alcalino. Este resultado parece lógico si tenemos en cuenta la elevada cantidad de manganeso que se solubiliza en el tratamiento ácido.

La falta de poder oxidante de los bióxidos se puede achacar a que parte del manganeso no se encuentra en el estado de oxidación(IV), sino en el (II) o (III).

3.2. Rendimientos de recuperación de los metales en las distintas fracciones

3.2.1. Cinc

El porcentaje de cinc recuperado en las diferentes fracciones obtenidas se representa gráficamente en la figura 4.

En esta gráfica se comprueba que se produce una mayor solubilización de cinc en la etapa primaria del proceso de ataque básico. Pese a ello, el rendimiento global para este metal es inferior en dicho tipo de ataque debido a la baja recuperación en la etapa de lavado.

Esta disminución de rendimiento en dicha etapa se puede deber a que el cinc metal contenido en el bióxido residual no sufre reacción de oxidación, ya que el bióxido carece de potencial oxidante en medio alcalino. Esta opinión viene reforzada por el hecho de que en los ensayos analíticos de solubilidad este cinc residual es insoluble en medio alcalino y soluble en medio ácido.

El cinc contenido en las fracciones sólidas procedentes del proceso ácido es prácticamente despreciable, mientras que en el proceso alcalino, la frac-

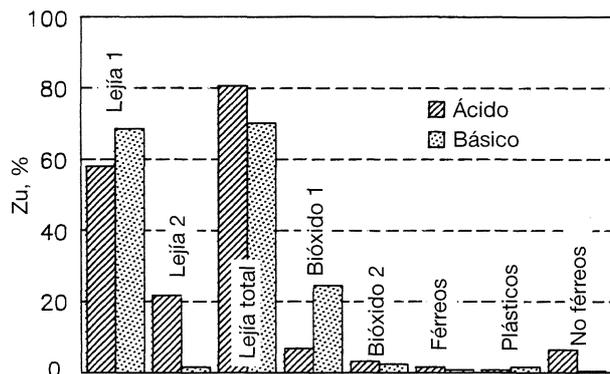


FIG. 4.— Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución del cinc en las diferentes fracciones obtenidas en las lixiviaciones ácida y básica.

FIG. 4.— Spent batteries analysis. Zinc distribution in different fractions from the acid and basic treatments.

ción bióxido presenta una cantidad de cinc apreciable, del orden del 25 % inicial.

3.2.2. Hierro

El resultado obtenido se recoge en la figura 5. En ella se destaca la baja solubilidad del hierro en la lejía procedente del tratamiento alcalino frente a la alcanzada mediante el método de lixiviación ácido.

Pese a todo, en ambos procedimientos se recupera la mayor parte del hierro en la chatarra férrea (aproximadamente el 90 %).

3.2.3. Cobre

Los valores determinados para el cobre se presentan en la figura 6. En este caso, se observa un

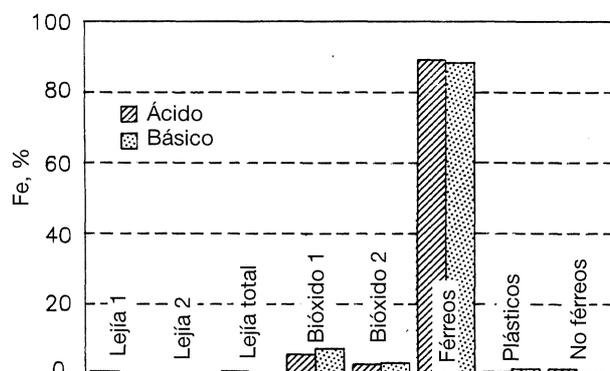


FIG. 5.— Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución del hierro en las diferentes fracciones obtenidas en las lixiviaciones ácida y básica.

FIG. 5.— Spent batteries analysis. Iron distribution in different fractions from the acid and basic treatments.

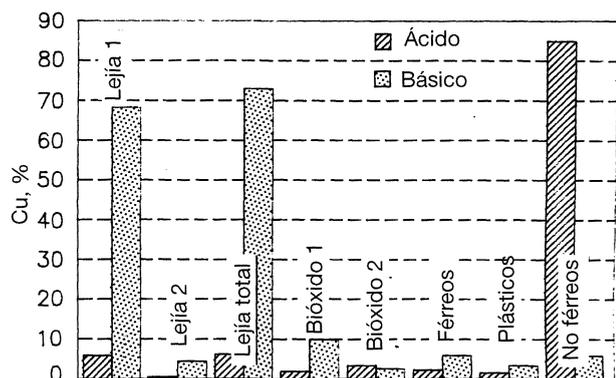


FIG. 6.— Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución del cobre en las diferentes fracciones obtenidas en las lixiviaciones ácida y básica.

FIG. 6.— Spent batteries analysis. Copper distribution in different fractions from the acid and basic treatments.

comportamiento totalmente distinto en función del método seguido.

En el método ácido, el cobre se acumula en la fracción no férrea, por lo que para recuperarlo sería necesario procesar esta fracción.

Por contra, cuando se utiliza el método alcalino, el cobre se disuelve en la disolución lixivante, en una proporción del orden del 70 %, con lo que necesariamente se tendrá que recuperar de la misma para poder obtener un producto de zinc con alto valor comercial.

3.2.4. Cadmio

Los resultados alcanzados para este metal se presentan en la figura 7, en la que se aprecia clara-

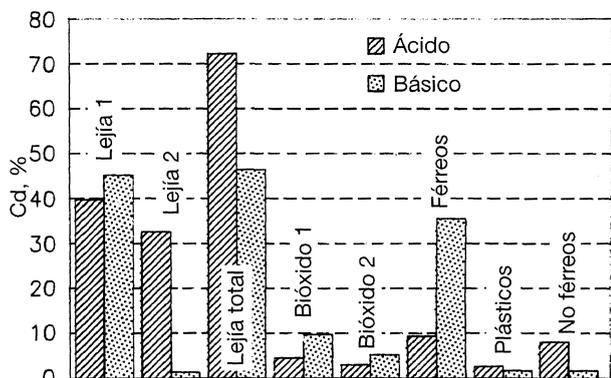


FIG. 7.— Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución del cadmio en las diferentes fracciones obtenidas en las lixiviaciones ácida y básica.

FIG. 7.— Spent batteries analysis. Cadmium distribution in different fractions from the acid and basic treatments.

mente que, como en el caso del cobre, los resultados son distintos en función del proceso seguido.

En el caso de utilizar el proceso ácido, el cadmio se recupera en su mayor parte en la lejía (alrededor del 75 %), distribuyéndose el resto entre todas las fracciones.

Si se emplea el método básico, en la lejía sólo se recupera un 20 %, mientras que el resto se distribuye entre las fracciones bióxido y férrea. El tratamiento de la fracción bióxido permitiría elevar la recuperación global de cadmio a valores próximos a los que se logran cuando se utiliza el método ácido.

3.2.5. Níquel

Con este metal sucede algo similar a lo indicado para los dos metales anteriores. En la figura 8 se muestran los valores encontrados para el níquel.

En el caso de usar el método ácido, el níquel se recupera básicamente en la lejía, quedando pequeñas cantidades residuales, tanto en la fracción férrea como en la no férrea. En el tratamiento de tipo alcalino, parte del níquel pasa a la lejía, del orden del 45 %, y el resto se pierde en las otras fracciones, fundamentalmente en la férrea (un 35 % aproximadamente).

3.2.6. Bióxido de manganeso

El bióxido de manganeso se concentra, en ambos tipos de tratamiento, en la fracción bióxido, tal y como se puede ver en la figura 9. En la lejía, el manganeso puede no estar en forma de Mn(IV). Como era de esperar por los resultados analíticos obtenidos, la mayor recuperación se produce en el proceso de tipo alcalino.

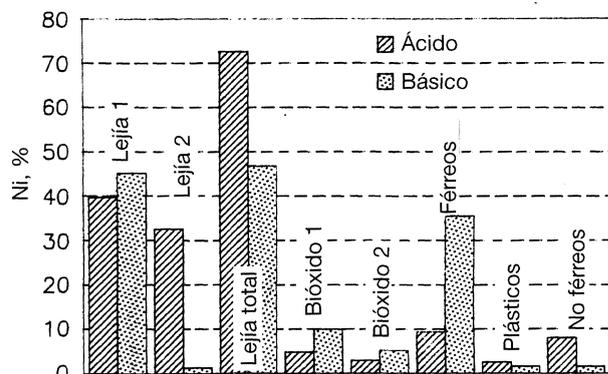


FIG. 8.— Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución del níquel en las diferentes fracciones obtenidas en las lixiviaciones ácida y básica.

FIG. 8.— Spent batteries analysis. Nickel distribution in different fractions from the acid and basic treatments.

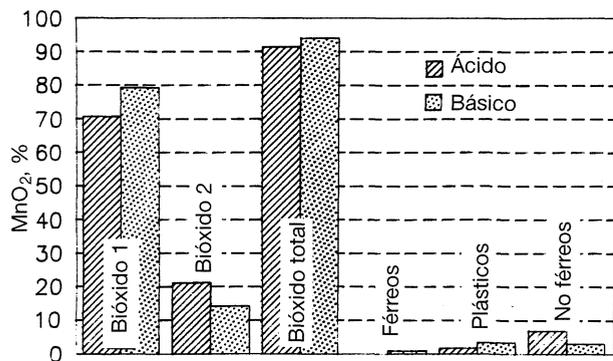


FIG. 9.— Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución del bióxido de manganeso en las diferentes fracciones obtenidas en las lixiviaciones ácida y básica.

FIG. 9.— Spent batteries analysis. Manganese bioxide distribution in different fractions from the acid and basic treatments.

El manganeso puede pasar a los bióxidos por disolución y por disgregación ocasionada por la trituración, así como el carbón de los electrodos. Las pequeñas partículas que contienen MnO_2 y carbón se incorporan a las fracciones Bióxido 1 y Bióxido 2.

La cantidad de bióxido, determinada en función del poder oxidante frente a oxalato en medio ácido, es prácticamente despreciable en las otras fracciones.

Por desgracia, el poder oxidante de la fracción bióxido es bajo y, por tanto, no es posible comercializarlo en función de dicha propiedad. Como se ha expresado con anterioridad, este hecho se debe a la alta proporción de carbón o papel que contiene, lo que se pone de manifiesto por sus elevadas pérdidas por calcinación.

Con el fin de revalorizar esta fracción, se ha intentado su enriquecimiento mediante técnicas de flotación. Se ha ensayado una flotación con queroseno y con un agente espumante, Aerofroth (Cyanamid), tanto en medio ácido como en medio alcalino, con resultados totalmente nulos. Tampoco ha sido posible eliminar la parte carbonosa de este producto por calcinación, ya que al mismo tiempo se produce la disminución de su poder oxidante.

3.2.7. Mercurio

En este caso, como se muestra en la figura 10, se produce un comportamiento distinto según se trate del método ácido o del alcalino.

En el tratamiento de tipo ácido, el mercurio se distribuye entre todas las fracciones, aunque se produce un ligero enriquecimiento de la fracción bióxido. En el tratamiento alcalino, todo el mercurio aparece en la fracción bióxido, y la lejía derivada

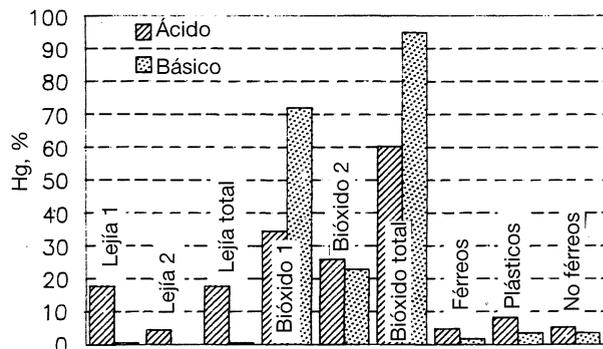


FIG. 10.— Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución del mercurio en las diferentes fracciones obtenidas en las lixiviaciones ácida y básica.

FIG. 10.— Spent batteries analysis. Mercury distribution in different fractions from the acid and basic treatments.

de este proceso se encuentra prácticamente exenta de dicho metal ($< 0,1$ p.p.m.).

3.3. Comparación entre ambos métodos

A primera vista, parece que el método ácido presenta mejores resultados en cuanto a la recuperación de cinc, cadmio, cobre y níquel. Sin embargo, hay que tener en cuenta la repercusión que puede tener, en la posterior obtención de estos metales, la presencia en la lejía de otros elementos, tales como hierro, manganeso y mercurio. Asimismo, es oportuno ahora constatar la implicación medioambiental que conlleva el conseguir aislar el mercurio en un producto, el bióxido, en el tratamiento de tipo alcalino.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el método de tratamiento de tipo alcalino puede ofrecer mejores resultados globales, ya que:

- La lejía procedente del tratamiento ácido presenta un alto contenido de manganeso y de hierro, por lo que es preciso eliminarlos antes de realizar la recuperación de los metales valora- bles. La eliminación del manganeso puede suponer un coste apreciablemente alto, sin la contra- partida de una posible valorización del subproducto.
- El alto contenido de cloro de las lejiás proceden- tes de ambos tipos de tratamiento obliga a pur- gas controladas, con lo que será preciso corregir estas purgas antes de llevar a cabo su vertido. En este sentido, esta corrección puede resultar más fácil y económica en el caso de ir al tratamiento alcalino.
- La recuperación del cinc contenido en la lejía generada en el tratamiento ácido sólo se puede realizar mediante su extracción con disolventes

orgánicos, dado que su alto contenido de cloro impide ir a una electrólisis directa.

- En el caso del tratamiento ácido, el hierro presente en la lejía representa un problema añadido, que sólo es abordable por dos caminos: Precipitación hidrolítica, con la generación de un precipitado de hidróxido de hierro de difícil eliminación, o bien separación del hierro en la etapa de extracción, lo que supone un aumento en los costes, así como la generación de una lejía clorhídrica de la que se debe eliminar el hierro como en el caso precedente. Además, se presenta el problema adicional de la acidez residual libre.
- La lejía procedente del tratamiento alcalino está prácticamente exenta de hierro. Por otra parte, la pequeña cantidad de hierro residual es posible eliminarla, sin graves complicaciones, si el cinc se recupera como carbonato básico mediante descomposición hidrotermal.
- La recuperación de los minoritarios no es fundamental y, por otra parte, ésta se puede realizar sobre la lejía o sobre las otras fracciones separadas a partir del tratamiento primario de las pilas.
- En el tratamiento alcalino, el mercurio se concentra en una de las fracciones obtenidas, la

fracción bióxido, mientras que en el método ácido se reparte entre todas, lo cual es muy importante de cara a su recuperación y a la obtención de productos que no tengan carácter tóxico. De esta forma se consigue uno de los fines del estudio, como es eliminar o disminuir el impacto ambiental producido por el vertido indiscriminado de las pilas y baterías domésticas usadas.

REFERENCIAS

- (1) DE JUAN D. y LEHMAN, R. Recuperación del cinc soluble de los residuos de lixiviación de la hidrometalurgia del cinc mediante la extracción por disolventes orgánicos. 6ª Asamb. Gral. del CENIM. Madrid, 1985.
- (2) DE JUAN, D. y SELKE, A. Zinc recovery by solvent extraction. Proc. Intern. Symp. on Productivity and Technology in the Metallurgical Industries. Minerals, Metals & Materials Soc. Colonia (RFA), 1989.
- (3) DIAZ, E. y REGIFE, J.M. *Ing. Quím. (Madrid)*, 23 (10), 1977.
- (4) MONTOYA, A.A. Tratamiento de muestras artificiales (óxidos Waelz) mediante lixiviación amono-amoniaca. Diseño de una planta piloto. Trabajo Fin de Carrera. Esc. Politéc. Sup. de Cartagena (Univ. de Murcia), 1994.