



XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ NUEVAS TECNOLOGÍAS Y TENDENCIAS EN LA INGENIERÍA QUÍMICA

Memorias

INGENIERÍA DE ALIMENTOS

INGENIERÍA DE PROCESOS

INGENIERÍA DE LAS REACCIONES

FENÓMENOS DE TRANSPORTE

SIMULACIÓN Y CONTROL

INGENIERÍA AMBIENTAL

BIOTECNOLOGÍA

TERMODINÁMICA

MATERIALES

POLIMEROS

EDUCACIÓN

CATÁLISIS

ENERGÍA



Mayo 3-6 2016
Puerto Vallarta Jalisco

RECUPERACIÓN DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE BATERÍAS GASTADAS TIPO Ni-MH

Leticia Esperanza Hernández Cruz^a, Miguel Ángel González López^a, Alejandro Alonso Gómez^b, Felipe Legorreta García^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca – Tulancingo, Km. 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo., C.P. 42184, México. lesperanza.hernandez@gmail.com

^b Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, México D.F.

Resumen

En el presente trabajo se estudió la recuperación de tierras raras (TR) a partir de baterías gastadas de dispositivos electrónicos. Las baterías utilizadas fueron del tipo Ni-MH, obtenidas de teléfono celulares, las cuales se lixiviaron con ácido cítrico (1M) como agente complejante, e hidracina (0.5M) como agente reductor, con la finalidad de desestabilizar los óxidos contenidos en éstas y lograr la solubilización de los iones metálicos de TR presentes en el medio de reacción. Se trabajó con un tiempo de reacción de 5 horas con la finalidad de evaluar el efecto que toma el tiempo de la lixiviación en la extracción de los metales. Los licores obtenidos en cada etapa de lixiviación fueron analizados mediante espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP), observando distintas concentraciones de TR como La, Nd, Ce, Eu y Pr. Los elementos de TR fueron recuperados mediante dos procesos distintos, el primero mediante precipitación con una solución saturada de hidróxido de sodio, hasta llegar al pH óptimo para su recuperación. Los sólidos resultantes de la precipitación fueron caracterizados mediante difracción de Rayos X (DRX), donde se observó la presencia de distintos óxidos de tierras raras, tales como: La_2NiO_4 , NdNiO_3 , Nd_2NiO_4 , Eu_2O_3 , entre otros. El segundo proceso consistió en la extracción con solventes (SX), en la cual se estudiaron diferentes sistemas, evaluando la concentración del solvente y la velocidad de agitación. Mediante este proceso se logró extraer lantano, neodimio, cerio, europio y praseodimio del licor de lixiviación, elementos que fueron cuantificados por medio de ICP.

Introducción

El uso de aparatos electrónicos es cada vez más común en la vida cotidiana, vivimos en una etapa en la que dependemos prácticamente de la tecnología y de los nuevos dispositivos inteligentes, por tanto, el uso de éstos va en aumento y por consiguiente el uso de las baterías con las que trabajan, ya que la gran mayoría de estos dispositivos tecnológicos funcionan a base de pilas o baterías, las cuales al terminar su vida útil son almacenadas y/o desechadas. La acumulación de estas baterías, que es cada vez mayor, supone una fuente rica en metales y tierras raras (TR) que pueden ser aprovechados para su correcto estudio y recuperación. Algunos autores han reportado que, del total de metales presentes en las baterías, entre 15 y 29% son metales de tierras raras [1].

En este sentido, existen varios trabajos entre los que resaltan los de Innocenzi y Vegliò [2] que presentaron un proceso hidrometalúrgico para recuperar tierras raras y metales base de polvos (industrialmente obtenidos) de baterías gastadas de NiMH. Los principales metales presentes fueron níquel (29% p/p), manganeso (13% p/p), cinc (8% p/p) y tierras raras (lantano y cerio) (5% p/p), hierro (1% p/p), potasio y cobalto (2.5% p/p). Los resultados obtenidos mostraron que fueron necesarias etapas secuenciales de lixiviación para disolver casi completamente el lantano y el cerio presentes en la muestra, dando como resultado un 100% para manganeso, cobalto, cinc y tierras raras, mientras que para el níquel fue de un 99%. Finalmente obtuvieron el 99% de recuperación de tierras raras después de una precipitación selectiva con hidróxido de sodio a pH menor a 2, condiciones en las que se obtienen sulfatos de lantano y cerio.

En 2009 Li [3] y colaboradores desarrollaron un método de separación y recuperación de níquel, cobalto y tierras raras a partir de baterías gastadas del tipo Ni-MH. En este proceso, los electrodos se fundieron y lixiviaron con H_2SO_4 [3 M], a 95 °C.

De acuerdo a la revisión bibliográfica se pudo observar que los procesos para el reciclado de dichas baterías están basados en lixiviaciones ácidas a temperaturas de entre 30 y 90 °C, razón por la cual, en este trabajo se describe el tratamiento hidrometalúrgico que se le dio a baterías de tipo Ni-MH, las cuales contienen metales, tales como: níquel y cobalto y tierras raras, utilizando ácido cítrico/hidracina (agente complejante/agente reductor) pero a temperatura ambiente y comparando el tiempo de reacción, la cantidad de sólido utilizada y la posterior precipitación de algunos de ellos, así como su recuperación mediante extracción con solventes.

Metodología

El desarrollo experimental se inició con el desmantelamiento de baterías de celular del tipo Ni-MH, a las cuales se les desprendieron las carcasas plásticas para llegar a los cilindros que contienen el ánodo y cátodo, ya que son las partes de interés debido a que en su interior se encuentran los óxidos de tierras raras. Para su lixiviación se utilizó ácido cítrico (1M) e hidracina (0.5M) a temperatura ambiente, con el fin de desestabilizar los óxidos metálicos contenidos en dichas baterías y lograr su solubilización. Después de 5 horas de reacción se evaluó el efecto que tiene el tiempo en la extracción de los metales de interés. Una vez concluida la reacción se filtraron los licores de lixiviación y se llevó a cabo la precipitación de tierras raras mediante la adición de una solución saturada de hidróxido de sodio. En la primera etapa de precipitación se añadió suficiente solución de hidróxido para llegar de un pH inicial de 0.6 hasta pH 14, con la finalidad de evaluar el efecto que tenía el pH con la precipitación de los metales. Como segundo punto se añadió a un nuevo licor de lixiviación, la suficiente solución de hidróxido de sodio para elevar el pH de 0.6 hasta únicamente 1.5, ya que se ha demostrado que al no exceder el valor de pH 2, se disminuye la contaminación con los precipitados de otras especies metálicas [4, 5]. Los sólidos resultantes en las distintas etapas de precipitación fueron analizados mediante DRX.

Los licores de lixiviación fueron tratados mediante extracción con solventes con la finalidad de separar los metales de interés, como las tierras raras. Para lo cual se utilizó D2EHPA (ácido di(2-etilhexil)fosfórico), diluido en keroseno (25 y 50 %), con una proporción de 3:1 O:A [6] y distintas rpm. Asimismo, se utilizaron diversos sistemas para el despojo de los metales. Cabe mencionar que el pH se mantuvo constante en 2.5, debido a que a valores mayores podría existir una competencia por parte del solvente hacia los demás valores metálicos en solución [4, 7]. En la Tabla 1 se muestran los sistemas utilizados, los tiempos de contacto y la velocidad de agitación, tanto de las etapas de extracción como de las de despojo.

Tabla 1. Sistemas utilizados en la etapa de extracción con solventes.

Solvente	Concentración	Rpm	Tiempo de contacto (h)	Sistema de despojo	Tiempo de contacto (h)
D2EHPA	25% en keroseno	500	2.5	HCl 2M	2.5
D2EHPA	50% keroseno	500	2.5	HCl 2M	2.5
D2EHPA	25% en keroseno	700	2.5	HCl 200 g/L	2.5
D2EHPA	50% keroseno	700	2.5	HCl 200 g/L	2.5

Resultados

La Figura 1 muestra la cantidad de TR extraídas al lixiviar 3.75 gramos de polvo de batería del tipo NiMH durante 5 horas de reacción con una solución de 100 mL de ácido cítrico (1M) e hidracina (0.5M) a temperatura ambiente. Al analizar mediante ICP a los licores de dicha lixiviación, se pudo observar que a mayor tiempo de reacción ocurre una mayor extracción de los elementos de TR estudiados, tales como: lantano, europio, cerio, neodimio y praseodimio. En esta gráfica se observa que el elemento de TR que abunda en este tipo de baterías es el praseodimio, con 1600 μg aproximadamente. Sin embargo, al sumar la cantidad total de TR extraídas se observa que mediante el sistema utilizado se logró extraer hasta aproximadamente 3mg/L (total de la mezcla) de los elementos contenidos. Fang y colaboradores [4] en su trabajo reportan la extracción de hasta 2.5 g/L de una mezcla de TR provenientes de baterías del mismo tipo que las estudiadas en este trabajo, sin embargo, cabe mencionar que en su investigación se utilizaron 50 gramos de polvo de batería como materia prima, y soluciones de ácidos fuertes, como el sulfúrico, y temperaturas elevadas (mayores a 80°C). Mientras que en el presente trabajo de recuperación de especies de TR, se utilizaron únicamente 3.75 gramos de materia prima, ácido cítrico e hidracina a temperatura ambiente, lo cual muestra que las condiciones de lixiviación utilizadas son buenas y sin el requerimiento de utilizar mayor temperatura.

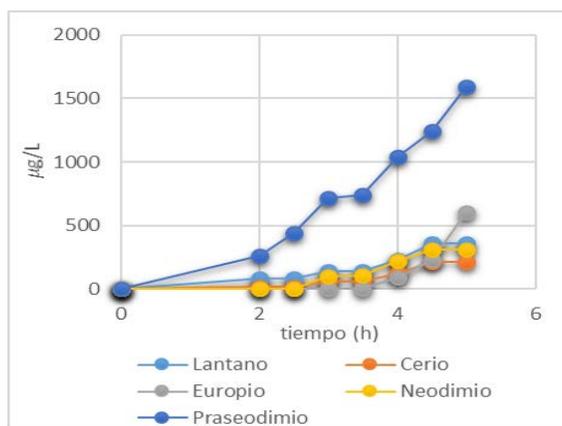


Figura 1. Gráfica de extracción de elementos de TR en la etapa de lixiviación de las baterías NiMH, con ácido cítrico (1M), hidracina (0.5M), durante 5 horas a temperatura ambiente.

Con la finalidad de recuperar a los elementos de tierras raras de los licores de lixiviación, se utilizaron dos procesos distintos, precipitación y extracción por solventes. Con respecto a los resultados obtenidos al efectuar la precipitación de sales metálicas de los licores de lixiviación de las baterías NiMH mediante la adición de una solución saturada de NaOH, en un rango de pH de 0.6 hasta 14, en la Figura 2 se muestra el difractograma obtenido. En dicho difractograma se puede apreciar que existe precipitación de tierras raras como NdNiO_3 , $\text{Ce}_3\text{Fe}_2\text{S}_7$, PrNiO_3 , aunque también se observa la presencia de una gran cantidad de especies que contienen metales como hierro y níquel, algunas veces asociado a las especies de tierras raras. Al incrementar el pH, de una nueva solución, desde 0.6 únicamente hasta 1.5 fue posible obtener la precipitación e incremento de especies de tierras raras, obteniendo compuestos tales como La_2NiO_4 , NdNiO_3 , Nd_2NiO_4 , Eu_2O_3 como se puede apreciar en la Figura 3. Estos resultados mostraron que al trabajar con valores de pH no mayores a 2, es posible evitar la precipitación de algunas especies metálicas que contienen hierro y/o níquel, sin embargo, se observa la presencia de una gran cantidad de compuestos que contienen dichos metales asociados a las especies de tierras raras.

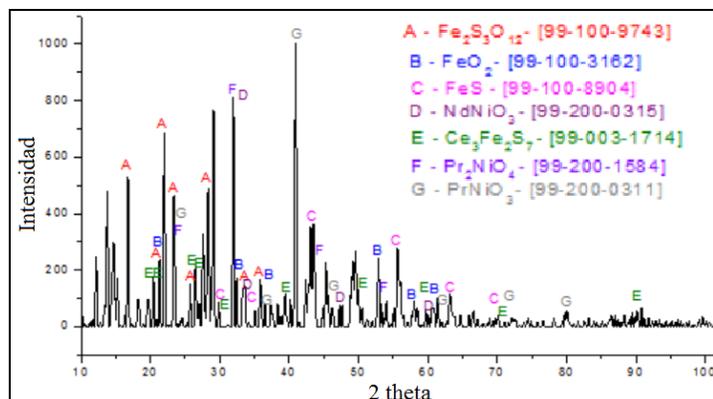


Figura 2. Diffractograma del sólido obtenido de la precipitación de los licores de lixiviación, mediante la adición de una solución saturada de NaOH y la variación de pH 0.6 hasta 14.

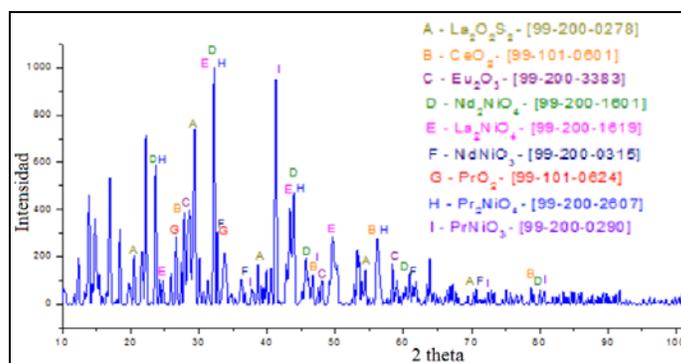


Figura 3. Diffractograma del sólido obtenido de la precipitación de los licores de lixiviación, mediante la adición de una solución saturada de NaOH y la variación de pH de 0.6 hasta 1.5.

Para el caso de la etapa de extracción con solventes se muestra, en la Figura 4, la gráfica comparativa de los resultados de extracción de los elementos de tierras raras (La, Nd, Ce, Eu y Pr). En donde se observa que el sistema que mostró una mejor extracción fue el de 25% D2EHPA en keroseno a una velocidad de agitación de 700 rpm. Con este sistema fue posible extraer más del 90% de los elementos de interés. Y en la Figura 5 se puede observar que el mejor sistema para el despojo de los elementos mencionados fue cuando se trabajó con HCl [200 g/L] a 700 rpm.

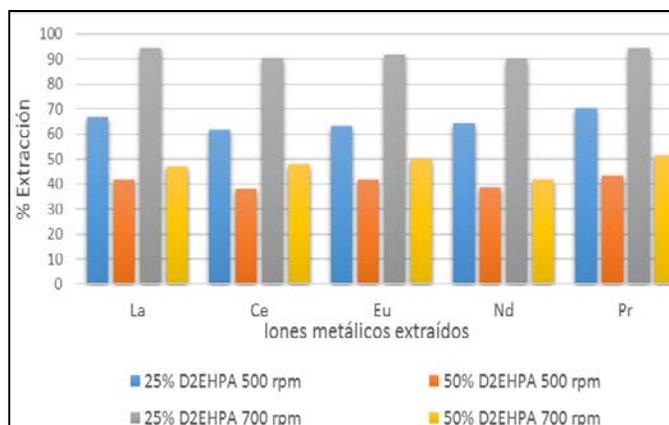


Figura 4. Gráfica comparativa de los sistemas de extracción con D2EHPA para la recuperación de TR de los licores de lixiviación de las baterías NiMH.

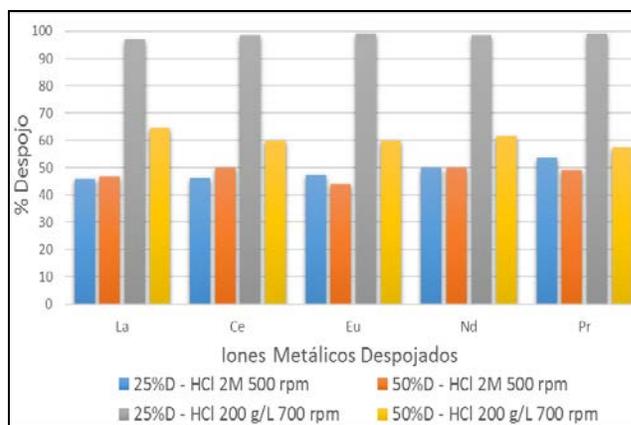


Figura 5. Gráfica comparativa de los sistemas de despojo con HCl para la recuperación de TR de los licores de lixiviación de las baterías NiMH.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos es posible decir que el uso de reactivos como el ácido cítrico y la hidracina, aunado a la temperatura de trabajo, suponen un método amigable con el ambiente para la separación y recuperación de tierras raras. Asimismo, se observó que el tiempo de lixiviación influye en gran medida en la disolución de los polvos contenidos en las baterías estudiadas, a mayor tiempo de reacción, mayor cantidad de metales lixiviados. Se demostró también que con el sistema propuesto se logró extraer una mezcla total de 3 mg/L de elementos de TR, utilizando únicamente 3.75 gramos de materia prima y condiciones que no suponen un riesgo elevado para el medio ambiente. En la etapa de precipitación se observó que al no exceder de un valor de pH= 2, es posible disminuir la precipitación de especies metálicas como níquel y hierro y obtener precipitados de elementos de TR tales como $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$, CeO_2 , Eu_2O_3 , PrO_2 , aunque también se obtuvieron especies de TR asociadas a níquel, como Nd_2NiO_4 , La_2NiO_4 , NdNiO_3 , Pr_2NiO_4 , PrNiO_3 . En el caso de la extracción con solventes se encontró un sistema capaz de extraer más del 90% de TR de los licores de lixiviación, el cual fue de 25% D2EHPA en keroseno, con un tiempo de contacto de 2.5 h, a 700 rpm. Y el sistema de despojo que mostró mejores resultados fue el de HCl 200 g/L con un tiempo de contacto de 2.5 igualmente a 700 rpm, este sistema logró recuperar cerca del 100% de todos los elementos de TR provenientes de la lixiviación.

Referencias

1. M. Borges, L. Oliveira, “Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries”, *J. Pow. Sour.*, p. 3735-3741, 2010.
2. V. Innocenzi, F. Vegliò, “Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations”, *J. Pow. Sour.*, p. 184-191, 2012.
3. L. Li, S. Xu, Z. Ju & F. Wu, “Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni–metal hydride batteries and preparation of spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ”, *Hydrometallurgy*, p. 41-46, 2009.
4. W. Fang, et al., “Recovery of valuable metals from anode material of hydrogen-nickel battery”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol, 19, p. 468 – 473, 2009.
5. D., Bertuol, et al., “Spent NiMH batteries—The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals”, *J. Pow. Sour.*, Vol. 193, p. 914 – 923, 2009.
6. P. Zhang, et al., “Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries”, *Hydrometallurgy*”, Vol 47, p. 259–271, 1998.
7. Scott, K., Tzanetakis, N., “Recycling of nickel–metal hydride batteries. I: Dissolution and solvent extraction of metals”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol 79, p. 919 – 926, 2004.