

Extracción de níquel a partir de baterías agotadas de ni-mh por vía hidrometalúrgica

Nickel extraction from spent ni-mh batteries via hydrometallurgy

Daiana M. Navarrete¹
Marcelo R. Esquivel^{2/3}
Mario H. Rodríguez¹

¹Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), FCEN-UNCuyo, Padre Contreras 1300, C.P. 5500. Parque General, San Martín, Mendoza, Argentina.

²Centro Atómico Bariloche, (CNEA - CONICET), Avenida Bustillo km 9,5, C.P.8400, Bariloche, Argentina.

³UNCo Bariloche, Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina.

Contacto: daiananavarrete01@gmail.com



RESUMEN

El incremento tanto en la producción de aparatos electrónicos portátiles como en las prestaciones de los mismos conducen, por un lado, a un aumento en el consumo de baterías y por el otro al agotamiento rápido de dichos dispositivos de reserva de carga. De este modo, dichas situaciones aumentan la generación de residuos electrónicos.

Las baterías Ni-MH son una fuente importante de materiales, entre ellos metales, que pueden recuperarse. Por esta razón, es que en este trabajo se estudió el efecto de las variables operativas, concentración de agentes lixiviantes y reductor, tiempo y temperatura de reacción, sobre la velocidad de reacción de disolución del contenido catódico de las baterías Ni-MH, utilizando como agente lixiviante ácido acético (H_3CCOOH) en medio reductor (H_2O_2), con la finalidad de desarrollar un proceso alternativo a los existentes, con ventajas económicas y ambientales. Los resultados obtenidos indican que el incremento en las concentraciones de H_3CCOOH y H_2O_2 , del tiempo y de la temperatura de lixiviación aumentan la disolución del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ contenido en los cátodos de las baterías Ni-MH. Las condiciones óptimas para obtener el 83% de disolución de la muestra, fueron: 75°C , 30 minutos; H_3CCOOH , 6% (v/v) y H_2O_2 , 6% (v/v).

Palabras Claves: níquel, baterías Ni-MH, extracción, hidrometalurgia

ABSTRACT

The increase as much in the production of portable electronic devices as much as in their performance, leads on the one hand to an increase in the consumption of batteries and on the other hand to the more rapid depletion of said reserve charge devices. These situations increase the generation of waste from these devices.

The batteries Ni-MH are an important source of materials, including metals that can be recovered. For this reason, in this work, the effect of the operational parameters time, temperature, concentration of leaching and reducing agents on the dissolution reaction rate of the

cathodic content from Ni-MH batteries was studied, using acetic acid (H_3CCOOH) as leaching agent in reducing medium (H_2O_2), in order to develop an alternative process, to existing ones, with economic and environmental advantages. The results obtained indicate that the increase in concentrations of H_3CCOOH and H_2O_2 , the time and temperature of leaching increase the dissolution of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ contained in the cathodes of Ni-MH batteries. The optimum conditions to obtain 83% dissolution of the sample, were: 75°C, 30 minutes, H_3CCOOH 6% (v/v) and H_2O_2 6% (v/v).

Keywords: nickel, Ni-MH batteries, extraction, hydrometallurgy

INTRODUCCIÓN

La producción de baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) se ha incrementado en las últimas dos décadas como resultado de un mayor consumo de aparatos eléctricos y electrónicos, su reciente aplicación en vehículos híbridos eléctricos (HEV), y debido al reemplazo que estas baterías han logrado sobre los acumuladores de Ni-Cd, debido principalmente a varias ventajas tecnológicas y ambientales. Sin embargo, el aumento en el consumo de estos dispositivos y su corta vida media genera inconvenientes con la disponibilidad final que se le da a los mismos.

El reciclado de baterías y la recuperación de metales como Ni, no sólo brinda grandes beneficios medioambientales sino que también su interés radica en la reutilización de recursos, teniendo presente además, que el Ni es un metal ampliamente utilizado en el campo de las aleaciones, catalizadores y baterías.

La recuperación de metales desde las baterías Ni-MH ha sido investigada por diferentes vías, tales como la pirometalurgia, rama de la metalurgia extractiva consistente en la obtención y refinación de los metales utilizando calor, como por ejemplo: la calcinación, la tostación, la reducción, la fusión, la volatilización etc. y la hidrometalurgia, proceso por el cual se realiza la extracción en un ambiente acuoso de los metales desde los minerales y/o materiales en los que están contenidos [1].

En la bibliografía se han reportado diferentes trabajos sobre la extracción de níquel a partir de baterías agotadas de Ni-MH mediante procesos hidrometalúrgicos, en los cuales se utilizaba como agentes lixiviantes HCl o H₂SO₄ (Zhang et al. [2,3], Fernandes et al. [4], Tzanetaski et al. [5], Innocenzi et al. [6]).

En este trabajo se estudió el efecto de las variables operativas sobre la velocidad de la reacción de disolución del contenido catódico de las baterías Ni-MH, utilizando como agente lixiviante ácido acético en medio reductor. Con la finalidad de desarrollar un proceso alternativo, a los existentes, con ventajas económicas y ambientales.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Las baterías fueron provistas por la Municipalidad de Godoy Cruz, provincia de Mendoza. Después de la etapa de acopio en el laboratorio, se procedió a la de clasificación, desmantelado manual, separando las distintas partes de las mismas, entre ellas, etiquetas, carcasas (metálica y de plástico) y electrodos. Posteriormente, se separaron los cátodos los cuales fueron molidos, tamizados y homogenizados, para obtener la muestra. La cual luego, fue utilizada para el desarrollo experimental, con un tamaño de partículas menor a 1 mm.

Los agentes lixiviante y reductor fueron ácido acético glacial (marca Douglas) y peróxido de hidrógeno (marca Bio-Pack), al 30% (p/v), ambos de calidad analítica.

Caracterización

Se realizó la caracterización de la muestra catódica mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Se utilizó un difractómetro marca Rigaku, Modelo: D-Max III C, 35 kV y 30 mA, Cu K α y filtro de Ni, $\lambda = 0,15418$ nm.

Procedimiento Experimental

Los ensayos experimentales fueron realizados en un reactor cerrado de 500 mL de capacidad, colocado sobre una plancha calefactora con control de temperatura y velocidad de agitación.

Para el diseño experimental se usó la metodología univariable, la cual permitió evaluar el efecto de los parámetros operativos tales como temperatura, tiempo de reacción, concentraciones de los agentes lixivante (CH_3COOH) y reductor (H_2O_2), sobre la velocidad de lixiviación del material catódico. Los rangos de dichas variables operativas estudiadas fueron: temperatura, 25-75°C; tiempo de reacción, 15-120 minutos; concentración de CH_3COOH , 2-12% (v/v) y concentración de H_2O_2 , 0-8% (v/v).

La reacción de lixiviación propuesta entre $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (material catódico) con CH_3COOH , puede representarse de la siguiente manera:



El seguimiento de la reacción de disolución (conversión porcental) fue calculado empleando la siguiente ecuación:

$$X\% = \left(\frac{m_0 - m}{m_0} \right) 100$$

donde: X es la conversión, m es la masa inicial de muestra y m es la masa remanente de la muestra luego de la reacción.

Caracterización de la muestra

En el DRX de la Figura 1 se presenta el difractograma de la muestra.

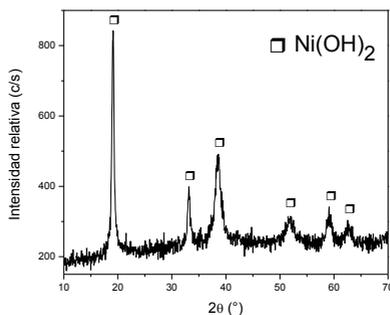


Figura 1: Caracterización de la muestra por DRX

En el DRX de la muestra, Figura 1, se detectó la presencia de un compuesto cristalino correspondiente a hidróxido de níquel (II) (ICDD01-073-1520).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la temperatura de reacción

El estudio del efecto de la temperatura de reacción sobre la disolución de la muestra se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: concentración de CH_3COOH , 10% (v/v) (triple al valor de concentración estequiométrica calculada con la Ecuación (1)); concentración de H_2O_2 , 6% (v/v); relación sólido-líquido, 25 g/L; tiempo de reacción, 60 min y velocidad de agitación, 330 rpm. El rango de temperatura a evaluar estuvo comprendido entre 25 y 75°C. Los resultados, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Efecto de la temperatura sobre la lixiviación de la muestra catódica

Temperatura (°C)	X (%)
25	58
50	66
75	84

En la Tabla 1 se puede apreciar que la temperatura de reacción tiene un marcado efecto sobre la disolución de la muestra, es decir, el aumento de ésta incrementa significativamente la disolución de la muestra hasta alcanzar un valor máximo del 84%, trabajando a la mayor temperatura estudiada. Este efecto es esperable ya que con el aumento de la temperatura también lo hace la reactividad de los sólidos y la solubilidad de los productos formados. A partir de estos resultados se seleccionó a la temperatura de 75°C, para investigar las restantes variables operativas.

Efecto del tiempo de reacción

La Tabla 2, muestra los resultados del estudio del tiempo de reacción, estos ensayos se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: concentración de CH_3COOH , 10% (v/v); concentración

de H_2O_2 , 6% (v/v); velocidad de agitación 330 rpm; relación sólido-líquido de 25 g/L y 75°C. El rango de estudio del tiempo reacción estuvo comprendido entre 15 y 120 minutos.

Tabla 2. Efecto del tiempo sobre la lixiviación de la muestra catódica

Tiempo (min)	X (%)
15	80
30	83
60	84
120	85

En la Tabla 2, puede observarse que existe un leve aumento en la disolución de la muestra con el incremento del tiempo de reacción. Si bien la mayor lixiviación de la muestra se consigue a los 120 min de reacción, valores importantes de disoluciones de la misma, del 83%, se obtienen a 30 min de reacción, es por ello, que este último resultado de tiempo de reacción fue escogido para continuar con los estudios de las demás variables operativas.

Efecto de la concentración del agente lixivante

El efecto de la concentración del ácido acético sobre la reacción de lixiviación se estudió en un rango desde 2 hasta 12% (v/v). Las demás variables operativas se mantuvieron constantes en los siguientes valores: temperatura, 75°C; tiempo de reacción, 30 min; velocidad de agitación, 330 rpm; concentración de H_2O_2 , 6% (v/v) y relación sólido-líquido, 25 g/L.

Tabla 3. Efecto de la concentración de CH_3COOH sobre la lixiviación de la muestra catódica

CH_3COOH (%v/v)	X (%)
2	66
6	83
10	83
12	84

En la Tabla 3 se puede apreciar que con el incremento de la concentración de ácido acético también lo hace la disolución de la muestra. Debido a esto se establece como valor óptimo el que corresponde a una concentración de 6% (v/v) de ácido acético.

Efecto de la concentración del agente reductor

Las condiciones bajo las cuales se realizaron los ensayos, fueron las siguientes: temperatura, 75°C; tiempo de reacción, 30 min; concentración de CH₃COOH, 6% (v/v); velocidad de agitación, 330 rpm y relación sólido-líquido, 25 g/L. La concentración de H₂O₂ fue evaluada en el rango comprendido entre 0 y 8% (v/v).

Tabla 4. Efecto de la concentración de H₂O₂ sobre la lixiviación de la muestra catódica

H ₂ O ₂ (%v/v)	X (%)
0	63
2	81
4	82
6	83
8	82

En la Tabla 4, se puede observar que el aumento de la concentración de H₂O₂ conduce a un leve incremento en la disolución de la muestra. El valor de la máxima lixiviación se obtiene usando peróxido de hidrógeno al 6% (v/v) aunque importantes disoluciones del material catódico se logran a menores concentraciones de H₂O₂. Además, en la Tabla 4 se observa que el uso de agua oxigenada mejora considerablemente la disolución de la muestra, ello podría ser atribuido a la formación de complejos entre el níquel (II) con el o los reactivos presentes en el medio lixivante.

Caracterización de los residuos

Algunos residuos fueron caracterizados por DRX en ellos pudo observarse que el contenido de éstos era material catódico sin reaccionar.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten proponer un proceso alternativo, a los existentes, para la disolución del material catódico contenido en las baterías Ni-MH agotadas. Además, el tiempo de reacción y las concentraciones de ácido acético y peróxido de hidrógeno afectan levemente a la disolución de la muestra, mientras que la temperatura tiene un marcado efecto sobre la reacción de lixiviación de ésta. El valor óptimo de disolución del material catódico, del 83%, se logró para las siguientes condiciones: temperatura, 75°C; relación sólido-líquido, 25 g/L; tiempo de reacción, 30 min; velocidad de agitación, 330 rpm y concentraciones de ácido acético y peróxido de hidrógeno, ambas del 6% (v/v).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Secretaría de Ciencia, Técnica y Posgrado de la Universidad Nacional de Cuyo, por el soporte financiero brindado para la ejecución de este trabajo.

REFERENCIAS

- 1 J. J. Castañeda Bocanegra. “Evaluación de los métodos de hidrometalurgia, pirometalurgia y estabilización solidificación en el tratamiento de lodos procedentes de plantas de aguas residuales de procesos de cromado”. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Colombia. 2015.
- 2 P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki, K. Inoue. “Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries”. *Journal of Power Source*. 77, 116-122. 1999.
- 3 P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki, K. Inoue. “Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries”. *Hydrometallurgy*. 50, 61-75. 1998.
- 4 A. Fernandes, J.C. Afonso, A. J. B. Dutra. “Separation of nickel (II), cobalt (II) and lanthanides from spent Ni-MH

- batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation”. *Hydrometallurgy*. 133, 37-43. 2013.
- 5 N. Tzanetaski, K. Scott. “Recycling of nickel-metal hydride batteries. I: dissolution and solvent extraction of metals”. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*. 79, 919-926. 2004.
 - 6 V. Innocenzi, F. Veglio, “Separation of manganese, zinc and nickel from leaching solution of nickel-metal hydride spent batteries by solvent extraction”. *Hydrometallurgy*. 129-130, 50-58. 2012.