

2020

ENTREGABLE



Difusión

Transferencia de resultados

Proyecto "ZEWASTREND"

ZERO EMISIONES EN PLANTAS DE PROCESADO DE RESIDUOS

Número de proyecto: 22000002

Expediente: IMAMCC/2020/1

Duración: Del 01/01/2020 al 31/12/2020

Coordinado en AIDIMME por: OYONARTE ANDRES, SILVIA

Línea de I+D: **ECONOMÍA CIRCULAR**



**GENERALITAT
VALENCIANA**

ivACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

ÍNDICE

1. Objetivos.....	3
2. Actividades realizadas	3
3. Metodología	4
4. Desarrollo del trabajo.....	6
5. Resultados obtenidos. Conclusiones.....	51
6. Medidas de información, publicidad y difusión realizadas	53
7. Anexos. Identificación de proveedores de tecnologías.....	54

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

1. Objetivos

En el proyecto Zewastrend se han desarrollado dos líneas de trabajo siendo los objetivos, el diseño de propuestas para alcanzar Zero emisiones en plantas de tratamiento de residuos de envases plástico y la identificación y análisis técnico-económico de sistemas de gestión para el reciclaje de baterías de Li.

2. Actividades realizadas

Las actividades realizadas durante 2020 en este proyecto se muestran en la siguiente tabla.

Actividad	Nombre	Período de realización durante 2020
1	Estudio de las técnicas de reciclaje de envases y residuos de envases de plástico	01/01-15/03
2	Estudio del estado del arte características de los vertidos generados en operaciones de lavado y reciclado de envases de plástico.	16/03-31/05
3	Identificación de tratamientos aplicados a los vertidos generados en los procesos de reciclado mecánico de residuos de envases de plástico.	01/06-15/09
4	Identificación de técnicas de tratamiento de residuos líquidos con elevada carga orgánica y materia orgánica refractaria.	16/09-15/11
5	Selección del sistema más sostenible para el tratamiento de residuos de envases de plástico.	16/11-15/12
6	Identificación de proveedores de tecnologías para el tratamiento de residuos de envases de plástico.	01/12-31/12
7	Estudio del arte sobre los actuales sistemas para el reciclaje de baterías de Li,	01/06-15/09
8	Análisis de los sistemas de reciclaje de baterías de Li según criterios técnico, económico y medioambiental	16/09-15/11
9	Identificación de alternativas de mejora para incrementar la sostenibilidad del reciclaje de las baterías de Li	16/11-31/12
10	Difusión del proyecto.	01/12

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

3. Metodología

Proyecto: Zero emisiones en plantas de tratamiento de residuos de envases plástico.

Palabras clave: Reciclado plástico; Tratamiento mecánico; Evapoxidación; Gestor residuos; Chemical recycling; Mechanical recycling; Polymers; Solid plastic waste; Factory and trade waste; Recycle; Reuse,

El objetivo del estudio ha sido la identificación y análisis de tecnologías para alcanzar el vertido cero en plantas de tratamiento y lavado de envases peligrosos. Los trabajos, artículos y guías consultadas han sido buscados usando Google y Google Scholar con un número de palabras clave en cuatro áreas diferentes:

1. Técnicas de reciclaje de envases y residuos de envases de plástico.
2. Características de los vertidos generados en operaciones de lavado y reciclado de envases de plástico.
3. Tratamientos aplicados a los vertidos generados en los procesos de reciclado mecánico de residuos de envases de plástico.
4. Técnicas de tratamiento de residuos líquidos con elevada carga orgánica y materia orgánica refractaria.

La mayoría de artículos encontrados en Google Scholar en las áreas trabajadas están relacionados con los **procesos químicos de reciclaje de plásticos**¹, con citas de expertos publicadas en varias revistas científicas. Sin embargo, también hay extractos de trabajos y tesis reseñadas, así como en algunos casos guías e informes emitidos por institutos y empresas del sector de gestión y tratamiento de residuos. Se ha incluido en la búsqueda y compilación los trabajos publicados en castellano e inglés. Se investigó acerca de qué se hacía y qué tecnologías se utilizaban para el tratamiento de residuos líquidos procedentes de procesos de reciclaje, así como empresas comercializadoras de tecnologías de tratamiento en España y el resto de Europa.

Una vez identificados los artículos y trabajos se estudiaron los abstract y resúmenes para clasificar los textos en las diferentes áreas trabajadas. Aproximadamente una cuarta parte de los textos ha sido total o parcialmente revisados y estudiados.

¹ Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Proyecto: Identificación y análisis técnico-económico de sistemas de gestión para el reciclaje de baterías de Li.

El objetivo del trabajo ha sido el estudio del arte de los procesos de reciclado de las baterías de iones de litio. La finalidad del trabajo es identificar sinergias entre residuos con los que contribuir a mejorar la sostenibilidad de los actuales procesos de reciclaje de las baterías. Los trabajos, artículos y guías consultadas han sido buscados usando Google y Google Scholar con un número de palabras clave en cuatro áreas diferentes:

5. Generación y recolección de baterías de iones de litio: "Recogida de baterías de iones de litio".
6. Reutilización de las baterías de iones de litio: "Baterías de iones de litio de segunda vida"
7. Reciclaje de baterías de iones de litio: incluyendo el reciclaje de baterías de iones de litio, el reciclaje de baterías para vehículos eléctricos.
8. Análisis del ciclo de vida de las baterías de iones de litio: "Evaluación del ciclo de vida de las baterías de iones de litio".

Se ha hecho una revisión del estado del arte de la reutilización y el reciclaje. Los artículos encontrados en Google Scholar coinciden con los artículos de investigación más referenciados y publicados en varias revistas científicas. Por otra parte, también aparecen extractos de libros de texto científicos, así como, en algunos casos, informes publicados por institutos y las empresas de investigación.

Una vez identificados los artículos, se han estudiado los resúmenes para clasificar los textos en diferentes subáreas dentro de sus respectivas áreas. Aproximadamente una tercera parte de los textos han sido total o parcialmente revisados para su posterior estudio.

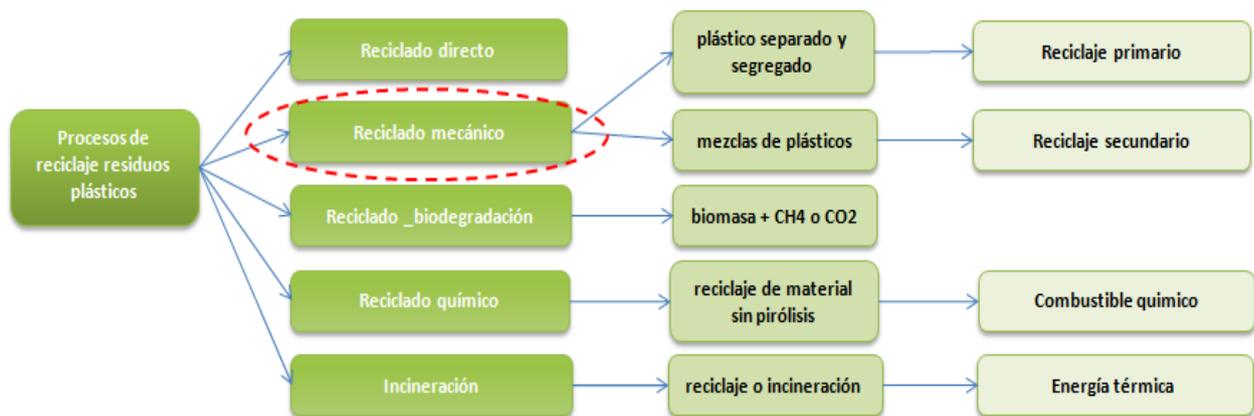
Google también se ha utilizado para identificar proyectos de la Unión Europea finalizados y en curso y, proyectos desarrollados en Canadá y los Estados Unidos

4. Desarrollo del trabajo

Actividad 1. Estudio de las técnicas de reciclaje de envases y residuos de envases de plástico

Las formas de reciclado de los envases y residuos de envases de plástico pueden seguir diferentes rutas, los procesos más comunes serían; el reciclaje directo, el reciclaje mecánico, el reciclaje químico, la recuperación de energía y el reciclaje por biodegradación. El esquema de la **Figura 1** muestra las diferentes vías de procesamiento de los residuos plásticos.

Figura 1. Procesos de reciclaje de plásticos, modificado respecto Advanced Materials Research Vol. 660 (2013) pp 90-96 Quanguo He et al. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.660.90



El método más común para el reciclaje de residuos plásticos es el **reciclaje mecánico** (Al-Salem et al., 2009). Consiste en una serie de operaciones mecánicas como son la recogida, clasificación, lavado, trituración, secado y extrusión (Lin et al., 2014) con el objetivo de obtener un producto con características similares al material original.

A continuación se describen los procesos de reciclaje de plástico más comunes:

Reciclaje directo

El reciclaje directo solo es posible aplicarlo a los envases y consiste en la reutilización directa del envase después de su limpieza. El proceso² técnicamente es el siguiente: clasificación y selección, lavado ácido, lavado cáustico, esterilización, lavado inmersión en bisulfito de sodio, lavado, lavado con agua destilada, secado, reutilización.

² A.K. Panda, R.K. Singh and D.K. Mishra: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14(1) (2010), 233-248.

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Este método es proporcionado principalmente a contenedores grandes (< 1000 L) que son de material duro, liso, con geometrías fáciles de limpiar, como GRG y contenedores de mayor volumen.

Reciclaje químico

Este tipo de reciclaje tiene aplicación sobre residuos plásticos heterogéneos y contaminados cuando la separación no resulta ni económica ni completamente viable desde el punto de vista técnico.

El reciclado químico consiste en la despolimerización de los plásticos en monómeros o materias primas de bajo peso molecular, que puedan ser empleados para obtener nuevos polímeros. En este tipo de reciclado no es necesaria la selección, pudiéndose tratar fácilmente mezclas de residuos plásticos reduciendo así los costes de selección. Existen varios procesos de reciclado químico como son la pirólisis, la hidrogenación y la gasificación.

○ Pirólisis

Consiste en someter al polímero a altas temperaturas (400 – 800 °C) en ausencia de oxígeno. A estas temperaturas, los residuos se transforman en gases, líquidos y cenizas sólidas denominadas “coque” (Brandrup et al., 1995). Esta descomposición se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas y procesos de transferencia de materia y calor.

Con la pirólisis se pueden obtener productos secundarios, en función de la tecnología utilizada, un ejemplo de este proceso es la producción de combustible sintético para motores de ciclo diésel a partir de residuos plásticos.

○ Hidrogenación

Los plásticos, se acepta hasta un 10 % de PVC, son tratados con hidrógeno y calor, se opera a 150-300 bar y 470 °C en atmósfera de hidrógeno, dando un producto con una composición entorno al 60% de parafinas, 30% de nafta, 9% de aromáticos y 1% de olefinas. Las cadenas poliméricas son rotas y convertidas en un petróleo sintético que puede ser utilizado en refinerías. Para mejorar la eficiencia del proceso se pueden utilizar catalizadores que facilitan el craqueo obteniendo productos más alifáticos.

Gasificación

Consiste en la transformación del polímero en una mezcla gaseosa (hidrógeno y monóxido de carbono) mediante la oxidación parcial con aplicación de calor. La gasificación, se realiza en condiciones más severas que las de la pirólisis, 960 °C y 60 bar, para obtención de gas de síntesis convertible en metanol.

Incineración. Recuperación energética

La incineración es un método aconsejable en el caso de tener plásticos que estén muy deteriorados, sucios o mezclados con otros materiales difíciles de separar. Lo importante para una buena valorización es que los materiales a gestionar tengan elevado poder calorífico. El contenido energético de los plásticos, es comparable al del petróleo para calefacción (Kumar et al., 2011),

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

respectivamente 42,3 MJ/l y 43,3 MJ/kg y por lo tanto, se puede considerar como una fuente de energía barata al utilizarlos como combustibles secundarios.

Otro beneficio del proceso es la reducción³ del volumen del residuo pudiendo alcanzar hasta el 95%. Los residuos de combustión tienen un menor volumen, alta densidad, son estables y fáciles de desintegrar y asimilar por el suelo. El proceso de incineración es sencillo, sin necesidad de tratamiento previo, los residuos pueden ser introducidos directamente en los hornos, ahorrando recursos humanos y obteniéndose energía reutilizable. Sin embargo, la incineración de plásticos introduce la necesidad de considerar medidas avanzadas de control de la contaminación altamente reguladas por la Directiva de la UE sobre la incineración de residuos peligrosos⁴. Por todo ello, la recuperación energética de los residuos plásticos produce dioxinas y furanos, tóxicos y nocivos que debe ser controlados y monitorizados.

Reciclaje por biodegradación.

Los plásticos biodegradables pueden ser descompuestos por microorganismos en el medio ambiente aunque los polímeros empleados actualmente no alcanzan una degradación completa en CO₂ y H₂O. El principio básico es que los microorganismos descomponen los organismos muertos para producir CO₂ y humus, y luego el CO₂ y el humus tienen efecto lixiviante sobre el plástico.

En los plásticos los microorganismos más importantes son las bacterias y los hongos pudiendo actuar de diferentes formas para la descomposición del material; efecto biofísico, con crecimiento bacteriano para causar el daño estructural del material, efecto bioquímico, microorganismos que actúan sobre el polímero, acción directa de enzimas microbianas que destruyen, oxidan y finalmente descomponen los monómeros que componen el plástico⁵.

4.1.2 Proceso de reciclaje mecánico

En un proceso de reciclado de materiales todos los pasos requieren atención, en el reciclado mecánico del plástico requieren especial atención las etapas preliminares de separación, clasificación y lavado.

Los envases y residuos plásticos de post-consumo generalmente se encuentran contaminados con tierras, grapas, adhesivos, etc y deben ser limpiados en un proceso que garantice un material descontaminado y apto para ingresar en la cadena de extrusión y procesamiento.

El proceso de lavado es simple, pero no es fácil de llevar a cabo de manera eficiente. Factores a tener en cuenta es este proceso son: temperatura, tiempo de lavado, naturaleza mecánica del proceso

³ C.Q. Fang, S.S. Zhou, M.R. Zhang, S.J. Zhao, X. Wang and C.Z. Zheng: J. Vinyl & Additive Technology, 15(3) (2009), 199-203.

⁴ Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de diciembre de 2000, relativa a la incineración de residuos.

⁵ M.M. Reddy, M. Deighton, R.K. Gupta, S.N. Bhattacharya and R. Parthasarathy: J. Applied Polymer Sci. 111(3) (2011), 1426-32.

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

(agitación), la razón de lavado (relación sustrato y cantidad de agua de lavado), así como el grado y tipo de contaminación del material.

Dado que la materia prima con la que se trabaja es muy heterogénea debido a los diferentes usos que se le haya podido dar, los contaminantes que se transferirán al agua también lo serán. Es por esta razón que los residuos de plástico discurren por diferentes posiciones de lavado.

Generalmente son dos etapas de lavado siendo la primera con agua y la segunda llevar o no productos químicos y temperatura, para favorecer la eliminación de la suciedad adherida a la superficie.

- La etapa de **lavado en frío o prelavado**, consiste en “suavizar” la suciedad adherida en el plástico, para lo que se requiere tiempo o una intensa agitación. Esta etapa se lleva a cabo en tanques de gran volumen, cerrados o abiertos, a temperatura ambiente y, el tiempo de residencia depende del grado de contaminación.

Figura 2. Línea de reciclaje compuesta por una etapa de trituración y una etapa de lavado. Fuente: PLASMAQ, 2010



- La **segunda etapa de lavado o lavado químico**, favorece la eliminación de impurezas que quedan tras el lavado en frío. Se aplica con agitación que genera una alta turbulencia entre el material y el medio de lavado produciéndose un efecto de fricción entre los plásticos. La agitación mecánica mantiene el medio homogéneo y ejerce un cizallamiento necesario para remover, disolver y solubilizar la contaminación adherida.

La solución que se utiliza en este proceso se encuentra generalmente a temperatura (60-80 °C) y tiene un alto contenido en sosa cáustica y/o agentes tensoactivos, por lo que el agua residual es altamente contaminante.

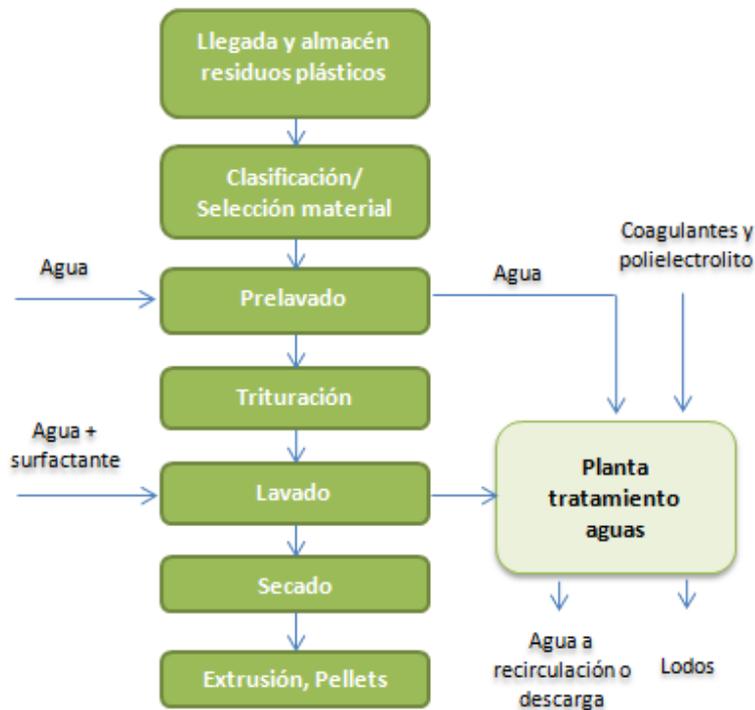
El baño debe ser vaciado periódicamente debido a la acumulación de partículas de suciedad retiradas y a la reducción del contenido del reactivo de limpieza. Para saber cuándo está agotada la sosa y por consiguiente se necesita un cambio de agua en el baño, se puede instalar un medidor de conductividad que indique el grado de sosa residual en cada momento y, consecuentemente el momento en el que éste debe sustituirse.

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

En ocasiones el proceso incluye una **etapa de aclarado**, en el que se introduce el material en un baño de agua fría para su aclarado y eliminación total de restos de detergente.

Un diagrama de flujo con identificación de los vertidos generados en el proceso de reciclaje mecánico se indica en la Figura 5.

Figura 3. Proceso reciclaje mecánico con identificación de vertidos generados. Fuente: propia



Detergentes usados en el lavado

No existe un agente de lavado específico para lavar los residuos plásticos siendo a nivel industrial el hidróxido sódico y los detergentes sintéticos, a base de lauril éter sulfato de sodio, los más usados. La cantidad usada dependerá del grado de suciedad, dosis habitual 0,5 g de agente de lavado por kg de agua (Bordonalli, 2009).

Dado que las poli olefinas (HDPE, PP) y el PET tienen características diferentes, las condiciones utilizadas durante el proceso de lavado también difieren entre sí. Específicamente para el PET, y para favorecer su posterior procesamiento se requieren condiciones más agresivas en las segundas etapas de lavado a fin de maximizar la eliminación del adhesivo (Sanko, 1999).

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Actividad 2. Caracterización de corrientes residuales generadas en un proceso de lavado y reciclado de envases de plástico.

En los procesos de reciclaje (PP, PET, PE, PVC) se utiliza agua para la limpieza del material así como para la separación por flotación de componentes que no interesan. Este agua, transcurrido un determinado número de ciclos de limpieza debe ser renovada para satisfacer criterios de calidad del lavado y, acondicionada previo vertido para cumplir con la normativa así mismo de calidad del vertido.

La carga de estas aguas está estrechamente relacionada con la procedencia del residuo. Si la materia prima proviene de recogida selectiva está razonablemente libre de suciedad mientras que la que proviene de basura en masa (balas de plástico) está mucho más sucia. En el caso de envases, la contaminación dependerá del producto que hayan contenido, disolventes, productos tóxicos, fitosanitarios, etc.

Obviamente, esta suciedad al procesar los residuos, pasa al agua incrementando sensiblemente la contaminación de ésta que requerirá de caracterización y en base a la normativa o la finalidad para la que se destine, de tratamiento más o menos complejo y/o acondicionado.

La características y carga del agua procedente del lavado va depender de varios factores los mínimos son; la suciedad, material y procedencia del plástico, la relación m^3 de agua de lavado utilizada/kg de plástico y las condiciones de la operación de lavado (temperatura, uso de detergentes, etc). Es por ello que las calidades del agua a procesar antes de vertido pueden encontrarse en un amplio rango respecto algunos parámetros y el tratamiento debe de ser específico para cada instalación.

En base a la revisión realizada en el lavado de residuos plástico de post-consumo se utilizan entre 10-15 m^3 agua /kg de residuo⁶. Aplicando dos etapas de lavado (prelavado a temperatura ambiente y lavado entre 60 – 75 °C con NaOH u agente detergente) entre el 5 y el 10% de los contaminantes y materiales extraños son descargados en el fondo de los tanques de lavado y sedimentación pero una parte sustancial permanece en suspensión en el agua, no pudiendo ser vertida directamente ni a colector ni a cauce público.

A continuación se muestran caracterizaciones de las aguas procedentes de las etapas de lavado, según diferentes autores.

Caracterización en planta de reciclaje de PET

El lavado de PET requiere de etapa de pre lavado y lavado con NaOH. Las escamas de PET se dejan reposar en un baño con aditivos químicos a una temperatura de unos 80 °C. El baño debe ser vaciado periódicamente debido a la acumulación de partículas de suciedad retiradas y a la conductividad eléctrica.

⁶ Perrone, C., 1988. Operating experience in a washing plant for recycled LDPE film production. Resour. Conserv. Recycl. 2, 27-36. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(88\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0921-3449(88)90034-1)



“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Este último parámetro es el que marca cuando el agua ya no es apta para el lavado y, consecuentemente, indica el momento en el que ésta debe sustituirse.

Tabla 1. Caracterización aguas procedentes planta reciclaje de PET utilizando agua para la limpieza del plástico y separación de contaminantes por flotación. Fuente: Pellerin, 2007 y Santos, 2005.

Parámetro	Pre lavado + lavado,	Pre lavado ambiente	Lavado químico
	Fuente: Pellerin ¹	Fuente: Santos ²	
DQO (mg/l)	5806	315 - 884	750 – 983
MES (mg/l)	1677	345 - 638	732 – 1136
Aceites y grasas (mg/l)	296	23 - 122	20 – 96
Sólidos totales (mg/l)		660 -1310	5180 – 5455
pH	6-8	7	11,9
E. coli (10 ⁶ NMP 100 ml ⁻¹)		36 - 3715	9 – 113
Pb (mg/l)		0,06-0,14	0,80-1,84
Fe (mg/l)		4,75 – 8,06	6,73 – 7,86

¹ Caracterización aguas procedentes planta reciclaje de PET utilizando agua para la limpieza del plástico y separación de contaminantes por flotación. (Fuente: Pellerin V. Gestión integral de los residuos generados en una planta de reciclaje de PET, 2007).

² Characterization of effluents through a typical plastic recycling process: An evaluation of cleaning performance and environmental pollution. Resour. Conserv. Recycl. 45, 159-171. Santos A.S.F., Teixeira, B.A.N., Agnelli, J.A.M., Manrich, S., 2005. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2005.01.011>

Caracterización en planta de reciclaje de HDPE

Para material HDPE utilizando condiciones de tres litros de agua /kg de residuo reciclado, dos etapas de lavado; prelavado con reutilización de agua tras proceso de coagulación/floculación y surfactantes, y lavado a temperatura ambiente la caracterización se muestra en la Tabla 4.

Tabla 2. Caracterización aguas procedentes planta reciclaje de HDPE. Fuente Bordonalli, 2007

Parámetro	Concentración media	Concentración máxima
	Fuente: Bodornalli ¹	
DQO (mg/l)	4757	7330
DBO5 (mg/l)	2094	3543
MES (mg/l)	4757	21500
pH	7,1	7,9
Conductividad (µS/cm)	10601	18770
Aceites y grasas(mg/l)	76	227
Surfactantes (mg/l)	40	84

¹ BORDONALLI, A.C.O. Reúso de água em indústria de reciclagem de embalagens plásticas: aspectos econômicos e ambientais em modelode escala real. 198 p. Tese (Doutorado em Saneamento e Ambiente) –Facultad de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Caracterización en planta de reciclaje de PE film

Para material de PE utilizando dos etapas de lavado, prelavado a temperatura ambiente y lavado a 60 °C y NaOH en proporción sólido-líquido 1:10⁷ en las Tablas 5 y 6 se muestra la caracterización, con y sin decantación previa, de los residuos líquidos generados.

Caracterización de los efluentes de lavado de PE con prelavado a temperatura ambiente y lavado a 60 °C o 60 °C y NaOH, sin decantación previa.

Tabla 3. Caracterización de aguas procedentes del lavado de PE con prelavado a temperatura ambiente y lavado a 60 °C o 60 °C y NaOH, sin decantación previa.

Parámetro	Soto 2018 ⁸ , Soto 2020 ⁹ , Bordonalli ¹⁰		
	Pre lavado ambiente	Lavado 60 °C	Lavado 60 °C + NaOH
DQO (mg/l)	1509	1964 -2007	8927
DBO5 (mg/l)	527	577	3184
MES (mg/l)	1060	960	6830
Sólidos totales (mg/l)	3071	3240 - 6240	10300
pH	7,52	6,24 - 7,61	>13
Conductividad (µS/cm)	448	501 -2770	>15000
TDS (mg/l)	287,0	321,3	-
Cloruros (mg/l)	81,7	110,7	633,3
Nitrógeno orgánico (mg/l)	24,3	35,3	145,7
Fósforo (mg/l)	6,3	7,0	23,0
Aceites y grasas (mg/l)	23 - 122	-	20- 96

Tabla 4. Caracterización del clarificado del efluente de lavado de PE con prelavado a temperatura ambiente y lavado a 60 °C o 60 °C y NaOH, con decantación previa.

Parámetro	Soto 2018 ¹¹ , Soto 2020 ¹² , Bordonalli ¹³		
	Pre lavado ambiente	Lavado 60 °C	Lavado 60 °C + NaOH
DQO (mg/l)	760	1029	4945

⁷ Este reactivo es uno de los más utilizados en plantas de reciclaje mecánico de materiales como PET, PP (Hossain y Mozumber,2018), o HDPE (Santana y Gondim, 2008).

⁸ Soto et al., 2018.A real case study of mechanical recycling as an alternative for managing of polyethylene plastic film presented in mixed municipal solid wast.

⁹ Soto et al 2020. Novel pre-treatment of dirty post-consumer polyethylene film for its mechanical recycling. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.044>

¹⁰ Bodornalli et al., 2009. Reúso de água em indústria de reciclagem de plástico tipo PEAD

¹¹ Soto et al., 2018.A real case study of mechanical recycling as an alternative for managing of polyethylene plastic film presented in mixed municipal solid wast.

¹² Soto et al 2020. Novel pre-treatment of dirty post-consumer polyethylene film for its mechanical recycling

¹³ Bodornalli et al., 2009. Reúso de água em indústria de reciclagem de plástico tipo PEAD



“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

DBO5 (mg/l)	390	438	2302
pH	7,77	7,69	>13
Conductividad (µS/cm)	438	414	>15000
TDS (mg/l)	280	278	-
Cloruros (mg/l)	46,7	67,7	276,7
Nitrógeno orgánico (mg/l)	14,3	18,7	94,0
Fósforo (mg/l)	3,0	4,3	12,0

Conclusión

En el proceso de reciclaje mecánico de plásticos y residuos de plásticos se requieren operaciones previas de clasificación y de lavado (Delva et al., 2019). El objetivo del lavado es eliminar los contaminantes e impurezas, a menudo residuos orgánicos que se adhieren a los plásticos pero también adhesivos o fibras de pulpa (Hopewell et al., 2009; Ragaert et al., 2017). Hay diferentes prácticas para eliminar los residuos, las habituales son utilizar; 1) agua y solución de NaOH o tensoactivos (técnicas húmedas) y 2) la fricción sin adición de agua (técnicas secas) (Hopewell et al., 2009). El tratamiento a aplicar a los efluentes de lavado para alcanzar calidades de vertido, debido a la mezcla y grado de contaminación y a la necesidad de reutilizar agua para reducir los costes asociados con el consumo de agua en las plantas de reciclaje, requieren ser valorados en cada instalación.

Por otra parte, en este apartado se han indicado cargas contaminantes de las aguas procedentes de las operaciones de lavado de residuos plásticos en el proceso de reciclaje mecánico, aplicando unas condiciones de lavado similares en cuanto a cargas (volumen de agua lavado/kg de residuo) y reactivos empleados. Cualquier modificación en el proceso de lavado para mejorar la calidad del lavado o reducir consumos de agua (recirculaciones internas, decantaciones y purgas del sistema de lavado, mezclas de corrientes, etc) puede dar lugar a una caracterización del efluente diferente a las mostradas en este apartado.

Procesos de reciclaje en los que los envases han contenido disolventes, hidrocarburos y en general productos químicos que contienen orgánicos de elevado peso molecular y/o refractarios presentan concentraciones en DQO más elevadas que las reveladas en la mayoría de las referencias bibliográficas. Un ejemplo de ello es la caracterización de efluentes procedentes de las operaciones de lavado y reciclaje de envases peligrosos realizado en instalaciones de gestión de residuos peligrosos ver Tabla 5.

Tabla 5. Caracterización de aguas residuales generadas en el proceso de lavado de plástico de un proceso de reciclaje de plástico de empresa de la CV, 2019. Fuente: privada

Vertido	Parámetros DQO (mg/L)	pH (u pH)	Conductividad (mS/cm)	Caudal (m3/día)
Enjuague 1	92500	8,9	162	15
Enjuague 2	76800	8,6	153	15

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Actividad 3. de Tratamientos aplicados a los vertidos generados en los procesos de reciclado mecánico de residuos de envases de plástico.

En este apartado se indican los tratamientos que usualmente se proporcionan a los efluentes de las operaciones de lavado. Aunque la gran mayoría de instalaciones incluye un tratamiento físico/químico convencional con o sin tratamiento biológico, obviamente el tratamiento adecuado para cada instalación dependerá de la carga del efluente (SS, DQO, turbidez, aceites y grasas, posible contenido de organoclorados y organofosforados, etc) y de la intención de reutilizar el agua.

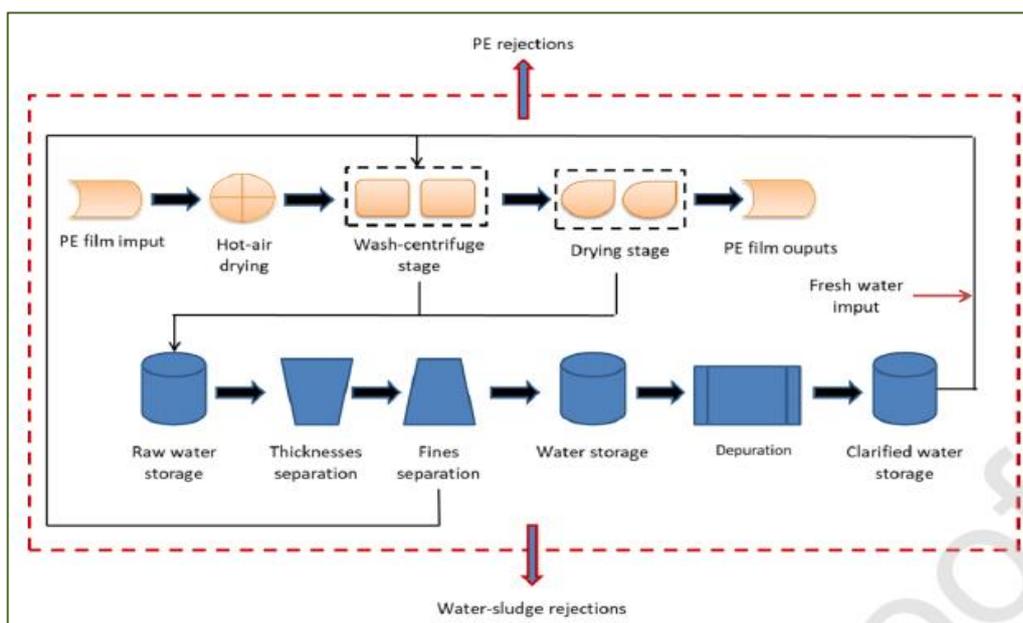
Por otra parte, si observamos las Tablas 1,2,3 y 4 por lo general se puede decir que si existe una segregación de envases y residuos de envases de post-consumo por procedencias y naturalezas de los productos contenidos en los envases, la carga de los efluentes derivados de las operaciones de lavado se encuentra en un margen estrecho y controlado de contaminación no siendo esta muy elevada y por tanto asimilable con tratamientos convencionales.

A continuación se presentan diferentes soluciones reales aplicadas a efluentes procedentes de las operaciones de lavado en el proceso de reciclado de plástico.

Físico /químico convencional

El esquema de tratamiento propuesto para la operación de lavado de plástico post-consumo en el proceso de reciclaje mecánico de una empresa dedicada al reciclado de plásticos en Granada (España), así como el tratamiento convencional aplicado al efluente resultante se muestra en la Figura 4.

Figura 4. Tratamiento físico–químico convencional. Fuente: Soto JM, Martín-Lara MA, Blázquez G, Godoy V, Quesada L, Calero M, Novel pre-treatment of dirty post-consumer polyethylene film for its mechanical recycling, Process Safety and Environmental Protection (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.044>



“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

El efluente homogenizado presenta una caracterización similar a los vertidos urbanos de media - alta carga. El sistema diseñado consiste en el tratamiento físico-químico del agua en un único proceso de decantación o un proceso en dos etapas que incluye la floculación-coagulación y decantación posterior, con la posibilidad de reciclar las aguas residuales para su uso de nuevo en las propias etapas de lavado. (Soto et al., 2020)¹⁴

Físico/químico y biológico en circuito cerrado y evaporación por termocompresión sobre etapa de lavado químico

La presente solución es la proporcionada a los efluentes procedentes del lavado de residuos de envases con dos posiciones de lavado (prelavado y lavado químico) con el propósito de aumentar la calidad de la limpieza y reutilizar parte del agua empleada. El sistema de tratamiento se compone de dos líneas de tratamiento en paralelo.

- **Tratamiento secuencial físico-químico y biológico para las aguas de prelavado**, consistente en coagulación, floculación, separador de grasas y reactor aerobio que permite la reutilización del agua de baja carga contaminante para trabajar en circuito cerrado.
- **Evaporación por termocompresión a las aguas de la etapa de lavado con sosa y sales metálicas**. El sistema permite trabajar en circuito cerrado en esta segunda posición devolviendo agua para reformular lavado y un residuo reducido en 15 a 20 veces el volumen empleado.

La tecnología de **evaporación por termo compresión** se incorpora para reducir el volumen de la etapa de lavado químico. Con ella se busca separar el solvente (agua) de los componentes contaminantes en suspensión o disueltos en ella.

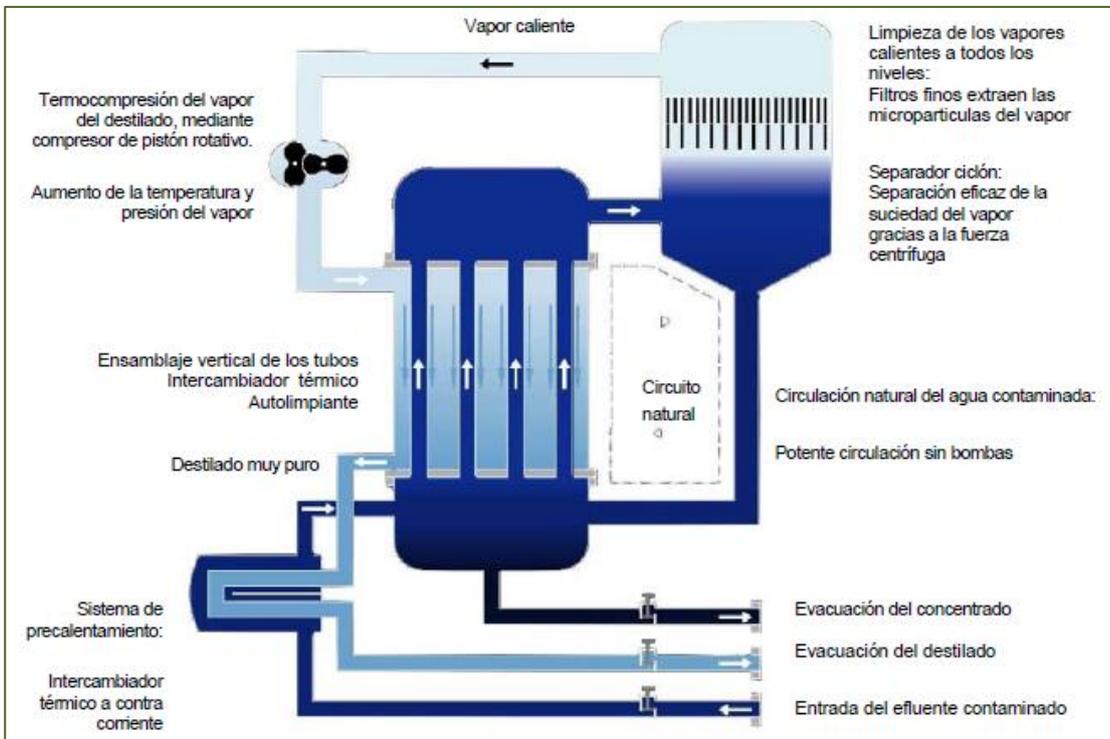
La evaporación por termocompresión se basa en recalentar el vapor a alta temperatura por medio de una compresión. Este vapor recalentado sirve para evaporar el efluente contaminado. En este proceso de intercambio de calor además, se consigue condensar el vapor recalentado por lo que no es necesario un circuito de refrigeración. Es decir, todo el proceso se realiza en un mismo circuito sin intercambio de calor con el ambiente y con un sólo motor. El hecho de que haya mucha diferencia de temperaturas unido a la presión del vapor crea una circulación natural del fluido muy potente por lo que no es necesario el uso de bombas para la extracción del concentrado. De ahí que el consumo eléctrico sea sensiblemente menor que el de la evaporación al vacío convencional con bomba de calor.

¹⁴ Novel pre-treatment of dirty post-consumer polyethylene film for its mechanical recycling. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.044>



“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Figura 5. Esquema de funcionamiento evaporador LOFT LE100 por termo compresión. LOFT Anlagenbau und Beratung GmbH. <http://www.loft-gmbh.de>



En el sistema de evaporación por termo compresión se trata el efluente de lavado químico con una DQO de entrada de 137000 mg/L, conductividad de 55000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y pH 13,5. Previo ajuste de pH a la entrada con sulfúrico se consigue un concentrado con una reducción de volumen del 22% y un destilado con un contenido en DQO de 510 mg/L y pH 5,1 u pH.

Los dos procesos de recuperación, físico-químico y evaporación generan un residuo lodoso con elevado poder calorífico que puede ser incinerado y aprovechar el calor generado en la combustión para calentar agua para el propio proceso de lavado de envases. (Pellerin, 2007¹⁵).

Físico/Químico, biológico y membranas para reutilización de agua en proceso.

Las tecnologías de membrana han sido aplicadas con éxito en instalaciones de reciclado del plástico, principalmente de envases de poli etilen tereftalato (PET), siendo su procedencia la recogida selectiva. Es el caso de tecnología SBR/MBR y ultrafiltración con las que se consigue recuperar el agua en el proceso de lavado.

La instalación de tratamientos de vertidos se compone de dos líneas, la línea de agua y la línea de fango.

¹⁵ Gestión integral de los residuos generados en una planta de reciclaje de PET (perteneciente a Recuperaciones de Plásticos de Barcelona S.L., R.P.B.)

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

La línea de agua consta de las siguientes etapas; Pretratamiento: Desbaste de sólidos gruesos y finos con tamiz rotofiltro y rototamiz, ajuste pH y homogeneización, Tratamiento primario: Sedimentación primaria y tratamiento F–Q por flotación(DAF) y Tratamientos secundarios. Proceso biológico aerobio mediante los sistemas SBR/MBR para reutilización del agua.

Las dos fuentes principales de producción de fangos son el tratamiento primario y secundario, siendo tratados mediante homogeneización de fangos, espesado por gravedad y deshidratación mecánica mediante una centrífuga.

A continuación se recoge el funcionamiento de las tecnologías de membranas en el proceso.

Tratamiento secundario. Configuración SBR/MBR

Tras el pretratamiento y tratamiento primario, con el agua libre de sólidos suspendidos y coloidales esta se bombea a un reactor biológico. El aporte de oxígeno al reactor se realiza a través de difusores de burbuja fina, manteniendo el oxígeno a 2 ppm. El reactor biológico puede funcionar tanto en modo SBR, como en MBR dependiendo de la cantidad de carga que se necesite eliminar.

Esta configuración resulta muy útil e interesante, ya que la materia prima que se trata en la planta de producción puede ser muy variable tanto en calidad como en cantidad y el sistema de depuración es muy versátil, adaptándose en ciclos de baja carga en modo SBR (3000 mg/l SSLM) y a ciclos de alta carga en modo MBR (12000 mg/l SSLM). En funcionamiento MBR, las aguas son bombeadas a una cuba externa, donde están alojadas las membranas de ultrafiltración. El sistema controla las funciones de ultrafiltración, el contralado, así como la gestión de las limpiezas CIP. El agua ultra filtrada se puede acumular en un depósito de reutilización y/o vertido.

Ultrafiltración, Mbrable Train 500:

El sistema de ultrafiltración compuesto por membranas de PVDF con un corte de poro de 0,02 µm. El sistema de ultrafiltración puede funcionar de modo automático facilitando el tratamiento. Las condiciones de trabajo de las membranas, caudal de permeado y presión de trabajo, se pueden monitorizar en todo momento mediante caudalímetros electromagnéticos y transductores de presión. En la Tabla 6 se muestra la caracterización de las aguas en las diferentes etapas del proceso de depuración con reutilización de agua por membranas.

Tabla 6. Caracterización de las diferentes etapas de proceso de depuración en una industria de reciclaje de plástico. Fuente: Llopis, JV. MBR_Clear Pet S.L.¹⁶

	Entrada	Pretratamiento	DAF	MBR
Caudal (m3/día)	45-6090	45-60	50	50
DQO	50.000-65.000	35.000-40.000	4.000 – 9.000	125 -490
pH	12	7	7,8	7,6
SS	5.000-8.000	2.000-2.500	100-200	0

¹⁶ Europe Membrane, S.L. Parque Tecnológico. C/ Leonardo Da Vinci, 10 -1. 46980 Paterna (Valencia) info@europembr.com½www.europembr.com. Diseño EDARI IqD InvesQuia, 2014



“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

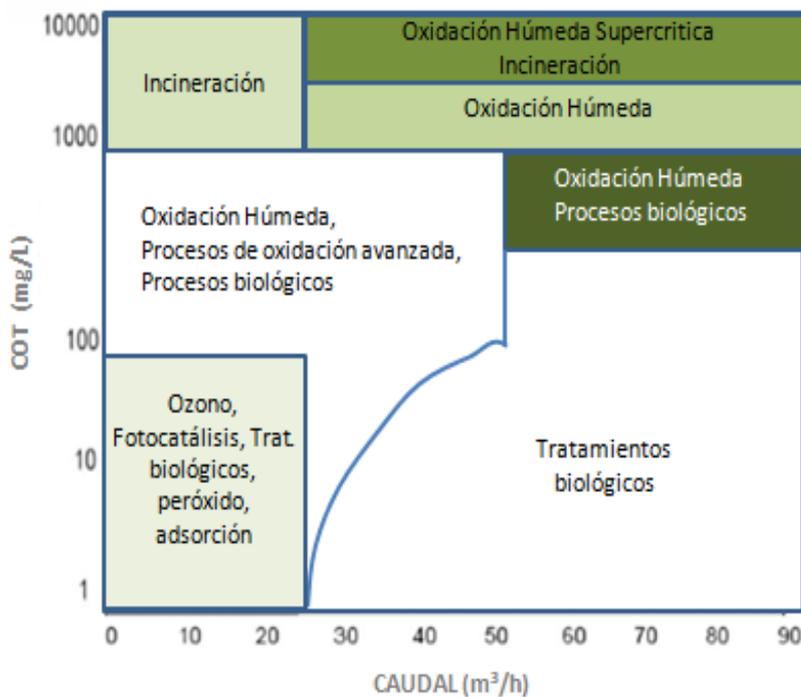
Tecnologías avanzadas de oxidación.

El tratamiento de aguas residuales procedentes de la gestión y lavado de envases de agroquímicos y fitosanitarios requieren de otras tecnologías que no son las convencionales vistas hasta el momento.

Para la descontaminación de efluentes procedentes de plantas de reciclado de envases que contienen por ejemplo glifosato se puede recurrir a una solución que permita el vertido y/o reutilización del agua con tecnologías avanzadas de oxidación, concretamente empleando UV/H₂O₂. Importante señalar que si bien las tecnologías de oxidación avanzada son eficaces para la destrucción de materia compleja y refractaria su utilización no resulta eficiente ni viable económicamente para concentraciones elevadas (100 g/L COT) y para el tratamiento de grandes caudales.

En la Figura 9 se puede apreciar un diagrama en el cual se observan los criterios para la selección de tecnologías para la oxidación de compuestos orgánicos, teniendo en cuenta el caudal a procesar y su contenido de materia orgánica expresada como carbono orgánico total (COT).

Figura 6. Rango de aplicación de diferentes tecnologías de oxidación. Fuente: adaptado de Vidal E.¹⁷ 2014. Gestión de envases de agroquímicos descontaminación de efluentes provenientes de plantas de reciclado de envases que contienen glifosato con la tecnología avanzada de oxidación UV/H₂O₂.



¹⁷ URI: <http://hdl.handle.net/11185/655>

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Actividad 4. Técnicas de tratamiento de oxidación avanzada para aguas con elevada carga orgánica y/o carga refractaria.

Hasta ahora hemos visto diferentes tratamientos que se aplican habitualmente a los efluentes procedentes de la operación de lavado en el proceso de reciclado mecánico de plástico, ya sea este PP, PE, HDPE, PET u otro polímero. Los residuos plásticos en balas o directamente los envases sucios llegan a las empresas de reciclaje y, los vertidos generados en las operaciones de lavado dependiendo si se utilizan agentes surfactantes y/o NaOH, responderán a un residuo líquido de media-alta carga por lo general atendiendo a parámetros como; DQO, aceites y grasas, pH, conductividad.

En el caso de limpieza de envases que han contenido agroquímicos o compuestos refractarios el tratamiento requerido para reutilizar o verter conforme a normativa establecida se puede complicar debiendo considerarse la aplicación y combinación de tecnologías avanzadas de oxidación.

Existe otro escenario que responde a los vertidos generados en empresas de tratamiento de residuos y/o gestores de residuos peligrosos. ¿Cuál es la diferencia más llamativa entre un proceso de reciclado de plástico (mecánico) y un gestor de residuos?

Sin más rodeos la carga del vertido generado en las operaciones de limpieza que en el caso de gestores de residuos, debido al abanico de residuos líquidos que gestionan, se mezclan y procesan por lo general es más elevada (alta carga). Si no se realiza una exhaustiva segregación por naturaleza de los residuos puede dar lugar a cócteles y efluentes en los que se complica el tratamiento y en los que se precisa combinar secuencialmente tecnologías más complejas técnicamente para su depuración y en las que la energía juega un papel significativo encareciendo el proceso.

A continuación, se exponen diferentes escenarios que se corresponden con soluciones aplicadas por gestores de residuos industriales sobre residuos líquidos caracterizados como residuos con elevadas cargas de materia orgánica, materia orgánica refractario o materia órgano halogenada.

Gestión de Residuos Peligrosos. Físico químico, destilación batch y evaporación con oxidación térmica. SOLV/E-OX

Las empresas gestoras de residuos precisan de tecnologías que se adapten a la elevada variabilidad de los residuos generados en diferentes actividades industriales. Se requiere que los tratamientos sean suficientemente versátiles y capaces de aceptar una amplia gama de residuos de distintas naturalezas y que sean eficaces frente a elevados cargas de DQO.

La innovación del tratamiento consiste en la aplicación de la tecnología evapo-oxidación térmica (EVOX) precedida de una destilación batch para las corrientes con elevada carga orgánica halogenada.

Con objeto de reducir la toxicidad de los residuos líquidos antes del tratamiento por evapo-oxidación se puede disponer entre otros de una planta de transformación físico-química del residuo original. Como resultado de la transformación físico química mediante procesos de neutralización-

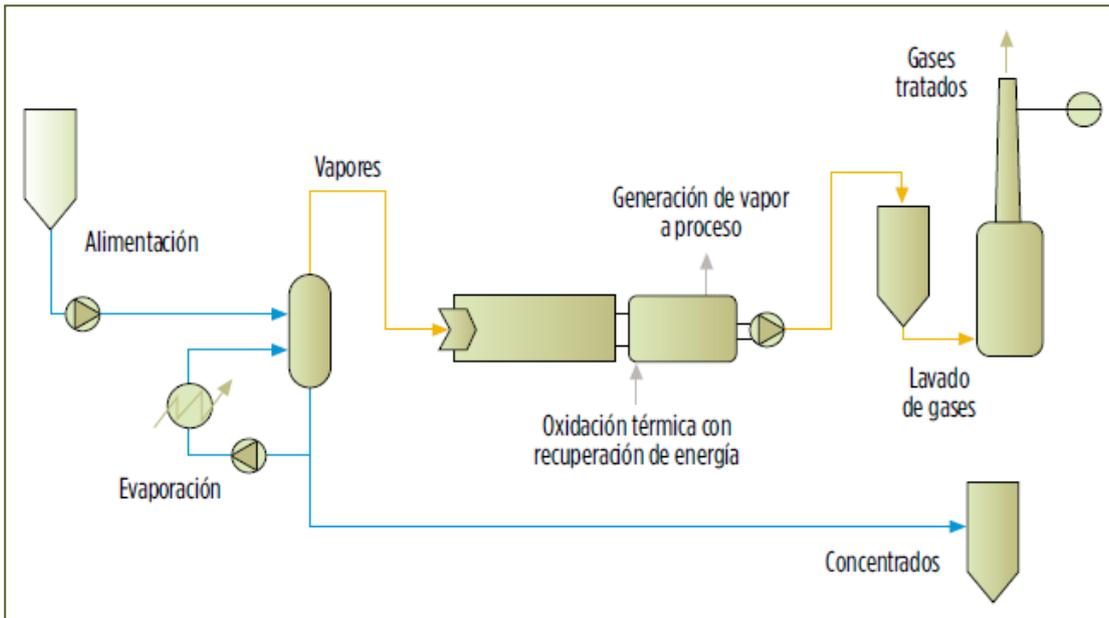
“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

precipitación, floculación-coagulación, oxidación-reducción y filtración-decantación se obtienen dos corrientes:

- Un sólido procedente del proceso de filtración, cuyo destino es una Planta de Estabilización.
- Un efluente líquido que es bombeado para su tratamiento a la Planta E-OX.

El esquema del tratamiento seguido en la planta de SOLV/E-OX es el mostrado en la Figura 7.

Figura 7. Esquema de tratamiento SOLV/E-OX. Fuente: Modificado de Ambitech Projects



La planta SOLV/E-OX dispone de las tecnologías de destilación, evapo-oxidación térmica y lavador de gases dispuestas secuencialmente.

Evapo-oxidación térmica, E-OX

El objeto de la evapo-oxidación es la eliminación del contenido en agua del residuo, concentrándolo y reduciendo su volumen hasta un 85%.

Los residuos apropiados para ser tratados por esta técnica son aguas de carácter orgánico (no organohalogenados), con presencia o no de sales y otros compuestos inorgánicos (derivados del nitrógeno, azufre, etc), PCI bajo, que no presenten carácter inflamable ni disolventes pero con valores de DQO significativos.

La técnica consiste en la evaporación parcial de los compuestos volátiles a una cierta temperatura ligeramente por encima de las condiciones de ebullición atmosférica que permite extraer por cabeza vapor de agua y la materia orgánica volátil y por fondo un concentrado acuoso de sales y materia orgánica pesada. Por otra parte, los vapores con alta carga orgánica ligera no pueden ser emitidos a la atmósfera y se destruyen totalmente en un horno oxidador con aporte energético de apoyo (gas natural, aceite recuperado, etc). Los humos generados, portadores de energía ya que se encuentran

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

a 850⁰C, son enfriados en una caldera de recuperación, generando vapor que se utiliza en el propio proceso.

Finalmente, los humos enfriados son tratados en un sistema de lavado de gases que permite depurarlos hasta cumplimiento de límites de emisión y monitorizar su contenido (HCl, HF, NOx, SO₂, TOC, CO) en todo momento.

Destilación batch, SOLV

Dado que no es viable el tratamiento de efluentes con presencia de disolventes en el sistema de evapo-oxidación el sistema puede incorporar un pretratamiento para que los residuos líquidos con elevada carga orgánica cuya composición incluya presencia de disolventes y, debido a ello, alta inflamabilidad, puedan ser tratados por el sistema E-OX previo tratamiento separativo, ya que de forma directa no pueden ser procesados.

El pretratamiento consiste en la destilación batch de los residuos líquidos con el objetivo de reducir la carga en disolvente de las aguas que entran en el proceso E-OX. La operación de destilación se diseña para generar unos fondos acuosos con la composición adecuada en materia orgánica volátil para alimentar el evaporador del proceso E-OX. Por cabeza del equipo se separa el disolvente que puede ser recuperado y comercializado.

Tratamientos y recuperaciones Industriales, TRISA18. Físico químico, evaporación con oxidación térmica y oxidación húmeda. E-OX/OHP

Para las actividades de gestión y tratamiento de residuos industriales la empresa TRISA disponen de siete líneas de tratamiento; físico-químico, biológico, estabilización, evapo-oxidación, aeroflotación, centrifugación y oxidación húmeda por peróxidos.

Evapo-oxidación térmica, E-OX

Los residuos que habitualmente se tratan en esta línea son; aguas procedentes de lavado de cisternas con elevada carga orgánica, aguas con hidrocarburos, aguas con elevada carga y difícil biodegradabilidad y soluciones salinas.

Los residuos líquidos orgánicos se oxidan en la cámara de combustión y los gases resultantes pasan por una caldera de recuperación calorífica, generándose el vapor necesario para la primera fase de evaporación siendo los concentrados orgánicos son destinados a incineración.

Oxidación Húmeda con Peróxido, OHP

El tratamiento OHP se aplica para el tratamiento de aguas residuales industriales con una DQO superior al límite de aceptación en las unidades Físico-Químicas y Biológica, con materia orgánica no biodegradable y un alto contenido en sales, sobre todo cloruros.

18

http://mediambient.gencat.cat/web/.content/home/ambits_dactuacio/empresa_i_produccio_sostenible/sistemas_de_gestio/sistemas_de_gestio_ambiental_iso_14001_i_emas/emas/organitzacions_emas_i_declaracions_ambientals/T/ES-CAT-000397.pdf



**GENERALITAT
VALENCIANA**

iVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Contaminantes que puede tratar con esta tecnología son; hidrocarburos halogenados, cloraminas, aceites, grasas e hidrocarburos, compuestos mono o policíclicos, aromáticos o no, fenoles, naftalenos, antracenos, sulfonados o no, colorantes de cualquier tipo, antibióticos, pesticidas, fitotóxicos, moléculas orgánicas complejas indiferenciadas, materia orgánica en general y compuestos refractarios a los procesos de oxidación convencional (poco biodegradables).

El tratamiento se basa en la oxidación catalítica de la materia orgánica con peróxido de hidrógeno mediante catalizadores metálicos. La acción oxidativa del agua oxigenada rompe las moléculas orgánicas, rebajando hasta un 90-95% la DQO y permitiendo la biodegradabilidad de las aguas para poder enviarlas al tratamiento Biológico o directamente a vertido.

Figura 8. Diagrama de proceso Oxidación Húmeda con Peróxido. Fuente: Fuente Declaración Medioambiental 2018 TRISA.



El proceso consigue a temperaturas algo superiores a 100^o C (105 – 130 °C, y a sobrepresión (1,5 hasta un máximo de 4 bares) generar de forma controlada radicales hidroxilo, capaces de oxidar un gran número de moléculas, así como, de generar por vía de reacciones en cadena, nuevos radicales orgánicos a partir de algunas moléculas orgánicas, que a su vez, y tras el ataque radicalario, se convierten en radicales oxidantes. La presencia de catalizadores homogéneos metálicos (en solución), y un bajo pH de operación son esenciales para el funcionamiento del proceso, uno de cuyos objetivos es minimizar al máximo la descomposición natural del peróxido de hidrógeno bajo las condiciones de reacción. El proceso trabaja normalmente en continuo, a volumen constante, y el tiempo habitual de permanencia en el reactor se encuentra entre 30 y 60 minutos.

En el proceso el calor acumulado por el efluente tratado puede ser cedido y reaprovechado para calentar el efluente de entrada al sistema. Además la reacción, a valores altos de concentración de materia orgánica, es fuertemente exotérmica, por lo que el consumo energético, salvo durante las fases de arranque del sistema, no suele ser un factor de coste determinante de cara a la selección e implantación de este tratamiento.

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

Gestión de residuos, reciclado de envases, reciclado de PET y plantas de biogás. Físico químico, evaporación a vacío y tratamiento biológico.

El residuo líquido objeto de tratamiento en el presente escenario son aguas de lavado de envases, taladrinas y residuos con elevado contenido en hidrocarburos. Con la secuencia de tratamientos que se plantean se pretende adecuar el efluente a límites de vertido.

El tratamiento propuesto y aplicado es un pretratamiento físico químico, la fase principal se trata con evaporación a vacío¹⁹ y finalmente se proporciona una fase de afino mediante tratamiento biológico²⁰. Las tecnologías aplicadas al efluente funcionan de la siguiente forma:

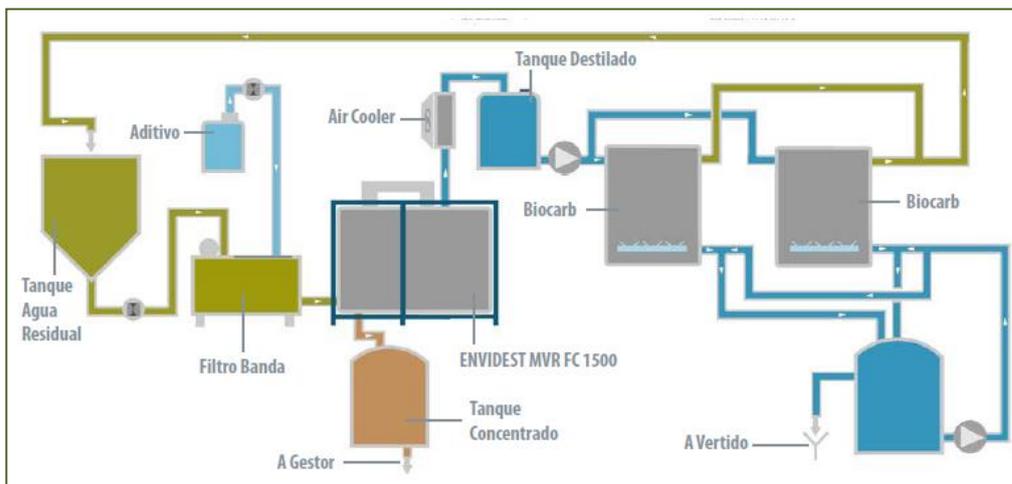
Evaporación a vacío, EV.

La fase líquida del tratamiento físico químico es enviada a dos evaporadores con circulación forzada por compresión mecánica del vapor. El concentrado se valoriza energéticamente y el destilado se dirige al sistema biológico.

El tratamiento biológico lecho fijo, IFAS (integrated Fixed-Film Activated sludge).

El tratamiento biológico está constituido por un reactor aeróbico de lecho fijo cuyo material de relleno es carbón lignítico granulado. El carbón filtra, adsorbe y hace de soporte para la biopelícula, además de alimentar a los microorganismos de minerales y elementos traza. Por otro lado, el proceso de adsorción realiza una doble contribución: laminar los picos de carga de contaminantes y al aumentar el tiempo de residencia en el interior del reactor se incrementa la eficacia en la degradación de compuestos orgánicos persistentes. La inmovilización de la biomasa en la superficie del carbón lignítico permite realizar en una sola etapa un tratamiento biológico y fisicoquímico de las aguas residuales, alcanzándose en el efluente los parámetros de vertido.

Figura 9. Diagrama de proceso Físico/Químico, Evaporación a vacío y Tratamiento biológico, IFAS. Fuente: Fcc Ámbito (CTR Aldeanueva). <https://condorchem.com/files/case-studies/CS%20FCC%20Ambito.pdf>



¹⁹ ENVIDEST MVR FC 1500. www.CONDORCHEM.com

²⁰ BIOCARB. www.CONDORCHEM.com

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Actividad 5. Selección del sistema más sostenible para el tratamiento de residuos de envases de plástico

La selección del tratamiento o combinación de tratamientos óptimos para hacer frente a los vertidos generados en procesos de gestión y tratamiento de residuos líquidos complejos con altos contenidos en DQO refractaria (hidrocarburos aromáticos poli nucleados (PAH), compuestos fenólicos, hidrocarburos halogenados (AOX), BTEX, pesticidas, colorantes, etc) requiere de un análisis no solamente la viabilidad de las tecnologías si no que se precisa de un equilibrio entre eficacia y viabilidad económica que aventure finalmente que esquema de tratamiento resulta más eficiente en cada situación. En esta Tabla 7 se comparan los principales sistemas de tratamiento y eliminación de la DQO aplicado a efluentes industriales y en la tabla 8 las características básicas de operación.

Tabla 7. Comparación de los principales tratamientos de eliminación de la DQO en efluentes industriales. Fuente: adaptado de Condorchem.com.

Tratamiento	Coste energía	Coste reactivos	Residuos	Tratamiento posterior	Tratamiento gases	Coste instalación	Mantenimiento	Espacio ocupado
Biológico	Moderado. Respiración microorganismos	Bajo	Alto. Fangos	Si	No	Moderado	Moderado	Alto
Físico/Químico	Bajo. Motores	Alto	Muy Alto. Fangos	Si	No	Moderado	Moderado	Alto
Evaporación	Alto. Condiciones operación	Bajo	Moderado	Si	Si	Moderado	Bajo	Bajo
OHP	Bajo. motores	Alto. H ₂ O ₂	Bajo	No	No	Alto	Alto	Moderado
Oxidación Húmeda	Alto. Condiciones operación	Bajo	Bajo	No	NO	Muy alto	Alto	Alto
OSAC	Muy Alto. Condiciones operación	Bajo	Bajo	No	No	Muy alto	Alto	Alto
Incineración	Bajo. Para elevada DQO	Bajo	Bajo	Si	Si	Muy alto	Alto	Alto

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Tabla 8. Características básicas de operación de las tecnologías de oxidación

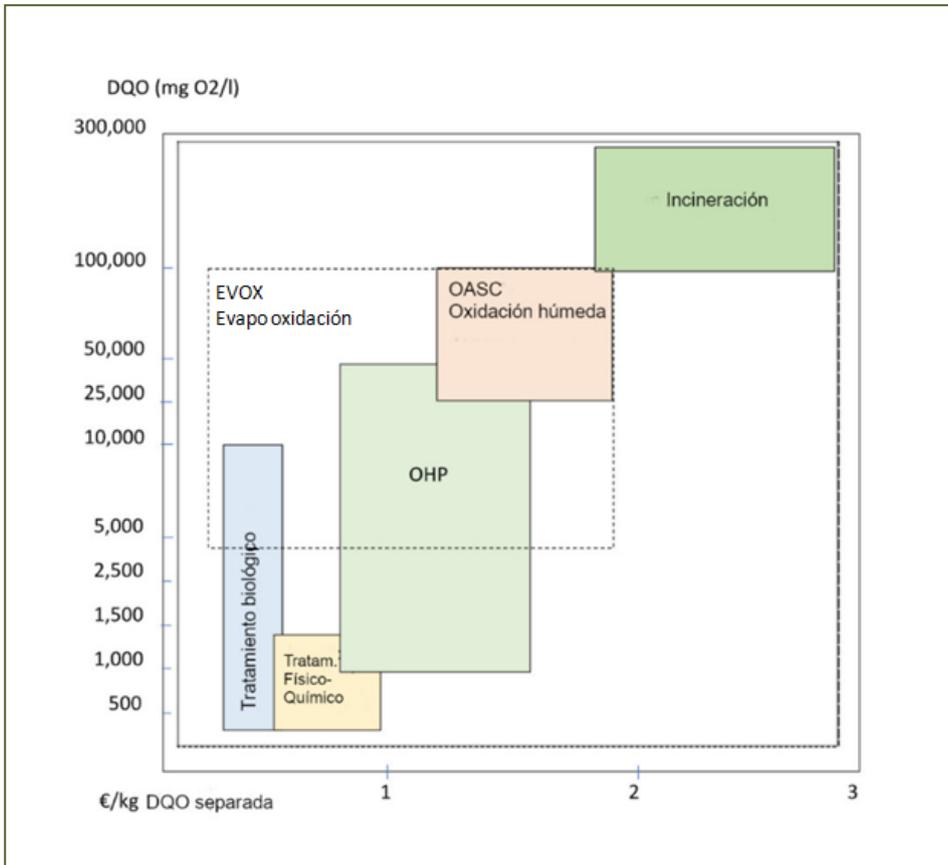
Tecnología	Temp / pres. Operación	Rendimiento	Limitaciones	Observaciones
Incineración	>800 °C/Atm.	>99%	Poder calorífico >3000kJ/kg (DQO>200 g/l)	Si poder calorífico menor => adición combustible. Produce AOX
Oxidación húmeda supercrítica (OASC)	400 – 650 °C / > 250 bar	99,9 %	DQO inicial > 50 g/l	Muy corrosivo. La deposición de sales produce bloqueo en equipos. Los compuestos que contienen N mineralizan con dificultad.
Oxidación húmeda no catalítica	150 – 300 °C/ 20-200 bar	75-99 %	DQO inicial: 0,5 – 15 g/l	No se alcanza mineralización
Oxidación húmeda catalítica	120-250 °C / 5 – 25 bar	75-99 %	DQO inicial: 10 g/l	Depende de la estabilidad del catalizador.
OHP	110 -120°C / 2 bar	80- 99 %	DQO entre 5 - 50 g/l ²¹	Reacción muy exotérmica.
EVOX	750 - 1.200 °C/ Atm, (0,8 a 2 seg).	>99 %	DQO > 5 – 120 g/L. Poder Calorífico Inferior < 1000 kcal/kg Contenido en agua > 80%	Permite presencia sales amonio y compuestos azufre y moderada de volátiles orgánicos

Por otra parte, los costes orientativos por kg de DQO separada para las tecnologías de oxidación se indican en el cuadro comparativo de la Figura 10.

²¹ OHP, concentraciones superiores a 50 Kg de DQO / m³ la tecnología no es apta para operar por generarse una reacción autotérmica que obligaría a refrigerar el reactor y podría representar un riesgo. Fuente: Condorchem.com

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Figura 10. Costes de las tecnologías de oxidación en función del contenido en DQO (kg/m³). Fuente <https://blog.condorchem.com/tratamiento-efluentes-dqo-refractaria/> y propio.



Oxidación catalítica con peróxido y evapoxidación

Aunque la **oxidación catalítica con peróxido y evapoxidación** son tecnologías de oxidación difícilmente comparables, el resultado que se obtiene con ambas es un efluente tratado del que se ha eliminado un importante contenido (>90%) de los contaminantes refractarios presentes. La diferencia está en el tipo de residuos que se generan y el rango de concentración de DQO procesable. Con la oxidación húmeda se obtienen residuos de tipo mineral que proceden de los catalizadores utilizados en el propio proceso y en la evapoxidación, los residuos corresponden al concentrado de los residuos orgánicos que se encontraban en el efluente inicial, en volumen aproximadamente 10%. La alimentación de la evapoxidación debe ser tratada para eliminación de los AOX y los gases de combustión requerirán un tratamiento complementario.

En el proceso de evaporación a vacío, el mayor coste es el energético. Se pueden utilizar distintas técnicas, pero la que permite mayor ahorro energético es la de compresión mecánica de vapor con un consumo de 50 kWh/m³ de efluente. Tras esta primera etapa, con el vapor de agua que se ha obtenido junto con los compuestos volátiles, siempre y cuando estén en presencia elevada, se puede

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

llevar a cabo un proceso auto térmico, ya que pueden generar suficiente calor en su combustión como para no precisar calor externo. De esta forma, se puede obtener la energía necesaria para alimentar el propio proceso.

En la Tabla 9, se compara el coste de la DQO separada en el caso de la OHP y el de la evaporación, por ser quizás los más comparables entre sí por rangos de operación y costes de instalación. En el caso de la OHP, los costes de operación se mantienen directamente proporcional a la carga de DQO: Con un coste de aprox²². 250 € /Tm H₂O₂ y un consumo medio de agua oxigenada de 1,5 Kg de H₂O₂del 100 % / Kg de DQO, mientras que en la evaporación se reduce en la medida que crece la concentración de la DQO del efluente:

Tabla 9. Coste de tecnología OHP y EV en función carga DQO

DQO (kg/m ³ efluente)	1	5	10	20	40	50
OHP (€/kg DQO)	0,75	3,75	7,5	15	30	37,5
Evaporación (€/kg DQO)	10	2	1	0,5	0,25	0,2

Realizada una revisión de las ventajas e inconvenientes de los procesos que más se ajustan a las necesidades y condiciones de tratamiento de residuos de elevada carga orgánica refractaria el **proceso de evapo oxidación** con recuperación de calor parece responder a la definición de sistema sostenible para el tratamiento de efluentes de elevada carga orgánica y considerable PCI.

²² Costes de explotación para un proceso OHP es el siguiente (Fuente: FMC Foret. <http://www.tecnicaindustrial.es/TIFrontal/a-2369-oxidacion-humeda-peroxido-frente-contaminacion.aspx>) es el siguiente:

1. Reactivo OHP: 70%-80%, calidad especial de agua oxigenada que favorece la descomposición radicalaria.
2. Ácido y sosa: 8%-12%.
3. Catalizadores: 2%-4%.
4. Energía: 8%-12%.
5. Mano de obra: 4%-6%.

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

Actividad 6. Proveedores de tecnologías para el tratamiento de residuos de envases de plástico.

Ver anexos

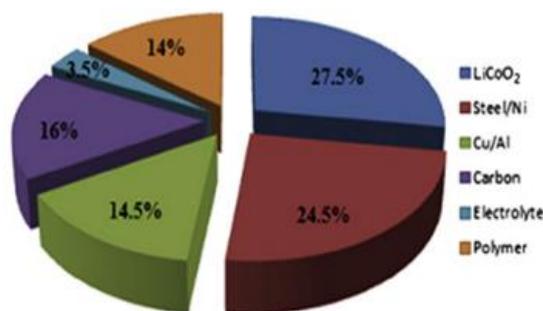
Actividad 7. Estudio del arte sobre los actuales sistemas para el reciclaje de baterías de Li.

Cuando se habla de tecnologías y procesos de reciclaje de baterías de iones de litio se hace necesario determinar qué es lo que se pretende reciclar. Las baterías se componen de células que poseen una compleja mezcla de materiales activos, electrolito, conductores y carcasa. Estas células, dependiendo de la aplicación, se ensamblan en módulos y se conectan a su correspondiente sistema de refrigeración, electrónica y demás materiales estructurales. En la Figura 11 se indican porcentajes aproximados de la estructura química de una batería de LiCoO₂.

Las baterías por tanto contienen una gran variedad de materiales que complica el proceso de reciclaje. El reciclaje puede incluir o suponer la recuperación de:

- Metales; litio, cobalto, níquel, manganeso, cobre, aluminio, acero, zinc,
- Material catódico (precursores)
- Carbono Grafitico
- Componentes plásticos: polipropileno, PET
- Disolvente, electrolito (ácido sulfúrico)
- Fibra de vidrio
- Sistema inyección refrigerante
- etc.

Figura 11. Estructura química de una batería cilíndrica de LiCoO₂. Fuente: Li, L. et al.,²³ The Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: a Review of Current Processes and Technologies, 2018.



Generalmente las células de las baterías presentan un promedio de peso total del separador, el ánodo y el cátodo de más del 60%. La proporción de peso de los metales valiosos oscila entre el 26%

²³ Li, L., Zhang, X., Li, M., Chen, R., Wu, F., Amine, K. and Lu, J., The recycling of spent lithium-ion batteries: a review of current processes and technologies. *Electrochemical Energy Reviews*, 1(4), pp.461-482, 2018. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0012-1>

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

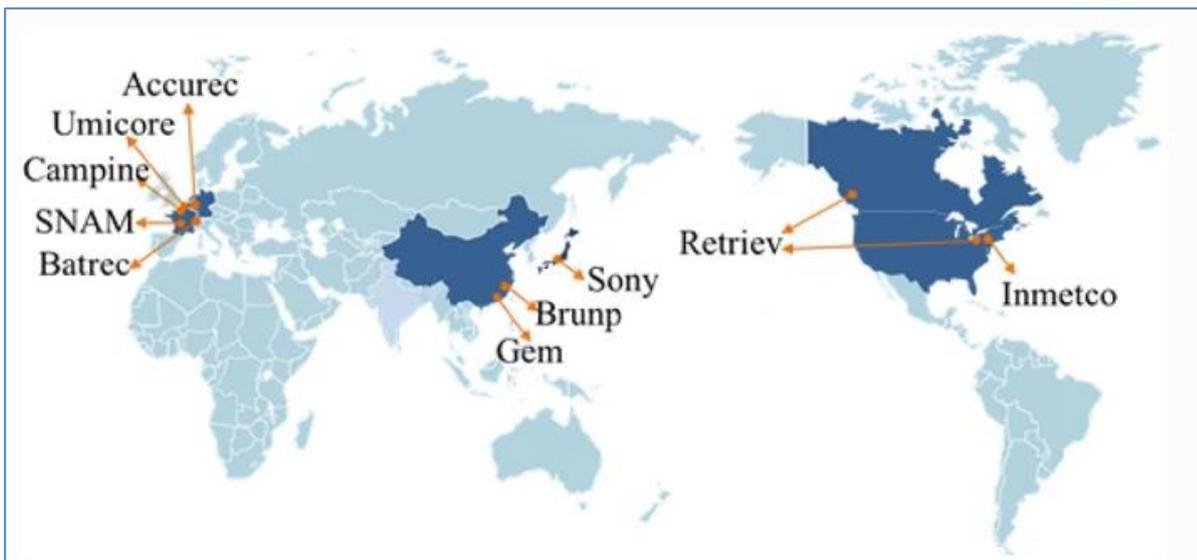
y el 76%, y aproximadamente el 20% del peso total es de Cu y Al. Durante el proceso de reciclaje todos estos materiales podrían con mayor o menor acierto ser separados.

El reciclaje de las baterías de ión de litio se realiza a través de tres procesos diferentes y/o combinación de los mismos. Los procesos se denominan: mecánico, pirometalúrgico y proceso hidrometalúrgico.

Los procesos pirometalúrgicos se empiezan a describir como mecanismo para preparar las baterías antes del propio tratamiento de reciclaje a través de un proceso mecánico o hidrometalúrgico, a partir de 2013, debido a que la posibilidad de reciclar la mayoría de materiales.

Un trabajo reciente de los investigadores Li et al, 2018²⁴ indican que en la actualidad, la mayoría de los procesos de reciclaje a nivel de prototipo (Europa) se centran en métodos hidrometalúrgicos (lixiviación ácida, precipitación química, extracción de disolventes, electrodeposición, etc.) que, a pesar de poder obtener productos de alta pureza, son complejos y difíciles de escalar. En comparación, los procesos de reciclaje a escala industrial y comercial se basan principalmente en métodos pirometalúrgicos, que son sencillos de operar, pero requieren un mayor consumo de energía y producen contaminación complementaria.

A continuación una Figura que muestra un mapa del mundo donde se indican las actuales empresas de reciclaje de LIBs. Fuente: Li, L. et al.³⁹. The Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: a Review of Current Processes and Technologies, 2018.



²⁴ Li, L., Zhang, X., Li, M., Chen, R., Wu, F., Amine, K. and Lu, J., The recycling of spent lithium-ion batteries: a review of current processes and technologies. *Electrochemical Energy Reviews*, 1(4), pp.461-482, 2018

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

Figura 12. Procesos de reciclaje de LIB a nivel industrial. Fuente: Li, L. et al.²⁵, 2018

Company	Battery type	Methods	Features
Umicore	Li-, Ni-based	Pyrometallurgy and hydrometallurgy	UHT technology
Retriev	All	Pyrometallurgy (Ni-based) Hydrometallurgy (Li-based) Mechanical process (Pb-acid)	Liquid N ₂ protection
Batrec	Li-, Hg-based	Pyrometallurgy	CO ₂ protection
Accurec	All (except Pb and Hg)	Pyrometallurgy	Vacuum thermal recycling
SNAM	Li-, Ni-based	Pyrometallurgy	Pyrolysis–distillation–refining
Inmetco	Li-, Ni-based	Pyrometallurgy	Direct-reduced iron process
Recupyl	Li-, Zn-based	Hydrometallurgy	Inert gas protection
Sony & Sumitomo	All	Pyrometallurgy	High temperature calcination
Xstrata	Li-, Ni-based	Pyrometallurgy and hydrometallurgy	–
GEM	Li-, Ni-based	Hydrometallurgy	–
Brup	Li-, Ni-based	Hydrometallurgy	–

En cuanto a tipos y procedimientos de reciclaje podemos hablar de métodos físicos y químicos aplicados de forma individual o combinada a baterías completas. Estos métodos forman parte de los

Métodos físicos

Entre los procesos físicos para reciclar LIB, las técnicas de separación mecánica pretenden separar los materiales según diferentes propiedades como la densidad, la conductividad, el comportamiento magnético, etc. Los procesos térmicos se asocian generalmente con la producción de acero, aleaciones de ferromanganeso u otras aleaciones metálicas. El proceso mecano químico (MC) consiste en utilizar una técnica de molienda que descompone la estructura cristalina del LiCoO₂, el electrodo positivo de la LIB, permitiendo que sustancias útiles como el Co y el Li se extraigan fácilmente por lixiviación ácida a temperatura ambiente de los desechos de la LIB. El proceso de disolución consiste en utilizar reactivos orgánicos especiales para disolver la sustancia adhesiva (PVDF), que se adhiere a los electrodos anódicos y catódicos, y por lo tanto este proceso puede hacer que el LiCoO₂ se separe fácilmente de su sustrato de soporte y se recupere con eficacia

- Separación mecánica

El material de alimentación pasa por una serie de etapas mecánicas, incluyendo la trituración o el prensado, el tamizado, la separación magnética, etc. Este paso se considera principalmente como un paso previo a la lixiviación o a otra separación química y sirve principalmente para separar las cubiertas exteriores de las baterías y, si es posible, para separar las láminas de aluminio y cobre.

La razón por la que es necesaria una separación mecánica antes del proceso de lixiviación de metales es para mejorar la eficiencia de la recuperación de los metales y eliminar la necesidad de un proceso de purificación del lixiviado. Por ejemplo, el aglutinante de PVDF no se disuelve en soluciones ácidas, permaneciendo en la torta después de la filtración. El carbono tampoco se disuelve en solución ácida, flota en la solución y es necesario separarlo. Otros ejemplos de separación mecánica serían el

²⁵ Li, L., Zhang, X., Li, M., Chen, R., Wu, F., Amine, K., & Lu, J. (2018). The Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: a Review of Current Processes and Technologies. *Electrochemical Energy Reviews*. doi:10.1007/s41918-018-0012-1

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

electrolito hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) que se descompone en fluoruro de litio y pentafluoruro de fósforo en el proceso de trituración, y el litio se disuelve en la solución ácida durante la lixiviación.

Los procesos de separación mecánica tienen la desventaja de no ser capaz de separar totalmente los componentes de los LIBs dada su compleja estructura y composición: metales, sustancias orgánicas, sustancias inorgánicas que terminan mezclados entre sí.

- Disolución

El material activo puede ser separado de las láminas de aluminio y de cobre con la simple disolución del material triturado (material anódico y catódico) en una solución de NMP. El problema es que el proceso es caro y crea muchos residuos.

Los sistemas colectores son tratados con N-metilpirrolidona (NMP) a 100 C durante 1 h y el LiCoO₂ se separa de su sustrato de apoyo o colector, pudiendo recuperarse. También se consigue recuperar el cobre y el aluminio en su forma metálica.

Este proceso tiene la ventaja de hacer que el LiCoO₂ se separe de su sustrato de soporte y se recupere fácilmente, y por lo tanto este proceso simplifica enormemente los procedimientos de separación del cobalto y el aluminio. El hándicap del proceso es que el disolvente para disolver el PVDF, la N-metilpirrolidona (NMP), es demasiado caro y, por consiguiente, no es muy adecuado para el funcionamiento a escala industrial.

El trabajo adicional que hay que hacer a este respecto sería desarrollar un disolvente mucho más barato y hacer que se recicle y reutilice para que el costo de este tratamiento pueda ser reducido y considerado.

- Separación mecano química, MC

En los tratamientos mecano químicos se favorece mecánicamente la extracción de metales en los procesos químicos. Se utiliza principalmente para el reciclado de baterías LCO.

Ejemplos de método de separación mecánica es el desarrollado por Saeki et al.²⁶ para recuperar el Co y el Li del residuo de LIB. El proceso consiste en la co-molienda de LiCoO₂ con cloruro de polivinilo (PVC) en un molino de bolas para formar Li y Co-cloruros, y la posterior lixiviación del producto molido para extraer Co y Li. En la etapa de molienda, se produce una reacción mecanoquímica (MC) entre el LiCoO₂ y el PVC para formar cloruros que son solubles en agua. Por lo tanto, la etapa de molienda es importante para mejorar el rendimiento. El PVC juega un papel importante como fuente de cloruro en la reacción mecano química (MC), y los rendimientos de extracción tanto de Co como de Li se mejoran a medida que avanza la molienda alcanzándose el 90 y el 100 % respectivamente. Finalmente, alrededor del 90% del cloro de la muestra de PVC se transforma en los cloruros inorgánicos al mismo tiempo. El concepto de este proceso es reciclar materiales útiles de los residuos tanto de la batería, materiales catódicos, como del PVC.

²⁶ S. Saeki, J. Lee, Q.W. Zhang, F. Saito, Int. J. Miner. Process. 74S (2004) S373–S378.



“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

- Tratamiento térmico

Alternativa a la disolución en el se calientan las baterías entre 100^o y 1000^o grados, dependiendo del número de etapas y materiales, y se disuelve el aglutinante entre los colectores de corriente y los materiales activos, lo que significa que los materiales del cátodo y el ánodo pueden separarse en el siguiente paso, ya sea mediante un proceso mecánico o hidrometalúrgico.

Los autores Lee y Rhee²⁷ aplicaron un proceso de reciclado que incluía pasos mecánicos, térmicos, hidrometalúrgicos y de sol-gel para recuperar el cobalto y el litio de los LIB gastados y para sintetizar el LiCoO₂ del licor de lixiviación como materiales activos catódicos.

Métodos químicos

El reciclaje mediante procesos químicos consiste básicamente en la lixiviación ácida o básica, la precipitación química, la filtración, la extracción u procesos electroquímicos.

La función de la lixiviación ácida o básica en los LIBs es separara los metales y dejarlos en solución. Una vez en solución, los metales pueden recuperarse por precipitación química a través de la modificación del pH de la solución o la adición de algún agente de reacción, o por electrólisis.

La solución también puede ser separada por medio de la extracción de disolventes utilizando un disolvente orgánico, que se une al ión metálico, separando el metal de la solución. El metal separado por la extracción con disolvente puede entonces ser recuperado por electrólisis o por precipitación química. A continuación se presentarán estas tecnologías en detalle.

- Separación con ácidos (lixiviación)

El material triturado se sumerge en un ácido diluido para lograr reacciones químicas donde las sustancias disueltas forman nuevos compuestos. Los ácidos utilizados más comunes son el H₂SO₄, HCl y HNO₃.

El polvo y material que se ha separado en las etapas de pretratamiento mecánico y desmontaje, se lixivia con una solución ácida a fin de transferir los metales de interés de la misma al licor acuoso. Los ácidos inorgánicos más utilizados son el H₂SO₄, HCl y HNO₃.

- Bio-lixiviación

Se utilizan sustancias biológicas que contienen bacterias en lugar de los ácidos, bien para generar ácidos, bien para separar las distintas sustancias.

-Extracción con disolventes

La extracción por solvente es un método de extracción líquido-líquido que utiliza las diferentes solubilidades relativas de los compuestos en dos líquidos inmiscibles para separarlos entre sí.

Sustancias como el ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA), el ácido bis-(2, 4, 4-tri metil-pentil) fosfínico (Cyanex 272), la trioctilamina (TOA), el ácido dietilhexilo fosfórico (DEHPA) o el ácido 2-

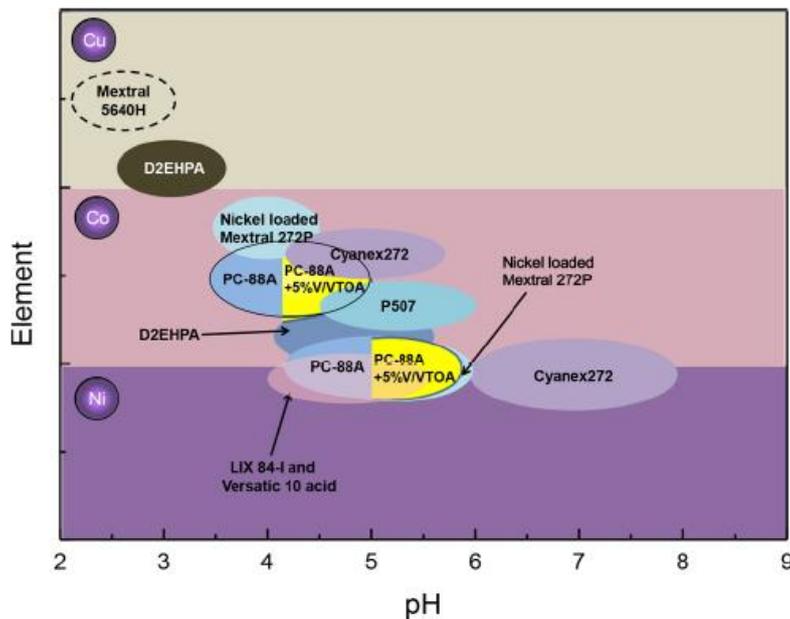
²⁷ C.K. Lee, K.I. Rhee, J. Power Sources 109 (2002) 17–21.

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

etilhexilo fosfónico mono-2-etilhexilo éster (PC-88A) han sido utilizados habitualmente como extractantes para separar los metales en algún proceso hidrometalúrgico como el Co, el Li y el Cu²⁸.

El Cyanex272 ha sido ampliamente investigado como extractante debido a su excelente selectividad,

Figura 13. Efecto pH en la extracción con disolvente de diferentes reactivos de extracción (25 °C). Fuente: ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2018, 6, 1504-1521



Las escalas adecuadas de pH de los diferentes reactivos de extracción se resumen en la Figura 13. Es evidente que el pH adecuado para separar el Co y el Ni de algunos reactivos se encuentra en el rango de pH entre 3 y 5, lo que requiere utilizar reactores fabricados en un material que resista la corrosión. Por esta razón, el Cynaex 272 y el P507 pueden ser una buena elección. Por otra parte la adición de aditivos puede cambiar el pH óptimo de la extracción por solvente y como ejemplo, en la Figura 13, el PC-88A se utiliza solo para extraer selectivamente el Co en el rango de pH que cae entre 3,5 y 4 pero la eficiencia de extracción del Ni es baja en este rango. Cuando se añade el TOA como modificador de fase, la escala de pH adecuada se desplaza entre 3,5 y 5, que es más alta que la anterior y deja más margen para que se ajusten los parámetros operativos.

Entre las ventajas que presenta el proceso son las sencillas condiciones operativas, el bajo consumo de energía y un buen rendimiento en la separación. Altos rendimientos de metales como el cobalto, níquel, cobre y litio se han logrado y los productos recuperados presentan elevada pureza. La desventaja radica en que algunos de los extractores solventes utilizados son muy caros y, por consiguiente, resulta un tratamiento demasiado alto para su aplicación a escala industrial. Por lo

²⁸ Wang, F.; Sun, R.; Xu, J.; Chen, Z.; Kang, M. Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries using sulphuric acid leaching followed by solid-liquid separation and solvent extraction. RSC Adv. 2016, 6 (88), 85303–85311.

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

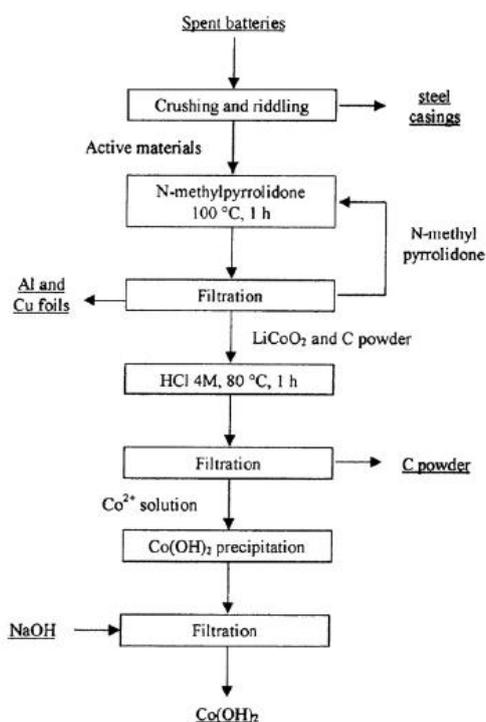
tanto, la elección de extractores solventes apropiados y baratos se convertiría en algo esencial en la aplicación de este proceso para disminuir el costo del tratamiento y hacerlo más atractivo.

- Precipitación

El método de precipitación química consiste en el uso de reactivos que intervienen en la modificación del estado físico del metal a separar, cambiando la temperatura y/o el pH. Habitualmente se utiliza en NaOH como reactivo modificador de pH y reactivo precipitante.

En la Figura 14 se muestra un proceso de recuperación de metales por precipitación. El cobalto disuelto en la solución clorhídrica se recupera como hidróxido de cobalto $\text{Co}(\text{OH})_2$ mediante la adición de un volumen equivalente de concentración 4 M de NaOH. La precipitación del hidróxido de cobalto comienza en un valor de pH de 6 y se puede considerar que se completa a pH 8.

Figura 14. Método de precipitación química.
Fuente: J. Xu et al.



Aunque hay otras especies como el amoníaco que forma complejos con el cobalto el NaOH parece ser la mejor opción permitiendo trabajar con pequeños volúmenes de solución. A escala industrial, este paso puede ser controlado utilizando un sensor de pH adecuado. El precipitado de $\text{Co}(\text{OH})_2$ puede ser fácilmente separado de la solución por filtración, para ser luego reciclado.

Este proceso tiene un funcionamiento más sencillo y un rendimiento de recuperación de metales relativamente mayor que el método de extracción con disolvente. Por otra parte, se puede obtener un producto de alta pureza a un costo de reciclaje bajo. La clave es elegir los agentes químicos de precipitación apropiados²⁹

- Proceso electroquímico

Los procesos electroquímicos o electrólisis utilizan la energía para favorecer el desarrollo de reacciones de oxidación y reducción sobre los electrodos logrando la recuperación de metales y óxidos de metales de elevada pureza. En comparación con otros procesos hidrometalúrgicos para el

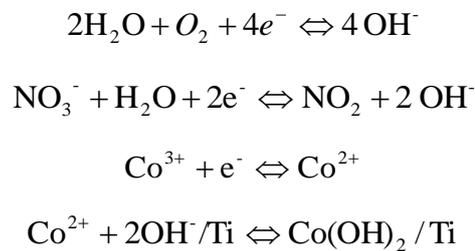
²⁹ X. Ou, X. Sun, Q. Zhao, F. Fan, Chinese Inorg. Chem. Ind. 37 (2005) 11–14

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

reciclaje metales de LIBs, en el proceso de electrólisis se puede conseguir recuperar compuestos de muy alta pureza (Co) a partir de los residuos LIB, ya que no añaden sustancias y por lo tanto se evita la introducción de impurezas. Sin embargo, este proceso presenta la desventaja de consumir bastante electricidad.

Entre los trabajos consultados se destacan dos con los que se recupera cobalto con una pureza tal que cumple estándares de calidad³⁰.

Los iones de cobalto, extraídos de residuos de LiCoO₂ mediante una solución de lixiviación de ácido nítrico, se pueden transformar en hidróxido de cobalto sobre un electrodo de titanio y el óxido de cobalto se obtiene posteriormente mediante un procedimiento de deshidratación.



La formación de iones de hidróxido cerca del electrodo mediante la electroreducción del oxígeno disuelto y los iones de nitrato dan lugar a un aumento del pH de la superficie local del titanio. En condiciones de pH adecuadas, el hidróxido de Co(OH)₂ se precipita sobre el sustrato de titanio y el tratamiento térmico del hidróxido de cobalto da lugar a la formación de óxido de cobalto. Por lo tanto, este proceso proporciona una buena manera de recuperar el óxido de cobalto de LiCoO₂. Myoung et al.³¹

Con la lixiviación de LIBs en ácido sulfúrico y posterior electrodeposición se consigue recuperar cobalto. En condiciones de 70°C de temperatura, 10 mol de concentración de ácido sulfúrico L-1 y 1 h de tiempo de retención, se disuelve casi el 100% del cobalto en los LIBs. El licor de lixiviación se purifica por deposición hidrolizada en el rango de pH 2.0-3.0 y 90 °C. El cátodo de cobalto se produce por electrodeposición a una densidad de corriente 235 Am⁻². La recuperación neta de cobalto es superior al 93%. Shen et al.³²

³⁰ 1A# de China, GB6517-86

³¹ J. Myoung, Y. Jung, J. Lee, Y. Tak, J. Power Sources 112 (2002) 639–642.

³² Y. Shen, Chinese Nonferr. Metals 54 (2002) 69–71

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Actividad 8. Análisis de los sistemas de reciclaje de baterías de Li según criterios técnico, económico y medioambiental.

A continuación realizaremos un análisis mostrando ventajas y desventajas de los principales aspectos tecnológicos, impactos ambientales, consumos energéticos y costes de los procesos y tecnologías utilizadas actualmente en el reciclaje de LIBs.

Tratamiento previo adicional

Los procesos pirometalúrgicos pueden o no estar introducidos por un pretratamiento. En el caso de la vía hidrometalúrgica es necesaria el desmantelamiento y extracción de materiales de las celdas para su procesamiento.

Tabla 10. Tratamientos previos en el desmantelamiento de LIBs. Ventajas y desventajas. Fuente: Mainly based on Zeng et al. 2018

Proceso pretratamiento	Descripción	Ventajas	Desventajas
Desmontaje/desmantelamiento	Separación cátodo, ánodo y otros componentes. La carcasa se elimina con N ₂ líquido para inactivar las sustancias nocivas. El cátodo, el ánodo y separador se separan y se secan. A continuación se procesan procesos de extracción de metal para los electrodos (Zheng et al., 2018).		Escala de laboratorio (Petranikova, 2019).
Opciones para la separación de los cátodos			
Disolución con disolvente	Un disolvente orgánico debilita la adhesión del aglutinante y los materiales catódicos se desprenden de la lámina de aluminio.	Es eficiente y posible recuperación Al	Disolvente caro y problemas ambientales severos.
Disolución con NaOH	Como disolución con disolvente pero con NaOH.	Operación simple y alta eficiencia.	Difícil de recuperar laminas de aluminio, aguas residuales alcalinas.
Separación asistida por ultrasonidos	Limpieza ultrasónica en combinación con agitación mecánica. Se utiliza para desprender el material catódico del Al. Se necesita una solución de limpieza.	Operación simple y muy baja emisión de gases de efecto invernadero.	Ruido y equipo elevado coste.
Tratamiento térmico (fundición o pirólisis)	Las altas temperaturas provocan la descomposición del aglutinante para reducir la fuerza de unión entre las partículas de material catódico (Zheng et al., 2018). También se puede descargar, y eliminar el electrolito (Petranikova, 2019).	Funcionamiento sencillo y alto rendimiento.	Alto consumo de energía, equipo costoso y emisiones de gases tóxicos.

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Tratamiento mecánico	<p>Método combina trituración, tamizado, separación magnética, etc. El desmantelamiento no siempre es necesario en procesos de pirolisis.</p> <p>Recupera la llamada masa negra con Co, Mn, Ni, Li y láminas de cobre y aluminio (las partes magnéticas pueden ser recuperadas también con la separación magnética) (Petranikova, 2019).</p>	Operación simple y cómoda.	La separación no es completa para todos los materiales. Se producen emisiones de gases tóxicos.

Después de los pretratamientos, los metales de los electrodos se recuperan con la extracción de metales. Tres metodologías son las más comunes para extracción de metales, pirometalúrgica, hidrometalúrgica y tratamiento mecánico. Zheng y otros (2018) también describen la bio-metalurgia, y la mecano química más la lixiviación. La pirometalúrgica y la hidrometalurgia son las opciones más comunes a gran escala. La pirometalúrgica es común en gran escala, a menudo combinada con la hidrometalurgia, pero consume energía y suele ser menos eficiente que la hidrometalurgia pura.

Tabla 11. Comparación de los principales métodos de reciclaje utilizados para recuperar los materiales de las baterías una vez desmontadas. Fuente: Mayyans

Proceso de reciclaje	Descripción. Metales recuperados.	Ventajas	Desventajas
Pirometalúrgico	<p>Fundición de baterías a alta temperatura en horno.</p> <p>Se queman electrolitos y plásticos.</p> <p>Quedan aleaciones metálicas y una escoria que contiene, por ejemplo, litio y óxido de aluminio.</p> <p>Aleación de Fe (Zheng et al., 2018). Normalmente se combina con lixiviación para obtener óxidos de Co y NiOH. También, es posible recuperar el carbonato de litio (Zheng et al., 2018). El litio puede recuperarse como metal puro, óxido de litio o carbonato con reducción carbotérmica, que es un nuevo tipo de método pirometalúrgico (Lv et al., 2018).</p>	<p>Flexible y aplicable a cualquier química y configuración de batería</p> <p>No es necesario un tratamiento mecánico previo (se pueden tratar paquetes enteros)</p> <p>Los tipos de batería no tienen que ser separados/clasificados</p>	<p>La depuración de gases es necesaria para evitar las emisiones tóxicas al aire.</p> <p>Muy intensivo en energía, genera emisiones de CO2 relativamente altas</p> <p>Se necesita una mayor refinación para producir metales elementales a partir de las aleaciones metálicas producidas en el proceso de fundición.</p> <p>Difícil separar las aleaciones de metales de la escoria.</p> <p>Baja tasa de recuperación de metales si no se combina con la hidrometalurgia</p> <p>Requiere funcionar en continuo (Petranikova, 2019).</p>
Hidrometalúrgico	<p>Uso de ácidos o bases para disolver los metales:</p> <p>Cualquier metal puede ser reciclado. (no el grafito). Para Al, Co, Li las tasas de recuperación</p>	<p>Aplicable a cualquier química y configuración de batería,</p> <p>Flexibilidad en los procesos de separación y recuperación para atacar metales específicos.</p> <p>Alta recuperación y elevada</p>	<p>Necesario un tratamiento mecánico, las células de la batería deben ser trituradas previamente y realizar una clasificación de la química.</p> <p>Elevado volumen de efluentes colaterales del proceso deben ser</p>



“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

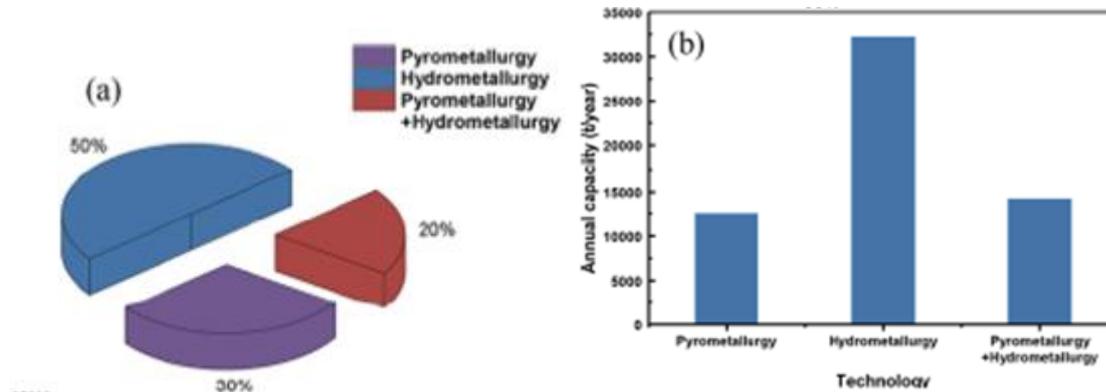
	final pueden alcanzar >99%. (Gao et al., 2018).	<p>pureza en los metales recuperados.</p> <p>Eficiencia energética en comparación con la pirometalúrgica</p> <p>Bajas emisiones atmosféricas</p> <p>Muchos reactivos químicos pueden ser reutilizados, y algunos subproductos pueden ser integrados en el proceso de reciclaje (Petranikova, 2019)</p>	<p>tratados y reciclados o eliminados.</p> <p>Ruta de obtención de metales puros larga (Zheng et al., 2018).</p>
Tratamiento mecánico/físico	Trituración y desmontaje, posible método de bajo rendimiento dirigido al Cu y Al, o bien métodos avanzados con objetivo de mantener el polvo catódico intacto (Petranikova, 2019):	<p>No requiere reactivos químicos.</p> <p>Puede ser automatizado.</p>	<p>Riesgo de reacciones violentas.</p> <p>Se necesitan ambientes libres de O₂ o congelar las baterías antes de triturarlas (Circular Energy Storage, 2018).</p> <p>No se utiliza independientemente a nivel industrial.</p> <p>Se utiliza como procesamiento adicional a la hidrometalurgia (Circular Energy Storage, 2018).</p>
Biometalúrgia	<p>Las bacterias oxidantes del azufre y del hierro producen ácidos orgánicos e inorgánicos que promueven la lixiviación de los metales.</p> <p>Alta tasa de recuperación (Zheng et al., 2018).</p>	<p>Bajo consumo de energía.</p> <p>Condiciones suaves.</p> <p>Alta tasa de recuperación de metales.</p>	<p>Largo período de reacción y procesamiento.</p> <p>Difícil proceso de cultivo y adaptación de bacterias (Zheng et al., 2018).</p> <p>Tiempo de aprendizaje suele ser muy largo (Petranikova, 2019).</p>
Mecano química	La molienda junto con, por ejemplo, el cloruro de polivinilo para producir cloruros de litio y cobalto que se extraen con, por ejemplo, agua. Por ejemplo, Li, Co (Zheng et al., 2018).	<p>Sencillo.</p> <p>Bajo uso de energía, menos reactivos químicos.</p> <p>Baja contaminación ambiental.</p>	<p>Mayor uso de energía que la hidrometalúrgica.</p> <p>Elevado coste de los equipos.</p> <p>Largo tiempo de procesamiento (Zheng et al., 2018).</p>

Tecnológicamente

Si bien los procesos pirometalúrgicos parecen presentar una ruta más corta o saltar alguna etapa de pretratamiento para llegar a su objetivo, extraer metales valiosos, los hándicaps relacionados con las emisiones a la atmósfera de dioxinas y furanos y las necesidades de estrictos controles de depuración junto con la necesidad de procesar las aleaciones obtenidas en los crisoles de fundición no parecen presentar ventajas significativas a nivel industrial, de ahí que los procesos de reciclaje consolidados en la industria se encuentren repartidos entre un 50 -30-% hidro, pirometúrgico respectivamente, ver Figura 15. Porcentaje de LIB reciclados según tecnologías.

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

Figura 15. Porcentaje de LIBs reciclados por diferentes tecnologías basado en la a) cantidad de empresas (30 empresas) y b) capacidad anual de procesamiento de algunas de estas empresas (doce empresas); Fuente: ACS Sustainable Chem. Eng. 2018, 6, 1504–1521



Respecto al aspecto tecnológico, la ruta y la sencillez de aplicación juega un papel fundamental a la hora de su implementación a nivel industrial.

Por otra parte, aunque en muchos informes se investigan las tecnologías de reciclado de metales de las LIB a escala industrial, no existe una tecnología comercial para lograr el reciclaje de residuos mezclados con diferentes cátodos. Los procesos más concretamente los hidrometalúrgicos se centran en un tipo de célula siempre y sobre una química electroquímica concreta.

Económicamente

En cuanto a los beneficios económicos, los procesos metalúrgicos tradicionales (proceso largo que incluye pretratamiento, lixiviación y purificación) tienen poca competitividad en comparación con los procesos más cortos más recientes, como la extracción selectiva, la regeneración y los procesos de reparación. Problema, estos últimos se encuentran a nivel de laboratorio requiriendo de horas de trabajo que confirmen la efectividad y las condiciones operacionales de dichos procesos.

Los trabajos consultados muestran los costos de reciclado de los diferentes químicos sin considerar los ingresos de los materiales recuperados que varían según el proceso y el contenido de la batería. Una de las principales incertidumbres es el costo real del reciclado de las baterías de los vehículos eléctricos. Diferentes referencias han citado estos costes entre 1.000 y 5.000 dólares por tonelada, siendo este último valor el del Laboratorio Nacional de Argonne (ANL), que se considera una fuente fiable (2019).

La mayor parte del valor potencialmente recuperable reside en los metales básicos contenidos en el cátodo; esto aumenta el costo y el tiempo de desmontaje, ya que es la última porción de la pila que se desmonta. Existe una gran variabilidad en la composición, incluso dentro de la misma química del cátodo, debido a las diferencias entre los fabricantes con coeficientes de variación de hasta el 37% para algunos metales base. Los cambios en los cátodos a lo largo del tiempo darán lugar a una

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

corriente de residuos muy mezclados, lo que complicará aún más la gestión de los residuos y los procesos de reciclaje.

Medio Ambiente

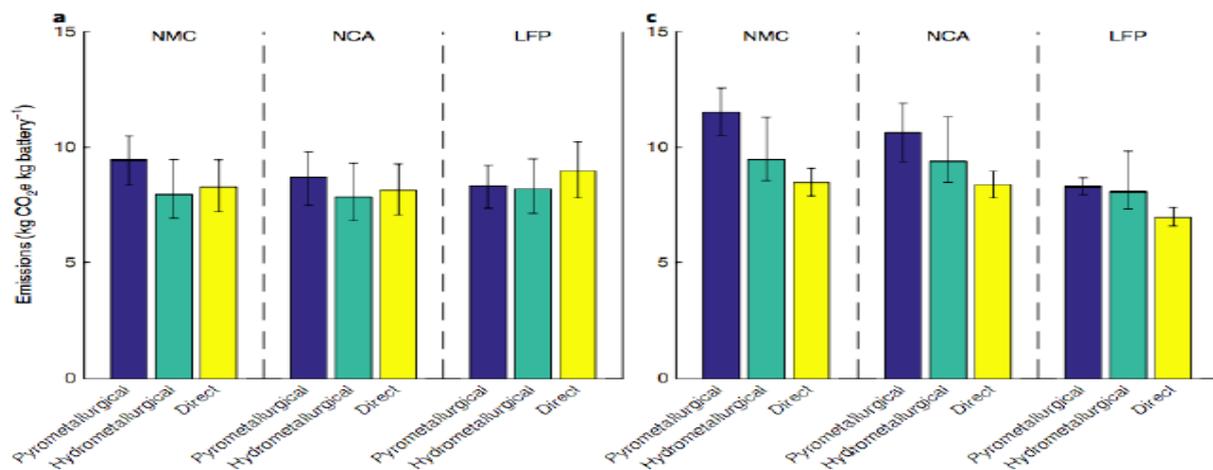
Un estudio publicado en Nature en 2019³³ compara las emisiones de GEI procedentes de la fabricación y el reciclaje de baterías de iones de litio utilizando métodos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y de reciclaje directo de cátodos para tres químicas de cátodos:

- óxido de níquel, manganeso y cobalto (NMC622) (60% de níquel, 20% de manganeso y 20% de cobalto);
- óxido de aluminio de níquel-cobalto (NCA); y
- fosfato de hierro (LFP)

Tanto para el proceso hidrometalúrgico como para el reciclado directo, se asume que se incineran todos los materiales que no se recuperan propiamente en el proceso de reciclado (ejemplo, metales de transición, litio o materiales catódicos) o las chatarras (hardware de celdas y colectores de corriente).

El gráfico a) de la Figura 16, muestra las emisiones de CO₂eq asociadas por kilogramo de batería cilíndrica fabricada y reciclada. Son mayores en el proceso pirometalúrgico así como las emisiones de GEI evitadas al utilizar cada proceso de reciclado de baterías cilíndricas. De nuevo el proceso pirometalúrgico para dos de las tres químicas evaluadas es menos respetuoso. El gráfico c) muestra los resultados para las células de bolsa, donde para las tres químicas el proceso pirometalúrgico presenta igualmente más emisiones a la atmósfera.

Figura 16. Emisiones de CO₂ y GEI generadas en procesos de reciclaje. Fuente: Energy and environmental assessment of a traction lithium-ion battery pack for plug-in hybrid electric vehicles.” *Journal of Cleaner Production*, 215, 634-649



³³ Cusenza, M.A., Bobba, S., Ardenne, F., Cellura, M., & F. Di Persio. (2019). “Energy and environmental assessment of a traction lithium-ion battery pack for plug-in hybrid electric vehicles.” *Journal of Cleaner Production*, 215, 634-649. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.056>

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Para las células LFP, el estudio encontró que todos los métodos de reciclaje y formatos de células considerados dieron como resultado aumentos netos en las emisiones de CO₂eq al contabilizar las emisiones de GEI causadas por la incineración de materiales no valiosos. Los resultados también encontraron que el reciclado de las células LFP (tanto las cilíndricas como las prismáticas) no da lugar a reducciones netas de las emisiones de GEI debido a la incineración de materiales no valiosos y a la falta de contenido de níquel y cobalto.

Qiao y otros (2019) también intentaron cuantificar los impactos ambientales del reciclaje de baterías de vehículos eléctricos y concluyeron que "*dado que el consumo de energía y las emisiones de gases de efecto invernadero del reciclado de baterías es relativamente alto, el reciclado de baterías parece contener bajos beneficios ambientales*". Sin embargo, señalaron que el reciclado de baterías de vehículos eléctricos puede proporcionar material catódico activo reciclado, que es la parte más importante y costosa de la batería de los vehículos eléctricos. También subrayaron que los beneficios ambientales del reciclado de la batería de los vehículos eléctricos probablemente mejorarán con el desarrollo de nuevas tecnologías. Señalaron además que otros trabajos de investigación concluyen que las emisiones de SO_x durante la producción de materiales catódicos NMC/LFP pueden reducirse casi en un 100% si se reciclan en lugar de producirse a partir de materiales vírgenes. La tasa de reducción es alta incluso para el proceso pirometalúrgico que consume enormes cantidades de energía debido a la gran cantidad de SO_x que se emite directa e indirectamente durante el proceso de fabricación.

Cusenza y otros (2019)²⁰⁹ estimaron los impactos ambientales del ciclo de vida de un paquete de baterías PHEV de ión-litio hecho de un cátodo compuesto de OVM y NMC (con una capacidad nominal de 11,4 kWh capaz de ser utilizada para unos 140.000 km de conducción). Suponiendo que la batería se recicló mediante un proceso pirometalúrgico, los resultados del análisis mostraron que el reciclado del paquete de baterías contribuye en menos del 11% a todas las categorías de impacto evaluadas (por ejemplo, potencial de agotamiento del ozono, GWP, etc.), con la excepción de la eco toxicidad en agua dulce (60%).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE)³⁴ llevaron a cabo una evaluación del ciclo vida de las baterías de iones de litio para identificar el proceso (incluida la extracción de materiales y su procesamiento, fabricación, utilización, reciclado y eliminación) que tenía mayores repercusiones en la salud pública y el medio ambiente. Para la etapa de reciclado de la ACV, se evaluaron tres tecnologías de reciclado de baterías de ión-litio (procesos hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos y de recuperación directa). Los datos finales fueron el promedio de los tres resultados no mostrando el impacto individual de cada proceso. El estudio de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) encontró que el reciclaje disminuía los impactos generales del ciclo de vida, especialmente en la categoría de potencial de agotamiento de la capa de ozono. Estos beneficios provenían del uso de materiales secundarios en lugar de materias primas en la etapa de extracción y procesamiento.

³⁴ US Environmental Protection Agency. April 24, 2013. "Application of Life-Cycle Assessment to Nanoscale Technology: Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles." <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-01/documents/lithium_batteries_lca.pdf>

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Finalmente un informe publicado por Environmental Research Institute (2017) identificó los impactos de GEI de diferentes procesos de reciclaje en dos tipos de baterías: OVM y una mezcla de 35% de NMC, 35% de NCA y 30% de LFP. En la tabla X se resumen los resultados. Los datos de la tabla se basan en varias fuentes bibliográficas e insumos de la industria utilizados en el estudio sueco. La tabla concluye que todos los procesos de reciclaje³⁵, excepto el pirometalúrgico, resultan en un ahorro de emisiones de CO₂.

Tabla 12. Comparación de la emisiones de GEI en diferentes procesos de reciclado de baterías de litio³⁵.

Process	Battery Chemistry	gCO ₂ eq/kg battery
Hydrometallurgical	Mix	-1,035
Pyrometallurgical	Mix	+1,244
Pyrometallurgical + Hydrometallurgical	LCO	-1,500
Hydrometallurgical	LCO	-2,000
Intermediate Physical	LCO	-2,000
Direct Physical	LCO	-2,500

Actividad 9. Identificación de alternativas de mejora para incrementar la sostenibilidad del reciclaje de las baterías de Li.

Las alternativas de mejora se basan en descartar todos aquellos tratamientos y procesos que signifiquen modificar condiciones de uso o simplemente intenten optimizar lo ya investigado. Se propone trabajar con tecnologías que no supongan desde el principio inversiones faraónicas y siempre en búsqueda de preservar al máximo los recursos y el medio ambiente. Las tecnologías a abordar y en las que trabajar para el reciclaje de baterías de ion litio serían:

Lixiviantes orgánicos

En la mayoría de trabajos relacionados con procesos de lixiviación, los lixiviantes inorgánicos encabezan sin dudas las investigaciones siendo los lixiviantes orgánicos recientemente considerados reactivos verdes. En la mayoría de los informes sobre extracción con disolventes, precipitación, o tecnología de regeneración, los lixiviados inorgánicos encabezan el proceso. Entre ellos, el H₂SO₄ es el lixiviante más frecuente. Los reactivos orgánicos pueden evitar los problemas asociados con los

³⁵ Romare, M., Dahllof, L., IVL Swedish Environmental Research Institute. (2017). “The Life Cycle Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions from Lithium-Ion Batteries: A Study with Focus on Current Technology and Batteries for Light-Duty Vehicles.” <http://www.ivl.se/download/18.5922281715bdaebede9559/1496046218976/C243+The+life+cycle+energy+consumption+and+CO2+emission+from+lithium+ion+batteries+.pdf>

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

lixiviados inorgánicos, como son los provocados por la contaminación del aire, los rigurosos requisitos del material y equipo, y la dificultad del reciclaje de los propios reactivos de lixiviación. Sin embargo, los resultados de la investigación han mostrado que la lixiviación orgánica sólo funciona bien con una baja relación sólido/líquido, lo que disminuye la concentración de Li^+ en el lixiviado y limita la capacidad de tratamiento en la producción industrial. Un lixiviado con baja concentración de Li complica la producción de compuestos de litio de alta pureza y necesita ser concentrado.

Además, todos estos procesos de lixiviación necesitan de una posterior etapa de extracción por disolventes o precipitación, en la que la pérdida de Li suele ser importante, en la obtención de metales de Ni/Co/ Mn puros o compuestos.

Se considera un enfoque prometedor para cambiar la situación actual del reciclaje de los LIB y lograr una extracción selectiva (ejemplo Al y Li) del material catódico $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ el uso de ácidos orgánicos como es el caso del **ácido fórmico**³⁶ tanto como reactivos de lixiviación como de separación. El trabajo con diferentes parámetros, entre ellos la temperatura, la concentración de ácido fórmico, la cantidad de H_2O_2 y la relación sólido/líquido, ha proporcionado tasas de lixiviación del Li próximas al 99,93% con pérdidas menores de Al en la solución. Tras una mayor separación del Ni, Co y Mn restantes del lixiviado, se pudo obtener Li_2CO_3 con una pureza del 99,90%. La solución final después de la extracción del carbonato de litio puede ser procesada para la preparación del formiato de sodio, y los precipitados de Ni, Co y Mn están listos para la preparación de precursores de materiales catódicos.

Otros ácidos orgánicos que aparecen en numerosas referencias son el ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), Tartárico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), Málico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$), Acético $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ y Oxálico $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, alcanzándose porcentajes de recuperación similares a los obtenidos con lixiviantes inorgánicos. Un de las ventajas de utilizar estos ácidos es su menor impacto ambiental tanto por los residuos del proceso de lixiviación como de su procedencia siendo esta en muchos casos resultado de la fermentación por hongos de residuos agroindustriales (tubérculos, frutas, algarrobo, algodón, etc).

³⁶ Gao, W.; Zhang, X.; Zheng, X.; Lin, X.; Cao, H.; Zhang, Y.; Sun, Z. Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent Lithium-Ion Battery: a closed-loop Process. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51 (3), 1662–1669.



“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Tabla 13. Procesos hidrometalúrgicos con lixiviantes orgánicos para recuperación de Co y Li. Fuente: j. Oliveira Demarco³⁷

Reference	Leaching agent	H ₂ O ₂ (v/v)	T (°C)	Time (min)	S/L ratio (m/v)	Leaching efficiency
Li et al., 2010a	Citric acid (1.25 M)	1%	90	30	1:20	91%-Co 99%-Li
Golmohammadzadeh et al.,2017	Citric acid (2 M)	1.25%	60	300	1:30	96.46%-Co 99.8%-Li
Li et al., 2012	Ascorbic acid (1.25 M)	-	70	20	1:25	94.8%-Co 98.5%-Li
Sun and Qiu, 2011	Sulphuric acid (2 M)	5%	80	60	1:50	99%-Co 99%-Li
Chen and Zou, 2014	Citric acid (2 M)	2%	80	90	1:30	95%-Co 99%-Li
Zeng et al., 2015	Oxalic acid (1 M)	-	95	150	1:15	97%-Co 98%-Li
Li et al., 2010b	DL-malic acid (1.5 M)	2%	90	40	1:20	93%-Co 94%-Li
Pinna et al., 2017	Phosphoric acid (2 %)	2%	90	60	1:8	99%-Co 88%-Li
Gao et al., 2018b	Acetic acid (3.5 M)	4%	60	60	1:40	93.62%-Co 99.93%-Li

Tras el proceso de lixiviación se requiere la aplicación de etapas de extracción precipitación de forma secuencial para recuperar los metales en forma de sal. Ejemplo de reactivos utilizados para la recuperación de los metales serían:

Cobalto - Precipitación con oxalato amónico $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Litio - Precipitación: $\text{Na}_2\text{PO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3 (0.5\text{M}) \rightarrow \text{Li}_3\text{PO}_4, \text{Li}_2\text{CO}_3$

Mn - Extracción con disolventes – Na-D2EHPA y stripping con $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnSO}_4$

Nuevos sistemas de disolventes; disolventes eutécticos, DES y líquidos iónicos, ILs.

La extracción por solvente de metales de LIBs sigue siendo un desafío debido al comportamiento químico similar de los iones de los metales de transición. Los extractantes ácidos se utilizan frecuentemente para la separación de estos metales, pero tanto la eficiencia de la extracción como la selectividad dependen en gran medida del pH de la fase acuosa. Por otra parte, la selectividad no suele ser alta y por ello se han desarrollado varios sistemas sinérgicos, por ejemplo los IL y los DES aparecen como opciones más verdes cuando se comparan con disolventes convencionales.

³⁷ J. de Oliveira Demarco, J.S. Cadore, F. da Silveira de Oliveira, et al., Recovery of metals from spent lithium-ion batteries using organic acids *Hydrometallurgy*(2018) <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105169>

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

Los líquidos iónicos (ILs) han surgido como una alternativa potencial a los disolventes tradicionales debido a sus propiedades físico-químicas (Domańska y Rękawek, 2009). El uso de ILs a temperatura ambiente supone un avance hacia procesos de extracción de solventes más seguros. La no volatilidad de los IL permite reducir la cantidad de orgánicos volátiles que necesitan ser manejados reduciendo los riesgos intrínsecos a su uso. Si bien los IL hidrofóbicos son todavía caros y presentan toxicidad debido a los átomos de flúor (Schaeffer et al., 2018) su uso podría ser justificado por un aumento tanto de la eficiencia de la extracción de metales como de la selectividad del proceso, en comparación con los procesos basados en diluyentes moleculares.

Por otra parte los disolventes eutécticos profundos (DES) son una nueva clase de disolventes hechos a medida (Abbott et al., 2004). La mezcla de dos compuestos calentados hasta el punto eutéctico de la mezcla da un líquido a temperatura ambiente que comparte propiedades comunes con los IL convencionales y da la oportunidad de afinar las propiedades físico-químicas del líquido obtenido por selección entre un amplio espectro de moléculas. Pero al contrario de lo que ocurre con el iónico la síntesis de los disolventes eutécticos profundos es barata y fácil, y no hay necesidad de purificar el producto obtenido. Además, Los DES suelen ser menos solubles en agua y menos viscosos que los IL. Estas propiedades los sitúan como excelentes candidatos para la extracción de iones metálicos con disolventes.

Los DES ya han demostrado ser prometedores en recientes resultados en extracción y pre concentración de metales (Tereshatov y otros, 2016); (Ali y otros, 2019); (Naeemullah y otros...) 2013) y otros compuestos de medios acuosos (Tang et al., 2018); (Li y Row, 2019). Ejemplos de trabajos en la extracción utilizando líquidos iónicos y disolventes eutécticos se indican a continuación:

Recuperación selectiva de metales valiosos (Co, Ni, Mn y Li) utilizando un líquido iónico basado en ácidos grasos funcionalizados³⁸, el oleato de tetraoctilo-fosfonio [P₈₈₈₈][Oleato]³⁹.

Usando el líquido iónico basado en fosfonio [P₈₈₈₈][Oleate], el Co, Mn, Ni y Li pueden ser separados en dos etapas recuperando el extractante a partir de lixiviados de HCl. En la separación del Mn del Co interviene una solución de amoníaco, carbonato de amonio y amoníaco sulfato quedando el Co en solución y el Mn como MnCO₃. A continuación, utilizando el mismo líquido iónico, la extracción de Ni se logra con ajuste de pH a 1, resultando una baja co-extracción de Li. La separación completa de Ni y Li se logra utilizando una solución de Na₂CO₃ durante la regeneración, debido a la diferencia en el producto de la solubilidad de ambas sales de carbonato.

³⁸ Ácidos grasos funcionalizados que demuestra una alta y selectiva la eficiencia de la extracción hacia los metales de transición a diferentes niveles de pH.

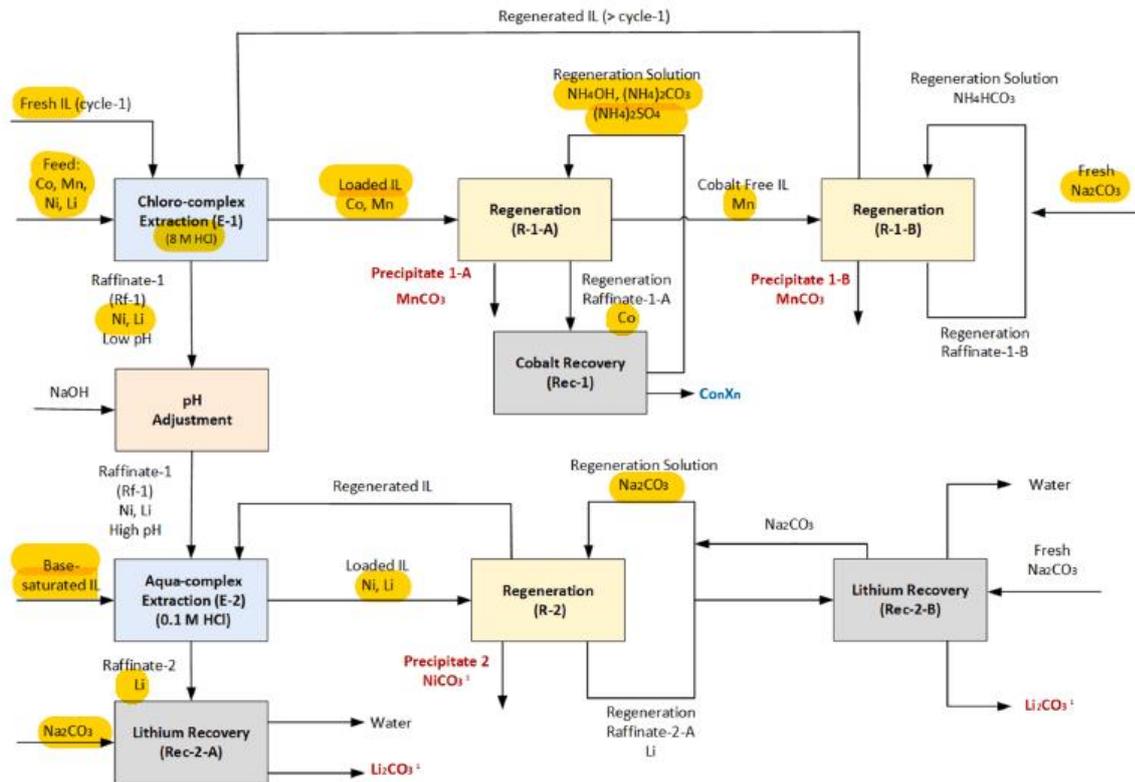
³⁹ IL oleato de tetraoctilo-fosfonio [P₈₈₈₈][Oleato] obtenido a partir de oleato de sodio y ácido oleico (52,36 g, 0,19 mol) a 800 mL de hidróxido de sodio (12,74 g, 0,32 mol) agitación a 45 °C, 3 h y adición de bromuro de tetraoctilfosfonio. E.A. Othman, A.G.J.V.D. Ham, H. Miedema, S.R.A. Kersten, Ionic liquid-based process development for cobalt recovery from aqueous streams, J. Chem. Eng. Process Technol. 10 (2019).



“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

Los tres parámetros clave que definen la viabilidad económica del proceso descrito son la concentración de Co en el lixiviado (4,5 g/L) la molaridad del HCl usado (4 M HCl) y el precio de mercado del Co (48 dólares por kg)⁴⁰.

Figura 17. Diagrama de flujo del proceso general de extracción y recuperación de metales. Fuente: E.A. Othman⁴⁰



Separación de material catódico con disolvente eutéctico de baja toxicidad, alta eficiencia y bajo costo, el cloruro de colina-glicerol⁴¹.

La separación de la lámina de Al y los materiales catódicos de las LIB es clave y determinante en el proceso de reciclaje. La calcinación tradicional y la disolución ácido/base no resultan medioambientalmente eficientes. Por el contrario, la búsqueda de un disolvente adecuado para disolver el aglutinante orgánico puede ser más verde y más respetuosa con el medio ambiente.

⁴⁰ E.A. Othman, A.G.J.V.D. Ham, H. Miedema, S.R.A. Kersten, Ionic liquid-based process development for cobalt recovery from aqueous streams, J. Chem. Eng. Process Technol. 10 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117435>.

⁴¹ M. Wang. A low-toxicity and high-efficiency deep eutectic solvent for the separation of aluminum foil and cathode materials from spent lithium-ion batteries. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120846>

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

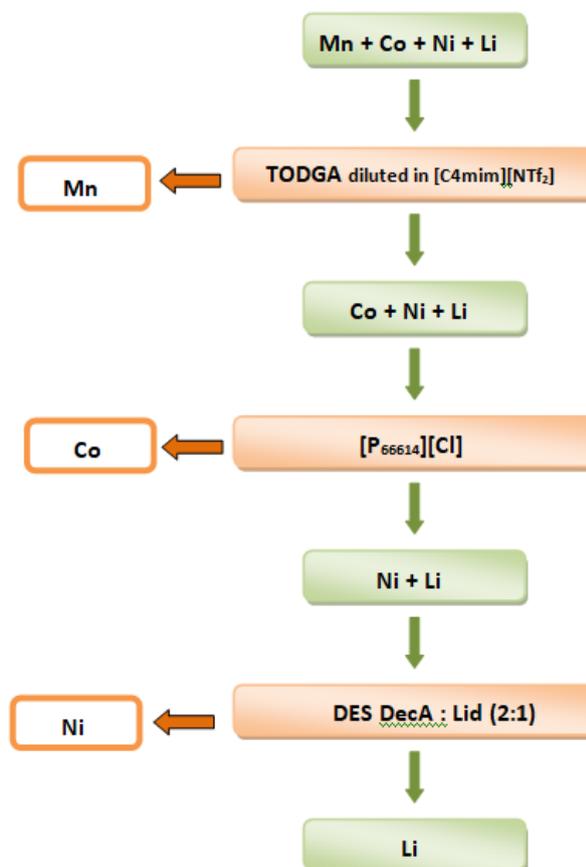
El uso del cloruro de colina-glicerol consiguió descomponer el aglutinante orgánico PVDF en el material catódico de los electrodos de LIBs. Los resultados mostraron que se puede lograr la separación de la lámina de Al y los materiales catódicos en las condiciones determinadas: temperatura de calentamiento 190°C, cloruro de colina: molar de glicerol proporción 2.3:1, y tiempo de calentamiento 15.0 min. Los resultados del análisis del mecanismo muestran que la separación de la lámina de Al y los materiales catódicos puede responder a la inactivación del aglutinante orgánico PVDF a través de una alta temperatura en un proceso de degradación alcalina causado por el ataque del hidróxido de cloruro de colina al átomo de hidrógeno ácido en el PVDF.

Combinación de los disolventes eutécticos y líquidos iónicos. Zante G.⁴²

Tras un pretratamiento químico para eliminación de las impurezas (Al, Fe) de cátodos mixtos de LIBs se utiliza una mezcla de ILs y Des para el procesamiento del licor de lixiviación compuesto principalmente de cobalto, manganeso, litio y níquel.

El objetivo principal es definir un esquema hidrometalúrgico que pueda aplicarse a todo tipo de licores de lixiviación a partir de LIB. Los factores que determinen la selectividad y la eficiencia deben definirse para obtener la mayor tasa de recuperación y pureza de los metales individuales. La figura X muestra un esquema hidrometalúrgico de trabajo.

El proceso hidrometalúrgico previsto permite primero eliminar el manganeso del licor de lixiviación utilizando extractante TODGA diluido en un IL a base de imidazolio. En segundo lugar, el cobalto se puede eliminar utilizando un líquido iónico a base de fosfonio (Onghena et al., 2017). El níquel en el licor de lixiviación residual se separa del litio utilizando un DES obtenido de ácidos carboxílicos y lidocaína, (van Osch et al., 2016). Finalmente, el litio se puede recuperar mediante precipitación química.



⁴²Zante G. Solvent extraction fractionation of manganese, cobalt, nickel and lithium using ionic liquids and deep eutectic solvents. IL hidrófobo 1-butil-3-metilimidazolio bis (trifluorometilsulfonilo) imide (abreviado como [C4mim][NTf2], 99,5% de pureza) y el cloruro de tri-hexilo tetradecilfosfonio (abreviado como [P66614][Cl], >97% de pureza) y como disolvente eutéctico la N,N,N',N'-tetra(n-octil) diglicolamida (TODGA, >95% de pureza). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106512>

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Bioleaching.

El bioleaching se presenta como una alternativa sostenible a los procesos de lixiviación, si bien la descomposición la realizan ácidos, estos últimos son producidos por bacterias. Aunque medioambientalmente se encuentren bien valorados presentan el hándicap de requerir etapas de acondicionamiento de bacterias, tiempos de lixiviación largos y rendimientos no muy altos. Algunos trabajos consultados son los siguientes:

- La bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* puede ser cultivada en un medio enriquecido en azufre y libre de hierro, con adaptación de cultivos adicionando polvo del cátodo de baterías ion-litio ha sido aplicada en procesos de lixiviación. Estas bacterias poseen capacidad de producir ácido sulfúrico y promover la lixiviación indirecta (Mishra et al., 2008).
- Se han encontrado también la combinación de procesos biotecnológicos con procesos electroquímicos. En los trabajos consultados se utilizan electro celdas microbianas (MEC) en las cuales las bacterias se activaron inoculando agua procedente de tanque primario de tratamiento de aguas residuales. Una vez activadas, se llevaron a un reactor, separando la zona anódica de la catódica mediante membranas, y se adicionaron varias cantidades de óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) y observar la lixiviación del cobalto y del litio en el medio (Huang, Guo, et al., 2013).

Electrolisis

El desarrollo de una economía circular para las baterías de iones de litio es esencial, sin embargo, las actuales operaciones comerciales que recuperan componentes valiosos requieren una cantidad importante de energía y reactivos, lo que crea emisiones tóxicas y residuos adicionales. El uso de electrones, como reactivo verde, puede beneficiar el reciclaje ya sea favoreciendo la separación del material de los colectores, lixiviando metales o recuperando materiales directamente por electrodeposición.

En este tipo de aplicaciones el tipo de electrolito, la concentración de electrolito, el voltaje aplicado, el tiempo de electrólisis, y el tipo de cátodo tienen influencia en el proceso de lixiviación.

Estrategia de separación y reciclaje del material catódico $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,

La electrólisis o método electroquímico como estrategia de reciclaje del material catódico $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ se ha trabajado en células electrolíticas diseñadas en las que las especies gaseosas producidas a partir de la oxidación de las moléculas de disolvente de los materiales de los electrodos (cátodos) y los agentes ligantes, favorecen el desprendimiento del material adherido al colector de corriente. Se puede conseguir la separación del material activo, la lixiviación selectiva del litio y la recuperación de la lámina de Al mediante electrólisis en una solución acuosa y los metales de transición restantes presentes en los residuos se pueden reutilizar para sintetizar material catódico $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

Con cátodo de Pt y 2,5 g/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como electrolito en una electrólisis durante 4-5 min a 25 V las tasas de recuperación del Li y de los metales de transición pueden alcanzar más de 98%. La lámina de aluminio puede ser recuperada en un 98,5% optimizando las condiciones de trabajo.⁴³

Estrategia de lixiviación de metales (Li, Co, Mn y Ni) a partir de los materiales activos de LIB trituradas.

En este proceso, el uso de electrones, como reactivo verde, permite el uso y la regeneración de Fe^{2+} en bajas concentraciones como sustituto del peróxido de hidrógeno como agente reductor. La lixiviación en una célula electroquímica de dos compartimentos separada por membrana contribuye a disminuir los requerimientos de ácido ya que el H^+ puede ser generado electroquímicamente.

Con este diseño, se obtuvieron eficiencias de lixiviación superiores al 96% para los metales activos (Li, Co, Mn y Ni) a densidades de pulpa de hasta 240 g/L. El cobre presente en la materia activa fue electro depositado y recuperado por separado. Los análisis preliminares de costos presentaron reducciones cercanas al 80 % (energía y químicos) en comparación con las tradicionales rutas hidrometalúrgicas⁴⁴.

Estrategia de lixiviación y recuperación con una misma tecnología.

En otro trabajo se muestra que tanto la lixiviación como la separación de Co y el Mn por electrólisis resultan económicas, prácticas y acorta el proceso de reciclaje en comparación con otras rutas. En el paso de lixiviación electroquímica, más del 99% de eficiencia de lixiviación de Co y Mn se logró con una densidad de corriente de 400 A/m², 2 M de ácido sulfúrico y tiempo 3 h. Durante la lixiviación

Durante la lixiviación el Cu puede ser recuperado en el cátodo y por lo tanto, el proceso no requiere un paso adicional para recuperar el Cu. La separación del Co y el Mn del licor de lixiviación se realiza también por vía electrolítica actuando sobre el pH del electrolito (2-2,5), la temperatura de 90 C y la densidad de corriente de 200 A/m². La recuperación global de Co, Cu y Mn fue superior al 96%, 97% y 99%, respectivamente. La pureza de los productos como el Co metal, el polvo de metal de Cu y el MnO_2 (EMD) es del 99,2%, 99,5% y 96%, respectivamente.

El proceso es respetuoso con el medio ambiente y limpio, que implica materiales y productos no tóxicos que pueden ser fácilmente controlados y realizados

43

Liu, K. Innovative Electrochemical Strategy to Recovery of Cathode and Efficient Lithium Leaching from Spent Lithium-Ion Batteries. ACS Appl. Energy Mater. 2020, 3, 5, 4767–4776. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00395>

⁴⁴Díaz, Luis A. et al. Electrochemical-assisted leaching of active materials from lithium ion batteries <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104900>



**GENERALITAT
VALENCIANA**

IVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

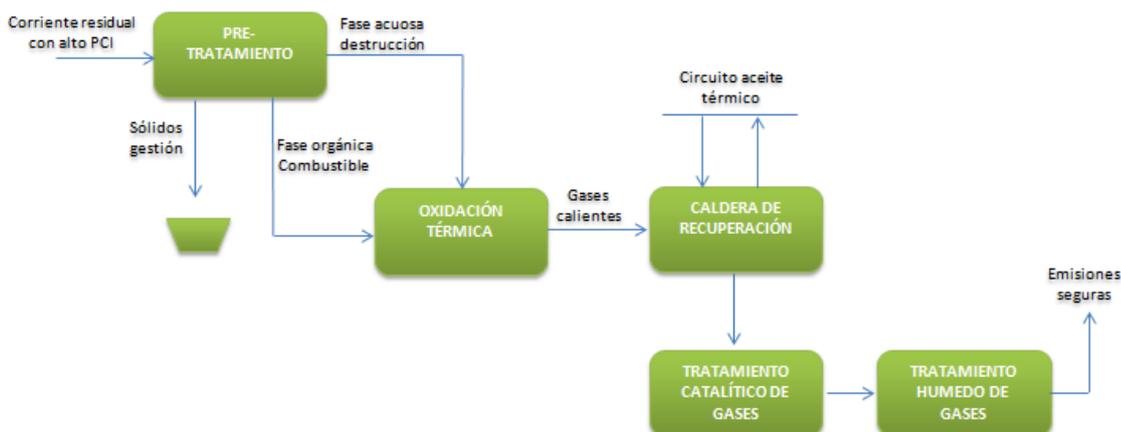
5. Resultados obtenidos. Conclusiones.

En consonancia con los objetivos planteados respecto a los residuos de envases de plástico, se han identificado diferentes soluciones y tecnologías que van desde tratamientos biológicos convencionales, a la combinación de procesos térmicos y de oxidación avanzada utilizados habitualmente en procesos de gestión y tratamiento de residuos peligrosos y lixiviados.

Realizada una revisión de las ventajas e inconvenientes de los procesos que más se ajustan a las necesidades y condiciones de tratamiento de residuos de elevada carga orgánica refractaria el **proceso de evapo oxidación** con recuperación de calor parece responder a la definición de sistema sostenible para el tratamiento de efluentes de elevada carga orgánica y considerable PCI, ver Figura 17.

Con la evaporación y posterior oxidación térmica se consigue la eliminación de altas concentraciones de materia orgánica compleja no biodegradable contenida en los efluentes. La destrucción de los vapores orgánicos ligeros contenidos en el condensado de la evaporación supone una reducción efectiva del residuo resultante, tan solo resta el concentrado de la evaporación no requiriéndose procesos posteriores (biológico, físico-químico) para su tratamiento.

Figura 18. Sistema propuesto para el tratamiento de efluentes de lavado de envases con elevada carga orgánica. Fuente: Sistema propuesto para el tratamiento de efluentes de lavado de envases peligrosos con elevada carga orgánica. Newsletter 08-20. Ambitech Projects, S.L. - www.ambitechpro.com

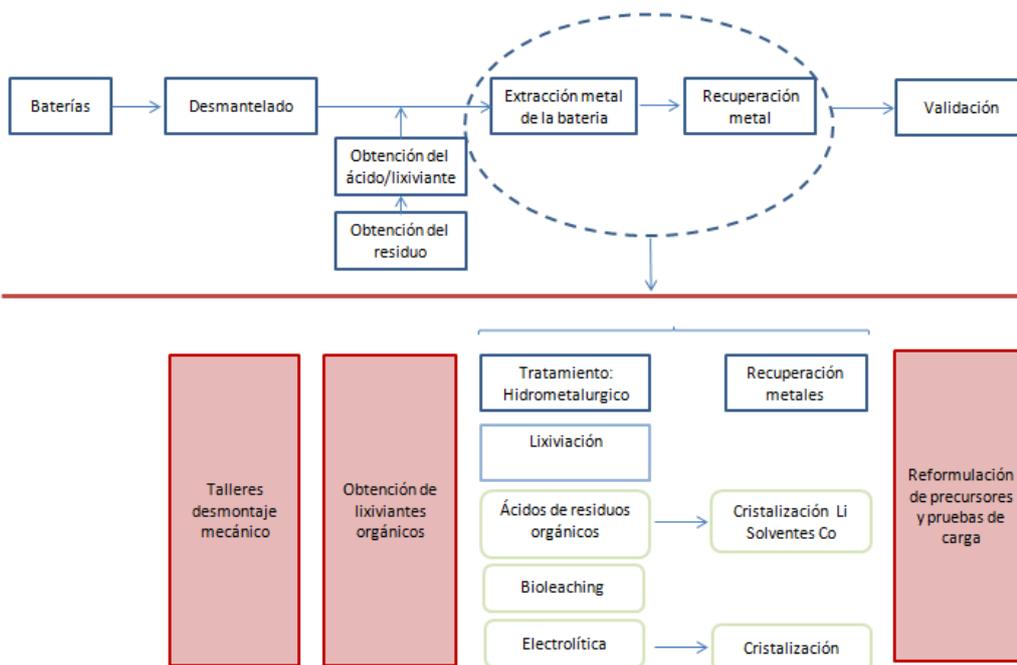


“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

La incorporación de sistemas de destilación fraccionada en la alimentación del proceso de evaporación elimina los riesgos intrínsecos a los bajos punto de inflamación aportados por los disolventes. Los vapores ácidos generados en la combustión térmica del proceso E-OX pueden ser neutralizados en lavador de gases.

Respecto a las alternativas para el reciclaje de baterías de Li, en el año 2020 se ha realizado una revisión del estado del arte de las líneas de investigación y los sistemas presentes en el mercado para el reciclado de baterías de Li. Tras analizar los procesos que parecen ser más respetuosas con el medio ambiente y dado que parece lógico no repetir estrategias ya investigadas si no buscar vías sostenibles para el reciclaje completo de las baterías, la propuesta de trabajo debe comenzar por la identificación de equipos y creación de sinergias para un reciclaje eficiente. Se propone trabajar con procesos hidrometalúrgicos en las etapas de **extracción de metales** de la batería y **recuperación** con tecnologías que incorporen reactivos valorizados a partir de residuos y/o condiciones más amables.

Figura 19. Esquema completo propuesta proceso de reciclaje de baterías de Li



“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesado de residuos

6. Medidas de información, publicidad y difusión realizadas

Tabla de detalle de las acciones de difusión del proyecto:

AIDIMME			
Acción de difusión ¹	Medios utilizados	Empresas beneficiarias de la acción	Fecha
Vídeo: FONDOS GVA ZEWASTREND" GVA ECO - ZEWASTREND - ZERO EMISIONES EN PLANTAS DE PROCESADO DE RESIDUOS https://www.aidimme.es/serviciosOnline/difusion_proyectos/detalles.asp?id=28778	Prensa electrónica. Actualidad AIDIMME.	-----	09/2020
Noticia proyecto: Resultados del proyecto ZEROWASTREND	Prensa electrónica. Actualidad AIDIMME. Boletín informativo quincenal de AIDIMME. Número 113.	-----	10/12/2020

En la siguiente tabla, se indican las direcciones de acceso público a través de la web de las entidades beneficiarias donde se pueden consultar los resultados detallados de la investigación:

AIDIMME	http://actualidad.aidimme.es/2020/07/01/proyectos-apoyo-lineas-estrategicas-aidimme-2020/ http://actualidad.aidimme.es/2020/09/28/aidimme-formato-audiovisual-proyectos-lineas-estrategicas-id-fondos-gva-2020/ https://www.aidimme.es/serviciosOnline/difusion_proyectos/detalles.asp?id=28778 http://actualidad.aidimme.es/2020/11/26/empresas-participan-resultados-proyectos-lineas-estrategicas-id/
---------	--

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

7. Anexos. Identificación de proveedores de tecnologías.

En este apartado se presenta un listado de las principales ingenierías y proveedores de las tecnologías mencionadas en el estudio realizado.

PROVEEDORES de E-Ox

- 1) **AMBITECH Projects**
info@ambitechpro.com
<http://ambitechpro.com/e-ox.html>
Canonge Bové, 11
43204 Reus (Spain)
telf: +34 902 070 012
Equipo: instalación de SOGARISA
- 2) **Condorchem envitech**
ce.europe@condorchem.com
+34 (93) 7547705
Equipo: OXICVAP
- 3) **Cabycal S.L.**
info@cabycal.com
C/ Doctor Fleming, 16
P. I. El Bobalar C.P. 46970 Alaquas
Valencia SPAIN.
+34 96 150 86 19
- 4) **BIONATUR MEDIOAMBIENTE**
info@bionaturbiotech.com
Avda. Gran Via, 1176 bis, 7^ª7^ª
08020 Barcelona

Ingenierías sistemas oxidación avanzada OHP®

- 5) **DEISA. Depuración y tratamiento de aguas**
Plaça Mestre Ventura i Tort, 4
08820 El Prat de Llobregat - Barcelona
T +34 93 428 68 00
F +34 93 428 68 51

Equipos eliminación COV

- 6) **Genano**
<https://www.genano.com/contact-us>
Genano Italy

“ZEWASTREND” – Zero emisiones en plantas de procesamiento de residuos

Corso V. Emanuele II, 14
10123 Torino

Fabricación y comercialización equipos Oxidación térmica, regenerativa, recuperativa y catalítica.

7) TANN Corporation, TANN Europe

<https://www.tanncorporation.com/products/>
www.tann-europe.de
info@tann-europe.de
Münchener Str. 71, DE 45145 Essen
+49201 890404 0
+49201890404 10

Comercializadoras equipamiento para el reciclado y limpieza de envases

8) POLYRETEC. Plastic Recycling System

<https://www.polytecpm.com/products/plastic-regrindingwashing/pet-bottle-regrindingwashing-recycling-line/>

Contacto: Terry Lee
polytec@polytecmachine.com
3 renmin road, Zhangjiagang, Jiangsu (China)
008615162355116
+8651258669409

Red selectiva de re acondicionadores de bidones industriales y contenedores intermedios a granel y envases industriales

9) EarthMinded. Life Cycle Services

Grup JP

<https://www.earthminded.com/en/services/recycling.html>

c / Llevant, 25
P.I. Pla de Fogars
08495-Fogars de la Selva (Barcelona)
España
Tel: +34972874600
Fax:
+34972874857 info@grupjp.com