



CONAMA10
CONGRESO NACIONAL
DEL MEDIO AMBIENTE

COMUNICACIÓN TÉCNICA

Posibilidades de tratamiento de residuos de pilas y baterías

Autor: María Gómez Gómez

Institución: Universidad de Murcia

e-mail: maria.gomez@um.es

Otros Autores: María Dolores Murcia Almagro (Universidad de Murcia); Asunción María Hidalgo Montesinos (Universidad de Murcia); María Soledad Rojo García (Universidad de Murcia)

RESUMEN

Las pilas y las baterías eléctricas son una fuente de energía bastante usada en la actualidad como forma de obtener corriente eléctrica de una fuente no fija. La energía eléctrica que almacena es consecuencia de la acción química de la pila eléctrica. En el 2007, el mercado de pilas y acumuladores portátiles en España alcanzó de forma aproximada los 450 millones de unidades, cuyo peso total se estima en 12.500 toneladas, repartidas entre pilas estándar, pilas botón, acumuladores de teléfonos móviles y otros acumuladores recargables. De acuerdo con las cantidades puestas en el mercado, el índice de recogida de estos residuos en los últimos años no ha alcanzado los objetivos previstos en el Programa Nacional de pilas y baterías usadas, de ahí la necesidad de legislar y utilizar elementos normativos que puedan mejorar la gestión de estos residuos. Actualmente en España la gestión de las pilas y acumuladores y sus residuos está regulada por el Real Decreto 106/2008, de 1 de febrero, sobre pilas y acumuladores y la gestión ambiental de sus residuos, que supone la transposición al Derecho interno de la Directiva 2006/66/CE del Parlamento europeo y del Consejo, de 6 de Septiembre de 2006, relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores. Este Real Decreto 106/2008, define pilas y acumuladores como fuentes de energía eléctrica obtenida por transformación directa de energía química, que están constituidos por uno o varios elementos secundarios que son no recargables en el caso de las pilas y recargables cuando hacemos referencia a los acumuladores. Uno de los instrumentos básicos en la gestión de los residuos es la prevención y minimización en origen, por ello, entre los objetivos del Real Decreto se encuentran: prevenir la generación de residuos de pilas y acumuladores, prohibiendo la puesta en el mercado de las que contengan cierta cantidad de Hg ó Cd, así como facilitar su recogida selectiva y evitar la eliminación de las pilas y acumuladores usados en el flujo de residuos urbanos no seleccionados. Si se realizan cambios en la composición de estos materiales, de forma simultánea se deberán de estudiar y potenciar los tratamientos de reciclaje para estos residuos. El objetivo de este trabajo es estudiar las distintas posibilidades de tratamiento analizando los distintos problemas que se encuentran en el reciclado de estos residuos.

Palabras Clave: pilas; residuos; tratamiento; reciclaje

Introducción

Las pilas y las baterías eléctricas son una fuente de energía bastante usada en la actualidad como forma de obtener corriente eléctrica de una fuente no fija. La energía eléctrica que almacena es consecuencia de la acción química de la pila eléctrica. En el 2007, el mercado de pilas y acumuladores portátiles en España alcanzó de forma aproximada los 450 millones de unidades, cuyo peso total se estima en 12.500 toneladas, repartidas entre pilas estándar, pilas botón, acumuladores de teléfonos móviles y otros acumuladores recargables.

Cuando una pila pierde su capa protectora quedan expuestos una serie de metales pesados que producen efectos notoriamente nocivos para el ecosistema y nuestra salud, entre los que figuran el zinc, cadmio, plomo y mercurio. Los residuos generados, cuando las pilas y baterías se han agotado, se clasifican según la nomenclatura establecida en la Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la Lista Europea de Residuos, así como en el Catálogo Europeo de Residuos. A continuación, en la Tabla 1 se muestran los códigos relativos a residuos de pilas y acumuladores de la Orden MAM/304/2002.

Tabla 1. Códigos relativos a residuos de pilas y acumuladores de la Orden MAM/304/2002.

16		20	
RESIDUOS NO ESPECÍFICOS EN OTRO CAPÍTULO DE LA LISTA		RESIDUOS MUNICIPALES (RESIDUOS DOMÉSTICOS Y RESIDUOS ASIMILABLES PROCEDENTES DE LOS COMERCIOS, INDUSTRIAS E INSTITUCIONES), INCLUIDAS LAS FRACCIONES RECOGIDAS SELECTIVAMENTE	
16 06	Pilas y acumuladores	20 01	Fracciones recogidas selectivamente
16 06 01*	Baterías de plomo	20 01 33*	Baterías y acumuladores especificados en los códigos 160601, 160602 o 160603 y baterías y acumuladores sin clasificar que contienen esas baterías.
16 06 02*	Acumuladores de Ni-Cd	20 01 34	Baterías y acumuladores distintos de los especificados en el código 20 01 33
16 06 03*	Pilas que contienen mercurio		

16 06 04	Pilas alcalinas (excepto 160603)
16 06 05	Otras pilas y acumuladores
16 06 06*	Electrolito de pilas y acumuladores recogidos selectivamente

Por todo ello, es necesario llevar a cabo una gestión adecuada con los residuos de pilas y baterías. De acuerdo con las cantidades puestas en el mercado, el índice de recogida de estos residuos en los últimos años no ha alcanzado los objetivos previstos en el Programa Nacional de pilas y baterías usadas, de ahí la necesidad de legislar y utilizar elementos normativos que puedan mejorar la gestión de estos residuos.

Actualmente en España la gestión de las pilas y acumuladores y sus residuos está regulada por el Real Decreto 106/2008, de 1 de febrero, sobre pilas y acumuladores y la gestión ambiental de sus residuos, que supone la transposición al Derecho interno de la Directiva 2006/66/CE del Parlamento europeo y del Consejo, de 6 de Septiembre de 2006, relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores.

Este Real Decreto 106/2008, define pilas y acumuladores como fuentes de energía eléctrica obtenida por transformación directa de energía química, que están constituidos por uno o varios elementos secundarios que son no recargables en el caso de las pilas y recargables cuando hacemos referencia a los acumuladores. Uno de los instrumentos básicos en la gestión de los residuos es la prevención y minimización en origen, por ello, entre los objetivos del Real Decreto se encuentran: prevenir la generación de residuos de pilas y acumuladores, prohibiendo la puesta en el mercado de las que contengan cierta cantidad de Hg ó Cd, así como facilitar su recogida selectiva y evitar la eliminación de las pilas y acumuladores usados en el flujo de residuos urbanos no seleccionados.

La legislación, a su vez, fija los requisitos mínimos a los que deben ajustarse las operaciones de tratamiento, así como los niveles de eficiencia mínimos que deben ser alcanzados en los procesos de reciclaje. Todo ello se recoge en la Tabla 2 siguiente:

Tabla 2. Principales aspectos del Real Decreto 106/2008.

Prohibición de comercialización de pilas que contengan metales pesados en concentraciones superiores a las previstas por el Real Decreto
<ul style="list-style-type: none"> ■ 0,0005% de mercurio en peso (botones 2%) ■ 0,002% de cadmio en peso en pilas y acumuladores portátiles (excepciones: iluminación de emergencia, equipos médicos, herramientas eléctricas)
Índices mínimos de recogida de residuos de pilas y acumuladores
<ul style="list-style-type: none"> ■ Portátiles: <ul style="list-style-type: none"> ■ El 25% a partir de 31-12-2011 ■ El 45% a partir de 31-12-2015 ■ Automoción: <ul style="list-style-type: none"> ■ 90% en peso a partir de 31-12-2009 ■ 95% en peso a partir de 31-12-2011 ■ Industriales: <ul style="list-style-type: none"> ■ 95% en peso de las que contengan cadmio a partir de 31-12-2011
Niveles de eficiencia mínimos en materia de reciclado a partir de 29-09-2011
<ul style="list-style-type: none"> ■ 65 % en peso de las pilas y acumuladores de plomo-ácido ■ 75% en peso de las pilas y acumuladores de níquel- cadmio ■ 50% en peso, como promedio, del resto de pilas y acumuladores

El objetivo de este trabajo es estudiar las distintas posibilidades de tratamiento analizando los distintos problemas que se encuentran en el reciclado de estos residuos.

1. Principales asociaciones europeas y españolas para el tratamiento de residuos de pilas y baterías

1.1. European Portable Battery Association (EPBA)

La Asociación Europea de Baterías Portátiles (EPBA) es la organización líder que representa los intereses de los principales fabricantes europeos de baterías recargables y portátiles, así como a las industrias que utilicen pilas o acumuladores portátiles en sus productos y los distribuidores de pilas y acumuladores portátiles [1].

Los principales miembros de la EPBA son: Cegasa, Duracell, Energizer, Germanos, GP Batteries, Kodak, Moltech, Panasonic, Renata, Saft y Varta.

La Asociación es una influyente organización europea con contactos al más alto nivel con la industria, instituciones de la Unión Europea y los organismos internacionales, así como las asociaciones nacionales de la batería (como es el caso de ASIMELEC en España) y organismos gubernamentales nacionales o regionales. La EPBA ha trabajado con instituciones de la UE desde mediados de 1980 para ayudar al desarrollo de la legislación de la batería viable. Cabe destacar que esta Asociación ha sido pionera en la eliminación voluntaria del mercurio en las baterías de uso general.

La EPBA apuesta por el reciclaje de las pilas recogidas para recuperar los metales contenidos en las mismas. Sin embargo, antes del reciclaje de las pilas es necesario clasificarlas según sus componentes químicos.

La clasificación puede ser realizada manualmente, automáticamente o semiautomáticamente en los sistemas químicos siguientes:

- Pilas alcalinas de manganeso y pilas de cinc-carbón.
- Baterías de níquel-cadmio y de níquel metal hidruro.
- Baterías recargables de ión litio.
- Baterías de plomo-ácido.
- Pilas botón.

Una vez clasificadas las pilas, pueden ser recicladas por más de 40 empresas de reciclaje de baterías en Europa y en el extranjero, catalogadas en la base de datos de la EPBA.

Esta asociación europea (EPBA) define “Eficiencia de Reciclado” como el peso de materiales recuperados de un proceso de reciclaje expresado como un porcentaje del peso de material suministrado en el proceso.

La EPBA pretende maximizar la competencia en la industria del reciclado de baterías y se preocupa porque el ajuste de objetivos de eficacia de reciclaje obligatorios pueda reducir sus competencias y favorecer a las nuevas recicladoras. La EPBA tiene, por lo tanto, un objetivo de reciclaje obligatorio para pilas. Por otro lado, no es posible medir una eficacia de reciclaje estricta para pilas por los siguientes motivos técnicos:

- La composición del material de entrada en el proceso varía bastante entre lotes y también entre países debido a la mezcla que se produce en el mercado de pilas vendidas y el estado de descarga de pilas recogidas.
- Muchos procesos integran el reciclaje de baterías con el de otras corrientes de alimentación de desechos. La determinación de la eficacia del reciclado de componentes individuales de pilas es difícilmente separable de la eficacia de reciclado de las demás corrientes de entrada.
- Las salidas de ciertos procesos de reciclaje son procesadas en otras instalaciones. Por ello, las fronteras a través de las cuales la eficacia del reciclaje debe ser medida son poco precisas.

En consecuencia la EPBA hace las recomendaciones siguientes:

- No debería haber ningún porcentaje obligatorio para la eficacia de reciclaje.
- El permiso para reciclar baterías debería concordar con las exigencias del IPPC de la Unión Europea.
- Si es necesario un porcentaje de eficacia entonces debería ser indicativo y no obligatorio para maximizar la competencia en el sector de reciclaje.
- Un objetivo de eficacia indicativo del 50 % es más representativo de las tecnologías disponibles que otras cifras más altas [1].

1.2. European Battery Recycling Association (EBRA)

En 1998, el sector europeo de la industria dedicado al reciclaje de las baterías fundó la Asociación Europea del Reciclaje de Baterías (EBRA). Algunas de sus funciones, entre otras, son: realizar estadísticas anuales sobre las cantidades de pilas usadas recicladas por los miembros de la EBRA, supervisar la adaptación y la transposición de la Directiva de la Batería en leyes nacionales, regular el transporte internacional (ADR), etc. La EBRA es una organización no lucrativa con los siguientes objetivos:

- Informar sobre la disponibilidad de tecnologías para reciclar todo tipo de pilas y baterías.
- Resaltar la importancia de una separación selectiva de estos residuos.
- Introducir normas de calidad para la salud y sistemas de seguridad que se tendrán en cuenta a la hora de realizar el tratamiento y el reciclaje de pilas.
- Proporcionar experiencia en temas de almacenaje, transporte, clasificación, reciclaje y peligros potenciales debido a la exposición incontrolada a materiales contenidos en pilas.
- Acelerar el diálogo con la administración europea.

La Asociación Europea del Reciclaje de Baterías (EBRA) esta formada por un conjunto de miembros que comparten su conocimiento y las actividades realizadas y cumplen con los estatutos de dicha Asociación.

Hay dos tipos de socios en EBRA:

- Miembros de pleno derecho: empresas de dedicadas al reciclaje localizadas dentro de la Unión Europea.
- Miembros asociados: son empresas que almacenan, clasifican, transportan y/o reciclan pilas y baterías usadas situadas fuera de la UE [2].

Una de las funciones de la Asociación Europea del Reciclaje de Baterías es la realización de las estadísticas anuales sobre la cantidad de pilas y baterías usadas recicladas por los miembros de la asociación [3]. Se ha hecho una recopilación de esta información desde el año 2000 hasta 2008, la cual queda recogida en la Tabla 3.

Tabla 3. Cantidades de baterías recicladas por los miembros de la EBRA en el período 2000-2008 en toneladas.

		Año y nº de miembros de la EBRA								
		2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Tipo de pila y batería usada	Primarias (Zn-C, Alcalinas, Zn- aire)	5.431	7.588	10.722	15.530	20.230	21.797	26.927	26.940	26.553
	Ni-Cd (portátiles)	4.856	5.026	1.909	4.270	3.519	2.303	2.412	2.688	2.870
	Ni-MH	190	323	229	353	457	647	596	611	904
	Li (primarias y secundarias)	78	286	205	295	367	1022	860	764	820
	Pilas botón	13	15	38	55	67	76	70	75	163
	TOTAL portátiles	10.586	13.238	13.104	20.508	24.640	25.845	30.865	31.079	32.621
	Ni-Cd (industrial)			2.747		3.306	3.194	3.050	4.404	3.641

Se puede ver el crecimiento anual del reciclaje de todos los tipos de pilas y baterías que se han tenido en cuenta excepto en el caso de las pilas portátiles de Ni-Cd que sufren a lo largo de los años una reducción debido a la toxicidad del cadmio, por lo que son sustituidas cada vez más por las de Ni-MH y Litio.

Para finalizar el análisis de los datos aportados por la Asociación Europea del Reciclaje de Baterías, se presenta la Tabla 4 con las cantidades de cada tipo de pilas y baterías recicladas por los miembros de la EBRA en 2007 en los países de la UE, en EEUU, en Suiza y en el resto del mundo (ROW) [3].

Tabla 4. Cantidades de baterías recicladas en toneladas por los miembros de la EBRA en 2007 (en función del tipo de batería y el país de origen).

	Primary batteries	Lithium primary	Ni-Cd portable	Ni-Mh	Lithium-ion	Button cells	Total Portable Batteries	Industrial Ni-Cd
Austria	1205		110	16	15		1347	188
Belgium	1635		163	24	13		1835	161
Cyprus					1		1	
Czech Rep	43				1		44	498
Denmark			107	26	19		153	21
Estonia					1		1	
Finland			85	7	1		93	43
France	8990	143	414	138	74	21	9782	1033
Germany	7415	94	787	50	107		8454	438
Greece	329	3	8		1		341	36
Hungary					1		1	
Ireland	190		3	1	16		210	11
Italy			49	24	9		81	352
Latvia	45				1		45	
Lithuania					1		1	
Luxemburg	13						13	
Malta								
Poland			13	4	10		27	88
Portugal	379				1		380	
Slovakia					1		1	
Slovenia			3		1		4	36
Spain	593		50	17	17	14	692	302
Sweden	325		167	86	1	4	583	172
Netherlands	2065	28	324	25	50	21	2513	216
UK	356	32	145	86	40		659	476
Total EU 27 <i>No data for Bulgaria & Romania</i>	23584	300	2430	503	380	60	27258	4068
Switzerland	1526	6	110	35	8	15	1700	51
USA				1	37		38	32
R O W	1830		148	72	33		2083	253
Total	26940	306	2688	611	458	75	31079	4404

Con motivo del 10º aniversario de la fundación de la Asociación Europea del Reciclaje de Baterías en Bruselas, el 16 de octubre de 2008, los miembros de la Asociación instaron a las autoridades de la Unión Europea y gobiernos para intensificar sus esfuerzos y con ello poder aumentar las cantidades de pilas y baterías usadas portátiles recogidas y recicladas en los 27 Estados miembros. Las cifras presentadas en Bruselas muestran que más de 200.000 toneladas de pilas portátiles son puestas en el mercado cada año en los 27 países de Unión Europea. En 2007, sólo 27.258 toneladas

fueron recogidas para reciclar por los miembros europeos EBRA: esta cantidad tiene que ser doblada hacia 2012 para poder alcanzar el objetivo de recogida europeo del 25%, establecido en la Directiva 2006/66/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 6 de septiembre de 2006, relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores y por la que se deroga la Directiva 91/157/CEE [3].

1.3. Asociación Multisectorial de Empresas de Tecnologías de la Información, Comunicaciones y Electrónica (ASIMELEC)

ASIMELEC, la Asociación Multisectorial de Empresas de Tecnologías de la Información, Comunicaciones y Electrónica, se constituye en 1984 como una asociación de importadores de productos de electrónica. En la actualidad, ASIMELEC ha evolucionado hasta abarcar el mercado de la electrónica y comunicaciones. Su finalidad es fomentar y apoyar el desarrollo de las empresas de Tecnologías de la Información, las Comunicaciones y la Electrónica en España, mediante la defensa de sus asociados y el desarrollo del sector TIC [4].

Las más de 3.000 empresas asociadas a ASIMELEC se reúnen formando Comisiones o grupos de trabajo en las que se analiza la problemática de su mercado, se realizan acciones conjuntas: estudios de mercado, elaboración de informes, realización de campañas de comunicación, organización de jornadas técnicas, solución a problemas comunes a las empresas del sector, estadísticas del sector, etc [4].

La Comisión de pilas y baterías está formada por empresas fabricantes, importadoras y comercializadoras de pilas y acumuladores, tanto domésticos como industriales, que tienen una representatividad en este sector que se acerca al 70%. Entre las principales actividades desarrolladas por la Comisión, destacan las labores realizadas por la Fundación Ecopilas, creada por los principales fabricantes para constituirse como el primer Sistema Integrado de Gestión de pilas y baterías usadas y dar de esta forma una respuesta colectiva a las exigencias medioambientales contempladas en la nueva normativa (Real Decreto 106/2008) [5].

Otro de los aspectos importantes de la Comisión de pilas y baterías es el relacionado con las actividades de intercambio de conocimientos con la Asociación Europea EPBA, que sirve de referente para las actividades de la Comisión en España. También es importante destacar la participación de ASIMELEC en el proceso de transposición de la Directiva Europea de pilas y baterías, aportando sus conocimientos y experiencia en este campo.

2. Principales procesos para el reciclaje de pilas y baterías

Actualmente los principales procesos utilizados en Europa para reciclar pilas y baterías una vez finalizada su vida útil se basan en técnicas hidrometalúrgicas y pirometalúrgicas.

Los métodos hidrometalúrgicos consisten en la disolución parcial o total de metales en agua con ácidos o bases fuertes y extracción selectiva de metales para su uso como materia prima en la industria metalúrgica [6]. Las etapas de este proceso son:

- **Molienda:** trituración de la masa de pilas previa selección y limpieza.

- **Separación:** tamizado que separa el polvo fino, separación magnética de materiales ferromagnéticos como la carcasa de hierro y de no ferromagnéticos como las piezas de cinc y separación neumática del papel y el plástico.
- **Lixiviación:** separación de los metales en la fracción de polvos finos, mediante tratamiento ácido y posterior neutralización para separar sales metálicas.
- **Enriquecimiento:** concentración de soluciones pobres por extracción líquido-líquido mediante disolventes orgánicos y al mismo tiempo purificación alcalina.
- **Purificación:** separación de sustancias acompañantes e impurezas por extracción sólido-líquido y/o precipitación (en forma de hidróxidos o sulfuros, cementación).
- **Obtención:** separación electrolítica del metal con ánodos insolubles (Zn, Cu).
- **Refinación:** separación electrolítica del metal con ánodos solubles (Cu, Pb) [7].

En los procesos arriba indicados pueden aparecer las siguientes emisiones y materias brutas de relevancia ambiental:

- Agua residual: puede haber cantidades mayores o menores de metales pesados tóxicos para el ser humano y para las plantas.
- Residuos de lixiviación: contienen compuestos metálicos contaminantes.
- Gases de escape: niebla ácida y ácido sulfúrico aparecen en la electrólisis de obtención. Vapores que contienen metales, por ejemplo, en hornos con ánodo de cobre bruto. Disolventes orgánicos, por ejemplo, xerosina en la extracción líquido-líquido en el proceso de enriquecimiento.
- Fango de ánodos: en el fango aparecen metales y compuestos metálicos, por ejemplo, plata, plomo, etc.
- Electrolito evacuado: contiene compuestos metálicos disueltos de hierro, níquel, cinc, arsénico, cobalto [6].

Bajo la denominación de métodos pirometalúrgicos están aquellos que involucran la transformación y separación de componentes a partir de un tratamiento térmico del residuo en medio reductor (combustión con coque) y separación de los metales volátiles [6]. Los procesos pirometalúrgicos son relativamente simples pero no versátiles y consumen grandes cantidades de energía en comparación con las técnicas hidrometalúrgicas [8]. Las etapas de un proceso pirometalúrgico son:

- **Calcinación:** desulfuración parcial o completa (calcinación total) del material de alimentación.
- **Calcinación sinterizante:** quemado del azufre con entrada de aire (transformación de los sulfuros en óxidos metálicos y gas SO₂) con aglomeración simultánea del producto calcinado para la carga en hornos de cuba.
- **Rotación del horno:** enriquecimiento de óxido metálico mediante volatilización controlada (Zn).

- **Fusión:** separación de ganga (escorias); obtención de sulfuros metálicos de alto valor por combustión parcial del contenido de azufre o reducción de óxidos metálicos (PbO, ZnO) bajo combustión de coque con aportación de aire.
- **Soplado:** transformación de sulfuro metálico en metal en el convertidor.
- **Refinación pirometalúrgica:** eliminación, en las mezclas metálicas fundidas, del oxígeno, azufre, impurezas y metales acompañantes, por precipitación intermetálica, laboreo de escorias y/o volatilización.
- **Empobrecimiento de escorias:** procesamiento térmico de las escorias para obtener componentes metálicos [9].

En los procesos citados se producen numerosas emisiones y residuos:

- Gases de escape de diferente origen:
 - o polvo primario del material de alimentación,
 - o polvo de metales volátiles (plomo, cinc, cadmio, mercurio y sus compuestos (condensados después de enfriamiento)),
 - o sustancias gaseosas como SO₂, HCl, HF, CO, CO₂.
- Agua residual de circuitos de refrigeración y de lavados de gas de escape.
- Escorias finales con contenidos metálicos residuales, sulfatos, sulfuros
- Desprendimiento del horno con contenido de plomo, cadmio, mercurio[9].

Por otro lado, cuando la tecnología para el reciclado de componentes no está disponible o involucra costos muy elevados, se utilizan **procesos físico-químicos** para disminuir significativamente la movilidad de los metales pesados. Estas técnicas incluyen: estabilización por agregado de agentes químicos que forman compuestos insolubles con los metales, confinamiento en envases herméticos, encapsulamiento con cemento, vitrificación a altas temperaturas, entre otras. Una vez tratado el residuo, generalmente se dispone en vertedero. Cuando se utiliza encapsulamiento con cemento, es recomendable colocar las pilas en un envase hermético con agregado de un reactivo básico para neutralizar los productos de alteración ácidos para preservar la estructura frente a ataques químicos [6].

En la Tabla 5 se muestran estos procesos de reciclado, de modo general, para cada tipo de pilas y baterías, según las fuentes de la EPBA.

Tabla 5. Procesos de reciclado según las fuentes de la EPBA.

TIPO DE BATERÍA	PROCESO DE RECICLADO
Pilas alcalinas de manganeso y pilas de cinc-carbón	Son viables tanto procesos hidrometalúrgicos como pirometalúrgicos para recuperar el cinc, el acero y el ferro manganeso o material de relleno para su uso en la industria de la construcción
Baterías de níquel-cadmio	Se usan los procesos pirometalúrgicos para recuperar el cadmio de pureza del 99.9 % que es reutilizado para elaborar nuevas pilas de Ni-Cd, así como el ferroníquel
Baterías de níquel metal hidruro	Procesado para recuperar el níquel, el hierro y otros metales
Baterías recargables de ión litio	Procesado para recuperar el cobalto, el hierro y otros metales
Baterías de plomo-ácido	El plomo es recuperado para su reutilización en nuevas pilas
Pilas botón	Los óxidos de plata usados en relojes son recogidos por joyeros y reciclados para recuperar la plata. Otros tipos pueden ser reciclados para recuperar el mercurio, el cinc y el acero

A continuación, en la Tabla 6, aparece un listado de los miembros de la EBRA, donde figuran los tipos de pilas y baterías que tratan, así como el proceso tecnológico utilizado, entre otros datos [10].

Tabla 6. Procesos tecnológicos empleados por los miembros de la EBRA para el reciclaje de pilas y baterías.

Miembro EBRA	Tipos de pilas y baterías que trata	Proceso tecnológico	Capacidad (toneladas/año)	Localización de la planta
1 - MIEMBROS				
 CITRON	Alcalinas, carbón-Zn, Zn-aire, pilas primarias de litio	Pirometalurgia	130.000	Rogerville (Francia)
 G&P BATTERIES	Pilas alcalinas de manganeso y de carbón-cinc	Hidrometalurgia	1.500	West Midlands (Inglaterra)
 PILAGEST S.L	Todos los tipos de pilas primarias y secundarias (excepto las de plomo recargables) incluyendo pilas botón	Mecánica-hidrometalurgia (proceso patentado)	2.000	El Pont de Vilomara i Rocafort (España)
 REDUX Recycling GmbH	Alcalinas, carbón-Zinc, Cinc-aire y Ni-MH	Mecánico y Pirometalurgia	8.000	Dietzenbach (Alemania)
 REVATECH (SITA GROUP)	Pilas primarias, alcalinas, carbón-Zn y Zn-aire	Mecánico e hidrometalúrgico combinado o no con proceso pirometalúrgico.	10.000	Engis (Bélgica)
 SAFT AB	Pilas de Ni-Cd industriales y portátiles y pilas Ni-MH	Tratamiento térmico (destilación y pirólisis)	1.500	Oskarshamn (Suecia)

3. Reciclaje de pilas y baterías en España

3.1. Experiencias de recuperación y reciclado de pilas y baterías en España

Las experiencias más frecuentes que se están llevando a cabo para la recuperación y reciclado de las pilas y baterías usadas en España según las fuentes del Programa Nacional de Pilas y Baterías Usadas (2007-2015) son las siguientes:

- Reciclado del cinc en pilas alcalinas y de cinc-carbón.
- Reciclado de pilas de níquel-cadmio.
- Reciclado de Hg de pilas de mercurio y plata de pilas botón.
- Reciclado de pilas estándar (alcalinas, salinas, etc.) por procedimiento hidrometalúrgico.
- Estabilización química de mezclas de pilas.

- Reciclaje de baterías de plomo-ácido.

Principalmente en nuestro país se reciclan las pilas botón, las pilas estándar y las baterías de plomo ácido pero las pilas de níquel-cadmio o de níquel-hidróxido de metal son enviadas a reciclar a otros países de la Unión Europea, como Francia, Alemania o Suiza o fuera de esta Comunidad, tal y como establece el Real Decreto 106/2008 en su artículo 12.

3.1.1. Reciclado del cinc en pilas alcalinas y de cinc-carbón

En primer lugar se realiza un proceso pirometalúrgico en el horno Waelz donde se obtiene el óxido Waelz, que se depura gracias a un segundo proceso hidrometalúrgico, obteniéndose así un óxido Waelz de elevada pureza y concentración en cinc. El proceso completo de reciclado se comenta con más detalle en apartados posteriores.

El cinc se usa en la producción de acero galvanizado, que representa la mitad de su mercado. Un tercio del cinc consumido, se produce a partir del reciclado del cinc usado [11].

3.1.2. Reciclado de pilas níquel-cadmio

Los procesos que se usan actualmente para este tipo de pilas en países desarrollados como Estados Unidos, Japón o países europeos consisten en técnicas pirometalúrgicas. Tenemos como ejemplo la experiencia de SAFT, una importante industria mundial manufacturera de pilas y baterías, que las recicla cuando se agotan para hacer nuevas pilas de las mismas características [8].

En este proceso primero se realiza el desembalaje manual de las pilas. Se obtienen así las placas de níquel que se usan en la producción de acero; por otro lado se separa el plástico y el electrodo restante de cadmio se somete a un proceso térmico a 900 °C, donde se produce la evaporación de Cd, que se recupera posteriormente por condensación. Como residuo se obtiene hierro y níquel, que son enviados a la industria del acero para la fabricación del mismo. A diferencia de las baterías industriales, las pilas portátiles, antes de someterse al proceso térmico pasan por un tratamiento pirolítico. En el proceso de desmantelamiento, el agua utilizada es tratada para evitar al máximo el impacto ambiental nocivo [8].

Estos procesos pueden tener interés económico, al recuperar metales con una alta cotización. La pureza de recuperación del Cd es del 99,95%, siendo reutilizado para fabricar nuevas pilas o baterías de níquel-cadmio [12].

Algunos de los países que cuentan con instalaciones para la recuperación de este tipo de pilas son:

- Francia, con capacidad de 4.000 t/año.
- Suiza, con capacidad de 200 t/año.
- Japón, 3 plantas de 80 a 150 t/mes.

Uno de los principales inconvenientes de estas tecnologías es que requieren gran cantidad de energía, lo cual deriva en altos costos por lo que no resulta económicamente

favorable en algunos países que deciden enviarlas a reciclar a otros países vecinos, como es el caso de España. Por otro lado, es un inconveniente la exigencia de una clasificación previa de estas pilas, la cual se realiza manualmente, si bien se están experimentando procesos de separación mecanizada, vía física o química [12].

3.1.3. Reciclado de mercurio y plata de pilas botón

El proceso consiste en liberar en forma de vapor el mercurio contenido en las pilas botón al someterlas, en una cámara de vacío, a baja presión y alta temperatura. El mercurio vaporizado pasa a una cámara de combustión, donde las partículas orgánicas se oxidan con oxígeno a temperaturas de 800 °C y posteriormente se condensa, mediante refrigeradores con aire forzado en un circuito cerrado de agua.

Finalmente se extrae el mercurio por simple decantación y se somete a un proceso de afino, ya sea en la propia planta o en plantas externas.

Los residuos del horno se someten a una separación magnética, obteniendo chatarra reciclable y material no magnético, el cual es fundido obteniéndose plata y escoria de tipo vítreo con componentes potencialmente peligrosos. Esta operación se puede realizar en la planta de reciclaje de mercurio o en otras instalaciones especializadas en la recuperación de metales de los residuos del horno.

Los gases son depurados antes de su salida a la atmósfera, pasando por una columna de filtración con carbón activo [12].

Para que sea efectivo el proceso de reciclado de las pilas botón se han de cumplir los siguientes requerimientos:

- Obtención de contenidos residuales de mercurio del orden de ppm.
- No generar residuos con mercurio. La separación de componentes por métodos físicos no se considera aceptable.
- No deben generarse aguas residuales con mercurio disuelto, ya que requieren un tratamiento excesivamente costoso.
- El mercurio debe obtenerse en estado metálico para que pueda ser reciclado tras ser convenientemente afinado. De otro modo, el producto obtenido es, a su vez, un residuo.

El reciclado de las pilas botón de mercurio presenta como principal inconveniente el bajo precio del mercurio recuperado y los problemas que pueden ocasionarse si no son tratados adecuadamente los vapores de mercurio generados. La falta de viabilidad económica ha ocasionado el cese de operación de las plantas que trataban pilas botón en Alemania, Bélgica y Suiza [12].

3.1.4. Reciclado de pilas estándar (alcalinas, salinas, etc.) por procedimiento hidrometalúrgico

En líneas generales, recordemos, que los procesos hidrometalúrgicos constan de una primera etapa de trituración de las pilas, donde mediante procedimientos físicos se separan los elementos de encapsulado de las pilas. La segunda fase consiste en atacar,

mediante ácidos, la fracción salina de las pilas y recuperar los diferentes elementos metálicos por procesos físico-químicos en fase líquida ya que la mayoría de los metales existentes en las pilas son solubles en medios convencionales y, por tanto, pueden ser recuperados posteriormente o por separación selectiva y precipitación de sales o por deposición metálica en el cátodo de una célula electroquímica.

El sistema se caracteriza por su flexibilidad; es decir, por la posibilidad de ir adaptando el proceso según la composición de las pilas. El proceso es modular y permite llegar a la separación total de los metales después de la hidrólisis de los sólidos, o bien, realizar las operaciones intermedias necesarias para regenerar sólo ciertos metales [12].

Como principales ventajas del proceso podemos destacar las siguientes:

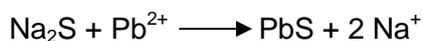
- Ausencia de emisiones de difícil y costosa descontaminación
- Ausencia de efluentes líquidos
- Pureza de metales
- Costes de implantación, explotación y consumo energético menores que los sistemas pirometalúrgicos
- Flexibilidad
- Recuperación de los metales que contienen las pilas.

3.1.5. Estabilización química de mezclas de pilas

Este proceso es aplicable a las pilas estándar y alcalinas. El proceso se sucede en tres fases perfectamente diferenciadas:

1. Fase de reacción, la cual se inicia con la preselección y trituración de las pilas en un reactor provisto de agitación, donde se mezcla la masa triturada con los agentes químicos estabilizantes que inducen la precipitación de determinados metales [12]. De este modo se consigue neutralizar los efectos nocivos de las pilas. Existen tres agentes estabilizantes que neutralizan el plomo, mercurio, cadmio y ácido sulfúrico, principales contaminantes de las distintas pilas que existen en el mercado [13].

Para el plomo actúa como agente neutralizador el sulfuro de sodio:



Para el ácido sulfúrico, el agente estabilizante es hidróxido de sodio:



Para el cadmio el agente estabilizante es el carbonato sódico:



Para el mercurio se utiliza también sulfuro de sodio:



2. Fase de recuperación, mediante la absorción de los vapores amoniacales producidos sobre ácido sulfúrico, obteniéndose sulfato amónico de amplia utilización como fertilizante.

3. Fase de clasificación, mediante la cual se separa la masa inertizada de la chatarra que conforman las carcasas de las pilas, destinándose la chatarra a una posterior operación de reciclaje y depositando la masa inertizada en un vertedero de seguridad. El rendimiento obtenido tratando una mezcla de pilas salinas, alcalinas y botón está entre el 8-10 % de chatarra limpia y comercializable [12].

3.1.6. Reciclaje de baterías de plomo-ácido

España ha pasado de ser el primer productor mundial de plomo a carecer de metalurgia primaria del mismo. Por otra parte, el consumo, debido a la industria de la batería, se ha más que duplicado. La única producción nacional es la procedente del reciclado, que ha de ser completada con importaciones crecientes [14].

La Producción primaria es la obtenida a partir de concentrados de plomo y supone una serie de etapas que se resumen a continuación:

- **Extracción del mineral:** Consiste en el laboreo de la mina para extraer un mineral bruto que se somete a un tratamiento para conseguir concentrados ricos en plomo y con el mínimo contenido de otras sustancias.
- **Fusión:** Reacción del concentrado con otros ingredientes para obtener el plomo bruto o "plomo de obra", mediante:
 - Tostación oxidante de los sulfuros que pasan a óxidos.
 - Reducción de los óxidos en un horno de cuba, con adición de coque y otras sustancias para conseguir el plomo bruto.

Existen otros procesos para obtener el plomo bruto en una sola etapa y que ofrecen ventajas desde el punto de vista de la economía energética y las emisiones (QSL, Kivcet, Isasmelt, TRBC).

- **Refino:** necesario para purificar el plomo bruto, extrayendo del mismo las materias extrañas (Cu, Ni, As, Bi, Sb, Ag, Au, etc). El refino (o afinado) se lleva a cabo en varias fases sucesivas, en calderas con adición de reactivos específicos en cada una de ellas. También puede refinarse el plomo bruto por vía electrolítica, usada generalmente para pequeñas capacidades.
- **Aleado:** Mezcla del plomo refinado con otros metales para alcanzar una composición predeterminada [14].

Por otro lado, la Producción secundaria es la que se obtiene a partir de chatarras o residuos plomíferos. A veces todo se reduce a una refusión de la materia prima secundaria con muy pocas operaciones complementarias, pero, cuando se trata de materias más complejas o de compuestos de plomo (las baterías desechadas, por ejemplo), hay que acudir a un proceso de fusión más complicado, que se complementa,

generalmente, con el afino del plomo bruto obtenido en esa primera etapa. Los procesos a seguir son, en líneas generales, similares a los de la metalurgia primaria, aunque simplificados por basarse en materias primas de menor complejidad.

La producción secundaria necesita menos energía que la primaria (menos de la mitad). Se estima que el consumo energético para la metalurgia primaria es de 7.000 - 20.000 MJ/t y el de la secundaria de 5.000 - 10.000 MJ/t [14].

La proporción de plomo secundario en el conjunto mundial supera en varios puntos el 50% del plomo refinado total producido, siendo esta proporción aún mayor en los países más industrializados. EE UU y Europa Occidental producen, respectivamente, el 70% y el 60% de su plomo a partir de materias primas secundarias recicladas. Por el contrario, China basa su producción de metal casi exclusivamente en la minería.

En la Figura 1 se puede ver como ha ido evolucionando en Europa Occidental la producción de Plomo hasta el año 1994. Es el inicio de la disminución del plomo primario y el aumento del plomo secundario [15].

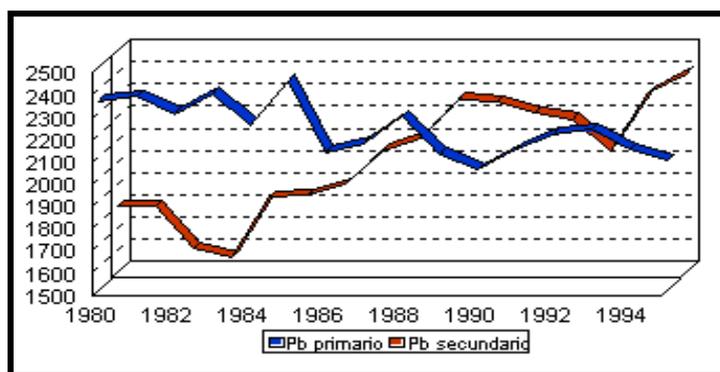


Figura 1. Producción de Plomo secundario refinado frente al Plomo primario en los países occidentales (en miles de toneladas producidas).

El índice de recuperación de baterías es, en Occidente, superior al 90 %, alcanzándose en España una recuperación del 95 – 97 %; por lo que es muy poco el plomo que queda sin ser recuperado y reciclado. Son éstos unos índices de recuperación posiblemente no alcanzados por ningún otro metal o compuesto, como refleja la Figura 2, que ilustra los niveles de reciclaje de diversos productos en España [16].



Figura 2. Eficacia de la recuperación para distintos productos.

El sistema de recuperación y reciclado del plomo, con muchos años de experiencia, ha funcionado siempre sin ayuda ni subvención alguna, financiándose exclusivamente con la venta del metal obtenido, cuyos precios vienen fijados por las cotizaciones del London Metal Exchange, la referencia financiera mundial para los metales no férricos. La aportación económica de subproductos como el polipropileno es bastante modesta [14].

El sistema de recuperación y reciclado de las baterías de plomo fuera de uso en España, casi único origen de toda la producción secundaria nacional, estaba integrado en el año 2000 por las siguientes plantas y agentes implicados:

- Cinco fundiciones, con una capacidad total en el año 2000 de 125 kt / año, todas ellas con el título de gestor de residuos autorizado.

- Varias plantas de tratamiento de baterías desechadas, algunas ubicadas en las mismas fundiciones, e igualmente debidamente autorizadas como gestoras de residuos.

- La recogida, recuperación, almacenamiento, tratamiento y transporte de las baterías fuera de uso hasta las fundiciones se lleva a cabo por unos 200 agentes debidamente autorizados por las distintas Comunidades Autónomas.

La producción de plomo secundario en España en el año 2000 queda reflejada en la siguiente Tabla 7 en la que puede observarse la localización y la capacidad de distintas fundiciones [16].

Tabla 7. Capacidad productora de las fundiciones recicladoras de plomo en España en el año 2000.

Empresa	Localidad	Capacidad (kt Pb/año)
Grupo Tudor S.A.	San Esteban de Gómaz (Soria)	50
Grupo Tudor S.A.	Cubas de la Sagra (Madrid)	25
Metalúrgica de Medina S.A.	Medina de Campo (Valladolid)	22
Perdigones Azor, S.A.	Espinardo (Murcia)	22
DEMIMESA, S.A.	Capellades (Barcelona)	6
PRODUCCIÓN TOTAL DE PLOMO SECUNDARIO		125

La necesidad de aumentar la producción secundaria para compensar la desaparición de la producción de plomo primario ya está cumpliéndose, puesto que cada año se unen a la lista nuevas fundiciones secundarias. En 2003 se unieron: LYRSA S.A.

en Pina del Ebro (Zaragoza), PLOINMASA S.A. en Fuenlabrada (Madrid) y OXIVOLT S.L. en Sant Julià (Girona).

Por otro lado, plantas existentes como DEMIMESA S.A., en 2003 había duplicado su producción. Por tanto, la producción secundaria de plomo rondaba en 2003 las 200 kt anuales. De este modo se prevé que en un tiempo desaparecerá la dependencia en España del plomo importado, gracias a la producción secundaria basada en el reciclaje de baterías de plomo fuera de uso.

El proceso de reciclaje de baterías consiste en la separación de los tres componentes principales de las mismas. El ácido sulfúrico es neutralizado con sosa, el polipropileno se reutiliza para la fabricación de nuevas baterías y el plomo es refinado y utilizado con el mismo fin. De esta forma se recupera el 86 % aproximadamente del plomo procedente de la batería.

El plomo en las baterías supone el 80 % del consumo total de este metal. Por tanto el reciclaje de baterías es una excelente forma de proteger los recursos naturales y demuestra la importancia de la gestión de estos residuos [12].

Las fases del proceso de reciclaje de baterías se presentan a continuación:

a) Molienda, separación de componentes y neutralización del ácido:

El electrolito suele tener una concentración de ácido de 24-36%. Su recuperación no es interesante económicamente por lo que se neutraliza con sosa. Se realiza la molienda trituración y se separan por vía húmeda los plásticos de los metales y de los óxidos. El polipropileno se trocea, lava y se eliminan los residuos metálicos para evitar la formación de poros.

b) Fusión reductora de los concentrados obtenidos:

Los materiales obtenidos del proceso anterior son alimentados junto a fundentes adecuados a hornos para obtener de ellos el plomo metálico.

c) Afino y aleación:

El plomo es sometido a otros procesos con adición de distintos productos y a la temperatura adecuada para obtener el grado de pureza necesario antes de proceder a las adiciones de metales que le dan unas propiedades adecuadas al uso al que se destine. Una vez el plomo tiene las características químicas deseadas se hace lingotes para su comercialización [12].

A continuación, en la Figura 3, se presenta un esquema del proceso de reciclaje de baterías [18].

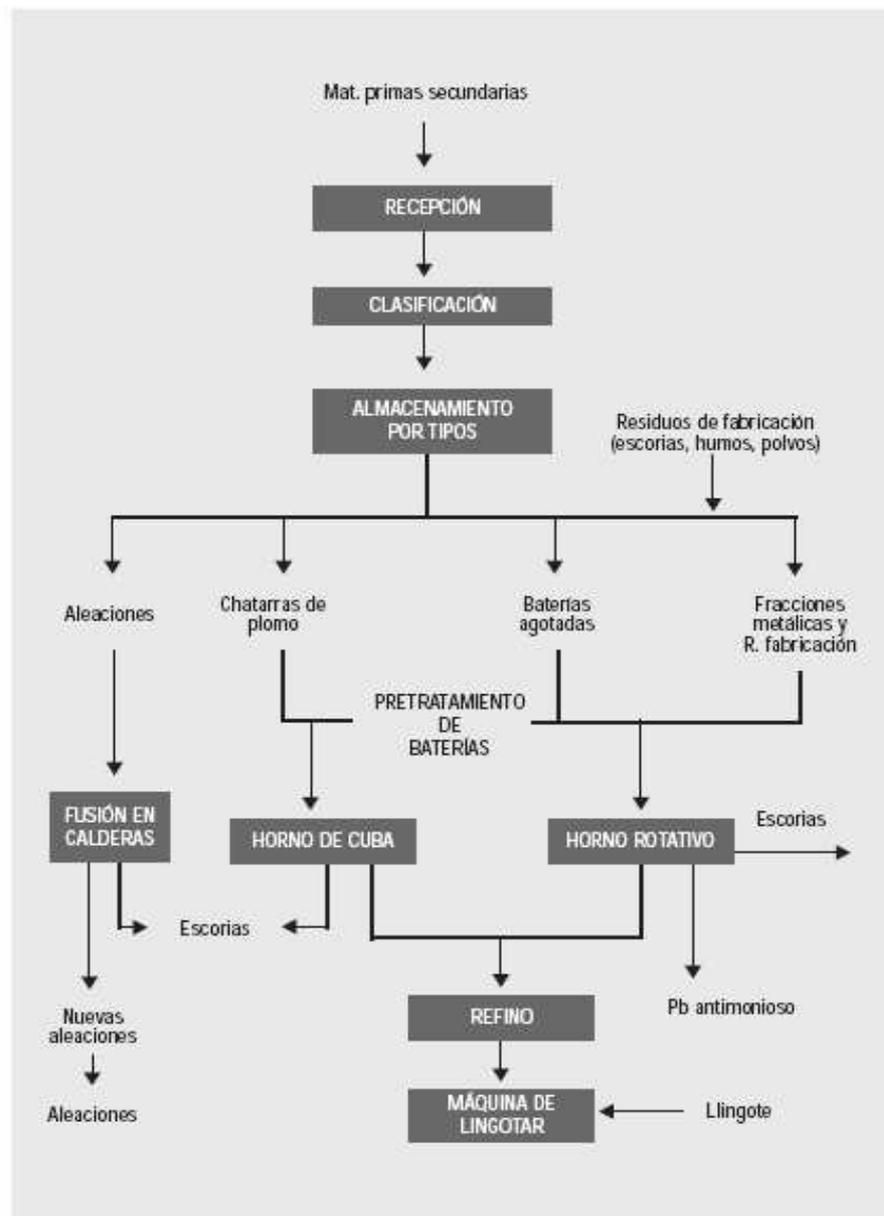


Figura 3. Fases del proceso de reciclaje de baterías de plomo.

3.2. Plantas de tratamiento y reciclaje en España.

A continuación vamos a conocer las principales características de las plantas de tratamiento y reciclaje de pilas y baterías existentes en España. Téngase en cuenta que no se incluyen las plantas de tratamiento de baterías de plomo-ácido, ni los vertederos de seguridad autorizados para gestionar pilas y baterías [12].

➤ **RECYPILAS S.A.**

Recypilas es una industria reconocida como Gestor Autorizado de Residuos Peligrosos y Gestor Autorizado de Residuos no Peligrosos. Recypilas, S.A. ofrece un servicio integral que incluye logística, transporte, almacenamiento temporal y reciclaje de todo tipo de pilas, acumuladores y lámparas fluorescentes [18].

En colaboración con instituciones públicas y privadas se instalan contenedores especiales que permiten una adecuada recogida selectiva de estos residuos. Una vez que llegan a la planta, se procede a la recepción, clasificación y separación de los mismos teniendo en cuenta la naturaleza y composición para su posterior tratamiento. Cada material recibe un tratamiento diferente según su tipología [18]. A continuación se nombran sólo los que nos ocupan:

▪ **Pilas prismáticas (salinas y alcalinas).**

Recypilas clasifica, trata y recupera los diferentes metales contenidos mediante procesos debidamente homologados y autorizados.

▪ **Pilas botón.**

Reciben un tratamiento específico por destilación para la recuperación y valorización del mercurio y de los metales contenidos como hierro y un concentrado de plata.

Para llevar a cabo la recuperación del mercurio, en primer lugar, se realiza una trituración controlada de las pilas botón con lo que se genera una masa dividida de forma que los materiales no tengan dificultades para ser homogéneamente calentados, reducidos y posteriormente evaporados en su caso. El proceso de reducción se desarrolla mediante un proceso de calentamiento controlado a través del cual todo el mercurio pasa a estado metálico. La temperatura sigue incrementándose progresivamente logrando evaporar el mercurio y el agua contenidos en las pilas. Los gases atraviesan unos filtros donde se controlan las sustancias ácidas, la materia orgánica y las partículas sólidas arrastradas. El mercurio y el agua pasan por un refrigerador produciéndose la condensación. El agua se trata y el mercurio se reintegra al ciclo comercial.

▪ **Acumuladores de NiCd, NiMH, Litio y Plomo.**

Recypilas los clasifica y gestiona con gestores finales debidamente autorizados para el aprovechamiento de los materiales en ellos contenidos [18].

➤ **VAERSA**

Es una empresa pública de la Generalitat Valenciana que presta todo tipo de servicios relacionados con la gestión medioambiental. Entre otras actividades, realiza la gestión de residuos mercuriales: pilas de botón y amalgama de mercurio.

Las pilas de botón, por su contenido en mercurio, son altamente contaminantes. También lo es la amalgama de mercurio resultante de los procesos industriales de la cerámica. VAERSA asesora instituciones, particulares y empresas sobre la manera de

realizar una recogida selectiva de estos residuos. En el caso de las empresas cerámicas, esta recogida es obligatoria.

En esta planta de residuos mercuriales de Buñol (Valencia) se reciclan estos materiales y se obtiene mercurio líquido para su posterior reutilización [19]. Las pilas son introducidas en un destilador sin triturar y se someten a altas temperaturas para que el mercurio que contienen se libere en forma de vapor. Ese vapor pasa después a una cámara de combustión donde las partículas orgánicas arrastradas se oxidan con oxígeno a una temperatura de 800 grados. Por último, atraviesa unos refrigerantes en donde se condensa y es recogido en forma líquida. El mercurio que se recupera no es mucho, pero tiene una pureza del 100% [20].

➤ **PILAGEST**

Pilagest es la empresa concesionaria del Servicio público de recogida de pilas y lámparas en Cataluña. Es miembro de la asociación europea EPBA. Previa autorización de la Agencia de Residuos de Cataluña también puede gestionar estos residuos procedentes de otros ámbitos geográficos [21].

Pilagest genera los siguientes productos:

- Sulfato de cinc en disolución: se utiliza en la industria química, farmacéutica, así como en la elaboración de fertilizantes.
- Sulfato de manganeso y potasio: se usa en agricultura.
- Mercurio de elevada pureza.

➤ **SOGARISA S.A.**

El Centro de Tratamiento de Residuos Industriales de Galicia (CTRIG) es el centro neurálgico de SOGARISA y donde se centraliza el tratamiento de residuos industriales peligrosos. Dispone de ocho áreas, en las que se llevan a cabo tanto los distintos procesos para la gestión de los residuos como el control ambiental de los mismos [22].

SOGARISA no se dedica en sí al reciclaje de pilas y baterías usadas, sino que más bien lleva a cabo una estabilización química de las mismas.

➤ **BEFESA ZINC ASER S.A.**

El proceso de reciclaje y recuperación que se realiza en Befesa Zinc Aser se desarrolla mediante dos procesos: uno pirometalúrgico, “el proceso Waelz”, y otro hidrometalúrgico, “el proceso Double Leaching Waelz Oxide”. Ambos procesos están considerados como BAT (Best Available technology) en el “Documento de Referencia para las Mejores Tecnologías Disponibles para la Metalurgia No Férrica” elaborado a instancia de la Comisión Europea [23].

Los residuos que contienen cinc se almacenan temporalmente en instalaciones de silo cerradas o en cajas cubiertas. En un primer paso, estos materiales primarios se transforman en bolitas mediante la adición de agua y de un agente reductor, con el fin de aumentar la capacidad de reacción de las sustancias a procesar, y garantizar una alimentación homogénea del horno. Estas bolitas son alimentadas a un horno Waelz,

cuya imagen aparece en la Figura 4, donde a 1200 °C se producen las reacciones necesarias de reducción/oxidación para separar los metales pesados del resto de los elementos de los residuos, fundamentalmente el Zn y Pb, que son reoxidados formando el Óxido Waelz, que sale por la boca del horno arrastrado por los gases residuales. El Óxido Waelz se recupera después en forma de concentrado de cinc con los demás componentes volátiles en la instalación filtrante del horno [24].

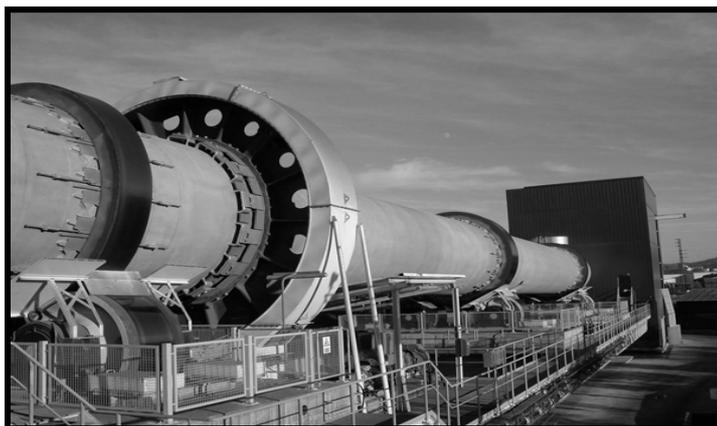


Figura 4. Imagen del Horno Rotatorio Waelz de Befesa Zinc Aser S.A.

Como subproducto se extrae una escoria inerte que es transformada en ferrosita, producto con múltiples aplicaciones como árido y material de relleno en la industria de la construcción.

Los nuevos procesos de producción de cinc y óxido de cinc exigen alimentaciones limpias, libres de componentes halógenos y alcalinos. Para ello se lleva a cabo un tratamiento hidrometalúrgico de depuración de óxidos Waelz mediante su lixiviación con carbonato sódico, obteniéndose así un óxido Waelz de elevada pureza y concentración en cinc [25].

Este procedimiento permite la eliminación de contaminantes del óxido Waelz (cloro, sodio, potasio, azufre y flúor principalmente) mediante su tratamiento hidrometalúrgico en las siguientes etapas:

- Lixiviación con carbonato sódico en medio acuoso alcalino, en caliente.
- Separación sólido-líquido del afluente y el material sólido.
- Purificación del afluente mediante la eliminación de los metales pesados y opcionalmente, los aniones no deseados.
- Lavado con agua del material sólido obtenido tras la lixiviación sódica.
- Separación sólido-líquido del agua y del óxido Waelz depurado.
- Recirculación y calentamiento del afluente obtenido en el lavado para su reutilización en la lixiviación [25].

En la figura 5 se muestra un diagrama de flujo del proceso de reciclaje y recuperación del cinc [24].

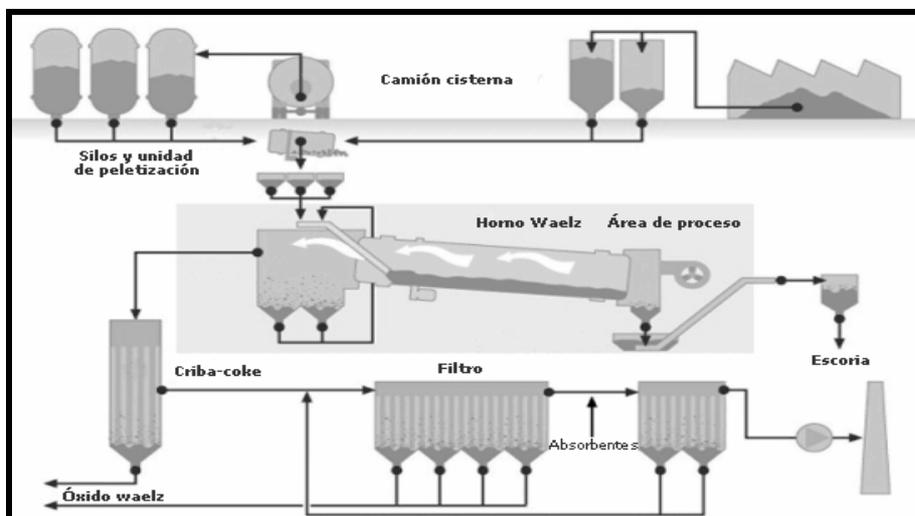


Figura 5. Esquema del proceso de reciclaje y recuperación del cinc.

A continuación se presenta la Tabla 8 con otras características relevantes de estas empresas como son: localización, situación actual, tipo de pilas que trata, proceso tecnológico que lleva a cabo, capacidad de tratamiento, rendimiento y observaciones [12].

Tabla 8. Principales características de las plantas de tratamiento y reciclaje de pilas y baterías usadas existentes en España.

	VAERSA <small>VAERSA</small>	RECPILAS <small>IR RECPILAS, S.A.</small>	PILAGEST <small>pilagest</small>	SOGARISA <small>SOGARISA</small>	BEFESA ZINC ASER <small>BEFESA</small>
Localización	P.I. de Llano de Buñol (Valencia)	Asua Sondika (Vizcaya)	El Pont de Vilomara i Rocafort (Barcelona)	As Somozas (La Coruña)	Asua-Erandio. (Vizcaya)
Situación actual	Fuera de servicio	En funcionamiento	En funcionamiento	En funcionamiento	En funcionamiento
Tipo de pilas que trata	Botón	Botón	Botón y estándar	Botón	Estándar alcalinas y salinas
Proceso tecnológico	Tratamiento en horno pirolítico y condensación del vapor de mercurio			Estabilización química de mezclas de pilas botón	Tratamiento pirometalúrgico en horno Waelz y tratamiento hidrometalúrgico de depuración del óxido Waelz
Capacidad de tratamiento	30 t/año	7,5 t/a de pilas botón	Botón: 5 t/a Estándar: 700 t/a	500 t/a	32.000 t/a de pilas usadas
Rendimiento		50 kg de Hg/t		10 % de chatarra férrica y 14 % de sulfato amónico al 8-10 %	Zn al 62 %, óxido Waelz lavado y ferrosita

Podemos profundizar más en este tema a través del Plan Nacional Integrado de Residuos (Diciembre 2008), del que podemos extraer la Tabla 9 en la que se compara la capacidad de tratamiento de estas plantas y la cantidad tratada en el año 2007.

Tabla 9. Cantidad tratada en 2007 frente a capacidad de tratamiento de las distintas plantas de reciclaje en España [26].

PLANTAS	CAPACIDAD DE TRATAMIENTO EN ESPAÑA (t/año)	CANTIDAD TRATADA EN 2007 (t/año)
PILAGEST	2.015	593
SOGARISA	500	215
VAERSA	30	1
ASER	32.000	852
RECYPILAS	8	5
Otras en España	-	800
Otras en la UE	-	50
TOTAL	34.553	2.524

Los niveles de eficiencia mínimos que deben ser alcanzados en los procesos de reciclado vienen recogidos legalmente en el Anexo III (parte B) del Real Decreto 106/2008, de 1 de febrero, sobre pilas y acumuladores y la gestión ambiental de sus residuos. Dichos niveles son distintos para pilas y acumuladores de plomo-ácido, pilas y acumuladores de níquel-cadmio y el resto de pilas y acumuladores:

- Plomo-ácido: reciclado del 65 % en peso, como promedio, incluido el reciclado del contenido de plomo en el mayor grado técnicamente posible sin que ello entrañe costes excesivos.
- Níquel-cadmio: reciclado del 75 % en peso, como promedio, incluido el reciclado del contenido de cadmio en el mayor grado técnicamente posible sin que ello entrañe costes excesivos.
- Las demás pilas y acumuladores: reciclado del 50 % en peso, como promedio.

De acuerdo con los datos de la tabla anterior, la capacidad de reciclaje de este tipo de residuos disponible en España es actualmente suficiente para poder alcanzar en los próximos años los objetivos cuantitativos de reciclaje mencionados anteriormente [26].

Pero en realidad, actualmente, sólo hay tres plantas en España dedicadas al reciclaje de pilas y baterías usadas en todo el territorio nacional, puesto que TPA S.A. y VAERSA se encuentran fuera de servicio y SOGARISA no se dedica al reciclaje, sino a la estabilización química. Por lo tanto, las tres empresas españolas que se encuentran

actualmente en funcionamiento y que reciclan pilas y baterías son: RECYPILAS Y BEFESA ZINC ASER, y PILAGEST.

4. Conclusiones

Una vez que se ha conocido la situación del reciclaje de pilas y baterías en España, tendremos en cuenta a continuación los problemas más importantes que se desprenden de dicha situación.

- Los metales cadmio, plomo y cinc que contienen las pilas, además de ser una amenaza para el medio ambiente, suponen un consumo muy importante de recursos naturales. Por tanto, su recuperación para su reciclaje puede ser rentable tanto económica como medioambientalmente. Sin embargo, la recuperación del Fe, Mn, Ni, Ag, y Hg es interesante medioambientalmente aunque no económicamente. En este punto, entrarían a formar parte del proceso de tratamiento de estos residuos los procesos físico-químicos para estilizar los compuestos tóxicos.
- Los costes de los procesos de tratamiento, de no compensarse con la venta de subproductos (metales) obtenidos, requerirían la aplicación de instrumentos económicos por parte la Administración y la participación económica de los fabricantes y suministradores de pilas.
- Se está demandando por el sector de recuperación la implantación de sistemas de recogida operativa de pilas usadas, y suministro a las plantas actuales.
- Se ha demostrado que la recuperación de materias primas de las pilas de cinc-carbón y alcalinas de manganeso, es inviable, desde el punto de vista económico. Los únicos tratamientos viables económicamente son los de recuperación de plata de pilas botón y los de plomo de baterías de plomo-ácido.
- El futuro en el tratamiento de las pilas y baterías usadas está en desarrollar sistemas de clasificación mecanizados y flexibles, en buscar la mayor eficiencia y equilibrar la relación gasto/inversión.

Agradecimientos

Durante la realización de este trabajo, M.Gómez y M.D.Murcia son beneficiarias de becas de la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia.

Referencias

- [1] European Portable Battery Association (EPBA). Disponible en Internet: <http://www.epbaeurope.net>
- [2] European Battery Recycling Association (EBRA). Disponible en Internet: <http://www.ebrarecycling.org>
- [3] Statistics (2000-2008). EBRA. Disponible en Internet: <http://www.ebrarecycling.org/association.php?association=statistics>

[4] Asociación Multisectorial de Empresas de Tecnologías de la Información, Comunicaciones y Electrónica (ASIMELEC). Disponible en Internet: <http://www.asimelec.es>

[5] D'Elia, E. Pilas. Disponible en Internet: <http://www.monografias.com/trabajos11/pilacom/pilacom.shtml>

[6] Guía para la Gestión Integral de Residuos Peligrosos – Fichas Temáticas: pilas y baterías domésticas. Disponible en Internet: http://www.idrc.ca/uploads/user-S/11437601661gr-02_11-pilas_pag89-94.pdf

[7] Impactos Ambientales y Actividades Productivas. Etapas del proceso hidrometalúrgico. Estructplan On Line – Salud, seguridad y medio ambiente en la industria. Disponible en Internet: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/imprimir.asp?IdEntrega=168>

[8] Morales, L.T. (2004). Desarrollo de una propuesta para la construcción de una planta de reciclado de baterías de Ni-Cd por vía hidrometalúrgica. Tesis de la Universidad de las Américas, Puebla, Méjico.

[9] Impactos Ambientales y Actividades Productivas. Etapas del proceso pirometalúrgico. Estructplan On Line – Salud, seguridad y medio ambiente en la industria. Disponible en Internet: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/imprimir.asp?IdEntrega=167>

[10] Schutz, B.; Beaurepaire, E. EBRA's Members. Disponible en Internet: <http://www.ebrarecycling.org/docs/activities/MEMBERSHIPS/BookletEBRAaout2009.pdf>

[11] Cinc. Disponible en Internet: <http://es.wikipedia.org/wiki/Zinc>

[12] Plan Nacional Integrado de Residuos (2007-2015). Anexo 8. Actualización del Programa Nacional de Pilas y Baterías Usadas.

[13] Díaz Díez, M.A.; Díaz Parralejo, A.; Macías García, A. y Sánchez-Marín Pizarro, J.M. Reciclado de materiales. Área de ciencias de materiales. Universidad de Extremadura. Disponible en Internet: http://dialnet.unirioja.es/servlet/fichero_articulo?codigo=1075308

[14] UNIPLOM (2003). Unión de Industrias del Plomo. Disponible en Internet: <http://www.confemetal.es/uniplom>

[15] Gómez Gómez, J.M. El diseño y la abundancia: determinantes de la posibilidad de reciclado. Un ejemplo: pilas y baterías. Perdigones Azor S.A.

[16] Bañeres Sorinas, M. (2003). Estudio de alternativas en el reciclaje de baterías de plomo fuera de uso. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Cataluña. Disponible en Internet: <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3095/1/31396-1.pdf>

[17] Pintos Varela, I.; Puerto Alba, L.J. y Pérez Asenjo, P. El Plomo. Metalurgia extractiva.

[18] Recopilas, S.A. Disponible en Internet: <http://www.recypilas.com>

[19] Vaersa Grupo. Disponible en Internet: <http://www.vaersa.com>

[20] ¿A dónde van a parar las pilas? Ecoescuela. Junta de Andalucía. Disponible en Internet: <http://www.juntadeandalucia.es/averroes/nuevaandalucia/reciclad/pilas.html>

[21] Pilagest. Disponible en Internet : <http://www.pilagest.es/home.php>

[22] Sogarisa. Sociedad gallega de residuos industriales S.A. Disponible en Internet : <http://www.sogarisa.es/>

[23] Befesa Zinc Aser. Stop CO2 Euskadi. Disponible en Internet: http://www.stopco2euskadi.net/Pags/AP/AP_Paginas/Index.asp?cod=70B96936-AF44-41B7-B893-1DBBEAB410B7&Reg=E6643E4B-C824-4A9A-BA00-5BF78B3B8ADF

[24] El Procedimiento de Horno Rotatorio Waelz. Disponible en Internet: http://www.befesa-steel.com/corp/web/es/servicios/tecnologia/horno_rotatorio/index.html

[25] Procedimiento para el tratamiento hidrometalúrgico de depuración de óxido Waelz mediante su lixiviación con carbonato sódico. (ASER, S.A.). Invenia. Disponible en Internet: <http://www.invenia.es/oepm:p9500713>

[26] Plan Nacional Integrado de Residuos (2008-2015).