

“VALORIZACIÓN Y RECUPERACIÓN DE COBALTO A PARTIR DE BATERÍAS DE TELÉFONOS MÓVILES”

Daniel Quintero Almanza (1), Zeferino Gamiño Arroyo (2), Carlos Benito Martínez Pérez (3)

1 [Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [danielquintero92@live.com.mx]

2 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [gaminoz@ugto.mx]

3 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [iqcarlos@gmail.com]

Resumen

En la actualidad, el uso de teléfonos móviles, es una realidad para un alto porcentaje de la población mundial, sumado a esto, las personas deciden cambiar de equipo, y adquirir un celular nuevo, sin preocuparse por la cantidad de desechos peligrosos que esta situación genera. Esta investigación pretende ser un paso en el reciclaje de los materiales que constituyen a las baterías de los teléfonos celulares, y se realiza para cobalto, por ser un elemento con buen valor agregado y ser el de mayor abundancia en la composición de las baterías con aproximadamente un 23% en peso. Se realiza un estudio sobre la recuperación de cobalto de materiales constituyentes de baterías de teléfonos móviles iniciando con la lixiviación con ácido sulfúrico; posteriormente se realiza separación selectiva por medio de extracción líquido-líquido, se determinan las mejores condiciones de operación; en base al menor consumo de reactivos (agentes extractantes) posible, así como el mínimo tiempo de operación; que permitan obtener un alto porcentaje de extracción para un sistema de extracción en continuo. Lo que permite proponer a un agente extractante comercial Cyanex, para la recuperación de este elemento.

Abstract

At present, the use of mobile phones, is a reality for a large percentage of the world population, in addition to that, people decide to switch equipments, and buy new phones, without worrying about the amount of hazardous waste that this situation generated. This research aims to be a step in the recycling of the materials from which the batteries of mobile phones, and is performed for cobalt, as an element with good added value and be the most abundant in the composition of the batteries about 23% by weight. A study on the recovery of cobalt constituent materials of mobile phone batteries beginning with the leaching with sulfuric acid is carried out; subsequently selective separation is performed by means of liquid-liquid extraction, the best operating conditions are determined; based on lower consumption of reagents (extracting agents) possible, and the minimum operating time; leading to a high percentage extraction for continuous extraction system. Allowing propose a commercial Cyanex extracting agent, for the recovery of this element.

Palabras Clave

Cobalto; baterías; extracción líquido-líquido.

INTRODUCCIÓN

La problemática de los teléfonos celulares obsoletos o en desuso, está en un rápido crecimiento. Para el año 2005 había en el país unos 38 millones de usuarios de telefonía celular, con una vida útil promedio de un año tres meses, lo que implica una generación constante de residuos y unos 20 millones de baterías utilizadas en celulares que se han desechado de forma indebida por falta de programas de recolección y reciclado[1].

El principal uso del cobalto metálico es en aleaciones para turbinas de aviones y sus compuestos son utilizados para colorear vidrio y cerámica, en pinturas y adhesivos, en catalizadores de la industria del petróleo, en baños electrolíticos y en las baterías de teléfonos inalámbricos.

Recuperación de cobalto

En el mundo contemporáneo la recuperación de cobalto es realizada a partir de diversas materias primas y por flujos tecnológicos diversos. La tecnología ácida a presión fue puesta en marcha en el año 1961 en Moa, Cuba [2].

Mediante esta tecnología el níquel y el cobalto se disuelven con soluciones de ácido sulfúrico junto con otros metales presentes en la materia prima. La tecnología de lixiviación ácida ha resultado la de mayor eficiencia metalúrgica de todas las tecnologías analizadas ya que es posible recuperar el 95 % de níquel y el 90 % de cobalto.

Existen pocos estudios sobre la recuperación de cobalto como metal principal, contrario a los estudios que existen sobre el proceso de lixiviación ácida de los minerales lateríticos para la recuperación de níquel.

Proceso de extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido, a menudo llamada extracción con disolventes, consiste en la separación de los constituyentes de una mezcla líquida por contacto con otro líquido inmiscible (parcial o totalmente inmiscible), la Imagen 1,

describe el mecanismo por el cual se lleva a cabo el proceso de extracción, primero con un contacto entre fases, para su posterior separación[3].

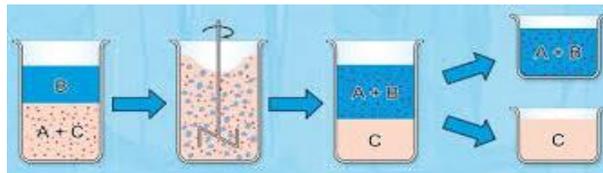


IMAGEN 1: Esquema del proceso de la extracción líquido-líquido.

El índice o porcentaje de extracción se puede calcular mediante la Ecuación 1:

$$\% \text{ Extracción} = \frac{m_0 - m_n}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Donde m_0 y m_n corresponden a la concentración inicial y la final de cada etapa respectivamente.

Los extractantes Cyanex son compuestos organofosforosos. Dependiendo de su composición química y sus propiedades estructurales hay diferentes tipos de compuestos como Cyanex 921, Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 923, Cyanex 471x, entre otros.

Se estima que el 40% del cobalto en el hemisferio oeste es procesado usando Cyanex como solvente de extracción en plantas localizadas en Europa, Sur América, Canadá, África, China y Australia.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de la materia prima

Se hizo la recolección de baterías de teléfonos móviles en centros de atención de las distintas operadoras telefónicas donde se realiza su acopio. Una vez teniendo una buena cantidad de baterías, se procede a desmantelarlas.

Lixiviación

Se prepara una solución de H_2SO_4 en baja concentración para llevar a cabo la lixiviación del

LiCoO₂, así como con la adición de H₂O₂ y se comparan los rendimientos de lixiviación.

Se realiza la lixiviación en un matraz de 3 bocas, a temperatura con baño maría y a reflujo con agua de enfriamiento. Posteriormente se realiza el filtrado del producto de la lixiviación, con un filtro de cristal.

Cuantificación del cobalto

Se estima la concentración de cobalto presente en la solución por medio de estequiometría, se preparan las diluciones correspondientes y se determina mediante espectroscopia de absorción atómica en equipos un equipo AAnalyst 200 de Perkin Elmer.

Extracción líquido-líquido

En la Imagen 2, se presenta el esquema del procedimiento experimental:

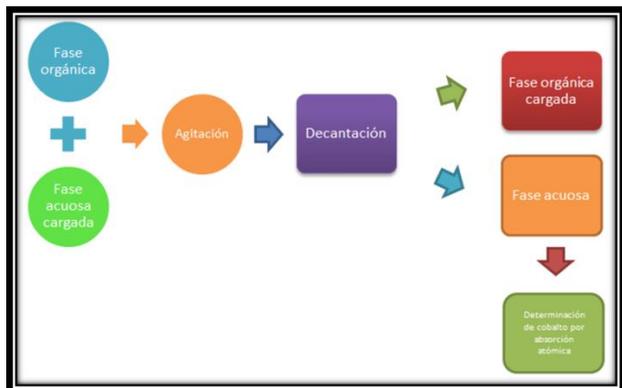


IMAGEN 2: Procedimiento experimental para la extracción líquido-líquido.

Se emplea una proporción de volúmenes de fase acuosa y la fase orgánica (10 mL : 10 mL), en un vaso de precipitados de 30 mL, se ponen en contacto las fases con agitación constante de 700 rpm.

Se evalúa cada punto del rango de pH propuesto, entre 2 y 6, haciendo el ajuste con una solución alcalina concentrada.

Se evalúa cada punto del rango de la concentración del extractante propuesto, entre 0.1 mol/L y 0.5 mol/L.

Se hace el estudio del tiempo de contacto, monitoreando el rendimiento de extracción cada determinado intervalo de tiempo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Lixiviación

En la Tabla 1, se presentan los resultados de las lixiviaciones, se indica, la cantidad de materia prima lixiviada, el volumen de ácido usado, la concentración medida de las soluciones lixiviadas y el cálculo de la cantidad de cobalto obtenida así como el rendimiento. Alcanzando un rendimiento global de 45%, un valor muy cercano al máximo reportado en la bibliografía [4].

Tabla 1: Resultados obtenidos de las lixiviaciones.

Muestra de LiCoO ₂ g	Volumen de H ₂ SO ₄ mL	Concentración de [Co] resultante g/mL	Cantidad de Co obtenida g	% de Lixiviación
40	400	10.3	4.32	19
79	400	43.8	17.54	37
79	400	7.5	3.02	43
79	400	1.1	0.45	45

Efecto del pH

En base a la bibliografía consultada, se usó un rango de evaluación de pH entre 2 y 7, con incrementos de 1 unidad. Al haber hecho la lixiviación del mineral con H₂SO₄, la fase acuosa quedó con un pH muy bajo, cercano a 0; por esta razón, para poder regular el pH, se procedió a añadir una solución de NaOH con una alta concentración [5].

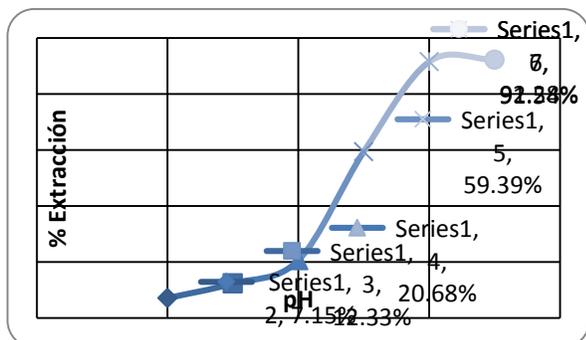


IMAGEN 3: Extracción a relación A/O=1; $X_i=12$ g/L; [Cyanex]=0.4 mol/L; Tiempo= 12 min.

Como se puede observar en la Imagen 3, el porcentaje de extracción aumenta a medida que aumenta el pH. Para la extracción del cobalto, el pH tiene una gran influencia; dentro del rango de evaluación para los valores de pH, hay valores bajos en el porcentaje de extracción que pueden ser desde el 7% o el 12% para un rango de pH de 2 a 3; hasta valores altos de rendimiento como 92% o 93% en valores de pH de 6 y 7.

Efecto de la concentración del extractante

El cobalto fue extraído con un extractante Cyanex diluido en queroseno y en base a la bibliografía consultada, se usó un rango de evaluación de para la concentración del extractante entre 0.1 mol/L y 0.5 mol/L, con incrementos de 0.1 mol/L [6].

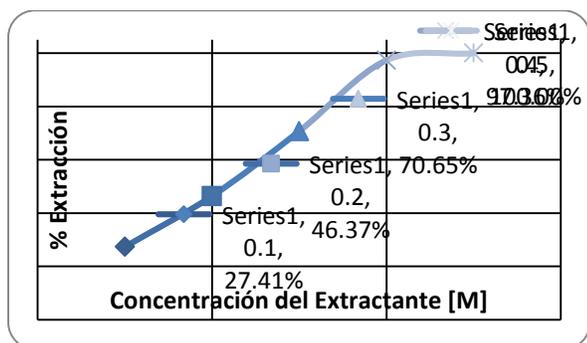


IMAGEN 4: Extracción a relación A/O=1; $X_i=11$ g/L; pH=6; Tiempo= 12 min.

Como se observa en la Imagen 4, el porcentaje de extracción aumenta a medida que aumenta la concentración del extractante. Dentro del rango de evaluación para los valores de concentración, hay valores medianamente bajos en el porcentaje de extracción que van desde el 27% correspondiente a una concentración del extractante de 0.1 mol/L; hasta valores altos de rendimiento como 97% o 99% en valores de concentración de 0.4 y 0.5 mol/L.

Cinética de extracción

El tiempo de contacto es un parámetro muy importante para establecer en un proceso de extracción el tiempo de residencia. En base a experimentos preliminares, se usó un rango de evaluación de para el tiempo de contacto entre 2 y 30 minutos (min).

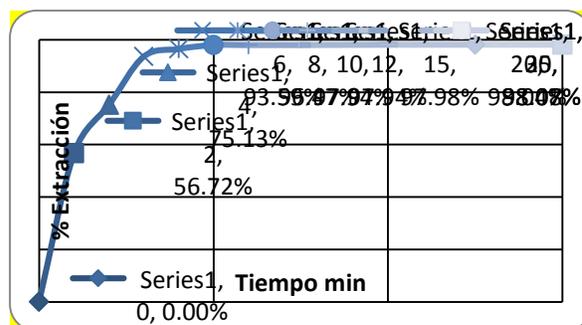


IMAGEN 5: Extracción a relación A/O=1; $X_i=10.2$ g/L; [Cyanex]=0.4 mol/L; pH= 6.

Como se observa en la Imagen 5, el porcentaje de extracción aumenta a medida que aumenta el tiempo de contacto. Dentro del rango de evaluación para los valores de tiempo, hay valores medianamente altos en el porcentaje de extracción que van desde el 57% correspondiente a un tiempo de contacto de 2 min; hasta valores altos de rendimiento como 98% en valores de tiempo a partir de 10 min de operación.

Isoterma de extracción

Una vez habiendo obtenido los datos experimentales de la concentración en cada una de

las fases, se grafican los puntos, la concentración de la fase acuosa, en el eje x y la concentración de la fase orgánica en el eje y.

En la Imagen 6 se muestra la isoterma construida a partir de los datos experimentales para la extracción de cobalto.

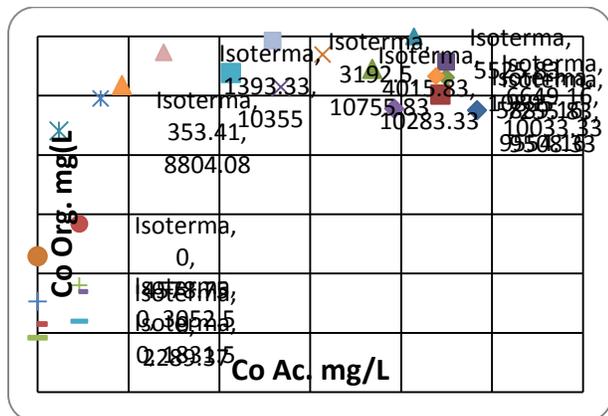


IMAGEN 6: Isotherma de extracción $X_i=9.2$ g/L; [Cyanex]=0.4 mol/L; pH= 6; Tiempo= 10 min.

Cálculo del número de etapas

En base al modelo propuesto de isoterma, y mediante el método de McCabe–Thiele el uso de un programa iterativo, fue posible hacer el cálculo de las etapas de extracción necesarias haciendo variaciones de parámetros tales como la relación de fases (A/O), y la concentración inicial de la fase acuosa (Xi). Así mismo, obtener un perfil de concentraciones a través de las etapas, y así poder proponer un proceso de extracción adecuado.

El diagrama que se muestra en las Imagen 7, representa un ejemplo del cálculo de etapas de extracción.

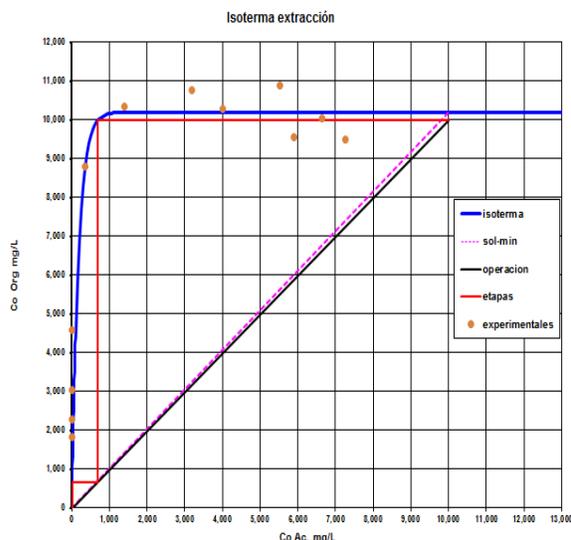


IMAGEN 7: Etapas de extracción a relación A/O=1; $X_i=10$ g/L; $X_f=12.18$ mg/L; [Cyanex]=0.4 mol/L; pH=6; Tiempo= 10 min.

CONCLUSIONES

En este trabajo, se pudieron determinar las mejores condiciones para la extracción de cobalto proveniente de la lixiviación de un óxido de litio-cobalto presente en las baterías de celular de tipo ion litio. También fue posible realizar un modelo matemático que permitiera el cálculo de las etapas necesarias para poder llevar a cabo una extracción de cobalto en concentraciones de 9-12 g/L.

En general, se pudo comprobar la eficiencia del proceso de extracción de cobalto a partir de los residuos de las baterías de teléfonos móviles, con un control riguroso de las condiciones de operación, que pueden afectar de manera considerable al rendimiento del proceso.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Guanajuato por el soporte tanto técnico como de materiales y reactivos para la realización de este proyecto.

A Cytec Canada Inc. por el suministro del agente extractante utilizado en esta investigación.

REFERENCIAS

[1] WWW.INEGI.GOB.MX

[2] HELLSTEN, L. C. 1996: "THE CAUSE NICKEL LATERITE DEPOSIT". AUSTRALIAN, AUSTRALIAN NICKEL CONFERENCE.

[3] TREYBAL, R.E.; "MASS TRANSFER OPERATIONS". MCGRAW HILL BOOK CO. 2ª ED., NEW YORK, 1968.

[4] KANG, JINGU.(2010). "RECOVERY OF COBALT SULFATE FROM SPENT LITHIUM ION BATTERIES BY REDUCTIVE LEACHING AND SOLVENT EXTRACTION WITH CYANEX 272" HYDROMETALLURGY 100..EL SEVIER.

[5] CHEN, XIANGPING.(2015) "SEPARATION AND RECOVERY OF METAL VALUES FROM LEACHING LIQUOR OF MIXED-TYPE OF SPENT LITHIUM-ION BATTERIES". SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY.EL SEVIER.

[6] KUMARI JHA,AMRITA. (2013). "SELECTIVE SEPARATION AND RECOVERY OF COBALT FROM LEACH LIQUOR OF DISCARDED LI-ION BATTERIES USING THIOPHOSPHINIC EXTRACTANT. SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY.EL SEVIER.

[7] CHENG, CHU YONG. (2015)."RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LEACH SOLUTIONS OF NICKEL LATERITES USING A SYNERGISTIC SYSTEM CONSISTING OF VERSATIC 10 AND ACORGA CLX 50". MINERAL ENGINEERING..EL SEVIER.