

Estudio comparativo de la lixiviación de LiCoO_2 usando HCl con y sin agente reductor

Comparative study of leaching LiCoO_2 using HCl with and without reducing agent

Sebastián Drajin*
Daniela S. Suarez
M. Alejandra Barufaldi
Eliana G. Pinna
Mario H. Rodriguez

Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat)-FCEN-UNCuyo-CONICET, Padre Contreras 1300, CP 5500, Mendoza, Argentina

*Correo electrónico: dsdrajin@gmail.com



RESUMEN

La disolución del óxido mixto de litio y cobalto (LiCoO_2), proveniente de las baterías ion litio agotadas (LIBs), con ácidos orgánicos e inorgánicos ha sido ampliamente estudiada. Entre dichos ácidos, el que mostró mejores resultados fue el HCl, usado en concentraciones mayores a 4M, produciendo disoluciones del óxido del 92%; sin embargo, una desventaja del HCl es su elevado costo frente a otros ácidos. Teniendo en cuenta lo antes mencionado y que la lixiviación del LiCoO_2 con la mezcla HCl- H_2O_2 no ha sido investigada, en este trabajo nos propusimos estudiar comparativamente el efecto sobre las variables operativas, temperatura, tiempo de reacción, concentración de agente lixivante (HCl) y reductor (H_2O_2), sobre la velocidad de disolución del LiCoO_2 para los sistemas HCl y HCl- H_2O_2 , con la finalidad de determinar los parámetros óptimos que permitan la máxima disolución en mínimo tiempo a bajas temperatura y concentración de agentes químicos. Ello permitirá tener un proceso alternativo a los existentes con ventajas económicas y ambientales.

Los resultados obtenidos muestran que un aumento en la temperatura, el tiempo de reacción, y la concentración de lixivante y/o reductor incrementan la disolución del LiCoO_2 en ambos sistemas estudiados. La máxima disolución del LiCoO_2 , del 91%, se obtuvo trabajando a 75°C; durante 60 minutos y con una concentración de HCl 15% v/v. Además, se obtuvieron lixivaciones del 93% trabajando a 75°C por 30 minutos para un medio lixivante compuesto por HCl- H_2O_2 1% y 5% v/v, respectivamente. El último resultado permite disminuir el consumo de HCl y, con ello, el costo del proceso, en vista a una futura aplicación industrial.

Palabras Clave: LiCoO_2 , HCl, lixiviación, LIBs, agente reductor

ABSTRACT

The dissolution of lithium and cobalt mixed oxide (LiCoO_2), from spent lithium ion batteries (LIBs), has been widely studied with both organic and inorganic acids. Among these acids, HCl is the one that showed the best results, when used at concentrations higher than 4M, producing oxide dissolutions of 92%. However, a disadvantage of HCl is its higher cost in comparison to other acids. Taking this into

account, and the fact that the leaching of LiCoO_2 with the $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ mixture has not been researched, this work aims to perform a comparative study of the effect of different operational variables, such as temperature, reaction time, leaching agent concentration (HCl) and reducing agent concentration (H_2O_2), on the dissolution speed of LiCoO_2 for the systems HCl and $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$, in order to determine the optimal parameters to achieve a maximum dissolution in a minimum time at low temperatures and reagents concentrations. This will allow us to have an alternative process to the existing ones with economic and ecological advantages.

The obtained results show that an increase in temperature, reaction time, and concentration of the leaching agent and/or the reducing agent increase LiCoO_2 dissolution in both studied systems. The highest dissolution for LiCoO_2 , 91%, was obtained when working at 75°C ; for 60 minutes with an HCl concentration of 15% v/v. Furthermore, leachings of 93% were obtained working at 75°C for 30 minutes in a leaching medium formed by 1%-5% v/v of the $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$, respectively. The latter result shows the feasibility of reducing HCl consumption to half, thus the cost of the process, looking for future industrial applications.

Keywords: LiCoO_2 , HCl , leaching, LIBs, reducing agent

INTRODUCCIÓN

Las apuestas del futuro en las industrias electrónicas son el desarrollo de dispositivos electrónicos portátiles de alto alcance y gran cantidad de aplicaciones y, en la automotriz, son los vehículos híbridos, que funcionan con carburantes tradicionales y con electricidad, y los eléctricos. Para esto resulta imprescindible contar con baterías de escaso peso y volumen y con alta capacidad de carga. El elemento que cumple los requisitos que necesitan dichas baterías es el litio, el más liviano y con mayor potencial electroquímico de todos los metales. Estas propiedades hacen que las baterías de ion litio sean las que actualmente se utilizan para la fabricación de dispositivos de reserva de carga. Esta situación conlleva a la generación de residuos cuando estos dispositivos de reserva de carga son agotados [1,2].

Greenpeace ha informado que, en el año 2011, entraron en desuso 10 millones de teléfonos celulares, solamente en la Argentina. Las ba-

terías de este tipo de dispositivos constituyen una fuente potencial de contaminación, por lo cual el estudio de procesos para el reciclado de sus componentes es de mucha importancia [3].

Actualmente, hay diversas investigaciones en las que se plantean propuestas para el reciclado de las baterías ion-Li agotadas (LIBs). Dichos estudios se pueden clasificar en procesos físicos o de pre-tratamiento y procesos químicos o de tratamiento propiamente dicho. Los primeros, están destinados a la apertura y desmantelado de las LIBs y a la separación de los componentes, tanto del cátodo óxido mixto de litio y cobalto (LiCoO_2) soportado sobre una lámina de aluminio), como del ánodo (grafito sobre una lámina de cobre), ya sea mediante raspado mecánico, por disolución del adhesivo (PVDF) que los une con N-metil-2-pirrolidona (NMP), mediante pirólisis al vacío, calcinación o directamente por la disolución de las láminas de aluminio y/o cobre por acción de ácidos o álcalis. Los procesos químicos, entre los que se encuentran la lixiviación ácida (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_3PO_4), alcalina (NH_4OH , KOH y NaOH), reductora (agentes lixiviante y reductor) y la biolixiviación, son utilizados para producir la disolución de uno o varios de los componentes de dichos electrodos [5-15]. Entre ellos, el lixiviante con mejores resultados fue el HCl con disoluciones del LiCoO_2 del 92% usando concentraciones de éste ácido mayor al 4 M, pero una desventaja del HCl es su elevado costo frente a otros ácidos. Teniendo en cuenta lo antes mencionado y que la lixiviación del LiCoO_2 con la mezcla $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ no ha sido investigada, en este trabajo nos propusimos estudiar comparativamente el efecto sobre las variables operativas sobre la velocidad de disolución del LiCoO_2 para los sistemas HCl y $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$, con la finalidad de determinar los parámetros óptimos que permitan la máxima disolución en mínimo tiempo a bajas temperatura y concentración de agentes químicos.

EXPERIMENTAL

Materiales

La muestra fue obtenida de cátodos de baterías ion-Li agotadas (LIBs) de teléfonos celulares de diferentes marcas y modelos. Los reactivos empleados fueron ácido clorhídrico 37% p/p y peróxido de hidrógeno 30% v/v, ambos marca Biopack y de calidad analítica.

Técnicas de caracterización

La caracterización de los sólidos se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), en un equipo Rigaku, Modelo D-MAX III-C, operado a 35 kV y 30 mA, usando la radiación $K\alpha$ del Cu y filtro de Ni, $\lambda = 0,15418$ nm. El análisis morfológico fue efectuado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio LEO 1450 VP.

Preparación y caracterización de la muestra

La muestra fue obtenida a partir de 500 LIBs de teléfonos celulares de diferentes marcas y modelos, las cuales fueron descargadas con una solución de NaCl durante 48 horas y posteriormente dismanteladas. Sus componentes fueron separados y se seleccionaron los cátodos, a partir de los cuales fue obtenido el LiCoO_2 , mediante raspado mecánico, el cual fue calcinado durante 1 hora a 300°C para la eliminación de los solventes presentes.

En el difractograma de la Figura 1a, se puede observar que el cátodo está compuesto por óxido de litio y cobalto (JCPDS 01-075-0532). En la micrografía de la Figura 1b se observa que las partículas del LiCoO_2 tienen formas irregulares con bordes redondeados.

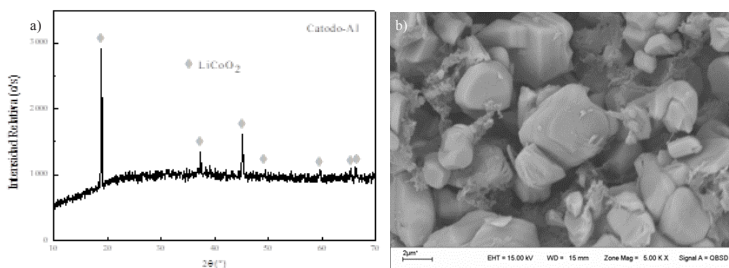


Figura 1. Difractograma a) y micrografía SEM b) de la muestra.

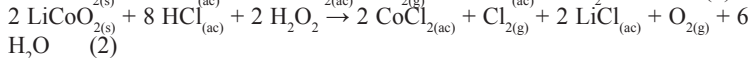
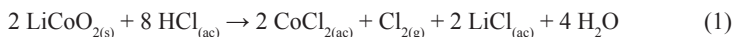
Procedimiento Experimental

Los ensayos experimentales fueron realizados en un recipiente cerrado de 500 mL de capacidad construido en PVC, sumergido en un baño termostatzado provisto de un sistema de agitación mecánica y de control de temperatura.

Las variables operativas estudiadas fueron: temperatura, tiempo de reacción y concentración de agente lixivante y reductor.

Las reacciones propuestas para las disoluciones del LiCoO_2 con

HCl o HCl/H₂O₂ son:



El curso de la reacción de disolución fue seguido mediante la siguiente expresión:

$$X = (m^o - m_r)/m^o \quad (3)$$

donde: X, es la conversión; m^o, la masa inicial de LiCoO₂ y m_r, la masa de LiCoO₂ sin reaccionar al finalizar la reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la temperatura

En la Tabla 1 se presenta el efecto de la temperatura sobre la disolución de la muestra, usando a) HCl al 15% v/v y b) la mezcla HCl-H₂O₂ 2 y 5% v/v de agente lixivante y reductor, respectivamente. Para todos los ensayos el tiempo de reacción fue de 60 minutos, la velocidad de agitación de 330 rpm y una relación sólido-líquido del 0,5% p/v.

Tabla 1. Efecto de la temperatura.

Agente lixivante	Temperatura (°C)	Disolución (X%)
HCl	25	37,0
	50	89,0
	75	91,0
HCl-H ₂ O ₂	25	89,6
	50	92,9
	75	93,1

En la Tabla 1, se observa que el incremento de la temperatura conduce a un aumento en la disolución del LiCoO₂, lo cual concuerda con el comportamiento esperado para una reacción de disolución sólido-líquido, en las cuales este aumento incrementa la reactividad del sólido y la solubilidad de los productos formados. Este efecto fue más marcado cuando la muestra fue lixiviada con HCl-H₂O₂. Por ello, la temperatura de 75°C fue seleccionada como óptima para el resto de los ensayos.

Efecto del tiempo de reacción

En la Tabla 2 se muestran los resultados del estudio del efecto del tiempo de reacción sobre la disolución de 1 g de LiCoO_2 en 200 mL de solución a 75°C , 330 rpm y concentraciones fijas de a) HCl al 15% v/v y b) $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 2 y 5% v/v de agentes lixivante y reductor, respectivamente.

Tabla 2. Efecto del tiempo de reacción.

Agente lixivante	Tiempo de reacción (min)	Disolución (X%)
HCl	30	81,0
	60	90,0
	120	91,0
HCl- H_2O_2	30	93,3
	60	93,1
	120	93,8

Los resultados muestran que el aumento en el tiempo de reacción condujo a un incremento en la disolución del LiCoO_2 , tanto cuando se usó HCl como cuando se usó la mezcla $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$. Para ambos sistemas se obtuvieron disoluciones importantes a 60 y 30 min, respectivamente. De este modo, estos valores fueron elegidos como óptimos para continuar con el estudio de la siguiente variable operativa.

Efecto de la concentración del agente lixivante

En la Tabla 3 pueden verse, comparativamente, los valores de disolución obtenidos variando la concentración de agente lixivante (HCl). En todos los ensayos se mantuvieron constantes la temperatura, 75°C , la relación sólido-líquido 0,5% p/v, la velocidad de agitación, 330 rpm y el tiempo de reacción, 60 min.

Tabla 3. Efecto de la concentración del agente lixivante.

Agente lixivante	Concentración HCl (%v/v)	Disolución (X%)
HCl	1	54,0
	2	65,0
	5	81,0
	10	90,0
	15	91,0

Puede observarse que al aumentar la concentración del agente lixivante también aumentó la velocidad de la disolución de la muestra hasta una concentración de HCl del 10% v/v. Por encima de este valor de concentración la velocidad de disolución del LiCoO_2 se mantiene constante.

Efecto de la concentración del agente reductor

Los resultados del estudio del efecto de la concentración de agente reductor sobre la velocidad de disolución del LiCoO_2 se presentan en la Tabla 4. Se trabajó a 75°C , concentración de HCl al 1 ó 2% v/v y de H_2O_2 entre 2 y 8% v/v, por 30 min, 330 rpm y una relación sólido-líquido del 0,5% p/v.

Tabla 4. Efecto de la concentración del agente reductor.

Agente lixivante	Concentración H_2O_2 (% v/v)	Disolución (X%)
1% v/v	2	89,6
	5	93,0
	8	93,8
2% v/v	2	92,2
	5	93,1
	8	95,6

Los resultados muestran que el aumento en la concentración del agente reductor conduce a un leve incremento en la disolución de la muestra. Este efecto es más marcado cuando se trabajó con concentraciones del agente lixivante del 2% v/v.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales del proceso de lixiviación ácida de LiCoO_2 en un recipiente cerrado podemos concluir que:

- El aumento de la temperatura, del tiempo de reacción y de la concentración de los agentes reductor y lixivante favorecen la reacción de disolución del LiCoO_2 .
- El valor óptimo de disolución de la muestra, 93%, se obtuvo trabajando a 75°C , 1% v/v de HCl y 5% v/v de H_2O_2 , 30 min, 330 rpm y relación sólido-líquido del 0,5% p/v.
- El uso de un agente reductor tiene un doble efecto, por un lado disminuye el tiempo de reacción y por el otro reduce significa-

tivamente el consumo del agente lixivante, para obtener valores de disolución similares a los reportados en la bibliografía. Ello permite proponer un proceso alternativo a los existentes con ventajas económicas y ambientales.

REFERENCIAS

1. A. Pesaran, A. Vlahinos, S. Burch. Thermal performance of EV and HEV battery modules and packs, In: Proceedings of the 14th International Electric Vehicle Symposium, Orlando. 1997.
2. M. Broussely, G. Archdale. Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5-10 years. Journal of Power Sources. Vol. 136, 386-394. 2004.
<https://www.greenpeace.org> (acceso mayo del 2018).
3. S. G. Zhu, W. Z. He, G. M. Li, X. Zhou, X. J. Zhang, J. W. Huang. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Vol. 22, 2274-2281. 2012.
4. J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S. M. Shin. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. Hydrometallurgy. Vol. 100, 168-171. 2010.
5. Shin S. M. Kim N. H. Sohna J. S. Yanga D. H. Kim Y. H. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. Hydrometallurgy. Vol. 79, 172-181. 2005.
6. J. Wang, M. Chen, H.Chen, T. Luo, Z. Xu. Leaching study of spent Li-ion batteries. Procedia Environmental Science Journal. Vol. 16, 443-450. 2012.
7. M. K. Jha, A. Kumari, A. K. Jha, V. Kumar, J. Hait, B. D.Pandey. Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone. Waste Management Journal. Vol. 33, 1890-1897. 2013.
8. J. Nan, D. Han, M. Yang, X. Cui Hou. Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries. Hydrometallurgy. Vol. 84, 75-80. 2006.
9. C. K. Lee, K. Rhee. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. Journal Power Sources. Vol. 109, 17-21. 2002.

10. R. C. Wang, Y. C. Lin, S. H. Wu. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*. Vol. 99, 194-201. 2009.
11. Z. Takacova, T. Havlik, F. Kukurugya, D. Orac. Cobalt and lithium recovery from active mass of spent li-ion batteries: theoretical and experimental approach. *Hydrometallurgy*. Vol. 163, 9-17. 2016.
12. E. G. Pinna, M. C. Ruiz, M.W. Ojeda, M. H. Rodriguez. Cathodes of spent Li-ion batteries: dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors. *Hydrometallurgy*. Vol. 167, 66-71. 2017.
13. B. Xin, D. Zhang, X. Zhang, Y. Xia, F. Wu, S. Chen, L. Li. Bioleaching mechanism of co and li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*. Vol. 100, 6163-6169. 2009.
14. D. Mishra, D. Kim, D. Ralph, J. Ahn, Y. Rhee. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using acidithiobacillus ferrooxidans. *Waste Management Journal*. Vol. 28, 333-338. 2008.