



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

ESTUDIO DE FACTIBILIDAD TÉCNICA-ECONÓMICA DE UN PROCESO DE RECICLAJE DE BATERÍAS DE ION – LITIO EN LA REGIÓN METROPOLITANA DE CHILE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

DANIEL AGUSTÍN PEÑA TORRES

PROFESORA GUÍA:
MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
TOMÁS VARGAS VALERO
FELIPE DÍAZ ALVARADO

SANTIAGO DE CHILE
2019

RESUMEN DE LA MEMORIA
PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO
POR: DANIEL AGUSTÍN PEÑA TORRES
FECHA: DICIEMBRE 2019
PROF. GUÍA: MELANIE COLET LAGRILLE

ESTUDIO DE FACTIBILIDAD TÉCNICA – ECONÓMICA DE UN PROCESO DE RECICLAJE DE
BATERÍAS DE ION – LITIO EN LA REGIÓN METROPOLITANA DE CHILE

En los últimos años el uso de baterías secundarias, como lo son las baterías de ión – litio (LIBs, por sus siglas en inglés), ha ido en aumento. Gracias a su larga vida útil y alta eficiencia, se han vuelto una opción atractiva para sistemas de almacenamiento de energía. Sin embargo, su uso genera un gran impacto ambiental una vez terminada su vida útil, por lo que tomar medidas para minimizar este efecto, como definir procesos de reciclaje de estos dispositivos, se ha vuelto necesario. Esto, en conjunto con el aumento de políticas públicas en torno al tratamiento de residuos electrónicos en el país, ha motivado el desarrollo del presente trabajo, el cual tiene como objetivo realizar un estudio de factibilidad técnica y económica de un proceso de reciclaje de LIBs en la Región Metropolitana de Chile.

Se diseñó un proceso que contempla como caso base el tratamiento de 143 toneladas anuales de LIBs, y que genera como productos aproximadamente 8,2 y 8,3 toneladas anuales de cátodos de cobalto y de níquel, respectivamente. El proceso propuesto posee etapas de reducción de tamaño, separaciones mecánicas, térmicas y químicas.

Se dimensionaron los equipos requeridos según el proceso planteado, los que corresponden a: un molino de martillos y uno de bolas, un secador rotatorio, un separador magnético, una criba de vibración rotatoria, un tanque de lixiviación, 3 mezcladores – decantadores y 2 celdas de electroobtención.

Del balance de energía, se determina un consumo eléctrico de $1,5 \text{ GWh año}^{-1}$, del cual un 53% corresponde al molino de martillos. Se obtuvo un flujo de $11.333 \text{ t año}^{-1}$ de agua de enfriamiento, y que es infactible una integración energética en el proceso.

A partir del análisis económico, se obtiene un VAN de $-1,4 \text{ MMUSD}$, concluyendo así que el proyecto no es rentable. Se determina que, procesando el mismo flujo que *Umicore* (7.000 t año^{-1}), el VAN alcanza los 109 MMUSD y la TIR tiene un valor de 356%.

Finalmente, se concluye que el proyecto es factible técnicamente, pero no económicamente. Se recomienda un estudio más acabado en cuanto a la cinética de la lixiviación de los metales presentes en el cátodo de la LIB, y el modelo de negocios del proyecto. Además, se sugiere la valorización económica de las salidas secundarias del proceso, las que contienen grafito, acero y plásticos, principalmente.

Dedicatoria

A mi familia, por llenar nuestro hogar de libros y conocimiento.

A mis hermanos que me ha dado la vida, por compartir sus risas y llantos. Por ser parte de mi vida y permitirme ser parte de las suyas.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia. Muchas gracias a todos los mimis. Gracias a mi papá y mamá por su apoyo incondicional. Gracias Diame por todo tu cariño y por ser la hermana más hermanable de la vida.

A mi segunda familia, los hermanos que me ha regalado la vida. Gracias Locu por todo el apañe durante estos años de universidad, y por todas las loculocuras que hemos vivido juntos. Gracias Nini por todas las chelas, conversas y cariño entregado (y por llevarme a colonias). Gracias a ambos por ser mis hermanos de la vida.

A mis amigos de plan común: Alvaro, Christian, Diego, Mauri, gracias por compartir durante nuestros primeros años de universidad, por sus alegrías, cariño y amistad. Mari, muchas gracias por todo tu cariño y amistad durante todo nuestro paso por la universidad.

A mis amigos de IQBT; la W, escupicos, los tofus, o como quieran llamarle; Benja, Cami, Cheko, Gabi, Juampa, Nefta, Nico, Pancho, Panchi y Rafa. Gracias por todo el cariño, el apañe y los carretes juntos estos años de carrera.

A Gina y Raúl, por estar siempre dispuestos a escuchar, ayudar y sacarnos una sonrisa todos los días a la gente de IQBT. Al grupo Arrayán; Coni, Jorge y Nati, gracias por el apoyo, consejos y crear un ambiente tan bacan para trabajar. Coni Sadino y Willy, gracias por ser tan grandes mentores y mostrarme una de las cosas que más me gusta hacer: estudiar.

A *Tolkien* y *Saint-Exupéry* por sus increíbles imaginaciones, hermosos paisajes y metáforas. Gracias por enseñarme algo nuevo cada vez que abro alguno de sus libros. A *This*, *Blumenthal*, *Adria* y *Achatz*, por mostrarme la maravillosa combinación que puede existir entre arte, ciencia y comida.

Al Puga, Leslie y Profe Carolina, por crear espacios tan bacanes donde podamos expresarnos, liberar tensiones y bailar libremente.

A todo el GIE, por sus consejos, recomendaciones. Gracias por ser un grupo donde haya podido crecer académicamente. A la profesora Melanie Colet, por darme las herramientas y el espacio para seguir aprendiendo y formarme como ingeniero químico.

A todos los que forman (o formaron) parte del mundo de las colonias. Gracias por ser personas tan bacanes y por poner siempre a los niños como primera prioridad. A la Vyta, por apañarme siempre, por nuestras infinitas llamadas, por todo el apoyo, el cariño y los apapachos pulentos. Gracias por todo el tiempo que hemos compartido.

Tabla de contenido

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Baterías de ion – litio.....	3
1.2.1. Electrolito líquido	4
1.2.2. Ánodo	5
1.2.3. Cátodo	7
1.2.4. Colector	7
1.2.5. Separador	8
1.2.6. Contenedor	8
1.3. Reciclaje de baterías de litio.....	8
1.3.1. Reciclaje en el mundo	8
1.3.2. Situación en Chile	9
1.4. Objetivos	10
1.4.1. Objetivo general	10
1.4.2. Objetivos específicos.....	10
1.5. Metodología de trabajo	10
Capítulo 2. Revisión Bibliográfica	12
2.1. Procesos de separación.....	12
2.1.1. Procesos de separación mecánica.....	12
2.1.2. Tratamientos térmicos	14
2.2. Operaciones hidrometalúrgicas	14
2.2.1. Lixiviación	15
2.2.2. Extracción por solvente	16
2.2.3. Precipitación química	18
2.2.4. Electroobtención	19
Capítulo 3. Resultados y Discusión de la Evaluación Técnica	21
3.1. Caso base	21
3.2. Límite de batería	23
3.3. Descripción del proceso.....	23
3.3.1. Conminución 1	26
3.3.2. Secado	27
3.3.3. Conminución 2	28
3.3.4. Separación magnética	29
3.3.5. Tamizado	30
3.3.6. Separación neumática	30
3.3.7. Lixiviación	32
3.3.8. Extracción por solvente	32
3.3.9. Refinamiento.....	34
3.3.10. Electroobtención de cobalto	34

3.3.11. Electroobtención de níquel	36
3.4. <i>Balances de masa</i>	37
3.4.1. Composición de la corriente de entrada	37
3.4.2. Balance de masa global	38
3.4.3. Recepción de baterías	39
3.4.4. Conminución 1	40
3.4.5. Secado	43
3.4.6. Conminución 2	49
3.4.7. Separación magnética	50
3.4.8. Tamizado	52
3.4.9. Separación neumática.....	54
3.4.10. Lixiviación	59
3.4.11. Extracción por solvente.....	64
3.4.12. Refinamiento.....	66
3.4.13. Electroobtención de cobalto	69
3.4.14. Electroobtención de níquel	70
3.5. <i>Dimensionamiento de equipos</i>	73
3.5.1. Conminución 1	73
3.5.2. Secado	75
3.5.3. Conminución 2	77
3.5.4. Separación magnética	78
3.5.5. Tamizado	80
3.5.6. Separador neumático.....	82
3.5.7. Lixiviación	83
3.5.8. Extracción por solvente.....	85
3.5.9. Refinamiento.....	88
3.5.10. Electroobtención de cobalto	90
3.5.11. Electroobtención de níquel	93
3.6. <i>Balances de energía y servicios</i>	95
3.6.1. Balances de energía.....	98
3.6.2. Discusiones.....	113
Capítulo 4. Resultados y Discusiones de Evaluación Económica	115
4.1. <i>Costos de Inversión (CAPEX)</i>	115
4.2. <i>Costos Operacionales (OPEX)</i>	115
4.3. <i>Ingresos</i>	119
4.4. <i>Flujo de caja</i>	120
4.5. <i>Discusiones</i>	121
Capítulo 5. Conclusiones	123
5.1. <i>Caso base</i>	123
5.2. <i>Evaluación Técnica</i>	123
5.3. <i>Evaluación Económica</i>	124

Capítulo 6. Bibliografía	126
Capítulo 7. Anexos	139
7.1. <i>Diagramas de Pourbaix</i>	139
7.2. <i>Principios de operación de la separación magnética</i>	143
7.3. <i>Separación correcta en la separación neumática</i>	143
7.4. <i>Balances de masa</i>	144
7.4.1. <i>Lixiviación</i>	144
7.4.2. <i>Extracción por solvente</i>	150
7.4.3. <i>Refinamiento</i>	153
7.4.4. <i>Electroobtención de cobalto</i>	155
7.4.5. <i>Electroobtención de níquel</i>	157
7.5. <i>Dimensionamiento del tamiz</i>	158
7.6. <i>Costos de inversión</i>	162
7.7. <i>Costos de operación</i>	166
7.8. <i>Flujo de caja principal</i>	168
7.9. <i>Flujo de caja en distintos escenarios</i>	170
7.9.1. <i>Codeposición de níquel y cobalto</i>	170
7.9.2. <i>Disminución de la conversión en la electroobtención de cobalto</i>	170
7.9.3. <i>Disminución de la conversión en la electroobtención de níquel</i>	170

Índice de figuras

Figura 1. Crecimiento anual de energías eólica y solar en el mundo en la última década [2].	1
Figura 2. Esquema simplificado de una LIB.....	3
Figura 3. Composición en masa (%p/p) de una LIB [5].	4
Figura 4. Perfil de descarga del ánodo de grafito [7].....	6
Figura 5. Perfil de descarga del ánodo de carbono duro [7].....	6
Figura 6. Metodología de trabajo. En naranja se observa la definición del caso base y límite de batería, en azul las etapas de la evaluación técnica y en verde las de la evaluación económica.....	11
Figura 7. Extracción de metal (%) mediante Cyanex 272 en función del pH (modificado a partir de Mantuano et al. [34]). En líneas rojas segmentadas se muestran los pHs de operación.....	17
Figura 8. Diagrama de flujos del proceso.....	24
Figura 9. Esquema de un secador rotatorio [53].	28
Figura 10. Separador magnético autolimpiable de banda [55]. En rojo se observan el imán y los materiales ferrosos.....	29
Figura 11. Esquema de un equipo de separación neumática [58].	31
Figura 12. Estructura química del extractante Cyanex 272 [59].	33
Figura 13. Esquema de un equipo mezclador decantador.....	34
Figura 14. Diagrama de cuerpo libre de una partícula presente en la etapa de separación neumática.	56
Figura 15. Sistema de mezcladores – decantadores en contracorriente para la etapa de extracción por solvente.	64
Figura 16. Sistema de mezcladores – decantadores en contracorriente para la etapa de refinamiento.	67

Figura 17. Diagrama de cuerpo libre para las partículas ferrosas en el equipo de separación magnética.	78
Figura 18. Método McCabe - Thiele para la extracción por solvente.	86
Figura 19. Método de McCabe – Thiele para la etapa de refinamiento.	89
Figura 20. Flujo de caja acumulado.	120
Figura 21. Diagrama de Pourbaix del sistema cobalto – agua a 25 oC [131].	139
Figura 22. Diagrama de Pourbaix del sistema níquel – agua a 25 oC [131].	140
Figura 23. Diagrama de Pourbaix del sistema manganeso – agua a 25 oC [131].	141
Figura 24. Diagrama de Pourbaix del sistema litio – agua a 25 oC [131].	142

Índice de tablas

Tabla 1. Condiciones óptimas de operación para una electroobtención de níquel [37].	19
Tabla 2. Condiciones óptimas de operación para una electroobtención de cobalto [39]. ..	20
Tabla 3. Computadores portátiles más vendidos en Chile y la respectiva masa de sus baterías [47–49].....	22
Tabla 4. Flujos del proceso propuesto.	25
Tabla 5. Parámetros característicos del equipo SKS Hammer Crusher PC600x800 [52].....	27
Tabla 6. Parámetros característicos del equipo SKS Molino de Bolas modelo $\varnothing 900 \times 1800$ [54].	28
Tabla 7. Parámetros característicos del equipo Criba de vibración rotatoria SIEHE SSZD-400 [56].....	30
Tabla 8. Parámetros característicos del equipo AIM Pneumatic Separator 16-10 [58].	31
Tabla 9. Condiciones de operación de la lixiviación [31].	32
Tabla 10. Composición de la corriente de entrada al proceso.....	37
Tabla 11. Flujos por año de materia prima y de productos principales.....	38
Tabla 12. Entradas del proceso en t año – 1.....	38
Tabla 13. Salidas del proceso en t año – 1.....	39
Tabla 14. Balance de masa en la etapa de recepción y descarga de baterías.	40
Tabla 15. Fracción másica y densidad de cada componente presente en la etapa de conminución 1.	42
Tabla 16. Balance de masa en la etapa de reducción de tamaño 1.....	43
Tabla 17. Temperaturas de ebullición de los componentes orgánicos del electrolito.	45
Tabla 18. Temperaturas de entrada y de salida, salida y bulbo húmedo.	45
Tabla 19. Datos termodinámicos de los componentes orgánicos presentes en el electrolito.	46

Tabla 20. Datos termodinámicos de los compuestos presentes en la etapa de secado.....	46
Tabla 21. Balance de masa en la etapa de secado.....	48
Tabla 22. Balance de masa en la etapa de conminución 2.	49
Tabla 23. Balance de masa en la etapa de separación magnética.....	51
Tabla 24. Balance de masa en la etapa de tamizado.	53
Tabla 25. Datos conocidos utilizados para el balance de masa en el separador neumático.	58
Tabla 26. Balance de masa de separación neumática.	59
Tabla 27. Conversión y constante cinética (calculada) de cada metal presente en el cátodo de las LIBs.....	61
Tabla 28. Balance de masa en la etapa de lixiviación.	62
Tabla 29. Balance de masa en la etapa de extracción por solvente.	66
Tabla 30. Balance de masa en refinamiento.....	68
Tabla 31. Balance de masa en electroobtención de cobalto.	70
Tabla 32. Balance de masa en electroobtención de níquel.	72
Tabla 33. Dimensiones de los equipos del proceso.	74
Tabla 34. Dimensiones del secador rotatorio.	77
Tabla 35. Datos conocidos para partículas ferrosas.	79
Tabla 36. Parámetros de diseño para el separador magnético.	80
Tabla 37. Parámetros de operación de la etapa de tamizado.	81
Tabla 38. Parámetros de diseño para la criba de vibración rotatoria.....	82
Tabla 39. Resumen condiciones de operación de la extracción por solvente.	86
Tabla 40. Parámetros cinéticos de la extracción por solvente [115, 116].	87
Tabla 41. Densidad de los solventes (orgánicos y acuosos) presentes en la extracción por solvente [91, 117].	87

Tabla 42. Resumen condiciones de operación en la etapa de refinamiento.	89
Tabla 43. Condiciones de operación de la celda de electroobtención de cobalto [39].	91
Tabla 44. Condiciones de operación de la celda de electroobtención de níquel [37].	94
Tabla 45. Temperaturas de operación y calor transferido en equipos donde la temperatura es un factor importante en su operación.	96
Tabla 46. Áreas de los intercambiadores de calor del proceso.	96
Tabla 47. Servicios requeridos por el proceso.	97
Tabla 48. Entalpías de formación estándar a 25 °C de las especies que reaccionan en la etapa de lixiviación [87], [123].....	101
Tabla 49. Características del equipo LVTAN LSH 1.0-0.7-T [125].	105
Tabla 50. Entalpías de formación estándar a 25 °C de las especies presentes en la etapa de electroobtención de cobalto [87].	110
Tabla 51. Entalpías de formación estándar a 25 °C de los compuestos presentes en la etapa de electroobtención de níquel [87, 123].	112
Tabla 52. Costos de adquisición de los equipos del proceso.	116
Tabla 53. Costos de instalación de los equipos del proceso.	117
Tabla 54. Costos de inversión directos e indirectos.....	118
Tabla 55. Costos variables del OPEX.	118
Tabla 56. Costos fijos del OPEX.....	119
Tabla 57. Ingresos del proyecto por venta de productos.	119
Tabla 58. Resultados principales de la evaluación económica del proyecto.	120
Tabla 59. Susceptibilidad magnética de los materiales presentes en las LIBs.	143
Tabla 60. Datos de masa molar para las especies Cyanex® 272, $CoSO_4$ y $MnSO_4$	151
Tabla 61. Relación entre apertura de orificio y factor A [110].....	158
Tabla 62. Relación entre Oversize y factor B [110].	159

Tabla 63. Condiciones básicas de operación [110].	159
Tabla 64. Relación entre el HalFSIZE y el factor C [110].	160
Tabla 65. Relación entre la ubicación del tamiz y factor D [110].	160
Tabla 66. Relación entre la forma de la apertura y el factor H [110].	160
Tabla 67. Fracción másica de cada componente presente en la etapa de tamizado.	161
Tabla 68. Relación entre eficiencia de separación y factor J [110].	161
Tabla 69. Dimensiones y coeficiente de escalamiento de los equipos del proceso [63].	163
Tabla 70. Dimensiones y costos de los equipos según catálogo.	164
Tabla 71. Costos de inversión directos e indirectos.	165
Tabla 72. Costos de los insumos del proceso.	166
Tabla 73. Consumo eléctrico anual de los equipos del proceso.	167
Tabla 74. Costos de operación variables y fijos.	168
Tabla 75. Flujo de caja del proyecto.	169
Tabla 76. Flujo de caja del proyecto, considerando una codeposición de níquel y cobalto.	171
Tabla 77. Flujo de caja del proyecto, considerando una conversión del 74% en la electroobtención de cobalto.	172
Tabla 78. Flujo de caja del proyecto, considerando una conversión del 60% para la electroobtención de níquel.	173

Capítulo 1. Introducción

1.1. Antecedentes

Durante los últimos años, la demanda energética a nivel mundial se ha visto en constante crecimiento. Debido a esto, la búsqueda de nuevas fuentes de energía se ha vuelto imperante. En este sentido, según el acuerdo de París firmado en la 21ª Conferencia de Cambio Climático de las Naciones Unidas, los países participantes deben reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) [1], lo que convierte las fuentes de energía renovables no convencionales (ERNC) en una alternativa atractiva para suplir la demanda energética.

Dentro de las fuentes de ERNC, la energía eólica ha sido la de mayor crecimiento en los últimos años, gracias a su eficiente generación de energía renovable a bajo costo [2]. La segunda fuente principal de ERNC es la energía solar, la que ha crecido considerablemente en los últimos años, como consecuencia de la disminución del precio de los módulos solares. La capacidad global instalada de energía eólica y solar se ha cuantificado en 539 *GW* y 402 *GW* a finales del 2017, respectivamente, y se espera un mayor crecimiento. Se puede observar en la Figura 1 el crecimiento anual de las fuentes de las energías eólica y solar en el mundo en la última década.

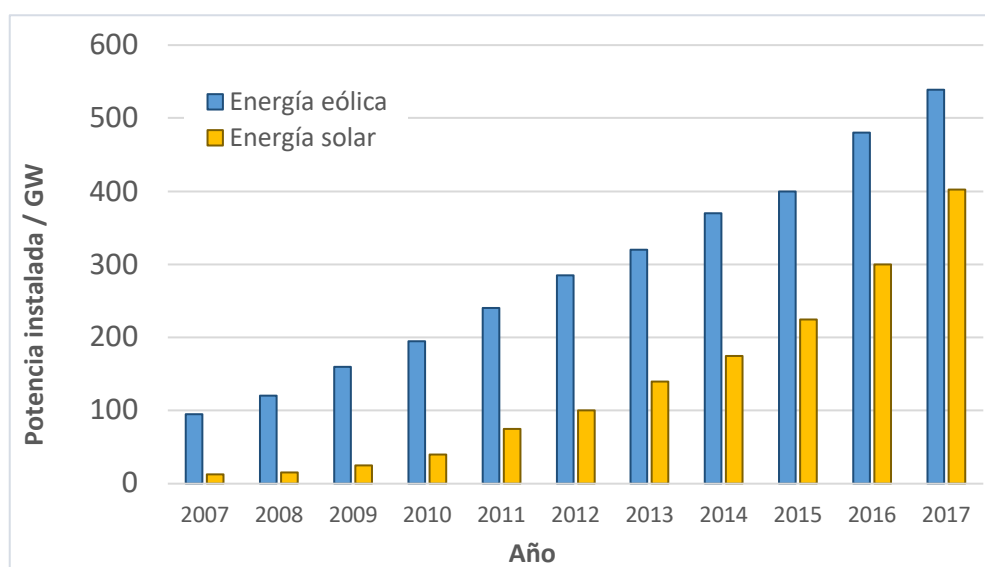


Figura 1. Crecimiento anual de energías eólica y solar en el mundo en la última década [2].

Debido a que la red de almacenamiento y distribución de energía se ha desarrollado principalmente para fuentes de energía estables, la adición de fuentes de energía intermitentes, como lo son la solar y eólica, complica el control de la red de suministro eléctrico. Esta complicación proviene de que, generalmente, la red de distribución energética no permite transportar el excedente de energía proveniente de dichas fuentes. Por lo anterior, y considerando el acelerado crecimiento de las fuentes de energía eólica y solar, un sistema de almacenamiento de energía excedente se vuelve necesario.

Con el fin de proporcionar el máximo beneficio posible, el sistema de almacenamiento de energía debe alcanzar niveles óptimos en los ámbitos económico, técnico y de seguridad. En este sentido, las baterías de ion – litio (LIBs, por sus siglas en inglés) se han vuelto una opción atractiva, ya que poseen una larga vida útil y pueden alcanzar altas densidades de potencia y energía [3]. Sin embargo, para aumentar su atractivo como alternativa de almacenamiento, las LIBs deben disminuir sus costos de fabricación y se deben volver más amigables con el medio ambiente, de manera que puedan ser reutilizadas o recicladas con una alta recuperación de sus componentes.

Otras de las medidas consideradas para la reducción de GEI a nivel mundial involucra al sector del transporte, que corresponde al segundo emisor más grande de dióxido de carbono equivalente (CO_{2eq}). Aquí, la alternativa a vehículos con motores de combustión interna son los llamados vehículos eléctricos. Se espera que el mercado de vehículos eléctricos continúe aumentando considerablemente en el largo plazo [4]. Como la principal fuente de poder de un vehículo eléctrico es el módulo de baterías, se espera también un crecimiento en la fabricación de LIBs.

Con el fin de minimizar el impacto ambiental que tiene una LIB una vez terminada su vida útil, los módulos de baterías en desuso deben ser reciclados de manera efectiva, y los componentes recuperados mediante esta manera deben cumplir con requisitos mínimos que permitan la futura fabricación de nuevas LIBs.

En este contexto, el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía más baratos y amigables con el medio ambiente, como lo son las LIBs, y el desarrollo de nuevas tecnologías y procesos de reciclaje de LIBs se han vuelto una necesidad.

1.2. Baterías de ion – litio

En su diseño más típico, una LIB consiste en diferentes elementos (ver Figura 2), tales como: un electrodo negativo compuesto de grafito, un electrodo positivo en base a un óxido de metales de transición, como lo son $LiCoO_2$ y $LiNiO_2$, o mezclas de ellos, e.g. $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ y una membrana permeable la cual separa los electrodos y que se encuentra empapada con un electrolito, correspondiente a una mezcla de carbonatos orgánicos como solventes y una sal conductora, como $LiPF_6$. Finalmente, al costado de cada electrodo se encuentra un colector de corriente, el cual corresponde a una lámina de cobre, en el caso del colector en el costado del ánodo, y una lámina de aluminio, en el caso del colector al costado del cátodo.

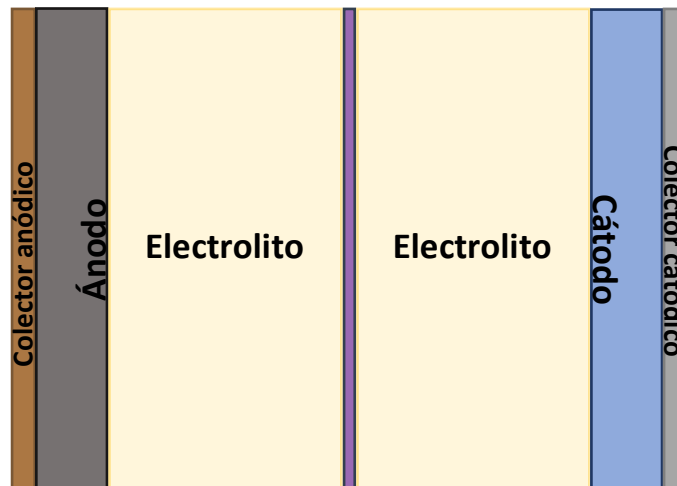


Figura 2. Esquema simplificado de una LIB.

Durante el proceso de carga de la batería, los iones de litio son removidos desde el cátodo de la batería y son transportados mediante el electrolito hasta el ánodo. Durante la descarga de la batería, este proceso es revertido.

En la Figura 3 se muestra la composición en masa de una LIB estándar, donde se puede apreciar que un 30% de la masa de la batería corresponde al cátodo, seguido por el contenedor con un 29%. En las siguientes secciones se detallarán las funciones y características de los componentes más importantes de una LIB.

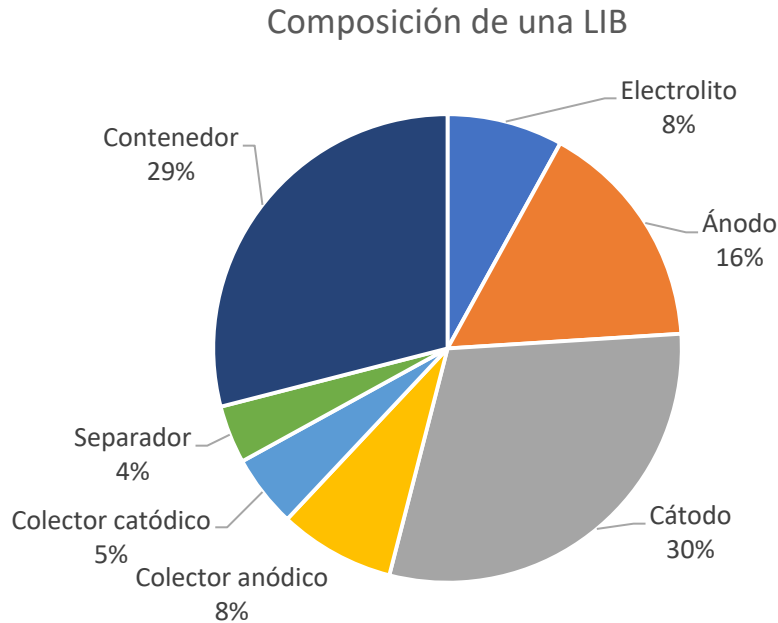


Figura 3. Composición en masa (%p/p) de una LIB [5].

1.2.1. Electrolito líquido

El electrolito líquido utilizado en LIBs corresponde generalmente a una mezcla de solventes, aditivos y una sal conductora. Su función principal es transportar los iones de litio desde el cátodo de la batería hasta el ánodo de esta, durante el proceso de carga, y en sentido contrario, durante el proceso de descarga de la batería.

Respecto a los solventes utilizados en el electrolito, sus características ideales son: poseer una alta constante dieléctrica, permitiendo disolver sales a una concentración suficiente para el transporte de iones en la batería; tener una baja viscosidad, para facilitar el transporte de iones; mantenerse inerte ante las posibles reacciones con los demás componentes de la batería; y tener un bajo punto de fusión y un alto punto de ebullición. Dentro de los solventes más utilizados están los carbonatos, tales como el carbonato de etileno, de propileno, de dimetilo, de dietilo y el etil metil carbonato, los que generalmente se utilizan como mezclas para cumplir con todas las características mencionadas anteriormente [6].

Como sal conductora, en 1995 las más utilizadas correspondían al hexafluoroborato de litio ($LiBF_6$) y al hexafluorofosfato de litio ($LiPF_6$). Sin embargo, desde 1995 hasta el 2010, el uso de $LiPF_6$ ha crecido en un 1.200%, abarcando la mayoría del mercado de sales

conductoras para LIBs [7]. El amplio uso de $LiPF_6$ como sal conductora se debe a que cumple con los siguientes requisitos mínimos para una sal conductora: se debe poder disolver completamente en el medio; el anión de la sal debe ser estable ante una descomposición oxidativa en el cátodo; y tanto el anión como el catión deben ser inertes frente a otros componentes de la batería. Si bien $LiPF_6$ presenta una excelente conductividad iónica, su limitada estabilidad térmica y química se consideran grandes desventajas de esta sal.

En vez de reemplazar por completo los componentes antes señalados, una alternativa eficiente y económica para sobrellevar las desventajas del $LiPF_6$ corresponde a añadir un nuevo componente al electrolito en pequeñas cantidades, componente conocido como aditivo. Dicho aditivo permite al electrolito mejorar en características como estabilidad térmica, conductividad iónica y proteger la batería de posibles sobrecargas.

1.2.2. Ánodo

El material más utilizado como ánodo de LIBs corresponde al grafito. En 1995, el grafito correspondía a un 50% del mercado de ánodos para LIB, con el carbono duro (carbono no grafitizable) representando el otro 50%. Sin embargo, el grafito se ha vuelto más popular como ánodo de LIBs, llegando a ocupar cerca de un 100% del mercado en el 2010 [7]. Este aumento de popularidad se debe al perfil de descarga que posee el grafito versus el que posee el carbono duro. En el caso del grafito, cuando el ánodo se encuentra en un 20% de carga, el voltaje ha disminuido en un 10% del voltaje inicial (Figura 4), mientras que para el ánodo de carbono duro disminuye en un 17% (Figura 5).

A pesar del amplio uso del grafito como ánodo de LIBs, su capacidad de descarga máxima es de 372 mAh g^{-1} , significativamente menor a la del litio metálico (3.860 mAh g^{-1}). El litio metálico es considerado como una alternativa muy atractiva para ánodos de LIBs, pero debido a que el litio tiende a reaccionar con la mayoría de los solventes orgánicos presentes en el electrolito, no ha sido posible utilizarlo en LIBs. Sin embargo, se espera que para el año 2030 los ánodos de LIBs sean de litio metálico [8].

La función principal del ánodo en una LIB es aumentar la concentración de iones de litio en el electrolito durante el proceso de descarga (oxidación del litio), y disminuir su concentración en el proceso de carga de la batería (reducción del litio). Dicho proceso se representa mediante la Ecuación (1), donde el grafito, gracias a su estructura en capas, permite incorporar iones de litio.

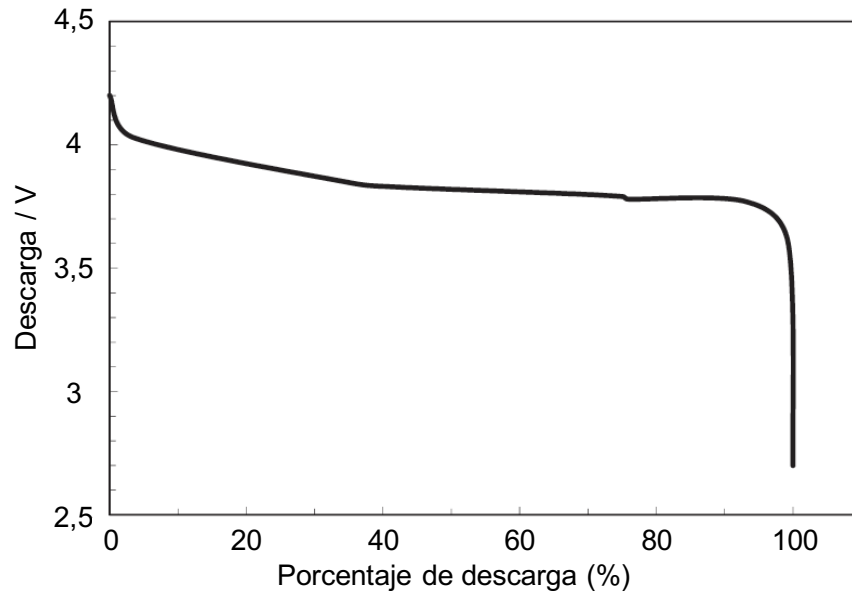


Figura 4. Perfil de descarga del ánodo de grafito [7].

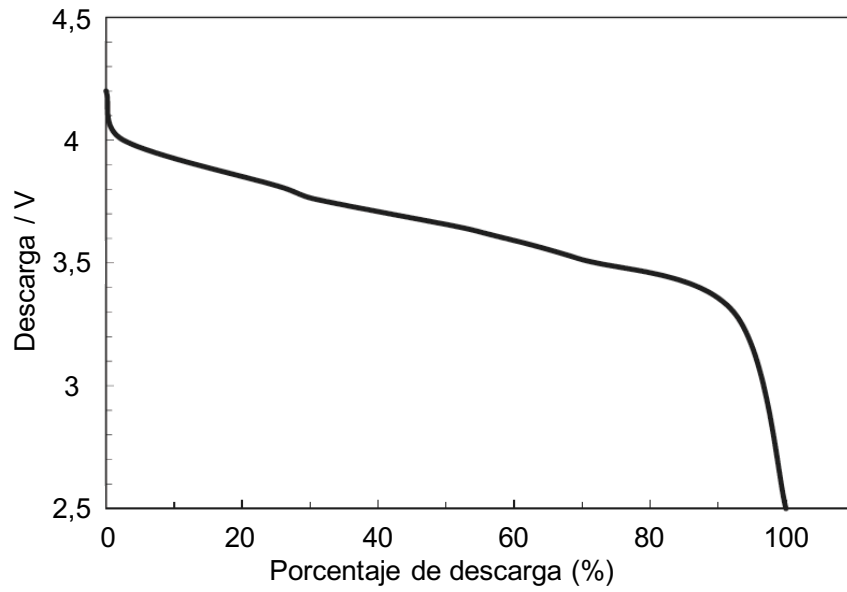
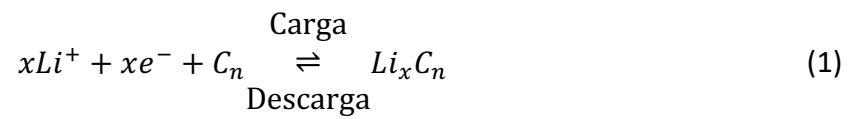


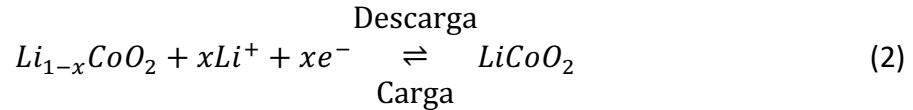
Figura 5. Perfil de descarga del ánodo de carbono duro [7].



1.2.3. Cátodo

La función principal del cátodo en una LIB corresponde a permitir la reacción de reducción de litio metálico durante la descarga de la batería, y el proceso contrario durante su carga.

El material más utilizado como cátodo en LIBs corresponde al óxido metálico $LiCoO_2$. La semirreacción asociada al cátodo de este compuesto está representada por la Ecuación (2).



Las características que hacen al $LiCoO_2$ un buen cátodo para LIBs corresponden a lo simple de su síntesis, su largo ciclo de vida y su alto potencial de operación, el cual es de 4 V versus Li/Li^+ . La máxima capacidad de descarga de este material es equivalente a 274 mAh g^{-1} , esto si todo el litio presente se extrajera durante la carga de la batería.

Sin embargo, sólo entre un 50–60% del litio se puede utilizar, por lo que su capacidad de descarga real se encuentra entre los 140 y 160 mAh g^{-1} . A pesar de su amplio uso, su alta toxicidad y el alto costo del cobalto hacen necesaria una alternativa para aplicaciones a gran escala, como en vehículos eléctricos [9].

El intercambio de cobalto por níquel resulta en el compuesto $LiNiO_2$, el cual es más difícil de sintetizar y menos estable en su estado cargado que $LiCoO_2$. Este problema se resuelve con una sustitución parcial del níquel por manganeso en el óxido, teniendo $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$. Este compuesto muestra una capacidad de descarga real mayor, cercana a los 200 mAh g^{-1} , y una estabilidad química mayor. Siguiendo con el enfoque de óxidos mixtos, el óxido $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NMC) muestra el mejor equilibrio entre capacidad de descarga y estabilidad química, aumentando el interés de la industria en este compuesto. Otros materiales con mayor contenido de níquel, como lo son $LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O_2$ o $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$, ofrecen una mayor tasa de deslitiación sin presentar desventajas estructurales. Así se tiene que, en una batería genérica, la composición en % p/p del cátodo es de un 7% de Li , un 21% de Ni , un 21% de Co , un 17% de Mn y un 34% de O_2 .

1.2.4. Colector

Los colectores corresponden a láminas puras de aluminio, en el caso del colector catódico, y de cobre, en el caso del colector anódico. Su principal función es cerrar el circuito que representa la batería, permitiendo el paso de electrones.

1.2.5. Separador

El separador en una LIB corresponde a una membrana microporosa hecha de polímeros plásticos, generalmente de poliolefina. Este elemento se dispone entre el ánodo y el cátodo de la batería, y su función principal es prevenir el contacto entre electrodos, permitiendo también el paso de iones de litio.

1.2.6. Contenedor

Con el fin de que la batería no se encuentre expuesta al ambiente, distintos componentes estructuran un elemento de aislación de la batería. Este elemento, denominado como contenedor, se compone principalmente de aluminio, plásticos y acero.

1.3. Reciclaje de baterías de litio

El amplio uso de LIBs, tanto en aplicaciones industriales como privadas, lleva a una necesidad de reciclar y reutilizar sus componentes principales. Esta necesidad es impulsada, principalmente, por el precio actual del níquel y del cobalto, los cuales son 12 USD kg^{-1} y 35 USD kg^{-1} , respectivamente [10, 11].

Si bien existe una razón económica para la recuperación de cobalto, en el futuro se espera que sea sustituido por níquel y manganeso [8]. En cambio para el litio no existe un sustituto en un futuro cercano y, debido al constante crecimiento en su demanda, se espera que la demanda de litio supere su producción global en el año 2020, si es que no se establece reciclaje de este material para ese año [12].

1.3.1. Reciclaje en el mundo

Actualmente, existen diversas compañías en el mundo encargadas de la recuperación de componentes de LIBs. Entre ellas destacan *Umicore AG & Co. KG*, *Boliden* y *Retriev Technologies*.

Umicore AG & Co. KG es uno de los líderes en reciclaje y refinamiento de residuos que contengan metales no ferrosos y metales preciosos. Además de tratar LIBs y baterías de níquel-metal-hidruro, el proceso de la compañía puede tratar otros tipos de baterías, como lo son las alcalinas. Esta compañía opera 51 plantas industriales ubicadas en 30 países distintos, dentro de los cuales se encuentran Argentina, Perú y Brasil [13].

Como tecnología fundamental, el proceso de *Umicore* presenta un proceso de pirometalurgia, siguiendo con un refinamiento de níquel y cobalto mediante un proceso

hidrometalúrgico. La ventaja de utilizar una etapa pirometalúrgica radica en que se elimina la necesidad de descargar cada batería antes de entrar al proceso de reciclaje. Esto es gracias a que, al evaporar el electrolito orgánico, el riesgo de explosiones es reducido al mínimo [14].

Por su parte, *Boliden* es considerada una de las más grandes empresas de reciclaje de material electrónico. Esta se encuentra ubicada en 7 países distintos de Europa. Si bien *Boliden* no tiene como foco principal el tratamiento de baterías, el reciclaje de material electrónico, a lo cual se dedican, incluye dichos elementos. El proceso que lleva a cabo *Boliden* consiste principalmente en etapas pirometalúrgicas, para luego seguir por una etapa de electroobtención [15].

La empresa *Retriev Technologies*, ubicada en Estados Unidos y Canadá, tiene como principal foco la búsqueda de tecnologías híbridas para vehículos eléctricos, la elaboración de convertidores catalíticos para automóviles y el reciclaje de distintos tipos de batería [16]. En este último tópico, *Retriev Technologies* ha asegurado que cada componente de la batería sea recuperado y tratado de la manera más eficiente y amigable con el medio ambiente. El proceso de *Retriev Technologies* para el reciclaje de baterías se compone de etapas mecánicas e hidrometalúrgicas. La ventaja de este proceso es que comienza con una etapa de enfriamiento criogénico, asegurando que en las conminuciones siguientes no existan riesgos de corto circuito [3].

1.3.2. Situación en Chile

Si bien en el mundo existen diversas empresas enfocadas en el reciclaje de residuos electrónicos y en el reciclaje de LIBs, estas se encuentran ubicadas en su mayoría en Europa y América del Norte, con algunas pocas ubicadas en Argentina, Perú y Brasil.

En Chile, las instituciones enfocadas en el acopio y valorización de baterías y residuos electrónicos se encargan, principalmente, del desmantelamiento de estos para su posterior envío a empresas extranjeras que reciclen y recuperen los componentes de dichos residuos. Se tiene que en Chile no existen instituciones que reciclen o recuperen componentes de LIBs [17].

Sin embargo, la situación en Chile hace necesaria la existencia de un proceso de esta índole, ya que actualmente es el segundo país que genera más residuos electrónicos en Latinoamérica, teniendo un total de 8,7 kg por persona de este tipo de residuos en el año 2016 [18]. Específicamente, la Región Metropolitana del país aporta en un 38% a la generación de estos residuos en todo el país [19].

Por otra parte, la recientemente promulgada ley 20.920 promueve el reciclaje de una amplia gama de residuos dentro del territorio chileno, y destacan la importancia del reciclaje de residuos electrónicos y baterías [20]. Considerando ambos factores, un proceso de reciclaje de LIBs en el territorio nacional, específicamente, en la Región Metropolitana, se vuelve potencialmente atractivo.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo de título fue la realización de una evaluación técnica y económica de un proceso de reciclaje de baterías de ion – litio en la Región Metropolitana de Chile, basado en tecnologías hidrometalúrgicas.

1.4.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos del trabajo de título son los siguientes:

1. Identificar el caso base y límite de batería del proceso.
2. Desarrollar la ingeniería conceptual de una planta de reciclaje de LIBs, incluyendo balances de masa y energía, y dimensionamiento de equipos principales.
3. Elaborar un flujo de caja preliminar, incluyendo el valor actual neto (VAN), tasa interna de retorno (TIR) y periodo de retorno del proyecto.

1.5. Metodología de trabajo

La Figura 6 muestra la metodología utilizada para el presente trabajo. Se destacan las etapas de planteamiento y resolución de balances de masa, dimensionamiento de equipos, balances de energía y definición y estimación de costos del proceso.

Para la realización de los balances de masa se utilizan datos obtenidos desde fuentes bibliográficas. Respecto a los dimensionamientos, se establecen variables de diseños para cada equipo y se determinan a partir de los resultados de los balances.

Los costos de inversión se obtienen a partir de los dimensionamientos de los equipos o desde catálogos de proveedores. Los costos de operación dependen de los flujos involucrados en el proceso, tanto de materias primas e insumos como de servicios.

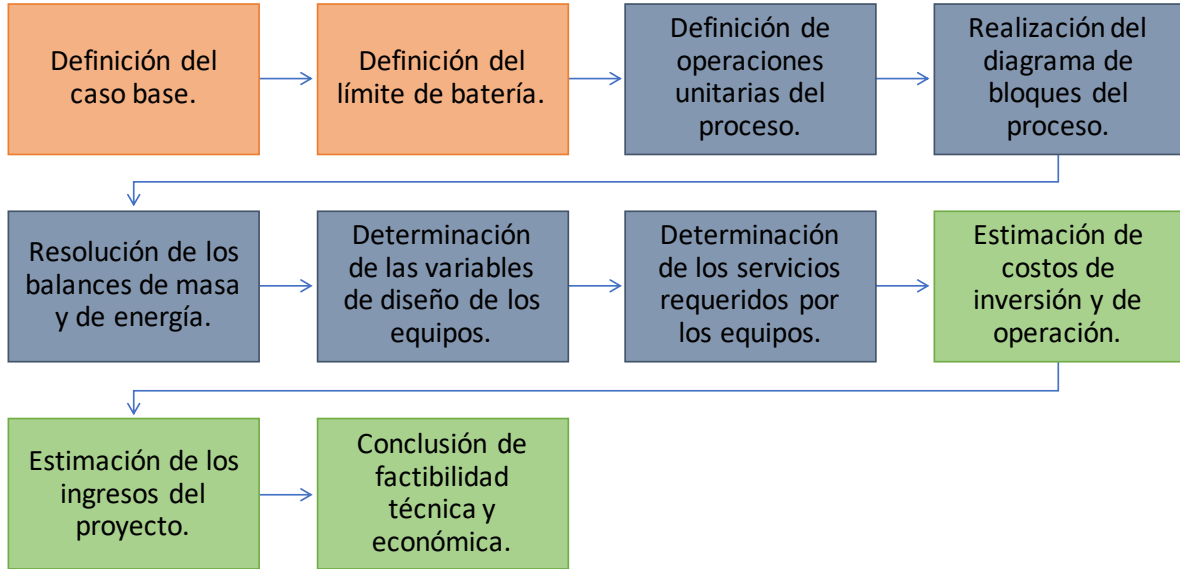


Figura 6. Metodología de trabajo. En naranja se observa la definición del caso base y límite de batería, en azul las etapas de la evaluación técnica y en verde las de la evaluación económica.

Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

Las LIBs en desuso pueden ser sometidas a distintos procesos de reciclaje. Estos procesos pueden tener el objetivo de recuperar metales de alto valor comercial, como lo son el níquel y el cobalto, como también obtener derivados de los metales presentes en las LIBs, como lo son el $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ o $LiOH$.

Para el procesamiento de LIBs es necesario comenzar con etapas mecánicas de pretratamiento, como el desmantelamiento de baterías, su trituración y la separación de los metales. Luego, las LIBs ya desmanteladas y trituradas pasan por procesos de separación, los que pueden ser etapas de separación mecánica o tratamientos térmicos. Estos procesos tienen el objetivo de separar los componentes del cátodo de los demás elementos de la batería. Finalmente, los metales de alto valor comercial pasan por operaciones hidrometalúrgicas [21].

2.1. Procesos de separación

Como se mencionó anteriormente, los procesos de separación existentes pueden ser clasificados en dos tipos: etapas de separación mecánica y tratamientos térmicos.

Dentro de los procesos de separación mecánica, existen distintas técnicas que permiten separar los elementos de una batería. Estas se basan en diferentes propiedades, como la densidad del material, su comportamiento magnético y la granulometría de los materiales.

Los tratamientos térmicos se encuentran generalmente asociados a la producción de acero, aleaciones metálicas y la evaporación de los componentes volátiles.

2.1.1. Procesos de separación mecánica

Generalmente, los procesos de separación mecánica son utilizados como pretratamiento para procesar el contenedor de la batería y concentrar la fracción metálica de esta, la cual es enviada a procesos de recuperación, tanto piro como hidrometalúrgicos.

Actualmente, existe un proyecto que tiene como propósito la evaluación de distintos procesos y etapas de un reciclaje completo y eficiente de LIBs. Este proyecto es llamado *LithoRec*, y en él participan distintas instituciones como la *Technische Universität Braunschweig* y la *Westfälische Wilhelms – Universität Münster*, y diversas empresas como *Audi AG* y *Volkswagen AG*, entre otras [22]. La primera etapa del proceso *LithoRec* consiste en la descarga de la batería y su desmantelación, para luego pasar a una trituración bajo atmósfera inerte. Los pasos siguientes del proceso tienen como objetivo separar el

electrolito líquido de los componentes sólidos de la batería. Estos últimos entran a una etapa de separación mecánica, donde son alimentados en un principio a un equipo de separación magnética que permite recuperar componentes con acero de la LIB; para luego pasar a una separación neumática. Finalmente, se tiene una etapa de tamizado, donde se separan plásticos de materiales catódicos y anódicos.

Por otra parte, Shin *et al.* proponen un proceso de recuperación de metales a partir de LIBs en desuso, incluyendo una separación mecánica de partículas de $LiCoO_2$ y una etapa hidrometalúrgica para la recuperación de litio y cobalto [23]. La separación mecánica propuesta incluye etapas de trituración, tamizado, separación magnética y clasificación granulométrica. Las etapas de separación mecánica, al presentarse antes de la lixiviación de metales, mejora la eficiencia de recuperación de metales y elimina la necesidad de tener una etapa de purificación del lixiviado. Sin embargo, debido a que una LIB se compone tanto de materiales orgánicos como inorgánicos, donde ambos se insertan en la estructura del otro, la separación de estos componentes resulta complicada, presentando una desventaja para los procesos de separación mecánica.

El objetivo de la etapa de separación magnética corresponde a retirar los componentes ferrosos presentes en las LIBs, principalmente el acero correspondiente a la carcasa protectora de la batería. La separación del acero es realizada con el fin de mantener una alta eficiencia en las etapas hidrometalúrgicas siguientes del proceso. Para esta etapa existen equipos autolimpiables que permiten la recuperación de los materiales ferromagnéticos, alcanzando eficiencias de separación de hasta un 99% [24]. Estos equipos consisten en 2 cintas transportadoras, una sobre la otra, donde en la superior existe un imán que separa los componentes ferrosos.

La etapa de tamizado opera en base a las diferencias de tamaño que existen entre los materiales de interés y los materiales que se desean retirar. Diekmann *et al.* proponen un proceso donde el cobre y el aluminio presentes en las LIBs son separados de los demás metales de interés mediante una etapa de tamizado. Esta etapa posee una eficiencia de separación del 88% para el cobre y una del 99% para el aluminio [25].

En la etapa de separación neumática, se lleva a cabo la extracción de los componentes de menor densidad presentes en la corriente de interés. Dichos componentes son retirados mediante el uso de un flujo de aire ascendente por el equipo, y el objetivo de su separación es para tener una corriente de sólidos con mayor concentración de los materiales de interés. Eswaraiah *et al.* estudiaron un proceso de separación de plásticos presentes en residuos electrónicos mediante una etapa de separación neumática [26]. En este estudio se tiene una eficiencia de separación del 99% para los plásticos y otros materiales a separar.

2.1.2. Tratamientos térmicos

Lee & Rhee proponen un proceso de reciclaje de LIBs con etapas de separación mecánica, tratamiento térmico y operaciones hidrometalúrgicas. Este proceso tiene el objetivo de recuperar cobalto y litio y sintetizar $LiCoO_2$ [27]. La primera etapa del proceso propuesto consiste en tratar térmicamente las muestras de LIBs en un horno a una temperatura entre 100 y 150 °C. Estas muestras, al salir del horno, pasan por una etapa de trituración. Luego, se lleva a cabo un tratamiento térmico en un horno, donde los componentes de los electrodos son separados de los colectores mediante un tamiz vibratorio. El $LiCoO_2$, que corresponde al cátodo de la batería, se obtiene mediante la quema de este en un rango de temperatura entre 500 y 900 °C. Después de haber lixiviado el $LiCoO_2$ mediante una solución de ácido nítrico, la solución obtenida es calcinada a una temperatura entre 500 y 1.000 °C. La desventaja que posee este proceso es que, debido a la presencia de ácido nítrico en el lixiviado, durante su calcinación existen emisiones de NO_x .

Por otra parte, Stehmann *et al.* estudiaron la separación del electrolito líquido de la batería mediante una etapa de secado por medios térmicos [28]. En esta etapa, las LIBs trituradas ingresan a un secador donde la temperatura es elevada hasta los 120 °C con el fin de evaporar los componentes orgánicos presentes en el electrolito. Este proceso posee una eficiencia de separación del 97%. Sin embargo, el proceso tiene como desventaja que la recuperación del electrolito, mediante una etapa de condensación, es de un 55%. Además, dentro del equipo de secado los sólidos se incrustan en la pared, dificultando la salida de estos.

2.2. Operaciones hidrometalúrgicas

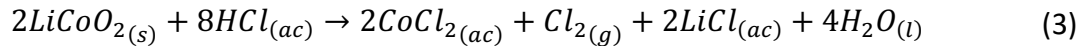
Las operaciones hidrometalúrgicas para el reciclaje de LIBs generalmente se encuentran relacionados con etapas en medio ácido o básico, y procesos de purificación que permitan disolver la fracción metálica y recuperarla para futuros usos [21].

El reciclaje mediante procesos químicos consiste en etapas de lixiviación, extracción por solvente, precipitación química y electroobtención, entre otras. La función de la etapa de lixiviación radica en disolver la fracción metálica. Una vez que los metales ya se encuentran disueltos, estos se pueden recuperar mediante una etapa de precipitación química o una de electroobtención. La solución obtenida también puede ser separada mediante una etapa de extracción por solvente, utilizando un solvente orgánico que se enlace con los iones metálicos presentes. A continuación, se explican dichas operaciones en mayor detalle.

2.2.1. Lixiviación

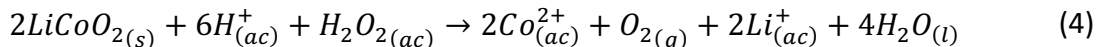
A partir del pretratamiento llevado a cabo mediante procesos mecánicos y de separación, se obtiene un polvo concentrado de metales, el cual ha sido separado de plásticos y hierro de una LIB. Este polvo es alimentado a una etapa de lixiviación con el fin de transferir los metales de interés a una solución acuosa.

La lixiviación de $LiCoO_2$ de LIBs en desuso se realiza generalmente utilizando ácidos inorgánicos como agente lixivante, tales como H_2SO_4 , HCl y HNO_3 . El estudio llevado a cabo por Zhang *et al.* indica que la mayor eficiencia de lixiviación para el cobalto es alcanzada utilizando ácido clorhídrico, y que mientras mayor es la temperatura, mayor es la eficiencia [29]. La reacción de lixiviación del $LiCoO_2$ de LIBs en HCl se muestra a continuación:



Sin embargo, este proceso necesita la instalación de equipos para el tratamiento de Cl_2 , lo cual se puede traducir en un mayor costo, o en un problema ambiental de no existir dichos equipos.

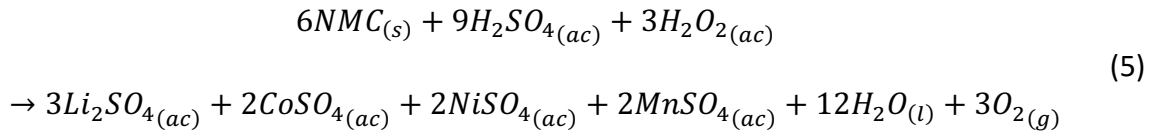
Para evitar esto, se ha investigado también el uso de H_2SO_4 y HNO_3 como agentes lixivantes, en presencia de H_2O_2 como agente reductor [30]. Así, se tiene la siguiente reacción de lixiviación de $LiCoO_2$ en H_2SO_4 o HNO_3 , con la adición de peróxido de hidrógeno:



La eficiencia de lixiviación del cobalto y litio, en este estudio, aumenta a medida que aumenta la concentración del agente lixivante, la temperatura y la concentración del agente reductor. Se alcanzó una condición de operación efectiva con una concentración de 1 M HNO_3 , una temperatura de 75 °C y una adición de 1,7% v/v de H_2O_2 .

Sin embargo, este estudio tiene como desventaja que, utilizando H_2SO_4 como agente lixivante en ausencia del agente reductor, la eficiencia de lixiviación disminuye a una 30%. Por otra parte, utilizando soluciones de HCl o HNO_3 , la eficiencia de extracción de cobalto y de litio es cercana al 85%, pero, al utilizar dichos reactivos, existe la generación de Cl_2 o NO_x , lo que se puede traducir en un problema ambiental.

Respecto al procesamiento de cátodos de NMC, Chen & Ho estudiaron un proceso de lixiviación de este óxido mediante el uso de H_2SO_4 como agente lixivante y H_2O_2 como agente reductor [31]. La reacción de lixiviación de NMC en H_2SO_4 se muestra a continuación:



En su estudio determinaron que la mayor eficiencia de lixiviación se obtiene operando a una temperatura de $70\text{ }^\circ C$, una concentración inicial de 2 M y 10% v/v para el H_2SO_4 y H_2O_2 , respectivamente; con agitación de 300 min^{-1} y una razón de líquido – sólido de 30 ml g^{-1} . En dichas condiciones la eficiencia de lixiviación para el cobalto alcanza un 98% .

2.2.2. Extracción por solvente

Actualmente, el material más utilizado como cátodo en LIBs corresponde al $LiCoO_2$. Sin embargo, el uso de $LiCo_xNi_{1-x}O_2$ y NMC ha aumentado en los últimos años [32, 33]. Así, una solución de los componentes catódicos presenta tanto cobalto como níquel en concentraciones variables, dependiendo de la estequiometría del óxido.

Si bien es económicamente atractivo recuperar níquel y cobalto puros, esta recuperación no es posible de realizar mediante métodos electroquímicos directos, ya que ocurre una codeposición de ambos metales. A partir de los diagramas de *Pourbaix* de ambos metales, es posible notar que la reducción de Co^{2+} y Ni^{2+} a Co y Ni , respectivamente, ocurren en zonas similares de pH y potencial (ver Anexo 7.1).

Para evitar la codeposición de los metales, comúnmente se utiliza el extractante *Cyanex 272* en etapas de extracción por solvente, gracias a su alta selectividad en función del pH (ver Figura 7).

Mantuano *et al.* proponen un proceso de 3 etapas principales: un tratamiento primario de las baterías, seguido de una lixiviación con H_2SO_4 como agente lixivante y una extracción por solvente con *Cyanex 272* como extractante, como última etapa. La separación de metales mediante la extracción por solvente debe realizarse en 2 etapas consecutivas: primero a un pH entre 2,5 y 3,0 para extraer el aluminio, y después a un pH de 4,5 para remover el cobalto (ver Figura 7).

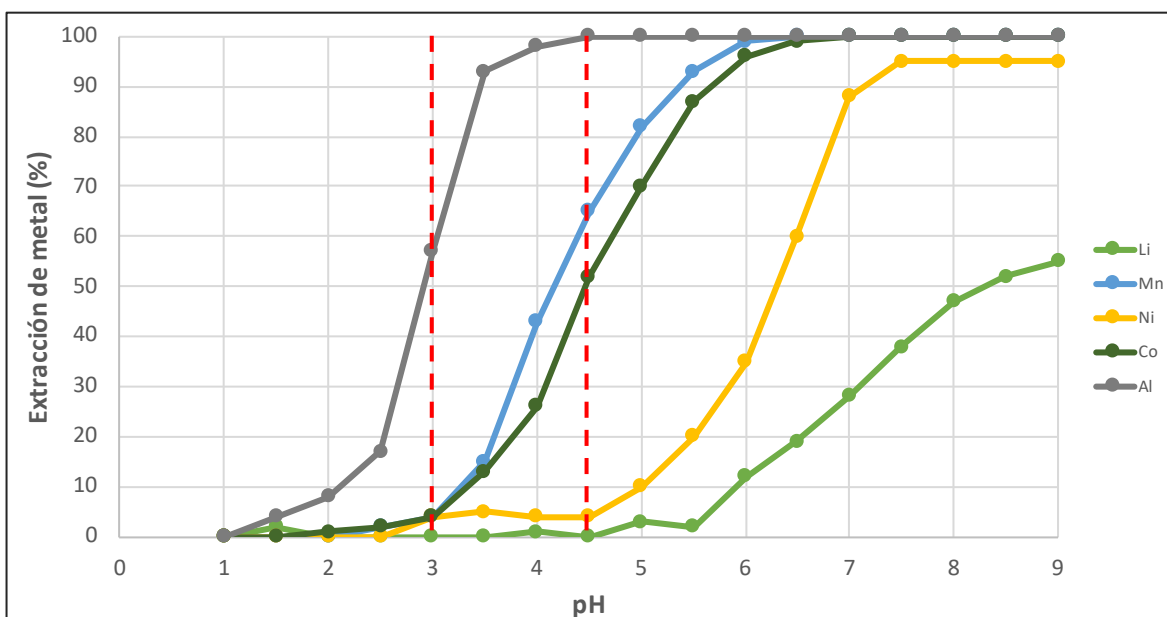
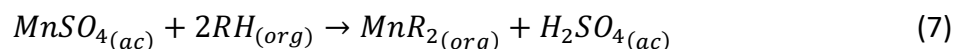
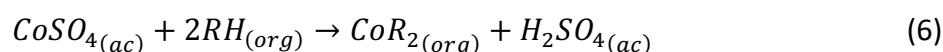


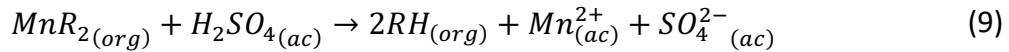
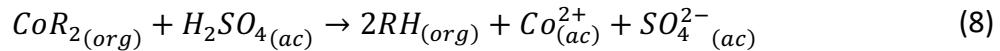
Figura 7. Extracción de metal (%) mediante Cyanex 272 en función del pH (modificado a partir de Mantuano et al. [34]). En líneas rojas segmentadas se muestran los pHs de operación.

En la extracción por solvente, los sulfatos presentes en la corriente de salida de la etapa de lixiviación son separados en 2 corrientes, una acuosa y una orgánica. El extractante *Cyanex* 272 es selectivo al cobalto y al manganeso, por lo que estos metales serían transferidos a la fase orgánica, mientras que el níquel y el litio se mantienen en la corriente acuosa. Este proceso es gobernado por las siguientes reacciones:



Este proceso presenta como ventajas que es de condiciones operativas fáciles de lograr, que presenta un bajo consumo energético y que posee una alta eficiencia de separación, alcanzando una extracción de hasta un 95% para el cobalto y un 99% para el manganeso. Se pueden obtener altas recuperaciones de metales reciclados como cobalto, níquel, cobre y litio, y los productos obtenidos tendrían una alta pureza. Sin embargo, el proceso presenta como desventaja que los solventes utilizados son de un alto valor comercial y, por lo mismo, resultan en un costo de operación elevado cuando el proceso es llevado a una escala industrial. Sin perjuicio de lo anterior, al reutilizar los solventes del proceso es posible eliminar esta desventaja y recuperar la inversión, reduciendo también el impacto ambiental de eliminarlo [21].

No obstante, en las etapas de electroobtención la presencia de componentes orgánicos dificulta la correcta deposición de los metales. Debido a esto, es necesario transferir el cobalto a una corriente acuosa mediante una etapa de refinamiento. Tsakiridis & Agatzini-Leonardou proponen un proceso de extracción por solvente utilizando *Cyanex 272* como extractante, y una etapa de refinamiento utilizando H_2SO_4 , la cual posee una eficiencia cercana al 100% [35]. En esta última etapa el cobalto y el manganeso presentes en la corriente orgánica son transferidos a la corriente acuosa de H_2SO_4 según las siguientes reacciones:



2.2.3. Precipitación química

El método de precipitación química para el reciclaje de LIBs en desuso, corresponde a utilizar agentes de precipitación para precipitar metales presentes en la batería, como el cobalto.

En el trabajo realizado por Contestabile *et al.* se estudió un proceso a escala de laboratorio, el cual tenía como objetivo el reciclaje de LIBs en desuso [36]. Este proceso posee etapas de conminución, separación mecánica, disolución de cobalto y litio y una precipitación de hidróxido de cobalto ($Co(OH)_2$).

El cobalto disuelto en ácido clorhídrico fue recuperado como $Co(OH)_2$ mediante la adición de una solución del mismo volumen de $NaOH$ a 4 M. La precipitación del cobalto comienza a un pH de 6, y se considera completa a un pH igual a 8. Idealmente, la precipitación de $Co(OH)_2$ se puede lograr utilizando una solución de amoníaco, la que forma una solución buffer a un pH igual a 9. Sin embargo, el amoníaco forma complejos estables con el cobalto, causando una disolución parcial del hidróxido y, por tanto, impidiendo una recuperación completa. Así, utilizar $NaOH$ en volúmenes pequeños se mantiene como la mejor opción. El precipitado de $Co(OH)_2$ se puede separar fácilmente de la solución mediante una filtración.

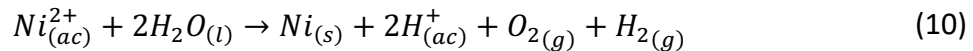
Este proceso posee como ventaja que es de fácil operación y permite una recuperación de metales mayor que en un proceso de extracción por solvente [21].

2.2.4. Electroobtención

En una etapa de electroobtención, los iones del metal de interés presentes en la entrada son depositados mediante el uso de una corriente eléctrica, reduciendo las especies disueltas hasta su estado de oxidación basal.

Con el fin de obtener cobalto o níquel metálico, un proceso de electroobtención se puede llevar a cabo luego de haber disuelto dichos metales. Esta etapa de purificación permite reducir las especies disueltas hasta su estado de oxidación basal.

Bertuol *et al.* estudiaron la recuperación de níquel proveniente de baterías de níquel – metal hidruro (NiMH) mediante una etapa de electroobtención. Esta etapa está gobernada por la siguiente reacción:



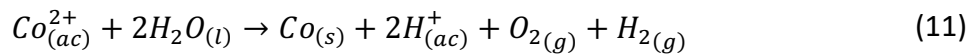
En su estudio, encontraron condiciones óptimas de operación para una etapa de electroobtención de níquel (ver Tabla 1). Bajo estas condiciones, la eficiencia de corriente es de un 99% y la eficiencia energética es de $2,6 kWh kg(Ni_{depositado})^{-1}$.

Tabla 1. Condiciones óptimas de operación para una electroobtención de níquel [37].

Condiciones de operación	Valor
Temperatura	50 °C
pH	4
Densidad de corriente	250 A m ⁻²
Voltaje de celda	1,4 V

La electroobtención se llevó a cabo a una densidad de corriente de 250 A m⁻², a una temperatura de 50 °C y a un pH entre 3 y 3,2. Estas condiciones permiten la recuperación de níquel de alta pureza [38].

Por otra parte, Sharma *et al.* investigaron la recuperación de cobalto proveniente de una solución de sulfatos en una etapa de electroobtención. Esta etapa es gobernada por la siguiente reacción:



A partir de su estudio, Sharma *et al.* concluyeron las condiciones óptimas de operación para una electroobtención de cobalto a partir de una solución de sulfatos (ver Tabla 2). Bajo estas condiciones, la eficiencia de corriente es de un 97%, mientras que la eficiencia energética es de $3,0 \text{ kWh kg}(Co_{depositado})^{-1}$.

En comparación con otros procesos hidrometalúrgicos empleados para el reciclaje de LIBs, la electroobtención permite la recuperación de cobalto y níquel de alta pureza. Sin embargo, tiene como desventaja su alto consumo energético, lo que podría ser compensado por el alto valor comercial del níquel y el cobalto metálico.

Tabla 2. Condiciones óptimas de operación para una electroobtención de cobalto [39].

Condiciones de operación	Valor
Temperatura	60 °C
Concentración inicial de Co^{2+}	60 g l ⁻¹
pH	4
Densidad de corriente	400 A m ⁻²
Voltaje de celda	3,3 V

Capítulo 3. Resultados y Discusión de la Evaluación Técnica

En este capítulo se aborda la evaluación técnica del proyecto. En primer lugar, se determina el caso base de estudio para la evaluación. Luego, se define el límite de batería y se describe el proceso a estudiar, definiendo las etapas generales, operaciones unitarias y seleccionando los equipos necesarios para cada etapa. Posteriormente, se realizan los balances de masa por operación. A partir de los balances realizados, se dimensionan los equipos seleccionados. Finalmente, se realizan los balances de energía y se determinan los servicios requeridos por cada equipo.

3.1. Caso base

Para el cálculo del caso base del estudio, se considera la disposición anual de baterías de artículos electrónicos portátiles, como lo son teléfonos móviles y computadoras portátiles, en la Región Metropolitana de Chile. No se consideraron en el estudio baterías de automóviles eléctricos debido a su bajo impacto en el mercado chileno, donde un 0,15% de los autos vendidos corresponden a eléctricos o híbridos en el 2018 [40].

En el año 2017, el número de teléfonos celulares en el país alcanzó los 27.000.000 [41]. Considerando que un usuario promedio cambia de teléfono cada 2 años [42], se tiene que la mitad del total de teléfonos en Chile son desechados en un año. Así, 13.500.000 teléfonos celulares son desechados en un año en el país. Por otra parte, en el año 2015, el número de computadoras portátiles desechadas en Chile alcanzó los 500.000 [43].

Para determinar la masa de LIBs desechadas en un año en Chile, se tomó en cuenta la masa promedio de un *Smartphone*, equivalente a 170 g [44]. Además, se considera que un 15% de la masa de un teléfono corresponde a su batería [45]. Así, se tiene el siguiente flujo de baterías provenientes de teléfonos celulares:

$$F_{cel} = 170 \text{ g un}^{-1} \cdot 13.500.000 \text{ un año}^{-1} \cdot 0,15 \Rightarrow F_{cel} = 344,25 \text{ t año}^{-1} \quad (12)$$

En el caso de las baterías de computadoras portátiles, se consideró la masa de las baterías de dos de los computadores más vendidos en el país [46], y se tomó el promedio simple de ambos (ver Tabla 3).

Tabla 3. Computadores portátiles más vendidos en Chile y la respectiva masa de sus baterías [47–49].

Computadores	Masa batería / g
HP	227
Dell	249
Promedio	238

Así, se tiene el siguiente flujo de baterías provenientes de computadoras portátiles:

$$F_{com} = 238 \text{ g un}^{-1} \cdot 500.000 \text{ un año}^{-1} \Rightarrow F_{com} = 119 \text{ t año}^{-1} \quad (13)$$

Finalmente, considerando que un 81% de los residuos electrónicos en el país son dispuestos en rellenos sanitarios [50], y que un 38% de los residuos sólidos generados en el país provienen de la Región Metropolitana [19], se tiene el siguiente flujo de baterías desechadas en Chile:

$$F_{LIBs} = (344,25 + 119) \text{ t año}^{-1} \cdot 0,81 \cdot 0,38 \Rightarrow F_{LIBs} = 142,59 \text{ t año}^{-1} \quad (14)$$

Con el fin de comparar el caso base propuesto con una empresa existente, se toman los datos de la empresa *Umicore*. Esta empresa posee una capacidad para reciclar 7.000 t año^{-1} de baterías, equivalente a 252.035.000 unidades de baterías al año. De este total, un 99% corresponden a baterías de teléfonos móviles [51]. Estos datos sugieren que el caso base del proyecto pertenece a un proyecto de baja escala.

Para la determinación del caso base es necesario aplicar diversos supuestos. Entre ellos se encuentra que el acopio de todas las LIBs en desuso en la RM es factible. En el caso de residuos electrónicos, el acopio en la RM es realizado por distintas empresas. Sin embargo, para papeles y vidrios, el acopio de material a reciclar en la región es realizado principalmente por CMPC y Cristalerías Toro, respectivamente [17]. Así, asumir un sistema de gestión similar para las LIBs en desuso no se encuentra alejado de la realidad.

Por otra parte, el valor obtenido como caso base es determinado utilizando datos de años anteriores. Sin embargo, el uso de este tipo de baterías en dispositivos móviles y vehículos eléctricos [40], como también las políticas en torno al correcto tratamiento de residuos electrónicos [20], son tendencias que van en aumento en el país. Debido a esto, el valor obtenido para las LIBs en desuso generadas en la RM corresponde a una subestimación de la realidad.

Dado lo anterior, el flujo anual de LIBs posee una alta variabilidad, por lo que, para que un proyecto de estas características sea factible, es necesario que cuente con cierta flexibilidad respecto al flujo de baterías a tratar. De esta manera se propone que, cada cierto tiempo, se reanalice la capacidad de procesamiento para determinar si aumentarla o dar espacio a otros actores en el mercado.

3.2. Límite de batería

El límite de batería del proceso propuesto fue definido a partir de la revisión bibliográfica realizada en el Capítulo 2. El proceso contempla la recepción de baterías ya desmanteladas y descargadas para su posterior tratamiento, y la salida de 2 productos finales: cátodos de níquel y cátodos de cobalto. Se escogen dichos productos debido al alto valor que poseen en el mercado [10, 11].

Por otra parte, las salidas intermedias del proceso, como lo son plásticos, grafito y acero, no serán estudiadas en el proyecto. Sin embargo, se proponen distintas alternativas para una futura valorización de dichas salidas.

3.3. Descripción del proceso

A partir de la revisión bibliográfica realizada en el Capítulo 2, se propone el proceso de reciclaje de LIBs mostrado en la Figura 8. Se listan en la Tabla 4 los flujos del proceso con una descripción y los respectivos componentes presentes en cada flujo.

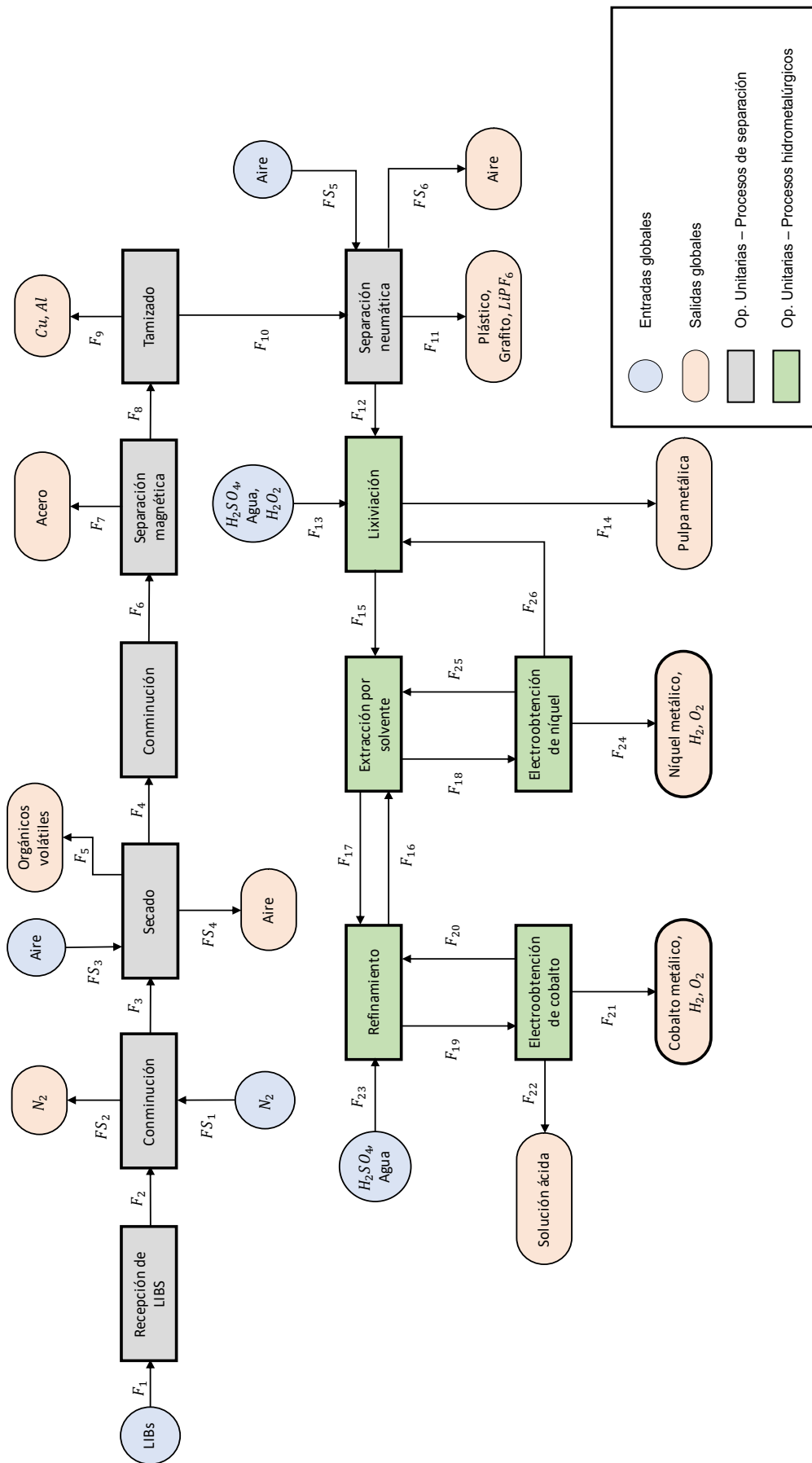


Figura 8. Diagrama de flujos del proceso.

Tabla 4. Flujos del proceso propuesto.

Flujos	Descripción	Componentes
F_1	Entrada de LIBs	$LiPF_6$, COVs, grafito, NMC, Cu , Al , plásticos, acero
F_2	Baterías descargadas	$LiPF_6$, COVs, grafito, NMC, Cu , Al , plásticos, acero
F_3	Baterías trituradas	$LiPF_6$, COVs, grafito, NMC, Cu , Al , plásticos, acero
F_4	Sólidos secos	$LiPF_6$, COVs, grafito, NMC, Cu , Al , plásticos, acero
F_5	Componentes orgánicos volátiles (COV)	COVs
F_6	Sólidos triturados	$LiPF_6$, COVs, grafito, NMC, Cu , Al , plásticos, acero
F_7	Componentes ferrosos	Acero
F_8	Componentes no ferrosos	$LiPF_6$, COVs, grafito, NMC, Cu , Al , plásticos, acero
F_9	Sólidos gruesos	Cu , Al
F_{10}	Sólidos finos	$LiPF_6$, COVs, grafito, NMC, Cu , Al , plásticos, acero
F_{11}	Componentes livianos	$LiPF_6$, grafito, plásticos, COVs
F_{12}	Componentes pesados	NMC, $LiPF_6$, grafito, plásticos, acero
F_{13}	Solución lixivante	H_2SO_4 , H_2O , H_2O_2
F_{14}	Pulpa metálica	$LiPF_6$, grafito, NMC, Cu , Al , plásticos, acero, H_2SO_4 , Li_2SO_4 , $CoSO_4$, $NiSO_4$, $MnSO_4$, H^+ , SO_4^{2-} , O_2
F_{15}	PLS	NMC, H_2SO_4 , H_2O , H_2O_2 , Li_2SO_4 , $CoSO_4$, $NiSO_4$, $MnSO_4$, H^+ , SO_4^{2-}
F_{16}	Extractante orgánico descargado	Cyanex 272, keroseno
F_{17}	Extractante orgánico cargado	CoR_2 , MnR_2 , Cyanex 272, keroseno
F_{18}	Solución acuosa cargada de níquel	NMC, H_2SO_4 , H_2O , H_2O_2 , Li_2SO_4 , $CoSO_4$, $NiSO_4$, $MnSO_4$, H^+ , SO_4^{2-}
F_{19}	Solución acuosa cargada de cobalto	H_2O , H^+ , SO_4^{2-} , Co^{2+} , Mn^{2+}
F_{20}	Solución acuosa descargada	H_2O , H^+ , SO_4^{2-} , Co^{2+} , Mn^{2+}
F_{21}	Cátodos de cobalto + gases	Cobalto, O_2 , H_2
F_{22}	Solución ácida de salida	H_2O , H^+ , SO_4^{2-} , Co^{2+} , Mn^{2+}
F_{23}	Solución ácida de entrada	H_2SO_4 , H_2O
F_{24}	Cátodos de níquel + gases	Níquel, O_2 , H_2

Tabla 4. Flujos del proceso propuesto (continuación).

Flujos	Descripción	Componentes
F_{25}	Reciclo solución ácida descargada	NMC, H_2SO_4 , H_2O , H_2O_2 , Li_2SO_4 , $CoSO_4$, $NiSO_4$, $MnSO_4$, H^+ , SO_4^{2-}
F_{26}	Reciclo solución ácida descargada	NMC, H_2SO_4 , H_2O , H_2O_2 , Li_2SO_4 , $CoSO_4$, $NiSO_4$, H^+ , SO_4^{2-}
FS_1	Nitrógeno gaseoso	N_2
FS_2	Nitrógeno gaseoso	N_2
FS_3	Aire	Aire
FS_4	Aire	Aire
FS_5	Aire	Aire
FS_6	Aire	Aire

El proceso de reciclaje de LIBs corresponde a un proceso continuo, operando 24 horas al día los 365 días del año. Se puede dividir en 2 partes: procesos de separación (en gris en el diagrama) y procesos hidrometalúrgicos (en verde). Los flujos siguen la siguiente nomenclatura: F_i para la línea principal del proceso y FS_i para los flujos de servicios, como lo es el aire o el N_2 .

El proceso comienza con la recepción de las baterías ya extraídas de los aparatos electrónicos. En esta etapa se asume que las baterías ingresan al proceso descargadas de cualquier excedente de energía que puedan poseer. En caso de no estar descargadas, en las etapas de reducción de tamaño el excedente de energía puede ocasionar un corto circuito en la LIB, lo que a su vez genera un aumento de la temperatura en el equipo y, por lo tanto, reacciones indeseadas, tanto exotérmicas como endotérmicas.

3.3.1. Conminución 1

Para facilitar la recuperación de los componentes de alto valor económico en la batería es necesario disminuir el tamaño de las baterías ingresadas al proceso. Así, después de haber sido descargadas, las LIBs ingresan a una etapa de conminución. En esta etapa, las LIBs ingresan con un tamaño que varía entre los 10 y 20 *cm* [44, 47, 48], y las partículas en la salida poseen un tamaño promedio de 20 *mm*. Como esta etapa sólo se encarga de reducir el tamaño de las LIBs, el flujo de entrada (F_2) y el de salida (F_3) poseen el mismo valor.

Para lograr dicho tamaño de salida se escoge un molino de martillos para la etapa de conminución 1. Este equipo es adecuado para procesos de minería y permite reducir el tamaño promedio desde los 200 *mm* hasta los 20 *mm* [52]. Se muestran en la Tabla 5 los parámetros característicos del equipo.

Tabla 5. Parámetros característicos del equipo SKS Hammer Crusher PC600x800 [52].

Parámetros	Valor
Potencia	90 kW
Alto de cámara de corte	2,36 m
Ancho de cámara de corte	1,58 m
Largo de cámara de corte	1,5 m
Tamaño de salida de partículas	20 mm

Debido al constante choque de piezas metálicas, existe la posibilidad de generar chispas al interior del equipo. En caso de que esto ocurra, la temperatura se elevaría y podrían ocurrir reacciones indeseadas, principalmente de los componentes orgánicos del electrolito. Para evitar esto, el molino de martillos debe operar bajo una atmósfera inerte. Esto se logra mediante el ingreso de un flujo de $N_{2(g)}$, correspondiente al flujo FS_1 y FS_2 , su respectiva salida.

3.3.2. Secado

En la etapa de secado, los orgánicos volátiles presentes en el electrolito de las baterías son separados de los componentes sólidos. Para lograr dicha separación, se escoge un secador rotatorio para esta etapa. Se escoge este equipo debido a que es adecuado para materiales granulares que deben mantenerse limpios [53]. Este consiste en una carcasa cilíndrica giratoria, dispuesta de manera horizontal y ligeramente inclinada hacia la salida. La alimentación húmeda (F_3) ingresa por un extremo del cilindro y el producto seco es descargado por el otro (F_4). Por el extremo de salida de los sólidos ingresa una corriente de aire caliente (FS_3), y por el extremo de entrada de los sólidos el aire es retirado (FS_4), en conjunto con los componentes orgánicos (F_5). Se puede observar un esquema del equipo en la Figura 9.

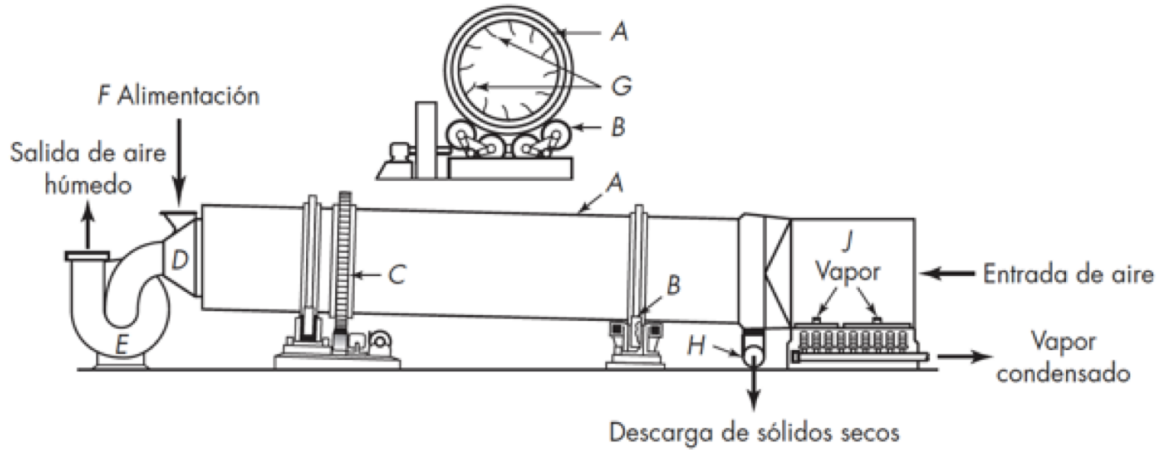


Figura 9. Esquema de un secador rotatorio [53].

3.3.3. Conminución 2

Una vez separados los componentes orgánicos, los sólidos secos ingresan a una segunda etapa de conminución. En esta etapa los sólidos ingresan con un tamaño de 20 mm y salen con un tamaño promedio de 1 mm . Esto es realizado con el fin de asegurar la separación de componentes en la etapa de tamizado, donde existe una separación por diferencia de tamaño de partículas. Como esta etapa sólo se encarga de reducir el tamaño de los sólidos, el flujo de entrada (F_4) y el de salida (F_6) poseen el mismo valor.

Para lograr que los sólidos salgan del equipo con un tamaño promedio de 1 mm , se escoge un molino de bolas. Este equipo permite la reducción de tamaño a un rango entre los $0,075$ y $0,89\text{ mm}$ [54]. Se muestran en la Tabla 6 los parámetros característicos del equipo.

Tabla 6. Parámetros característicos del equipo SKS Molino de Bolas modelo $\varnothing 900 \times 1800$ [54].

Parámetros	Valor
Potencia	$18,5\text{ kW}$
Diámetro del equipo	$0,9\text{ m}$
Largo del equipo	$1,8\text{ m}$
Tamaño de entrada de partículas	$\leq 20\text{ mm}$
Tamaño de salida de partículas	$0,075 - 0,89\text{ mm}$

A diferencia de la etapa de conminución 1, en esta etapa no es necesario operar bajo una atmósfera inerte, ya que el electrolito orgánico fue separado de los sólidos en la etapa anterior.

3.3.4. Separación magnética

En la etapa de separación magnética, los componentes ferrosos presentes en las LIBs, principalmente el acero correspondiente a la carcasa protectora de la batería, son separados de los demás componentes sólidos. La separación se logra gracias a la diferencia que existe entre las propiedades magnéticas de los distintos materiales de las LIBs (ver Anexo 7.2).

Para esta etapa se escoge un separador magnético autolimpiable. Este equipo consiste en 2 cintas transportadoras, una sobre la otra, donde en la superior existe un imán que permite separar los materiales ferromagnéticos de la corriente de sólidos secos.

El objetivo de la etapa de separación magnética corresponde a retirar los componentes ferrosos presentes en las LIBs, principalmente el acero correspondiente a la carcasa protectora de la batería. La separación del acero es realizada con el fin de mantener una alta eficiencia en las etapas hidrometalúrgicas siguientes del proceso. El principio de operación del equipo consiste en establecer una fuerza de atracción magnética tal que supere la fuerza de peso de las partículas ferrosas. Se observa en la Figura 10 una imagen del equipo de separación magnética.

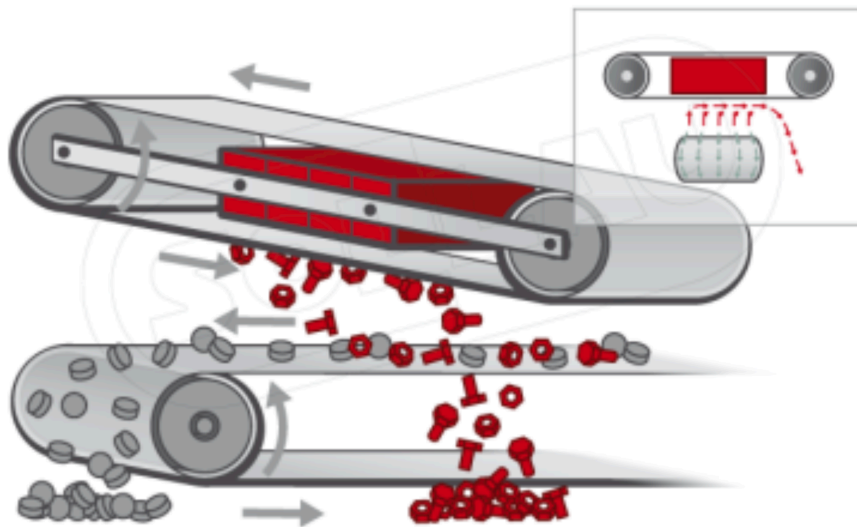


Figura 10. Separador magnético autolimpiable de banda [55]. En rojo se observan el imán y los materiales ferrosos.

El flujo de entrada a la operación corresponde a sólidos secos de un tamaño de partícula promedio de 1 mm (F_6), y los flujos de salida son los componentes ferrosos por una parte (F_7) y materiales no ferrosos en el otro flujo (F_8).

3.3.5. Tamizado

Posterior a la separación de los componentes ferrosos, los sólidos restantes en la corriente principal ingresan a una etapa de tamizado. En esta etapa, el cobre y el aluminio son separados de los otros materiales gracias a la diferencia de tamaño que existe entre ellos. Los metales de interés (NMC), después de la etapa de Conminución 2, poseen un tamaño promedio de partícula de $500 \mu m$, mientras que el cobre y el aluminio presentan uno mayor [25]. Dicha separación es realizada con el fin de asegurar la eficiencia de las siguientes operaciones del proceso.

Para lograr la correcta separación del cobre y aluminio, se escoge el equipo *Criba de vibración rotatoria SIEHE SSZD-400* [56]. Este equipo opera de manera continua y admite mallas *Mesh* desde el N° 2 hasta el 500. Esto permite la separación de los componentes, ya que $500 \mu m$ equivale a la malla *Mesh* N° 35 [57]. Se muestra en la Tabla 7 los parámetros característicos del equipo.

Tabla 7. Parámetros característicos del equipo *Criba de vibración rotatoria SIEHE SSZD-400* [56].

Parámetros	Valor
Área de superficie efectiva	$0,09 m^2$
Especificación de malla	$2 \sim 500 N^o Mesh$
Potencia	$0,18 kW$

El flujo de entrada a la etapa corresponde a los materiales no ferrosos (F_8), mientras que los flujos de salida son una corriente compuesta principalmente por el óxido mixto NMC, plásticos, grafito y $LiPF_6$ (F_{10}), y una corriente de cobre y aluminio (F_9).

3.3.6. Separación neumática

Una vez retirado el cobre y el aluminio, es necesario separar grafito y plásticos de los metales de interés (NMC). Para ello, la corriente F_{10} ingresa a una etapa de separación neumática donde, mediante el uso de un flujo de aire ascendente en el equipo, se logra la separación de los componentes de menor densidad (grafito, plásticos y $LiPF_6$).

Para esta etapa del proceso se escoge el equipo *AIM Pneumatic Separator 16-10*, el cual permite la separación de material particulado en función de sus densidades. La elección de este equipo se basa en que es utilizado generalmente para la separación de plásticos y otros productos de carácter industrial [58]. Se muestran en la Tabla 8 los parámetros característicos del equipo seleccionado.

Tabla 8. Parámetros característicos del equipo AIM Pneumatic Separator 16-10 [58].

Parámetros	Valor
Potencia	14,91 kW
Ancho	0,25 m
Largo	0,41 m
Alto	2,95 m

El flujo de entrada a la operación corresponde a una corriente compuesta por los cátodos de las LIBs, grafito, la sal conductora del electrolito ($LiPF_6$) y plásticos, principalmente (F_{10}). Los flujos de salida corresponden a una corriente de materiales livianos, principalmente compuesta por grafito, plásticos y $LiPF_6$ (F_{11}), y una del material de interés, los cátodos de las LIBs (F_{12}). Además, se tienen las corrientes auxiliares correspondientes a la entrada y salida del aire (FS_5 y FS_6). La alimentación ingresa al equipo por un costado a la sección principal. Por dicha sección circula el flujo ascendente de aire que retira las partículas de menor densidad por la parte superior, mientras que las de mayor densidad caen por la parte inferior del equipo. Se observa en la Figura 11 un esquema del equipo de separación neumática.

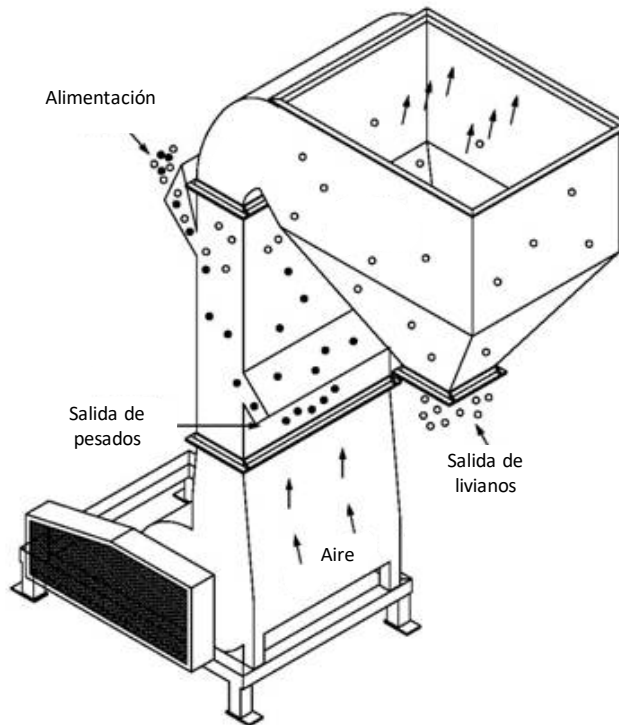


Figura 11. Esquema de un equipo de separación neumática [58].

3.3.7. Lixiviación

En la etapa de lixiviación, la corriente sólida de NMC obtenida en la etapa anterior es transferida a una corriente acuosa. El óxido NMC reacciona con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno formando sulfatos de litio, cobalto, manganeso y níquel. Dicho fenómeno es gobernado según la reacción heterogénea expuesta en la Ecuación (5). Para lograr esto, se escoge en esta etapa utilizar un reactor continuo perfectamente agitado (CSTR, por sus siglas en inglés).

Para maximizar la conversión de la Reacción (5), según el estudio realizado por Chen & Ho [31], es necesario imponer las condiciones de operación mostradas en la Tabla 9 en la etapa de lixiviación.

Tabla 9. Condiciones de operación de la lixiviación [31].

Condiciones de operación	Valor
Temperatura	70 °C
Concentración inicial de H_2SO_4	2 M
Concentración inicial de H_2O_2	10% v/v
Agitación	300 min^{-1}
Razón líquido – sólido	30 $ml g^{-1}$

Las corrientes de entrada a la etapa de lixiviación corresponden al flujo de sólidos provenientes de la etapa de separación neumática (F_{12}), una entrada de la solución lixivante (agua, H_2SO_4 y H_2O_2) (F_{13}) y una corriente de reciclo proveniente de la etapa de electroobtención de níquel (F_{26}). Los flujos de salida de la etapa corresponden a una pulpa metálica compuesta principalmente por sulfato de litio¹ (F_{14}), y un flujo cargado de sulfatos de cobalto, manganeso y níquel (F_{15}). A este último se le denomina PLS, por sus siglas en inglés (*Pregnant Leach Solution*).

3.3.8. Extracción por solvente

Una vez transferidos los metales a una corriente acuosa, la PLS es llevada a una etapa de extracción por solvente donde, mediante un extractante orgánico, el níquel y el litio son separados del cobalto y manganeso. Esto es realizado debido a que, en la recuperación de

¹ La separación del sulfato de litio ocurre debido a que su concentración supera su solubilidad.

níquel mediante electroobtención, ocurre un fenómeno de codeposición con el cobalto, por lo que es necesaria una previa separación de ambos metales.

Para lograr una separación efectiva entre los sulfatos de cobalto y níquel, se utiliza el extractante Bis (2,4,4 – trimetilpentil) ácido hipofosforoso o *Cyanex 272* (nombre comercial). Se presenta en la Figura 12 la estructura química del *Cyanex 272*.

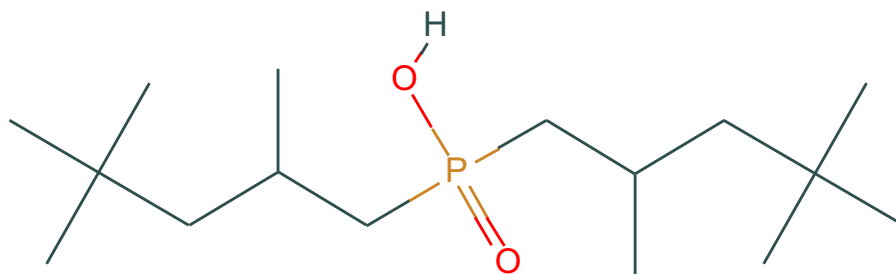


Figura 12. Estructura química del extractante *Cyanex 272* [59].

Como se mencionó anteriormente, el extractante *Cyanex 272* es selectivo al cobalto y al manganeso a un pH entre 4,5 y 6, por lo que es necesario que la etapa opere a un pH dentro de ese rango (ver Figura 7).

Las corrientes de entrada a la etapa de extracción por solvente corresponden a la corriente de salida de la etapa de lixiviación (F_{15}), el extractante orgánico proveniente de la etapa de refinamiento (F_{16}) y una parte de la corriente de salida de la etapa de electroobtención de níquel (F_{25}). Los flujos de salida son el orgánico cargado con cobalto y manganeso (F_{17}) y una corriente acuosa cargada de níquel y litio (F_{18}). La transferencia del cobalto y manganeso desde la fase acuosa a la orgánica es gobernada por las Reacciones (6) y (7), donde el compuesto RH representa el extractante *Cyanex 272*.

Además, para maximizar la separación entre cobalto y níquel, según el estudio de Parhi *et al.*, es necesario que la etapa opera a una temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, y con una concentración de *Cyanex 272* de $0,1\text{ M}$ en keroseno [60].

Para lograr la correcta separación de los metales, se escoge en esta etapa el equipo mezclador – decantador. Este equipo consiste en un tanque agitado que se une a un compartimiento que permite separar las dos fases: acuosa y orgánica. Se observa en la Figura 13 un esquema del equipo mezclador decantador.

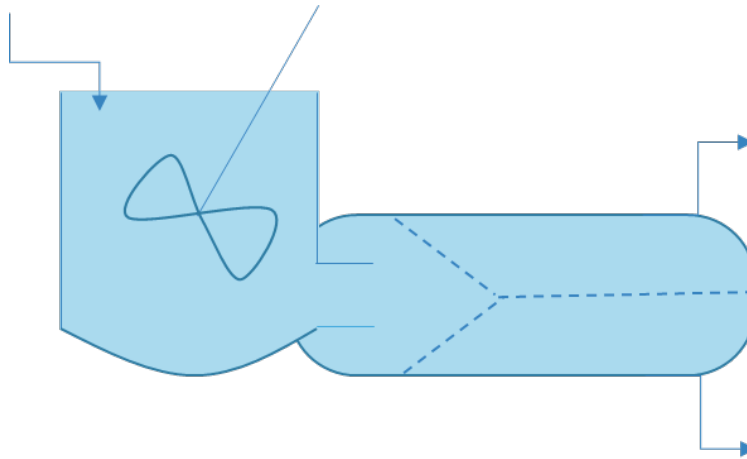


Figura 13. Esquema de un equipo mezclador decantador.

3.3.9. Refinamiento

En la etapa de refinamiento, el cobalto y el manganeso presentes en la corriente orgánica de salida de la etapa de extracción por solvente, son transferidos a una fase acuosa. Esto es necesario debido a que, en la etapa de electroobtención de cobalto no pueden existir componentes orgánicos, ya que disminuirían la efectividad de la operación [61].

Las corrientes de entrada a la etapa de refinamiento corresponden a la fase orgánica cargada a la salida de la etapa de extracción por solvente (F_{17}), una de las corrientes de salida de la etapa de electroobtención de cobalto (F_{20}) y una entrada de ácido sulfúrico externa (F_{23}). Los flujos de salida de la etapa son la fase orgánica descargada (F_{16}) y la fase acuosa cargada de cobalto y manganeso (F_{19}). La transferencia del cobalto y manganeso desde la fase orgánica a la acuosa es gobernada por las Reacciones (8) y (9).

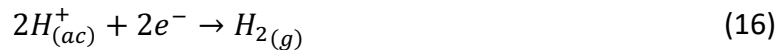
Para esta etapa del proceso se escoge, al igual que para la extracción por solvente, el equipo mezclador decantador (ver Figura 13). Por otra parte, según el estudio realizado por Tsakiridis & Agatzini-Leonardou, para obtener una extracción cercana al 100% es necesario que la etapa opere a una temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con una entrada de H_2SO_4 a una concentración de 2 M [35].

3.3.10. Electroobtención de cobalto

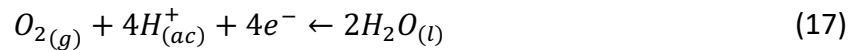
Con el cobalto ya transferido a una fase acuosa y libre de níquel, es posible llevarlo a una etapa de electroobtención. Así, la corriente acuosa de salida de la etapa de refinamiento es llevada a una etapa de electroobtención de cobalto, donde los iones presentes en dicha corriente son depositados mediante la aplicación de un potencial, obteniendo así cátodos de cobalto metálico. Para lograr esto, se escoge una celda de electroobtención como el

equipo para esta etapa. El fenómeno de deposición de cobalto se encuentra gobernado por las siguientes semirreacciones, a partir de las cuales se obtiene la reacción global expuesta en la Ecuación (18).

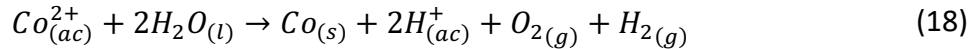
Reacciones catódicas:



Reacción anódica:



Reacción global:



A partir del estudio realizado por Sharma *et al.*, se tienen las condiciones óptimas de operación mostradas en la Tabla 2 [39]. Bajo estas condiciones, la eficiencia de corriente es de un 97%, mientras que la eficiencia energética es de $3,0 \text{ kWh kg}(Co_{depositado})^{-1}$.

La corriente de entrada a la etapa de electroobtención de cobalto son la fase acuosa cargada de Co^{2+} proveniente de la etapa de refinamiento (F_{19}). Los flujos de salida de la etapa corresponden a un reciclo de solución ácida a la etapa de refinamiento (F_{20}), una salida de la solución ácida presente en la electroobtención (F_{22}), y los cátodos de cobalto metálico (F_{21}).

Al igual que con el níquel, la codeposición de manganeso con cobalto también es posible. Sin embargo, al comparar los diagramas de *Pourbaix* de ambos metales, es posible notar que la zona en la que ocurre una reacción con la especie Mn^{2+} se encuentra a un potencial menor que el de reducción del cobalto (ver Anexo 7.1). Así, es posible asumir que la codeposición no ocurrirá.

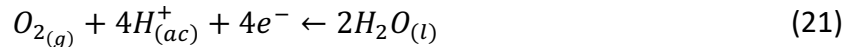
3.3.11. Electroobtención de níquel

Como última etapa del proceso se tiene la electroobtención de níquel. En esta etapa, el sulfato de níquel presente en la corriente acuosa de salida de la etapa de extracción por solvente es disociado y los iones de Ni^{2+} son depositados mediante la aplicación de un potencial, obteniendo así cátodos de níquel metálico. Al igual que en la etapa de electroobtención de cobalto, se escoge una celda de electroobtención para lograr la deposición del níquel metálico. El fenómeno de deposición se encuentra gobernado por las siguientes semirreacciones, a partir de las cuales se obtiene la reacción global expuesta en la Ecuación (22).

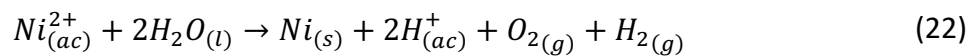
Reacciones catódicas:



Reacción anódica:



Reacción global:



A partir del estudio realizado por Bertuol et al., se tienen las condiciones óptimas de operación mostradas en la Tabla 1 [37]. Bajo estas condiciones, la eficiencia de corriente es de un 99%, mientras que la eficiencia energética es de $2,6 \text{ kWh kg}(Ni_{depositado})^{-1}$.

La corriente de entrada a la etapa de electroobtención de níquel corresponde a la fase acuosa de salida de la etapa de extracción por solvente, cargada de $NiSO_4 (F_{18})$. Los flujos

de salida son los cátodos de níquel metálico (F_{24}) y la solución ácida, la cual es recirculada a las etapas de lixiviación (F_{26}) y de extracción por solvente (F_{25}).

Al observar el diagrama de *Pourbaix* del litio, es posible notar que la especie Li^+ se convierte en LiH a un potencial menor que el potencial de reducción del níquel, considerando un pH de operación de 4 (ver Anexo 7.1). Así, se puede asumir que no ocurrirán reacciones secundarias indeseadas con el litio.

3.4. Balances de masa

En esta sección se presentan la composición de la corriente de entrada y los balances de masa para todas las etapas del proceso.

3.4.1. Composición de la corriente de entrada

La corriente de entrada al proceso corresponde a baterías ya separadas y desmanteladas de sus respectivos aparatos electrónicos. A partir de lo expuesto en la Sección 1.2 (ver Figura 3), se asume la siguiente composición de la corriente de entrada.

Tabla 10. Composición de la corriente de entrada al proceso.

Componente	Compuesto	Concentración / % p/p
Electrolito	Etil Metil Carbonato	1,41
	Carbonato de etileno	1,41
	Carbonato de propileno	1,41
	Carbonato de dietilo	1,41
	Carbonato de dimetilo	1,41
Ánodo	$LiPF_6$	0,95
	Grafito	16,00
Cátodo	$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NMC)	30,00
Colector anódico	Cu	8,00
Colector catódico	Al	28,00
Separador	Polietileno (PE)	4,00
Contenedor	Acero	4,00
	Plásticos (Polipropileno, PP)	2,00

3.4.2. Balance de masa global

A continuación, se presenta el balance de masa del proceso completo, el cual está basado en los balances de masa de cada etapa mostrados en las secciones siguientes.

Para los balances de masa del proceso, se considera una operación continua de 24 horas al día los 365 días del año. Además, en el proceso se supone una temperatura y presión ambiente de 25 °C y 1 atm, respectivamente. Considerando lo expuesto en el caso base, se tiene el flujo de materia prima y de productos que se muestra en la Tabla 11, basados en los balances de masa expuestos en las secciones siguientes.

Tabla 11. Flujos por año de materia prima y de productos principales.

Flujo	Valor / $t \text{ año}^{-1}$
LIBs	142,59
Cátodos de cobalto	8,21
Cátodos de níquel	8,31

Por otra parte, el proceso cuenta con distintas entradas y salidas de insumos y potenciales subproductos. Se muestran en la Tabla 12 y Tabla 13 las entradas y salidas del proceso global, respectivamente.

Tabla 12. Entradas del proceso en $t \text{ año}^{-1}$.

Flujo de entrada	Valor / $t \text{ año}^{-1}$
LIBs	142,59
Agua	21,90
Ácido sulfúrico	65,24
Peróxido de hidrógeno	7,54

Tabla 13. Salidas del proceso en $t \text{ año}^{-1}$.

Flujo de salida	Valor / $t \text{ año}^{-1}$
COVs	10,04
Materiales ferrosos	5,13
Cobre y aluminio	49,46
Grafito	22,59
Plásticos	8,47
$LiPF_6$	1,36
Pulpa metálica	65,06
O_2	8,99
H_2	0,56
Cobalto	8,21
Níquel	8,31
Solución ácida	49,09

Al analizar los flujos de entrada y de salida del proceso, es posible deducir que corresponde a un proceso de baja escala. Una operación continua de 24 horas al día los 365 días del año puede no encontrarse justificada, al tener flujos pequeños en comparación a industrias mineras del país [62]. Para una futura evaluación del proyecto, se sugiere que la modalidad de operación sea por lotes, de tal manera de tener flujos de mayor magnitud. Así, las economías de escala presentes en el proyecto (tamaño de equipos, por ejemplo [63]), pueden alcanzar su óptimo en cuanto a los costos del proceso.

3.4.3. Recepción de baterías

El balance de masa en esta etapa está dado por la siguiente ecuación:

$$acumulación = entrada - salidas + generación - consumo \quad (23)$$

Debido a que en esta etapa no existen transformaciones químicas, el término de generación y consumo desaparecen de la ecuación (23). Además, se asume que la etapa opera en estado estacionario, por lo que el término asociado a la acumulación tampoco existe. Teniendo estos 3 términos eliminados de la ecuación, el balance de masa para la etapa tiene la siguiente expresión, utilizando la nomenclatura para los flujos del sistema:

$$0 = F_1 - F_2 \quad (24)$$

Así, se tienen los valores mostrados en la Tabla 14 para el flujo de entrada (F_1) y de salida (F_2) de la etapa de recepción y descarga de baterías.

Tabla 14. Balance de masa en la etapa de recepción y descarga de baterías.

Composición	$F_1 / t \text{ año}^{-1}$	$F_2 / t \text{ año}^{-1}$
LIBs	142,59	142,59

3.4.4. Conminución 1

Para evitar posibles cambios de temperatura, y con ello reacciones indeseadas de los componentes orgánicos del electrolito, es necesario que la etapa de conminución 1 opere bajo una atmósfera inerte.

3.4.4.1. Balance de masa global

El balance de masa global está dado por la ecuación (23). Al igual que en la etapa anterior, no existen transformaciones químicas, por lo que los términos de generación y consumo son nulos. Además, se asume que el equipo opera en estado estacionario, por lo que el término de acumulación también desaparece. Así, se tiene la siguiente expresión que representa el balance de masa de la etapa, utilizando la nomenclatura de flujos del sistema.

$$0 = F_2 + FS_1 - F_3 - FS_2 \quad (25)$$

Por otra parte, las corrientes en esta etapa no se mezclan entre sí, por lo que mantienen sus magnitudes. Así, se tienen también las siguientes ecuaciones para el balance de masa en la etapa:

$$0 = F_2 - F_3 \quad (26)$$

$$0 = FS_1 - FS_2 \quad (27)$$

3.4.4.2. Balance de nitrógeno

Para determinar el flujo de nitrógeno necesario para crear una atmósfera inerte en la etapa de conminución 1, se utiliza la siguiente ecuación de diseño (ecuación (28)) [64]:

$$V_N = \ln\left(\frac{C_i}{C_f}\right) \cdot V_E \quad (28)$$

donde:

- V_N : volumen de gas inerte (N_2) en Nm^3 .
- C_i : concentración inicial de gas a retirar (O_2) en % v/v.
- C_f : concentración final de gas a retirar % v/v.
- V_E : volumen del equipo en m^3 .

La concentración inicial de O_2 equivale a la concentración de oxígeno en el aire, igual a 21% v/v. Se impone una concentración final de 5% v/v. Este valor corresponde a la concentración menor de oxígeno para que no exista una combustión de componentes orgánicos [65].

Respecto al volumen del equipo, se considera el equipo seleccionado para la etapa de conminución 1 (ver sección 3.3.1). Dicho equipo presenta un volumen de $5,59 m^3$. Así, se tiene que el volumen de nitrógeno que debe ingresar es el siguiente:

$$V_N = \ln\left(\frac{0,21}{0,05}\right) \cdot 5,59 \Rightarrow V_N = 8,03 Nm^3$$

Para determinar el flujo, se toma el tiempo de residencia que poseen los sólidos en el equipo. Según el catálogo del equipo *SKS Hammer Crusher PC600x800*, su alimentación es de $22,50 t h^{-1}$ [52]. La conversión a flujo volumétrico se realiza mediante la densidad promedio de la mezcla de sólidos según la ecuación (29), utilizando los datos expuestos en la Tabla 15:

$$\rho_{mezcla} = \sum_i f_i \cdot \rho_i \quad (29)$$

donde:

- ρ_{mezcla} : densidad de la mezcla en $g cm^{-3}$.

- ρ_i : densidad del componente i en $g\ cm^{-3}$.
- f_i : fracción másica del componente i .

Tabla 15. Fracción másica y densidad de cada componente presente en la etapa de conminución 1.

Componente	Fracción másica	Densidad / $g\ cm^{-3}$	Referencias
LiPF₆	1%	1,50	[66]
COVs	7%	1,11	[67–71]
Grafito	16%	2,23	[72]
NMC	30%	4,58	[73]
Cu	8%	8,92	[74]
Al	28%	2,70	[74]
PE	4%	0,96	[75]
PP	2%	0,92	[76]
Acero	4%	7,87	[77]
Total	100%	3,85	–

Mediante la ecuación (30), se determina el tiempo de operación del equipo de conminución 1.

$$t_{OP} = \frac{V}{F} = \frac{5,59\ m^3}{22,50\ t\ h^{-1} \cdot \frac{1}{3,85\ g\ cm^{-3}} \cdot \frac{1.000.000\ g\ t^{-1}}{1.000.000\ cm^3\ m^{-3}}} \Rightarrow t_{OP} = 0,96\ h \quad (30)$$

Finalmente, considerando el volumen de nitrógeno que debe ingresar, la densidad del nitrógeno gaseoso [78], y el tiempo de operación del equipo, se tiene el flujo másico de nitrógeno necesario para crear una atmósfera inerte dentro del equipo.

$$F_N = \frac{V_N}{t_{OP}} = \frac{8,03\ Nm^3}{0,96\ h} \cdot 1,25 \cdot 10^{-3}\ g\ cm^{-3} \cdot \frac{24\ h}{1\ día} \cdot \frac{365\ día}{1\ año} \Rightarrow F_N = 91,82\ t\ año^{-1}$$

Se resume en la Tabla 16 el balance global del equipo. No se muestra el desglose de las especies sólidas ya que no son relevantes en esta etapa.

Tabla 16. Balance de masa en la etapa de reducción de tamaño 1.

Condiciones y composición	$F_2 / t \text{ año}^{-1}$	$FS_1 / t \text{ año}^{-1}$	$F_3 / t \text{ año}^{-1}$	$FS_2 / t \text{ año}^{-1}$
Tamaño / <i>mm</i>	200	–	20	–
LIBs	142,59	–	142,59	–
N_2	–	91,82	–	91,82

3.4.4.3. Discusiones

El cálculo del flujo de N_2 para la inertización se realizó en base a que toma la inertización toma el mismo tiempo que el de operación del equipo. En caso de que la inertización no haya sido completa, la operación del equipo puede poner en riesgo la seguridad de quienes lo operen.

Para evitar un problema en esta etapa, se recomienda que la inertización del equipo comience antes de su puesta en marcha. Así, es posible disminuir el riesgo de que haya oxígeno presente al interior del equipo, y dar una mayor seguridad de que la conminución es realizada bajo una atmósfera inerte.

3.4.5. Secado

Para separar los COVs del electrolito, se someten las LIBs ya trituradas a una etapa de secado. En esta etapa ingresa un flujo de aire caliente que eleva la temperatura de los sólidos, permitiendo la evaporación de los componentes orgánicos.

3.4.5.1. Balance de masa global

El balance de masa global en la etapa de secado se encuentra dado por la ecuación (23). En esta etapa no existen transformaciones químicas, por lo que los términos de generación y consumo son nulos. Además, se asume que el equipo opera en estado estacionario, por lo que el término de acumulación desaparece de la ecuación. Así, se tiene la siguiente ecuación que representa el balance de masa en la etapa, utilizando la nomenclatura de flujos del sistema:

$$0 = F_3 + FS_3 - F_4 - F_5 - FS_4 \quad (31)$$

Por otra parte, se asume que el aire solo sale del equipo por el flujo FS_4 . Así, se tienen también las siguientes ecuaciones para el balance de masa en la etapa.

$$0 = F_3 - F_4 - F_5 \quad (32)$$

$$0 = FS_3 - FS_4 \quad (33)$$

3.4.5.2. Eficiencia de secado

Para resolver el balance de masa en esta etapa, se asume una eficiencia de separación de los COVs del 97% a partir de bibliografía [28]. Así, se tienen las siguientes expresiones para las corrientes de salida del sistema:

$$F_5 = \eta_S \cdot f_{COVs}^{F_3} \cdot F_3 \quad (34)$$

donde f_{COVs} representa la fracción másica de los COVs en la corriente F_3 .

3.4.5.3. Requerimiento de calor

El requerimiento de calor total transferido del aire a la corriente de entrada se puede calcular mediante la ecuación (35):

$$q_T = \sum_i m_{s_i} \cdot Cp_i \cdot \Delta T_s + m_l \cdot Cp_l \cdot \Delta T_l' + m_{vap} \cdot \lambda + (m_l - m_{vap}) \cdot Cp_l \cdot \Delta T_l'' + m_{vap} \cdot Cp_{vap} \cdot \Delta T_{vap} \quad (35)$$

donde:

- m_{s_i} : flujo másico de la especie sólida i .
- Cp_i : calor específico de la especie sólida i .
- ΔT_s : diferencia de las temperaturas de salida y entrada para la corriente sólida.
- m_l : flujo másico del líquido a evaporar (COVs).
- Cp_l : calor específico del líquido a evaporar.
- $\Delta T_l'$: diferencia de las temperaturas de ebullición y entrada de los componentes líquidos.
- m_{vap} : flujo másico del líquido evaporado.
- λ : calor latente de vaporización.

- $\Delta T_l''$: diferencia entre la temperatura de salida del líquido y su temperatura de ebullición.
- Cp_{vap} : calor específico del vapor.
- ΔT_{vap} : diferencia entre la temperatura de salida del vapor y su temperatura de ebullición.

Se asume que la temperatura de entrada al equipo es igual a la temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Además, la temperatura de salida del equipo se fija a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre la mayor de las temperaturas de ebullición de los componentes orgánicos del electrolito (ver Tabla 17). Así, se tienen las temperaturas de entrada y salida del equipo (ver Tabla 18).

Para la resolución de la ecuación (35) es necesario conocer los valores de calor específico y calor latente de vaporización de cada componente presente en el equipo. En el caso de los COVs, se asume que sus fracciones másicas en una LIB son iguales. Así, se considera el promedio del calor específico y el promedio del calor latente de vaporización de todos los componentes (ver Tabla 19). Utilizando los datos de calor específico y calor latente de vaporización expuestos en la Tabla 20, y los flujos presentes en la etapa de secado (ver Tabla 21), se determina que el calor necesario para la separación es de $q_T = 0,99\text{ kW}$.

Tabla 17. Temperaturas de ebullición de los componentes orgánicos del electrolito.

Especie	Temperatura de ebullición / $^{\circ}\text{C}$	Referencia
Carbonato de etileno	243,55	[79]
Carbonato de propileno	240,05	[80]
Carbonato de dimetilo	90,39	[81]
Carbonato de dietilo	127,25	[82]
Etil Metil Carbonato	107,50	[83]

Tabla 18. Temperaturas de entrada y de salida, salida y bulbo húmedo.

Temperaturas	Valor / $^{\circ}\text{C}$	Referencia
T_{out}	253,55	[79]
T_{in}	25	–

Tabla 19. Datos termodinámicos de los componentes orgánicos presentes en el electrolito.

Especie	Calor específico $/ J (g K)^{-1}$	Calor latente de vaporización $/ J g^{-1}$	Referencia
Carbonato de etileno	1,52	719,96	[79]
Carbonato de propileno	1,80	600,45	[80]
Carbonato de dimetilo	1,30	418,52	[81, 84]
Carbonato de dietilo	1,79	369,08	[82]
Etil metil cabonato	1,43	345,40	[85]
Promedio	1,57	490,88	–

Tabla 20. Datos termodinámicos de los compuestos presentes en la etapa de secado.

Especie	Calor específico $/ J (g K)^{-1}$	Calor latente de vaporización $/ J g^{-1}$	Referencia
COVs	1,57	490,88	–
$LiPF_6$	1,00	–	[86]
Grafito	0,71	–	[87]
NMC	0,60	–	[88]
Cu	0,38	–	[87]
Al	0,90	–	[87]
PE	1,55	–	[89]
PP	1,92	–	[90]
Acero	0,49	–	[91]

3.4.5.4. Requerimiento de aire

Asumiendo que el sistema es adiabático, es decir, que no existen pérdidas de calor para el aire dentro del equipo y por lo tanto la corriente de sólidos recibe la totalidad de esta energía, se cumple la ecuación (36).

$$q_T = m_{aire} \cdot C_{p_{aire}} \cdot \Delta T_{aire} \quad (36)$$

$$\Delta T_{aire} = T_{in}^{aire} - T_{out}^{aire} \quad (37)$$

donde:

- m_{aire} : flujo másico de aire.
- $C_{p_{aire}}$: calor específico del aire.
- ΔT_{aire} : diferencia de temperaturas de entrada y de salida del aire.
- T_{in}^{aire} : temperatura de entrada del aire.
- T_{out}^{aire} : temperatura de salida del aire.

La temperatura de entrada del aire se fija imponiendo una diferencia de temperatura de $30^\circ C$, es decir, la temperatura de entrada del aire debe ser $30^\circ C$ mayor que la de salida de los gases. Así, se tiene que $T_{in}^{aire} = 284^\circ C$ y la temperatura de salida del aire es igual a la de salida de los componentes orgánicos evaporados ($T_{out}^{aire} = 254^\circ C$).

Finalmente, sabiendo que el calor transferido en el equipo es de $q_T = 0,99 kW$, y que el calor específico del aire es igual a $1,02 J (g K)^{-1}$ [91], se determina el flujo de aire necesario para la separación de los COVs mediante la ecuación (36).

$$m_{aire} = \frac{q_T}{C_{p_{aire}} \cdot \Delta T_{aire}}$$
$$m_{aire} = \frac{0,99 kW}{1,02 kJ (kg K)^{-1} \cdot (284 - 254) K} \cdot 10^{-3} t kg^{-1} \cdot 3.600 \cdot 24 \cdot 365 s año^{-1}$$
$$\Rightarrow m_{aire} = 1.022,71 t año^{-1}$$

Con el flujo de aire ya determinado, y a partir de las ecuaciones (31), (32), (33) y (34), se realiza el balance de masa por especie de la etapa de secado. Se muestra en la Tabla 21 el balance global de la etapa.

Tabla 21. Balance de masa en la etapa de secado.

Condiciones y composición	F_3 /t año ⁻¹	F_4 /t año ⁻¹	F_5 /t año ⁻¹	FS_3 /t año ⁻¹	FS_4 /t año ⁻¹
Temperatura / °C	25	244	69	254	69
LiPF₆	1,37	1,37	0	0	0
COVs	10,04	0,30	9,74	0	0
Grafito	22,81	22,81	0	0	0
NMC	42,78	42,78	0	0	0
Cu	11,41	11,41	0	0	0
Al	39,92	39,92	0	0	0
PE	5,70	5,70	0	0	0
PP	2,85	2,85	0	0	0
Acero	5,70	5,70	0	0	0
Aire	0	0	0	1022,71	1022,71

3.4.5.5. Discusiones

Para el balance de masa en esta etapa se asumió una eficiencia de separación del electrolito del 97%, la cual se obtuvo a partir de bibliografía [28]. En caso de que la eficiencia de separación de los componentes orgánicos volátiles no sea igual a la reportada, en posteriores etapas tanto la eficiencia de recuperación de metales, como la seguridad de quienes trabajan en el proceso, se verá afectada por dicha diferencia.

Por otra parte, para el balance de energía del equipo se consideró que opera de manera adiabática, es decir, no existen pérdidas de calor al ambiente. Al considerar dicha transferencia de calor, el flujo de aire aquí calculado estaría subestimado respecto al realmente necesario, lo que se traduciría en una disminución en la eficiencia de separación. Como se mencionó anteriormente, una disminución en la eficiencia afecta tanto la recuperación de metales en etapas posteriores, como la seguridad de quienes trabajan en el proceso. Para evitar riesgos, se sugiere considerar dentro del balance de energía el calor liberado al ambiente como también la factibilidad de instalar un material aislante alrededor del equipo, con el fin de disminuir las pérdidas de calor al ambiente.

Finalmente, respecto al flujo de salida F_5 , se recomienda la posterior condensación de estos gases para su recuperación, y así poder valorizarlos económicamente.

3.4.6. Conminución 2

El balance de masa en esta etapa está dado por la ecuación (23). El objetivo de la etapa de conminución 2 es disminuir el tamaño promedio de partículas desde los 20 mm hasta un tamaño de 1 mm . Así, se tiene que en esta etapa no existen transformaciones químicas, por lo que los términos de generación y consumo de la ecuación (23) son nulos. Además, se asume que el equipo opera en estado estacionario, por lo que el término asociado a la acumulación también desaparece. De esta manera, el balance de masa de la etapa, utilizando la nomenclatura de flujos del sistema, queda representado por la ecuación (38).

$$0 = F_4 - F_6 \quad (38)$$

A diferencia de la etapa de conminución 1, en esta etapa no es necesario operar bajo una atmósfera inerte, ya que el electrolito orgánico fue separado de los sólidos en la etapa anterior. Se muestra en la Tabla 22 el balance global de la etapa de conminución 2.

Tabla 22. Balance de masa en la etapa de conminución 2.

Condiciones y composición	F_4 /t año ⁻¹	F_6 /t año ⁻¹
Tamaño / mm	20	10
<i>LiPF₆</i>	1,37	1,37
COVs	0,30	0,30
Grafito	22,81	22,81
NMC	42,78	42,78
<i>Cu</i>	11,41	11,41
<i>Al</i>	39,92	39,92
<i>PE</i>	5,70	5,70
<i>PP</i>	2,85	2,85
Acero	5,70	5,70

3.4.7. Separación magnética

La etapa de separación magnética tiene como objetivo la separación de los componentes ferrosos presentes en las LIBs. Los materiales ferrosos son atraídos mediante el uso de un imán, para luego ser retirados de la corriente de sólidos.

3.4.7.1. Balance de masa global

El balance de masa global de la etapa está dado por la ecuación (23). En esta etapa no existen transformaciones químicas, por lo que los términos de generación y consumo de la ecuación (23) son nulos. Además, se asume que el equipo opera en estado estacionario, por lo que el término de acumulación también desaparece. Así, utilizando la nomenclatura de flujos del sistema, el balance de masa de la etapa queda representado por la ecuación (39).

$$0 = F_6 - F_7 - F_8 \quad (39)$$

3.4.7.2. Balance de materiales ferrosos

Para resolver el balance de masa en esta etapa, se asume una eficiencia de separación del acero de 90% a partir de bibliografía [24]. Se establecen las siguientes ecuaciones de balance de masa para la etapa:

$$F_7 = \eta_{SM} \cdot f_{Acero}^{F_6} \cdot F_6 \quad (40)$$

$$F_8 = F_6 - F_7 \quad (41)$$

$$F_8 \cdot f_i^{F_8} = F_6 \cdot f_i^{F_6} \quad (42)$$

donde:

- η_{SM} : eficiencia de separación de la etapa de separación magnética.
- $f_{Acero}^{F_6}$: fracción másica del acero en el flujo F_6 .
- $f_i^{F_6}$: fracción másica del componente i (distinto del acero) en el flujo F_6 .
- $f_i^{F_8}$: fracción másica del componente i (distinto del acero) en el flujo F_8 .

Así, se tienen los flujos de entrada (F_6) y de salida (F_7 y F_8) de la etapa de separación magnética, mostrados en la Tabla 23.

3.4.7.3. Discusiones

El balance de masa en la etapa de separación magnética es resuelto asumiendo una eficiencia de separación del 90% para el acero [24]. Como el cobalto y el níquel presentan también propiedades ferromagnéticas, es posible que en la etapa de separación magnética se separe también el óxido mixto NMC de los demás componentes. Esto se traduce en una disminución en la recuperación de dichos metales y, con eso, una disminución en los ingresos del proyecto.

Para determinar si en la separación se está retirando NMC de la corriente principal, es posible utilizar un separador por corriente de *Foucault* posterior a la separación magnética. El principio de operación de dicho equipo consiste en inducir un campo magnético en las partículas a separar. Este campo magnético reacciona con el campo magnético propio del equipo de 3 maneras, dependiendo del tipo de partículas: (1) si las partículas son metálicas no ferrosas, son repelidas por el equipo, (2) si las partículas son ferrosas, son atraídas por el equipo y (3) si las partículas son no metálicas, no son atraídas o repelidas por el equipo [92]. De esta manera, es posible determinar si se separó NMC en la separación magnética.

Finalmente, respecto al flujo de salida F_7 , se recomienda una posterior valorización económica de los compuestos ferrosos. Una posibilidad se encuentra en la venta de dichos materiales a la industria cementera, la cual puede utilizarlos como fuente de hierro para el proceso de elaboración de cemento *Portland* [93].

Tabla 23. Balance de masa en la etapa de separación magnética.

Composición	F_6 /t año ⁻¹	F_7 /t año ⁻¹	F_8 /t año ⁻¹
<i>LiPF₆</i>	1,37	0	1,37
COVs	0,30	0	0,30
Grafito	22,81	0	22,81
NMC	42,78	0	42,78
<i>Cu</i>	11,41	0	11,41
<i>Al</i>	39,92	0	39,92
<i>PE</i>	5,70	0	5,70
<i>PP</i>	2,85	0	2,85
Acero	5,70	5,13	0,57

3.4.8. Tamizado

La etapa de tamizado opera en base a las diferencias de tamaño que existen entre los metales de interés y los materiales que se desean retirar (cobre y aluminio, en este caso). Los cátodos de LIBs (metales de interés), después de la etapa de conminución 2, poseen un tamaño promedio de $500 \mu m$, mientras que el cobre y el aluminio poseen uno mayor [25].

3.4.8.1. Balance de masa global

El balance de masa global de la etapa está dado por la ecuación (23). En esta etapa no existen transformaciones químicas, por lo que los términos de generación y consumo son nulos. Además, se asume que el equipo opera en estado estacionario y de manera continua, por lo que el término de acumulación también desaparece. Así, utilizando la nomenclatura de flujos del sistema, se tiene que el balance de masa de la etapa queda representado por la siguiente ecuación:

$$0 = F_8 - F_9 - F_{10} \quad (43)$$

En el caso de las especies no retiradas en la etapa de tamizado, se tiene la siguiente ecuación para su balance de masa.

$$F_{10} \cdot f_i^{F_{10}} = F_8 \cdot f_i^{F_8} \quad (44)$$

donde $f_i^{F_8}$ y $f_i^{F_{10}}$ representan las fracciones másicas del componente i (distinto del cobre y aluminio), en los flujos F_8 y F_{10} , respectivamente.

3.4.8.2. Balance de cobre

Para la resolución del balance de masa en la etapa de tamizado, se asume una eficiencia de separación dependiente del material a separar. En el caso del cobre, se tiene una eficiencia de separación del 88% [25]. Se establecen las siguientes ecuaciones para el balance de cobre en la etapa de tamizado:

$$F_9 \cdot f_{Cu}^{F_9} = \eta_T^{Cu} \cdot F_8 \cdot f_{Cu}^{F_8} \quad (45)$$

$$F_{10} \cdot f_{Cu}^{F_9} = (1 - \eta_T^{Cu}) \cdot F_8 \cdot f_{Cu}^{F_8} \quad (46)$$

3.4.8.3. Balance de aluminio

En el caso del aluminio, la eficiencia de separación es de un 99% [25]. Así, se establecen las siguientes ecuaciones para el balance del aluminio en la etapa de tamizado:

$$F_9 \cdot f_{Al}^{F_9} = \eta_T^{Al} \cdot F_8 \cdot f_{Al}^{F_8} \quad (47)$$

$$F_{10} \cdot f_{Al}^{F_9} = (1 - \eta_T^{Al}) \cdot F_8 \cdot f_{Al}^{F_8} \quad (48)$$

A partir de las ecuaciones (43), (44), (45), (46), (47) y (48), se determinan los flujos F_9 y F_{10} . Se muestra en la Tabla 24 el balance de masa de la etapa de tamizado.

Tabla 24. Balance de masa en la etapa de tamizado.

Composición	$F_8 / t \text{ año}^{-1}$	$F_9 / t \text{ año}^{-1}$	$F_{10} / t \text{ año}^{-1}$
<i>LiPF₆</i>	1,37	0	1,37
COVs	0,30	0	0,30
Grafito	22,81	0	22,81
NMC	42,78	0	42,78
<i>Cu</i>	11,41	10,00	1,41
<i>Al</i>	39,92	39,46	0,47
<i>PE</i>	5,70	0	5,70
<i>PP</i>	2,85	0	2,85
Acero	0,57	0	0,57

3.4.8.4. Discusiones

Para la resolución del balance de masa en la etapa de tamizado, se asume en esta etapa una eficiencia de separación dependiente del material a separar. Para el cobre, se tiene una eficiencia de separación del 88%, mientras que para el aluminio se tiene una del 99% [25]. Sin embargo, la eficiencia de separación en esta etapa es dependiente del tamaño de las

partículas a la salida de la etapa de conminución 2. Debido a que los equipos de conminución no son precisos respecto al tamaño de salida [54], y que las condiciones en las que se obtuvo dichas eficiencias de separación son distintas a las aquí presentes [25], es posible que las eficiencias reales difieran de las obtenidas a partir de bibliografía.

En caso de tener menores eficiencias de separación, la presencia de cobre y aluminio en etapas posteriores del proceso, específicamente, en la etapa de lixiviación, afectará la calidad del lixiviado y, con eso, la calidad de los productos finales [25].

Finalmente, respecto al flujo de salida F_9 , es posible una posterior separación del cobre y aluminio, para luego una valorización de ambos metales [94]. En caso de implementar el proyecto, se recomienda el diseño de una etapa que permita su separación, o bien, su valorización económica mediante empresas que realicen dicha operación.

3.4.9. Separación neumática

En la etapa de separación neumática, se lleva a cabo la extracción de los componentes de menor densidad presentes en la corriente de interés. Dichos componentes son retirados mediante el uso de un flujo de aire ascendente por el equipo, y el objetivo de su separación es para tener una corriente de sólidos principalmente compuesta por los cátodos de las LIBs.

3.4.9.1. Balance de masa global

El balance de masa global de la etapa está dado por la ecuación (23). En esta etapa no existen transformaciones químicas, por lo que los términos de generación y consumo de la ecuación son nulos. Además, se asume que el equipo opera en estado estacionario y de manera continua, por lo que el término de acumulación también desaparece. Así, utilizando la nomenclatura de flujos del sistema, se tiene que el balance de masa de la etapa queda representado por la siguiente ecuación:

$$0 = F_{10} + FS_5 - F_{11} - F_{12} - FS_6 \quad (49)$$

Por otra parte, se asume que el aire sólo sale de la etapa por el flujo FS_6 , y que los sólidos salen de la etapa por los flujos F_{11} y F_{12} . Así, se tienen también las siguientes ecuaciones para el balance de masa en la etapa.

$$0 = F_{10} - F_{11} - F_{12} \quad (50)$$

$$0 = FS_5 - FS_6 \quad (51)$$

3.4.9.2. Balance de materiales livianos

Para determinar el valor de los flujos que cruzan la etapa de separación neumática, se asume una eficiencia de separación del 99% para los compuestos que se desean separar [26]. Dichos compuestos corresponden al grafito, $LiPF_6$ y plásticos (PE y PP). Además, se asume que los componentes orgánicos del electrolito, que no fueron retirados en la etapa de secado, son arrastrados por la corriente de aire gracias a su volatilidad. Así, se establecen las siguientes ecuaciones para el balance de masa de la etapa:

$$F_{11} \cdot f_j^{F_{11}} = \eta_{SN} \cdot F_{10} \cdot f_j^{F_{10}} \quad (52)$$

$$F_{11} \cdot f_{Orgánicos}^{F_{11}} = F_{10} \cdot f_{Orgánicos}^{F_{10}} \quad (53)$$

$$F_{12} \cdot f_j^{F_{12}} = (1 - \eta_{SN}) \cdot F_{10} \cdot f_j^{F_{10}} \quad (54)$$

$$F_{12} \cdot f_i^{F_{12}} = F_{10} \cdot f_i^{F_{10}} \quad (55)$$

En las ecuaciones (52) y (54), el término j representa los materiales de menor densidad, es decir, los que se desean retirar. El término i en la ecuación (55) representa los materiales de mayor densidad.

3.4.9.3. Requerimiento de aire

Para determinar el flujo de aire que debe circular por el equipo, es necesario realizar un balance de fuerzas sobre una partícula (ver ecuación (56)). Se muestra en la Figura 14 el diagrama de cuerpo libre de dicha partícula.

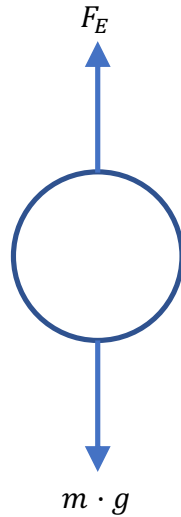


Figura 14. Diagrama de cuerpo libre de una partícula presente en la etapa de separación neumática.

$$m \cdot a = F_E - m \cdot g \quad (56)$$

donde:

- F_E : fuerza de arrastre ejercida por la corriente de aire.
- m : masa de la partícula.
- g : aceleración de gravedad.
- a : aceleración de la partícula.

Con el fin de lograr la separación, es necesario que la fuerza de arrastre ejercida por el flujo de aire sea mayor a la fuerza de peso de las partículas que se desean remover. Así, la condición crítica para la velocidad del aire es que ambas fuerzas sean equivalentes, por lo que se debe cumplir con la siguiente desigualdad:

$$F_E > m \cdot g \quad (57)$$

Por otra parte, se define la fuerza de arrastre realizada por el flujo de aire ascendente según las siguientes ecuaciones [95]:

$$F_E = F_A + F_D \quad (58)$$

$$F_A = \rho_{aire} \cdot g \cdot V_{part} \quad (59)$$

$$F_D = \frac{1}{2} \cdot C_D \cdot \rho_{aire} \cdot A_{part} \cdot v^2 \quad (60)$$

donde:

- F_A : fuerza de empuje del aire.
- F_D : fuerza de interacción entre partículas.
- ρ_{aire} : densidad del aire.
- V_{part} : volumen de la partícula.
- C_D : coeficiente de arrastre de la partícula.
- A_{part} : área superficial de la partícula.
- v : velocidad del aire.

A partir de las ecuaciones (57), (58), (59) y (60), se tiene la siguiente desigualdad para la velocidad del aire:

$$v > \sqrt{\frac{2 \cdot g \cdot (\rho_{part} - \rho_{aire}) \cdot V_{part}}{C_D \cdot \rho_{aire}} \cdot \frac{1}{A_{part}}} \quad (61)$$

Considerando la mayor densidad de las partículas que se desean separar (densidad del grafito), y asumiendo que las partículas poseen forma esférica, se tienen los parámetros resumidos en la Tabla 25 para la resolución de la ecuación (61).

A partir de los datos expuestos en la Tabla 25 y la ecuación (61), se obtiene la siguiente desigualdad para el valor que debe poseer la velocidad del aire:

$$v > \sqrt{\frac{2 \cdot 9,8 \cdot (2.230 - 1,23) \cdot 6,54 \cdot 10^{-11}}{0,5 \cdot 1,23} \cdot \frac{1}{7,85 \cdot 10^{-7}}} \Rightarrow v > 2,44 \text{ m s}^{-1}$$

Así, considerando que un sensor de velocidad de aire posee una precisión de $\pm 0,206 \text{ m s}^{-1}$ [96], se establece que la velocidad del aire dentro del equipo debe ser de $2,70 \text{ m s}^{-1}$. De esta manera, la menor velocidad posible según el sensor utilizado sería de $2,49 \text{ m s}^{-1}$, asegurando así la separación de los componentes.

Tabla 25. Datos conocidos utilizados para el balance de masa en el separador neumático.

Dato	Valor	Unidades	Referencias
g	9,8	$m s^{-2}$	[91]
ρ_{part}	2.230	$kg m^{-3}$	[72]
ρ_{aire}	1,23	$kg m^{-3}$	[91]
C_D	0,5	–	[95]
d_{part}	$0,5 \cdot 10^{-3}$	m	[25]
A_{part}	$7,85 \cdot 10^{-7}$	m^2	–
V_{part}	$6,54 \cdot 10^{-11}$	m^3	–

Finalmente, considerando las dimensiones del equipo expuestas en la sección 3.3.6, se tiene que el flujo de aire debe ser el siguiente:

$$\begin{aligned}
 F_{aire} &= v \cdot A_{SN} \cdot \rho_{aire} = 2,70 m s^{-1} \cdot 0,10 m^2 \cdot 1,23 kg m^{-3} \\
 &= 0,34 kg s^{-1} \cdot 31.536 t s (kg año)^{-1} \\
 \Rightarrow F_{aire} &= 10.767 t año^{-1}
 \end{aligned}$$

A partir de las ecuaciones (52), (53), (54) y (55), y del flujo de aire aquí determinado, se completa el balance de masa en la etapa de separación neumática. Se resumen en la Tabla 26 los flujos de entrada y salida de la etapa.

3.4.9.4. Discusiones

Para la resolución del balance de masa en la etapa de separación neumática, se asume una eficiencia de separación del 99% para los compuestos que se desean separar, valor obtenido de bibliografía [26]. Además, se asume que los componentes orgánicos que no fueron separados en la etapa de separación del electrolito son arrastrados por la corriente de aire en esta etapa, gracias a la volatilidad de dichos compuestos. En la realidad, la eficiencia de separación en esta etapa puede diferir de la reportada en bibliografía. Sin embargo, existen estudios donde las etapas hidrometalúrgicas del proceso pueden ser llevadas a cabo en presencia de compuestos orgánicos [61], por lo que considerar dicha eficiencia no tiene un efecto perjudicial en el proceso.

Tabla 26. Balance de masa de separación neumática.

Composición	F_{10} /t año ⁻¹	F_{11} /t año ⁻¹	F_{12} /t año ⁻¹	FS_5 /t año ⁻¹	FS_6 /t año ⁻¹
LiPF₆	1,37	1,36	0,01	0	0
COVs	0,30	0,30	0	0	0
Grafito	22,81	22,59	0,23	0	0
NMC	42,78	0	42,78	0	0
Cu	1,41	0	1,41	0	0
Al	0,47	0	0,47	0	0
PE	5,70	5,64	0,06	0	0
PP	2,85	2,82	0,03	0	0
Acero	0,57	0	0,57	0	0
Aire	0	0	0	10.767	10.767

A partir del balance de masa, se determinó que el aire en el equipo debe tener una velocidad mayor a $2,44 \text{ m s}^{-1}$. En caso de tener una velocidad mayor que esta, es necesario evaluar si la corriente de aire arrastrará las partículas del cátodo de las LIBs. En el caso de dicho compuesto, la velocidad del aire que permite su arrastre es de $3,49 \text{ m s}^{-1}$ y, considerando una precisión de $\pm 0,206 \text{ m s}^{-1}$ para un sensor de velocidad, se tiene que al operar el equipo con una velocidad de $2,70 \text{ m s}^{-1}$ el compuesto de interés no es arrastrado (ver Anexo 7.3).

Finalmente, respecto al flujo de salida F_{11} , el grafito y los plásticos presentes en dicha corriente tienen utilidad como materia prima en la industria cementera, al igual que el flujo de materiales ferrosos [93]. Se recomienda, entonces, su valorización económica mediante empresas de ese rubro.

3.4.10. Lixiviación

El flujo de salida de la etapa de separación neumática (F_{12}) es transferido a una matriz acuosa en un tanque agitado en presencia de H_2SO_4 y H_2O_2 .

3.4.10.1. Balance de masa global

El balance de masa para la etapa de lixiviación, en estado estacionario, está dado por la ecuación (62).

$$0 = F_{12} + F_{13} + F_{26} - F_{14} - F_{15} \quad (62)$$

3.4.10.2. Reacción

En esta etapa ocurre una reacción heterogénea, donde el NMC, proveniente de los cátodos de las LIBs, es llevado desde una matriz sólida a una acuosa. Esto es gobernado por la reacción (5). Los compuestos presentes en esta etapa que no participan en la reacción (5) se consideran insolubles para efectos de simplificación de cálculos.

3.4.10.3. Cinética

Para la resolución del balance de masa de la etapa, se asume que la reacción (5) corresponde a una de primer orden con respecto al peróxido de hidrógeno [97]. Además, para describir el comportamiento de los sólidos a lixiviar, se consideró el modelo del núcleo sin reaccionar con la etapa de reacción química en la superficie del sólido como la etapa limitante. Así, la constante cinética de la reacción en función de la conversión del sólido, queda definida por la ecuación (63) [98].

$$k = (1 - (1 - X)^{1/3}) \cdot \frac{1}{t} \quad (63)$$

donde:

- k : constante cinética en min^{-1} .
- X : conversión del sólido (adimensional).
- t : tiempo de lixiviación en min .

A partir de los resultados obtenidos por Chen & Ho [31], se considera que la temperatura óptima de operación es de $70^{\circ}C$, con un tiempo de lixiviación de $90 min$, y una concentración de H_2SO_4 de $2 M$. En base a los datos de conversión de los metales a dicha temperatura (ver Tabla 27), se determina la constante cinética para cada metal presente en el óxido mixto del cátodo de las LIBs, mediante la ecuación (63).

Tabla 27. Conversión y constante cinética (calculada) de cada metal presente en el cátodo de las LIBs.

Metal	Conversión	Constante cinética / min^{-1}
Li	99,77%	$9,64 \cdot 10^{-3}$
Co	98,45%	$8,34 \cdot 10^{-3}$
Mn	98,77%	$8,55 \cdot 10^{-3}$
Ni	98,41%	$8,32 \cdot 10^{-3}$

En base a los datos expuestos en la Tabla 27, se asume que la constante cinética de la reacción es la menor de las constantes obtenidas. Así, se asegura que todos los metales han sido transferidos a la matriz acuosa. Asimismo, la conversión establecida en la etapa de lixiviación es la menor de las conversiones. Se tiene que tanto la conversión de la etapa como la constante cinética de la reacción corresponden a las del níquel, obteniendo una conversión del 98% y una constante cinética de $8,32 \cdot 10^{-3} min^{-1}$.

3.4.10.4. Balance de masa por especie

En la etapa de lixiviación, se asume una eficiencia de separación de un 96%, dependiente de la especie [99]. Para las especies que no sufren cambios químicos en la etapa de lixiviación, se asume que son retiradas completamente en el flujo F_{14} . Así, la ecuación (64) representa el balance de masa en la etapa de lixiviación para dichas especies (representadas por un i en la ecuación).

$$0 = F_{12} \cdot f_i^{F_{12}} - F_{14} \cdot f_i^{F_{14}} \quad (64)$$

En el caso de las especies que serán consumidas en etapas posteriores, como $CoSO_4$, $MnSO_4$ o $NiSO_4$, o en la misma etapa de lixiviación, como es el caso del H_2SO_4 y H_2O_2 ; se asume que un 96% de la masa en la salida se encuentra en el flujo F_{15} . Por otra parte, para la especie Li_2SO_4 , se asume que su concentración en la salida F_{15} es igual a su solubilidad en el agua.

Con esto, se realizaron los balances molares asumiendo una alimentación estequiométrica. Para obtener el flujo de ácido, se obtuvo a partir de un balance estequiométrico el número de moles de H_2SO_4 necesarios, y luego se impuso que la solución en la entrada de la etapa debe ser de 2 M.

Mediante los balances molares, se obtuvieron los respectivos balances de masa cuyos resultados se muestran en la Tabla 28. Se muestra en el Anexo 7.4.1 la memoria de cálculo del balance en la lixiviación.

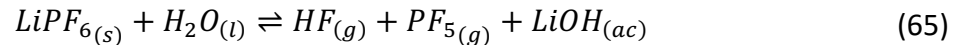
Tabla 28. Balance de masa en la etapa de lixiviación.

Condiciones y composición	F_{12} /t año ⁻¹	F_{13} /t año ⁻¹	F_{14} /t año ⁻¹	F_{15} /t año ⁻¹	F_{26} /t año ⁻¹
Temperatura / °C	25	25	70	70	50
<i>LiPF₆</i>	0,01	0	0,01	0	0
Grafito	0,23	0	0,23	0	0
NMC	42,78	0	0,03	0,66	0,66
<i>Cu</i>	1,41	0	1,41	0	0
<i>Al</i>	0,47	0	0,47	0	0
<i>PE</i>	0,06	0	0,06	0	0
<i>PP</i>	0,03	0	0,03	0	0
Acero	0,57	0	0,57	0	0
<i>H₂SO₄</i>	0	37,43	0,04	1,01	28,81
Agua	0	3,25	14,11	338,58	333,48
<i>H₂O₂</i>	0	7,54	0,00	0,12	0,12
<i>Li₂SO₄</i>	0	0	24,36	115,80	115,80
<i>CoSO₄</i>	0	0	0,92	22,09	0,12
<i>NiSO₄</i>	0	0	0,95	22,69	0,77
<i>MnSO₄</i>	0	0	0,89	21,43	0,02
<i>H⁺</i>	0	0	0,28	6,80	7,08
<i>SO₄²⁻</i>	0	0	13,60	0,57	14,17
<i>O₂</i>	0	0	7,09	0	0

3.4.10.5. Discusiones

Para la resolución del balance de masa en la etapa de lixiviación fueron considerados diversos supuestos. Entre ellos se encuentra considerar la conversión de la reacción como una sola, y no diferenciada por especies, como es sugerido por bibliografía [31]. En caso de utilizar las conversiones diferenciadas por cada metal, la recuperación de cobalto sería un 0,004% mayor, mientras que la eliminación de litio y manganeso aumentaría en un 0,14% y un 0,04%, respectivamente. En el caso de los 2 últimos, su aumento no tiene mayor efecto en el proceso, debido a que ambos metales son eliminados de la corriente principal. El aumento de la recuperación de cobalto en tan pequeño porcentaje sugiere que el asumir la menor de las conversiones para la etapa no tiene un mayor efecto ni técnica ni económicamente.

Por otra parte, se asume también que gran parte del compuesto $LiPF_6$ fue separado anteriormente, y que este compuesto no reacciona en esta etapa. Sin embargo, esta sal puede reaccionar con agua, generando gases tóxicos como HF y PF_5 , según la siguiente reacción [6]:



Al no considerar la presencia de dichos compuestos en la etapa, se pone en riesgo a quienes trabajen cerca del equipo. Por lo tanto, se sugiere que en la etapa de lixiviación quienes operen el equipo lo hagan siempre con elementos de protección personal, y que el equipo cuente con un sistema de extracción de gases.

Además, se toma como supuesto una eficiencia de separación del 96%, obtenida de procesos similares [99]. Dicho supuesto permite la eliminación de compuestos indeseados de la corriente principal. Sin embargo, la separación de dichos compuestos trabaja sobre la base de que presentan un estado de agregación distintos, es decir, en el equipo de lixiviación, se forma una espuma con estos compuestos, lo cual facilita su separación. A una eficiencia de separación de un 100%, el proyecto mantiene su infactibilidad económica, por lo que considerar una eficiencia del 96% mantiene la realidad del proyecto.

Finalmente, el flujo de salida F_{14} (pulpa metálica) posee compuestos de alto valor comercial, como lo son el litio y el manganeso [100]. Debido a esto, se sugiere valorizarlos económicamente, vendiéndolos a una empresa que se encargue de su posterior tratamiento, o bien, diseñando una línea dentro del proceso que permita su recuperación.

3.4.11. Extracción por solvente

Con el fin de separar el níquel del cobalto, y evitar una posible codeposición de ambos metales en las posteriores etapas de electroobtención, el PLS proveniente de la etapa de lixiviación ingresa a una etapa de extracción por solvente. En esta etapa se pone en contacto el PLS con un solvente orgánico selectivo al manganeso y al cobalto. De esta manera, el cobalto y el manganeso son transferidos a la fase orgánica, y el níquel y el litio se mantienen en la corriente acuosa. Esta operación se lleva a cabo en un sistema de mezcladores – decantadores en contracorriente, como se esquematiza en la Figura 15.

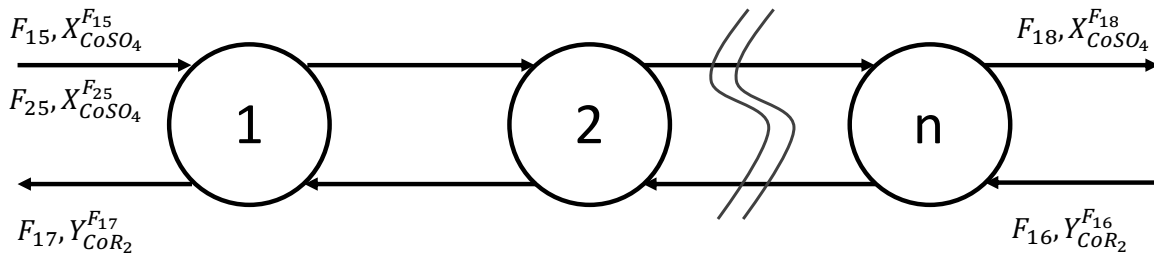


Figura 15. Sistema de mezcladores – decantadores en contracorriente para la etapa de extracción por solvente.

3.4.11.1. Balance de masa global

El balance de masa para la etapa de extracción por solvente, en estado estacionario, está dado por la ecuación:

$$0 = F_{15} + F_{16} + F_{25} - F_{17} - F_{18} \quad (66)$$

3.4.11.2. Reacciones

En esta etapa, el sulfato de cobalto y el sulfato de manganeso son transferidos desde una corriente acuosa a una fase orgánica. Este proceso está gobernado por las reacciones (6) y (7). Para el cobalto se asume una conversión del 95% para la reacción (6) [101], mientras que para el manganeso se asume una conversión del 99% para la reacción (7) [31].

3.4.11.3. Balance de masa por especie

Para realizar el balance de masa en la etapa de extracción por solvente, se asume que las fases son inmiscibles, por lo que las corrientes de salida son orgánicas o acuosas, pero no una mezcla de ambas.

En el caso de las especies que no sufren cambios químicos en la etapa de extracción por solvente, el balance de masa de ellas está representado por la ecuación (67), donde i representa estas especies.

$$F_{15} \cdot f_i^{F_{15}} + F_{25} \cdot f_i^{F_{25}} = F_{18} \cdot f_i^{F_{18}} \quad (67)$$

Para determinar el flujo de entrada del extractante orgánico, se considera una alimentación mayor a la estequiométrica de *Cyanex 272*. Además, la separación de níquel y cobalto es máxima cuando se tiene una concentración del extractante de 0,1 M en keroseno [101]. Considerando que el keroseno no reacciona en esta etapa, el flujo de entrada equivale al de salida.

Finalmente, se realizaron los balances molares de las especies que participan en las reacciones (6) y (7). A partir de los balances molares, se obtuvieron los balances de masa en la etapa, cuyo resultado se muestra en la Tabla 29. Se muestra en el Anexo 7.4.2 la memoria de cálculo del balance de masa en la extracción por solvente.

3.4.11.4. Discusiones

Para la resolución del balance de masa en la etapa de extracción por solvente, se asumió que el extractante *Cyanex*[®] 272 es altamente selectivo al cobalto y al manganeso, evitando así la extracción de níquel o de litio. Este supuesto fue considerado en base a la diferencia que existen entre sus porcentajes de extracción en función del pH [34]. Sin embargo, en caso de que la extracción ocurra también para el níquel, existirá el fenómeno de codeposición en la etapa de electroobtención de cobalto, obteniendo cátodos de una mezcla de níquel – cobalto. En el mejor de los casos, el precio de una aleación de ambos metales es cercano a los 20.000 USD [102], lo que disminuye el VAN del proyecto en un 54% (ver Anexo 7.9.1). Se recomienda, entonces, que la operación de la etapa de extracción por solvente sea a un pH que permita la correcta separación de ambos metales.

Tabla 29. Balance de masa en la etapa de extracción por solvente.

Composición	F_{15} /t año ⁻¹	F_{16} /t año ⁻¹	F_{17} /t año ⁻¹	F_{18} /t año ⁻¹	F_{25} /t año ⁻¹
Temperatura / °C	70	40	50	50	50
NMC	0,66	0	0	6,63	5,97
H_2SO_4	1,01	0	0	288,07	259,27
Agua	338,58	0	0	3.337,39	2.998,79
H_2O_2	0,12	0	0	1,17	1,05
Li_2SO_4	115,80	0	0	1.157,95	1.042,16
$CoSO_4$	22,09	0	0	1,16	1,04
$NiSO_4$	22,69	0	0	29,62	6,93
$MnSO_4$	21,43	0	0	0,22	0,19
H^+	6,80	0	0	70,52	63,73
SO_4^{2-}	0,57	0	0	128,10	127,53
RH (Cyanex 272)	0	769,82	605,09	0	0
Keroseno	0	21.470,09	21.470,09	0	0
CoR_2	0	0	90,43	0	0
MnR_2	0	0	89,88	0	0

3.4.12. Refinamiento

En la etapa de refinamiento, el cobalto y el manganeso presentes en la corriente orgánica de salida de la etapa de extracción por solvente, son transferidos a una fase acuosa. Esto es realizado con el fin de transferir el cobalto a un medio acuoso, libre de orgánicos, y así asegurar la efectividad de la etapa de electroobtención de cobalto.

En esta etapa, la corriente orgánica cargada de cobalto se pone en contacto con una solución ácida de H_2SO_4 . Esta operación, al igual que la etapa de extracción por solvente, se realiza en un sistema de mezcladores – decantadores en contracorriente, como se esquematiza en la Figura 16.

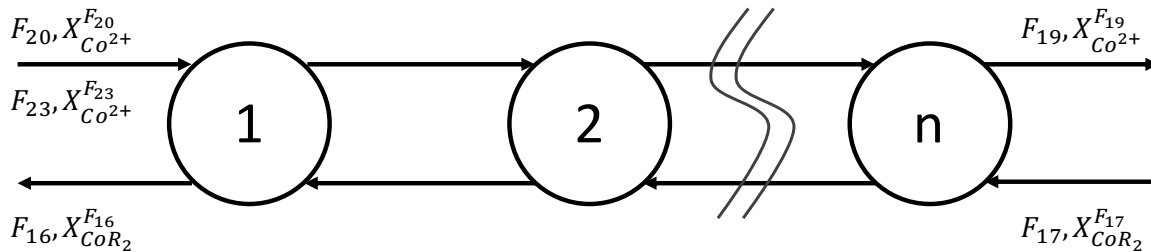


Figura 16. Sistema de mezcladores – decantadores en contracorriente para la etapa de refinamiento.

3.4.12.1. Balance de masa global

El balance de masa para la etapa de refinamiento, en estado estacionario, está dado por la ecuación (68).

$$0 = F_{17} + F_{20} + F_{23} - F_{16} - F_{19} \quad (68)$$

3.4.12.2. Reacciones

En esta etapa, el cobalto y el manganeso presentes en los compuestos organometálicos son transferidos a una fase acuosa. Este proceso está gobernado por las reacciones (8) y (9). Para la resolución del balance de masa, se asume que la reextracción del cobalto y manganeso es de un 100%, es decir, las reacciones (8) y (9) poseen una conversión del 100% [103].

3.4.12.3. Balance de masa por especie

Para realizar el balance de masa en la etapa de refinamiento, se asume que las fases son inmiscibles, por lo que las corrientes de salida son orgánicas o acuosas, pero no una mezcla de ambas.

En el caso de las especies que no sufren cambios químicos en la etapa de refinamiento, el balance de masa de ellas está representado por la ecuación (69), donde i representa dichas especies.

$$F_{20} \cdot f_i^{F_{20}} + F_{23} \cdot f_i^{F_{23}} = F_{19} \cdot f_i^{F_{19}} \quad (69)$$

Para determinar el flujo de entrada de la solución ácida, se considera una alimentación estequiométrica de H_2SO_4 . Además, es necesario que el ácido se encuentre en una concentración de 2 M [35]. Para ello, se alimenta en conjunto con el ácido un flujo de agua.

Finalmente, se realizaron los balances molares de las especies que participan en las reacciones (8) y (9). A partir de los balances molares, se obtuvieron los balances de masa en la etapa, cuyo resultado se muestra en la Tabla 30. Se muestra en el Anexo 7.4.3 la memoria de cálculo del balance de masa en la etapa de refinamiento.

Tabla 30. Balance de masa en refinamiento.

Composición	F_{16} /t año ⁻¹	F_{17} /t año ⁻¹	F_{19} /t año ⁻¹	F_{20} /t año ⁻¹	F_{23} /t año ⁻¹
Temperatura / °C	40	50	40	60	25
H_2SO_4	0	0	0	0	27,81
Agua	0	0	141,37	122,72	18,65
Co^{2+}	0	0	9,66	1,30	0
Mn^{2+}	0	0	77,91	70,12	0
H^+	0	0	2,79	2,79	0
SO_4^{2-}	0	0	272,42	245,18	0
RH (Cyanex 272)	769,82	605,09	0	0	0
Keroseno	21.470,09	21.470,09	0	0	0
CoR_2	0	90,43	0	0	0
MnR_2	0	89,88	0	0	0

3.4.12.4. Discusiones

Para la resolución del balance de masa en la etapa de refinamiento, se asumió una re-extracción del cobalto y manganeso del 100%. El efecto que tiene considerar este supuesto es que, al tener una reextracción menor que 100%, el cobalto recuperado en la etapa de electroobtención de cobalto será menor a lo determinado, disminuyendo los ingresos del proyecto. Sin embargo, diversos estudios muestran una recuperación de ambos metales en una etapa de refinamiento cercana al 100%, por lo que considerar este supuesto no aleja tanto el problema de la realidad [34, 60, 104].

3.4.13. Electroobtención de cobalto

En la etapa de electroobtención de cobalto, los iones de Co^{2+} presentes en la corriente de entrada son depositados mediante la aplicación de un potencial eléctrico, obteniendo cátodos de cobalto metálico.

3.4.13.1. Balance de masa global

El balance de masa para la etapa de electroobtención de cobalto, en estado estacionario, está dado por la ecuación (70).

$$0 = F_{19} - F_{20} - F_{21} - F_{22} \quad (70)$$

3.4.13.2. Reacciones

El fenómeno de deposición de cobalto en forma de cátodos es estudiado según las semirreacciones (15), (16) y (17). A partir de ellas, se tiene la reacción (18), la que representa la reacción global en la etapa de electroobtención de cobalto [39].

3.4.13.3. Balance de masa por especie

Para la resolución del balance de masa, se considera que la concentración mínima de Co^{2+} a la que puede ocurrir la deposición de cobalto metálico es de 20 g l^{-1} [39]. Teniendo en cuenta que el flujo de entrada de Co^{2+} es de $9,66 \text{ t año}^{-1}$, y que el flujo volumétrico de entrada a la etapa equivale a $F_{19} \cdot f_{H_2O}^{F_{19}}$, se tiene que la concentración de Co^{2+} en la entrada es de $130,81 \text{ g l}^{-1}$. Así, se tiene que un 85% de la masa de cobalto en la entrada es depositada, por lo que se considera dicho valor como conversión de la reacción (18).

Por otra parte, se establece una recirculación a la etapa de refinamiento equivalente a un 10% del flujo de salida total, según las siguientes ecuaciones:

$$F_S = F_{20} + F_{22} \quad (71)$$

$$F_{20} = 0,9 \cdot F_S \quad (72)$$

$$F_{22} = (1 - 0,9) \cdot F_S \quad (73)$$

¹ La solubilidad del $CoSO_4$ a $25^\circ C$ es de 383 g l^{-1} [78].

Finalmente, a partir de los balances molares de las especies que participan en la reacción (18), y de las ecuaciones (70), (71), (72) y (73), se obtuvo el balance de masa de la etapa de electroobtención de cobalto. Se muestran en la Tabla 31 los resultados del balance, y en el Anexo 7.4.4 la memoria de cálculo.

Tabla 31. Balance de masa en electroobtención de cobalto.

Composición	F_{19} /t año ⁻¹	F_{20} /t año ⁻¹	F_{21} /t año ⁻¹	F_{22} /t año ⁻¹
Temperatura / °C	40	60	60	60
Agua	141,37	122,72	0	13,61
H⁺	2,79	2,79	0	0,31
SO₄²⁻	272,42	245,18	0	27,24
O₂	0	0	0	4,46
H₂	0	0	0	0,28
Co²⁺	9,66	1,30	0	0,14
Mn²⁺	77,91	70,12	0	7,79
Co	0	0	8,21	0

3.4.13.4. Discusiones

Para la resolución del balance de masa en la etapa de electroobtención de cobalto, se asumió que la conversión en la etapa es de un 85%. En caso de tener una conversión menor a la considerada, la recuperación de cobalto y los ingresos del proyecto disminuirán. Sin embargo, asumiendo una conversión del 74%, como es en el caso del níquel, los ingresos disminuyen en un 1,3%, y el VAN del proyecto se mantiene negativo, disminuyendo en un 2% (ver Anexo 7.9.2). Así, el supuesto considerado no tiene un efecto perjudicial en la factibilidad del proyecto, ya que el VAN se mantiene negativo, indicando la infactibilidad económica del proyecto.

3.4.14. Electroobtención de níquel

En la etapa de electroobtención de níquel, el sulfato de níquel presente en la salida acuosa de la etapa de extracción por solvente es dissociado en iones de níquel. Dichos iones son

depositados, mediante el uso de una corriente eléctrica, obteniendo cátodos de níquel metálico.

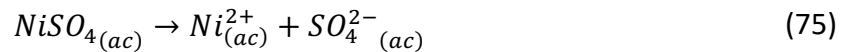
3.4.14.1. Balance de masa global

El balance de masa para la etapa de electroobtención de níquel, en estado estacionario, está dado por la ecuación (74).

$$0 = F_{18} - F_{24} - F_{25} - F_{26} \quad (74)$$

3.4.14.2. Reacciones

Como se mencionó anteriormente, en esta etapa ocurre la disociación del sulfato de níquel presente en la entrada. Esto es gobernado según la siguiente reacción:



Por otra parte, el fenómeno de deposición de níquel en forma de cátodos es estudiado según las semirreacciones (19), (20) y (21). A partir de ellas, se obtiene la reacción (22), la que representa la reacción global en la etapa de electroobtención de níquel.

3.4.14.3. Balance de masa por especie

Para la resolución del balance de masa, se considera que la concentración mínima de $NiSO_4$ a la que puede ocurrir la deposición de níquel es de $2,2 \text{ g l}^{-1}$ [105]. Teniendo en cuenta que el flujo de entrada de $NiSO_4$ es de $29,62 \text{ t año}^{-1}$, y que el flujo volumétrico a la entrada equivale a la suma de los flujos volumétricos de las especies H_2O , H_2O_2 y H_2SO_4 , se tiene que la concentración de níquel en la entrada es de $8,63 \text{ g l}^{-1}$ ¹. Así, se tiene que un 74% de la masa de níquel en la entrada es depositada, por lo que se considera dicho valor como conversión de la reacción (22).

Por otra parte, se establece un flujo de recirculación a la extracción por solvente y a la lixiviación equivalentes a un 90% y un 10% del flujo de salida total, respectivamente. Esto está representado por las siguientes ecuaciones:

¹ La solubilidad del $NiSO_4$ a $25^\circ C$ es de 404 g l^{-1} [78].

$$F_S = F_{25} + F_{26} \quad (76)$$

$$F_{25} = 0,9 \cdot F_S \quad (77)$$

$$F_{26} = (1 - 0,9) \cdot F_S \quad (78)$$

Finalmente, a partir de los balances molares de las especies que participan en la reacción (22), y de las ecuaciones (74), (76), (77) y (78), se obtuvo el balance de masa de la etapa de electroobtención de níquel. Se muestran en la Tabla 32 los resultados del balance, y en el Anexo 7.4.5 la memoria de cálculo.

Tabla 32. Balance de masa en electroobtención de níquel.

Composición	F_{18} /t año ⁻¹	F_{24} /t año ⁻¹	F_{25} /t año ⁻¹	F_{26} /t año ⁻¹
Temperatura / °C	50	50	50	50
NMC	6,63	0	5,97	0,66
H₂SO₄	288,07	0	259,27	28,81
Agua	3.337,39	0	2.998,79	333,48
H₂O₂	1,17	0	1,05	0,12
Li₂SO₄	1.157,95	0	1.042,16	115,80
CoSO₄	1,16	0	1,04	0,12
MnSO₄	0,22	0	0,19	0,02
NiSO₄	29,62	0	6,93	0,77
H⁺	70,52	0	63,73	7,08
SO₄²⁻	128,10	0	127,53	14,17
O₂	0	4,53	0	0
H₂	0	0,28	0	0
Ni	0	8,31	0	0

3.4.14.4. Discusiones

Para la resolución del balance de masa en la etapa de electroobtención de níquel, se asumió que la conversión en la etapa es de un 74%. En caso de tener una conversión menor a la considerada, la recuperación de níquel y los ingresos del proyecto disminuirán. Sin embargo, asumiendo una conversión del 60%, como en procesos similares de electroobtención pero de otros metales [106], los ingresos disminuyen en un 0,03%, y el VAN disminuye en un 0,05% (ver Anexo 7.9.3). Así, el supuesto considerado no tiene un efecto perjudicial en la factibilidad del proyecto, ya que el VAN se mantiene, indicando la infactibilidad económica del proyecto.

3.5. Dimensionamiento de equipos

A continuación, se presentan los dimensionamientos de los equipos de las operaciones unitarias descritas en el diagrama de flujos de la Sección 3.3 (ver Figura 8). Se muestran en la Tabla 33 las dimensiones de todos los equipos del proceso y, en las subsecciones siguientes, la memoria de cálculo de dichos dimensionamientos.

3.5.1. Conminución 1

Para la primera conminución del proceso, el tamaño de las LIBs debe ser disminuido desde los 200 mm hasta los 20 mm. Para dicha operación, se escoge el equipo *SKS Hammer Crusher PC600x800*, correspondiente a un molino de martillos, el que permite disminuir el tamaño de las baterías hasta un tamaño promedio de 20 mm [52]. En la Tabla 5 se muestran los parámetros característicos del equipo seleccionado.

Para esta etapa del proceso, es necesario que el equipo opere bajo una atmósfera inerte. Para ello, se asume que el equipo es modificable de manera similar a las modificaciones realizadas al equip *Rotary Shear Type Lindner* en el estudio de Diekmann *et al.* [5].

Para seleccionar el equipo necesario para esta etapa, se escogió un equipo que según catálogo permitiera obtener el tamaño de partículas necesario para el proceso, y que fuera comúnmente utilizado en la industria minera o de tratamiento de residuos electrónicos. Sin embargo, el equipo *SKS Hammer Crusher PC600x800* opera generalmente a una alimentación mayor que la que se tiene en el proyecto, lo que conlleva a un gasto energético innecesario en esta etapa. En una futura evaluación del proyecto se sugiere que la operación del proceso sea por lotes, de tal manera de acumular un flujo del mismo tamaño que el de operación del equipo.

Tabla 33. Dimensiones de los equipos del proceso.

Equipo	Parámetro	Variable de diseño
Molino de martillo	Volumen	$V = 5,59 \text{ m}^3$
Secador rotatorio	Área de manto	$A_t = 1,19 \text{ m}^2$
	Largo	$L = 1,30 \text{ m}$
	Diámetro	$D = 0,29 \text{ m}$
Molino de bolas	Volumen	$V = 1,15 \text{ m}^3$
Separador magnético	Área del imán	$A_i = 1,00 \text{ m}^2$
	Separación del imán	$h = 0,80 \text{ m}$
Criba de vibración rotatoria	Nº de malla Mesh	Nº 35
	Área de separación efectiva	$S = 0,09 \text{ m}^2$
Separador neumático	Velocidad del aire	$v_{aire} = 2,70 \text{ m s}^{-1}$
	Flujo de aire	$F_{aire} = 0,28 \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$
	Área transversal	$A_t = 0,10 \text{ m}^2$
Tanque de lixiviación	Volumen	$V_{lix} = 6,44 \text{ m}^3$
Mezclador decantador 1	Volumen mezclador	$V_M = 3,52 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$
	Volumen decantador	$V_D = 0,18 \text{ m}^3$
	Nº de etapas	$N = 2$
Mezclador decantador 2	Volumen mezclador	$V_M = 3,12 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$
	Volumen decantador	$V_D = 0,16 \text{ m}^3$
	Nº de etapas	$N = 1$
Celda de electroobtención 1	Nº cátodos	$N_c^o = 3$
	Área de electrodos	$A_e = 1 \text{ m}^2$
	Volumen de la celda	$V = 2,27 \text{ m}^3$
Celda de electroobtención 2	Nº cátodos	$N_c^o = 4$
	Área de electrodos	$A_e = 1 \text{ m}^2$
	Volumen de la celda	$V = 2,75 \text{ m}^3$

Por otra parte, en esta etapa es necesario que el equipo opere bajo una atmósfera inerte. No obstante, dadas las características estructurales del equipo, no es posible asegurar que pueda trabajar en dichas condiciones. En caso de que no sea posible, es necesaria la búsqueda de un equipo o modificar el escogido de tal manera que permita la inertización en la etapa.

3.5.2. Secado

Para la etapa de secado se escoge un secador rotatorio como equipo. Este equipo permite la separación de componentes líquidos en una corriente de sólidos húmedos, teniendo como producto una corriente de sólidos secos. Esto es realizado mediante el uso de un flujo de aire en contracorriente.

Para el dimensionamiento del secador rotatorio se utiliza la siguiente ecuación de diseño [53]:

$$q_T = \frac{0,25 \cdot G^{0,67}}{D} \cdot V \cdot \Delta T_{ln} \quad (79)$$

$$q_T = 0,06 \cdot \pi \cdot D \cdot L \cdot G^{0,67} \cdot \Delta T_{ln} \quad (80)$$

donde:

- q_T : calor transferido en el equipo en $J s^{-1}$.
- G : flux másico de aire en $kg m^{-2} h^{-1}$.
- D : diámetro del equipo en m .
- L : largo del equipo en m .
- V : volumen del equipo m^3 .
- ΔT_{ln} : temperatura media logarítmica K .

Asumiendo un flux másico de aire de $G = 2.000 kg m^{-2} h^{-1}$ a partir de bibliografía [53], y considerando el flujo de aire determinado en el balance de masa de la etapa de secado (ver Sección 3.4.5.4), se tiene el siguiente valor para el área transversal del secador:

$$\dot{m}_{aire} = G \cdot A \quad (81)$$

$$A = \frac{1022,71 \text{ t año}^{-1}}{2.000 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}} \cdot 1.000 \text{ kg t}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ año}}{365 \cdot 24 \text{ h}}$$

$$A = 5,84 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$$

Suponiendo una geometría cilíndrica para el secador, se tiene que el diámetro interno de este debe ser igual a 0,27 m.

A partir de la ecuación (82) se determina la temperatura media logarítmica de la operación y, mediante la ecuación (80), se calcula el largo del equipo.

$$\Delta T_{ln} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (82)$$

$$\Delta T_{ln} = \frac{(T_{in}^{aire} - T_{out}) - (T_{out}^{aire} - T_{in})}{\ln\left(\frac{T_{in}^{aire} - T_{out}}{T_{out}^{aire} - T_{in}}\right)} \Rightarrow \Delta T_{ln} = 97,78 \text{ K}$$

$$L = \frac{q_T}{0,06 \cdot \pi \cdot D \cdot G^{0,67} \cdot \Delta T_{ln}} \Rightarrow L = 1,21 \text{ m}$$

Teniendo el diámetro y el largo del secador rotatorio, se calcula el área de manto cilíndrico.

$$A_{mc} = \pi \cdot D \cdot L \Rightarrow A_{mc} = 1,04 \text{ m}^2$$

Imponiendo un factor de seguridad del 15% para el área del secador [63], se tiene que el área del equipo debe ser 1,19 m². Manteniendo la relación entre el largo y el diámetro del secador, se tienen las dimensiones del equipo expuestas en la Tabla 34.

El dimensionamiento del secador rotatorio es realizado en base a una ecuación de diseño para este tipo de equipos. Al ser una ecuación empírica, trae consigo distintas aproximaciones y errores en cuanto a su determinación. Debido a esto, las dimensiones del equipo pueden encontrarse subestimadas, no asegurando la correcta separación de los componentes orgánicos en esta etapa. Esto, a su vez, conlleva a un riesgo a la seguridad de quienes operan el secador rotatorio. Al utilizar un factor de seguridad para el dimensionamiento del equipo, este riesgo es disminuido.

Tabla 34. Dimensiones del secador rotatorio.

Dimensiones	Valor
Largo	1,30 m
Diámetro	0,29 m
Volumen	0,09 m ³
Área transversal	6,71 · 10 ⁻² m ²
Área de manto cilíndrico	1,19 m ²

Comparando las dimensiones obtenidas para el secador rotatorio con dimensiones de equipos reales, se observa una semejanza entre la relación $L:D$. La obtenida es de 4,45, mientras que por bibliografía se sabe que un valor razonable para dicha relación es de 6,54. Sin embargo, el menor tamaño encontrado en catálogos para un secador rotatorio es de un $D = 0,8\text{ m}$ y $L = 8\text{ m}$ [107]. Esto sugiere que un equipo con las dimensiones aquí calculadas puede ser difícil de encontrar en el mercado. De esta manera, se recomienda para una futura evaluación del proyecto considerar un proceso que opere de manera semicontinua, acumulando un flujo con tal de que las dimensiones del equipo resulten semejantes a las encontradas por catálogo.

3.5.3. Conminución 2

Para la segunda etapa de conminución del proceso, se busca la reducción del tamaño de las baterías desde los 20 mm hasta los 0,5 mm. Para dicha operación, se escoge el equipo *SKS Molino de Bolas modelo Ø900x1800* [54], el cual permite la reducción de tamaño de las partículas a un rango entre los 0,075 y 0,89 mm. Se muestran en la Tabla 6 los parámetros característicos del equipo seleccionado.

El equipo *SKS Molino de Bolas modelo Ø900x1800* fue seleccionado debido a que es comúnmente utilizado en la industria minera y de tratamiento de residuos electrónicos. Además, el equipo permite obtener el diámetro de partícula necesario para las siguientes operaciones del proceso. Sin embargo, este equipo opera generalmente a una alimentación mayor que la que se tiene en el proyecto, llevando a un gasto energético innecesario en esta etapa. Al igual que para la etapa de conminución 1, se sugiere una operación por lotes de tal manera de acumular un flujo del mismo tamaño que el de operación del equipo.

3.5.4. Separación magnética

El equipo de separación magnética consiste en un imán que permite la atracción de las partículas ferromagnéticas. Así, el principio de operación del equipo consiste en establecer una fuerza de atracción magnética tal que supere la fuerza de peso de las partículas ferrosas.

Para determinar las dimensiones del equipo se realiza un balance de fuerzas sobre las partículas ferrosas. Se puede observar en la Figura 17 un diagrama de cuerpo libre de dichas partículas y el balance de fuerzas en la ecuación (83).

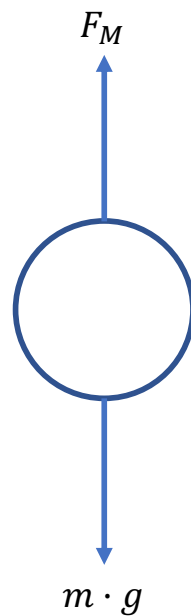


Figura 17. Diagrama de cuerpo libre para las partículas ferrosas en el equipo de separación magnética.

$$m \cdot a = F_M - m \cdot g \quad (83)$$

donde:

- m : masa de la partícula.
- a : aceleración de la partícula.
- F_M : fuerza de atracción magnética.
- g : aceleración de gravedad.

Para lograr la separación, es necesario que la fuerza de atracción magnética sea mayor a la fuerza de peso de la partícula. Así, la condición para el imán es que ambas fuerzas sean equivalentes, por lo que se debe cumplir con la siguiente desigualdad:

$$F_M \geq m \cdot g \quad (84)$$

Además, se define la fuerza de atracción magnética según la ecuación (85) [108].

$$F_M = \frac{(I \cdot N)^2 \cdot \mu \cdot A}{2 \cdot h^2} \quad (85)$$

donde:

- I : intensidad de corriente.
- N : número de vueltas a la bobina.
- μ : permeabilidad magnética del material.
- A : área del imán.
- h : distancia entre el material y el imán.

Tabla 35. Datos conocidos para partículas ferrosas.

Datos	Valor	Referencia
g	$9,8 \text{ m s}^{-2}$	[91]
μ_{Fe}	$0,25 \text{ kg m (s A)}^{-2}$	[78]
ρ_{part}	7.870 kg m^{-3}	[78]
d_{part}	$8,90 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	-

A partir de los datos expuestos en la Tabla 35, y utilizando la inecuación (84), se obtiene que la fuerza de atracción magnética debe ser mayor a $2,85 \cdot 10^{-5} \text{ N}$.

$$F_M \geq m \cdot g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_{part}}{2}\right)^3 \cdot \rho_{part} \cdot g = (5,93 \cdot 10^{-4})^3 \text{ m}^3 \cdot 7.870 \text{ kg m}^{-3} \cdot 9,8 \text{ m s}^{-2}$$

$$\Rightarrow F_M \geq 2,85 \cdot 10^{-5} \text{ N}$$

Finalmente, considerando los parámetros de diseño para el imán expuestos en la Tabla 36, es posible cumplir con la desigualdad propuesta en la ecuación (84).

Tabla 36. Parámetros de diseño para el separador magnético.

Parámetro	Valor
N	2
A	1 m^2
I	1,50 A
h	0,80 m

$$F_M = \frac{(2 \cdot 1,5)^2 A^2 \cdot 0,25 \text{ N A}^{-2} \cdot 1 \text{ m}^2}{2 \cdot 0,80^2 \text{ m}^2} \Rightarrow F_M = 1,76 \text{ N} \geq 2,85 \cdot 10^{-5} \text{ N}$$

Para el dimensionamiento del separador magnético, se consideró que la fuerza de atracción magnética debe ser mayor que la fuerza de peso de las partículas ferrosas. Sin embargo, esta desigualdad se cumple también para un área del imán más pequeña que la considerada. La equivalencia de ambas fuerzas se logra para un equipo con un área del imán de $1,62 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$, por lo que la desigualdad se cumple para equipos de mayor área. Considerando también que los equipos encontrados por catálogo poseen áreas cercanas a $1,00 \text{ m}^2$, es pertinente asumir un equipo de similares dimensiones para el proceso [109].

Como se mencionó anteriormente, se propone para una futura evaluación del proyecto el estudio de un proceso que opere de manera semicontinua, acumulando un flujo de tal manera de que el área necesaria para el imán en la separación magnética sea equivalente al área considerada. Así, no se incurriría en un gasto innecesario como lo es adquirir un equipo de mayor tamaño que el requerido.

3.5.5. Tamizado

El objetivo de la etapa de tamizado consiste en la separación de partículas en función de su tamaño. En esta etapa, se desea separar el cobre y el aluminio de los otros materiales presentes en la corriente de sólidos. Esto se realiza con el fin de evitar fallas en las etapas hidrometalúrgicas posteriores en el proceso.

Para el dimensionamiento del equipo, se utiliza la siguiente ecuación de diseño [110]:

$$S \geq \frac{U}{A \cdot B \cdot C \cdot D \cdot E \cdot F \cdot G \cdot H \cdot J} \quad (86)$$

donde:

- A : capacidad del equipo en $t m^{-2} h^{-1}$.
- B : factor asociado a la fracción másica en la alimentación con tamaño mayor que la apertura del tamiz (*Oversize*).
- C : factor asociado a la fracción másica en la alimentación con tamaño igual a la mitad que la apertura del tamiz (*Halfsize*).
- D : factor asociado a la ubicación del tamiz.
- E : factor asociado a la humedad utilizada para la separación.
- F : factor asociado a la densidad del material.
- G : factor asociado al área efectiva del tamiz.
- H : factor asociado a la forma de la apertura del tamiz.
- J : factor asociado a la eficiencia de separación.
- S : área de tamizado en m^2 .
- U : flujo másico de la alimentación que posee un tamaño menor al tamaño de la apertura del tamiz en $t h^{-1}$.

Considerando los parámetros de operación de la etapa de tamizado (Tabla 37), se obtienen los valores expuestos en la Tabla 38 para los factores de la ecuación (86) (ver Anexo 7.5).

Tabla 37. Parámetros de operación de la etapa de tamizado.

Parámetro	Descripción	Valor
d	Diámetro de partícula que se desea separar	$5,00 \cdot 10^{-4} m$
$\bar{\eta}$	Eficiencia de separación promedio	95%
$\bar{\rho}$	Densidad promedio	$3.690,30 kg m^{-3}$
U	Flujo másico con tamaño igual o menor al de separación	$8,72 \cdot 10^{-3} t h^{-1}$

A partir de los datos expuestos en la Tabla 38, y mediante la ecuación (86), se obtiene el área de tamizado que debe poseer el equipo.

$$S \geq \frac{8,72 \cdot 10^{-3}}{3,82 \cdot 0,88 \cdot 2,36} \Rightarrow S \geq 1,13 \cdot 10^{-3} m^2 \quad (87)$$

Por otra parte, el número de malla *Mesh* utilizado para lograr la separación de partículas con tamaño igual a $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ corresponde al N° 35 [111]. Así, se escoge el equipo *Criba de vibración rotatoria SIEHE SSZD-400* [56]. Este equipo opera de manera continua y admite mallas *Mesh* desde el N° 2 hasta el 500. Se observa en la Tabla 7 los parámetros característicos del equipo.

Tabla 38. Parámetros de diseño para la criba de vibración rotatoria.

Parámetro	Valor
A	$3,82 \text{ t h}^{-1} \text{ m}^{-2}$
B	0,88
C	1
D	1
E	1
F	2,3
G	1
H	1
J	1
U	$8,72 \cdot 10^{-3} \text{ t h}^{-1}$

Para el dimensionamiento del equipo se asumieron diversas condiciones en el flujo de la alimentación de la etapa, como también en la operación del equipo. Considerando el menor valor posible para los factores D, G y H, los que dependen de las características del equipo, se tiene que el área de tamizado debe ser 2,5 veces mayor que la calculada. Sin embargo, tomando en cuenta que la ecuación de diseño se basa en una desigualdad, el área de tamizado aquí calculada permite también la separación de los componentes.

3.5.6. Separador neumático

El principio de funcionamiento del equipo consiste en realizar una fluidización del material particulado. El flujo a tratar entra por un costado del equipo y, así, las partículas más livianas son arrastradas gracias a un flujo de aire ascendente, mientras que las partículas más pesadas caen por acción de la gravedad.

Para esta etapa del proceso se escoge el equipo *AIM Pneumatic Separator 16-10*, el cual permite la separación de material particulado en función de sus densidades. En particular,

este equipo es utilizado para la separación de plásticos de otros productos de carácter industrial [58]. Se muestra en la Tabla 8 los parámetros característicos del equipo escogido.

3.5.7. Lixiviación

La reacción de lixiviación de NMC en medio ácido usada para dimensionar el equipo es la reacción (5).

El equipo escogido en la etapa de lixiviación corresponde a un reactor continuo perfectamente agitado (*CSTR*, por sus siglas en inglés). Considerando que la reacción que ocurre en la etapa de lixiviación es de primer orden respecto al peróxido de hidrógeno, se tiene la siguiente ecuación de diseño:

$$V = \frac{F_{E,m}^{H_2O_2} \cdot x_{lix}}{k \cdot C_E^{H_2O_2} \cdot (1 - x_{lix})} \quad (88)$$

donde:

- V : volumen del reactor.
- $F_{E,m}^{H_2O_2}$: flujo molar de entrada de peróxido de hidrógeno.
- $C_E^{H_2O_2}$: concentración molar de peróxido de hidrógeno en la entrada a la etapa.
- k : constante cinética.
- x_{lix} : conversión.

El flujo molar de entrada de peróxido de hidrógeno es determinado en función del flujo másico de entrada de dicho compuesto y de su masa molar. Se tiene el siguiente valor para $F_{E,m}^{H_2O_2}$:

$$F_{E,m}^{H_2O_2} = \frac{(F_{13}^{H_2O_2} + F_{26}^{H_2O_2})}{MM^{H_2O_2}} = \frac{7,66 \cdot 1.000.000 \text{ g año}^{-1}}{34,00 \text{ g mol}^{-1}} = 225.000 \text{ mol año}^{-1} \quad (89)$$

La concentración de entrada de H_2O_2 a la etapa de lixiviación es determinada considerando que el flujo volumétrico de entrada corresponde a la suma de los flujos volumétricos de entrada de las especies H_2O , H_2SO_4 y H_2O_2 . Así, se tienen los siguientes valores para el flujo volumétrico de entrada a la etapa y la concentración de entrada de H_2O_2 :

$$F_E^{H_2O} = \frac{(F_{13}^{H_2O} + F_{26}^{H_2O})}{\rho_{H_2O}} = \frac{336,74 \text{ t año}^{-1}}{997 \text{ kg m}^{-3}} \Rightarrow F_E^{H_2O} = 337.748,54 \text{ l año}^{-1}$$

$$F_E^{H_2SO_4} = \frac{(F_{13}^{H_2SO_4} + F_{26}^{H_2SO_4})}{\rho_{H_2SO_4}} = \frac{66,18 \text{ t año}^{-1}}{1.840 \text{ kg m}^{-3}} \Rightarrow F_E^{H_2SO_4} = 36.000 \text{ l año}^{-1}$$

$$F_E^{H_2O_2} = \frac{(F_{13}^{H_2O_2} + F_{26}^{H_2O_2})}{\rho_{H_2O_2}} = \frac{7,66 \text{ t año}^{-1}}{1.400 \text{ kg m}^{-3}} \Rightarrow F_E^{H_2O_2} = 5.468,31 \text{ l año}^{-1}$$

$$\Rightarrow F_E = 379.216,44 \text{ l año}^{-1}$$

$$C_E^{H_2O_2} = \frac{F_{E,m}^{H_2O_2}}{F_E} = \frac{225.000}{379.216,44} \Rightarrow C_E^{H_2O_2} = 0,59 \text{ M}$$

La conversión de la reacción y su constante cinética tienen un valor de 98% y $8,32 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente (ver sección 3.4.10.3). Así, según la ecuación (88), y considerando un factor de seguridad para el volumen del equipo de un 20% [63], se determina que el volumen del reactor debe ser de $6,44 \text{ m}^3$.

El dimensionamiento del CSTR para la etapa de lixiviación es realizado en base al supuesto de que la reacción (5) es de primer orden respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, existen estudios que muestran también una dependencia de la concentración de ácido sulfúrico [112]. En caso de tener una reacción de segundo orden respecto a las concentraciones de peróxido y de ácido, el volumen aquí calculado estaría subestimado en un 400%. Esto significaría que el tiempo de residencia en el reactor no es suficiente para que la reacción ocurra, y la conversión real sería menor a la impuesta. Se recomienda, entonces, considerar un factor de seguridad mayor al 20% impuesto por bibliografía [63]. Además, en caso de implementar el proyecto, se sugiere un estudio acabado de la cinética de la lixiviación, con el fin de eliminar toda incertidumbre que exista respecto a esta operación.

Por otra parte, considerando una capacidad de procesamiento de 7.000 t año^{-1} de LIBs, igual a la de la empresa *Umicore* [51], se tiene que el volumen del CSTR de lixiviación debe ser de 316 m^3 . Esto sugiere que un equipo con las dimensiones aquí calculadas será difícil de encontrar. Sin embargo, existen procesos donde los equipos para las etapas de lixiviación tienen dimensiones similares a las aquí obtenidas [113], lo cual hace notar que encontrar equipos de estas características es factible.

3.5.8. Extracción por solvente

En la etapa de extracción por solvente se busca separar selectivamente el cobalto y el manganeso que se obtienen en el PLS, del níquel y el litio presentes en la misma solución. Esto se realiza con el fin de evitar una posible codeposición de cobalto y níquel en la etapa de electroobtención, asegurando una alta calidad en la recuperación de ambos metales.

La extracción se realiza en un proceso en varias etapas en contracorriente, en equipos llamados mezclador – decantador. Estos equipos cumplen 2 funciones fundamentales: por una parte, promueven la transferencia de masa en un tanque agitado (mezclador) y, por otra parte, permiten la separación de las fases del extractante y la solución tratada (decantador).

Para el dimensionamiento los principales fenómenos a considerar son la transferencia de masa y el equilibrio fisicoquímico entre cada fase. Además, los principales supuestos usados para este cálculo son los siguientes:

- Los flujos volumétricos se mantienen constantes entre cada etapa.
- La magnitud de los flujos volumétricos está determinada por los solventes (orgánico o solución acuosa de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno), es decir, la contribución al volumen de los metales disueltos es despreciable.
- El orgánico y la solución acuosa son inmiscibles.
- En cada etapa se alcanza el equilibrio fisicoquímico al 100%.
- La extracción de otros metales es despreciable.

En primer lugar, se estimó el número de etapas en un proceso en contracorriente según el método McCabe – Thiele [114]. Se puede ver una representación del proceso en la Figura 15. A partir del balance de masa global del proceso, se tiene la siguiente ecuación para la línea de operación del sistema:

$$\frac{E}{R} = \frac{X_n - X_F}{Y_{n+1} - Y_1} \quad (90)$$

donde:

- E : flujo volumétrico de orgánico en $m^3 s^{-1}$.
- R : flujo volumétrico de la solución acuosa en $m^3 s^{-1}$.
- X_n : concentración de cobalto en la solución acuosa de salida de la última etapa en $g l^{-1}$.

- X_F : concentración de cobalto en la solución acuosa de entrada a la primera etapa en $g\ l^{-1}$.
- Y_{n+1} : concentración de cobalto en la corriente orgánica de entrada a la operación en $g\ l^{-1}$.
- Y_1 : concentración de cobalto en la corriente orgánica de salida de la última etapa en $g\ l^{-1}$.

Del balance de masa del sistema se conocen los valores de las concentraciones en las fases acuosa y orgánica a la entrada y salida del sistema, las que se resumen en la Tabla 39. Con estos valores es posible conocer la curva de operación definida por la ecuación (90).

Tabla 39. Resumen condiciones de operación de la extracción por solvente.

$X_n / g\ l^{-1}$	$X_F / g\ l^{-1}$	$Y_{n+1} / g\ l^{-1}$	$Y_1 / g\ l^{-1}$
$3,75 \cdot 10^{-2}$	$7,16 \cdot 10^{-1}$	0	2,93

Graficando la curva de equilibrio del sistema sulfato de cobalto – Cyanex 272 [34] y la de operación, se obtienen 2 etapas mediante el método gráfico de McCabe – Thiele.

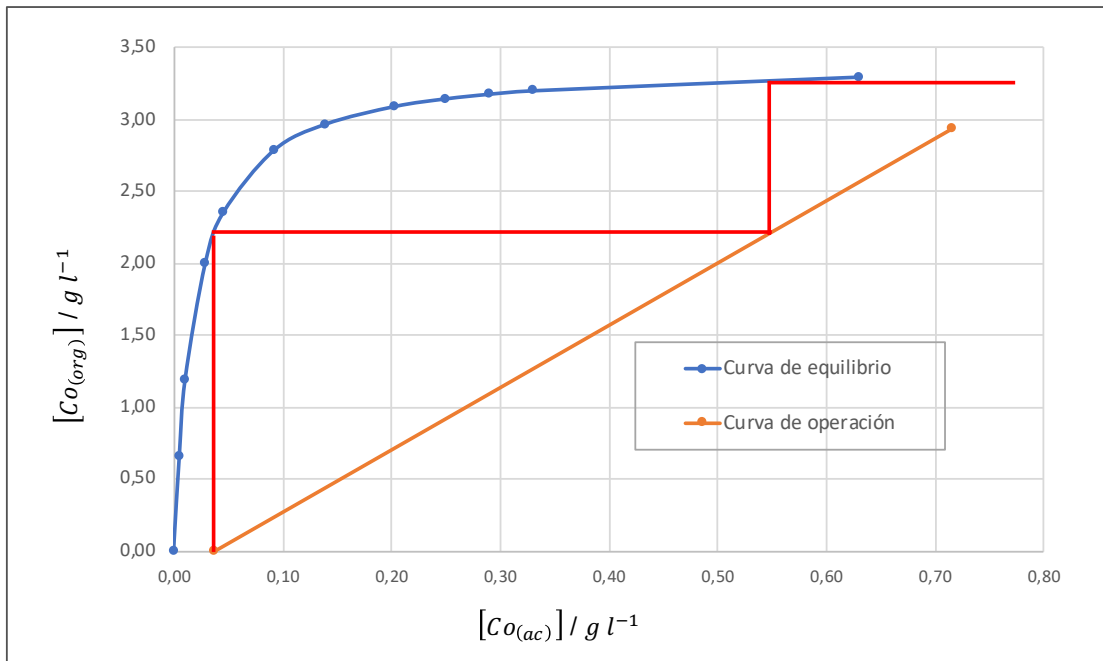


Figura 18. Método McCabe - Thiele para la extracción por solvente.

Por otra parte, para estimar los volúmenes del mezclador – decantador se consideran los parámetros de la Tabla 40, donde el tiempo de extracción corresponde al tiempo de residencia en el mezclador, y el de separación al tiempo de residencia en el decantador.

Tabla 40. Parámetros cinéticos de la extracción por solvente [115, 116].

Tiempo de extracción / min	Tiempo de separación / min
0,50	2,50

El flujo volumétrico que ingresa al equipo es determinado considerando los flujos volumétricos de entrada de las especies H_2O , H_2O_2 , H_2SO_4 , *Cyanex 272* y keroseno (F_{15} , F_{16} y F_{25}). En base a los valores para dichos flujos expuestos en la Tabla 29 y las densidades de cada componente (ver Tabla 41), se determina el flujo volumétrico de entrada a la etapa:

$$F_{15} = \left(\frac{338.580.000}{997} + \frac{1.010.000}{1.840} + \frac{120.000}{1.400} \right) \frac{g \text{ año}^{-1}}{g \text{ l}^{-1}} \cdot \frac{1}{365 \cdot 24 \cdot 60} \text{ año min}^{-1}$$

$$\Rightarrow F_{15} = 0,65 \text{ l min}^{-1}$$

$$F_{16} = \left(\frac{769.820.000}{920} + \frac{21.470.090.000}{810} \right) \frac{g \text{ año}^{-1}}{g \text{ l}^{-1}} \cdot \frac{1}{365 \cdot 24 \cdot 60} \text{ año min}^{-1}$$

$$\Rightarrow F_{16} = 52,03 \text{ l min}^{-1}$$

$$F_{25} = \left(\frac{2.998.790.000}{997} + \frac{259.270.000}{1.840} + \frac{1.050.000}{1.400} \right) \frac{g \text{ año}^{-1}}{g \text{ l}^{-1}} \cdot \frac{1}{365 \cdot 24 \cdot 60} \text{ año min}^{-1}$$

$$\Rightarrow F_{25} = 5,99 \text{ l min}^{-1}$$

Tabla 41. Densidad de los solventes (orgánicos y acuosos) presentes en la extracción por solvente [91, 117].

Componente	Densidad / $g \text{ l}^{-1}$
H_2SO_4	1.840
H_2O_2	1.400
Agua	997
<i>Cyanex 272</i>	920
Keroseno	810

Así, se tiene que el flujo volumétrico de entrada al mezclador – decantador es de $58,67 \text{ l min}^{-1}$. Luego, multiplicando por los tiempos de residencia dados por la Tabla 40, y considerando un factor de seguridad para los volúmenes de un 20% [63], se obtiene un volumen para el mezclador de $V_M = 3,52 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$, mientras que para el decantador se obtiene un volumen de $V_D = 0,18 \text{ m}^3$.

El dimensionamiento del equipo utilizado para la extracción por solvente es realizado mediante el método gráfico de McCabe – Thiele. Este método, al ser gráfico, trae consigo distintas aproximaciones y errores, lo que puede alejar el número de etapas determinadas a las realmente necesarias.

Además, se considera como supuesto que en cada una de las etapas se llega a un equilibrio entre ambas fases presentes en el equipo (orgánica y acuosa). Sin embargo, este supuesto no aleja el problema de la realidad. Asumiendo que en cada etapa se llega a un 70% del equilibrio [99], el número de etapas se mantiene.

Por otra parte, para determinar el volumen del equipo se consideró un tiempo de residencia utilizado en operaciones similares. En caso de que el tiempo de residencia para este proceso deba ser mayor, la separación del níquel y cobalto sería menor que la aquí determinada, lo que afectaría la calidad de los productos finales.

En el caso de considerar una capacidad de procesamiento igual a la de *Umicore*, la dimensión del equipo para la extracción por solvente aumentaría a $3,35 m^3$ (considerando que el flujo de baterías tratadas por Umicore es de $7.000 t año^{-1}$). Si bien el tamaño es cerca de 2 órdenes de magnitud mayor que el determinado, existen en el mercado equipos que se adecúen a las dimensiones aquí calculadas [118].

3.5.9. Refinamiento

Una vez extraído selectivamente el cobalto y el manganeso desde el PLS, lo que se busca en la etapa de refinamiento es transferir estos iones a una corriente acuosa de ácido sulfúrico, la cual posteriormente ingresa a la etapa de electroobtención para obtener cobalto metálico. En otras palabras, lo que ocurre en esta etapa es que se descarga el solvente orgánico para recircularlo en el proceso de extracción por solvente y, paralelamente, se aumenta la concentración de una corriente acuosa de ácido sulfúrico y Co^{2+} .

En consideración que la naturaleza de los flujos y las condiciones de operación son las mismas, se ocupan los mismos supuestos, metodología y equipo presentados en la sección 3.5.8.

En primer lugar, se estimó el número de etapas en un proceso en contracorriente según el método de McCabe – Thiele [114]. Del balance de masa del sistema se conocen los valores de las concentraciones en las fases acuosa y orgánica a la entrada y salida de la etapa de refinamiento, las que se resumen en la Tabla 42. Con estos valores es posible conocer la curva de operación según la ecuación (90).

Tabla 42. Resumen condiciones de operación en la etapa de refinamiento.

$X_n / g l^{-1}$	$X_F / g l^{-1}$	$Y_{n+1} / g l^{-1}$	$Y_1 / g l^{-1}$
$3,54 \cdot 10^{-1}$	$4,77 \cdot 10^{-2}$	3,31	0

Graficando las curvas de operación y de equilibrio del sistema cobalto – Cyanex 272 [35], se obtiene una etapa mediante el método gráfico de McCabe – Thiele [114].

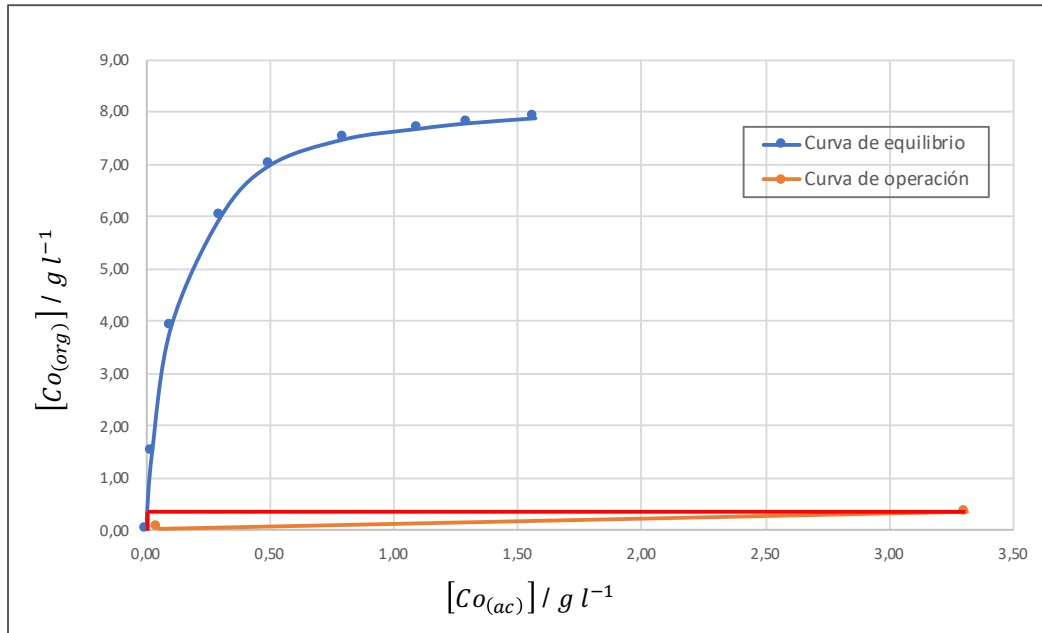


Figura 19. Método de McCabe – Thiele para la etapa de refinamiento.

Por otra parte, para estimar los volúmenes del mezclador – decantador se consideraron los parámetros cinéticos de la Tabla 40, donde el tiempo de extracción corresponde al tiempo de residencia en el mezclador, y el de separación al tiempo de residencia en el decantador.

El flujo volumétrico que ingresa al equipo corresponde a la suma de los flujos de entrada, F_{17} , F_{20} y F_{23} . En base a los valores para dichos flujos expuestos en la Tabla 30 y las densidades de cada componente (ver Tabla 41), se determina el flujo volumétrico de entrada.

$$F_{17} = \frac{F_{17}^{RH}}{\rho_{RH}} + \frac{F_{17}^{Ker}}{\rho_{Ker}}$$

$$F_{17} = \left(\frac{605.090.000}{920} + \frac{21.470.090.000}{810} \right) \frac{g \text{ año}^{-1}}{g l^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ año} \text{ min}^{-1}}{365 \cdot 24 \cdot 60}$$

$$\Rightarrow F_{17} = 51,69 \text{ l min}^{-1}$$

$$F_{20} = \frac{F_{20}^{H_2O}}{\rho_{H_2O}}$$

$$F_{20} = \frac{122.720.000 \text{ g año}^{-1}}{997} \cdot \frac{1 \text{ año min}^{-1}}{365 \cdot 24 \cdot 60} \cdot \frac{1}{\text{g l}^{-1}}$$

$$\Rightarrow F_{20} = 0,23 \text{ l min}^{-1}$$

$$F_{23} = \frac{F_{23}^{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{F_{23}^{H_2SO_4}}{\rho_{H_2SO_4}}$$

$$F_{23} = \left(\frac{18.650.000}{997} + \frac{27.810.000}{1.840} \right) \frac{\text{g año}^{-1}}{\text{g l}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ año min}^{-1}}{365 \cdot 24 \cdot 60}$$

$$\Rightarrow F_{23} = 0,06 \text{ l min}^{-1}$$

Así, se tiene que el flujo volumétrico de entrada al mezclador – decantador es de $51,99 \text{ l min}^{-1}$. Luego, multiplicando por los tiempos de residencia dados por la Tabla 40, y considerando un factor de seguridad del 20% para los volúmenes [63], se obtiene un volumen para el mezclador de $V_M = 3,12 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$, mientras que para el decantador se obtiene un volumen de $V_D = 0,16 \text{ m}^3$.

Al igual que en la etapa de extracción por solvente, utilizar el método gráfico de McCabe – Thiele puede alejar el número de etapas determinadas de las realmente necesarias, mientras que el supuesto de que se alcanza un equilibrio entre ambas fases (orgánica y acuosa) no aleja el problema de la realidad (ver discusiones en sección 3.5.8).

Por otra parte, al considerar una capacidad de procesamiento igual a la de *Umicore* (7.000 t año^{-1} de LIBs), la dimensión del equipo aumentaría a $2,17 \text{ m}^3$. Si bien el tamaño es cerca de 2 órdenes de magnitud mayor que el determinado para el proceso, existen en el mercado equipos que se adecúen a las dimensiones aquí calculadas [118].

3.5.10. Electroobtención de cobalto

La variable de diseño en una celda de electroobtención corresponde al área total de deposición. Para determinar su valor en este proceso, se utiliza la ley de Faraday [119] (ecuación (91)).

$$\frac{z \cdot m_d}{MM^{Co}} = \frac{j \cdot \eta \cdot A \cdot t}{F} \quad (91)$$

donde:

- z : número de electrones transferidos en la electrodeposición.
- m_d : masa de cobalto depositada en g .
- MM^{Co} : masa molar del cobalto en $g\ mol^{-1}$.
- j : densidad de corriente en $A\ m^{-2}$.
- η : eficiencia de corriente.
- t : tiempo de operación en s .
- F : constante de Faraday en $C\ mol^{-1}$.
- A : área total de deposición en m^2 .

Considerando que el equipo opera durante 1 semana, se tienen las siguientes condiciones de operación, las cuales son impuestas a partir de datos bibliográficos (ver Tabla 43).

Tabla 43. Condiciones de operación de la celda de electroobtención de cobalto [39].

Parámetro	Valor
j	$400\ A\ m^{-2}$
t	$604.800\ s$
η	97%
V	$3,3\ V$

Por otra parte, el número de electrones transferidos en la deposición corresponde al número de electrones que participan en las semirreacciones (15) y (16) u (17). La masa depositada de cobalto es determinada a partir del balance de masa de la etapa (ver sección 0). Así, reemplazando los datos aquí expuestos en la ecuación (91), se tiene la siguiente área de deposición:

$$A = \frac{4 \cdot 157.461,52 \cdot 96.500}{58,93 \cdot 400 \cdot 0,97 \cdot 604.800} \Rightarrow A = 4,40\ m^2$$

El número de cátodos se calcula considerando cátodos de área de $1\ m^2$ y que la deposición de cobalto ocurre por ambos lados del electrodo. Así, se tiene el siguiente número de cátodos:

$$n_{\text{Cátodos}} = \frac{4,40}{2} = 2,20 \Rightarrow n_{\text{Cátodos}} = 3$$

Para que la deposición sea por ambas caras del cátodo, debe existir siempre un ánodo más. Así, se tiene que el número de ánodos es 4, y el número total de electrodos es 7.

Para determinar el volumen del equipo, se utilizan parámetros de diseño típicos para este tipo de celdas [120]. En primer lugar, se dimensiona el largo de la celda a partir de la siguiente expresión:

$$La = n_c \cdot an_c + n_a \cdot an_a + n_e \cdot d_e + 2 \cdot p \quad (92)$$

donde:

- La : largo de la celda en m .
- n_c : número de cátodos.
- n_a : número de ánodos.
- an_c : espesor de los cátodos en m .
- an_a : espesor de los ánodos en m .
- n_e : número de electrodos.
- d_e : distancia entre electrodos en m .
- p : distancia entre electrodos terminales y la pared de la celda en m .

Reemplazando con valores obtenidos a partir de bibliografía, se tiene el siguiente valor para el ancho de la celda.

$$La = 3 \cdot 0,015 m + 4 \cdot 0,01 m + 7 \cdot 0,1 m + 2 \cdot 0,1 m \Rightarrow La = 1,00 m$$

Luego, se determina el ancho de la celda mediante la siguiente expresión.

$$An = E_e + 2 \cdot p + 2 \cdot a \quad (93)$$

donde:

- An : ancho de la celda en m .
- E_e : espesor del electrodo en m .
- p : distancia entre electrodos terminales y la pared de la celda en m .
- a : espesor de la pared de la celda en m .

Evaluando, se tiene el siguiente valor para el largo de la celda:

$$An = 1 m + 2 \cdot 0,1 m + 2 \cdot 0,1 m \Rightarrow An = 1,40 m$$

Finalmente, el alto de la celda es determinado según la siguiente relación:

$$Al = al + d_e + a \quad (94)$$

donde:

- Al : alto de la celda en m .
- al : alto del electrodo en m .
- d_e : distancia entre electrodos y el suelo en m .
- a : espesor de la pared de la celda en m .

Evaluando, se tiene el siguiente valor para el alto de la celda:

$$Al = 1 \text{ m} + 0,25 \text{ m} + 0,1 \text{ m} \Rightarrow Al = 1,35 \text{ m}$$

Con los parámetros calculados, y considerando un factor de seguridad de 20% para el volumen del equipo [63], se determina el volumen de la celda.

$$V = 1,00 \text{ m} \cdot 1,40 \text{ m} \cdot 1,35 \text{ m} \cdot 1,20 \Rightarrow V = 2,27 \text{ m}^3$$

Para determinar el área total de deposición se utilizó la ley de Faraday, la cual relaciona la masa depositada de un metal en función del área necesaria para su deposición. Considerando que el área de deposición fue aproximada al entero mayor más cercano, se tiene que el número de cátodos para la electroobtención de cobalto está sobreestimado. Si bien esto se traduce en una baja probabilidad de que la masa realmente depositada sea menor a la aquí calculada, existe un *trade-off* con respecto al costo del equipo, el cual aumentará a medida que aumentan las dimensiones de este.

Por otra parte, los equipos de electroobtención existentes en la industria minera presentan un promedio de 60 electrodos por celda [121]. Si bien esto puede dificultar la búsqueda de equipos que se adecúen a las características del proceso aquí planteado, es posible fabricar el equipo para el proceso.

3.5.11. Electroobtención de níquel

Al igual que en la etapa de electroobtención de cobalto, en la etapa de electroobtención de níquel la variable de diseño corresponde al área total de deposición. Para determinar su valor se utiliza la ley de Faraday [119] (ecuación (95)).

$$\frac{z \cdot m_d}{MM^{Ni}} = \frac{j \cdot \eta \cdot A \cdot t}{F} \quad (95)$$

donde:

- z : número de electrones transferidos en la deposición.
- m_d : masa de níquel depositada en g .
- MM^{Ni} : masa molar del níquel en $g\ mol^{-1}$.
- j : densidad de corriente en $A\ m^{-2}$.
- η : eficiencia de corriente.
- A : área total de deposición en m^2 .
- t : tiempo de operación en s .
- F : constante de Faraday en $C\ mol^{-1}$.

Considerando que el equipo opera durante una semana, se tienen las siguientes condiciones de operación, las cuales son impuestas a partir de datos bibliográficos (ver Tabla 44).

Tabla 44. Condiciones de operación de la celda de electroobtención de níquel [37].

Parámetro	Valor
j	$250\ A\ m^{-2}$
t	$604.800\ s$
η	99%
V	$1,4\ V$

Por otra parte, el número de electrones transferidos en la deposición corresponde al número de electrones que participan en las semirreacciones (19) y (20) u (21). La masa depositada de níquel es determinada a partir del balance de masa de la etapa (ver sección 3.4.14). Así, reemplazando los datos aquí expuestos en la ecuación (95), se tiene la siguiente área total de deposición:

$$A = \frac{4 \cdot 159.405,38 \cdot 96.500}{58,69 \cdot 250 \cdot 0,99 \cdot 604.800} \Rightarrow A = 6,98\ m^2$$

El número de cátodos se calcula considerando cátodos de área de $1\ m^2$ y que la deposición de níquel ocurre por ambos lados del electrodo. Así, se tiene el siguiente número de cátodos.

$$n_{\text{cátodos}} = \frac{6,98}{2} = 3,49 \Rightarrow n_{\text{cátodos}} = 4$$

Para que la deposición sea por ambas caras del cátodo, debe existir siempre un ánodo más. Así, se tiene que el número de ánodos es de 5, y que el número total de electrodos es 9.

El volumen del equipo es determinado del mismo modo que el del equipo de electroobtención de cobalto. Considerando un número de cátodos igual a 4, un número de ánodos igual a 5 y un número de electrodos igual a 9, se tienen los siguientes valores para el ancho, alto y largo de la celda de electroobtención de níquel según las ecuaciones (92), (93) y (94):

$$La = 4 \cdot 0,015 \text{ m} + 5 \cdot 0,01 \text{ m} + 9 \cdot 0,1 \text{ m} + 2 \cdot 0,1 \text{ m} \Rightarrow La = 1,21 \text{ m}$$

$$An = 1,40 \text{ m}$$

$$Al = 1,35 \text{ m}$$

Con los parámetros calculados, y considerando un factor de seguridad del 20% para el volumen del equipo [63], se determina el volumen de la celda.

$$V = 1,21 \text{ m} \cdot 1,40 \text{ m} \cdot 1,35 \text{ m} \cdot 1,20 \Rightarrow V = 2,75 \text{ m}^3$$

Al igual que para la electroobtención de cobalto, utilizar la ley de Faraday para dimensionar el área de deposición conlleva a una sobreestimación del número de cátodos. Por otra parte, encontrar un equipo con las dimensiones requeridas por el proceso puede ser una tarea difícil, ya que en la industria minera los equipos de electroobtención presentan un promedio de 60 electrodos por celda (ver discusiones en sección 3.5.10).

3.6. Balances de energía y servicios

En esta sección se muestran los requerimientos energéticos de los equipos del proceso, así como también los servicios requeridos.

Respecto a los requerimientos energéticos de los equipos, se muestra en la Tabla 45 las temperaturas de operación y el calor transferido en los equipos donde la temperatura es un factor importante en su operación. Se resumen en la Tabla 46 las dimensiones necesarias de los intercambiadores de calor para lograr la transferencia requerida. En cuanto a los servicios requeridos por los equipos, se considera servicio eléctrico, flujos de aire y flujos de agua y vapor para el intercambio energético. En la Tabla 47 se resumen los servicios requeridos por cada etapa del proceso.

A continuación, se presenta la memoria de cálculo de los balances de energía y los servicios requeridos por las etapas.

Tabla 45. Temperaturas de operación y calor transferido en equipos donde la temperatura es un factor importante en su operación.

Equipo	Temperatura de operación / °C	Calor transferido /kW
Secado	254	0,99
Lixiviación	70	9,68
Extracción por solvente	50	12,49
Refinamiento	40	31,81
Electroobtención de cobalto	60	1,59
Electroobtención de níquel	50	1,07

Tabla 46. Áreas de los intercambiadores de calor del proceso.

Etapa	Área de intercambiador de calor / m²
Lixiviación	3,19
Extracción por solvente	10,60
Refinamiento	49,69
Electroobtención de cobalto	0,64
Electroobtención de níquel	0,68

Tabla 47. Servicios requeridos por el proceso.

Etapa	Servicio requerido	Valor	Referencia
Conminución 1	Servicio eléctrico	90,00 kW	[52]
Secado	Servicio eléctrico	29,50 kW	[107]
	Aire	$2,65 \cdot 10^{-2} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$	–
Conminución 2	Servicio eléctrico	18,50 kW	[54]
Separación magnética	Servicio eléctrico	1,50 kW	[109]
Tamizado	Servicio eléctrico	0,18 kW	[56]
Separación neumática	Servicio eléctrico	14,91 kW	[58]
	Aire	$0,28 \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$	–
Lixiviación	Servicio eléctrico	7,50 kW	[122]
	Agua de enfriamiento	$6,61 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$	–
Extracción por solvente	Servicio eléctrico	0,02 kW	[118]
	Vapor sobrecalentado	$3,13 \cdot 10^{-1} \text{ kg s}^{-1}$	–
Caldera	Pellets de madera	$8,32 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$	–
Refinamiento	Servicio eléctrico	0,02 kW	[118]
	Agua de enfriamiento	$2,54 \cdot 10^{-1} \text{ kg s}^{-1}$	–
Electroobtención de cobalto	Servicio eléctrico	5,98 kW	–
	Agua de enfriamiento	$3,96 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$	–
Electroobtención de níquel	Servicio eléctrico	2,49 kW	–
	Vapor sobrecalentado	$6,04 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$	–

3.6.1. Balances de energía

Un balance de energía (E) se describe según la siguiente ecuación:

$$\frac{dE}{dt} = E_{entra} - E_{sale} + E_{genera} - E_{consume} \quad (96)$$

La entrada y salida consideran la energía interna, potencial y cinética, mientras que la generación y consumo de energía se representan como trabajo o calor. Por lo tanto, la energía del sistema es la siguiente.

$$\Delta E = F_E \cdot (U + E_C + E_p) - F_S \cdot (U + E_C + E_p) + Q - W \quad (97)$$

donde:

- ΔE : variación de energía en el sistema en W .
- F_E : flujo másico de entrada en $kg\ s^{-1}$.
- F_S : flujo másico de salida en $kg\ s^{-1}$.
- U : energía interna en $J\ kg^{-1}$.
- E_C : energía cinética en $J\ kg^{-1}$.
- E_p : energía potencial en $J\ kg^{-1}$.
- Q : calor neto del sistema en W .
- W : trabajo neto del sistema en W .

Respecto a la energía interna del sistema, esta se encuentra relacionada con la entalpía según la siguiente ecuación:

$$H = U + P \cdot v \quad (98)$$

donde:

- H : entalpía en $J\ kg^{-1}$.
- P : presión en Pa .
- v : volumen específico en $m^3\ kg^{-1}$.

Reescribiendo la Ecuación (98) con sus respectivos diferenciales, se obtiene la ecuación (99).

$$dH = dU + d(Pv) \quad (99)$$

Se asume que en los equipos del proceso las variaciones de presión son despreciables. Por lo tanto, la ecuación (99) queda de la siguiente manera:

$$H = U \quad (100)$$

Por otra parte, la entalpía de cada componente se encuentra descrita según la ecuación (101).

$$H_i = H_i^o + \int_{T_{ref}}^T C_{p_i} dT \quad (101)$$

donde:

- H_i : entalpía del componente i a la temperatura T en $J kg^{-1}$.
- H_i^o : entalpía de formación estándar del componente i a la temperatura T_{ref} en $J kg^{-1}$.
- C_{p_i} : calor específico del componente i en $J (kg K)^{-1}$.
- T : temperatura en K .

Finalmente, cada equipo del proceso es considerado como un sistema abierto con cambios despreciables de energía potencial y cinética. Por otra parte, se asume que los equipos operan en estado estacionario, por lo que la variación de energía en el tiempo debe ser nula. A partir de dichos supuestos, se obtiene el siguiente balance de energía por equipo:

$$0 = F_E \cdot H_E - F_S \cdot H_S + Q - W \quad (102)$$

A continuación, se muestran los balances de energía de las etapas donde la temperatura influye de manera importante en su operación. Para las demás etapas, se asume que los equipos corresponden a sistemas adiabáticos, por lo que las corrientes de entrada y de salida poseen la misma temperatura ($T_{ambiente} = 25 ^\circ C$). El balance de energía para la etapa de secado es presentado en la sección 3.4.5.3.

3.6.1.1. Lixiviación

En la etapa de lixiviación ocurre la reacción (5). Dicha reacción posee una mayor conversión a una temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que el equipo debe operar a dicha temperatura (ver sección 3.4.10.3).

Considerando que el equipo corresponde a un CSTR, la temperatura dentro del equipo es igual a la temperatura de salida. Así, el balance de energía de la etapa es realizado en función de los flujos de entrada y de salida del equipo.

3.6.1.1.1. Balance de energía en la etapa

A partir de la ecuación (102) se obtiene la siguiente expresión, la que representa el calor cedido o requerido por la etapa de lixiviación, considerando una temperatura de operación igual a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$Q = \sum_i m_S^i \cdot (Cp_i \cdot T_{op} + H_{25\text{ }^{\circ}\text{C}_i}^o) - \sum_i m_E^i \cdot (Cp_i \cdot T_E^i + H_{25\text{ }^{\circ}\text{C}_i}^o) \quad (103)$$

donde:

- m_S^i : flujo másico de salida de la especie i en $kg\text{ }s^{-1}$.
- m_E^i : flujo másico de entrada de la especie i en $kg\text{ }s^{-1}$.
- Cp_i : calor específico de la especie i en $J\text{ }(kg\text{ }K)^{-1}$.
- T_E^i : temperatura de entrada de la especie i en K .
- T_{op} : temperatura de operación de la etapa de lixiviación ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- $H_{25\text{ }^{\circ}\text{C}_i}^o$: entalpía de formación estándar de la especie i a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $J\text{ }kg^{-1}$

Para la resolución de la ecuación (103), se asumió que el calor específico de la mezcla al interior del reactor equivale al del agua (igual a $4.182\text{ }J\text{ }(kg\text{ }K)^{-1}$ [87]). Además, para las especies que no participan de la reacción (5), los términos asociados a su entalpía de formación estándar desaparecen de la ecuación, ya que sus flujos de entrada y de salida son equivalentes. Así, considerando las entalpías de formación estándar de las especies que participan de la reacción (5) (ver Tabla 48), y los flujos másicos de entrada y de salida de la etapa (ver Tabla 28), se determina mediante la ecuación (103) que la etapa de lixiviación es exotérmica, y libera un calor de $9,68\text{ }kW$.

Tabla 48. Entalpías de formación estándar a 25 °C de las especies que reaccionan en la etapa de lixiviación [87], [123].

Especie	$H_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}^{\circ} / \text{J g}^{-1}$
NMC	-985,27
H₂SO₄	-8.300,93
H₂O	-15.879,44
H₂O₂	-5.522,94
Li₂SO₄	-13.065,89
CoSO₄	-5.731,34
NiSO₄	-5.640,67
MnSO₄	-7.054,73
O₂	0

3.6.1.1.2. Requerimiento de agua de enfriamiento

Para asegurar que la operación del equipo sea isotérmica, es necesaria la instalación de un intercambiador de calor tipo serpentín dentro del equipo. El flujo de agua de enfriamiento es calculado mediante la ecuación (102) para el agua, considerando una diferencia de temperatura de acercamiento de 10 °C, es decir, el agua sale del intercambiador con una temperatura de 60 °C. Asumiendo una temperatura de entrada de 25 °C para el agua, se tiene el siguiente flujo de agua necesario para asegurar la temperatura de operación de 70 °C de la lixiviación:

$$m_{\text{agua}} = \frac{Q}{Cp_{\text{agua}} \cdot \Delta T} = \frac{9.683 \text{ J s}^{-1}}{4.182 \cdot (60 - 25) \text{ J K (kg K)}^{-1}} = 2,09 \cdot 10^6 \text{ kg año}^{-1}$$

$$\Rightarrow m_{\text{agua}} = 2.085,93 \text{ t año}^{-1}$$

3.6.1.1.3. Dimensionamiento del intercambiador de calor

El área del intercambiador es determinada mediante la siguiente ecuación de diseño:

$$Q = A \cdot U \cdot \Delta T_{ln} \quad (104)$$

donde:

- Q : calor transferido en el intercambiador en W .
- A : área del intercambiador de calor en m^2 .
- U : coeficiente global de transferencia de calor en $W (m^2 K)^{-1}$.
- ΔT_{ln} : temperatura media logarítmica en K .

El coeficiente global de transferencia de calor es calculado a partir de la siguiente ecuación [124]:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{\Delta x}{k} + \frac{1}{h_e}} \quad (105)$$

donde:

- h_i : coeficiente de convección interno en $W (m^2 K)^{-1}$.
- h_e : coeficiente de convección externo en $W (m^2 K)^{-1}$.
- Δx : espesor del intercambiador de calor en m .
- k : coeficiente de conductividad térmica del material del intercambiador en $W (m K)^{-1}$.

Asumiendo que el término asociado a la conducción es despreciable en comparación a los de convección, y que el coeficiente de convección de la solución dentro del reactor es equivalente al del agua de enfriamiento, igual a $300 W m^{-2} ^\circ C^{-1}$ [124], se tiene la siguiente expresión para el coeficiente global de transferencia de calor:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h} + \frac{1}{h}} \Rightarrow U = \frac{h}{2}$$

Por otra parte, la temperatura media logarítmica es calculada en función de las temperaturas de entrada y de salida del agua, en conjunto con la de operación del equipo. Así, se tiene el siguiente valor para ΔT_{ln} :

$$\Delta T_{ln} = \frac{(70 - 25) - (70 - 60)}{\ln\left(\frac{70 - 25}{70 - 60}\right)} \Rightarrow \Delta T_{ln} = 23,27 ^\circ C$$

Sabiendo que el calor transferido es de $9.681 W$, a partir de la ecuación (104), y considerando un factor de seguridad de un 15% para el área [63], se determina que el intercambiador debe tener un área de $3,19 m^2$.

3.6.1.2. Extracción por solvente

En la etapa de extracción por solvente ocurre la transferencia del cobalto y el manganeso desde una fase acuosa a una orgánica. Dicho fenómeno posee una temperatura óptima de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [34]. Para estudiar la necesidad de instalar un intercambiador de calor, se calcula la temperatura que tendrá la mezcla de todas las corrientes de entrada a la etapa de extracción por solvente, suponiendo que no existe diferencia entre las entalpías de formación a la entrada y a la salida, es decir, no existe un calor generado por la mezcla de las corrientes. En caso de presentar una temperatura diferente a la de operación, la instalación de un intercambiador de calor será necesaria, ya que el calor entregado o retirado por la mezcla de las corrientes de entrada no es suficiente para alcanzar la temperatura de operación del equipo. Para determinar el calor requerido en este caso, se asume que la temperatura de la mezcla debe ser igual a la de operación, y se calcula a qué temperatura debe entrar el flujo proveniente de la etapa de refinamiento (F_{16}).

3.6.1.2.1. Balance de energía en la etapa

A partir de la ecuación (102), se determina la temperatura de la mezcla de las corrientes de entrada, asumiendo que el equipo es adiabático. Para ello, se asume que las especies presentes en la fase acuosa poseen un calor específico equivalente al del agua, y las especies en la fase orgánica tienen un calor específico igual al del keroseno ($1.970\text{ J (kg K)}^{-1}$ [91]). Despejando la ecuación (102) para la temperatura de la mezcla, y asumiendo que el equipo opera de manera adiabática, se tiene la siguiente expresión:

$$0 = \sum_i m_i \cdot Cp_i \cdot (T^* - T_i) \quad (106)$$

donde:

- m_i : flujo másico de la especie i en kg s^{-1} .
- Cp_i : calor específico de la especie i en J (kg K)^{-1} .
- T_i : temperatura de la especie i en K .
- T^* : temperatura de la mezcla en K .

Conociendo todos los datos de flujo (ver Tabla 29) y calor específico, se determina que la temperatura de la mezcla equivale a $T^* = 43,93\text{ }^{\circ}\text{C}$. Así, se determina que la instalación de un intercambiador de calor es necesaria debido a que la temperatura de la mezcla es diferente a la de operación de la extracción por solvente ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Para asegurar que la temperatura de operación de la extracción por solvente sea de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, se impone que la temperatura de mezcla de las corrientes de entrada sea igual a la de operación. Así, a partir de la ecuación (106), se desprende que la temperatura del flujo proveniente de la etapa de refinamiento (F_{16}) debe ser igual a $48,99\text{ }^{\circ}\text{C}$. De la ecuación (102) se tiene la siguiente expresión para el calor necesario para elevar la temperatura del flujo F_{16} desde los $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura de operación de refinamiento) hasta los $48,99\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$Q = \sum_i m_i \cdot Cp_i \cdot (T^* - T_{op}^{Ref}) \quad (107)$$

donde:

- m_i : flujo másico de la especie i en $kg\ s^{-1}$.
- Cp_i : calor específico de la especie i en $(kg\ K)^{-1}$.
- T^* : temperatura de entrada a la etapa de extracción por solvente ($322,14\text{ K}$).
- T_{op}^{Ref} : temperatura de operación de la etapa de refinamiento ($313,15\text{ K}$).

Considerando que el calor específico de los componentes equivale al del keroseno y conociendo el flujo F_{16} (ver Tabla 30), se tiene que el calor requerido es de $12,49\text{ kW}$.

3.6.1.2.2. Requerimiento de vapor

Para entregar el calor requerido por la etapa, se decide la instalación de un intercambiador de calor tipo tubo carcasa, utilizando vapor como fluido de intercambio. Para determinar el flujo de vapor sobrecalentado, se utiliza la ecuación (102) para el vapor, considerando que ingresa con una temperatura de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ y sale a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Así, se tiene el siguiente flujo de vapor necesario para calentar la corriente F_{16} hasta $48,99\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$m_{vapor} = \frac{Q}{Cp_{vapor} \cdot \Delta T} = \frac{12.488}{2,00 \cdot (130 - 110)} = 9,86 \cdot 10^9\text{ g año}^{-1}$$

$$\Rightarrow m_{vapor} = 9.864,97\text{ t año}^{-1}$$

3.6.1.2.3. Requerimiento de combustible

Para obtener este flujo de vapor, se decide la instalación de la caldera *LVTAN LSH 1.0-0.7-T*. Se observa en la Tabla 49 las características de dicha caldera.

Gracias a que el equipo admite biomasa como combustible, se decide el uso de pellets de madera como fuente de calor debido a su alto poder calorífico.

Tabla 49. Características del equipo LVTAN LSH 1.0-0.7-T [125].

Características	Valor
Flujo de vapor	1 t h ⁻¹
Área de intercambio	40 m ²
Combustible	Biomasa

Como se mencionó anteriormente, el flujo de vapor ingresa al intercambiador a una temperatura de 130 °C y sale con una temperatura de 110 °C. Una vez que sale del intercambiador, el vapor reingresa a la caldera para elevar nuevamente su temperatura hasta los 130 °C y así poder lograr el intercambio. Sabiendo que el calor necesario para elevar la temperatura del vapor es de 11.522 W (ver sección 3.6.1.2.1), y conociendo el poder calorífico inferior (PCI) de los pellets de madera (17.900 kJ kg⁻¹ [126]), se puede calcular el flujo másico de pellets necesarios para entregar dicho calor mediante la ecuación (108).

$$Q = m_{\text{pellets}} \cdot PCI_{\text{pellets}} \quad (108)$$

$$m_{\text{pellets}} = \frac{12.488 \text{ W}}{17.900 \text{ J g}^{-1}} = 0,70 \text{ g s}^{-1}$$

$$\Rightarrow m_{\text{pellets}} = 22,00 \text{ t año}^{-1}$$

3.6.1.2.4. Dimensionamiento del intercambiador de calor

El área del intercambiador es determinada mediante las Ecuaciones (104) y (105). El coeficiente de convección del flujo F_{16} se asume igual al del aceite (50 W m⁻² °C⁻¹), mientras que el del vapor es de 30 W m⁻² °C⁻¹ [124]. Asumiendo que el término asociado a la conducción es despreciable en comparación a los de convección, se tiene el siguiente valor para el coeficiente global de transferencia de calor.

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_e}} = \frac{1}{\frac{1}{30} + \frac{1}{50}} \Rightarrow U = 18,75 \text{ W m}^{-2} \text{ °C}^{-1}$$

Por otra parte, la temperatura media logarítmica es calculada en función de las temperaturas de entrada y de salida del agua, en conjunto con las de entrada y salida del flujo F_{17} . Así, se tiene el siguiente valor para ΔT_{ln} :

$$\Delta T_{ln} = \frac{(130 - 48,99) - (110 - 40)}{\ln\left(\frac{130 - 48,99}{110 - 40}\right)} \Rightarrow \Delta T_{ln} = 75,37 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Sabiendo que el calor transferido es de 12.488 W , a partir de la Ecuación (104), y considerando un factor de seguridad de un 15% para el área [63], se determina que el intercambiador debe tener un área de $10,60 \text{ m}^2$.

3.6.1.3. Refinamiento

En la etapa de refinamiento ocurre la transferencia de los iones metálicos Co^{2+} y Mn^{2+} desde una matriz orgánica a una acuosa. Dicho fenómeno posee una temperatura óptima de $40 \text{ } ^\circ\text{C}$ [35]. Para estudiar la necesidad de instalar un intercambiador de calor, se calcula la temperatura que tendrá la mezcla de todas las corrientes de entrada a la etapa de refinamiento, suponiendo que no existe diferencia entre las entalpías de formación a la entrada y a la salida, es decir, no existe un calor generado por la mezcla de las corrientes. En caso de presentar una temperatura diferente a la de operación, la instalación de un intercambiador de calor será necesaria, ya que el calor entregado o retirado por la mezcla de las corrientes de entrada no es suficiente para alcanzar la temperatura de operación del equipo. Para determinar el calor requerido en este caso, se asume que la temperatura de la mezcla debe ser igual a la de operación, y se calcula a qué temperatura debe entrar el flujo proveniente de la etapa de extracción por solvente (F_{17}).

3.6.1.3.1. Balance de energía en la etapa

A partir de la ecuación (106), se determina la temperatura de la mezcla de las corrientes de entrada, asumiendo que el equipo es adiabático. Para ello, se asume que las especies presentes en la fase acuosa poseen un calor específico equivalente al del agua, y las especies en la fase orgánica tienen un calor específico igual al del keroseno. Conociendo los datos para los flujos (ver Tabla 30) y calor específico, se determina que la temperatura de la mezcla es de $50,30 \text{ } ^\circ\text{C}$. Así, la instalación de un intercambiador es necesaria debido a que la temperatura de la mezcla es diferente a la de operación de la etapa de refinamiento ($40 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Para asegurar que la temperatura de operación de la etapa de refinamiento sea igual a $40 \text{ } ^\circ\text{C}$, se impone que la temperatura de la mezcla de las corrientes de entrada sea igual a la de operación. Así, a partir de la ecuación (106), se desprende que la temperatura del flujo

proveniente de la etapa de extracción por solvente (F_{17}) debe ser igual a $39,22\text{ }^{\circ}\text{C}$. De la ecuación (102) se tiene la siguiente expresión para el calor retirado para disminuir la temperatura del flujo F_{17} desde los $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura de operación de la extracción por solvente) hasta los $39,22\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$Q = \sum_i m_i \cdot Cp_i \cdot (T^* - T_{op}^{SX}) \quad (109)$$

donde:

- m_i : flujo másico de la especie i en $kg\ s^{-1}$.
- Cp_i : calor específico de la especie i $J\ (kg\ K)^{-1}$.
- T^* : temperatura de entrada a la etapa de refinamiento ($312,37\ K$).
- T_{op}^{SX} : temperatura de operación de la etapa de extracción por solvente ($323,15\ K$).

Considerando que el calor específico de los componentes equivale al del keroseno y conociendo el valor del flujo F_{17} (ver Tabla 30), se tiene que el calor retirado es de $31,81\ kW$.

3.6.1.3.2. Requerimiento de agua de enfriamiento

Para retirar dicho calor, se decide la instalación de un intercambiador de calor tipo tubo carcasa. Para determinar el flujo de agua de enfriamiento, se utiliza la ecuación (102) para el agua, considerando que el agua ingresa con una temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y sale a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Así, se tiene el siguiente flujo de agua necesario para enfriar la corriente F_{17} hasta $39,22\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$m_{agua} = \frac{Q}{Cp_{agua} \cdot \Delta T} = \frac{31.811}{4.182 \cdot (40 - 10)} = 8,00 \cdot 10^9\ g\ año^{-1}$$

$$\Rightarrow m_{agua} = 7.999,98\ t\ año^{-1}$$

3.6.1.3.3. Dimensionamiento del intercambiador de calor

El área del intercambiador es determinada mediante las ecuaciones (104) y (105). El coeficiente de convección del flujo F_{17} se asume igual al del aceite ($50\ W\ m^{-2}\ ^{\circ}\text{C}^{-1}$), mientras que el del agua es de $300\ W\ m^{-2}\ ^{\circ}\text{C}^{-1}$ [124]. Asumiendo que el término asociado a la conducción es despreciable en comparación a los de convección, se tiene el siguiente valor para el coeficiente global de transferencia de calor:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_e}} = \frac{1}{\frac{1}{300} + \frac{1}{50}} \Rightarrow U = 42,86 \text{ W m}^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Por otra parte, la temperatura media logarítmica es calculada en función de las temperaturas de entrada y de salida del agua, en conjunto con las de entrada y salida del flujo F_{17} . Así, se tiene el siguiente valor para ΔT_{ln} :

$$\Delta T_{ln} = \frac{(39,22 - 10) - (50 - 40)}{\ln\left(\frac{39,22 - 10}{50 - 40}\right)} \Rightarrow \Delta T_{ln} = 17,93 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Sabiendo que el calor transferido es de 31.811 W , a partir de la Ecuación (104), y considerando un factor de seguridad de un 15% para el área [63], se determina que el intercambiador debe tener un área de $49,69 \text{ m}^2$.

3.6.1.4. Electroobtención de cobalto

En la etapa de electroobtención de cobalto ocurre la deposición de cobalto metálico. Esta etapa posee una temperatura óptima de operación de $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ [39].

Considerando que el equipo se asemeja a un CSTR, la temperatura de operación del equipo es igual a la temperatura de salida. Así, el balance de energía de la etapa es realizado en función de los flujos de entrada y de salida del equipo.

3.6.1.4.1. Balance de energía en la etapa

Al igual que en la etapa de lixiviación, es posible determinar el calor requerido o cedido por la etapa a partir de la ecuación (103). Sin embargo, es necesario tomar en cuenta el calor generado producto de la corriente que circula en el equipo de electroobtención. Dicho calor se encuentra definido según las siguientes ecuaciones [127]:

$$Q_j = \Delta U \cdot j \cdot A_T \quad (110)$$

$$\Delta U = U - U_{tn} \quad (111)$$

$$U_{tn} = \frac{\Delta H_{rxn}^*}{z \cdot F} \quad (112)$$

donde:

- Q_J : calor generado por la corriente circulante en W .
- j : densidad de corriente en $A m^{-2}$.
- A_T : área total de deposición en m^2 .
- U : voltaje de celda en V .
- ΔH_{rxn}^* : diferencia entre las entalpías de formación estándar de los productos y reactantes de la reacción (18) en $J mol^{-1}$.
- z : número de electrones transferidos.
- F : constante de Faraday en $C mol^{-1}$.

A partir de las entalpías de formación estándar de las especies que participan en la reacción (18) (ver Tabla 50), se tiene que ΔH_{rxn}^* es igual a $16.867 J mol^{-1}$. Así, considerando los parámetros de operación y el área total de deposición de la etapa, expuestos en la sección 3.5.10, se tiene que $Q_J = 5.724,87 W$. Considerando dicho calor, la ecuación (103) se ve modificada para la etapa de electroobtención de cobalto de la siguiente manera:

$$Q = \sum_i m_S^i \cdot (Cp_i \cdot T_{op} + H_{25}^o o_{C_i}) - \sum_i m_E^i \cdot (Cp_i \cdot T_E^i + H_{25}^o o_{C_i}) - Q_J \quad (113)$$

donde:

- m_S^i : flujo másico de salida de la especie i en $kg s^{-1}$.
- m_E^i : flujo másico de entrada de la especie i en $kg s^{-1}$.
- Cp_i : calor específico de la especie i en $J (kg K)^{-1}$.
- T_E^i : temperatura de entrada de la especie i en K .
- T_{op} : temperatura de operación de la etapa de electroobtención de cobalto ($333,15 K$).

Conociendo los datos para los flujos (ver Tabla 31) y asumiendo que el calor específico de la mezcla al interior del equipo equivale al del agua, se tiene que la etapa de electroobtención de cobalto libera un calor de $1,59 kW$.

Tabla 50. Entalpías de formación estándar a 25 °C de las especies presentes en la etapa de electroobtención de cobalto [87].

Especie	$H_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}^{\circ} / \text{J mol}^{-1}$	$H_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}^{\circ} / \text{J g}^{-1}$
H_2O	-285.830	-15.879,44
H^+	0	0
SO_4^{2-}	-909.270	-9.465,65
O_2	0	0
Co^{2+}	-58.200	-987,61
Co	0	0
Mn^{2+}	-220.750	-4.018,17
H_2	0	0

3.6.1.4.2. Requerimiento de agua de enfriamiento

Para retirar dicho flujo de calor, es necesaria la instalación de un intercambiador de calor tipo serpentín dentro del equipo. Para determinar el flujo de agua de enfriamiento, se utiliza la ecuación (102) para el agua, considerando una diferencia de temperatura de acercamiento de 10 °C, es decir, el agua sale del intercambiador con una temperatura de 50 °C. Asumiendo una temperatura de entrada de 25 °C para el agua, se tiene el siguiente flujo de agua necesario para asegurar la temperatura de operación de 60 °C de la electroobtención de cobalto:

$$m_{\text{agua}} = \frac{Q}{Cp_{\text{agua}} \cdot \Delta T} = \frac{1.591}{4,18 \cdot (50 - 25)} = 1,25 \cdot 10^9 \text{ g año}^{-1}$$

$$\Rightarrow m_{\text{agua}} = 1.247,58 \text{ t año}^{-1}$$

3.6.1.4.3. Dimensionamiento del intercambiador de calor

El área del intercambiador es determinada mediante las ecuaciones (104) y (105). Asumiendo que el término asociado a la conducción es despreciable en comparación a los de convección, y que el coeficiente de convección de la solución dentro del equipo es equivalente al del agua de enfriamiento, igual a $300 \text{ W m}^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [124], se tiene la siguiente expresión para el coeficiente global de transferencia de calor:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h} + \frac{1}{h}} \Rightarrow U = \frac{h}{2}$$

Por otra parte, la temperatura media logarítmica es calculada en función de las temperaturas de entrada y salida del agua, en conjunto con la de operación del equipo. Así, se tiene el siguiente valor para ΔT_{ln} :

$$\Delta T_{ln} = \frac{(60 - 25) - (60 - 50)}{\ln\left(\frac{60 - 25}{60 - 50}\right)} \Rightarrow \Delta T_{ln} = 19,96 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Sabiendo que el calor transferido es de 1.591 W , a partir de la ecuación (104), y considerando un factor de seguridad de un 15% para el área [63], se determina que el intercambiador debe tener un área de $0,64 \text{ m}^2$.

3.6.1.5. Electroobtención de níquel

En la etapa de electroobtención de níquel ocurre la deposición de níquel metálico. Esta etapa posee una temperatura óptima de operación de $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ [37].

Considerando que el equipo se asemeja a un CSTR, la temperatura de operación es igual a la temperatura de salida. Así, el balance de energía de la etapa es realizado en función de los flujos de entrada y de salida del equipo.

3.6.1.5.1. Balance de energía en la etapa

Al igual que en la etapa de electroobtención de cobalto, es necesario tomar en cuenta el calor generado por la corriente que circula en el equipo para determinar el calor requerido o cedido por la etapa. Dicho calor se encuentra definido por las ecuaciones (110), (111) y (112). A partir de las entalpías de formación estándar de las especies que participan en la reacción (22) (ver Tabla 51), se tiene que el valor de ΔH_{rxn}^* es de $249.470 \text{ J mol}^{-1}$. Así, considerando los parámetros de operación y el área total de deposición de la etapa expuestos en la Sección 3.5.11, se tiene que $Q_J = 1.339,78 \text{ W}$.

Considerando los datos para los flujos (ver Tabla 32) y asumiendo que el calor específico de la mezcla al interior del equipo equivale al del agua, se tiene que la etapa de electroobtención de níquel requiere un calor de $1,07 \text{ kW}$.

Tabla 51. Entalpías de formación estándar a 25 °C de los compuestos presentes en la etapa de electroobtención de níquel [87, 123].

Especie	$H_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}^{\circ} / \text{J mol}^{-1}$	$H_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}^{\circ} / \text{J g}^{-1}$
NMC	-95.040	-985,27
H₂SO₄	-813.989	-8.300,93
H₂O	-285.830	-15.879,44
H₂O₂	-187.780	-5.522,94
Li₂SO₄	-1.436.490	-13.065,89
CoSO₄	-888.300	-5.731,34
NiSO₄	-872.910	-5.640,67
MnSO₄	-1.065.250	-7.054,73
H⁺	0	0
SO₄²⁻	-909.270	-9.465,65
O₂	0	0
Ni	0	0
H₂	0	0

3.6.1.5.2. Requerimiento de vapor

Para entregar el calor requerido por la etapa, es necesaria la instalación de un intercambiador de calor tipo serpentín al interior del equipo, utilizando vapor como fluido de intercambio. Para determinar el flujo de vapor sobrecalentado, se utiliza la ecuación (102) para el vapor, considerando que ingresa a 130 °C y sale a 110 °C. Así, se tiene el siguiente flujo de vapor necesario para entregar el calor requerido por la etapa:

$$m_{vapor} = \frac{Q}{Cp_{vapor} \cdot \Delta T} = \frac{1.070}{2,00 \cdot (130 - 110)} = 1,90 \cdot 10^9 \text{ g año}^{-1}$$

$$\Rightarrow m_{vapor} = 1.903,69 \text{ t año}^{-1}$$

3.6.1.5.3. Requerimiento de combustible

Para obtener este flujo de vapor, se decide la instalación de la caldera *LVTAN LSH 1.0-0.7-T*. Se observa en la Tabla 49 las características de dicha caldera. Gracias a que el equipo

admite biomasa como combustible, se decide el uso de pellets de madera como fuente de calor debido a su alto poder calorífico.

Como se mencionó anteriormente, el flujo de vapor ingresa al intercambiador a una temperatura de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ y sale con una temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una vez que sale del intercambiador, el vapor reingresa a la caldera para elevar nuevamente su temperatura hasta los $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ y así poder lograr el intercambio. Sabiendo que el calor necesario para elevar la temperatura del vapor es de 1.070 W (ver sección 3.6.1.5.1), y conociendo el poder calorífico inferior (PCI) de los pellets de madera (17.900 kJ kg^{-1} [126]), se calcula mediante la ecuación (108) que el flujo necesario de pellets es de $4,25\text{ t año}^{-1}$.

3.6.1.5.4. Dimensionamiento del intercambiador de calor

El área del intercambiador es determinada mediante las ecuaciones (104) y (105). El coeficiente de convección de la solución al interior del equipo se asume igual al del agua ($300\text{ W m}^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), mientras que el del vapor es de $30\text{ W m}^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [124]. Asumiendo que el término asociado a la conducción es despreciable en comparación a los de convección, se tiene el siguiente valor para el coeficiente global de transferencia de calor:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{300} + \frac{1}{30}} \Rightarrow U = 27,27\text{ W m}^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

Por otra parte, la temperatura media logarítmica es calculada en función de las temperaturas de entrada y salida del agua, en conjunto con la de operación del equipo. Así, se tiene el siguiente valor para ΔT_{ln} :

$$\Delta T_{ln} = \frac{(110 - 50) - (130 - 50)}{\ln\left(\frac{110 - 50}{130 - 50}\right)} \Rightarrow \Delta T_{ln} = 69,52\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Sabiendo que el calor transferido es de $1.070,02\text{ W}$, a partir de la ecuación (104), y considerando un factor de seguridad de un 15% para el área [63], se determina que el intercambiador debe tener un área de $0,68\text{ m}^2$.

3.6.2. Discusiones

Para el cálculo del área de los intercambiadores de calor, se consideraron diversos supuestos. Entre ellos se encuentra el supuesto de adiabaticidad del equipo. Este supuesto es considerado fuerte ya que, en la realidad, existen pérdidas por disipación de calor hacia el ambiente, lo que subestima dicha transferencia. Además, la calidad y diseño de los

aislantes influirá en la pertinencia de esta simplificación, por lo que debería ser considerado si se quisiera realizar un diseño más detallado de estas operaciones.

Por otra parte, se considera como supuesto en el diseño de los intercambiadores de calor, que la resistencia térmica asociada a la conducción de calor en el intercambiador es despreciable en comparación con la asociada a la convección. Esto subestima el área necesaria para el intercambio de calor. En caso de realizar un estudio más detallado del proceso, es necesario considerar el material del intercambiador, como también su conductividad térmica.

Para el requerimiento energético de la etapa de extracción por solvente, se estudió una posible integración energética con la etapa de lixiviación, la cual corresponde a la única etapa con una temperatura superior que la de la extracción por solvente más una temperatura de aproximación de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, debido a que el calor proveniente del flujo de salida de la etapa de lixiviación ya es entregado en la mezcla de las entradas a la extracción por solvente, este calor ya se encuentra considerado en el balance energético. Así, considerando que el calor disponible proveniente de la etapa de lixiviación ya es entregado, una integración energética es infactible en el proceso.

Dentro de los servicios requeridos para la operación del proceso, el equipo que presenta mayor consumo eléctrico es el molino de martillo, el cual posee un requerimiento de 90 kW , representando un 53% del consumo global de la planta. Esto es cercano a la realidad ya que, en industrias mineras, los mayores consumos eléctricos se encuentran asociados a las etapas de conminución y molienda [128].

Respecto al uso de pellets como combustible, se tiene que éste cumple con los requerimientos energéticos necesarios para elevar la temperatura del flujo de vapor necesario. Además, se tiene que la caldera seleccionada cumple con los requisitos termodinámicos de la operación. En caso de querer evaluar ambientalmente el proyecto, es necesario determinar las emisiones generadas por la quema de pellets y estudiar la posibilidad de utilizar un combustible o fuente de energía con menores emisiones.

Por otra parte, para asegurar la temperatura de operación de cada equipo, es necesario un flujo de agua de $11.333,48\text{ t año}^{-1}$. Para evitar posibles impactos negativos del proyecto, se recomienda el diseño de un método de enfriamiento y recirculación del agua para así no eliminarla del proceso.

Capítulo 4. Resultados y Discusiones de Evaluación Económica

En este capítulo se aborda la evaluación económica del proyecto. Se detallan los costos de inversión, los costos de operación del proceso productivo y los ingresos por ventas de los productos terminados.

4.1. Costos de Inversión (CAPEX)

Los costos de inversión (*Capital Expenditures*, CAPEX), corresponden a los costos requeridos para la instalación del proceso. En esta sección se consideran los costos de los equipos (Tabla 52), su instalación (Tabla 53) y los asociados directa e indirectamente a estos (Tabla 54). A partir de los resultados expuestos en la Tabla 52, Tabla 53 y Tabla 54, se tiene que el CAPEX del proyecto corresponde a un total de 723.619 USD. Se presenta en el Anexo 7.6 la memoria de cálculo de dichos costos.

4.2. Costos Operacionales (OPEX)

Los costos operacionales (*Operational Expenditures*, OPEX), son los costos asociados a la puesta en marcha y operación del proceso productivo. Se consideran tanto costos variables como costos fijos para la determinación del OPEX. En el Anexo 7.7 se presenta la memoria de cálculo de dichos costos.

Dentro de los costos variables se encuentran los costos asociados a las materias primas, insumos del proceso, servicios, mano de obra de operación, supervisión directa, mantenimiento y cargos de laboratorio (Tabla 55). Respecto a los costos fijos, se consideran los costos asociados a la depreciación, impuestos y seguros (Tabla 56). A partir de los resultados expuestos en la Tabla 55 y Tabla 56, se tiene que el OPEX del proyecto alcanza un total de 488.412 USD año⁻¹.

Tabla 52. Costos de adquisición de los equipos del proceso.

Equipo	Costo de adquisición / USD
Molino de martillo	3.335
Secador rotatorio	9.798
Molino de bolas	12.000
Separador magnético	10.700
Criba de vibración rotatoria	1.025
Separador neumático	622
Tanque de lixiviación	4.300
Intercambiador de calor lixiviación	2.160
Mezclador decantador 1	66.188
Caldera	1.000
Intercambiador de calor extracción por solvente	4.441
Mezclador decantador 2	30.927
Intercambiador de calor refinamiento	7.828
Celda de electroobtención 1	3.307
Intercambiador de calor electroobtención de cobalto	822
Celda de electroobtención 2	3.993
Intercambiador de calor electroobtención de níquel	852
Total	147.962

Tabla 53. Costos de instalación de los equipos del proceso.

Equipo	Costo de instalación / USD
Molino de martillo	2.001
Secador rotatorio	5.879
Molino de bolas	7.200
Separador magnético	6.420
Criba de vibración rotatoria	820
Separador neumático	373
Tanque de lixiviación	2.580
Intercambiador de calor lixiviación	1.296
Mezclador decantador 1	39.713
Caldera	600
Intercambiador de calor extracción por solvente	2.664
Mezclador decantador 2	18.556
Intercambiador de calor refinamiento	4.697
Celda de electroobtención 1	1.984
Intercambiador de calor electroobtención de cobalto	493
Celda de electroobtención 2	2.396
Intercambiador de calor electroobtención de níquel	511
Total	98.183

Tabla 54. Costos de inversión directos e indirectos.

Ítem	Costo / USD
Costos directos	
Entrega de equipos	14.796
Instrumentación y control	42.317
Piping	50.455
Sistemas eléctricos	16.276
Infraestructura	47.200
Instalaciones de servicios	89.517
Terreno	11.837
Costos indirectos	
Ingeniería y supervisión	52.083
Costos legales	6.510
Construcción	55.338
Honorarios contratista	30.924
Contingencias	60.221
Total	477.474

Tabla 55. Costos variables del OPEX.

Ítem	Costo / USD
Materias primas	1.263
Insumos	32.854
Servicios	225.753
Mano de obra de operación	32.854
Supervisión directa	8.213
Mantenimiento	72.362
Cargos de laboratorio	6.571
Total	379.869

Tabla 56. Costos fijos del OPEX.

Ítem	Costo / USD
Depreciación	72.362
Impuestos	28.945
Seguros	7.236
Total	108.543

4.3. Ingresos

Los ingresos considerados en el proceso corresponden a los ingresos percibidos por la venta de los productos terminados, es decir, los cátodos de cobalto y de níquel. Se asume un precio de venta equivalente al precio en el que dichos metales se transan en el mercado [10, 11]. Así, se tienen los precios de venta y, con eso, los ingresos del proyecto resumidos en la Tabla 57.

Tabla 57. Ingresos del proyecto por venta de productos.

Producto	Precio / USD t^{-1}	Producción / $t \text{ año}^{-1}$	Ingresos / USD año^{-1}
Níquel	11.965	8,31	99.451
Cobalto	34.750	8,21	285.315
Total	–	–	384.766

4.4. Flujo de caja

El flujo de caja del proyecto fue elaborado considerando los costos e ingresos explicados en las Secciones 4.1, 4.2 y 4.3. Para el flujo de caja, se tomó en cuenta un horizonte de evaluación de 10 años, una tasa de descuento de un 8% [129], impuestos de primera categoría de un 27% y un capital de trabajo igual al costo de funcionamiento de 3 meses [130]. A partir del flujo de caja acumulado del proyecto (Figura 20) y de los resultados presentados en la Tabla 58, se tiene que el proyecto no es rentable económicamente debido a que el VAN calculado es negativo. Se incluye en el Anexo 7.8 el flujo de caja detallado del proyecto.

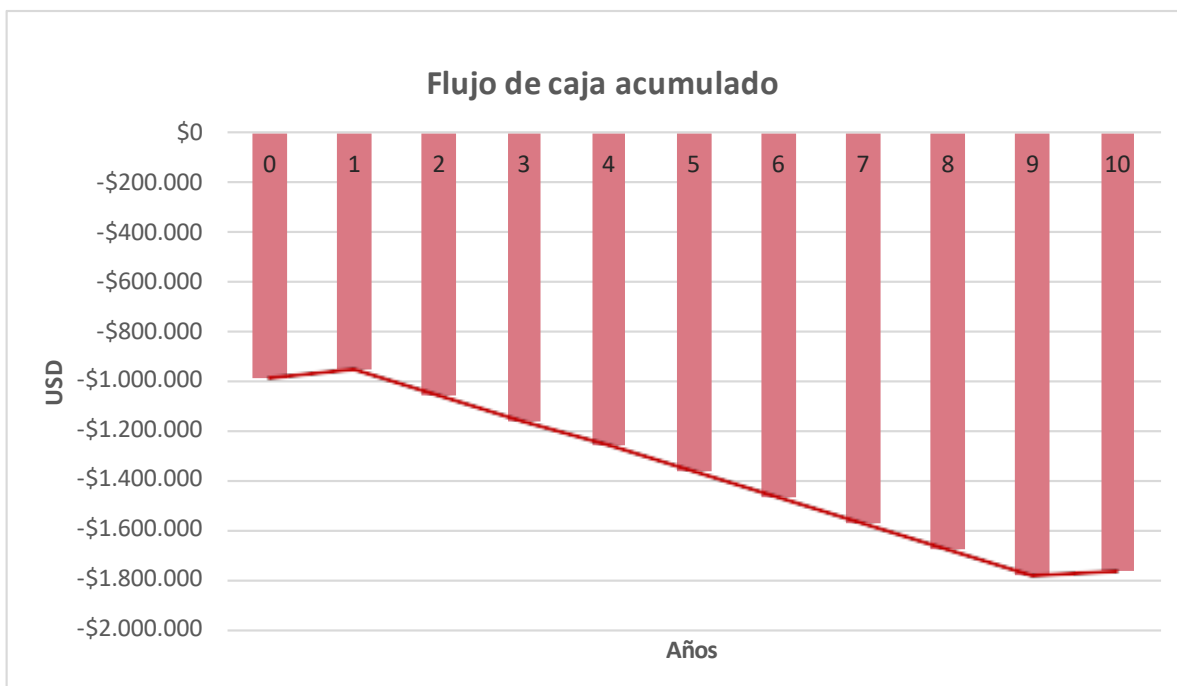


Figura 20. Flujo de caja acumulado.

Tabla 58. Resultados principales de la evaluación económica del proyecto.

Indicador	Valor
VAN	- 1.384.094 USD
Tasa interna de retorno (TIR)	No aplica
Periodo de retorno	No aplica

4.5. Discusiones

Para la determinación de los costos de inversión del proyecto, se utilizaron diversas aproximaciones. La estimación de los costos de adquisición de los equipos se realizó en base a un factor de escalamiento, considerando el costo de algún equipo existente, pero de otras dimensiones. Al utilizar dicha metodología, los costos de los equipos aquí calculados pueden diferir de los reales. Para futuros trabajos se sugiere cotizar directamente con fabricantes para tener un precio realista de los equipos del proceso.

Considerando que los costos de inversión fueron calculados en base a los costos de adquisición de los equipos, una mala estimación de estos últimos genera que el costo de inversión total del proyecto se encuentre mal estimado. Para evitar esto se recomienda, en una futura etapa del proyecto, una estimación de cada ítem del CAPEX de manera separada, sin ser dependiente de los costos de adquisición de los equipos.

Respecto a los gastos operacionales del proceso, tanto los costos de insumo como los de servicios eléctricos fueron calculados en base al precio actual de cada uno de los ítems en Chile por lo que, para una primera evaluación del proyecto, se considera que su estimación es cercana a la realidad. Sin embargo, el precio de las materias primas es estimado en base a los ingresos anuales de la empresa *Umicore* (ver Anexo 7.7). Asumiendo que las instituciones recolectoras de residuos electrónicos de la RM incurren en un costo al enviar las LIBs al extranjero, el precio asociado a las baterías podría encontrarse sobreestimado. Para una futura evaluación económica del proyecto, se recomienda una negociación con dichas instituciones y así tener un valor más cercano a la realidad.

Los demás ítems del OPEX fueron determinados en base a los costos de los insumos del proceso. Una mala estimación de los costos asociados a los insumos generaría que el OPEX se aleje de la realidad. Para evitar esto, se recomienda en una futura etapa del proyecto una estimación de cada ítem del OPEX de manera separada, sin ser dependiente de los los costos de los insumos del proceso.

Para la estimación de los ingresos del proyecto, se consideran los precios a los que se transan el níquel y el cobalto en el mercado de metales. Sin embargo, para poder obtener dicha utilidad, es necesario contar con un comprador de los productos terminados. Se recomienda, entonces, un análisis del mercado local para así definir el modelo de negocios del proyecto, en conjunto con potenciales cliente.

Finalmente, si se considera una capacidad de procesamiento de LIBs igual a la de la empresa *Umicore*, el VAN del proyecto alcanza los 109.236.907 USD, con una TIR de 356% y un periodo de retorno de 1 año. Esto sugiere que una planta de reciclaje de LIBs en Chile, que además reciba baterías provenientes de otros países de Sudamérica, puede ser rentable económicamente.

Capítulo 5. Conclusiones

A partir del presente trabajo de título, se concluye el diseño y la evaluación técnica y económica de un proceso de reciclaje de baterías de ion – litio en la Región Metropolitana de Chile. Se diseñó una planta que procesa 143 t año^{-1} de LIBs para producir $8,31 \text{ t año}^{-1}$ de cátodos de níquel y $8,21 \text{ t año}^{-1}$ de cátodos de cobalto.

5.1. Caso base

Respecto al caso base del proyecto, se concluye que el flujo determinado presenta una alta variabilidad, tanto por la factibilidad de acopiar todas las baterías en la RM, como por el aumento del uso de este tipo de baterías y las políticas públicas asociadas a su tratamiento. Debido a esto, es necesario que el proceso permita cierta flexibilidad respecto al flujo de baterías que ingresa, de manera que un aumento o una disminución de este no represente grandes pérdidas económicas para el proyecto. Para otorgar dicha flexibilidad al proceso, se sugiere que la operación sea por lotes, y no en continuo.

5.2. Evaluación Técnica

En cuanto a la evaluación técnica, se cumplieron con los objetivos planteados: se seleccionaron las etapas y equipos para el proceso en estudio, se realizaron los balances de masa y de energía del proceso, y se dimensionaron los equipos. Esto permitió determinar que el proyecto es técnicamente factible, debido a que existen los estudios necesarios para el tratamiento de LIBs, al igual que el equipamiento necesario para llevar a cabo las operaciones del proceso.

A partir del balance de masa del proceso, se tiene que el proyecto es capaz de recuperar un 95% del cobalto y níquel presentes en las LIBs, obteniendo productos de alto valor comercial. Sin embargo, este valor se encuentra sujeto a las eficiencias de cada uno de los equipos presentes, por lo que existe cierta variabilidad en su determinación.

Respecto al dimensionamiento de los equipos, se obtuvieron sus tamaños, seleccionándolos a partir de catálogos y en base a ecuaciones de diseño. Respecto a este último método, debido a la existencia de aproximaciones en las ecuaciones empíricas y en los métodos gráficos, los tamaños de los equipos se pueden encontrar subestimados, por lo que el factor de seguridad considerado permite resolver esta incertidumbre en cierto grado.

Comparando las dimensiones obtenidas con equipos en procesos similares, se obtiene que el equipo que presenta una mayor diferencia con equipos en procesos similares corresponde al secador rotatorio. Esta diferencia se debe al bajo flujo de entrada que posee el equipo en este proceso. Se propone para una futura evaluación del proyecto considerar una modalidad de operación semicontinua, de tal manera de acumular un flujo que permita obtener dimensiones para el secador semejantes a las encontradas por catálogo.

Por otra parte, para el dimensionamiento del tanque de lixiviación existe incertidumbre respecto al orden de la reacción. Para una futura evaluación técnica del proyecto, se recomienda un estudio detallado de la cinética en esta etapa, con el fin de estimar de manera certera las dimensiones que debe poseer el equipo.

Del balance de energía del proceso, se concluye que una integración energética entre las etapas de lixiviación y extracción por solvente es infactible. Esto se debe a que el calor proveniente del flujo de salida de la etapa de lixiviación ya es entregado mediante la mezcla de las corrientes de entrada a la extracción por solvente. Por otra parte, se concluye que es necesario un flujo de $11.333,48 \text{ t año}^{-1}$ de agua de enfriamiento. Para evitar posibles impactos negativos del proyecto, se recomienda el diseño de un método de enfriamiento y recirculación del agua para así no eliminarla del proceso.

Respecto al requerimiento energético de la planta, se concluye un consumo eléctrico por parte de los equipos de 171 kW . De este valor, un 53% corresponde al consumo eléctrico del molino de martillo, lo cual se condice con la realidad, donde, en proceso mineros, el mayor consumo eléctrico está asociado a las etapas de reducción de tamaño.

Para una evaluación técnica más acabada del proceso, se sugiere en un futuro estudiar la posibilidad de valorizar económicamente algunas de las salidas del proceso. Los plásticos y metales ferrosos, por ejemplo, pueden ser aprovechados por industrias chilenas como las cementeras.

5.3. Evaluación Económica

En cuanto a la evaluación económica del proyecto, se cumplieron con los objetivos planteados: se determinaron los costos de inversión y de operación del proyecto, y se estimaron los ingresos por venta de productos. A partir de dichos cálculos, se logró elaborar el flujo de caja del proyecto y determinar su VAN. Considerando que el VAN del proyecto es negativo, se tiene que es infactible económicamente en las condiciones estudiadas.

A partir de la estimación de costos, se obtuvo que para la puesta en marcha del proyecto es necesaria una inversión de 723.619 *USD*. De este valor, el ítem de mayor peso corresponde a los costos directos del CAPEX, con un 38%.

Por otra parte, se concluye que el costo operacional del proyecto es de 488.412 *USD año⁻¹*, donde el ítem de mayor valor corresponde a los servicios del proceso, representando un 46% del total del OPEX.

Respecto a los ingresos del proyecto, se obtuvo una estimación de 384.766 *USD año⁻¹* por la venta de productos terminados. Considerando que los ingresos son menores que los gastos operacionales, y que el VAN del proyecto es negativo, se concluye la infactibilidad económica del proyecto. Sin embargo, al aumentar el flujo de LIBs procesadas, es posible revertir esta situación. Así, se sugiere para un futuro el estudio de un proceso que considere LIBs en desuso provenientes de otros países de Sudamérica.

En caso de querer continuar con la evaluación económica del proyecto, se recomienda realizar un estudio más acabado del CAPEX y el OPEX, y no estimar ciertos costos en base a porcentajes de otros. Se recomienda también realizar un estudio del mercado local para así definir el modelo de negocios del proyecto.

Finalmente, para garantizar la ejecución de un proyecto responsable con todos los agentes involucrados, es necesario someter el proyecto a herramientas de evaluación ambiental, como puede ser realizar un análisis de ciclo de vida del proceso, como también a herramientas de evaluación social, como lo es el VAN social.

Capítulo 6. Bibliografía

- [1] UNFCCC y UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. 2015. ADOPTION OF THE PARIS AGREEMENT: Proposal by the President to the United Nations Framework Convention on Climate Change [en línea]. 21932(December): 32. ISSN 10990836. 10.1002/bse.1835
- [2] REN21. 2018. Renewables 2018 global status report [en línea]. 325 p. ISBN 9783981891133. 978-3-9818911-3-3
- [3] ROTHERMEL, Sergej, WINTER, Martin y NOWAK, Sascha. Background. En: Recycling of Lithium-Ion Batteries [en línea]. 2018, p. 1–31. ISBN 9783319705712. 10.1002/9781118991978.hces221
- [4] (NPE), Nationale Plattform Elektromobilität. 2014. Fortschrittsbericht Bilanz der Marktvorbereitung. : 76.
- [5] DIEKMANN, Jan, STEFFEN, Sander, SELLIN, Guido, PETERMANN, Matthias y KWADÉ, Arno. Crushing of Battery Modules and Cells. En: Recycling of Lithium-Ion Batteries. 2018, p. 127–138.
- [6] XU, Kang. 2004. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. Chemical Reviews [en línea]. 104(10): 4303–4417. ISSN 00092665. 10.1021/cr030203g
- [7] PISTOIA, Gianfranco. 2014. Lithium-Ion Batteries Advances and Applications [en línea]. iii p. ISBN 978-0-444-59513-3. 10.1016/B978-0-444-59513-3.01001-3
- [8] PAVONI, F. 2012. The Lithium-Ion Battery Value.
- [9] MURALIGANTH, Arumugam y MANTHIRAM, Theivanayagam. Lithium Intercalation Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. En: Handbook of Battery Materials: Second Edition [en línea]. 2011, p. 341–375. ISBN 9783527326952. 10.1002/9783527637188
- [10] London Metal Exchange: LME Cobalt [en línea]. <<https://www.lme.com/Metals/Minor-metals/Cobalt#tabIndex=0>> [consulta: 20 agosto 2018].
- [11] London Metal Exchange: LME Nickel [en línea]. <<https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/Nickel#tabIndex=0>> [consulta: 20 agosto 2018].
- [12] SONOC, Alexandru y JESWIET, Jack. 2014. A review of lithium supply and demand and a preliminary investigation of a room temperature method to recycle lithium ion batteries to recover lithium and other materials. Procedia CIRP [en línea]. 15: 289–

293. ISSN 22128271. 10.1016/j.procir.2014.06.006

- [13] UMICORE. 2017. Umicore: Delivering on our Strategy. (January): 1–12.
- [14] CHERET, Daniel y SANTEN, Sven. Battery recycling [en línea]. 7169206. 2007. United States. 10.1016/j.(73)
- [15] BORELL, Michael. sin fecha. Rönnskär Smelter – smelter Bolidens Rönnskär Smelter in 1930.
- [16] JOHNSON, Paul. Retrieval Technologies & Kinsburky Brothers. 2017
- [17] SANTIAGO RECICLA. Catalogo de empresas de valorización de residuos región metropolitana de santiago. 2018.
- [18] BALDÉ, C.P., FORTI, V., GRAY, V., KUEHR, R. y STEGMANN, P. 2017. The Global E-waste Monitor – 2017 [en línea]. 1–116 p. ISBN 9789280890532. <<http://collections.unu.edu/view/UNU:6341>>
- [19] MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE (MMA). Tercer Reporte del Estado del Medio Ambiente [en línea]. 2017. <<http://sinia.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2017/09/REMA-2017.pdf>>
- [20] MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE (MMA). Ley 20.920: Establece marco para la gestión de residuos, la responsabilidad extendida del productor y fomento al reciclaje [en línea]. 2016. <<https://www.leychile.cl/N?i=1090894&f=2016-06-01&p=>>
- [21] XU, Jinqiu, THOMAS, H. R., FRANCIS, Rob W., LUM, Ken R., WANG, Jingwei y LIANG, Bo. 2008. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. Journal of Power Sources [en línea]. 177(2): 512–527. ISSN 03787753. 10.1016/j.jpowsour.2007.11.074
- [22] DIEKMANN, Jan, ROTHERMEL, Sergej, NOWAK, Sascha y KWADE, Arno. The LithoRec Process. En: Recycling of Lithium-Ion Batteries. 2018, p. 33–38.
- [23] SHIN, Shun Myung, KIM, Nak Hyoung, SOHN, Jeong Soo, YANG, Dong Hyo y KIM, Young Han. 2005. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. Hydrometallurgy [en línea]. 79(3–4): 172–181. ISSN 0304386X. 10.1016/j.hydromet.2005.06.004
- [24] SVOBODA, J. 1994. The Effect of Magnetic Field Strength on the Efficiency of Magnetic Separation. Minerals Engineering. 7(5): 747–757.
- [25] DIEKMANN, Jan, HANISCH, Christian, FROBÖSE, Linus, SCHÄLICHE, Gerrit, LOELLHOEFFEL, Thomas, FÖLSTER, Anne-Sophie y KWADE, Arno. 2017. Ecological Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles with Focus on Mechanical

- Processes. Journal of The Electrochemical Society [en línea]. 164(1): A6184–A6191. ISSN 0013-4651. 10.1149/2.0271701jes
- [26] ESWARAI AH, C., KAVITHA, T., VIDYASAGAR, S. y NARAYANAN, S. S. 2008. Classification of metals and plastics from printed circuit boards (PCB) using air classifier. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification [en línea]. 47(4): 565–576. ISSN 02552701. 10.1016/j.cep.2006.11.010
- [27] LEE, Churl Kyoung y RHEE, Kang In. 2002. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. Journal of Power Sources [en línea]. 109(1): 17–21. ISSN 03787753. 10.1016/S0378-7753(02)00037-X
- [28] STEHMANN, Friederike, BRADTMÖLLER, Christian y SCHOLL, Stephan. Separation of the Electrolyte - Thermal Drying. En: Recycling of Lithium-Ion Batteries. 2018, p. 139–153.
- [29] ZHANG, Pingwei, YOKOYAMA, Toshiro, ITABASHI, Osamu, SUZUKI, Toshishige M. y INOUE, Katsutoshi. 1998. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. Hydrometallurgy [en línea]. 47(1): 259–271. ISSN 03787753. 10.1016/S0378-7753(99)00067-1
- [30] LEE, Churl Kyoung y RHEE, Kang In. 2003. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes. Hydrometallurgy [en línea]. 68(1–3): 5–10. ISSN 0304386X. 10.1016/S0304-386X(02)00167-6
- [31] CHEN, Wei-Sheng y HO, Hsing-Jung. 2018. Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods. Metals [en línea]. 8(5): 321. 10.3390/met8050321
- [32] KIKUYA, Kazuhiko, UEDA, Masami y YAMAMOTO, Hiroshi. Cathode Materials: LiNiO₂ and Related Compounds. En: Lithium-Ion Batteries [en línea]. New York, NY. Springer Science+Business Media, 2009, p. 315–321. ISBN 978-0-387-34444-7. 10.1007/978-0-387-34445-4
- [33] NUMATA, Koichi. Manganese-Containing Cathode-Active Materials for Lithium-Ion Batteries. En: Lithium-Ion Batteries [en línea]. New York, NY. Springer Science+Business Media, 2009, p. 323–328. ISBN 978-0-387-34444-7. 10.1007/978-0-387-34445-4
- [34] MANTUANO, Danuza Pereira, DORELLA, Germano, ELIAS, R. C A y MANSUR, Marcelo Borges. 2006. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. Journal of Power Sources [en línea]. 159(2): 1510–1518. ISSN 03787753. 10.1016/j.jpowsour.2005.12.056
- [35] TSAKIRIDIS, P. E. y AGATZINI-LEONARDOU, S. 2004. Process for the recovery of cobalt

and nickel in the presence of magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302. *Minerals Engineering* [en línea]. 17(7–8): 913–923. ISSN 08926875. 10.1016/j.mineng.2004.03.010

- [36] CONTESTABILE, M., PANERO, S. y SCROSATI, B. 2001. Laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. *Journal of Power Sources* [en línea]. 92(1–2): 65–69. ISSN 03787753. 10.1016/S0378-7753(00)00523-1
- [37] BERTUOL, D. A., AMADO, F. D.R., VEIT, H., FERREIRA, J. Z. y BERNARDES, A. M. 2012. Recovery of Nickel and Cobalt from Spent NiMH Batteries by Electrowinning. *Chemical Engineering and Technology* [en línea]. 35(12): 2084–2092. ISSN 09307516. 10.1002/ceat.201200283
- [38] LUPI, Carla y PASQUALI, Mauro. 2003. Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries. *Minerals Engineering* [en línea]. 16(6): 537–542. ISSN 08926875. 10.1016/S0892-6875(03)00080-3
- [39] SHARMA, I. G., ALEX, Pamela, BIDAYE, A. C. y SURI, A. K. 2005. Electrowinning of cobalt from sulphate solutions. *Hydrometallurgy* [en línea]. 80(1–2): 132–138. ISSN 0304386X. 10.1016/j.hydromet.2005.08.003
- [40] DIARIO FINANCIERO. ¿Cuántos autos eléctricos se han vendido en Chile? - Diario Financiero [en línea]. <<https://www.df.cl/noticias/empresas/industria/cuantos-autos-electricos-se-han-vendido-en-chile/2019-03-08/153447.html>> [consulta: 11 abril 2019].
- [41] Celulares en Chile se acercan a los 27 millones [en línea]. <<https://www.latercera.com/entretencion/noticia/celulares-chile-se-acercan-los-27-millones/63290/>> [consulta: 9 marzo 2019].
- [42] CHILENTER. Celulares en desuso son enviados por Chilenter a Japón para su reciclaje [en línea]. <<http://www.chilenter.com/celulares-en-desuso-son-enviados-por-chilenter-a-japon-para-su-reciclaje/>> [consulta: 28 octubre 2018].
- [43] EMOL. 2015. ¿Qué hacer con la basura electrónica? La importancia de reutilizar los aparatos tecnológicos | Emol.com [en línea]. [consulta: 28 octubre 2018]. <<https://www.emol.com/noticias/tecnologia/2015/01/16/699503/que-hacer-con-la-basura-electronica-la-importancia-de-reutilizar-los-desechos-tecnologicos.html>>
- [44] ¿Cuál es el peso ideal de un smartphone actual? Lo analizamos [en línea]. <<https://www.muycomputer.com/2018/03/04/peso-ideal-smartphone-actual/>> [consulta: 9 marzo 2019].
- [45] TANSKANEN, Pia. 2013. Management and recycling of electronic waste. *Acta Materialia* [en línea]. 61(3): 1001–1011. ISSN 13596454. 10.1016/j.actamat.2012.11.005

- [46] Los más vendidos - Portatilchile [en línea]. <<https://portatilchile.com/mas-vendidos>> [consulta: 11 abril 2019].
- [47] HP Oa04 740715-001 F3B94Aa 4 Cell Li-Ion Battery - Buy HP Oa04 740715-001 F3B94Aa 4 Cell Li-Ion Battery Online at Low Price in India - Amazon.in [en línea]. <<https://www.amazon.in/HP-740715-001-F3B94Aa-Li-Ion-Battery/dp/B01C89VKKO>> [consulta: 9 marzo 2019].
- [48] Dell 40 WHr 4-Cell Lithium-Ion Battery | Dell United States [en línea]. <<https://www.dell.com/en-us/work/shop/dell-40-whr-4-cell-lithium-ion-battery/apd/312-1387/pc-accessories>> [consulta: 28 octubre 2018].
- [49] Cuántos computadores se vendieron en el mundo para el año 2017 [en línea]. <<https://www.dinero.com/empresas/articulo/cuantos-computadores-se-vendieron-en-el-mundo-para-el-ano-2017/254069>> [consulta: 9 marzo 2019].
- [50] CHILENTER. Cuenta Pública 2016. 2016.
- [51] UMICORE. Umicore - Our recycling process [en línea]. <<https://csm.umicore.com/en/recycling/battery-recycling/our-recycling-process>> [consulta: 21 mayo 2019].
- [52] SKS MINING GROUP. Hammer Crusher [en línea]. <<https://www.jwkunstatelier.nl/products/hammer-crusher.html>> [consulta: 13 mayo 2019].
- [53] MCCABE, Warren L., SMITH, Julian C. y HARRIOTT, Peter. Secado de sólidos. En: Operaciones unitarias en ingeniería química. 7ª ed. 2007, p. 833–874.
- [54] SKS MINING GROUP. Ball Mill [en línea]. <<https://www.jwkunstatelier.nl/products/ball-mill.html>> [consulta: 11 mayo 2019].
- [55] Separador magnético autolimpiable de banda DND-AC [en línea]. <<https://www.sollau.com/katalog/es-i10-separador-magnetico-autolimpiable-de-banda-dnd-ac.html>> [consulta: 26 agosto 2018].
- [56] SIEHE INDUSTRY. Criba de Vibración Rotatoria [en línea]. <<http://sieheindustry.com/es/products/detail-powder/VibrationSieve/CribadeVibracinRotatoria.html>> [consulta: 12 mayo 2019].
- [57] GENCK, Wayne J., DICKEY, David S., BACZEK, Frank A., BEDELL, Daniel C., BROWN, Kent, CHEN, Wu, ELLIS, Daniel E., HARRIOTT, Peter, LAROS, Tim J., LI, Wenping, MCGILLICUDDY, James K. y MCNULTY, Terence P. Liquid-Solid Operations and Equipment. En: Don W. GREEN y Robert H. PERRY, eds. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8ª ed. McGraw Hill, 2008.

- [58] AIM. Pneumatic Separator | American International Manufacturing Co. - Woodland, CA [en línea]. <http://www.aimfab.com/?page_id=272> [consulta: 13 mayo 2019].
- [59] PUBCHEM. Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid | C16H35O2P - PubChem [en línea]. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/83411-71-6#section=Chemical-and-Physical-Properties>> [consulta: 24 abril 2019].
- [60] PARHI, P. K., PANIGRAHI, S., SARANGI, K. y NATHSARMA, K. C. 2008. Separation of cobalt and nickel from ammoniacal sulphate solution using Cyanex 272. Separation and Purification Technology [en línea]. 59(3): 310–317. ISSN 13835866. 10.1016/j.seppur.2007.07.026
- [61] MISHRA, K. G., SINGH, P. y MUIR, D. M. 2002. Electrowinning of cobalt from sulphate solutions contaminated with organic impurities. Hydrometallurgy. 65: 97–102.
- [62] MINERÍA CHILENA. Cobalto: ¿Por qué hay empresas en busca de este mineral? 2018 [en línea]. <<http://www.mch.cl/reportajes/cobalto-empresas-busca-este-mineral/#>> [consulta: 26 octubre 2019].
- [63] PETERS, Max, TIMMERHAUS, Klaus, WEST, Ronald y PETERS, Max. 2003. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 988 p. ISBN 0072392665.
- [64] LINDE. Inerting in the chemical industry. sin fecha.
- [65] CROWL, D, BRITTON, L, FRANK, W, GROSSEL, S, HENDERSHOT, D, HIGH, W, JOHNSON, R, KLETZ, T, LEUNG, J, MOORE, D, ORMSBY, R, OWENS, J y PRUGH, R. Process Safety. En: Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8ª ed. 2008.
- [66] SIGMA-ALDRICH. Product Specification - LiPF6 [en línea]. <https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/20/201146/201146-BULK_____ALDRICH__.pdf> [consulta: 15 abril 2019].
- [67] SIGMA-ALDRICH. Product Specification - Ethylene carbonate [en línea]. <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/e26258?lang=es®ion=CL>>.
- [68] SIGMA-ALDRICH. Product Specification - Propylene Carbonate [en línea]. <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/310328?lang=es®ion=CL>> .
- [69] SIGMA-ALDRICH. Product Specification - Dimethyl Carbonate [en línea]. <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/517127?lang=es®ion=CL>> .
- [70] SIGMA-ALDRICH. Product Specification - Diethyl Carbonate [en línea]. <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d91551?lang=es®ion=CL>> .

CL>.

- [71] SIGMA-ALDRICH. Product Specification - Ethyl Methyl Carbonate [en línea]. <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/754935?lang=es®ion=CL>>.
- [72] POCO GRAPHITE. PROPERTIES AND CHARACTERISTICS OF GRAPHITE [en línea]. 2015. [consulta: 15 abril 2019]. <<http://poco.com/Portals/0/Literature/Semiconductor/IND-109441-0115.pdf>>
- [73] CHENG, Eric Jianfeng, HONG, Kicheol, TAYLOR, Nathan John, CHOE, Heeman, WOLFENSTINE, Jeff y SAKAMOTO, Jeff. 2017. Mechanical and physical properties of LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ (NMC). Journal of the European Ceramic Society [en línea]. 37(9): 3213–3217. ISSN 09552219. 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.048
- [74] PATNAIK, Pradyot. 2003. Handbook of Inorganic Chemicals [en línea]. 1–1125 p. ISBN 0070494398. <[ftp://pvictor.homeftp.net/public/Sci_Library/ChemLibrary/Handbooks/Patnaik P. Handbook of inorganic chemicals \(MGH, 2003\)\(T\)\(1125s\).pdf](ftp://pvictor.homeftp.net/public/Sci_Library/ChemLibrary/Handbooks/Patnaik_P.Handbook_of_inorganic_chemicals_(MGH,2003)(T)(1125s).pdf)>
- [75] SIGMA-ALDRICH. Product Specification - Polyethylene [en línea]. <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/332119?lang=es®ion=CL>>.
- [76] SIGMA-ALDRICH. Product Specification - Polypropylene [en línea]. <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/427888?lang=es®ion=CL>>.
- [77] PERRY, Robert H. y GREEN, Don W. 2008. Perry's Chemical Engineers' Handbook [en línea]. 2400 p. ISBN 9788578110796. 10.1017/CBO9781107415324.004
- [78] BERGER, Lev I., FRENKEL, Michael, KOH, Carolyn A., BRADLEY, Peter E., FUHR, Jeffrey R., KOPPENOL, Willem H. y BRUNO, Thomas J. 2014. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 1–2000 p. ISBN 9781482208689.
- [79] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. 1,3-Dioxolan-2-one [en línea]. <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C96491&Mask=4#ref-3>> [consulta: 14 mayo 2019].
- [80] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Propylene Carbonate [en línea]. <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108327&Mask=4#Thermo-Phase>> [consulta: 14 mayo 2019].
- [81] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Carbonic acid, dimethyl ester [en línea]. <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C616386&Mask=4#Thermo-Phase>>

[consulta: 14 mayo 2019].

- [82] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Diethyl carbonate [en línea]. <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C105588&Mask=4#Thermo-Phase>> [consulta: 14 mayo 2019].
- [83] Ethyl methyl carbonate supplier | CasNO.623-53-0 [en línea]. <<https://www.lookchem.com/Ethyl-methyl-carbonate/>> [consulta: 14 mayo 2019].
- [84] CHEMEO. Chemical Properties of Carbonic acid, dimethyl ester (CAS 616-38-6) [en línea]. <[https://www.chemeo.com/cid/32-123-9/Carbonic acid%2C dimethyl ester](https://www.chemeo.com/cid/32-123-9/Carbonic%20acid%2C%20dimethyl%20ester)> [consulta: 14 mayo 2019].
- [85] CHEMEO. Chemical Properties of Carbonic acid, ethyl-, methyl ester (CAS 623-53-0) [en línea]. <[https://www.chemeo.com/cid/80-736-6/Carbonic acid%2C ethyl-%2C methyl ester](https://www.chemeo.com/cid/80-736-6/Carbonic%20acid%2C%20ethyl-%2C%20methyl%20ester)> [consulta: 14 mayo 2019].
- [86] GAVRICHEV, K. S., SHARPATAYA, G. A., GOLUSHINA, L. N., PLAKHOTNIK, V. N. y GONCHAROVA, I. V. 2002. Teploemkost' i termodinamicheskie funktsii LiPF6. Zhurnal Neorganicheskoy Khimii. 47(7): 1048–1051.
- [87] WAGMAN, Donald D., EVANS, William H., PARKER, Vivian B., SCHUMM, Richard H., HALOW, Iva, BAILEY, Sylvia M., CHURNEY, Kenneth L. y NUTTALL, Ralph L. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. 1982. ISBN 0883184176
- [88] MALEKI, Hossein. 2002. Thermal Properties of Lithium-Ion Battery and Components. Journal of The Electrochemical Society [en línea]. 146(3): 947. ISSN 00134651. 10.1149/1.1391704
- [89] GAUR, Umesh y WUNDERLICH, Bernhard. 1981. Heat Capacity and Other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules. II. Polyethylene. Journal of Physical and Chemical Reference Data. 10(1): 119–152.
- [90] GAUR, Umesh y WUNDERLICH, Bernhard. 1981. Heat Capacity and Other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules. IV. Polypropylene. Journal of Physical and Chemical Reference Data. 10(4): 1051–1064.
- [91] POLING, Bruce E., THOMSON, George H., FRIEND, Daniel G., ROWLEY, Richard L. y WILDING, W. Vincent. Physical and Chemical Data. En: Perry's Chemical Engineers' Handbook. 2008.
- [92] ERIEZ. EDDY CURRENT SEPARATORS Principle and Practice. sin fecha.
- [93] SHAMILI, S. R., NATARAJAN, C. y KARTHIKEYAN, J. 2017. An Overview of Electronic Waste as Aggregate in Concrete. International Journal of Structural and Construction Engineering. 11(10): 1444–1448.

- [94] DIEKMANN, Jan, STEFFEN, Sander, SELLIN, Guido y KWADE, Arno. Material Separation. En: Christoph HERRMANN y Sami KARA, eds. Recycling of Lithium-Ion Batteries. Springer International Publishing, 2018, p. 207–217.
- [95] TILTON, James N. Fluid and Particle Dynamics. En: Perry's Chemical Engineers' Handbook. 2008.
- [96] KOBOLD. Sensor de velocidad del aire [en línea]. <<https://kobold.com/uploads/files/kah-es-caudal.pdf>> 2017 [consulta: 16 abril 2019].
- [97] ANTONIJEVIĆ, M.M., DIMITRIJEVIĆ, M. y JANKOVIĆ, Z. 1996. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. Hydrometallurgy. 46: 71–83.
- [98] LEVENSPIEL, Octave. Fluid - Particle Reactions: Kinetics. En: Chemical Reaction Engineering. 3ª ed. 1999, p. 566–588.
- [99] 911 METALURGIST. Copper Solvent Extraction Training Key Facts About Copper Solvent Extraction [en línea]. <<https://www.911metallurgist.com/blog/wp-content/uploads/2016/05/Copper-SX-Training-Solvent-Extraction.pdf>>.
- [100] TRADING ECONOMICS. Commodities Prices - Spot - Futures [en línea]. <<https://tradingeconomics.com/commodities>> [consulta: 23 mayo 2019].
- [101] OLUSHOLA, S. Ayanda, FOLAHAN, A Adekola, ALAFARA, A Baba, BHEKUMUSA, J Ximba y OLALEKAN, S Fatoki. 2016. Application of Cyanex extractant in Cobalt/Nickel separation process by solvent extraction. International Journal of Physical Sciences [en línea]. 8(3): 89–97. 10.5897/ijps12.135
- [102] INDIAMART. Cobalt Alloys at Best Price in India [en línea]. <<https://dir.indiamart.com/impcat/cobalt-alloys.html>> [consulta: 23 mayo 2019].
- [103] DEVI, N. B., NATHSARMA, K. C. y CHAKRAVORTTY, V. 2000. Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. Hydrometallurgy [en línea]. 54(2): 117–131. ISSN 0304386X. 10.1016/S0304-386X(99)00054-7
- [104] GANDHI, M. N., DEORKAR, N. V. y KHOPKAR, S. M. 1993. Solvent extraction separation of cobalt(II) from nickel and other metals with cyanex 272. Talanta [en línea]. 40(10): 1535–1539. ISSN 00399140. 10.1016/0039-9140(93)80365-X
- [105] 911 METALURGIST. Nickel & Cobalt Electrowinning [en línea]. <<https://www.911metallurgist.com/electrowinning-nickel-cobalt/>> [consulta: 30 abril 2019].
- [106] HARTMAN, H y MUTMANSKY, J. 2002. Introductory Mining Engineering. 2ª ed. New

York, NY. John Wiley & Sons. ISBN 978-0-471-34851-1.

- [107] ALIBABA. Mining Rotary Drum Dryer Machine / Tailings Drying Equipment [en línea]. <https://www.alibaba.com/product-detail/mining-rotary-drum-dryer-machine-tailings_60769465606.html?spm=a2700.7724838.2017115.97.4ecd76cfvp5vKl> [consulta: 20 mayo 2019].
- [108] The force produced by a magnetic field [en línea]. <<http://info.ee.surrey.ac.uk/Workshop/advice/coils/force.html>> [consulta: 26 agosto 2018].
- [109] ALIBABA. Auto Cleaning Iron Removing Permanent Magnetic Separator For Conveyor Belt [en línea]. <https://www.alibaba.com/product-detail/Auto-Cleaning-Iron-Removing-Permanent-Magnetic_60332006931.html?spm=a2700.7724838.2017115.76.2ff450fbZ0mRA6> [consulta: 20 mayo 2019].
- [110] AGGFLOW. Selection of Screen Size and Type [en línea]. sin fecha. [consulta: 11 mayo 2019]. <[http://www.aggflow.com/help/es/Content/VSMA screen calc method.pdf](http://www.aggflow.com/help/es/Content/VSMA%20screen%20calc%20method.pdf)>
- [111] SIGMA-ALDRICH. Particle Size Conversion Table [en línea]. <<https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/stockroom-reagents/learning-center/technical-library/particle-size-conversion.html>> [consulta: 12 mayo 2019].
- [112] GHARABAGHI, Mahdi, IRANNAJAD, Mehdi y AZADMEHR, Amir Reza. 2013. Leaching kinetics of nickel extraction from hazardous waste by sulphuric acid and optimization dissolution conditions. *Chemical Engineering Research and Design* [en línea]. 91(2): 325–331. ISSN 02638762. 10.1016/j.cherd.2012.11.016
- [113] RICHARDSON, J. F., HARKER, J. H. y BACKHURST, J. R. Leaching. En: Coulson and Richardson's Chemical Engineering Vol. 2. Fifth. 2002, p. 502–541.
- [114] RICHARDSON, J. F., HARKER, J. H. y BACKHURST, J. R. Liquid-Liquid Extraction. En: Coulson and Richardson's Chemical Engineering Vol. 2. Fifth. 2002, p. 721–770.
- [115] FLETT, Douglas S. 2005. Solvent extraction in hydrometallurgy: The role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry* [en línea]. 690(10): 2426–2438. ISSN 0022328X. 10.1016/j.jorganchem.2004.11.037
- [116] LINDELL, E., JÄÄSKELÄINEN, E., PAATERO, E. y NYMAN, B. 2000. Effect of reversed micelles in Co/Ni separation by Cyanex 272. *Hydrometallurgy*. 56(3): 337–357.
- [117] PAVON, Sandra, KUTUCU, Merve, COLL, M. Teresa, FORTUNY, Agustin y SASTRE, Ana M. 2018. Comparison of Cyanex 272 and Cyanex 572 for the separation of Neodymium from a Nd/Tb/Dy mixture by pertraction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* [en línea]. 93(8): 2152–2159. ISSN 10974660.

10.1002/jctb.5458

- [118] ALIBABA. The Most Popular Copper Mixer Settler In The World [en línea]. <https://www.alibaba.com/product-detail/The-most-popular-copper-mixer-settler_60793833265.html?spm=a2700.7724838.2017115.1.7f2f6f9aFMYXza> [consulta: 20 mayo 2019].
- [119] LEIB, Tiberiu M. y PEREIRA, Carmo J. Reaction Kinetics. En: Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8ª ed. 2008, p. 7-1-7–39.
- [120] CIFUENTES, L. IV Electro obtención. 2016
- [121] SCHLESINGER, Mark E., KING, Matthew J., SOLE, Kathryn C. y DAVENPORT, William G. Electrowinning. En: Extractive Metallurgy of Copper. 5ª ed. Elsevier Ltd, 2011, p. 349–372. ISBN 978-0-08-096789-9.
- [122] ALIBABA. 10000 Litre Continous Stirred Stainless Steel Reactor [en línea]. <https://www.alibaba.com/product-detail/10000-litre-continous-stirred-stainless-steel_60310158183.html?spm=a2700.themePage.offer-list.3.7ecd233dk2NSfM> [consulta: 20 mayo 2019].
- [123] WANG, Miaojun y NAVROTSKY, Alexandra. 2004. Enthalpy of formation of LiNiO₂, LiCoO₂ and their solid solution, LiNi_{1-x}CoxO₂. Solid State Ionics [en línea]. 166(1–2): 167–173. ISSN 01672738. 10.1016/j.ssi.2003.11.004
- [124] MCCABE, Warren L., SMITH, Julian C. y HARRIOTT, Peter. Fundamentos del flujo de calor en fluidos. En: Operaciones unitarias en ingeniería química. 7ª ed. 2007, p. 341–362.
- [125] Biomass Pellet Fuel Vertical Steam Boilers Heating Boiler - LVTAN LSH 1.0-0.7-T [en línea]. <https://www.alibaba.com/product-detail/Biomass-pellet-fuel-vertical-steam-boilers_60760921977.html?spm=a2700.7724838.2017115.10.193e4e8cqmkau> [consulta: 26 agosto 2019].
- [126] TELMO, C. y LOUSADA, J. 2011. Heating values of wood pellets from different species. Biomass and Bioenergy [en línea]. 35(7): 2634–2639 [consulta: 26 agosto 2019]. ISSN 09619534. 10.1016/j.biombioe.2011.02.043
- [127] HEITZ, E. y KREYSA, G. 1986. Principles of Electrochemical Engineering. Alemania. Wiley-VCH.
- [128] CODELCO. 2016. Memoria Anual 2016 [en línea]. [consulta: 26 noviembre 2017]. <<https://www.codelco.com/memoria2016/pdf/memoria-anual/memoria-anual-codelco-2016.pdf>>

- [129] CONTRERAS, Jaime Esteban. 2010. Plan de Negocio. Reciclaje y Gestión de Residuos Sólidos Domiciliarios. Universidad de Chile.
- [130] SERVICIO DE IMPUESTOS INTERNOS. Impuestos Directos [en línea]. <http://www.sii.cl/aprenda_sobre_impuestos/impuestos/imp_directos.htm> [consulta: 27 agosto 2019].
- [131] POURBAIX, Marcel. 1967. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions [en línea]. 471 p. ISSN 00220728. 10.1016/0022-0728(67)80059-7
- [132] SGOBBA, S. 2010. Physics and measurements of magnetic materials. CAS 2009 - CERN Accelerator School: Magnets, Proceedings. 4: 39–63.
- [133] CHERNOVA, Natasha A., MA, Miaomiao, XIAO, Jie, WHITTINGHAM, M. Stanley, BREGER, Julien y GREY, Clare P. 2007. Layered $Li_xNi_yMn_zCo_{1-2y}O_2$ cathodes for lithium ion batteries: Understanding local structure via magnetic properties. Chemistry of Materials [en línea]. 19(19): 4682–4693. ISSN 08974756. 10.1021/cm0708867
- [134] ALIBABA. Coarse Powder Hammer Mill, Stone Crushing Plant [en línea]. <https://www.alibaba.com/product-detail/Coarse-Powder-Hammer-Mill-Stone-Crushing_1765472602.html?spm=a2700.7724838.2017115.19.110e2634C21BNb> [consulta: 20 mayo 2019].
- [135] ALIBABA. Hongji Factory Price Wet / Dry Grinding Ball Mill [en línea]. <https://www.alibaba.com/product-detail/Hongji-Factory-Price-Wet-Dry-Grinding_60743587666.html?spm=a2700.7724838.2017115.1.260a5783puctBz> [consulta: 20 mayo 2019].
- [136] ALIBABA. Dzx Vibrating Screen, Vibrating Sieve Shake For Food, Pharmaceutical, Metal, Chemical Industry, Factory Price [en línea]. <https://www.alibaba.com/product-detail/DZX-vibrating-screen-vibrating-sieve-shake_62060422039.html?spm=a2700.7724838.2017115.1.5bd7db301Ztibr> [consulta: 20 mayo 2019].
- [137] ALIBABA. Air Separator/winnow [en línea]. <https://www.alibaba.com/product-detail/Air-Separator-winnow_1933814005.html> [consulta: 20 mayo 2019].
- [138] ALIBABA. Natural Gas Shell And Tube Heat Exchanger Hot Sale [en línea]. <https://www.alibaba.com/product-detail/Natural-gas-shell-and-tube-heat_60774646150.html?spm=a2700.7724838.2017115.63.50fd403arhjZuG&s=p> [consulta: 20 mayo 2019].
- [139] ALIBABA. Electrolytic Cells For Copper Electrorefining Or Electrowinning [en línea]. <<https://www.alibaba.com/product-detail/Electrolytic-Cells-for-Copper-Electrorefining->

or_60739597767.html?spm=a2700.7724838.2017115.193.6fb36784LQU8WZ>
[consulta: 20 mayo 2019].

- [140] AGUAS ANDINAS. Costos de Agua Potable en la Región Metropolitana [en línea]. <http://www.siss.gob.cl/586/articles-4625_Andinas_G2_Ago2018.pdf> [consulta: 20 mayo 2019].
- [141] PELLET DELIVERY. Productos - Pellets [en línea]. <<http://www.pelletdelivery.cl/producto-categoria/pellets/>> [consulta: 26 agosto 2019].
- [142] ALIBABA. Peróxido De Hidrógeno,50% [en línea]. <<https://spanish.alibaba.com/product-detail/hydrogen-peroxide-50--60214351442.html?spm=a2700.galleryofferlist.normalList.20.5cba19f0F2R8MY&s=p>> [consulta: 20 mayo 2019].
- [143] QUIMINET. PRECIOS DE ACIDO SULFURICO 98% [en línea]. <<https://www.quiminet.com/productos/acido-sulfurico-98-1506385705/precios.htm>> [consulta: 20 mayo 2019].
- [144] INE. Según cifras preliminares del Censo 2017, población censada en Chile llega a 17.373.831 personas [en línea]. <<http://www.ine.cl/prensa/detalle-prensa/2017/08/31/segun-cifras-preliminares-del-censo-2017-poblacion-censada-en-chile-llega-a-17373831-personas>> [consulta: 25 agosto 2018].
- [145] Costo de energía eléctrica en Santiago de Chile [en línea]. <http://chilenos.info/wp/?page_id=663> [consulta: 20 mayo 2019].

Capítulo 7. Anexos

7.1. Diagramas de Pourbaix

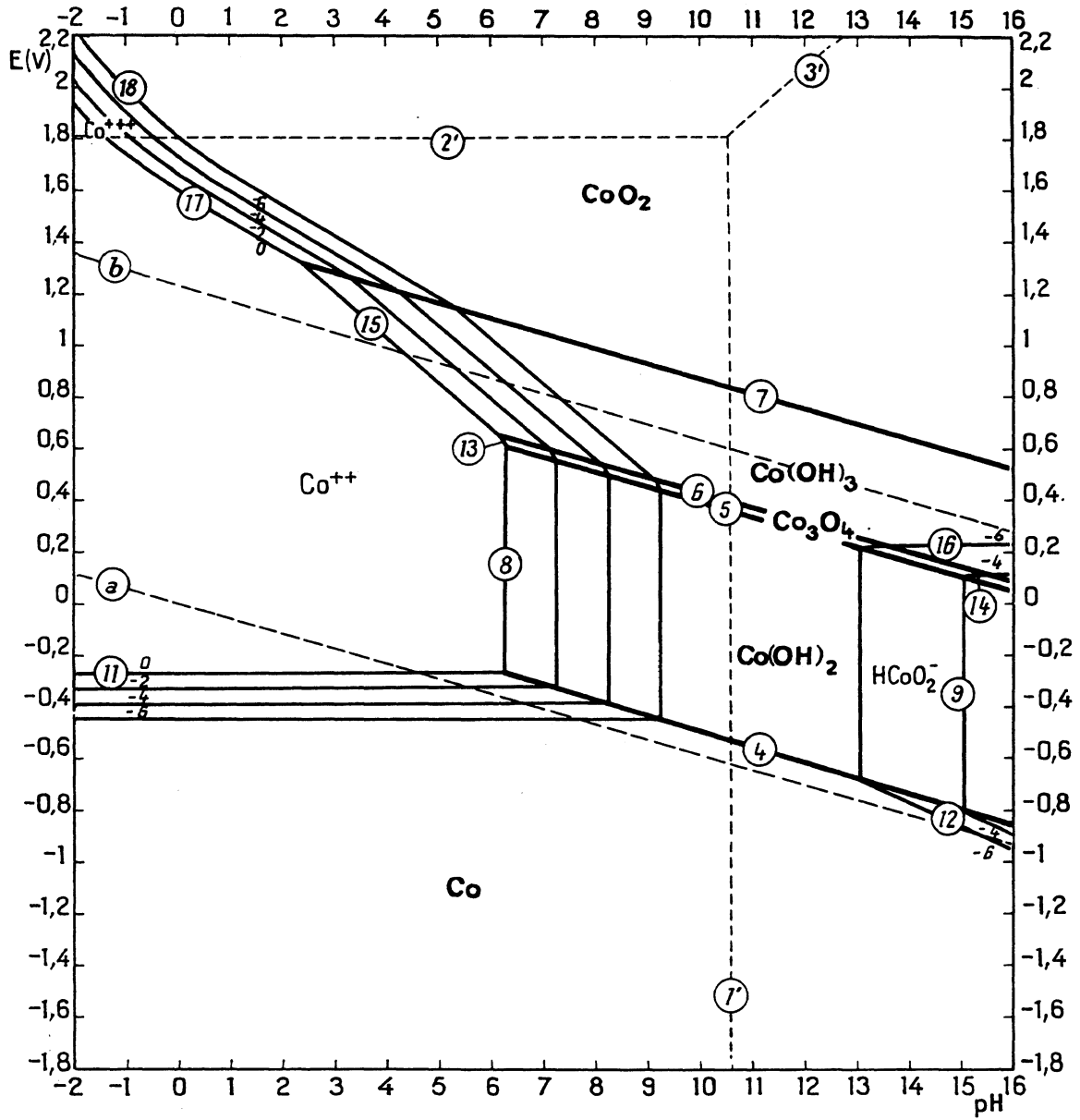


Figura 21. Diagrama de Pourbaix del sistema cobalto – agua a 25 °C [131].

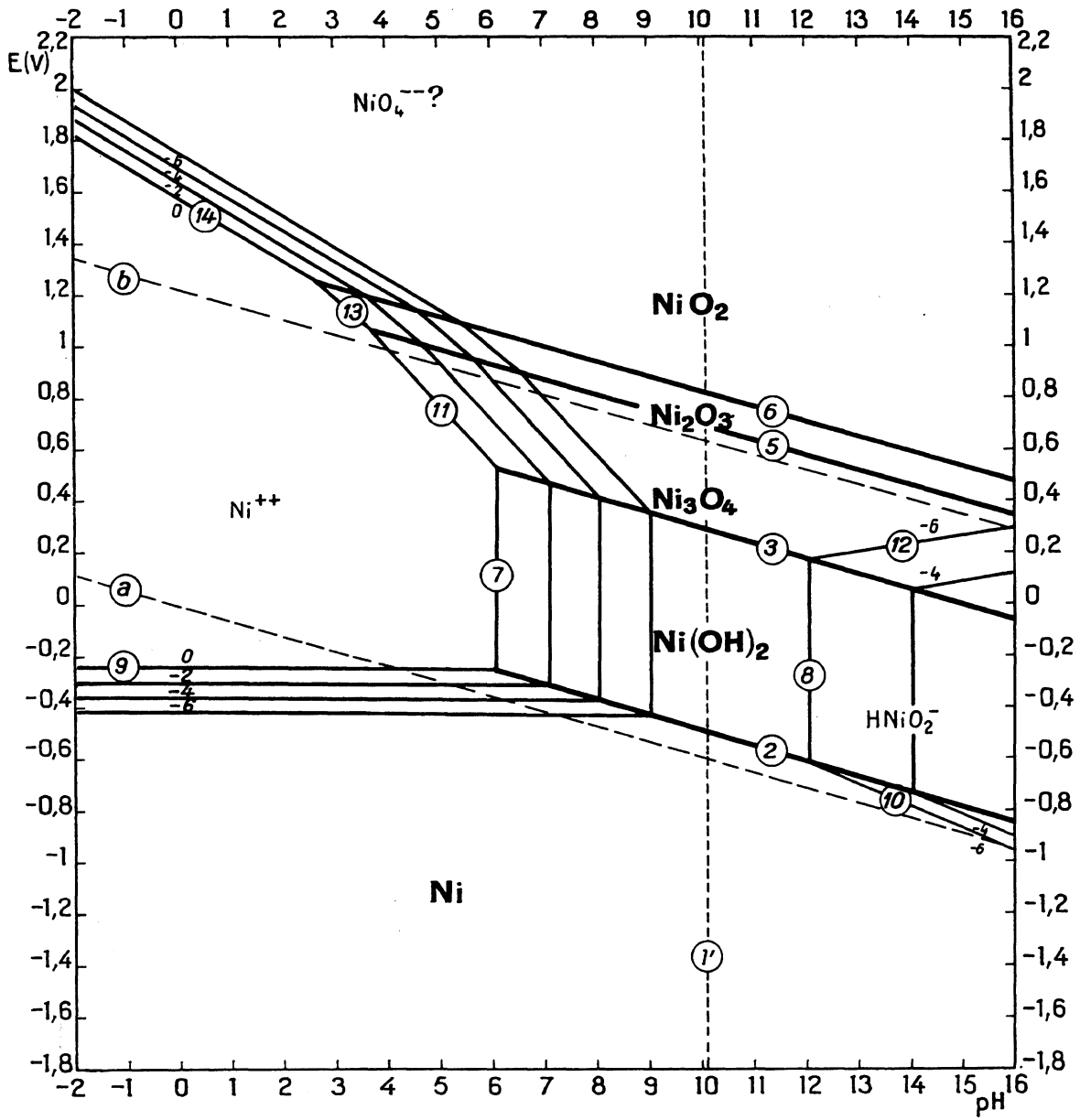


Figura 22. Diagrama de Pourbaix del sistema níquel – agua a 25 °C [131].

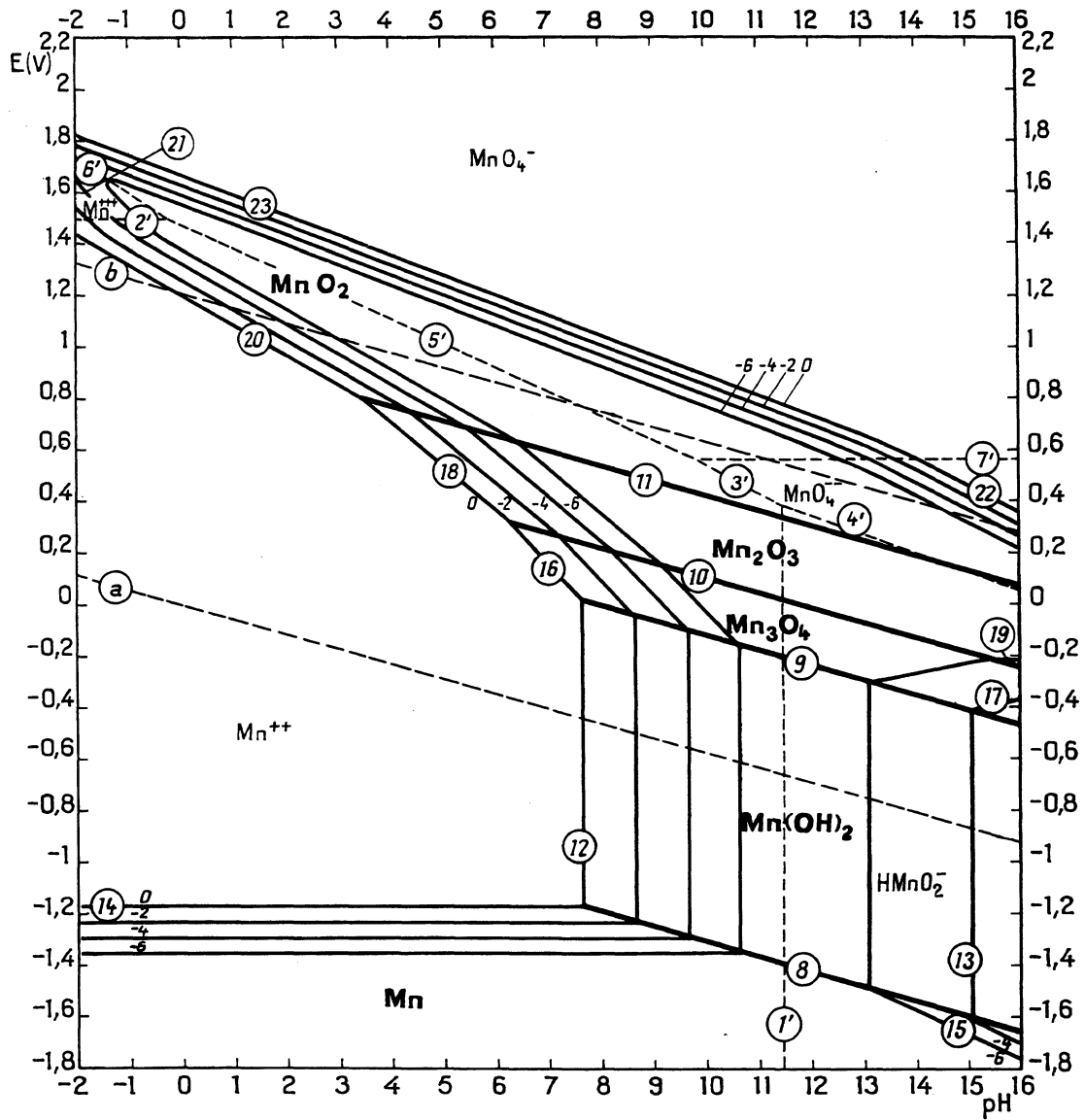


Figura 23. Diagrama de Pourbaix del sistema manganeso – agua a 25 °C [131].

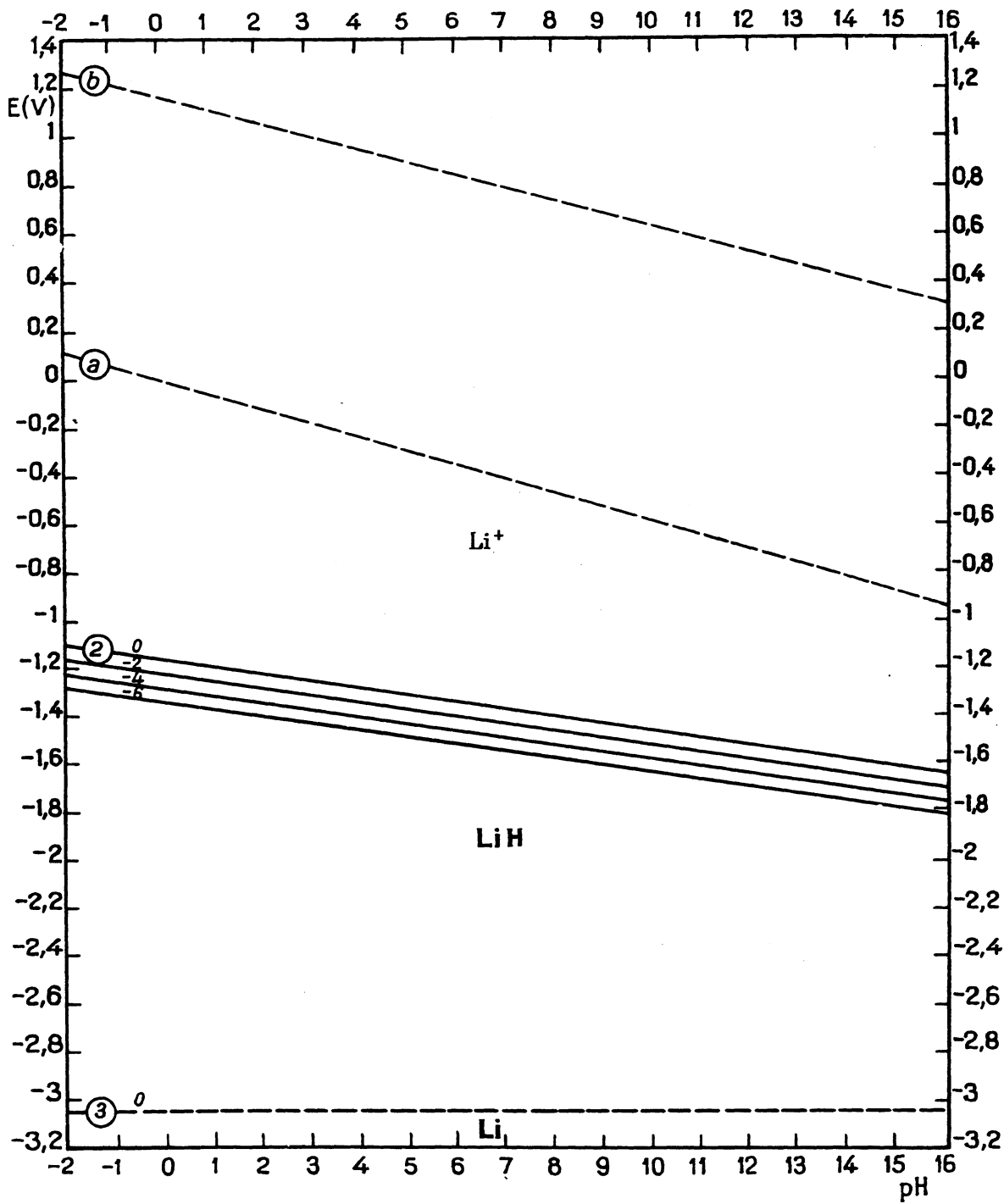


Figura 24. Diagrama de Pourbaix del sistema litio – agua a 25 °C [131].

7.2. Principios de operación de la separación magnética

El principio de operación en la separación magnética consiste en aplicar un campo magnético con el fin de atraer aquellos materiales que sean susceptibles a ser atraídos por dicho campo. Dicha propiedad en los materiales corresponde a la susceptibilidad magnética (χ_m) [78].

La susceptibilidad magnética de un material es de alto valor si el material es susceptible a ser atraído por un campo, y es nula o negativa si el material no reacciona frente a un campo magnético. Considerando que la susceptibilidad magnética del acero es significativamente mayor a la de los demás materiales presentes en las LIBs (ver Tabla 59), es correcto asumir que en la separación magnética sólo el acero será atraído por el campo magnético empleado.

Tabla 59. Susceptibilidad magnética de los materiales presentes en las LIBs.

Material	$\chi_m / [-]$	Referencias
Al	$1,65 \cdot 10^{-6}$	[78]
Cu	$-8,21 \cdot 10^{-7}$	[78]
Grafito	$-1,12 \cdot 10^{-6}$	[78]
Acero	$3 \cdot 10^{-3}$	[132]
NMC	0	[133]

7.3. Separación correcta en la separación neumática

Con el fin de demostrar que la separación es eficiente, se calcula la velocidad que debe poseer el aire para lograr elevar las partículas del cátodo de las LIBs mediante la Ecuación (61). Utilizando la densidad del cátodo, expuesta en la Tabla 15, se obtiene la siguiente velocidad de fluidización para las partículas del cátodo.

$$v^* > \sqrt{\frac{2 \cdot 9,8 \cdot (4.580 - 1,23)}{0,5 \cdot 1,23} \cdot \frac{6,54 \cdot 10^{-11}}{7,85 \cdot 10^{-7}}} \Rightarrow v^* > 3,49 \text{ m s}^{-1}$$

Como el sensor de velocidad del aire tiene una precisión de $\pm 0,206 \text{ m s}^{-1}$ [96], la mayor velocidad que podría tener sería de $2,91 \text{ m s}^{-1}$. Así, se tiene que la mayor velocidad del

aire posible para el equipo sería menor que la velocidad de fluidización de los materiales de interés, garantizando una correcta separación en la etapa.

7.4. Balances de masa

En esta sección se presenta la memoria de cálculo del balance de masa para las etapas de transformaciones químicas del proceso.

7.4.1. Lixiviación

En la etapa de lixiviación ocurre una reacción heterogénea donde el NMC, proveniente de los cátodos de las LIBs, es llevado desde una matriz sólida a una acuosa. Esto es gobernado por la reacción (5).

Para la resolución del balance de masa de la etapa, se asume que la reacción (5) corresponde a una de primer orden respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno. Además, para describir el comportamiento de los sólidos a lixiviar, se consideró el modelo del núcleo sin reaccionar con la etapa de reacción química en la superficie del sólido como la etapa limitante. En base a lo anterior, la ecuación (63) describe la constante cinética de la reacción en base a la conversión del sólido. A partir de los datos de conversión de cada metal a las condiciones óptimas de operación de la etapa (ver Tabla 27 y Tabla 9), se tiene que la conversión es de un 98% y la constante cinética de $8,32 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Por otra parte, se asume que la etapa de lixiviación corresponde a un reactor continuo perfectamente agitado (*CSTR*, por sus siglas en inglés). Así, considerando una operación en estado estacionario, se tiene que dentro del reactor no se acumula masa, por lo que la suma de los flujos de entrada debe ser igual que la suma de los flujos de salida. En base a lo anterior, se plantea la siguiente expresión genérica para el balance de masa en un *CSTR*:

$$0 = F_E - F_S + F_G - F_C \quad (114)$$

donde:

- F_E : flujos másicos de entrada a la etapa (en $t \text{ año}^{-1}$).
- F_S : flujos másicos de salida de la etapa (en $t \text{ año}^{-1}$).
- F_G : flujo másico de las especies generadas en la etapa (en $t \text{ año}^{-1}$).
- F_C : flujo másico de las especies consumidas en la etapa (en $t \text{ año}^{-1}$).

En el caso de la etapa de lixiviación, se tiene que las entradas corresponden a los flujos F_{12} , F_{13} y F_{26} , mientras que las salidas son los flujos F_{14} y F_{15} . Como se mencionó anteriormente, para la separación de las fases en esta etapa se asume una eficiencia del 96% dependiente de la especie. Así, las ecuaciones de balance de masa dependerán de la especie presente en la etapa de lixiviación.

En el caso de las especies que se consumen, su consumo es dependiente de la concentración de peróxido de hidrógeno en la entrada. Estas especies corresponden a H_2SO_4 y NMC. Mediante un balance de moles de la reacción (5), se tienen las siguientes expresiones para el consumo (en moles) de las especies mencionadas:

$$n_C^{NMC} = n_E^{H_2O_2} \cdot \frac{6}{3} \cdot x_{lix} \quad (115)$$

$$n_C^{H_2SO_4} = n_E^{H_2O_2} \cdot \frac{9}{3} \cdot x_{lix} \quad (116)$$

donde:

- n_C^i : moles consumidos de la especie i .
- n_E^i : moles de entrada de la especie i .

Así, mediante las ecuaciones (115) y (116), se obtienen las siguientes expresiones para el consumo (en $t \text{ año}^{-1}$) de las especies NMC y H_2SO_4 :

$$\begin{aligned} F_C^{NMC} &= n_E^{H_2O_2} \text{ mol año}^{-1} \cdot \frac{6}{3} \cdot x_{lix} \cdot \frac{MM^{NMC} \text{ g mol}^{-1}}{1.000.000 \text{ g t}^{-1}} \\ \Rightarrow F_C^{NMC} &= F_E^{H_2O_2} \cdot \frac{6}{3} \cdot x_{lix} \cdot \frac{MM^{NMC}}{MM^{H_2O_2}} \\ \Rightarrow F_C^{NMC} &= (F_{13}^{H_2O_2} + F_{26}^{H_2O_2}) \cdot \frac{6}{3} \cdot x_{lix} \cdot \frac{MM^{NMC}}{MM^{H_2O_2}} \end{aligned} \quad (117)$$

$$F_C^{H_2SO_4} = n_E^{H_2O_2} \text{ mol año}^{-1} \cdot \frac{9}{3} \cdot x_{lix} \cdot \frac{MM^{H_2SO_4} \text{ g mol}^{-1}}{1.000.000 \text{ g t}^{-1}} \quad (118)$$

$$\Rightarrow F_C^{H_2SO_4} = F_E^{H_2O_2} \cdot \frac{9}{3} \cdot x_{lix} \cdot \frac{MM^{H_2SO_4}}{MM^{H_2O_2}}$$

$$\Rightarrow F_C^{H_2SO_4} = (F_{13}^{H_2O_2} + F_{26}^{H_2O_2}) \cdot \frac{9}{3} \cdot x_{lix} \cdot \frac{MM^{H_2SO_4}}{MM^{H_2O_2}}$$

donde MM^{NMC} y $MM^{H_2SO_4}$ representan la masa molar de las especies NMC y H_2SO_4 , respectivamente.

En base a las ecuaciones (114), (117) y (118), se establecen las ecuaciones (119) y (120), las cuales representan el balance de masa en la etapa de lixiviación de las especies NMC y H_2SO_4 .

$$0 = F_{12}^{NMC} + F_{26}^{NMC} - F_{14}^{NMC} - F_{15}^{NMC} - (F_{13}^{H_2O_2} + F_{26}^{H_2O_2}) \cdot \frac{6}{3} \cdot x_{lix} \cdot \frac{MM^{NMC}}{MM^{H_2O_2}} \quad (119)$$

$$0 = F_{13}^{H_2SO_4} + F_{26}^{H_2SO_4} - F_{14}^{H_2SO_4} - F_{15}^{H_2SO_4} - (F_{13}^{H_2O_2} + F_{26}^{H_2O_2}) \cdot \frac{9}{3} \cdot x_{lix} \cdot \frac{MM^{H_2SO_4}}{MM^{H_2O_2}} \quad (120)$$

Por otra parte, para las especies que se generan dentro de la etapa de lixiviación se tiene la siguiente expresión para su generación (en moles):

$$n_G^i = n_E^{H_2O_2} \cdot \frac{a^i}{3} \cdot x_{lix} \quad (121)$$

donde:

- n_G^i : moles que se generan de la especie i .
- a^i : coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción (5).

Al igual que para las especies que se consumen en la etapa de lixiviación, es posible expresar la generación de las especies en flujos másicos anuales mediante la siguiente ecuación:

$$F_G^i = n_E^{H_2O_2} \text{ mol año}^{-1} \cdot \frac{a^i}{3} \cdot x_{lix} \cdot \frac{MM^i \text{ g mol}^{-1}}{1.000.000 \text{ g t}^{-1}} \quad (122)$$

$$\Rightarrow F_G^i = F_E^{H_2O_2} \cdot \frac{a^i}{3} \cdot x_{lix} \cdot \frac{MM^i}{MM^{H_2O_2}}$$

$$\Rightarrow F_G^i = (F_{13}^{H_2O_2} + F_{26}^{H_2O_2}) \cdot \frac{a^i}{3} \cdot x_{lix} \cdot \frac{MM^i}{MM^{H_2O_2}}$$

A partir de las ecuaciones (114) y (122), se obtiene la ecuación (123), la cual representa el balance de masa de las especies que se generan en la etapa de lixiviación del proceso.

$$0 = F_{13}^i + F_{26}^i - F_{14}^i - F_{15}^i + (F_{13}^{H_2O_2} + F_{26}^{H_2O_2}) \cdot \frac{a^i}{3} \cdot x_{lix} \cdot \frac{MM^i}{MM^{H_2O_2}} \quad (123)$$

Debido a que el reactivo limitante corresponde al óxido mixto NMC, se define la entrada de peróxido de hidrógeno en base a la entrada de NMC. Así, se obtiene la siguiente expresión para el flujo de entrada de H_2O_2 en función del flujo de entrada de NMC:

$$F_E^{H_2O_2} = F_E^{NMC} \cdot \frac{3}{6} \cdot \frac{MM^{H_2O_2}}{MM^{NMC}} \quad (124)$$

Finalmente, la entrada de NMC es la suma de los flujos F_{12}^{NMC} y F_{26}^{NMC} . El valor de F_{12}^{NMC} es determinado en la sección 3.4.9, mientras que el valor de F_{26}^{NMC} es determinado en las etapas posteriores a la etapa de lixiviación (ver Anexo 7.4.5). Se tiene el siguiente valor para la entrada de H_2O_2 :

$$F_E^{H_2O_2} = (42,78 + 0,66) \cdot \frac{3}{6} \cdot \frac{34,00}{96,46} \Rightarrow F_E^{H_2O_2} = 7,66 \text{ t año}^{-1}$$

La entrada de H_2O_2 corresponde a los flujos $F_{13}^{H_2O_2}$ y $F_{26}^{H_2O_2}$. En el caso de esta especie, la ecuación (125) representa su balance de masa en la etapa de lixiviación.

$$0 = (F_{13}^{H_2O_2} + F_{26}^{H_2O_2}) \cdot (1 - x_{lix}) - F_{14}^{H_2O_2} - F_{15}^{H_2O_2} \quad (125)$$

Para el balance de H_2O_2 , se asume que un 96% de la salida de esta especie se encuentra en la corriente F_{15} . Así, teniendo el flujo de H_2O_2 consumido en la etapa y el flujo $F_{26}^{H_2O_2}$ (ver Anexo 7.4.5), se determinan los flujos F_{13} , F_{14} y F_{15} :

$$F_{13}^{H_2O_2} = F_E^{H_2O_2} - F_{26}^{H_2O_2} = 7,66 - 0,12$$

$$\Rightarrow F_{13}^{H_2O_2} = 7,54 \text{ t año}^{-1}$$

$$F_{14}^{H_2O_2} = (1 - \eta_{lix}) \cdot F_E^{H_2O_2} \cdot (1 - x_{lix}) = 0,04 \cdot 7,66 \cdot 0,02$$

$$\Rightarrow F_{14}^{H_2O_2} = 4,87 \cdot 10^{-3} \text{ t año}^{-1}$$

$$F_{15}^{H_2O_2} = \eta_{lix} \cdot F_E^{H_2O_2} \cdot (1 - x_{lix}) = 0,96 \cdot 7,66 \cdot 0,02$$

$$\Rightarrow F_{15}^{H_2O_2} = 0,12 \text{ t año}^{-1}$$

Respecto a la entrada de H_2SO_4 , esta es determinada en base a la entrada de peróxido de hidrógeno. Así, se tiene la siguiente ecuación que representa la entrada de H_2SO_4 en función de la entrada de H_2O_2 :

$$F_E^{H_2SO_4} = F_E^{H_2O_2} \cdot \frac{9}{3} \cdot \frac{MM^{H_2SO_4}}{MM^{H_2O_2}} \quad (126)$$

$$\Rightarrow F_E^{H_2SO_4} = 7,66 \cdot \frac{9}{3} \cdot \frac{98,06}{34,00}$$

$$\Rightarrow F_E^{H_2SO_4} = 66,24 \text{ t año}^{-1}$$

El flujo $F_{26}^{H_2SO_4}$ es determinado en el Anexo 7.4.5. En base a su valor, se determina el flujo de entrada desde una fuente externa de ácido sulfúrico a la etapa de lixiviación:

$$F_{26}^{H_2SO_4} = 28,81 \text{ t año}^{-1}$$

$$F_{13}^{H_2SO_4} = F_E^{H_2SO_4} - F_{26}^{H_2SO_4} = 66,24 - 28,81 \text{ t año}^{-1}$$

$$\Rightarrow F_{13}^{H_2SO_4} = 37,43 \text{ t año}^{-1}$$

Para determinar la entrada de agua a la etapa de lixiviación, se considera, como se mencionó anteriormente, que la concentración de H_2SO_4 debe ser de 2 M. Asumiendo que el volumen de la solución en la etapa de lixiviación es principalmente agua, se tiene la siguiente expresión para la concentración de H_2SO_4 :

$$C_{H_2SO_4} = \frac{F_E^{H_2SO_4} \cdot 1.000.000 \text{ g t}^{-1} \cdot \frac{1}{MM^{H_2SO_4}}}{F_E^{H_2O} \cdot 1.000.000 \text{ g t}^{-1} \cdot \frac{1}{\rho_{H_2O}} \text{ l g}^{-1}}$$

$$\Rightarrow C_{H_2SO_4} = \frac{F_E^{H_2SO_4}}{F_E^{H_2O}} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{MM^{H_2SO_4}} \quad (127)$$

donde ρ_{H_2O} representa la densidad del agua en unidades de g l^{-1} . Se asume una densidad de 997 g l^{-1} [91]. Igualando la Ecuación (127) a $2 M$, se tiene el siguiente valor para el flujo de entrada de agua a la etapa de lixiviación:

$$F_E^{H_2O} = \frac{66,24}{2} \cdot \frac{997}{98,06}$$

$$\Rightarrow F_E^{H_2O} = 336,74 \text{ t año}^{-1}$$

El flujo $F_{26}^{H_2O}$ es determinado en el Anexo 7.4.5. En base a su valor, se determina el flujo de entrada desde una fuente externa de agua a la etapa de lixiviación:

$$F_{26}^{H_2O} = 333,48 \text{ t año}^{-1}$$

$$F_{13}^{H_2O} = F_E^{H_2O} - F_{26}^{H_2O} = 336,74 - 333,48 \text{ t año}^{-1}$$

$$\Rightarrow F_{13}^{H_2O} = 3,25 \text{ t año}^{-1}$$

Por otra parte, la separación de la especie Li_2SO_4 se logra gracias a que su concentración en el sistema supera su solubilidad. Esto se debe a que la especie no reacciona en etapas posteriores, por lo que está constantemente acumulándose. Así, su concentración en la corriente de salida F_{15} se asume igual a su solubilidad en agua [78]. En base a lo anterior, se tiene que el balance de masa del Li_2SO_4 está representado por las siguientes ecuaciones:

$$C_{Li_2SO_4}^{F_{15}} = S_{Li_2SO_4} = 0,34 \text{ g}_{\text{soluta}} \text{ g}_{H_2O}^{-1} \quad (128)$$

$$F_{15}^{Li_2SO_4} = C_{Li_2SO_4}^{F_{15}} \cdot F_{15}^{H_2O} = 0,34 \cdot 338,58 \text{ t año}^{-1} \quad (129)$$

$$\Rightarrow F_{15}^{Li_2SO_4} = 115,80 \text{ t año}^{-1}$$

$$F_{14}^{Li_2SO_4} = F_G^{Li_2SO_4} - F_{15}^{Li_2SO_4} \quad (130)$$

$$\Rightarrow F_{14}^{Li_2SO_4} = 24,36 \text{ t año}^{-1}$$

Finalmente, mediante las ecuaciones (119), (120) y (123); los valores para los flujos de entrada F_{12} , F_{13} y F_{26} ; el supuesto de eficiencia de separación de 96% dependiente de la especie y que el O_2 generado es retirado de la etapa en conjunto con la pulpa metálica por la corriente F_{14} , se determinan los valores para flujos de salida, construyendo así la Tabla 28.

7.4.2. Extracción por solvente

En la etapa de extracción por solvente existen 2 corrientes de entrada: una acuosa y una orgánica. Dentro de la etapa, el sulfato de cobalto y el sulfato de manganeso presentes en la corriente de salida de la etapa de lixiviación son transferidos desde la corriente acuosa a la orgánica. Este fenómeno es descrito por las reacciones (6) y (7).

Como se mencionó anteriormente, las reacciones (6) y (7) poseen conversiones diferentes. Además, se asume que las fases son inmiscibles, por lo que las corrientes de salidas son orgánicas o acuosas, pero no una mezcla de ambas. Así, se tienen las siguientes ecuaciones que representan el balance de masa para los sulfatos de cobalto y manganeso en la etapa de extracción por solvente:

$$0 = F_{15}^{CoSO_4} + F_{25}^{CoSO_4} - F_{18}^{CoSO_4} - (F_{15}^{CoSO_4} + F_{25}^{CoSO_4}) \cdot x_{SX}^{Co} \quad (131)$$

$$0 = F_{15}^{MnSO_4} + F_{25}^{MnSO_4} - F_{18}^{MnSO_4} - (F_{15}^{MnSO_4} + F_{25}^{MnSO_4}) \cdot x_{SX}^{Mn} \quad (132)$$

donde:

- x_{SX}^{Co} : conversión de la reacción (6).
- x_{SX}^{Mn} : conversión de la reacción (7).

El flujo F_{25} es determinado en el Anexo 7.4.5, mientras que el flujo F_{15} es determinado en el Anexo 7.4.5. Así, se obtiene el valor para el flujo F_{18} de las especies $CoSO_4$ y $MnSO_4$:

$$F_{18}^{CoSO_4} = (22,09 + 1,04) \cdot (1 - 0,95)$$

$$F_{18}^{CoSO_4} = 1,16 \text{ t año}^{-1}$$

$$F_{18}^{MnSO_4} = (21,43 + 0,19) \cdot (1 - 0,99)$$

$$F_{18}^{MnSO_4} = 0,22 \text{ t año}^{-1}$$

Para determinar el flujo de entrada del extractante orgánico, se considera una alimentación mayor a la estequiométrica de Cyanex® 272. A partir de los datos expuestos en la Tabla 60, se obtiene el flujo másico de extractante en la entrada a la etapa de extracción por solvente según la ecuación (133).

Tabla 60. Datos de masa molar para las especies Cyanex® 272, CoSO₄ y MnSO₄.

Especie	Masa molar / g mol ⁻¹	Referencia
Cyanex® 272	290,43	[59]
CoSO₄	154,99	[91]
MnSO₄	151,00	[91]
CoR₂	637,79	–
MnR₂	633,79	–
H₂SO₄	98,06	[91]

$$F_{16}^{RH} \geq (F_{15}^{CoSO_4} + F_{25}^{CoSO_4}) \cdot \frac{MM^{RH}}{MM^{CoSO_4}} \cdot 2 + (F_{15}^{MnSO_4} + F_{25}^{MnSO_4}) \cdot \frac{MM^{RH}}{MM^{MnSO_4}} \cdot 2 \quad (133)$$

$$F_{16}^{RH} \geq (22,09 + 1,04) \cdot \frac{290,43}{154,99} \cdot 2 + (21,43 + 0,19) \cdot \frac{290,43}{151,00} \cdot 2$$

$$F_{16}^{RH} \geq 169,82 \text{ t año}^{-1}$$

Para permitir que la curva de operación de la etapa de extracción por solvente se encuentre dentro del rango de la curva de equilibrio (ver sección 3.5.8), se considera una alimentación de 600 t año⁻¹ por sobre la estequiométrica. Así, se tiene que el flujo del extractante debe ser:

$$F_{16}^{RH} = 769,82 \text{ t año}^{-1}$$

El extractante debe estar diluido en un solvente orgánico. Se utiliza keroseno como solvente y se considera una concentración de Cyanex® 272 de 0,1 M [101]. En base a una densidad de keroseno de 810 g l⁻¹ [91] se determina el flujo de entrada a la etapa de extracción por solvente.

$$C_{RH} = \frac{F_{16}^{RH} \cdot 1.000.000 \text{ g t}^{-1} \cdot \frac{1}{MM^{RH}}}{F_{16}^{Ker} \cdot 1.000.000 \text{ g t}^{-1} \cdot \frac{1}{\rho_{Ker}} \text{ l g}^{-1}} \quad (134)$$

$$C_{RH} = \frac{F_{16}^{RH}}{F_{16}^{Ker}} \cdot \frac{\rho_{Ker}}{MM^{RH}} \Rightarrow F_{16}^{Ker} = \frac{F_{16}^{RH}}{C_{RH}} \cdot \frac{\rho_{Ker}}{MM^{RH}}$$

$$\Rightarrow F_{16}^{Ker} = \frac{769,82}{0,1} \cdot \frac{810}{290,43} \Rightarrow F_{16}^{Ker} = 21.470,09 \text{ t año}^{-1}$$

Considerando que el flujo de salida de keroseno es igual al de entrada, y que se mantiene en la corriente acuosa de salida, se tiene que el flujo F_{17}^{Ker} equivale a F_{16}^{Ker} .

Para determinar los flujos de salida de CoR_2 y MnR_2 se consideran las siguientes ecuaciones de balance de masa:

$$F_{17}^{CoR_2} = (F_{15}^{CoSO_4} + F_{25}^{CoSO_4}) \cdot x_{SX}^{Co} \cdot \frac{MM^{CoR_2}}{MM^{CoSO_4}} \quad (135)$$

$$F_{17}^{CoR_2} = 23,13 \cdot 0,95 \cdot \frac{637,79}{154,99} \Rightarrow F_{17}^{CoR_2} = 90,43 \text{ t año}^{-1}$$

$$F_{17}^{MnR_2} = (F_{15}^{MnSO_4} + F_{25}^{MnSO_4}) \cdot x_{SX}^{Mn} \cdot \frac{MM^{MnR_2}}{MM^{MnSO_4}} \quad (136)$$

$$F_{17}^{MnR_2} = 21,62 \cdot 0,99 \cdot \frac{633,79}{151,00} \Rightarrow F_{17}^{MnR_2} = 89,88 \text{ t año}^{-1}$$

El flujo de salida de Cyanex® 272 es determinado en base a lo no convertido en las reacciones (6) y (7). Así, el flujo de salida de extractante es calculado según la siguiente ecuación:

$$0 = F_{16}^{RH} - F_{17}^{RH} - F_{17}^{CoR_2} \cdot \frac{MM^{RH}}{MM^{CoR_2}} \cdot 2 - F_{17}^{MnR_2} \cdot \frac{MM^{RH}}{MM^{MnR_2}} \cdot 2 \quad (137)$$

$$F_{17}^{RH} = 769,82 - 90,43 \cdot \frac{290,43}{637,79} \cdot 2 - 89,88 \cdot \frac{290,43}{633,79} \cdot 2$$

$$\Rightarrow F_{17}^{RH} = 605,09 \text{ t año}^{-1}$$

Por otra parte, el flujo de salida de H_2SO_4 es determinado en base a su entrada y generación según las reacciones (6) y (7).

$$0 = F_{15}^{H_2SO_4} + F_{25}^{H_2SO_4} - F_{18}^{H_2SO_4} + F_{17}^{CoR_2} \cdot \frac{MM^{H_2SO_4}}{MM^{CoR_2}} + F_{17}^{MnR_2} \cdot \frac{MM^{H_2SO_4}}{MM^{MnR_2}} \quad (138)$$

$$F_{18}^{H_2SO_4} = 1,01 + 259,27 + 90,43 \cdot \frac{98,06}{637,79} + 89,88 \cdot \frac{98,06}{633,79}$$

$$\Rightarrow F_{18}^{H_2SO_4} = 288,07 \text{ t año}^{-1}$$

Finalmente, considerando que las demás especies en las corrientes de entrada F_{15} y F_{25} no sufren cambios químicos, el balance de masa de ellas está representado por la ecuación (67).

Así, en base a las Ecuaciones (67), (131), (132), (133), (135), (136), (137) y (138), se determinan los flujos de salida de la etapa de extracción por solvente (ver Tabla 29), resolviendo así el balance de masa de la operación.

7.4.3. Refinamiento

En la etapa de refinamiento, el orgánico cargado de cobalto y manganeso reacciona con un flujo de ácido sulfúrico con el fin de transferir dichos metales a una corriente acuosa. Esto es gobernado por las reacciones (8) y (9). Para ambas reacciones se considera una

conversión del 100% [103]. Al igual que para la etapa de extracción por solvente, se considera que ambas fases son inmiscibles, por lo que los flujos de salida y de entrada corresponden a corrientes orgánicas o acuosas, pero no una mezcla de ambas. Así, se tienen las siguientes ecuaciones que representan el balance de masa para los iones de cobalto, manganeso y sulfato en la etapa de refinamiento.

$$0 = F_{20}^{Co^{2+}} - F_{19}^{Co^{2+}} + F_{17}^{CoR_2} \cdot \frac{MM^{Co^{2+}}}{MM^{CoR_2}} \quad (139)$$

$$0 = F_{20}^{Mn^{2+}} - F_{19}^{Mn^{2+}} + F_{17}^{MnR_2} \cdot \frac{MM^{Mn^{2+}}}{MM^{MnR_2}} \quad (140)$$

$$0 = F_{20}^{SO_4^{2-}} - F_{19}^{SO_4^{2-}} + F_{17}^{CoR_2} \cdot \frac{MM^{SO_4^{2-}}}{MM^{CoR_2}} + F_{17}^{MnR_2} \cdot \frac{MM^{SO_4^{2-}}}{MM^{MnR_2}}$$

A partir de los valores obtenidos para los flujos F_{17} (ver Anexo 7.4.2) y F_{20} (ver Anexo 7.4.4), se obtiene el valor para el flujo F_{19} para las especies Co^{2+} , Mn^{2+} y SO_4^{2-} .

$$F_{19}^{Co^{2+}} = F_{20}^{Co^{2+}} + F_{17}^{CoR_2} \cdot \frac{MM^{Co^{2+}}}{MM^{CoR_2}}$$

$$\Rightarrow F_{19}^{Co^{2+}} = 1,30 + 90,43 \cdot \frac{58,93}{637,79}$$

$$\Rightarrow F_{19}^{Co^{2+}} = 9,66 \text{ t año}^{-1}$$

$$F_{19}^{Mn^{2+}} = F_{20}^{Mn^{2+}} + F_{17}^{MnR_2} \cdot \frac{MM^{Mn^{2+}}}{MM^{MnR_2}}$$

$$\Rightarrow F_{19}^{Mn^{2+}} = 70,12 + 89,88 \cdot \frac{54,94}{633,79}$$

$$\Rightarrow F_{19}^{Mn^{2+}} = 77,91 \text{ t año}^{-1}$$

$$F_{19}^{SO_4^{2-}} = F_{20}^{SO_4^{2-}} + F_{17}^{CoR_2} \cdot \frac{MM^{SO_4^{2-}}}{MM^{CoR_2}} + F_{17}^{MnR_2} \cdot \frac{MM^{SO_4^{2-}}}{MM^{MnR_2}}$$

$$\Rightarrow F_{19}^{SO_4^{2-}} = 245,18 + 90,43 \cdot \frac{96,06}{637,79} + 89,88 \cdot \frac{96,06}{633,79}$$

$$\Rightarrow F_{19}^{SO_4^{2-}} = 272,42 \text{ t año}^{-1}$$

Para determinar el flujo de entrada de H_2SO_4 se considera una alimentación estequiométrica. Se obtiene el flujo de entrada de ácido sulfúrico en base a la ecuación (141).

$$F_{23}^{H_2SO_4} = F_{17}^{CoR_2} \cdot \frac{MM^{H_2SO_4}}{MM^{CoR_2}} + F_{17}^{MnR_2} \cdot \frac{MM^{H_2SO_4}}{MM^{MnR_2}} \quad (141)$$

$$\Rightarrow F_{23}^{H_2SO_4} = 90,43 \cdot \frac{98,06}{637,79} + 89,88 \cdot \frac{98,06}{633,79} \Rightarrow F_{23}^{H_2SO_4} = 27,81 \text{ t año}^{-1}$$

Considerando una concentración de ácido sulfúrico de 2 M en la etapa de refinamiento, se determina la entrada de agua en base a la siguiente ecuación:

$$C^{H_2SO_4} = \frac{F_{23}^{H_2SO_4} \cdot 1.000.000 \text{ g t}^{-1} \cdot \frac{1}{MM^{H_2SO_4}} \text{ mol g}^{-1}}{(F_{23}^{H_2O} + F_{20}^{H_2O}) \cdot 1.000.000 \text{ g t}^{-1} \cdot \frac{1}{\rho_{H_2O}} \text{ l g}^{-1}} \quad (142)$$

$$F_{23}^{H_2O} = \frac{F_{23}^{H_2SO_4}}{C^{H_2SO_4}} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{MM^{H_2SO_4}} - F_{20}^{H_2O}$$

$$\Rightarrow F_{23}^{H_2O} = \frac{27,81}{2} \cdot \frac{997}{98,06} - 122,72 \Rightarrow F_{23}^{H_2O} = 18,65 \text{ t año}^{-1}$$

A partir de los balances aquí realizados, y considerando que las demás especies cumplen con que su flujo de entrada (F_{20}) equivale al de salida (F_{19}), se resuelve el balance de masa de la etapa de refinamiento y se construye la Tabla 30.

7.4.4. Electroobtención de cobalto

En la etapa de electroobtención de cobalto, los iones de cobalto presentes en la salida de la etapa de refinamiento son depositados con el fin de obtener cátodos de cobalto metálico. Esto es gobernado según las semirreacciones (15), (16) y (17), a partir de las cuales se obtiene la reacción (18), la que representa la reacción global de electroobtención de cobalto.

Para la resolución del balance de masa, se considera que la concentración mínima de Co^{2+} a la que puede ocurrir la deposición de cobalto es de 20 g l^{-1} [39]. Teniendo en cuenta que el flujo de entrada de Co^{2+} es de $9,66 \text{ t año}^{-1}$, y que el flujo volumétrico de entrada a la etapa equivale al flujo $F_{19}^{H_2O}$, se tiene la siguiente concentración en la entrada de Co^{2+} :

$$C^{Co^{2+}} = \frac{F_{19}^{Co^{2+}}}{F_{19}^{H_2O} \cdot \frac{1}{\rho_{H_2O}}} = 68,12 \text{ g l}^{-1}$$

Así, se tiene que un 85% de la masa del cobalto en la entrada es depositada, asumiendo así esta conversión para la etapa. A partir de esto, se tienen las siguientes ecuaciones que representan el balance de masa:

$$0 = F_{19}^i - F_{20}^i - F_{21}^i - F_{22}^i - \frac{a^i}{a_{Co^{2+}}} \cdot F_{19}^{Co^{2+}} \cdot \frac{MM^i}{MM_{Co^{2+}}} \cdot x_{EW-Co} \quad (143)$$

$$0 = F_{19}^j - F_{20}^j - F_{21}^j - F_{22}^j + \frac{a^j}{a_{Co^{2+}}} \cdot F_{19}^{Co^{2+}} \cdot \frac{MM^j}{MM_{Co^{2+}}} \cdot x_{EW-Co} \quad (144)$$

donde:

- a^i : coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción (18).
- MM^i : masa molar de la especie i .

La ecuación (143) representa el balance de masa para las especies que se consumen en la etapa de electroobtención de cobalto, mientras que la (144) lo representa para las especies que se generan en la etapa. Por otra parte, se establece una relación entre los flujos de salida de 0,90 según las ecuaciones (71), (72) y (73).

A partir de las ecuaciones (71), (72), (73), (143) y (144), y conociendo el valor del flujo F_{19} para cada especie (ver Anexo 7.4.3), se determinan los flujos F_{20} , F_{21} y F_{22} , construyendo así la Tabla 31.

7.4.5. Electroobtención de níquel

En la etapa de electroobtención de níquel, los iones de níquel presentes en la salida acuosa de la etapa de extracción por solvente son depositados, obteniendo así cátodos de níquel metálico. Esto es gobernado según las semirrecciones (19), (20) y (21), a partir de las cuales se obtiene la reacción (22), la que representa la reacción global de electroobtención de níquel.

Para la resolución del balance de masa, se considera que la concentración mínima de $NiSO_4$ a la que puede ocurrir la deposición de níquel es de $2,2 \text{ g l}^{-1}$ [105]. Teniendo en cuenta que el flujo de entrada de $NiSO_4$ es de $29,62 \text{ t año}^{-1}$, y que el flujo volumétrico a la entrada equivale a la suma de los flujos volumétricos de las especies H_2SO_4 , H_2O_2 y H_2O , se tiene la siguiente concentración de $NiSO_4$ a la entrada.

$$C^{NiSO_4} = \frac{F_{18}^{NiSO_4}}{\left(\frac{F_{18}^{H_2SO_4}}{\rho_{H_2SO_4}} + \frac{F_{18}^{H_2O_2}}{\rho_{H_2O_2}} + \frac{F_{18}^{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \right)} \Rightarrow C^{NiSO_4} = 8,45 \text{ g l}^{-1}$$

Así, se tiene que un 74% de la masa del níquel en la entrada es depositada, asumiendo así esta conversión para la etapa. A partir de esto, se obtienen las siguientes ecuaciones que representan el balance de masa:

$$0 = F_{18}^i - F_{24}^i - F_{25}^i - F_{26}^i - \frac{a^i}{a^{NiSO_4}} \cdot F_{18}^{NiSO_4} \cdot \frac{MM^i}{MM^{NiSO_4}} \cdot x_{EW-Ni} \quad (145)$$

$$0 = F_{18}^i - F_{24}^i - F_{25}^i - F_{26}^i + \frac{a^i}{a^{NiSO_4}} \cdot F_{18}^{NiSO_4} \cdot \frac{MM^i}{MM^{NiSO_4}} \cdot x_{EW-Ni} \quad (146)$$

Donde:

- a^i : coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción (22).
- MM^i : masa molar de la especie i .

La ecuación (145) representa el balance de masa para las especies que se consumen en la etapa de electro-obtención de níquel, mientras que la (146) lo representa para las especies que se generan en la etapa. Por otra parte, se establece una relación entre los flujos de salida de 0,90 según las ecuaciones (76), (77) y (78)

A partir de las ecuaciones (76), (77), (78), (145) y (146), y conociendo el valor del flujo F_{18} para cada especie (ver Anexo 7.4.2), se determinan los flujos F_{24} , F_{25} y F_{26} , construyendo así la Tabla 32.

7.5. Dimensionamiento del tamiz

Para determinar el valor para cada factor de la ecuación (86) se utilizan distintas relaciones obtenidas de bibliografía.

Considerando que la apertura de orificio necesaria para la separación es de $5,00 \cdot 10^{-4} m$, se toma en cuenta la menor de las aperturas expuestas en la Tabla 61. Así, se tiene que el factor A posee un valor de $3,82 t (m^2 h)^{-1}$.

Tabla 61. Relación entre apertura de orificio y factor A [110].

Apertura de orificio / m	Factor A / $t (m^2 h)^{-1}$
$1,02 \cdot 10^{-1}$	75,32
$8,89 \cdot 10^{-2}$	68,86
$7,62 \cdot 10^{-2}$	60,44
$6,35 \cdot 10^{-2}$	54,07
$5,08 \cdot 10^{-2}$	48,00
$3,81 \cdot 10^{-2}$	41,14
$2,54 \cdot 10^{-2}$	34,87
$1,27 \cdot 10^{-2}$	24,19
$6,35 \cdot 10^{-3}$	15,67
$3,18 \cdot 10^{-3}$	9,31
$7,94 \cdot 10^{-4}$	3,82

El factor B está relacionado a la fracción másica de la alimentación con un tamaño mayor al tamaño del tamiz (*Oversize*). A partir del balance de masa de la etapa (ver sección 3.4.8), se tiene que el *Oversize* es de un 40%. Así, a partir de los datos expuestos en la Tabla 62, se tiene que el factor B tiene un valor de 0,88.

Tabla 62. Relación entre Oversize y factor B [110].

Oversize / % p/p	Factor B
10	1,13
20	1,02
30	0,96
40	0,88
50	0,79
60	0,70
70	0,62
80	0,53
90	0,46

Para los factores C, D, G y H, se asume que el equipo opera en condiciones básicas (ver Tabla 63). Así, a partir de la ecuación (147) y considerando los datos expuestos en la Tabla 64, Tabla 65 y Tabla 66, se tiene que los factores C, D, G y H, tienen un valor de 1,00.

El factor E se encuentra relacionado con el agua utilizada para la separación. Para este proceso se asume que el equipo opera en seco, por lo que el factor E posee un valor de 1,00.

Tabla 63. Condiciones básicas de operación [110].

Características de operación	Condiciones básicas
<i>Halfsize</i>	40%
Ubicación del tamiz	Parte superior
Área efectiva del tamiz	100%
Forma de la apertura	Cuadrada

$$G = A_{ef} \Rightarrow G = \frac{A_{utilizada}}{A_{total}} \quad (147)$$

Tabla 64. Relación entre el Halfsize y el factor C [110].

Halfsize / % p/p	Factor C
0	0,40
10	0,50
20	0,60
30	0,80
40	1,00
50	1,20
60	1,40
70	1,70
80	2,00
90	2,40

Tabla 65. Relación entre la ubicación del tamiz y factor D [110].

Ubicación del tamiz	Factor D
Parte superior	1,00
Parte intermedia	0,90
Parte inferior	0,80

Tabla 66. Relación entre la forma de la apertura y el factor H [110].

Forma de la apertura	Factor H
Cuadrada	1,00
Rectangular pequeña	1,15
Rectangular grande	1,20

Por otra parte, el factor F hace referencia a la densidad de la alimentación. Al tener una mezcla de diferentes componentes sólidos, se considera una densidad ponderada de los materiales igual a $3.690,30 \text{ kg m}^{-3}$ (ver Tabla 15 y Tabla 67). Utilizando la ecuación (148), se tiene que el factor F tiene un valor de 2,30.

Finalmente, El factor J está relacionado a la eficiencia de separación del equipo. Considerando que el flujo que se retira (F_9) es de $49,45 \text{ t año}^{-1}$, y el flujo que se desea retirar (F_8^{Cu} y F_8^{Al}) es de $51,33 \text{ t año}^{-1}$, se tiene que la eficiencia de separación de la etapa es de un 95%. Así, a partir de los datos de la Tabla 68, se tiene que el valor del factor J es de 1,00.

$$F = \frac{\rho \text{ (lb ft}^{-3}\text{)}}{100} = \frac{\rho \text{ (kg m}^{-3}\text{)}}{1.602} \quad (148)$$

Tabla 67. Fracción másica de cada componente presente en la etapa de tamizado.

Componente	Fracción másica / % p/p
LiPF₆	1,07
COVs	0,24
Grafito	17,86
NMC	33,49
Cu	8,93
Al	31,26
PE	4,47
PP	2,23
Acero	0,45

Tabla 68. Relación entre eficiencia de separación y factor J [110].

Eficiencia de separación / %	Factor J
95	1,00
90	1,15
85	1,35
80	1,50
75	1,70
70	1,90

7.6. Costos de inversión

Para determinar los costos de adquisición de los equipos, se utiliza la ecuación (149), la cual representa el costo de un equipo en función de su tamaño, el costo de un mismo equipo de tamaño similar, y el tamaño de este último [63]:

$$C = C_{cat} \cdot \left(\frac{D}{D_{cat}} \right)^\alpha \quad (149)$$

Donde:

- C : costo del equipo en *USD*.
- C_{cat} : costo del equipo según catálogo en *USD*.
- D : tamaño del equipo dimensionado.
- D_{cat} : tamaño del equipo según catálogo.
- α : coeficiente de escalamiento.

A partir de los datos expuestos en la Tabla 69 y Tabla 70, y de la Ecuación (149), se determinan los costos de los equipos expuestos en la Tabla 52.

Por otra parte, los costos de instalación de los equipos son determinados considerando un porcentaje del costo de adquisición de los equipos. Para la criba de vibración rotatoria, se asume que el costo de instalación representa un 80% del costo de adquisición del equipo, mientras que para los demás equipos se considera un 60% del costo de cada equipo [63]. Así, se determinan los costos de instalación de los equipos, expuestos en la Tabla 53.

Los costos de inversión, directos e indirectos, son determinados asumiendo que equivalen a un porcentaje de los costos de adquisición e instalación de los equipos [63] (Tabla 71).

Tabla 69. Dimensiones y coeficiente de escalamiento de los equipos del proceso [63].

Equipo	Dimensión	Valor	Coefficiente de escalamiento
Molino de martillo	Volumen	5,59 m ³	0,49
Secador rotatorio	Área de transferencia	1,19 m ²	0,54
Molino de bolas	Volumen	1,15 m ³	0,49
Separador magnético	Área del imán	1,00 m ²	0,6
Criba de vibración rotatoria	Área de tamizado	0,09 m ²	0,86
Separador neumático	Volumen	0,30 m ³	0,6
Tanque de lixiviación	Volumen	6,44 m ³	0,56
Intercambiador de calor lixiviación	Área de transferencia	3,19 m ²	0,6
Mezclador decantador 1	Volumen	0,21 m ³	0,56
Caldera	Volumen	2,12 m ³	0,6
Intercambiador de calor extracción por solvente	Área de transferencia	10,60 m ²	0,6
Mezclador decantador 2	Volumen	0,19 m ³	0,56
Intercambiador de calor refinamiento	Área de transferencia	49,69 m ²	0,6
Celda de electro-obtención 1	Área de deposición	5,00 m ²	0,56
Intercambiador de calor electro-obtención de cobalto	Área de transferencia	0,64 m ²	0,6
Celda de electro-obtención 2	Área de deposición	7,00 m ²	0,56
Intercambiador de calor electro-obtención de níquel	Área de transferencia	0,68 m ²	0,6

Tabla 70. Dimensiones y costos de los equipos según catálogo.

Equipo	Tamaño según catálogo	Costo según catálogo / USD	Referencia
Molino de martillo	6,19 m ³	3.505	[134]
Secador rotatorio	20,11 m ²	45.000	[107]
Molino de bolas	1,15 m ³	12.000	[135]
Separador magnético	0,93 m ²	10.250	[109]
Criba de vibración rotatoria	0,11 m ²	1.250	[136]
Separador neumático	2,13 m ³	2.000	[137]
Tanque de lixiviación	10,00 m ³	5.500	[122]
Intercambiador de calor lixiviación	8,00 m ²	3.750	[138]
Mezclador decantador 1	0,13 m ³	25.000	[118]
Caldera	2,12 m ³	1.000	[125]
Intercambiador de calor extracción por solvente	8,00 m ²	3.750	[138]
Mezclador decantador 2	0,13 m ³	25.000	[118]
Intercambiador de calor refinamiento	31,90 m ²	6.000	[138]
Celda de electro-obtención 1	12,00 m ²	5.400	[139]
Intercambiador de calor electro-obtención de cobalto	8,00 m ²	3.750	[138]
Celda de electro-obtención 2	12,00 m ²	5.400	[139]
Intercambiador de calor electro-obtención de níquel	8,00 m ²	3.750	[138]

Tabla 71. Costos de inversión directos e indirectos.

Ítem	Porcentaje	Costo / USD
Costos directos		
Entrega de equipos	10% del costo de adquisición	14.796
Instrumentación y control	26% del costo de adquisición e instalación	42.317
Piping	31% del costo de adquisición e instalación	50.455
Sistemas eléctricos	10% del costo de adquisición e instalación	16.276
Infraestructura	29% del costo de adquisición e instalación	47.200
Instalaciones de servicios	55% del costo de adquisición e instalación	89.517
Terreno	8% del costo de adquisición	11.837
Costos indirectos		
Ingeniería y supervisión	32% del costo de adquisición e instalación	52.083
Costos legales	4% del costo de adquisición e instalación	6.510
Construcción	34% del costo de adquisición e instalación	55.338
Honorarios contratista	19% del costo de adquisición e instalación	30.924
Contingencias	37% del costo de adquisición e instalación	60.221
Total		477.474

7.7. Costos de operación

Los costos de operación del proceso son determinados a partir de los costos de adquisición de los insumos del proceso. Como insumos, se tiene agua, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y pellets de madera. Se observa en la Tabla 72 sus costos de adquisición.

Tabla 72. Costos de los insumos del proceso.

Espece	Costo por tonelada / USD t ⁻¹	Flujo / t año ⁻¹	Costo anual / USD año ⁻¹	Referencia
Agua	0,43	11.355,39	4.893	[140]
Pellets de madera	310	26,25	8.128	[141]
Peróxido de hidrógeno	900	7,54	6.785	[142]
Ácido sulfúrico	200	65,24	13.048	[143]
Total	–	–	32.854	–

Para determinar el costo de adquisición de las LIBs, se asume que todas las baterías en desuso generadas en la RM son enviadas actualmente a la empresa *Umicore*, y que Sudamérica solo envía LIBs a *Umicore*. Así, se tiene las LIBs provenientes de la RM representan un ingreso para esta empresa. Este ingreso es calculado considerando que los ingresos anuales de la empresa son de 3.696.230 USD año⁻¹, que un 65% proviene de la industria del reciclaje, y que un 3,8% de la región de Sudamérica [13]. Por otra parte, en Sudamérica se generan actualmente 4.200.000 t año⁻¹ de residuos electrónicos, y en Chile 8,7 kg año⁻¹ de dichos residuos son emitidos por persona [18]. A partir del último censo realizado en el país [144], se tiene el flujo total de residuos electrónicos generados en Chile y su porcentaje respecto a Sudamérica.

$$F_{RE} = 8,7 \text{ kg (año pers)}^{-1} \cdot 17.574.003 \text{ pers}$$

$$\Rightarrow F_{RE} = 152.894 \text{ t año}^{-1}$$

$$x_{C-SA} = \frac{152.894}{4.200.000} \Rightarrow x_{C-SA} = 4\%$$

Considerando que un 38% de los residuos electrónicos generados en el país provienen de la RM [19], se tiene que las LIBs de la RM representan el siguiente ingreso para la empresa *Umicore*:

$$I_{RM} = 3.696.230 \cdot 65\% \cdot 3,8\% \cdot 4\% \cdot 38\% \Rightarrow I_{RM} = 1.263 \text{ USD año}^{-1}$$

Se define que dicho ingreso representa el costo de adquisición de las LIBs en la región metropolitana de Chile.

Por otra parte, considerando un costo de $0,15 \text{ USD kWh}^{-1}$ por consumo eléctrico en Chile [145], y un consumo eléctrico total de $1.490.525 \text{ kWh año}^{-1}$ (Tabla 73), se tiene que el costo asociado a dicho ítem es de $225.753 \text{ USD año}^{-1}$.

Tabla 73. Consumo eléctrico anual de los equipos del proceso.

Equipo	Consumo eléctrico / kWh año^{-1}
Molino de martillo	788.400
Secador rotatorio	258.420
Molino de bolas	162.060
Separador magnético	13.140
Criba de vibración rotatoria	1.577
Separador neumático	130.612
Tanque de lixiviación	65.700
Mezclador decantador 1	175
Mezclador decantador 2	175
Celda de electro-obtención 1	52.395
Celda de electro-obtención 2	21.829
Total	1.494.483

Asumiendo que los insumos del proceso corresponden a un 20% del total del OPEX, los demás ítems considerados en el OPEX son calculados asumiendo que equivalen a un porcentaje del OPEX, del CAPEX o de la mano de obra de operaciones [63]. Así, se tiene que el total del OPEX es de $488.412 \text{ USD año}^{-1}$. Se muestran en la Tabla 74 el valor de cada ítem y el total del OPEX.

Tabla 74. Costos de operación variables y fijos.

Ítem	Porcentaje	Costo / USD año ⁻¹
Costos variables		
Materias primas	Calculado	1.263
Insumos del proceso	Calculado	32.854
Servicios	Calculado	225.753
Mano de obra de operaciones	20% del OPEX	32.854
Supervisión directa	25% de la mano de obra de operaciones	8.213
Mantenimiento	10% del CAPEX	72.362
Cargos de laboratorio	20% de la mano de obra de operaciones	6.571
Costos fijos		
Depreciación	10% del CAPEX	72.362
Impuestos	4% del CAPEX	28.945
Seguros	1% del CAPEX	7.236
Total		488.412

7.8. Flujo de caja principal

Se presenta en la Tabla 75 el flujo de caja del proyecto en estudio.

Tabla 75. Flujo de caja del proyecto.

Item / Año	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(+) Ingreso por cátodos de metales	\$0	\$384.766	\$384.766	\$384.766	\$384.766	\$384.766	\$384.766	\$384.766	\$384.766	\$384.766	\$384.766
(-) OPEX	\$0	-\$488.412	-\$488.412	-\$488.412	-\$488.412	-\$488.412	-\$488.412	-\$488.412	-\$488.412	-\$488.412	-\$488.412
(-) Pago interés crédito	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(+/-) Ganancias / Pérdidas de capital	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-) Depreciaciones	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-) Pérdidas ejercicio anterior	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(=) Utilidad antes de impuesto	\$0	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646
(-) Impuesto (27%)	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(=) Utilidad después de impuesto	\$0	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646
(+) Depreciaciones	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-/+) Ganancias/pérdidas de capital	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-) Pérdida ejercicio anterior	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(=) Flujo de caja operacional	\$0	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646
(-) Inversiones	-\$723.619	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-) IVA de la inversión	-\$137.488	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(+) Recuperación del IVA de la inversión	\$0	\$137.488	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(+) Valor residual de los activos	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-) Capital de trabajo	-\$122.103	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(+) Recuperación del capital de trabajo	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$122.103
(+) Préstamos	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-) Amortizaciones	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(=) Flujo de capitales	-\$983.210	\$137.488	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$122.103
Flujo de caja neto	-\$983.210	\$33.842	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	-\$103.646	\$18.457
Flujo de caja acumulado	-\$983.210	-\$949.368	-\$1.053.014	-\$1.156.660	-\$1.260.306	-\$1.363.952	-\$1.467.598	-\$1.571.244	-\$1.674.890	-\$1.778.536	-\$1.760.079
VAN		-\$1.384.094									

7.9. Flujo de caja en distintos escenarios

A continuación, se presenta el flujo de caja del proyecto considerando distintos escenarios.

7.9.1. Codeposición de níquel y cobalto

En este escenario, en la electroobtención de cobalto existe una codeposición de cobalto y níquel. Así, el precio del cobalto disminuye a $20.000 \text{ USD } t^{-1}$ [102]. Se muestra en la Tabla 76 el flujo de caja del proyecto en dicho escenario.

7.9.2. Disminución de la conversión en la electroobtención de cobalto

En este escenario, la electroobtención de cobalto presenta una conversión igual a la de la etapa de electroobtención de níquel (74%). Se presenta en la Tabla 77 el flujo de caja del proyecto en dicho escenario.

7.9.3. Disminución de la conversión en la electroobtención de níquel

En este escenario, la electroobtención de níquel presenta una conversión de un 60%. Se muestra en la Tabla 78 el flujo de caja del proyecto en dicho escenario.

Tabla 78. Flujo de caja del proyecto, considerando una conversión del 60% para la electroobtención de níquel.

Ítem / Año	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(+) Ingreso por cátodos de metales	\$0	\$384.641	\$384.641	\$384.641	\$384.641	\$384.641	\$384.641	\$384.641	\$384.641	\$384.641	\$384.641
(-) OPEX	\$0	-\$488.405	-\$488.405	-\$488.405	-\$488.405	-\$488.405	-\$488.405	-\$488.405	-\$488.405	-\$488.405	-\$488.405
(-) Pago interés crédito	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(+/-) Ganancias / Pérdidas de capital	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-) Depreciaciones	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-) Pérdidas ejercicio anterior	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(=) Utilidad antes de impuesto	\$0	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764
(-) Impuesto (27%)	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(=) Utilidad después de impuesto	\$0	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764
(+) Depreciaciones	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-/+) Ganancias/pérdidas de capital	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(+) Pérdida ejercicio anterior	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(=) Flujo de caja operacional	\$0	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764
(-) Inversiones	-\$723.619	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-) IVA de la inversión	-\$137.488	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(+) Recuperación del IVA de la inversión	\$0	\$137.488	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(+) Valor residual de los activos	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-) Capital de trabajo	-\$122.101	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(+) Recuperación del capital de trabajo	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$122.101
(+) Préstamos	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(-) Amortizaciones	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
(=) Flujo de capitales	-\$983.208	\$137.488	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$122.101
Flujo de caja neto	-\$983.208	\$33.723	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	-\$103.764	\$18.337
Flujo de caja acumulado	-\$983.208	-\$949.484	-\$1.053.249	-\$1.157.013	-\$1.260.777	-\$1.364.542	-\$1.468.306	-\$1.572.070	-\$1.675.835	-\$1.779.599	-\$1.761.262
VAN		-\$1.384.829									