



Title: Thermodynamic study for the recovery of lithium and cobalt from waste batteries

Authors: Farias-Gonzalez, Miguel Angel, Farias-Gonzalez, Francisco Javier and Perez-Castro, Laura Luz

- ROR Universidad Tecnológica de la Región Carbonífera KVS-0057-2024 0009-0000-9591-9682 1074352
- ROR Universidad Tecnológica de la Región Carbonífera KWT-6886-2024 0009-0002-6577-2610 853224
- ROR Universidad Tecnológica de la Región Carbonífera KWU-9098-2024 0009-0000-9591-9682 7740774

Editorial label ECORFAN: 607-8695
 BCIERMMI Control Number: 2024-01
 BCIERMMI Classification (2024): 241024-0001
 RNA: 03-2010-032610115700-14
 Pages: 14

CONAHCYT classification:
 Area: Engineering
 Field: Engineering
 Discipline: Chemical engineering
 Subdiscipline: Metallurgy

ECORFAN-México, S.C.
 Park Pedregal Business. 3580,
 Anillo Perif., San Jerónimo
 Aculco, Álvaro Obregón,
 01900 Ciudad de México, CDMX,
 Phone: +52 1 55 6159 2296
 Skype: ecorfan-mexico.s.c.
 E-mail: contacto@ecorfan.org
 Facebook: ECORFAN-México S. C.
 Twitter: @EcorfanC

www.ecorfan.org

Holdings		
Mexico	Colombia	Guatemala
Bolivia	Cameroon	Democratic
Spain	El Salvador	Republic
Ecuador	Taiwan	of Congo
Peru	Paraguay	Nicaragua

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

ANTECEDENTES

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE

RESULTADOS

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFÍA



Introducción



Actualmente, uno de los procesos mas importantes del reciclaje, es el reciclaje del litio y otros metales presentes en las baterías, sin embargo, esta no se encuentra estudiada en su totalidad.

El litio y el cobalto son una materia prima fundamental para la fabricación de baterías portátiles, ampliamente utilizada en los teléfonos móviles, laptops, cámaras digitales, autos eléctricos, etc., debido a las ventajas de peso ligero, gran capacidad y larga vida. (Kaya, 2022).

Esto a su vez, se convierte en un contaminante para el medio ambiente y la salud humana despues de ser desechados.

Es por ello, que el presente proyecto tiene como finalidad a partir de la recolección de chatarra electrónica, hacer un estudio para recuperar el litio y cadmio presente en estos residuos de forma optimizada.



Antecedentes

El proceso de extracción hidrometalúrgica, o lixiviación química, que se practica comercialmente hoy en día, en China, por ejemplo, ofrece una alternativa que consume menos energía y costos de capital más bajos. Estos procesos emplean reactivos como el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO₃), el ácido sulfúrico (H₂SO₄) y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para extraer y separar los metales del cátodo, generalmente funcionan por debajo de los 100 °C y pueden recuperar litio además de los otros metales de transición (Jung et al., 2021).



Existen estudios donde se ve reflejada la recuperación de litio y cobalto, sin embargo estos procesos no cuentan con una optimización para maximizar la recuperación y por ello se utiliza la simulación.



A partir de esta información resulta viable la realización del presente estudio termodinámico para recuperar el litio y cobalto como instrumento de evolución.

Antecedentes

En México existen actualmente 36 proyectos mineros de capital extranjero destinados a la extracción de litio que son controlados por 10 empresas. Estos proyectos representan 97 mil hectáreas concesionadas además de 537 mil más que están en trámite. Por esta razón, no existe aún una mina de litio y cobalto con producciones significativas, debido a las bajas leyes en los yacimientos, falta de tecnologías adecuadas de extracción, además de los altos costos que la extracción (GEOCOMUNES, 2021).



Es por ello por lo que se requiere una fuerte búsqueda por procesos eficientes que permitan recuperar el litio de fuentes secundarias tales como la obtención de litio y cobalto a partir de chatarra electrónica, es decir baterías de ion litio de dispositivos electrónicos.



Antecedentes

La mayor fuente de litio disponible para su reciclado son las baterías de ion litio. Una vez que la capacidad de estas baterías cae por debajo del 80 % de su capacidad nominal, se considera que ya no cumplen con la normativa aplicable, en consecuencia, son desechadas. La concentración de litio en estas baterías desechadas llega a ser de entre 3 y 7 %, lo cual es mucho mayor que la concentración de este metal en sus fuentes naturales.

Por ello, la necesidad de eficientizar y optimizar los procesos de reciclaje mediante el estudio a detalle de cada una de sus variables, e.g., concentración de reactivos, pH y temperatura, esto se puede lograr a partir de simulaciones termodinámicas y estudios de cinética química, obteniendo como resultado maximizar la recuperación de litio y cobalto de las baterías de desecho.





Objetivos

Objetivo General

A partir de baterías recargables de iones de litio, provenientes de chatarra electrónica se busca, realizar un estudio termodinámico con la finalidad de optimizar y maximizar los procesos de extracción, para la recuperación de litio y cobalto.

Objetivos Específicos

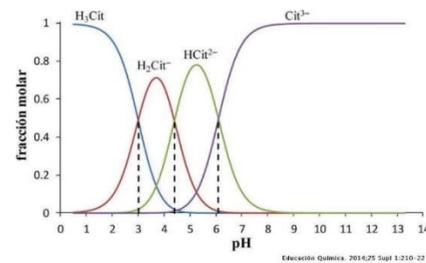
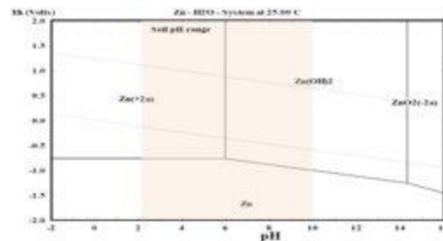
- 01 Realizar una revisión bibliográfica.
- 02 Modelar termodinámicamente la lixiviación con ácido sulfúrico y peróxido de hidrogeno del litio y cobalto.
- 03 Modelar termodinámicamente la formación de oxalato de cobalto y carbonato de litio de con el fin de determinar las condiciones óptimasteóricas de concentración de reactivos, temperatura y pH, para maximizar la recuperación.
- 04 Lixiviar el litio y cobalto, empleando las condiciones óptimas-teóricas predichas por el modelado termodinámico.
- 05 Formar los precipitados de oxalato de cobalto y carbonato de litio empleando las condiciones óptimas-teóricas predichas por el modelado termodinámico.



Metodología

Simulación termodinámica de la precipitación de litio y cobalto

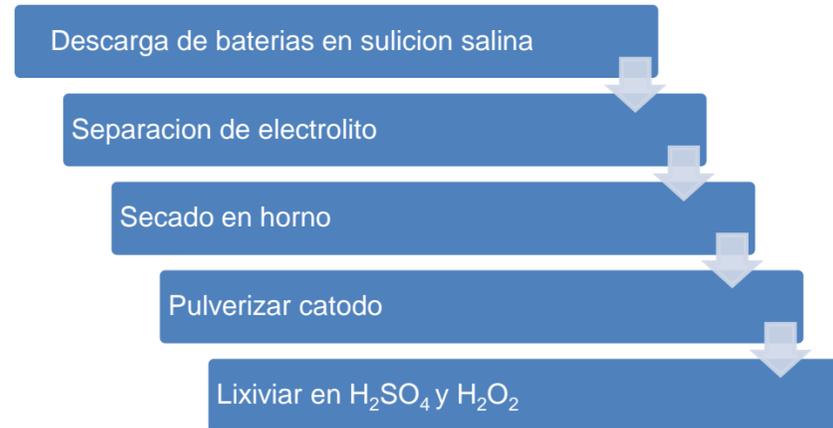
Para modelar termodinámicamente la formación de precipitados de oxalato de cobalto y carbonato de litio, se realizarán diagramas de Pourbaix y de distribución de especies los sistemas Li-CO₃-H₂O y Co-C₂O₄-H₂O para de esta manera identificar las condiciones favorables (pH, concentración de carbonato, oxalato y temperatura) para la formación óptima de los precipitados antes mencionados, La modelación termodinámica se hará en una primera instancia utilizando el software MEDUSA ©



- LogK
- Energia libre de Gibbs de formación

Lixiviación de cátodos de baterías

A partir de las condiciones obtenidas de la simulación termodinámica se realizarán las lixiviaciones de los cátodos de las baterías de desechos, con la finalidad de liberar en solución el litio y cobalto que contienen, se presenta un diagrama simplificado del proceso que se llevara a cabo en la lixiviación de los cátodos de baterías



Precipitación de Li₂CO₃ y CoC₂O₄

Una vez realizada la lixiviación de los cátodos de baterías y a partir de las condiciones obtenidas de concentración de reactivos, pH y temperatura en la simulación:

Adición de hidróxido de sodio a la solución lixiviada para ajustar el pH para maximizar la recuperación de cobalto.

Adición de oxalato de amonio en la solución para recuperar selectivamente el cobalto, precipitándose como oxalato de cobalto (CoC₂O₄).

Filtrar de la solución y secar en horno los precipitados de (CoC₂O₄).

Agregar carbonato de sodio a la solución sin cobalto para precipitar el litio en forma de carbonato de litio (Li₂CO₃).

Filtrar de la solución y secar en horno los precipitados de carbonato de litio Li₂CO₃.



Materiales, Reactivos y equipo



Baterías de desecho de teléfonos móviles.



Balanza analítica



Baño para controlar la temperatura en todos los experimentos.



Ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para la lixiviación de cátodos de baterías.



Mortero



Agitador magnético con placa de calentamiento.



pHmetro para cuantificar el cambio de acidez en las mezclas de biomasa.



Oxalato de amonio y carbonato de sodio



Pipeta de volumen ajustable.



Electrodo redox para medir sólidos disueltos.



Equipo de seguridad (Lentes, guantes, bata de laboratorio).



Horno



Agua desionizada.



Cristalería de laboratorio



Espectroscopía por dispersión de energía de Rayos-X (EDXS).

Análisis e interpretación de resultados

Modelación termodinámica para la recuperación de cobalto

$$E_{Rxn} = E_{Rxn}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o^a}{a_R^b}$$

Simulación termodinámica para la recuperación de Li, Co.

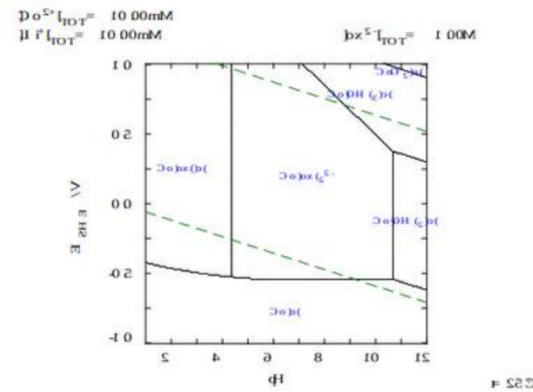


Diagrama de Pourbaix del sistema Co-Li con el ion oxalato.

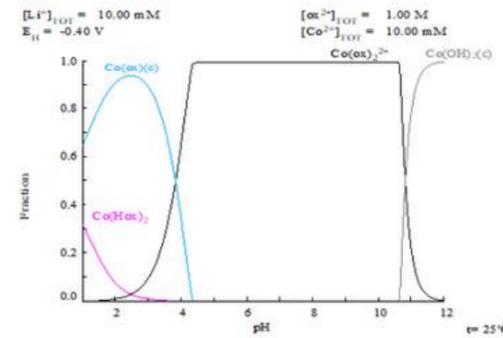


Diagrama de Pourbaix del sistema Co-Li con el ion oxalato.

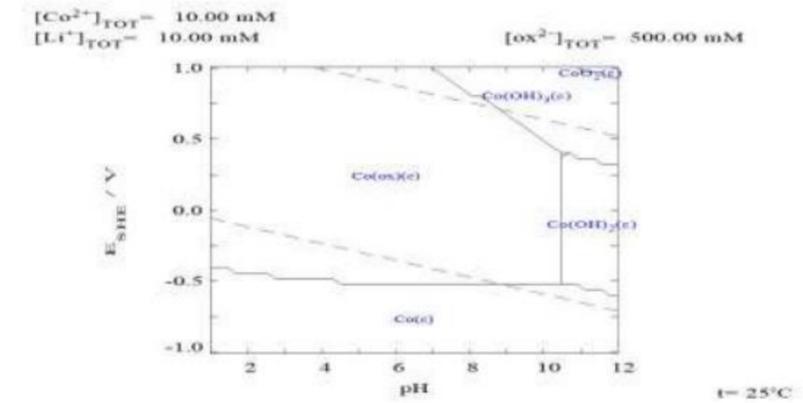


Diagrama de Pourbaix del sistema Co-Li con el ion oxalato.

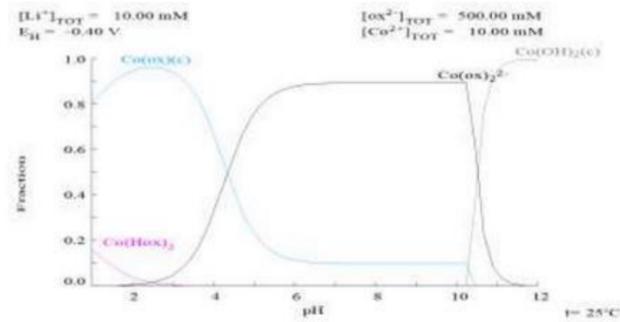


Diagrama de distribución de especies del sistema Co-Li con el ion oxalato.

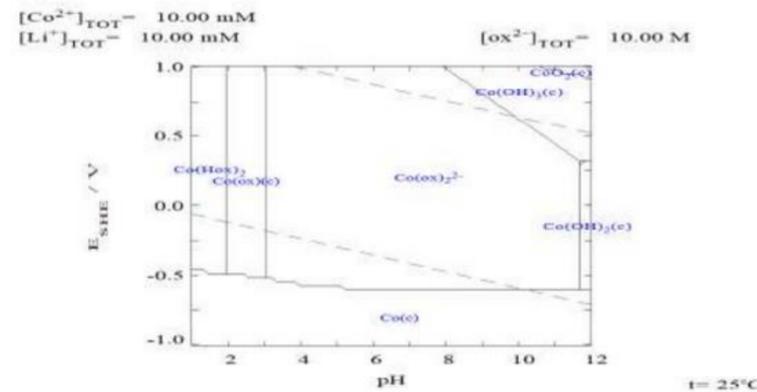


Diagrama de Pourbaix del sistema Co-Li con el ion oxalato.

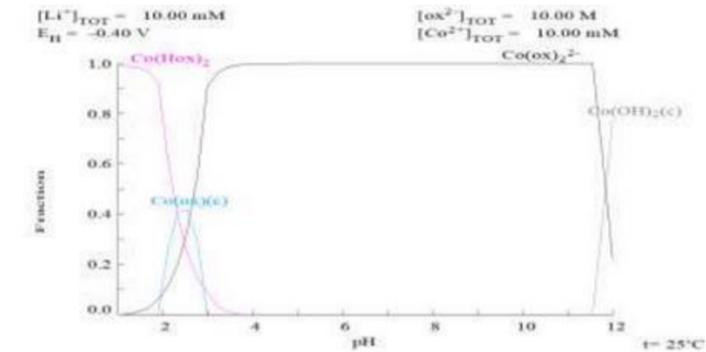


Diagrama de distribución de especies del sistema Co-Li con el ion oxalato.

Análisis e interpretación de resultados

Modelación termodinámica para la recuperación de Litio

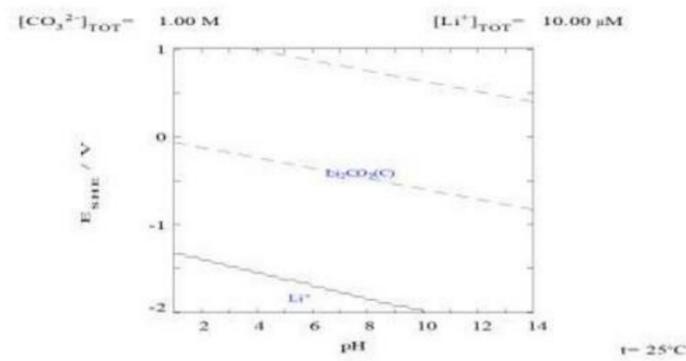


Diagrama de Pourbaix del sistema Li con el ion carbonato.

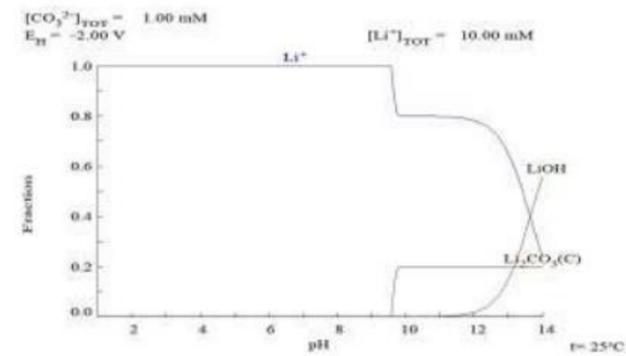


Diagrama de distribución de especies del sistema Li con el ion carbonato.

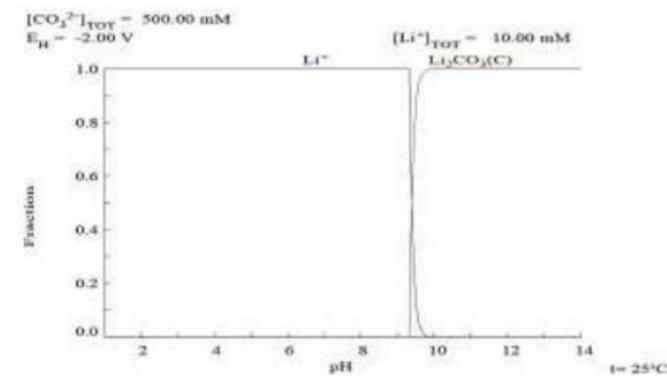


Diagrama de distribución de especies del sistema Li con el ion carbonato.

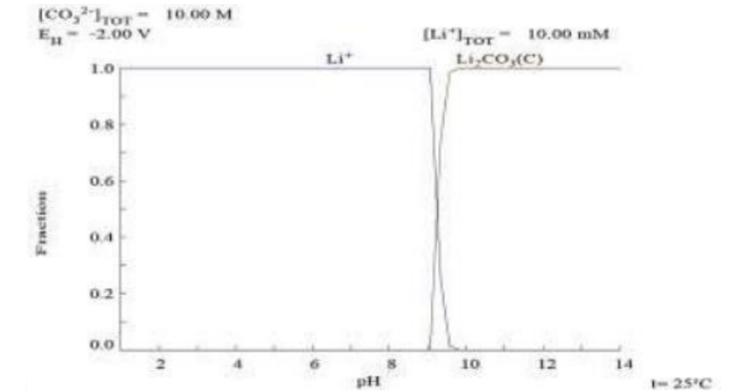
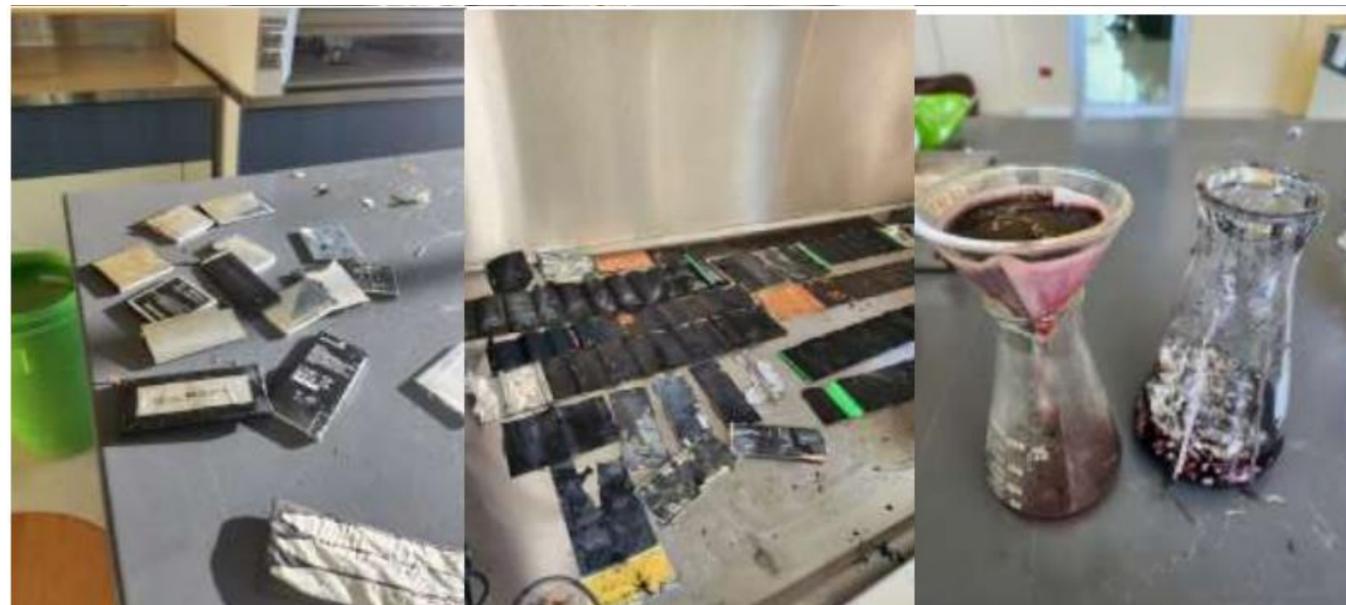


Diagrama de distribución de especies del sistema Li con el ion carbonato.

Lixiviación ácida de los cátodos de baterías



Desmote, lixiviación y filtrado de cátodos de baterías obtenidas en campaña de reciclaje.

Análisis e interpretación de resultados

Recuperación de cobalto

02

Se mejoró la recuperación de oxalato de cobalto en un 7.017% al utilizar una concentración de 0.5 M de oxalato y un pH de 2.85, en comparación con la concentración y pH utilizados por otros autores. Además, aumentar la concentración de oxalato en 10M y el pH a 2.85 aumentó la recuperación en un 11.54%.

03

Se determinó que el pH óptimo para recuperar cobalto es 2.85, independientemente de la concentración. Sin embargo, se descubrió que con una concentración de oxalato de 0.5M, se puede recuperar hasta el 98% de cobalto de manera más efectiva.



Temperatura (°C)	pH	Concentración (M)	Recuperación (g)
25	2.85	0.5	3.4172
25	2	0.5	3.1774
25	2.85	10	2.1178
25	2	10	1.8733

Resultados de recuperación de cobalto a distintas concentraciones y pH.

Análisis e interpretación de resultados

Recuperación de Litio

- 03 Se obtuvo que agregando carbonato de sodio a la solución sin cobalto para precipitar el litio en forma de carbonato de litio (Li_2CO_3) con distintas concentraciones, manteniendo un pH de 10 se logra la mayor recuperación de litio a este nivel de pH.
- 04 Se obtuvo que no se requiere utilizar grandes concentraciones de carbonato de sodio para aumentar la recuperación, ya que al utilizar 10 M o 0.5 M, se obtuvieron recuperaciones muy similares.
- 05 Se logró identificar que el pH que maximiza la recuperación de litio es de 10 en cualquier concentración, sin embargo, se encontró que no es necesario utilizar altas concentraciones de carbonato de sodio para tener una buena recuperación de litio basta con una baja concentración de 0.5 M, estos resultados contrastan a los obtenidos por diversos autores (Chen et al., 2015; Li et al., 2023; Zhu et al., 2012), donde sugieren utilizar soluciones saturadas de carbonato de litio para obtener recuperaciones satisfactorias de carbonato de litio.



Temperatura (°C)	pH	Concentración (M)	Recuperación (g)
25	10	0.01	1.5784
25	10	0.5	3.8557
25	10	10	3.8487



Conclusiones

- ✓ A partir de los objetivos planteados, se logró realizar el estudio termodinámico para la recuperación de litio y cobalto, a partir de baterías de iones de litio, recabadas mediante una campaña de reciclaje de chátara electrónica.
- ✓ Las condiciones ideales para recuperar cobalto son de pH 2.85 y 0.5 M de oxalato, mientras que para recuperar litio se necesita una concentración baja de carbonato de sodio de 0.5 M y pH 10.
- ✓ Se optimizó la extracción de litio y cobalto mediante la precipitación de carbonato de litio y oxalato de cobalto, utilizando datos de simulación termodinámica y experimentos.
- ✓ El estudio presenta una innovación en la extracción de litio y cobalto en baterías de iones de litio, ya que no hay antecedentes reportados sobre cómo mejorar estos procesos.

Bibliografía

Chen, X., Chen, Y., Zhou, T., Liu, D., Hu, H., & Fan, S. (2015). [Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries](#). Waste Management, 38(1), 349–356.

Geocomunes, C. (2021). [El litio:la nueva disputa comercial dinamizada por el falso mercado verde](#). Miningwatch Canadá: Patricia Gasca.

H. Bae., & Y. Kim. (2021). [Technologies of lithium recycling from waste lithium-ion batteries: A review](#). Materials Advances, 2 (10) (2021), pp. 3234-3250.

Jung, J. C. Y., Sui, P. C., & Zhang, J. (2021). [A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments](#). Journal of Energy Storage, 35, 102217.

Kaya, M. (2022). [State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies](#). Circular Economy, 1(2), 100015.

Li, H., Chen, N., Liu, W., Feng, H., Su, J., Fu, D., Liu, X., Qiu, M., & Wang, L. (2023). [A reusable deep eutectic solvent for the regeneration of Li and Co metals from spent lithium-ion batteries](#). Journal of Alloys and Compounds, 966.

Puigdomenech, I. (2010). [HYDRA \(Hydrochemical Equilibrium-Constant Database\) and MEDUSA \(Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms\) Programs](#). Royal Institute of Technology, Stockholm.

Qiao, D., Wang, G., Gao, T., Wen, B., & Dai, T. (2021). [Potential impact of the end-of-life batteries recycling of electric vehicles on lithium demand in China: 2010 -2050](#). Science of the Total Environment, 764.

Secretaría de economía. (2018). [Perfil del mercado del litio](#).

Zhu, S. G., He, W. Z., Li, G. M., Zhou, X., Zhang, X. J., & Huang, J. W. (2012). [Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation](#). Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22(9), 2274–2281.



ECORFAN®

© ECORFAN-Mexico, S.C.

No part of this document covered by the Federal Copyright Law may be reproduced, transmitted or used in any form or medium, whether graphic, electronic or mechanical, including but not limited to the following: Citations in articles and comments Bibliographical, compilation of radio or electronic journalistic data. For the effects of articles 13, 162, 163 fraction I, 164 fraction I, 168, 169, 209 fraction III and other relative of the Federal Law of Copyright. Violations: Be forced to prosecute under Mexican copyright law. The use of general descriptive names, registered names, trademarks, in this publication do not imply, uniformly in the absence of a specific statement, that such names are exempt from the relevant protector in laws and regulations of Mexico and therefore free for General use of the international scientific community. BCIERMMI is part of the media of ECORFAN-Mexico, S.C., E: 94-443.F: 008- (www.ecorfan.org/ booklets)