

**EVALUACIÓN TEÓRICA DEL IMPACTO DE LA INCORPORACIÓN DE
BATERÍAS GASTADAS EN UN PROCESO PIROMETALÚRGICO
CONVENCIONAL**

**JUAN JOSÉ CUADRADO PICÓN
LUIS ANGEL BENAVIDES CHARRIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2018

**EVALUACIÓN TEÓRICA DEL IMPACTO DE LA INCORPORACIÓN DE
BATERÍAS GASTADAS EN UN PROCESO PIROMETALÚRGICO
CONVENCIONAL**

**JUAN JOSÉ CUADRADO PICÓN
LUIS ANGEL BENAVIDES CHARRIS**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

**PEDRO LUIS DELVASTO ANGARITA
PhD. en Ciencia y Tecnología de Materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

En primer lugar, dedicarle este trabajo a Dios y darle gracias por la oportunidad que me dio de estar acá, por permitirme ser lo que soy hoy en día, por siempre mostrarme el mejor camino y ser mi guía y solución en muchas tristezas y alegrías.

Dedicado a mi madre Arelis Picón Rincón, que ha sido mi guía, mi motor, mi inspiración, por ser ese apoyo incondicional en este arduo camino, por enseñarme a no desfallecer en los momentos más duros, por siempre estar ahí cuando más la necesito; éste y todos mis triunfos venideros siempre serán para ti.

A mis abuelos Pedro Elías Picón y Elida Rosa Rincón por siempre estar pendientes de mí, por darme sus sabios consejos y contribuir a mi formación como persona y profesional.

A mis tíos y primos por siempre brindarme una mano amiga cada vez que la necesité, por su apoyo emocional y económico, que ha sido de gran importancia para culminar esta meta.

A mis abuelos paternos, por ser mi guía desde el cielo y a mi padre por enseñarme que no se necesita mucho tiempo para querer a alguien.

Juan José Cuadrado Picón

DEDICATORIA

Dedicado a Dios en primer lugar por siempre guiarme y permitirme avanzar ante todos los problemas y dificultades en la vida, porque él es la luz y el camino a seguir....

A mi madre Ana Charris y mi hermana mari por apoyarme siempre en los momentos difíciles, por demostrarme que con pequeñas cosas se pueden luchar por ser cada día una excelente persona y que el éxito se alcanza con esfuerzo, porque sin ellas no sé qué sería de mi vida.

A mis tíos por todo el cariño que me han brindado, por la compañía que cada día me ofrecen y los miles de consejos que me comparten para ser cada vez una mejor persona.

Y por último agradezco a todos mis compañeros de estudio y las personas que me acompañaron en esta formación de cada uno aprendí algo nuevo, buenos compañeros llegaron y a la vez se fueron dejando una buena enseñanza.

Porque nunca estuve solo y desde el cielo ellos me guiaron gracias abuelos y a mi padre siempre los recordare.....

Luis Ángel Benavides Charris

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y cada uno de los profesores de Ingeniería Metalúrgica por brindarnos una excelente formación profesional con alta calidad humana y académica.

Al profesor Pedro Luis Delvasto, por su colaboración y entrega durante la realización de este trabajo, compartiendo sus conocimientos y su amistad durante todo este proceso.

A los profesores Mauricio, Sergio, Walter Pardave por encontrar en ellos, además de un profesor, una mano amiga.

A los técnicos de laboratorio Ambrosio, Mario, Oscar, Sergio y Domingo por toda su colaboración a lo largo de la carrera en cada una de las áreas en las cuales se desempeñan.

A Luis Carreño y a la empresa FALTECO S.A por su disposición y colaboración en la elaboración de las probetas de fundición.

A nuestros amigos y compañeros de carrera Néstor (la porra), Gualdrón (El trifi), Lorica (Osuneiro), Jeferson (Winny), Diana (La volqueta), Tumaco (Pelicano) por todo el apoyo que nos brindaron a lo largo de este camino y por siempre encontrar en ellos una mano amiga.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. ANTECEDENTES	20
2. OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GENERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	23
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
3.1 RECOPIACIÓN DE DATOS	24
3.2 PROCEDIMIENTO PARA LA EJECUCIÓN DE LA SIMULACIÓN TERMODINÁMICA.	25
3.3 IMPLEMENTACIÓN DEL CÁLCULO DE BALANCE DE MASA UTILIZANDO MICROSOFT® EXCEL® 2016.	26
3.4 CÁLCULO DE LA VISCOSIDAD PARA CADA TIPO DE ESCORIA	28
3.5 PRUEBA PILOTO EN HORNO CUBILOTE INDUSTRIAL	28
3.5.1 Análisis metalográfico, químico y ensayo de dureza de la aleación producida y de la escoria	29
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1 SIMULACIONES TERMODINAMICAS	30
4.1.1 Simulaciones termodinámicas bajo condiciones reductoras con la incorporación de pilas alcalinas (Zn – MnO ₂):	30
4.1.2 Simulaciones termodinámicas bajo condiciones reductoras con la incorporación de baterías de tipo Ni – MH en el cubilote	31
4.1.3 Simulaciones termodinámicas bajo condiciones reductoras con la incorporación de baterías de tipo Li – Ion en el cubilote	32
4.1.4 Simulaciones termodinámicas de todo el sistema bajo condiciones oxidantes	33

4.2 BALANCES DE MASAS.	36
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS EN LA PRUEBA PILOTO EN CUBILOTE INDUSTRIAL.....	42
4.3.1 Ensayo de dureza	45
Análisis químico de las escorias.	45
5. CONCLUSIONES	47
6. RECOMENDACIONES.....	48
BIBLIOGRAFIA.....	49
ANEXOS.....	52

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Fases mineralógicas presentes en los diferentes tipos de baterías desechadas mineralógicas presentes en los diferentes tipos de baterías desechadas. Tomado de la referencia	22
Tabla 2. Condiciones de operación de un horno cubilote de 600 mm de interno	25
Tabla 3. Porcentaje de oxidación práctica de los elementos contenidos en la materia prima metálica de acuerdo con la referencia	27
Tabla 4. Aporte en Kg de los compuestos del refractario a la escoria por cada 100 kg de metal producido.....	28
Tabla 5. Cantidad de carga de la materia prima para el proceso de fundición.	29
Tabla 6. Resultados en porcentaje en masa de cada compuesto de la aleación con la incorporación de pilas alcalinas del 1% y 10% teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación simulada.	37
Tabla 7. Resultados en porcentaje en masa de cada compuesto de la escoria con la incorporación de pilas alcalinas del 1% y 10% teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación simulada.	38
Tabla 8. Resultados en porcentaje en masa de cada elemento de la aleación con la incorporación de pilas Ni – MH del 1% y 10% teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación simulada.	38
Tabla 9. Resultados en porcentaje en masa de cada compuesto de la escoria con la incorporación de pilas Ni – MH del 1% y 10% teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación simulada.	39
Tabla 10. Resultados en porcentaje en masa de cada elemento de la aleación con la incorporación de pilas Li - Ion del 1% y 10% teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación simulada.	39

Tabla 11. Resultados de porcentaje en masa de cada compuesto de la escoria con la incorporación del 1% y 10% de pilas Li - Ion teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación simulada.	40
Tabla 12. Viscosidad de la escoria obtenida con la inclusión del 1% y 10% de pilas del tipo alcalinas teniendo en cuenta la oxidación práctica y la oxidación teórica.	41
Tabla 13. Viscosidad de la escoria obtenida en la prueba piloto sin la inclusión de pilas y con la inclusión de residuos de pilas alcalinas de acuerdo con el modelo de Riboud a 1400°C.....	41
Tabla 14. Composición elemental de la fundición blanca sin la incorporación de las pilas, empleando el método de espectrometría de emisión óptica por chispa.	42
Tabla 15. Composición elemental de la fundición blanca con la incorporación de pilas, empleando el método de espectrometría de emisión óptica por chispa.	43
Tabla 16. Composición porcentual de la escoria sin la inclusión de las pilas.	46
Tabla 17. Composición porcentual de la escoria con la inclusión de las pilas.	46

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de especiación química a) Óxido de manganeso II b) Óxido de manganeso c) Óxido de zinc.	30
Figura 2. Diagrama de especiación química. a) Oxido de níquel b) Óxido de cobalto	32
Figura 3. Diagramas de especiación química. a) Óxido de litio b) Óxido de cobalto	33
Figura 4. Diagramas termodinámicos de la zona de oxidación para todo el sistema. a) Diagrama termodinámico del Fe y del FeO. b) Acercamiento del diagrama termodinámico del FeO de la imagen a. c) Acercamiento del diagrama termodinámico del Fe de la imagen a.	34
Figura 5. Diagramas termodinámicos de la zona de oxidación para todo el sistema. a) Diagrama termodinámico del Si y SiO ₂ . b) Acercamiento del diagrama termodinámico del SiO ₂ de la imagen a. c) Acercamiento del diagrama termodinámico del Si de la imagen a.	34
Figura 6. Diagramas termodinámicos de la zona de oxidación para todo el sistema. a) Diagrama termodinámico del Mn y MnO. b) Acercamiento del diagrama termodinámico del MnO de la imagen a. c) Acercamiento del diagrama termodinámico del Mn de la imagen a.	35
Figura 7. Diagramas termodinámicos de la zona de oxidación para las pilas del tipo Ni - MH a) Diagrama termodinámico del NiO y Ni. b) Diagrama termodinámico del Co y CoO. c) Diagrama termodinámico del La	36
Figura 8. Diagramas termodinámicos de la zona de oxidación para las pilas del tipo Li – ion a) Diagrama termodinámico del Cu y CuO. b) Diagrama termodinámico del Co y CoO. c) Diagrama termodinámico del Li, Li ₂ O ₃ y Li (g). ...	36

Figura 9. Micrografía óptica de fundición base a) 50x b) 200x y c) 2000x. Nital-2%	44
Figura 10. Micrografía óptica de fundición con la inclusión de pilas a) 50x b) 200x y c) 2000x. Nital-2%.....	44
Figura 11. Resultados del ensayo de dureza.....	45

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Ventana del programa HSC Chemistry® donde se seleccionan los elementos presentes en la simulación que se va a realizar	52
Anexo B. Ventana del programa HSC Chemistry® donde se muestran las cantidades de cada elemento y/o compuesto tenidos en cuenta para la simulación.....	53
Anexo C. Ventana del programa HSC Chemistry® donde se manejan el número de pasos y el rango de temperatura a la cual se efectuará la simulación termodinámica.	54
Anexo D. Consideraciones de cálculo para el horno cubilote con un Di= 600 mm.....	55
Anexo E. Composición y porcentaje en masa de la materia prima y de las baterías.....	60
Anexo F. Componentes y composición química de los diferentes tipos de baterías.....	61
Anexo G. Composición y distribución del coque, incluyendo también la distribución de las cenizas y el azufre contenidos en el coque [8].	62
Anexo H. Ventana de la hoja de cálculo de Microsoft® Excel®, donde se piden los datos de la carga metálica a utilizar con su respectiva cantidad y composición, lo mismo con el coque, la caliza y el tipo de baterías y la cantidad a utilizar de las mismas.....	64
Anexo I. Evidencias del proceso de fundición en planta industrial con la incorporación de residuos de baterías.	65
Anexo J. Reacciones químicas principales que ocurren en el proceso.	67
Anexo K. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del manganeso II en el tipo de baterías alcalinas, incluyendo la cantidad real de	

manganeso de la batería y asumiendo que entra al sistema como MnO ₂ (Óxido de manganeso II)	68
Anexo L. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del manganeso en el tipo de baterías alcalinas, incluyendo la cantidad real de manganeso de la batería y asumiendo que entra al sistema como MnO (Óxido de manganeso)	69
Anexo M. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del Zinc en el tipo de baterías alcalinas, incluyendo la cantidad real de zinc de la batería y asumiendo que entra al sistema como ZnO (Óxido de zinc).	70
Anexo N. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del Níquel en el tipo de baterías Ni – MH, incluyendo la cantidad real de Níquel de la batería y asumiendo que entra al sistema como NiO (Óxido de Níquel).	71
Anexo O. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del Cobalto en el tipo de baterías Ni – MH, incluyendo la cantidad real de Cobalto de la batería y asumiendo que entra al sistema como CoO (Óxido de Cobalto).	72
Anexo P. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del Litio en el tipo de baterías Li – Ion, incluyendo la cantidad real de Litio de la batería y asumiendo que entra al sistema como Li ₂ O (Óxido de Litio).	73
Anexo Q. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del Cobalto en el tipo de baterías Li – Ion, incluyendo la cantidad real de Cobalto de la pila y asumiendo que entra al sistema como CoO (Óxido de Cobalto).	74
Anexo R. Condiciones de operación tenidas en cuenta para la simulación en la zona oxidante.....	75
Anexo S. Ventanas de datos de la interfaz de la hoja de cálculo de Microsoft® Excel® para realizar los distintos balances de masa.	77
Anexo T. Pasos para calcular la viscosidad según el modelo de Riboud [9].	82
Anexo U. Espectro obtenido mediante la prueba de FRX de la muestra de escoria sin la inclusión de pilas.	84
Anexo V. Espectro obtenido mediante la prueba de FRX de la muestra de escoria sin la inclusión de pilas.	85

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN TEÓRICA DEL IMPACTO DE LA INCORPORACIÓN DE BATERÍAS GASTADAS EN UN PROCESO PIROMETALÚRGICO CONVENCIONAL *

AUTORES: Cuadrado Picón, Juan José y Benavides Charris, Luis Angel**

PALABRAS CLAVES: Residuos de baterías o pilas, horno cubilote, simulaciones termodinámicas, fundición blanca.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo de investigación se evaluó la incorporación de residuos de diferentes tipos de baterías gastadas existentes en el mercado nacional en el proceso pirometalúrgico del horno cubilote, a fin de evaluar su aprovechamiento, centrándose en simulaciones y balances de masa para comprender el comportamiento del residuo. A su vez, se realizó una prueba en una planta de fundición local para obtener muestras de fundición blanca y escoria al añadir 1.5% de la carga metálica total del proceso en pilas alcalinas en una de las cargas del cubilote cuando se producía fundición blanca en la planta. Previamente, a las pilas alcalinas usadas se les removieron los componentes plásticos para no ocasionar emisiones de gases tóxicos al ambiente como el HCl; y se disminuyó su tamaño hasta trozos de 1 cm aproximadamente, mediante cortes manuales. Las muestras de fundición y escoria obtenidas se caracterizaron mediante análisis metalográfico, ensayo de dureza, análisis químico por espectroscopia de emisión óptica (OES) y fluorescencia por rayos x (FRX), con el fin de establecer diferencias en el proceso antes y después de la incorporación de los residuos de pilas alcalinas. De esta forma se estableció cómo se afecta la fundición en el proceso de horno cubilote al incorporar los residuos de pilas alcalinas como materia prima secundaria

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Pedro Luis Delvasto Angarita

ABSTRACT

TITLE: THEORETICAL EVALUATION OF THE IMPACT OF THE INCORPORATION OF BATTERIES EXPENDED IN A CONVENTIONAL PYROMETALURGICAL PROCESS *

AUTHORS: Cuadrado Picón, Juan José y Benavides Charris, Luis Angel **

KEYWORDS: Waste batteries or batteries, cupola furnace, thermodynamic simulations, white cast iron

DESCRIPTION

In this research work was evaluated the incorporation of waste from different types of spent batteries existing in the domestic market in the pyrometallurgical process of the furnace cupola, in order to evaluate its use, focusing on simulations and mass balances to understand the behavior of the waste. In turn, a test was carried out in a local smelting plant to obtain samples of white cast iron and slag by adding 1.5% of the total metal load of the process in alkaline batteries in one of the cupola loads when white foundry was produced in the plant. Previously, to the used alkaline batteries the plastic components were removed so as not to cause emissions of toxic gases to the environment such as HCl; and its size was reduced to pieces of approximately 1 cm, by manual cuts. The samples of smelting and slag obtained were characterized by metallographic analysis, hardness test, chemical analysis by optical emission spectroscopy (OES) and x-ray fluorescence (FRX), in order to establish differences in the process before and after the incorporation of alkaline battery waste. In this way, it was established how casting is affected in the cupola furnace process by incorporating alkaline waste batteries as secondary raw material.

* Degree project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Adviser: Pedro Luis Delvasto Angarita

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los residuos de las baterías gastadas causan gran contaminación en su disposición final, y en muchos de los casos, no presentan un control adecuado de separación y clasificación, lo cual podría causar un gran impacto en el ambiente y, por ende, en la vida humana misma; por lo cual debe buscarse una alternativa para el uso adecuado de estos residuos.

Una opción viable para los países latinoamericanos es visualizar los procesos metalúrgicos tradicionales como procesadores de pequeñas cantidades de desechos de pilas y baterías gastadas. Existen experiencias en este campo en diversos lugares, pero las mismas no han sido comunicadas de forma efectiva y es posible que sus alcances hayan sido limitados. Las industrias metalúrgicas que pudieran estar en capacidad de realizar estas labores son las de fundición basada en cubilote; por lo cual, se busca, con base en información de tipo termodinámico y mediante la realización de balances de masa, a través de herramientas computacionales y simulaciones, el impacto que tendría la adición de pequeñas cantidades de pilas y baterías gastadas en procesos metalúrgicos convencionales, haciendo énfasis en los cambios químicos que pudieran producirse en las corrientes de escorias y aleaciones, con el objeto de visualizar las posibles contramedidas que sería necesario adoptar en dichos procesos, a fin de disminuir cualquier efecto indeseable que pudiera generarse al emplear las pilas y baterías gastadas como materia prima alternativa.

1. ANTECEDENTES

Los residuos de baterías, como se mencionó anteriormente, causan gran impacto ecológico al momento de ser desechadas sin previa precaución y en lugares no adecuados, por lo cual se ha trabajado en avances sobre manejo de estos residuos, con el fin de minimizar esta problemática y obtener un producto útil a nivel industrial y de uso común¹.

Algunos estudios que se han realizado sobre reciclaje de baterías y las diferentes alternativas para mitigar la contaminación que éstas producen al ser desechadas de manera incorrecta, resalta uno que se refiere a los diferentes procesos que se pueden llevar a cabo para el reciclaje de baterías, entre los cuales se encuentran procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos y en algunas ocasiones, una combinación de ambos ².

Los métodos hidrometalúrgicos se basan en la disolución total o parcial de metales en agua con ayuda de ácidos o bases fuertes y extracción selectiva de metales para su posterior uso como materia prima en la industria metalúrgica. Los procesos cuentan con sistemas de colecta, tratamiento o recuperación de los metales que se volatilizan durante las distintas etapas. Las etapas son: Molienda (trituration de la masa de pilas previa selección y limpieza), Separación (tamizado que separa el polvo fino, separación magnética de materiales ferromagnéticos como la carcasa de hierro y de no ferromagnéticos como las piezas de zinc y separación neumática del papel y plástico), Lixiviación (separación de los metales en la fracción de polvos

¹ MASCHLER T. G., FRIEDRICH B., WEYHE R., HEEGN H. y RUTZ M., «Development of a recycling process for Li-ion batteries,» ELSEVIER (Journal of Power Sources), vol. 207, pp. 173-182, 2012

² BOYDEN A., SOO V. K. y DOOLAN M., «The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries,» ScienceDirect, pp. 188-193, 2016

finos, mediante tratamiento ácido y posterior neutralización para separar sales metálicas) y recuperación de los metales de interés ³.

Actualmente se han generado muchos estudios y se han usado muchos procesos para estos fines, debido a la gran contaminación e impacto que se emite por la utilización de estos dispositivos, especialmente las pilas del tipo Ni-MH y las de Li-Ion, pero, el proceso pirometalúrgico de mayor utilidad para el reciclaje de baterías fue patentado por una empresa para la recuperación de metales llamada UMICORE ⁴ la cual recupera, específicamente, cobalto y litio de dichas baterías ⁵.

Debe entenderse que las pilas y baterías gastadas son residuos sólidos complejos, en los que se encuentran diferentes componentes, incluyendo Zn, Mn, Ni, Co, La entre otras fases mineralógicas (ver tabla 1), también presenta materiales no activos, carcasas y piezas metálicas, plásticos y papel que pueden causar un efecto negativo en el medio ambiente. Diversos estudios han demostrado esta problemática ⁶ lo cual describe, lo anteriormente dicho y propone, debido al alto contenido de metales de las pilas y baterías, una recuperación de éstos, lo que conllevaría a importantes ventajas desde el punto de vista económico y ambiental.

³ IDRC Guía para la Gestión Integral de Residuos Peligrosos – Fichas Temáticas: pilas y baterías domésticas. Disponible en Internet: http://www.idrc.ca/uploads/user-S/11437601661gr-02_11-pilas_pag89-94.pdf

⁴ MASCHLER T. G., FRIEDRICH B., WEYHE R., HEEGN H. y RUTZ M. Op. Cit.

⁵ GARCÍA J. M., Análisis de viabilidad de una planta de reciclado de baterías de Li-ion, Sevilla: Trabajo de grado, Universidad del Sevilla, Ingeniería química y ambiental, 2016

⁶ DELVASTO P., NIÑO C. y MORENO I., «Minería urbana: las pilas y baterías gastadas como recurso metalífero,» CIM, VIII Congreso Internacional De Materiales, Paipa, 2015

Tabla 1. Fases mineralógicas presentes en los diferentes tipos de baterías desechadas mineralógicas presentes en los diferentes tipos de baterías desechadas. Tomado de la referencia

Tipo de Material	Alcalinas Zn-MnO ₂	Recargables Ni-MH	Recargables Ni-Cd	Recargables Li-ion
Ánodo	Zn, ZnO, Zn(OH) ₂ , KOH	Aleación LaMnNi NaOH	Cd (OH) ₂ , Ni, Ni (OH) ₂ , KOH	C (grafito), Cu
Cátodo	MnO ₂ , MnO(OH), C (grafito), KOH	Ni, NiO, Ni(OH) ₂	Ni, Ni (OH) ₂ , Cd, CdO, Co ₃ O ₄	LiCoO ₂ , Al

Fuente: DELVASTO P., NIÑO C. y MORENO I., «Minería urbana: las pilas y baterías gastadas como recurso metálico», CIM, VIII Congreso Internacional De Materiales, Paipa, 2015.

Otros estudios fueron realizados por pirolisis, en un horno al vacío con rangos de temperaturas entre 450°C a 700°C para retirar toda la fase orgánica y material diferente de los metales constituyentes del cátodo de la batería. El material que quedó presente después de la pirolisis fue sometido a un proceso de lixiviación para retirar el cobalto y el litio con una eficiencia del 99% de recuperación ⁷.

⁷ SUN, L., & QIU, K. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. Journal of Hazardous Materials, 2011 194, 378–84.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar el impacto sobre los balances de masa que tiene la incorporación de residuos de pilas y baterías gastadas en el proceso del horno cubilote.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Realizar simulaciones termodinámicas para establecer las posibles especiaciones de los metales contenidos en los residuos de pilas gastadas bajo las condiciones propias del horno cubilote.
- Calcular los balances de masa en el horno cubilote incorporando residuos de pilas y baterías gastadas empleando el software Microsoft® Excel®.
- Realizar una prueba en un cubilote real con residuos de baterías alcalinas que cubran aproximadamente el 1,5% de la carga de operación de dicho cubilote.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se detallan las etapas que se tuvieron en cuenta para llevar a cabo el desarrollo del trabajo, basado en la realización de balances de materia y simulaciones termodinámicas, lo cual se llevó a cabo con la utilización de herramientas computacionales como Microsoft® Excel® y principalmente HSC Chemistry® para ver el comportamiento que éste tendría al momento de incorporar las pilas y/o baterías gastadas, y así determinar las posibles composiciones químicas de la aleación resultante y la escoria.

3.1 RECOPIACIÓN DE DATOS.

Para efectos de establecer en los cálculos la composición química de los diferentes tipos de pilas que hay actualmente en el mercado nacional, se revisó la referencia ⁸. Para obtener los datos operacionales del proceso del horno cubilote y asumir algunas consideraciones a la hora de realizar las simulaciones y los balances de masa, se revisaron libros especializados en procesos pirometalúrgicos que ocurren dentro del cubilote ^{9 10}.

⁸ DELVASTO P., NIÑO C. y MORENO I., Op. Cit,

⁹ ALONSO A., Diseño, Operación y control del Cubilote, Ediciones UIS, 2000

¹⁰ AMERICAN FOUNDRYMENT'S SOCIETY, el horno de cubilote y su operación, compañía editorial continental, 1967

3.2 PROCEDIMIENTO PARA LA EJECUCIÓN DE LA SIMULACIÓN TERMODINÁMICA.

Para la realización de las simulaciones termodinámicas se partió del hecho de que se podían presentar reacciones tanto reductoras como oxidantes, por lo que se utilizó el programa computacional HSC Chemistry®, en el cual se tuvieron en cuenta las diferentes especies contenidas en las baterías y las condiciones de operación en el funcionamiento normal del horno cubilote. Lo anterior se muestra a continuación:

Selección de los diferentes elementos químicos. A partir de la composición química de los diferentes tipos de pilas, se seleccionaron los diferentes elementos en el programa HSC Chemistry®, tal como se muestra en el anexo A.

Condiciones de operación. Para simular los procesos termodinámicos con la mayor aproximación a situaciones reales, se tomó como referencia un horno cubilote de 600 mm de diámetro interno, funcionando bajo ciertas condiciones para producir una fundición de hierro gris ¹¹, las cuales se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de operación de un horno cubilote de 600 mm de Diámetro interno

Diámetro interno (mm)	Temperatura de operación (°C)	Flujo volumétrico de soplo en las toberas (m ³ /min)
600	25 - 1800	28.85

Para poder llevar a cabo la simulación, es necesario incorporarle al software las cantidades de cada elemento y/o compuesto (Kmol) y establecer un rango de temperatura (°C) tal como se muestra en el anexo B y C respectivamente. Se

¹¹ ALONSO A.,

tuvieron en cuenta, las zonas de más relevancia en el horno cubilote, a saber: la zona reductora y la zona oxidante, en ambas se realizaron las simulaciones de este trabajo. Las consideraciones y los cálculos necesarios se muestran en el anexo D.

3.3 IMPLEMENTACIÓN DEL CÁLCULO DE BALANCE DE MASA UTILIZANDO MICROSOFT® EXCEL® 2016.

Para realizar los balances de masa se desarrolló una hoja de cálculo en Excel®, en el cual se incorporaron los datos del proceso de fusión el horno de cubilote con la adición de residuos de pilas gastadas. Se tuvieron en cuenta las consideraciones que se mencionan a continuación.

- **Composición química de la materia prima utilizada en el proceso.** Se determinó la carga inicial y la composición de las materias primas de mayor uso en el proceso, como lo son la chatarra de acero, los retornos, la fundición fosforosa y la chatarra comprada en la plaza; cuyas composiciones químicas se muestran en el anexo E ¹².
- **Incorporación y composición química de los residuos de baterías en el proceso.** Se incorporaron en los balances los datos correspondientes a baterías de tipo alcalinas, Ni – MH y Li – Ion, cuyas composiciones químicas son conocidas ¹³, como se muestra en el anexo F.
- **Otras Consideraciones de cálculo.** Estas consideraciones tienen que ver con la oxidación de la materia prima ¹⁴, las pérdidas del refractario del horno ¹⁵,

¹² *Ibíd.*

¹³ DELVASTO P., NIÑO C. y MORENO I., *Op. Cit.*

¹⁴ ALONSO A., *Op. Cit.*

¹⁵ AMERICAN FOUNDRYMENT'S SOCIETY, *Op. Cit.*

incorporación de suciedad con la carga ¹⁶ y la composición y distribución del coque. Los detalles de estas consideraciones se muestran a continuación. El porcentaje de oxidación de cada uno de los elementos contenidos en la materia prima se observa en la tabla 3.

Tabla 3. Porcentaje de oxidación práctica de los elementos contenidos en la materia prima metálica de acuerdo con la referencia

%Fe	%Si	%Mn	%P
0,5	15	25	0

Fuente: ALONSO A., Diseño, Operación y control del Cubilote, Ediciones UIS, 2000

Toda la cantidad de P pasa al metal fundido, por eso es su valor de cero ¹⁷]. Se asumió que el refractario del cubilote era de ladrillo de arcilla, el cual aporta ciertas cantidades de compuestos químicos a la escoria por cada 100 kg de metal producido, tal como se muestra en la tabla 4. Cabe resaltar que la estimación de contenido de tierra (asumida como 100% SiO₂) en la materia prima es de 1 kg por cada tonelada de carga ¹⁸. La composición del coque utilizado para realizar el balance de masa, la distribución de los compuestos de éste y la repartición del azufre del coque entre el metal, la escoria y el gas, se muestran en el anexo G ¹⁹. Se realizó el balance de masa en una hoja de cálculo de la herramienta computacional Excel®, en el cual, se ingresan las cantidades, composición de la materia prima, cantidad y tipo de baterías para llevar a cabo el balance. También se pide información como la composición y cantidad del coque y caliza para las simulaciones a realizar, ya que, estos parámetros pueden variar en los procesos reales, tal como se observa en el anexo H. Para ejecutar el desarrollador y para efectos de un proceso real, se tuvieron en cuenta las consideraciones mencionadas en la sección 3.3.

¹⁶ *Ibíd.*

¹⁷ ALONSO A., Op. Cit.

¹⁸ AMERICAN FOUNDRYMENT'S SOCIETY, Op. Cit.

¹⁹ *Ibíd.*

Tabla 4. Aporte en Kg de los compuestos del refractario a la escoria por cada 100 kg de metal producido

SiO₂	Al₂O₃	FeO	MgO
0,95 kg	0,36 kg	0,03 kg	0,03 kg

3.4 CÁLCULO DE LA VISCOSIDAD PARA CADA TIPO DE ESCORIA.

Se realizó el cálculo de la viscosidad de las escorias con la inclusión de cada tipo de pilas y la de la escoria obtenida en la prueba piloto, siguiendo el modelo de Riboud ²⁰, para comparar el efecto en la fluidez que tendría la incorporación de residuos de pilas.

3.5 PRUEBA PILOTO EN HORNO CUBILOTE INDUSTRIAL

Se realizó una prueba en el horno cubilote de una industria local, ubicada en el área metropolitana de Bucaramanga. El día de la prueba, 26 de mayo de 2018, la empresa estaba produciendo fundición blanca, a la cual se le denominará en lo sucesivo como “prueba patrón”, tal como se muestra en la tabla 5. La última carga del horno se efectuó agregando 1.5% en peso de baterías alcalinas, denominada “prueba con pilas”. Para llevar a cabo esta prueba, los residuos de pilas gastadas fueron sometidos a las siguientes etapas: Selección de pilas alcalinas, remoción del material plástico y disminución del tamaño de las pilas de corte. El horno cubilote se cargó con las materias primas mencionadas anteriormente, para así, obtener los sangrados de escoria y de metal líquido de cada fundición y adquirir muestras de cada uno de los sangrados por las respectivas piqueras del horno. Esto puede evidenciarse en el anexo I.

²⁰ MILLS K.C, YUAN B. L., y JONES R.T «Estimating the physical properties of slags» (The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy), vol. 111, pp. 649-658, 2011.

Tabla 5. Cantidad de carga de la materia prima para el proceso de fundición.

	Chatarra ferrosa (kg)	Caliza (kg)	Coque (kg)	Pilas alcalinas (kg)
Carga Patrón	120	6	25	0
Carga con pilas	120	6	25	2.6

3.5.1 Análisis metalográfico, químico y ensayo de dureza de la aleación producida y de la escoria. Las fundiciones blancas obtenidas antes y luego de la incorporación de las pilas alcalinas se cortaron, desbastaron y pulieron siguiendo la norma ASTM E3-11 ²¹, antes de registrar su microestructura usando el microscopio metalúrgico OLIMPUS GX 41. Para el ataque se usó nital 2% por 3 segundos, según la norma ASTM E-407 ²². La composición química de las aleaciones se determinó mediante espectrometría de emisión óptica por chispa (OES), por triplicado para cada tipo de fundición, empleando el equipo TASMÁN Q4. La dureza se determinó mediante el ensayo Rockwell C, según la norma ASTM E18-16 ²³ utilizando un durómetro marca Wilson. Por su parte, las dos muestras de escorias, correspondiente a cada fundición, se pre-trituraron con un mortero y se pulverizaron en el equipo RETSCH GmbH, hasta fracción pasante malla 100 (anexo I). Posteriormente, se analizaron químicamente por fluorescencia de rayos x, utilizando un equipo espectrómetro de fluorescencia por energía dispersivas marca PANalytical minipal M2PW4025, con fuente de rodio.

²¹ ASTM E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens

²² ASTM E407 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys

²³ ASTM E18-16 Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials

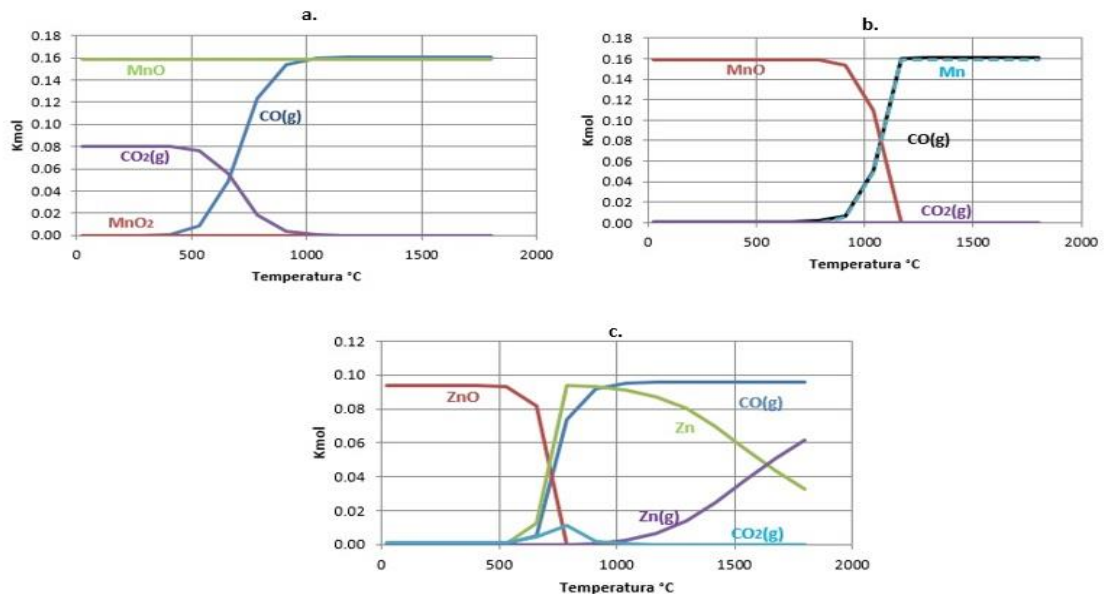
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 SIMULACIONES TERMODINAMICAS

El objetivo de las simulaciones termodinámicas fue conocer el comportamiento de los compuestos de la batería dentro del cubilote y visualizar a que corriente de salida aportan: gas, escoria o metal. Todas las reacciones a las que se hacen mención en este apartado se muestran en el anexo J.

4.1.1 Simulaciones termodinámicas bajo condiciones reductoras con la incorporación de pilas alcalinas (Zn – MnO₂): Los resultados de estas simulaciones se muestran en la figura 1.

Figura 1. Diagrama de especiación química a) Óxido de manganeso II b) Óxido de manganeso c) Óxido de zinc.



Debe considerarse que las pilas alcalinas nuevas están conformadas por un gel de polvo de zinc metálico y polvo de óxido de manganeso. No obstante, cuando las pilas se descargan (agotan) y sus contenidos internos se exponen al aire, el zinc se oxida para formar ZnO y el manganeso permanece más o menos inalterado ²⁴, por tal razón, en la simulación, el Zn se suministra al horno bajo la forma de ZnO. Las proporciones de estos componentes, tal como se aplicaron en las simulaciones termodinámicas, se muestran en los anexos K, L y M. En las figuras 1.a y 1.b se evidencia un comportamiento similar en ambos óxidos, los cuales se reducen desde temperaturas muy bajas, lo cual se debe a la reacción reductora que se produce entre el coque y el MnO ²⁵. En la figura 1.c se observa que el zinc tiende a convertirse en gas, lo cual puede explicarse debido a que se supera su punto de ebullición (907 °C) ²⁶, por lo cual no habría presencia de zinc en la aleación resultante del proceso ni en la escoria. Esto se confirma en los análisis presentados en la sección 4.4. (tablas 14,15, 16 y 17). La emisión de zinc en los gases merece especial atención, ya que, los vapores de zinc pueden resultar tóxicos ²⁷. Por lo tanto, el procesamiento de pilas alcalinas gastadas en cubilote requeriría de la colocación de un sistema de limpieza de gases a la salida del horno.

4.1.2 Simulaciones termodinámicas bajo condiciones reductoras con la incorporación de baterías de tipo Ni – MH en el cubilote. Para este caso los elementos de interés fueron nique y cobalto, los cuales entran al sistema bajo la forma de óxidos y el lantano, el cual entra como metal, razón por la cual solo se simula su comportamiento en la zona oxidante y no en la zona reductora. Los

²⁴ NIÑO AVENDAÑO C.A, Obtención de productos de zinc a partir del procesamiento hidrometalúrgica de pilas alcalinas desechadas, Bucaramanga. Trabajo de grado, UIS, ingeniería de metalúrgica y ciencias de los materiales, 2016

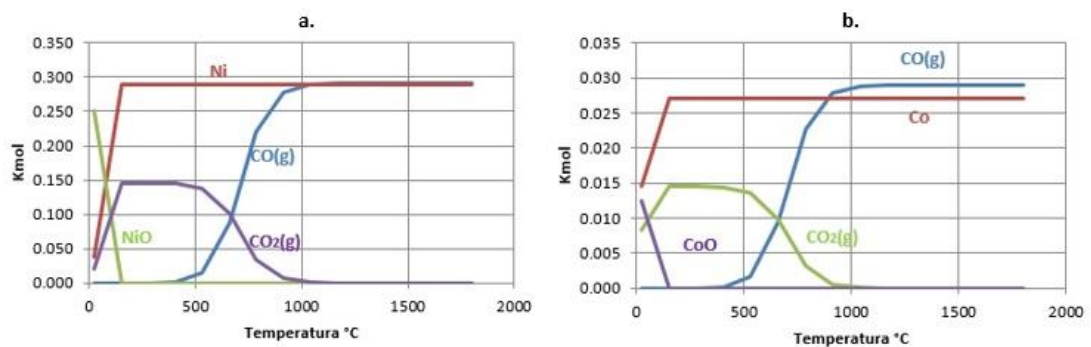
²⁵ ESCUDERO Pilar, MARTIN Lorenzo, FISICA Y QUÍMICA, Reducción de óxidos metálicos aplicaciones a la metalurgia extractiva, MADRID.

²⁶ CHANG R.. Química fundamental, 7ma Edición, McGRAW HILL Interamericana editores, 2002

²⁷ COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Por la cual se establecen las normas y estándares de emisión admisibles de contaminantes a la atmósfera por fuentes fijas y se dictan otras disposiciones. Resolución No. 909. Diario oficial, Bogotá, D.C., 5 de junio de 2008

resultados de la zona reductora muestran en la figura 2 y las condiciones de la simulación se muestran en el anexo N y O. En las figuras 2.a y 2.b se observa que el NiO y CoO tienden a reducirse y forman elementos metálicos, pues en esta zona entran en contacto con coque a altas temperaturas, produciéndose una fusión reductora, por lo cual estos elementos pasan a la aleación y no a la escoria ²⁸.

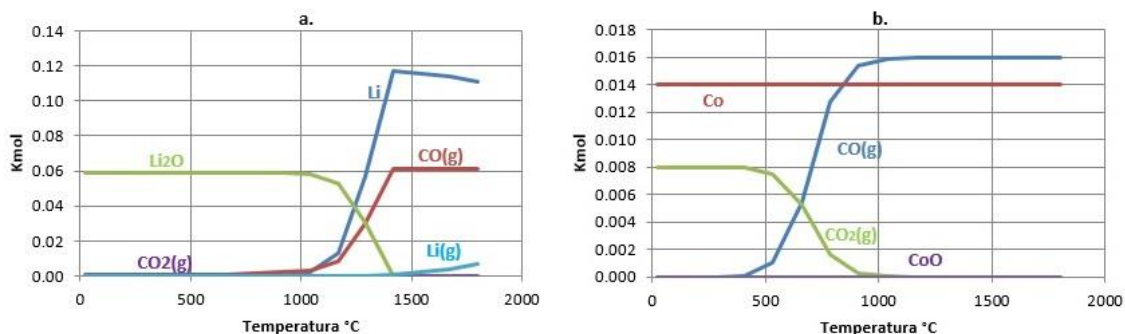
Figura 2. Diagrama de especiación química. a) Óxido de níquel b) Óxido de cobalto



4.1.3 Simulaciones termodinámicas bajo condiciones reductoras con la incorporación de baterías de tipo Li – Ion en el cubilote. Los compuestos de interés en este tipo de pilas son los óxidos de cobalto y litio, y, aluminio y cobre metálicos. En el caso del aluminio se asumió una oxidación del 100% debido a su gran reactividad en la zona oxidante del cubilote, y el comportamiento del cobre solo se simuló en la zona oxidante. En la zona reductora del cubilote se llevaron a cabo simulaciones termodinámicas para Li_2O y CoO , cuyas condiciones se muestran en los anexos P y Q respectivamente. En la figura 3 se observa el comportamiento termodinámico de estos compuestos.

²⁸ ESCUDERO Pilar, MARTIN Lorenzo, Op. Cit.

Figura 3. Diagramas de especiación química. a) Óxido de litio b) Óxido de cobalto



En la figura 3.a se evidencia que el óxido de Litio a temperaturas de 1039°C empieza a reducirse a Litio, y este a su vez, a temperaturas de 1292°C inicia una transformación a estado gaseoso; realizando así, aportes a la escoria, gas y aleación ²⁹. De acuerdo con esta figura 3.a a 1300°C el litio se distribuye en un 4.48% al gas, 22.8% a la aleación y 72.8% a la escoria. En la figura 3.b se observa un comportamiento claro de la reducción total del óxido a metal; lo cual se debe al contacto que se genera entre el óxido y el coque, produciéndose una reacción reductora ³⁰.

4.1.4 Simulaciones termodinámicas de todo el sistema bajo condiciones oxidantes. Se llevaron a cabo simulaciones termodinámicas en la zona oxidante del cubilote, para ver si podía ocurrir una re-oxidación de los elementos principales como lo son el hierro, silicio y manganeso, los cuales están contenidos en la carga metálica y en las baterías de tipo alcalinas; los resultados se muestran en las figuras 4, 5 y 6 respectivamente y las condiciones se muestran en el anexo R. Los cálculos y las consideraciones necesarias para estas operaciones se realizaron en el anexo D.

²⁹ CHANG R. Op. Cit.

³⁰ ESCUDERO Pilar, MARTIN Lorenzo, Op. Cit.

Figura 4. Diagramas termodinámicos de la zona de oxidación para todo el sistema. a) Diagrama termodinámico del Fe y del FeO. b) Acercamiento del diagrama termodinámico del FeO de la imagen a. c) Acercamiento del diagrama termodinámico del Fe de la imagen a.

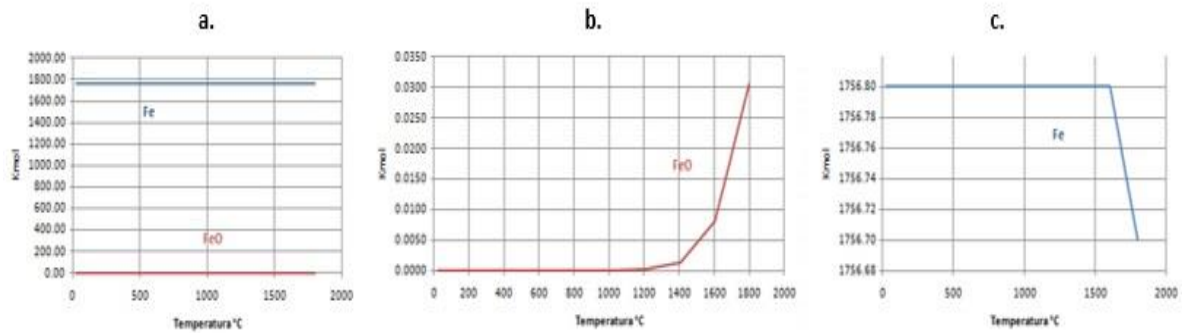


Figura 5. Diagramas termodinámicos de la zona de oxidación para todo el sistema. a) Diagrama termodinámico del Si y SiO₂. b) Acercamiento del diagrama termodinámico del SiO₂ de la imagen a. c) Acercamiento del diagrama termodinámico del Si de la imagen a.

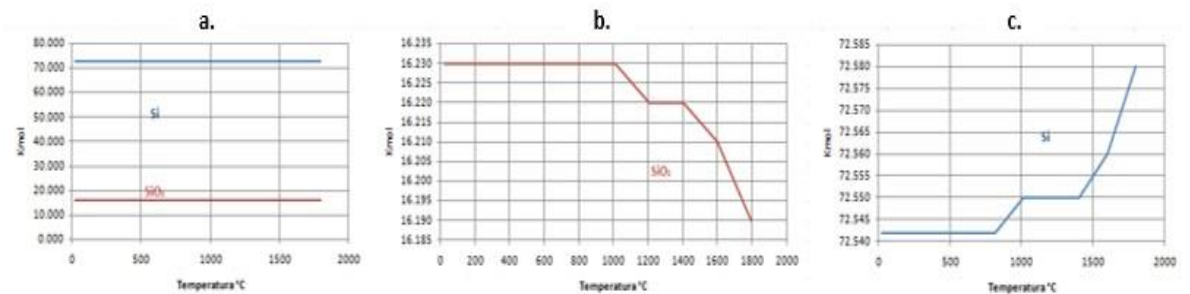
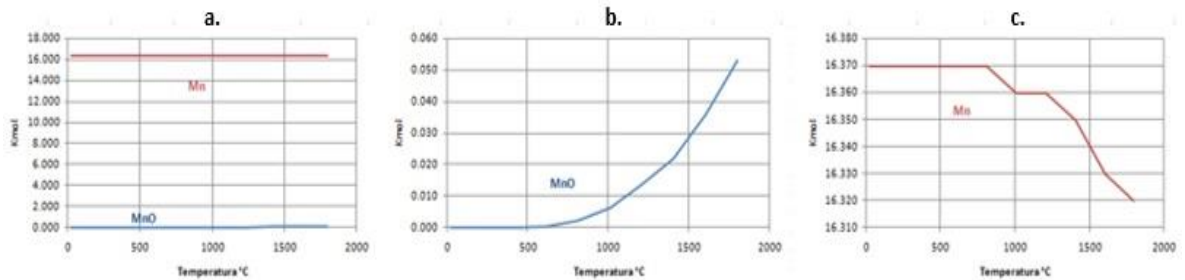


Figura 6. Diagramas termodinámicos de la zona de oxidación para todo el sistema. a) Diagrama termodinámico del Mn y MnO. b) Acercamiento del diagrama termodinámico del MnO de la imagen a. c) Acercamiento del diagrama termodinámico del Mn de la imagen a.



Se observa en las figuras 4, 5 y 6 que hay una re – oxidación de los elementos más relevantes del proceso como lo son el hierro, silicio y manganeso como ocurre en la práctica ^{31 32}. No obstante, los porcentajes de re – oxidación que se obtienen de las simulaciones difieren de los casos teóricos. Por ejemplo, los resultados aquí mostrados indican que 0.06% de hierro, 18.3% de silicio y 0.30 % de manganeso se pierden en la escoria, mientras que, en la literatura o en la teoría, estos valores son 0.5% para el hierro, 15% para el silicio y 25% para el manganeso ^{33 34}. En el anexo D se resumen estos resultados.

También se realizaron simulaciones para los elementos principales de las pilas de tipo Ni – MH y Li – ion en la zona oxidante, cuyos resultados se muestran en las figuras 7 y 8 respectivamente.

³¹ ALONSO A., Op. Cit.

³² AMERICAN FOUNDRYMENT´S SOCIETY, Op. Cit.

³³ ALONSO A., Op. Cit.

³⁴ AMERICAN FOUNDRYMENT´S SOCIETY, Op. Cit.

Figura 7. Diagramas termodinámicos de la zona de oxidación para las pilas del tipo Ni - MH a) Diagrama termodinámico del NiO y Ni. b) Diagrama termodinámico del Co y CoO. c) Diagrama termodinámico del La

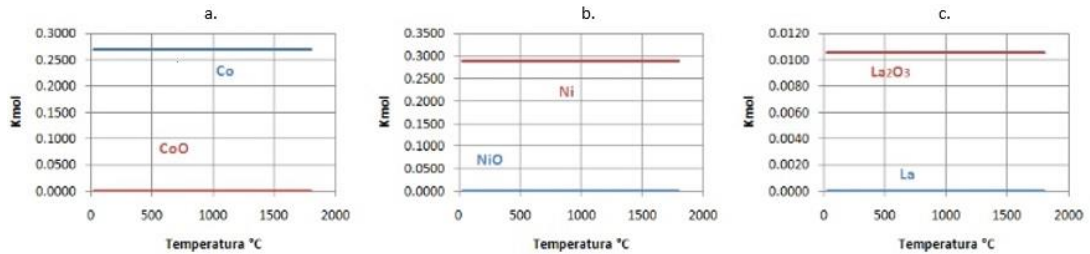
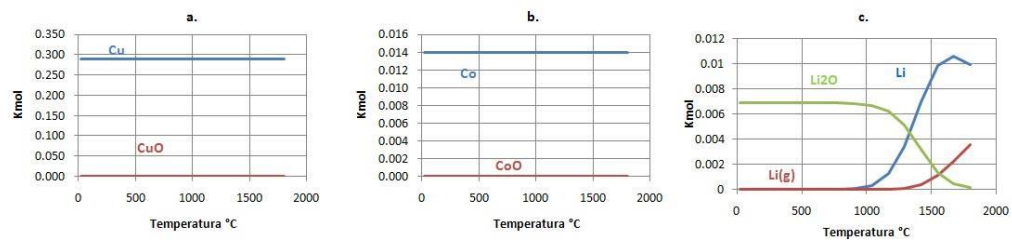


Figura 8. Diagramas termodinámicos de la zona de oxidación para las pilas del tipo Li - ion a) Diagrama termodinámico del Cu y CuO. b) Diagrama termodinámico del Co y CoO. c) Diagrama termodinámico del Li, Li₂O₃ y Li (g).



En las figuras 7 y 8 se observa que no hay una re-oxidación de los elementos metálicos como lo son el Cu, Ni y el Co, pero se observa claramente en la figura 7.c que el lantano se oxida completamente en esta zona del cubilote, ya que el delta g de la reacción de oxidación de este elemento es muy negativo, por lo tanto, todo este elemento pasará a la escoria.

4.2 BALANCES DE MASAS.

Los resultados obtenidos de los balances de masas se muestran a continuación para cada tipo de pilas, los cuales se realizaron con una incorporación de residuos

de pilas del 1% y 10% de la carga total. En el anexo S se muestra la interfaz de la hoja de cálculo desarrollada con las cantidades de materia prima utilizada para realizar el balance, en los cuales se observa una incorporación de pilas del 1% y otra con el 10% de los diferentes tipos de pilas, teniendo en cuenta la oxidación teórica (obtenida de la bibliografía ³⁵) y la oxidación simulada (obtenida de las simulaciones (sección 4.1)); en dicho anexo, también se muestra la composición química obtenida para la aleación sin la incorporación de baterías. Las composiciones químicas obtenidas mediante el cálculo para las aleaciones se muestran en la tabla 6 (pilas alcalinas) , tabla 8 (pilas Ni - MH), tabla 10 (pilas litio – ion) y para las escorias se muestran en la tabla 7 (pilas alcalinas), tabla 9 (pilas Ni - MH) y tabla 11 (pilas litio – ion).

Tabla 6. Resultados en porcentaje en masa de cada compuesto de la aleación con la incorporación de pilas alcalinas del 1% y 10% teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación simulada.

Elemento	Incorporación del 1% (30 Kg)		Incorporación del 10% (300 Kg)	
	Oxidación teórica (%)	Oxidación simulada (%)	Oxidación teórica (%)	Oxidación simulada (%)
C	3.29%	3.29%	3.29%	3.29%
Si	2.03%	1.94%	1.99%	1.91%
Mn	0.42%	0.56%	0.42%	0.56%
P	1.01%	1.00%	0.99%	0.99%
S	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%
Fe	93.09%	93.05%	93.15%	93.10%
Ni	0.00006%	0.00006%	0.0006%	0.0006%

³⁵ Ibíd.

Tabla 7. Resultados en porcentaje en masa de cada compuesto de la escoria con la incorporación de pilas alcalinas del 1% y 10% teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación simulada.

Compuesto	Incorporación del 1% (30 Kg)		Incorporación del 10% (300 Kg)	
	Oxidación teórica (%)	Oxidación simulada (%)	Oxidación teórica (%)	Oxidación simulada (%)
SiO ₂	40.38%	47.10%	27.95%	31.65%
CaO	26.16%	28.61%	17.91%	19.03%
FeO	11.74%	3.61%	8.07%	2.43%
MnO	7.94%	5.56%	36.55%	36.75%
MgO	0.83%	0.91%	0.57%	0.61%
Al ₂ O ₃	12.72%	13.94%	8.79%	9.36%
CaS	0.24%	0.26%	0.16%	0.17%
K ₂ O	1.99%	2.18%	13.65%	14.50%

Tabla 8. Resultados en porcentaje en masa de cada elemento de la aleación con la incorporación de pilas Ni – MH del 1% y 10% teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación simulada.

Elemento	Incorporación del 1% (30 Kg)		Incorporación del 10% (300 Kg)	
	Oxidación teórica (%)	Oxidación simulada (%)	Oxidación teórica (%)	Oxidación simulada (%)
C	3.29%	3.29%	3.29%	3.29%
Si	2.02%	1.93%	1.93%	1.85%
Mn	0.42%	0.56%	0.41%	0.54%
P	1.01%	1.00%	0.96%	0.96%
S	0.16%	0.16%	0.15%	0.15%
Fe	92.77%	92.73%	90.12%	90.09%
Ni	0.28%	0.28%	2.69%	2.67%
Co	0.05%	0.05%	0.45%	0.44%

Tabla 9. Resultados en porcentaje en masa de cada compuesto de la escoria con la incorporación de pilas Ni – MH del 1% y 10% teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación simulada.

Compuesto	Incorporación del 1% (30 Kg)		Incorporación del 10% (300 Kg)	
	Oxidación teórica (%)	Oxidación simulada (%)	Oxidación teórica (%)	Oxidación simulada (%)
SiO ₂	41.46%	48.49%	34.13%	39.13%
CaO	26.84%	29.42%	21.63%	23.29%
FeO	12.04%	3.71%	9.73%	2.96%
MnO	3.13%	0.23%	3.78%	1.53%
MgO	0.85%	0.93%	0.70%	0.76%
Al ₂ O ₃	13.07%	14.36%	10.75%	11.60%
CaS	0.24%	0.27%	0.20%	0.21%
La ₂ O ₃	2.37%	2.59%	19.08%	20.53%
K ₂ O	0.52%	0.57%	4.16%	4.48%

Tabla 10. Resultados en porcentaje en masa de cada elemento de la aleación con la incorporación de pilas Li - Ion del 1% y 10% teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación simulada.

Elemento	Incorporación del 1% (30 Kg)		Incorporación del 10% (300 Kg)	
	Oxidación teórica (%)	Oxidación simulada (%)	Oxidación teórica (%)	Oxidación simulada (%)
C	3.29%	3.29%	3.29%	3.29%
Si	2.03%	1.94%	1.98%	1.90%
Mn	0.42%	0.56%	0.41%	0.55%
P	1.01%	1.00%	0.99%	0.98%
S	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%
Fe	92.84%	92.80%	90.74%	90.71%
Ni	0.02%	0.02%	0.15%	0.15%
Li	0.01%	0.01%	0.05%	0.05%
Co	0.05%	0.05%	0.51%	0.50%
Cu	0.18%	0.18%	1.73%	1.72%

Tabla 11. Resultados de porcentaje en masa de cada compuesto de la escoria con la incorporación del 1% y 10% de pilas Li - Ion teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación simulada.

Compuesto	Incorporación del 1% (30 Kg)		Incorporación del 10% (300 Kg)	
	Oxidación teórica (%)	Oxidación simulada (%)	Oxidación teórica (%)	Oxidación simulada (%)
SiO ₂	41.16%	48.10%	32.12%	36.71%
CaO	26.66%	29.22%	20.56%	22.05%
FeO	11.96%	3.68%	9.23%	2.79%
MnO	2.94%	0.04%	2.27%	0.03%
MgO	0.84%	0.93%	0.66%	0.71%
Al ₂ O ₃	15.41%	16.92%	28.95%	31.06%
CaS	0.24%	0.26%	0.19%	0.20%
Li ₂ O	0.78%	0.86%	6.02%	6.45%

Del análisis de la tabla 6 se observa que la incorporación de pilas alcalinas aporta una pequeña cantidad de Ni a la aleación; de la tabla 8, se puede observar los aportes de las pilas Ni – MH, las cuales aumentan la cantidad Co y Ni en la aleación. Sin embargo, para analizar de manera más profunda los efectos de la incorporación de estos residuos, se hace necesario realizar un estudio detallado del impacto de la adición de baterías sobre las características de la escoria que se produce en el proceso, enfocándose en los cambios de viscosidad que puedan ocurrir en estas.

Los resultados obtenidos de la viscosidad, teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación práctica, para las pilas de tipo alcalinas, Ni – MH y Li – ion se muestra en la tabla 12 y la viscosidad de la escoria obtenida en la prueba piloto se muestra en la tabla 13. En el Anexo T se muestra un ejemplo del procedimiento que se siguió para calcular la viscosidad de cada tipo de escoria. En la tabla 12 se observa que con la inclusión de pilas del tipo alcalinas y Ni - MH hay un aumento significativo de la fluidez de la escoria, lo que no ocurre con las pilas Li – Ion, ya que presentan una viscosidad extremadamente alta, debido a la formación de una red de silicatos que se produce por la presencia alta de la alúmina (Al₂O₃), lo cual no sería conveniente

en el proceso de fundición debido a que pueden presentar problemas de taponamiento en la piquera de la escoria ³⁶. En la tabla 13 se confirma este comportamiento, ya que se evidencia una disminución de la viscosidad de la escoria obtenida en la prueba piloto cuando se lleva a cabo el proceso con la inclusión de residuos de pilas.

Tabla 12. Viscosidad de la escoria obtenida con la inclusión del 1% y 10% de pilas del tipo alcalinas teniendo en cuenta la oxidación práctica y la oxidación teórica.

Tipos de pilas	Viscosidad (η) Oxidación Simulada (Poise)		Viscosidad (η) Oxidación teórica (Poise)	
	Inclusión del 1%	Inclusión del 10%	Inclusión del 1%	Inclusión del 10%
Alcalinas (Zn-MnO ₂)	5.3	1.31	2.42	0.7
Ni - MH	6.88	4.85	3.05	2.27
Li - Ion	8.10	27	3.69	12.80

Tabla 13. Viscosidad de la escoria obtenida en la prueba piloto sin la inclusión de pilas y con la inclusión de residuos de pilas alcalinas de acuerdo con el modelo de Riboud³⁷ a 1400°C.

Viscosidad (η) de la escoria sin la inclusión de pilas (Poise)	Viscosidad (η) de la escoria con la inclusión del 1.6% de pilas alcalinas (Poise)
0.68	0.49

³⁶ PERSSON Mikael, Densities and Viscosities of Slags – Modeling and Experimental Investigations, Estocolmo – Suecia, 2006

³⁷ MILLS K.C, YUAN B. L., y JONES R.T Op. Cit.

Estos valores se encuentran dentro del rango típico de viscosidades (0.48 – 20 (poise)) para escorias de horno de cubilote y escorias de otros procesos similares al cubilote ³⁸.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS EN LA PRUEBA PILOTO EN CUBILOTE INDUSTRIAL

La composición química de las aleaciones producidas en la prueba piloto se muestra en la tabla 14 y 15, en las cuales se puede observar la composición química elemental obtenida para las probetas sin la inclusión de pilas y con la inclusión de pilas, respectivamente. Se puede evidenciar el aumento y pérdida de algunos elementos de interés en el proceso de fundición después de la adición de baterías. El cromo, como elemento de interés, es un elemento que tiende a formar fundición blanca en vez de gris y dificulta la grafitización en el proceso, también actúa como un fuerte estabilizador de carburos en el hierro colado y en la tabla se puede observar un aumento significativo de éste ³⁹.

Tabla 14. Composición elemental de la fundición blanca sin la incorporación de las pilas, empleando el método de espectrometría de emisión óptica por chispa.

PORCENTAJE EN PESO									
C	3.499	Cr	0.820	Cu	0.21	Pb	0.0015	Bi	0.018
Si	0.993	Mo	0.031	Nb	0.0042	Sn	0.0087	Sb	0.02
Mn	0.514	Ni	0.20	Ti	0.016	Mg	0.0009	B	0.025
P	0.0602	Al	0.014	V	0.011	As	0.009	Zn	0.0005
S	0.216	Co	0.0028	W	0.072	Zr	0.048	Fe	93.04

³⁸ PERSSON Mikael, Op. Cit.

³⁹ AMERICAN FOUNDRYMENT´S SOCIETY Op. Cit.

Tabla 15. Composición elemental de la fundición blanca con la incorporación de pilas, empleando el método de espectrometría de emisión óptica por chispa.

PORCENTAJE EN PESO									
C	3.5980	Cr	0.979	Cu	0.154	Pb	0.0035	Bi	0.0005
Si	0.672	Mo	0.020	Nb	0.0027	Sn	0.006	Sb	0.0026
Mn	0.0436	Ni	0.104	Ti	0.010	Mg	0.0002	B	0.0046
P	0.042	Al	0.0064	V	0.0087	As	0.0081	Zn	0.0005
S	0.101	Co	0.0012	W	0.0058	Zr	0.0005	Fe	93.83

Se observa también una disminución significativa del azufre, lo cual puede atribuirse a la presencia del manganeso de las baterías, ya que éste, actúa como un neutralizador del azufre, es decir, como un desulfurante, minimizando así, los daños causados por este elemento poco deseado en los procesos de fundición de hierro colado ⁴⁰. Este incremento de la capacidad desulfurante es coincidente con el aumento de la fluidez que presenta la escoria del cubilote al incorporar las pilas alcalinas, como se mostró en la tabla 15. En las figuras 9 y 10 se muestra la microestructura de las aleaciones obtenidas sin la inclusión de baterías y con la inclusión de baterías respectivamente.

⁴⁰ *Ibíd.*

Figura 9. Micrografía óptica de fundición base a) 50x b) 200x y c) 2000x. Nital-2%

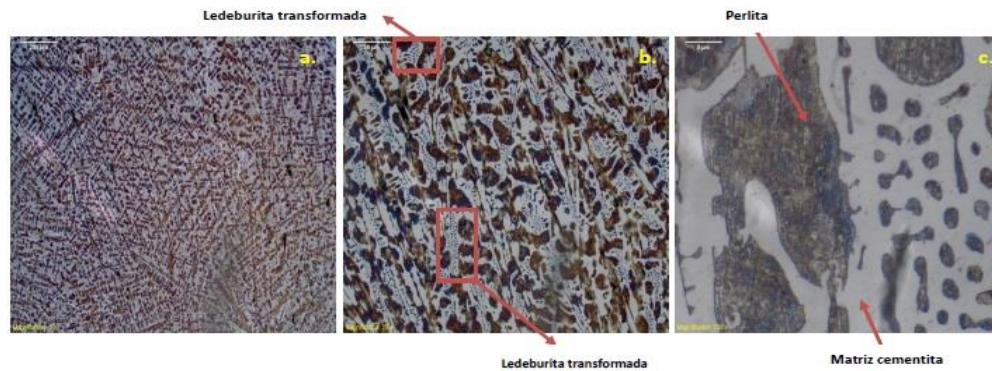


Figura 10. Micrografía óptica de fundición con la inclusión de pilas a) 50x b) 200x y c) 2000x. Nital-2%.



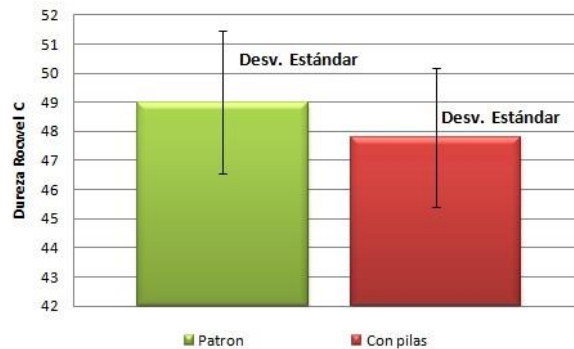
En la figura 9 se observa el crecimiento dendrítico y su microestructura, conformada por una matriz de cementita, presencia de austenita transformada (perlita) y ledeburita transformada, características principales de las fundiciones blancas producidas por enfriamiento rápido ⁴¹; y en la figura 10 se observa una morfología diferente a la probeta de suministro en la cual se observan un crecimiento dendrítico más fino debido a los elementos de relevancia en la fundición como efecto en el carbono combinado de la perlita que tiene un favorecimiento de decrecer, estabilizar y aumentar significativamente la perlita en la fundición, ya que estos producen

⁴¹ DONALD R. ASKELAND, Op. Cit.

modificaciones de desplazamientos del punto eutéctico y la temperatura eutectoide ⁴².

4.3.1 Ensayo de dureza. Los valores de dureza que se obtuvieron para las muestras de cada fundición son presentados en la figura 11.

Figura 11. Resultados del ensayo de dureza.



En la figura 11 se muestran valores ligeramente menores en la aleación con pilas (47.8 HRC) con respecto a la fundición patrón (49 HRC), por lo cual, juzgando por esta prueba, podemos decir que la cantidad de pilas gastadas que usamos en el proceso no afecta considerablemente las propiedades de dureza; y esta mínima diferencia puede atribuirse a las pequeñas pérdidas de elementos aleantes que favorecen el endurecimiento en la fundición como lo son el cromo, cobre, vanadio, molibdeno y manganeso por el efecto que producen estos elementos sobre la matriz y sus propiedades de dureza ⁴³.

Análisis químico de las escorias. Se presenta el análisis de composición porcentual semicuantitativo para los elementos presentes en cada muestra de escoria del proceso como se evidencia en las tablas 16 y 17.

⁴² Ibíd.

⁴³ CASTRO Guillermo, FUNDICIONES, departamento de ingeniería mecánica F.I.U.B.A, 2009

Tabla 16. Composición porcentual de la escoria sin la inclusión de las pilas.

Componentes	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaS	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Cu ₂ O	Sb ₂ O ₃
%	1.93	10.31	34.87	0.26	1.18	36.36	1.53	0.51	6.23	5.27	0.08	1.47

Tabla 17. Composición porcentual de la escoria con la inclusión de las pilas.

Componentes	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaS	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Cu ₂ O	Sb ₂ O ₃
%	2.05	10.15	32.63	0.26	1.12	37.93	1.44	0.62	8.05	4.21	0.07	1.48

En las tablas 16 y 17 se observa la presencia en mayor proporción de CaO, SiO₂, MnO, Al₂O₃ y FeO como elementos de mayor predominancia y Sb₂O₃ como elemento poco común en la muestra de ambas escorias, tal como se muestra en los anexos U y V. También, permiten identificar, como elemento relevante, la presencia de Mn con un incremento significativo en el proceso cuando se incorporan las baterías, el cual actúa como un desulfurante, por lo que puede ser utilizado como un neutralizador de los efectos dañinos que causa el azufre en el hierro colado y reducir la utilización de la piedra caliza. Cabe resaltar que el manganeso en altas cantidades, además de neutralizar el azufre, también limita la absorción de éste, que tiene lugar durante la operación de fusión en el cubilote ⁴⁴.

⁴⁴ AMERICAN FOUNDRYMENT'S SOCIETY Op. Cit.

5. CONCLUSIONES

Luego del análisis de los resultados obtenidos mediante simulaciones termodinámicas, balances de masa, y la prueba piloto de adición de baterías alcalinas en el proceso de cubilote, se concluye lo siguiente:

- La inclusión de las baterías alcalinas podría impactar el proceso de cubilote de dos maneras, primero, por la formación de vapores de zinc metálico que escaparían al ambiente con los gases de salida y, segundo, en un incremento en el contenido de manganeso dentro de la escoria producida. Este segundo aspecto, parece ser el más beneficioso, ya que, se traduce en un aumento de la fluidez de la escoria y una mayor capacidad desulfurante, lo cual, conllevaría a una eventual disminución en el consumo de caliza en el proceso.
- La inclusión de pilas del tipo Ni – MH puede traducirse en la reducción de la viscosidad de la escoria y un incremento de níquel y cobalto como elementos de interés.
- La inclusión de pilas del tipo Li - ion en el proceso del cubilote ocasiona altos valores de viscosidad en las escorias, lo cual podría generar problemas operativos en el horno.

6. RECOMENDACIONES

- De los resultados obtenidos surge como principal recomendación que, si se desean procesar baterías gastadas dentro del horno de cubilote, se hace necesario colocar a la salida de gases del equipo, un sistema de limpieza de gases que garantice una baja emisión de partículas de zinc o litio.

BIBLIOGRAFIA

ALONSO A., Diseño, Operación y control del Cubilote, Ediciones UIS, 2000

AMERICAN FOUNDRYMENT'S SOCIETY, el horno de cubilote y su operación, compañía editorial continental, 1967.

ASTM E18-16 Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials.

ASTM E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.

ASTM E407 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys

BOYDEN A., SOO V. K. y DOOLAN M., «The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries,» ScienceDirect, pp. 188-193, 2016.

CASTRO Guillermo, FUNDICIONES, departamento de ingeniería mecánica F.I.U.B.A, 2009.

CHANG R.. Química fundamental, 7ma Edición, McGRAW HILL Interamericana editores, 2002.

COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Por la cual se establecen las normas y estándares de emisión admisibles de contaminantes a la atmósfera por fuentes fijas y se dictan otras disposiciones. Resolución No. 909. Diario oficial, Bogotá, D.C., 5 de junio de 2008

DELVASTO P., NIÑO C. y MORENO I., «Minería urbana: las pilas y baterías gastadas como recurso metalífero,» CIM, VIII Congreso Internacional De Materiales, Paipa, 2015.

DONALD R. ASKELAND, Ciencia e ingeniería de los materiales 3er edición, internacional thomson editores, 1998.

ESCUADERO Pilar, MARTIN Lorenzo, FISICA Y QUÍMICA, Reducción de óxidos metálicos aplicaciones a la metalurgia extractiva, MADRID.

GARCÍA J. M., Análisis de viabilidad de una planta de reciclado de baterías de Li-ion, Sevilla: Trabajo de grado, Universidad del Sevilla, Ingeniería química y ambiental, 2016.

IDRC Guía para la Gestión Integral de Residuos Peligrosos – Fichas Temáticas: pilas y baterías domésticas. Disponible en Internet: http://www.idrc.ca/uploads/user-S/11437601661gr-02_11-pilas_pag89-94.pdf

MASCHLER T. G., FRIEDRICH B., WEYHE R., HEEGN H. y RUTZ M., «Development of a recycling process for Li-ion batteries,» ELSEVIER (Journal of Power Sources), vol. 207, pp. 173-182, 2012.

MILLS K.C, YUAN B. L., y JONES R.T «Estimating the physical properties of slags» (The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy), vol. 111, pp. 649-658, 2011.

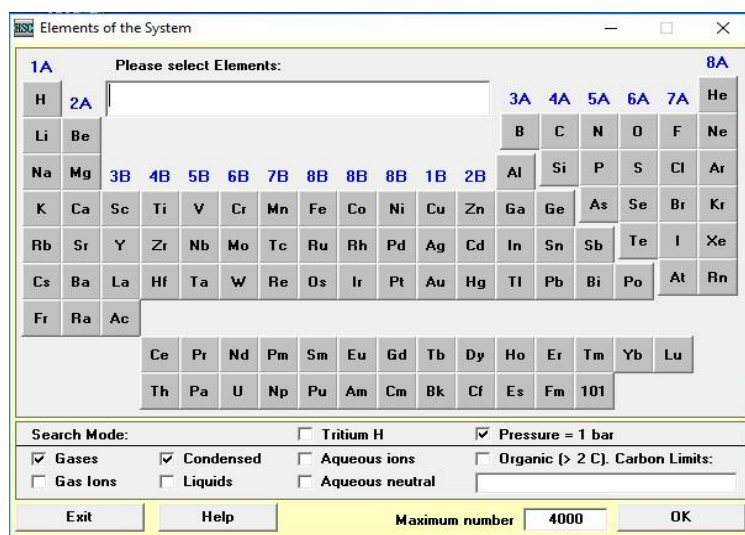
NIÑO AVENDAÑO C.A, Obtención de productos de zinc a partir del procesamiento hidrometalúrgica de pilas alcalinas desechadas, Bucaramanga. Trabajo de grado, UIS, ingeniería de metalúrgica y ciencias de los materiales, 2016.

PERSSON Mikael, Densities and Viscosities of Slags – Modeling and Experimental Investigations, Estocolmo – Suecia, 2006.

SUN, L., & QIU, K. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 2011 194, 378–84.

ANEXOS

Anexo A. Ventana del programa HSC Chemistry® donde se seleccionan los elementos presentes en la simulación que se va a realizar



Anexo B. Ventana del programa HSC Chemistry® donde se muestran las cantidades de cada elemento y/o compuesto tenidos en cuenta para la simulación.

Equilibrium Calculations

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Help

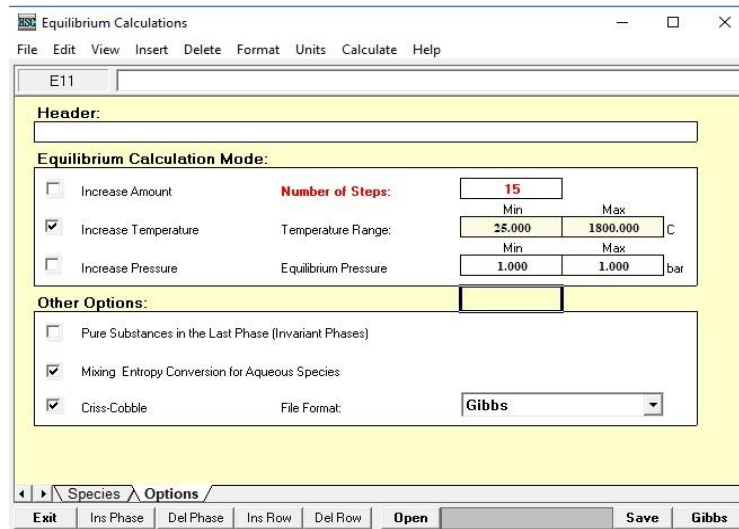
A18

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.	Ac P ₂
1	GASES		0.100					
2	N2(g)	25.000	0.100				1.000	
3	CO(g)	25.000					1.000	
4	CO2(g)	25.000					1.000	
5	OXIDES, etc.							
6	MnO	25.000					1.000	
7	MnO2	25.000					1.000	
8	ELEMENTS							
9	C	25.000					1.000	
10	Mn	25.000					1.000	
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								

Species Options

Exit Ins Phase Del Phase Ins Flow Del Flow Open Save Gibbs

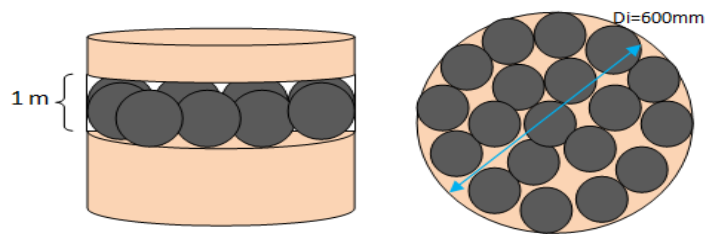
Anexo C. Ventana del programa HSC Chemistry® donde se manejan el número de pasos y el rango de temperatura a la cual se efectuará la simulación termodinámica.



Anexo D. Consideraciones de cálculo para el horno cubilote con un $D_i = 600$ mm.

Se tuvo en cuenta estas consideraciones con el fin de hallar los porcentajes de gases en una sección de 1 m de altura en la zona de gasificación, utilizando la consideración de que el coque tiene una geometría esférica, ocupando el 60% del volumen y, los intersticios por donde se filtran los gases, el 40% del volumen de dicha zona.

Figura D.1. Esquema representativo de una sección del horno cubilote para visualizar la distribución y forma geométrica del coque asumida para realizar las simulaciones termodinámicas.



- **Cálculos para la zona de gasificación.**

$$V_{TOTAL} = \pi r^2 h$$

$$V_{TOTAL} = \pi(0.3)^2 1$$

$$V_{TOTAL} = 0.282m^3$$

$$V_{coque} = 0.75 * 0.282$$

$$V_{coque} = 0.2115m^3$$

$$V_{gas} = 0.25 * 0.282$$

$$V_{gas} = 0.0705m^3$$

$$1 \text{ mol} = 22.4 \text{ l}$$

Tabla D.1. con las consideraciones de la zona reductora

	Elementos	%	Volumen (m ³)	Kmoles
<i>Gases en las zona reductora</i>	N ₂	73.76	0.0829	0.0037
	CO	13.6	0.015418	0.00069
	CO ₂	13	0.0146952	0.00066
	O ₂	0	0	0
	TOTAL	100	0.11304	-
	C	-	-	11.61

- **Cálculos para la zona oxidante.**

Para realizar las simulaciones en la zona oxidante, nos basamos en los estudios realizados para calcular los caudales dependiendo de los diferentes tipos de cubilotes como características principales se encuentran: el diámetro, producción horaria, relación metal/coque y números de toberas para identificar las características para nuestro horno cubilote ⁴⁵.

⁴⁵ AMERICAN FOUNDRYMENT'S SOCIETY Op. Cit.

Figura D.2. Esquema representativo del horno cubilote en la zona de oxidación.

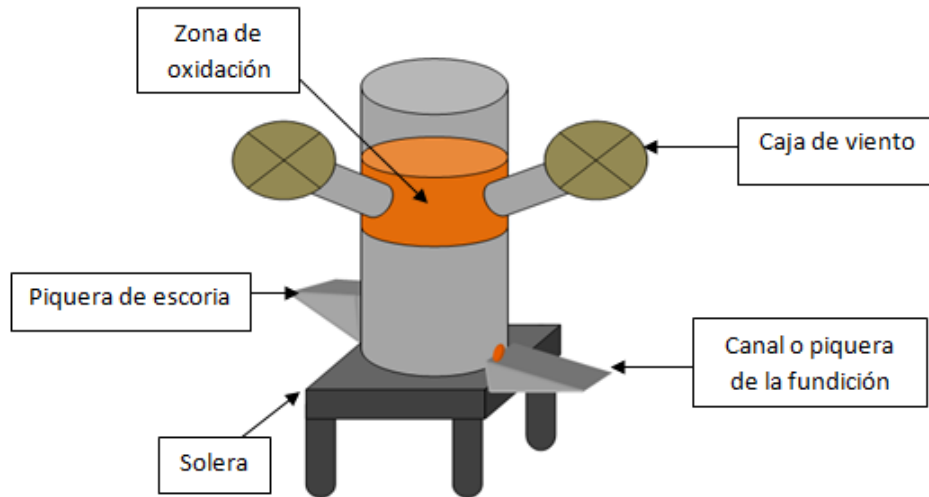


Tabla D.2. Consideraciones de acuerdo con el tipo de cubilote.

Tipo de cubilote	Diámetro coraza(mm)	Espesor revestimiento(mm)	Producción (Ton / h) relación (hierro/coque)		Caudal de soplo (m ³ /min)
			6	8	
1	813	114	0.91	1.36	28.85
2	914	114	1.59	2.05	40.45

La relación de carga metal /coque para el cubilote que se tomó de referencia para realizar el trabajo es de 6,6, por lo cual se hizo necesaria una interpolación para hallar un valor de producción, obteniendo como resultado que la producción en dicho cubilote es de 1.0585 (Ton/h); y asumiendo como el caudal de aire que ingresa por las toberas un valor de 28.85 (m³/min).

$$28.85 \frac{\text{m}^3}{\text{min}} * \frac{60 \text{min}}{1 \text{h}} = 1731 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

- Cantidad de O_2 (suponiendo que es aire seco y un gas ideal)

$$1731 \frac{m^3}{h} * 0.21 = 363.51 \frac{m^3}{h}$$

$$\frac{22.4 l}{363520 l} = \frac{1 mol}{x moles O_2}$$

$$x moles O_2 = 16228.13 moles de O_2$$

$$\mathbf{16.228 kmol de O_2}$$

- Producción por elementos tomando como base de cálculo 1 hora

$$Fracción de Mn = \frac{Mn de la carga metálica + Mn de las pilas (kg)}{carga total (kg)}$$

$$Mn = \frac{16.7475 + 8.7476(kg Mn)}{3000(kg de metal)}$$

$$Mn = 0.8498 \frac{(kg Mn)}{(kg de metal)}$$

Ahora multiplicando por la producción horaria del sistema.

$$0.8498 \frac{(kg Mn)}{(kg de metal)} * 1058.5 kg metal = 899.51 kg$$

$$899.51 kg Mn * \frac{1 mol}{54.94 kg} = \mathbf{16.37 kmol Mn}$$

De la misma manera se calcularon para el Si y Fe, obteniendo los siguientes resultados.

$$\mathbf{Fe = 1756.8 kmol}$$

$$\mathbf{Si = 88.77 kmol}$$

Las cantidades se incorporaron al sistema para realizar las simulaciones en la zona oxidante y se usaron para calcular la oxidación teórica. Los resultados de la oxidación teórica se muestran a continuación.

Tabla D.3 oxidación teórica de los elementos

Oxidación teórica	
Fe	0.06%
Si	18.23%
Mn	0.30%

Anexo E. Composición y porcentaje en masa de la materia prima y de las baterías.

Tabla E.1. Composiciones de la materia prima para realizar el balance de materia.

Tipo	%C	%Si	%Mn	%P	%S
Chatarra de acero	0,2	0,3	0,5	0,04	0,02
Retornos	3,4	2,6	0,6	1,00	0,1
Fundición fosforosa	3,5	2,5	0,5	1,80	0,15
Chatarra comprada en la plaza	3,4	2,3	0,6	0,2	0,12

Tabla E.2. Porcentaje de los componentes de los diferentes tipos de pilas.

Componente (%masa)	Alcalinas Zn – MnO₂	Recargables Ni - MH	Recargables Li - Ión
Plásticos (PVC)	4,0	3,8	39
Carcasa (Acero 1010)	21,0	17,2	-
Papel (Celulosa)	3,3	3,5	-
Material Ánodo	23,9	34,1	28
Material Cátodo	47,8	41,4	33

Anexo F. Componentes y composición química de los diferentes tipos de baterías.

Tabla F.1.Componentes y composición química de los diferentes tipos de baterías utilizadas en el proceso.

Elemento (%Masa)	Alcalinas Zn – MnO ₂		Recargables Ni - MH		Recargables Li - lón	
	Ánodo	Cátodo	Ánodo	Cátodo	Ánodo	Cátodo
Zn	69	1,4	0,02	2,9	-	-
Mn	0,1	51	2,3	0,07	-	-
Ni	-	0,01	50	53	-	1,2
Cd	-	-	-	-	-	-
Li	-	-	-	-	0,85	3,9
Fe	-	0,04	0,25	-	-	-
Co	-	-	6,2	3,7	-	12,2
La	-	-	18	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-
Na	-	-	0,7	0,7	-	-
K	2,83	9,4	1,4	2,0	-	-
Al	-	-	-	-	-	12
Cu	-	-	-	-	50	-
C	-	6,5	1,39	0,8	41	-
S	-	0,9	-	-	-	-

Anexo G. Composición y distribución del coque, incluyendo también la distribución de las cenizas y el azufre contenidos en el coque ⁴⁶.

Tabla G.1.Contenido de elementos en el coque.

%C	%S	%Cenizas
91,30	0,6	8,1

- El contenido total de las cenizas contenida en el coque se distribuye de la siguiente manera, lo cual se convierte en un aporte para la escoria ⁴⁷.

Tabla G.2.Distribución de la ceniza contenida en el coque.

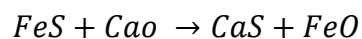
%SiO₂	%Al₂O₃	%Fe₂O₃	%MgO
52,3	36,0	9,9	1,8

- La cantidad de Azufre contenida en el coque (0,6%) se distribuye de la siguiente manera, según la figura 1,16 a-b. ⁴⁸.

Tabla G.3.Distribución del azufre contenido en el coque.

Metal fundido	Escoria	Gases
42,86%	5,24%	51,90%

- El azufre en la escoria forma CaS (sulfuro de calcio) así ⁴⁹.



⁴⁶ AMERICAN FOUNDRYMENT'S SOCIETY Op. Cit.

⁴⁷ DONALD R. ASKELAND, Op. Cit.

⁴⁸ ALONSO A., Op. Cit.

⁴⁹ AMERICAN FOUNDRYMENT'S SOCIETY Op. Cit.

Como es una ecuación 1 a 1, cada compuesto tendrá la misma cantidad de moles, facilitando el cálculo, a la hora de realizar el balance. Esto fue importante para determinar la cantidad de Fe que pierde el metal por el S (azufre contenido en la escoria).

Anexo H. Ventana de la hoja de cálculo de Microsoft® Excel®, donde se piden los datos de la carga metálica a utilizar con su respectiva cantidad y composición, lo mismo con el coque, la caliza y el tipo de baterías y la cantidad a utilizar de las mismas.

SIMULACIÓN INCORPORACIÓN DE BATERÍAS GASTADAS EN HORNO CUBILOTE
Balance de masa

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CARGA METÁLICA:

	Kg	% C	% Si	Mn	% P	% S	% Fe
Chatarra de acero							
Retornos							
Fundición fosforosa							
Chatarra comprada							

CANTIDAD DE BATERÍAS:

Tipo: Kg

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DEL COQUE:

Kg	% C	% S	% Ceniza

Composición de la ceniza

% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO
52.3	36	9.9	1.8

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CALIZA:

Kg	% CaCO ₃	% SiO ₂

RESULTADOS

Anexo I. Evidencias del proceso de fundición en planta industrial con la incorporación de residuos de baterías.

Figura I.a. Material de reciclaje recolectado. a) Remoción plástica b) Pilas cortadas



Figura I.b Secuencia del proceso de fundición y obtención de las probetas y la escoria a) Operarios obteniendo la colada b) Piquera de escoria c) Vertimiento de la colada d) Trozos de escoria e) Probeta obtenida de la fundición sin la inclusión de pilas



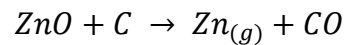
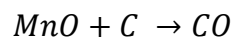
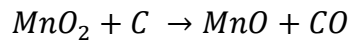
Figura I.c Escoria obtenida en el proceso de fundición a) Escoria obtenida directamente del proceso sin inclusión de pilas. b) Escoria obtenida directamente del proceso con inclusión de pilas. c) Escoria pulverizada sin pilas. d) Escoria pulverizada con pilas.



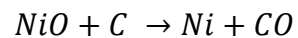
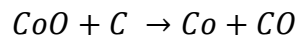
Anexo J. Reacciones químicas principales que ocurren en el proceso.

- Reacciones en la zona reductora

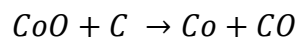
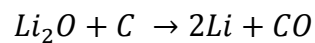
Pilas de tipo alcalinas



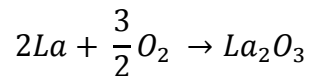
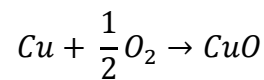
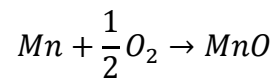
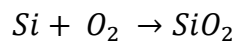
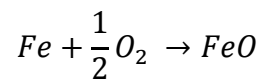
Pilas de tipo Ni – MH



Pilas de tipo Li – Ion



- Reacciones en la zona oxidante



Anexo K. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del manganeso II en el tipo de baterías alcalinas, incluyendo la cantidad real de manganeso de la batería y asumiendo que entra al sistema como MnO2 (Óxido de manganeso II)

Equilibrium Calculations C:\HSC6\Gibbs\MnO2...igi

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Help

G20

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.
1	GASES		0.005	100.000			
2	N2(g)	25.000	3.70E-03	73.559			1.000
3	CO(g)	25.000	6.80E-04	13.519			1.000
4	CO2(g)	25.000	6.50E-04	12.922			1.000
5	OXIDES, etc.		0.159	100.000			
6	MnO	25.000	0.000	0.001			1.000
7	MnO2	25.000	0.159	99.999			1.000
8	ELEMENTS		11.610	100.000			
9	C	25.000	11.610	100.000			1.000
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

Species / Options /

Exit Ins Phase Del Phase Ins Row Del Row Open C:\HSC6\Gibbs\MnO2...igi Save Gibbs

Anexo L. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del manganeso en el tipo de baterías alcalinas, incluyendo la cantidad real de manganeso de la batería y asumiendo que entra al sistema como MnO (Óxido de manganeso)

Equilibrium Calculations C:\HSC6\Gibbs\MnO...igi

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Help

G20

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.
1	GASES		0.005	100.000			
2	N2(g)	25.000	3.70E-03	73.559			1.000
3	CO(g)	25.000	6.50E-04	12.922			1.000
4	CO2(g)	25.000	6.80E-04	13.519			1.000
5	OXIDES, etc.		0.159	100.000			
6	MnO	25.000	0.159	100.000			1.000
7	ELEMENTS		11.610	100.000			
8	C	25.000	11.610	100.000			1.000
9	Mn	25.000	0.000	0.000			1.000
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

Species / Options /

Exit Ins Phase Del Phase Ins Row Del Row Open C:\HSC6\Gibbs\MnO...igi Save Gibbs

Anexo M. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del Zinc en el tipo de baterías alcalinas, incluyendo la cantidad real de zinc de la batería y asumiendo que entra al sistema como ZnO (Óxido de zinc).

Equilibrium Calculations C:\HSC6\Gibbs\ZN.....igi

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Help

G20

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.
1	GASES		0.005	100.000			
2	N2(g)	25.000	3.70E-03	73.413			1.000
3	CO(g)	25.000	6.50E-04	12.897			1.000
4	CO2(g)	25.000	6.80E-04	13.492			1.000
5	Zn(g)	25.000	0.000	0.198			1.000
6	OXIDES, etc.		0.094	100.000			
7	ZnO	25.000	0.094	100.000			1.000
8	ELEMENTS		11.610	100.000			
9	C	25.000	11.610	100.000			1.000
10	Zn	25.000	0.000	0.000			1.000
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

Species Options /

Exit Ins Phase Del Phase Ins Row Del Row Open C:\HSC6\Gibbs\ZN.....igi Save Gibbs

Anexo N. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del Níquel en el tipo de baterías Ni – MH, incluyendo la cantidad real de Níquel de la batería y asumiendo que entra al sistema como NiO (Óxido de Níquel).

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Help								
C14								
	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.	Ac Pz
1	GASES		0.005	100.000				
2	N2(g)	25.000	3.70E-03	73.559			1.000	
3	CO(g)	25.000	6.80E-04	13.519			1.000	
4	CO2(g)	25.000	6.50E-04	12.922			1.000	
5	OXIDES, etc.		0.289	100.000				
6	NiO	25.000	0.289	100.000			1.000	
7	ELEMENTS		11.610	100.000				
8	C	25.000	11.610	100.000			1.000	
9	Ni	25.000	0.000	0.000			1.000	
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								

Species / Options /

Exit Ins Phase Del Phase Ins Row Del Row Open C:\HSC6\Gibbs\GibbsIn.rgi Save Gibbs

Anexo O. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del Cobalto en el tipo de baterías Ni – MH, incluyendo la cantidad real de Cobalto de la batería y asumiendo que entra al sistema como CoO (Óxido de Cobalto).

The screenshot shows a software window titled "Equilibrium Calculations C:\HSC6\Gibbs\Co NEw.igi". The window contains a table with the following data:

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.
1	GASES		0.005	100.000			
2	N2(g)	25.000	3.70E-03	73.559			1.000
3	CO(g)	25.000	6.80E-04	13.519			1.000
4	CO2(g)	25.000	6.50E-04	12.922			1.000
5	OXIDES, etc.		0.027	100.000			
6	CoO	25.000	0.027	100.000			1.000
7	ELEMENTS		11.610	100.000			
8	C	25.000	11.610	100.000			1.000
9	Co	25.000	0.000	0.000			1.000
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

At the bottom of the window, there is a menu bar with "Species" and "Options" selected, and a toolbar with buttons for "Exit", "Ins Phase", "Del Phase", "Ins Row", "Del Row", "Open", "C:\HSC6\Gibbs\Co NEw.igi", "Save", and "Gibbs".

Anexo P. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del Litio en el tipo de baterías Li – Ion, incluyendo la cantidad real de Litio de la batería y asumiendo que entra al sistema como Li₂O (Óxido de Litio).

Equilibrium Calculations C:\HSC6\Gibbs\Litio.....igi

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Help

G20

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.
1	GASES		0.005	100.000			
2	N ₂ (g)	25.000	3.70E-03	73.413			1.000
3	CO(g)	25.000	6.50E-04	12.897			1.000
4	CO ₂ (g)	25.000	6.80E-04	13.492			1.000
5	Li(g)	25.000	0.000	0.198			1.000
6	OXIDES, etc.		0.059	100.000			
7	Li ₂ O	25.000	0.059	100.000			1.000
8	ELEMENTS		11.610	100.000			
9	C	25.000	11.610	100.000			1.000
10	Li	25.000	0.000	0.000			1.000
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

Species / Options

Exit Ins Phase Del Phase Ins Row Del Row Open C:\HSC6\Gibbs\Litio.....igi Save Gibbs

Anexo Q. Condiciones de operación tenidas en cuenta en la simulación del Cobalto en el tipo de baterías Li – Ion, incluyendo la cantidad real de Cobalto de la pila y asumiendo que entra al sistema como CoO (Óxido de Cobalto).

Equilibrium Calculations C:\HSC6\Gibbs\CoNEW.igi

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Help

G20

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.
1	GASES		0.005	100.000			
2	N2(g)	25.000	3.70E-03	73.559			1.000
3	CO(g)	25.000	6.80E-04	13.519			1.000
4	CO2(g)	25.000	6.50E-04	12.922			1.000
5	OXIDES, etc.		0.014	100.000			
6	CoO	25.000	0.014	100.000			1.000
7	ELEMENTS		11.610	100.000			
8	C	25.000	11.610	100.000			1.000
9	Co	25.000	0.000	0.000			1.000
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

Species / Options /

Exit Ins Phase Del Phase Ins Row Del Row Open C:\HSC6\Gibbs\CoNEW.igi Save Gibbs

Anexo R. Condiciones de operación tenidas en cuenta para la simulación en la zona oxidante.

- Cantidad de elementos y/o compuestos para las pilas del tipo alcalinas.

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.	Ac P ₂
1	GASES		77.268	100.000				
2	N2(g)	25.000	61.040	78.998			1.000	
3	O2(g)	25.000	16.228	21.002			1.000	
4	OXIDES, etc.		0.000	100.000				
5	FeO	25.000	0.000	33.333			1.000	
6	MnO	25.000	0.000	33.333			1.000	
7	SiO2	25.000	0.000	33.333			1.000	
8	ELEMENTS		1847.170	100.000				
9	Fe	25.000	1756.770	95.106			1.000	
10	Mn	25.000	1.630	0.088			1.000	
11	Si	25.000	88.770	4.806			1.000	
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								

- Cantidad de elementos y/o compuestos para las pilas del tipo Ni - MH.

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.	Ac P ₂
1	GASES		77.268	100.000				
2	N2(g)	25.000	61.040	78.998			1.000	
3	O2(g)	25.000	16.228	21.002			1.000	
4	OXIDES, etc.		0.000	100.000				
5	FeO	25.000	0.000	25.000			1.000	
6	CoO	25.000	0.000	25.000			1.000	
7	La2O3	25.000	0.000	25.000			1.000	
8	NiO	25.000	0.000	25.000			1.000	
9	ELEMENTS		1757.107	100.000				
10	Fe	25.000	1756.770	99.981			1.000	
11	Co	25.000	0.027	0.002			1.000	
12	Ni	25.000	0.289	0.016			1.000	
13	La	25.000	0.021	0.001			1.000	
14								
15								
16								
17								
18								
19								

- Cantidad de elementos y/o compuestos para las pilas del tipo Li - ion.

Equilibrium Calculations C:\HSC6\Gibbs\oxidacion li 22%.igi

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Help

C10 =SUM(C11:C14)

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.	Ac P _i
2	N2(g)	25.000	61.040	78.998			1.000	
3	Li(g)	25.000	0.000	0.000			1.000	
4	O2(g)	25.000	16.228	21.002			1.000	
5	OXIDES, etc.		0.000	100.000				
6	CoO	25.000	0.000	25.000			1.000	
7	CuO	25.000	0.000	25.000			1.000	
8	FeO	25.000	0.000	25.000			1.000	
9	Li2O	25.000	0.000	25.000			1.000	
10	ELEMENTS		1757.087	100.000				
11	Co	25.000	0.014	0.001			1.000	
12	Cu	25.000	0.289	0.016			1.000	
13	Fe	25.000	1756.770	99.982			1.000	
14	Li	25.000	0.014	0.001			1.000	
15								
16								
17								
18								
19								
20								

Species / Options /

Exit Ins Phase Del Phase Ins Row Del Row Open C:\HSC6\Gibbs\oxidacion li 22%.igi Save Gibbs

Anexo S. Ventanas de datos de la interfaz de la hoja de cálculo de Microsoft® Excel® para realizar los distintos balances de masa.

- Ventana para la simulación con la incorporación del 1% (30 Kg) de pilas del tipo Ni – MH.

SIMULACIÓN INCORPORACIÓN DE BATERÍAS GASTADAS EN HORNO CUBILOTE
Balance de masa

Observaciones El proceso se realizó sin la incorporación del componente plástico que contienen las baterías.

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CARGA METÁLICA:

	Kg	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Fe
Chatarra de acero	142.5	0.20	0.30	0.50	0.04	0.02	98.94
Retornos	900	3.40	2.60	0.60	1.00	0.10	92.30
Fundición fosforosa	1065	3.50	2.50	0.50	1.80	0.15	91.55
Chatarra comprada	885	3.40	2.30	0.60	0.20	0.12	93.38

CANTIDAD DE BATERÍAS:

Tipo 30

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DEL COQUE:

Kg	% C	% S	% Ceniza
450	91.3	8.1	0.6

Composición de la ceniza

% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO
52.3	36	9.9	1.8

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CALIZA:

Kg	% CaCO ₃	% SiO ₂
90	97.15	2.85

RESULTADOS

- Ventana para la simulación con la incorporación del 10% (300 kg) de pilas del tipo Ni – MH.

SIMULACIÓN INCORPORACIÓN DE BATERÍAS GASTADAS EN HORNO CUBILOTE
Balance de masa

Observaciones El proceso se realizó sin la incorporación del componente plástico que contienen las baterías.

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CARGA METÁLICA:

	Kg	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Fe
Chatarra de acero	142.5	0.20	0.30	0.50	0.04	0.02	98.94
Retornos	900	3.40	2.60	0.60	1.00	0.10	92.30
Fundición fosforosa	1065	3.50	2.50	0.50	1.80	0.15	91.55
Chatarra comprada	885	3.40	2.30	0.60	0.20	0.12	93.38

CANTIDAD DE BATERÍAS:

Kg 300
Tipo

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DEL COQUE:

Kg	% C	% S	% Ceniza
450	91.3	8.1	0.6

Composición de la ceniza

% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO
52.3	36	9.9	1.8

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CALIZA:

Kg	% CaCO ₃	% SiO ₂
90	97.15	2.85

RESULTADOS

- Ventana para la simulación con la incorporación del 1% (30 kg) de pilas del tipo Li – Ion.

SIMULACIÓN INCORPORACIÓN DE BATERÍAS GASTADAS EN HORNO CUBILOTE
Balance de masa

Observaciones El proceso se realizó sin la incorporación del componente plástico que contienen las baterías.

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CARGA METÁLICA:

	Kg	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Fe
Chatarra de acero	142.5	0.20	0.30	0.50	0.04	0.02	98.94
Retornos	900	3.40	2.60	0.60	1.00	0.10	92.30
Fundición fosforosa	1065	3.50	2.50	0.50	1.80	0.15	91.55
Chatarra comprada	885	3.40	2.30	0.60	0.20	0.12	93.38

CANTIDAD DE BATERÍAS:

Kg 30
Tipo

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DEL COQUE:

Kg	% C	% S	% Ceniza
450	91.3	8.1	0.6

Composición de la ceniza

% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO
52.3	36	9.9	1.8

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CALIZA:

Kg	% CaCO ₃	% SiO ₂
90	97.15	2.85

RESULTADOS

- Ventana para la simulación con la incorporación del 10% (300 Kg) de pilas del tipo Li – lón.

SIMULACIÓN INCORPORACIÓN DE BATERÍAS GASTADAS EN HORNO CUBILOTE
Balance de masa

Observaciones El proceso se realizó sin la incorporación del componente plástico que contienen las baterías.

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CARGA METÁLICA:

	Kg	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Fe
Chatarra de acero	142.5	0.20	0.30	0.50	0.04	0.02	98.94
Retornos	900	3.40	2.60	0.60	1.00	0.10	92.30
Fundición fosforosa	1065	3.50	2.50	0.50	1.80	0.15	91.55
Chatarra comprada	885	3.40	2.30	0.60	0.20	0.12	93.38

CANTIDAD DE BATERÍAS:

Kg 300
Tipo

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DEL COQUE:

Kg	% C	% S	% Ceniza
450	91.3	8.1	0.6

Composición de la ceniza

% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO
52.3	36	9.9	1.8

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CALIZA:

Kg	% CaCO ₃	% SiO ₂
90	97.15	2.85

RESULTADOS

- Ventana para la simulación con la incorporación del 1% (30 Kg) de pilas del tipo Alcalinas.

SIMULACIÓN INCORPORACIÓN DE BATERÍAS GASTADAS EN HORNO CUBILOTE
Balance de masa

Observaciones El proceso se realizó sin la incorporación del componente plástico que contienen las baterías.

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CARGA METÁLICA:

	Kg	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Fe
Chatarra de acero	142.5	0.20	0.30	0.50	0.04	0.02	98.94
Retornos	900	3.40	2.60	0.60	1.00	0.10	92.30
Fundición fosforosa	1065	3.50	2.50	0.50	1.80	0.15	91.55
Chatarra comprada	885	3.40	2.30	0.60	0.20	0.12	93.38

CANTIDAD DE BATERÍAS:

Kg 30
Tipo

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DEL COQUE:

Kg	% C	% S	% Ceniza
450	91.3	8.1	0.6

Composición de la ceniza

% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO
52.3	36	9.9	1.8

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CALIZA:

Kg	% CaCO ₃	% SiO ₂
90	97.15	2.85

RESULTADOS

- Ventana para la simulación con la incorporación del 10% (300 Kg) de pilas del tipo alcalinas.

SIMULACIÓN INCORPORACIÓN DE BATERÍAS GASTADAS EN HORNO CUBILOTE
Balance de masa

Observaciones El proceso se realizó sin la incorporación del componente plástico que contienen las baterías.

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CARGA METÁLICA:

	Kg	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Fe
Chatarra de acero	142.5	0.20	0.30	0.50	0.04	0.02	98.94
Retornos	900	3.40	2.60	0.60	1.00	0.10	92.30
Fundición fosforosa	1065	3.50	2.50	0.50	1.80	0.15	91.55
Chatarra comprada	885	3.40	2.30	0.60	0.20	0.12	93.38

CANTIDAD DE BATERÍAS:

Kg 300
Tipo ALCALINAS

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DEL COQUE:

Kg	% C	% S	% Ceniza
450	91.3	8.1	0.6

Composición de la ceniza

% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO
52.3	36	9.9	1.8

CANTIDAD Y COMPOSICIÓN DE LA CALIZA:

Kg	% CaCO ₃	% SiO ₂
90	97.15	2.85

RESULTADOS

- Composición química de la aleación sin la incorporación de residuos de baterías teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación práctica

Elemento	Oxidación práctica (%)	Oxidación teórica (%)
C	3.29%	3.29%
Si	2.03%	1.94%
Mn	0.42%	0.56%
P	1.01%	1.01%
S	0.16%	0.16%
Fe	93.08%	93.04%

- Composición química de la escoria sin la incorporación de residuos de baterías teniendo en cuenta la oxidación teórica y la oxidación práctica.

Compuesto	Oxidación práctica (%)	Oxidación teórica (%)
SiO ₂	42.50%	49.84%
CaO	27.57%	30.31%
FeO	12.37%	3.82%
MnO	3.04%	0.04%
MgO	0.87%	0.96%
Al ₂ O ₃	13.39%	14.76%
CaS	0.25%	0.27%

Anexo T. Pasos para calcular la viscosidad según el modelo de Riboud ⁵⁰.

La fórmula de Riboud es

$$\eta (\text{Poise}) = A * T * \text{Exp} \left(\frac{B}{T} \right)$$

donde:

$$A = \text{Exp}(-19.81 + 1.73X_{CaO'} + 5.82X_{CaF_2} + 7.02X_{Na_2O'} - 35.76X_{Al_2O_3'})$$

$$B = 31140 - 23896 X_{CaO'} - 46356X_{CaF_2} - 39159X_{Na_2O'} + 68833X_{Al_2O_3'}$$

$$T = \text{Temperatura en K}$$

Los valores de las fracciones molares que se muestran en la ecuación de A y B se calculan como sigue:

$$X_{CaO'} = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{Fe_2O_3} + \{X_{MnO} + X_{NiO} + X_{CrO} + X_{ZnO} + X_{Cr_2O_3}\}$$

$$X_{Al_2O_3'} = X_{Al_2O_3} + \{X_{B_2O_3}\}$$

$$X_{Na_2O'} = X_{Na_2O} + X_{K_2O} + \{X_{Li_2O}\}$$

Esta ecuación se utilizó para calcular las escorias obtenidas, continuación se muestra un cálculo tipo

Tabla T.1. resultado elemental de la escoria de la prueba piloto sin la inclusión de pilas.

Componentes	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Sb
%	1.89	8.87	26.51	0.19	1.59	42.26	1.50	0.57	7.84	6.66	0.12	1.99

⁵⁰ MILLS K.C, YUAN B. L., y JONES R.T Op. Cit.

Para aplicar la fórmula de Riboud necesitamos las fracciones molares de cada compuesto, por lo que procedemos de la siguiente manera:

$$\text{Masa de óxido} = \frac{\text{Masa Elemento}}{\text{Factor Gravimetrico}}$$

$$\# \text{ moles} = \frac{\text{Masa del óxido}}{\text{Peso molecular del óxido}}$$

$$\text{Fracción molar} = \frac{\# \text{ moles del elemento}}{\sum \text{ total de los moles}}$$

Para calcular la fracción molar del Mg, se reemplazan los datos en la fórmula, así:

$$\text{Masa de Mg} = \frac{1.89}{0.6030} = 3.14 \text{ [g]}$$

$$\text{moles de MgO} = \frac{3.14}{40.30} = 0.078$$

$$\text{Fracción molar del MgO} = \frac{0.078}{2.57} = 0.030$$

Así se procede para calcular las fracciones molares de los demás elementos y, posteriormente, reemplazarlas en la ecuación de A y B.

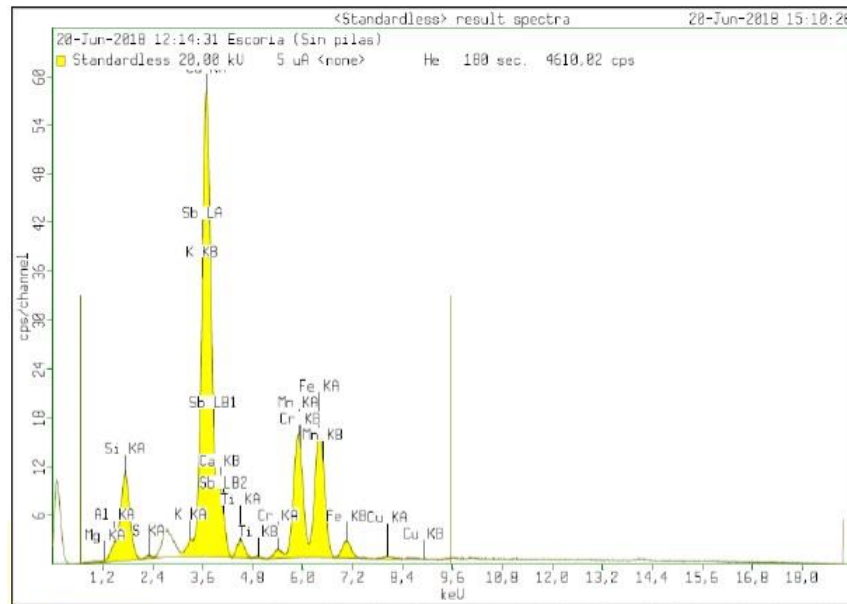
En este caso, $A = 6.88E^{-10}$ y $B = 22232.44$ y la temperatura es igual a 1400°C , es decir, $T = 1673 \text{ K}$

Reemplazando en la ecuación de Riboud, se tiene

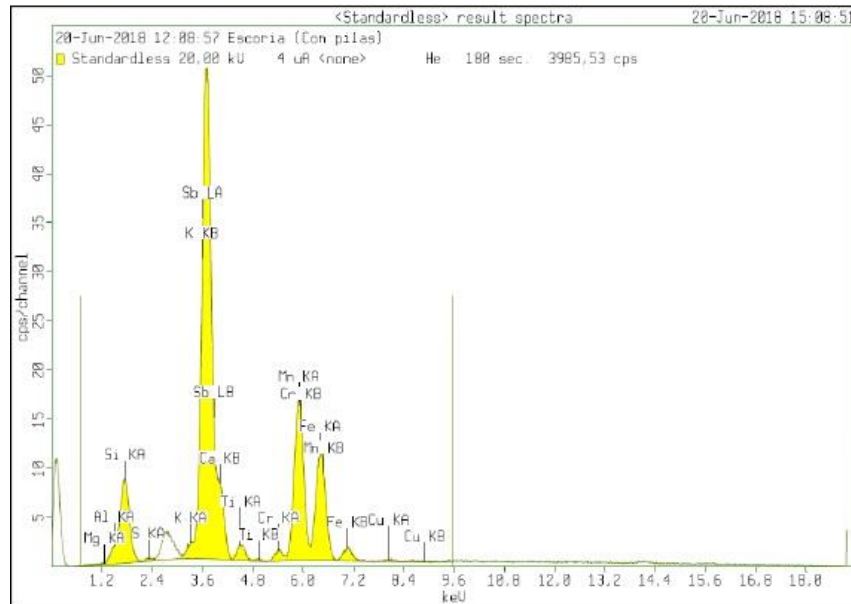
$$\eta = 6.88E^{-10} * 1673 * \text{Exp}\left(\frac{22232.44}{1673}\right)$$

$$\eta = 0.68 \text{ (Poise)}$$

Anexo U. Espectro obtenido mediante la prueba de FRX de la muestra de escoria sin la inclusión de pilas.



Anexo V. Espectro obtenido mediante la prueba de FRX de la muestra de escoria sin la inclusión de pilas.



$Li_{(g)}$ 0.05 moles

$Li_{(l)}$ 0.26 moles

Li_2O 0.83 moles

moles totales = 1.14

La relación sería:

$$\frac{Li_{(g)}}{Li_{(g)} + Li_{(l)} + Li_2O} : \frac{Li_{(l)}}{Li_{(g)} + Li_{(l)} + Li_2O} : \frac{Li_2O}{Li_{(g)} + Li_{(l)} + Li_2O}$$

Reemplazando los valores de cada especie, tenemos:

$$\frac{0.05}{1.14} = 0.0438 \approx 4.38\% : \frac{0.26}{1.14} = 0.2280 \approx 22.80\% : \frac{0.83}{1.14} = 0.7280 \approx 72.80\%$$

Pilas del tipo alcalina

Composición del material ánodo: **8.5347 kg**

Zn: $8.5347 * 69\% = 5.888 \text{ Kg Zn} \rightarrow \text{ZnO}$

Composición del material del cátodo: **17.069 Kg**

Zn: $17.069 * 1.4\% = 0.2389 \text{ Kg Zn} \rightarrow \text{ZnO}$

Para conocer el valor de ZnO que entró al sistema con la incorporación de las baterías, se procede de la siguiente manera:

$$\text{Kg de ZnO ánodo} = \frac{\text{Kg de Zn}}{\% \text{Zn ZnO}} = \frac{5.888}{80.34\%} = 7.328 \text{ Kg ZnO}$$

$$\text{Kg de ZnO cátodo} = \frac{\text{Kg de Zn}}{\% \text{Zn ZnO}} = \frac{0.2389}{80.34\%} = 0.2973 \text{ Kg ZnO}$$