
ANEXO 1

CUANTIFICACIÓN DE LA PROBLEMÁTICA DE LAS BATERÍAS DE PROPULSIÓN DE VEHÍCULOS ELÉCTRICOS/HÍBRIDOS

***Proyecto: Estudio de viabilidad previo al diseño de un
esquema de logística, tratamiento y reciclado de
baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su
vida útil***

Anualidad 2012

Ref.: TSI-020100-2011-457

*Proyecto en el ámbito del subprograma Avanza Competitividad I+D+i, incluido en el Plan
Avanza 2, dentro de la Acción Estratégica de Telecomunicaciones y Sociedad de la
Información*



“ESTUDIO DE VIABILIDAD PREVIO AL DISEÑO DE UN ESQUEMA DE LOGÍSTICA, TRATAMIENTO Y RECICLADO DE BATERÍAS DE VEHÍCULO ELÉCTRICO Y VEHÍCULO HÍBRIDO”

- Estudio del Estado del arte-

Estado: Finalizado

30 de Mayo de 2012

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 2 de 70

Índice

1. Introducción	6
1.1. Vehículos eléctricos/híbridos.....	6
1.1.1 Vehículos Híbridos Eléctricos (HEV).....	6
1.1.2. Vehículos Eléctricos (EV).....	6
1.1.3. Comparación entre los diferentes tipos de vehículos eléctricos/híbridos	8
2. Cuantificación del problema	10
2.1. Volumen de vehículos eléctricos fabricados en la actualidad y previsiones futuras	10
2.1.1. ESPAÑA.....	10
2.1.2. Ventas a nivel mundial	13
2.1.3. Previsiones de ventas a nivel mundial.	16
3. Tipología de baterías	21
3.1. Importancia y fundamento.....	21
3.2. Tipos de baterías.....	24
3.3. Comparativa entre los diferentes tipos de baterías	27
3.4. Baterías del futuro	29
3.5. Diferencia entre estas baterías y la pila de combustible o hidrógeno.	29
4. Empresas fabricantes de baterías a nivel mundial	31
5. Empresas recicladoras de baterías a nivel mundial	35
6. Gestión de las Baterías fuera de uso provenientes de vehículos eléctricos/híbridos ..	38
6.1. Legislación.....	38
6.1.1 Directiva 2006/66/EC relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores	38
6.1.2. Directiva 2000/53/CE relativa a los vehículos al final de su vida útil, con las modificaciones previstas por la Directiva 2008/33/CE	39
6.2. Diferentes vías de Gestión	40
6.3. Procesos de Reciclado.....	42
7. Patentes	57
8. ANEXOS	62

Índice de Figuras

Figura 1. Situación de los componentes del Toyota Hybrid system.	7
Figura 2. Situación de los componentes en un BEV.	8
Figura 3. Situación de los componentes en un EREV.	8
Figura 4. Previsiones hasta 2014 de la situación de los EV y HEV.	12
Figura 5. Evolución de la cuota de mercado de las baterías de NiMH y Litio-Ión.	18
Figura 6. Ejemplo de esquema de carga y descarga de una batería de Litio-ión.	22
Figura 7. Comparativa entre los principales tipos de baterías.	28
Figura 8. Tecnologías y objetivos de las baterías comercializadas y en fase de estudio.	28
Figura 9. Esquema de un battery pack.	43
Figura 10. Esquema de Horno y limpieza de gases.	48
Figura 11. Esquema general de un proceso pirometalúrgico.	49
Figura 12. Esquema general de un proceso hidrometalúrgico.	53

Índice de Tablas

Tabla 1. Tipos de vehículos eléctricos e híbridos con sus principales características.	9
Tabla 2. Venta de coches eléctricos/híbridos en España.	10
Tabla 3. Coches eléctricos e híbridos matriculados en España por comunidades.	11
Tabla 4. Flota de vehículos eléctricos/híbridos a finales de 2009 y 2010 en España.	11
Tabla 5. Estimación de la distribución del EV y HEV por tipo de vehículo.	13
Tabla 6. Cifras estimadas de vehículos eléctricos e híbridos en España.	13
Tabla 7. Ventas de coches HEV/PHEV a nivel mundial.	13
Tabla 8. Ventas de coches BEV/EREV a nivel mundial.	15
Tabla 9. Flota de vehículos eléctricos/híbridos a nivel mundial.	15
Tabla 10. Previsiones de ventas de coches HEV/PHEV a nivel mundial.	16
Tabla 11. Previsiones de ventas de coches BEV/EREV a nivel mundial.	16
Tabla 12. Previsiones de venta de vehículos eléctricos/híbridos en Europa. Datos en unidades	16
Tabla 13. Previsiones de venta de vehículos eléctricos/híbridos en EEUU. Datos en unidades.	17
Tabla 14. Estimación de baterías fuera de uso en ESPAÑA.	17
Tabla 15. Estimación de baterías fuera de uso en EUROPA. Datos en unidades.	17
Tabla 16. Estimación de toneladas de baterías fuera de uso a reciclar en ESPAÑA.	18
Tabla 17. Comparativa entre los principales tipos de baterías existentes en la actualidad.	27
Tabla 18. Listado de las principales empresas fabricantes de baterías a nivel mundial.	31

1. Introducción

1.1. Vehículos eléctricos/híbridos

1.1.1 Vehículos Híbridos Eléctricos (HEV)

Los llamados Vehículos Híbridos (HEV) no se consideran puramente Eléctricos (EV), ya que por sus características usan únicamente como fuente energética el combustible y no permiten la carga de la batería por una fuente exterior de electricidad.

El “Hybrid Electric Vehicle” o coche híbrido eléctrico combina un motor, de momento de gasolina, y otro eléctrico que sirve de ayuda. Incluyen siempre el Start&Stop, pero añaden unas baterías extra que se auto-recargan con el motor térmico y con la recuperación de la energía cinética de los frenos a través del alternador. Así, además de reducir el trabajo del motor convencional de gasolina, en algunos casos permiten recorrer uno o dos kilómetros sólo en modo eléctrico para no contaminar: garajes, atascos, etc.

El pionero en ofrecer este concepto fue el Toyota Prius, que lleva ya 2 millones de unidades vendidas, pero destacan también los Honda Civic Hybrid, Honda CR-Z, y varios modelos de Lexus, BMW, Mercedes, VW y Porsche, entre otros fabricantes.

1.1.2. Vehículos Eléctricos (EV)

Se entiende por vehículos eléctricos aquellos que están propulsados total o parcialmente por energía eléctrica procedente de baterías que se recargan en la red eléctrica.

Estos vehículos se pueden clasificar:

- **Vehículo Híbrido Eléctrico Enchufable (PHEV):** Esta familia de vehículo combina un Motor de Combustión Interna (MCI) con una batería y un motor eléctrico. El MCI y/o el motor eléctrico propulsan el vehículo en una configuración paralela. Cohabitan dos fuentes exteriores de energías, provenientes de los combustibles que permiten mover el motor térmico y, de la electricidad suministrada por la red que permite recargar la batería. La Figura 1 presenta el esquema de un coche híbrido.

Son el siguiente paso en la tecnología de los híbridos clásicos e incluyen delante de sus siglas la letra P, que significa Plug-in: enchufable en español. Llevan unas baterías más grandes y potentes que permitirán recorrer los primeros 20 a 40 kilómetros utilizando sólo energía eléctrica almacenada. Pero también posibilitarán circular al principio, por ejemplo si se vive en las afueras, con el motor convencional, y reservar las baterías para cuando se entre en la ciudad.

Volvo ha anunciado un V60 Plug-in Hybrid y Peugeot un 3008 Plug-in Hybrid, ambos turbodiésel, para 2012. Y Toyota lanzará el Prius Plug-in en 2013, que es para cuando se esperan también modelos similares de VW, Audi y otras marcas.

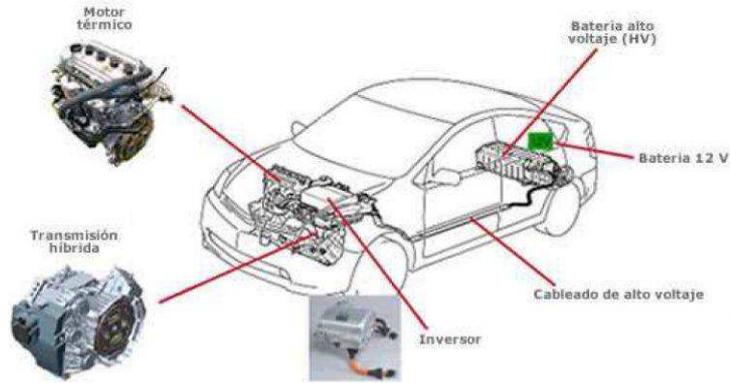


Figura 1. Situación de los componentes del Toyota Hybrid system.

- **Vehículo Eléctrico de Batería (BEV):** Estos vehículos están propulsados únicamente por un motor eléctrico. La fuente de energía proviene de la electricidad almacenada en la batería que se debe cargar a través de la red. La Figura 2 muestra un ejemplo de coche BEV.

El llamado “Electric Vehicle Zero Emissions” o los “Coches eléctricos” propiamente dichos, se alimentan solo con sus baterías y no emiten ningún gas o sustancia contaminante. Se recargan en enchufes convencionales o en los de carga rápida.

Existen varios utilitarios a la venta con esta tecnología: Citroën C-Zero, Mitsubishi i-MIEV y Peugeot iOn. Y pronto llegará el Nissan Leaf, un familiar tipo Golf.



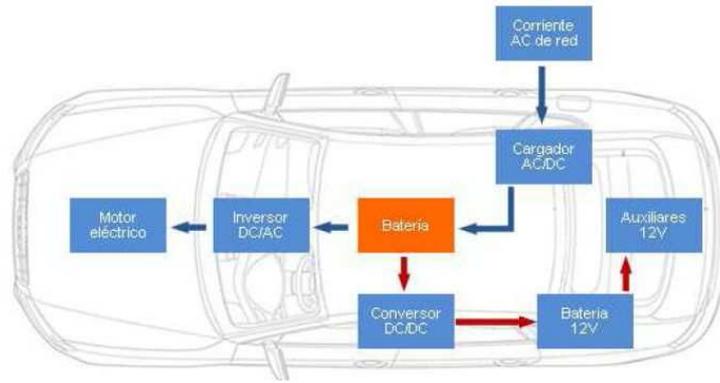


Figura 2. Situación de los componentes en un BEV.

- **Vehículo Eléctrico de Autonomía Extendida (EREV):** Tienen las mismas características que los vehículos eléctricos de batería pero llevan además un MCI (otra fuente secundaria) que funciona como un generador interno que recarga las baterías permitiendo aumentar la autonomía del vehículo (Ver Figura 3).

El denominado “Extended Range Eléctric Vehicle” o “Coche eléctrico de autonomía extendida” son muy parecidos a los híbridos enchufables. Pueden recorrer unos 60 kilómetros con la electricidad de sus baterías y cuando estas se agotan, cuentan con un motor de combustión convencional. Pero a diferencia de los híbridos clásicos, este motor no mueve el coche, actúa como un generador y aporta la electricidad necesaria para poder continuar el viaje con el motor eléctrico, aunque gastando carburante.

Los Chevrolet Volt y Opel Ampera, dos berlinas de tamaño medio que saldrán a final de año son los pioneros de esta tecnología, que hace compatible el coche eléctrico con los viajes.

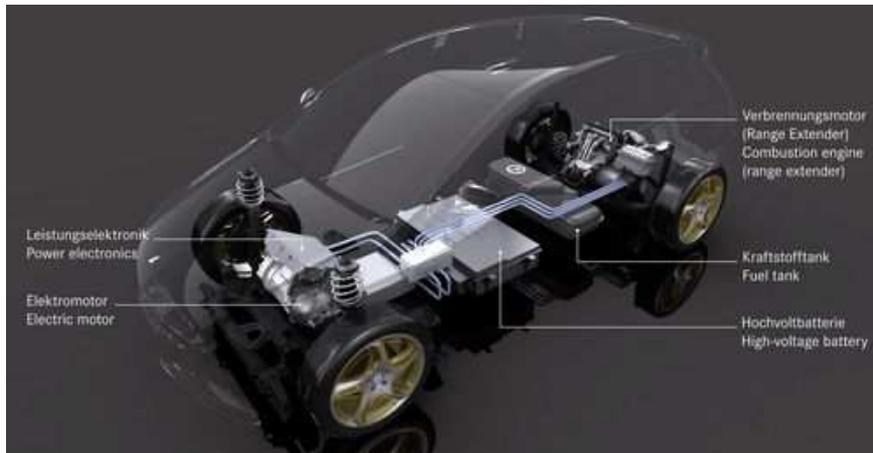


Figura 3. Situación de los componentes en un EREV.

1.1.3. Comparación entre los diferentes tipos de vehículos eléctricos/híbridos

La Tabla 1 refleja los diferentes conceptos de vehículos eléctricos/híbridos:

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Tabla 1. Tipos de vehículos eléctricos e híbridos con sus principales características.

Acrónimo	Definición	Propulsión	Fuente exterior de energía	Autonomía motores (km)	Ventajas	Desventajas
HEV	Hybrid Electric Vehicle- Vehículo Eléctrico Híbrido	- Motor eléctrico - Motor MCI	- Combustible	- MCI: 100 (*) - Eléctrico: ~ 0	- Eficiencia y rendimiento optimizado del combustible - Menores costes de combustible - Reducción del consumo de combustible y de las emisiones - Recuperación de energía en la frenada - Uso de las infraestructuras existentes	- Coste inicial más alto - Complejidad de los dos motores de energía - Disponibilidad de componentes
PHEV	Plug-in Hybrid Electric Vehicle- Vehículo eléctrico Híbrido Enchufable	- Motor eléctrico - Motor MCI	- Electricidad - Combustible	- MCI: 100 (*) - Eléctrico: 5-10	- Energía eléctrica limpia gracias a avanzadas tecnologías/renovables - Reducción del consumo de combustible - Eficiencia y rendimiento optimizado del combustible - Recuperación de energía en la frenada - Estaciones de servicio sin necesidad de cambios - Cero emisiones - Costes de abastecimiento de combustible menor que en los híbridos	- Coste y complejidad de los dos motores de energía - Disponibilidad de componentes - Mayor coste inicial - Coste de la baterías y necesidad de cambio - Mayor peso
BEV	Battery Electric Vehicle- Vehículo eléctrico de Batería	- Motor eléctrico	- Electricidad	- MCI: 0 (*) - Eléctrico: 30-40	- Uso de energía eléctrica limpia, producida a través de tecnologías avanzadas/renovables. - Cero emisiones - Recarga de batería durante la noche - Costes operacionales bajos - Funcionamiento silencioso	- Poca Autonomía - Tecnología de baterías por mejorar - Necesidad de una mayor infraestructura pública de recarga
EREV	Extended Range Electric vehicles- Vehículo Eléctrico de Autonomía Extendida	- Motor eléctrico	- Electricidad - Combustible	MCI: 100 ** Eléctrico: 15 **	- Uso de energía eléctrica limpia, producida a través de tecnologías avanzadas/renovables. - Cero emisiones - Recarga de batería durante la noche - Costes operacionales bajos - Funcionamiento silencioso - Mayor autonomía	- Tecnología de baterías por mejorar - Necesidad de una mayor infraestructura pública de recarga

* Base 100: Autonomía alcanzada por un vehículo con motor de combustión interna (~ 500 km)

** El rango de autonomía alcanzado por el motor eléctrico se sitúa alrededor de 15 km y puede aumentar hacia los 100 km con el apoyo de un motor de combustión interna, que funciona como generador de la electricidad.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” –

REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 9 de 70

2. Cuantificación del problema

Para la cuantificación del problema no sólo se han considerado los datos a nivel estatal sino que se ha estudiado la información a nivel mundial, con el fin de enmarcar la situación y tener una idea clara de las tendencias de ventas y de generación de residuos a futuro.

2.1. Volumen de vehículos eléctricos fabricados en la actualidad y previsiones futuras

2.1.1. ESPAÑA

A continuación se presentan las cifras de ventas en España.

Tabla 2. Venta de coches eléctricos/híbridos en España.
Datos en unidades.

Tipos	2008	2009	2010	2011
PHEV, BEV, EREV	–	1	61	375
HEV	3.317	3.787	7.381	10.342
Total coches eléctricos/híbridos	3.317	3.788	7.442	10.717
				25.264

Ventas de coches en 2011

En 2011 se matricularon en España 375 unidades de **coches eléctricos**, una cifra que supone una cuota del 0,04 %, respecto al total de matriculaciones de turismos en 2011.

El Peugeot iOn se mantiene como líder, con 93 matriculaciones, aunque el Nissan Leaf continúa ganando terreno y lleva ya 46.

A partir de Noviembre de 2011 se contabilizaron también los Renault Kangoo ZE y Fluence ZE. Por otra parte, se espera que 2012 traiga nuevos impulsos al mercado eléctrico con los Renault Twizy y Zoe, y también con el Smart Fortwo ed de tercera generación. El Twizy, por ejemplo, tiene ya 317 reservas formalizadas.

En Octubre de 2011 se vendió el primer Chevrolet Volt, gemelo del Opel Ampera; otra unidad del Tesla Roadster (dos en el año) y una más del Mercedes Clase A E-Cell (hasta 13).

Otros modelos vendidos durante el 2011 son: el Mitsubishi i-MIEV (19), el Think City (22) y el Smart Fortwo de segunda generación (10).

Por otra parte, en el conjunto de las matriculaciones de turismos se contabilizaron 10.342 **híbridos**.

El Toyota Prius, con más de 3.300 entregas, es el híbrido más popular en 2011. Le sigue el Auris HSD, con un total de 2.608. Y el tercero es el Lexus CT 200h, que ha alcanzado la cifra de 1.363

Ya con ventas minoritarias, despuntan los Honda Insight (245) y CR-Z (228), y el Lexus RX 450h (367). Las matriculaciones se completan con los Lexus GS 450h (36) y LS 600h (13), y con las versiones híbridas de los BMW Serie 7 y X6 (3 de cada uno), del Mercedes Clase S (6), de los Porsche Cayenne (41), del Panamera (8), y del VW Touareg (6).

La Tabla 3 muestra las unidades matriculadas de coches eléctricos e híbridos, por comunidades, mientras que la Tabla 4, presenta la flota de vehículos eléctricos/híbridos (coches, camiones, autobuses, bicicletas y motos eléctricas) a finales de 2009 y 2010.

Tabla 3. Coches eléctricos e híbridos matriculados en España por comunidades.
Datos en unidades (*Fuente: Agencia EFE*)

CCAA	EV	HEV
Andalucía	26	1.189
Aragón	5	142
Asturias	4	217
Baleares	5	133
Canarias	1	305
Cantabria	2	82
Castilla y León	6	224
Castilla-La Mancha	7	110
Cataluña	68	2.458
Ceuta	-	4
Comunidad Valenciana	11	1.152
Extremadura	-	65
Galicia	38	345
La Rioja	-	51
Madrid	181	3.282
Melilla	-	4
Murcia	1	139
Navarra	2	84
País Vasco	18	343
Total	375	10.342

Tabla 4. Flota de vehículos eléctricos/híbridos a finales de 2009 y 2010 en España.
Datos en unidades (*Fuente: IEA*)

Tipos	2009	2010
PHEV, BEV, EREV	10.698	10.698
HEV	14.000	21.190

Total vehículos eléctricos/híbridos circulando	24.698	31.888
---	---------------	---------------

Objetivo de ventas de vehículos eléctricos/híbridos según la Estrategia Integral del VE.

El objetivo cuantitativo de la Estrategia Integral de impulso al Vehículo Eléctrico, planteada por el Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, FITSA, IDAE, RACE, ANFAC, REE, etc, es disponer de 70.000 vehículos eléctricos (puros e híbridos enchufables) matriculados para 2012 y de 250.000 para 2014. De los cuales el 85% se introduzcan en flotas y el 15% restante en vehículos de uso personal.

Esta cifra de vehículos eléctricos sumada a la de vehículos híbridos alcanza la cuantía total de un millón de vehículos para 2014.

La Figura 4 presenta el mercado potencial y los objetivos de la estrategia para los diferentes años. Estos resultados se han obtenido a partir de estudios de mercado realizados en 2009.

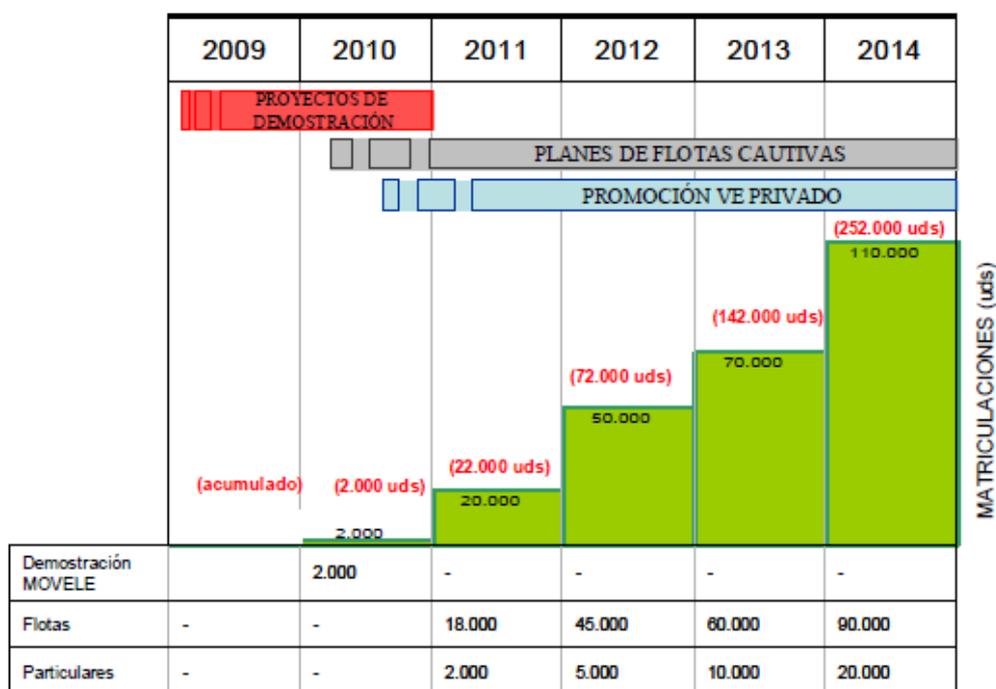


Figura 4. Previsiones hasta 2014 de la situación de los EV y HEV
 (Fuente: Estrategia Integral para el impulso del Vehículo Eléctrico en España)

Como se puede observar, el Ministerio de Industria estableció la previsión de alcanzar una flota de 2.000 vehículos eléctricos entre 2009 y 2010 (en el marco del programa piloto denominado Movele). Para 2011, el objetivo era comercializar 20.000 vehículos eléctricos, cifra que se elevaría a 50.000 unidades en 2012, a 70.000 unidades en 2013 y a 110.000 unidades en 2014, siempre según los cálculos del Departamento de Transporte del Ministerio de Industria.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457
ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Teniendo en cuenta los datos de matriculaciones de vehículos eléctricos y la flota de vehículos eléctricos en 2010, por el momento, estas previsiones se están cumpliendo.

Previsiones de ventas de vehículos eléctricos/híbridos según el IDAE

De acuerdo a los datos de un estudio elaborado por el Departamento de Transporte de IDAE de título “Estimación del Impacto energético y medioambiental de la introducción del vehículo eléctrico en los entornos urbanos de España”, la introducción del vehículo eléctrico en España va a darse de la forma que se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Estimación de la distribución del EV y HEV por tipo de vehículo.

Año	Coches	Furgonetas	Motos	Autobuses
2015	1%	1%	3%	5%
2020	5%	5%	8%	12%
2030	10%	10%	15%	20%

A partir de estas hipótesis de sustitución del mercado nacional, se obtendrían los siguientes valores cuantitativos de vehículos en los diferentes horizontes temporales (Ver Tabla 6)

Tabla 6. Cifras estimadas de vehículos eléctricos e híbridos en España.

Datos en unidades. (E: Eléctricos; H: Híbridos)

Año	E ^a diaria demandada (kWh)	Coches E/H *	Furgonetas E/H *	Motos E/H *	Autobuses E/H *	Total EV/HEV
2015	1.044.565	68.564	15.491	16.678	463	101.196
2020	4.860.179	354.019	79.789	45.927	1.148	480.883
2030	10.004.415	733.418	167.218	89.200	1.982	991.818

2.1.2. Ventas a nivel mundial

A continuación se presentan las cifras de ventas a nivel mundial.

Tabla 7. Ventas de coches HEV/PHEV a nivel mundial.

Datos en unidades (Fuente: J.D. Power)

Región/País	2008	2009	2010	2011
EEUU	316.251	291.659	328.896	517.378

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Japón	120.057	348.410	446.026	437.542
China	899	1.883	8.282	20.254
Europa	81.067	82.472	136.092	190.929
Otros	7.000	11.000	20.000	50.000
Total	525.274	735.424	939.296	1.212.103

Tabla 8. Ventas de coches BEV/EREV a nivel mundial.
 Datos en unidades (Fuente: J.D. Power)

Región/País	2008	2009	2010	2011
EEUU	151	1.310	2.710	9.039
Japón	-	986	9.029	18.757
China	-	-	7.746	17.157
Europa	100	500	1.000	5.000
Otros	50	978	2.500	4.000
Total	301	3.774	22.985	53.953

La Tabla 9 presenta la flota de vehículos eléctricos/híbridos (coches, camiones, autobuses, bicicletas y motos eléctricas) entre fines de 2007 y 2010.

Tabla 9. Flota de vehículos eléctricos/híbridos a nivel mundial.
 Datos en unidades (Fuente: IEA)

Tipo vehículo	PHEV, BEV, EREV	HEV						
País	2007		2008		2009		2010	
EEUU	55.730	1.012.111	56.901	1.324.497	57.185	1.614.768	58.000	1.888.978
Canadá	21	25.783	29	45.703	41	59.541	n.d.	n.d.
Turquía	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Austria	691	1.264	1.200	2.592	2.148	3.563	n.d.	n.d.
Bélgica	1.030	2.900	1.109	4.800	1.229	6.700	1.295	n.d.
Dinamarca	650	76	10.600	300	15.600	380	20.750	535
Finlandia	404	303	470	1.142	820	1.876	828	3.073
Francia	n.d.	15.000	n.d.	24.000	980	33.000	1.000	43.000
Alemania	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.613	37.748	n.d.	n.d.
Italia	206.300	8.786	217.200	11.254	227.975	19.045	n.d.	n.d.
Holanda	30.450	6.005	60.452	20.005	458.000	40.000	611.000	57.000
Portugal	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	300	n.d.	350	n.d.
España	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10.698	14.000	10.698	21.190
Suecia	3.320	9.400	3.370	13.500	3.368	16.102	2.739	19.261
Suiza	23.400	7.762	39.000	11.140	n.d.	13.000	88.480	21.000
Reino Unido	n.d.	n.d.	1.405	47.035	n.d.	n.d.	56.004	78.590
Total	322.000	1.090.000	400.000	1.500.000	850.000	1.800.000	1.000.000	2.250.000

2.1.3. Previsiones de ventas a nivel mundial.

En este caso se han encontrado previsiones de venta de distintas fuentes, siendo las desarrolladas por Deutsche Bank las más optimistas referidas a las ventas de vehículos Ev y HEV (coches, motos, autobuses, bicicletas, etc.) en Europa y EEUU.

Tabla 10. Previsiones de ventas de coches HEV/PHEV a nivel mundial.

Datos en unidades (*Fuente: J.D. Power*)

Región/País	2012	2013	2014	2015	2016
EEUU	808.039	1.050.921	1.236.548	1.396.669	1.488.554
Japón	461.126	491.148	489.356	539.456	580.137
China	32.517	47.586	56.885	62.207	68.622
Europa	296.710	395.417	441.720	577.842	600.734
Otros	75.000	90.000	97.000	105.000	110.000
Total	1.673.392	2.075.072	2.321.509	2.681.174	2.848.047

Tabla 11. Previsiones de ventas de coches BEV/EREV a nivel mundial.

Datos en unidades (*Fuente: J.D. Power*)

Región/País	2012	2013	2014	2015	2016
EEUU	25.935	51.724	68.488	63.176	64.722
Japón	27.295	35.238	39.726	41.752	42.934
China	33.616	59.502	89.234	127.664	175.880
Europa	8.000	15.000	25.000	40.000	50.000
Otros	7.000	10.000	15.000	20.000	24.000
Total	101.846	171.464	237.448	292.592	357.536

Tabla 12. Previsiones de venta de vehículos eléctricos/híbridos en Europa. Datos en unidades

(*Fuente: Deutsche Bank, Global Insight, Roland Berger, battery companies and automakers*).

	2015	2016	2017	2018	2019	2020
HEV	8.867.000	9.642.000	10.239.000	10.847.000	11.464.000	11.897.000
PHEV	377.000	381.000	385.000	389.000	393.000	397.000
BEV, EREV	189.000	267.000	346.000	428.000	510.000	595.000

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 16 de 70

Total	9.433.000	10.290.000	10.970.000	11.663.000	12.368.000	12.888.000
-------	-----------	------------	------------	------------	------------	------------

Tabla 13. Previsiones de venta de vehículos eléctricos/híbridos en EEUU. Datos en unidades.*(Fuente: Deutsche Bank, Global Insight, Roland Berger, battery companies and automakers)*

Tipos	2015	2016	2017	2018	2019	2020
HEV	3.566.000	4.652.000	5.545.000	6.912.000	7.821.000	8.703.000
PHEV	375.000	479.000	586.000	697.000	914.000	1.036.000
BEV, EREV	188.000	230.000	312.000	359.000	406.000	414.000
Total	4.129.000	5.361.000	6.444.000	7.967.000	9.142.000	10.154.000

2.2. Unidades de baterías a reciclar

Según las previsiones del Deutsche Bank la vida útil de una batería de vehículo eléctrico es de **6 - 7 años**. Por otra parte, marcas como Chevrolet Volt, Nissan Leaf y sedán de Coda, garantizan el funcionamiento de sus baterías durante 8 años o 100.000 millas de uso. Por ello, a partir de 2015 es inevitable que exista la necesidad de reciclar un volumen considerable de estas baterías.

Las Tabla 14 y

Tabla 15 muestran las unidades de baterías a reciclar estimadas partiendo de las ventas y previsiones recogidas en el apartado anterior. Las unidades de baterías se han calculado teniendo en cuenta una vida media de la batería de 7 años.

Tabla 14. Estimación de baterías fuera de uso en ESPAÑA.
Datos en unidades *(Cifras basadas en las previsiones de venta del IDAE)*

	2015	2016	2017	2018	2022	2027	2037
Baterías de coches	3.317	3.788	7.442	10.717	68.564	354.019	733.418
Baterías de vehículos	n.d.	24.698	31.888	45.918	101.196	480.883	991.818

Tabla 15. Estimación de baterías fuera de uso en EUROPA. Datos en unidades.

(Cifras basadas en las previsiones de venta de J. D Power y Deutsche Bank)

	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Baterías de coches	81.167	82.972	137.092	195.929	304.710	410.417	466.720	617.842	650.734

	2015	2016	2017	2022	2023	2024	2025	2026	2027
Baterías de vehículos	470.574	912.145	1.036.793	9.433.000	10.290.000	10.970.000	11.663.000	12.368.000	12.888.000

Aunque actualmente las baterías de Níquel-Cadmio (NiCd) y Níquel Metal Hidruro (NiMH) se encuentran en un nivel de desarrollo tecnológico superior gracias a su utilización en vehículos híbridos, la tendencia del mercado va encaminada hacia las baterías de Litio (Li).

Por ello, las baterías que se utilicen en este tipo de vehículos no serán al 100% de Litio-ión, sino que compartirán la cuota de mercado con las baterías de NiMH (más utilizadas actualmente en los vehículos híbridos). En la Figura 5 se puede ver la evolución de la cuota de mercado, apreciándose un aumento significativo de la cuota de las baterías de Litio-ión en detrimento de las de NiMH. En esta variación tiene mucho que ver el incremento de la venta de vehículos eléctricos sobre la venta de vehículos híbridos.

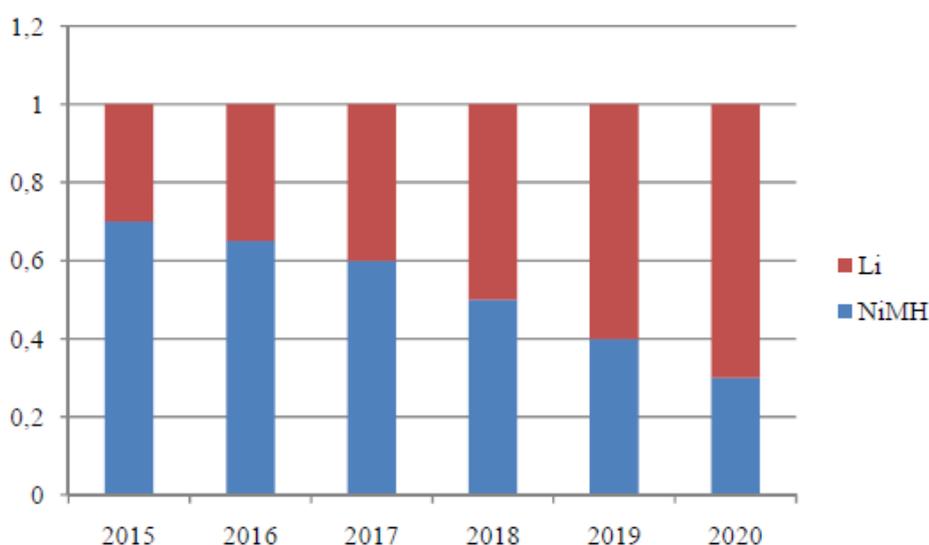


Figura 5. Evolución de la cuota de mercado de las baterías de NiMH y Litio-ión.

Esta tendencia es la que se ha tenido en cuenta a la hora de estimar la cantidad de baterías a reciclar. Así, la Tabla 16 recoge la previsión de toneladas de baterías fuera de uso en ESPAÑA.

Las cifras se han calculado considerando un peso medio por batería de 45 kg en los años 2015 -2018; de 70 kg en 2022; 100 kg en 2027 y 250 kg en 2037. Este incremento en el peso de la batería se basa en la suposición de que mientras en 2015, prácticamente el 100% de las baterías a reciclar serán de NiMH, a partir de 2020, el residuo comenzará a ser una mezcla entre las NiMH y las Li-ión, llegando a ser en 2037 únicamente las de Li-ión las que se reciclen. Estas baterías son mucho más grandes y pesadas que las de NiMH, llegando a pesos de 250kg/unidad.

Tabla 16. Estimación de toneladas de baterías fuera de uso a reciclar en ESPAÑA.
(Cifras basadas en las previsiones de venta del IDAE)

	2015	2016	2017	2018	2022	2027	2037
Baterías de <u>coches</u> (TM)	149	170	335	482	4.800	35.402	183.354
Baterías de <u>vehículos</u> (TM)	n.d.	1.111	1.436	2.066	7.084	48.088	247.954

2.3. Informes y estadísticas públicas sobre los volúmenes y su cuantificación

Para realizar la búsqueda de la información de estadísticas públicas sobre vehículos eléctricos se ha utilizado el uso de palabras y conceptos claves. Tras incorporar estos conceptos en una plataforma tecnológica y realizar la selección pertinente, se han encontrado los siguientes informes públicos sobre volúmenes de vehículos eléctricos:

- Estrategia Integral para el impulso del vehículo eléctrico en España. Ministerio de Industria, Turismo y comercio. 2010
- Electric Cars: Plugged In. Deutsche Bank. 2008
- Electric Cars: Plugged In 2. Deutsche Bank. 2009
- Guía del Vehículo Eléctrico. Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid. 2010
- Guía para la promoción del vehículo eléctrico en las ciudades. IDAE. 2011
- Estadísticas y Publicaciones. ANFAC: Asociación española de fabricantes de automóviles y camiones Instituto de Estudios de Automoción.
- Informes. Foreve: Foro Español del Vehículo eléctrico
- Plublications. AVERE: The European Association for Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicles
- Estadísticas Ideauto. Instituto de Estudio de Automoción
- Automotive Forecasting. J.D. Power and Associates. 2010
- Hybrid and Electric Vehicles. IEA (International Energy Agency). 2011

3. Tipología de baterías

3.1. Importancia y fundamento

Introducción

A la hora de concebir el vehículo eléctrico, la elección de la batería es primordial, y la fase de búsqueda suele ser muy costosa. Los constructores deben encontrar baterías cuyos resultados se adapten a sus vehículos (autonomía, potencia, etc.) y a un precio razonable.

Las baterías (o acumuladores) son sistemas electroquímicos cuyo objetivo es almacenar energía. Podemos distinguir dos tipos de baterías:

- **Las baterías de arranque:** Se usan en los vehículos convencionales (de motor de combustión interna), deben aportar mucha energía de golpe durante una corta duración (el arranque).
- **Las baterías de tracción:** Deben soportar ciclos de descargas importantes y constantes, se usan en los vehículos eléctricos/híbridos.

La batería de tracción es el "tanque de combustible" del vehículo eléctrico/híbrido, que es donde la energía necesaria para la conducción se almacena. Como se ha comentado anteriormente, es el componente más crítico del vehículo. A través de los años se han desarrollado varios tipos de baterías pero únicamente unas pocas se consideran idóneas para su uso en vehículos eléctricos.

Las operaciones fundamentales en el almacenamiento electroquímico en una batería son la carga y la descarga, siendo los elementos principales el ánodo, el cátodo y el electrolito. En la Figura 6 se observa las operaciones de carga y descarga y el tránsito, en este caso de iones de Litio. En este caso:

- **Carga:** Los electrones van del cátodo al ánodo. Los iones de Litio cargados positivamente se mueven desde el cátodo a través del separador por medio del electrolito hacia el ánodo.
- **Descarga:** Los iones de Litio cargados positivamente se mueven del ánodo a través del separador por medio del electrolito hacia el cátodo. Los electrones se mueven a través de la carga externa del ánodo al cátodo, resultando una corriente que provee de energía a la carga.

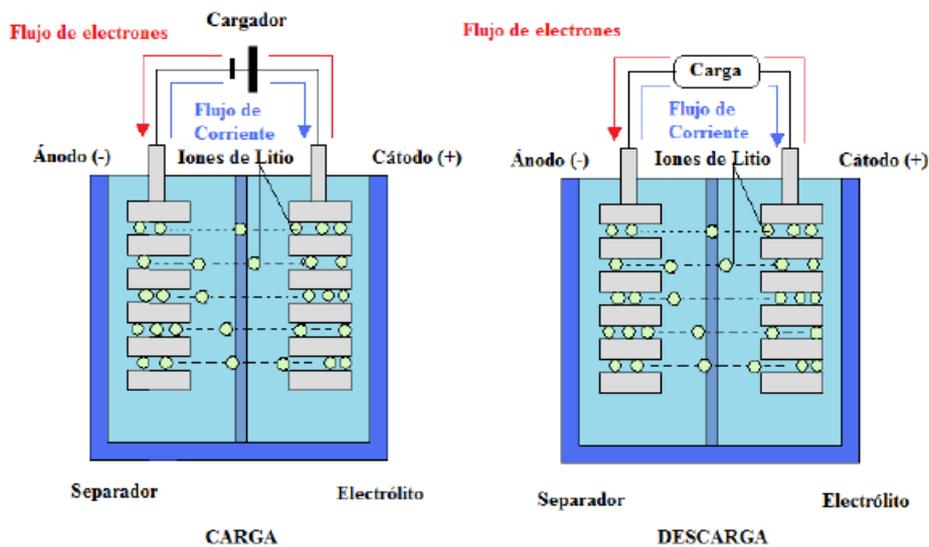
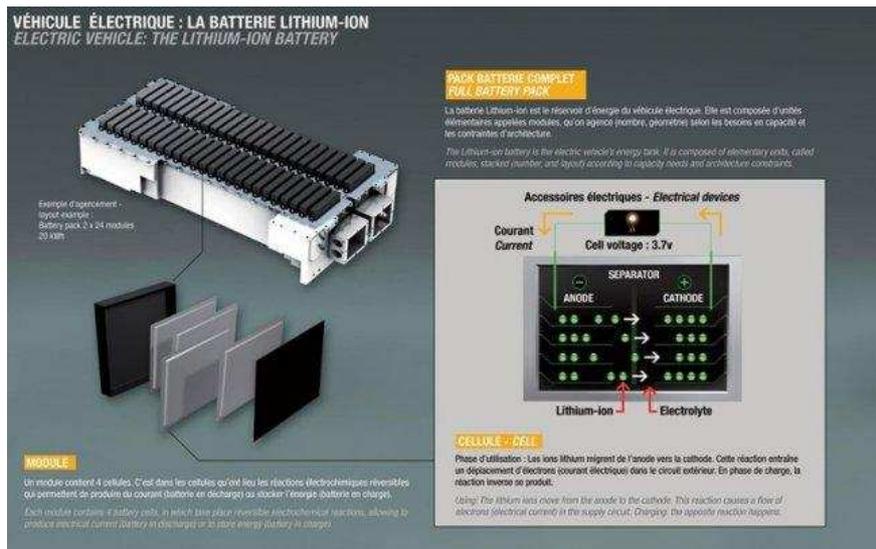


Figura 6. Ejemplo de esquema de carga y descarga de una batería de Lítio-ión.
 (Fuente: Anderson, D.: 'Status and trends in the HEV/PHEV/EV battery industry',
 Rocky Mountain Institute, Slide 6, 2008)

Las **celdas** son la unidad más pequeña que se puede formar mediante ánodos, cátodos y electrolitos, y se caracterizan por su voltaje e intensidad nominal.

De cara a conseguir las especificaciones necesarias para aplicaciones concretas de tensión y corriente, las celdas se agrupan y conectan formando **módulos**, capaces de entregar mayores voltajes y mayores intensidades, denominados “**packs**” ó “**battery packs**”. Existen tres tipos fundamentales de conexión de las celdas: conexión en serie-paralelo, conexión en paralelo serie y conexión en forma matricial.

Los “**battery packs**” mencionados anteriormente están formados por **módulos, electrónica y sistemas de control**, que son de gran importancia para garantizar la seguridad y la viabilidad de operación de la batería.

Muchas de las especificaciones de la batería como densidad energética y densidad de potencia, son normalmente determinadas a nivel de la celda, pero es necesario tener presente que en términos del vehículo es más interesante determinar las características a nivel “battery pack”.

Parámetros importantes

A continuación se describen los principales parámetros implicados en las baterías:

- La tensión proporcionada por cada elemento (celda) es determinante para elegir un tipo u otro de batería. Combinando las baterías en serie y/o paralelo podremos obtener el potencial deseado.
- La cantidad de carga eléctrica que es capaz de almacenar o suministrar se denomina capacidad, y también será un factor determinante a la hora de decantarse por un tipo u otro de batería, puesto que en ocasiones se requieren unas sollicitaciones especiales, como por ejemplo, en el arranque de los motores, donde se exigen elevadas corrientes. Se mide en Amperios-hora (la corriente máxima obtenible). La capacidad eléctrica hace referencia a los tiempos de carga y descarga, y se mide en Culombios, que es una unidad equivalente a la cantidad de carga transportada durante un segundo por una corriente de un Amperio, de manera que $1Ah=3.600 C$.
- La energía que es capaz de suministrar una batería se mide en Vatios hora.
- La energía específica o energía por masa, es un ratio que nos permite comparar los diferentes tipos de baterías en función de la energía que puede suministrar, con relación a su peso. Se medirá en W-h/Kg.
- La densidad energética es un ratio que involucra el volumen ocupado. Se mide en W-h/litro.
- El número de ciclos de carga y descarga que pueden soportar manteniendo un alto porcentaje de la capacidad completa de almacenar energía (valor nominal), que disponía en un principio. Es un indicativo de la duración de la batería, es decir, de su ciclo de vida.
- El tiempo de carga y descarga. La batería no almacena toda la energía eléctrica que recibe por lo que la cantidad de electricidad suministrada debe ser mayor que la teóricamente necesaria. Trabajando entre 5°C y 25°C el factor de carga es de 1,4, es decir debe suministrarse una carga que sea un 40% superior a la deseada.
- El tiempo de auto-descarga, es decir, la pérdida de capacidad de una batería cuando se mantiene en circuito abierto. Para medirlo se utiliza el porcentaje de la carga que pierde por cada unidad de tiempo, por ejemplo, cada mes. En cualquier caso el ritmo de auto-descarga aumenta con la temperatura.
- El rango de temperaturas a los que el funcionamiento es óptimo, es decir, aquel en el que la batería puede funcionar regularmente y sin daños.

3.2. Tipos de baterías

Los diferentes tipos de baterías que pueden utilizarse en un vehículo eléctrico son los siguientes:

- Plomo (Pb)
- Niquel Cadmio (NiCd)
- Niquel Metal Hidruro (NiMH)
- Niquel Zinc (NiZn)
- Zebra (Cloruro de Sodio)
- Litio Ion (Li-ión)
- Litio Polímero (Li-Po)

A continuación se detallan cada uno de estos tipos.

Baterías de Plomo (Pb)

Esta tecnología se utiliza para la tracción de diferentes vehículos como ciclomotores, bicicletas y vehículos eléctricos para discapacitados (sillas o carritos eléctricos), así como baterías de tracción en carretillas elevadoras y transpaletas eléctricas.

La batería de plomo no es la batería utilizada para su incorporación en la unidad de tracción eléctrica de los vehículos HEV y PHEV. Este tipo de batería es montada en los vehículos para el arranque del motor de combustión y aporte de la energía necesaria para el mantenimiento de los circuitos eléctricos del vehículo.

Existen distintos tipos de baterías de plomo:

- **Plomo-Ácido:** utilizadas sobre todo en los automóviles convencionales como baterías de arranque.
- **Plomo-Gel:** Sin necesidad de mantenimiento, se utilizan mucho en los vehículos eléctricos.
- **Plomo-Silicona:** Comienzan a hacer su aparición en el mercado, ofrecen más resistencia que las baterías tradicionales.

Ventajas	Inconvenientes
Coste : más baratas del Mercado	Peso demasiado elevado
-	Duración de vida y autonomía limitada

Baterías Niquel Cadmio (NiCd)

Se usaron en los vehículos de Peugeot (106 - Partner), Renault (Kangoo) y Citroën (Saxo, Berlingo). Sin embargo, la comercialización de estas baterías se prohibió a partir de Febrero de

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

2008 (Real Decreto 106/2008 sobre pilas y acumuladores y la gestión ambiental de sus residuos) a causa de la nocividad del Cadmio para el medio ambiente.

Ventajas	Inconvenientes
Duración de vida importante (1000 ciclos)	Contaminación
-	Efecto memoria

Baterías Niquel Metal Hidruro (NiMH)

Por ejemplo: Panasonic, SAFT, Vart, etc. Se comercializaron a partir de 1990. Con una duración de aproximadamente 500 ciclos, estas baterías se usan mucho en las bicicletas eléctricas de alta gama. También se usan en distintos vehículos híbridos.

Hoy en día, los vehículos híbridos, que combinan un motor de combustión interna con uno eléctrico, emplean generalmente estas baterías de NiMH. Por ello son las más utilizadas en la actualidad.

Son un tipo de batería recargable que utiliza un ánodo de Hidróxido de Níquel (NiOH) y un cátodo con una aleación de Hidruro Metálico. Estas baterías tienen una mayor duración que las de Plomo y ofrecen más energía, por lo que son más ventajosas pero también más caras.

Ventajas	Inconvenientes
No tiene efecto memoria	Capacidad de auto-descarga importante

Baterías Niquel Zinc (NiZn)

Sus características no contaminantes hacen de la batería Nique-Zinc un potencial competidor de las clásicas baterías de plomo e incluso las de Niquel Cadmio.

Son dos veces más caras que las baterías de plomo pero también ofrece una doble densidad energética comparada a la batería de plomo (80 Wh/kg para Ni-ZN, 30 Wh/kg para el plomo). Actualmente algunas motos están probándolas.

Baterías Zebra (Cloruro de Sodio)

Su temperatura interna de funcionamiento va desde los 270°C hasta 350°C haciendo de la batería Zebra una batería caliente. Pero no tiene efecto memoria y ofrece una capacidad energética de 120 Wh/kg.

Se compone de materiales "renovables", sal (NaCl), níquel (cuando la batería esta descargada) y hierro mantenidos al vacío en un contenedor sellado. Tiene la gran ventaja de ser 100 % reciclable.

Ejemplo de estas baterías son las AEG Zebra

Baterías Litio Ion (Li-ión)

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Su utilización se extendió con el uso de los ordenadores portátiles y los móviles. Ahora esta tecnología se está empezando a usar en los vehículos eléctricos. Ejemplo de estas baterías son las de 3M, Matsushita, SAFT.

Su descarga es muy limitada en el tiempo y no tiene efecto memoria. Ofrece una densidad energética importante, del orden de 110 a 160 Wh/kg por lo que aporta mayor autonomía pero su precio es aún muy alto.

Las baterías de Litio son las protagonistas actualmente en los coches eléctricos modernos. Pero no todas las pilas de Litio son iguales y, básicamente, se diferencian por el material utilizado en el cátodo, uno de los componentes principales de estos acumuladores.

En la mayoría de baterías de Litio actuales, el ánodo es de carbón, pero el cátodo puede ser de Cobalto, Manganeso, Fosfato de hierro u otros metales. En los coches eléctricos, lo más común ahora son las pilas de Litio con Manganeso y con una mezcla de Níquel, Manganeso y Cobalto (NMC, en adelante). Aunque hay marcas, como la china BYD, que apuestan por los acumuladores de Litio con cátodos de Fosfato de hierro.

Cronológicamente, las baterías de Litio con cátodos de Cobalto se empezaron a comercializar en 1994; las de Manganeso, en 1996; las de Fosfato de hierro, en 1999, y las de NMC, en 2003. Hoy en día se utilizan todas las variantes, aunque las de NMC ofrecen la mejor relación entre potencia, autonomía y duración.

Las baterías actuales de Litio-ión pueden ofrecer autonomías de 160 a 170 kilómetros en conducción normal. Hacia 2020 se espera doblarla hasta 300 kilómetros, lo que abrirá un mercado mucho más grande. Los costes actuales, unos 500 euros por kWh de capacidad, irán bajando al aumentar los volúmenes y se estima que en unos años serán al menos un 30 % inferior a los actuales.

Las propiedades de estas baterías, su elevada capacidad energética y su capacidad para operar con un elevado número de ciclos de regeneración, han permitido el diseño de acumuladores livianos, de pequeño tamaño y con un alto rendimiento para las aplicaciones de la industria electrónica, como teléfonos móviles y ordenadores portátiles.

Sin embargo, su rápida degradación y sensibilidad a las elevadas temperaturas requieren en su configuración la inclusión de dispositivos adicionales de seguridad, esto está dificultando su aplicación para el vehículo eléctrico. Los principales tipos de baterías de litio y fabricantes se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2.4. Tecnologías de baterías de iones de litio.

Comparativa de tecnologías de baterías de iones de Litio

	Energía (wh/kg)	Coste (US\$/kw)	Fabricantes	Usos
(NCA) Litio Níquel Cobalto Aluminio	170	40	JCI/Saft, PEVE	Vehículos híbridos
(LMO) Litio Manganeso	150	40	LG Chemical, Electrovaya	Vehículos híbridos
(LMO/LTO) Litio Titanio	150	40	EnerDel, Toshiba, AltairNano	Vehículos híbridos
(LFP) Litio Fosfato de Hierro	140	30	A123 Systems, GS Yuasa, BYD	Vehículos eléctricos e híbridos

Fuente: Deutsche Bank, Análisis Idom.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Para aplicaciones en automóviles, el sector está focalizando principalmente en las tecnologías Litio Fosfato de Hierro (LFP) y Litio Titanato (LTO).

Baterías Litio Polímero (Li-Po)

Utilizadas en numerosos prototipos. Su densidad energética es del orden de 100-110 Wh/kg y su durabilidad puede superar con facilidad los 1000 ciclos. Desgraciadamente ésta tecnología es todavía muy cara.

3.3. Comparativa entre los diferentes tipos de baterías

Actualmente la mayoría de los vehículos híbridos HEV de 1ª y 2ª generación siguen montando baterías de NiMH frente al resto de tecnologías, ya que presenta ventajas frente a las de Plomo por su mayor densidad de energía (Wh/kg.) y densidad de potencia (W/kg.), así como menor precio frente las baterías de tecnología de Litio-ión.

Sin embargo, van cobrando protagonismo las baterías de Litio-ión para los futuros vehículos eléctricos BEV y EREV ya que son las que aparentemente tienen mayores ventajas, y aunque en estos momentos el coste de fabricación es muy elevado, se piensa que en un corto periodo de tiempo este coste va a sufrir un significativo descenso, debido principalmente al incremento de este tipo de baterías en otras aplicaciones como puedan ser las UPS.

El ciclo de vida, la energía y la densidad de energía son las características más importantes que se deben tener en cuenta en las baterías de vehículos eléctricos/híbridos. En la Tabla 17 y en la Figura 7 se muestra una comparativa entre las principales características de las baterías más comunes o con un grado de avance superior.

Tabla 17. Comparativa entre los principales tipos de baterías existentes en la actualidad.

	Plomo	NiCd	NiMH	NiZn	Zebra	Li-Ion	Li-Po
Densidad energética (Wh/kg)	30 - 50	45 - 80	60 - 120	60 - 85	100 - 140	110 - 160	100 - 130
Nº de ciclos de vida	400 - 1200	2000	1500	1000	> 1000	500 - 1000	N/A
Tº de funcionamiento (ºC)	-20º a 60º	-40º a 60º	-20º a 60º	-20º a 60º	270º - 350º	-20º a 60º	0º a 60º
Aplicación	Bicis eléctricas, cochecitos	Peugeot 106, Partner, Kangoo...	Vehículos híbridos	Cámaras, bicis y vehículos eléctricos ligeros	Vehículos eléctricos e híbridos	Teléfonos Móviles, ordenadores portátiles, vehículos eléctricos	Prototipos

Battery type	Lead acid	Ni-Cd	Ni-MH	Lithium-ion
Energy density ^a (Wh/Kg)	35	40-60	60	
Power density (W/kg)	180	150	250-1000	
Cycle life ^c		2,000	2,000	3,500
Cost (\$/kWh) ^d		280	500-1,000	Consumer electronics: 300-800 Vehicles: 1,000-2,000
Battery characteristics	High reliability, low cost	Memory effect	Currently, best value and most popular battery for HEVs	Small size, light weight
Application	Car battery, forklift, golf cart, backup power	Replacement for flashlight battery	HEVs, replacement for flashlight battery	Consumer electronics

a: Chargeable electric energy per weight of battery pack

b: Proportion of dischargeable electric energy to charged energy

c: The number of charging/discharging cycles in battery's entire life

d: Calculated exchange rate is \$1= 92.99 yen (05/14/2010 – www.oanda.com). Ranges given are approximate.

e: Lithium-ion batteries for consumer electronics have lower costs than those for vehicle use because of high-volume production and a mature market.

Source: (Deutsche Bank, 2009; METI, 2009a; Nishino, 2010; The Institute of Applied Energy, 2008; Woodbank Communications Ltd, 2005)

Figura 7. Comparativa entre los principales tipos de baterías.

(Fuente: Deutsche Bank, 2009; MET)

La Figura 8 muestra otra comparativa más amplia entre los distintos tipos de baterías que existen en la actualidad, bien en estado comercialización bien en fase de desarrollo.

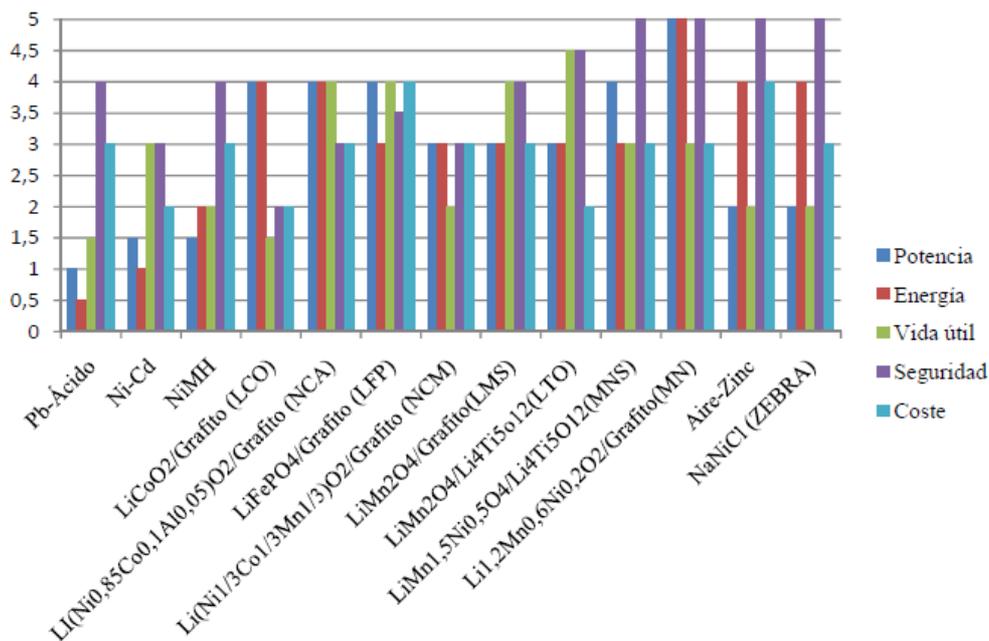


Figura 8. Tecnologías y objetivos de las baterías comercializadas y en fase de estudio.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

(Fuente: Anderson, D.: "Status and trends in the HEV, EV, PHEV battery industries", Pág 21, 2008)

3.4. Baterías del futuro

Además de las baterías descritas anteriormente, otras alternativas más prometedoras pero en fase de investigación son las denominadas pilas de aire y las pilas con nanotecnología:

Baterías de aire

Una de las alternativas más prometedoras son las baterías con cátodos de aire y ánodos de litio. Estas baterías ofrecen un potencial de densidad energética (o autonomía) entre 5 y 10 veces superior al de la media de acumuladores de litio actuales. Según datos de Battery University, tienen una capacidad teórica de hasta 13.000 Wh/kg, frente a los 190 Wh/kg de las pilas de litio con cátodos de cobalto y los 180 de las de NMC. La mala noticia es que los científicos señalan que tardarán al menos una o dos décadas en poder comercializarse. IBM y Excellatron son algunas de las empresas que están desarrollando esta tecnología.

Otra vía de investigación son las baterías con aire y aluminio, en vez de aire y litio, que tienen costes inferiores y una capacidad teórica también menor, aunque todavía impactante y muy superior a cualquier propuesta de ahora: hasta 8.000 Wh/kg.

Baterías que emplean nanotecnología

Algunos investigadores han creado ánodos con nanotecnología para las baterías de litio. La estructura interna del ánodo está fabricada con un material compuesto mezcla de silicio y carbón, mientras que el recubrimiento es de grafito.

Se han obtenido resultados óptimos, consiguiendo un funcionamiento estable y una capacidad hasta cinco veces superior que la media de baterías de litio. Esta alternativa es una de las más avanzadas a nivel comercial y podría llegar al mercado en unos diez años. Pero como todas las propuestas, tiene todavía puntos débiles: en este caso, problemas estructurales cuando se insertan o extraen iones de litio a gran escala, algo que sucede, por ejemplo, durante una recarga rápida en un poste de alta potencia.

3.5. Diferencia entre estas baterías y la pila de combustible o hidrógeno.

Las pilas de combustible son unos dispositivos electroquímicos que transforman directamente la energía química de un combustible en electricidad. Dentro de la pila de combustible hay varias celdas electroquímicas en las que cada una consta de dos electrodos (en uno de ellos reacciona el hidrógeno y en el otro el oxígeno) separados por un electrolito (a través del cual circulan los iones que completan las dos semirreacciones de los dos electrodos). Las distintas celdas están conectadas eléctricamente unas con otras y existen canalizaciones que aseguran que los gases alimenten apropiadamente a los electrodos, además de sistemas de refrigeración que se encargan de mantener la temperatura dentro de operación. Una pila de combustible, por su forma de funcionamiento, es muy parecida a una batería, pero en lo que se diferencia (y la pila de combustible se asemeja más a un motor de combustión) es que el combustible no se almacena en su interior, sino que se va suministrando desde el exterior, pudiéndose mantener continuamente en operación si se mantiene la alimentación de combustible.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 29 de 70

Los vehículos eléctricos con baterías y los vehículos de hidrógeno comparten el hecho de hacer uso de energías diversificadas. Tanto la electricidad que necesitan los vehículos eléctricos con baterías, como el hidrógeno en sí mismo, pueden ser obtenidos de cualquier fuente energética (renovables, nuclear o combustibles fósiles haciendo uso de técnicas de captura y secuestro de CO₂). Ambos tipos de vehículos son completamente limpios, ya que en su operación no emiten CO₂ (aunque es cierto que los vehículos de hidrógeno con motor de combustión interna emiten óxidos de nitrógeno).

En la siguiente tabla se detallan a modo comparativo las ventajas y las desventajas de los vehículos de hidrógeno frente a los eléctricos de baterías:

Vehículos de hidrógeno	Vehículos eléctricos a baterías
<ul style="list-style-type: none">• La densidad energética del hidrógeno es mucho mayor que la de las baterías, por eso se puede conseguir unas autonomías muy superiores (en torno a 700 km, en lugar de 100-200 km).• El tiempo de recarga es de unos pocos minutos, en lugar de las horas necesarias para recargar baterías.• La vida útil de las baterías es bastante inferior a la de los motores de hidrógeno, y de lo que se espera para las pilas de combustible.	<ul style="list-style-type: none">• Suponiendo que la fuente energética de partida sea la electricidad, la eficiencia energética del proceso de carga/descarga de la batería es claramente superior a la del proceso de generación de hidrógeno por electrólisis, almacenamiento de hidrógeno y transformación del hidrógeno.• La infraestructura necesaria para estaciones de recarga de baterías es más sencilla que la de distribución/generación <i>in situ</i> de hidrógeno, por lo que la fase de despliegue puede ser más temprana.

En la actualidad el vehículo de hidrógeno está en fase de desarrollo, existen prototipos y se ha comenzado a comercializar algunos modelos pero está industrializado ni comercializado al nivel de los vehículos eléctricos.

4. Empresas fabricantes de baterías a nivel mundial

La Tabla 18 recoge un listado de las principales empresas fabricantes de baterías a nivel mundial. Muchas de ellas han formado consorcios con empresas fabricantes de automóviles:

Tabla 18. Listado de las principales empresas fabricantes de baterías a nivel mundial.

Fabricante de Baterías	Tipo de baterías	Descripción de la empresa	Fabricante de celda ó ensamblador	País de ubicación	Consorcio
A123 Systems	Litio-ión	Fabricación de baterías de ión-litio usando la nanotecnología y basándose en las investigaciones anteriormente desarrolladas por el MIT (Massachusetts Institute of Technology). Con esta tecnología se pretende conseguir un bajo coste por Vatio, y un alto voltaje suministrado por cada celda. En concreto, utilizan una tecnología de Nanofosfatos, con la que consiguen un ciclo de vida prolongado. Esta empresa nos ofrece varios formatos de celdas, tanto cilíndricas como prismáticas, entre ellas el que vemos en la figura de abajo, con un voltaje nominal de 3,3V y 20Ah. Desde el año 2000, la empresa A123 Systems tiene una filial, llamada Enerland, que se dedica al desarrollo y fabricación de baterías recargables, basándose en polímeros de litio, y de supercondensadores.	Fabricante de celdas	EEUU y China	Acuerdo con General Motors (GM) y BMW
NEC	Litio-ión	Produce baterías de ión litio en la empresa de Zama (Japón) con una capacidad de 13.000 unidades al año, prevé aumentar progresivamente el volumen de producción.	Fabricante de celdas	Japón	Ha formado "Automotive Energy Supply Corporation" (AESC) con Nissan y Renault
GS Yuasa (Yuasa Battery Iberia)	Litio-ión	A partir de las celdas producidas por GS Yuasa, las compañías Blue Energy y Lithium Energy Japan producen paquetes de baterías. Estas nuevas baterías tienen una capacidad 10 veces superior que las actuales utilizadas en vehículos eléctricos híbridos.	Fabricante de celdas	Japón	Ha formado Blue Energy junto a Honda. También ha formado Lithium Energy Japan

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” –

REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 31 de 70

					junto a Mitsubishi Motor.
Enerdel	Litio-ión	Compañía norteamericana fabricante de celdas, packs y sistemas de almacenamiento de energía que utiliza diferentes tecnologías y tamaños de celdas.	Fabricante de celdas ensamblador	EEUU	Distribuidora de Think (fabricante de coches eléctricos)
Panasonic	Litio-ión NiMH	Fabrica baterías de iones litio en su sede de Osaka. También fabrica baterías de NiMH para vehículos híbridos.	Fabricante de Celdas	Japón. Fábrica en EEUU	Ha formado Panasonic EV Energy junto a Toyota
Sanyo	NiMH	Sanyo (líder en tecnología doméstica) se encarga del desarrollo y fabricación de las celdas y del "pack" de las baterías. Pertenece al grupo Panasonic	Fabricante de Celdas	Japón	Acuerdos con Seat y Volkswagen. Sanyo también mantiene acuerdos con Suzuki, Ford, Honda y Toyota
Ficosa	NiMH	Ficosa realiza el ensamblado de las celdas y la fabricación de la propia batería a partir de las celdas de Sanyo.	Ensambladores	Fábrica en Barcelona (España)	
Cegasa	Litio-ión	Ha desarrollado los primeros prototipos de baterías para coches eléctricos y ha puesto en marcha una planta piloto en Vitoria. Prevé comenzar a producir en serie entre finales de 2012 y 2013.	Fabricantes de celdas	Vitoria (España)	Ha formado la empresa Clean Energy Euskadi junto al Gobierno Vasco
Samsung	Litio-ión	Va a invertir 350 millones de euros hasta 2013 en el desarrollo y mejora de las baterías de ion-litio y de los sistemas de vehículos híbridos y eléctricos.	Fabricantes de celdas	Japón. Empresas en Korea, Alemania y EEUU	Han formado "SB LiMotive" junto a Bosch. Suministran a BMW y Daimler.
Sony	Litio-ión	Para finales de 2012, fabricará baterías de iones de litio para coches eléctricos.	Fabricante de celdas	Japón	-

Compact Power	Litio-ión	Empresa subsidiaria de LG, dedicada en exclusiva al desarrollo de baterías de litio para vehículos eléctricos.	Ensamblador	EEUU	Distribuidor de Ford
LG Chem	Litio-ión	Dispone de varios formatos de celdas de baterías de litio, con una tensión de 3,7 V y capacidades en torno a los 900 mAh de media. Además, dispone de varias celdas desarrolladas específicamente para vehículos eléctricos.	Fabricación de celdas	Korea	Distribuidor de General Motors (GM)
Hitachi	Litio-ión	Hitachi es uno de los pocos proveedores de automóviles con capacidad para desarrollar y producir sus propias baterías de litio para vehículos eléctricos.	Fabricante de celdas y ensamblaje	Empresa Japonesa con fabricación en EEUU	Acuerdo con General Motors
Toshiba	Litio-ión Óxido de titanato de litio	Toshiba fabrica baterías de litio-ion, llamadas SCiB para vehículos que ofrecen seguridad, recarga rápida y una larga vida.	Fabricante de celdas	Japón	Acuerdos con Mitsubishi y Honda.
Saft	Litio-ión NiMH	Líder mundial en la fabricación de baterías para aplicaciones industriales en los campos del transporte, servicios estacionarios e iluminación de emergencia. Fabrica baterías de iones de litio para vehículos eléctricos en Jacksonville.	Fabricante de celdas	Francia	-
Altairnano	Litio-ión	Fabrica soluciones de almacenamiento de energía ayudándose de la tecnología del ión-litio, pero que introduce un elemento en sustitución del grafito usado normalmente, el titanato de litio. Esta empresa ofrece celdas en dos formatos, de 11 Ah o 50 Ah, ambos con un voltaje de 2,3V.	Fabricante de celdas	EEUU	-
Valence Technology	Fosfato de Litio	Baterías de litio (LiFeMgPo4) en un formato de tamaño igual a las baterías de plomo habituales. Se ofrecen dos series de baterías, la RT, destinada para aplicaciones de bajo voltaje (12,8V), y la serie XP (12,8V y 19,2V), para aplicaciones que necesiten mayores requerimientos de voltaje y capacidad. Además ofrece baterías de 3,2V/celda y 1.400mAh.	Fabricantes de celdas	EEUU	-
Enertech International	Litio-ión	Empresa coreana dedicada al diseño, fabricación y ensamblaje de baterías de litio. Ofrecen una amplia gama de celdas, y además tienen unas celdas específicas para grandes requerimientos de potencia y	Fabricación de celdas y ensamblaje	Korea	-

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” –

REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 33 de 70

Inc.		energía, que varían en voltaje (3,2 V ó 3,7 V) y en capacidad (4Ah-150Ah), según los requerimientos.			
Thunder Sky	Fosfato de Litio	Empresa china especializada en la fabricación de baterías de litio recargables que tienen como fin último el transporte.	Fabricación de celdas y ensamblaje	China	-
Kokam America	Litio-ión	Empresa que fabrica una amplia gama de celdas de polímero de litio (desde 5 Ah- 240 Ah para los formatos de mayores requerimientos). Existe una gama especial, denominada Superior lithium polymer battery (SLPB), para coches eléctricos e híbridos. Además disponen de productos para conectar varias baterías, e información sobre cómo hacerlo.	Fabricación de celdas y ensamblaje	EEUU	-
Electrovaya	Litio-ión	Soluciones integrales basadas en celdas de litio. Disponen de varios formatos que varían entre 2 y 200Ah	Fabricación de celdas y ensamblaje	EEUU y Canada	-

5. Empresas recicladoras de baterías a nivel mundial

5.1. Toxco

www.toxco.com

TOXCO Inc. Attn: Kathy Bruce, Plant Manager

9384 Highway 22A; P.O. Box 232

Trail, B.C, Canada V1R 4L5

Phone: 877-GOTOXCO (877-468-6926); FAX: 250-367-9875

E-mail: kbruce@toxco.com

El fabricante japonés Nissan ha empezado a trabajar en conjunto con Toxco, que es una compañía especializada en reciclaje de baterías, para desarrollar un programa de reciclaje para este tipo de baterías, que a decir verdad, en la actualidad es muy caro.

Toxco tiene cierta ventaja sobre aquellas compañías nuevas en el mercado. La compañía ya es líder en el reciclaje de baterías en Norte América y ha estado reciclando baterías de litio de carga sencilla y recargables usadas en los artefactos electrónicos y en aplicaciones industriales desde 1992 en sus instalaciones canadienses en Trail, Columbia Británica.

Actualmente, Toxco es capaz de reciclar cualquier tipo de batería, ya sea primaria o secundaria. La principal característica del proceso de reciclaje para baterías en vehículos eléctricos es que realiza uno específico para cada tipo de batería.

Esta empresa ha recibido una ayuda del Departamento de Energía de EEUU (DOE) de 9,5 millones de dólares, para desarrollar la tecnología necesaria que permita reciclar las baterías de litio de los futuros coches eléctricos e híbridos.

5.2. Umicore Battery Recycling

www.batteryrecycling.umicore.com

Umicore Battery Recycling

Adolf Greinerstraat 14

B-2660 Hoboken – Antwerp; Belgium

+32 (0)3 821 62 35; F: +32 3 821 7809

batteryrecycling@umicore.com

Umicore Battery Recycling es una línea de negocio dentro del grupo Umicore (empresa belga con sede en Bruselas) que se ocupa del reciclaje de las baterías al final de su vida útil, baterías de Vehículos Fuera de Uso y catalizadores GTL

Umicore es uno de los grupos líderes en productos avanzados para las baterías recargables, particularmente de níquel, cobalto y litio.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 35 de 70

Hace unos años desarrolló un proceso para el reciclado de pilas de NiMH y de Ión-Li. Este proceso permite el reciclaje de estas baterías sin ningún riesgo en el pretratamiento y consiguiendo Níquel, Cobalto y metales para su utilización en nuevas baterías.

Este proceso ganó el “Premio de oro de la Prensa Europea de medio Ambiente” y se considera una de las mejores tecnologías disponible actualmente para el reciclaje de baterías.

5.3. Battery Solutions

www.batteryrecycling.com

5900 Brighton Pines Ct.

Howell, MI 48843

Tel: 800.852.8127; Fax: 248.446.1927

Battery Solutions es una empresa de EEUU que recicla todo tipo de baterías cumpliendo en todo momento con la legislación pertinente. Han desarrollado e implementado sistemas de reciclaje para todo tipo de baterías.

Las baterías de NiMH se reciclan mediante un proceso de Recuperación de Metales a alta Temperatura. En este proceso todos los metales (níquel, hierro, cobalto, manganeso y cromo) se recupera funden a alta temperatura y se recuperan posteriormente en la operación de colada. Los metales de bajo punto de fusión (zinc, litio y cadmio) son separados durante la operación de fundido y son recogidos como óxidos de metal.

El proceso de reciclaje de las baterías de litio es el siguiente: las baterías se trituran mediante una trituradora o un martillo de alta velocidad según el tamaño de la batería. La mezcla se sumerge en agua caústica (básica). Esta solución caústica neutraliza los electrolitos y se recuperan los metales ferrosos y no ferrosos. La chatarra limpia se vende a recicladores de metal y la solución restante se filtra. Se recupera el Carbono y se introduce en láminas húmedas de carbono. Parte de este carbono se recicla con cobalto. El litio que queda en la solución (hidróxido de litio) se convierte en carbonato de litio (un fino polvo blanco). Con esto se obtiene carbonato de litio que se utiliza para hacer lingotes de metal de litio y aluminio para las baterías. También se recupera litio que se puede utilizar en la fabricación de baterías de dióxido de azufre.

5.4. Snam

www.snam.com

Avenue Jean Jaurès

12 110 VIVIEZ. France

Tel: +33(0)5 65 43 77 30 ; Fax: +33(0)5 65 43 03 95; Email: info@snam.com

Snam (Sociedad Nouvelle d’Affinage des Métaux) es una empresa del grupo Belga Floridienne, localizada en Francia, concretamente en Viviez y en Saint Quentin Fallavier. Sus principales actividades son:

- Clasificación de mezclas de pilas provenientes de RU

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

- Reciclaje de baterías de níquel-cadmio, níquel-hidruro metálico y litio
- Reciclaje de residuos industriales que contengan cadmio o níquel
- Reciclaje de pilas alcalinas y salinas
- Descontaminación de virutas de aleaciones especiales

Por otra parte, Snam comercializa metales no ferrosos provenientes de sus actividades de reciclaje:

- Aleaciones níquel-hierro
- Aleaciones cobalto-hierro
- Cadmio de alta pureza

La empresa está especializada en el tratamiento por destilación de acumuladores de Ni-Cd y Ni-MH para la obtención de Óxido de Cadmio de gran pureza y de Ferro-Níquel que posteriormente se utiliza en la industria del acero para fabricar aleaciones.

Snam realizó el proyecto ReLionBat para el desarrollo de una técnica que permitiera reciclar las baterías de Litio-ión. Mediante este proyecto Snam construyó una instalación piloto con una línea de procesado para transportar, clasificar, romper, aplicar un tratamiento térmico y prensar las baterías de ion-litio gastadas.

El proyecto desarrolló un tratamiento pirolítico eficiente, que se basa en calentar las baterías recogidas para poder separar los elementos constituyentes (Cobre, Hierro y compuestos pequeños) machacándolas y filtrándolas. A continuación, los compuestos pequeños se tratan químicamente para extraer el Cobalto y el Níquel, que se venden a los fabricantes para su reutilización. Este proceso permite reciclar hasta un 60% de los componentes de las baterías.

Tras la conclusión del proyecto, Snam desarrolló una operación de reciclaje de baterías y actualmente procesa baterías gastadas de toda Europa. La empresa trabaja con las agencias de reciclaje francesas SCRELEC y COREPILE, así como con BEBAT, de Bélgica, y G&P, del Reino Unido.

El grupo japonés Toyota, firmó a finales de 2011 un acuerdo de tres años de duración con esta sociedad francesa para el reciclaje de las baterías Ni-MH de vehículos híbridos. El acuerdo entre Toyota y Snam asegura que las baterías podrán recogerse en todas las instalaciones de la marca en Europa, incluida su sede de Bruselas, en las 30 empresas nacionales de ventas, en los 3.000 concesionarios de Toyota y Lexus y en los centros de tratamiento de vehículos fuera de uso.

La empresa tiene una patente, WO9705293, para el procesado y reciclaje de los residuos contenidos en las aleaciones.

6. Gestión de las Baterías fuera de uso provenientes de vehículos eléctricos/híbridos

6.1. Legislación

A continuación se analiza el marco legislativo asociado al reciclado de baterías a nivel europeo con el objetivo de conocer los factores legales que afectan al reciclado de estas baterías.

Para ello se resumen las dos directivas europeas que tienen relación con este tema. Las directivas europeas son normas jurídicas de Derecho comunitario que vincula a los estados europeos a la consecución de resultados y objetivos concretos en un plazo determinado. Sin embargo, las directivas dejan a las autoridades internas competentes la elección de la forma y los medios adecuados a tal fin.

6.1.1 Directiva 2006/66/EC relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores

Las baterías utilizadas en vehículos eléctricos quedan agrupadas dentro del campo de pilas industriales como se aprecia en la siguiente cita: “«pila o acumulador industrial»: una pila o acumulador diseñado exclusivamente para uso industrial o profesional o utilizado en cualquier tipo de vehículo eléctrico”.

El texto establece que los Estados de la Unión Europea habrán de velar por la existencia de sistemas adecuados de recogida para los residuos de baterías. Estos sistemas deberán poner a disposición del usuario final un punto de recogida accesible, en función de la densidad de población; y exigirán que los distribuidores acepten la devolución de residuos y baterías sin cargo alguno para el usuario, ni coste asociado en el precio.

El método que propone la Directiva se traduce en la definición de un índice de recogida para cada año en función de las ventas de baterías de los años anteriores²¹. El texto legal comunitario prevé unos índices mínimos de recogida a alcanzar en las siguientes fechas:

- a) el 25% a más tardar el 26 de septiembre de 2012;
- b) el 45% a más tardar el 26 de septiembre de 2016.

Según la Directiva, desde el pasado 26 de septiembre de 2009 los productores o terceros que intervienen en el proceso deberían haber instaurado, empleando las mejores técnicas disponibles (desde un punto de vista medioambiental y de protección de la salud), sistemas de tratamiento y reciclado de baterías.

Los requisitos mínimos fijados en la Directiva para el tratamiento y reciclado de las baterías son los que siguen:

- a) El tratamiento comprenderá, como mínimo, la extracción de todos los fluidos y ácidos.
- b) El tratamiento y cualquier almacenamiento, incluido el almacenamiento provisional, en instalaciones de tratamiento tendrá lugar en lugares impermeabilizados y convenientemente cubiertos o en contenedores adecuados.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 38 de 70

c) Los procesos de reciclado deberán alcanzar el reciclado del 50% en peso, como promedio, de los residuos de baterías asociados a tecnologías asociadas a la industria de los vehículos eléctricos.

Se establece la obligación para los Estados Miembros de prohibir, mediante el desarrollo de la legislación interna, la deposición en vertederos o la incineración de las baterías industriales (incluidas las baterías para vehículos eléctricos).

No obstante, es preciso aclarar en este punto que no hay que confundir la incineración de residuos con la utilización de la pirolisis en el proceso de reciclado y valorización, que posteriormente será objeto de un análisis más detallado.

Esta segunda práctica se encuadra en la Directiva dentro del uso de las “mejores técnicas disponibles, en términos de protección de la salud y del medio ambiente”, en el marco de los sistemas de tratamiento y reciclado de los residuos de pilas y acumuladores.

El coste de la recogida, tratamiento y reciclado de las baterías para vehículos eléctricos que hayan alcanzado el final de su vida útil y de los residuos de la misma ha de ser soportado por los productores o un tercero que actúe en su nombre, y no repercutir, como ya se ha mencionado, en el usuario final.

6.1.2. Directiva 2000/53/CE relativa a los vehículos al final de su vida útil, con las modificaciones previstas por la Directiva 2008/33/CE

Esta Directiva persigue la prevención de los residuos procedentes de vehículos y su adicional reutilización, reciclado y otras formas de valorización cuando se produzca el final de su vida útil o de alguno de sus componentes, nuevamente pensando en el objetivo último de protección del medio ambiente.

Los vehículos eléctricos se ven afectados por esta Directiva al considerarse incluidos en la siguiente definición: “«vehículo»: todo vehículo clasificado en las categorías M1 (vehículos destinados al transporte de personas que tengan, además del asiento del conductor , ocho plazas sentadas como máximo) o C1 (vehículos destinados al transporte de mercancías con un peso máximo inferior a las 3,5 toneladas) definidas en la parte A del anexo II de la Directiva 70/156/CEE, así como los vehículos de motor de tres ruedas, según la definición recogida en La Directiva 92/61/CEE, pero con exclusión de los triciclos de motor”.

El texto legal comunitario indica a los Estados Miembros de la Unión Europea que han de adoptarse las medidas necesarias para fomentar la reutilización de componentes reutilizables y la valorización de los componentes que no sean reutilizables, indicando también que ha de concederse prioridad al reciclado cuando ello sea viable desde el punto de vista económico y medioambiental, “sin perjuicio de las exigencias de seguridad de los vehículos, así como de las exigencias en materia de medio ambiente, tales como las relativas a las emisiones a la atmósfera y la limitación de ruidos”.

La Directiva establece unos porcentajes a cumplir por los Estados Miembros en un plazo determinado:

a) Desde el 1 de enero de 2006, con respecto a todos los vehículos al final de su vida útil, la reutilización y valorización debe alcanzar un mínimo del 85% en peso medio por vehículo y año.

b) A más tardar el 1 de enero de 2015, con respecto a todos los vehículos al final de su vida útil, se aumentará la reutilización y la valorización hasta un mínimo del 95% del peso medio por

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

vehículo y año. Además, en este plazo, se prevé el aumento de la reutilización y reciclado hasta un mínimo del 85% del peso medio por vehículo y año.

6.1.3. Análisis del contexto legislativo

Analizando las dos directivas anteriores se puede concluir que existe por parte de la Unión Europea una clara intención de reciclar y recuperar las baterías de vehículos eléctricos, tanto por su condición de batería como por su condición de componente de vehículo fuera de uso.

Estas directivas comunitarias se han visto reflejadas en la Ley 22/11 de residuos y suelos contaminados, en el Real Decreto 1383/2002 sobre la gestión de vehículos al final de su vida y en el Real Decreto 106/2008 sobre pilas y acumuladores y la gestión ambiental de sus residuos, en el marco legislativo español.

Los objetivos marcados son claros y, dentro del contexto legal de la unión Europea, a la hora de producir y comercializar baterías se debe tener en cuenta la minimización del impacto ambiental a lo largo de la totalidad de su ciclo de vida, mediante las diversas técnicas de reciclaje, valorización o recuperación.

Los principales objetivos que presentan estas directivas son:

Directiva Vehículos: 2015	Directiva Baterías: 2010
<ul style="list-style-type: none"> - Reutilización + Reciclaje = 85% - Reutilización + Valorización= 90% 	<ul style="list-style-type: none"> - No depositar en vertederos o incinerar - Eficiencia del reciclaje > 50% - Método de cálculo sujeto al asesoramiento de grupos de expertos

6.2. Diferentes vías de Gestión

Cuando una batería se empieza a agotar (vida útil de 7-8 años) se reducirá significativamente su utilidad para un coche eléctrico y requiere ser reemplazada, por lo que se convierte en un residuo que es necesario gestionar tal y como indica la legislación descrita anteriormente.

Actualmente existen dos vías de gestión de las baterías fuera de uso provenientes de los vehículos eléctricos: la reutilización y el reciclaje.

6.2.1. Reutilización de las baterías

Cuando una batería se empieza a agotar tal y como se indicaba anteriormente, se reducirá significativamente su utilidad para un coche eléctrico y requiere ser reemplazada. Sin embargo, a la batería le queda un 50 – 70% de capacidad de carga, por lo que estas baterías se podrían reutilizar para otras aplicaciones.

En la actualidad muchas empresas fabricantes de vehículos eléctricos están buscando formas de volver a utilizar las baterías de sus vehículos eléctricos una vez que lleguen al final de su vida útil. Esta segunda vida de los negocios de la batería podría generar una multitud de usos, las principales aplicaciones son:

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

- Almacenamiento de energía renovable
- Fuente de alimentación de reserva
- Gestión de carga de la red: donde las empresas puedan almacenar energía eléctrica generada durante la temporada baja y luego aprovecharlo para complementar horas punta de demanda.
- "Tiempo de la gestión de uso": en el que las empresas industriales podrían almacenar fuera de horas punta, una electricidad más barata y sacar de él durante las horas pico, reduciendo los costos de electricidad en general.

La clave que persiguen los fabricantes para desarrollar el segundo negocio de las baterías, al parecer, son asociaciones entre los fabricantes de vehículos, baterías y empresas que las puedan reutilizar. Existen diferentes alternativas en este ámbito:

- General Motors (GM) colabora con ABB (empresa eléctrica muy importante) para desarrollar una segunda vida para la batería Chevrolet Volt.
- La empresa solar de servicios SolarCity formará un consorcio con Tesla para investigar formas de almacenar la energía solar con baterías de Tesla coche, que será financiado por una subvención de 1.7 millones de dólares.
- Nissan se ha asociado con la empresa japonesa Sumitomo y ha formado un consorcio llamado Energía 4R para investigar la reutilización de la batería Nissan Leaf.

6.2.2. Reciclaje de las baterías

Analizando el contexto legislativo se detecta la necesidad de reciclar las baterías fuera de uso procedentes de vehículos eléctricos/híbridos. Además, son evidentes los beneficios medioambientales que se producen tras la recuperación de las materias primas de las baterías.

Sin embargo, el reciclaje de las baterías de tracción de los diferentes tipos de vehículos eléctricos se encuentra en diferentes fases en función de la rentabilidad de los procesos y de los metales obtenidos en los procesos de reciclaje:

Las baterías de arranque del coche tradicional contienen Plomo y las de los vehículos eléctricos que las utilizan, encuentran con facilidad empresas que las reciclen.

Las baterías de tracción de los vehículos HEV y PHEV contienen en su interior Níquel, por lo que no es complicado encontrar quien las recicle una vez agotadas.

Sin embargo, las futuras baterías de Litio-ión no van a tener esa ventaja, por la tendencia progresiva a la eliminación del contenido de Cobalto en su formulación que es el elemento que podría darle un valor positivo para su reciclaje.

Actualmente, el Carbonato de Litio es bastante barato y hace que, en estos tiempos, no resulte viable económicamente recuperarlo de las baterías usadas. La rentabilidad del proceso dependerá de la evolución del mercado y del precio del Litio y es posible pensar que a largo plazo, sea interesante económicamente recuperar el litio.

Además, las baterías de Litio y Níquel contienen un buen número de sustancias desconocidas, por lo que es muy importante su reciclaje. Por ello, a nivel estratégico puede que a los gobiernos europeos les interese subvencionar el desarrollo de procesos de reciclaje de estos

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 41 de 70

dispositivos, de igual forma que lo ha hecho el Departamento de Energía de Estados Unidos, subvencionando a Toxco.

6.3. Procesos de Reciclado

Los procesos de reciclaje de baterías de vehículos eléctricos/híbridos más desarrollados son los que se exponen a continuación:

6.3.1 Operaciones de pretratamiento

Previamente a los procesos propios de reciclado que se detallan en los siguientes apartados, es necesario realizar algunas operaciones básicas de pretratamiento. La descarga de la electricidad residual de la batería es imprescindible antes de cualquier proceso de reciclado. Tal y como se ha comentado, según información de diferentes fabricantes de vehículos, se estima que la carga eléctrica residual de estas baterías puede rondar entre un 50-70% de su carga operativa.

Por otra parte, si se va a realizar un proceso hidro metalúrgico (explicado en el apartado siguiente) es necesario realizar también un desmantelamiento del pack de baterías.

Descarga de la electricidad residual

Teniendo en cuenta el grave riesgo de electrocución para las personas o accidentes industriales la primera etapa que se debe realizar al recibir las baterías y previamente a ningún proceso de reciclado es la comprobación de que el pack se encuentra totalmente descargado.

Para ello, se comprueba el voltaje de la batería. La mayoría de las baterías llegarán con esa carga residual señalada en el punto anterior, sin embargo, otras muchas que provienen de vehículos accidentados o con averías mecánicas graves, podrían contener una carga residual más elevada.

Si contienen carga eléctrica residual es necesaria su descarga.

Existen dos métodos fundamentales para la descarga de la electricidad residual:

- Sumergir el pack de baterías en agua saturada de sal normal y dejarlo durante 24 horas.

La sal se añade al agua para que ésta sea conductora de la electricidad. De esta forma se produce el paso de la corriente eléctrica de la batería al agua salada y se consigue su descarga con facilidad.

- Descarga mediante resistencias óhmicas o focos tipo automotriz.

En algunos casos se utilizan ambos métodos, es decir, en primer lugar se descargan con resistencias y luego se sumergen en agua saturada de sal para neutralizar los productos químicos.

Desmantelamiento del pack de baterías

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 42 de 70

Se denomina así a la separación de las celdas de la carcasa principal que puede ser de metal o plástico.

Esta actividad no es necesaria si luego se va a llevar a cabo un reciclaje por proceso piro metalúrgico pero sí es imprescindible cuando se va a reciclar con el método hidro metalúrgico.

Es un proceso manual, en el que la carcasa y los separadores entre celdas se deben separar de las celdas. En la Figura 9 se presenta el esquema de un "battery pack":

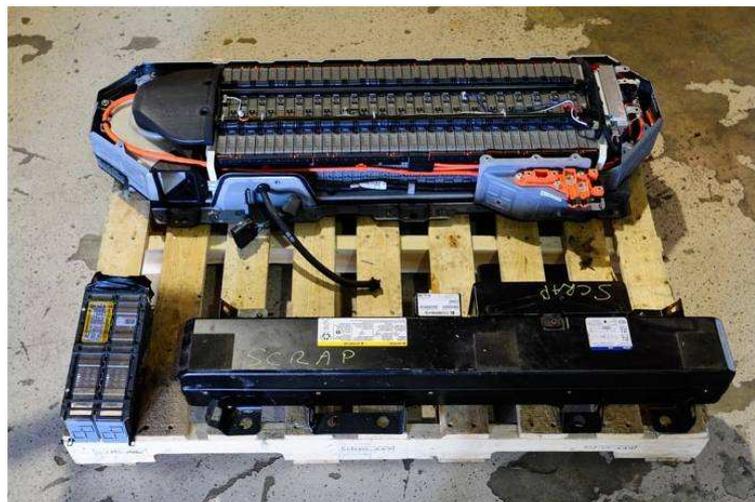
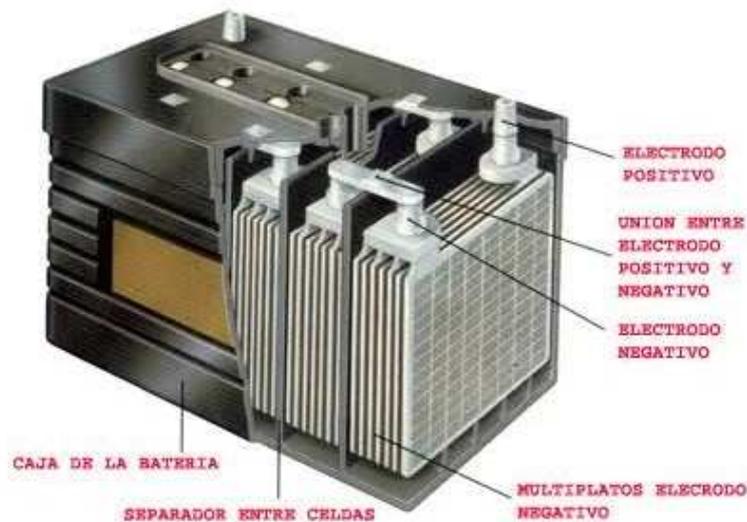


Figura 9. Esquema de un battery pack.

6.3.2. Proceso Pirometalúrgico

Este proceso nace en el seno de una empresa de recuperación de metales valiosos llamada Umicore. Surge a raíz del intenso crecimiento que ha tenido lugar durante los últimos años la venta de baterías de iones de litio y de níquel e hidruro metálico en diversos dispositivos electrónicos portátiles y cada vez más en vehículos eléctricos.

En este contexto, este proceso es una solución de reciclado para todas estas baterías, que al alcanzar el final de su vida útil suponen un problema pero también una oportunidad de negocio.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

El objetivo de este proceso es la recuperación del cobalto contenido en las baterías de iones de litio y el níquel contenido en las baterías de níquel e hidruro metálico, ambos tienen un estimable valor de mercado, por lo que el grado o porcentaje de recuperación de los mismos son claves en la viabilidad económica del proceso.

Según una compañía de gran tamaño en el sector metalúrgico, este proceso aparece como la mejor opción para reciclar las baterías ya que aprovecha las sinergias posibles con otros procesos de recuperación de metales.

Este proceso de reciclado pirometalúrgico se compone de cinco etapas:

- Fase 1: Recolección y recepción de las baterías. Se recogen por todo el mundo y se reciben en Hoboken (Bélgica) y Hofors (Suecia).
- Fase 2: Descarga de las baterías
- Fase 3: Fundido y valorización energética. Se realiza en Hofors (Suecia).
- Fases 4 y 5: Refinado y purificado de metales. Se lleva a cabo en Olen (Bélgica).
- Fase 6: Oxidación del cloruro de cobalto a óxido de cobalto. Se desarrolla en Olen, (Bélgica).
- Fase 7: Producción de óxido de litio metálico para nuevas baterías. Se realiza en Corea del Sur.

Fase 2: Descarga de las baterías

En primer lugar es necesario descargar las baterías de su carga remanente para evitar riesgos. Se pueden descargar mediante inmersión en agua salada o utilizando resistencias óhmicas.

Fase 3: Fundido y valorización energética

En esta fase, las baterías con su carcasa de plástico se introducen en un horno. De esta forma se consigue:

- Evaporar el electrolito.
- Fundir todos los metales.
- Recuperar toda la capacidad calorífica de los plásticos y otros compuestos inorgánicos.
- Usar el grafito del electrodo como agente reductor en la zona de reacción del horno para reducir todos los óxidos de metales a su forma metálica.

Una gestión muy precisa de este paso resulta fundamental para mantener la seguridad y evitar grandes riesgos de fugas al aire de compuestos orgánicos volátiles (Dioxinas, Furanos, etc.).

Para cuestiones relacionadas con el control del riesgo y la seguridad del proceso, un control muy estricto de la temperatura es fundamental: las baterías son productos sellados que contienen un electrolito por lo que su presión interna puede aumentar si el tiempo no es suficiente para permitir la salida del gas formado. Si esto ocurre (el tiempo no es suficiente y aumenta la presión demasiado), los riesgos de explosión son potencialmente altos.

Por otro lado, la instalación de tratamiento de gases es un equipo clave del proceso global por varios motivos.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

En primer lugar, las baterías contienen plásticos, polímeros y otras sustancias que contienen halógenos. Cuando se exponen de manera conjunta materiales orgánicos y halógenos a altas temperaturas, se produce la recombinación de estos elementos dando lugar a Dioxinas y Furanos. Para deshacerse de las dioxinas, el método más extendido es añadir filtros eficientes en las instalaciones de tratamiento de gases. Sin embargo en este proceso se ha utilizado un concepto totalmente diferente, en lugar de deshacerse de las dioxinas, simplemente evitan que se formen.

Para la formación de dioxinas, se deben cumplir unas condiciones concretas: debe haber cadenas orgánicas que permanezcan intactas, halógenos y un tiempo sustancial de permanencia a una temperatura por debajo de 900 °C y por encima de los 400 °C. Para solucionar el problema se ha añadido una antorcha de plasma después del horno para incrementar los gases de salida a una temperatura por encima de los 1200° C y mantener el gas bajo condiciones reductoras. A esta temperatura, todos los enlaces orgánicos se rompen: este es el llamado syngas (gas de síntesis). Debido a las condiciones reductoras, los halógenos se encuentran en su forma reducida (HBr, HCl), mucho más estable que la forma molecular (Cl₂, Br₂). Después, la temperatura del syngas es reducida instantáneamente de 1250°C a menos de 350°C, por lo que las cadenas carbonadas no tienen tiempo para recombinarse, y por encima de todo, no se pueden unir carbonos y halógenos. De esta forma, no tiene lugar la formación de dioxinas.

Es decir, en la fase 3 “Fundido y Valorización energética” se consigue:

- Se aprovecha el valor energético de todos los plásticos presentes.
- Todos los metales son fundidos formando una aleación que es el input principal de la siguiente etapa.
- Se forma un aditivo basado en el calcio, que contiene: Ca, Al y Li: este producto es usado como aditivo en la industria del cemento y del acero.
- No se forman dioxinas.
- Todos los gases metálicos que se pueden formar potencialmente son recogidos en la instalación de tratamiento de gases (Cd si hay baterías de NiCd, Zinc si hay pilas primarias, etc.).

Fase 4: Refinado y tratado de metales

Esta etapa, es un proceso productivo que Umicore desarrolla desde hace décadas. Se trata del “Core Calue” de Umicore y se trata de un proceso hidro- metalúrgico en el que la aleación producida en la fase 3 (que contienen metales como Cobalto, Níquel, Cobre y Hierro) es lixiviada en ácido sulfúrico.

Después de muchas disoluciones y tras ajustar el pH de la disolución, se puede conseguir la separación de los metales principales y se obtiene una disolución de NiSO₄ y una de CoCl₂.

La disolución de NiSO₄ es re-purificada mediante la extracción del disolvente y se produce la formación de cristales de NiSO₄. Estos cristales se pueden transformar en componentes esféricos de Ni(OH)₂ para su aplicación potencial en baterías secundarias.

La disolución de CoCl₂ es también re-purificada en una nueva extracción de disolvente para producir una disolución pura de CoCl₂ que es enviada a la siguiente fase.

Fase 5 y 6: Oxidación

El CoCl_2 es oxidado en un horno dedicado exclusivamente a este propósito en un proceso desarrollado por Umicore bajo unas condiciones específicas. El control estricto de los parámetros del proceso permite la obtención de un óxido de cobalto de gran calidad, requerido para la obtención de un compuesto que también contiene Litio.

En la fase 6 se obtiene LiCoO_2 como producto final que es utilizado en la fabricación de nuevas baterías de Li-Ion o Li-polímero como material para el cátodo.

Aspectos críticos

Para el desarrollo del este apartado se han tenido en cuenta los datos técnicos incluidos en la Patente US 2005/0235775 A1.

- **Preparación de la carga:** La fase de preparación de la carga (input global del proceso) es una tarea crítica a la hora para asegurar el buen funcionamiento del proceso y la rentabilidad económica del mismo. Entendemos por carga a la suma de los siguientes elementos: Hierro, Formadores de escoria y Carga útil (Baterías y componentes de baterías).

El proceso es flexible y acepta una amplia diversidad de porcentajes en peso de la composición de la carga, pero para garantizar la viabilidad del mismo será necesario que se cumplan las siguientes restricciones:

- El tanto por ciento en peso de baterías y componentes de baterías debe ser mayor o igual al 30 por ciento de la carga total.
- El resto de la carga, es responsable del potencial redox alcanzado en el horno, debiendo de tener en cuenta que el tanto por ciento en peso de hierro sobre la carga total no debe ser menor del 20 por ciento, y menor del 20 por ciento en peso del cobalto y níquel que contenga la carga útil.
- Preferiblemente sería recomendable que el porcentaje de carga útil fuese superior al 30 por ciento en peso de la carga total.

La selección de los formadores de escoria no debe ser realizada a la ligera, pues determinan el ratio final de SiCO_2/CaO , que debe ser mayor o igual que uno y, preferiblemente, mayor que uno y medio. El límite superior viene determinado por consideraciones técnicas como el punto de fusión y la viscosidad de la escoria.

- **El horno vertical**

En el proceso, la carga es introducida en un horno vertical. En la base del horno se inyecta aire (preferiblemente enriquecido en oxígeno). El horno puede dividirse en tres zonas principales: en la parte superior la zona de precalentamiento, seguido por la zona de pirolisis de los plásticos y la base, zona reductora y de fundido de metales.

En la zona de precalentamiento, la temperatura de las baterías es incrementada poco a poco mediante el aumento de gas a contracorriente generado en la zona reductora y de fundido. En esta zona de precalentamiento, la temperatura se sitúa por debajo de los 300°C y el electrolito es evaporado. El aumento lento de la temperatura detectado por las baterías reduce el riesgo de explosión al mínimo. Esto es especialmente importante cuando el porcentaje en peso de baterías en la carga útil aumenta a un nivel del 30% o

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

preferiblemente a un 50%. Estos altos niveles son necesarios para garantizar que las concentraciones de Co y Ni en la aleación output son suficientes para hacer el proceso económicamente viable. La suma del Co y Ni en la aleación debería alcanzar preferiblemente un 35 % en peso o superior.

En la segunda zona (la zona de pirolisis de plásticos), la temperatura aumenta a más de 700°C. Esta temperatura es suficiente para fundir los plásticos de los packs.

Adicionalmente, el fundido de los plásticos genera energía que es utilizada para aumentar la temperatura del gas, antes de que los gases alcancen la zona de precalentamiento.

Finalmente en la zona de fundido, un flujo regulado de aire precalentado (pudiendo ser enriquecido con oxígeno), es inyectado mediante tuberías en la parte inferior del horno de cuba. El material metálico es transformado en escoria con contenido en Al, Si, Ca y al menos un poco de Fe, y en una aleación que contiene, además de algo de Fe residual, principalmente Cu, Co y Ni.

- **“Plasma Torch”**

Al ser fundida la carga en el horno vertical, uno de los outputs principales son los gases formados, y el tratamiento de estos puede considerarse como crítico para garantizar la viabilidad medioambiental del proceso. Si no son tratados correctamente podrían formarse los conocidos como “COP”, compuestos orgánicos persistentes, considerados muy perjudiciales para el entorno y la salud humana. Para evitarlo se procede de la siguiente manera:

Al abandonar el horno, los gases de escape son tratados, elevando su temperatura por encima de los 1150 °C entre la salida del horno y la entrada de la cámara de postcombustión por medio de la energías suministrada a través del “plasma torch”. Este plasma, genera un incremento significativo en la entalpía del gas con un limitado incremento de su volumen. En esta etapa, los halógenos pueden ser capturados inyectado productos específicos a través del plasma torch o directamente en la cámara de combustión.

Los compuestos más convenientes para tal fin son compuestos con contenido de sodio o calcio u óxido de zinc. Tras la cámara de post-combustión, los gases son rápidamente enfriados a una temperatura por debajo de los 300°C mediante la inyección de vapor de agua. Esto evita la recombinación de compuestos orgánicos con halógenos y por lo tanto la formación de dioxinas y furanos. Esta instalación es compatible con instalaciones clásicas de tratado y purificado de gases. En la siguiente figura se puede apreciar el proceso de fundido en el horno y el posterior tratado de gases.

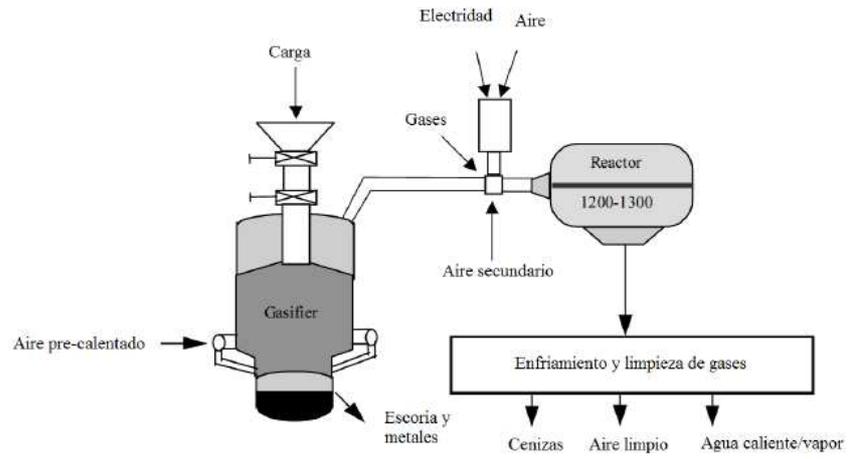


Figura 10. Esquema de Horno y limpieza de gases

Esquema general del proceso pirometalúrgico (Figura 11)

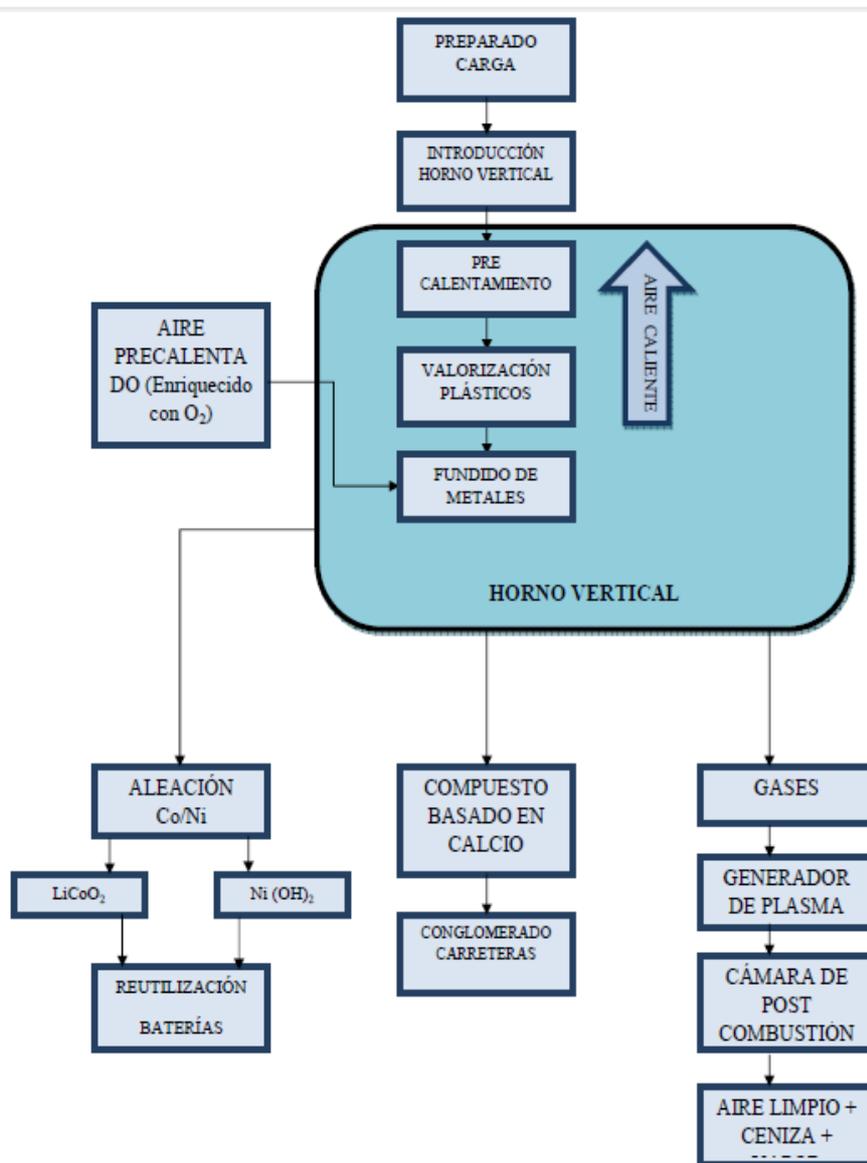


Figura 11. Esquema general de un proceso pirometalúrgico.

6.3.3. Proceso Hidrometalúrgico

Este proceso ha sido desarrollado por Toxco. Toxco es una empresa de origen Canadiense cuya misión corporativa es la de reciclar todo tipo de pilas y baterías y desarrolla su actividad en América del Norte (tanto en Canadá como en EE.UU.). Actualmente, Toxco es capaz de reciclar cualquier tipo de batería, ya sea primaria o secundaria. La principal característica del proceso de reciclaje para baterías en vehículos eléctricos es que realiza uno específico para cada tipo de batería, como se describirá a continuación.

El proceso de reciclaje de Toxco aparece como respuesta a la obligación por parte de grandes marcas de automóviles como de organizaciones estatales de reciclar las baterías tanto por motivos legales como medioambientales. Por esto, es necesario comprender que el principal objetivo de Toxco no es la rentabilidad económica del proceso (aunque es evidente que

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

cualquier organización siempre busca en mayor o menor medida esta meta), sino solventar un problema como es deshacerse de baterías de iones de litio y níquel e hidruro metálico de gran densidad energética, abarcando un amplio rango, desde baterías de vehículos híbridos a baterías de misiles tácticos de la marina de los estados unidos.

El objetivo final de este proceso es la recuperación del Litio, y teniendo en cuenta el precio de mercado actual y el elevado coste de operación hace que no sea un proceso desarrollado en busca de economías de escala y gran rentabilidad.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, a continuación se describen los diferentes procesos:

En la concepción del reciclaje de baterías para vehículos eléctricos que sigue Toxco, aparece una segmentación muy clara entre dos tipos de baterías: las baterías de níquel e hidruro metálico y las de iones de Litio. La causa de esta diferenciación tan clara está en la naturaleza reactiva de los materiales que componen cada tipo de baterías. Mientras que al hablar de las baterías de níquel e hidruro metálico, encontramos que los materiales de sus electrodos son relativamente estables en condiciones estándar de trabajo, en las baterías de Li-ion encontraremos la mayor dificultad en el proceso de reciclaje a causa de la gran reactividad de los materiales que la componen, pudiendo esta reactividad comprometer la seguridad del proceso.

El objetivo de Toxco no es la valorización energética de los compuestos orgánicos (plásticos de las carcasas), tal y como el proceso Pirometalúrgico, sino que busca la recuperación del material a través de una etapa de pre-procesado que no existía en el proceso anterior. Es por esto que Toxco sigue dos procesos distintos para cada tipo de baterías.

Reciclaje de las baterías de NiMH

El reciclado de este tipo de baterías consta de tres etapas fundamentales:

- Fase 1: Recolección de las baterías y recepción en las instalaciones.
- Fase 2: Procesado y tratamiento mecánico del pack de baterías. Desmantelamiento.
- Fase 3: Horno de Retorta.

Fase 2: Descarga y Desmantelamiento. Tratamiento mecánico del pack de baterías

Es una etapa que se realiza de forma manual, por lo que la metodología a seguir es clave para mantener la seguridad del proceso y proteger a los trabajadores. La operación principal consiste en separar las celdas de la carcasa (ya sea de metal o de plástico).

El mayor riesgo durante esta etapa es el potencial de descarga de corriente de forma accidental debido a que el pack no se encuentre totalmente descargado. Por ello es necesaria una etapa previa de comprobación del voltaje de la batería. Un factor que influye mucho en el nivel de voltaje de la batería es el motivo por el que la batería ha llegado a su fin de vida. Si este fin de vida ha tenido lugar junto al vehículo que la portaba (por accidente, o avería grave de otro componente del vehículo), es probable que contenga una carga residual importante.

Un factor crítico para la correcta realización y procesado de esta etapa es la formación de los operarios. Al tratarse de una operación relativamente desconocida para instituciones formativas, es necesaria una formación específica por parte de Toxco tanto en términos de metodología a utilizar, como de seguridad.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Fase 3: Horno de retorta

En esta etapa las celdas obtenidas del desmantelamiento realizado en la fase 2 son introducidas en un horno de retorta. No son introducidas directamente sino que son introducidas en el horno por medio de unos envases. Durante los primeros instantes del calentamiento, el agua y los plásticos son evaporizados y recogidos en un depurador húmedo para su posterior tratamiento.

El material restante en el horno es una aleación de Níquel-Hierro comercializable como subproducto, utilizable como input en posteriores procesos de refinado de metales. Generalmente este subproducto es comercializado por Toxco a terceros.

Reciclaje de baterías de Li-ión

El reciclado de este tipo de baterías consta de tres etapas fundamentales, y se ha analizado de acuerdo a la información contenida en la Patente US 005888463 A.

Las tres etapas principales son las siguientes:

- Fase 1: Recolección, recepción y selección de las baterías de tipo Li-ion.
- Fase 2: Descarga de las baterías.
- Fase 3: Criogenización.
- Fase 4: Subdivisión.

Fase 2: Descarga de las baterías

En primer lugar es necesario descargar las baterías de su carga remanente para evitar riesgos. Se pueden descargar mediante inmersión en agua salada o utilizando resistencias óhmicas.

Fase 3: Criogenización

El Litio, a pesar de ser normalmente muy reactivo y peligroso al separarlo de la carcasa de la batería, pasa a ser relativamente inerte después de pasar por un proceso de criogenización.

Las baterías de Litio son enfriadas por medio de un baño de Nitrógeno líquido a -325 °F para después ser desmanteladas (separación de las celdas de la carcasa) y trituradas de forma segura, consiguiendo la separación de todos los materiales.

Fase 4: Subdivisión

Tras haber sido reducido el "pack" a piezas menores de dos pulgadas, estas se introducen en un molino de martillos para subdividirse más. Se pulveriza agua sobre todos los materiales para ayudar a mantener el proceso frío (y mantener el Li poco reactivo). El gas resultante es recogido, lavado y filtrado antes de liberarlo a la atmósfera.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 51 de 70

Una criba vibradora y unas rejillas son utilizadas para separar aún más los materiales, normalmente en tres categorías principales:

- Una “madeja” de Li-ion.
- Cobre-Cobalto.
- Lodo.

A continuación se tratan más en profundidad los **aspectos técnicos del proceso** para conocer específicamente los inputs y outputs del proceso.

Las baterías de Litio son enfriadas criogénicamente, transformadas en polvo y se las hace reaccionar en agua a fin de ajustar su PH mediante la adición de LiOH. Las sales resultantes son sustancialmente deshidratadas y opcionalmente más purificadas en una celda electrolítica, para obtener LiOH sustancialmente descontaminado válido para ser reutilizado.

Este proceso tiene como objetivo la recuperación del Litio mediante el reciclaje, concretamente recuperar el Litio contenido en baterías que han alcanzado el fin de su vida útil.

Las baterías de litio son utilizadas como una fuente segura de energía eléctrica dentro de un amplio rango de aplicaciones, habiendo sido utilizadas durante un considerable periodo de tiempo. En el fin de su vida útil, cuestiones medioambientales e incentivos económicos motivan el reciclaje y la reutilización del litio contenido en ellas.

La recuperación del litio es, a pesar de esto, problemática no solo debido a la inestabilidad y toxicidad del metal por sí mismo, sino también por la reactividad, capacidad de corrosión y la toxicidad de varios subproductos (desencadenados por el litio) y compuestos intermedios que pueden formarse durante el proceso de reciclado.

Además, la potencial contaminación del litio por ciertas sustancias durante el proceso puede ser determinante de cara a la obtención final de un litio suficientemente puro, haciendo el proceso viable o no viable desde el punto de vista económico.

Con el objetivo de consumir la mayor parte de los componentes reactivos, y por lo tanto, reducir el riesgo asociado al proceso; las baterías son descargadas de su carga remanente. Alternativamente, o adicionalmente a esto un enfriamiento criogénico reduce la temperatura de la batería y por lo tanto disminuye la reactividad de varias sustancias a una pequeña fracción de su reactividad a temperatura ambiente. Este proceso permite el desmantelamiento y la trituración sean alcanzados sin riesgo de explosión u otros efectos adversos. La reacción del litio y sus compuestos con H₂O, provoca la formación de sales que son fácilmente y de forma segura retiradas y que pueden ser vendidas a usuarios de litio, incluidos por ejemplo, los fabricantes de baterías.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 52 de 70

Al reaccionar componentes que contengan litio, que dan lugar a una gran diversidad de sales, es fundamental conseguir mantener un pH alto, con el objetivo de evitar la formación de H_2S , altamente tóxico. Normalmente, esto se ha conseguido mediante la adición de $NaOH$ a la solución, aunque la concentración de sodio debe estar estrictamente controlada (a fin de mantenerla baja) para evitar la contaminación de sodio en las lamapas de litio. El sodio es especialmente difícilmente de eliminar y excesivos niveles de contaminación de esta sustancia equivale a hacer no rentable el proceso de recuperación de litio.

Esquema General del proceso hidrometalúrgico (Figura 12)

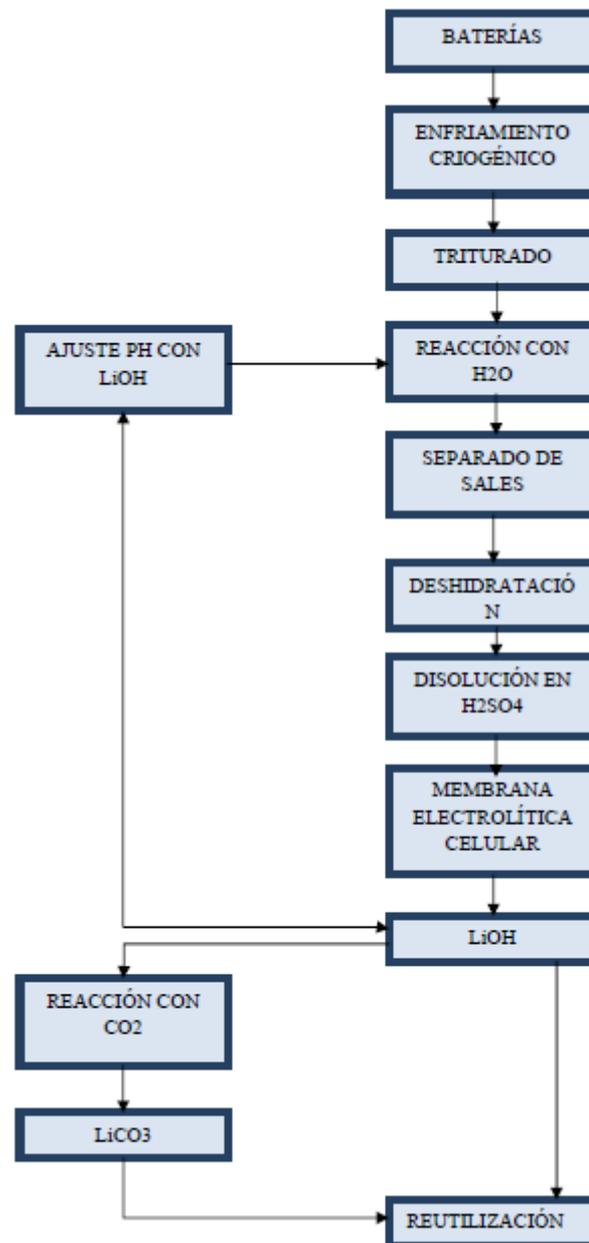


Figura 12. Esquema general de un proceso hidrometalúrgico.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Las baterías de Litio son recolectadas y enviadas a la planta de reciclado donde las baterías son descargadas bien mediante la inmersión en disolución salina, o bien mediante el uso de resistores óhmicos. Las baterías son entonces sumergidas en un baño de nitrógeno líquido para bajar su temperatura a aproximadamente -320°F , con lo que se consigue reducir la reactividad del Litio entre 5 y 6 órdenes de magnitud en relación a su reactividad a temperatura ambiente. La masa y la configuración de la batería y los componentes de la batería determinan el tiempo necesario para alcanzar el enfriamiento adecuado. Una batería con un peso aproximado de dos libras y media puede requerir dos horas, mientras que una batería con un peso de 600 libras puede necesitar permanecer sumergida aproximadamente ocho horas, requiriendo una cantidad significativa de nitrógeno líquido suministrado durante ese tiempo.

Una vez que la batería y sus componentes son enfriados suficientemente, son sacados del baño de nitrógeno líquido y son triturados. El triturado es preferiblemente realizado mediante el uso de un molino de martillos o una desfibradora en el/la que la fuerza es aplicada mediante aplastamiento y desgarrado. Las piezas resultantes tienen un tamaño homogéneo y tienen un diámetro aproximado de una pulgada. El pequeño tamaño y la homogeneidad de las piezas estabilizan la reactividad y facilita el procesado en las siguientes fases.

Las pequeñas piezas son introducidas en un tanque de reacción en el que los materiales que contienen litio reaccionan con agua. Para evitar la formación del altamente tóxico H_2S , el pH del agua de reacción es subido hasta, como mínimo un valor de 10 mediante la adición de LiOH . Usando LiOH en lugar del más accesible y con un precio sustancialmente menor NaOH , la potencial contaminación del litio es eliminada, y por tanto se conserva el valor de este.

Una gran variedad de sales de litio se forman en los tanques de reacción dependiendo de la tecnología química de la batería, están incluidas LiCl , LiCO_3 y LiSO_3 ; no siendo las únicas. La concentración de estas sales aumenta a medida que la disolución se satura hasta que las sales precipitan.

Las sales precipitadas son bombeadas periódicamente hacia un tanque de sedimentación donde son extraídas de forma periódica y son procesadas en un filtro prensa.

El output de este proceso es una disolución concentrada en sal con un contenido en humedad en torno al 28 por ciento. Con el objetivo de purificar las sales, y en particular, para eliminar los no deseados sulfuros, el concentrado obtenido anteriormente es situado en un electrolito celular híbrido conteniendo ácido sulfúrico disuelto.

Los disolventes separan los iones Li^+ de los diversos aniones, incluido el SO_3 .

Los iones de Li^+ pasan a través una membrana en la que los aniones son repelidos. En el lado básico, se forma LiOH , el cual es utilizado para ajustar el pH en los tanques de reacción. El LiOH es posteriormente deshidratado o convertido en LiCO_3 mediante la adición de CO_2 donde el CO_2 es burbujeado a la disolución. El LiOH o el LiCO_3 son finalmente secados en un secador térmico y empaquetados para dejarlos disponibles para enviar. El proceso provee una eficiencia de recuperación de iones de litio de aproximadamente el 97%. El Litio recuperado es útil para ser utilizado en una amplia gama de aplicaciones.

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 54 de 70

6.3.4. Comparación de los diferentes procesos

A continuación se comparan ambas tecnologías para obtener las conclusiones pertinentes:

PIROmetalúrgico	HIDROmetalúrgico
- Alta inversión inicial	- Moderada inversión inicial
- Recuperación de Co y Ni	- Recuperación de Li
- Economías de escala	- Altos costes de operación
- Intensivo en capital	- Intensivo en mano de obra
- Varios tipos de batería	- Específico
- Valorización energética de plásticos	- Procesado mecánico de plásticos

La preferencia de un método de reciclado u otro depende de la situación de mercado. La principal diferencia de ambos modelos es el objetivo de los mismos: mientras el piro metalúrgico tiene como objetivo recuperar metales valiosos (como el cobalto y el níquel), el hidro metalúrgico tiene como objetivo recuperar Litio.

Actualmente, la situación de mercado es clara: se venden más vehículos híbridos que eléctricos por lo que existe una mayor necesidad de reciclar baterías de Níquel e hidruro metálico. Por esta razón el proceso piro metalúrgico tiene ventaja sobre el anterior, pues está preparado para reciclar tanto baterías de iones de Litio como de Níquel e Hidruro metálico de forma conjunta, aprovechando las economías de escala y rentabilizando el proceso a partir del Cobalto y el Níquel obtenido, pues el precio de mercado de estos metales es alto.

A pesar de esto, las tendencias del mercado apuntan hacia la evolución del mismo y el aumento de la cuota de mercado de baterías de iones de Litio en el mercado de los vehículos eléctricos.

Actualmente existe una distancia ostensiblemente notable entre el proceso Piro metalúrgico y el Hidro metalúrgico a favor del primero. Teniendo en cuenta, como se ha mencionado anteriormente que lo interesante es desarrollar un proceso eficiente que recupere Litio se puede decir que sus principales desafíos son:

- El aumento de la eficiencia energética ya que actualmente es necesario sumergir las baterías en un baño de Nitrógeno Líquido y por ejemplo, una batería con un peso de 11,5 kg necesita estar dos horas sumergida para bajar su reactividad hasta que pueda ser tratada.
- La seguridad es un área que necesita ser profundizada ya que debido a la alta reactividad del Litio ésta se puede ver comprometida, por lo que es necesario investigar alternativas para crear atmósferas seguras de almacenamiento, pues una elevada cantidad de baterías almacenadas puede suponer un peligro potencial.
- La rentabilidad del proceso que en términos de costes de operación e ingresos dependerá en cierta medida de la evolución del mercado y del precio del Litio. A largo plazo será interesante económicamente recuperar Litio. Por lo que a nivel estratégico a los gobiernos Europeos tal vez les pueda interesar subvencionar el desarrollo para garantizar un suministro que puede convertirse en estratégico, de igual forma que lo ha hecho el Departamento de Energía de los Estados Unidos.

7. Patentes

Se ha realizado una búsqueda detallada de las patentes relacionadas con los procesos de reciclaje.

Para realizar la recuperación de la información de patentes se ha utilizado el uso de palabras clave y conceptos extraídos durante el proceso de vigilancia tecnológica previo. Entre las palabras claves empleadas se pueden destacar: *“electric or hybrid and Vehicle or car or automatic”, “lithium or nickel”, battery, recycling, recovering* entre otros y sus variantes.

En la búsqueda se hizo uso, además de las palabras claves, de los códigos de la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) bajo los que podrían quedar encuadradas las patentes de interés. Específicamente se usó los códigos:

- H01M6/52 “Recuperación de las partes servibles de residuos de células o baterías”.
- C22B “Producción y refinación de metales; Pretratamiento de materias primas”
 - C22B23 “La obtención de níquel y cobalto”
 - CbbB26 “ La obtención de metales alcalinos, alcalinotérreos o magnesio

Tras un proceso de análisis de todas las patentes encontradas, se han destacado como de interés 27 familias de patentes.

A continuación se muestra en la siguiente tabla el listado de las 27 familias patentes que comprenden el universo formado por los procesos de reciclaje de las baterías de Li-Ión y NiMH de vehículos eléctricos.

S

on de destacar las dos primeras patentes que corresponden a las dos principales empresas que actualmente están reciclando baterías de vehículos eléctricos (Toxco y Umicore). También destacan algunos sistemas de reciclajes desarrollados por fabricantes de vehículos eléctricos como Toyota y Hyundai.

Como se puede observar al analizar las 27 familias de patentes, no existe ninguna patente aprobada en España, por lo que los procesos que en estas patentes se presentan pueden ser utilizados y desarrollado en cualquier empresa española sin ningún tipo de restricción.

En el **Anexo 1** se presenta un breve resumen de cada una de estas familias de patentes.

#	Nº de publicación	Título	Solicitante	Fecha de solicitud	Fecha de publicación
1	US005888463 A/ CA2257560 (A1)	Li Reclamation Process	TOXCO. William McLaughlin, Anabeim; Terry S. Adams.		1999-03-30
2	US7169206 (B2) / US20050235775 (A1)	Battery Recycling	UMICORE. Daniel Cheret; Sven Santen.	2005-10-27	2007-01-30
3	US2009314134 (A1)/ JP2010003512 (A)	Method and apparatus for recycling battery pack	TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]	2009-06-19	2009-12-24
4	JP2010062105 (A)	Method of recovering positive electrode active material from lithium battery, and reuse thereof	TOYOTA MOTOR CORP	2008-09-08	2010-03-18
5	JP2007323868 (A)	Method of recovering electrode-constituting metal from lithium battery	TOYOTA MOTOR CORP	2006-05-31	2007-12-13
6	US2008050295 (A1)/ EP1760821 (A1)/EP1760821(A4)/WO2005124921 (A1)/JP2006004883/CN1973399 (A)	Lithium Battery Treatment Method	TOYOTA MOTOR CO LTD	2005-06-14	2008-02-28
7	JP2006236859 (A)/US6936371 (B2)/JP2003017142 (A)	Treating method of lithium battery	TOYOTA MOTOR CORP	2005-02-25	2006-07-09
8	WO970529	Lithium Battery Treatment Method	SNAM	-	-
9	US2003008201 (A1)/ US6936371 (B2)/JP2003017142 (A)	Method for recycling battery pack	MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	2002-07-02	2005-08-30
10	KR20010060118 (A)	Process for recycling waste cathode material of Ni-	HYUNDAI MOTOR CO LTD	1999-12-31	2001-07-06

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” –

REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 58 de 70

		MH battery			
11	KR20000077447 (A)/ US6511639 (B1)/EP1056146 (A1)/TW480769 (B)/ RU2000113103 (A)/JP2001023704 (A)	Process for recycling negative-electrode materials from spent lithium batteries	MERCK PATENT GMBH	1999-05-28	2000-05-30
12	WO2010149611 (A1)/DE102009027179 (A1)	Method for safely comminuting lithium-ion batteries	SB LiMotive CO LTD	2009-06-25	2010-12-29
13	JP2010040458 (A)	Lithium recovery method and metal-recovering method	Idemitsu Kosan CO	2008-08-07	2010-02-18
14	CN101217206 (A)	High efficient stripping method of current collector in lithium battery recycling	UNIV CENTRAL DEL SUR	2008-01-16	2008-07-09
15	WO2008022415 (A1)/BRPI0603719 (A)	Process for the extraction of lithium compounds found in secondary lithium-ion batteries	LG Eletronics DE SAO PAULO LTD	2006-08-21	2008-02-28
16	WO2008022413 (A1)/BRPI0605048 (A)	Process for the separation and extraction of used li-ion batteries	LG Eletronics DE SAO PAULO LTD	2006-02-28	2008-02-28
17	CN1953269 (A)/CN100440615 (C)	A recovery method for waste lithium ion cell	UNIV ZHEJIANG TECHNOLOGY	2007-04-25	2008-03-12
18	CN1819326 (A)/ CN100369317 (C)	Resource separation of waste lithium ion battery.	UNIV Dongnan	2006-08-16	2008-02-13
19	TW200934879 (A)/ KR20090087801(A)/KR101036407 (B1)/JP2009193778 (A)/ CN101509071 (A)/ CN101509071 (B)	Method of recovering valuable metal from lithium battery residue containing Co, Ni and Mn	NIPPON MINING CO	2008-10-31	2009-08-16

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” –

REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 59 de 70

20	KR20110062307 (A)	Recovery method of valuable metal from the waste lithium ion battery and the scrap	JANG BONG YEONG	2009-12-03	2011-06-10
21	KR20110056033 (A)/ KR101066166 (B1)	Method for recovering cobalt from waste lithium ion battery	KOREA INST GEOSCIENCE & MINERA	2009-11-20	2011-09-20
22	JP2011094228 (A)	Method for recovering lithium	DOWA ECO SYSTEM CO LTD	2010-03-24	2011-12-05
23	CN101988156 (A)	Method for recycling metal components from waste lithium ion batteries	MI LU	2009-08-01	2011-03-23
24	CN101967561 (A)	Technological method for treating waste containing cobalt and nickel and waste batteries	SUZHOU QUNRUI ENVIRONMENTAL PROT TECHNOLOGY CO LTD	2011-02-09	2010-09-28
25	CN101942569 (A)	Method for recovering lithium from waste lithium ion battery and waste pole piece	HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO LTD	2010-10-28	2011-12-01
26	CN101818251 (B)	Method for recovering cobalt and lithium from waste lithium ion batteries	UNIV LANZHOU TECH	2009-12-09	2011-12-14
27	CN1688065 (A)/CN1324758 (C)	Method for separating and recovering cobalt from waste lithium ion cell	UNIV WUHAN	2005-04-25	2007-04-07
28	CN1747224 (A)/ CN1332475 (C)	Production of Li_2CoO_2 from recovering waste lithium ionic battery	UNIV TIANJIN	2005-09-13	2007-08-15
29	WO9705293 (A1)/FR2737344 (A1)/EP0842304 (B1)/ AT179216	Method for processing scrap containing one or more alloys that react to form hydrides, to enable recycling thereof	Affinage des metaux SNAM Soc.	1995-07-26	1996-07-24

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” –

REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 60 de 70

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” –

REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 61 de 70

8. ANEXOS

ANEXO 1. Listado y descripción de las principales patentes

En esta parte del informe se incluyen los principales datos y un breve resumen de cada una de las patentes recogidas anteriormente.

LI RECLAMATION PROCESS; CA2257560 (A1); TOXCO

Li batteries are cryogenically cooled, comminuted and reacted with water having its pH adjusted with the addition of LiOH. The resulting salts are substantially dewatered and optionally further purified in an electrolytic cell to yield substantially uncontaminated LiOH for reuse.

BATTERY RECYCLING; US00716906 (B2)/US20050235775(A1); UMICORE

Process for the recovery of Co or Ni, comprising the steps of: preparing a metallurgical charge comprising Fe, slag formers, and a useful load containing either one or both of Co and Ni; feeding the charge to a shaft furnace; and smelting the charge so as to form a Co or Ni-bearing alloy, an Fe-bearing slag and a gaseous phase, characterised in that the useful load comprises at least 30 wt. % electrochemical batteries or their scrap, and in that the redox potential in the furnace is chosen so as to slag at least 20 wt. % of the Fe, and at most 20 wt. % of the Co or 20 wt. % of the Ni present in the charge.

METHOD AND APPARATUS FOR RECYCLING BATTERY PACK; US2009314134 (A1); TOYOTA MOTOR CO LTD.

A method for recycling a battery pack includes steps of: roasting the battery pack that houses a battery assembly that is in a charged condition, as it is, dismantling the roasted battery pack and separating the battery pack into unit cells and parts other than the unit cells, comminuting the unit cells obtained by separation, washing and screening the comminuted cells, dehydrating a slurry below a sieve after screening and recovering metals used for positive and negative electrodes, and recovering metal containing nickel by magnetically separating metal remaining on the sieve after screening, using a magnet.

METHOD OF RECOVERING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FROM LITHIUM BATTERY, AND REUSE THEREOF; JP2010062105 (A); TOYOTA MOTOR CO LTD.

To provide a method of recovering a positive electrode active material contained in a positive electrode active material layer from a lithium battery having a positive electrode in which the positive electrode active material layer is formed using a water based solvent, and to provide a method of reproducing the lithium battery by using the positive electrode active material recovered by implementing such a recovering method. ; SOLUTION: The method is to recover the positive electrode active material from the positive electrode of the lithium battery equipped with the positive electrode active material layer formed by giving a material containing the positive electrode material dispersed by the water based solvent, a conductive material, and a binding material to the surface of a positive electrode collector. The method includes step (S10)

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 62 de 70

to peel off the positive electrode active material layer from the positive electrode collector by immersing a positive electrode in an alkali aqueous solution, step (S2) to extract the binding material from the peeled material by adding an organic solvent to the peeled material of the positive electrode active material layer, and step (S30) to separate a supernatant liquid portion containing the conductive material and a precipitated portion containing the positive electrode material from an extraction processed material posterior to the extraction process.

METHOD OF RECOVERING ELECTRODE-CONSTITUTING METAL FROM LITHIUM BATTERY; JP2007323868 (A); TOYOTA MOTRO CORP.

To provide a method of recovering an electrode-constituting metal from a lithium battery capable of recovering a transition metal from the lithium battery with a high yield and high purity. ; SOLUTION: This method of recovering an electrode-constituting metal from a lithium battery equipped with a positive electrode containing one or more kinds of transition metals and carbon includes: a processing object material separation process for mixing the positive electrode with oxalic acid to separate a processing object material A containing the transition metal(s), impurity metals and carbon from the positive electrode; a carbon separation process for mixing the processing object material A with aqua regia to elute the transition metal(s) and the impurity metals by heating them, and separating carbon from a processing object material B containing the transition metal(s) and the impurity metals; and an impurity metal separation process for mixing the processing object material B with an acid solution, and introducing a sulfurizing agent therein to elute the transition metal(s) as sulfide to separate the impurity metals from the transition metal(s).

Lithium Battery Treatment Method; US2008050295 (A1); TOYOTA MOTOR CO LTD.

A method of recovering valuable materials from lithium batteries wherein a lithium/transition metal composite oxide is used as a positive electrode active material. In this disposal method, a sheeted positive electrode having a positive electrode active material disposed on a positive electrode collector is immersed in an oxalic acid solution. By virtue of this oxalic acid treatment (step 240), any lithium element contained in the positive electrode active material can be leached into the oxalic acid solution. Using oxygen gas produced by a reaction between the positive electrode active material and oxalic acid, attachments, such as the positive electrode active material, can be self-detached from the positive electrode collector. The transition metal element contained in the positive electrode active material is converted by the oxalic acid treatment to insoluble transition metal compounds (oxalate, oxide, etc.). Thus, though simple means such as filtration (step 244), the leached lithium element can be easily separated from the insoluble transition metal element.

TREATING METHOD OF LITHIUM BATTERY; JP2006236859 (A); TOYOTA MOTOR CO LTD

To provide a treatment method recovering valuables from a lithium battery containing a lithium transition metal oxide. ; SOLUTION: The lithium battery treatment method is applied to the treatment of the lithium battery having a positive electrode unit having a positive electrode material containing a positive active material essentially comprising the lithium transition metal oxide on a current collector. The treatment method contains a process separating the positive

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 63 de 70

electrode unit from the lithium battery, a process separating the positive electrode material from the positive electrode unit, a process heating the positive electrode material together with 0.01-12 N sulfuric acid, and a process recovering insolubles after sulfuric acid heating treatment.

Method for recycling battery pack; US2003008201 (A1) ; MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

A method for recycling a battery pack is provided that enables a degraded battery pack to be replaced at a low cost while maintaining the advantages of a conventional sealed-type nickel-metal hydride secondary battery as being free from maintenance or leak of an electrolyte. The battery pack accommodates a battery module having a plurality of cells, which are a sealed-type nickel-metal hydride secondary battery, combined with each other. When the battery pack is judged as being degraded in a market, the battery pack is collected from the market as a battery to be replaced; a cell or battery module judged as being degraded is renewed by adding an electrolyte thereto; the battery module is installed in the battery pack again; and the battery pack is supplied as a replacement battery.

PROCESS FOR RECYCLING WASTE CATHODE MATERIAL OF NI-MH BATTERY; KR20010060118 (A); HYUNDAI MOTOR CO LTD.

A process for recycling waste cathode material of Ni-MH battery is provided to reuse the waste material as cathode active material through a specific recycling process by adding vanadium, titanium, zirconium, nickel, chromium, cobalt and manganese to the waste material. CONSTITUTION: In the recycling process of waste materials generated in the manufacturing process of cathode of Ni-MH battery, an alloy element comprising vanadium 20-25wt.%, titanium 10-20wt.%, zirconium 30-45.%, nickel 10wt.% or less, chromium 5-8wt.%, cobalt 5-15wt.%, manganese 5-15wt.% is added to 100 parts by weight of waste chips generated during punching process of cathode of Ni-MH battery.

PROCESS FOR RECYCLING NEGATIVE-ELECTRODE MATERIALS FROM SPENT LITHIUM BATTERIES; KR20000077447 (A)/US6511639 (B1); MERCK PATENT GMBH

Spent lithium battery cathode material recovery, by solvent extraction of the electrode assembly, mechanically removal of the anode, grinding, sieving and heat treatment, is new. Lithium-transition metal mixed oxide cathode materials are recovered from spent lithium batteries by (a) exposing the electrode assembly comprising the electrode, separator and electrolyte components; (b) extracting the assembly with an organic solvent; (c) drying the extracted electrode pack; (d) mechanically separating the anode from the assembly; (e) grinding and sieving the remaining assembly; and (f) treating the resulting material at 300-700 degrees C.

METHOD FOR SAFELY COMMINUTING LITHIUM-ION BATTERIES; WO2010149611 (A1); SB LiMotive CO LTD

The invention relates to a method for safely comminuting batteries, comprising the steps of: a) providing one or more batteries to be comminuted; and b) mechanically comminuting the batteries, wherein the comminuting process takes place in the presence of: i) at least one metal

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 64 de 70

flame retardant suitable for preventing or suppressing combustion of the batteries; and ii) at least one binding agent suitable for binding acids and/or bases.

LITHIUM RECOVERY METHOD AND METAL-RECOVERING METHOD; JP2010040458 (A); Idemitsu Kosan CO

To provide a lithium recovery method, capable of recovering lithium at a high recovering rate without requiring complicated treatments, such as vacuum superheating treatment, and to provide other metal recovering methods. ; SOLUTION: The lithium recovery method implements a decomposition processing of decomposing a lithium-ion secondary battery 1, having a positive electrode 11; a negative electrode 12 and a solid electrolyte 13 including lithium (Li), interposed in between the positive electrode 11 and the negative electrode 12; a melting process of melting the lithium included in the solid electrolyte 13, pulled out at the decomposition process; and a separation process of separating a lithium solution from the residue.

High efficient stripping method of current collector in lithium battery recycling CN101217206 (A); UNIV CENTRAL DEL SUR

The invention discloses a high-efficient stripping method for recycling a current collector of a waste lithium battery. An electrical core of the waste lithium battery is mechanically crushed to 1 - 5mm and is treated with thermal treatment at 150 - 600 DEG C, powder material after the thermal treatment is treated with vibration screening, the part below the screen is lithium acid cobalt and carbon powder, and the part above the screen is a copper sheet and an aluminum sheet. The invention can realize the streamlined mechanical automated operation of the stripping procedure of the current collector and the positive and negative power materials; the labor intensity of the physical separation of the waste lithium battery can be reduced by at least 50 percent, the separation efficiency can be improved by 40 - 50 percent; and the invention can lay the foundation for the large-scale recycling of the waste lithium batteries.

PROCESS FOR THE EXTRACTION OF LITHIUM COMPOUNDS FOUND IN SECONDARY LITHIUM-ION BATTERIES WO2008022415 (A1); LG Electronics de Sao Paulo LTD

To proceed with the separation of lithium compounds, this process starts with the extraction of lithium from electrodes and separators by immersing them into a mixture of commercial ethanol and acetone at 5%. Preferably, after two hours the extraction will be completed, the electrodes, separators, nickel contacts, aluminum contacts and plastic tapes are removed and they are used subsequently for recycling and the solution is filtered in order to obtain the lithium compound, which is then dried and weighed. The filtrate, besides the lithium compounds, the alcohol solution, acetone, solvent residues, battery electrolytes are obtained. Apart from that, the filtrate obtained from filtering (alcohol, acetone and batteries electrolyte residues) is distilled, obtaining alcohol at 960GL that can be used again in the extraction process of lithium compounds.

PROCESS FOR THE SEPARATION AND EXTRACTION OF USED LI-ION BATTERIES WO2008022413 (A1); LG Electronics de Sao Paulo LTD

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 65 de 70

Process for the extraction of graffiti and agglutinant in the copper collector to proceed with the separation of negative electrodes, such process comprises the following stages: i) after the extraction of lithium compounds, the negative electrodes are placed in a perforated container, proper to allow the passage of the pulverized material composed of graffiti and agglutinant; such container should be made from plastic, metallic or polymeric material resistant to the acid solution and placed inside a becker, ii) a solution of hydrochloric acid at 2 to 10% is then added to the electrodes for the removal of the graffiti and agglutinant; iii) after ten minutes of mechanical stirring, the graffiti and the agglutinant are released, passing through the holes and the copper remains in the perforated container; iv) such acid solution is filtered, the graffiti and the agglutinant remain in the filter-paper and the acid solution remains in the filtrate; it can be reused in the process for a is few other times; e v) the graffiti and the agglutinant are then dried and weighed and they can be used in the manufacturing of new batteries.

A recovery method for waste lithium ion cell; CN1953269 (A); UNIV ZHEJIANG TECHNOLOGY

The invention relates to a method for recycling waste lithium battery. Wherein, it comprises that discharging the battery, separating anode, cathode and baffle film; breaking the anode, putting into N-methylpyrrol-idone solution, to be mixed at 50-100Deg. C; separating aluminum foil, filtering out anode active material, drying in vacuum, to obtain anode active product; grinding and mixing it with Li_2CO_3 uniformly; calcinating it in air or oxygen for 10-24 hours at high temperature; cooling and grinding to obtain LiCoO_2 . The invention can prepare cobalt oxalate, cobalt oxide and cobalt lithium with high quality, to be used in lithium battery, with stable quality. And it can effectively recycle cathode and copper foil, while the active component is burnt directly to avoid pollution.

Resource separation of waste lithium ion battery. CN1819326 (A); univ DONGNAN

The invention can make separation for all kinds of components in wasted Li-ion battery such as: case, electrolyte, anode material, cathode material, adhesive, copper foil, and aluminum foil. The process includes: breaking wasted batteries by mechanical process; separating metal case from others; washing out electrolyte using organic solvent, and filtering it from remaining solid; processing the remaining component where the electrolytes are removed using organic solvent to make all electrode active component eluted from current collector, and separated from diaphragm, copper foil, and aluminum foil. The solvent and adhesive can be reused.

Method of recovering valuable metal from lithium battery residue containing Co, Ni and Mn; TW200934879 (A); NIPPON MINING CO

The purpose of the present invention is to recover valuable metals such as Mn, Co, Ni and Li from ternary system lithium salts in lithium battery residues. The technical means of the invention resides in stirring and pickling lithium battery residues containing the lithium-acid metal salts(containing roughly equal amount of Co, Ni and Mn) with a hydrochloric acid solution of concentration of 250 g/l or more; or stirring and pickling with a sulfuric acid solution of concentration of 200 g/l or more while heating to 65to80 degrees Celcius; or stirring and pickling with a mixed solution that contains a sulfuric acid solution of concentration of 200 g/l or more and a hydrogen peroxide solution of concentration of 20 g/l or more; then solvent extracting the

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 66 de 70

pickled solution with an acidic extracting agent to extract 98% or more of three metals, i.e. Mn, Co and Ni and generating solutions containing respective metals, and then recovering valuable metals such as Mn, Co, Ni and Li from the solutions and the extracted remaining liquid that contains Li.

RECOVERY METHOD OF VALUABLE METAL FROM THE WASTE LITHIUM ION BATTERY AND THE SCRAP; KR20110062307 (A); JANG BONG YEONG

A method for recovering valuable metal from a waste lithium ion battery and scraps is provided to increase the recovery rate of CO by reducing the amount of CO coprecipitated with Mn. CONSTITUTION: A method for recovering valuable metal from a waste lithium ion battery and scraps is as follows. Leachate, in which metal is melted, is produced by adding a sulfuric acid solution to a waste lithium ion battery and scraps. Mn and Co are extracted to solvent by reacting organic solvents to the leachate. A solution with Mn and Co is separated from a solution with Mn and Li. The separated solutions are collected to each other. The sulfuric acid solution is produced by extracting Mn and Co from the collected solution with Mn and Co. Mn is filtered and is collected by adding an oxidation catalyst to the sulfuric acid solution.

METHOD FOR RECOVERING COBALT FROM WASTE LITHIUM ION BATTERY; KR20110056033 (A); KOREA INST GEOSCIENCE & MINERA

A method of recovering cobalt from a waste lithium ion battery is provided to recover high purity of cobalt by enhancing the removal of impurities and the recovery of cobalt. CONSTITUTION: A method of recovering cobalt from a waste lithium ion battery comprises next steps. Waste lithium ion battery powder is leached using sulfate reduction. After leaching using sulfate reduction, neutralization titration on leached solution is performed to remove impurities. After neutralization titration, oxidizer is added to remove Mn. The Mn removed solution is divided into solution and residue. Solvent leaching and reverse leaching on the divided solution are performed to recover cobalt.

METHOD FOR RECOVERING LITHIUM; JP2011094228 (A); DOWA ECO SYSTEM CO LTD

To provide a method for recovering lithium in which lithium can be efficiently recovered from lithium cobaltate as the positive electrode material of a lithium ion secondary battery, and the reutilization of the lithium ion secondary battery can be performed. ; SOLUTION: In the method for recovering lithium, a lithium oxide-containing roasted matter obtained by roasting a mixture obtained by mixing carbon of ≥ 1 pts.mass to 100 pts.mass of lithium cobaltate in air atmosphere, an oxidizing atmosphere or a reducing atmosphere is leached with water. Alternatively, in the method for recovering lithium, a lithium cobaltate-containing roasted matter obtained by roasting a mixture obtained by mixing carbon of ≥ 1 pts.mass to 100 pts.mass of lithium cobaltate at 500 to < 700 [deg.]C in an inert atmosphere is leached with water.

Method for recycling metal components from waste lithium ion batteries; CN101988156 (A); MI LU

The invention provides a method for recycling metal components from waste lithium ion batteries. The method comprises the steps of: crushing the waste lithium ion batteries into solid

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 67 de 70

powder, adding a mixed solution of diluted hydrochloric acid and diluted nitric acid after crushing so as to dissolve LiCoO_2 , Cu and Al in the solid powder, and then filtering; adding an alkaline substance into a solution obtained through filtering, controlling the pH value of the solution obtained through filtering, filtering to obtain Al(OH)_3 , then adding the alkaline substance into a solution obtained through filtering, controlling the pH value of the solution obtained through filtering, filtering to obtain Cu(OH)_2 , then adding the alkaline substance into a solution obtained through filtering, controlling the pH value of the solution obtained through filtering, and filtering to obtain Co(OH)_2 . In the method, by controlling the PH value range of the solution, the pure Co(OH)_2 , Cu(OH)_2 and Al(OH)_3 can be obtained through fractional precipitation. The method has the characteristics of simple process, less equipment investment, low recycle cost and high recycle efficiency, and cannot cause secondary pollution in the recycle process.

Technological method for treating waste containing cobalt and nickel and waste batteries; CN101967561 (A); WEIQING FANG

The invention discloses a technological method for treating waste containing cobalt and nickel and waste batteries, which comprises the following steps: (1) breaking and separating the recovered waste containing cobalt and nickel and waste batteries after heat treatment; (2) ball milling and acid dissolving the broken materials after breaking and separating to obtain a crude solution of nickel and cobalt; (3) carrying out chemical purification and purification by extraction on the crude solution of nickel and cobalt to obtain waste water, a lithium solution, an aluminum solution, a cadmium solution, a nickel solution, a copper solution, a high-purity cobalt and nickel solution and a high-purity cobalt solution; (4) obtaining cobalt sulfate crystals and nickel sulfate crystals by crystallization of the high-purity cobalt and nickel solution and the high-purity cobalt solution; (5) synthesizing the high-purity cobalt and nickel solution and the high-purity cobalt solution in a liquid phase to obtain nickel precursor and cobalt precursor; (6) obtaining nickel powder by high-temperature heat treatment of the nickel precursor; and (7) obtaining cobalt powder by high-temperature heat treatment of the cobalt precursor. The invention has the beneficial effects that the method is simple, has no pollution to the environment, can refine superfine cobalt powder and superfine nickel powder, and fully utilizes the waste.

Method for recovering lithium from waste lithium ion battery and waste pole piece; CN101942569 (A); HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO LTD

The invention discloses a method for recovering lithium from a waste lithium ion battery and a waste pole piece. The method comprises the following steps of: (1) crushing the waste lithium ion battery or the waste pole piece by using a crusher, placing the crushed material in a high-temperature furnace and removing an adhesive from the crushed material by thermal processing to obtain powder; (2) removing aluminum from the powder by dissolving the aluminum in sodium hydroxide solution and filtering the solution to obtain low-aluminum filter mud; (3) leaching the low-aluminum filter mud with acid and a reducing agent to obtain lixivium; (4) removing impurities such as iron, copper, aluminum and the like from the lixivium by a chemical method; (5) precipitating lithium in the lixivium with fluorine salt to obtain a lithium fluoride rough product; (6) washing the lithium fluoride rough product, filtering and drying to obtain a lithium fluoride product; and (7) returning filtrate obtained after the lithium fluoride rough product is washed to the step (3) for processing. By the method of the invention, the lithium

“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 68 de 70

fluoride product has purity of over 98.0 percent and the primary recovery rate of lithium is between 75 and 92 percent; and the method of the invention has the advantages of simple process, low cost, easy industrial production and high economic benefit.

Method for recovering cobalt and lithium from waste lithium ion batteries; CN101818251 (A); DAHUI WANG; SHENGQUAN ZHANG

The invention relates to a method for recovering cobalt and lithium from waste lithium ion batteries, which aims to prevent metals in waste lithium ion batteries from generating secondary waste gas pollution to the environment and lower the requirement on anticorrosion of equipment in the leaching process. The method comprises the following steps of: firstly, discharging and disassembling waste lithium ion batteries; carrying out alkali leaching and filtering treatment on waste positive plates to obtain LiCoO_2 powder; fully mixing the LiCoO_2 powder and the salts of alkali metals (sodium and potassium) in the mass ratio of 1:3-9, and then, roasting the mixture for 0.2-3 hours at the temperature of 500 DEG C-750 DEG C; leaching the roasted products with water for 5-30 minutes at the temperature of 40 DEG C-70 DEG C; depositing cobalt and lithium in the leaching solution to obtain cobalt oxalate and lithium carbonate; and adjusting components of the leaching waste solution with sulfuric acid, and carrying out crystallization treatment to obtain sodium bisulfate and potassium bisulfate, wherein the sodium bisulfate and the potassium bisulfate can be recycled in the roasting process.

Method for separating and recovering cobalt from waste lithium ion cell CN1688065 (A); UNIV WUHAN

This invention relates to a method for separating and recovering Co from the positive material lithium cobaltate of waste Li ionic batteries discharging of the battery to get a positive material containing lithium cobaltate to be annealed or dipped by an organic solvent to strip Al plates of the positive material to get a black solid material containing lithium cobaltate to be put under an acid condition and take H_2O_2 or $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ as the reducer to be heated and dissolved to get a solution with Co^{2+} and Li^+ , then take NaOH solution as the precipitant to transfer the iron Co^{2+} to $\text{Co}(\text{OH})_2$ to be deposited and filtered after settlement.

Production of Li_xCoO_2 from recovering waste lithium ionic battery CN1747224 (A); UNIV TIANJIN

The method includes following steps: cut off batteries; separate anode materials, and cut the anode material into pieces; the anode pieces are steeped into N-Methyl-2-Pyrrolidone liquor, and are heated to separate activating material LiCoO_2 , and then acquire black powder. The black powder is putted into nitric acid solution or spirit of salt, and after filtering the nitric acid solution or chloride solution containing Co^{2+} , Li^+ ion is acquired. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is added into Co^{2+} , Li^+ ion acidic solution, and meanwhile add surfactant; LiOH is added into suspension to adjust concentration of Li^+ in suspension; the suspension is filtered and dried, then is sintered at 600-900 Deg C. to acquire Li_xCoO_2 powder.

Method for processing scrap containing one or more alloys that react to form hydrides, to enable recycling. WO9705293 (A1)/ FR2737344 (A1)/ EP0842304 (B1)/ AT179216. SNAM

A method for processing scrap to enable recycling thereof. Said scrap is produced during the manufacture of nickel/metal hydride batteries, or consists of used nickel/metal hydride batteries, **“Estudio de viabilidad previo al diseño de un esquema de logística, tratamiento y reciclado de baterías de vehículos eléctricos e híbridos al fin de su vida útil” – REF. TSI-020100-2011-457**

ANEXO 1 – Estudio del Estado del Arte

Página 69 de 70

and contains one or more alloys that react to form hydrides. The method comprises (a) a spraying step carried out in a surfactant aqueous medium under conditions that cause detexturing and dispersion of the suspension; (b) a suspension sedimentation step for separating out the solid phase; (c) a series of cycles that each comprise stirring the solid phase in the presence of water and a surfactant, in particular while exposing it to ultrasonic vibration, followed by sedimentation; and (d) a final step of washing and drying the particulate solid phase resulting from the cycles in (c). Substantially intact alloys that react to form hydrides and can be recycled directly in the manufacture of batteries may thus be recovered.