

Nuevo proceso hidrometalúrgico para el tratamiento de pilas alcalinas y de Zn/C

F.A.López¹, I.García-Díaz¹, T.Cebriano¹, A. López-Fernández¹, L.Fernández-Rodríguez¹, J.M.Pérez²

¹ Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. CENIM (CSIC). Avda. Gregorio del Amo,8. 28040 Madrid, España

² Envirobat España, S.L. Av. Lyon, 10, 19200 Azuqueca de Henares, Guadalajara, España

Resumen

Este trabajo muestra la viabilidad tecnológica de la recuperación de Zn de pilas Zn-C y alcalinas de uso doméstico, a partir de un proceso hidrometalúrgico. La ruta de reciclado comienza con el desmantelamiento de las pilas para obtener lo que se denomina “masa negra”, que contiene alrededor de un 24% Zn y 32%Mn.

Se han sintetizado con éxito nanopartículas de $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ y de $Zn(NH_3)(CO_3)$ mediante la lixiviación de la masa negra con una solución de carbonato amónico en medio amoniacal. La formación del carbonato básico de cinc o del carbonato amónico de cinc, depende de la concentración de amoníaco utilizada en el proceso. Las nanopartículas se caracterizaron por diversas técnicas: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA). La descomposición térmica del hidróxido carbonato de cinc o del carbonato amónico de cinc, utilizados como precursor, permite obtener ZnO. Su morfología y microestructura se determinaron por microscopía de emisión de campo electrónico de barrido (FE-SEM), difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX). Este trabajo muestra que el ZnO obtenido a partir de baterías de Zn-C presenta buenas propiedades de luminiscencia y una alta cristalinidad, por lo que será un material adecuado para la producción de sensores.

1. Introducción

Las pilas son dispositivos capaces de generar electricidad a partir de una reacción redox espontánea. Son dispositivos de energía portátil que pueden servir como fuente de energía eléctrica directa a un voltaje constante. Están compuestas principalmente de un cátodo, un ánodo, y una solución salina que actúa como electrolito. Existen varios tipos de pilas que difieren entre sí en su composición química, se pueden clasificar en dos grupos: primarias y secundarias. Las pilas primarias son aquellas en las que su fuente de energía es una reacción química irreversible. Es decir, sólo pueden utilizarse hasta su descarga completa y luego deben ser descartadas. Las pilas secundarias son aquellas que utilizan como fuente de energía una reacción química reversible. Por lo tanto, pueden recargarse y tienen varios ciclos de uso, aunque su vida útil termina luego de varias recargas dependiendo del número de cargas, del tipo de pila y de la tecnología utilizada

para su construcción. Dentro de este tipo de pilas, existen en la actualidad dos modelos preferentes:

a) Pilas Alcalinas

Están compuestas por un ánodo de cinc de una gran superficie específica, un cátodo de dióxido de manganeso de alta densidad, y un electrolito de hidróxido de potasio. En la figura 1.1 se ilustra el corte de una pila alcalina típica.

El cátodo es una mezcla de dióxido de manganeso electrolítico de alta pureza y carbón conductor; el ánodo está formado por una mezcla gelatinosa de cinc en polvo y electrolito. Los separadores están compuestos de materiales especiales que previenen la migración de partículas sólidas en la pila. Finalmente, otras partes de la pila lo componen la carcasa de acero o envase que contiene los materiales activos de la pila, y sirve como colector del cátodo; el colector de latón del ánodo; los terminales positivos y negativos que son las superficies de contacto (fabricadas en un acero niquelado) y finalmente el film plástico exterior que aísla eléctricamente la pila.

b) Pilas de Cinc-carbón

Están divididas en dos grupos: LeClanché o Cloruro de Cinc. Ambos sistemas están compuestos por un ánodo de cinc, cátodo de dióxido de manganeso y un electrolito ligeramente ácido. La diferencia entre estos dos tipos de pilas de cinc-carbón es precisamente el electrolito. En el caso de las pilas LeClanché, el electrolito es una mezcla de cloruro de amonio y cloruro de cinc en agua. Para las pilas Cloruro de Cinc, como su nombre lo indica, el electrolito es una solución de cloruro de cinc en agua. En la figura 1.2 se recoge un esquema de estas pilas.

El cátodo es una mezcla de óxido de manganeso y carbón conductor, generalmente en forma de negro de carbono o carbón black y electrolito. El ánodo está compuesto por una aleación de cinc de alta pureza, que es también el envase que encierra los materiales activos de la pila. Otros componentes de este tipo de pilas son los separadores a base de pasta de almidón o papel estucado, que previenen la migración de partículas sólidas dentro de la pila.; los terminales positivo y negativo, fabricados en un acero cromado y finalmente, la cubierta exterior de nylon o plástico y sellado plástico, para aislar la pila y evitar la pérdida de sus componentes.

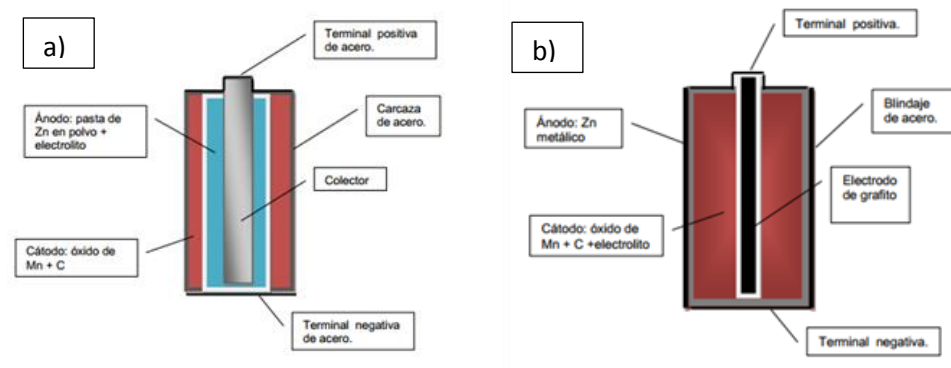


Figura 1. Esquema interior de pilas a) alcalinas y b) de Zn/C

En la actualidad existen numerosos enfoques para encontrar la solución al problema de las pilas agotadas, pero ninguno de ellos ha sido aceptado universalmente.

La tecnología ofrece diferentes alternativas para la disposición final y/o tratamiento de las pilas como por ejemplo almacenamiento en vertederos de seguridad, estabilización, incineración o reciclado (Bernardes et al., 2004):

Industrialmente, el tratamiento de este tipo de pilas comprende dos etapas, que pueden o no realizarse en una misma instalación.

La primera, de clasificación (normalmente manual), seguida de trituración, molienda y separación magnética, dando lugar a una “masa negra”, mezcla de compuestos metálicos que forman cátodo y ánodo, carbón, electrolito: hidróxido de potasio o cloruro de amonio según el tipo de pila, papel y plástico, estos últimos dos fácilmente identificables y separables.

La segunda, de recuperación de metales, fundamentalmente Zn y Mn a partir de esa “masa negra”.

En los últimos años han sido desarrolladas varias tecnologías para el reciclado de pilas y baterías, entre ellas la pirometalurgia, hidrometalurgia (lixiviación ácida, lixiviación alcalina, lixiviación ácido-reductora, extracción por solvente, electrólisis y precipitación química) (Sayilgan et al., 2009; Ferrela et al, 2010):

En este trabajo, se estudia una ruta para el reciclado de pilas alcalinas y de Zn/C basada en la recuperación del ZnO mediante lixiviación amoniacal.

2. Experimental

2.1 Masa negra, caracterización y tratamiento.

La masa negra es un sólido heterogéneo con un tamaño de grano de <0.83 mm. Se obtiene del reciclado de pilas alcalinas, que se recogen selectivamente y se someten a un tratamiento mecánico, tamizado y separación magnética para la separación de los distintos componentes plásticos y del papel. Este material fue suministrado por la empresa Envirobat España S.L (Guadalajara, España). La composición química de la masa negra, fue determinada por fluorescencia de rayos X empleando un espectrómetro dispersivo PANalytical AXios, y composición mineralógica mediante difracción de rayos X, usando un difractómetro Siemens D5000 con ánodo de cobre. La microestructura de la masa negra fue estudiada mediante SEM un FEI Inspectre.

2.2 Lixiviación

La masa negra fue tratada siguiendo 3 etapas:

- i. Lixiviación con carbonato amónico amoniacal $1,72$ mol/L y distintas concentraciones de NH_3 .
- ii. Evaporación de la suspensión obtenida tras la lixiviación con un Rotavapor Buchi R-100 a una presión de 34 bars. Los carbonatos de cinc (precursores) obtenidos se secaron en un horno a 80° durante 6h.
- iii. Calcinación de los precursores en un horno Heraeus Model 10003 para obtener finalmente ZnO.

2.3 Caracterización de los precursores y del ZnO

Los distintos precursores obtenidos fueron caracterizados por SEM usando un FEI Inspectre. Se analizaron también mediante FTIR usando un espectrómetro Varian 670 (rango de espectro $4000-400$ cm^{-1} , resolución espectral de 4 cm^{-1}). Además, se sometieron a un análisis termogravimétrico (ATG/DTG), partiendo de 12 mg de muestra utilizando una termobalanza SETARAM Sensys Evolution 1500 Instrument (sensibilidad de la microbalanza $\pm 0,1\mu\text{g}$) bajo temperaturas superiores a 650° . Las curvas ATG/DTG fueron obtenidas bajo condiciones no isotérmicas. Las muestras de ZnO fueron a su vez caracterizadas por TEM, utilizando para ello un microscopio de transmisión JEM2100 HT.

3. Resultados experimentales. Discusión

3.1 Caracterización de la masa negra y síntesis de los precursores

La masa negra está compuesta principalmente por Mn (36,8 % peso), Zn (23,7 % peso) y C (6 % peso) (Tabla 1). Aproximadamente el 50% de este Zn está en forma de ZnO y el 50% restante como ZnMn_2O_4 .

Tabla 1. Composición química de la masa negra

Compound	wt. %
Na ₂ O	7.75
MgO	0.23
Al ₂ O ₃	0.46
SiO ₂	1.69
P ₂ O ₅	0.99
SO ₃	0.64
Cl	1.76
K ₂ O	6.70
CaO	0.36
TiO ₂	0.191
MnO	43.30
Fe ₂ O ₃	1.42
Co ₃ O ₄	0.03
NiO	0.28
CuO	0.08
ZnO	26.88
SrO	0.04
ZrO ₂	0.01
Nb ₂ O ₅	0.01
CdO	0.01
SnO ₂	0.03
BaO	0.13
La ₂ O ₃	0.05
CeO ₂	0.10
PbO	0.04
C _{total}	8.20
S	0.24

Mineralógicamente, la masa negra está constituida por zincita (ZnO), Heterolita (ZnMn₂O₄) y pequeñas cantidades de silvita (KCl) y Ca₆Mn₈. La Figura 2 muestra el difractograma de la masa negra.

La Figura 3 muestra una imagen de SEM en la que aparecen cristales tabulares de ZnO existentes en la masa negra inicial.

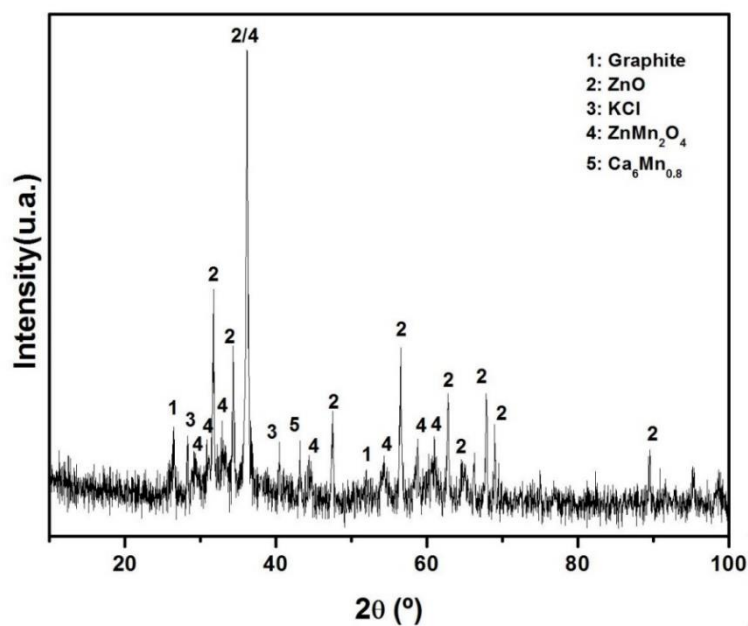


Figura 2. Diagrama de difracción de rayos X de la masa negra inicial

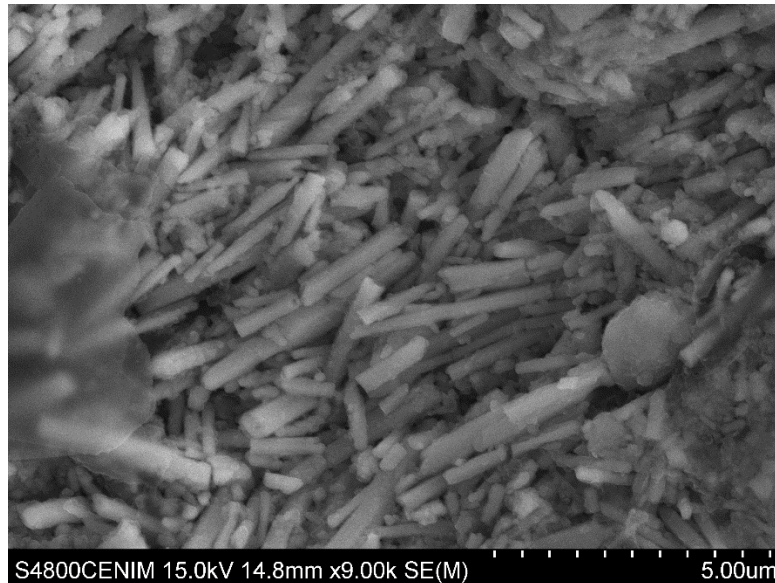


Figura 3. Imagen SEM de la masa negra inicial en la que aparecen cristales tabulares de ZnO

La Tabla 2 muestra los resultados de las etapas de lixiviación, evaporación y calcinación. A mayores concentraciones de NH_3 aumenta la concentración de Zn^{2+} en la disolución obtenida después del proceso de lixiviación, observándose también un aumento del peso del precursor (M_c) obtenido tras la evaporación (20,83 g/L con 0,1 mol/L de NH_3 , frente a 26,05 g/L para 1 mol/L de NH_3). Se observa también un aumento del peso de ZnO obtenido después de la calcinación del precursor. La recuperación de ZnO (R_{ZnO}) varía entre el 85% y el 95%.

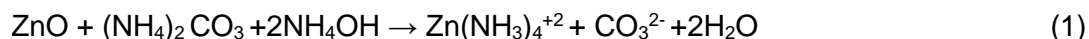
Tabla 2. Resultados del proceso de lixiviación, evaporación y calcinación en función de la

Muestra	$(\text{NH}_4)(\text{CO}_3)$ (mol/L)	NH_3 (mol/L)	Lixiviación	Evaporación		Calcinación	Zn
			Zn^{2+} (g/L)	M_c (g/L)	M_m (g/100 g)	M_{ZnO} (g/100 g)	Recuperado wt. %
L1	1.72	0.1	10.94	20.83	19.30	13.08	85.2
L2	1.72	0.5	12.07	25.93	23.39	14.36	90.3
L3	1.72	1.0	12.89	26.05	25.76	15.10	95.1

concentración de NH_3 utilizada en el proceso

Durante el proceso de lixiviación, se pueden formar distintos complejos de cinc dependiendo de las concentraciones relativas de Zn^{+2} , NH_4^+ , y CO_3^{2-} . (Hubbel, 1926; Spink y Stein, 1989; Rodríguez et. al., 1999, Wang y Muhammed, 1999). En un medio de

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, la reacción de lixiviación de la zincita u ZnO se puede expresar mediante la Ecuación 1:



que explica la aparición del carbonato amónico de zinc como consecuencia de la reacción de lixiviación en medio amoniacal, al ser la especie más estable.

3.2 Análisis estructural

3.2.1 Precursores

La Figura 4 muestra el espectro DRX de los distintos precursores en función de la concentración de NH_3 utilizado para la lixiviación. Para una concentración de 0,1 M de NH_3 se obtiene un carbonato básico de zinc, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS card No.01-072-1100) (Figura 4a); mientras que cuando se utilizan concentraciones de 0,5 y 1 mol/L de NH_3 se obtiene un carbonato amónico de zinc $\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{CO}_3)$. (JCPDS card No. 01-088-2016) (Figura 4b y 4c)

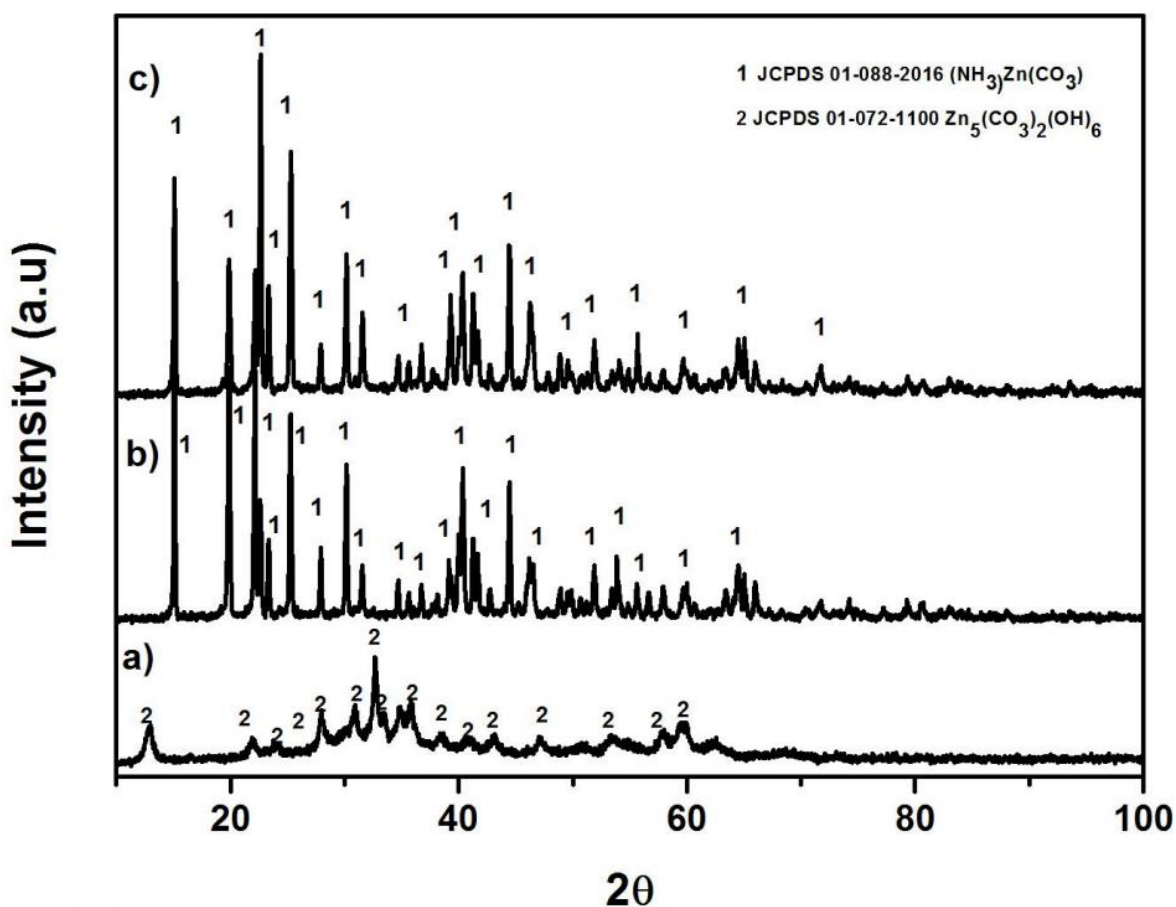
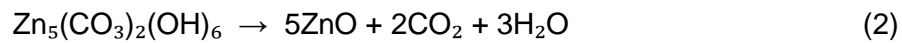


Figura 4. Diagramas de difracción de rayos X de los precursores obtenidos con a) 0,1mol/L; b) 0,5mol/L y c) 1mol/L de NH_3

La Figura 5 muestra una curva típica ATD//DTG de la descomposición térmica de los precursores. La descomposición del $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, tiene lugar en dos etapas. La primera de ellas, entre 60°C y 138°C, que muestra una pérdida de masa de 1,6 % y es debida a la eliminación de agua absorbida. La segunda, corresponde a una rápida descomposición del $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$. La curva DTG indica que esta descomposición ocurre entre 251 y 308 °C, con un pico a 284 °C. La curva TGA muestra que la pérdida de masa es de 21,6 %, comparable con el valor teórico, de 25,9 %, Entre 450°C y 650°C, la curva DTA revela una pérdida constante de masa, y sugiere la formación inmediata del ZnO, sin pasar por una fase intermedia. (Li et al., 2005). La reacción de formación del ZnO puede expresarse mediante la ecuación 2:



Las curvas ATD/DTG del $Zn(NH_3)(CO_3)$ muestran también que el proceso de descomposición se lleva a cabo en dos etapas. La primera de ellas entre 110,6-184 °C, que corresponde a la eliminación del agua absorbida por la superficie del carbonato; y una segunda etapa con un gran efecto endotérmico, comprendido entre 248-319°C, con un pico a 289°C. La curva ATD muestra una pérdida de masa de 40,2 %, comparable a la pérdida teórica, de 42,8 %. Entre 450-650°C, la curva DTA muestra una pérdida constante de masa. La formación del ZnO puede representarse mediante la ecuación (3):

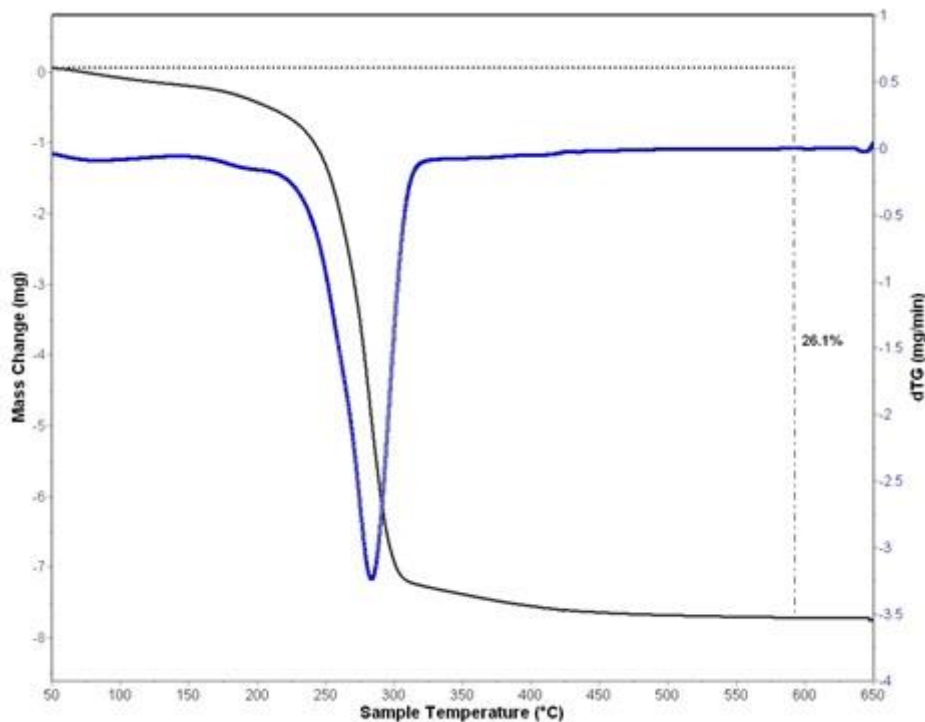
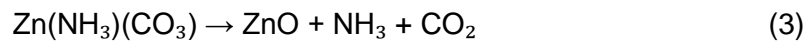


Figura 5. Curvas TGA y DTG características de la descomposición térmica de los precursores

La Figura 6 muestra el espectro FTIR para los distintos precursores obtenidos. La Figura 4a muestra el espectro del carbonato básico de cinc ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) obtenido con 0,1 mol/L de NH_3 . Las bandas a 1506 y 1387 cm^{-1} (frecuencia U_3), y 1046 , 836 y 707 cm^{-1} (frecuencia U_1) confirman la presencia de grupos carbonatos (Bitenc et al., 2008). La separación de las bandas a 1506 y 1387 cm^{-1} indican el alto grado de cristalinidad (Music et al., 2002). El pico de absorción a 3340 cm^{-1} indica la vibración "stretching" de los enlaces de O-H, demostrando así la existencia de los grupos hidroxilos y la existencia de $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$.

Las Figuras 6b y 6c muestran el espectro FTIR del $Zn(NH_3)(CO_3)$ obtenido con concentraciones de 0,5 y 1 mol/L de NH_3 , respectivamente. Ambas curvas son idénticas.. La presencia de la banda a 1564 cm^{-1} , hombro a 1389 cm^{-1} (frecuencia U_3), y las bandas a 845 y 743 cm^{-1} (frecuencia U_4), confirman la presencia de grupos carbonatos. El pico de absorción a 3351 y 3263 cm^{-1} representa la vibración "stretching" de los enlaces N-H, confirmando así la presencia de grupos amonios. Las bandas a 1621 y 1243 cm^{-1} (δ_{as}) confirman también la presencia de los enlaces N-H.

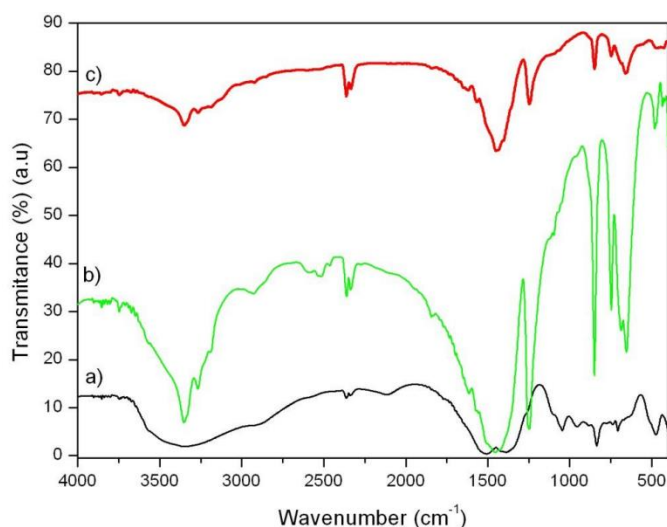


Figura 6. Espectros FTIR de los precursores obtenidos a partir de a) 0,1 mol/L; b) 0,5 mol/L y 1 mol/L de NH_3 en la lixiviación de la masa negra con carbonato amónico

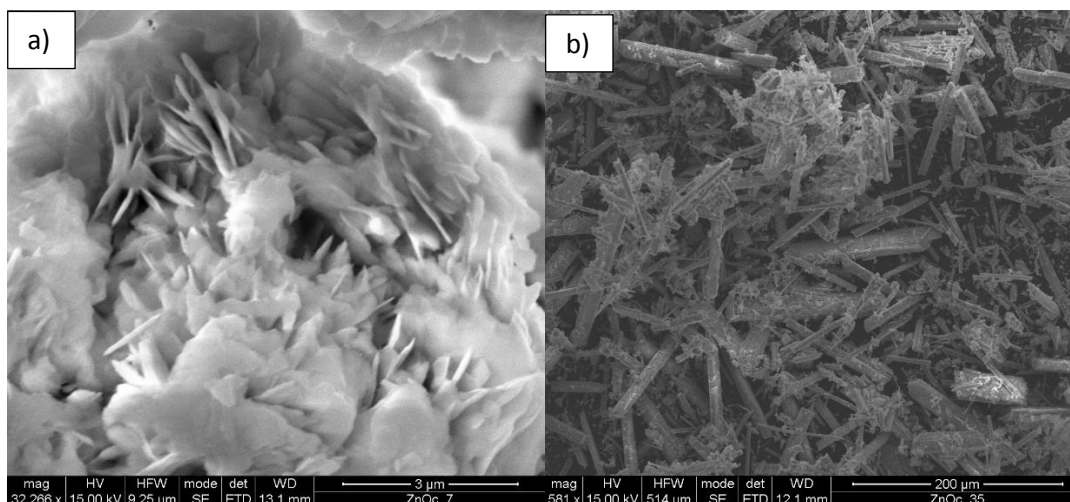


Figura 7. Imagen SEM a) Microflowers de $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, b) cristales de $Zn(NH_3)_2(CO_3)$ en forma de varillas.

La Figura 7a muestra la estructura que se forma durante el proceso de síntesis para una concentración de 0,1 mol/L de NH_3 . En la literatura, estas estructuras se conocen con el nombre de “microflowers” y representan micro y nano estructuras de $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$. La Figura 7b corresponde a las estructuras observadas mediante SEM de los precursores obtenidos utilizando concentraciones de 0,5 mol/L y 1 mol/L de NH_3 respectivamente. Se observan cristales en forma de varillas rodeados por un material amorfo.

3.2.2 Caracterización del ZnO producido a partir de diferentes precursores

La Tabla 3 muestra la composición química del ZnO obtenido a partir de diferentes precursores.

Tabla 3. Composición química del ZnO obtenido mediante calcinación de los distintos precursores

Compuesto	% Peso		
	ZnO(L1)	ZnO(L2)	ZnO(L3)
Na ₂ O	-	-	-
MgO	-	0.40	0.42
Al ₂ O ₃	0.08	0.09	-
SiO ₂	0.18	0.16	0.12
P ₂ O ₅	1.47	1.48	1.52
Cl	-	0.03	-
K ₂ O	1.49	4.20	4.28
CaO	0.30	0.34	0.32
TiO ₂	0.03	0.03	0.03
MnO	0.01	0.02	0.02
Fe ₂ O ₃	0.13	0.10	0.12

Co ₃ O ₄	-	-	-
NiO	0.06	0.11	0.09
CuO	0.07	0.17	0.09
ZnO	96.20	92.73	92.97

La Figura 8 muestra imágenes TEM de las nanopartículas de ZnO producidas a partir de los diferentes precursores, y sus respectivos SAED.

En todos los casos las nanopartículas eran un solo cristal de placas hexagonales tipo wurtzita. Los valores obtenidos mediante SAED son $d_{L1} = 2,86 \text{ \AA}$, $d_{L3} = 2,82 \text{ \AA}$ y $d_{L2} = 2,80 \text{ \AA}$ (donde L1, L2 y L3 se refieren al incremento de concentración de NH₃ en la lixiviación (0,1 mol / L, 0,5 y 1,0 mol / L NH₃). Los valores de los parámetros de red $a = 3,23\text{-}3,30 \text{ \AA}$ y $c = 5,12\text{-}5,21 \text{ \AA}$ son similares a los valores observados en la literatura

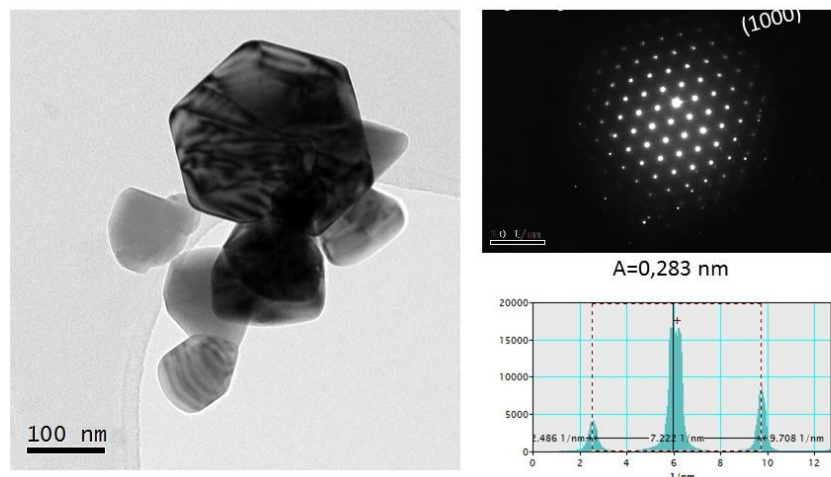


Figura 8. Imágenes TEM del ZnO obtenido a partir de diferentes disoluciones de carbonato amónico amoniacal

La caracterización estructural de las muestras de ZnO fue completada por XRD. La Figura 9 muestra un diagrama de difracción de rayos X de una muestra de ZnO. Los picos se indexan como pertenecientes a la fase de ZnO wurtzita (tarjeta JCPDS N° 01-079-0206). No se vieron diferencias entre las diferentes muestras de ZnO en cuanto a la ubicación del pico, forma o amplitud. La definición de los picos de difracción indica un alto grado de cristalinidad.

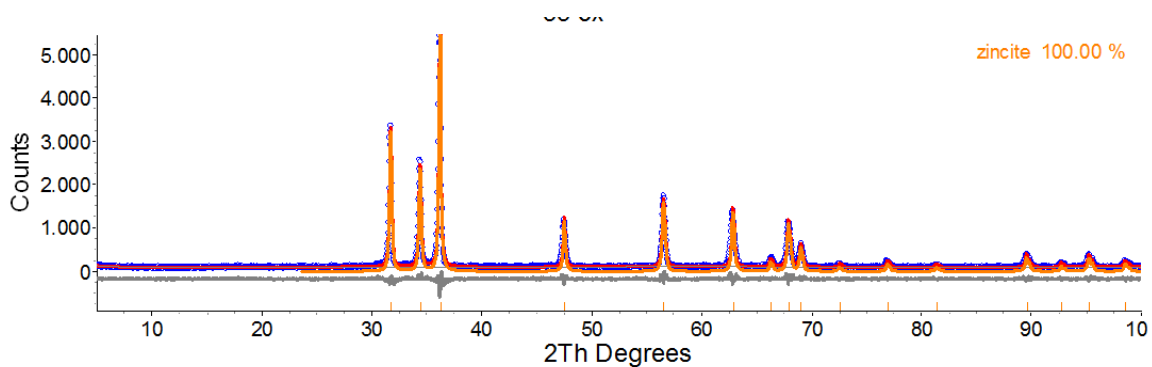


Figura 8. Diagrama de difracción DRX del ZnO obtenido a partir de diferentes lixiviaciones de carbonato amónico amoniacal

Conclusiones

La conclusión de este trabajo de investigación es la obtención de ZnO a partir de pilas alcalinas agotadas, mediante lixiviación básica, evaporación y calcinación. La concentración de amoníaco de las disoluciones de lixiviación es crítica para el tipo de precursor obtenido tras la evaporación: para 0,1 mol/L se obtiene un carbonato básico, y cuando la concentración está comprendida entre 0,5 mol/L y 1 mol/L se obtienen un carbonato amoniacal. No se observan diferencias en el ZnO obtenido por la calcinación de estos precursores. En ambos casos, se observan nanoestructuras, buena cristalinidad, y pocas impurezas. Las medidas estructurales indican que la fase dominante en la que aparece el ZnO a partir de todos los precursores es wurtzita.

Agradecimientos

Nuestro agradecimiento a la empresa ENVIROBAT ESPAÑA, S.L.

La Dra. Irene García-Díaz manifiesta su agradecimiento al Ministerio de Economía y Competitividad por la concesión de la beca Postdoctoral “Juan de la Cierva” (Ref. FPDI-2013-16391), cofinanciada por el Fondo Social Europeo.

Referencias

Bernardes A., Espinosa DC., Tenório J.A., 2008. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *J Power Sources*.130, (1-2), 291-298. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.12.026

Bitenc, M., Marinšek, M., Crnjak Orel, Z., 2008. Preparation and characterization of zinc hydroxide carbonate and porous zinc oxide particles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 2915–2921. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.003

Ferella F, De Michelis I, Vegliò F. 2008. Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries. *J Power Sources*, 183(2), 805-811. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.05.043

Hubbell, A.H., 1926. Leaching zinc-lead ores with gas-house liquor. *Eng. Min. J.* 122, 855–857.

Li, Z., Shen, X., Feng, X., Wang, P., Wu, Z., 2005. Non-isothermal kinetics studies on the thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate. *Thermochim. Acta*. doi:10.1016/j.tca.2005.08.026

Rodriguez-Torres, I., Valentin, G., Lopicque, F., 1999. Electrodeposition of zinc--nickel alloys from ammonia-containing baths. *J. Appl. Electrochem.* 29, 1035–1044. doi:10.1023/A:1003610617785

Sayilgan E, Kukrer T, Civelekoglu G., 2009. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. *Hydrometallurgy*, 97 (3-4):158-166. doi:10.1016/j.hydromet.2009.02.00

Spink, D. R., and Stein, J.Y., 1989. Recovery of zinc values from zinc and iron-bearing sulfide materials. 4889694 A

Wang, L., Muhammed, M., 1999. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology. *J. Mater. Chem.* 9, 2871–2878. doi:10.1039/a907098b