

RECUPERACIÓN DE METALES DE ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE CATALIZADORES GASTADOS

Agustin Nasjleti¹, Ana E. Bohé^{1,2,3} y Georgina De Micco^{1,2}. 1. Complejo Tecnológico Pilcaniyeu, Centro Atómico Bariloche, Av. Ezequiel Bustillo 9500, (8400) San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina. 2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) 3. Centro Regional Universitario Bariloche, Universidad Nacional del Comahue demiccog@cab.cnea.gov.ar

Introducción

El acelerado crecimiento de la población y concentración en áreas urbanas, el aumento de la actividad industrial y el incremento en los patrones de consumo contribuyen al serio problema de la generación de residuos sólidos. A nivel mundial existen empresas que actualmente se dedican al tratamiento de residuos y recuperación de metales utilizando procesos pirometalúrgicos como la cloración. Este trabajo se realiza en el marco del desarrollo de un proceso de recuperación de metales valiosos a partir de catalizadores usados provenientes de automóviles mediante cloración gaseosa. En este contexto se presentan resultados preliminares relacionados con la reactividad de los catalizadores y la selección de un material apropiado para la construcción de un reactor.

Resultados

Materiales - El material elegido para realizar la recuperación fue un catalizador agotado de automóvil. Previo a su caracterización, se realizó una molienda y tratamiento térmico en mufla a 200 °C para eliminación de volátiles residuales. Un análisis por fluorescencia de rayos X arrojó la siguiente composición elemental: Al: 23% - Si: 18% - Ce: 12% - Mg: 7% - Ba: 2% - Fe: 1% - S, Ti, Mn, La, P, Ca, W, Pt, Zr, Zn, K, Rh, Co, Sr, Cu, Ni: <0,5%. Además, un análisis por difracción de rayos X permitió identificar como fases principales: óxido de cerio (CeO₂) y silico aluminato de magnesio (cordierita: 2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂). Por otro lado, el sistema para realizar los ensayos de cloración consiste en un panel de control de flujo de gases, un horno y un reactor de cuarzo en su interior. Dentro de este último se coloca la muestra a ensayar, ya sea catalizador usado o metal para evaluar su funcionalidad como material constructivo.

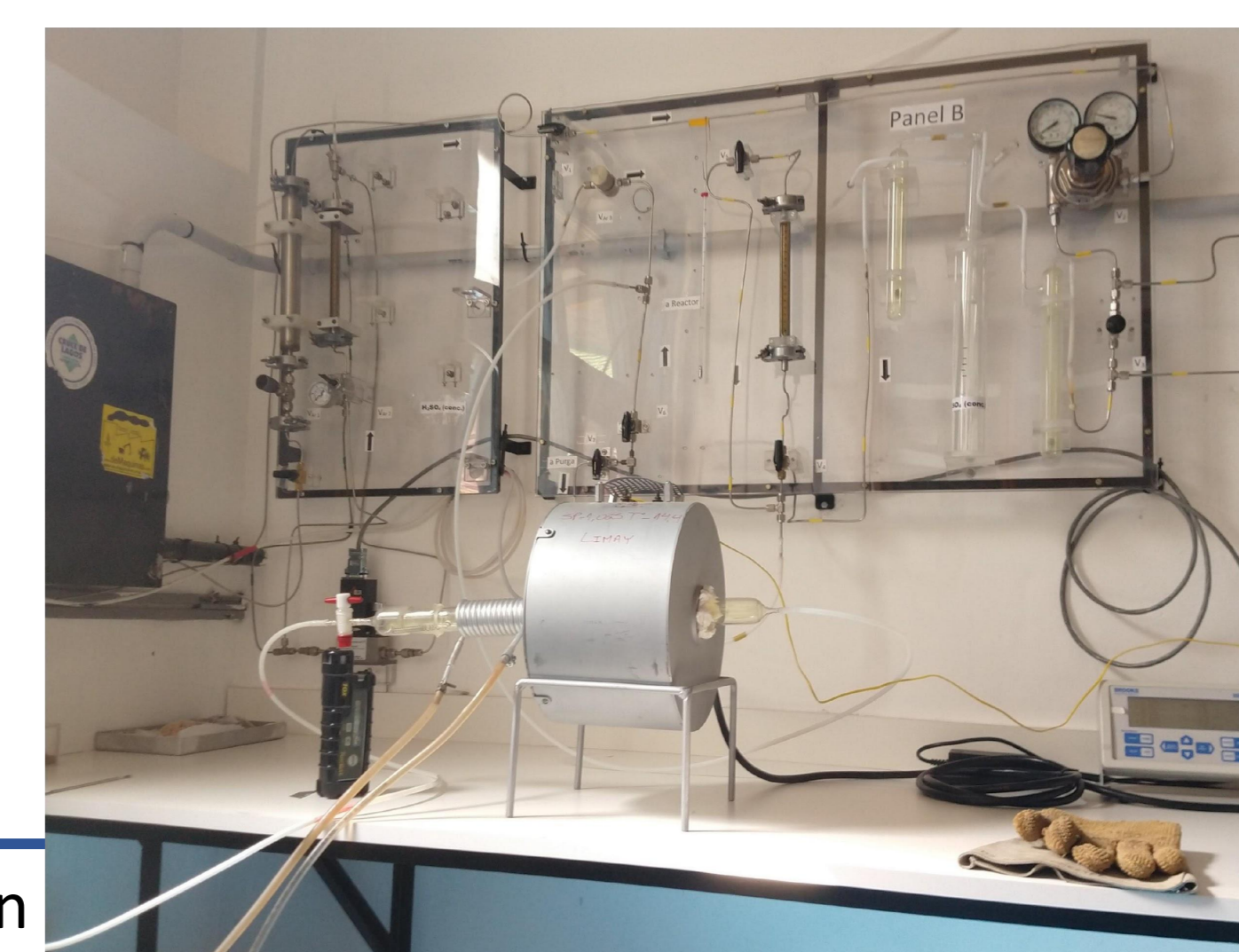
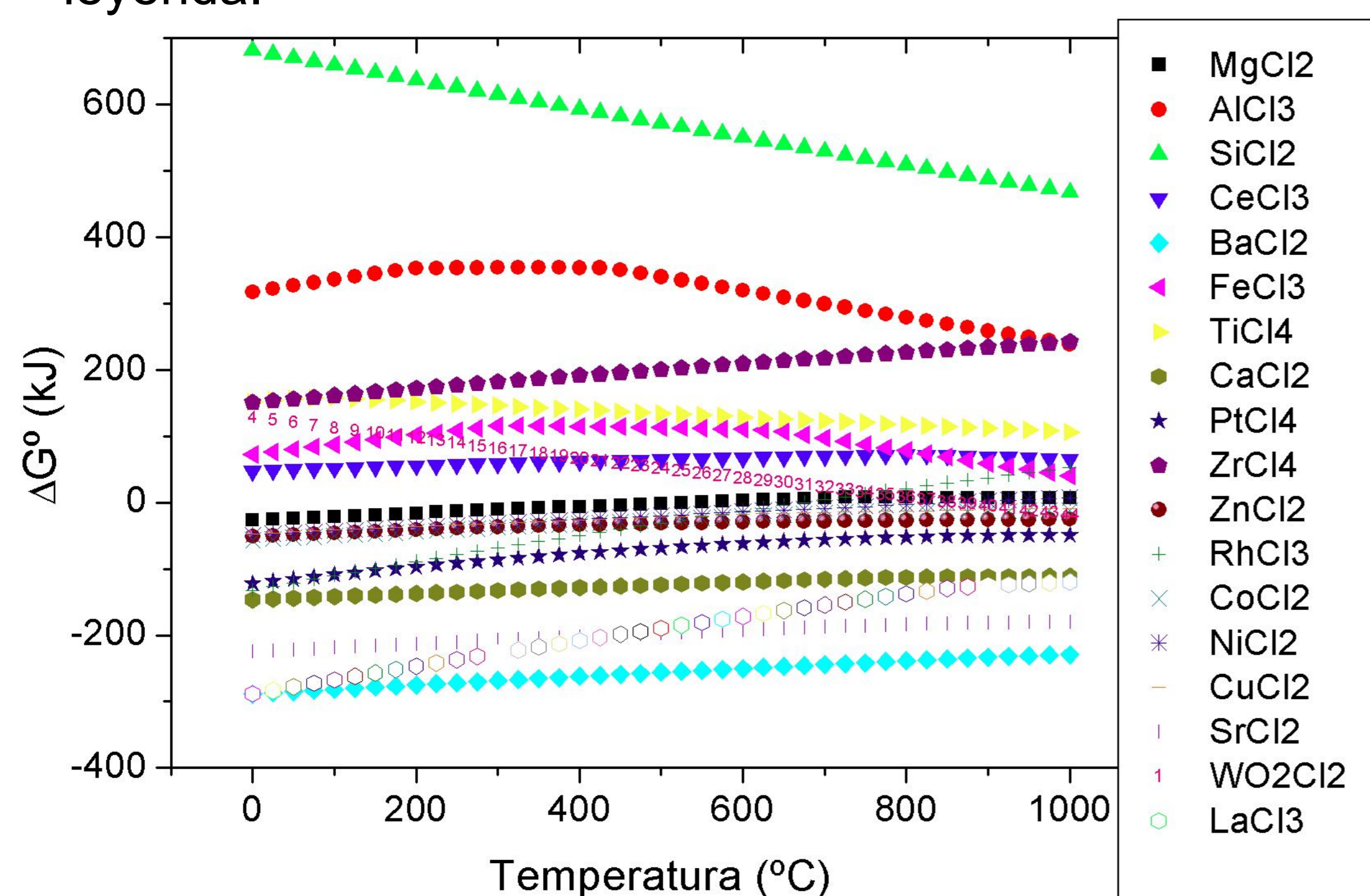


Figura 1: Sistema experimental de cloración

Análisis termodinámico - Un gráfico de Ellingham (Figura 2) permite determinar la espontaneidad de las diferentes reacciones que podrían ocurrir al realizar la cloración del catalizador. Para ello se consideraron los óxidos y cloruros más probables de los elementos presentes en el catalizador en el estado de agregación más estable correspondiente a cada temperatura. Los valores de ΔG° graficados corresponden a las reacciones donde se obtienen los cloruros indicados en la leyenda.



Este gráfico corresponde a condiciones estándar de equilibrio que no necesariamente coinciden con las condiciones en las cuales transcurren las reacciones en la práctica, por lo que debe tomarse como una primera aproximación al comportamiento del sistema. Se observa que, de los elementos mayoritarios del soporte del catalizador (Si, Al y Mg) solo reaccionaría el Mg, y de los minoritarios, los más propensos a formar cloruros (aquellos con valores de ΔG° menores a 0) serían Ba, La, Sr, Ca, Pt, Rh, Zn, Ni, Cu y Co.

Figura 2: Diagrama de Ellingham de la cloración de óxidos calculado con el software HSC Chemistry.

Tabla 1: Temperatura de inicio experimentales de las reacciones de cloración y temperaturas de volatilización de los cloruros

Oxido del elemento en el catalizador	Temperatura de inicio de la cloración (°C)	Cloruro formado	Temperatura de volatilización del cloruro (Pvap ≈ 10 ⁻⁴ atm) (°C)
Al ₂ O ₃	>1000	AlCl ₃	150
SiO ₂	>950	SiCl ₄	ambiente
CeO ₂	800	CeCl ₃	950
MgO	>650	MgCl ₂	720
BaO	300 (con CCl ₄)	BaCl ₂	>1000
FeO, Fe ₂ O ₃	150, 450	FeCl ₃	275
TiO ₂	>1000	TiCl ₄	ambiente
MnO	270	MnCl ₂	625
La ₂ O ₃	250	LaCl ₃	900
CaO	300	CaCl ₂	>1000
WO ₃	650	WO ₂ Cl ₂	650
PtO		PtCl ₄	
ZrO ₂	>1000	ZrCl ₄	150
ZnO	230	ZnCl ₂	450
RhO ₃		RhCl ₃	850
CoO	240	CoCl ₂	600
SrO	50	SrCl ₂	>1000
CuO	300	CuCl ₂	450
NiO	700	NiCl ₂	800

Las temperaturas de inicio experimentales presentadas en la Tabla 1 proporcionan una mejor aproximación de cómo sería el comportamiento de los diferentes óxidos ya que corresponden a condiciones reales en reactores de cloración y tienen en cuenta la cinética de las reacciones. Se observa que existen grandes diferencias en las temperaturas de reacción las cuales pueden ser utilizadas para clorar selectivamente diferentes elementos de interés.

En los análisis anteriores se consideran los óxidos aislados, sin embargo tanto la reactividad de los elementos puede variar por tratarse de compuestos mixtos así como la volatilización de los cloruros debido a interacciones entre los mismos.

Ensayos - Realizando la cloración del catalizador fue posible observar en primera instancia que la recuperación de algunos elementos (ej. Pt) es factible a temperaturas altas (950 °C). Por otra parte, en la cloración hasta 450 °C se observó una leve pérdida de masa (0.12% de la masa inicial) sin condensación de cloruros, lo cual correspondería a la cloración de elementos minoritarios (la composición de los mismos está siendo analizada). Para realizar la cloración a escala banco es necesario emplear un material más robusto que el cuarzo como reactor, por lo cual se realizaron ensayos de cloración exploratorios a varias temperaturas con monel, zircaloy y acero inoxidable. En el caso del zircaloy se observó a partir de 320 °C que el cloro gaseoso ataca el material formando cloruros volátiles que se depositan en las zonas frías del reactor. Este límite de temperatura es de 350 °C aproximadamente para el acero inoxidable, pero puede ser elevado hasta cerca de los 450 °C si se realiza un pasivado previo en mufla. En el caso del monel ya a 250 °C se produce un ataque del metal formándose cloruros de cobre superficiales tal como se observa en la Figura 3 tomada por SEM (3000X, 5 kV).

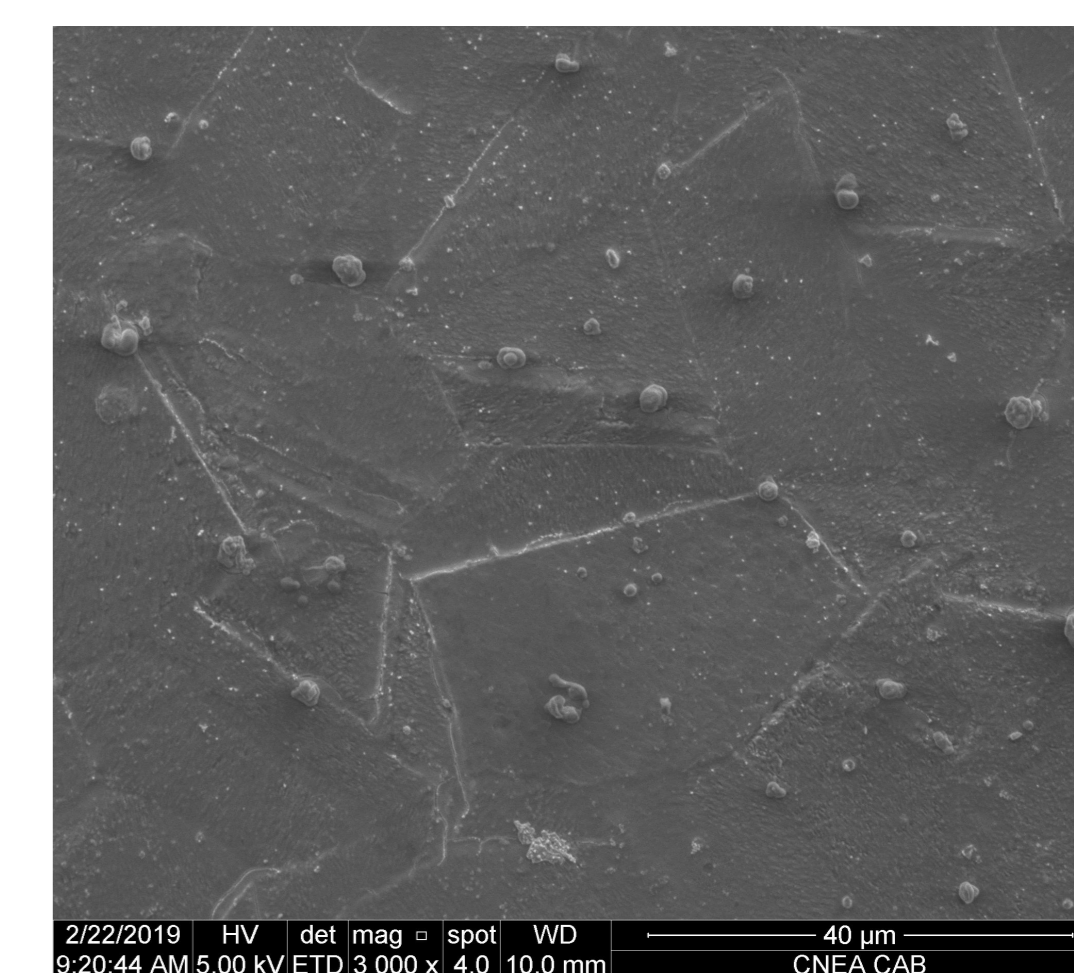


Figura 3: Superficie del monel luego de ser clorado a 250°C

Conclusiones

Los resultados obtenidos son preliminares pero permiten visualizar la factibilidad de realizar la separación de elementos tales como Pt, Rh, La, etc, del catalizador usado por cloración. Como elementos constructivos para el reactor de cloración necesario, se observa que los metales y aleaciones evaluadas en las condiciones establecidas no tendrían un buen desempeño (salvo quizás el acero inoxidable pasivado en mufla que está en el límite), se deberá evaluar el uso de algún recubrimiento o materiales cerámicos. Por otra parte se podrá analizar la carbocloración con CO como vía alternativa para bajar las temperaturas de reacción.

Agradecimientos La realización de este trabajo fue posible gracias al apoyo brindado por el Complejo Tecnológico Pilcaniyeu, de la Comisión Nacional de Energía Atómica.