

2021 ENTREGABLE



Proyectos

“RECIBAT”

METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES
CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Entregable 1.1: Resumen ejecutivo resultados publicables.

Número de proyecto: 22100061

Expediente: IMDEEA/2021/10

Duración: Del 01/07/2021 al 30/09/2022

Coordinado en AIDIMME por: OYONARTE ANDRES, SILVIA

Línea de I+D: ECONOMÍA CIRCULAR



GENERALITAT
VALENCIANA

IVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional
Una manera de hacer Europa

“Proyecto cofinanciado por los Fondos FEDER,
dentro del Programa Operativo FEDER
de la Comunitat Valenciana 2014 - 2020”

ÍNDICE

1	<i>Introducción, objetivos del proyecto.</i>	3
2	<i>Actividades realizadas.</i>	4
3	<i>Desarrollo del proyecto. Resultados obtenidos.....</i>	4
3.1	Selección material catódico y definición de desarrollos sostenibles basados en tecnologías electroquímicas para el reciclado de baterías de litio.	4
3.2	Lixiviación de materiales catódicos	10
3.2.1	Definición de los procesos de descarga, desmantelamiento de baterías y extracción de material catódico. Condiciones del material a ensayar en procesos de lixiviación.....	10
3.2.2	Diseño conceptual del/os procesos de lixiviación de materiales catódicos con electrolisis directa. Definición de las variables de proceso a investigar	12
3.2.3	Protocolo de ensayos de lixiviación y montaje de laboratorio.	14
3.2.4	Ensayos de lixiviación en laboratorio.....	14
3.3	Extracción selectiva de metales del licor de lixiviación.....	22
3.3.1	Acondicionamiento de los licores de lixiviación. Composición de los licores de lixiviación.	22
3.3.2	Diseño conceptual del/os procesos de recuperación selectiva de metales. Definición de las variables de proceso a investigar.....	23
3.3.3	Protocolo de ensayos para la recuperación selectiva de metales, montaje de laboratorio y ejecución de ensayos de recuperación selectiva de metales del lixiviado en laboratorio	26
3.4	Estudio técnico, económico y medioambiental de la metodología.	28
4	<i>Alcance, colaboradores y público objetivo.....</i>	39
5	<i>Acciones de difusión y transferencia.....</i>	39
6	<i>Resumen y conclusiones.....</i>	39
7	<i>Anexos y bibliografía.</i>	40

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

1 Introducción, objetivos del proyecto.

El principal objetivo de este documento es mostrar los principales resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto RECIBAT.

Objetivos del proyecto

El objetivo del proyecto es desarrollar una metodología de bajo impacto medioambiental para la recuperación de los principales metales contenidos en baterías de litio. El proceso desarrollado se basa en técnicas electroquímicas y procesos sostenibles.

El objetivo general se consigue a partir de los siguientes objetivos específicos:

Objetivos científico-técnicos y medioambientales:

- Caracterización de diferentes materiales catódicos; laminas y black mass.
- Determinación de la configuración del reactor electroquímico en función del material catódico a procesar.
- Selección de variables de procesos electroquímicos para una óptima lixiviación de los metales contenidos en los materiales catódicos.
- Diseño y desarrollo de procedimientos para la recuperación selectiva de los distintos metales disueltos en el licor de lixiviación.
- Evaluación de las mejores condiciones de los procesos de lixiviación y recuperación de metales del licor de lixiviación.

Objetivos científico-técnicos y medioambientales:

- Caracterización de los metales recuperados.
- Estudio técnico económico de la solución desarrollada.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

2 Actividades realizadas.

Las actividades realizadas en el paquete de trabajo PT1 se corresponden con la totalidad de tareas contempladas en el proyecto ya sean de difusión, transferencia, como técnicas y han sido descritas en los entregables propios de cada paquete de trabajo.

A continuación, se muestra un resumen de los diferentes paquetes de trabajo técnicos desarrollados durante la ejecución del proyecto.

3 Desarrollo del proyecto. Resultados obtenidos.

Las tareas técnicas se concretan en los paquetes de trabajo PT4, PT5, PT6 y PT7

3.1 Selección material catódico y definición de desarrollos sostenibles basados en tecnologías electroquímicas para el reciclado de baterías de litio.

3.1.1 Selección material catódico

El estudio de los principales tipos de baterías de litio empleadas en la actualidad y la composición de estas nos proporcionó el conocimiento para seleccionar y concretar el material activo a adquirir y con el que trabajar en las etapas de lixiviación y recuperación de metales.

anteriormente las baterías de iones de litio presentan diferente química catódica y en base a la misma son identificadas en el mercado. Esta diferencia en la composición del material influye en las propiedades de la batería como son; el voltaje (V), la potencia (W), las capacidades (A/kg), la energía específica (Wh/kg), la vida útil (ciclos), etc. Ya sea sola o en conjunto las principales químicas utilizadas en la industria en este momento se resumen en la Tabla 1.

Química del cátodo	Acrónimo	Composición química	Descripción
Oxido de Cobalto- Litio	LCO	LiCoO ₂ (17-20% Co)	El LCO utiliza cada vez menos en los VE debido al alto contenido de Co (60%). Debido a su alta densidad de energía, su largo ciclo de vida y su facilidad de fabricación, el óxido de cobalto y litio ha sido el material de electrodo positivo elegido en las baterías de litio durante muchos años, sin embargo, estas baterías son muy reactivas y presentan una estabilidad térmica deficiente, ello unido al elevado

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

			contenido en Co, es por lo que se ha limitado su uso en los VE.
Óxidos de Cobalto-Manganeso-Níquel-Litio	NMC	LiNiMnCoO_2 (2-6,5% Co)	Los cátodos NMC, una combinación de níquel-manganeso-cobalto, tienen una alta densidad energética y fiabilidad. El principal inconveniente es el alto contenido de cobalto. Dentro de la NMC, hay una serie de sub-químicas, todas ellas con diferentes proporciones de níquel, manganeso y cobalto.
Fosfato de Hierro-Litio	LFP	LiFePO_4	Esta química es utilizada por su bajo coste. La tecnología de fosfato de iones de litio presenta mayor estabilidad térmica y química en comparación con los óxidos y por tanto mayor seguridad que otras tecnologías de iones de litio. Buen rendimiento electroquímico con baja resistencia, así como una larga vida de ciclo. Las desventajas incluyen una menor densidad energética. ¹
Óxido de Manganeso-Litio	LMO	LiMn_2O_4	Este tipo de baterías ofrecen los mayores voltajes de célula de las químicas basadas en el cobalto, así como alta estabilidad térmica y mayor seguridad, pero el ciclo y la vida útil son limitado.
Óxidos de Aluminio-Cobalto-Níquel-Litio	NCA	LiNiCoAlO_2 Co es de un (<3% Co)	Comparte similitudes con la NMC ofreciendo larga vida útil, alta densidad energética específica y una potencia específica buena (velocidad a la que la batería puede suministrar energía). Desventajas; requieren medidas especiales de control de seguridad para su uso en VE y son más costosas de fabricar, limitando su viabilidad.
Óxido de Titanio-Litio	LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Ventaja en términos de potencia y estabilidad química y térmica, permitiendo una carga rápida y por tanto una operación de alta velocidad. Es la tecnología dominante para sistemas de alimentación ininterrumpida (UPS), coches eléctricos, alumbrado público con energía solar. Las LTO son las más duraderas hasta el momento, pudiendo alcanzar una vida útil de hasta 10k ciclos equivalentes. Por otra parte, el precio de estas celdas es elevado como para ser baterías competitivas.

Tabla 1. Composición química de baterías de Li-ion en EV. Ref: Kellehert, (2019).

¹ Johnson Matthey Battery Systems. 2015. “Our Guide to Batteries: 3rd Edition.”
<<http://www.jmbatterysystems.com/JMBS/media/JMBS/Documents/JMBS-23946-Battery-Guide-Update-August-2015-Web.pdf>>

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

En muchos trabajos se informa de la composición de los metales en diferentes tipos de baterías de iones de litio, y relaciona con el peso, la energía kWh, o alguna otra característica. En la Figura 2 se muestra el contenido metálico de diferentes baterías de ion litio según la química del cátodo y el % del contenido metálico total en peso por kWh recopilado a partir de múltiples trabajos².

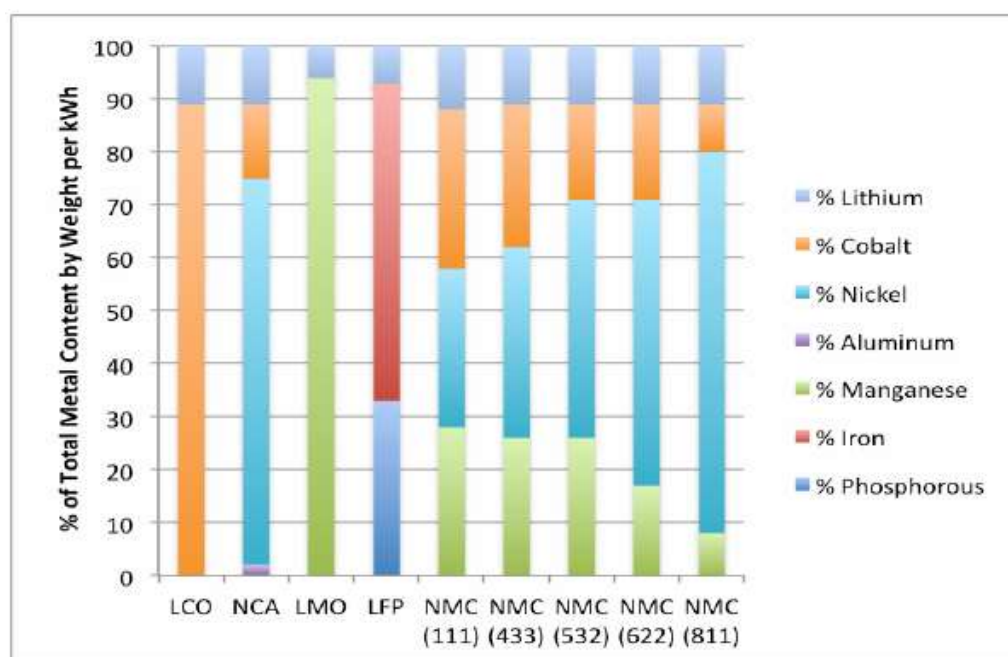


Figura 1. Contenido metálico de las baterías de ion litio según la química del cátodo y % del contenido metálico en peso por kWh. Ref: KELLEHER RESEARCH STUDY ON REUSE AND RECYCLING OF BATTERIES EMPLOYED IN ELECTRIC VEHICLES Appendices C

Finalmente, tras el estudio de materiales accesibles en el mercado con objeto de investigar en la extracción y recuperación sostenible de Co, Li, Mn y Ni presentes en los materiales catódicos, se trabaja con GAIKER, Centro Tecnológico para la selección de las baterías, descarga, extracción de diferentes materiales y finalmente el suministro del material catódico en dos formatos; lámina y black mass. El resultado de la selección pertenece al siguiente paquete de trabajo PT5.

²Winslow, K.M., Laux, S.J., & T.G. Townsend. (2018). “A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries.” Resources, Conservation & Recycling, 129, 263-277. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.001>

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

3.1.2 Definición de desarrollos sostenibles basados en tecnologías electroquímicas para el reciclado de baterías de litio

La actualización de referencias en bases de datos, entre las que destacamos ESPACENET, y el estudio de las patentes y citas identificadas como relevantes han permitido seleccionar aquellas que presentan un desarrollo más benigno y sostenible para la preparación de protocolos y desarrollo de ensayos en paquete de trabajo 5 y 6 del proyecto.

Aunque la gran mayoría de las citas corresponden a operaciones de desmantelamiento, triturado de materiales y pretratamiento de las baterías, finalmente, los desarrollos seleccionados para el **pretratamiento** se basan en tecnologías de ultrasonidos de alta potencia y electrólisis en los que se trabajará sobre el tiempo de aplicación, las densidades de corriente y la inocuidad de los medios en busca de las condiciones más sostenibles como son el medio H₂O destilada y ácido sulfúrico 0,5 M.

- Innovative Electrochemical Strategy to Recovery of Cathode and Efficient Lithium Leaching from Spent Lithium-Ion Batteries

<https://dx.doi.org/10.1021/acsaem.0c00395>

- Leicester expert leads ground breaking invention on battery recycling

http://resp.llas.ac.cn/C666/handle/2XK7JSWQ/331140?mode=full&submit_simple=Show+full+item+record

Para la **etapa de lixiviación** todos los procesos seleccionados se basaron en tecnologías electroquímicas.

Electrochemical-assisted leaching of active materials from lithium ion batteries

<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104900>

- Electrochemical process for electrode material of spent lithium ion batteries

<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.007>

- Multistage leaching of metals from spent lithium ion battery waste using electrochemically generated acidic lixiviant

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.12.033>

- Use of electrochemical cathode-reduction method for leaching of cobalt from spent lithium-ion batteries.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.101>

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

En etapa de recuperación de metales

En la recuperación selectiva de metales de los licores de lixiviación, la investigación y los desarrollos consultados en los que se basaron los protocolos a preparar para el paquete de trabajo 6 tuvieron un mayor alcance por dos motivos; 1) las tecnologías a aplicar dependerán estrechamente de los metales y/o composición del material catódico seleccionado y por tanto del tipo de batería de ion litio (NMC, NMA, LCO, mixta de varias baterías, etc...) y, 2) del potencial de reducción de los metales presentes en los licores de lixiviación, en los que no solo se debe considerar su valor absoluto si no la proximidad de los potenciales entre los diferentes metales lo que complica la selectividad del proceso ($\text{Co } E^0 = -2,8 \text{ V}$ y $\text{Ni } E^0 = -2,5 \text{ V}^3$).

Entre las tecnologías seleccionadas se encuentran las tecnologías electroquímicas directamente para la recuperación de Ni, Co por deposición y Mn por oxidación en contacto con el ánodo, previa separación de Ni. La oxidación secuencial de del Co como óxido CoOOH y separación por filtración. La separación utilizando resinas de intercambio iónico⁴ concretamente resinas de tipo quelante con grupo funcional Cyanex 272 también ha sido utilizada en la extracción selectiva del Co.

Finalmente, para el Litio se consultan y proponen desarrollos basados en la precipitación como carbonato debido a que posee un potencial que no permite su recuperación con aplicación de tecnologías electroquímicas. ($\text{Li } E^0 = -3,05 \text{ V}$).

Las tecnologías propuestas dependen por ello del metal a separar;

Separación Ni de Co (reducción y oxidación electroquímica)

- Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes
doi:10.1016/j.wasman.2004.12.012
- Electrochemical process for electrode material of spent lithium ion batteries
doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.007
- Selective cobalt and nickel electrodeposition for lithium-ion battery recycling through integrated electrolyte and interface control
- <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26814-7>
- Electrochemical Methods for Lithium Recovery: A Comprehensive and Critical Review
doi: 10.1002/adma.201905440

³ Estos potenciales de reducción en relación a electrodo estándar de hidrógeno, condiciones normales 25 °C / 298.15 K, 1 atm / 100 kPa y solución acuosa con una concentración de 1 molar.

⁴ Resinas SUNRESIN SEPLITE LSC772 equivalente a LANXESS TP272

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Oxidación Co

- Separation of Cobalt and Nickel from Sulfate Solutions
L.Kuang,J.Tan,K.Liu1. International Conference on Energy and Environmental Protection (ICEEP 2016)
alhua163@126.com, bwmm@126.com, cku009@163.com
- Separation of Nickel and Cobalt Utilizing Selective Reduction of Nickel in Acidic Aqueous Solution
doi:10.2320/matertrans.M-M2014846

Litio

- Lithium carbonate recovery from lithium-containing solution by ultrasound assisted precipitation
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.025>
- Extraction of Li and Co from Li-ion Batteries by Chemical Methods
DOI 10.1007/s40033-016-0114-z

Carbono

- Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook
DOI: 10.1002/cey2.29

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

3.2 Lixiviación de materiales catódicos

Las actividades realizadas han ido encaminadas al acondicionamiento del material catódico para su procesado, el diseño de ensayo y protocolos y finalmente la aplicación de estos, sobre los dos materiales seleccionados procedentes de baterías NMC de vehículo eléctrico Nissan LEAF⁵, con la obtención de lixiviados con contenido metálico listos para su procesamiento en el paquete 6 de extracción selectiva de metales.

3.2.1 Definición de los procesos de descarga, desmantelamiento de baterías y extracción de material catódico. Condiciones del material a ensayar en procesos de lixiviación.

Con la colaboración de GAIKER, se preparó protocolo de desmantelamiento y descarga de baterías que se adjunta en el ANEXO 1 del entregable 5.1 PROCEDIMIENTO DE DESMANTELADO DE LOS MÓDULOS DE LA BATERÍA NISSAN LEAF 24KW”.

GAIKER tras el desensamblado de los módulos e inactivación extrajo y suministro del material catódico con el que se trabaja, registrado como procedente de baterías LCO-LMO y NMC. Respecto al material recibido y sobre el que se practicaron los protocolos preparados este fue:

Material catódico en Lámina, 400 cm² distribuido en láminas de tamaño A4 de Medidas: 210 × 297 mm y el resto en laminillas de 20 x 10 mm para realizar ensayos de hidrometalurgia. Las láminas se pueden cortar con cizalla, tijera sin problemas de roturas o se precisa alguna herramienta concreta

Material catódico en forma de Black Mass catódico (BM), concretamente 5 kilos de material en botes diferentes que se corresponden a consecutivos procesos de secado.



Figura 2. Material catódico en lámina (izda.) y formato black mass (drcha.)

⁵ 1ª generación de baterías de EV de NISSAN LEAF

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Los metales presentes en los diferentes formatos (lámina y black mass) y las diferentes muestras de “black mass” se determinaron mediante la técnica de ICP-AES (inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry) siguiendo la norma ASTM D6349. Los resultados del análisis de la lámina y media de las muestras de black mass se muestran en la Tabla.1.

Id. Agrupa:	Und.	Media	Media	LAMINA COMPLETA (mg/kg)	LAMINA COMPLETA (%)
		BMC (mg/kg)	BMC (%)		
Aluminio	mg/kg	9510	0,951	102000	10,2
Boro	mg/kg	0	0	< 20	< 20
Cobalto	mg/kg	30825	3,0825	26100	2,61
Cobre	mg/kg	12,405	0,0012405	<5	<5
Cromo	mg/kg	2,3325	0,0002333	<5	<5
Hierro	mg/kg	55,875	0,0055875	200	0,02
Manganeso	mg/kg	407000	40,7	445000	44,5
Mercurio	mg/kg	0	0	< 0,2	< 0,3
Níquel	mg/kg	117800	11,78	96600	9,66
Zinc	mg/kg	4,505	0,0004505	<10	<11
Litio	mg/kg	27725	2,7725	20200	2,02
Titanio	mg/kg	8,6475	0,0008648	15,4	0,00154
Fósforo	mg/kg	1282,5	0,12825	2430	0,243

Tabla 2. Contenido en metales y otros elementos químicos en la lámina y media de las muestras de “black mass”

Conclusiones

Los resultados muestran que los elementos mayoritarios son Níquel, Manganeso y Cobalto en todas las muestras de “black mass” catódicas analizadas, mientras que en la muestra de “black mass” de cátodo también se detecta Aluminio en cantidad significativa.

Comparando con la información encontrada en bibliografía sobre las celdas que han llegado a su fin de vida (EoL - End of life), los valores de las relaciones Ni:Mn, Ni:Co, y Co:Mn concuerdan con las obtenidas en este trabajo, siendo de 0,3, 3,9 y 0,08 respectivamente.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

3.2.2 Diseño conceptual del/os procesos de lixiviación de materiales catódicos con electrólisis directa. Definición de las variables de proceso a investigar

En base a las referencias y trabajos consultados se define una secuencia de trabajo a aplicar sobre los diferentes materiales catódicos suministrados. En la Figura 3. Puede verse la secuencia practicada en función del material lámina o black mass.

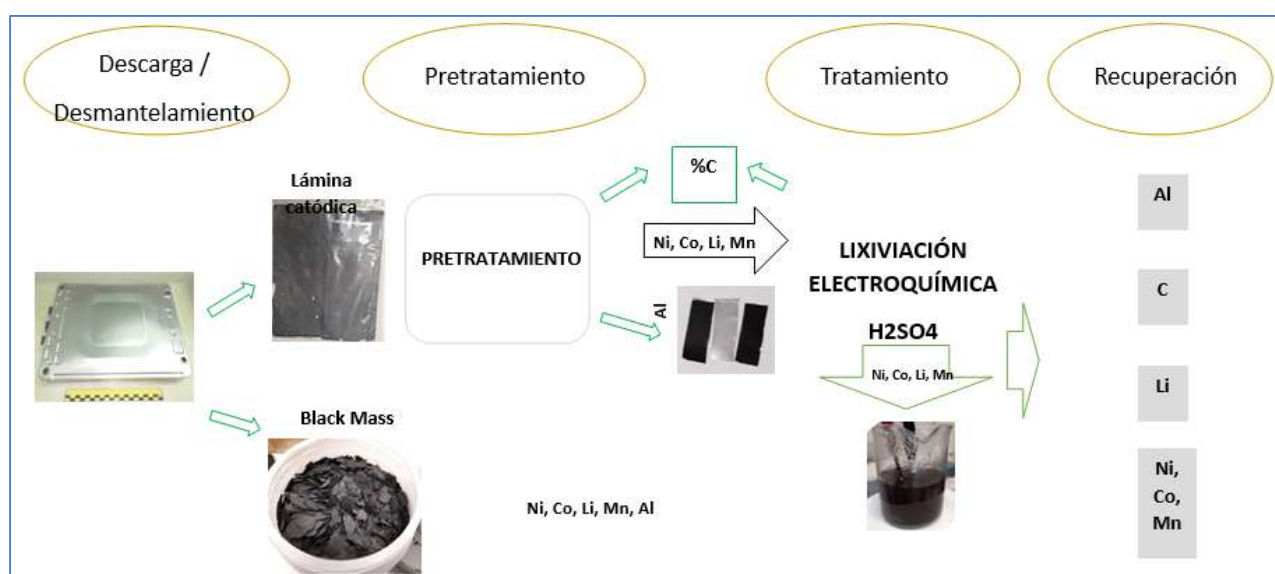


Figura 3. Secuencia de trabajo en función del material catódico

Respecto a la definición de variables de proceso de lixiviación; tipo de reactor (celda única o celdas separadas con membranas iónicas), electrolito, concentración electrolito, tipo electrodo auxiliar, tiempo de electrólisis, concentración de pulpa, temperatura, agentes reductores (H₂O₂, FeSO₄, ác. cítrico, etc), agitación, voltaje (potencial celda, potencial electrodo) y variables de control, estas aparecen seleccionadas en función del material sobre el que se aplican en la siguiente Tabla 3.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Material catódico	Variables proceso lixiviación			
BMC/L	Tipo de Celda	celdas única o separadas (membrana o PP)		
BMC/L	Electrolito y concentración	0.5, 1, 2, 3 M H ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ 1 M, H ₂ O		
BMC/L	Material electrodo principal y auxiliar	Pt_Ti, MMO, Al, Cu, acero, Pb		
BMC/L	Tiempo de electrólisis (h)	1, 2, 3		
BMC/L	Concentración de pulpa (S/L)	50		
BMC/L	Temperatura (°C)	25, 40, 50		
BMC/L	Agentes reductores	10 % H ₂ O ₂ , 0,01 M FeSO ₄		
BMC/L	Agitación	magnética, recirculación		
L	Voltaje (V)	potencial celda, potencial electrodo		
BMC/L	Densidad de corriente (A/m ²)	100, 200, 400		

Tabla 3. Variables de proceso en ensayos de lixiviación en función del material catódico sobre el que trabajar.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

3.2.3 Protocolo de ensayos de lixiviación y montaje de laboratorio.

En esta tarea se han definido los procedimientos de lixiviación y realizado los diferentes montajes de laboratorio en función de los materiales catódicos seleccionados para los ensayos (cátodo separado o black mass).

A continuación, se indican los protocolos definidos que se adjuntan en el ANEXO 2 al final del presente entregable.

PROTOCOLOS APLICADOS A MATERIAL: LAMINA CATÓDICA.

- Protocolo de trabajo: LIXIVIACIÓN ELECTROLITICA un compartimento con configuración catódica (metal/material catódico) de baterías.⁶
- Protocolo de trabajo: LIXIVIACIÓN ELECTROLITICA un compartimento con configuración anódica (metal/material catódico) de baterías.⁷

PROTOCOLOS APLICADOS A MATERIAL: BLACK MASS.

- Protocolo de trabajo: LIXIVIACIÓN ELECTROLITICA celda 2 compartimentos con black mass de baterías.⁸
- Protocolo de trabajo: LIXIVIACIÓN ELECTROLITICA celda 1 compartimento con black mass de baterías en saco PP.⁹

3.2.4 Ensayos de lixiviación en laboratorio.

Material para lixiviar: lámina catódica

Se trabajó fijando variables y modificando una de ellas hasta alcanzar las condiciones finales de trabajo para su exportación a la metodología.

La primera variable en trabajar fue la configuración (anódica o catódica) a temperatura ambiente, 400 A/m², 3 horas de ensayo y concentración de electrolito H₂SO₄ 2 M, siempre con distancia controlada entre electrodos de 1 cm.

⁶ Protocolo basado y modificado de art doi:10.1016/j.jclepro.2018.01.101

⁷ Protocolo basado y modificado de art: /https://dx.doi.org/10.1024/acsaem.0c00395

⁸ Protocolo basado en <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104900>

⁹ Protocolo basado y modificado respecto <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.007>.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

La configuración que mejores resultados proporcionó en cuanto a lixiviación de metales (Ni, Co, Mn) fue la configuración catódica. En cuanto a la separación y despegue de la lámina de aluminio del material activo y lixiviación del Li, no parece afectarles la configuración, observándose una ligera mejoría con la configuración anódica.



Figura 4. Izquierda; Montaje laboratorio ensayos electrolisis con material catódico en lámina. Derecha, aspecto licor antes y después de tratamiento lixiviación de material catódico en lámina en H₂SO₄ 2M.

A continuación, se trabajó con la temperatura (25, 49 y 50°C), fijándose esta en 50°C.

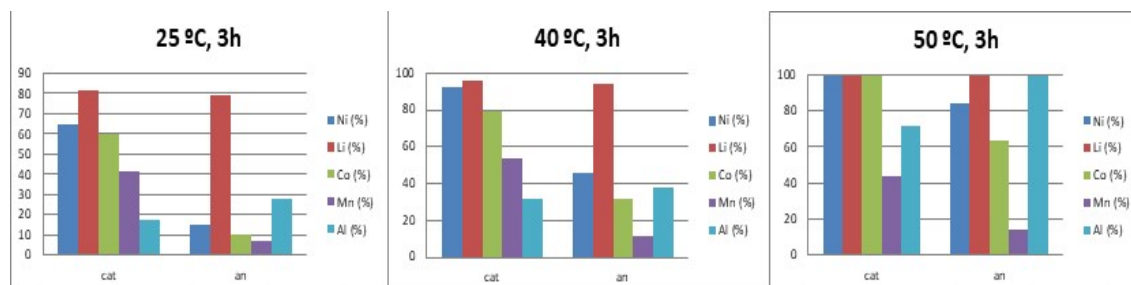


Gráfico 1. Eficacias de lixiviación a 3 horas de ensayo para tres temperaturas de trabajo (25, 40 y 50 °C) y dos configuraciones, catódica y anódica.

Una vez seleccionada configuración y temperatura se trabajó con la densidad de corriente (200 y 400 A/m²) y con la concentración de electrolito H₂SO₄ (0,5, 1, 2 M) obteniéndose los mejores resultados con densidades de corriente de 200 A/m² y concentración de electrolito ácido de 0,5 M.

Finalmente quedaba pendiente valorar si el efecto de la electrólisis mejoraba los resultados respecto una lixiviación química convencional. Para ello, se trabajó a temperatura (40°C) con procesos electroquímico y químico a una concentración de 1 M y 200 A/m² en el caso del proceso

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

electroquímico. Se trabajó también a la concentración de 0,5 M de H_2SO_4 , seleccionada como óptima en ensayos previos.

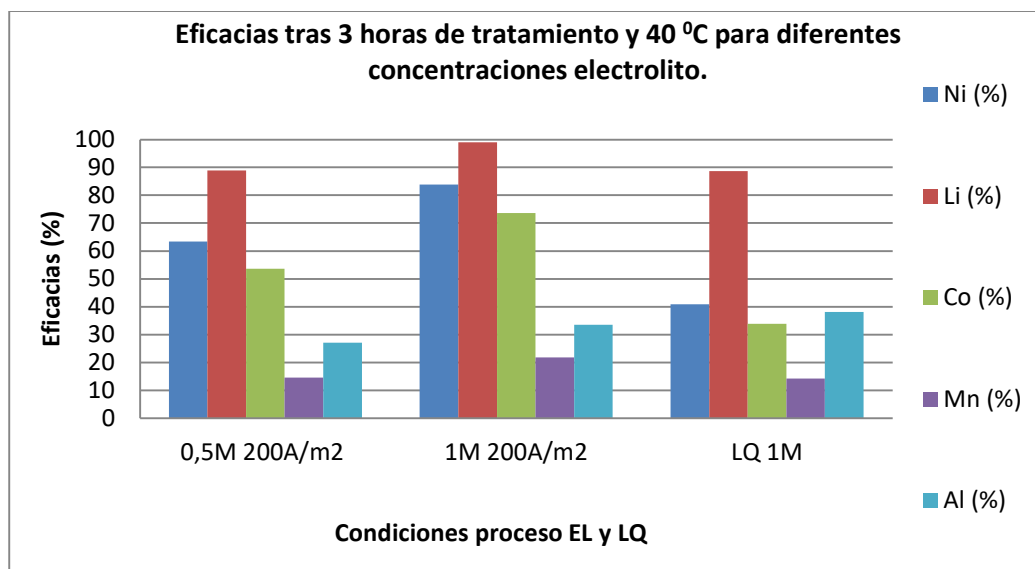


Gráfico 2. Eficacias tras 3 horas de tratamiento y 40 °C para diferentes concentraciones electrolito en EL y lixiviación química.

Los resultados de los ensayos confirmaron la ventaja del proceso electroquímico respecto al proceso de lixiviación química incluso a menor concentración de electrolito. Y por tanto las condiciones finales a incluir en la metodología fueron:

Configuración:	CATÓDICA
Concentración electrolito:	0,5 M de H_2SO_4 ,
Temperatura:	40°C
Tiempo lixiviación:	3 h
Densidad de corriente:	200 A/m ²

A continuación, se realizaron ensayos de concentración, es decir se trabajó sobre el mismo medio hasta cinco procesos de lixiviación lo que supone aumentar la razón pulpa electrolito (S/L).

S/L (g/L)	Ni (ppm)	Li (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Al (ppm)
1,54	197,975	40,300	45,175	289,250	83,100
7,86	755,000	85,000	158,125	845,000	32,425
9,63	1258,750	220,000	276,500	1965,000	98,150
15,3	2022,500	425,000	445,250	2575,000	187,825

Tabla 4. Metal disuelto en ppm en función de la relación S/L

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

De esta forma se pudieron alcanzar concentraciones de hasta cerca de 2 g/L para el Ni y 2,5 g/L para el Mn.

El seguimiento del pH y la eficacia de las lixiviaciones a lo largo de los ciclos confirman la efectividad del ácido como mínimo hasta una relación S/L de 15,3.

La acidez del licor se mantiene bastante constante se requieren aportaciones de ácido nuevo cada tratamiento para reponer volumen (VT =70 ml) que cubra los electrodos por pérdida de volumen durante el ensayo debido a la extracción para muestreos y evaporación por la temperatura.

Se podría aumentar la relación S/L y concentrar más, pero depende la tecnología o protocolo siguiente a aplicar para separar Ni de Co. Concentraciones elevadas saturarían las resinas (Lewatit TP 272) constantemente.

Material para lixiviar: black mass

Con el material de black mass se trabajaron 2 diseños diferentes, en configuración anódica, intentando mejorar el contacto del material activo con el electrodo de trabajo y el mínimo consumo de reactivos (electrolito de trabajo).

Diseño 1: configuración anódica en celda un compartimento y material activo en contacto con electrodo todo ello en el interior de saco del PP.

Condiciones fijadas

Configuración: anódica	Materiales electrodos; ánodo: Pb	cátodo: Acero
Densidad de pulpa	50 g/L (15 g/300 ml)	
Tiempo	3 h	

Condiciones trabajadas

Concentraciones electrolito (H_2SO_4 M)	1, 2, 3
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25, 40
Densidad de corriente (A/m^2)	100, 200, 400

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO



Figura 5. Izquierda; black mass a lixiviar, derecha; electrodo de Pb en saco del PP en contacto con black mass

Una vez seleccionada las condiciones de concentración de electrolito, temperatura y densidad de corriente de trabajo se compararon resultados con la lixiviación química en las mismas circunstancias de concentración de pulpa 50 g/L.

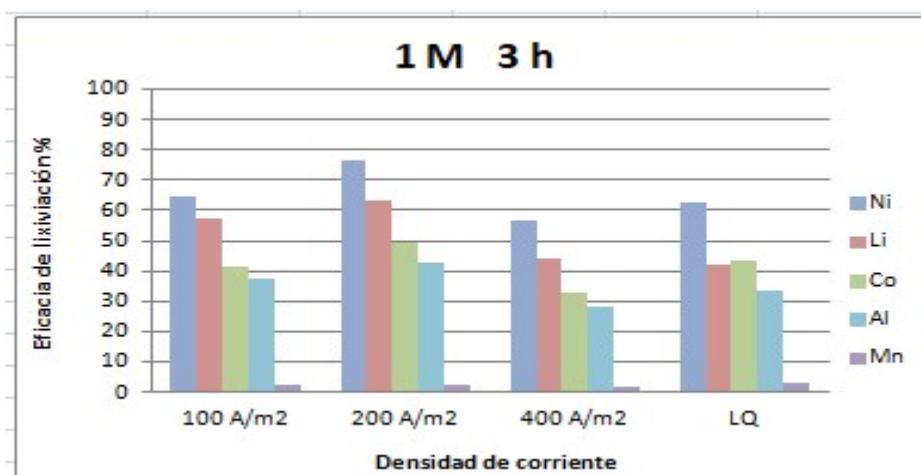


Gráfico 3. Eficacias tras 3 horas de tratamiento en electrolito H₂SO₄ 1 M a diferentes densidades de corriente (EL) y lixiviación química.

Conclusiones

- La **concentración del electrolito** (H₂SO₄) que mejores resultados en términos de eficiencia de lixiviación proporciona es 1 M y densidad de corriente 200 A/m².
- Las concentraciones de lixiviación alcanzadas en 3 h son Ni (%) = 76,6, Li (%) = 63,46, Co (%) = 49,57, Mn (%) = 2,41, Al (%) = 42,49
- Los resultados del proceso electroquímico con electrolito H₂SO₄ 1 M tanto a 200 como 100 A/m² son mejores que el proceso de lixiviación química, LQ.
- Respecto al tiempo todos los metales parecen estabilizar su lixiviación a 2,5 h, excepto el Ni que aumenta un 10% si la lixiviación se realiza en 3 h.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

- La temperatura no parece mejorar los resultados de lixiviación no alcanzándose los rendimientos esperados debido en gran medida por la falta de contacto entre todo el material activo y el electrodo de trabajo (ánodo).

Diseño 2: configuración anódica en celda dos compartimentos separados por una membrana bipolar y material activo en contacto con electrodo.

Condiciones fijadas

Configuración: anódica	Materiales electrodos; ánodo: Ni	cátodo: Acero
Catolito KOH 200 ml		
Densidad de pulpa	50 g/L (15 g/300 ml)	
Tiempo	3 h	

Condiciones trabajadas

Con y sin reductor Fe (sulfato de Fe 0,01 M, Fe)	
Concentraciones electrolito (H ₂ SO ₄ M)	0,5, 1, 2
Temperatura (°C)	25
Densidad de corriente (A/m ²)	400

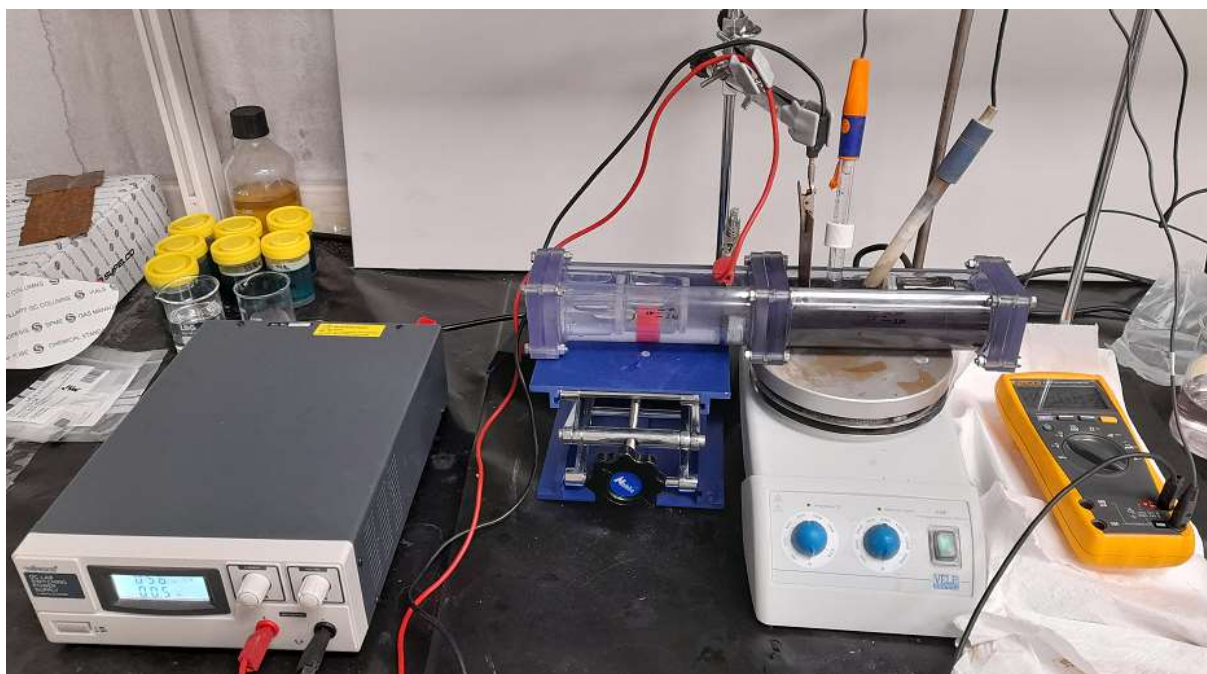


Figura 6. Montaje laboratorio ensayos electrolisis con material black mass en celda compartimentada con membrana bipolar.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Conclusiones

- Efecto presencia de reductor Fe: las eficiencias resultan ligeramente más elevadas con reductor (Fe 0,01 M) que permite mantener al Co en su estado Co^{2+} disuelto.

	Ni (%)	Li (%)	Co (%)	Mn (%)	Al (%)
Sin FeSO ₄	51,629	43,085	34,370	2,786	27,961
Con FeSO ₄	60,285	44,681	39,907	5,181	33,706

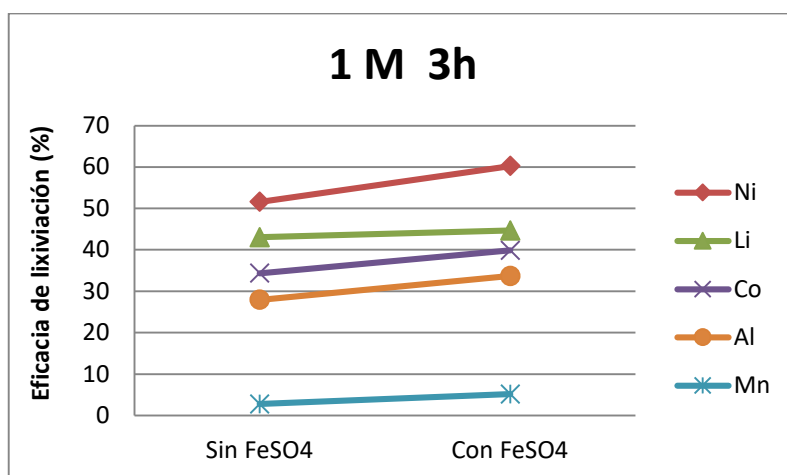


Gráfico 4. Eficacias tras 3 horas de tratamiento en electrolito H₂SO₄ 1 M con y sin catalizador de Fe en ensayos electrolisis con material black mass en celda compartimentada con membrana bipolar.

- Efecto concentración electrolito: con concentración 0,5 M y 1 M parecen obtenerse las mejores eficiencias.

0,5 M + Fe Ni (%) = 60,7, Li (%) = 39,9, Co (%) = 40,9, Mn (%) = 5,3, Al (%) = 31,9

1 M + Fe Ni (%) = 60,3, Li (%) = 44,7, Co (%) = 39,9, Mn (%) = 5,1, Al (%) = 33,7

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

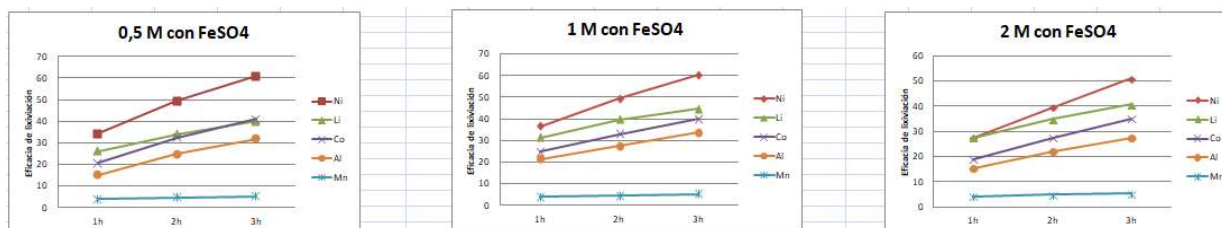


Gráfico 5. Eficacias de lixiviación en función del tiempo para diferentes concentraciones de electrolito con catalizador.

- Los tiempos de trabajo se establecen en 3 h.

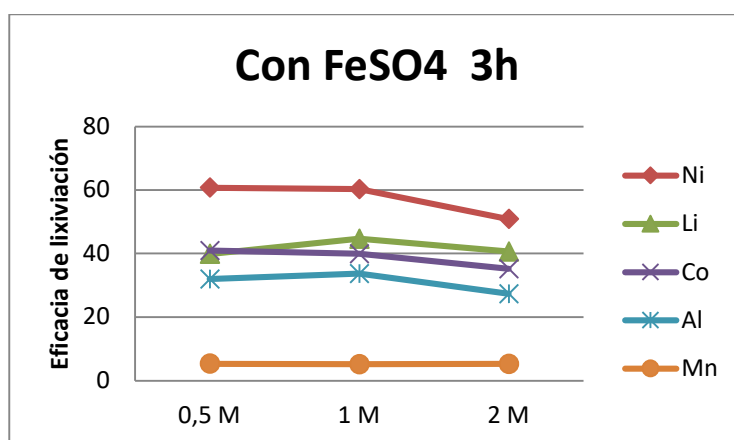


Gráfico 6. Eficacias de lixiviación para diferentes concentraciones de electrolito a 3 horas con catalizador

Conclusión final.

Comparación de ambos diseños en celda sin (con saco PP) y compartimentada con membrana bipolar

Se obtienen mejores eficiencias con el primer diseño es decir 1 celda sin compartimentar, debido al mayor contacto de la BMC con el electrodo de Pb en interior saco. Sólo en caso del Mn se obtienen mejores eficiencias (3%) con el segundo diseño.

La extracción del material activo de la batería resulta más sencilla en formato black mass si consideramos que puede automatizarse el proceso, en cambio las eficiencias de los procesos de lixiviación electroquímica que mejores resultados han proporcionado han sido los aplicados sobre el material en formato laminar.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Desarrollamos metodología para la lixiviación del material en formato laminar pero no olvidamos la necesidad de trabajar condiciones y diseños que mejoren el contacto entre el material en polvo y el electrodo de trabajo.

3.3 Extracción selectiva de metales del licor de lixiviación.

El trabajo de este paquete PT6 se centra en la separación y extracción de los diferentes metales contenidos en el material catódico, directamente como es el caso de aluminio o bien en el licor de lixiviación. Se trabajó con lixiviado de láminas y black mass, pero fundamentalmente se realizaron ensayos de extracción sobre licores de lixiviación de material en formato black mass porque, aunque los rendimientos de lixiviación fueron menores, la concentración en el licor era mayor debido a que la relación sólido/líquido (pulpa/medio de lixiviación) para los ensayos de BM era superior (50 g/L).

3.3.1 Acondicionamiento de los licores de lixiviación. Composición de los licores de lixiviación.

El material trabajado en esta fase procede de la lixiviación de dos materiales, láminas de material catódico y black mass, y por ello el protocolo previo a los ensayos de extracción tuvo que ser definido en función del material.

Se prepararon soluciones patrón de varios metales individuales y mezclas (Ni, Co, Mn y Ni_Co) para comprobar la efectividad del protocolo de trabajo y la validación de las instrucciones operativas dado la proximidad de los potenciales de reducción de determinados metales como son el Ni y el Co.

Las soluciones patrón preparadas todas ellas a partir de reactivos de pureza analítica marca Sigma Aldrich. Concretamente se prepararon;

- Solución matriz sintética de Li: Li_2SO_4 3 g/L
- Solución matriz sintética de Ni_Co: NiSO_4 5 g/L _ CoSO_4 2 g/L
- Soluciones patrón de metales de Co, Ni y Mn (5, 25, 50 mM de metal en 10, 50 y 0,1 mM de H_2SO_4)

Los licores de lixiviación que fueron seleccionadas para aplicación de los ensayos de recuperación y sus analíticas fueron:

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Licor de lixiviación procedente de lámina;

Configuración catódica, Cátodo: MMO + lámina material activo Ánodo: Ti_Pt

	PPM FINAL				
	Ni (ppm)	Li (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Al (ppm)
CAT 5c _H ₂ SO ₄ 0,5M_3,0h_50 C_200 A/m ²	755,000	85,000	158,125	845,000	32,425
Conf CAT_H ₂ SO ₄ 0,5M_3,0h_200 A/m ² _50C	1258,750	220,000	276,500	1965,000	98,150

Tabla 5. Resultados lixiviación material activo en lámina

Licor de lixiviación procedente de black mass;

Configuración anódica, Cátodo: SS Ánodo: Plomo +black mass

	PPM FINAL				
	Ni (ppm)	Li (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Al (ppm)
2 M BMC 0,4A 3hh	3312,50	742,5	604,5	567,25	170,975
2 M BMC 0,2A 3hh	3217,50	822,5	572,25	543,75	155
1 M BMC 0,4A 1h	2089,25	540,0	352,25	294,75	85,05
1 M BMC 0,4A 2h	3252,50	825,0	562,5	443,25	139,925
1 M BMC 0,4A 3hh	3777,50	875,0	666	499	173,825

Tabla 6. Resultados lixiviación material black mass

3.3.2 Diseño conceptual del/os procesos de recuperación selectiva de metales. Definición de las variables de proceso a investigar.

Para posibilitar la separación selectiva de los metales incluidos en el material activo de las baterías y recapitulando el trabajo realizado podemos resumir la metodología de extracción en;

Primera etapa o pretratamiento con ultrasonidos; con frecuencia constante aplicada al material activo en forma de lámina para la separación de láminas de aluminio. Se ha indicado también que el tratamiento con electrolisis a baja concentración del medio, densidad de corriente y en diez minutos es una alternativa considerable.

En esta etapa se estudia también la separación de carbón en el licor de ultrasonidos.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

En **etapa de lixiviación** se obtiene un licor que contiene principalmente Ni, Co, Mn y Li. La separación de estos metales se trabaja en la **etapa de recuperación** con distintas tecnologías como se indica en el siguiente diagrama de bloques.

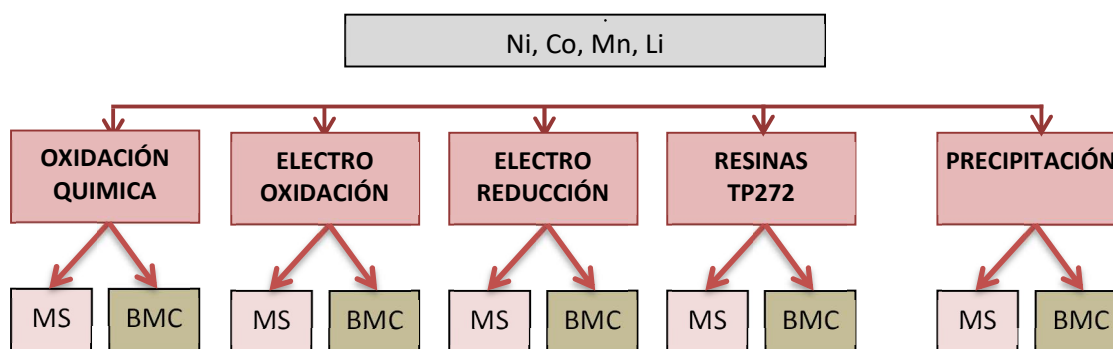


Figura 7. Ensayos separación de metales lixiviados.

Aluminio

El aluminio fue separado previamente durante la etapa de pretratamiento utilizando tecnología de ultrasonidos durante 20 minutos sumergida en agua destilada.

Las variables trabajadas son el tiempo, el medio y el tipo de pulso.

Separación de níquel y cobalto

Se realizan Voltametrías cíclicas de las soluciones patrones de metales y mezclas para intentar determinar el potencial de trabajo adecuado en la deposición selectiva y separación del Ni, Co y Mn.

Las variables trabajadas son el medio y su concentración, el potencial, la frecuencia de barrido.

Proceso químico de oxidación Co

Tras la lixiviación, se ha llevado a cabo la separación del níquel y el cobalto mediante oxidaciones parciales. En primer lugar, se han realizado dichos ensayos mediante soluciones sintéticas de 2 y 5 g/L de Co y Ni respectivamente. Se busca oxidar el Co y por tanto que en el licor quede lo mínimo posible y que el Ni permanezca en el licor para su posterior recuperación por electrodeposición catódica.

Las variables trabajadas son el pH, el oxidante (NaClO), la relación oxidante: metal, la velocidad de adición del oxidante, el tiempo.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Deposición de níquel y cobalto

La práctica indicada en la bibliografía apunta a una separación previa con solventes tipo CYANEX 272 (ej. el Ni), deposición catódica del Co directa y el Ni tras liberación deposición a través de proceso galvánico o potencioestático. En cualquier proceso de separación selectiva se requiere comenzar por un ajuste de pH del lixiviado, a pH 2,3 para la oxidación de Co a CoOH^+ y para su co-deposición un pH del 2,5.

Las variables trabajadas son el pH, el material de los electrodos principal y auxiliar, la densidad de corriente, el tiempo.

Resinas selectivas de Co, Ni y Mn

Se empleó el método de intercambio iónico mediante resinas selectivas Lewatit 272 para purificar baños de Ni por extracción del resto de cationes.

En este caso se retiene el Co y Mn, que se recuperaría en el eluyente para su posterior reducción metálica (Co) y oxidación del Mn (MnO_2).

Las variables trabajadas son el pH, el tipo de resina, volumen de lecho de resina, velocidad de paso.

Precipitación de litio

Finalmente, el Li^+ en el lixiviado suele precipitarse en último lugar, ya que es altamente soluble y no se ve afectado por los ajustes de pH. El Li^+ reacciona con el Na_2CO_3 o el Na_3PO_4 saturado para formar el Li_2CO_3 o el Li_3PO_4 precipitado, respectivamente, a un pH elevado (~ 11). La alta solubilidad del Li^+ puede aprovecharse para recuperar selectivamente Li_2CO_3 de gran pureza (grado de batería), ideal como reactivo de síntesis de cátodos.

Tras el filtrado se comprueba su pureza por difracción RX. La efectividad del proceso pasa por concentrar el licor de lixiviación con varios ciclos o calentar a 100°C para eliminación del agua hasta alcanzar una concentración de Li^+ entre 3 -5 g L⁻¹ y proceder a su precipitación, tras ajuste de pH con NaOH, como carbonato Li_2CO_3 .

Las variables trabajadas son el pH y la relación $\text{Li}:\text{Na}_2\text{CO}_3$.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO
3.3.3 Protocolo de ensayos para la recuperación selectiva de metales, montaje de laboratorio y ejecución de ensayos de recuperación selectiva de metales del lixiviado en laboratorio

Los protocolos definidos y basados en tecnologías electroquímicas se adjuntaron en el ANEXO 1 del entregable correspondiente del PT6.

PROTOCOLOS APLICADOS A MATERIAL: LAMINA CATÓDICA

- Protocolo de trabajo: RECUPERACIÓN METALES DEL LICOR DE LIXIVIACIÓN ELECTROLITICA. celda 1 compartimento con black mass de baterías en saco ¹⁰PP. Art. 4
- Protocolo de trabajo: RECUPERACIÓN METALES DEL LICOR DE LIXIVIACIÓN ELECTROLITICA por oxidación secuencial de Co.¹¹

El resumen de los ensayos y resultados obtenidos se puede concretar en el siguiente Figura 8. Ensayos para la recuperación selectiva de metales.

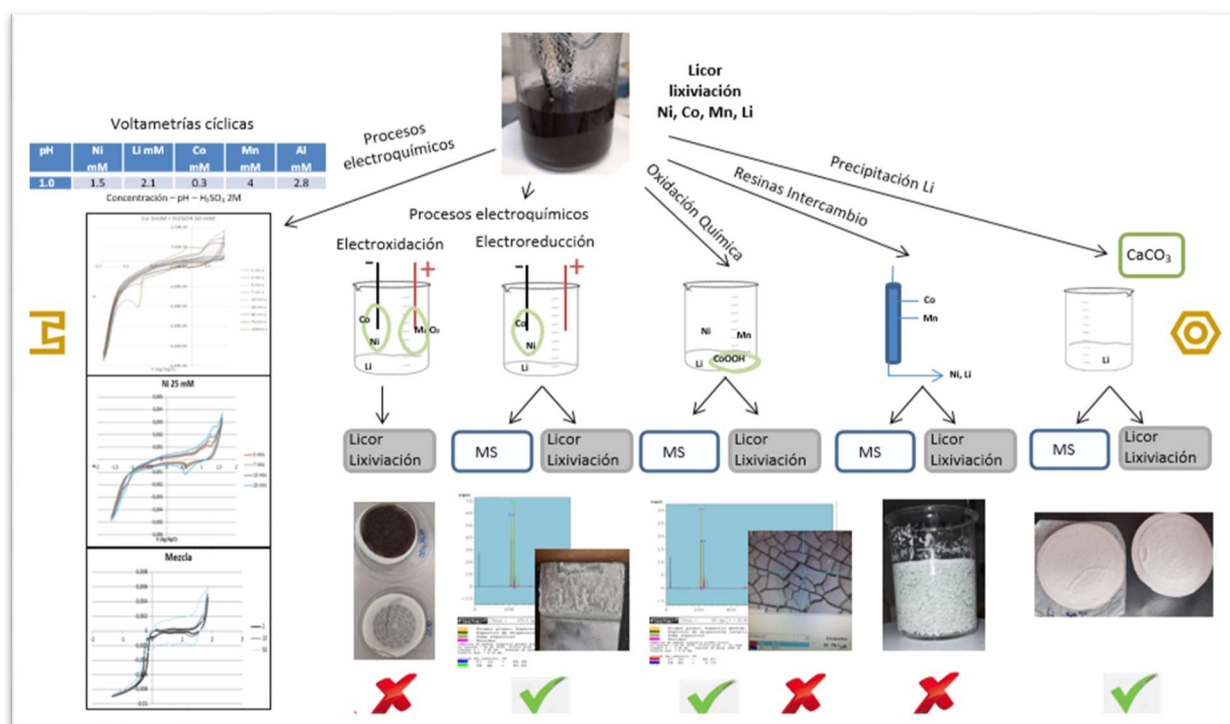


Figura 8. Ensayos para la recuperación selectiva de metales

¹⁰ Protocolo basado en; <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.007>

¹¹ Protocolo basado en; Separation of Cobalt and Nickel from Sulfate Solutions Lifang Kuang^{1,a}, Junyue Tan^{1,b} and Kui Liu^{1,c*}

¹School of Chemistry and Pharmaceutical Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China
 alhua163@126.com, bwmm@126.com, clku009@163.com

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Procesos	Medio	Conclusiones
Procesos electroquímicos. Voltametrías cíclicas	•MS •LM	•Determinación potenciales reducción en MS. •Necesario separar Ni de Co. •LM: Imposible determinar potenciales en los medios trabajados
Procesos electroquímicos. Electrooxidación Co.	•LM	Oxidación directa e indirecta por formación de NaOCl con NaCl en celda electrolítica. No se aprecia selectividad en la oxidación de los metales.
Oxidación Química selectiva, Co	•MS •LM	Se buscaba oxidar el Co y separarlo como CoOOH sólido y que el Ni permanezca en el licor para su recuperación por electrodeposición. Se pretende oxidación selectiva de Co frente Ni con NaOCl 1:15 MS: se obtienen separación del Co como óxido quedando Co 5,73 % frente 94, 3% de Ni LM: no se reproducen la separación y/o oxidación del Ni, Mn, Co
Procesos electroquímicos. Electroreducción Ni	•MS •LM	Se confirma la necesidad de separar los metales Ni y Co previa recuperación selectiva electroquímica. MS y LM: independiente del medio se observa recuperación de metales codepositados sobre el cátodo, presentando el Co (53 -59%) mayor tendencia que el Ni a depositarse (46 %).
Resinas	•MS •LM	Se trabaja con Lewatit TP272 con grupo funcional Bis-(2,4,4-trimetilpentil)ácido fosfonico con objeto retener Mn, Co para oxidar Mn y reducir Co electroquímicamente y eluir Ni para su electrodeposición y Li para su precipitación. MS y LM: no se aprecia selectividad en la retención de los metales. En todos los ensayos el % de retención de Ni es similar al del Co $\pm 1\%$.
Precipitación	•MS •LM	Se trata precipitar el litio como Li_2CO_3 a pH 12. MS: la recuperación es prácticamente completa > 98 % LM: la separación por precipitación de metales (Ni, Co, Mn) es completa >99%. El Li permanece disuelto (ICP). Necesario concentrar el LM para recuperar Li como Li_2CO_3

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

3.4 Estudio técnico, económico y medioambiental de la metodología.

Durante esta tarea se ha realizado un ejercicio comparativo de los resultados finalmente obtenidos en la extracción de metales por diferentes medios y/o tecnologías aplicadas en las etapas de lixiviación y recuperación de metales con los procesos convencionales de reciclaje de baterías de litio referenciados en bibliografía (hidro y pirometalúrgico).

Así mismo se ha realizado un cálculo estimativo de los costes asociados en la etapa de lixiviación y por tanto en la extracción de metales a partir del material catódico.

La evaluación de los procesos debe de considerarse no solo los inputs - outputs de los procesos si no también la necesidad de buscar alternativas a la continua extracción de metales y dependencia en los suministros de materias primas que por el crecimiento del mercado e incorporación en multitud de bienes de consumo se encuentran en alza y son consideradas críticas en la actualidad.

La Comisión Europea en el comunicado al parlamento europeo UE (COM (2020) 474 final) sobre “Resiliencia de las materias primas fundamentales” recoge una lista de 83 materias primas evaluadas independientemente y 66 candidatas, de las que las 30 fueron finalmente se identificaron como críticas. La Comisión revisa cada cuatro años la lista de materias primas fundamentales para la UE siendo la primera publicación en 2011 y la última actualización en 2020 respecto a la lista de 2017¹². [1]

2020 Materias primas críticas (30)			
Antimonio	espato flúor	Magnesio	metal de silicio
barita	Galio	Grafito Natural	tantalio
Bauxita	Germanio	Caucho natural	Titanio
Berilio	Hafnio	Niobio	Vanadio
Bismuto	HREE	PGM	Tungsteno
Boratos	indio	Roca de fosfato	Estroncio
Cobalto	Litio	Fósforo	
Carbón de coque	LREE	Escandio	

Figura 9. Materias primas críticas identificadas tras evaluación de la UE en el COM (2020) 474 final

¹² Comunicaciones COM (2011) 25 final, COM(2014) 297 final y COM(2017) 490 final.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

La lista de 2020 confirma 26 de los CRM de 2017. Por el contrario, el helio, crítico en la lista de CRM de 2017, ya no está en 2020. El estroncio es el único material candidato nuevo que está en la lista de CRM de 2020. El informe indica que todas las materias primas, incluso cuando no se clasifican como críticas, son importantes para la economía de la UE.

En la siguiente Figura 10, de recogen materias primas utilizadas en tecnologías clave entre las que se encuentra el Cobalto el Níquel y el Litio, metales objeto en nuestro proyecto.

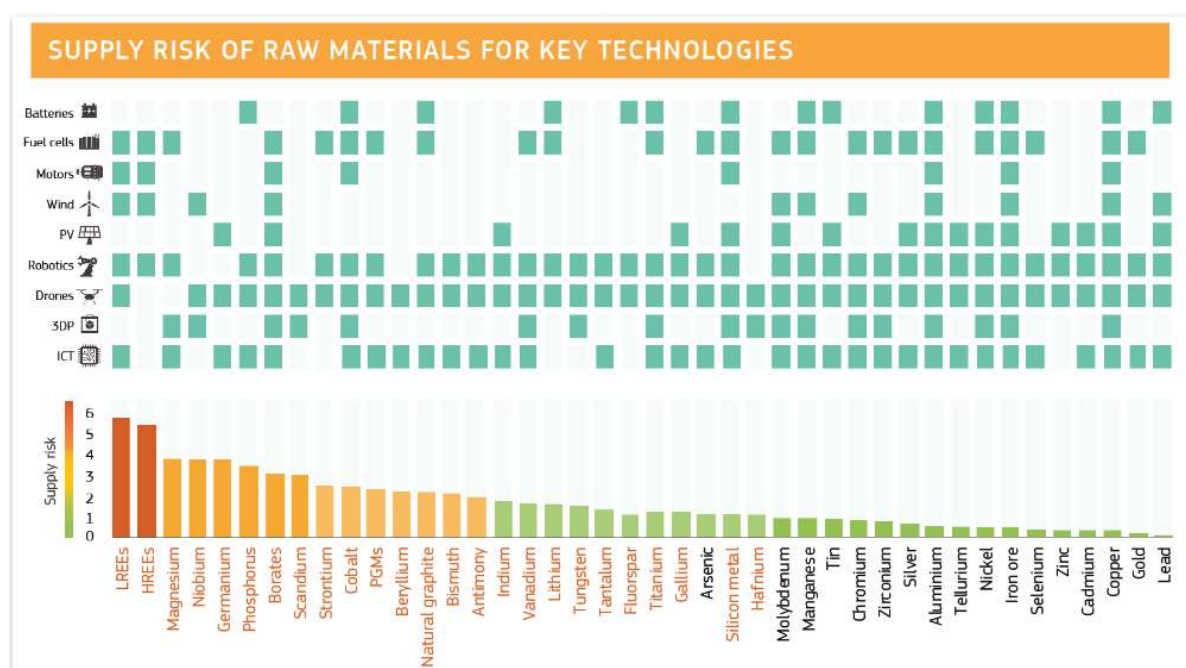


Figura 10. Materias primas utilizadas en tecnologías clave para la transición digital y verde, y su riesgo relativo de suministro

En el informe citado también se recogen cifras y expectativas de requerimiento de ciertas materias primas presentes en las baterías para vehículos eléctricos y almacenamiento de energía como son la necesidad de hasta 18 veces más litio y 5 veces más cobalto en 2030, y casi 60 veces más litio y 15 veces más cobalto en 2050, en comparación con el suministro actual de toda la economía de la UE. La demanda de tierras raras utilizadas en imanes permanentes, por ejemplo, para vehículos eléctricos, robots o generadores de viento, podría multiplicarse por diez. Para que nuestra estrategia de hidrógeno tenga éxito, necesitaríamos un suministro confiable de metales del grupo del platino para celdas de combustible y electrolizadores.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Las materias primas críticas también son esenciales para dar forma al futuro digital de Europa. Según el estudio prospectivo, se podría requerir 120 veces la demanda actual de la UE de neodimio de tierras raras para proporcionar almacenamiento de datos para la esfera de datos global en 2025.

Estos ejemplos muestran que un suministro seguro de materias primas, tanto de fuentes primarias como secundarias, junto con políticas continuas de investigación e innovación para la sustitución y el diseño de productos más sostenibles, es una condición sine qua non para industrias de la UE competitivas y resilientes y en transición hacia industrias verdes y digitales.

El reciclaje de las baterías de iones de litio es actualmente escaso, en el mejor de los casos. Esto no puede atribuirse únicamente a la falta de incentivos económicos inherentes a los productos químicos de las baterías, sino que también tiene que ver con que los volúmenes de baterías que llegan al final de su vida útil son muy pequeños, con el escaso conocimiento del contenido y el diseño de las baterías y con la falta de un mercado adecuado de los paquetes y las celdas.

Hoy en día, la mayoría de las empresas encargadas de reciclar baterías de litio, lo hacen a través de procesos pirometalúrgicos. Muy pocas son las plantas industriales que llevan a cabo la recuperación hidrometalúrgica de metales, y las que lo hacen no son muy transparentes al respecto, por lo que se dificulta aún más la investigación sobre el tema.

A continuación se muestran eficiencias en el reciclaje aportadas por diferentes empresas recuperadoras de metales. En las eficiencias se entiende entran los metales y plásticos, encontrándose en algunos casos porcentajes por debajo del requisito establecido por la Directiva sobre pilas de la UE (50% de recuperación)¹³ como es el caso de la pempresa P2.

¹³ L. Gaines and J. B. Dunn, “Recycling of Lithium-Ion Batteries.”[Online]. Available: <https://anl.app.box.com/s/do63o8f85iswgaghhha7sjwfhzl94y9t>. [Accessed: 23-Dec-2015]

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Código empresa	Proceso	Ubicación	Eficiencias calculadas (%)
P1	Pyrometalurgico	Europa	55,6
P2	Pyrometalurgico	Europa	31,1
M1	Mecánico	Europa	69,6
H1	Hirometalúrgico	Asia	65,3
H2	Hidrometalúrgico	Norte América	57,5
H3	Hidrometalúrgico	Asia	55,6
C1	Combinación	Europa	50,1
C2	Combinación	Europa	69,6

Tabla 7. Eficiencias en el reciclaje por procesos recuperadoras de metales de baterías. Doi: 10.1016/j.procir.2016.03.100. The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries

Eficiencias calculadas (%) en algunos cálculos se consideró el metal y el plástico como metaerial reuperado.

Combinación = pyrometalúrgico + hidrometalúrgico.

En cuanto al proceso en sí, la metodología hidrometalúrgica consiste principalmente en la lixiviación química de la batería y a continuación, la recuperación selectiva de los metales. A continuación, se muestran los resultados y limitaciones de algunos artículos publicados (hasta 2017) en los últimos años que proponen tecnologías para mejorar la recuperación de metales. (F. Gu et al., 2017) [2].

Las limitaciones más comunes en estudios sobre la lixiviación son la baja densidad de la pasta o disolución obtenida, la difícil recuperación del litio y los tiempos excesivos de lo ensayos propuestos.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Reference	Description	Findings	Limitations
Hanisch et al. (2015)	Thermal decomposition of the binder followed by air-jet-separation	97.1% of the electrode coating can be registered with 0.1% of aluminium impurities from foils	Calcination of the requires extra treatment
Wang et al. (2016b)	Co-grinding lithium cobalt oxide with additives for separation of lithium and cobalt	Ethyldene diamine tetraacetic acid (EDTA) is found to be the suitable additive, and empty orbit of lithium and cobalt is filled by atoms of EDTA	Ball milling and long milling period (4 h) are barriers for industrialisation
Wang et al. (2016c)	Enriching metallic content by shredding and size-based separation	Cobalt is concentrated in ultrafine and fine fractions while copper and nickel are enriched in large pieces Without using hydrogen peroxide, and leaching and precipitation are carried out synchronously	Released air pollutants need treatment
Zeng et al. (2015)	Recovering cobalt and lithium from spent LIBs using oxalic acid	Without using hydrogen peroxide, and leaching and precipitation are carried out synchronously	Purification needed due to coexistence of products
Chean et al. (2016)	Using citric acid and d-glucose to achieve selective metal recovery	96%, 97% and 93% of nickel, cobalt and lithium are recovered, and citric acid can be reused up to 5 times dosage	Low pulp density and high reductant
Chen et al. (2017)	Phosphoric add and hydrogen peroxide are used for leaching	Over 99% cobalt and lithium are leached and separated in a single leaching step	Precipitation needed for lithium ions in the solution
Ku et al. (2016)	Reductive ammonia leaching using ammonia, ammonium sulfite and ammonium carbonate	Cobalt, nickel and copper are fully leached out selectively, while manganese and aluminium are hardly leached	Lithium is neglected in the procedure

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Reference	Description	Findings	Limitations
Zheng et al. (2017)	Reductive ammonia leaching of metals from spent LIBS	Nickel, cobalt and lithium are selectively leached, their selectivity in the final solution is over 98%	Low pulp density and long leaching period
Horeh et al. (2016)	Fungal bioleaching of spent LIBs using <i>Aspergillus réger</i> produce citric add	Fungal bioleaching extend the list of target metals and their leaching rates compared to other bioleaching	Extra long leaching period compared to acid leaching

Figura 11. Artículos publicados sobre la mejora de las tecnologías de recuperación (Descripción/Resultados/Limitaciones) (F. Gu et al., 2017) [2]

Dicho esto, sobre la base del análisis de las prácticas actuales de eliminación, hay tres aspectos que requieren mayor atención para lograr un reciclaje sostenible: 1) la separación eficiente para reducir el uso de ácido; 2) la lixiviación selectiva para lograr una separación efectiva; 3) la ampliación de los materiales considerados.

En cuanto al proceso de lixiviación ácida, el aspecto 1) y sobre el que hemos trabajado minimizándolo con el uso de procesos electroquímicos, éste contribuye a una parte muy importante del impacto medioambiental total en una planta de reciclaje a través de procesos hidrometalúrgicos de RAEE¹⁴ (Iannicelli-Zubiani et al., 2017) [3]. Por lo tanto, reducir la cantidad de ácido utilizado ha contribuido a mejorar el rendimiento medioambiental del proceso y con ello de la metodología de reciclaje.

A continuación, subrayamos los agentes utilizados para realizar la comparación entre procesos actuales y metodología RECIBAT.

1. Reducción del impacto ambiental: reactivos de lixiviación

En la mayoría de los artículos y estudios publicados, para conseguir altos rendimientos de recuperación de metales se recurre al uso de ácidos fuertes en concentraciones entre 1 a 5M (H₂SO₄, HCl, HNO₃, etc), agentes reductores y altas temperaturas (de 60 a 95°C), véase Tabla 8 (Ref: Meshram et al., 2020, tabla 5).

¹⁴ Iannicelli-Zubiani, Elena Maria, Giani, Martina Irene, Recanati, Francesca, Dotelli, Giovanni, Puricelli, Stefano, Cristiani, Cinzia, 2017. Environmental impacts of a hydrometallurgical process for electronic waste treatment: a life cycle assessment case study. J. Clean. Prod. 140, 1204e1216.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Composition (Wt.%)	Lixiviant	Leaching Parameter			Recovery %				References
		Time (min)	Temp (°C)	S/L (g/L)	Co	Li	Mn	Ni	
LiCoO ₂	1 M HNO ₃	-	75	10-20	95	95	-	-	Lee and Rhee, 2003
LiCoO ₂	4 M HCl	60	80	20	97	97	98	97	Wang et al., 2009
Co=20.56 Li=3.43 Mn=12.3 Ni=0.72	5 M HCl	70	95	10	99	98	-	-	Guzolu et al., 2017
Co=35.8 Li=6.5 Mn=11.6 Ni=10.06	1 M H ₂ SO ₄	240	95	50	66.2	93.4	50.2	96.3	Meshram et al., 2015b
Co=6.43 Li=4.37	1 M H ₂ SO ₄ + 15% H ₂ O ₂	60	60	40	94.07	98.1	-	-	Latif and Ahmed, 2016
Li=4.8 Co=41.5 Mn=2.1	2% H ₃ PO ₄	60	90	8	99	88	-	-	Pinna, et al., 2017
LiCoO ₂	15% HF	120	75	20	98	80	-	-	Suarez et al., 2017
Co=25.83 Li=8.31 Mn=26.2 Ni=14.41	2 M H ₂ SO ₄ +10% H ₂ O ₂	-	70	33.3	98.5	99.8	98.6	98.6	Chen and Ho, 2018

Tabla 8. Condiciones de trabajo de distintos artículos publicados sobre lixiviación con ácidos inorgánicos (Meshram et al., 2020).

De la tabla anterior, el estudio con mejores resultados es el de Chen and Ho., 2018 [4] que emplea para la lixiviación una concentración de ácido sulfúrico de 2M y 10% de peróxido de hidrógeno en condiciones de temperatura del 70°C y 90 min¹⁵.

Se consultaron también, varios estudios centrados en la lixiviación con ácidos orgánicos por considerar procesos más ecológicos, ya que algunos como el acético, el ascórbico o el málico no son contaminantes, son biodegradables y fácilmente reciclables (Jadhay and Hocheng., 2012) [5].

La mejor opción para tratar las LIBs es con ácido cítrico con peróxido de hidrógeno a altas temperaturas (Golmohammadzadeh et al., 2018) [6]. La adición de un agente reductor permite alcanzar mayores tasas de lixiviación; permite pasar de eficiencias de un 50% a un 99% para el Li y de un 20% a un 90%

¹⁵ Mossali, Picone, Gentilini, Rodríguez, Pérez, Colledani., 2020. Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110500>

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

para el Co. Sin embargo, dichos agentes reductores son caros, no reutilizables en su mayoría y contaminantes para el medio ambiente (Li et al., 2013) [7].

Mediante la lixiviación electroquímica, se ha conseguido reducir la concentración necesaria de ácido sulfúrico a 0,5 M y se ha descartado el uso de peróxido de hidrógeno; por lo que el impacto ambiental debido a los reactivos se ha reducido considerablemente.

Por otra parte, la temperatura de trabajo no supera los 50 °C alcanzándose eficacias de lixiviación entorno al 99% para el Ni, el Co y el Li.

Referencia	Composición (Wt.%)	Reactivo lixivante	Leaching Parameter			Recuperación %		
			Tiempo (min)	Tª (°C)	S/L (g/L)	Ni	Li	Co
Chen and Ho., 2018	Co=2,83 Li=8,31 Mn=26,2 Ni=14,41	2 M H ₂ SO ₄ + 10% H ₂ O ₂	90	70	33.3	98.6	99.8	98.5
Metodología RECIBAT lixiviación	Co=2,61 Li=2,02 Mn=44,5 Ni=9,66	0,5 M H ₂ SO ₄	180	50	15.3	99.9	99.9	99.9

Tabla 9. Comparación proceso hidrometalúrgico bibliografía con metodología RECIBAT, lixiviación

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

2. Reducción del impacto ambiental: energía

Desde un punto de vista energético, Romare and Dahllöf (2017) [8], indica en los procesos hidrometalúrgicos la etapa más exigente energéticamente se debe al consumo de electricidad en calefacción de procesos y materiales de apoyo.

	/kg battery				
	Dismantling	Cell separation	Cathode separation	Hydro-processing	Total
g CO₂-eq	234	586	213	1461	2494
Energy					
Main impact from	Transport Steel and Al recycling	Cu recycling, washing, burning of separator	Electricity	Supporting materials and electricity	
g CO₂-eq credit	-1966	-325	-269	-970	-3530
Energy					
Materials recovered	Stainless Steel and plastics	Copper and aluminium	Aluminium	Cobalt, Nickel	
Net CO₂-eq	-1732	261	-55	491	2494
Energy					-(16-28)MJ

Tabla 10. Gastos energéticos en CO₂-eq de las diferentes etapas del reciclaje hidrometalúrgico de una planta piloto Romare and Dahllöf., 2017 [8] ; Buchert et al., 2011b [9]

La electro lixiviación permite trabajar a temperaturas más reducidas que la lixiviación química (50°C frente a 70°C) ver Tabla 11, aunque se ha constatado que el tiempo necesario es mayor (180 frente a 90 min).

Para realizar cálculos y una comparación entre los procesos actuales, básicamente se ha considerado el proceso hidrometalúrgico por su similitud en cuanto a insumos, con la metodología RECIBAT se ha considerado una composición en base a los materiales catódicos utilizados en las referencias consultadas y con ello los metales a recuperar, y se han relacionado con las eficiencias obtenidas en ensayos de paquetes PT5 y PT6. Desde el punto de vista económico, se ha hecho un estudio del coste del reactivo comparando las condiciones consideradas óptimas (0,5 M, 50°C, 3h 200 A/m²) con el de Chen and Ho (2018) (2M + 10% H₂O₂ 70°C 90 min).

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Reactivos	Concentración	Temperatura	Coste reactivos/ t lámina
H ₂ SO ₄	0,5 M	50°C	20,542.81 €
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	2 M	70°C	22,365.08 €

Tabla 11. Coste de reactivos condiciones propuestas frente a condiciones de bibliografía

Como se adelantó en el punto 3.1, se ha estudiado la viabilidad de la implementación de ensayos en repetidos ciclos sobre el mismo lixiviante y con material catódico (lámina) con el fin de aumentar la relación S/L trabajado. De esta forma no solo se aumenta la relación solido/solución lixiviante, reduciendo la merma del medio ácido, si no que se puede alcanzar una mayor concentración de metales en el lixiviado final lo que parece ventajoso una vez identificado y validado el posterior protocolo de recuperación. Así, se reduce la cantidad necesaria de reactivo (y por ende el coste) ya que al inicio de cada nuevo ciclo sólo se añade la cantidad de reactivo nuevo necesario para mantener las condiciones de pH elegidas, compensando el volumen del medio sustraído por evaporación y toma de muestras, y la eficiencia en la lixiviación por las reacciones paralelas producidas durante el proceso electroquímico.

A continuación, se expone en la Tabla 12 y Figura 12. las concentraciones alcanzadas en sucesivos ensayos de lixiviación, 3 ciclos, utilizando en mismo licor con pequeños refuerzos de ácido (16 /80 ml).

S/L (g/L)	Ni (ppm)	Li (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Al (ppm)
1,54	197,975	40,300	45,175	289,250	83,100
7,86	755,000	85,000	158,125	845,000	32,425
9,63	1258,750	220,000	276,500	1965,000	98,150
15,3	2022,500	425,000	445,250	2575,000	187,825

	S/L (g/L)	Ni (ppm)	Li (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Al (ppm)
1er ciclo	8	755,000	85,000	158,125	845,000	32,425
2o ciclo	15	1258,750	220,000	276,500	1965,000	98,150
3er ciclo	25	2022,500	425,000	445,250	2575,000	187,825

Tabla 12. Concentraciones experimentales de los ensayos en ciclos (en ppm)

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

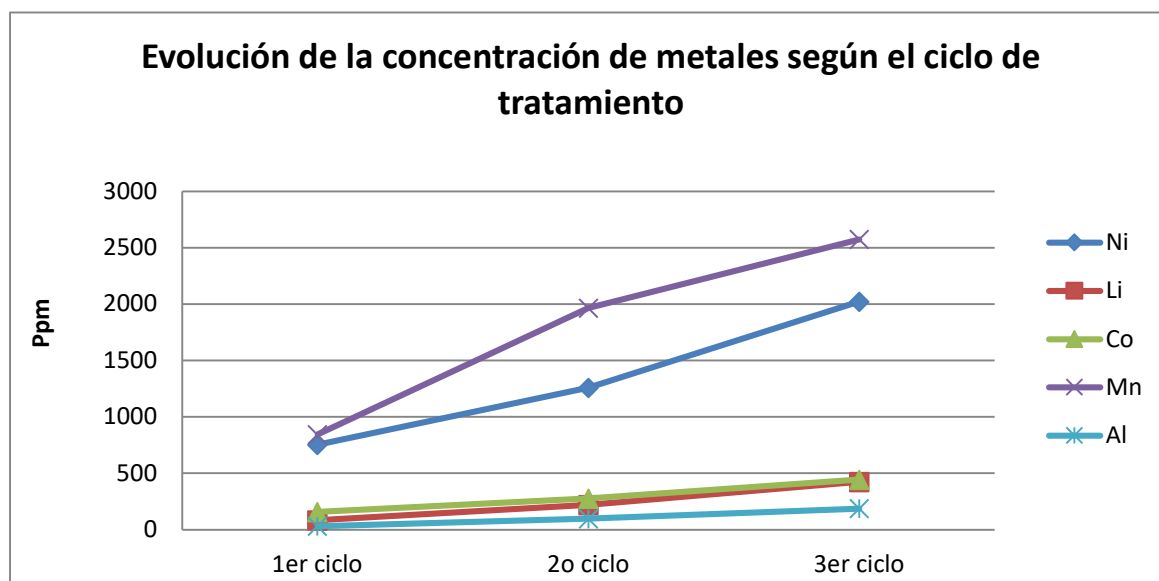


Figura 12. Concentraciones de los metales presentes en el lixiviado al final de cada ciclo

Aunque durante los sucesivos ensayos la acidez del licor se mantuvo bastante constante se requieren aportaciones de ácido nuevo cada tratamiento para reponer volumen ($VT = 70$ ml) y cubrir los electrodos por pérdida de volumen durante el ensayo debido a la extracción para muestreos y evaporación por la temperatura.

Se podría aumentar la relación S/L y concentrar más, pero dependiendo de la tecnología o protocolo a aplicar para la separación de Ni de Co puede no ser la mejor opción, concentraciones elevadas saturarían las resinas de intercambio iónico (Lewatit TP 272) no siendo practicable la separación por ello, aunque es viable trabajar con relaciones S/L mayores dejamos en 15,3 g/L el proceso.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

4 Alcance, colaboradores y público objetivo.

Las empresas que han colaborado en el proyecto y en el presente paquete de trabajo han sido; José Jareño, S.A., Sucesores de Leonardo García, S.L., y Tecnicartón S.L. Las empresas citadas como colaboradoras directas junto con las recogidas en los siguientes CNAE's de la CV son el colectivo al que se dirigen principalmente los trabajos realizados y por tanto a los que se les ha informado de los resultados obtenidos en los diferentes paquetes de trabajo, a través de mailing con Circular técnica de los trabajos realizados, noticias publicadas en los periódicos boletín de actualidad de AIDIMME, video de transferencia de resultados del proyecto RECIBAT publicado en YouTube y la difusión hecha a través de la feria ECOFIRA 2023.

CNAE

1721. Fabricación de papel y cartón ondulado; fabricación de envases y embalajes de papel y cartón
2611. Fabricación de componentes electrónicos
2720. Fabricación de pilas y acumuladores eléctricos
3822. Tratamiento y eliminación de residuos peligrosos
3831. Separación y clasificación de materiales
3900. Actividades de descontaminación y otros servicios de gestión de residuos
4677. Comercio al por mayor de chatarra y productos de desecho

5 Acciones de difusión y transferencia.

Todas las acciones de difusión se recogen en el entregable de difusión 2.1, así mismo las acciones de transferencia se recogen en el entregable 3.1.

6 Resumen y conclusiones.

La metodología de lixiviación desarrollada y las condiciones elegidas para la lixiviación de baterías presentan claras ventajas frente a las propuestas por los artículos existentes (2022) en procesos hidro y pirometalúrgicos.

“RECIBAT” - METODOLOGÍA PARA RECICLAJE SOSTENIBLE DE METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS DE LITIO

Se ha conseguido reducir la cantidad de reactivo necesario, reduciendo así el coste y el impacto medioambiental. También se ha logrado disminuir el consumo energético trabajando a temperaturas más bajas. Aunque no se consigue una extracción selectiva para todos los metales si se sientan las directrices para seguir con esta línea de trabajo.

Por otra parte, el Reglamento 2020/353 UE para el 2030 establece eficiencias de reciclaje de elementos activos de las baterías puestas en el mercado (ej. 70 %Li , 95 % Ni). Ello significa que existe una clara necesidad de reducir dependencia suministro de MP y aumentar eficacia en el uso sostenible de materias primas fundamentales. U E (COM(2020) 474.

7 Anexos y bibliografía.

El material y referencias bibliográficas utilizadas en este entregable han sido indicados durante todo el documento en los pies de las páginas donde aparecen dichas referencias.