

# Conminución y análisis granulométrico para un proceso de recuperación de cobalto a partir de baterías de teléfonos móviles

*Granulometric analysis and comminution for a cobalt recovery process from mobile phones batteries*

Juan Pablo Sánchez-Echeverri<sup>01</sup>, Juan Fernando Betancur-Pulgarín<sup>02</sup>,  
Luz Marina Ocampo-Carmona<sup>03</sup>

## RESUMEN

Se utilizaron baterías recicladas de ion-litio provenientes de teléfonos móviles, descargadas mediante inmersión en solución de NaCl 5% peso/peso, para la posterior extracción de los elementos anódicos y catódicos y conocer su composición por difracción de rayos-X, con el fin de cuantificar el cobalto (metal de interés), arrojando un valor de cobalto promedio del 5,3% en peso de las baterías. Posteriormente se realizó un proceso de conminución a un lote de baterías, siguiendo los lineamientos básicos de un proceso de disminución de tamaño, que comprendió las etapas de trituración primaria mediante trituradora de cuchillas, trituración secundaria mediante trituradora de rodillos y molienda primaria mediante molino de discos. Además, se realizaron los respectivos análisis granulométricos posteriores a cada etapa mediante tamizados y vibración en equipo Rot-Up, que permitieron definir el grado de conminución y separación del material, determinándose la etapa subsecuente apropiada. Por último, se realizó un análisis composicional de la clasificación granulométrica final, permitiendo determinar la concentración de cobalto y su variación según tamaño, obteniendo valores de concentración de 6,85%, 10,81%, 8,67%, 8,55%, 7,93% y 7,88% para los tamaños de 425, 150, 106, 75, 53 y 45  $\mu\text{m}$ , respectivamente, logrando una recuperación promedio del proceso de 67,2%. CC BY-NC-SA Gestión y Ambiente (2016).

**PALABRAS CLAVE:** baterías de ion-litio gastadas; recuperación de metales; proceso mecánico; trituración; desechos electrónicos; reciclaje.

## ABSTRACT

Recycled lithium-ion batteries from cell phones were used in this research; they were preliminarily discharged by immersion in NaCl solution 5% weight/weight, for a subsequent extraction of the anode and cathode elements and their respective analysis to quantify the cobalt (metal of interest), obtaining an average value of 5.3% by weight in batteries. Subsequently, a comminution process was carried out on a battery batch, following the basic guidelines of a decreasing size process, which comprises the primary crushing stage by crusher blades, secondary crushing stage by roll crusher and primary milling stage by discs mill. Additionally, the respective size analyses after each comminution step were performed by means of sieving and vibration in Rot-Up device, to define the comminution and separation degree of the material, in order to determine the appropriate subsequent stage. Finally, a compositional analysis was made for the last granulometric classification that allowed to determine the cobalt concentration and its variation by size, obtaining concentration values of 6.85%, 10.81%, 8.67%, 8.55%, 7.93% and 7.88% for respective sizes of 425, 150, 106, 75, 53 and 45  $\mu\text{m}$ , achieving an average recovery process of 67.2%. CC BY-NC-SA Gestión y Ambiente (2016).

**KEY WORDS:** spent lithium-ion batteries; metal recovering; mechanical process; crushing E-waste; recycling.

1 Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia; Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia

2 Maestría en Ingeniería - Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

3 Departamento de Materiales y Minerales, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.  
lmocampo@unal.edu.co

Recepción: 17 de junio de 2016. Aprobación: 05 de diciembre de 2016

DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/ga.v19n2.58492>

## Introducción

La demanda de baterías ion-litio crea un flujo importante de residuos proveniente al uso intensivo de aparatos eléctricos y electrónicos como teléfonos móviles y computadores portátiles, con ciclos de utilización y descarte relativamente cortos (Kang y Schoenung, 2005; Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial-MAVDT, 2010a; Wang et al., 2016). Este tipo de residuos requiere de un manejo y disposición adecuada puesto que son un riesgo para la salud, altamente contaminantes al medio ambiente y algunos minerales pueden aprovecharse de nuevo en la cadena productiva; por lo que no es recomendable realizar una disposición final en los rellenos sanitarios (MAVDT, 2010a; Kaya, 2016).

A pesar de la existencia de métodos convencionales de eliminación para los desechos electrónicos, estos métodos tienen desventajas desde el punto de vista económico, técnico, social y ambiental debido a los costos altos en la recolección, almacenamiento, transporte, reuso (reacondicionamiento), clasificación, reciclaje y disposición final, ya que tienen poca biodegradabilidad (Kang y Schoenung, 2005; MAVDT, 2010a). Por ello es necesario considerar opciones de gestión más eficientes de este tipo de residuos, por ejemplo, su reutilización. El reciclaje electrónico es una actividad reciente, por lo que las rutas de procesamiento varían según el tipo de material de desecho, haciendo necesario una evaluación para una correcta clasificación de la disposición de todas las partes individuales de un mismo dispositivo electrónico (Kang y Schoenung, 2005; Kaya, 2016).

En términos legales, Colombia cuenta con la Ley 1672/2013 que tiene por objeto “establecer los lineamientos para la adopción de una política pública de gestión integral de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) [...]” y como se menciona en el artículo 1. “[...] los RAEE generados en el territorio nacional son residuos de manejo diferenciado que deben gestionarse de acuerdo con las directrices que para el efecto establezca el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible”. Además, el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia (MAVDT) emitió la Resolución 1297/2010 mediante “la cual

se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Residuos de Pilas y/o Acumuladores[...]”, en ésta, se resumen las acciones de recolección y gestión para pilas y/o baterías que se encuentran enmarcadas en el sistema, de manera segura y ambientalmente adecuada, con el objeto de facilitar su recolección, clasificación y cualquier actividad de preparación previa a una posterior gestión y manejo ambiental (MAVDT, 2010b).

Las estimaciones de Zeng et al. (2014), sobre la cantidad de unidades de baterías de ion-litio descartadas para el 2020 superaría las 25 mil millones de unidades que equivaldría a 500 mil toneladas. Una de las principales causas es el crecimiento de la industria de vehículos eléctricos y la tasa de aumento que se observó para esta industria del 800% entre los años 2000 y 2010 para todo el mundo. Por otro lado, la composición típica de una batería de ion-litio oscila entre un 5-20% de cobalto, 5-10% de níquel, 5-7% de litio, 15% de productos químicos orgánicos y 7% de plásticos (Richa et al., 2014; Zeng et al., 2014), constituyendo su reciclaje una importante actividad de minería urbana sin los efectos sobre la salud y el medio ambiente de realizarse adecuadamente (Kaya, 2016; Ruan y Xu, 2016).

Las cantidades crecientes de desechos de baterías y acumuladores representan un enorme potencial de recuperación de recursos por reciclaje (Richa et al., 2014; Wang et al., 2016), por lo que el objetivo ambiental y económico del trabajo consistió en desarrollar etapas de reciclaje para baterías de ion-litio que además de gestionar de manera adecuada estos residuos, permita dar un valor agregado a los mismos mediante la caracterización química del material de interés en la batería y determinar las diferentes etapas de conminución necesarias para llevar el material hasta un tamaño fino, realizar un análisis composicional inicial sobre el cátodo de las baterías donde se encuentra el cobalto, realizar los procesos de disminución de tamaño que se requieran y determinar el tamaño de partícula obtenido en cada una de estas etapas, por último, realizar un análisis granulométrico y una caracterización química final, entregando un material fino y caracterizado para las etapas de recuperación posterior.

## Metodología

Los procedimientos que se emplearon se describen a continuación (Zeng et al., 2014; Zhang et al., 2014; Ruan y Xu, 2016):

*Tratamiento inicial del material recolectado:* pesaje de las muestras, descargue de las baterías realizado en solución acuosa de NaCl (5% p/p) y la clasificación composicional básica de las baterías, basado en la información disponible que brindan las etiquetas y el proveedor.

*Separación manual y caracterización inicial de las baterías:* Esto implica el desprendimiento manual de las partes de la batería, la recolección de material proveniente del ánodo y el cátodo y el análisis composicional de estas muestras por análisis de difracción de rayos X.

*Trituración primaria y clasificación:* En esta etapa se realiza la disminución de tamaño inicial de las baterías por medios mecánicos, con el fin de desprender los electrodos donde se encuentra el material de interés y determinar el tamaño de salida de todo el material.

*Trituración secundaria y clasificación:* Inmediato a la trituración primaria, se realiza una segunda disminución de tamaño con el fin de obtener un material más homogéneo y listo para molienda. En esta etapa se determina el tamaño del material de salida y se toman decisiones acerca del reproceso necesario.

*Molienda y clasificación:* Esta es la etapa final de conminución en la cual se lleva todo el material proveniente de la etapa previa de trituración secundaria a un tamaño fino y se determina el tamaño del material de salida.

*Análisis granulométrico y composicional final:* Una vez obtenido el material fino se procede a realizar un análisis composicional y una caracterización física, además de un análisis granulométrico según tamaño de finos y una comparación final con respecto al análisis químico inicial.

## Caracterización y tratamiento inicial

La captación de baterías de teléfonos móviles correspondió a diferentes referencias comerciales otorgadas por el grupo empresarial Asesoría Servicio Ecológicos e Industriales (ASEI). Se realizó una clasificación de las baterías según marca y/o referencia, observando que el tipo de batería más

abundante dentro del grupo de baterías captadas es la batería Nokia BL-SC.

Puesto que las baterías captadas no se encuentran completamente descargadas, e incluso algunas no han culminado su ciclo de vida útil, es necesario realizar un proceso de descarga con el fin de evitar cortos circuitos, sobrecalentamiento y explosión de las mismas en los procesos de desensamble o conminución posteriores. Se sigue entonces una metodología de descarga propuesta por Zhang et al. (2014), en la cual se sugiere inmersión de las baterías en solución de NaCl 5% p/p por un tiempo de 24 horas (h).

Posterior al proceso de descarga, se encontró que algunas baterías aún permanecían con carga remanente, provocando corto circuito al momento de realizar el desensamble manual, por lo que se optó por incrementar el tiempo de inmersión a 48 y 72 h, pero el problema asociado al corto circuito en algunas baterías seguía ocurriendo, se procedió entonces a realizar una incisión a las baterías de manera que la solución salina tuviera contacto con el interior de aquellas que eran totalmente selladas, solucionando el problema.

Después de la descarga por inmersión, se realizó un proceso de secado de las baterías con un equipo secador y almacenamiento en equipo desecador, una vez secas se realizó el pesaje previo y desensamble manual con el objetivo de obtener los elementos de la batería por separado, a saber, ánodo, cátodo, armazón metálico y elementos restantes. En la Tabla 1 puede verse una de las baterías Nokia BL-SC después del proceso de desensamble junto con los elementos que la conforman por separado y una breve descripción de los mismos (Zeng et al., 2014).

Se realizó un análisis semi-cuantitativo por difracción de rayos X (DRX) del elemento catódico y anódico, con el fin de estimar los rangos de concentración de los compuestos presentes. Se seleccionó una batería desensamblada, un ánodo y cátodo en excelente estado, se realizó el pesaje respectivo y luego se seleccionó una pequeña sección representativa de cada uno, a las cuales se les realizó un proceso de raspado del material catódico y anódico, llevando esta porción de material a análisis, determinando la concentración de las sustancias presentes en la sección, en el cátodo, y finalmente en toda la batería (Wang et al., 2016).

**Tabla 1.** Componentes desensamblados de la batería Nokia BL-5C.

Elementos	Imagen
<p>Envoltura de la batería y elementos plásticos laterales de protección en donde ocurre la entrada y salida de corriente.</p>	
<p>Armazón metálico y electrodos por separado.</p>	
<p>Material anódico soportado en foil de cobre (izquierda). Material catódico soportado en foil de aluminio (derecha).</p>	
<p>Elemento de celulosa que separa los electrodos (izquierda). Material catódico y anódico adherido al separador y desprendido en el desensamble (derecha).</p>	

Es de gran importancia comprender que no todas las baterías de ión-litio son iguales, debido a esto, las concentraciones de los compuestos presentes pueden variar según el tipo de batería, su marca o referencia (Zeng et al., 2014). Teniendo en cuenta lo anterior, y en vista de que existía una mayor proporción de baterías captadas marca Nokia, el análisis inicial se realizó sobre dos baterías de esta marca, así como las etapas de conminución y análisis final, se realizaron sobre un lote de baterías en el que predominaba la ocurrencia de baterías marca Nokia.

### Conminución y clasificación

Las operaciones de conminución de baterías son procesos mecánicos de ruptura que tienen como

finalidad convertir un lote de baterías en partículas más pequeñas sin alterar su naturaleza química, alterando solo el estado físico de las mismas, provocando la fractura o quebrantamiento mediante la aplicación de presiones (Kaya, 2016).

Para el caso de la conminución de dispositivos electrónicos y material de reciclaje, en especial baterías, se usa la fuerza de cizallamiento en etapas de trituración inicial, de manera que el interior de estas quede expuesto, ya que otras técnicas como la compresión y el impacto harían que el armazón aprisionara de manera más constrictiva los elementos internos que son de interés para el beneficio, dificultando su extracción posterior (Kang y Schoenung, 2005; Osorio et al., 2013; Ruan y Xu, 2016).

En la práctica, no existe un proceso estándar de conminución de material RAEE (Richa et al., 2014, Zeng et al., 2014). La selección del proceso adecuado de trituración se basa en parámetros como características de la materia prima, naturaleza del material, requerimientos de tamaño y forma del producto, operaciones posteriores a la reducción de tamaño y necesidades específicas de empaque, almacenamiento o transporte. Sin embargo, existen lineamientos planteados para la conminución de este tipo de material en general, estos plantean la disminución de tamaño inicial mediante la operación de trituración primaria por corte en equipo triturador de cizallas o cuchillas, y luego los procesos posteriores de disminución de tamaño como trituración secundaria, molienda primaria y secundaria, quienes varían según las especificaciones de tamaño del producto final (Kang y Schoenung, 2005; Zeng et al., 2014; Ruan y Xu, 2016).

La reducción de tamaño del material con contenido de cobalto a tamaños finos de rango 425 - 45  $\mu\text{m}$ , facilita que, en etapas posteriores y no publicadas en este artículo, el material fino sea tratado por métodos de obtención electrometalúrgicos, con el fin de obtener el cobalto metálico en forma pura.

#### *Trituración primaria y clasificación*

Siguiendo los lineamientos básicos de un proceso de disminución de tamaño de material RAEE (Kang y Schoenung, 2005; Ruan y Xu, 2016) se implementó la etapa inicial de conminución por trituración primaria (Tr1) mediante equipo triturador de cuchillas marca Arthur Thomas, modelo Willey No. 1 (Arthur H. Thomas Co., Philadelphia, PA) (Revelo, 2008a).

Se procesó un lote de baterías con un peso total de 407,9 g previo a la alimentación de la trituradora, después del proceso de trituración, el material recuperado tuvo un peso de 396,2 g, con pérdidas de 11,7 g.

Una vez obtenido el material triturado se clasificó mediante tamizado y puesto que el equipo Rot-Up (Retch®, Haan, Alemania) utilizado para el proceso de vibración con una capacidad máxima de nueve mallas, se seleccionaron nueve mallas distribuidas según los tamaños más grandes discriminando manualmente, y según los tamaños más finos un rango

variable esperado para observar la distribución de los mismos. Estos se seleccionaron en orden de abertura descendente así: 1/2", 3/8", malla 10, 16, 35, 40, 50, 100, 140 y los fondos.

#### *Trituración secundaria y clasificación*

El material acumulado en la malla 10, pasante Malla 3/8" de tamaño de partícula (9500  $\mu\text{m}$ ) de T1, retuvo cerca del 46,6% de todo el material proveniente de la trituración primaria debido a que el material de menor interés (papel celulósico, armazón de la batería y *foils*) tienen un volumen apreciable y retienen una parte importante del material de interés. Este es un punto crítico del proceso de conminución y tamizado, es por esto que se determinó realizar un reproceso del material contenido en esta malla. Este proceso corresponde según lineamientos a la trituración secundaria (Tr2) (Kang y Schoenung, 2005; Freitas et al., 2010).

En vista de que la fracción metálica de interés se encuentra soportada de manera laminar sobre el foil del aluminio, una nueva reducción de tamaño implicaría también la reducción de tamaño del foil y de los otros componentes de rechazo de la batería que lograron acumularse en esta malla. Es por esto que dentro de los equipos disponibles para trituración secundaria en laboratorio (trituradora de cuchillas, trituradora de rodillos, trituradora de quijadas), se optó por escoger una trituradora de rodillos Sturtevant Mill Co. Serie 2793 (Hanover, MA) (Revelo, 2008b), basándose en la suposición de que ya que el material presenta una forma laminar (planar), su procesamiento a través de rodillos no disminuye significativamente el tamaño del material de rechazo, pero permite, mediante la colisión con los rodillos y entre sí mismo, desprender mayor cantidad de material de interés soportado sobre los foils.

Se procedió a llevar el material retenido en malla 10 a la trituradora de rodillos. La muestra inicial contaba con un peso de 182,8 g, y puesto que la finalidad de este proceso era liberar material adicional de interés de los foils, se seleccionó la menor abertura posible entre rodillos, esta fue de 0,15 cm y se reprocesó el material 10 veces con el fin de lograr un mayor desprendimiento. Una vez terminada la etapa de trituración final se recolectó el material, obteniéndose un peso de 174,5 g.

Posteriormente se realizó su tamizado respectivo (T2) y se calcularon los parámetros granulométricos para la DTP.

### *Molienda y clasificación*

Una vez clasificadas las fases de rechazo por encima de la malla 10, y útil por debajo de esta, para el producto de los procesos que constituyen la etapa inicial de conminución (trituration), se procede con la molienda, que tiene como objetivo, aumentar las fracciones de finos del material útil, logrando en el proceso de tamizado posterior, una acumulación del material de los electrodos en los tamices con tamaño de malla inferior (Kaya, 2016).

Se opta por procesar el material en un molino de discos Marca Bico Braun Modelo UA (BICO Braun International, Burbank, CA) (García, 2011), que cuenta con un sistema sellado, evitando que exista una gran cantidad de pérdidas de material útil por dispersión en el aire u otras partes del equipo. Además, se basó en el supuesto de que la fricción entre los discos podría ayudar más fácilmente a desprender el material de los foils y separarlo, que es un objetivo secundario.

En esta etapa se realizaron dos moliendas y tres tamizados. La primera molienda (M1) se realizó con material proveniente de Tr1 y Tr2 retenido en las mallas 40, 50, 100 y 140, luego se realizó su tamizado respectivo (tamizado 3, T3). La segunda molienda (M2) se realizó con material proveniente de Tr1 y Tr2 retenido en las mallas 16 y 35, luego se realizó su tamizado respectivo (tamizado 4, T4). Además, se procedió a realizar el análisis granulométrico de todos los finos provenientes de las etapas de trituración y molienda (tamizado 5, T5).

Una vez clasificado el material de todo el proceso, hasta la fracción más fina, se dispuso de todas las muestras así: (-3/4"/+35) a rechazo y (-35/+50), (-50/+140), (-140/+200), (-200/+270), (-270/+325), (-325) para su análisis composicional final. La muestra (-35/+50) es la unión de (-35/+40) y (-40/+50), mientras que la muestra (-50/+140) es la unión de (-50/+100) y (-100/+140). Se unieron de esta manera para minimizar el número de análisis, considerando que sus características composicionales (cualitativamente) y de tamaño son similares.

## **Resultados**

### **Caracterización y tratamiento inicial**

Se realizó un proceso de descarga con el fin de evitar cortos circuitos, sobrecalentamiento y explosión de las mismas en los procesos de desensamble o conminución posteriores, siguiendo la metodología de descarga propuesta por (Zhang et al., 2014), en la cual se sugiere inmersión de las pilas en solución de NaCl 5% p/p por un tiempo de 24 h. Después de este proceso, se encontró que algunas baterías aún permanecían con carga remanente, entonces se procedió a realizar una pequeña incisión a las baterías de manera que la solución tuviera contacto con el interior de aquellas que eran totalmente selladas y se descargaran completamente.

Los análisis DRX realizados sobre el material anódico de las baterías mostraron que la composición es de 100% grafito. Los análisis DRX realizados sobre el material catódico de las baterías, mostraron que la composición era muy variable. Para la batería 1 se evidenció una composición de 66,7% de óxido de litio y manganeso, 13,1% de óxido de cobalto y litio, y 20,2% de óxido de cobre y aluminio, mientras que para la batería 2 se evidenció una composición de 70% de óxido de litio y manganeso y 30% de óxido de cobalto y litio.

A partir de las sustancias halladas en este análisis por componente y elemento, se estableció una composición inicial global para el grupo de baterías que se pretendía procesar, hallando el promedio del contenido de cobalto en la batería que fue del 5,31%.

De esta manera se asume que cada batería procesada tiene en promedio una fracción de 5,31% de cobalto en peso. Es de advertir que, aunque se estima un rango de variación de la composición de cobalto en las baterías entre 2,61% y 8,01%, estos valores pueden variar significativamente para cada batería, según referencia o marca, lo que implicaría una desviación considerable de los resultados de concentración al finalizar el proceso, de manera que puede obtenerse mayor o menor cantidad de cobalto esperado (Zeng et al., 2014).

## Conminución y clasificación

### *Trituración primaria y clasificación*

Los resultados del tamizado 1 (T1) se aprecian en la Tabla 2. Para facilitar la comprensión del proceso, se utiliza la convención -/+ . El símbolo -, indica la malla anterior que dejó pasar el material, y para el símbolo +, la malla en la cual se retuvo el material, además también a modo de convención, se adopta vincular el tamaño de partícula correspondiente a la malla anterior (-) que dejó pasar el material. Así para la malla -3/4" / +1/2", el material pasa la malla 3/4" y se retiene en la malla 1/2", y el tamaño de partícula asignado al material retenido en esta malla, es el correspondiente según la serie ASTM a 3/4", o sea 19.000  $\mu\text{m}$ .

De T1 pudo apreciarse que el material retenido en la malla 10 (apertura de 9.500  $\mu\text{m}$ ) no presentaba una buena separación entre los foils y el material de los electrodos. Además, este retenido es la fracción mayor dentro de la distribución granulométrica posterior a la trituración.

Se calcularon diferentes parámetros granulométricos para la distribución de tamaño de partículas (DTP) posterior a Tr1 presentados en la Tabla 3.

Los datos de la Tabla 3 para T1 indican en conjunto, que el material presenta una gran heterogeneidad de los tamaños con una distribución muy poco uniforme, además que la reducción en Tr1

permitió disminuir la mayoría del material en aproximadamente 4,5 veces su tamaño pero que la reducción debe complementarse con otras etapas, que el material presenta una muy amplia distribución de tamaños, pero la gradación no es del todo buena y que la relación de tamaños finos a gruesos es muy dispareja.

Obtenidos los parámetros granulométricos del material, se procedió a realizar el ajuste de la DTP según los modelos de distribución de Schuhmann y Rosin-Rammler. El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) del modelo de Schuhmann fue 0,924 > 0,861 del modelo de Rosin-Rammler, por lo que el material proveniente de la Tr1 se ajusta entonces de manera más aproximada al modelo de Schuhmann.

### *Trituración secundaria y clasificación*

El resultado del parámetro de la razón de reducción global fue 1 (la relación entre el tamaño de partículas de entrada y el tamaño de partículas de salida), implicando que la mayor cantidad del material no sufrió reducción y pudo verse que casi todo el material quedó nuevamente acumulado en la malla 10 ya que no brindó resultados significativos de reducción y separación del material de interés.

El valor del coeficiente de variación fue de 1,86, este es un valor bajo que indica una menor heterogeneidad de los tamaños, indicando que los datos

**Tabla 2.** Tamizado resultante de la trituración primaria de baterías de ion-litio de teléfonos móviles.

Malla	Abertura ( $\mu\text{m}$ ) [x]	Peso retenido	% Retenido f(x)
+3/4"	25.000	-	0
-3/4" / +1/2"	19.000	1,90	0,485
-1/2" / +3/8"	12.500	5,30	1,352
-3/8" / +10	9.500	182,90	46,658
-10 / +16	2.000	27,30	6,964
-16 / +35	1.180	28,70	7,321
-35 / +40	500	14,50	3,700
-40 / +50	425	33,00	8,419
-50 / +100	300	23,40	5,969
-100 / +140	150	28,10	7,168
-140	106	46,90	11,964
<b>Total</b>		<b>392,00</b>	<b>100,000</b>

El símbolo - indica la malla anterior que dejó pasar el material; el signo + indica la malla que retuvo el material.

de las acumulaciones por tamaño son casi idénticos, es decir no hubo conminución apreciable.

La trituración secundaria por medio de equipo triturador de rodillos no es un proceso adecuado para el tratamiento del material acumulado en la malla 10 proveniente de trituración primaria, ya que no brindó resultados significativos de reducción y separación del material de interés. Esto convierte, a partir de este punto, al material acumulado en la malla 10 como parte de la fracción de rechazo, puesto que no está dentro del alcance de este proyecto optimizar la separación del material de esta fase, debido a la extensión del proyecto mismo y a la disponibilidad de los equipos.

Sin embargo, es de crucial importancia entender que a pesar de que existe una gran fracción de material útil que se abandona en la malla 10, la mayor parte del contenido de esta malla es material estéril para el proceso y, que, además, la fracción de los electrodos que se ha logrado recuperar hasta este punto, por debajo de este tamaño, corresponde ciertamente a la mayoría del material de interés recuperable de las baterías. Esto da cabida a la creación de nuevas etapas que busquen optimizar la separación propuesta en el punto crítico.

### Molienda y clasificación

En la etapa de molienda (M1) se calcularon diferentes parámetros granulométricos para la distribución de tamaño de partículas (DTP) presentados en la Tabla 3.

La información de la Tabla 3 para M1 indica que los datos de las acumulaciones por tamaño son medianamente dispersos, que el material que abandonó el proceso de molienda es de tamaño uniforme, que, aunque el material presenta uniformidad de tamaños, existe una buena gradación del mismo, es decir que la variación de tamaños es muy continua y que la relación de tamaños finos a gruesos no es tan alejada.

Para M2 se calcularon diferentes parámetros granulométricos para la distribución de tamaño de partículas (DTP) presentados en la Tabla 3.

La información de la Tabla 3 para M2 indica que los datos de las acumulaciones por tamaño son muy dispersos, que el material que abandona M2 es poco uniforme, que el material presenta una muy amplia

**Tabla 3.** Parámetros granulométricos del tamizado 1, molienda 1 y molienda 2 para baterías de ion-litio de teléfonos móviles.

Parámetro	Tamizado 1	Molienda 1	Molienda 2
Coefficiente de variación (CV)	9,189	3,943	9,555
Coefficiente de uniformidad (Cu)	70,363	2,354	7,551
Coefficiente de curvatura (Cc)	0,153	1,256	0,195
Razón de aspecto (RA)	0,038	0,618	0,086

distribución de tamaños, aunque la gradación no es buena, es decir, la variación de tamaños no es muy continua, y que la relación de tamaños finos a gruesos es dispareja.

Ya obtenidos los parámetros granulométricos del material para T3 y T4, se procede a realizar el ajuste de la DTP según los modelos de distribución mencionados previamente.

El  $R^2$  para T3 del modelo de Schuhmann fue  $0,999 > 0,977$  al modelo de Rosin-Rammler, por lo que el material de T3 proveniente de M1 se ajusta entonces de manera más aproximada al modelo de Schuhmann.

En el caso de T4, el  $R^2$  del modelo de Schuhmann es  $0,934 > 0,91$  al modelo de Rosin-Rammler, por lo que el material de T4 proveniente de M2 se ajusta entonces de manera más aproximada al modelo de Schuhmann.

Finalmente para T5, se captaron los finos (-140) de todas las etapas de tamizado, clasificándolos en mallas así: 200, 270, 325 y fondo. Se obtuvo un valor en el coeficiente de variación de 3,381 que es un valor intermedio que muestra heterogeneidad de los tamaños, indicando que los datos de las acumulaciones por tamaño de T5 son algo dispersos.

A partir de los parámetros granulométricos de la DTP en la salida de ambas moliendas, se determinó que la distribución por tamaños no es completamente uniforme, logrando una separación previa de la fracción de mayor tamaño que hace parte del rechazo y la fracción más fina que tiende a acumularse en las mallas inferiores que es el material final de interés.

## Análisis composicional

Se realizó un análisis composicional por fluorescencia de rayos X (FRX) a cada una de las muestras estipuladas. Los resultados arrojaron valores significativos en Al, Mn, Fe, Co, Ni y Cu, además de C. Se identificaron una gran cantidad de otros metales, pero sus valores son mínimos y no significan un valor apreciable. La Tabla 4 muestra el resumen de contenidos por muestra, de los elementos más abundantes en cada una de ellas.

Se logra apreciar entonces que el contenido de cobalto de las muestras analizadas varía entre 6,85% y 10,81% en peso, obteniendo el valor más alto para la muestra con partículas de tamaño aproximado de 300  $\mu\text{m}$ . Además, se cuenta con los valores finales de los pesos de las muestras, que permiten hallar los pesos correspondientes de cobalto en cada una de ellas, de manera que puede calcularse el peso total de cobalto recuperado y la concentración global final del mismo. Estos valores pueden apreciarse en la Tabla 5.

No es posible realizar una comparación composicional con otros estudios debido a la heterogeneidad de los residuos, los cuales pueden variar en composición, incluso para una misma marca de baterías pero de diferentes lotes o referencias.

Previamente se habían hallado las concentraciones iniciales de las baterías analizadas, determinando un rango de concentración inicial, de manera que, aplicando este rango de concentraciones al peso del lote de baterías procesado, se estima la cantidad de cobalto inicial. Los valores según límites del rango y valor promedio se enuncian en la Tabla 6.

**Tabla 5.** Contenido de cobalto por fracciones (tipo de malla) por la conminución de baterías de ion-litio de teléfonos móviles.

Malla	Peso (g)	Co (%)	Peso del Co (g)
-35/+50	45,0	6,85	3,083
-50/+140	54,3	10,81	5,870
-140/+200	7,9	8,67	0,685
-200/+270	18,1	8,55	1,548
-270/+325	7,5	7,93	0,596
-325	35,1	7,88	2,767
<b>Peso total Co recuperado</b>			<b>14,545</b>
<b>Concentración global final</b>			<b>8,66%</b>

El símbolo - indica la malla anterior que dejó pasar el material; el signo + indica la malla que retuvo el material.

**Tabla 6.** Contenido de cobalto inicial en lotes de baterías de ion-litio de teléfonos móviles para descarte.

Peso lote baterías (g)	Co inicial (%)	Peso Co inicial (g)
407,9	2,61	10,646
407,9	8,01	32,673
Promedio	5,31	21,659

Se procede a calcular la recuperación promedio del proceso con un valor de 67,16%, que es considerable ya que el proceso no se realiza en continuo sino por etapas, además de que el material es muy particulado.

El aumento de concentración promedio del proceso que fue del 3,35%, lo cual es apreciable para un proceso de pretratamiento.

La Figura 1 muestra el diagrama de bloques final de todo el proceso.

**Tabla 4.** Análisis composicional elemental (%) de las fracciones (tipo de malla) por conminución de baterías de ion-litio de teléfonos móviles.

Muestra	Al	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	C	Otros
-35/+50	9,98	40,38	0,56	6,85	5,87	9,27	23,90	3,19
-50/+140	3,36	41,01	0,57	10,81	7,47	2,40	31,19	3,20
-140/+200	4,80	36,66	1,27	8,67	6,68	3,03	34,89	4,00
-200/+270	4,84	37,85	1,52	8,55	6,62	2,34	33,82	4,47
-270/+325	4,43	43,39	1,41	7,93	6,82	1,91	29,92	4,19
-325	3,78	51,92	1,26	7,88	6,20	1,50	23,75	3,71

El símbolo - indica la malla anterior que dejó pasar el material; el signo + indica la malla que retuvo el material.

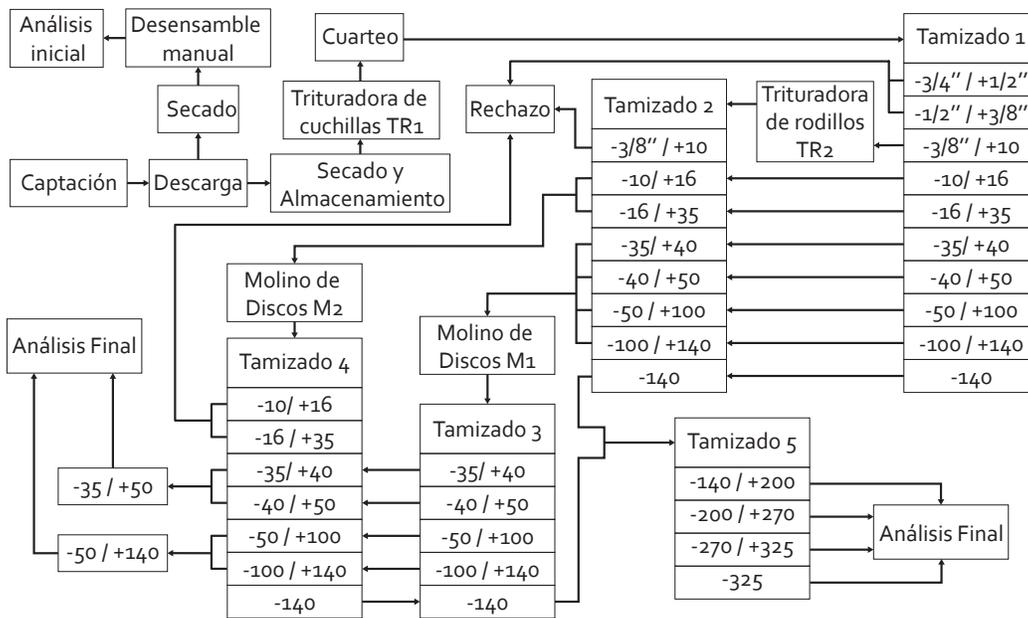


Figura 1. Diagrama de bloques del proceso de conminución de baterías de ion-litio de teléfonos móviles.

## Discusión

Existen técnicas desarrolladas para la obtención de metales a partir de constituyentes de RAEE cuyos procesos han sido estudiados y desarrollados extensamente en busca de mejoras que permitan una obtención más eficiente de los metales.

Por ejemplo, los reportes documentados por Kaya (2016) y Ghosh et al. (2015) describen el estado actual y las perspectivas futuras del reciclaje de residuos electrónicos junto con la caracterización de desechos electrónicos, métodos de desmantelamiento, liberación y clasificación procesos. La mayoría de las técnicas tienen en común el desmantelamiento selectivo manual y/o la liberación de materiales metálicos y no metálicos mediante etapas de conminución hasta tamaños de 150  $\mu\text{m}$ . Después de la reducción del tamaño, generalmente siguen los procesos de separación física que utilizan la gravedad, los separadores electrostáticos, los separadores magnéticos, la flotación de espuma, etc., para la separación de metales y no metales. También se discute la recuperación de metales del material de desecho electrónico después de la separación física a través de rutas pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas o biohidrometalúrgicas junto con la purificación y refinación.

Los procesos de recuperación de metales a partir de las baterías han sido un reto debido a la gran heterogeneidad de estos residuos (Ruan y Xu, 2016). El reto es lograr metales de alta pureza y fácil recuperación desde la batería, ya que hay una amplia variedad tanto de materiales no metálicos, tales como plástico, papel y grafito, como un gran número de metales mezclados en los procesos de separación.

En la práctica, no existe un proceso estándar de conminución (Osorio et al., 2013). La selección del proceso adecuado de trituración se basa en parámetros como: características de la materia prima, naturaleza del material, requerimientos de tamaño y forma del producto, operaciones posteriores a la reducción de tamaño y necesidades específicas de empaque, almacenamiento o transporte. Sin embargo, existen lineamientos planteados para la conminución del material de reciclaje electrónico en general, estos plantean la disminución de tamaño inicial mediante la operación de trituración primaria por corte en equipo triturador de cizallas o cuchillas, y luego los procesos posteriores de disminución de tamaño como trituración secundaria, molienda primaria y secundaria, quienes varían según las especificaciones de tamaño requeridas del producto final (Kang y Schoenung, 2005; MAVDT, 2010; Osorio et al., 2013; Thompson, 2011; Zhang et al., 2014).

La investigación realizada en este trabajo permitió hallar una ruta adecuada para preparar y clasificar el material proveniente de baterías de ion-litio, entregando finos ricos en cobalto y otros metales, de manera que, pueda evaluarse la posibilidad, en proyectos futuros, de recuperar el cobalto a partir de estas fracciones por métodos hidrometalúrgicos o biohidrometalúrgicos.

## Conclusiones

Los análisis DRX realizados sobre el material catódico de las baterías, mostraron que la composición es muy variable, destacándose la presencia de óxidos de litio y manganeso, de cobalto y litio, y de óxido de cobre y aluminio.

La composición elemental del cobalto en porcentaje peso a peso con relación al total de las baterías sin procesar varía desde 2,61% a 8,01% de cobalto.

El proceso de trituración primaria resultó muy adecuado para el tratamiento inicial de las baterías y fue eficiente a la hora de separar los componentes de mayor tamaño y de poco interés para el proyecto (piezas metálicas y plásticas, papel celulosa).

La trituración secundaria evidenció que el material acumulado en la malla 10 es parte de la fracción de rechazo y el material que la atraviesa como la alimentación del siguiente proceso de molienda.

El proceso de molienda permitió un mayor desprendimiento del material útil retenido en las mallas de abertura superior y una gran disminución de tamaño en las mallas finas intermedias.

El análisis composicional por fluorescencia de rayos X arrojó altos valores en Al, Mn, Fe, Co, Ni y Cu, además de C. El contenido de cobalto de las muestras analizadas varió entre 6,85% y 10,81% en peso, obteniendo la concentración más alta para la muestra de 300  $\mu\text{m}$ .

La investigación concluyó otorgando como producto, seis muestras ricas en cobalto, de tamaños finos que van desde los 300  $\mu\text{m}$  hasta los 45  $\mu\text{m}$ , con un aumento de la concentración de 3,35% en peso de cobalto con respecto a la concentración promedio inicial y recuperando en promedio el 67% del cobalto inicial.

## Agradecimientos

Agradecimientos al grupo de investigación Ciencia y Tecnología de Materiales del Departamento de Minerales y Materiales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, por su contribución en cuanto al préstamo de las instalaciones y material de laboratorio para el desarrollo de las etapas de caracterización inicial.

Agradecimientos especiales al Laboratorio de Mineralurgia del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia, por su contribución en cuanto a asesoría y préstamo de las instalaciones, material y equipos de laboratorio para el desarrollo de esta investigación.

## Bibliografía

- Congreso de la República de Colombia, 2013. Ley 1672 de 19 de Julio de 2013 "Por la cual se establecen los lineamientos para la adopción de una política pública de gestión integral de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), y se dictan otras disposiciones". Bogotá.
- Freitas, M., Celante, V., Pietre, M., 2010. Electrochemical recovery of cobalt and copper from spent Li-ion batteries as multilayer deposits. *J. Power Sources* 195, 3309-3315. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.131
- García, E., 2011. Manual molino o pulverizador de disco. Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales - Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
- Ghosh, B., Ghosh, M., Parhi, P., Mukherjee, P., Mishra, B., 2015. Waste printed circuit boards recycling: an extensive assessment of current status. *J. Clean. Prod.* 94, 5-19. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.02.024
- Kang, H.-Y., Schoenung, J., 2005. Electronic waste recycling: a review of U.S. infrastructure and technology options. *Resour. Conserv. Recycl.* 45, 368-400. DOI: 10.1016/j.resconrec.2005.06.001
- Kaya, M., 2016. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Manage.* 57, 64-90. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.08.004
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia (MAVDT), 2010a. Lineamientos técnicos para el manejo de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. Bogotá. 100 p.

- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia (MAVDT), 2010b. Resolución 1297 de 8 julio de 2010 "Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Residuos de Pilas y/o Acumuladores y se adoptan otras disposiciones". Bogotá.
- Osorio, A., Restrepo, G., Marín, J., 2013. Operaciones de reducción de tamaño: trituración primaria y secundaria. Departamento de Ingeniería Química - Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia. 1-5 pp.
- Revelo, R., 2008a. Manual de la trituradora de cuchillas. Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales - Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
- Revelo, R., 2008b. Manual de la trituradora de rodillos. Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales - Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
- Richa, K., Babbitt, C., Gaustad, G., Wang, X., 2014. A future perspective on lithium-ion battery waste flows from electric vehicles. *Resour. Conserv. Recycl.* 83, 63-76. DOI: 10.1016/j.resconrec.2013.11.008
- Ruan, J., Xu, Z., 2016. Constructing environment-friendly return road of metals from e-waste: Combination of physical separation technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54, 745-760. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.114
- Thompson, S., 2011. Large format EV battery recycling: challenges and opportunities. En: 4<sup>th</sup> U.S.-China Electric Vehicle and Battery Technology Workshop. US Department of Energy; China Ministry of Science and Technology; Argonne National Laboratory, Argonne, IL.
- Wang, M.-M., Zhang, C.-C., Zhang, F.-S., 2016. An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach. *Waste Manage.* 51, 239-244. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.03.006
- Zeng, X., Li, J., Singh, N., 2014. Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 1129-1165. DOI: 10.1080/10643389.2013.763578
- Zhang, T., He, Y., Wang, F., Ge, L., Zhu, X., Li, H., 2014. Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: an approach by multi-analytical techniques. *Waste Manage.* 34, 1051-1058. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.01.002
- Zhang, L., Xu, Z., 2016. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *J. Clean. Prod.* 127, 19-36. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.04.004