

Cloración: potencialidad de su aplicación para la recuperación de cobalto y manganeso presentes en el cátodo de baterías ion-litio agotadas

Chlorination: potentiality of its application for the recovery of cobalt and manganese present in the cathode of spent lithium-ion batteries

Barrios Torres, O.^{1/3}

González, J.^{1/2}

Orosco P.^{1/3}

Ojeda M.^{1/3}

¹Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), A. Brown 1455, San Luis, D5700, Argentina.

²Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN), UNCuyo, Padre Jorge Contreras 1300, M5502JMA, Argentina.

³Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia (FQBF), UNSL, Ejercito de los Andes 950, San Luis, D5700, Argentina.

Contacto: orianabarrios2511@gmail.com



RESUMEN

La necesidad de minimizar los problemas ambientales generados por el avance tecnológico está conduciendo al desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de residuos contaminantes. La acumulación de baterías agotadas es un ejemplo de esta necesidad, ya que por un lado los metales que contienen pueden afectar al medio ambiente y por otro, estos metales son valiosos a nivel industrial. Por ello la importancia de recuperar los metales contenidos en estos desechos electrónicos.

El objetivo de este trabajo es investigar la cloración de los óxidos puros de cobalto, de manganeso y de una mezcla de los mismos, empleando cloro como reactivo, con la finalidad de aplicar posteriormente esta metodología para la extracción de cobalto y manganeso contenidos en el cátodo de las baterías de ion-litio agotadas. Los experimentos de cloración se realizaron en condiciones no-isotérmicas e isotérmicas, en un analizador termogravimétrico adaptado para operar en atmósferas corrosivas. Se estudió el efecto de la temperatura sobre la cloración de los óxidos antes mencionados. Los reactivos y productos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis con sonda de electrones (EPMA). Los resultados experimentales indicaron que la cloración del cobalto se inicia a 450 °C, mientras que la de manganeso a 650 °C, obteniendo extracciones cuantitativas de cobalto a 800 °C y de manganeso a 900 °C. Estos resultados permitirán abordar la extracción de cobalto y manganeso presentes en el cátodo de las baterías de ion-litio agotadas usando esta metodología.

Palabras Clave: cloración, óxidos, termogravimetría, difracción de rayos X.

ABSTRACT

The need to minimize the environmental problems generated by technological progress is leading to the development of new technologies for the treatment of waste. The accumulation of spent batteries

is an example of this need, since on the one hand the metals contained from batteries can affect the environment and on the other hand, these metals are valuable at an industrial level. Therefore, the importance of the recovering of the metals contained in these electronic wastes.

The objective of this work is to investigate the chlorination of pure cobalt, manganese and a mixture of these oxides, using chlorine as reagent agent, in order to apply this methodology for the extraction of cobalt and manganese contained in the cathode of spent lithium-ion batteries. The chlorination assays were carried out in non-isothermal and isothermal conditions using a thermogravimetric analyzer adapted to operate in corrosive atmospheres. The effect of temperature on the chlorination of oxides before mentioned was studied. The reagents and products were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electron probe microanalysis (EPMA). The experimental results indicated that cobalt chlorination starts at 450 °C and manganese at 650 °C, obtaining quantitative extractions of cobalt at 800 °C and manganese at 900 °C. These results will allow treating the extraction of cobalt and manganese from the cathode of spent lithium-ion batteries using this methodology.

Keywords: chlorination, oxides, thermogravimetry, X-ray diffractometry.

INTRODUCCIÓN

Las baterías de ion-litio son ampliamente usadas como fuente de energía de aparatos electrónicos (celulares, notebooks, etc). La producción mundial de baterías de ion-litio en el período 2014-2015 fue de 7,76 billones de unidades en el mundo y el principal productor fue China. El cátodo de las baterías ion-litio agotadas contiene litio, cobalto, manganeso y níquel entre otros metales. Estos metales son de alto valor económico y por lo tanto su recuperación es importante. Desde el punto de vista ambiental, los metales que contienen las baterías agotadas pueden afectar negativamente a los suelos y aguas subterráneas, y originar problemas de salud en los seres vivos, cuando son desechados en basureros municipales [1].

Una alternativa atractiva para lograr, a bajo costo, una recuperación importante de los metales contenidos en las baterías agotadas es el empleo del proceso pirometalúrgico de cloración [2]. Se propone la combinación de procesos físicos y químicos propios de la metalurgia extractiva, donde se incluye la cloración como una de las etapas para extraer los metales presentes en el cátodo de las baterías ion litio agotadas [3,4].

Este trabajo presenta los resultados de los ensayos de cloración de óxidos de cobalto (Co_3O_4), de manganeso (MnO_2), y una mezcla de ambos óxidos empleando gas cloro como reactivo, operando en condiciones no isotérmicas e isotérmicas, y de las caracterizaciones fisicoquímicas de los reactivos, productos y residuos de reacción.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Reactivos

Los reactivos empleados fueron: óxido de cobalto (II, III) y óxido de manganeso (IV), calidad p.a.. La mezcla de óxidos se preparó en una proporción $\text{Co/Mn} = 6,2$, de acuerdo a la relación promedio de éstos metales en el cátodo de las baterías de ion litio agotadas comerciales que se están estudiando. Los gases usados fueron: cloro 99,5 %v/v y nitrógeno 99,9 %v/v.

Equipo

Los ensayos experimentales de cloración se realizaron en un sistema termogravimétrico diseñado para trabajar en atmósferas corrosivas y no corrosivas. El dispositivo está constituido por un reactor tubular de cuarzo el cual está ubicado dentro de un horno eléctrico, equipado con un controlador de temperatura y de un sistema de regulación y control de gases.

Los análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un equipo Rigaku Última IV tipo II, $\text{Cu K}\alpha$, operado a 30 kV y 20 mA. Las composiciones y las morfologías de los óxidos, de la mezcla y de los residuos de cloración se determinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis con sonda de electrones (EPMA) usando un equipo LEO 1450VP, provisto de un espectrómetro disper-

sivo en energía EDAX Génesis 2000.

Procedimiento

Los ensayos no isotérmicos se llevaron a cabo empleando 0,5 g de muestra para cada experimento, en corriente de 100 mL/min de la mezcla gaseosa Cl_2/N_2 (50 %v/v) y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar los 900 °C, registrando la variación de masa en función de la temperatura. En los experimentos isotérmicos la muestra se calcinó en corriente N_2 a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, hasta alcanzar la temperatura de trabajo deseada. Una vez estabilizada la temperatura, se hizo circular una corriente de 100 mL/min de Cl_2/N_2 (50 %v/v). Cuando se alcanzó el tiempo de reacción seleccionado, se irrumpió el paso de Cl_2 y se purgó el sistema con N_2 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los sólidos reactivos

Las Figuras 1a, 1b y 1c muestran los difractogramas de los sólidos reactivos, los cuales son coincidentes con los patrones de difracción de los óxidos puros de Co_3O_4 (JCPDS 065-3103) y de MnO_2 (JCPDS 065-2821).

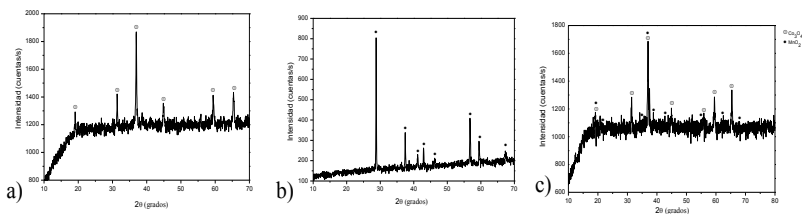


Figura 1. Difractogramas de: a) óxido de cobalto; b) óxido de manganeso; c) mezcla de óxidos.

Las imágenes SEM para cada uno de los reactivos se muestran en las Figuras 2 y 3. En la Figura 2a se observan partículas de Co_3O_4 con tamaños de hasta 30 μm , y la magnificación de una partícula del óxido Co_3O_4 (Figura 2b) muestra que tiene una apariencia rugosa y forma irregular. En la micrografía del MnO_2 (Figura 3a) se aprecian parti-

culas con tamaño de hasta 100 μm . La Figura 3b muestra una magnificación de una partícula del MnO_2 la cual presenta caras planas, de apariencia lisa y de forma irregular. La micrografía SEM de la mezcla de óxidos (Figura 4a) revela que las partículas tienen una importante dispersión de tamaño de hasta 100 μm . La Figura 4b muestra una magnificación de dos partículas, las cuales son de forma irregular y presentan apariencia rugosa y lisa, respectivamente. Estas partículas, marcadas con los símbolos de círculo y triángulo (Figura 4b), fueron identificadas mediante EPMA como partículas de Co_3O_4 y MnO_2 , respectivamente.

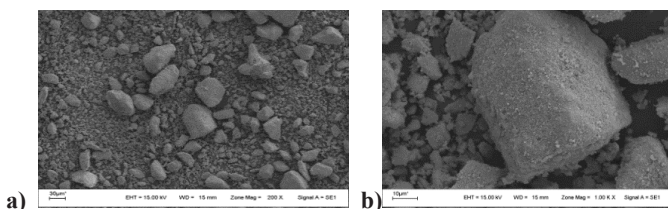


Figura 2. Micrografías SEM de: a) muestra de Co_3O_4 ; b) partícula de Co_3O_4 .

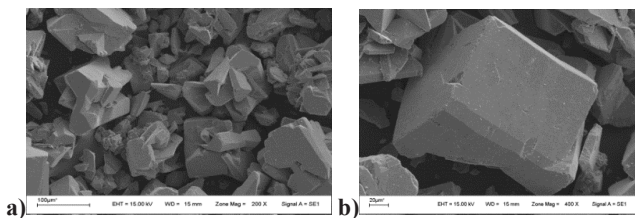


Figura 3. Micrografías SEM de: a) muestra de MnO_2 ; b) partícula de MnO_2 .

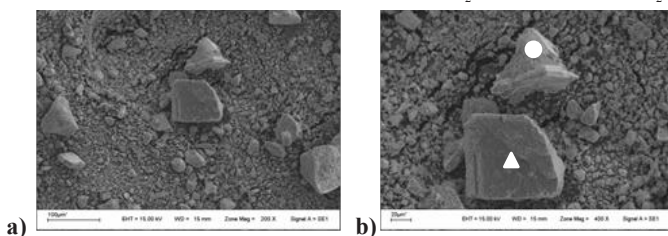


Figura 4. Micrografías SEM de: a) mezcla de Co_3O_4 y MnO_2 ; b) partículas de Co_3O_4 y MnO_2 .

Análisis termogravimétrico

El termograma de Co_3O_4 en un flujo de $\text{Cl}_2\text{-N}_2$ (Figura 5a), presenta dos regiones de cambio de masa. La primera región muestra un incremento de masa en el rango comprendido entre 450 y 700 °C que corresponde a la cloración del Co_3O_4 . La segunda región, en el rango entre 700 y 900 °C, indica una elevada velocidad de pérdida de masa. Este comportamiento se atribuye a la volatilización del CoCl_2 , que posteriormente condensa a la salida del reactor. La Figura 5b muestra el termograma de MnO_2 , donde se observan tres regiones de cambio de masa. La primera región revela un incremento de masa en el rango de 650 y 750 °C, que corresponde a la cloración de MnO_2 . Entre 750 y 800 °C se observa una elevada velocidad de pérdida de masa, debido a la volatilización del MnCl_2 . Finalmente, entre 850 y 900 °C se observa otra región de pérdida de masa que puede ser atribuido a la cloración del Mn_3O_4 seguida de la volatilización del cloruro formado. El Mn_3O_4 probablemente es generado por la descomposición térmica del MnO_2 [5]. La Figura 5c corresponde al termograma de la mezcla de Co_3O_4 y MnO_2 , donde se aprecia dos regiones de cambio de masa. La primera, entre 450 y 750 °C, presenta un incremento significativo de masa, que indica la formación de los CoCl_2 y MnCl_2 . La segunda región comprendida entre 750 y 900 °C, muestra una considerable velocidad de pérdida de masa, que es debida a la volatilización del CoCl_2 y el MnCl_2 .

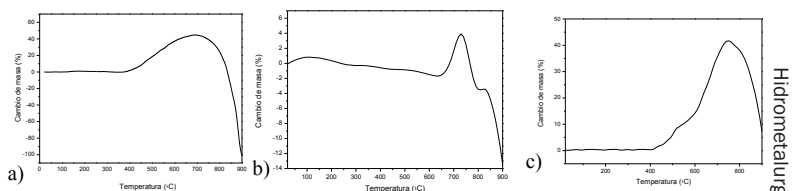


Figura 5. Calcinación en $\text{Cl}_2\text{-N}_2$ de: a) Co_3O_4 ; b) MnO_2 ; c) mezcla de óxidos.

Caracterización de residuos y productos de reacción

La Figura 6a muestra el difractograma de rayos X del residuo de Co_3O_4 luego de su calcinación a 800 °C y 60 min. El difractograma

muestra la desaparición de la fase de Co_3O_4 debido a la interacción de este óxido con el Cl_2 dando como producto CoCl_2 (JCPDS 015-0381). Además, a esta temperatura se produce la volatilización del CoCl_2 , que luego condensa a la salida del reactor como compuesto hidratado, $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (JCPDS 076-1624). Los difractogramas de los residuos de MnO_2 clorados a 700 y 800 °C en corriente $\text{Cl}_2\text{-N}_2$ se presentan en las Figuras 6b y 6c, respectivamente. La Figura 6b muestra picos correspondientes a MnO_2 y Mn_3O_4 (JCPDS 065-1123). La presencia del Mn_3O_4 se debe a la descomposición térmica del MnO_2 . Además, se observan picos pertenecientes al MnCl_2 (JCPDS 001-0172) y $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (JCPDS 070-2424) que son productos de la cloración de MnO_2 . En la Figura 6c se observa que la fase del MnO_2 ha desaparecido como consecuencia de la cloración completa de éste óxido, mientras que la fase Mn_3O_4 aún no ha reaccionado con el cloro. Además, se observan las fases de MnCl_2 y $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (JCPDS 089-5018) que son productos de cloración de MnO_2 .

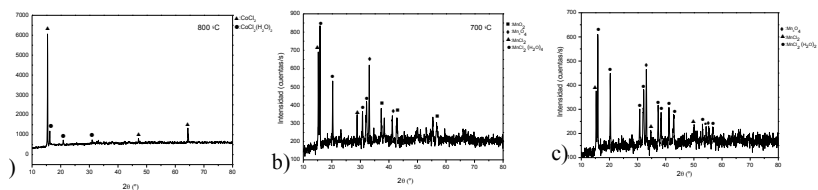


Figura 6. DRX del residuo de cloración de: a) Co_3O_4 a 800°C; b) MnO_2 a 700 °C; c) MnO_2 a 800 °C.

La Figura 7a muestra el difractograma correspondiente al residuo de la mezcla de Co_3O_4 y MnO_2 calcinada a 700 °C y 60 min. El mismo indica la presencia de la fase Co_3O_4 , la desaparición de la fase del MnO_2 y la aparición de la fase Mn_3O_4 producido por la descomposición térmica del MnO_2 . Además, se observan las fases $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ y $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ que son productos de la interacción de esta mezcla de óxidos con el Cl_2 . En la Figura 7b, se observa el difractograma correspondiente al residuo de la mezcla de Co_3O_4 y MnO_2 calcinada a 800 °C y 60 min. Se observa que, bajo estas condiciones, el MnCl_2 produ-

cido por la cloración del MnO_2 ha volatilizado cuantitativamente y el Co_3O_4 ha reaccionado en su totalidad con el Cl_2 generando CoCl_2 y $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Los residuos de de los experimentos de cloración a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y 60 min fueron analizadas mediante SEM (Figuras 8a-c). Las micrografías de las partículas de Co_3O_4 (Figura 8a), MnO_2 (Figura 8b) y de la mezcla de Co_3O_4 y MnO_2 , marcadas con los símbolos de círculo y triángulo (Figura 8c), muestran una superficie rugosa y formación de canales, lo que evidencia el ataque del cloro.

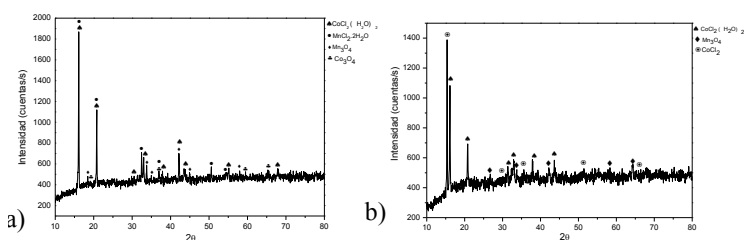


Figura 7. DRX del residuo de cloración de la mezcla de óxidos: a) $700\text{ }^\circ\text{C}$; b) $800\text{ }^\circ\text{C}$.

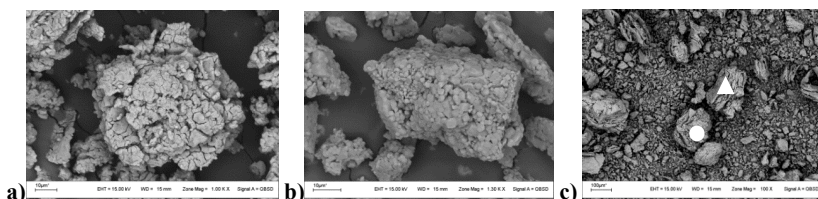


Figura 8. Micrografías SEM de partículas calcinadas en $\text{Cl}_2\text{-N}_2$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$: a) Co_3O_4 ; b) MnO_2 ; c) mezcla de Co_3O_4 y MnO_2 .

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales indican que las muestras de Co_3O_4 , MnO_2 y la mezcla de óxidos son cloradas en los intervalos de temperaturas estudiadas. El CoCl_2 comienza a generarse a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y a 60 min , mientras que el MnCl_2 se forma a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Resultados similares se obtuvieron con la cloración de la mezcla de óxidos. La volatilización del CoCl_2 se inicia a partir de $700\text{ }^\circ\text{C}$, y la del MnCl_2 a $750\text{ }^\circ\text{C}$. Estos

productos de la calcinación en atmósfera de Cl_2 condensan a la salida del reactor. Extracciones cuantitativas se obtuvieron a $800\text{ }^\circ\text{C}$ para Co y a $900\text{ }^\circ\text{C}$ para Mn. Estos resultados nos indican que es factible extraer el Co y el Mn contenidos en las baterías de ion litio agotadas.

REFERENCIAS

1. A. Boyden, V. Kie Soo, M. Doolan. "The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries". *Procedia CIRP*. 48, 188-193. 2016.
2. T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe. "Development of a recycling process for Li-ion batteries". *Journal of Power Sources*. 207, 173-182. 2012.
3. G. Fouga, G. De Micco, A. E. Bohé. "Chlorination of manganese oxides". *Thermochimica Acta*. 494, 141-146. 2009.
4. T. A. Anufrieva, L. E. Derlyukova. "Reactions of cobalt oxide with chlorine". *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 52, 1840-1843. 2007
5. K. Terayama, M. Ikeda. "Study on Thermal Descomposition of MnO_2 and Mn_2O_3 by Thermal Analysis". *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 24, 754-758. 1983.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONCyT, CONICET y la UNSL por el soporte financiero brindado.