

Diseño de un proceso para la extracción y lavado de un material carbonoso recuperado a partir de residuos electrónicos

Johnn Alexander Contreras Navarro

Trabajo de grado para optar título de Ingeniero Metalúrgico

Director:

Oscar Andrés Vargas Ceballos

Doctor en Química

Codirector

Pedro Luis Delvasto Angarita

Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Industrial De Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2020

### **Dedicatoria**

*Con todo mi amor, dedico este trabajo a mis padres Juan Contreras y María Navarro, por la confianza y el apoyo incondicional en el transcurso de la carrera. A ellos por ser el pilar principal de este nuevo logro.*

*A mis hermanos Ingrid Contreras y Juan Contreras, quienes me incentivaron de muchas formas para nunca decaer y triunfar en mi camino.*

*A mi novia Silvia Manrique, por el amor brindado, por hacerme soñar e impulsarme a lograr metas personales.*

*A las familias Manrique Flórez y Flórez Tapias, por brindarme de su apoyo y motivación en este logro personal.*

*A mis amigos y colegas, Mauricio Macareo y Daniela Estupiñán, por su apoyo y amistad en estos últimos dos años de mi carrera.*

### **Agradecimientos**

Al profesor Oscar Andrés Vargas Ceballos, por su tiempo, oportunidad, chistes y dedicación durante el transcurso del desarrollo de este proyecto de grado.

Al profesor Pedro Luis Delvasto Angarita, por su tiempo y comprensión en el transcurso de la carrera, quien me enseñó que en la vida puede haber tres oportunidades.

A mi compañera Aylin Martínez, por formar parte del proceso inicial para la obtención del material, dedicando de su tiempo y apoyo.

Al personal técnico de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por su conocimiento y tiempo brindado a la hora de desarrollar parte de este proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander, por brindarnos el espacio y la oportunidad para desarrollarnos como ingenieros competentes.

A mis familiares y amigos, que de una u otra forma aportaron al proceso de mi formación.

## Contenido

	Pág.
Introducción .....	11
1. Objetivos .....	12
1.1 Objetivo general.....	12
1.2 Objetivos específicos .....	12
2. Marco Referencial.....	13
2.1. Generalidades de las baterías Li-Ion.....	13
2.2. Material anódico .....	15
2.3. Reciclaje de baterías Li-Ion .....	16
2.4. Técnicas de reciclaje .....	17
2.5. Futuro avance de las baterías .....	18
2.6. Valor comercial.....	19
3. Metodología .....	20
4. Resultados .....	22
4.1. Clasificación por etapas .....	22
4.2. Dimensionamiento de equipos.....	26
4.3. Alternativas de limpieza del material recuperado.....	29
5. Conclusiones .....	35
Referencias Bibliográfica.....	36
Apéndices.....	41

**Lista de tablas**

	Pág.
Tabla 1 Datos geométricos de batería L1103450A+pc .....	26
Tabla 2 Tabla Cantidad de materiales requeridos por semana .....	27

## Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Tipos y composición de baterías Li-Ion. a) Cilíndricas; b) cónicas; c) prismáticas; y d) delgadas y planas.....	14
Figura 2. Comparación de los diferentes tipos de baterías. ....	15
Figura 3. Estimado de recursos de baterías al final de vida útil. ....	19
Figura 4. Elaboración experimental, a) recolección y clasificación, b) eliminación de etiquetas, c) descarga en NaCl, d) desensamble manual, e) clasificación de ánodo y cátodo; y f) trituración. ....	22
Figura 5. Diagrama de bloques para la obtención del material carbonoso. ....	23
Figura 6. Curvas de descarga de baterías Li-Ion en soluciones acuosas con diferentes concentraciones.....	24
Figura 7. Representación esquemática trituradora de cuchillas.....	25
Figura 8. Diagrama de flujo del proceso.....	30
Figura 9. a) Espectroscopía Raman y b) Estabilidad cíclica.....	31
Figura 10. a) Espectroscopía Raman y b) Capacidad vs Número de ciclos. ....	32
Figura 11. a) Espectroscopía Raman, b) Análisis termogravimétrico (TGA) y c) Contenido de Li, Fe y P en SG y RG. ....	33
Figura 12. a) Estabilidad cíclica y b) Estabilidad cíclica de celdas completas LiFePO <sub>4</sub> / CG y LiFePO <sub>4</sub> / RG entre 3,0 y 3,7 V. ....	34
Figura 13. Capacidad de reciclaje de baterías gastadas. ....	41

Figura 14. Esquema de proceso pirometalúrgico-hidrometalúrgico.....	41
Figura 15. Estimación anual de China en producción de VE y baterías residuales.....	42
Figura 16. Usos generales del grafito. ....	42

**Lista de Apéndices**

	Pág.
Apéndice A. Figuras 13, 14, 15 y 16 .....	41
Apéndice B. Determinación de porcentaje de recuperación de grafito .....	43
Apéndice C. Determinación de materiales a requerir semanalmente .....	44
Apéndice D. Volumen de diseño y dimensiones de tanque descarga.....	45
Apéndice E. Volumen de diseño y dimensiones de tanque aguas residuales .....	47
Apéndice F. Potencia de conminución.....	48
Apéndice G. Determinación de volumen de tamiz .....	50

## Resumen

**Título:** Diseño de un proceso para la extracción y lavado de un material carbonoso recuperado a partir de residuos electrónicos\*

**Autor:** Contreras Navarro Johnn Alexander\*\*

**Palabras clave:** Baterías Li-Ion, Diseño, Descarga, Desensamble, Grafito Recuperado.

### Descripción:

La masificación de los dispositivos electrónicos, así como el avance en la industria automotriz, han hecho que el consumo de las baterías Li-Ion vaya en aumento, por ende, el consumo de recursos necesarios para su fabricación ha generado un decrecimiento importante en las reservas de estos materiales. Estas baterías contienen, generalmente,  $\text{LiCoO}_2$  como cátodo y grafito como ánodo. Normalmente se presta mayor atención a los materiales del cátodo, debido a su valor metálico, no obstante, el grafito y los derivados de éste, cuentan con importantes aplicaciones, por lo que merece la pena su recuperación. En la actualidad se desecha una gran cantidad de baterías usadas, por lo que la recuperación de estos residuos podría presentar un nicho económico importante. Bajas tasas de recuperación representarían el aumento de costos para la obtención y fabricación. El presente trabajo de grado plantea un diseño del proceso a escala piloto para la extracción del material carbonoso de baterías Li-ion desechadas, determinando a partir de la literatura, un proceso de obtención amigable con el medio ambiente y a su vez, las diferentes etapas de recuperación. Además, se dimensionan los diferentes equipos a requerir para llevar a cabo el proceso, como una posible aplicación de este material recuperado.

---

\*Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Oscar Andrés Vargas Ceballos, Doctor en Química. Codirector: Pedro Luis Delvasto Angarita, Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales.

## Abstract

**Title:** Design of a process for the extraction and washing of a carbonous material recovered from electronic waste\*

**Author:** Contreras Navarro Johnn Alexander\*\*

**Key words:** Li-Ion Batteries, Design, Discharge, Disassembly, Recovered Graphite

### Description:

The mass production of electronic devices, as well as, the advance in the automotive industry have caused the consumption of Li-Ion batteries to increase, therefore, the consumption of the necessary resources for their manufacture has generated a significant decrease in reserves of these materials. These batteries, generally, contain LiCoO<sub>2</sub> as the cathode and graphite as the anode. Normally, more attention is paid to the cathode materials, due to their metallic value, however, graphite and its derivatives have important applications, so it is worth their recovery. Currently, a large quantity of depleted batteries is disposed, so the recovery of this waste could present an important economic niche. Low recovery rates would represent increased procurement and manufacturing costs. The present work proposes a design of the pilot-scale process for the extraction of carbonaceous material from discarded Li-ion batteries, determining from the literature, an environmentally friendly and in turn, the different stages of Recovery. In addition, the different equipment required to carry out the process is dimensioned, as a possible application of this recovered material.

---

\* Degree work

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Oscar Andrés Vargas Ceballos, PhD in Chemistry. Co-director: Pedro Luis Delvasto Angarita, PhD in Materials Science and Technology.

## Introducción

El auge actual de los dispositivos electrónicos hace que cada año se incremente la generación de residuos electrónicos, causando grandes problemas, inicialmente por la explotación minera para la obtención de los materiales de interés para su producción, como la contaminación de cuencas acuíferas y suelos debido a la irregularidad de suministro de los residuos (Delvasto et al., 2015). Estos dispositivos emplean baterías Li-Ion para garantizar su operatividad. En el año 2016, Australia reportó que se recicló un 2% de baterías Li-ion para reciclaje fuera del país, la totalidad generada en ese año fue de 3300 toneladas (King & Boxall, 2019). -Randell (citado en (King & Boxall, 2019)), pronosticó que el aumento de residuos iba a ser mayor para 2036, entre 100000 y 180000 toneladas. Normalmente se presta mayor atención a los materiales del cátodo, debido a su valor metálico, no obstante, los materiales carbonosos, particularmente el grafito y los derivados de éste, cuentan con importantes aplicaciones, por lo que merece la pena su recuperación. El consumo de este material carbonoso, especialmente grafito, ha aumentado constantemente entre 2013 y 2018, entre los años 2014 y 2016 su consumo decreció un 39% y continuó disminuyendo hasta 2016; sin embargo, entre los años 2017 y 2018 el consumo aumentó un 54% y 5%, respectivamente (Ore et al., 2019). La reserva global de grafito es de 300 millones de toneladas y la producción minera de 930 mil toneladas para el año 2018, de los cuales del 3% al 4% están dirigidos a la industria de baterías de Li-ion (Ore et al., 2019; Zubi et al., 2018). En este sentido, el presente trabajo tiene por finalidad el diseño de un proceso a escala piloto amigable con el medio ambiente, para la extracción de este material, el planteamiento de las diferentes etapas de recuperación y dimensionamiento de los equipos necesarios para llevar a cabo las etapas del proceso, con el objeto de establecer posibles usos posteriores para este material recuperado.

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo general**

Diseñar un proceso a escala piloto para extraer el material carbonoso de los ánodos de baterías Li-ion desechadas para una posterior aplicación.

### **1.2 Objetivos específicos**

Determinar, a partir de la literatura científica, un proceso de obtención de material carbonoso libre de impurezas, amigable con el medio ambiente.

Plantear las diferentes etapas de recuperación y posibles aplicaciones.

Dimensionar los equipos necesarios para llevar a cabo las diferentes etapas del proceso.

## 2. Marco Referencial

### 2.1. Generalidades de las baterías Li-Ion

Las baterías de Li-ion comprenden un conjunto de celdas que emplean compuestos de intercalación de litio desde materiales positivos a negativos (Linden & Reddy, 2002). Esto implica la existencia de dos electrodos, los iones de litio presentan un movimiento de vaivén durante el proceso de carga y descarga, mientras que los electrones realizan el mismo proceso a través del circuito externo. Este proceso se conoce con el término de “silla mecedora” o “rocking-chair” (Cabello & Coello, 1999; Linden & Reddy, 2002). La energía eléctrica liberada se da por la transformación directa de su energía química, es decir, por reacciones de óxido-reducción generadas en su interior, en este caso por el material del cátodo, generalmente,  $\text{LiCoO}_2$ , donde la extracción de cationes  $\text{Li}^+$ , generan la oxidación del metal trivalente a un estado de oxidación intermedio y la inclusión del  $\text{Li}^+$ , genera la reducción del metal a su estado inicial (Cabello & Coello, 1999).

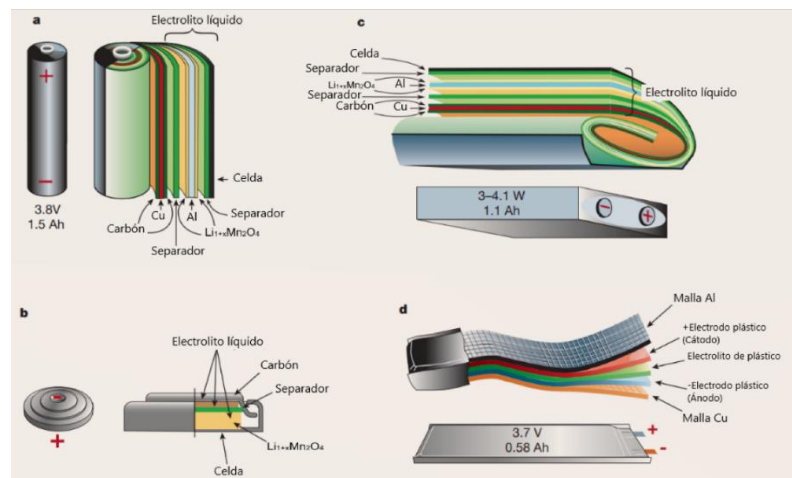
De los diversos tipos de acumuladores de energía eléctrica los más utilizados en la actualidad son las baterías de Li-ion, ya que estas ofrecen alta densidad de energía (Zubi et al., 2018), versatilidad de tamaño, sin efecto memoria y presenta una pérdida mínima de carga en reposo (Linden & Reddy, 2002).

Los principales elementos que conforman este tipo de baterías son un electrodo positivo, que típicamente está formado por un óxido mixto de litio con metales de transición depositado en una lámina de aluminio, mientras que el electro negativo o ánodo, está formado usualmente por carbón gráfico, depositado en un colector de corriente de cobre (Linden & Reddy, 2002), los dos materiales son mezclados con aditivos que mejoren la conductividad eléctrica, como el negro de

humo, y que aglomeren las partículas del material activo, como el PVDF (polifluoruro de vinilideno). Entre los dos electrodos se ubica un separador en el cual está impregnado el electrolito, generalmente es una sal de litio como LiPF<sub>6</sub> (hexafluoruro fosfato de litio) disuelta en solventes orgánicos (carbonato de etilo, carbonato de dimetilo son los más usados); posteriormente, son enrollados como celdas cilíndricas, cónicas, delgadas y planas, o prismáticas, y encerrados en una película laminada como se observa en la Figura 1.

### Figura 1.

*Tipos y composición de baterías Li-Ion. a) Cilíndricas; b) cónicas; c) prismáticas; y d) delgadas y planas*



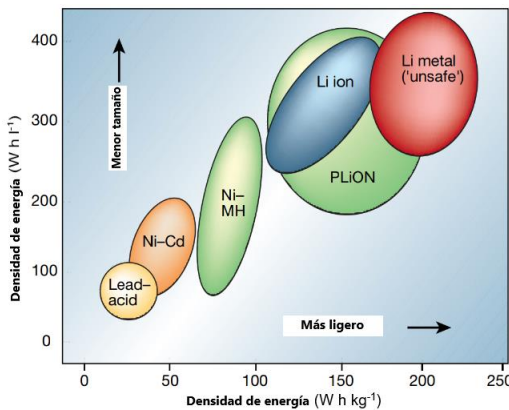
Nota: Adaptado de (Tarascon & Armand, 2010)

Las baterías de litio-ion han estado presentes en el avance tecnológico, debido a las ventajas que este tipo de celdas ofrece con respecto a las demás (ver Figura 2), ya que puede conservar una alta potencia específica y alta energía específica, debido al menor peso de sus materiales (Luo et

al., 2015; Zubi et al., 2018). El aumento de uso de esta tecnología han venido creciendo en un 23% para celdas Ni-Cd, 14% para Ni-hidruro metálico y 63% para Li-ion (Tarascon & Armand, 2010).

## Figura 2.

*Comparación de los diferentes tipos de baterías.*



Nota: Adaptado de (Tarascon & Armand, 2010)

## 2.2. Material anódico

Existe gran variedad de materiales carbonosos, las primeras baterías fabricadas fueron a base de coque de petróleo, estas baterías presentaban un tiempo de vida útil corto y poco estable, ya que requería de adición de electrolitos a base de carbonato de propileno (PC) para evitar una reacción no deseada.

Los materiales a base de coque de petróleo ofrecían una buena capacidad de 180 mAh/g. Recientemente, se utilizan diversos tipos de carbono para electrodos negativos como el grafito natural, disponible a muy bajo costo con una capacidad de 372 mAh/g (Cuesta, 2013), mientras que otros utilizan carbones duros, ya que ofrecen capacidades más altas de lo posible con materiales

grafíticos (Linden & Reddy, 2002). Además, la estructura laminar favorece la intercalación de iones litio (Cuesta, 2013). Finalmente, la presencia de determinadas impurezas o átomos que sustituyan de manera parcial o controlada al carbono en el sólido, condiciona el rendimiento del electrodo de carbón (Cabello & Coello, 1999).

### **2.3. Reciclaje de baterías Li-Ion**

La importancia del reciclaje de baterías radica en dos aspectos: mitigar los grandes impactos ambientales en la extracción de los materiales que conforman el cátodo y el ánodo, y dar valor agregado al residuo generado, buscando reutilizarlos nuevamente en las baterías o dándole nuevos usos.

Basado en esto, la recuperación se da mayormente para el cátodo debido a su contenido metálico, encontrando diferentes formas de extracción tanto hidrometalúrgicas como pirometalúrgicas. El proceso hidrometalúrgico es el más eficiente en comparación al proceso pirometalúrgico, ya que la recuperación del litio es más fácil en comparación con el proceso pirometalúrgico, en este la tasa de recuperación es muy baja, ya que componentes como plásticos, carbón, metales como el litio o manganeso, se pierden en el proceso a través de la escoria, la cual posteriormente necesita de un proceso hidrometalúrgico para la recuperación de esos materiales (Ekberg & Petranikova, 2015; Gaines et al., 2018).

En la actualidad se desecha una gran cantidad de pilas usadas, por lo que la recuperación de residuos puede ser importante, como la recuperación de grafito a partir de los ánodos. De acuerdo al Apéndice A, Figura 13, se puede evidenciar la gran producción de residuos electrónicos, donde la capacidad de reciclaje es aproximadamente de 98 toneladas métricas, siendo este valor muy bajo

acorde a la cantidad de residuos disponibles, lo cual genera una pérdida de material valioso y a su vez, la pérdida de un nicho económico importante (Mayyas et al., 2019; Ore et al., 2019).

#### **2.4. Técnicas de reciclaje**

Dentro de los procesos de recuperación y como se hizo mención anteriormente *“la recuperación se da mayormente para el cátodo debido a su contenido metálico, encontrando diferentes formas de extracción tanto hidrometalúrgicas como pirometalúrgicas”*, donde se observa en la mayor parte de sus etapas la recuperación de materiales como Co, Ni, Al, Cu, Fe y Li (An, 2019), ignorando la recuperación del grafito u obteniéndolo como un residuo que puede tener posterior aplicación, o no.

En el proceso de recuperación pirometalúrgico, las baterías se depositan en un horno de cuba, donde el carbono y el aluminio se oxida en la zona de fusión (1200-1450 °C), consumiéndose al final del proceso el material carbonoso y obteniendo una aleación de níquel, cobalto, cobre y hierro, donde el 35% de su peso corresponde a cobalto y níquel (Pinegar & Smith, 2019). Como se observa en el Apéndice A, Figura 14, este proceso requiere un posterior lixiviado, generando un proceso no viable económicamente.

En los procesos hidrometalúrgicos, siendo los más económicos debido a los equipos a utilizar, presenta corrientes de metales de interés como recuperación del grafito, siendo un proceso viable y ambientalmente. La mayoría de tecnologías para la recuperación de materiales presentes en baterías litio-ion actualmente se está desarrollando por medio de procesos hidrometalúrgicos (Xu et al., 2008).

## 2.5. Futuro avance de las baterías

El incremento de equipos móviles, vehículos eléctricos, tablets, entre otros; seguirá en aumento con el pasar de los años, aumentando la alta demanda de recursos a utilizar para la creación y fabricación tanto de nuevas tecnologías, como de futuras fuentes de energía para el almacenamiento y utilización en el diario vivir.

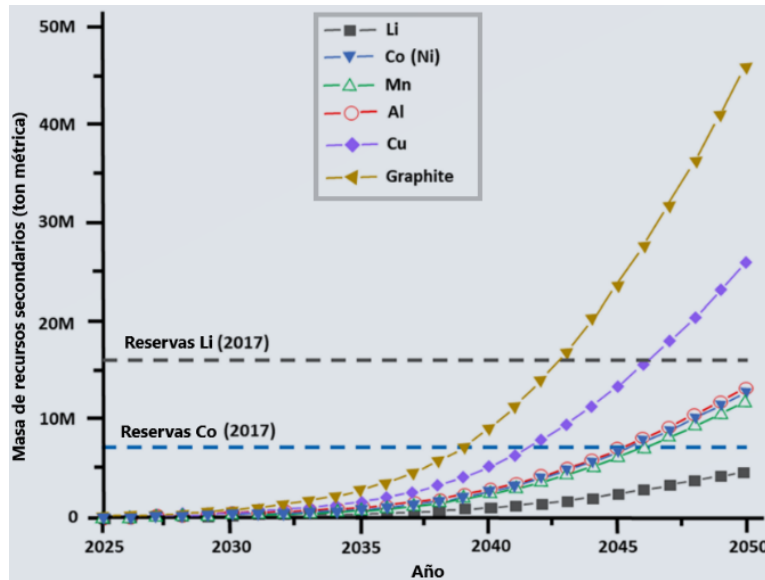
Se aspira que el aumento de ventas de vehículos eléctricos (VE) para el 2040 sea de 54 millones de vehículos, comparado con la demanda actual de 1.7 millones debido a la baja de los precios de las baterías (McKerracher et al., 2020). Además, cabe destacar que este aumento de VE (sin contar el aumento de otros dispositivos) trae consigo al futuro un aumento de baterías desechadas como se representa en el Apéndice A, Figura 15.

Actualmente el mundo tiene una gran reserva de materiales, pero con el pasar de los años, estos recursos serán cada vez más escasos, siendo en la actualidad la del carbono en el mundo de 300 millones de toneladas métricas, valor que irá decreciendo con la alta demanda de nuevas baterías y estando gran parte de este recurso dentro de la sociedad, siendo de aproximadamente 800 millones de toneladas de grafito recuperable (Ore et al., 2019).

En la Figura 3 se pronóstica el total de recursos disponibles que se pueden recuperar de las baterías al finalizar su ciclo de vida útil para el año 2050, siendo la del grafito de unos 45 millones de toneladas métricas, basado en el reciclaje de baterías litio-ion tipo Ni-Mn-Co (cátodo) y ánodo de grafito (An, 2019).

**Figura 3.**

*Estimado de recursos de baterías al final de vida útil.*



Nota: Adaptado de (An, 2019)

## 2.6. Valor comercial

El consumo mundial de grafito ha venido aumentando desde el año 2013, sin embargo, han existido fluctuaciones estando en el punto más alto para el año 2015 en los Estados Unidos y disminuyendo en un 39% hasta el 2016 (Ore et al., 2019). Además, durante el periodo 2017-2018, el aumento fue significativo, rondando los 54% y 59% respectivamente, pero para el 2019 el consumo disminuyó nuevamente un 14%. Durante el 2019, la mayor producción de grafito en el mundo fue dominada por China, produciendo más del 60% de grafito; produciendo 693 mil toneladas para el año 2018 y 700 mil toneladas en el año 2019 (United States Geological Survey (USGS), 2020).

En el Apéndice A, Figura 15, se observa un uso general del grafito (datos del 2017) alrededor de todas sus aplicaciones, destacando un 10% de este para la creación de ánodos de baterías y dando mayor importancia al uso en refractarios, fundiciones y crisoles con un 40%. Cabe destacar que, a pesar del avance constante y el futuro de las energías renovables, el grafito no es mayoritariamente destinado a la creación de ánodos de baterías litio-ion, siendo una fuente de almacenamiento estable en la actualidad (Villar & Gonzalo, 2019).

En base a esto, los precios de este material carbonoso han venido variando los últimos cinco años, teniendo un precio a día de hoy (08/06/20) de 430 USD/tonelada de grafito escama (laminar) 94% C, -100 mesh; comparado al precio de 460 USD/tonelada que presentó en el mes de Julio, esto debido al exceso de oferta que presenta el material. Además, para el grafito esférico 99.95% C, 15 micrones, su precio ronda entre 2200-2350 USD/tonelada; donde este último es poco utilizado y se espera en un futuro sea altamente demandado en el sector de VE (Radford et al., 2020). En el mercado colombiano, el precio en boca de mina no tratado, estipulado para la anualidad 2020-2021 del grafito fue de 38.047,33 pesos/tonelada (UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA. Resolución 000100 (31, Marzo, 2020) Por La Cual Se Determina El Precio Base Para La Liquidación de Regalías de Minerales No Metálicos, Para La Anualidad 2020-2021, 2020).

### **3. Metodología**

A continuación, se planteará el proceso llevado a cabo de manera experimental para la obtención del material carbonoso presente en baterías desgastadas litio-ion. En la Figura 4, se observa una serie de etapas que se tuvieron en cuenta a la hora de realizar la descarga y obtención del material. En la Figura 4 a, se recolecta y clasifica una cierta cantidad de baterías desgastadas de

celulares móviles (3323,62 gr) tipo prismáticas de diferentes marcas (Nokia, Apple, Huawei, Samsung, entre otras), donde posteriormente son limpiadas de cualquier residuo superficial como etiquetas (Figura 4 b). Tras realizar estos pasos, se procede a realizar un corte en la celda de aluminio donde se encuentran almacenados el cátodo, ánodo y material separador; para posteriormente, sean sumergidas en una solución de NaCl donde se realizaría la descarga de estas baterías, teniendo en cuenta la descarga de 3 baterías por cada litro de solución (Figura 4 c). El tiempo de residencia de las baterías en la solución fue de aproximadamente 6 horas, al finalizar dicho tiempo, se llevaron a un horno de secado por un aproximado de 24 horas.

Tras obtener las baterías secas y descargadas, se procede a realizar la abertura completa de la celda de aluminio (Figura 4 d), con el fin de obtener los diversos componentes internos para su posterior clasificación (Figura 4 e). Realizado el proceso de clasificación de componentes, se obtiene el ánodo, que será triturado en un molino de cuchillas para la obtención de un material carbonoso fino (Figura 4 f), el cual fue clasificado mediante un proceso de cribado para la eliminación de partículas de Cu mayores a 0.212 mm (Malla ASTM #70).

Para la determinación de las alternativas de limpieza del material carbonoso, se basará en la literatura bibliográfica, donde se planteará diferentes métodos de lavado del material y se analizará cada uno de los resultados obtenidos. Además, se planteará las distintas aplicaciones obtenidas para este material recuperado.

**Figura 4.**

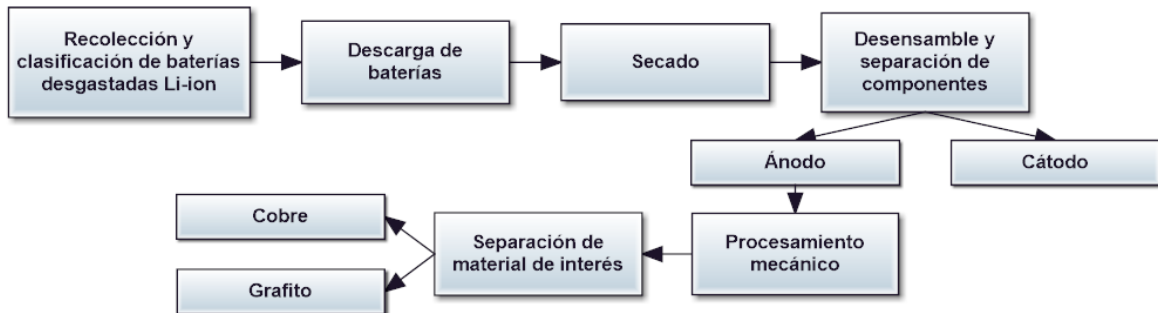
*Elaboración experimental, a) recolección y clasificación, b) eliminación de etiquetas, c) descarga en NaCl, d) desensamble manual, e) clasificación de ánodo y cátodo; y f) trituración.*

**4. Resultados****4.1. Clasificación por etapas**

En la Figura 5, se plantea un diagrama de bloques para un proceso por etapas acorde a los procedimientos realizados en el marco metodológico y en referencias bibliográficas.

**Figura 5.**

*Diagrama de bloques para la obtención del material carbonoso.*



*Etapa 1: Recolección y clasificación de baterías desgastadas Li-ion.* Usualmente, las baterías recolectadas estarán mezcladas por todos los tipos presentes en el mercado, debido a la baja dedicación a la hora de clasificar estos desechos. Por ende, se requerirá de un proceso manual, donde operarios realicen la respectiva clasificación en diferentes contenedores, aumentando así mismo el costo del proceso.

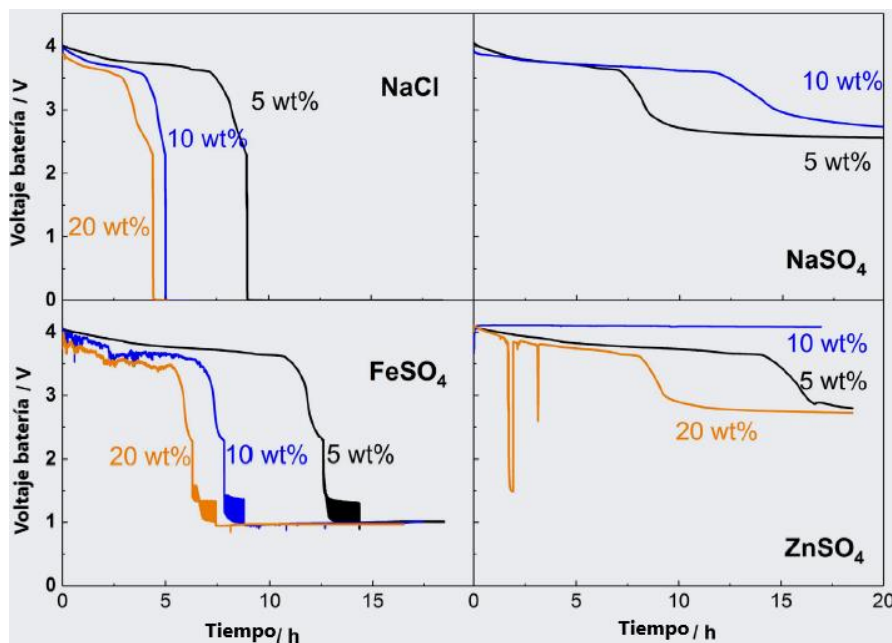
*Etapa 2: Descarga de baterías.* Como se hizo mención en el capítulo 2.1. *Generalidades de las baterías Li-Ion, Figura 1*; la estructura de las baterías es similar en todas, compuestas por un ánodo, cátodo, un separador, electrolito y una capa de protección. Debido a que no se sabe si las baterías recolectadas están totalmente descargadas, al realizar una trituration no controlada, existe el riesgo de generar un cortocircuito, liberando cualquier energía química almacenada. Esta liberación de energía puede provocar un aumento brusco de temperatura, desprendimiento de gas, incendios o explosiones; debido a la reactividad de sus componentes. Para minimizar estos riesgos, diversos autores han planteado opciones de enfriamiento por nitrógeno líquido antes de ser trituradas o el procesamiento de las baterías en atmósfera inerte, ya sea al vacío o mediante la

presencia de gases como Ar o CO<sub>2</sub>. Una sugerencia al proceso de descarga en grandes volúmenes y más económico ha sido la introducción de estas baterías en soluciones salinas, disminuyendo todo efecto de corto circuito (Ojanen et al., 2018).

En la Figura 6, se pueden observar distintas concentraciones salinas para la descarga de baterías, donde el menor tiempo y descarga total se da para soluciones de NaCl. Además, a mayor concentración de NaCl presente en la solución, la velocidad de descarga es mucho mayor, siendo para un 20%, un 75% más rápida en comparación a la del 5%. (Ojanen et al., 2018).

### Figura 6.

*Curvas de descarga de baterías Li-Ion en soluciones acuosas con diferentes concentraciones.*



Nota: Adaptado de (Ojanen et al., 2018)

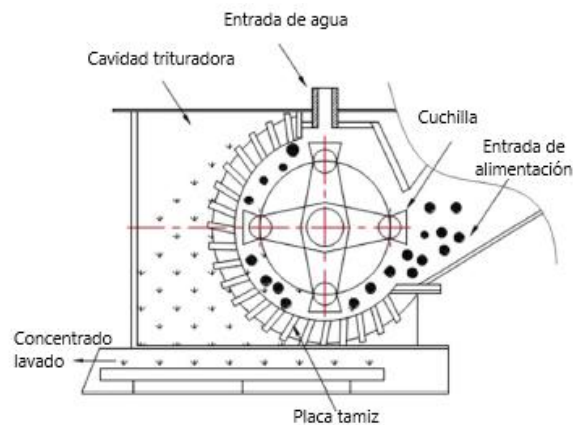
*Etapa 3: Secado.* Las baterías retiradas de los tanques de descarga, serán secadas en un horno o estufa, facilitando la manipulación a la hora de realizar el desensamble.

*Etapa 4: Desensamble y separación de componentes.* Realizado el proceso de descarga, se requerirá de otro proceso manual, donde operarios se encargarán de desensamblar las baterías, retirando el recubrimiento externo y posterior a esto, la respectiva clasificación de ánodo, cátodo y material separador, depositando cada uno de estos en diferentes contenedores.

*Etapa 5: Procesamiento mecánico del ánodo.* El equipo de trituración de cuchillas se representa esquemáticamente en la Figura 7, donde estas cuchillas están unidas a unos brazos que giran, permitiendo un movimiento libre y una interacción directa con el material de alimentación que entra a la cámara del equipo. Esta trituración puede darse de manera seca o húmeda, destacando una trituración selectiva para ambos casos en baterías Li-Ion, pero más rigurosa en la seca, ya que los materiales se pueden desprender completamente, concentrando una fracción fina y en una estructura suelta, creando una condición favorable para el reciclaje (T. Zhang et al., 2013).

### Figura 7.

*Representación esquemática trituradora de cuchillas.*



Nota: Adaptado de (T. Zhang et al., 2013)

*Etapa 6: Separación de material de interés.* En esta etapa de separación, se usará un equipo de cribado, con el fin de realizar una separación selectiva para la obtención de grafito libre de restos de cobre, que serán posteriormente almacenados. De esta forma se obtendrá un material fino y en condiciones para su posterior proceso.

#### 4.2. Dimensionamiento de equipos

De acuerdo con los datos obtenidos en el ámbito experimental, tras la recolección de 3323,62 g de baterías y una obtención de 483,4 g de grafito, se determinó un porcentaje de recuperación de grafito del 14,55% (ver Apéndice B), siendo este material particulado inferior a pasante malla ASTM #70 (<0,212 mm). De acuerdo a este valor obtenido, se dimensiona los equipos requeridos y el valor aproximado total de material a obtener, para una batería prismática Li-ion modelo L1103450A+pc del catálogo de la empresa Baterías y Pilas Industriales (Industriales, n.d.) (BPI). En la Tabla 1, se plasman datos importantes de dicha batería para el desarrollo de este capítulo.

**Tabla 1**

*Datos geométricos de batería L1103450A+pc*

<b>Espesor (mm)</b>	<b>10,5</b>
<b>Largo (mm)</b>	34
<b>Ancho (mm)</b>	50
<b>Peso (kg)</b>	0,036
<b>Volumen (cm<sup>3</sup>)</b>	17,85

Nota: Información tomada de (Industriales, n.d.)

De acuerdo a la empresa Ly-Cicle Technology (Technology, n.d.), plantean a escala piloto, un total de capacidad anual de 5 toneladas corta por año. Con base a este dato y a los plasmados en la Tabla 1, anteriormente mencionada, se realizan los cálculos respectivos para la determinación de materiales a requerir semanalmente (ver Apéndice C). Los valores obtenidos se observan en la Tabla 2.

**Tabla 2**

*Cantidad de materiales requeridos por semana*

<b>Peso baterías (kg)</b>	<b>87,23</b>
<b>Número de baterías</b>	2423
<b>Volumen de baterías (L)</b>	43,25
<b>H<sub>2</sub>O (L)</b>	807,7
<b>NaCl (kg)</b>	162
<b>Volumen total (H<sub>2</sub>O+baterías) (L)</b>	850,9
<b>Grafito recuperado (kg)</b>	12,69

*Tanque de descarga:* La determinación de este equipo, requiere de ciertos parámetros para su dimensionamiento, los cuales son el volumen de diseño y la relación de diámetro/altura, siendo esta de 1,75 (Barcelona, n.d.). Con base a esto, se determina el volumen total que se ocupará por lote, siendo de 121,56 L, como a su vez el volumen de diseño requerido, siendo de 139,79 L (ver Apéndice D). De esta forma, se determina el tiempo total del proceso por lote, equivalente a 18 h y el uso de un tanque cuyas dimensiones son de 68 cm de diámetro y 39 cm de alto (ver Apéndice D).

*Tanque de almacenamiento aguas residuales:* Se contará con el apoyo de una empresa encargada en el tratamiento de aguas residuales, de este modo, la recolección se realizará cada 2

semanas. De acuerdo con lo realizado en *Tanque de descarga*, se realiza el mismo procedimiento para la determinación del volumen de diseño y sus dimensiones, teniendo en cuenta que el volumen de agua requerida para el almacenamiento es de 1615,4 L (ver Apéndice E). De igual manera, se determina el volumen de diseño equivalente a 1857,71 L, cuyo tanque tiene por dimensiones 161 cm de diámetro y 92 cm de altura (ver Apéndice E).

*Secador:* Debido a que el volumen de baterías que ingresa al proceso de descarga no varía, se procede a ubicar las baterías descargadas en un secador tipo batch. Según Walas, entre otros (Couper et al., 2005), manifiestan que en procesos a escala menor de producción, es ideal utilizar este tipo de secadores. Estas baterías vendrán con un porcentaje de humedad del 5% (según datos experimentales) y conocido el volumen de baterías a procesar por lote, siendo de 6,18 L (ver Apéndice D), se plantea el volumen interno mínimo requerido. Dicho secador trabajará a una temperatura de 40 °C por un tiempo total de 15 h (CARDENAS, 2016). Este proceso ocurrirá en estado estacionario no continuo.

*Molino de corte:* Se utilizará una trituradora giratoria o molino de corte que es comúnmente utilizado en la conminución de materiales pequeños y delgados (Couper et al., 2005). Este proceso se realizará como proceso continuo, en estado estacionario. Se determina la potencia para la conminución de 30,71 kg, estimando un valor de 0,032 kW ya que este valor no aplica para este tipo de molinos (ver Apéndice F). De acuerdo a la base de datos de la empresa Retsch para la trituración de alambres de Cu con un molino SM 2000 (Retsch, n.d.) (planteada una similitud con respecto a las láminas de Cu recolectadas del proceso de desensamble), partiendo de un flujo de

molienda de 0,6 kg/h a 750 rpm, se determina el tiempo requerido por lote, siendo de 7,3 h (ver Apéndice F).

*Cribado:* Tras realizar el proceso de trituración, se determina mediante la cantidad de material a procesar el volumen requerido de tamiz por lote, siendo de 364,22 cm<sup>3</sup> para el procesado de 4,38 kg por lote(ver Apéndice G). Acorde a los cálculos realizados en el Apéndice C, se establece la cantidad de grafito recuperado semanalmente después de ser tamizado (pasante malla ASTM #70), siendo de 12,69 kg; dando una recuperación por lote de aproximadamente 1,8 kg, partiendo de 12,46 kg de baterías tratadas por lote (El valor obtenido de recuperación está dado en base al porcentaje hallado de manera experimental, siendo del 14,55%).

*Diagrama de flujo del proceso:* Realizado el proceso de dimensionamiento de equipos, se plantea en la Figura 8, un diagrama de flujo acorde a los equipos dimensionados.

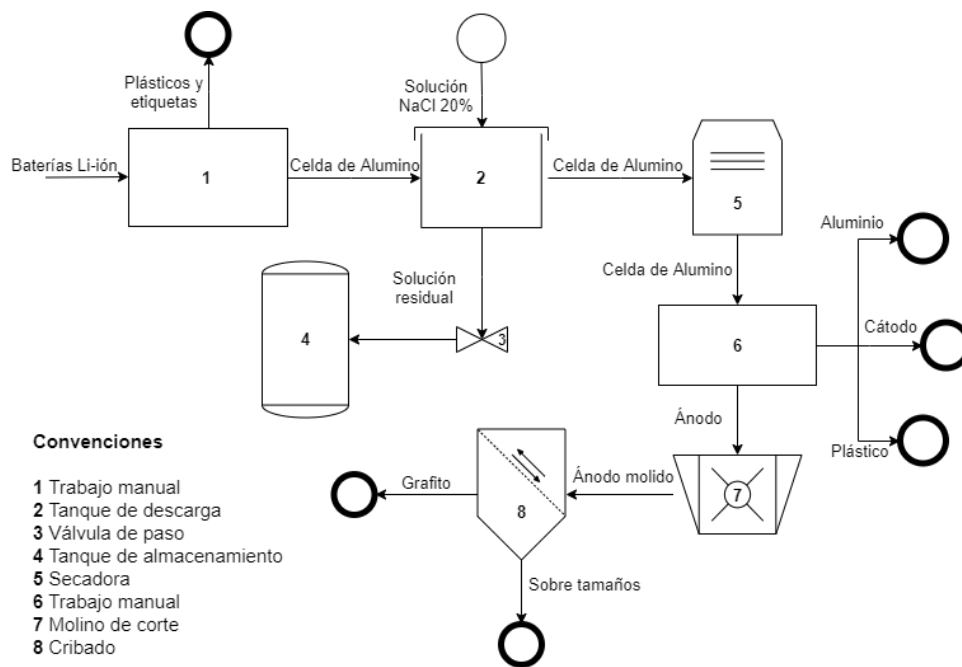
### **4.3. Alternativas de limpieza del material recuperado**

Según diversos autores, existen diferentes procesos para la recuperación de materiales, siendo posible en algunos casos la combinación de procesos piro e hidrometalúrgicos, con el fin de obtener un mayor porcentaje de recuperación, destacando entre ellos, la pirólisis, un proceso pirometalúrgico donde se lleva a cabo la descomposición química de la materia orgánica y de diferentes residuos, exceptuando metales y vidrios, mediante el tratamiento a altas temperaturas (Al-Haj Ibrahim, 2020), en este caso, ayudando a la descomposición de los aglutinantes orgánicos

a temperaturas de 500°C, como fluoruro de polivinilideno (PVDF) y caucho de estireno-butadieno (SBR), usado en colectores tanto del ánodo, como del cátodo (G. Zhang et al., 2019).

**Figura 8.**

*Diagrama de flujo del proceso*



A pesar de ser un proceso viable a escala de recuperación y limpieza de los materiales, este representa un alto costo debido a los equipos a utilizar para alcanzar dicha temperatura, como el control de gases y aceites producidos (Yang et al., 2019; G. Zhang et al., 2019).

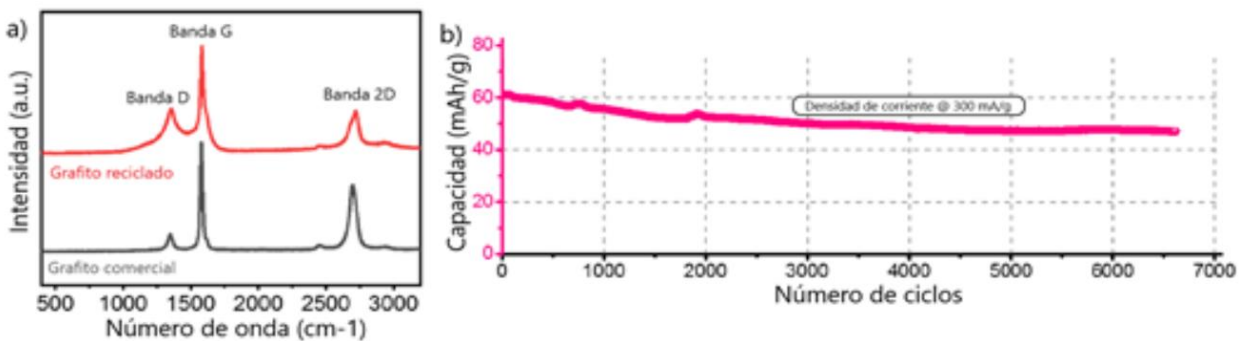
Entre otras técnicas destacadas están los procesos hidrometalúrgicos, llevando a cabo procesos de flotación, agitación, separación magnética en lechos húmedos, entre otros. Se han estudiado procesos para la separación de LiCoO<sub>2</sub> del colector de Al, como del material carbonoso de la lámina colectora por medio de lavados ultrasónicos combinados con agitación, con el fin de

generar altas fuerzas de cizallamiento, rompiendo cualquier tipo de aglomerante o unión presente, dejando éstas en partículas individuales (Li et al., 2009).

Según Hong, entre otros (Pham et al., 2020), los posibles resultados a obtener después de realizar un lavado en agua por medio de agitación sónica, filtrado, limpieza con dimetilformamida (DMF), secado y tratado térmicamente a 800 °C con atmósfera controlada, se presentan en la Figura 9. Estos autores presentan un ensayo Raman (ver Figura 9 a), donde evidencian las bandas típicas D y G alrededor de 1357  $\text{cm}^{-1}$  y 1580  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, siendo picos característicos del material carbonoso. Además, se plantea una relación de intensidad de 0,41; lo que sugiere la presencia de defectos leves (Pham et al., 2020). En la Figura 9 b, se expone los ciclos de carga / descarga a una velocidad de 300  $\text{mA/g}$  para una batería de iones de aluminio (AIB), mostrando una estabilidad del 81% de retención durante 6700 ciclos (Pham et al., 2020).

### Figura 9.

a) Espectroscopía Raman y b) Estabilidad cíclica.



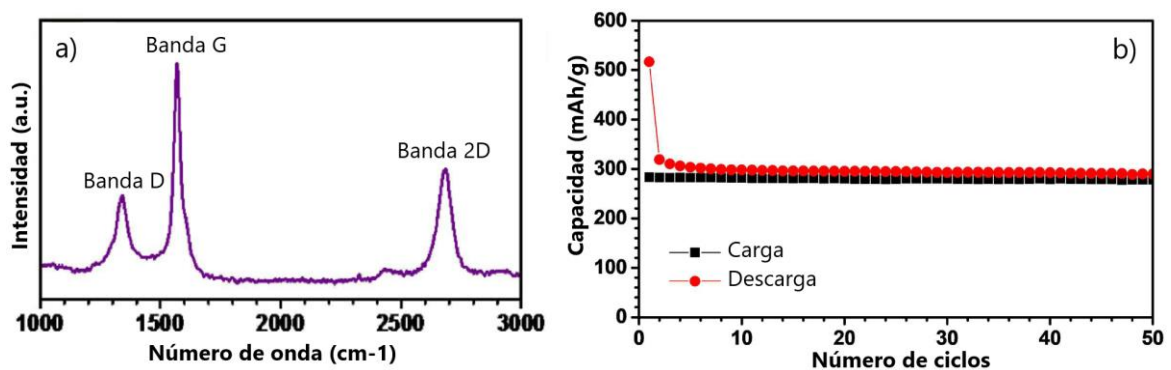
Nota: Adaptado de (Pham et al., 2020)

Debido a que la recuperación de este material carbonoso puede presentar impurezas provenientes del cátodo y que no puede ser efectiva después de un proceso de lavado, otro autor

plantea una etapa de lixiviación, disolviendo ácido sulfúrico 2 N a 80°C durante 2 horas (Aravindan et al., 2019; Tedjar & Foudraz, 2010). La pulpa resultante, es enfriada a 60°C y filtrada para un posterior lavado con agua destilada, obteniendo una muestra de grafito que será secada a 105°C durante 4 horas (Aravindan et al., 2019). Según Aravindan, entre otros (Aravindan et al., 2019), dentro de sus resultados de ensayo Raman, se exhiben las vibraciones ~1341 y ~1569 cm<sup>-1</sup> para bandas D y G respectivamente (ver Figura 10 a). La banda vibratoria a 1341 cm<sup>-1</sup> es asociada con los defectos en la estructura cristalina (Aravindan et al., 2019). En la Figura 10 b, se evidencia la capacidad obtenida para un ensamblaje mediante estudios galvanostáticos entre 0,005 y 1,5 V para una celda Li / Grafito recuperado (Aravindan et al., 2019).

### Figura 10.

a) Espectroscopía Raman y b) Capacidad vs Número de ciclos.



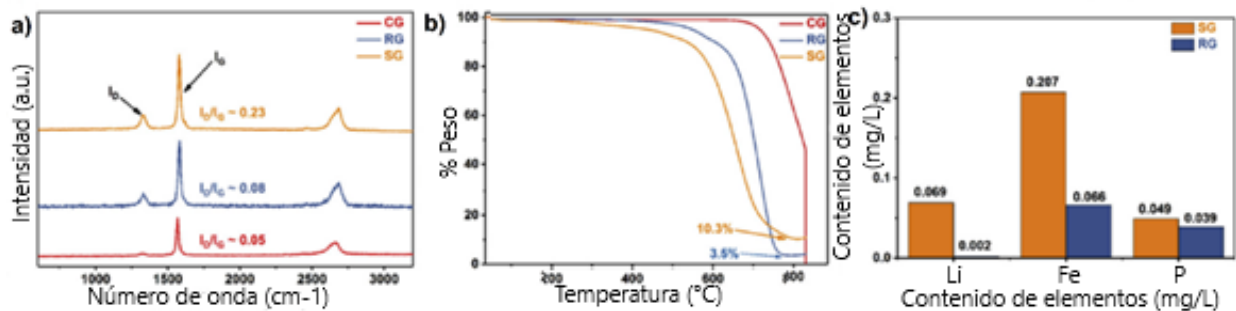
Nota: Adaptado de (Aravindan et al., 2019)

Según Huirong Wang, entre otros (H. Wang et al., 2019), los posibles resultados que se pueden obtener para la recuperación de grafito de baterías en vehículos eléctricos, se muestran en las Figura 11 y Figura 12. Este autor muestra espectroscopía Raman (Figura 11 a) de grafito comercial (CG), grafito recuperado tratado con agua (RG) y grafito residual sin tratamiento (SG),

donde evidencia una similitud en ambos espectros, destacando los picos en  $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. A su vez, cuantifica el grado de grafritización por relación de intensidades entre el pico ID e IG, destacando de esta relación un valor de 0.08 para RG en comparación a los 0.23 del SG, esto debido a la eliminación de impurezas en el material. Según los datos obtenidos en el análisis termogravimétrico (Figura 11 b), se evidencia una pérdida total de peso para el CG, mientras que el SG y RG aún conservan residuos de 10,3% y 3,5% respectivamente a temperaturas de oxidación de  $830 \text{ }^\circ\text{C}$ . A su vez, realizó un ensayo de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) (Figura 11 c), donde se determina una distribución cuantitativa de las impurezas presentes en el SG y RG, mostrando que el contenido de impurezas se reduce significativamente para el material lavado.

### Figura 11.

a) Espectroscopía Raman, b) Análisis termogravimétrico (TGA) y c) Contenido de Li, Fe y P en SG y RG.



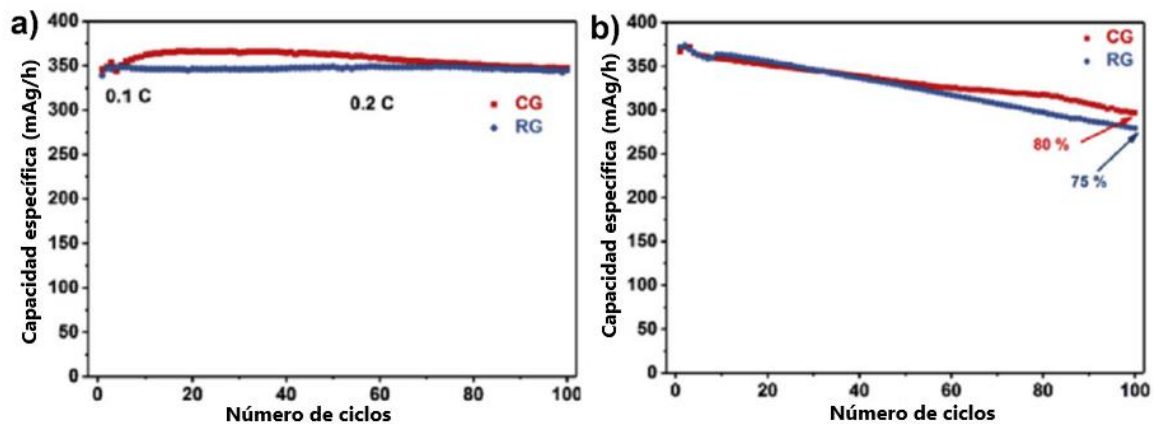
Nota: Adaptado de (H. Wang et al., 2019)

Para finalizar, este autor realiza una prueba de rendimiento electroquímico para el RG y CG como se muestra en la Figura 12. En la Figura 12 a, establece la capacidad específica de descarga

de Li/CG y Li/RG, demostrando una tendencia creciente en los primeros 20 ciclos para el CG. En la Figura 12 b, se plantea la estabilidad cíclica de las celdas que usan CG y RG como ánodo, usando como cátodo el LiFePO<sub>4</sub>, obteniendo después de 100 ciclos, una capacidad de retención de 80% y 75% respectivamente, confirmando la viabilidad del grafito recuperado para ser reutilizado.

### Figura 12.

a) Estabilidad cíclica y b) Estabilidad cíclica de celdas completas LiFePO<sub>4</sub> / CG y LiFePO<sub>4</sub> / RG entre 3,0 y 3,7 V.



Fuente: Adaptado de (H. Wang et al., 2019)

Las baterías gastadas, tienen aproximadamente 12% - 21% en peso de grafito, cantidad considerable a la hora de recuperar este valioso material (Y. Wang et al., 2020). Diversos autores se han comprometido en la recuperación del grafito para la reinscripción de este material en nuevas aplicaciones, tales como síntesis de grafeno, nano compuestos de polímero-grafito, cátodos para el sistema electro-Fenton, materiales funcionales, baterías sostenibles, entre otros (Y. Wang et al., 2020).

## 5. Conclusiones

Se logró diseñar un proceso a escala piloto para una extracción del material carbonoso de baterías desgastadas Li-ion, basado en la literatura, teniendo en cuenta aspectos experimentales para complementar los datos y determinar las diferentes etapas que conlleva este proceso. Además, se plantearon diferentes parámetros a requerir en el dimensionamiento de equipos, permitiendo determinar los posibles tipos de equipos a utilizar para la ejecución de esta planta piloto.

Se determina a partir de la literatura científica, métodos de tratamiento de limpieza del material carbonoso recuperado, destacando resultados similares en los ensayos Raman y comportamiento cíclico para las diferentes aplicaciones. De tal manera, en comparación con los procesos hidrometalúrgicos realizados, se escoge el proceso de lavado por agua planteado por Huirong, ya que este presenta un proceso fácil, amigable con el medio ambiente y económicamente rentable, brindando una capacidad específica de 345 mAh/g, comparable con los 347 mAh/g del grafito comercial.

### Referencias Bibliográfica

- Al-Haj Ibrahim, H. (2020). Introductory Chapter: Pyrolysis. Recent Advances in Pyrolysis. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90366>
- An, L. (2019). Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. In Processing Methods and Environmental Impacts. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-31834-5>
- Aravindan, V., Jayaraman, S., Tedjar, F., & Madhavi, S. (2019). From Electrodes to Electrodes: Building High-Performance Li-Ion Capacitors and Batteries from Spent Lithium-Ion Battery Carbonaceous Materials. *ChemElectroChem*, 6(5), 1407–1412. <https://doi.org/10.1002/celc.201801699>
- Barcelona, U. A. de. (n.d.). Manual De Cálculos. [https://ddd.uab.cat/pub/tfg/2016/148700/TFG\\_VamIndustry\\_v11.pdf](https://ddd.uab.cat/pub/tfg/2016/148700/TFG_VamIndustry_v11.pdf)
- Cabello, P. L., & Coello, J. L. T. (1999). Baterías avanzadas (1999th ed., Issue December).
- CARDENAS, B. J. F. (2016). VITRIFICACIÓN DE LOS CONTENIDOS INTERNOS DE PILAS DESECHADAS DEL TIPO Li-ION: UNA OPCIÓN DE RECICLAJE. UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA. Resolución 000100 (31, Marzo, 2020) Por la cual se determina el precio base para la liquidación de regalías de minerales no metálicos, para la anualidad 2020-2021, 1 (2020).
- Couper, J. R., Penney, W. R., Fair, J. R., & Walas, S. M. (2005). Chemical Process Equipment. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Second Edi).
- Cuesta, N. (2013). Influencia del aglomerante en el comportamiento electroquímico de materiales de carbono utilizados como ánodos en baterías de ión-litio. Universidad de Oviedo.

- Delvasto, P., Niño-Avenida, C., & Moreno, I. (2015). Urban mining: spent batteries as a metalliferous resource. Proceedings of the VIII CONGRESO INTERNACIONAL DE MATERIALES (CIM 2015). 28 - 30 October, October 2015, 1459. <http://virtual.uptc.edu.co/memorias/index.php/cim/cim/paper/view/1459>
- Ekberg, C., & Petranikova, M. (2015). Lithium Batteries Recycling. In Lithium Process Chemistry. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801417-2.00007-4>
- Gaines, L., Richa, K., & Spangenberg, J. (2018). Key issues for Li-ion battery recycling. MRS Energy & Sustainability, 5, 1–14. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.13>
- Industriales, B. y P. (n.d.). Catálogo de productos BPI. [Online] Consultado 30 de Septiembre de 2020. Recuperado de: [http://www.bpi.com.es/pdf/Litio\\_recargable/Li-ON/Prismaticas/LI103450A+PC-1900-TechDataSheet.pdf](http://www.bpi.com.es/pdf/Litio_recargable/Li-ON/Prismaticas/LI103450A+PC-1900-TechDataSheet.pdf)
- King, S., & Boxall, N. J. (2019). Lithium battery recycling in Australia: defining the status and identifying opportunities for the development of a new industry. Journal of Cleaner Production, 215, 1279–1287. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.178>
- Li, J., Shi, P., Wang, Z., Chen, Y., & Chang, C. C. (2009). A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. Chemosphere, 77(8), 1132–1136. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.040>
- Linden, D., & Reddy, T. B. (2002). Handbook of Batteries. In McGraw-Hill (Third edit). [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(86\)80059-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(86)80059-3)
- Luo, X., Wang, J., Dooner, M., & Clarke, J. (2015). Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. Applied Energy, 137, 511–536. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.081>

- Mayyas, A., Steward, D., & Mann, M. (2019). The case for recycling: Overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, 19, e00087. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00087>
- McKerracher, C., Izadi-Najafabadi, D. A., O'Donovan, A., Albanese, N., Soulopolous, D. N., Doherty, D., Boers, M., Fisher, R., Cantor, C., Frith, D. J., Mi, S., Grant, A., Zamorano-Cadavid, A., Abraham, A. T., Ampofo, K., Kou, N., Edmonds, W., Berryman, D. I., Landess, J., & Lyu, J. (2020). *Electric Vehicle Outlook 2020*. BloombergNEF. <https://about.bnef.com/electric-vehicle-outlook/>
- Ojanen, S., Lundström, M., Santasalo-Aarnio, A., & Serna-Guerrero, R. (2018). Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling. *Waste Management*, 76, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.045>
- Ore, I., Pigments, I. O., Rock, P., Crystal, Q., Earths, R., & Ash, S. (2019). *Mineral Commodity Summaries (USGS)*.
- Pham, H. D., Horn, M., Fernando, J. F. S., Patil, R., Phadataré, M., Golberg, D., Olin, H., & Dubal, D. P. (2020). Spent graphite from end-of-life Li-ion batteries as a potential electrode for aluminium ion battery. *Sustainable Materials and Technologies*, 26. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00230>
- Pinegar, H., & Smith, Y. R. (2019). Recycling of End-of-Life Lithium Ion Batteries, Part I: Commercial Processes. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 5(3), 402–416. <https://doi.org/10.1007/s40831-019-00235-9>
- Radford, C., Zou, S., Stibbs, J., Shi, C., Greenfield, M., Zhang, S., & Ouerghi, D. (2020). BATTERY RAW MATERIALS MARKET REPORT 07/08: Cobalt market extends rally as restocking efforts continue. *Metal Bulletin*.

- <https://www.metalbulletin.com/Article/3945606/Graphite/BATTERY-RAW-MATERIALS-MARKET-REPORT-0708-Cobalt-market-extends-rally-as-restocking-efforts-continue.html>
- Retsch. (n.d.). Test Report. [Online]. Consultado el 17 de Octubre de 2020. Recuperado de: [https://www.retsch.es/dltmp/www/53e4b553-7bcc-4651-a71f-636500000000-7a6a28bfdc46/10582\\_metals\\_en.pdf](https://www.retsch.es/dltmp/www/53e4b553-7bcc-4651-a71f-636500000000-7a6a28bfdc46/10582_metals_en.pdf)
- Scrosati, B., Garche, J., & Sun, Y. K. (2015). Recycling lithium batteries. *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-377-5.00020-0>
- Tarascon, J.-M., & Armand, M. (2010). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Materials for Sustainable Energy*, 171–179. <https://doi.org/https://doi.org/10.1142/7848>
- Technology, L.-C. (n.d.). Roadmap. [Online]. Consultado 02 de Agosto de 2020. Recuperado de: <https://li-cycle.com/lithium-battery-recycling-technology/>
- Tedjar, F., & Foudraz, J.-C. (2010). Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries and cells. *United States Patent*, 2(12), 13. <https://doi.org/10.1126/science.Liquids>
- United States Geological Survey (USGS). (2020). Mineral Commodity Summaries 2020. In U.S Department OF The Interior, U.S Geological Survey (Issue 703). <https://doi.org/https://doi.org/10.3133/mcs2020>
- Villar, J. E., & Gonzalo, F. J. (2019). Resumen del mercado mundial del grafito y prospectiva de los yacimientos españoles. *Boletín Geológico y Minero*, 130(1), 27–46. <https://doi.org/10.21701/bolgeomin.130.1.002>
- Wang, H., Huang, Y., Huang, C., Wang, X., Wang, K., Chen, H., Liu, S., Wu, Y., Xu, K., & Li, W. (2019). Reclaiming graphite from spent lithium ion batteries ecologically and economically. *Electrochimica Acta*, 313, 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.050>

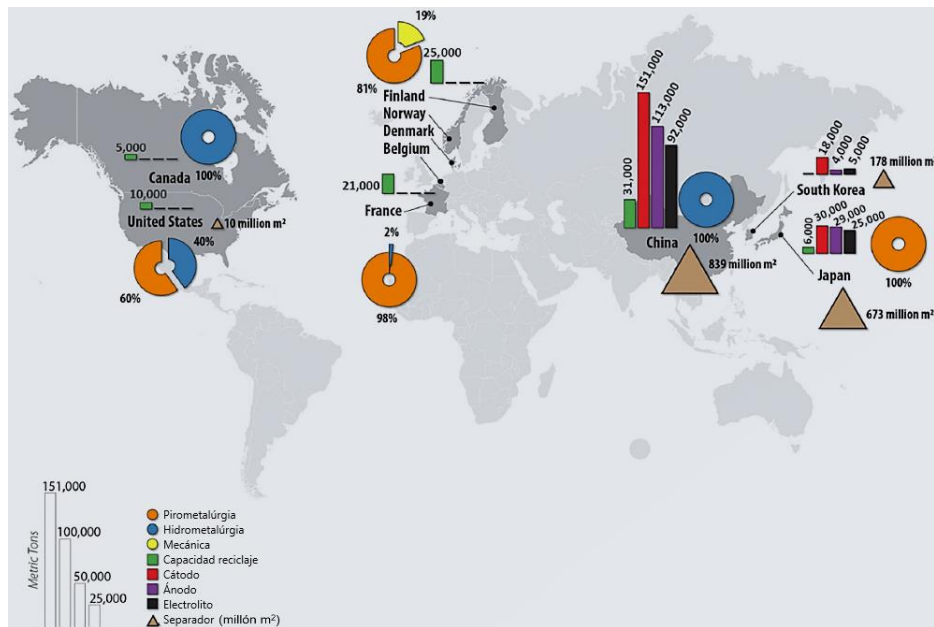
- Wang, Y., An, N., Wen, L., Wang, L., Jiang, X., Hou, F., Yin, Y., & Liang, J. (2020). Recent progress on the recycling technology of Li-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 55, 391–419. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.008>
- Xavier, G. T. J. (2019). DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO TAMIZADOR TRANSPORTADOR PARA EL PROCESAMIENTO DE MATERIAL PÉTREO.
- Xu, J., Thomas, H. R., Francis, R. W., Lum, K. R., Wang, J., & Liang, B. (2008). A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 177(2), 512–527. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.074>
- Yang, Y., Song, S., Lei, S., Sun, W., Hou, H., Jiang, F., Ji, X., Zhao, W., & Hu, Y. (2019). A process for combination of recycling lithium and regenerating graphite from spent lithium-ion battery. *Waste Management*, 85, 529–537. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.008>
- Zhang, G., He, Y., Wang, H., Feng, Y., Xie, W., & Zhu, X. (2019). Application of mechanical crushing combined with pyrolysis-enhanced flotation technology to recover graphite and LiCoO<sub>2</sub> from spent lithium-ion batteries. *Journal of Cleaner Production*, 231, 1418–1427. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.279>
- Zhang, T., He, Y., Ge, L., Fu, R., Zhang, X., & Huang, Y. (2013). Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 240, 766–771. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.009>
- Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M., & Pasaoglu, G. (2018). The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89(October 2017), 292–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>

Apéndices

Apéndice A. Figuras 13, 14, 15 y 16

Figura 13.

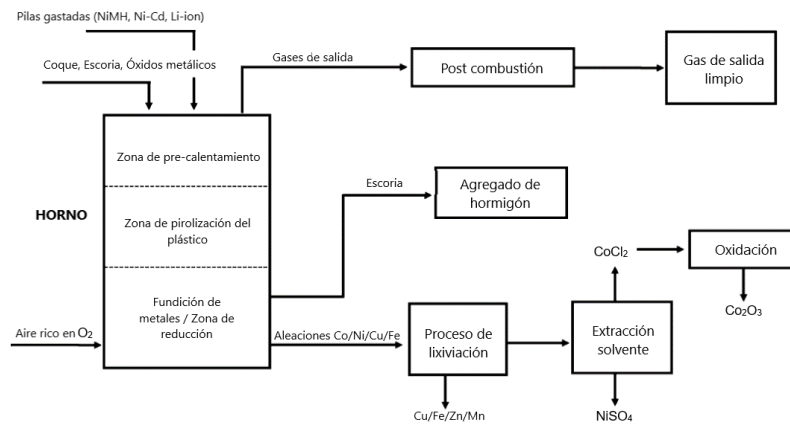
Capacidad de reciclaje de baterías gastadas.



Nota: Adaptado de (Mayyas et al., 2019).

Figura 14.

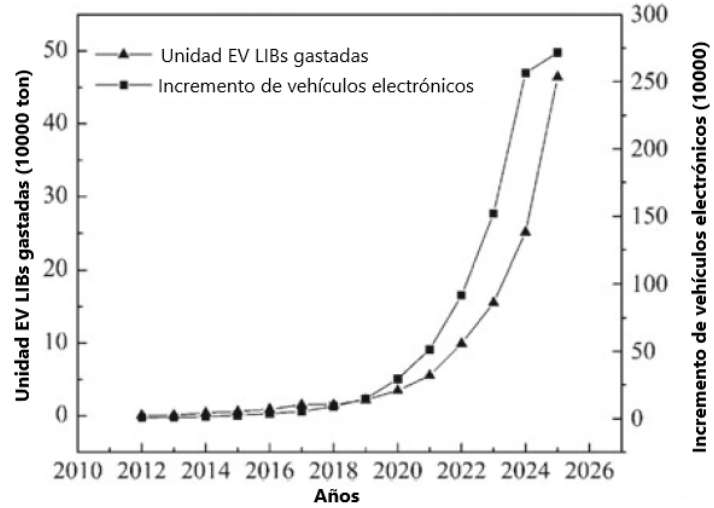
Esquema de proceso pirometalúrgico-hidrometalúrgico.



Nota: Adaptado de (Pinegar & Smith, 2019)

**Figura 15.**

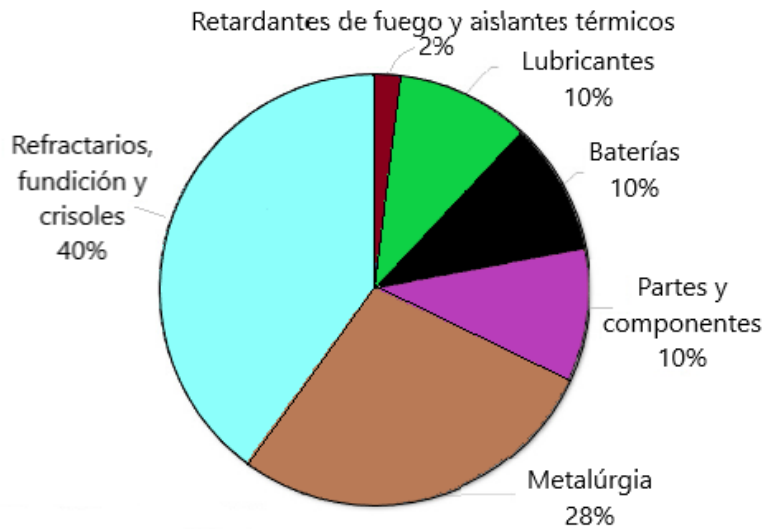
*Estimación anual de China en producción de VE y baterías residuales.*



Nota: Adaptado de (An, 2019)

**Figura 16.**

*Usos generales del grafito.*



Nota: Adaptado de (Villar & Gonzalo, 2019)

**Apéndice B. Determinación de porcentaje de recuperación de grafito**

- Porcentaje de recuperación:

$$\%_{no\ interes} = \frac{Valor_T - Valor_{obt}}{Valor_T} * 100$$

$$\%_{no\ interes} = \frac{3323,62\ g - 483,4\ g}{3323,62\ g} * 100 = 85,45\%$$

$$100\%_{pilas} = 85,45\%_{no\ interes} + \%Grafito_{recuperado}$$

$$\%Grafito_{recuperado} = 14,55\%$$

### Apéndice C. Determinación de materiales a requerir semanalmente

- Peso baterías semanal:

$$5 \frac{\text{ton corta}}{\text{año}} * \frac{907,185 \text{ kg}}{1 \text{ ton corta}} * \frac{1 \text{ año}}{52 \text{ semanas}} = 87,23 \frac{\text{kg}}{\text{semana}}$$

- Baterías totales y volumen ocupado semanal:

$$\#baterías = \frac{87,23 \text{ kg}}{0,036 \text{ kg}} = 2423 \text{ baterías}$$

$$\text{Volumen total baterías} = 2423 \text{ baterías} * \frac{17,85 \text{ cm}^3}{1 \text{ batería}} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} = 43,25 \text{ L}$$

- Volumen de H<sub>2</sub>O semanal: Cálculo tipo de 3 baterías por litro de agua, planteado en 2.2 METODOLOGÍA.

$$\text{Volumen}_{H_2O} = 2423 \text{ baterías} * \frac{1 \text{ L}}{3 \text{ baterías}} = 807,7 \text{ L}$$

- Cantidad de NaCl semanal: Cálculo tipo de 1 kg por litro de agua determinado de manera experimental. El valor escogido de 20% va acorde a lo planteado en Etapa 2: Descarga de baterías.

$$\text{NaCl total} = 807,7 \text{ L } H_2O * \frac{1 \text{ kg}}{1 \text{ L } H_2O} * 0.2 = 162 \text{ kg}$$

- Volumen total semana (H<sub>2</sub>O+baterías)

$$\text{Volumen total } (H_2O + \text{baterías}) = 807,7 \text{ L} + 43,25 \text{ L} = 850,9 \text{ L}$$

- Grafito recuperado semanal:

$$\text{Grafito}_{recuperado} = 87,23 \text{ kg} * 14,55\% = 12,69 \text{ kg}$$

### Apéndice D. Volumen de diseño y dimensiones de tanque descarga

- Volumen de baterías por lote: Se plantea un trabajo de 7 lotes por semana.

$$V_{baterías\ lote} = \frac{\#baterías\ por\ semana}{7\ lotes} * V_{batería}$$

$$V_{baterías\ lote} = \frac{2423}{7} * 17,85 = 6178,65\ cm^3 = 6,18\ L$$

- Tiempo del proceso preparación por lote: Experimentalmente se tardó 4 h para la preparación de 110 baterías entre 2 personas. Se planteará un total de 2 operarios en planta.

$$\#baterías_{2\ operarios} = \frac{\#baterías}{2\ operarios} * \#operarios_{planta}$$

$$\#baterías_{2\ operarios} = \frac{110}{2} * 2 = 27,5 \approx 28 \frac{baterías}{h}$$

$$t_{lote} = \frac{\#baterías\ lote}{\#baterías_{2\ operarios}} = \frac{2423}{28} = 12,36 \approx 13\ h$$

- Tiempo total del proceso por lote: Tiempo de descarga acorde al 20% de NaCl de 5h planteado en Etapa 2. Descarga de baterías.

$$t_{Total} = t_{lote} + 5h = 13 + 5 = 18\ h$$

- Volumen de H<sub>2</sub>O por lote: Cálculo tipo de 3 baterías por litro de agua, planteado en 2.2 METODOLOGÍA.

$$Volumen_{H_2O\ lote} = \frac{2423\ baterías}{7} * \frac{1\ L}{3\ baterías} = 115,38\ L$$

- Volumen total lote:

$$Volumen_{total\ lote} = Volumen_{H_2O\ lote} + V_{baterías\ lote}$$

$$Volumen_{total\ lote} = 115,38 + 6,18 = 121,56\ L$$

- Volumen de diseño: Siendo  $V_t$ , el volumen total lote;  $V_d$ , el volumen de diseño; y un 15% de sobredimensionamiento como margen de seguridad (Barcelona, n.d.).

$$V_d(L) = V_t * 1,15 = 121,56 * 1,15 = 139,79\ L$$

- Dimensiones del tanque:  $D/h=1,75$ .

$$V_d = \pi * r^2 * h = \pi * \left(\frac{D}{2}\right)^2 * \frac{D}{1,75}$$

$$139,79\ L * \frac{1000\ cm^3}{1\ L} = \pi * \left(\frac{D}{2}\right)^2 * \frac{D}{1,75}$$

$$D = 67,79\ cm \approx 68\ cm$$

$$h = \frac{D}{1,75} = \frac{68}{1,75} = 38,86\ cm \approx 39\ cm$$

**Apéndice E. Volumen de diseño y dimensiones de tanque aguas residuales**

- Volumen salmuera residual por semana:

$$Volumen_{salmuera} = Volumen_{H_2O \text{ lote}} * \frac{7 \text{ lotes}}{1 \text{ semana}} = 115,38 * 7 = 807,7 \text{ L}$$

- Volumen de retención: Residencia de 2 semanas.

$$V_{ret} = Volumen_{salmuera} * 2 = 807,7 * 2 = 1615,4 \text{ L}$$

- Volumen de diseño: Siendo  $V_{ret}$ , el volumen de retención ;  $V_d$ , el volumen de diseño; y un 15% de sobredimensionamiento como margen de seguridad (Barcelona, n.d.).

$$V_d(L) = V_{ret} * 1,15 = 1615,4 * 1,15 = 1857,71 \text{ L}$$

- Dimensiones del tanque:  $D/h=1,75$ .

$$V_d = \pi * r^2 * h = \pi * \left(\frac{D}{2}\right)^2 * \frac{D}{1,75}$$

$$1857,71 \text{ L} * \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = \pi * \left(\frac{D}{2}\right)^2 * \frac{D}{1,75}$$

$$D = 160,56 \text{ cm} \approx 161 \text{ cm}$$

$$h = \frac{D}{1,75} = \frac{161}{1,75} = 92 \text{ cm}$$

### Apéndice F. Potencia de conminución

- Porcentaje de recuperación de Cu experimental: Teniendo en cuenta el peso de grafito final experimental, siendo de 686,7 g, se calcula el porcentaje de Cu recuperado.

$$\%_{no\ interes} = \frac{Valor_T - Valor_{obt}}{Valor_T} * 100$$

$$\%_{no\ interes} = \frac{3323,62\ g - 686,7\ g}{3323,62\ g} * 100 = 79,34\%$$

$$100\%_{pilas} = 79,34\%_{no\ interes} + \%Cu_{recuperado}$$

$$\%Cu_{recuperado} = 20,66\%$$

- Cu obtenido por lote:

$$Cu_{lote} (kg) = Peso_{baterías\ lote} * \%recup_{Cu}$$

$$Cu_{lote} (kg) = \frac{2423}{7} * 0,036 * 20,66\% = 2,57\ kg$$

- Material total de entrada por lote:

$$Masa_{total\ lote} = Cu_{lote} + Grafito_{recuperado\ lote}$$

$$Masa_{total\ lote} = 2,57 + \frac{2423}{7} * 0,036 * 14,55\% = 4,38\ kg$$

- Cálculo tipo para el tamaño de partícula inicial, en base al ancho de la lámina de Cu de la batería:

$$Ancho = 50\ mm * \frac{1000\ \mu m}{1\ mm} = 50000\ \mu m$$

- Índice de Bond (W): Siendo  $d$ , el tamaño de partícula final (<355  $\mu\text{m}$ , malla ASTM #45),  $d_i$ , tamaño de partícula inicial (planteado en base al ancho de la lámina de Cu) y  $W_i$ , el índice de trabajo de la muestra de referencia, en este caso, para cualquier tipo de material de 13,81 kWh/ton (Couper et al., 2005).

$$W \left( \text{kWh}/\text{ton} \right) = 10 * W_i * \left( \frac{1}{\sqrt{d}} - \frac{1}{\sqrt{d_i}} \right)$$

$$W = 10 * 13,81 * \left( \frac{1}{\sqrt{355}} - \frac{1}{\sqrt{50000}} \right) = 6,71 \text{ kWh}/\text{ton}$$

- Conversión de índice de Bond a kWh/kg para la obtención de la potencia en base a una 1 h de trabajo:

$$\text{Potencia} = 4,38 \text{ kg} * 6,71 \frac{\text{kWh}}{\text{ton}} * \frac{1 \text{ ton}}{907,185 \text{ kg}} = 0,032 \text{ kW}$$

- Flujo teórico de material molido por hora: Se plantea como base de cálculo el equipo SM 2000 (Retsch, n.d.), ya que tarda 3 min en moler 30 g de muestra a 750 rpm, partiendo de tamaños entre 100 a 300  $\mu\text{m}$  y llevándola a partículas inferiores a 3  $\mu\text{m}$ .

$$\text{Flujo}_{\text{molino}} = \frac{30 \text{ g}}{3 \text{ min}} * \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} = 600 \text{ g}/\text{h} = 0,6 \text{ kg}/\text{h}$$

- Tiempo de molienda por lote: De acuerdo a la masa total por lote de ingreso (ver Anexo E).

$$t_{\text{molienda}} = \frac{\text{Masa}_{\text{total lote}}}{\text{Flujo}_{\text{molino}}} = \frac{4,38}{0,6} = 7,3 \text{ h}$$

**Apéndice G. Determinación de volumen de tamiz**

- Volumen de carga por lote (Xavier, 2019): Teniendo en cuenta volúmenes aditivos, se calcula el volumen de carga del equipo tamizador, siendo  $V_c$ , volumen de la carga ( $\text{cm}^3$ ),  $m$ , masa del material (g) y  $\rho$ , densidad del material ( $\rho_{\text{Cu}}=8,96 \text{ g/cm}^3$  y la  $\rho_{\text{grafito}}=2,25 \text{ g/cm}^3$ ).

$$V_c = \frac{\text{Grafito}_{\text{recuperado}}}{\rho_{\text{grafito}}} + \frac{Cu_{\text{por lote}}}{\rho_{\text{Cu}}} = \frac{1813,09}{2,25} + \frac{2570}{8,96} = 1092,65 \text{ cm}^3$$

- Volumen del tamiz (Xavier, 2019): Siendo  $V_t$ , volumen del tamiz ( $\text{cm}^3$ ) y  $V_c$ , volumen de carga ( $\text{cm}^3$ ).

$$V_t = \frac{V_c}{3} = \frac{1092,65}{3} = 364,22 \text{ cm}^3$$