



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

ESCALAMIENTO TEÓRICO DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA PARA LA OBTENCIÓN DE LITIO METÁLICO MEDIANTE ELECTRÓLISIS DE SALES FUNDIDAS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

NICOLÁS IGNACIO PEREIRA RIVEROS

PROFESORA GUÍA:
MELANIE ALEJANDRA COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
JOSÉ TOMÁS VARGAS VALERO
LEANDRO ANDRÉS VOISIN ARAVENA
JOSÉ IGNACIO OCARES RIQUELME

SANTIAGO DE CHILE
2019

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE:** Ingeniero Civil Químico
POR: Nicolás Ignacio Pereira Riveros
FECHA: 21/08/2019
PROFESORA GUÍA: Melanie Alejandra Colet Lagrille

Escalamiento teórico de una celda electroquímica para la obtención de litio metálico mediante electrólisis de sales fundidas

El aumento en la demanda de energía a nivel mundial, junto con el cambio climático, provoca un interés por buscar nuevas fuentes de energía con un menor impacto ambiental. En este contexto, se espera que la industria automotriz desarrolle vehículos que ocupen baterías recargables con ánodos de litio puro, por lo que se proyecta que la demanda por este metal aumente en los próximos años.

SQM Salar S.A. es una empresa líder en la producción de sales de litio, la cual busca producir litio metálico a partir de la electrólisis de sales fundidas. Por esta razón, el objetivo general de esta memoria de título fue realizar un escalamiento teórico de una celda de electrólisis de sales fundidas (eutéctico LiCl/KCl) para la obtención de litio, incluyendo el estudio de su factibilidad económica e impacto ambiental. Para esto se implementó un modelo cero dimensional que representa la fenomenología electroquímica de una celda en función de la temperatura y potencial de operación, y se estimaron los costos asociados. El caso base considera una producción de $14.700 \text{ t año}^{-1}$ de este metal.

Los resultados del modelo cero dimensional muestran que el potencial de celda depende principalmente del potencial de Nernst y de los sobrepotenciales de activación, siendo responsables de aproximadamente el 80% del potencial total. Además, para una corriente de operación de 5.000 A, el potencial de celda disminuye desde los 13,41 V hasta los 5,77 V al aumentar la temperatura desde 400 °C a 600 °C. Por otro lado, los sobrepotenciales de concentración son despreciables dada las altas concentraciones de las especies iónicas. El principal problema en la capacidad predictiva del modelo radica en los datos experimentales usados para determinar los sobrepotenciales de activación. El balance de energía indica que los flujos más relevantes son los asociados al efecto Joule y a calentar el flujo de entrada a la celda. Las condiciones de operación que minimizan el flujo de calor neto asociado a la celda son para una densidad de corriente de 6.600 A m^{-2} , una temperatura de 401,51 °C y un potencial de celda de 16,40 V. Con esto, el número total de celdas requeridas para cumplir con el caso base es de 1.171.

El análisis económico para las condiciones escogidas muestra que el CAPEX es de aproximadamente USD 108.000.000 mientras que el OPEX alcanza un costo anual en torno a los USD 569.000.000. De este último, el mayor costo es por calentar el flujo de cloruro de litio. Por otro lado, el análisis ambiental indica que el cloro gaseoso, que es el principal subproducto generado, debe ser licuado y vendido para su disposición final.

Tabla de contenido

Índice de Figuras.....	iv
Índice de Tablas.....	vii
1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Objetivo general.....	3
2. Revisión bibliográfica.....	4
2.1. Producción de litio metálico a partir de electrólisis de sales fundidas.....	4
2.2. Problemas en la operación.....	7
2.3. Tecnologías para la obtención de litio metálico por electrólisis de sales fundidas	9
2.4. Transferencia de carga y de masa en un proceso electroquímico.....	12
2.5. Potencial aplicado en una celda electrolítica.....	17
2.6. Objetivos específicos.....	18
3. Metodología.....	19
3.1. Caso base.....	19
3.2. Modelo cero dimensional.....	20
3.3. Sistema de estudio.....	21
3.4. Potencial de Nernst de una celda.....	22
3.5. Pérdidas por sobrepotencial de activación en los electrodos.....	25
3.6. Pérdidas por sobrepotencial de concentración.....	26
3.7. Pérdidas por resistencias óhmicas.....	32
3.8. Balance de energía en el sistema de electrólisis de sales fundidas.....	34
3.9. Costos de capital y de operación.....	42
4. Resultados y discusiones.....	45
4.1. Modelo cero dimensional.....	45
4.2. Balance de energía.....	56
4.3. Aprovechamiento energético: matching de calor.....	60
4.4. Condiciones de operación óptimas.....	62
4.5. Evaluación económica.....	64
5. Consideraciones ambientales.....	69

6. Conclusiones y Recomendaciones.....	74
7. Bibliografía.....	77
8. Anexos.....	83
8.1. Factores de equivalencia de compuestos de litio.....	83
8.2. Cálculo de la capacidad energética del litio:	83
8.3. Estimación del caso base.....	83
8.4. Cálculo de los parámetros del sistema de estudio	84
8.5. Propiedades físicas más relevantes del refrigerante R134a	86
8.6. Cálculo del potencial reversible en función de la temperatura	86
8.7. Cálculo de los coeficientes de actividad de las especies involucradas en la electrólisis de sales fundidas	86
8.8. Cálculo del potencial de Nernst para la celda de electrólisis de sales fundidas	88
8.9. Cálculo del sobrepotencial de concentración	89
8.10. Perfiles de concentración de los iones en función de la distancia a los electrodos.	95
8.11. Cálculo de la corriente límite del sistema.....	96
8.12. Cálculo de las pérdidas óhmicas	96
8.13. Cálculo de los sobrepotenciales de activación de los electrodos.....	98
8.14. Cálculo del flujo de calor necesario para elevar la temperatura de la mezcla de sales fundidas que se repone al sistema hasta el punto de fusión	103
8.15. Estimación del flujo de calor necesario para elevar la temperatura de la mezcla de sales fundidas hasta el punto de fusión una vez que el reactor comienza a operar 104	
8.16. Balance de energía en la celda de electrólisis de sales fundidas	105
8.17. Cálculo del matching de calor considerando que la celda opera a 723 K y dimensionamiento del intercambiador de calor.....	111
8.18. Condiciones de operación simuladas que minimizan el flujo de calor en la celda 117	
8.19. Estimación de los costos de operación para las condiciones de operación escogidas.....	118
8.20. Estimación de los costos de capital para las condiciones de operación escogidas.....	121
8.21. Estimación de la producción de dióxido de carbono a partir del reactor de producción de cloruro de litio	121

Índice de Figuras

Figura 1. Pronóstico para la demanda de litio en los próximos años.	2
Figura 2. Esquema simplificado de una celda de electrólisis de sales fundidas.....	4
Figura 3. Diagrama de fases de una mezcla LiCl/KCl, donde la coordenada del punto en rojo corresponde a la temperatura de cambio de fase de la mezcla eutéctica.	6
Figura 4. Esquema de la corrosión de hierro en solución aireada neutra.	8
Figura 5. Diseño de una celda de electrólisis de sales fundidas con extracción interna del litio metálico.....	9
Figura 6. Diseño de una celda de electrólisis de sales fundidas con extracción interna del litio metálico por rebalse.....	10
Figura 7. Esquema de la electrólisis continua de sales fundidas para la obtención de litio metálico.	11
Figura 8. Diagrama de reacción electroquímica donde se aprecia que esta es de tipo heterogénea. En el esquema, la reacción que ocurre es $O + e \leftrightarrow R$	13
Figura 9. Gráfico corriente-potencial donde se aprecian las zonas de control de transferencia de carga (1), control de transferencia mixto (2) y control de transferencia de masa (3). Se observa además que se alcanza un valor límite de corriente i_L	14
Figura 10. Configuración de la celda de electrólisis de sales fundidas para la obtención de litio metálico.....	21
Figura 11. Esquema de coordenadas cilíndricas usada como sistema de referencia. ...	28
Figura 12. Esquema pérdidas óhmicas tanto en el electrolito, como en el resto del circuito de la celda.	33
Figura 13. Esquema de celda de electrólisis de sales fundidas, decantador y sistema de tuberías.	34
Figura 14. Flujos de calor considerados para el balance de energía en la celda de electrólisis de sales fundidas.....	35
Figura 15. Representación de la suma de resistencias para determinar el flujo de calor transferido con el aire por convección, donde: (1) es el electrolito; (2) es el espesor de la celda; (3) es el espesor del material refractario y (4) es el aire.	37
Figura 16. Configuración geométrica óptima de las celdas en una nave electrolítica. ...	44
Figura 17. Potenciales calculados a partir del modelo cero dimensional a 400 °C, 500 °C y 600 °C.	45
Tabla 18. Potencial de celda aplicado sobre una unidad para tres temperatura de operación.....	45

Figura 19. Variación del potencial reversible y del potencial de Nernst en función de la temperatura.	46
Figura 20. Potencial de Nernst del sistema de sales fundidas considerando o no las actividades de las especies en solución.....	47
Figura 21. Variación de la densidad de corriente respecto al potencial aplicado para el sistema de sales fundidas para una temperatura de 400 °C.....	49
Figura 22. Variación de las pérdidas óhmicas en la celda en función de la temperatura.	51
Figura 23. Variación de la suma de los sobrepotenciales de activación en función de la densidad de corriente para temperaturas de 513 °C, 557 °C y 567°C.	53
Figura 24. Variación del sobrepotencial de activación en función de la temperatura para una corriente de 5.000 A.	54
Figura 25. Variación de los potenciales calculados a partir del modelo cero dimensional en función de la temperatura.....	55
Figura 26. Perfil de temperatura de la celda en el eje radial, donde T_1 indica la temperatura en el centro del equipo; T_2 es la temperatura en la pared interna del reactor; T_3 es la temperatura en la pared externa y T_4 es la temperatura en la superficie del material refractario.	58
Figura 27. Variación del flujo de calor respecto a la temperatura de operación de la celda.	59
Figura 28. Variación del flujo de calor asociado a la celda respecto a la corriente para una temperatura de 400 °C.	60
Figura 29. Esquema sistema de electrólisis de sales fundidas, considerando matching de calor para calentar el flujo de entrada.	61
Figura 30. Perfil de temperatura de los flujos a lo largo del intercambiador a una temperatura de operación de 450°C. La línea roja representa el flujo que sale del reactor mientras que la azul es el flujo que esta por ingresar a la celda.	61
Figura 31. Variación del gasto de calor en la celda respecto a la temperatura y la corriente circulante. La línea continua corresponde al lugar geométrico donde el flujo neto de calor es cero.	63
Figura 32. Esquema celda de producción de cloruro de litio a partir de cloro gaseoso..	70
Figura 33. Proceso productivo de compuestos de litio en SQM.....	71
Figura 34. Cilindro de 68 kg, donde: (1) tipo cóncavo; (2) tipo doble fondo y (3) tipo fondo con anillo de soporte.	73
Figura 35. Cilindro de 907 kg equipados con tres tapones de fusible.	73
Figura 36. Perfil de concentración del ion litio en el eje radial. La distancia entre las líneas segmentadas de color rojo representa el espesor de la capa límite.....	95

Figura 37. Perfil de concentración del ion cloro en el eje radial. La distancia entre las líneas segmentadas de color rojo representa el espesor de la capa límite.	95
Figura 38. Variación de los sobrepotenciales de activación en función de la temperatura para cuatro densidades de corriente fijas.....	102
Figura 39. Variación del coeficiente de posición y la pendiente en función de la densidad de corriente.	102
Figura 40. Temperatura de fusión del eutéctico LiCl/KCl en función de la fracción molar de LiCl.	103
Figura 41. Gráfico para determinar factor de corrección para intercambiadores tubo carcasa tipo 2-4.....	116
Figura 42. Estimación gráfica de F.....	116

Índice de Tablas

Tabla 1. Características más relevantes de los tipos de baterías de ion litio.	2
Tabla 2. Condiciones de operación de una celda de electrólisis de sales fundidas.	6
Tabla 3. Condiciones de operación de una celda de electrólisis de sales fundidas con extracción interna de litio.	10
Tabla 4. Parámetros de diseño y condiciones de operación de la celda continua de electrólisis de sales fundidas.	12
Tabla 5. Parámetros de diseño y condiciones de operación en el sistema de estudio.	22
Tabla 6. Sobrepotenciales de activación a distintas temperaturas.	48
Tabla 7. Resistencias de los componentes considerados a 400 °C, 500 °C y 600 °C.	50
Tabla 8. Comparación potencial de celda reportado versus el potencial de celda simulado para el sistema continuo de electrólisis de sales fundidas.	55
Tabla 9. Flujos de calor para elevar la temperatura de la mezcla binaria hasta su temperatura de fusión.	56
Tabla 10. Balance de energía en la celda de electrólisis de sales fundidas a una temperatura de operación de 400 °C.	57
Tabla 11. Aprovechamiento de energía por matching de calor y área del intercambiador de calor.	60
Tabla 12. Costos de capital del sistema de electrólisis de sales fundidas.	64
Tabla 13. Costos de operación del sistema de electrólisis de sales fundidas.	65
Tabla 14. CAPEX y OPEX comparativo para el potencial de celda obtenido por el modelo y el reportado por bibliografía para las mismas condiciones de operación.	67
Tabla 15. Comparación CAPEX y OPEX para el potencial de celda obtenido por el modelo, el reportado por bibliografía y para las condiciones óptimas, considerando las mismas áreas de electrodos.	68
Tabla 16. Efectos del cloro gaseoso en función de su concentración en el aire.	69
Tabla 17. Factores de equivalencia de compuestos de litio.	83
Tabla 18. Propiedades físicas del refrigerante R134a.	86
Tabla 19. Valores usados para el cálculo de la actividad del cloruro de litio en el eutéctico.	87
Tabla 20. Viscosidad y coeficientes de difusión usados para determinar el adimensional de Sherwood.	90
Tabla 21. Resistividades del electrolito y los electrodos	97

Tabla 22. Voltaje de celda, corriente circulante y densidad de corriente para el sistema de sales fundidas a 513 °C.	98
Tabla 23. Voltaje de celda, corriente circulante y densidad de corriente para el sistema de sales fundidas a 557 °C.	99
Tabla 24. Voltaje de celda, corriente circulante y densidad de corriente para el sistema de sales fundidas a 567 °C.	99
Tabla 25. Valores calculados para determinar los sobrepotenciales de activación a 513 °C.	100
Tabla 26. Valores calculados para determinar los sobrepotenciales de activación a 557 °C.	100
Tabla 27. Valores calculados para determinar los sobrepotenciales de activación a 567 °C.	100
Tabla 28. Entalpía del eutéctico sólido en función de la temperatura.	105
Tabla 29. Parámetros de diseño para un intercambiador de tubo carcasa usado en reactores de sales fundidas.....	115
Tabla 30. Condiciones de operación simuladas que minimizan el flujo de calor	117

1. Introducción

1.1. Antecedentes

El litio es un metal blanco, blando y el más liviano de todos los metales, con una densidad de $0,534 \text{ g cm}^{-3}$. Sus principales usos son [1]:

- Catalizador en la polimerización de caucho sintético, como butil-litio.
- Refrigerante en equipos de acondicionamiento de aire, como bromuro de litio.
- Fundente de esmaltes y enlozados de alta calidad en la industria de la cerámica, como carbonato de litio.
- Construcción de baterías de litio para automóviles.
- Aditivo al electrolito de criolita en la electro obtención de aluminio, como carbonato de litio.

Este elemento se extrae a partir de dos fuentes: rocas pegmatitas y salmueras de yacimientos petroleros. Chile posee un 52% de las reservas de litio en el mundo en forma de salmuera, siendo uno de los principales productores de este metal a nivel mundial, con un flujo anual de 77.284 toneladas de LCE¹, abarcando un 38% del mercado internacional [2]. Además, se espera que para el 2021 la producción de este elemento en el país alcance las 147.000 toneladas de LCE [2]. Los principales compuestos de litio comercializados corresponden al carbonato de litio (Li_2CO_3), hidróxido de litio (LiOH) y cloruro de litio (LiCl). El primero representa el 91% de la producción minera de compuestos de litio en Chile, el segundo un 7% y finalmente el último solo un 2% [2].

El constante aumento de la demanda de energía a nivel mundial, unido a la problemática del cambio climático, ha provocado un interés creciente por las energías renovables. Entre los años 2004 y 2014, la producción mundial de energía a partir de fuentes no convencionales experimentó un aumento de un 5%, lo que comparado con el aumento del consumo total de energía en este mismo periodo de tiempo, que es de un 2%, muestra un escenario donde las fuentes renovables tendrán un rol preponderante en la conformación de la matriz energética mundial [3]. En este contexto, el desarrollo de vehículos eléctricos representa una respuesta tecnológica por buscar alternativas que mitiguen el consumo de combustibles fósiles.

Los automóviles eléctricos poseen baterías recargables constituidas principalmente de compuestos de litio que funcionan como una combinación de celdas electroquímicas en paralelo, las cuales están constituidas de un cátodo de un óxido de litio y otro metal, un ánodo de grafito, un separador y un electrolito de una sal disuelta de litio. Los tipos de

¹ LCE: siglas en inglés para “carbonato de litio equivalente”. Por convención, la producción y demanda de litio se reportan en esta unidad. Su equivalencia correspondiente se presenta en el Anexo 8.1.

baterías de ion litio que se han desarrollado durante el último tiempo y sus características más importantes se resumen en la Tabla 1 [4].

Tabla 1. Características más relevantes de los tipos de baterías de ion litio.

Cátodo	Ánodo	Potencial de celda /V v/s EHE ²	Capacidad energética / Ah kg ⁻¹
LiCoO ₂	Grafito	3,8-4,5	140-170
LiNiO ₂	Grafito	3,5-4,4	
LiMn ₂ O ₄	Grafito	3,6-4,5	
LiFePO ₄	Grafito	3,7-4,5	

En la Figura 1 se muestra el pronóstico para el aumento de la demanda de compuestos de litio a nivel mundial, asociado principalmente a la fabricación de baterías recargables para vehículos eléctricos [5].

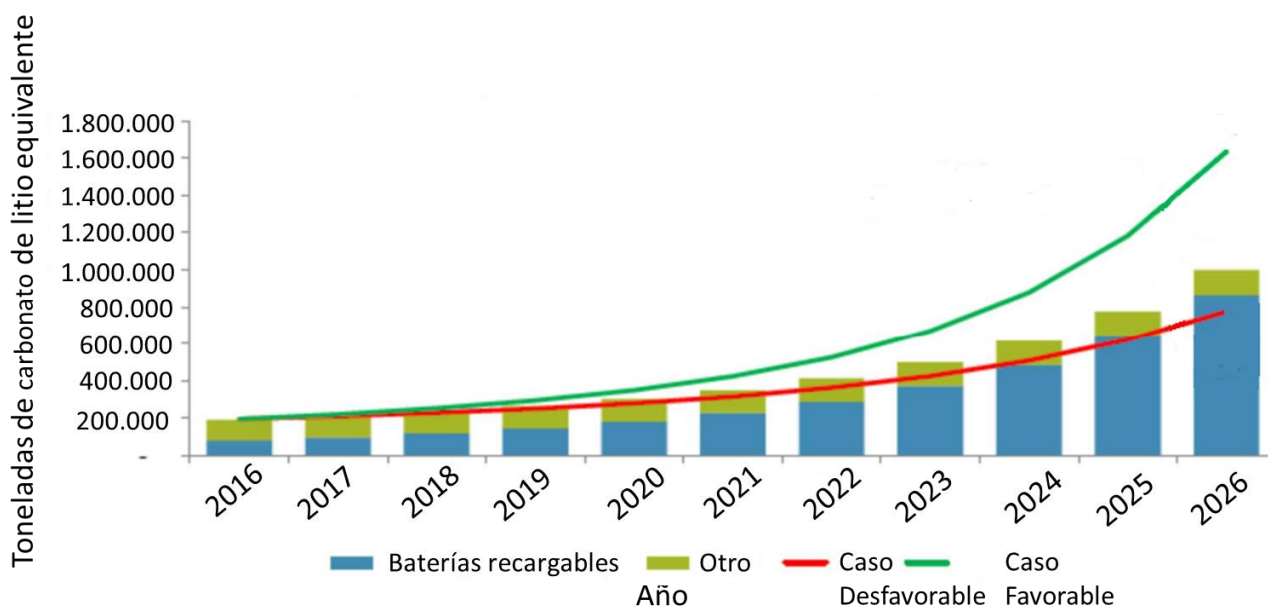


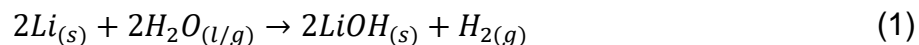
Figura 1. Pronóstico para la demanda de litio en los próximos años [5].

El litio es un elemento de interés en la construcción y desarrollo de baterías recargables debido a su bajo peso atómico, su alta capacidad energética³ (3.860 Ah kg⁻¹) y su bajo potencial de óxido-reducción (-3,04 V versus EHE) [6]; sin embargo, esta última propiedad

² EHE: electrodo de hidrógeno estándar.

³ La capacidad energética se define como la cantidad de carga que puede almacenar una unidad y teóricamente se determina a partir de la Ley de Faraday. El cálculo se presenta en el Anexo 8.2.

hace que este elemento sea inestable [2]. En particular, el litio reacciona espontáneamente en presencia de agua según la siguiente reacción [7]:



Esta condición es una de las razones por las cuales actualmente no existen baterías de vehículos eléctricos que utilicen litio metálico como único elemento en la construcción de sus electrodos; sin embargo, se están realizando investigaciones para la fabricación de ánodos de litio para este tipo de baterías a escala de laboratorio [6][8]. La implementación de esta tecnología permitiría contar con sistemas de almacenamiento de energía más eficientes.

SQM Salar S.A. es una compañía mundial con sede en Chile y fundada en 1968 que cuenta con una línea de negocio relacionada con el litio y sus derivados. En sus plantas en el norte de Chile, SQM procesa salmueras de sal para la producción de compuestos de litio, abarcando el 25% del mercado mundial [5]. Dentro de su misión y visión corporativa, SQM busca ser una empresa líder en la extracción y procesamiento de minerales, por lo que se encuentran trabajando en alternativas para poder responder de manera oportuna al crecimiento de la demanda por compuestos de litio [9]. Una de las alternativas existentes es la producción de litio metálico de alta pureza a partir de la electrólisis de sales fundidas usando cloruro de litio como materia prima, lo que motiva este trabajo de título.

1.2. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de título fue realizar un escalamiento teórico de un sistema de electrólisis de sales fundidas (eutéctico LiCl/KCl) para la obtención de litio metálico, incluyendo un estudio preliminar de su factibilidad económica e impacto ambiental.

2. Revisión bibliográfica

2.1. Producción de litio metálico a partir de electrólisis de sales fundidas

La electrólisis corresponde a una reacción de óxido-reducción de carácter no espontáneo donde mediante la aplicación de una energía externa sobre un sistema se logra disociar una molécula en sus elementos constituyentes [10]. Por ejemplo, la electrólisis del cloruro de litio en sales fundidas corresponde a:



Este tipo de reacciones ocurre en celdas electroquímicas provistas de dos electrodos llamados cátodo y ánodo donde ocurren las semirreacciones de reducción y oxidación, respectivamente. Son estas estructuras las que proporcionan la superficie de contacto para que se produzca la transferencia de electrones. Un esquema simplificado de una celda de electrólisis de sales fundidas se presenta en la Figura 2.

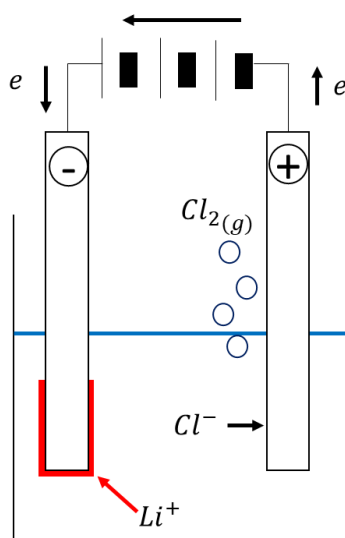


Figura 2. Esquema simplificado de una celda de electrólisis de sales fundidas.

Las semirreacciones asociadas a la Ecuación (2) son:

Cátodo:



Ánodo:



Cada reacción química tiene asociada una variación en la energía libre de Gibbs del sistema que da cuenta si esta es espontánea o no termodinámicamente. Las reacciones

con una variación en la energía libre negativa son espontáneas mientras que el resto son no espontáneas. Para estas últimas es necesario aplicar un trabajo externo sobre el sistema para que ocurran. Se puede relacionar la energía libre de Gibbs con el potencial de óxido-reducción a partir de la Ecuación (5) [10]:

$$\Delta G = -zFE \quad (5)$$

donde:

- ΔG : energía libre de Gibbs, en J mol^{-1} .
- z : número de electrones transferidos en la reacción.
- F : constante de Faraday, cuyo valor es de $96.485 \text{ C mol}^{-1}$.
- E : potencial de óxido-reducción de la reacción, en V.

Los potenciales de óxido-reducción estándar⁴ para distintas semirreacciones se encuentran reportados respecto a un electrodo de referencia, donde el más utilizado es el EHE. Los potenciales estándar de óxido-reducción para la electrólisis de cloruro de litio en la mezcla de sales fundidas de cloruro de litio y cloruro de potasio (KCl) son [11]:

$$E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\circ = -3,304 \text{ V } v/s \text{ Pt} \quad (6)$$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 0,322 \text{ V } v/s \text{ Pt} \quad (7)$$

El potencial al que ocurre una reacción global se puede escribir en función de los potenciales en los electrodos según la Ecuación (8) [10]:

$$E_{rxn} = E_c - E_a \quad (8)$$

donde:

- E_{rxn} : potencial al que ocurre una reacción, en V.
- E_c : potencial al que ocurre la semirreacción de reducción, en V.
- E_a : potencial al que ocurre la semirreacción de oxidación, en V.

Así, para la electrólisis de cloruro de litio en la mezcla de sales fundidas de LiCl/KCl, el potencial estándar de la reacción global es:

$$E_{rxn, \text{LiCl}}^\circ = -3,304 - 0,322 = -3,626 \text{ V } v/s \text{ Pt} \quad (9)$$

El signo negativo indica que para que esta reacción ocurra es necesario aplicar un trabajo externo sobre el sistema. Las celdas donde ocurren reacciones no espontáneas se conocen como celdas electrolíticas.

⁴ Potencial estándar E° corresponde al de condiciones estándar, que son de 25°C , 1 atm y todas las actividades de las especies involucradas iguales a la unidad.

Como se aprecia en la Figura 2, una celda de electrólisis de sales fundidas para la obtención de litio metálico está compuesta por dos electrodos, una mezcla de sales fundidas de cloruro de litio y potasio que actúa como electrolito, una fuente de poder que aplica el trabajo externo sobre el sistema y una red conductora que permite cerrar el circuito. Las condiciones de operación típicas para la electrólisis de cloruro de litio en la mezcla de sales fundidas de LiCl/KCl se presentan en la Tabla 2 [12][13][14].

Tabla 2. Condiciones de operación de una celda de electrólisis de sales fundidas.

Parámetro	Valor	Unidad
Temperatura	400-500	°C
Voltaje	6-9	V
Corriente	10.000-20.000	A m ⁻²
Consumo de energía	35	KJ-h kg ⁻¹
Eficiencia del proceso	0,9	-
Tipo de operación	Semi batch o continua	-

El electrolito usado en este sistema corresponde a una mezcla eutéctica de cloruro de litio y cloruro de potasio. Un eutéctico se define como una mezcla entre dos o más sólidos fundidos donde el punto de fusión de ella es menor al punto de fusión de cada uno de los sólidos por separado. Sobre la temperatura de fusión del eutéctico, la mezcla forma una sola fase líquida homogénea [15]. La Figura 3 muestra el diagrama de fases para una mezcla de LiCl con KCl [16].

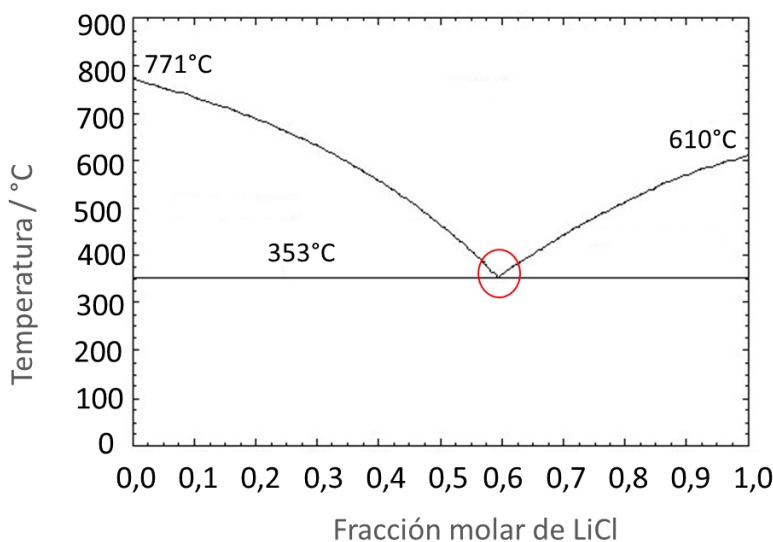
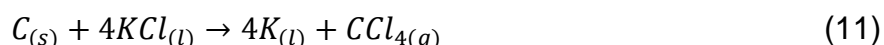
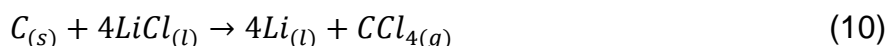


Figura 3. Diagrama de fases de una mezcla LiCl/KCl, donde la coordenada del punto en rojo corresponde a la temperatura de cambio de fase de la mezcla eutéctica [16].

Se observa que, conforme la fracción molar de LiCl en la mezcla aumenta, la temperatura de fusión de ella disminuye hasta alcanzar su valor mínimo de 353 [°C] cuando la fracción molar es aproximadamente 0,6. Por tanto, operando a una razón constante de LiCl y KCl en torno al valor anterior es posible tener un electrolito de sales fundidas a una menor temperatura. Por ello es relevante tener un control de este parámetro en este tipo de celdas, donde generalmente la composición molar del LiCl en la mezcla es de 55%. Es importante destacar que los rangos de temperatura en los cuales opera la celda de electrólisis de sales fundidas permite mantener el litio metálico en estado líquido pues su punto de fusión es de 181 °C y su punto de ebullición es de 1.336 °C [13].

En relación con los electrodos, el cátodo generalmente está hecho de acero inoxidable debido a su resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica y su alta temperatura de fusión, que es superior a los 700 °C (sus propiedades dependen de la proporción de carbono en la estructura molecular de la aleación [17]). Por otra parte, el ánodo está construido de grafito debido a su alta temperatura de fusión, alta superficie específica, propiedades catalíticas y bajos costos [18], además de ser inerte frente al gas cloro en el rango de temperaturas de operación [19]. Las posibles reacciones entre el grafito y el eutéctico pueden ser:



Las que tienen una energía libre de Gibbs a 600 °C de 1.372 KJ mol⁻¹ y 1.438 KJ mol⁻¹, respectivamente. Dado el signo y magnitudes de estos valores, se puede afirmar que las reacciones no ocurren espontáneamente a la temperatura de operación típica del sistema de electrólisis y que a menores temperaturas la tendencia debiese ser la misma. Por último, el ánodo se encuentra revestido de alúmina, sílice, cuarzo, torio y zirconio que actúan como material refractario aumentando así la vida útil del electrodo [14].

2.2. Problemas en la operación

El primer problema que se observa en este tipo de celdas es la corrosión producto del cloro gaseoso que se genera en el ánodo y por el mismo electrolito de sales fundidas. El fenómeno de corrosión es un proceso electroquímico en donde dos o más semirreacciones se acoplan. La Figura 4 ejemplifica el fenómeno de corrosión para el caso de hierro en solución acuosa. En este esquema el hierro se disuelve cediendo electrones (constituyendo un ánodo) mientras que el oxígeno capta los electrones cedidos formando el ion hidroxilo [20].

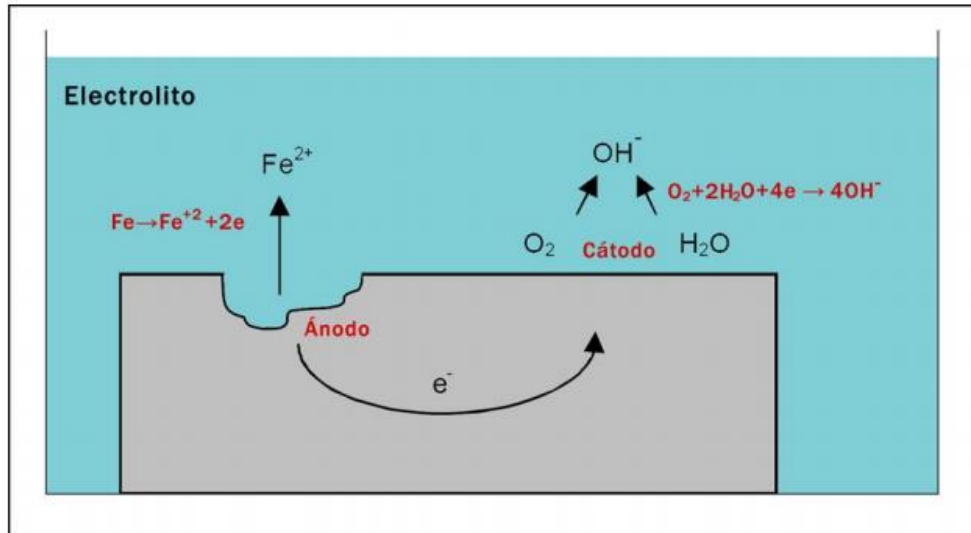


Figura 4. Esquema de la corrosión de hierro en solución aireada neutra [20].

En el caso de las celdas de electrólisis de sales fundidas, para el eutéctico LiCl/KCl el potencial estándar para la oxidación-reducción del hierro es [11]:

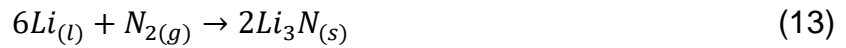
$$E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = -1,171 V \text{ v/s Pt} \quad (12)$$

Según las Ecuaciones (7), (8) y (12), el cloro gaseoso de manera espontánea oxidará el hierro presente en las distintas estructuras que conforman la celda de electrólisis de sales fundidas. Además, al ser un gas este puede escapar de la celda y dañar todo el circuito eléctrico. En el caso de la corrosión del grafito, este se encuentra recubierto de materiales refractarios (por ejemplo cuarzo y sílice) que minimizan el contacto de los agentes corrosivos con él, reduciendo así el desgaste de electrodo [14]. Adicionalmente, dependiendo del tipo de grafito usado como electrodo, este presenta diferente vida útil en el sistema de sales fundidas de LiCl/KCl [19].

El segundo problema se relaciona con el control de la temperatura de operación del sistema. Según lo expuesto anteriormente, la temperatura es un factor relevante dado que se debe operar sobre el punto de fusión del eutéctico para garantizar tener un sistema de una sola fase líquida. Adicionalmente, la temperatura incrementa el proceso de corrosión de los distintos componentes del circuito debido a que, a mayor temperatura, la velocidad de dicha reacción aumenta. Además, conforme mayor es la temperatura de operación, mayor es el daño mecánico que puede sufrir la celda durante el enfriamiento de ella a la temperatura ambiente. Por otro lado, los costos de operación son función de la energía requerida por el sistema, lo que se relaciona con la temperatura a la que opera la celda: una mayor temperatura implica un mayor gasto de energía y además en la medida en que la temperatura sea mayor, los gradientes de temperatura con el ambiente aumentan, lo que se traduce en una mayor pérdida de calor. Esta pérdida se atenúa principalmente gracias al efecto Joule que ocurre al momento de aplicar un potencial en el circuito, que conlleva a aumentar la temperatura del electrolito [21]. Incluso, en términos

de los flujos de calor involucrados en una celda individual, sería posible operar en condiciones donde los efectos de calor se atenúen de tal forma que la celda operase de forma autógena.

Por último, según lo presentado en la Ecuación (1), el litio reacciona en presencia de agua, por lo que en estas celdas se opera en atmósferas inertes típicamente de argón para evitar esta reacción. La atmósfera debe ser de un gas noble debido a que el litio metálico también reacciona con nitrógeno y oxígeno según las siguientes ecuaciones [1]:



2.3. Tecnologías para la obtención de litio metálico por electrólisis de sales fundidas

La primera tecnología presentada para la producción de litio metálico se desarrolló en 1976. Esta se basa en la extracción del metal directamente desde el interior de la celda mediante el control del nivel del electrolito, rebalsando del litio metálico producido (ya que al ser menos denso que el eutéctico, al variar el nivel del electrolito, el litio es llevado a otra cámara) y conduciéndolo a un compartimiento de descarga, todo esto bajo una atmósfera inerte de argón (ver Figura 5) [22].

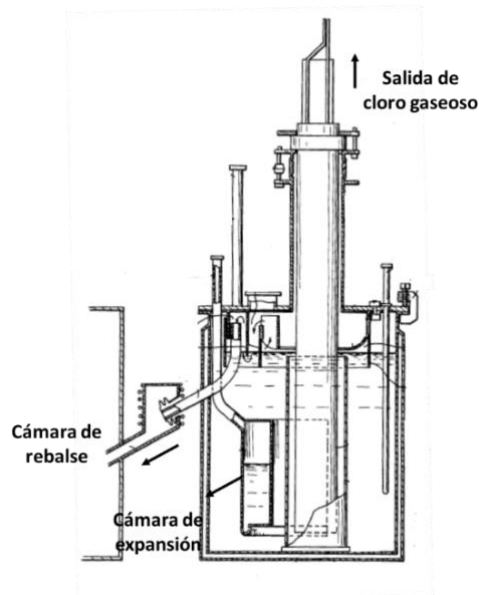


Figura 5. Diseño de una celda de electrólisis de sales fundidas con extracción interna del litio metálico [22].

La celda de electrólisis es de acero inoxidable, con un cátodo del mismo material y que rodea al ánodo de grafito. El cátodo cuenta con orificios en la zona inferior, de manera que se pueda renovar continuamente la mezcla entre los electrodos. El nivel del electrolito es controlado mediante la inyección de aire a una cámara de expansión. El cloro gaseoso es diluido mediante inyección de aire y se extrae continuamente a través de un ducto que se encuentra sobre la tapa que aísla la celda. La operación es semi batch dado que existe

un flujo de cloro gaseoso continuo durante el tiempo de producción de litio metálico y no existe una alimentación continua de eutéctico al sistema.

Otra tecnología similar desarrollada en 1986 se esquematiza en la Figura 6. En esta la extracción del litio fundido se realiza junto con el eutéctico por rebalse en el extremo superior del cátodo, el cual se encuentra sumergido en el electrolito. La mezcla es recolectada en una zona anular que rodea al cátodo, y posteriormente pasa a través de un tubo de sifón hacia una cámara de separación, donde el litio es descargado y el electrolito es recirculado. Todo el sistema opera bajo una atmósfera inerte. Por otro lado, el cloro gaseoso producido durante la reacción es eliminado de la celda electrolítica [23].

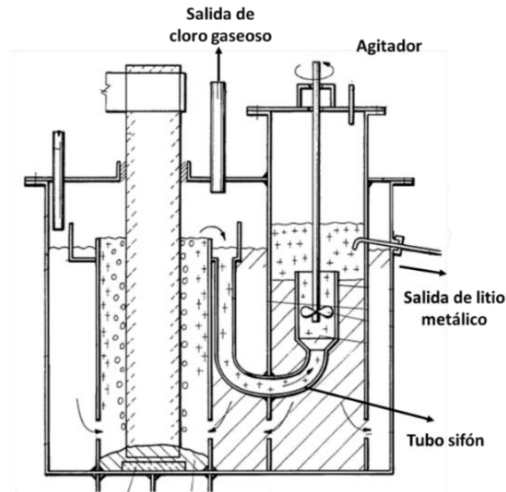


Figura 6. Diseño de una celda de electrólisis de sales fundidas con extracción interna del litio metálico por rebalse [23].

La tecnología incluye un agitador en la abertura del extremo tubular donde se separa el litio metálico de las sales fundidas, de manera que ocurra un efecto centrífuga mientras se bombea rápidamente la mezcla de metal y sales fundidas, para así evitar el contacto entre el metal fundido y la atmósfera de la segunda cámara.

Las condiciones de operación de esta celda se resumen en la Tabla 3 [23].

Tabla 3. Condiciones de operación de una celda de electrólisis de sales fundidas con extracción interna de litio.

Parámetro	Valor	Unidad
Voltaje aplicado	6,2-9,2	V
Densidad de corriente	5.000-10.000	A m ⁻²
Temperatura de operación	400-500	°C
Eficiencia del proceso ⁵	90	%

⁵ Para los sistemas de electrólisis de sales fundidas existe una eficiencia del proceso pues parte del litio metálico producido reacciona con el cloro gaseoso, volviendo a producir los iones de cloro y litio en el eutéctico.

La operación es semi batch, teniendo en este caso dos flujos de salidas continuos: el litio metálico y el cloro gaseoso.

Otra tecnología corresponde a la electrólisis continua de sales fundidas, desarrollada en 1988. Esta celda tiene una alimentación constante que ingresa por la parte inferior del reactor. La celda tiene el cátodo en el centro de ella y el ánodo se encuentra rodeándolo, tal y como se esquematiza en la Figura 7 [14].

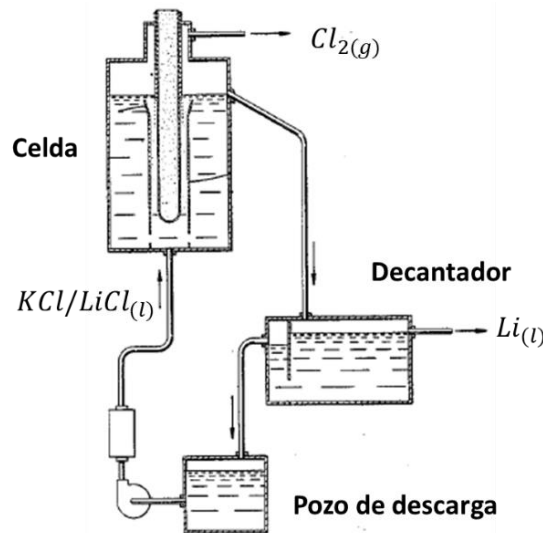


Figura 7. Esquema de la electrólisis continua de sales fundidas para la obtención de litio metálico [14].

El flujo de salida corresponde al litio metálico fundido y las sales fundidas, el cual es descargado a un decantador que por diferencias de densidad permite separar el litio de las sales. Luego la mezcla de sales va hacia un pozo de descarga donde se bombea y se recircula nuevamente a la celda de electrólisis. La velocidad de recirculación del electrolito es entre $0,5$ y 5 cm s^{-1} .

Los electrodos utilizados son un ánodo de grafito que se encuentra revestido con alúmina, cuarzo, sílice, torio, zirconio u óxido de berilio, en la parte superior de este, que es la que se encuentra en contacto con el gas cloro producido por las reacciones, evitando así su corrosión. Por otro lado, el cátodo es de acero inoxidable y este se mantiene totalmente sumergido en la mezcla binaria, disminuyendo el contacto entre el litio producido y el cloro gaseoso. Este último es eliminado por un conducto ubicado en la zona superior de la celda. La atmósfera en la cual se realiza este proceso es inerte, generalmente de argón.

La Tabla 4 resume los parámetros de diseño y condiciones de operación de esta celda [14].

Tabla 4. Parámetros de diseño y condiciones de operación de la celda continua de electrólisis de sales fundidas [14].

Parámetro	Valor	Unidad
Velocidad de recirculación del electrolito	0,5-5	cm s ⁻¹
Voltaje aplicado	6-7	V
Intensidad de corriente	5.000-12.000	A m ⁻²
Superficie catódica	1,4	m ²
Superficie anódica	2,0	m ²
Eficiencia del proceso	85-90	%
Temperatura de operación	400-500	°C

Las ventajas operacionales de esta celda son [14]:

- Permite operar el sistema de manera continua al separar el litio metálico de la mezcla de sales fundidas en un compartimento externo a la celda.
- La inyección de un flujo constante en la celda permite una mejor agitación de la celda, mejorando así la circulación del electrolito al interior de la misma.
- Su diseño permite disminuir la corrosión del ánodo debido a que la parte que se encuentra expuesta al cloro gaseoso (es decir, la parte del ánodo que no está sumergida en el electrolito) se encuentra revestida, minimizando así la corrosión. Además, el diseño disminuye el contacto entre el litio metálico con el cloro gaseoso, aumentando la eficiencia del proceso.
- El cloro es removido de manera constante junto con el gas inerte, permitiendo su utilización industrial de manera directa.
- Al tener un flujo de litio junto con la mezcla de sales fundidas, estas últimas juegan un rol protector sobre el litio fundido, disminuyendo las posibles reacciones que puedan ocurrir con el cloro generado.

Debido a estas características respecto a las tecnologías anteriores, se escoge el sistema continuo de obtención de litio metálico mediante electrólisis de sales fundidas como caso de estudio para este trabajo de memoria.

2.4. Transferencia de carga y de masa en un proceso electroquímico

Como se explicó en la Sección 2.1, un proceso electroquímico es aquel donde ocurre una reacción química entre dos especies que involucra una transferencia de electrones entre ellas. Estos procesos involucran reacciones de tipo heterogéneas, ocurriendo en superficies llamadas electrodos que participan del proceso de transferencia de electrones. Una reacción electroquímica se puede estudiar a través de las semi reacciones que la componen, las cuales serán de reducción y de oxidación. Cada una de ellas ocurre en un electrodo particular, teniendo por tanto un cátodo (donde ocurre la reducción) y un ánodo (donde ocurre la oxidación).

La velocidad de una reacción electroquímica está relacionada con la corriente que circula a través del circuito y depende de variables como la capacidad catalítica de los electrodos, las características del electrolito, los gradientes de concentración y la temperatura. Estos procesos al ser reacciones heterogéneas involucran en primer lugar una migración de la especie desde el seno o *bulk* de la solución hacia la superficie del electrodo, donde ocurre la transferencia de electrones (ver Figura 8). La cinética de reacción puede ser controlada por transferencia de carga, por transferencia de masa o por ambas (control mixto).

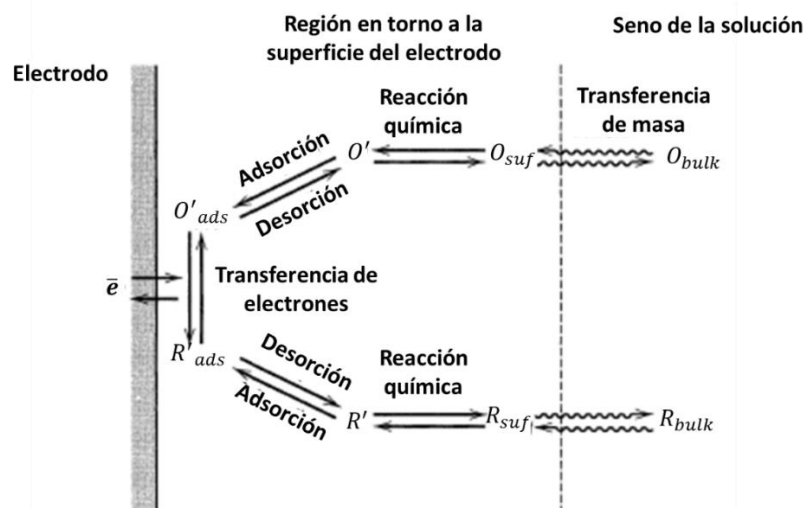


Figura 8. Diagrama de reacción electroquímica donde se aprecia que esta es de tipo heterogénea. En el esquema, la reacción que ocurre es $O + \bar{e} \leftrightarrow R$ [10].

Las reacciones electroquímicas que presentan un control por transferencia de carga son aquellas donde la cinética global del proceso está gobernada por las interacciones que ocurren en la superficie del electrodo y por tanto el transporte de las especies hacia los electrodos no afecta de manera relevante a la velocidad de reacción. Esto se traduce en que a medida que aumenta el potencial aplicado sobre la celda, la corriente que circula a través de este también aumenta dado que las reacciones de oxido-reducción en los electrodos son más rápidas (ver Figura 9). Conforme el consumo de la especie en el electrodo es más rápido, se comienza a generar un gradiente de concentraciones cada vez mayor entre el seno de la solución y la superficie del electrodo, y por tanto el transporte de las especies hacia los electrodos aumenta su influencia en la cinética global de proceso. Esto se conoce como control mixto y en un gráfico corriente-potencial se observa que el aumento del potencial no se traduce en un aumento considerable de la corriente que circula por el sistema (ver Figura 9). Si el potencial aplicado sobre el sistema continúa aumentando llegará un momento en que la corriente circulante a través del sistema alcanza un valor constante, conocido como corriente límite. En esta condición la cinética del proceso está gobernada por el movimiento de la especie desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo y por más que el potencial aplicado crezca esto no tendrá un efecto en el valor de la corriente circulante (ver Figura 9) pues en esta

situación la concentración de la especie en la superficie del electrodo es igual a cero. Esto es lo que se conoce como control cinético por transferencia de masa.

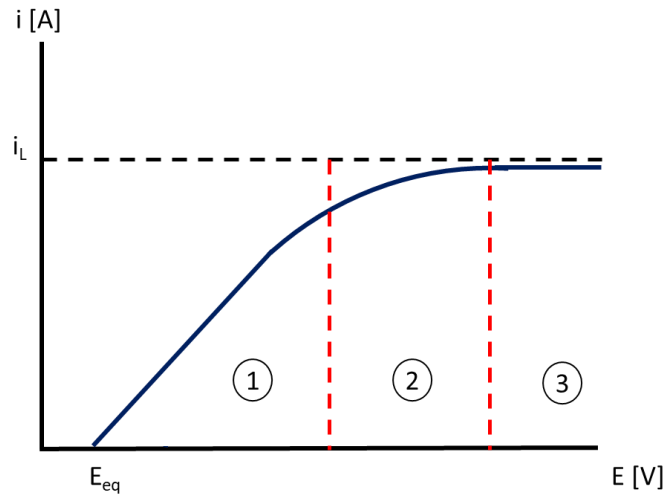


Figura 9. Gráfico corriente-potencial donde se aprecian las zonas de control de transferencia de carga (1), control de transferencia mixto (2) y control de transferencia de masa (3). Se observa además que se alcanza un valor límite de corriente i_L .

La corriente límite se puede determinar experimentalmente y conocer dicho valor es útil para evitar gastos energéticos innecesarios. Esta se calcula relacionando el flux con la primera ley de Faraday y con la ecuación general de transporte de masa [10]:

$$\frac{|I|}{zFA} = k(c - c^*) \quad (15)$$

donde:

- I : corriente que circula en el circuito, en A.
- z : número de electrones transferidos en cada semirreacción.
- F : constante de Faraday, cuyo valor es de 96.485 C mol⁻¹.
- A : área de un electrodo, en m².
- k : coeficiente global de transferencia de masa, en m s⁻¹.
- c^* : concentración de la especie reducida u oxidada en la superficie del electrodo, en mol m⁻³.
- c : concentración de la especie reducida u oxidada en el seno de la solución, en mol m⁻³.

En el caso de que la cinética de un proceso electroquímico esté controlada por transferencia de masa, se considera que la concentración de la especie en la superficie del electrodo es cero (esto sería para el caso catódico; para el caso anódico es análogo, pero se asume que la concentración en el seno de la solución es cero, considerando la especie producto como referencia). En este caso, la corriente circulante corresponde a la corriente límite y se puede calcular a partir de la siguiente relación [10]:

$$I_L = kczFA \quad (16)$$

donde:

- I_L : corriente límite, en A.
- z : número de electrones.
- F : constante de Faraday, cuyo valor es de 96.485 C mol⁻¹.
- A : área de un electrodo, en m².
- k : coeficiente global de transferencia de masa, en m s⁻¹.
- c : concentración de la especie reducida u oxidada en el seno de la solución, en mol m⁻³.

El coeficiente global de transferencia de masa abarca los tres tipos de transporte involucrados: convección, migración y difusión.

Como se mencionó anteriormente, en un proceso electroquímico (por ejemplo, una electrólisis) existe un consumo o generación de especies en los electrodos. Esto provoca una migración hacia o desde los electrodos para satisfacer los balances de masa y de carga del sistema. Para ejemplificar, se considera la reacción de electrodeposición de cobre desde una solución acuosa de sulfato de cobre (CuSO₄). La reacción principal es:



Una parte del transporte de estos iones se debe al fenómeno de migración, asociado a los campos eléctricos y balances de carga que se producen en el sistema. Otra fracción del transporte se debe al fenómeno de difusión, el cual se produce por la diferencia de concentración al existir un consumo del ion cúprico en el cátodo, generando un perfil de concentraciones desde la superficie del electrodo hacia el seno de la solución, formando una zona espacial conocida como capa difusiva. Finalmente, el transporte por convección se debe al movimiento tanto de toda la masa como de la asociada al efecto difusivo. El fenómeno convectivo puede ser natural o forzado (mediante un agente externo que afecta la fluidodinámica) [24][25]. Además, la convección dependerá de factores como la configuración geométrica, el régimen de operación (laminar o turbulento), tipo de convección (natural o forzada) y de las propiedades del fluido. En la mayoría de los casos, se realizan estudios experimentales para determinar las características del transporte de masa y se calculan los parámetros más relevantes mediante el uso de adimensionales y/o relaciones semi empíricas.

Suponiendo una solución diluida, se puede escribir la expresión general para el transporte de masa como sigue:

$$N_A = -D_A \nabla c_A - \frac{F}{RT} z_A c_A D_A \nabla \phi + c_A v \quad (18)$$

donde:

- N_A : flux de una especie A, en mol s⁻¹ m⁻².

- D_A : coeficiente de difusión de una especie A, en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.
- F : constante de Faraday, cuyo valor es de $96.485 \text{ C mol}^{-1}$.
- R : constante de los gases, que vale $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- T : temperatura, en K.
- z_A : número de electrones transferidos de la especie A.
- c_A : concentración molar de la especie A, en mol m^{-3} .
- ϕ : potencial eléctrico, en V.
- v : velocidad del fluido, en m s^{-1} .

El primer término corresponde al flux asociado a la difusión, el segundo término es el flux por migración y el tercer término es el flux por convección. En los procesos electroquímicos en general se asume que los fenómenos de transferencia de masa son controlados principalmente por la difusión, por lo que la Ecuación (18) queda de la siguiente forma:

$$N_A = -D_A \nabla c_A \quad (19)$$

donde:

- N_A : flux de una especie A, en $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.
- D_A : coeficiente de difusión de una especie A, en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.
- c_A : concentración molar de la especie A, en mol m^{-3} .

La expresión anterior se conoce como la primera ley de Fick y su resolución permite determinar el perfil de concentración de una especie en una solución.

Los números adimensionales o simplemente adimensionales se definen como relaciones prácticas que relacionan las distintas variables involucradas tanto en los fenómenos de transferencia de masa como de calor. En el caso de los procesos electroquímicos, donde ocurren ambas transferencias, los adimensionales más relevantes son [25]:

- Número de Nusselt (Nu), que relaciona la transferencia de calor por convección con la transferencia por conducción. También se puede calcular relacionando los números de Reynolds y de Prandtl.
- Número de Prandtl (Pr), que relaciona la difusividad molecular de la cantidad de movimiento con la difusividad molecular de calor. Este varía desde 0,01 para metales fundidos hasta 100.000 para aceites pesados.
- Número de Grashof (Gr), que representa el cociente entre la fuerza de flotabilidad y la fuerza viscosa que actúa sobre un fluido, en el caso de presentar convección natural.
- Número de Rayleigh (Ra), que relaciona los números de Prandtl y Grashof.
- Número de Reynolds (Re), que representa la razón entre las fuerzas de inercia y las fuerzas viscosas en un fluido. Este adimensional determina si el régimen del es laminar, de transición o turbulento.

- Número de Sherwood (Sh), que relaciona la transferencia de masa por convección con la transferencia por difusión. También se puede calcular relacionando los números de Reynolds y de Schmidt.
- Número de Schmidt (Sc), que se calcula como el cociente entre la difusividad molecular de la cantidad de movimiento con la difusividad de masa.

Alguno de estos adimensionales se obtienen a partir de correlaciones sencillas (como por ejemplo el número de Reynolds), sin embargo, existen otros que se obtienen a partir de relaciones empíricas entre otros adimensionales (por ejemplo, el número de Sherwood se puede calcular a partir de la ponderación entre los números de Reynolds y Schmidt, considerando coeficientes empíricos característicos para un sistema particular). Por tanto, para calcular las propiedades de un sistema electroquímico mediante el uso de adimensionales se debe definir previamente las características del proceso en cuestión.

2.5. Potencial aplicado en una celda electrolítica

El potencial aplicado a una celda electrolítica se pueden modelar usando la siguiente ecuación [10]:

$$E_{celda} = \Delta E_{Nernst} + \sum_i |\eta_i^{act}| + \sum_i |\eta_i^{conc}| + I \sum_k R_k \quad (20)$$

donde:

- E_{celda} : potencial aplicado a una celda electrolítica, en V.
- ΔE_{Nernst} : potencial de Nernst del sistema, en V.
- η_i^{act} : sobrepotencial de activación de los electrodos (i= cátodo, ánodo), en V.
- η_i^{conc} : sobrepotencial de concentración asociado a la interfase electrodo/electrolito, en V.
- I : corriente que circula por el sistema, en A.
- R_k : pérdidas óhmicas del circuito (k = resistencia de los electrodos, resistencia del electrolito), en V.

Cada uno de estos parámetros es función de distintas variables como son las actividades de las especies participantes en el sistema, la temperatura de operación de la celda, la difusión de los iones en el electrolito, la densidad de corriente, el material de los electrodos, entre otras. La ecuación anterior por tanto permite relacionar las condiciones de operación y el diseño de una celda unitaria con la energía consumida y la cantidad de litio generada en una unidad individual, para así poder determinar el número de celdas que se requieren para alcanzar cierta producción de litio metálico. Además, teniendo el diseño y características de las celdas se pueden calcular los costos de operación asociados.

2.6. Objetivos específicos

De acuerdo con lo presentado anteriormente se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Construir un modelo matemático que represente la fenomenología electroquímica de una celda para la obtención de litio metálico en función de las variables de operación del sistema (por ejemplo, temperatura y potencial aplicado).
- Estimar los costos de capital y operación de un reactor de electrólisis de sales fundidas para la producción de litio metálico a nivel industrial.
- Analizar las posibles emisiones del proceso de electrólisis de sales fundidas para la obtención de litio metálico y el impacto ambiental asociado a estas.

3. Metodología

3.1. Caso base

El caso base considera que SQM espera producir una cantidad de litio metálico equivalente al 10% de la producción de los compuestos de litio proyectado al 2021, lo que se traduce en un flujo anual de 14.700 t (el cálculo se presenta en el Anexo 8.3) de litio metálico. Estimando la producción de litio en una celda unitaria, se determinó el número de celdas de electrólisis de sales fundidas necesarias usando la siguiente ecuación:

$$N_c = \frac{F_{in}}{m_d} \quad (21)$$

donde:

- N_c : número de celdas.
- m_d : producción de litio metálico en una celda electrolítica individual, en kg año⁻¹.
- F_{in} : producción esperada de litio metálico mediante la electrólisis de sales fundidas, que corresponde a 14.700 t año⁻¹.

Por otro lado, usando la Ecuación (20) es posible relacionar el voltaje de operación con la corriente que circula por la celda, lo cual permite determinar la energía requerida por celda unitaria. A su vez, la corriente de operación se relaciona con la producción de litio mediante la Ley de Faraday [10].

Para determinar los costos de operación de la celda se estimaron los costos por consumo eléctrico y por consumo de calor. A partir de la corriente que circula a través del sistema y el voltaje aplicado, se determinó el consumo eléctrico de una celda unitaria según la Ecuación (22) [10]:

$$P_e = VI \quad (22)$$

donde:

- P_e : potencia eléctrica, en W.
- V : voltaje de operación de la celda, en V.
- I : corriente que circula por la celda, en A.

Para determinar el flujo de calor necesario para mantener la celda a su temperatura de operación, se estableció el balance de calor en la celda. Por una parte, esta se calienta producto del efecto Joule:

$$P_c = I^2 \sum_k R_k \quad (23)$$

donde:

- P_c : flujo de calor entregado a la celda por efecto Joule, en W.
- I : corriente circulante por la celda, en A.
- R_k : resistencia del electrolito, en Ω .

Puesto que el electrolito se encuentra completamente caracterizado en términos de su composición y temperatura, por datos bibliográficos se estimó el flujo de calor por efecto Joule.

El balance de calor al interior de la celda en estado estacionario es:

$$\dot{Q}_{transferido} + P_c = \dot{Q}_{disipado} + \sum_i \dot{m}_{out} C_{p_i} T_{op} - \sum_k \dot{m}_{in} C_{p_k} T_{in} + \dot{Q}_{litio\ metálico} \quad (24)$$

donde:

- $\dot{Q}_{transferido}$: flujo de calor transferido al sistema para alcanzar la temperatura de operación, en W.
- P_c : flujo de calor entregado a la celda por efecto Joule, en W.
- $\dot{Q}_{disipado}$: calor disipado al ambiente, en W.
- \dot{m}_{out} : flujo másico de salida de la celda, en kg s^{-1} .
- C_p : calor específico del flujo de alimentación/salida, en $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$.
- T_{op} : temperatura de operación, en K.
- \dot{m}_{in} : flujo másico de alimentación a la celda, en kg s^{-1} .
- T_{in} : temperatura de la alimentación, en K.
- $\dot{Q}_{litio\ metálico}$: flujo de calor asociado a la formación de litio metálico, en W.

Despejando el flujo de calor transferido, se obtuvo el consumo de calor del equipo. Cabe destacar que dependiendo del signo del calor transferido será necesario calentar o enfriar la celda para que esta opere en estado estacionario. El calor disipado al ambiente será por convección y por radiación, los cuales se determinaron a partir de la composición y propiedades del electrolito, así como las características de la celda de estudio.

Finalmente, sumando el consumo eléctrico con el calórico se determinó el consumo total de energía de una celda. Ponderando esto por el número de celdas se calcularon los costos de operación de todas ellas.

Para el diseño de la celda de electrólisis a simular, se escogió la celda continua de electrólisis de sales fundidas (ver Figura 7) debido a que opera en régimen continuo. Además, se asumió que la celda opera en estado estacionario.

3.2. Modelo cero dimensional

Un modelo cero dimensional considera que los parámetros del modelo, como son por ejemplo la temperatura, la corriente, el potencial y la concentración de las especies

participantes, no dependen del sistema de coordenadas escogido. Esto se representa según la siguiente relación [10]:

$$f_i(t, x, y, z) = f_i(t) \quad (25)$$

Para cualquier variable, esta no depende de la ubicación espacial donde se mida dicho valor. En particular, para el modelo de electrólisis de sales fundidas, esta simplificación se traduce en las siguientes características:

- Los electrodos se pueden considerar como partículas puntuales.
- La corriente no depende de la configuración espacial de la celda, siendo constante en cualquier punto.

Este modelo representa una manera sencilla de describir el comportamiento de la celda usando un modelo electroquímico analítico, el cual corresponde al presentado en la Ecuación (20).

3.3. Sistema de estudio

La configuración de la celda individual de electrólisis de sales fundidas sobre la cual se aplicó la Ecuación (20) se presenta en la Figura 10.

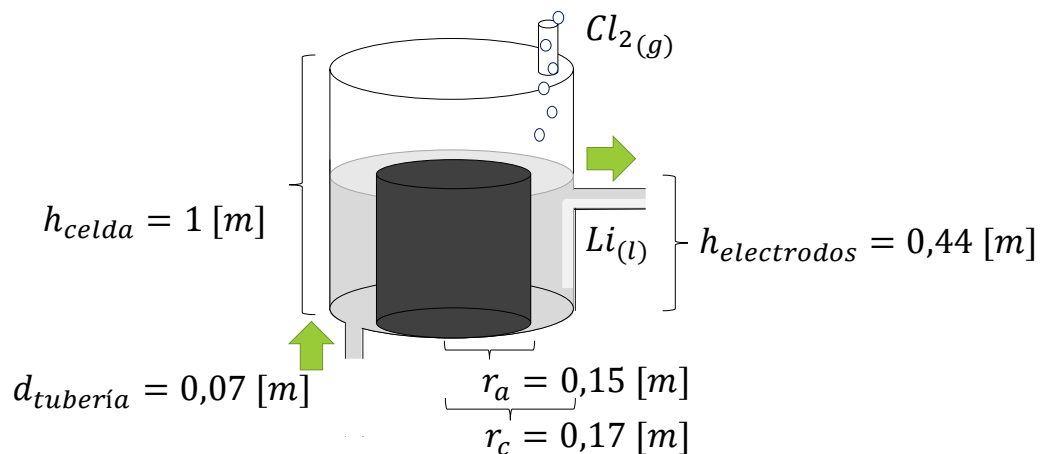


Figura 10. Configuración de la celda de electrólisis de sales fundidas para la obtención de litio metálico.

Las dimensiones se escogieron respecto a los valores reportados en bibliografía, a excepción del diámetro de las tuberías de entrada y de salida [14][26][27]. La Tabla 5 resume los parámetros de diseño y condiciones de operación determinados a partir de bibliografía y los cálculos presentados en el Anexo 8.4:

Tabla 5. Parámetros de diseño y condiciones de operación en el sistema de estudio.

Parámetro	Valor	Unidad
Corriente	5.000	A
Eficiencia del proceso	89	%
Temperatura de operación	400	°C
Presión de operación	1	bar
Flujo de KCl de entrada	11.111	mol h ⁻¹
Flujo de LiCl de entrada	18.518	mol h ⁻¹
Diámetro de la celda	0,7	m
Área del cátodo	0,47	m ²
Área del ánodo	0,41	m ²
Volumen de la celda	0,39	m ³
Producción de litio	167	mol h ⁻¹
Producción de cloro gaseoso	83,5	mol h ⁻¹
Flujo volumétrico de sal fundida de entrada	1.007	l h ⁻¹
Flujo volumétrico de sal fundida de salida	1.003	l h ⁻¹

Los supuestos utilizados para calcular el potencial de celda a partir de la Ecuación (20) son:

- El cloruro de potasio no participa de la reacción, sólo se disocia en la sal fundida.
- El sistema opera en estado estacionario.
- Las pérdidas de carga son despreciables en la celda.
- No existe difusión al interior de los electrodos.

3.4. Potencial de Nernst de una celda

El potencial de Nernst o potencial de circuito abierto se define como el potencial de equilibrio cuando las actividades de los reactantes o productos son distintos a la unidad. Este potencial se expresa mediante la siguiente relación [28]:

$$E_{Nernst} = E - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\sum_i p_i}{\sum_i r_i} \quad (26)$$

donde:

- E : potencial de equilibrio estándar para la temperatura de operación, en V.
- R : constante de los gases ideales, igual a 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹.
- T : temperatura de operación, en K.

- z : número de electrones transferidos.
- F : constante de Faraday, cuyo valor es de 96.485 C mol-eq⁻¹.
- p_i : actividad de los productos.
- r_i : actividad de los reactantes.

En particular, para la celda en estudio la Ecuación (26) queda de la siguiente forma:

$$\Delta E_{Nernst} = E - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{Cl_2(g),bulk}) (a_{Li(l),bulk})^2}{(a_{Li^+(l),bulk})^2 (a_{Cl^-(l),bulk})^2} \quad (27)$$

donde:

- $P_{Cl_2(g),bulk}$: presión parcial del cloro gaseoso en el seno de la solución, en bar.
- $a_{Li(l),bulk}$: actividad del litio metálico en la solución.
- $a_{Li^+(l),bulk}$: actividad del ion litio en la solución.
- $a_{Cl^-(l),bulk}$: actividad del ion cloruro en la solución.

El potencial estándar para una temperatura de operación entre 600 K y 800 K es de aproximadamente 3,5 V [29]. Para encontrar la relación entre el potencial de equilibrio y la temperatura se consideró que la variación del potencial es lineal [12][29]. Estimando el potencial en función de la temperatura, se estimó el potencial de Nernst de la reacción conociendo las presiones y actividades de las especies involucradas. Es posible relacionar las actividades con las concentraciones molares según la Ecuación (28):

$$a_i = \gamma_i M_i \quad (28)$$

donde:

- γ_i : coeficiente de actividad, en L mol⁻¹.
- M_i : concentración molar, en mol L⁻¹.

Para soluciones diluidas se considera que los coeficientes de actividad son cercanos a la unidad, por lo que se puede aproximar la actividad a la concentración molar [30]. Las concentraciones molares están dadas por las condiciones de operación de la celda y para determinar los coeficientes de actividad es necesario encontrar modelos matemáticos que permitan estimarlos a partir de las condiciones del sistema, pues el sistema de estudio se aleja de las características de una solución diluida. Los modelos matemáticos reportados para el cálculo de actividades ocupan el eutéctico de LiCl/KCl como solvente para la obtención de tierras raras [31] o en el procesamiento de residuos nucleares [32][33]; sin embargo, no existen estudios abundantes para la actividad del ion litio y del ion cloruro en el eutéctico de interés. No obstante, existen softwares como FACT⁶ que

⁶ Facilities for the analysis of chemical thermodynamics.

ocupan bases de datos para soluciones de sales fundidas multicomponentes y permiten simular las actividades de cualquier ion en un solvente dado [34]. Los modelos matemáticos que ocupan son complejos y por tanto su uso escapan del alcance de este trabajo.

Por lo anterior, se consideró la ecuación de Le Chatelier-Shreder que permite calcular la actividad de un componente en fase líquida para sistemas binarios en función de la temperatura [35][36]:

$$\ln a_{l,A} = \frac{\Delta_{fus}H_A}{R} \left(\frac{1}{T_{fus,A}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta_s C_p}{R} \left(\frac{T_{fus,A}}{T} - 1 - \ln \frac{T_{fus,A}}{T} \right) \quad (29)$$

donde:

- $a_{l,A}$: actividad de un componente A en un eutéctico a una temperatura T.
- $\Delta_{fus}H_A$: entalpía de fusión del componente A, en J mol⁻¹.
- R : constante de los gases ideales, que es igual a 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹.
- $T_{fus,A}$: temperatura de fusión del componente A puro, en K.
- T : temperatura del eutéctico, en K.
- $\Delta_s C_p$: diferencia de calores específicos entre el estado sólido y el líquido para la mezcla binaria, en J mol⁻¹ K⁻¹.

Con la ecuación anterior, tomando como supuesto que los calores específicos son constantes en el rango de temperatura de operación de la celda, es posible determinar la actividad de uno de los componentes de una mezcla binaria. En el caso del eutéctico de sales fundidas de LiCl/KCl, a partir de datos bibliográficos se determinó la actividad del LiCl en la solución de interés. Finalmente, asumiendo que los coeficientes de actividad de todos los iones son similares y que la actividad de cualquiera de los dos componentes de la mezcla binaria es igual a la multiplicación de la actividad de los iones [37], se plantean las siguientes ecuaciones:

$$a_{LiCl} = a_{Li^+} a_{Cl^-} \quad (30)$$

$$a_{LiCl} = \gamma^2 M_{Li} M_{Cl} \quad (31)$$

donde:

- a_{LiCl} : actividad del cloruro de litio fundido.
- a_{Li^+} : actividad del ion litio en el eutéctico.
- a_{Cl^-} : actividad del ion cloruro en el eutéctico.
- γ : coeficiente de actividad, en L mol⁻¹.
- M : concentración molar, en mol L⁻¹.

Estas relaciones permiten estimar un coeficiente de actividad para los iones en el eutéctico. Por otro lado, para determinar la presión del cloro gaseoso se asumió que esta

es igual a la máxima saturación que puede alcanzar el cloro en el electrolito a la temperatura de operación [38]. Finalmente, la actividad del litio metálico al estar en su estado fundamental se asumió igual a la unidad [30].

Como se aprecia en la Ecuación (27), el potencial de Nernst depende de las actividades, las cuales cambian a lo largo de la celda debido al avance de la reacción. Por esto, se calculó el potencial de Nernst promedio entre la entrada y la salida que refleje de mejor manera el comportamiento de la celda:

$$\overline{E_{Nernst}} = \frac{E_{Nernst,in} - E_{Nernst,out}}{\ln \frac{E_{Nernst,in}}{E_{Nernst,out}}} \quad (32)$$

donde:

- $E_{Nernst,in}$: potencial de Nernst a la entrada de la celda, en V.
- $E_{Nernst,out}$: potencial de Nernst a la salida de la celda, en V.

3.5. Pérdidas por sobrepotencial de activación en los electrodos

Las pérdidas por activación corresponden a caídas en el voltaje de la celda debido a que parte de la energía suministrada se ocupa en la transferencia de electrones en los electrodos, que son los que actúan como superficies para llevar a cabo las reacciones electroquímicas. Estas pérdidas se pueden determinar usando la ecuación de Butler-Volmer, asumiendo que la cinética del proceso es controlada por transferencia de carga [10]:

$$j_i = j_{o,i} \left[e^{\left(\frac{\alpha_{c,i} z F \eta_i^{act}}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{-\alpha_{a,i} z F \eta_i^{act}}{RT} \right)} \right] \quad (33)$$

donde:

- j_i : densidad de corriente que circula por el electrodo ($i = \text{cátodo o ánodo}$), en A m^{-2} .
- $j_{o,i}$: densidad de corriente de intercambio en el electrodo, en A m^{-2} .
- $\alpha_{c,i}$: coeficiente de transferencia para la semirreacción en el electrodo en el sentido de la reducción.
- $\alpha_{a,i}$: coeficiente de transferencia para la semirreacción en el electrodo en el sentido de la oxidación.
- z : número de electrones transferidos.
- R : constante de los gases ideales, que es igual a $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- T : temperatura de operación, en K.
- F : constante de Faraday, cuyo valor es de $96.485 \text{ C mol}^{-1}$.
- η_i^{act} : sobrepotencial de activación en el electrodo, en V.

La corriente de intercambio es una medida de qué tan rápida es una reacción electroquímica y se puede estimar a partir de estudios de laboratorio o a escala piloto para estas celdas. El factor α_c se asume similar a α_a e igual a 0,5 para la mayoría de los procesos electroquímicos [28]. Sin embargo, existen estudios donde se reportan valores bajos de coeficientes de transferencias en electrolitos con una alta conductividad [39].

Conociendo la corriente de operación de la celda se pueden determinar los sobrepotenciales de activación por un ajuste de parámetros. Además, los coeficientes de transferencia deben satisfacer la siguiente relación [10]:

$$\alpha_c + \alpha_a = 1 \quad (34)$$

donde:

- α_c : coeficiente de transferencia para la semirreacción en el electrodo en el sentido de la reducción.
- α_a : coeficiente de transferencia para la semirreacción en el electrodo en el sentido de la oxidación.

Para encontrar las densidades de corriente de intercambio y los coeficientes de transferencia se toma un set de mediciones experimentales de densidades de corrientes de operación versus potencial aplicado para cada electrodo, para luego construir una tabla de datos de densidades de corriente de operación versus sobrepotencial. Luego de esto se calculan las densidades de corriente teóricas a partir de la Ecuación (33) y se hace un ajuste de parámetros para encontrar la densidad de corriente de intercambio teórica y los coeficientes de transferencia. Se puede determinar la dependencia de la corriente de intercambio respecto a la temperatura realizando un ajuste de tipo Arrhenius.

Dado que no se encontraron datos bibliográficos para densidades de corriente versus potencial en cada electrodo, para determinar las densidades de corriente de intercambio en el sistema de estudio de electrólisis de sales fundidas, se tomó la información reportada para el voltaje de celda en función de la temperatura y la densidad de corriente promedio en ambos electrodos [40] y se determinó la suma de los sobrepotenciales de activación usando la Ecuación (20), calculando las pérdidas óhmicas, despreciando los sobrepotenciales de concentración y despejando el término de interés.

3.6. Pérdidas por sobrepotencial de concentración

Las pérdidas por sobrepotencial de concentración se relacionan con el transporte de los iones hacia la superficie de los electrodos, lo que conlleva un gasto de energía del sistema. Esta cantidad se puede determinar a partir de la siguiente relación:

$$|\eta_{elec}^{con}| = |E^{elec} - E^{bulk}| \quad (35)$$

donde:

- η_{elec}^{con} : sobrepotencial de concentración, en V.

- E^{elec} : potencial de Nernst medido en la superficie del electrodo, en V.
- E^{bulk} : potencial de Nernst medido en el *bulk* o seno de la solución, en V.

El flux por difusión de una especie en una solución se puede representar a partir de la primera ley de Fick [41]:

$$|N_i| = -D_i \nabla C_i \quad (36)$$

donde:

- N_i : flux de la especie i, en mol m⁻² s⁻¹.
- D_i : coeficiente de difusión de la especie i, en m² s⁻¹.
- ∇C_i : gradiente de concentración de la especie i, en mol m⁻³.

El flux mide la cantidad de moles de especies que fluyen a través de una unidad de área durante una unidad de tiempo. Es posible relacionar el flux de una especie en la celda con la corriente que circula a través de esta a partir de la ecuación de Faraday [10]:

$$|N_i| = \frac{|j_i|}{z_i F} \quad (37)$$

donde:

- N_i : flux de la especie i, en mol m⁻² s⁻¹.
- j_i : densidad de corriente asociada a uno de los electrodos, en A m⁻².
- z_i : número de electrones transferidos durante la reacción de oxidación/reducción de la especie i.
- F : constante de Faraday, cuyo valor es de 96.485 C mol^{-eq}⁻¹.

Conociendo la densidad de corriente de operación en los electrodos, se estimó el flux de las especies hacia los electrodos. Con esto, se determinó el perfil de concentraciones de las especies. Luego se obtuvo la función de concentración respecto a la distancia al electrodo y con esta la concentración de la especies en la superficies de los electrodos, para así estimar los sobrepotenciales de concentración.

El procedimiento para estimar la concentración de las especies en las superficies de los electrodos en primer lugar consideró el uso de coordenadas cilíndricas, dada la geometría del sistema de estudio, como muestra la Figura 11. Además, en el eje radial se escogió el cero en el sistema de referencia en el centro del reactor.

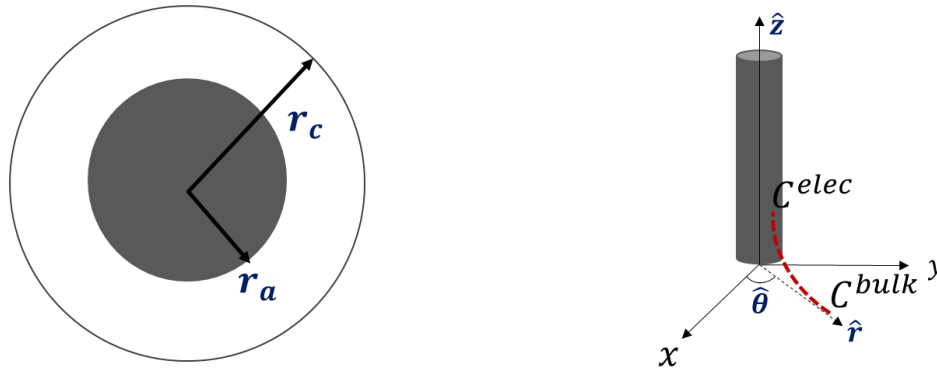


Figura 11. Esquema de coordenadas cilíndricas usada como sistema de referencia.

Luego de fijar el sistema de referencia, es necesario encontrar una expresión para la concentración en función del eje radial. Para esto, se consideró la segunda ley de Fick [24]:

$$\frac{dC_i}{dt} = D_i \frac{d^2C_i}{dr^2} \quad (38)$$

donde:

- C_i : concentración de la especie i , en mol m^{-3} .
- t : tiempo, en s.
- $\frac{d^2C_i}{dr^2}$: gradiente de concentración de la especie i , en mol m^{-3} .
- D_i : coeficiente de difusión de la especie i , en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Considerando que el sistema en estudio opera en estado estacionario se tiene que:

$$\frac{dC_i}{dt} = 0 \quad (39)$$

Se puede encontrar la expresión de la concentración de la especie de interés en función del eje radial, la cual corresponde a la siguiente expresión [24]:

$$C_i(r) = \frac{K_1}{D_i} \ln r + K_2 \quad (40)$$

donde:

- $C_i(r)$: concentración de la especie i en función de la coordenada radial, en mol m^{-3} .
- r : radio, en m.
- K_1 : constante de integración del problema.
- K_2 : constante de integración del problema.

Derivando la Ecuación (40) respecto al radio se obtuvo lo siguiente:

$$\frac{dC_i}{dr} = \frac{K_1}{D_i} \frac{1}{r} \quad (41)$$

La que se reemplaza en la Ecuación (36):

$$|N_i| = -D_i \left(\frac{K_1}{D_i} \frac{1}{r} \right) \quad (42)$$

Como se aprecia en la ecuación anterior, es necesario determinar el valor de la constante de integración. Para esto, se evaluó la Ecuación (40) en dos límites: el primero en la superficie del electrodo, mientras que el segundo en el seno o *bulk* de la solución. A continuación, se presenta el desarrollo para determinar la concentración en la superficie del cátodo para el ion litio (en el caso del cloruro se sigue un procedimiento similar):

$$C_{Li^+}(r_c) = C_{Li^+,sup} = \frac{K_1}{D_{Li^+}} \ln(r_c) + K_2 \quad (43)$$

$$C_{Li^+}(r_c - \delta) = C_{Li^+,bulk} = \frac{K_1}{D_{Li^+}} \ln(r_c - \delta) + K_2 \quad (44)$$

donde:

- $C_{Li^+,sup}$: concentración molar del ion litio en la superficie del cátodo, en mol m⁻³.
- D_{Li^+} : coeficiente de difusión del ion litio, en m² s⁻¹.
- r_c : radio del cátodo, en m.
- δ : espesor de la capa límite, en m.
- $C_{Li^+,bulk}$: concentración molar del ion litio en el seno de la solución, en mol m⁻³.

Despejando K_1 de las dos ecuaciones anteriores:

$$K_1 = \frac{(C_{Li^+,bulk} - C_{Li^+,sup})D_{Li^+}}{\ln \frac{r_c - \delta}{r_c}} \quad (45)$$

Reemplazando la constante K_1 en la Ecuación (42) se obtiene:

$$|N_{Li^+}| = D_{Li^+} \left(\frac{(C_{Li^+,bulk} - C_{Li^+,sup}) \frac{1}{r}}{\ln \frac{r_c - \delta}{r_c}} \right) \quad (46)$$

donde:

- N_{Li^+} : flux del ion litio desde el seno de la solución a la superficie del cátodo, en mol m⁻² s⁻¹.

Para relacionar el flux con la corriente que circula por la celda se evaluó el flux en la superficie del cátodo, que es donde se produce la reacción. Así se tiene que:

$$\frac{|j_c|}{F} = D_{Li^+} \left(\frac{(C_{Li^+,bulk} - C_{Li^+,sup}) \frac{1}{r}}{\ln \frac{r_c}{r_c - \delta}} \right) \quad (47)$$

donde:

- j_c : densidad de corriente catódica, en A m⁻².

De manera análoga para el ánodo:

$$\frac{|j_a|}{2F} = D_{Cl^-} \left(\frac{(C_{Cl^-,sup} - C_{Cl^-,bulk}) \frac{1}{r}}{\ln \frac{r_a}{r_a + \delta}} \right) \quad (48)$$

De la expresión anterior se aprecia que es necesario conocer el espesor de la capa límite. Para determinar este término se expresa el flux en función del coeficiente global de transferencia de masa [25]:

$$|N_{Li^+}| = k_{c,Li^+} (C_{Li^+,bulk} - C_{Li^+,sup}) \quad (49)$$

donde:

- k_{c,Li^+} : coeficiente global de transferencia de masa del ion litio, en m s⁻¹.

Igualando las Ecuaciones (46) y (49) se deduce que:

$$k_{c,Li^+} = \frac{D_{Li^+}}{\left(r_c \ln \frac{r_c}{r_c - \delta} \right)} \quad (50)$$

Para el caso del cloruro la expresión queda de la siguiente forma:

$$k_{c,Cl^-} = \frac{D_{Cl^-}}{\left(r_a \ln \frac{r_a + \delta}{r_a} \right)} \quad (51)$$

La Ecuación (50) indica que es necesario conocer el coeficiente global de transferencia de masa. Para esto se ocupó el adimensional de Sherwood [25]:

$$Sh = \frac{k_c L}{D_i} \quad (52)$$

donde:

- Sh : número de Sherwood.
- k_c : coeficiente global de transferencia de masa, en m s⁻¹.
- L : largo característico, en m.
- D_i : coeficiente de difusión de la especie i, en m² s⁻¹.

A su vez, es necesario establecer correlaciones que involucran el uso de otros adimensionales para determinar el número de Sherwood. En el caso de electrodos cilíndricos para electrólisis de sales fundidas para la producción de litio no existen estudios de transferencia de masa en el sistema de estudio, por lo que se ocupó la correlación más parecida a la de interés, la cual es válida para electrodos cilíndricos rotatorios en sales fundidas [42]:

Para régimen turbulento ($Re > 2.000$):

$$Sh = 0,079(Re^{0,7})(Sc^{0,356}) \quad (53)$$

Para régimen laminar:

$$Sh = 0,97(Re^{0,64})(Sc^{0,33}) \quad (54)$$

donde:

- Sh : número de Sherwood.
- Re : número de Reynolds.
- Sc : número de Schmidt.

Los números de Schmidt y de Reynolds se determinaron mediante las siguientes expresiones, respectivamente [25]:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (55)$$

donde:

- Sc : número de Schmidt.
- D : coeficiente de difusión, en $m^2 s^{-1}$.
- ν : viscosidad cinemática, en $m^2 s^{-1}$.

$$Re = \frac{veD_{tub}}{\nu} \quad (56)$$

donde:

- Re : número de Reynolds.
- ve : velocidad de circulación del fluido, en $m s^{-1}$.
- D_{tub} : diámetro de la tubería donde circula el fluido, en m.
- ν : viscosidad cinemática, en $m^2 s^{-1}$.

Suponiendo que no existen pérdidas de carga significativas en el fluido cuando este ingresa a la celda, se modeló la celda como una tubería de un diámetro mayor y así poder calcular el adimensional de Reynolds para el flujo dentro de la celda. De manera similar, conociendo la temperatura y composición de la sal fundida se calculó la viscosidad cinemática del eutéctico [27]. En el caso de los coeficientes de difusión, estos se

estimaron a partir de los coeficientes de difusión de los iones tanto en el LiCl como en el KCl, dado que no existen datos reportados para los coeficientes en el eutéctico.

Las viscosidades y los coeficientes de difusión de los iones usados en la determinación de los adimensionales se reportan en bibliografía [27][12]. Cabe destacar que los coeficientes de difusión no cambian apreciablemente con la variación de la composición del eutéctico producto de la generación de litio metálico, por lo que sólo se reportan en función de la temperatura. Como se considera que la celda opera a temperatura constante, los coeficientes de difusión son constantes. Además, dado que los coeficientes de difusión de los iones no se encuentran reportados en el eutéctico, como supuesto se tomó que los coeficientes de difusión se aproximan a los de los iones en el LiCl y KCl fundido.

Finalmente, una vez calculado el número de Sherwood, se determinó el coeficiente global de transferencia de masa y con este se calculó el espesor de la capa límite. Estos valores se reemplazan en las Ecuaciones (47) y (48) para encontrar las concentraciones de los iones en la superficie de los electrodos y así mediante la Ecuación (35) determinar los sobrepotenciales de concentración.

De esta manera, los sobrepotenciales de activación en cada electrodo se pueden escribir como sigue:

$$\eta_i^{conc} = -\frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{j_i}{j_{lim,i}} \right) \quad (57)$$

donde:

- η_i^{conc} : sobrepotencial de concentración asociado al electrodo, en V (i=cátodo o ánodo).
- R : constante de los gases ideales, que es igual a 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹.
- T : temperatura de operación, en K.
- F : constante de Faraday, cuyo valor es de 96.485 C mol^{-eq}⁻¹.
- j_i : densidad de corriente en el electrodo, en A m⁻² (i=cátodo o ánodo).
- $j_{lim,i}$: densidad de corriente límite asociada a la reacción que ocurre en el electrodo, en A m⁻² (i=cátodo o ánodo).

La suma de ambos sobrepotenciales de concentración corresponderá a la pérdida total por concentración.

3.7. Pérdidas por resistencias óhmicas

Esta pérdida se relaciona con la resistencia que ejercen los distintos componentes del circuito eléctrico al paso de la corriente. En la Figura 12 se aprecia un esquema simplificado que representa las principales resistencias presentes: los electrodos, el electrolito y el sistema que cierra y conecta los componentes del circuito.

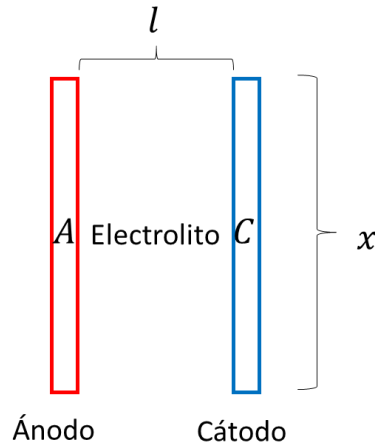


Figura 12. Esquema pérdidas óhmicas tanto en el electrolito, como en el resto del circuito de la celda.

La caída de voltaje por resistencias óhmicas se calculó a partir de la siguiente ecuación [28]:

$$V = I \sum_k R_k \quad (58)$$

donde:

- V : caída de potencial por resistencias óhmicas, en V.
- I : corriente que circula por el circuito, en A.
- R_k : suma de las resistencias de los distintos componentes del circuito, en Ω .

Además:

$$\sum_k R_k = \sum_k \frac{t_k}{\sigma_k A_k} \quad (59)$$

donde:

- t_k : largo del camino que recorre la corriente del componente k del circuito, en m.
- σ_k : conductividad del componente k, en $S\ m^{-1}$.
- A_k : es el área transversal al camino que recorre la corriente, en m^2 .

En el caso de los electrodos, el camino que recorre la corriente corresponde al largo de los electrodos, mientras que para el electrolito este término corresponde a la distancia entre los electrodos. Ambos valores son parámetros conocidos para el diseño de una celda. Las conductividades del electrolito y de cada uno de los electrodos se encuentran reportados en bibliografía [43][44][45].

Simulando la Ecuación (20) en Matlab, considerando todas las ecuaciones, variables y datos bibliográficos pertinentes, se determinó la relación entre la temperatura de operación, las concentraciones de los iones en el eutéctico, el diseño de la celda, el potencial y la corriente que circula por el sistema.

3.8. Balance de energía en el sistema de electrólisis de sales fundidas

La celda de electrólisis de sales fundidas junto con el decantador y el sistema de tuberías se representan en la Figura 13. En este esquema se visualiza que se debe calentar previamente el flujo de eutéctico que ingresa al sistema hasta su temperatura de fusión. Dicha transferencia de calor se lleva a cabo en el decantador. Cabe destacar que se agrega este flujo para reponer la cantidad de litio metálico que se produce en la celda de electrólisis.

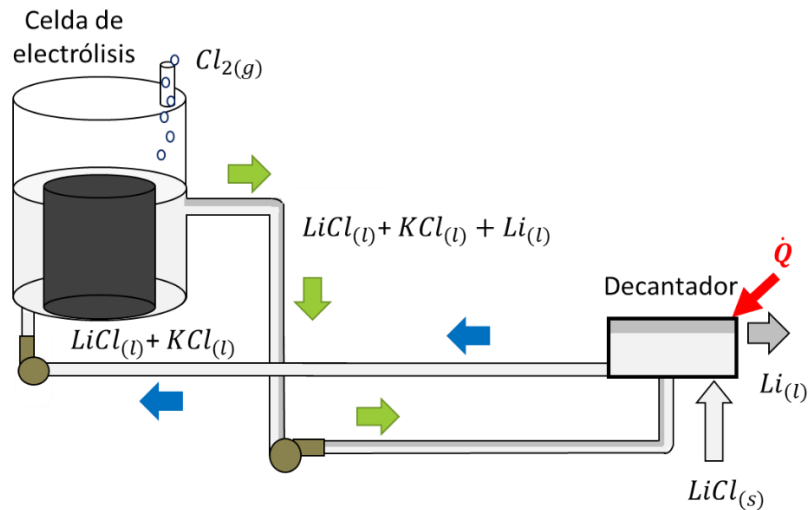


Figura 13. Esquema de celda de electrólisis de sales fundidas, decantador y sistema de tuberías.

En primer lugar, se determinó el calor necesario para elevar la temperatura de la sal de cloruro de litio que ingresa al decantador hasta el punto de fusión del eutéctico. Esto se realizó usando la Ecuación (60) asumiendo que el calor específico se mantiene constante en el rango de temperatura:

$$\dot{Q}_1 = \dot{m}_1 \left(c_{p_{LiCl}} (T_{eut,sólido} - 273) \right) \quad (60)$$

donde:

- \dot{Q}_1 : flujo de calor que se aplica sobre el cloruro de litio que ingresa al sistema de sales fundidas, en W.
- \dot{m}_1 : flujo molar de cloruro de litio que ingresa al sistema de sales fundidas, en mol s⁻¹.
- $c_{p_{LiCl}}$: calor específico de cloruro de litio, en J mol⁻¹ K⁻¹.
- $T_{eut,sólido}$: temperatura de fusión del eutéctico, en K.

Cabe destacar que la temperatura de cambio de fase del eutéctico es función de la fracción molar de LiCl en la mezcla binaria, la cual es un parámetro de operación conocido. A partir de la producción de litio metálico en la celda de electrólisis se estimó por balance de masa el flujo de LiCl que debe ingresar. Los valores para las entalpía estándar y calor específico se reportan en bibliografía [27][46].

De manera similar se determinó el flujo de calor necesario para calentar el eutéctico que ingresa al sistema cuando una celda individual comienza a operar. Dado que el reactor opera en estado estacionario esta energía sólo se debe suministrar cada vez que el equipo se detiene por mantenciones y se coloca en funcionamiento nuevamente. Esto se explicita en la siguiente ecuación:

$$\dot{Q}_2 = \dot{m}_2 \left(C_{p_{eut,sólido}} (T_{eut,sólido} - 273) \right) \quad (61)$$

donde:

- \dot{Q}_2 : flujo de calor que se aplica sobre el eutéctico que ingresa al sistema de sales fundidas una vez que se comienza a operar el equipo, en W.
- \dot{m}_2 : flujo molar de mezcla de sal fundida que ingresa al sistema de sales fundidas una vez que se comienza a operar el equipo, en mol s⁻¹.
- $C_{p_{eut,sólido}}$: calor específico del eutéctico en estado sólido, en J mol⁻¹ K⁻¹.
- $T_{eut,sólido}$: temperatura de fusión del eutéctico, en K.

Por otro lado, es necesario realizar el balance de calor en la celda de electrólisis de sales fundidas para determinar si se debe calentar o enfriar el reactor para que este opere a temperatura constante. Los flujos de calor considerados se esquematizan en la Figura 14.

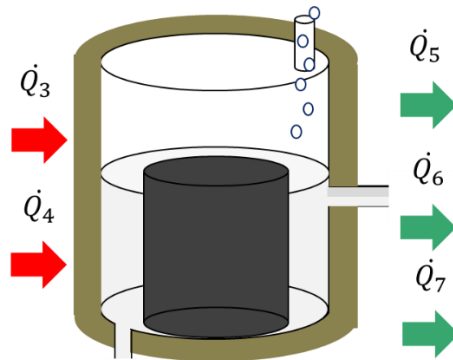


Figura 14. Flujos de calor considerados para el balance de energía en la celda de electrólisis de sales fundidas.

Para la figura anterior:

- \dot{Q}_3 corresponde al flujo de calor de reacción asociado a la formación del litio metálico, según la Ecuación (2).
- \dot{Q}_4 es el flujo de calor que calienta la celda por efecto Joule.
- \dot{Q}_5 es el flujo de calor que se pierde por convección con el aire.
- \dot{Q}_6 es el flujo de calor que la celda transfiere por radiación.
- \dot{Q}_7 es el flujo de calor asociado a las entalpías de los flujos de entrada y salida del reactor.

Para calcular \dot{Q}_3 se usó la siguiente ecuación:

$$\dot{Q}_3 = \dot{m}_3 \left(\sum H_p - \sum H_r \right) \quad (62)$$

donde

- \dot{Q}_3 : flujo de calor por reacción asociado a la formación del litio metálico, en W.
- \dot{m}_3 : flujo de litio metálico producido en una celda, en mol s⁻¹.
- H_p : entalpía de los productos, que en este caso se asumen cercanas a cero, en J mol⁻¹.
- H_r : entalpía de los reactantes, que es igual a la entalpía de formación del LiCl a la temperatura de operación, en J mol⁻¹.

Considerando la Ecuación (2) y tomando como supuestos que tanto los calores específicos del cloro gaseoso y del litio metálico como las entalpías de cambio de fase son constantes en el rango de temperaturas, el flujo de calor asociado será igual a la diferencia entre las entalpías de los productos (litio metálico y cloro gaseoso). La entalpía de formación del cloruro de litio a la temperatura de operación del equipo se calculó de la siguiente forma:

$$H_{LiCl} = H_{fusión} \quad (63)$$

donde:

- H_{LiCl} : entalpía de formación del LiCl, J mol⁻¹.
- $H_{fusión}$: entalpía de fusión del cloruro de litio, en J mol⁻¹.

En el caso del litio metálico, su entalpía se determinó a partir de la siguiente expresión:

$$H_{Li} = C_{p_{litio\ metálico\ sólido}} dT_1 + H_{fusión, litio} + C_{p_{litio\ metálico\ líquido}} dT_2 \quad (64)$$

donde:

- H_{Li} : entalpía asociada a la formación del litio metálico fundido a la temperatura de operación de la celda, en J mol⁻¹.
- $C_{p_{litio\ metálico\ sólido}}$: calor específico del litio metálico en estado sólido, en J mol⁻¹ K⁻¹.
- dT_1 : diferencia de temperatura entre las condiciones estándar, que son 298 K y la temperatura de fusión del litio metálico, en K.
- $H_{fusión, litio}$: entalpía de cambio de fase del litio metálico, en J mol⁻¹.
- $C_{p_{litio\ metálico\ líquido}}$: calor específico del litio metálico fundido, en J mol⁻¹ K⁻¹.
- dT_2 : diferencia de temperatura entre la temperatura de fusión del litio metálico y la temperatura de operación de la celda, en K.

El calor específico del litio metálico sólido es igual a 24,77 J mol⁻¹ K⁻¹ [47], la entalpía de fusión de este equivale a 45.000 J kg⁻¹ K⁻¹ y el calor específico del litio metálico fundido es de 4.169 J kg⁻¹ K⁻¹ [48]. Por otro lado, el calor específicos del cloro gaseoso equivale

a $33,91 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [47]. Por último, la entalpía del cloruro de litio fundido se encuentra reportado en bibliografía y también se asumió que no cambia apreciablemente con la temperatura [27]. El signo de este valor determina si este flujo contribuye a calentar o enfriar la celda.

Por otra parte, \dot{Q}_4 se determinó a partir de la Ecuación (23). En este caso, este término contribuye a calentar la celda.

Para la determinación de \dot{Q}_5 se consideró la transferencia de calor desde el interior de la celda hasta el aire como una suma de resistencias, tal y como muestra la Figura 15.

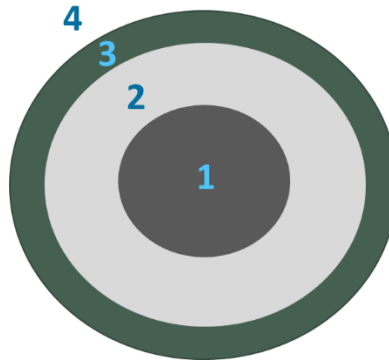


Figura 15. Representación de la suma de resistencias para determinar el flujo de calor transferido con el aire por convección, donde: (1) es el electrolito; (2) es el espesor de la celda; (3) es el espesor del material refractario y (4) es el aire.

Para estimar el coeficiente de convección del eutéctico se consideró convección forzada pues este ingresa a la celda debido a la energía que suministra una bomba al fluido. En primer lugar, se calculó el número de Prandtl a partir de la Ecuación (65) [25]:

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (65)$$

donde:

- Pr : número de Prandtl.
- C_p : calor específico del eutéctico, en $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- μ : viscosidad dinámica del eutéctico, en $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- k : conductividad térmica del eutéctico, en $\text{J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Cabe destacar que los valores para estimar este adimensional se encuentran reportados en bibliografía [27]. Luego, se calculó el número de Nusselt para el eutéctico. Se asume que, dada la geometría de la celda, la fórmula para determinar este adimensional es análoga al caso de un flujo laminar completamente desarrollado en un tubo para el caso de temperatura superficial constante (si es que el valor del número de Reynolds es acorde a este supuesto) [25]:

$$Nu = 3,66 + \frac{0,065 \left(\frac{D_{celda}}{h_{celda}} \right) RePr}{1 + 0,04 \left(\frac{D_{celda}}{h_{celda}} RePr \right)^{2/3}} \quad (66)$$

donde:

- Nu : número de Nusselt.
- D_{celda} : diámetro de la celda, en m.
- h_{celda} : altura del reactor, en m.
- Re : número de Reynolds.
- Pr : número de Prandtl.

Finalmente, con el número de Nusselt se determinó el coeficiente de convección [25]:

$$Nu = \frac{hD_{celda}}{k} \quad (67)$$

donde:

- Nu : número de Nusselt.
- h : coeficiente de convección, en $J m^{-2} s^{-1} K^{-1}$.
- D_{celda} : diámetro de la celda, en m.
- k : conductividad térmica del eutéctico, en $J m^{-1} s^{-1} K^{-1}$.

Por otro lado, para determinar la resistencia asociada al espesor de la celda se necesita la conductividad térmica del material, que en este caso corresponde a acero inoxidable 316 que se usa para la construcción de reactores que trabajan a altas temperaturas por su estabilidad [45]⁷. De la misma forma, para estimar la resistencia asociada al refractario, se escogió el material PCOCAST 135SK que se ocupa en hornos de fundición en la industria del aluminio, que también operan a altas temperaturas [49].

Por último, se calcula el coeficiente de convección del aire. Para este caso, se consideró que la transferencia es por convección natural dado que el aire externo a las celdas no está sometido a efectos forzados. En primer lugar, se determinó el número de Grashof [25]:

$$Gr = \frac{g\beta(T_s - T_{inf})h_{celda}^3}{\nu^2} \quad (68)$$

donde:

- Gr : número de Grashof.
- g : aceleración de gravedad, cuyo valor es $9,8 m s^{-2}$.

⁷ El acero inoxidable tiene una alta estabilidad térmica debido a su contenido de cromo, níquel y manganeso.

- β : coeficiente de expansión volumétrica, que equivale a T^{-1} para gases ideales, en K^{-1} .
- T_{inf} : temperatura del aire, en K.
- T_s : temperatura en la superficie del material refractario, en K.
- h_{celda} : altura de la celda, en m.
- ν : viscosidad cinemática, en $m^2 s^{-1}$.

Se asumió que la temperatura del aire es constante e igual a 298 K y que este se comporta como un gas ideal. Las propiedades del aire se encuentran en bibliografía [50].

Posterior a esto, se calculó el número de Rayleigh a partir de la siguiente relación [25]:

$$Ra = GrPr \quad (69)$$

donde:

- Ra : número de Rayleigh.
- Gr : número de Grashof.
- Pr : número de Prandtl.

El número de Prandtl para el aire a 298 K se encuentra en bibliografía [50]. Luego, se calculó el número de Nusselt del aire a partir de la siguiente ecuación [25]:

$$Nu = \left(0,825 + \left(\frac{0,387Ra^{1/6}}{\left(1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{9/16} \right)^{8/27}} \right) \right)^2 \quad (70)$$

Esta relación se puede ocupar cuando se cumple que:

$$D_{celda\ completa} \geq \frac{35h_{celda}}{Gr^{1/4}} \quad (71)$$

donde:

- $D_{celda\ completa}$: diámetro de la celda junto con el espesor del material refractario, en m.
- h_{celda} : altura de la celda, en m.
- Gr : número de Grashof.

Tanto el espesor de la celda como el del material refractario se determinaron de forma arbitraria dado que en la patente de la tecnología de electrólisis de sales fundidas para la obtención de litio metálico no se reporta esta información. Se escogieron arbitrariamente los espesores tanto para la celda como para el material refractario, que son de 10 cm y 30 cm, respectivamente. Finalmente, con la Ecuación (67) se calculó el coeficiente de convección del aire.

Una vez estimados todos los valores anteriores, se calculó el flujo de calor transferido como una suma de resistencias, donde se cumple que:

$$\dot{Q}_5 = \frac{T_{operación} - 298}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4} \quad (72)$$

donde:

- \dot{Q}_5 : flujo de calor que se pierde por convección con el aire, en W.
- $T_{operación}$: temperatura de operación del reactor, en K.
- R_1 : resistencia a la transferencia de calor asociada al eutéctico, en $K W^{-1}$.
- R_2 : resistencia a la transferencia de calor asociada al espesor de la celda, en $K W^{-1}$.
- R_3 : resistencia a la transferencia de calor asociada al refractario, en $K W^{-1}$.
- R_4 : resistencia a la transferencia de calor del aire, en $K W^{-1}$.

A su vez, las resistencias de cada una de las secciones se definen como:

$$R_1 = \frac{1}{2\pi r_{int,celda} h_{celda} h_{eut}} \quad (73)$$

$$R_2 = \frac{\ln \frac{r_{ext,celda}}{r_{int,celda}}}{2\pi h_{celda} k_{celda}} \quad (74)$$

$$R_3 = \frac{\ln \frac{r_{ext,refractario}}{r_{ext,celda}}}{2\pi h_{celda} k_{refractario}} \quad (75)$$

$$R_4 = \frac{1}{2\pi r_{ext,refractario} h_{celda} h_{aire}} \quad (76)$$

donde:

- $r_{int,celda}$: radio de la celda hasta su pared interna, en m.
- h_{celda} : altura del reactor, en m.
- h_{eut} : coeficiente de convección del eutéctico, en $W m^{-2} K^{-1}$.
- $r_{ext,celda}$: radio externo de la celda, en m.
- k_{celda} : conductividad térmica de la celda de acero inoxidable, en $W m^{-1} K^{-1}$.
- $r_{ext,refractario}$: radio externo del material refractario, en m.
- $k_{refractario}$: conductividad térmica del material refractario, en $W m^{-1} K^{-1}$.
- h_{aire} : coeficiente de convección del aire, en $W m^{-2} K^{-1}$.

En estado estacionario, el flujo de calor calculado será igual a \dot{Q}_5 para cada una de las secciones definidas previamente, lo que permite determinar el perfil de temperaturas en el eje radial.

Por otro lado, para la estimación de \dot{Q}_6 , que es el flujo de calor que pierde la celda por radiación, se consideró la Ecuación (77):

$$\dot{Q}_6 = \sigma \varepsilon A (T_{op}^4 - 298^4) \quad (77)$$

donde:

- \dot{Q}_6 : flujo de calor que la celda transfiere por radiación, en W.
- ε : emisividad del material refractario.
- A : área de transferencia de la pared externa del refractario, en m².
- σ : constante de Stefan-Boltzmann, que vale $5,67 \cdot 10^{-8}$ W m⁻² K⁻⁴.
- T_{op} : temperatura de la pared externa del refractario, en K.

Como la emisividad del material refractario no se encuentra reportada, se asumió que esta es similar a la de la alúmina, que es el principal componente del PCOCAST 135SK (cerca del 40% de este material es alúmina) [49]. La emisividad de la alúmina es función de la temperatura, donde su dependencia se representa a partir de la siguiente ecuación [51]:

$$\varepsilon_{refractario}(T) = -0,357 \ln T + 2,8288 \quad (78)$$

donde:

- $\varepsilon_{refractario}(T)$: emisividad del material refractario PCOCAST 135SK.
- T : temperatura de la pared externa del refractario, en K.

Donde el índice de determinación es de 0,999. Cabe destacar que se despreciaron la radiación transferida por el eutéctico mismo dado que los compuestos de litio y el litio metálico presentan una baja emisividad [51][52]. Además, la temperatura en la pared externa se obtiene a partir del balance de calor por conducción/convección.

Finalmente, se calculó el flujo de calor asociado a las corrientes que entran y salen del reactor a partir de la siguiente relación:

$$\dot{Q}_7 = \sum_i \dot{m}_{out} C_{p_i} T_{op} - \sum_k \dot{m}_{in} C_{p_k} T_{in} \quad (79)$$

donde:

- \dot{Q}_7 : flujo de calor asociado a las entalpías de los flujos de entrada y salida del reactor, en W.
- \dot{m}_{in} : flujo másico de alimentación a la celda, en kg s⁻¹.
- C_p : calor específico del eutéctico, en J kg⁻¹ K⁻¹.
- T_{in} : temperatura de la alimentación, en K.
- T_{op} : temperatura de operación, en K.
- \dot{m}_{out} : flujo másico de salida de la celda, en kg s⁻¹.

Debido a la diferencia entre las magnitudes de los flujos de entrada y de salida del eutéctico en comparación de los flujos de gas y litio metálico en la salida (ver Tabla 5), sólo se consideraron las entalpías asociadas a la mezcla binaria que entra y sale del reactor.

Finalmente, el balance de energía en la celda para que esta opere a temperatura constante se hizo mediante la siguiente ecuación:

$$\dot{Q}_t = \sum_{i=3}^7 \dot{Q}_i \quad (80)$$

donde:

- \dot{Q}_t : flujo de calor que se debe suministrar o retirar de la celda, en W.
- \dot{Q}_i : flujos de calor calculados anteriormente, en W.

El signo del valor obtenido a partir de la ecuación anterior determina si la celda debe enfriarse o calentarse. Además, cada uno de estos flujos tendrá un signo dependiendo si contribuyen a calentar la celda o a enfriarla.

3.9. Costos de capital y de operación

La planta de producción de litio metálico estaría ubicada en la zona del Salar del Carmen, a 14 km al este de la ciudad de Antofagasta, en la región del mismo nombre. Aquí SQM Salar S.A. tiene sus plantas de producción de carbonato de litio e hidróxido de litio, por lo que es la zona que la empresa define como la más adecuada para la generación de litio metálico [53].

Los costos de capital (CAPEX) consideraron los siguientes aspectos:

- Construcción e instalación de las celdas de electrólisis de sales fundidas, las cuales tienen un valor unitario de 13 MM de CLP⁸. Este costo incluye la validación técnica, ingeniería básica y de detalles, además de equipos e infraestructura asociada (incluye sala control, tanque de almacenamiento de suministros, decantador, etc.).
- Capital de trabajo⁹, que se calculó como un porcentaje de los costos de operación. Generalmente se encuentra entre el 10% y el 20% de los costos de operación de una planta química de procesos [54]. En este caso, se tomó un 15% de los costos de operación para determinar este costo.

Por otra parte, los costos de operación (OPEX) abarcan los siguientes puntos:

⁸ Información proporcionada por Braulio Morales, Ingeniero de Procesos de SQM Salar S.A.

⁹ El capital de trabajo se define como el total del dinero invertido en materias primas y suministros en stock; productos terminados o semi terminados del proceso de producción; cuentas por cobrar; dinero en efectivo para el pago mensual de gastos operativos, como por ejemplo salarios; cuentas por pagar, etc. [54].

- Consumo eléctrico de la planta de electrólisis de sales fundidas: SQM cuenta con un precio preestablecido para la electricidad¹⁰ proporcionado por el sistema interconectado del Norte Grande (SING) de 0,1572 USD kWh⁻¹. A partir del voltaje aplicado a una celda unitaria, el número de celdas y la corriente que circula por una celda, se determinó el consumo eléctrico usando la siguiente ecuación [55]:

$$P_t = N_c I V_{celda} \quad (81)$$

donde:

- P_t : potencia eléctrica de todo el circuito, en W.
- N_c : número de celdas.
- I : corriente que circula por una celda, en A.
- V_{celda} : voltaje de operación, en V.

Ponderando el precio de la electricidad en KW-h por la potencia eléctrica total se calcula el costo de operación respectivo.

- Consumo de calor: éste está asociado principalmente a la celda y que es resultado del balance de calor sobre ella. Si la celda requiere calentarse, se considera que este calor se provee a partir de la combustión de gas natural, dado que es la fuente de energía fósil de mayor uso en el Salar del Carmen [53]. El precio establecido para el gas natural¹¹ por SQM es de 6.998 USD (MM BTU)⁻¹. Si la celda debe enfriarse se ocupan refrigerantes para mantener la temperatura de operación del equipo. El refrigerante más común usado en la industria es el R-134a¹² debido a su nulo impacto sobre la capa de ozono y su bajo punto de ebullición, que es de -26,14 °C a 1,0 atm de presión [56]. El precio de este compuesto es de 2,5 USD kg⁻¹ [57]. Las propiedades físicas más relevantes de este refrigerante se presentan en el Anexo 8.5. También se debe considerar un gasto de calor para calentar el LiCl que se alimenta al decantador para reponer el litio metálico que se genera de forma continua y el flujo de calor para volver a calentar el eutéctico que se recircula luego de los periodos de mantención y reparación de las celdas. Estos flujos de calor se determinaron a partir de la Ecuaciones (60) y (61) y, sabiendo el precio del gas natural, se determinó el costo asociado.
- Costos de transporte de materias primas: en el caso de las sales de potasio y litio estos se estiman en 200 USD (t_{Li₂CO₃eq})⁻¹. Por otro lado, para el costo de compra y transporte de argón es de 851 MCLP por una unidad de 56 litros [58]. A partir del volumen de la celda que no contiene mezcla binaria y el número de celdas se tomó un consumo semestral de argón y con esto se calculó el gasto anual.
- Los sueldos: estos se estiman en 500 MUSD año⁻¹, considerando siete personas. Este costo incluye capacitaciones, alojamientos, alimentación, transporte, etc. Los

¹⁰ Información proporcionada por Braulio Morales, Ingeniero de Procesos de SQM Salar S.A.

¹¹ Información proporcionada por Braulio Morales, Ingeniero de Procesos de SQM Salar S.A. MM BTU es equivalente a 1,055·10⁹ J.

¹² El nombre del compuesto químico corresponde al 1,1,1,2-Tetrafluoretano.

profesionales serían: un jefe de planta, dos jefes de turno, dos operadores líderes y dos operadores de turnos 7x7¹³.

- Costos de mantención y reparación de equipos: se estimaron como un 11% del capital de trabajo en el caso de procesos industriales, donde los equipos estén sometidos a condiciones de corrosión, como es el caso del sistema de electrólisis de sales fundidas [54].

Para los cálculos se consideró que la planta opera 342 días de manera continua en el año, que es un valor promedio para plantas de procesos químicos, como es el caso de un reactor de producción de litio metálico [59]. Además, se tomó el valor promedio del dólar en el mes de marzo del 2019, que es de CLP 667,68 [60].

Por último, es importante destacar que la disposición de las celdas en la planta se asemejaría a la configuración típica de una planta de electro obtención presentada en la Figura 16, que se considera como la disposición óptima dado que:

- Las celdas ubicadas en cada banco están conectadas en serie en el circuito.
- La configuración presentada permite alimentar un electrolito de iguales características a cada celda.
- Se cuenta con un pasillo de circulación entre cada banco.

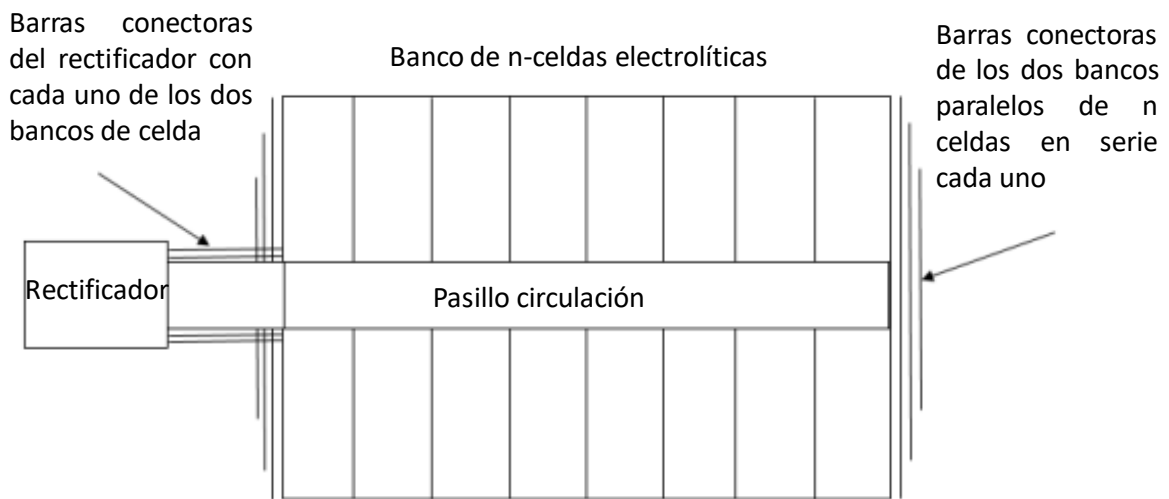


Figura 16. Configuración geométrica óptima de las celdas en una nave electrolítica [55].

¹³ Información proporcionada por Braulio Morales, Ingeniero de Procesos de SQM Salar S.A.

4. Resultados y discusiones

4.1. Modelo cero dimensional

Los valores de los potenciales determinados a partir del modelo a 400 °C, 500 °C y 600 °C, considerando una eficiencia del proceso de 0,89 y una corriente de 5.000 A, se resumen en la Figura 17 y Tabla 19.

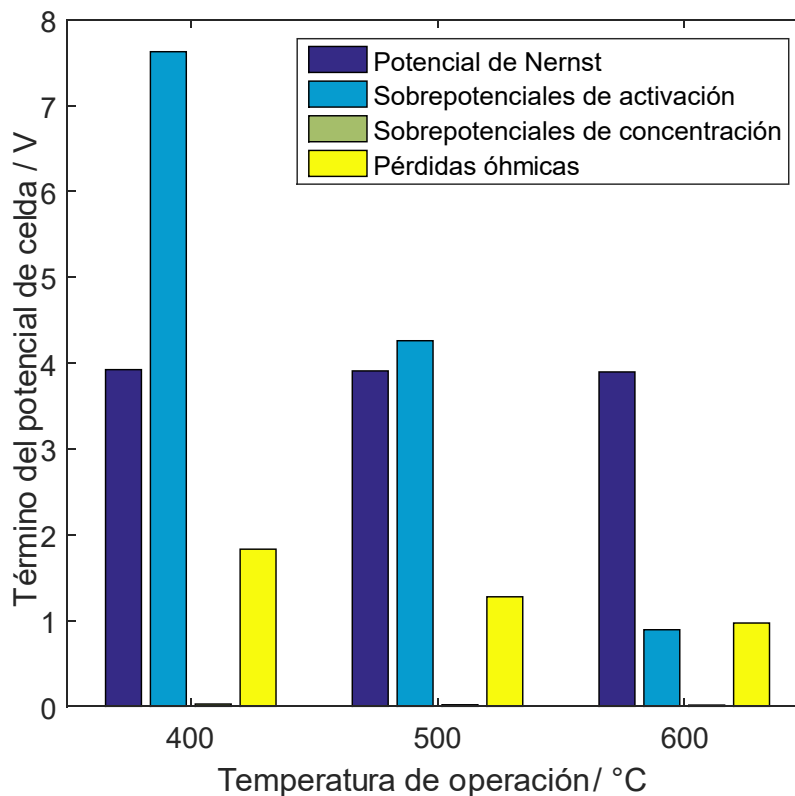


Figura 17. Potenciales calculados a partir del modelo cero dimensional a 400 °C, 500 °C y 600 °C.

Tabla 18. Potencial de celda aplicado sobre una unidad para tres temperatura de operación.

	Temperatura de operación de 400 / °C	Temperatura de operación de 500 / °C	Temperatura de operación de 600 / °C
Potencial de celda / V	13,41	9,46	5,77

Se aprecia que los términos que representan el mayor porcentaje del potencial total de la celda corresponden al potencial de Nernst y al sobrepotencial de activación, siendo en conjunto mayor al 80% para 400 °C y 500 °C, mientras que para 600 °C son las pérdidas óhmicas y el potencial de Nernst los términos más relevantes. Además, para los tres casos se cumple que la suma de los sobrepotenciales de concentración es despreciable

en comparación al resto de los términos. Por último, conforme la temperatura de operación aumenta, el término asociado al potencial de Nernst representa mayor importancia en el potencial total de la celda, pues este no cambia apreciablemente su valor al aumentar la temperatura.

El cálculo del potencial de Nernst se presenta en los Anexos 8.6, 8.7 y 8.8. En relación con este valor, la Ecuación (88) presentada en el Anexo 8.6 muestra que el potencial reversible disminuye levemente con respecto a la temperatura, por lo que el término que tiene mayor relevancia en el cambio del potencial de equilibrio al variar la temperatura es el asociado al logaritmo (ver Figura 19).

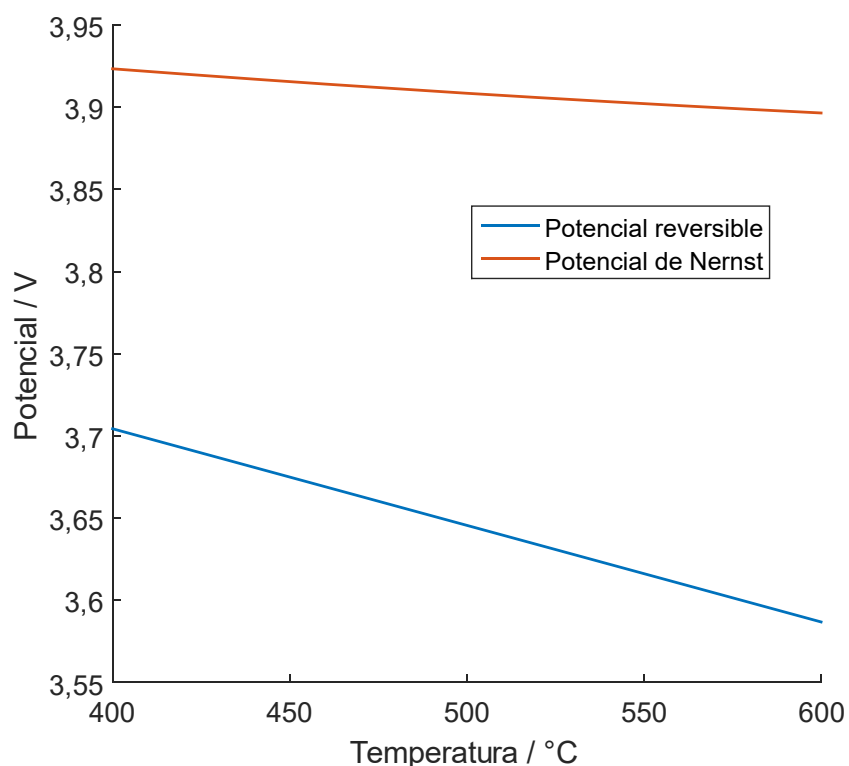


Figura 19. Variación del potencial reversible y del potencial de Nernst en función de la temperatura.

Con relación al término logarítmico, el efecto de considerar los coeficientes de actividad distintos a la unidad en el cálculo del potencial de Nernst se presentan en la Figura 20.

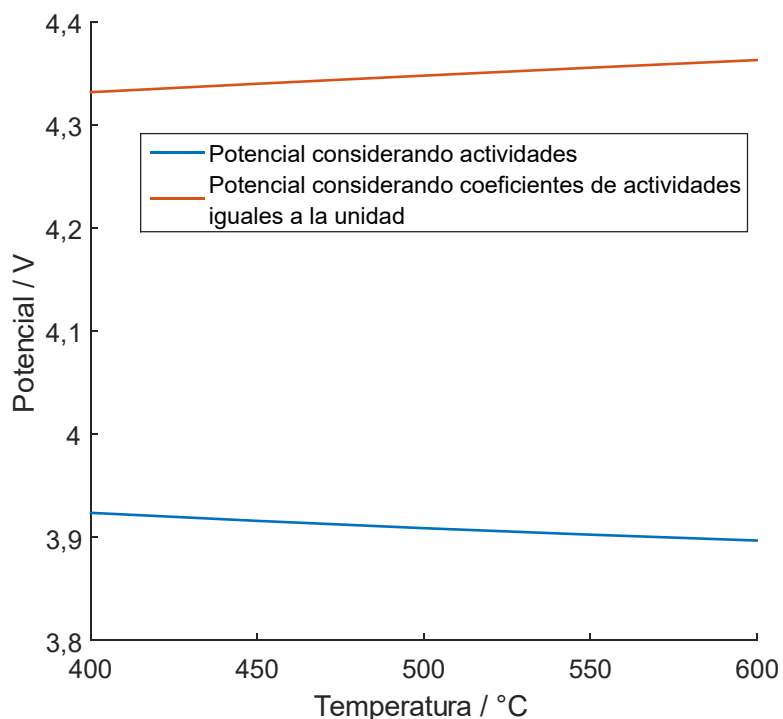


Figura 20. Potencial de Nernst del sistema de sales fundidas considerando o no las actividades de las especies en solución.

Como se observa, a una temperatura de 400 °C existe una diferencia de 0,4 V si se consideran coeficientes de actividad, que es aproximadamente el 10% del potencial de Nernst total. Esto indica que el tomar en cuenta el efecto de la actividad de los iones es relevante para el potencial de celda que se aplica sobre el sistema de sales fundidas, sobre todo cuando la temperatura de operación es mayor (que es donde el potencial de Nernst representa una mayor importancia en el potencial de celda).

Respecto al coeficiente de actividad, el valor calculado es de $0,03 \text{ L mol}^{-1}$ (ver Anexo 8.7). En soluciones ideales (de baja carga iónica y bajas interacciones entre los elementos presentes en la solución) este tiende a ser cercano a la unidad, por lo que en soluciones de alta carga iónica es razonable que los iones presentes tengan coeficientes de actividad distintos a la unidad, lo cual es acorde al resultado obtenido. Sin embargo, una limitación en la validez del valor del potencial de Nernst estimado es asumir que todos los coeficientes de actividad de los iones son los mismos, pues no tienen por qué presentar el mismo comportamiento en una solución de alta carga iónica. Para precisar la estimación de los coeficientes de actividad sería necesario desarrollar e implementar modelos matemáticos más complejos.

Por último, el aproximar la solubilidad del cloro gaseoso a la actividad de este es válido si se considera que la celda opera en estado estacionario, pues bajo esta condición la mezcla binaria debiese estar alcanzar la saturación en cloro.

El cálculo de los sobrepotenciales de concentración se presenta en el Anexo 8.9. Este valor representa menos del 1% del potencial de celda para las tres condiciones

presentadas, por lo que se puede afirmar que este término es despreciable en el cálculo del potencial de celda. Esto tiene relación con las concentraciones molares tanto del ion litio como del ion cloro en la solución: al ser valores tan grandes, los efectos por gradientes de concentración entre el seno de la solución y la superficie de los electrodos también son pequeños, lo que se traduce en sobrepotenciales de activación bajos. Este término podría ser relevante si es que las concentraciones molares de los iones fuesen menores. También, al ser concentraciones tan altas, sería esperable que los sobrepotenciales de concentración fuesen pequeños si es que se utilizase otra geometría de celda de un volumen similar (por ejemplo, un estanque cúbico).

La Tabla 6 presenta los sobrepotenciales de concentración para el cátodo y para el ánodo calculados para una corriente de 5.000 A y temperaturas de 400 °C, 500 °C y 600 °C.

Tabla 6. Sobrepotenciales de activación a distintas temperaturas.

Sobrepotencial de concentración catódico / V	Sobrepotencial de concentración anódico / V	Temperatura / °C
0,020	0,007	400
0,013	0,006	500
0,010	0,005	600

Se observa que el sobrepotencial de concentración catódico es mayor al anódico para las tres temperaturas escogidas. Esto se debe a que la concentración de ion litio en el eutéctico es menor a la de ion cloro, dado que la última depende del flujo molar tanto del LiCl como del KCl. Además, como los coeficientes globales de transferencia de masa para ambos iones son similares (ver Anexo 8.9), se puede atribuir la diferencia entre los valores de los sobrepotenciales a la diferencia de concentración de ambos iones en la mezcla binaria.

Respecto a los supuestos usados para estimar la concentración de los iones en la superficie de los electrodos, en primer lugar, se tiene que el número de Reynolds calculado representa una sobrestimación del valor real que debiese tener un sistema de estas características, dado que existen pérdidas de carga tanto por el ingreso del flujo al reactor como del roce producto del contacto del eutéctico con las distintas estructuras de la celda. Por ello, dado que el número de Reynolds es pequeño, el diseño de la celda (que presentará pérdidas de carga) permite afirmar que el fluido tendrá un régimen laminar al interior de ella. Por tanto, la transferencia de masa de los iones hacia la superficie de los electrodos está controlada principalmente por difusión y no por convección, lo que está acorde a los supuestos considerados. Los valores de los espesores de las capas límites están en el orden de los milímetros (para 400 °C son de 0,15 mm y 0,14 mm para el ion litio y el ion cloro, respectivamente) (ver Anexo 8.9), siendo en torno a tres órdenes de magnitud menor a las dimensiones de la celda. Esto corrobora el hecho de que el sobrepotencial de concentración tenga un valor pequeño. Con estos espesores se construyeron los perfiles de concentración de los iones litio y cloro (ver

Anexo 8.10) donde se aprecia que, para el caso del ion litio, existe un cambio importante entre la concentraciones en el seno de la solución y la superficie del cátodo, mientras que para el ion cloro este cambio es despreciable (para 400 °C, en el caso del ion litio la concentración cambia desde los 18,50 mol L⁻¹ en el seno de la solución hasta los 13,19 mol L⁻¹ en la superficie del cátodo, mientras que para el ion cloro el cambio es desde los 29,60 mol L⁻¹ en el seno de la solución hasta los 26,04 mol L⁻¹ en la superficie del ánodo). La mayor variación de concentración para el ion litio es consistente con el hecho de que el sobrepotencial de concentración catódico es mayor al sobrepotencial anódico. Además, un espesor de capa límite pequeño implica que la resistencia a la transferencia de masa también es baja, lo cual es consistente con el hecho de tener sobrepotenciales de concentración pequeños.

Por otro lado, es posible calcular la corriente límite asociada al sistema (ver Anexo 8.11). Para una temperatura de 400 °C, la corriente límite se alcanza cuando el potencial aplicado sobre la celda es igual a 38,20 V. Bajo esta condición, la corriente que circula por el circuito es de alrededor de 17.500 A y el sobrepotencial de concentración total alcanza su valor máximo e igual a 0,753 V, donde 0,722 V corresponden al sobrepotencial de concentración catódico. Esto es consistente dado que bajo esta condición la concentración del ion litio en la superficie del cátodo es cero y, por tanto, es este electrodo el cual presenta efectos de transporte gobernados por la transferencia de masa.

La Figura 21 presenta la variación del potencial aplicado versus la densidad de corriente obtenido a partir de la simulación del modelo cero dimensional.

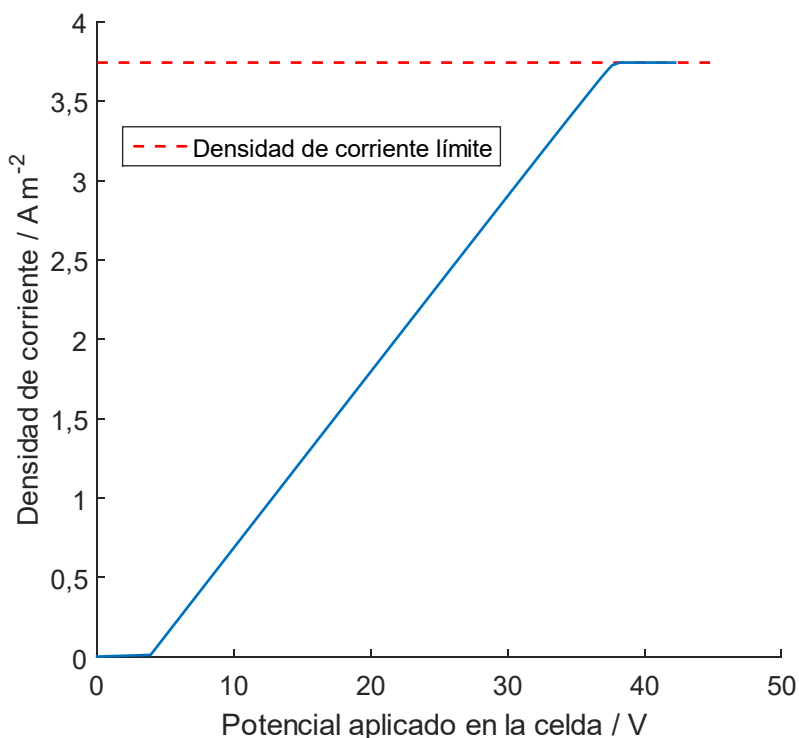


Figura 21. Variación de la densidad de corriente respecto al potencial aplicado para el sistema de sales fundidas para una temperatura de 400 °C.

En la Figura 21 se aprecia que es posible trabajar en un amplio rango de potenciales sin alcanzar la condición límite, lo que representa una ventaja operacional si es que decidiese aumentar el potencial para acelerar la cinética del proceso. Además, gráficamente se infiere que la zona de control mixto es prácticamente nula, por lo que la cinética del sistema en un amplio rango de potenciales se encuentra controlada por la transferencia de carga.

En relación con las pérdidas óhmicas, en primer lugar, la Tabla 7 resume las resistencias de los componentes de la celda de electrólisis de sales fundidas a 400 °C, 500 °C y 600 °C. El cálculo para 400 °C se presenta en el Anexo 8.12.

Tabla 7. Resistencias de los componentes considerados a 400 °C, 500 °C y 600 °C.

Temperatura / °C	Resistencia electrolito /Ω	Resistencia cátodo /Ω	Resistencia ánodo /Ω
400	$3,56 \cdot 10^{-4}$	$9,73 \cdot 10^{-7}$	$9,35 \cdot 10^{-6}$
500	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$9,57 \cdot 10^{-6}$
600	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$9,80 \cdot 10^{-6}$

Se aprecia que el elemento que presenta la mayor resistencia a todas las temperaturas es el electrolito. A pesar de ser una solución de alta carga iónica, si se hace una comparación a nivel molecular entre una estructura sólida con altas conductividades eléctricas como pueden ser los electrodos de acero y grafito, es esperable que estas últimas, al tener redes de conducción definidas, presenten una menor resistencia a la transferencia de electrones a través de ellas. Sin embargo, al observar las resistencias a mayor temperatura se observa que es el electrolito el que presenta una variación más considerable en su resistencia. Nuevamente, dado que la mezcla binaria es un sistema líquido, su conductividad se ve más afectada por cambios en la temperatura. Por otro lado, se observa que la resistencia de los electrodos aumenta levemente debido a que al aumentar la energía cinética de las moléculas que conforman los electrodos, estas vibran más rápido y por tanto dificultan el flujo de los electrones a través de ellas.

La variación de las pérdidas óhmicas en la celda respecto a la temperatura, para una corriente de 5.000 A, se presenta en la Figura 22.

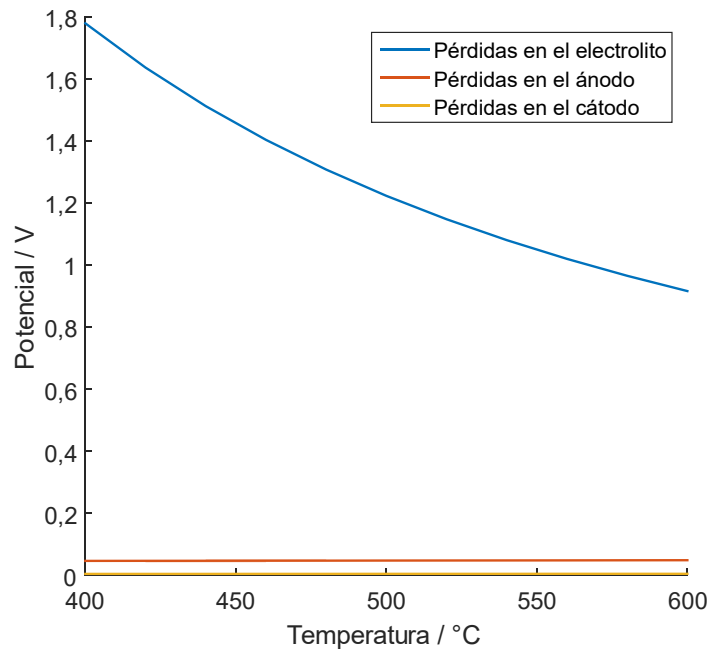


Figura 22. Variación de las pérdidas óhmicas en la celda en función de la temperatura.

De la Figura 22 se deduce que el variar la temperatura tiene un efecto significativo sólo en disminuir la resistencia del electrolito, no así del resto de los componentes de la celda. Por último, las pérdidas calculadas son una subestimación de la pérdida total que tendría una celda de electrólisis de sales fundidas dado que se están despreciando todas las pérdidas asociadas a los circuitos externos. Si estos se construyesen de materiales con una alta conductividad eléctrica, su aporte a las pérdidas totales podría ser insignificantes, pero en la práctica su impacto o no dependerá de condiciones de diseño que son parte de la ingeniería de detalle y por tanto escapan del alcance de este trabajo. También es relevante mencionar que para calcular la resistencia del electrolito no se consideró el efecto de las burbujas de cloro gaseoso: un gas tiene una menor conductividad que un líquido iónico como lo es el eutéctico, por lo que los valores estimados representan una subestimación de la resistencia total del circuito. Por último, se debe tener en cuenta que la resistividad del ánodo de grafito no considera el impacto de los recubrimientos de alúmina en su capacidad conductora. En particular, la alúmina presenta una resistividad de $6,3 \cdot 10^8 \Omega \text{ m}$ a 500 °C [61], por lo que es un material altamente aislante de la corriente eléctrica. Dado que en el diseño de la celda considerado sólo la parte del ánodo que no se encuentra sumergida en el eutéctico es la que se encuentra recubierta en este material refractario (ver Sección 2.3), se espera que recubrimiento no afecte significativamente el valor estimado de la pérdida óhmica asociada a este electrodo. Otro factor para tomar en cuenta es el espesor de la capa protectora de alúmina, puesto que este no se encuentra especificado. Si este valor fuese muy grande, sería necesario realizar estudios para determinar la resistencia eléctrica del ánodo.

En relación con los sobrepotenciales de activación (el cálculo se encuentra en el Anexo 8.13), la Figura 24 muestra que la suma de los sobrepotenciales de activación disminuye conforme aumenta la temperatura, desde los 7,62 V a 400 °C hasta los 0,89 V a 600 °C, lo que representa una reducción de aproximadamente un 88%. Esta tendencia es esperable dado que una mayor temperatura implica una cinética más rápida y, por tanto, para satisfacer la corriente que circula por el sistema se requiere un menor sobrepotencial de activación en ambos electrodos. Por otro lado, los datos experimentales que se usaron (ver Anexo 8.13) no muestran una tendencia clara pues se observa que los sobrepotenciales de activación disminuyen entre los 513 °C y los 557 °C, mientras que entre 557 °C y los 567 °C estos sobrepotenciales aumentan, lo que indica una baja correlación para la tendencia esperada de los sobrepotenciales respecto a la temperatura. Este comportamiento no es consistente con la fenomenología del proceso pues a mayores temperaturas es esperable que la cinética de los electrodos sea más rápida, lo que se traduciría en sobrepotenciales de activación menores. Una de las razones que podría explicar este cambio en la tendencia de los sobrepotenciales de activación es el efecto de la corrosión sobre los electrodos, es decir, que a los 567 °C se esté operando en una condición donde la superficie de los electrodos se vea alterada, lo que afectaría la cinética de estos y por tanto podría explicar por qué los sobrepotenciales de activación aumentan al cambiar la temperatura desde 557 °C a 567°C. Respecto a esto, el ánodo de grafito se encuentra recubierto de materiales estables en estas condiciones como la alúmina, por lo que es probable que sea el cátodo de acero inoxidable el que se vea más afectado por corrosión. Finalmente, no se puede descartar que existan errores en la medición de los valores experimentales, por lo que sería necesario realizar estudios experimentales para este sistema de sales fundidas.

En la Figura 23 se observa como varía la suma de los sobrepotenciales de activación en función de la densidad de corriente para las tres temperaturas que se tiene información. Se aprecia que, para una temperatura constante, estos sobrepotenciales muestran una tendencia lineal y una buena correlación entre los datos; sin embargo, también se observa que, al variar la temperatura, la tendencia para la suma de los sobrepotenciales de activación no es consistente con lo esperado, que es que a mayor temperatura los sobrepotenciales de activación disminuyan, lo que se refleja en las pendientes de las curvas y que además está acorde a lo discutido en el párrafo anterior.

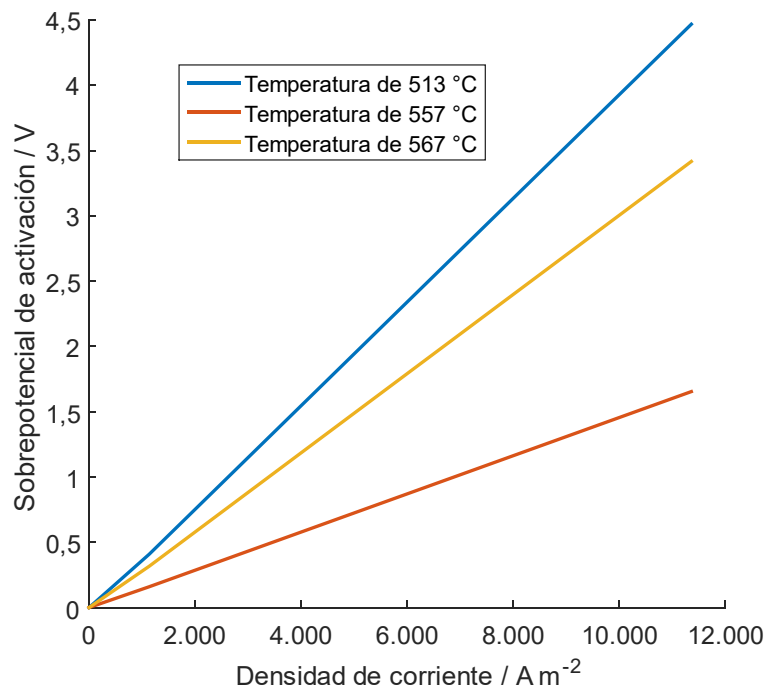


Figura 23. Variación de la suma de los sobrepotenciales de activación en función de la densidad de corriente para temperaturas de 513 °C, 557 °C y 567 °C.

Como se presentó en la Sección 3, el sobrepotencial de activación se calculó a partir de la Ecuación (33), y esta es función tanto de la densidad de corriente de intercambio como de la temperatura de operación. Como en este caso se determinaron la suma de los sobrepotenciales de activación para ambos electrodos, no se puede concluir respecto a la cinética particular de cada electrodo y la sensibilidad de las densidades de corriente de intercambio respecto a la temperatura. Además, tampoco se puede deducir nada respecto a cuál de los dos electrodos es el que cambia su cinética más apreciablemente al variar la temperatura. En relación con la forma de estimar la suma de los sobrepotenciales de activación, se recalca que la ecuación construida es empírica y no fenomenológica, por lo que esta no entrega información respecto a la cinética de los electrodos en el sistema de electrólisis de sales fundidas. Respecto al supuesto de que la relación entre los sobrepotenciales de activación y la temperatura es lineal, este se acorde a los resultados presentados en la Figura 21: como el control cinético de la reacción será por transferencia de carga, la ecuación de Butler-Volmer representa adecuadamente la fenomenología de la reacción, y en esta misma se observa que la relación entre la temperatura y los sobrepotenciales es lineal.

Por último, se destaca que la metodología para estimar la suma de los sobrepotenciales de activación a partir de los datos reportados considera que las pérdidas por sobrepotenciales de concentración son despreciables, lo que es un supuesto válido si se considera como referencia los valores estimados en este trabajo de título. Además, la ecuación construida sí es función de la densidad de corriente, por lo que es una relación escalable para celdas de distintas dimensiones y geometrías, siempre y cuando los

sobrepotenciales de concentración sean despreciables (lo que tiene relación con la magnitud y concentración de los iones en el flujo de eutéctico de entrada, así como la geometría de la celda).

Lo expuesto anteriormente representa una limitación en la validez de la suma de los sobrepotenciales obtenidos; sin embargo, no existen más datos experimentales disponibles para esta tecnología que permitan encontrar el sobrepotencial de activación a partir de la Ecuación de Butler-Volmer para cada electrodo. Este punto por tanto es la mayor limitación en la validez de los resultados entregados por el modelo cero dimensional y es el principal foco de mejora para que el modelo construido prediga de forma más exacta el potencial de celda que se debe aplicar en una celda de electrólisis de sales fundidas para la obtención de litio metálico.

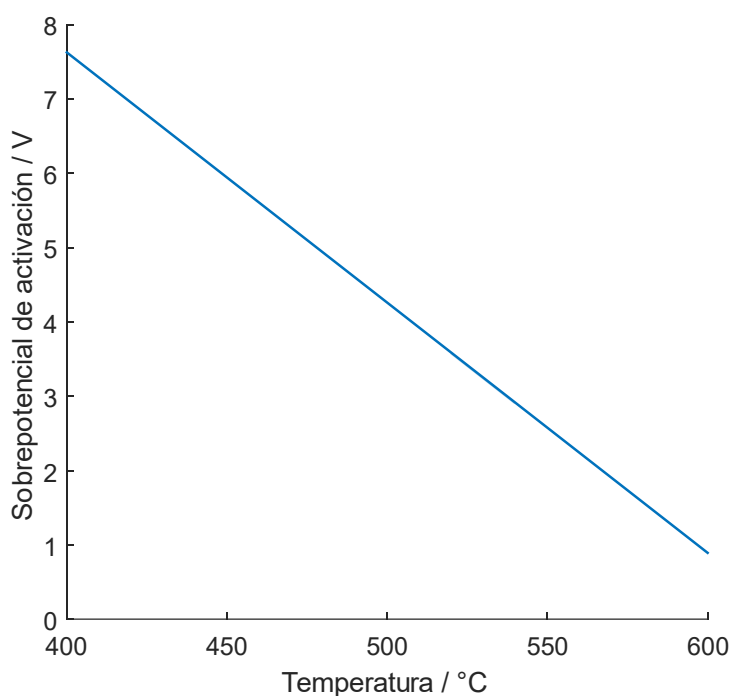


Figura 24. Variación del sobrepotencial de activación en función de la temperatura para una corriente de 5.000 A.

Por otra parte, en la Figura 25 se presenta la variación de cada uno de los potenciales en función de la temperatura para una corriente circulante de 5.000 A.

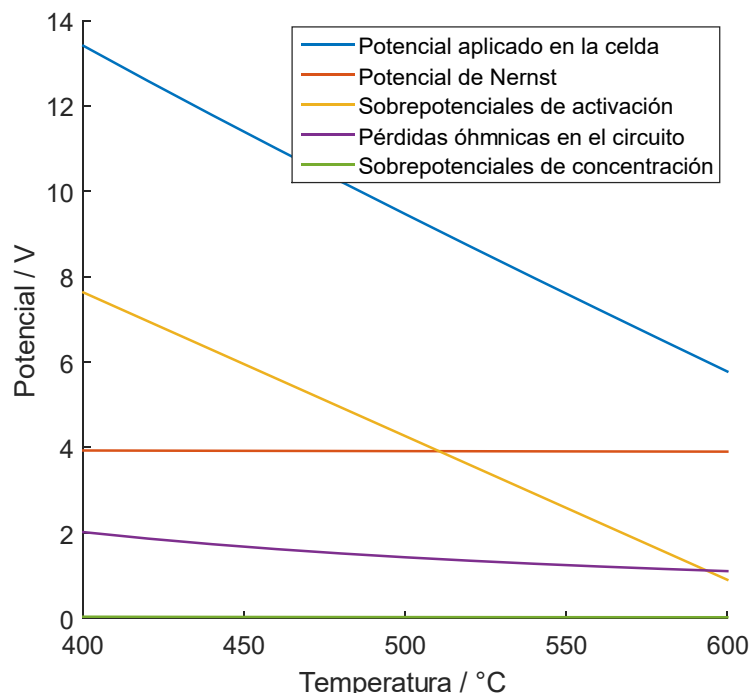


Figura 25. Variación de los potenciales calculados a partir del modelo cero dimensional en función de la temperatura.

De esta figura se aprecia que un aumento en la temperatura hace que el potencial aplicado sea menor y que las variables más sensibles al cambio de la temperatura son el sobrepotencial de activación y las pérdidas óhmicas, pero por sobre todo es el primer término el que cambia más bruscamente. El resto de las variables varían despreciablemente respecto a la temperatura, por lo que podrían asumirse constantes e independientes de esta variable sin caer en errores de exactitud en la determinación del potencial total a aplicar.

A partir del modelo construido se simuló el valor del potencial de celda para las condiciones de operación presentadas en la Tabla 8 [14].

Tabla 8. Comparación potencial de celda reportado versus el potencial de celda simulado para el sistema continuo de electrólisis de sales fundidas [14].

Parámetro	Valor	Unidad
Corriente de operación	12.000	A
Temperatura	450	°C
Área catódica	2	m ²
Área anódica	1,4	m ²
Potencial de celda reportado	7,00	V
Potencial de celda a partir del modelo	8,65	V

El potencial calculado presenta una variación aproximada de un 24% respecto a lo reportado en bibliografía para las mismas condiciones de operación. Como se presentó en los resultados anteriores, se atribuye esta diferencia principalmente a la estimación de los sobrepotenciales de activación.

Por último, respecto a los alcances del modelo cero dimensional, las principales limitaciones de este se relacionan con la fluidodinámica del sistema y las distribuciones de corriente y potencial a través de la celda, la cual no es constante en toda la superficie de los electrodos en la realidad. Dado que las dimensiones de la celda de electrólisis de sales fundidas son pequeñas, este efecto no debiese variar considerablemente los resultados; sin embargo, si se decidiese cambiar las dimensiones de la celda, el modelo disminuiría su capacidad predictiva del comportamiento del sistema. Otro punto para tener en cuenta es que ninguna de las correlaciones usadas en el cálculo de adimensionales son específicas para el sistema de sales fundidas, sino que representan aproximaciones según la geometría de la celda. Si se quisiera mejorar el modelo sería necesario realizar estudios más específicos para esta tecnología, como por ejemplo el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y la construcción de correlaciones específicas para el sistema de sales fundidas.

4.2. Balance de energía

Los resultados presentados a continuación son referentes a una celda individual. Por una parte, el flujo de calor necesario para fundir la mezcla binaria que está constantemente recirculando en el sistema, así como la energía que debe suministrarse al eutéctico alimentado para reponer la cantidad de cloruro de litio que reacciona formando litio metálico, se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Flujos de calor para elevar la temperatura de la mezcla binaria hasta su temperatura de fusión.

Término	Valor /W
Flujo de calor que se entrega al eutéctico que se recircula en el sistema	$1,51 \cdot 10^5$
Flujo de calor que se entrega al flujo que se alimenta para reponer el cloruro de litio consumido	$1,17 \cdot 10^3$

Cabe destacar que el primer flujo se debe suministrar solo cuando el equipo se pone en operación (siempre y cuando el sistema que incluye la celda individual sea adiabático y por tanto las pérdidas de calor sean nulas), mientras que el segundo se debe entregar de manera constante en el decantador (que es donde se adiciona el cloruro de litio). El calor suministrado es el necesario para que los flujos alcancen la temperatura de fusión del eutéctico. Los cálculos asociados se presentan en los Anexos 8.14 y 8.15.

Por otro lado, los requerimientos energéticos considerados en el balance de calor en la celda de electrólisis de sales fundidas a una temperatura de operación de 400 °C se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Balance de energía en la celda de electrólisis de sales fundidas a una temperatura de operación de 400 °C.

Término	Valor /W
Flujo de calor asociado a la reacción de formación de litio metálico	$-1,81 \cdot 10^2$
Flujo de calor por efecto Joule	$-9,16 \cdot 10^3$
Flujo de calor disipado por convección	$3,01 \cdot 10^3$
Flujo de calor disipado por radiación	$3,70 \cdot 10^3$
Flujo de calor para calentar el eutéctico que ingresa a la celda hasta la temperatura de operación de ella	$8,78 \cdot 10^3$

El detalle de los cálculos hechos se presentan en el Anexo 8.16. De estos valores los primeros dos flujos contribuyen a calentar la celda, mientras que los últimos tres son flujos que deben ser suministrados de manera externa al sistema para que esta opere a temperatura constante. La suma de estos valores indica que es necesario entregar un flujo de calor igual a $6,15 \cdot 10^3$ W para que la celda trabaje a una temperatura de 400 °C. Los resultados también indican que el flujo que más contribuye a calentar la celda es el asociado al efecto Joule, siendo responsable de aproximadamente el 98% del calor entregado a la celda. Este valor es consistente con las condiciones de operación de la celda, pues la corriente que circula a través del circuito tiene una gran magnitud y la producción de litio metálico en una celda es pequeña, por lo que es esperable que el flujo de calor asociado al efecto Joule sea considerablemente mayor al asociado a la reacción de formación de litio metálico.

El mayor requerimiento de energía calórica es el asociado a elevar la temperatura del eutéctico desde su punto de fusión hasta la temperatura de operación del equipo, representando aproximadamente el 57% del requerimiento de calor del equipo. Esto es consistente dado que el flujo másico de entrada a la celda es de gran magnitud, por lo que calentarlos involucra un alto gasto energético. Por otro lado, las pérdidas de calor por radiación representan en torno al 24% del requerimiento de calor de la celda. Esto es acorde a las condiciones de operación, dado que la diferencia de temperatura entre la celda y el ambiente es de 135,6 °C, lo que es significativo. Es importante destacar que la emisividad del material refractario se aproximó a la de la alúmina, que es el principal componente de material refractario, por lo que para realizar un análisis más acabado de esta celda sería necesario hacer estudios para la emisividad del refractario en particular y estudiar el efecto de la temperatura en la emisividad. Finalmente, el flujo de calor asociado a la transferencia de calor por convección representan aproximadamente el 19% del requerimiento energético de la celda, siendo la menor pérdida de calor de todas.

Respecto a los supuestos considerados, se recalca que asumir que los calores específicos del cloruro de litio, cloro gaseoso y litio metálico se asumieron constantes e independientes de la temperatura, lo que no se cumple para un sistema real; sin embargo,

no existen datos termodinámicos respecto al cambio de las capacidades caloríficas de estos compuestos con respecto a la temperatura. Tomando en consideración que la magnitud del flujo de metal producido es pequeña en comparación con los flujos de entrada, esta aproximación no debiese afectar de manera relevante en los resultados.

Por último, es importante destacar que los flujos de calor serán función tanto de la temperatura de operación como del potencial aplicado. Estas condiciones de operación se pueden ajustar de tal manera de encontrar la combinación que minimice el gasto energético, lo que se traduciría en una disminución de los costos de operación.

En la Figura 26 se muestra el perfil de temperatura para el reactor en el eje radial, desde el centro de la celda hasta la superficie del material refractario.

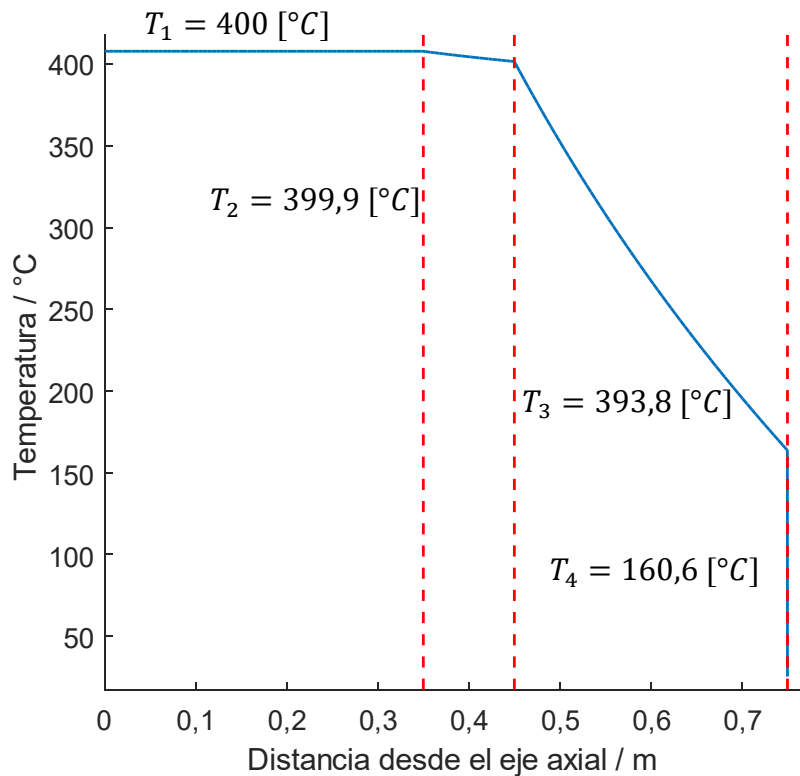


Figura 26. Perfil de temperatura de la celda en el eje radial, donde T_1 indica la temperatura en el centro del equipo; T_2 es la temperatura en la pared interna del reactor; T_3 es la temperatura en la pared externa y T_4 es la temperatura en la superficie del material refractario.

Se observa que el descenso de la temperatura desde el centro de la celda hasta la superficie de esta es despreciable, lo que permite afirmar que la temperatura del eutéctico es prácticamente la de operación en todo el reactor. Además, se aprecia una disminución brusca de la temperatura en el material refractario, lo que es consistente con el hecho de que si se comparan las resistencia a la transferencia de calor del eutéctico, el acero inoxidable y el material refractario, esta última es la que presenta el mayor valor (ver Anexo 8.16). En la superficie del equipo la temperatura de este es de aproximadamente 160°C, lo que implica que para la implementación de esta tecnología es necesario contar con las medidas de seguridad adecuadas para los operadores.

La Figura 27 muestra que conforme la temperatura de operación de la celda es mayor, es necesario suministrar un flujo mayor de calor para mantener este valor constante. Esto es consistente pues los flujos de calor que disipan energía de la celda son dependientes de la temperatura, por lo que al aumentarla estos también incrementan su magnitud.

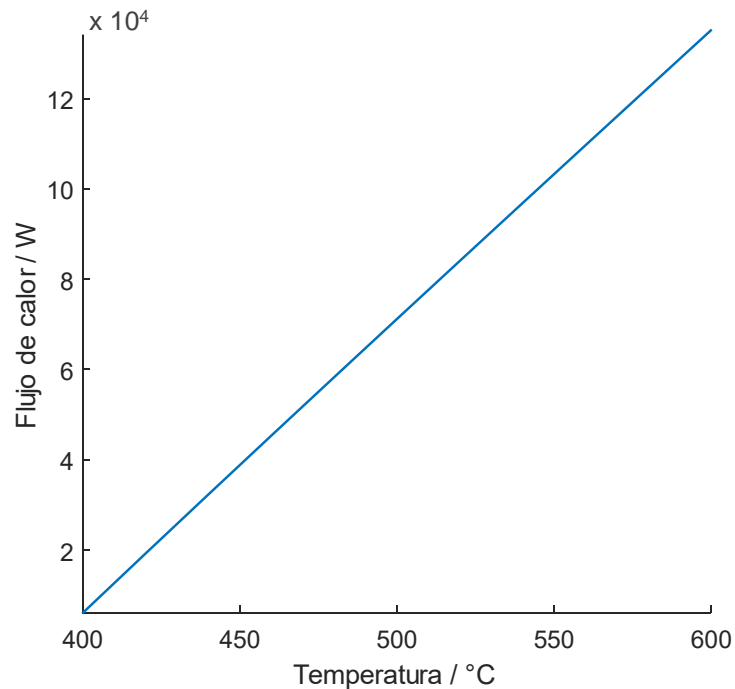


Figura 27. Variación del flujo de calor respecto a la temperatura de operación de la celda.

Por otro lado, la Figura 28 muestra que conforme aumenta la corriente de operación, el consumo total de calor de la celda es menor dado que el efecto Joule contribuye en mayor magnitud a calentar el sistema. A una corriente de alrededor de 6.400 A el sistema opera de manera autógena y si la corriente es mayor, sería necesario enfriar la celda.

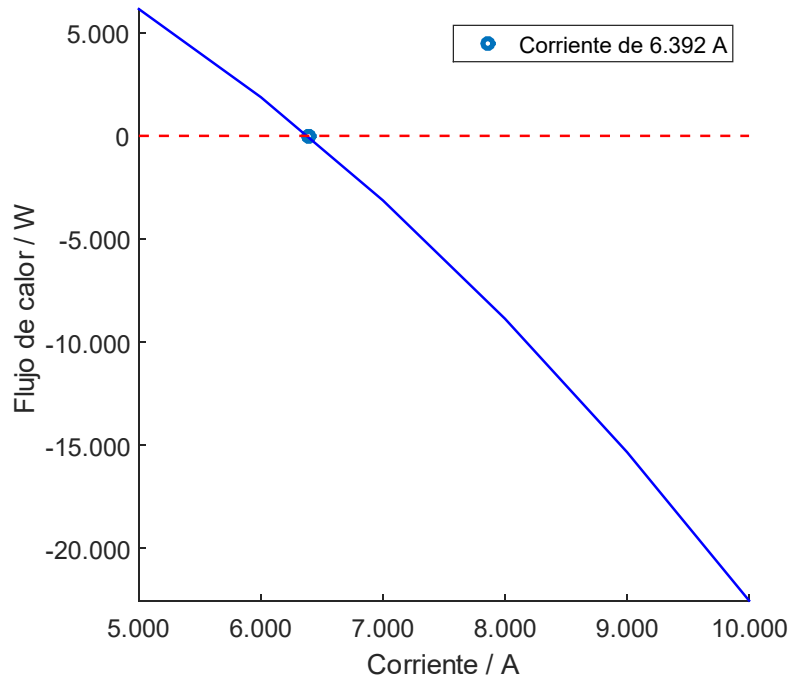


Figura 28. Variación del flujo de calor asociado a la celda respecto a la corriente para una temperatura de 400 °C.

En relación con los supuestos usados para que el número de Nusselt calculado a partir de la Ecuación (70) sea válida, se debe respetar la desigualdad presentada en la Ecuación (71), la cual se cumple para las dimensiones de la celda. Esto valida la relación considerada para calcular el número de Nusselt (ver Anexo 8.16).

4.3. Aprovechamiento energético: matching de calor

Parte considerable del requerimiento de calor de la celda se relaciona con el aumento de la temperatura del eutéctico desde el punto de cambio de fase hasta la temperatura de operación de la celda. Por esto, se plantea la posibilidad de realizar un matching de calor entre el flujo de eutéctico que sale de la celda con el flujo que ingresa a la misma para así disminuir el gasto de calor en la celda, esto para las temperaturas de operación de 450 °C y 500 °C (ver Tabla 11). El esquema del sistema de sales fundidas junto al intercambiador para hacer matching se presenta en la Figura 29. El detalle del cálculo realizado se encuentra en el Anexo 8.17.

Tabla 11. Aprovechamiento de energía por matching de calor y área del intercambiador de calor.

Temperatura de operación de la celda / °C	Área del intercambiador / m ²	Aprovechamiento energético por matching
450	7,44	31,4%
500	15,65	20,6%

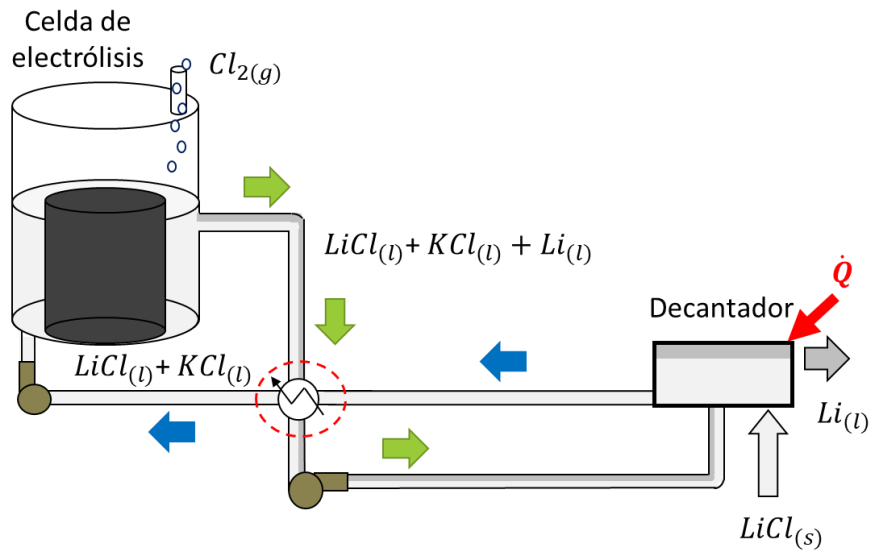


Figura 29. Esquema sistema de electrólisis de sales fundidas, considerando matching de calor para calentar el flujo de entrada.

En la Figura 30 se presenta el perfil de temperatura de los flujos involucrados para 450 °C.

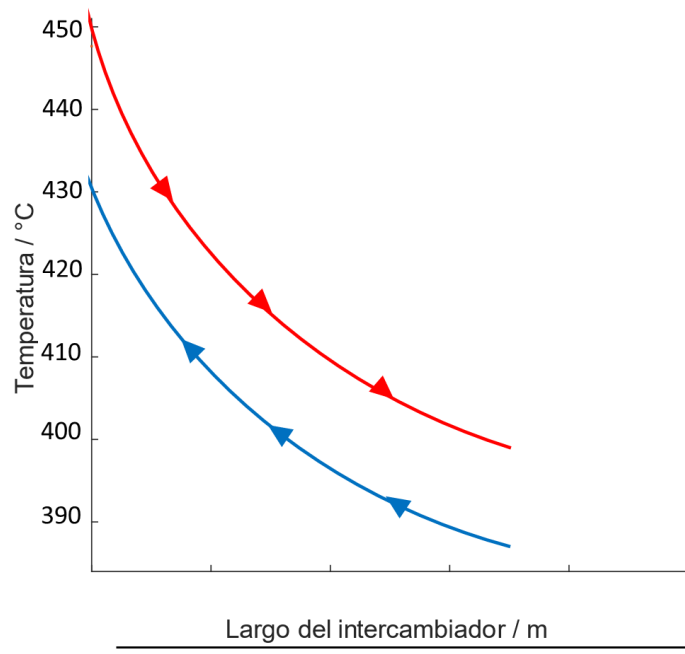


Figura 30. Perfil de temperatura de los flujos a lo largo del intercambiador a una temperatura de operación de 450°C. La línea roja representa el flujo que sale del reactor mientras que la azul es el flujo que esta por ingresar a la celda.

Como se aprecia en la Figura 30 se escogió una temperatura de acercamiento de 20 °C. A pesar de lo bajo de esta diferencia de temperatura, el dimensionamiento de los intercambiadores de calor entrega áreas pequeñas, lo que debe principalmente a los altos coeficientes de convección de los flujos que pasan por el intercambiador, lo que implica que es el equipo mismo el que presenta la mayor resistencia a la transferencia de calor.

Respecto al aprovechamiento de calor, se observa que para ambos casos es posible proporcionar sobre un 20% de la energía térmica que requiere el sistema a partir de matching. Además, para una mayor temperatura el aprovechamiento es menor, lo que indica que el efecto de realizar matching es menos significativo en el balance de energía en la celda conforme la temperatura de operación es mayor. Esto es debido a que a temperaturas más altas las pérdidas por convección y principalmente las por radiación aumentan.

Por último, en relación a la ecuación de Petukhov utilizada para determinar el coeficiente de fricción que se usa en la ecuación de Nusselt para flujos turbulentos, si bien el número de Reynolds del eutéctico en las tuberías no es laminar, tampoco es un flujo turbulento completamente desarrollado (eso sería para un valor del adimensional de Reynolds sobre 10.000), por lo que en estricto rigor sería correcto ocupar relaciones para flujos de transición que son más difíciles de desarrollar y que además requieren parámetros particulares del sistema de estudio. Por lo anterior, la relación usada es la más adecuada.

4.4. Condiciones de operación óptimas

Dado que las condiciones de operación reportadas para el sistema se encuentran dentro de un rango de temperaturas y que la corriente que circula por el mismo cambia si es que el potencial aplicado varía, se buscan las condiciones de temperatura y corriente que minimicen el requerimiento de calor que debe entregarse a la celda y que, además, estén dentro del rango de restricciones operacionales para esta tecnología. Para esto, se simuló la variación del gasto de energía calórica en la celda entre los 400 °C y los 600 °C y una corriente entre 5.000 A y 10.000 A. Los resultados se presentan en la Figura 31.

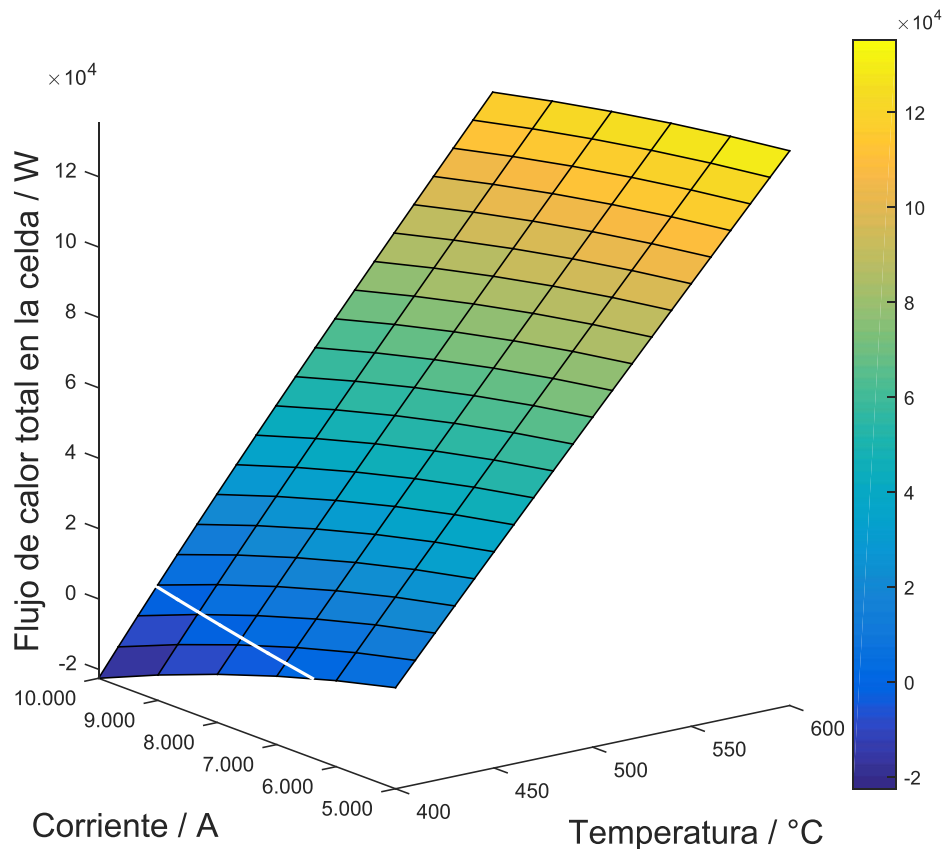


Figura 31. Variación del gasto de calor en la celda respecto a la temperatura y la corriente circulante. La línea continua corresponde al lugar geométrico donde el flujo neto de calor es cero.

Se aprecia que, conforme aumenta la temperatura de operación de la celda el gasto de calor de esta es mayor, lo que es consistente con los resultados anteriormente expuestos. Además, a mayor corriente de operación la celda tiende a calentarse por efecto Joule, lo que reduce el consumo de calor del reactor. Incluso, es posible operar bajo condiciones donde sea necesario enfriar la celda para que opere a temperatura constante. Los parámetros de operación más adecuadas serán aquellas donde el flujo de calor que se debe entregar o remover de la celda sea más cercano a cero, puesto que en esta condición no sería necesario suministrar calor ni enfriar el reactor. Para esta elección se tomó en cuenta que se pueden alcanzar temperaturas con dos decimales de precisión. Todas las condiciones simuladas se presentan en el Anexo 8.18. Se escoge operar a 6.600 A y una temperatura de 401,51 °C dado que es el valor más cercano a la condición de que el reactor opere de forma autógena. Con esto, las características más relevantes son:

- Potencial de celda igual a 16,40 V. Este valor es menor al potencial para el cual se alcanza la corriente límite, por lo que bajo estas condiciones no debiese haber problemas relacionados con cinéticas controladas por la transferencia de masa.

- Producción de 220,45 mol h⁻¹ de litio metálico en cada celda individual, lo que implica que se necesita un total de 1.097 celdas para lograr la producción anual de litio.
- Dado que la temperatura de fusión del eutéctico es alrededor de los 380°C, se opera bajo una condición en que no existirían problemas por solidificación del eutéctico en el reactor.
- Dado que el litio metálico que se forma se encuentra en un estado líquido, el efecto de la magnitud de la corriente en la calidad del depósito no debiese ser un factor relevante en la elección de la condición. Sin embargo, el operar a altos potenciales de celda hace que las reacciones que ocurren al interior de estas sean más violentas. En particular, la evolución del cloro gaseoso podría ser un problema si es que se opera bajo las condiciones escogidas. Para estas condiciones se generaría un flujo de 110,22 mol h⁻¹ de cloro gaseoso. Tomando en cuenta que la distancia entre los electrodos es de 4 cm, se sugiere determinar cuál es la tensión que generaría el cloro gaseoso sobre los electrodos para descartar problemas mecánicos producto de operar bajo estas condiciones.
- No se pueden descartar otros problemas propios de la operación misma de esta tecnología, lo que requeriría de estudios experimentales del sistema pues el flujo de cloro gaseoso podría causar problemas en la operación al entrar en contacto con el cátodo.
- Bajo estas condiciones no sería necesario plantear un matching de calor para reducir el consumo de calor del reactor.

Por último, el criterio para seleccionar las mejores condiciones no consideró criterios económicos. Por tanto, para mejorar esta selección podría plantearse realizar un estudio sobre las condiciones de operación tomando en cuenta los costos de operación y de capital.

4.5. Evaluación económica

Los resultados de los costos de capital y los costos de operación para una posible planta de producción de litio metálico a partir de la electrólisis de sales fundidas para unas condiciones de operación de 16,40 V, 6.600 A y una temperatura de 401,51 °C (condición de operación óptima determinada en la Sección 4.4) se presentan en la Tabla 12 y Tabla 13.

Tabla 12. Costos de capital del sistema de electrólisis de sales fundidas.

Parámetro	Valor /USD	Porcentaje /%
Capital de trabajo	8,53·10 ⁷	78,91
Costos de instalación y construcción	2,28·10 ⁷	21,09
Total	1,08·10 ⁸	

Tabla 13. Costos de operación del sistema de electrólisis de sales fundidas.

Parámetro	Valor /USD año ⁻¹	Porcentaje /%
Costo electricidad celdas	1,64·10 ⁸	28,76
Costo energía térmica celda	~0	~0
Costo de transporte de LiCl	1,57·10 ⁷	2,75
Costo de transporte de gas argón	2,71·10 ⁶	0,48
Sueldos	5,00·10 ⁵	0,09
Costo por calentar el LiCl que se ingresa al sistema	3,77·10 ⁸	66,27
Costos de mantención	9,38·10 ⁶	1,65
Total	5,69·10 ⁸	

El detalle de los cálculos se presentan en los Anexos 8.19 y 8.20. Respecto a los costos de capital, cabe destacar que tanto el terreno como los derechos municipales no se consideran en los costos, dado que SQM Salar S.A. ya cuenta con instalaciones en el Salar del Carmen y con la superficie disponible para la instalación de la planta.

De la Tabla 12 se aprecia que el mayor costo del CAPEX corresponde al capital de trabajo. Esto es consistente dado que este valor se calcula a partir de un porcentaje del OPEX, el cual es cinco veces mayor a los costos de capital. Los costos por construcción e instalación de las celdas son aproximadamente un tercio del capital de trabajo, lo que se relaciona con la complejidad de la tecnología escogida para la electrólisis de sales fundidas que, además de la celda misma, incluye el decantador, el sistema para mantener la atmósfera de argón durante la operación y la recuperación del cloro gaseoso producido. También se destaca que el total de celdas que se requieren para cumplir con la producción pedida por SQM son de 1.171 y no 1.097 (ver Anexo 8.20), puesto que para el cálculo preliminar del número de celdas no se consideraron los tiempos de mantención y reparación de los equipos, por lo que en la práctica se requieren más equipos para cumplir con el caso base. Por último, para realizar una evaluación económica de la factibilidad del proyecto se debe tener en cuenta si SQM cuenta con el capital de inversión necesario para la puesta en marcha del proyecto, donde en este caso la empresa debiese contar con al menos USD 108.000.000 de capital para nuevos proyectos.

En relación con el OPEX, la Tabla 13 muestra que los costos de operación dependen principalmente del consumo de energía asociado a calentar el flujo de cloruro de litio que se alimenta al decantador. Esto es consistente con la temperatura a la que hay que llevar este flujo al ingresar al decantador. Respecto al consumo eléctrico del sistema de electrólisis de sales fundidas, si bien este es alto, dado que el precio de la electricidad tiene un valor preferencial para las empresas mineras, esto provoca que este costo no

sea el más relevante del OPEX. Que estos dos términos sean los costos más importantes está acorde con las condiciones de operación, donde tanto la temperatura de operación, la corriente y el potencial de celda tienen una gran magnitud. Por último, el costo por consumo eléctrico es una subestimación del gasto total dado que no se están tomando en cuenta los costos por consumo eléctrico del resto de los equipos (como por ejemplo el sistema de bombas) y dispositivos presentes en una planta de estas características; sin embargo, este valor debiese ser despreciable comparado al consumo eléctrico de las celdas.

También es importante mencionar que el costo asociado a enfriar o calentar la celda es despreciable dado que se opera en la condición a la cual la celda funciona de forma autógena en términos del balance de calor, por lo que para mantener este estado se deben mantener las condiciones de operación de tal forma que la celda no se enfríe ni se caliente. En caso de necesitar refrigerante o gas de combustión es necesario contar con un stock de estos; sin embargo, en términos de costos para el OPEX no representan un valor significativo. Por otro lado, el costo por calentar el eutéctico cuando los equipos comienzan a operar luego de un periodo de mantención o reparación no se pueden estimar con exactitud dado que no se tiene información respecto a cuánto tiempo demora este flujo en alcanzar la temperatura de circulación ni cuantas veces en el año se requiere detener la planta, por lo que este valor se omite del cálculo del OPEX.

Respecto a los costos de transporte, se destaca que estos representan aproximadamente el 0,5 % del OPEX y por tanto son despreciables. En este caso, solo se toma en cuenta el costo por transporte de cloruro de litio, que es la materia prima que se debe estar reponiendo de forma constante durante la operación de las celdas. El costo de transporte de las sales de litio y potasio que se están recirculando constantemente es un valor fijo dado por el flujo molar de entrada a las celdas de sales fundidas y también debiese ser despreciable pues en una operación ideal no debiese haber pérdidas por derrame de eutéctico. Además, las reposiciones de eutéctico por purgas al sistema no se consideraron. Por último, en relación con los sueldos se aprecia que representan un porcentaje ínfimo del OPEX y no son relevantes en el valor total de los costos de operación.

Comparando el valor del OPEX con el valor del CAPEX se observa que el primero es cinco veces superior al último, lo que implica que el principal obstáculo para implementar esta tecnología está en la rentabilidad del negocio, que estaría representado en un flujo de caja por la venta del litio metálico de alta pureza, más allá de la inversión inicial. Para estudiar la factibilidad económica del proyecto sería necesario realizar un flujo de caja que incluya, además de los valores calculados, las depreciaciones de los equipos de la planta, préstamos y amortizaciones (si es que la empresa no cuenta con el capital inicial para la inversión), la tasa interna de retorno, el precio de venta del litio metálico y todos los costos asociados a su transporte, dado que es un elemento altamente reactivo, como se presentó en la Secciones 1.1 y 2.2. Además, sería necesario establecer un horizonte de evaluación para el proyecto.

La Tabla 14 presenta las simulaciones del OPEX y CAPEX para los dos potenciales de celda presentados en la Tabla 8, con el objetivo de comparar el impacto económico de los errores en la estimación de los sobrepotenciales de activación.

Tabla 14. CAPEX y OPEX comparativo para el potencial de celda obtenido por el modelo y el reportado por bibliografía para las mismas condiciones de operación.

Potencial de celda	CAPEX / USD	OPEX / USD año⁻¹
Obtenido a partir del modelo	7,80·10 ⁸	5,12·10 ⁹
Reportado en bibliografía	7,78·10 ⁸	5,10·10 ⁹

De la Tabla 14 se aprecia que tanto el CAPEX como el OPEX para las condiciones obtenidas a partir del modelo son mayores que lo reportado en bibliografía. En el caso de CAPEX, la sobreestimación del valor se debe a un aumento del capital de trabajo, que es función del OPEX. En el caso de este último, dado que el modelo predice un potencial de celda mayor al reportado (principalmente debido a la incertidumbre en los datos experimentales usados para determinar los sobrepotenciales de activación), esto se traduce en un mayor costo asociado al gasto eléctrico en las celdas. En particular, el modelo predice un gasto en electricidad aproximado de 86.300.000 USD año⁻¹, mientras que si se consideran los valores reportados en bibliografía este mismo gasto es en torno a los 69.800.000 USD año⁻¹. Esta diferencia en torno a los USD 15.000.000 es relevante para evaluar la rentabilidad de un proyecto de estas características, lo que sugiere que es necesario realizar estudios más acabados respecto a la cinética particular de los electrodos para poder estimar de mejor manera los sobrepotenciales de activación. También es importante destacar que para estos escenarios el costo más relevante es el asociado al consumo de calor para mantener la temperatura de operación de las celdas, representando para ambas situaciones en torno al 89% del OPEX. Esto es relevante pues refuerza la importancia de operar bajo condiciones donde la celda funcione de forma autógena y así abaratar este costo. Por último, para cuantificar de mejor forma el impacto de esta diferencia en los OPEX para las dos condiciones se requeriría hacer un flujo de caja y determinar el horizonte de evaluación de este.

La Tabla 15 muestra la comparativa entre el CAPEX y el OPEX para las áreas de electrodos presentadas en la Tabla 8, considerando las condiciones de operación donde las celdas funcionan de forma autógena.

Tabla 15. Comparación CAPEX y OPEX para el potencial de celda obtenido por el modelo, el reportado por bibliografía y para las condiciones óptimas, considerando las mismas áreas de electrodos.

Escenario	CAPEX / USD	OPEX / USD año ⁻¹
Obtenido a partir del modelo	$7,80 \cdot 10^8$	$5,12 \cdot 10^9$
Reportado en bibliografía	$7,78 \cdot 10^8$	$5,10 \cdot 10^9$
Caso óptimo	$8,78 \cdot 10^7$	$5,02 \cdot 10^8$

Los resultados muestran que tanto el CAPEX como el OPEX para el caso óptimo son un orden de magnitud menor respecto a los otros escenarios, debido principalmente a que para el caso donde las celdas operan de forma autógena los costos por calentar las mismas son nulos. Además, se destaca que, a pesar de que el potencial de celda para el caso óptimo es mayor (9,93 V para la condición óptima versus 8,65 V y 7 V para las otras dos condiciones), esto no representa un impacto significativo en el CAPEX y el OPEX dado que el costo por energía eléctrica no es el más significativo. Adicionalmente, para esta comparación, la corriente de operación es la misma para los tres casos e igual a 12.000 A; sin embargo, las temperaturas de operación son distintas (para el caso optimizado la temperatura es de 400,13 °C, mientras que para las otras es de 450 °C). Relacionando estos valores de temperatura con el OPEX se observa que es menos costoso operar en condiciones donde el potencial de celda sea mayor, pero las celdas funcionen de forma autógena, versus operar en condiciones donde el potencial sea menor pero se deban calentar los equipos .

5. Consideraciones ambientales

El principal subproducto que genera la celda de electrólisis de sales fundidas para la obtención de litio metálico es el cloro gaseoso. Como se presentó en Sección 2.2, este gas causa corrosión tanto en las estructuras del reactor como en todo el circuito eléctrico.

El cloro se utiliza principalmente en el tratamiento de aguas para su desinfección, reaccionando con la materia orgánica y destruyendo los microorganismos que puedan estar presentes [62]. No obstante, tiene efectos adversos para la salud humana: es un fuerte irritante que afecta las membranas mucosas de los ojos, nariz, garganta y las vías respiratorias [63]. Una exposición severa puede producir un edema pulmonar e incluso la muerte.

Los efectos fisiológicos por inhalación de cloro gaseoso en función de la concentración de este compuesto en el aire se presentan en la Tabla 16 [63].

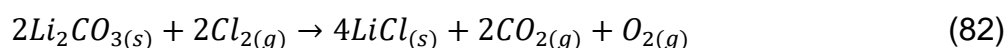
Tabla 16. Efectos del cloro gaseoso en función de su concentración en el aire [63].

Concentración de cloro gaseoso en el aire, ppm	Efectos
1,0	Mínima cantidad requerida para producir síntomas leves después de varias horas de exposición.
3,0	Mínimo olor detectable.
4,0	Máxima cantidad que puede ser inadecuada durante una hora sin consecuencias graves.
15,0	Mínima cantidad requerida para causar irritación a la garganta.
30,0	Mínima cantidad requerida para causar tos.
40,0-60,0	Cantidad peligrosa durante 30 minutos a 1 hora.
1.000	Fatal en unas pocas inhalaciones.

Según la Norma Chilena 382 de sustancias peligrosas este compuesto se clasifica como un gas comprimido venenoso y deben tenerse las precauciones pertinentes para su

transporte [64]. Generalmente este gas debe licuarse y comprimirse para ser transportado, cumpliendo con la normativa expuesta en el Decreto N°298 del Ministerio de Transportes y Telecomunicaciones [65].

Como se mencionó en la Sección 2.2, este gas de manera espontánea es capaz de oxidar las estructuras de la celda de electrólisis de sales fundidas. Por tanto, se hace obligatorio tener un control de las emisiones de este gas que se generan como subproducto de la operación de la celda. Una alternativa para aprovechar este subproducto corresponde a la producción de cloruro de litio a partir de cloro gaseoso. Este sistema tiene en su zona superior una tolva para la alimentación de carbonato de litio y en la zona inferior se encuentra una tubería conectada a una cámara de cloro gaseoso por donde se ingresa el gas al reactor [66] (Ver Figura 32), entrando así ambos flujos en contracorriente. Al interior del equipo ocurre la siguiente reacción:



Este proceso puede hacerse en un reactor de lecho fijo, móvil o fluidizado, y la operación es batch o continua [66]. De esta forma, el proceso planteado ocupa el cloro gaseoso generado como subproducto de la electrólisis de sales fundidas para producir el cloruro de litio que se alimenta a la celda de electrólisis. La ventaja operacional de este sistema es utilizar el cloro gaseoso producido en el ánodo como reactivo para la producción de cloruro de litio, lo que conlleva a una disminución de este gas en el sistema de electrólisis de sales fundidas y por tanto una menor corrosión en el circuito, además de un aprovechamiento directo de este subproducto.

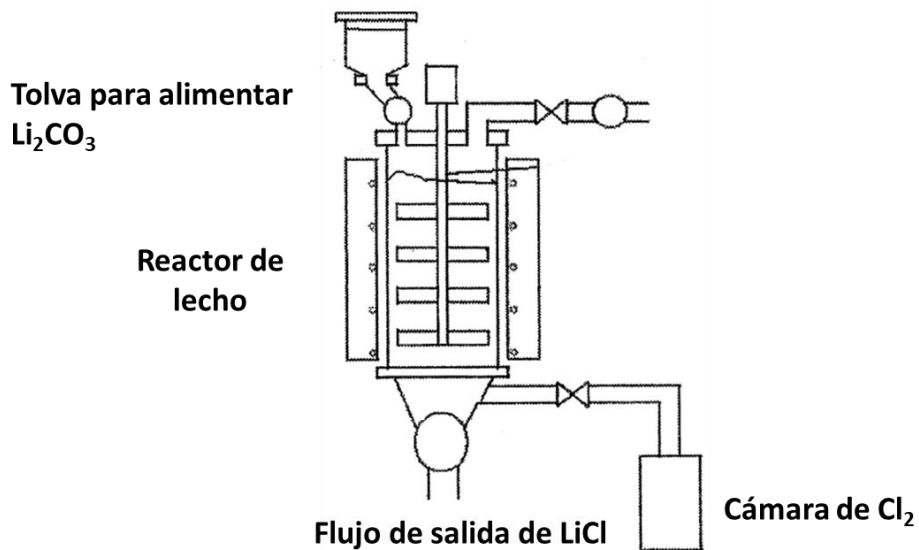


Figura 32. Esquema celda de producción de cloruro de litio a partir de cloro gaseoso [66].

De la Ecuación (82) se aprecia que se genera dióxido de carbono como residuo. Según el Decreto Supremo N°40 en Chile no existe una normativa que trate acerca de las cantidades máximas de este compuesto que se pueden emitir al ambiente [67]. Sin embargo, al momento de evaluar la implementación de esta tecnología es necesario tener

presente que, más allá de las restricciones presentes en la ley, el emitir un gas de efecto invernadero conlleva consecuencias ambientales y por tanto se debe considerar esto al momento de decidir si es conveniente o no producir cloruro de litio a partir de cloro gaseoso. Con respecto a esto, el acuerdo de París (al cual Chile está adherido formalmente por el Decreto N°30) establece un compromiso por mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero [68][69]. En particular, si se implementase esta tecnología la producción de dióxido de carbono sería de $46.640 \text{ t año}^{-1}$, si es que se ocupa todo el cloro gaseoso para producir cloruro de litio (Ver Anexo 8.21), lo que comparado con las emisiones totales de SQM para este gas de efecto invernadero en el 2017, que son de $597.968 \text{ t año}^{-1}$ [70], representarían un aumento del 7,80% de las emisiones, por lo que implementar esta alternativa para tratar el cloro obligaría a replantear las políticas relacionadas con el desarrollo sostenible de la empresa.

Otra razón que va en contra de la posibilidad de utilizar esta tecnología se relaciona con los procesos de producción de compuestos de litio de SQM. Este proceso comienza con la extracción por bombeo de la salmuera desde pozos ubicados en el Salar de Atacama. Luego la solución resultante se traslada a posas de evaporación solar, donde se concentran los minerales presentes en la salmuera. Luego, este producto intermedio, rico en cloruro de litio, es transportado a plantas ubicadas en el Salar del Carmen donde se producen carbonato de litio e hidróxido de litio, que son los dos principales derivados del litio producidos por la empresa (ver Figura 33) [71].

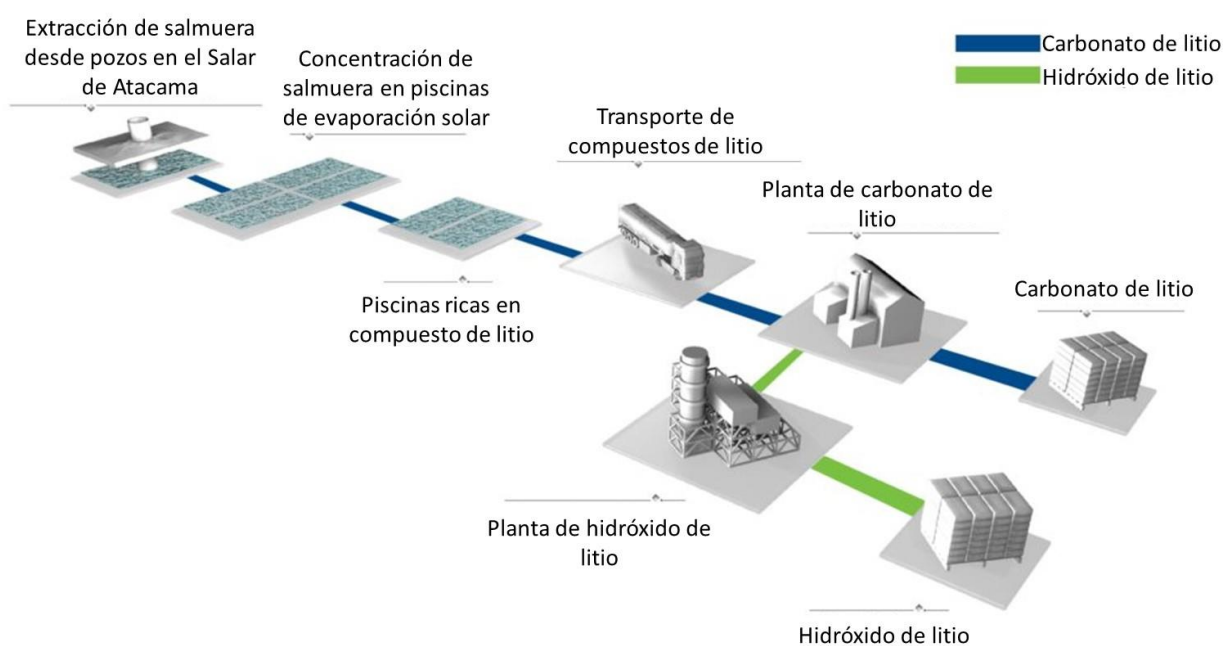


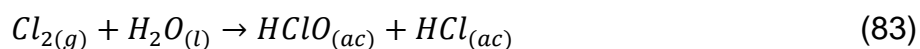
Figura 33. Proceso productivo de compuestos de litio en SQM [71].

En particular, el carbonato de litio y el hidróxido de litio son materias primas usadas para la producción de cátodos para baterías secundarias recargables [53]. Por todo lo anterior, se descarta esta alternativa para aprovechar el cloro gaseoso producido.

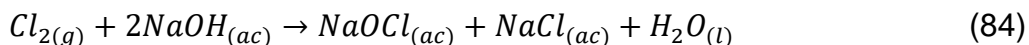
Otros usos industriales tanto del cloro gaseoso como del cloro líquido son [72]:

- Fabricación de vinílicos, como el policloruro de vinilo (PVC).
- Proceso de tratamiento de aguas, como se esbozó anteriormente.
- Síntesis de ácido clorhídrico, obtención de hipocloritos de sodio y calcio.
- Blanqueo de celulosa en la industria papelera y textil.
- Fabricación de productos de limpieza a partir de la generación de tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, etc.
- Elaboración de herbicidas e insecticidas a partir de la síntesis de clorobenceno y clorofenoles.

En particular, en el proceso de tratamiento de aguas se ocupa el cloro gaseoso y se hace reaccionar con el agua según la siguiente reacción [73]:



donde es el ácido hipocloroso (HClO) el principal agente desinfectante al ser el que destruye los microorganismos presentes e inhibe la actividad de agentes patógenos. La proporción de ácido hipocloroso (HClO) e ion hipoclorito (ClO^-) determinan la capacidad desinfectante y la proporción en que se encuentran en el agua es función del pH y la temperatura. A temperatura ambiente, el ácido hipocloroso presenta un pK_a de 7,5 [73]. También puede generarse hipoclorito a partir de la reacción del cloro gaseoso con hidróxido de sodio en medio acuoso:



En base a lo anterior, para aprovechar este residuo gaseoso lo recomendable es licuarlo y venderlo. El cloro se licua a una presión de 6,8 atm a 20 °C. Para su transporte se debe envasar con una pureza del 99,99% pues en presencia de humedad es altamente corrosivo [74]. Los recipientes para el transporte de cloro licuado pueden ser [75]:

- Cilindros de acero de 68 kg que pueden tener fondo tipo cóncavo, tipo doble fondo y tipo fondo con anillo de soporte. En la parte superior cuentan con válvulas protegidas con un capuchón de acero. Además, llevan un tapón fungible situado abajo del asiento de la válvula, de tal modo que al fundirse este, el flujo de cloro sale por el orificio de tapón (ver Figura 34).
- Cilindros de acero de 907 kg. Los lados de este cilindro están enrollados con los extremos hacia dentro de tal modo que forman remates para facilitar su levantamiento. El peso aproximado de estos cilindros vacíos es de 682 kg. Las tapas de los extremos son cóncavas y están protegidas con un casco de acero y están conectados a tubos de salida (ver Figura 35).

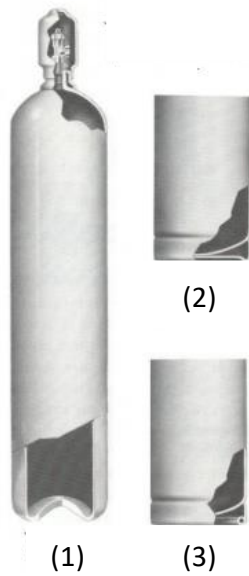


Figura 34. Cilindro de 68 kg, donde: (1) tipo cóncavo; (2) tipo doble fondo y (3) tipo fondo con anillo de soporte [75].

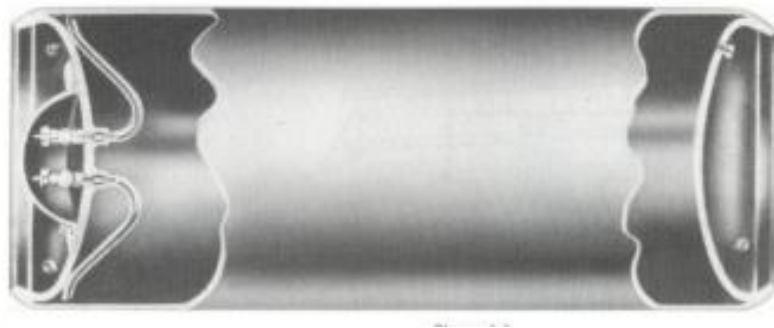


Figura 35. Cilindro de 907 kg equipados con tres tapones de fusible [75].

Para el transporte los cilindros deben colocarse en posición horizontal. Por último, para la manipulación de estos recipientes se debe contar con un personal capacitado y los elementos de protección personal pertinentes.

Por último, para implementar esta alternativa se debe incluir en los costos de capital y de operación todos los equipos, la logística y la ingeniería de detalle para poder acoplar el almacenamiento del cloro licuado al proceso de producción de litio metálico.

6. Conclusiones y Recomendaciones

- El modelo matemático cero dimensional construido permite determinar que potencial se debe aplicar sobre una celda para la obtención de litio metálico mediante electrólisis de sales fundidas para generar una corriente en el sistema en función de las condiciones de operación.
- El potencial de celda obtenido a partir de la simulación del modelo, para una corriente de operación de 5.000 A, depende principalmente del potencial de Nernst y de los sobrepotenciales de activación para 400 °C y 500 °C. Para una temperatura de 600 °C los términos más relevantes del potencial de celda son el potencial de Nernst y las pérdidas óhmicas.
- Para una corriente de operación de 5.000 A, el potencial de celda disminuye conforme la temperatura de operación aumenta, desde los 13,41 V a 400°C hasta los 5,77 V a 600 °C, principalmente debido al cambio de los sobrepotenciales de activación y en menor medida a la reducción de la resistividad del electrolito.
- Los datos experimentales usados para estimar los sobrepotenciales de activación representan la principal limitación en la capacidad predictiva del modelo debido a que los datos usados presentan un bajo coeficiente de correlación. Esto puede deberse a efectos corrosivos que afecten la cinética de alguno de los electrodos. Además, la ecuación que permite estimar los sobrepotenciales de activación no representa la fenomenología ni la interacción de los electrodos en el sistema de sales fundidas, ni permite calcular el sobrepotencial de activación para los electrodos de manera individual.
- Se recomienda realizar pruebas experimentales para determinar los sobrepotenciales de activación de ambos electrodos y el efecto de la temperatura en la cinética de cada uno de ellos.
- Los sobrepotenciales de concentración son despreciables en el cálculo del potencial de celda debido principalmente a las altas concentraciones de los iones litio y cloruro en la mezcla binaria. En relación con esto, los supuestos usados para calcular los adimensionales involucrados en la transferencia de masa no tienen un impacto significativo en el cálculo del potencial de celda. Además, el sobrepotencial de concentración catódico es mayor al anódico para todas las temperaturas simuladas pues la concentración del ion litio es menor a del ion cloruro en la mezcla binaria.
- La cinética del proceso está controlada por transferencia de carga en un amplio rango de potenciales. Por tanto, es posible operar a potenciales de celda altos sin alcanzar la condición donde en control del proceso sea por transferencia de masa.
- El modelo cero dimensional no considera el efecto de la fluidodinámica ni de la distribución de la corriente en los electrodos, por lo que, para dimensiones de celdas mayores, el modelo pierde su capacidad predictiva. Además, las correlaciones usadas no son específicas para el sistema de sales fundidas de

estudio por lo que se recomienda realizar estudios más específicos para este sistema.

- El balance de calor muestra que el flujo que contribuye a calentar la celda es el asociado al efecto Joule, lo que es consistente con el valor de la corriente que circula a través del sistema. Por otro lado, el mayor requerimiento energético está asociado a elevar la temperatura del eutéctico desde su punto de fusión hasta la temperatura de operación del equipo, lo que es coherente con la magnitud del flujo de entrada a la celda y la temperatura de operación de esta. De esta forma, en el balance de calor existe un trade off entre corriente circulante y temperatura de operación.
- El perfil de temperatura del reactor en el eje radial muestra que la temperatura al interior de la celda es prácticamente constante.
- Es posible disminuir el requerimiento de calor de la celda entre un 20% y un 30% al operar entre 450 °C y 500 °C realizando un matching de calor entre el flujo de eutéctico que sale de la celda y el flujo de mezcla binaria que esta previo a ingresar a la celda de electrólisis.
- Las condiciones de operación que minimizan el flujo neto de calor asociado al balance de energía en la celda son un potencial de celda de 16,40 V, corriente de 6.600 A y una temperatura de 401,51 °C. Bajo las condiciones no sería necesario realizar matching de calor; sin embargo, el criterio para la elección de las condiciones óptimas no considera aspectos operacionales como la generación violenta de cloro gaseoso que podrían imposibilitar el operar bajo estos parámetros.
- El análisis económico para las condiciones de operación escogidas muestran que el CAPEX es de aproximadamente USD 108.000.000, siendo el costo más relevante el capital de trabajo. Por otro lado, el OPEX alcanza un costo anual de alrededor de USD 569.000.000, cuyo valor depende principalmente del costo energético por calentar el cloruro de litio que se alimenta al decantador. La relevancia de estos costos son consistentes con las condiciones de operación del sistema.
- Es menos costoso operar en condiciones donde el potencial de celda sea mayor, pero las celdas funcionen de forma autógena, versus operar en condiciones donde se deba calentar los reactores.
- Para evaluar la rentabilidad del proyecto se recomienda realizar un flujo de caja en un horizonte de evaluación definido.
- Por último, el análisis ambiental muestra que el principal residuo generado corresponde al cloro gaseoso. Se descarta usarlo directamente para la producción de cloruro de litio debido a las emisiones de dióxido de carbono que se estarían generando representarían el 7,80% de las emisiones totales de SQM, Además, los principales compuestos de litio producidos por la empresa son el carbonato de litio e hidróxido de litio, los que se producen a partir del cloruro de litio, por lo que no

es rentable ocupar un producto de interés como lo es el carbonato de litio para producir cloruro de litio. Por lo anterior, se propone licuar el cloro gaseoso y venderlo.

7. Bibliografía

- [1] WILKOMIRSKY, I. 2008. Extracción y refinación de metales no ferrosos: litio. Concepción, Chile: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.
- [2] ROJAS, F., GARAY, V. y CANTALLOPTS, J. 2017. Mercado internacional del litio y su potencial en Chile. En: MINERÍA NO METÁLICA COMITÉ CORFO. Diciembre de 2017. Ministerio de Minería, Gobierno de Chile, Dirección de estudios y políticas públicas.
- [3] RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21st CENTURY. 2017, Renewables Global Status Report, Paris, 301p.
- [4] PROSINI, P.P. 2011. Electrode Materials for Lithium-ion Batteries. En: Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries. London, Springer-Verlag London Limited, pp 1-12.
- [5] BITRÁN, E. 2017. Estrategia litio de CORFO. En: Foro del Litio 2017. Agosto de 2017.CORFO.
- [6] ZHANG, C. Z. HUANG, Z. KANG, F. y YANG, Q. H. 2017. Carbon enables the practical use of lithium metal in a battery, Journal of Carbon.
- [7] BESTRATÉN BELLOVI, M. y ARDANUY, T. P. [1987]. NTP 237: Reacciones químicas peligrosas con el agua [diapositivas]. España. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales.
- [8] CAMACHO-FORERO, L. E. SMITH, T. W. BERTOLINI, S. y BALBUENA, P. B. 2015. Reactivity at the Lithium-Metal Anode Surface of Lithium-Sulfur Batteries. Journal of Physical Chemistry 119(48): 26828–26839.
- [9] SQM SALAR S.A. Vision y Valores. [En línea] <<http://www.sqm.com/es-es/acercadesqm/informacioncorporativa/visionyvalores.aspx>>. [consulta: 24 agosto 2018].
- [10] BARD, A. J. y FAULKNER, L. R. 2001. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. 2nd edition. John Willey and Sons, Inc. 833 p.
- [11] LAITINEN, H. A. y BHATIA, B. B. 1958. An Electromotive Force Series in Molten Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic. Journal of American Chemical 80(5): 1995–1997.
- [12] JANZ, G. 1967. Molten Salts Handbook. Academic Press Inc. 588p.
- [13] SADOWAY, D. R y KIPOUROS, G. 1998. Toward new technologies for the production of lithium. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society 50(5): 24-26.
- [14] GORE, I. G., BRANCH, N., ROMAN, T., ORANGE, K. y GORE, R. A. 1998. Continuous electrolysis of lithium chloride into lithium metal. United States patent

US 4 617 098.

- [15] LA GUÍA QUÍMICA. Punto eutéctico. [En línea] <<https://quimica.laguia2000.com/general/punto-eutectico>>. [consulta: 25 agosto 2018].
- [16] SRIDHARAN, K. 2012. Thermal properties of LiCl-KCl molten salt for nuclear waste separation. The University of Wisconsin Madison. 111p.
- [17] BARROSO, S. y IBÁÑEZ, J. 2014. Introducción al conocimiento de materiales. Editorial UNED - Universidad Nacional de Educación a Distancia. 456 p.
- [18] Protección catódica de México. Ánodos de Grafito. [En línea] <<https://www.proteccioncatodica.mx/anodos-para-corriente-impresa/anodos-de-grafito>>. [consulta: 25 agosto 2018].
- [19] SURE, J., SHANKAR, A. R., RAMYA, S., MALLIKA, C. y MUDALI, U. K. 2014. Corrosion behaviour of carbon materials exposed to molten lithium chloride-potassium chloride salt. Science Direct 67: 643–655.
- [20] SOTO, C. 2013. Estudio de corrosión de acero inoxidable AISI 316 en soluciones cloradas. Memoria de Ingeniero Civil Químico. Santiago, Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología. 66 p.
- [21] RAISTRICK, I. y PORIS, R. 1982. Molten Salt Lithium Cells. United States patent US 4 315 059.
- [22] BRUT, A. y NAVE, G. 1976. Electrolyzer and a method for the production of readily oxidizable metals in a state of high purity. United States patent US 3 962 064.
- [23] MULLER, K., BAUER, R. y ASSLAR, B. 1988. Process and apparatus for producing high-purity lithium metal by fused salt electrolysis. United States patent US 4 740 279.
- [24] BOCKRIS, S., CONWAY, J. y SARANGAPANI, B. 1983. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Electrodeics: Transport. 1st edition. Springer Science and Business Media. vol. 6. 538 p.
- [25] CENGEL, G. y AFSHIN, Y. 2011. Transferencia de calor y masa: Fundamentos y aplicaciones. 4^a Edición. McGraw Hill. 945 p.
- [26] NATAF, P. y LE ROUX, E. 1988. Continuous production of lithium metal by electrolysis of lithium chloride. United States patent US 4 724 055.
- [27] JANZ, G., ALLEN, G. y BANSAL, C. 1978. Physical properties data compilations relevant to energy storage II Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Salt Systems. National Standard Reference Data System. 66 p.
- [28] DORASWAMI, U. 2010. Modelling of Micro – tubular Hollow Fibre Solid Oxide Fuel Cells. PhD Thesis. London, Imperial College London, Department of Chemical Engineering, 301 p.
- [29] TAKEDA, O., LI, M., TOMA, T., HOSHI, M. y SATO, Y. 2014. Electrowinning of Lithium from LiOH in Molten Chloride. Journal of Electrochemical Society 161(14):

820-823.

- [30] INMAN, D. y LOVERING, D. 1981. Ionic Liquids. Springer Science and Business Media. 448p.
- [31] SAUNDERS, N. y MIODOWNIK, A. 1998. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Elsevier Science Ltd. 497 p.
- [32] SALANNE, M. 2008. Calculation of Activities of Ions in Molten Salts with Potential Application to the Pyroprocessing of Nuclear Waste. *Journal of Physical Chemistry* 112: 1177-1183.
- [33] PÉREZ-VILLASEÑOR, F y IGLESIAS-SILVA, G. 2002. Osmotic and Activity Coefficients Using a Modified Pitzer Equation for Strong Electrolytes 1-1 and 1-2 at 298.15 K. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41: 1031-1037.
- [34] PELTON, A. 1988. A database and sublattice model for molten salts. *Science Direct* 12(2): 127-142.
- [35] DAKEK, V. 2005. *Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes*. Elsevier Science. 1st edition. 464 p.
- [36] MALINOVSKY, M. y SEKEROVA, V. 1979. Exact derivation of the Le Chatelier-Shreder equation. *Chemicke Zvesti Journal* 33(1): 15-22.
- [37] MALINOVSKYM M. 1976. Classification of Temkin's ideal ionic solutions. *Chemicke Zvesti Journal* 30(6): 730-736.
- [38] LORIMER, J., CLEVER, H. y YOUNG, C. 1991. Solubility data gases in molten salts. Pergamon Press Inc. 573 p.
- [39] AOKI, K. 2004. An interpretation of small values of the transfer coefficient at conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 569: 121-125.
- [40] ROLAND, E. y POUND, G. 1956. *Electrochemistry of molten salts*. Metal Research Laboratory, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania.
- [41] BIRD, R. B., STEWART, W. E. y LIGHTFOOT, E. N. 2007. Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento. John Wiley and Sons Inc. 845 p.
- [42] GABE, D. R. y WALSH, F. C. 1983. The rotating cylinder electrode: a review of development. *Journal of Applied Electrochemistry* 13(1): 3-21.
- [43] JANZ, G. 1988. Thermodynamic and transport properties for molten salts correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance and viscosity data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. American Chemical Society 17(2).
- [44] MAL'TSEVA, L. y MARMET, E. 1962. Determination of the electrical properties of graphite at high temperatures. *Poroshkovaya Metallurgiya* 1(7): 50-55.
- [45] HO, C.Y. y CHU, T.K. 1977. Electrical resistivity and thermal conductivity of nine selected AISI stainless steels - Center for Information and Numerical Data Analysis

and Synthesis. American Iron and Steel Institute.

- [46] CLARK, R. P. 1973. Heats of Fusion and Heat Capacities of Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic and Potassium Nitrate. *Journal of Chemical and Engineering Data* 18 (1): 67-70.
- [47] WAGMAN, D., EVANS, W., PARKER, V. y SCHUMM, H. 1982. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *Journal of Physical and Chemical Data* 11(2).
- [48] DAUISON, H. W. 1968. *Compilation of thermophysical properties of liquid lithium*. Cleveland, Lewis Research Center.
- [49] ZAROW. [2012]. *Refractory Products for the Aluminium Industry*. [documento]. Polska Ceramica Ogniotrwata. 8 p.
- [50] CENGEL, Y. y CIMBALA, J. 2006. *Mecánica de fluidos: Fundamentos y aplicaciones*. 2ª edición. McGraw-Hill Interamericana. 997 p.
- [51] BRAMSON, M. 1968. *Infrared Radiation: A handbook of applications*. Springer Science. 629 p.
- [52] MUI, T., CURRELI, D., XU, W., SWITTS, R. Switts y ANDRUCZYK, D. 2013. Heat transfer of TEMHD driven lithium flow in stainless steel trenches. *Journal of Nuclear Materials* 438: 422-425.
- [53] SOCIEDAD QUÍMICA Y MINERA DE CHILE S.A. 2017. *Memoria Anual 2017*. 415 p.
- [54] PETERS, M., TIMMERHAUS, K. y WEST, R. 2002. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. 5th edition. Mc Graw-Hill. 1008 p.
- [55] SEPÚLVEDA, F. 2014. *Evaluación del uso de energía solar en electro-obtención de cobre*. Memoria de Ingeniero Civil en Minas .Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 87 p.
- [56] CENGEL, Y. y BOLES, M. 2009. *Termodinámica*. 5ª edición. McGraw-Hill Interamericana, 1034 p.
- [57] ALIBABA.COM. Gas Refrigerante R134a de buena calidad. [En línea] <<https://spanish.alibaba.com/product-detail/13-6kg-net-refrigerant-gas-r134a-60711969405.html?spm=a2700.galleryofferlist.normalList.9.60a739caBLGTes&s=p>>. [consulta: 29 marzo 2019].
- [58] SIGMA-ALDRICH. Argon Price 2019. [En línea] <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/295000?lang=es®ion=CL>>. [consulta: 02 abril 2019].
- [59] OGLE, R. y CARPENTER, A. 2014. *Calculating the capacity of chemical plants*. American Institute of Chemical Engineers. 5 p.
- [60] SII | SERVICIO DE IMPUESTOS INTERNOS. [En línea] <http://www.sii.cl/valores_y_fechas/dolar/dolar2019.htm>. [consulta: 30 marzo 2019].

- [61] SHACKELFOLD, J. y YOUNG, H. 2015. CRC Materials Science and Engineering Handbook. 4th edition. CRC Press. 634 p.
- [62] OZONO 21. Toxicología del cloro”. [En línea] <<https://www.ozono21.com/actualidad-interna/toxicologia-del-cloro/53>>. [consulta: 05 marzo 2019].
- [63] UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN. Ficha de seguridad: Cloro. [En línea] <<http://www2.udec.cl/sqrt/fich/COLORO.html>>. [consulta: 06 marzo 2019].
- [64] ASOCIACIÓN CHILENA DE SEGURIDAD. Taller de sustancias peligrosas. [En línea] <<https://www.achs.cl/portal/trabajadores/Capacitacion/CentrodeFichas/Documents/taller-de-sustancias-peligrosas.pdf>>. [consulta: 06 marzo 2019].
- [65] MINISTERIO DE TRANSPORTE Y TELECOMUNICACIONES. Decreto N°298: Reglamento de transporte de cargas peligrosas por calles y caminos. [En línea] <<https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=12087>>. [consulta: 27 marzo 2019].
- [66] NAKAMURA, E., TAKATA, H. y YOKOYAMA, Y. 2013. Process for producing metallic lithium. United States patent US 0 001 097.
- [67] MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE. Reglamento sistema de evaluación de impacto ambiental. [En línea] <<http://www.leychile.cl/N?i=1053563&f=2014-10-06&p=>>>. [consulta: 10 marzo 2019].
- [68] MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES. Promulga el acuerdo de París, adoptado en la vigésimo primera reunión de la conferencia de la partes de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático. [En línea] <<https://www.leychile.cl/N?i=1103158&f=2017-05-23&p=>>>. [consulta: 10 marzo 2019].
- [69] NACIONES UNIDAS POR EL CAMBIO CLIMÁTICO. Acuerdo de París. [En línea] <https://unfccc.int/files/meetings/paris_nov_2015/application/pdf/paris_agreement_spanish_.pdf>. [consulta: 10 marzo 2019].
- [70] SQM SALAR S.A. 2017. Reporte de Sustentabilidad 2017. 200 p.
- [71] SQM SALAR S.A. Procesos de producción. [En línea] <<https://www.sqm.com/acerca-de-sqm/recursos-naturales/proceso-de-produccion/>>. [consulta 11 julio 2019].
- [72] OXYCHILE. Cloro líquido: hoja de usos del producto y principales aplicaciones. [En línea] <https://www.oxychile.cl/rps_oxychile_v56/OpenSite/Oxy%20Espa%C3%B1ol/Productos%20y%20Servicios/Cloro%20L%C3%ADquido/20080124123014/UsosCloro.pdf>. [consulta 11 julio 2019].
- [73] Administración Nacional de acueductos y alcantarillados, “Normativa De Seguridad Sobre Transporte , Almacenamiento Y Manipulación De Cloro Gas”. Gobierno de El Salvador, 2015.
- [74] USO DEL CLORO PARA AGUA POTABLE: SEGURIDAD, RIESGOS Y SU UTILIDAD. iAgua. [En línea]. <<https://www.iagua.es/blogs/luis-anda-valades/uso-cloro-agua-potable-seguridad-riesgos-y-utilidad-uso>>. [consulta: 27 marzo 2019].

- [75] INDUSTRIA QUÍMICA DEL ITSMO S.A. 2014. Manual del Cloro. Complejo Industrial Pajaritos. 25 p.
- [76] ARIU, V. 2014. Heat exchanger analysis for innovative molten salt fast reactor. Master Thesis. Villigen, Paul Scherrer Institut, Laboratory for Reactor Physics and System Behavior. 96 p.

8. Anexos

8.1. Factores de equivalencia de compuestos de litio

Los factores de equivalencia se calculan a partir de la siguiente relación:

$$F_{eq,X \rightarrow Y} = \frac{\frac{n_{Li,X}}{PM_X}}{\frac{n_{Li,Y}}{PM_Y}} \quad (85)$$

donde:

- $F_{eq,X \rightarrow Y}$: factor de equivalencia para relacionar el compuesto X con el compuesto Y.
- $n_{Li,i}$: número de átomos de litio en el compuesto i (i=X o Y).
- PM_i : peso molecular del compuesto i (i=X o Y), en $g \cdot mol^{-1}$.

Así se obtienen los valores presentados en la Tabla 17:

Tabla 17. Factores de equivalencia de compuestos de litio.

Compuesto	Conversión a Li	Conversión a Li_2CO_3
Li	1	5,323
Li_2CO_3	0,188	1
LiCl	0,163	0,871
LiOH	0,165	0,880

Los cuales permiten determinar la relación entre los distintos compuestos de litio.

8.2. Cálculo de la capacidad energética del litio:

Sabiendo que el peso molecular del litio es de $6,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\text{Capacidad energética} = \frac{\left(1 \cdot 96.485 \left[\frac{C}{mol}\right]\right) \cdot 1000 \left[\frac{g}{kg}\right]}{3.600 \left[\frac{S}{h}\right] \cdot 6,94 \left[\frac{g}{mol}\right]} = 3.861 \left[\frac{Ah}{kg}\right]$$

8.3. Estimación del caso base

Las proyecciones globales estimadas por SQM para el 2021 ascienden a las 147.000 t año⁻¹. Considerando un 10% de este valor es que se obtiene el caso base de estudio, es decir, 14.700 t año⁻¹.

8.4. Cálculo de los parámetros del sistema de estudio

En primer lugar, se determina el área del cátodo y del ánodo, sabiendo que ambos tienen una configuración cilíndrica. Con esto:

$$\text{Área}_{\text{cátodo}} = 2\pi \cdot (0,17[m]) \cdot (0,44[m]) = 0,47[m^2]$$

$$\text{Área}_{\text{ánodo}} = 2\pi \cdot (0,15[m]) \cdot (0,44[m]) = 0,41[m^2]$$

Luego, se determinan las densidades de corriente para cada electrodo:

$$j_{\text{cátodica}} = \frac{5.000[A]}{0,47[m^2]} = 10.649 \left[\frac{A}{m^2} \right]$$

$$j_{\text{ánodica}} = \frac{5.000[A]}{0,41[m^2]} = 12.057 \left[\frac{A}{m^2} \right]$$

Posterior a esto, el volumen de la celda se calcula considerando que esta es un cilindro con un diámetro de 0,7 m. De esta manera:

$$\text{Volumen}_{\text{celda}} = \pi \cdot (0,35[m])^2 \cdot (1[m]) = 0,39[m^3]$$

A partir de la eficiencia del proceso, utilizando la Ecuación (37), se calcula la producción de litio metálico para una corriente de 5.000 A:

$$\text{Producción}_{\text{Litio}} = \frac{0,89 \cdot 5.000 \left[\frac{C}{s} \right] \cdot \frac{3.600[s]}{1[h]}}{96.485 \left[\frac{C}{mol} \right] \cdot 1} = 167 \left[\frac{mol}{h} \right]$$

Por estequiometría de la reacción, se generan 83,5 mol h⁻¹ de cloro gaseoso.

Finalmente, la densidad del eutéctico LiCl/KCl en función de la temperatura y la fracción molar de LiCl es [27]:

$$\rho(T; X) = 1,98715 - 5,89069 \cdot 10^{-4}T + 2,02443 \cdot 10^{-3}X + 5,31098 \cdot 10^{-11}T^3 - 1,21294 \cdot 10^{-7}X^3 - 2,16826 \cdot 10^{-8}TX^2 \quad (86)$$

donde:

- $\rho(T, X)$: es la densidad de la mezcla en función de la temperatura y la fracción molar de LiCl, en g cm⁻³.
- T : es la temperatura del eutéctico, en K.
- X : es la fracción molar del LiCl en la mezcla.

En primer lugar, tomando en cuenta los flujos molares de entrada, se calcula la fracción molar de entrada de LiCl en el eutéctico. Cabe destacar que, al existir una producción de litio metálico en la celda, en la entrada se debe considerar una reposición de 167 mol h⁻¹ de LiCl que compensa el litio generado:

$$X_{LiCl/LiCl+KCl} = \frac{18.581 \left[\frac{mol}{h} \right] + 167 \left[\frac{mol}{h} \right]}{18.581 \left[\frac{mol}{h} \right] + 11.111 \left[\frac{mol}{h} \right]} = 0,627$$

Usando la Ecuación (86):

$$\rho(673, 0,627) = 1,98715 - 5,89069 \cdot 10^{-4} \cdot (673) + 2,02443 \cdot 10^{-3} \cdot (0,32) + 5,31098 \cdot 10^{-11} \cdot (673)^3 - 1,21294 \cdot 10^{-7} \cdot (0,627)^3 - 2,16826 \cdot 10^{-8} \cdot (673) \cdot (0,627)^2$$

$$\rho(673, 0,627) = 1,6082 \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

De manera análoga, se calcula la fracción molar de LiCl en la salida, una vez que se ha producido litio metálico:

$$X_{LiCl/LiCl+KCl} = \frac{18.581 \left[\frac{mol}{h} \right]}{18.581 \left[\frac{mol}{h} \right] + 11.111 \left[\frac{mol}{h} \right]} = 0,625$$

$$\rho(673, 0,625) = 1,6082 \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

Luego, considerando la Ecuación (87):

$$n = \frac{m}{PM} \quad (87)$$

donde:

- n : es el número de moles de un elemento o compuesto, en mol.
- m : es la masa de un elemento o compuesto, en g.
- PM : es el peso molecular de un elemento o compuesto, en g mol⁻¹.

Se calcula el flujo volumétrico del eutéctico LiCl/KCl en las condiciones impuestas:

$$Q_{entrada} = \frac{11.111 \left[\frac{mol}{h} \right] \cdot 74,55 \left[\frac{g}{mol} \right] + (18.581 + 167) \left[\frac{mol}{h} \right] \cdot 42,39 \left[\frac{g}{mol} \right]}{1,6082 \left[\frac{g}{cm^3} \right] \cdot \frac{1000 \left[cm^3 \right]}{1 \left[L \right]}} = 1.009 \left[\frac{L}{h} \right]$$

De manera similar, el flujo volumétrico de salida es:

$$Q_{salida} = \frac{11.111 \left[\frac{mol}{h} \right] \cdot 74,55 \left[\frac{g}{mol} \right] + (18.581) \left[\frac{mol}{h} \right] \cdot 42,39 \left[\frac{g}{mol} \right]}{1,6082 \left[\frac{g}{cm^3} \right] \cdot \frac{1000 \left[cm^3 \right]}{1 \left[L \right]}} = 1.003 \left[\frac{L}{h} \right]$$

8.5. Propiedades físicas más relevantes del refrigerante R134a

Tabla 18. Propiedades físicas del refrigerante R134a.

Propiedad	Valor	Unidad
Peso molecular	102,03	g mol ⁻¹
Punto de ebullición a 1 atm	-26,1	°C
Punto de congelación a 1 atm	-96,6	°C
Densidad a 30°C	1.188,1	kg m ⁻³
Temperatura crítica	101,10	°C

8.6. Cálculo del potencial reversible en función de la temperatura

Se consideró una tendencia lineal para el potencial reversible en función de la temperatura, sabiendo que a 500°C el potencial de equilibrio es 3,646 V y que a 1.000 °C es de 3,352 V [12][29]. Linealizando, la pendiente será:

$$Pendiente = \frac{3,646 - 3,352}{773 - 1.273} = -5,88 \cdot 10^{-4}$$

Con lo anterior:

$$3,646 = -5,88 \cdot 10^{-4} \cdot 773 + \text{Coeficiente posición}$$

$$\text{Coeficiente posición} = 4,1$$

Finalmente, se determina el potencial reversible en función de la temperatura:

$$E(T) = -5,88 \cdot 10^{-4}T + 4,1 \quad (88)$$

8.7. Cálculo de los coeficientes de actividad de las especies involucradas en la electrólisis de sales fundidas

En primer lugar, se calculó la actividad del cloruro de litio en la mezcla binaria a partir de la Ecuación (29) considerando una temperatura de operación de la celda de 673 K. Los valores encontrados en bibliografía para usar esta relación se resumen en la Tabla 19.

Tabla 19. Valores usados para el cálculo de la actividad del cloruro de litio en el eutéctico.

Descripción	Valor	Unidad
Calor específico del eutéctico sólido	72,43	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Calor específico del eutéctico líquido	52,17	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Entalpía de fusión del LiCl	19.896,8	J mol ⁻¹
Temperatura de fusión del LiCl	610	°C

Reemplazando:

$$\ln a_{i, LiCl} = \frac{19.896,8 \left[\frac{J}{mol} \right]}{8,314 \left[\frac{J}{mol K} \right]} \left(\frac{1}{883} - \frac{1}{673} \right) \left[\frac{1}{K} \right] + \frac{(72,43 - 52,17) \left[\frac{J}{mol K} \right]}{8,314 \left[\frac{J}{mol K} \right]} \left(\frac{883}{673} - 1 - \ln \frac{883}{673} \right)$$

$$a_{i, LiCl} = 0,474$$

Posterior a esto se deben determinar las concentraciones de los iones de litio y cloro en la mezcla binaria. Esto se hace dividiendo los flujos molares en los flujos volumétricos. Para el ion litio se tiene que:

$$M_{Li, entrada} = \frac{18.581 \left[\frac{mol}{h} \right] + 167 \left[\frac{mol}{h} \right]}{1.009 \left[\frac{L}{h} \right]} = 18,58 \left[\frac{mol}{L} \right]$$

Donde el primer flujo corresponde al LiCl que se recircula y el segundo es el LiCl que se repone debido a la producción de litio metálico asociada a una corriente de operación de 5000 A. De manera análoga se calcula la molaridad en la salida:

$$M_{Li, salida} = \frac{18.581 \left[\frac{mol}{h} \right]}{1.003 \left[\frac{L}{h} \right]} = 18,42 \left[\frac{mol}{L} \right]$$

Luego se realiza el mismo cálculo para determinar la concentración de iones cloro. En este caso, tanto el LiCl como el KCl aportan cloruro al sistema binario:

$$M_{Cl, entrada} = \frac{18.581 \left[\frac{mol}{h} \right] + 11.111 \left[\frac{mol}{h} \right] + 167 \left[\frac{mol}{h} \right]}{1.009 \left[\frac{L}{h} \right]} = 29,59 \left[\frac{mol}{L} \right]$$

$$M_{Cl, salida} = \frac{18.581 \left[\frac{mol}{h} \right] + 11.111 \left[\frac{mol}{h} \right]}{1.003 \left[\frac{L}{h} \right]} = 29,60 \left[\frac{mol}{L} \right]$$

Por último, con las concentraciones molares y las Ecuaciones (30) y (31) se tiene que:

$$0,474 = \gamma^2 \left(\frac{18,58 + 18,42}{2} \right) \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \cdot \left(\frac{29,59 + 29,60}{2} \right) \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$$

$$\gamma = 0,03 \left[\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right]$$

8.8. Cálculo del potencial de Nernst para la celda de electrólisis de sales fundidas

Para determinar este valor, se ocupa la Ecuación (27) y los términos calculados en los Anexos 8.6 y 8.7. Además, para la concentración del cloro gaseoso en el eutéctico se asume que es igual al valor de solubilidad que alcanza este gas en la mezcla binaria, según la siguiente relación:

$$\text{solub}(T) = 0,001 \cdot 10^{\left(-5,5 - \left(\frac{954,7}{T} \right) \right)} \quad (89)$$

donde:

- $\text{solub}(T)$: solubilidad del cloro gaseoso en el eutéctico, en mol L⁻¹.
- T : temperatura de operación, en K.

Considerando una temperatura de operación de 673 K:

$$\text{solub}(T = 673) = 1.000 \cdot 10^{\left(-5,5 - \left(\frac{954,7}{673} \right) \right)} = 1,2 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$$

Por otra parte, a partir de la Ecuación (88):

$$E(T = 673) = -5,88 \cdot 10^{-4} \cdot 673 + 4,1 = 3,70 \text{ [V]}$$

Finalmente, con lo anterior se calcula el potencial de Nernst tanto en la entrada como en la salida de la celda. Como supuesto se toma que el litio metálico al estar en su estado fundamental tiene una actividad igual a la unidad:

$$\Delta E_{Nernst,entrada} = 3,7 \text{ [V]} - \frac{8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] \cdot 673 \text{ [K]}}{2 \cdot 96.485 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right]} \ln \frac{(1,2 \cdot 10^{-4}) \cdot (1)^2}{(0,03 \cdot 18,58)^2 \cdot (0,03 \cdot 29,59)^2}$$

$$\Delta E_{Nernst,entrada} = 3,924 \text{ [V]}$$

$$\Delta E_{Nernst,salida} = 3,7 \text{ [V]} - \frac{8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] \cdot 673 \text{ [K]}}{2 \cdot 96.485 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right]} \ln \frac{(1,2 \cdot 10^{-4}) \cdot (1)^2}{(0,03 \cdot 18,42)^2 \cdot (0,03 \cdot 29,60)^2}$$

$$\Delta E_{Nernst,salida} = 3,923 \text{ [V]}$$

El promedio logarítmico entre ambos valores será el potencial de Nernst de la celda, según la Ecuación (32):

$$\overline{E}_{Nernst} = \frac{3,924[V] - 3,923[V]}{\ln \frac{3,924}{3,923}} = 3,923[V]$$

8.9. Cálculo del sobrepotencial de concentración

Para determinar esta valor es necesario determinar el potencial de Nernst considerando las actividades de los iones litio y cloro en las superficies de los respectivos electrodos, lo que se hace a partir de la siguiente ecuación:

$$E^{elec} = E - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(P_{Cl_2,sup}) (a_{Li(l),sup})^2}{(a_{Li^+(l),sup})^2 (a_{Cl^-(l),sup})^2} \quad (90)$$

donde:

- E^{elec} : potencial de Nernst en la superficie del electrodo, en V.
- E : potencial reversible para la temperatura de operación, en V.
- R : constante de los gases ideales, igual a $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- T : temperatura de operación, en K.
- z : número de electrones transferidos.
- F : constante de Faraday, cuyo valor es de $96.485 \text{ C mol}^{-1}$.
- $P_{Cl_2,sup}$: presión parcial del cloro gaseoso en la superficie de los electrodos, en bar.
- $a_{Li(l),sup}$: actividad del litio metálico en la superficie de los electrodos.
- $a_{Li^+(l),sup}$: actividad del ión litio en la superficie del electrodo.
- $a_{Cl^-(l),sup}$: actividad del ión cloruro en la superficie del electrodo.

Se asumió que las actividades tanto del litio metálico como del cloro gaseoso son iguales en el seno del eutéctico que en la superficie de los electrodos. Por ello es necesario calcular las concentraciones de los iones litio y cloro en la superficie de los respectivos electrodos. Para esto se ocupan las propiedades del electrolito presentadas en la Tabla 20.

Tabla 20. Viscosidad y coeficientes de difusión usados para determinar el adimensional de Sherwood.

Parámetro	Valor ¹⁴	Unidad
Viscosidad dinámica del eutéctico	$0.09 \cdot [\exp(2.500 \cdot T^{-1})]$	cP
Coefficiente de difusión del ion litio en LiCl	$10^{-9} \cdot [10,6 + 0,0307 \cdot (T - 883)]$	$m^2 s^{-1}$
Coefficiente de difusión del ion litio en KCl	$1,46 \cdot 10^{-7} \cdot [\exp(3.240 \cdot T^{-1})]$	$m^2 s^{-1}$
Coefficiente de difusión del cloruro en KCl	$1,8 \cdot 10^{-7} \cdot [\exp(3.590 \cdot T^{-1})]$	$m^2 s^{-1}$
Coefficiente de difusión del cloruro en LiCl	$10^{-9} \cdot [5,8 + 0,0117 \cdot (T - 883)]$	$m^2 s^{-1}$

Para una temperatura de operación de 673 K, en primer lugar, se calcula la viscosidad dinámica del eutéctico:

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (91)$$

donde:

- v : viscosidad dinámica, en $m^2 s^{-1}$.
- μ : viscosidad cinemática, en $kg m^{-1} s^{-1}$.
- ρ : densidad, en $kg m^{-3}$.

Con las condiciones de operación y propiedades del eutéctico:

$$v = 0,09 \cdot e^{\frac{2500}{673}} [cP] \cdot \left(\frac{1 \left[\frac{kg}{m s} \right]}{10^3 [cP]} \right) \cdot \frac{1}{1,6082 \left[\frac{g}{cm^3} \right]} \cdot \frac{1 \left[\frac{g}{cm^3} \right]}{10^3 \left[\frac{kg}{m^3} \right]} = 2,29 \cdot 10^{-6} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

Cabe destacar que, como la fracción molar de LiCl en el eutéctico no cambia apreciablemente con la producción de litio metálico (Ver Anexo 8.4), la viscosidad calculada será la misma tanto para el flujo de entrada como para el flujo de salida.

Luego, se puede estimar la velocidad del eutéctico en la celda usando la siguiente ecuación:

$$v_e = \frac{Q}{A_{tub}} \quad (92)$$

¹⁴ Valores en función de la temperatura T del fluido, donde T está en K.

donde:

- v_e : velocidad de circulación del eutéctico en la celda, en $m\ s^{-1}$.
- Q : flujo volumétrico, en $m^3\ s^{-1}$.
- A_{tub} : área transversal de la celda, en m^2 .

Por tanto:

$$v_{e_{entrada}} = \frac{1.009 \left[\frac{L}{h} \right] \cdot \frac{1[h]}{3.600[s]} \cdot \frac{1[m^3]}{1.000[L]}}{\pi \cdot 0,35^2 [m^2]} = 7,3 \cdot 10^{-4} \left[\frac{m}{s} \right]$$

$$v_{e_{salida}} = \frac{1.003 \left[\frac{L}{h} \right] \cdot \frac{1[h]}{3.600[s]} \cdot \frac{1[m^3]}{1.000[L]}}{\pi \cdot 0,35^2 [m^2]} = 7,2 \cdot 10^{-4} \left[\frac{m}{s} \right]$$

Posterior a esto, se calcula el número de Reynolds en la entrada de la celda y en la salida de esta:

$$Re_{entrada} = \frac{7,3 \cdot 10^{-4} \left[\frac{m}{s} \right] \cdot 0,7[m]}{2,29 \cdot 10^{-6} \left[\frac{m^2}{s} \right]} = 222,2$$

$$Re_{salida} = \frac{7,2 \cdot 10^{-4} \left[\frac{m}{s} \right] \cdot 0,7[m]}{2,29 \cdot 10^{-6} \left[\frac{m^2}{s} \right]} = 221,4$$

Y el Reynolds promedio para el sistema:

$$Re_{promedio} = 221,8$$

Por otra parte, el diámetro de las tuberías por donde se transporta la mezcla binaria se fija de forma arbitraria e igual al 10% del diámetro de la celda, por lo que se obtiene que:

$$D_{tub} = 0,1 \cdot 0,7[m] = 0,07[m]$$

Y, además:

$$v_{e_{tubería}} = \frac{1.009 \left[\frac{L}{h} \right] \cdot \frac{1[h]}{3.600[s]} \cdot \frac{1[m^3]}{1.000[L]}}{\pi \cdot 0,035^2 [m^2]} = 0,073 \left[\frac{m}{s} \right] = 0,73 \left[\frac{cm}{s} \right]$$

La cual es relevante para verificar que la velocidad de circulación del electrolito este acorde a los parámetros típicos para esta tecnología (entre 0,5 y 5 $cm\ s^{-1}$).

Una vez calculado el número de Reynolds se calcula el número de Schmidt tanto del ion litio como del ion cloro en la mezcla binaria. Para esto, como no se cuenta con información respecto a la difusividad de las especies en el eutéctico, se ocupa una aproximación usando las difusividades tanto en LiCl como KCl fundido. Con esto:

$$D_{Li^+,LiCl} = 10^{-9} \cdot (10,6 + 0,0307 \cdot (673 - 883)) = 4,15 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

$$D_{Li^+,KCl} = 1,46 \cdot 10^{-7} \cdot e^{\frac{3.240}{673}} = 1,18 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

$$D_{Cl^-,KCl} = 1,8 \cdot 10^{-7} \cdot e^{\frac{3.240}{673}} = 8,70 \cdot 10^{-10} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

$$D_{Cl^-,LiCl} = 10^{-9} \cdot (5,8 + 0,0117 \cdot (673 - 883)) = 3,34 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

Y, finalmente:

$$Sc_{Li^+,entrada} = \frac{2,29 \cdot 10^{-6} \left[\frac{m^2}{s} \right]}{\left(0,627 \cdot 4,15 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] + 0,373 \cdot 1,18 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] \right)} = 752,18$$

$$Sc_{Li^+,salida} = \frac{2,29 \cdot 10^{-6} \left[\frac{m^2}{s} \right]}{\left(0,625 \cdot 4,15 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] + 0,375 \cdot 1,18 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] \right)} = 753,73$$

$$Sc_{Li^+,promedio} = 752,96$$

$$Sc_{Cl^-,entrada} = \frac{2,29 \cdot 10^{-6} \left[\frac{m^2}{s} \right]}{\left(0,627 \cdot 3,34 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] + 0,373 \cdot 8,70 \cdot 10^{-10} \left[\frac{m^2}{s} \right] \right)} = 946,39$$

$$Sc_{Cl^-,salida} = \frac{2,29 \cdot 10^{-6} \left[\frac{m^2}{s} \right]}{\left(0,625 \cdot 3,34 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] + 0,375 \cdot 8,70 \cdot 10^{-10} \left[\frac{m^2}{s} \right] \right)} = 948,43$$

$$Sc_{Cl^-,promedio} = 947,42$$

Como se aprecia, los valores no cambian apreciablemente en la entrada y en la salida debido a que las fracciones molares tampoco sufren una variación considerable producto de la generación de litio metálico. Con los números de Schmidt y Reynolds se calcula el número de Sherwood usando la Ecuación (54), dado que el régimen del fluido dentro de la celda es laminar:

$$Sh_{Li^+} = 0,97 \cdot (221,8^{0,64}) \cdot (752,96^{0,33}) = 273,85$$

$$Sh_{Cl^-} = 0,97 \cdot (221,8^{0,64}) \cdot (947,42^{0,33}) = 295,42$$

Con el adimensional de Sherwood se puede encontrar el coeficiente global de transferencia de masa para cada uno de los iones en la mezcla binaria usando la

Ecuación (52). Como la transferencia de masa es principalmente por difusión el largo característico será la distancia entre los electrodos:

$$k_{c, Li^+} = \frac{273,85 \cdot \left(0,625 \cdot 4,15 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] + 0,375 \cdot 1,18 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] \right)}{0,04[m]} = 2,08 \cdot 10^{-5} \left[\frac{m}{s} \right]$$

$$k_{c, Cl^-} = \frac{295,42 \cdot \left(0,625 \cdot 3,34 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] + 0,375 \cdot 8,70 \cdot 10^{-10} \left[\frac{m^2}{s} \right] \right)}{0,04[m]} = 1,78 \cdot 10^{-5} \left[\frac{m}{s} \right]$$

Luego, a partir de las Ecuaciones (50) y (51) se pueden determinar los espesores respectivos de las capas límites:

$$\delta_{Li^+} = - \left(r_c \cdot e^{-\frac{D_{Li^+}}{(k_{c, Li^+} \cdot r_c) - r_c}} \right)$$

$$\delta_{Li^+} = - \left(0,17[m] \cdot e^{-\frac{\left(0,625 \cdot 3,34 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] + 0,375 \cdot 8,70 \cdot 10^{-10} \left[\frac{m^2}{s} \right] \right)}{\left(2,08 \cdot 10^{-5} \left[\frac{m}{s} \right] \cdot 0,17[m] \right)} - 0,17[m]} \right) = 1,46 \cdot 10^{-4} [m]$$

$$\delta_{Cl^-} = \frac{r_a}{e^{-\frac{r_a}{D_{Cl^-}} - r_a} (r_a \cdot k_{c, Cl^-})}$$

$$\delta_{Cl^-} = \frac{0,15[m]}{e^{-\frac{\left(0,625 \cdot 3,34 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] + 0,375 \cdot 8,70 \cdot 10^{-10} \left[\frac{m^2}{s} \right] \right)}{\left(0,15[m] \cdot 1,78 \cdot 10^{-5} \left[\frac{m}{s} \right] \right)} - 0,15[m]}} = 1,35 \cdot 10^{-4} [m]$$

Posterior a esto, se ocupan las Ecuaciones (47) y (48) para estimar las concentraciones de las especies en las superficies de los respectivos electrodos. Así, se tiene que:

$$C_{Li^+, sup} = \frac{|j_c|}{1 \cdot F \cdot D_{Li^+}} \cdot r_c \cdot \ln \frac{r_c - \delta}{r_c} + C_{Li^+, bulk}$$

$$C_{Li^+, sup} = \frac{\frac{5.000[A]}{0,47[m^2]}}{1 \cdot 96.485 \left[\frac{C}{mol} \right] \cdot \left(0,625 \cdot 4,15 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] + 0,375 \cdot 1,18 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] \right)} \cdot 0,17[m]$$

$$\cdot \ln \frac{0,17[m] - 1,46 \cdot 10^{-4} [m]}{0,17[m]} + \left(\frac{18,58 + 18,42}{2} \right) \cdot 1000 \left[\frac{mol}{m^3} \right]$$

$$C_{Li^+, sup} = 13,19 \left[\frac{mol}{L} \right]$$

$$C_{Cl^-,sup} = \frac{|j_a| \cdot \ln \frac{r_a}{r_a + \delta} \cdot r_a}{2 \cdot F \cdot D_{Cl^-}} + C_{Cl^-,bulk}$$

$$C_{Cl^-,sup} = \frac{\frac{5.000[A]}{0,41[m^2]} \cdot \ln \frac{0,15[m]}{0,15[m] + 1,35 \cdot 10^{-4}[m]} \cdot 0,15[m]}{2 \cdot 96.485 \left[\frac{C}{mol} \right] \cdot \left(0,625 \cdot 3,34 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s} \right] + 0,375 \cdot 8,70 \cdot 10^{-10} \left[\frac{m^2}{s} \right] \right)} + \left(\frac{29,59 + 29,60}{2} \right) \cdot 1000 \left[\frac{mol}{m^3} \right]$$

$$C_{Cl^-,sup} = 26,04 \left[\frac{mol}{L} \right]$$

Y con esto el potencial de Nernst asociado a la superficie de los electrodos es:

$$E^{elec} = 3,7[V] - \frac{8,314 \left[\frac{J}{mol K} \right] \cdot 673[K]}{2 \cdot 96.485 \left[\frac{C}{mol} \right]} \ln \frac{(1,2 \cdot 10^{-4}) \cdot (1)^2}{(0,03 \cdot 13,19)^2 \cdot (0,03 \cdot 26,04)^2}$$

$$E^{elec} = 3,8964[V]$$

Finalmente, usando la Ecuación (35) y el potencial de Nernst calculado en el Anexo 8.8:

$$|\eta_{elec}^{con}| = 3,923[V] - 3,8964[V] = 0,0269[V]$$

También se puede calcular el sobrepotencial de concentración para cada uno de los electrodos usando la Ecuación (57). Para ambos electrodos se tiene que (las corrientes límites se encuentran calculadas en el Anexo 8.11):

$$\eta_{ánodo}^{conc} = - \frac{8,314 \left[\frac{J}{mol K} \right] \cdot 673[K]}{96.485 \left[\frac{C}{mol} \right]} \ln \left(1 - \frac{1,21 \cdot 10^4 \left[\frac{A}{m^2} \right]}{1,02 \cdot 10^5 \left[\frac{A}{m^2} \right]} \right) = 0,0073 [V]$$

$$\eta_{cátodo}^{conc} = - \frac{8,314 \left[\frac{J}{mol K} \right] \cdot 673[K]}{96.485 \left[\frac{C}{mol} \right]} \ln \left(1 - \frac{1,07 \cdot 10^4 \left[\frac{A}{m^2} \right]}{3,71 \cdot 10^4 \left[\frac{A}{m^2} \right]} \right) = 0,0196 [V]$$

Luego:

$$|\eta_{elec}^{con}| = 0,0073 [V] + 0,0196 [V] = 0,0269[V]$$

8.10. Perfiles de concentración de los iones en función de la distancia a los electrodos.

La Figura 36 y Figura 37 presentan los perfiles de concentración para los iones litio y cloro a 400 °C. Cabe destacar que el cero en el eje axial se encuentra en el centro del ánodo de grafito (ver Figura 11).

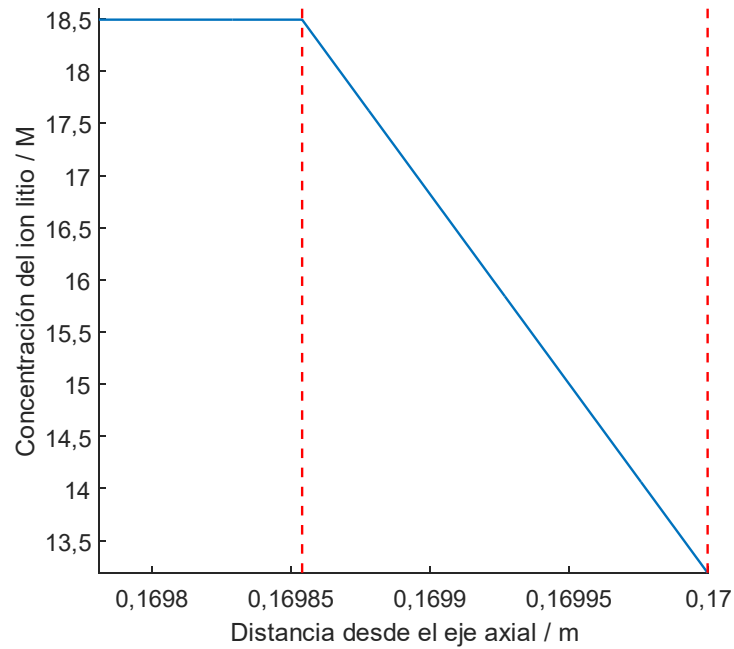


Figura 36. Perfil de concentración del ion litio en el eje radial. La distancia entre las líneas segmentadas de color rojo representa el espesor de la capa límite.

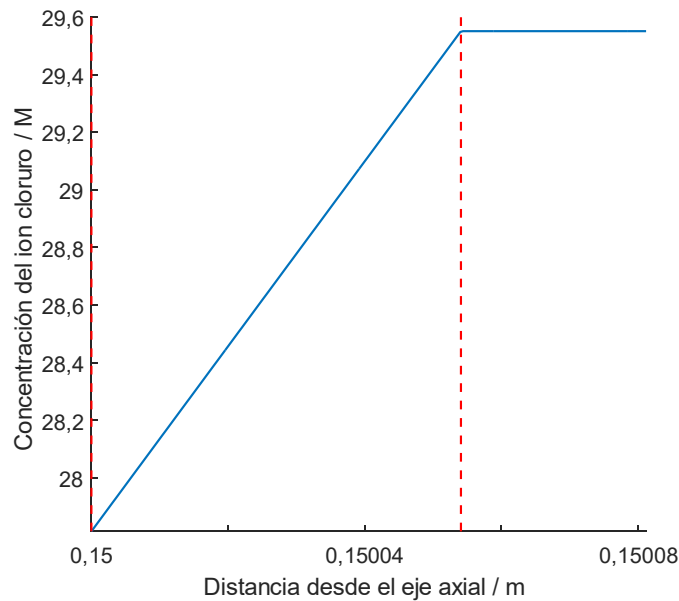


Figura 37. Perfil de concentración del ion cloro en el eje radial. La distancia entre las líneas segmentadas de color rojo representa el espesor de la capa límite.

8.11. Cálculo de la corriente límite del sistema

La corriente límite se determina imponiendo que la concentración de las especies en las superficies de los electrodos es cero. Para calcularla se combinan las Ecuaciones (37) y (49). Así se tiene que:

$$\frac{|j_{límite,i}|}{z_i F} = k_{c,i} C_{i,bulk} \quad (93)$$

donde

- $j_{límite,i}$: corriente límite asociada a la especie i , en $A \cdot m^{-2}$.
- z_i : número de electrones transferidos asociado a la reacción de oxidación o la reducción de la especie i .
- F : constante de Faraday, que equivale a $96.485 \text{ C mol}^{-1}$.
- $k_{c,i}$: coeficiente global de transferencia de masa, en $m \cdot s^{-1}$.
- $C_{i,bulk}$: concentración de la especie i en el seno de la solución, en $mol \cdot m^{-3}$.

Evaluando la expresión anterior para cada una de las especies de interés se tiene que:

$$j_{límite, Li^+} = 96.485 \left[\frac{C}{mol} \right] \cdot 2,08 \cdot 10^{-5} \left[\frac{m}{s} \right] \cdot \left(\frac{18,58 + 18,42}{2} \right) \cdot 1.000 \left[\frac{mol}{m^3} \right] = 3,71 \cdot 10^4 \left[\frac{A}{m^2} \right]$$

$$\begin{aligned} j_{límite, Cl^-} &= 2 \cdot 96.485 \left[\frac{C}{mol} \right] \cdot 1,78 \cdot 10^{-5} \left[\frac{m}{s} \right] \cdot \left(\frac{29,59 + 29,60}{2} \right) \cdot 1.000 \left[\frac{mol}{m^3} \right] \\ &= 1,02 \cdot 10^5 \left[\frac{A}{m^2} \right] \end{aligned}$$

Considerando las áreas de los respectivos electrodos se obtiene lo siguiente:

$$I_{límite, Li^+} = 3,71 \cdot 10^4 \left[\frac{A}{m^2} \right] \cdot 0,47 [m^2] = 1,74 \cdot 10^4 [A]$$

$$I_{límite, Cl^-} = 1,02 \cdot 10^5 \left[\frac{A}{m^2} \right] \cdot 0,41 [m^2] = 4,21 \cdot 10^4 [A]$$

De estos dos valores, se escoge el menor dado que no se puede operar a una densidad de corriente mayor pues no se cumpliría el balance de corriente en el sistema. Por otro lado, el potencial de celda para el cual se alcanzaría esta corriente es de 38,20 V.

8.12. Cálculo de las pérdidas óhmicas

Para determinar esta pérdida en primer lugar se deben determinar las resistividades de los elementos que conducen la corriente en el circuito, que serán los electrodos y el eutéctico. Por simplicidad no se considera el circuito externo a la celda. La Tabla 21 presenta ecuaciones para el cálculo de la resistividad de cada componente de la celda en función de la temperatura [43][44][45].

Tabla 21. Resistividades del electrolito y los electrodos

Componente	Valor ¹⁵	Unidad
Resistividad del cátodo de acero inoxidable 317	$(10^{-8}) \cdot (30,366 \cdot \ln(T) - 93,802)$	$\Omega \text{ m}$
Resistividad del ánodo de grafito	$(9,5 + 0,0021 \cdot (T - 1.000)) \cdot 10^{-6}$	$\Omega \text{ m}$
Resistividad del eutéctico	$(100 \cdot (23,021 \cdot \exp(-16.204,90311 \cdot (8,314 \cdot T)^{-1})))^{-1}$	$\Omega \text{ m}$

Considerando una temperatura de operación de 673 K se tiene que:

$$resistividad_{cátodo} = 10^{-8} \cdot (30,366 \cdot \ln 673 - 93,802) = 1,04 \cdot 10^{-6} [\Omega \text{ m}]$$

$$resistividad_{ánodo} = 10^{-6} \cdot (9,5 + 0,0021 \cdot (673 - 1.000)) = 8,81 \cdot 10^{-6} [\Omega \text{ m}]$$

$$resistividad_{electrolito} = \frac{1}{\left(100 \cdot \left(23,021 \cdot e^{-\frac{6.204,90311}{8,314 \cdot 673}}\right)\right)} = 7,86 \cdot 10^{-3} [\Omega \text{ m}]$$

Luego, a partir de la Ecuación (59), se calculan las resistencias de los componentes de la celda. En el caso del electrolito se considera un promedio entre las áreas del ánodo y del cátodo para determinar el área transversal:

$$resistencia_{cátodo} = \frac{1,04 \cdot 10^{-6} [\Omega \text{ m}] \cdot 0,44 [m]}{0,47 [m^2]} = 9,73 \cdot 10^{-7} [\Omega]$$

$$resistencia_{ánodo} = \frac{8,81 \cdot 10^{-6} [\Omega \text{ m}] \cdot 0,44 [m]}{0,41 [m^2]} = 9,35 \cdot 10^{-6} [\Omega]$$

$$resistencia_{electrolito} = 7,86 \cdot 10^{-3} [\Omega \text{ m}] \cdot \frac{0,02 [m]}{\frac{0,41 + 0,47}{2} [m^2]} = 3,56 \cdot 10^{-4} [\Omega]$$

Finalmente, considerando una corriente en el circuito de 5.000 A, y usando la Ecuación (58):

$$V_{pérdidas \text{ óhmicas}} = 5.000 [A] \cdot (9,73 \cdot 10^{-7} [\Omega] + 9,35 \cdot 10^{-6} [\Omega] + 3,56 \cdot 10^{-4} [\Omega]) = 1,83 [V]$$

¹⁵ Valores en función de la temperatura T de operación, donde T está en K.

8.13. Cálculo de los sobrepotenciales de activación de los electrodos

Los datos experimentales para el voltaje de celda y corriente circulante sobre el eutéctico de LiCl/KCl para la obtención de litio metálico a tres temperaturas de operación se presentan en la Tabla 22, Tabla 23 y Tabla 24. Dado que el sistema experimental del cual se obtuvieron los valores considera electrodos de una geometría no especificada de 0,09 in de largo y una distancia entre electrodos de 10 cm, se calcularon los siguientes términos:

$$\text{Área}_{\text{electrodos}} = 4 \cdot \left(0,09[\text{in}] \cdot \frac{0,0254}{1} \left[\frac{\text{m}}{\text{in}} \right] \right)^2 = 2,09 \cdot 10^{-5} [\text{m}^2]$$

Cabe destacar que el para el cálculo del área de los electrodos se aproximó su forma a la de un cubo pues la referencia consultada reportaba sólo el largo del electrodo. Con el área de los electrodos, se determinaron las densidades de corriente asociadas (ver Tabla 22, Tabla 23 y Tabla 24).

Tabla 22. Voltaje de celda, corriente circulante y densidad de corriente para el sistema de sales fundidas a 513 °C.

Voltaje de celda / V	Corriente circulante / A	Densidad de corriente / A m⁻²
3,55	0	0
3,79	15,28	730,99
3,95	20,88	998,89
4,07	26,54	1.269,66
4,19	31,8	1.521,30
4,35	38,5	1.841,82
4,6	50,94	2.436,95
4,82	60,76	2.906,73

Tabla 23. Voltaje de celda, corriente circulante y densidad de corriente para el sistema de sales fundidas a 557 °C.

Potencial aplicado / V	Corriente circulante / A	Densidad de corriente / A m ⁻²
3,64	0	0
4,00	41,03	1.962,86
4,10	48,28	2.309,70
4,19	62,76	3.002,41
4,30	74,14	3.546,83
4,53	97,59	4.668,67
4,75	122,76	5.872,79
5,05	153,90	7.362,51

Tabla 24. Voltaje de celda, corriente circulante y densidad de corriente para el sistema de sales fundidas a 567 °C.

Potencial aplicado / V	Corriente circulante / A	Densidad de corriente / A m ⁻²
3,64	0	0
4,11	31,19	1.492,12
4,26	40,00	1.913,58
4,44	51,19	2.448,91
4,65	61,69	2.951,23
4,81	71,86	3.437,75
5,00	82,71	3.956,81
5,15	92,54	4.427,08

A partir de los datos de las tablas anteriores se pueden hacer ajustes lineales para determinar la relación entre la densidad de corriente y el voltaje de celda. Así, se tiene que:

$$\text{Densidad de corriente } (E)_{513^{\circ}\text{C}} = (2.227,2E - 7.813,1) \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right]$$

$$R^2 = 0,9965$$

$$\text{Densidad de corriente } (E)_{557^{\circ}\text{C}} = (5.230,4E - 19.005) \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right]$$

$$R^2 = 0,9991$$

$$\text{Densidad de corriente } (E)_{567^{\circ}\text{C}} = (2.880,1E - 10.404) \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right]$$

$$R^2 = 0,9987$$

Con las ecuaciones anteriores se calculan, para cuatro densidades de corrientes arbitrarias, el voltaje de celda que debe aplicarse. Esto se hace para las tres temperaturas de las cuales se tienen datos (513 °C, 557 °C y 567 °C). Así mismo, para cada una de estas densidades de corriente se calculan las pérdidas óhmicas de manera análoga a lo expuesto en el Anexo 8.12. Suponiendo que las pérdidas por sobrepotenciales de concentración son cero, usando la Ecuación (20), se calcularon los sobrepotenciales de activación. Los resultados se presentan en las Tabla 25, Tabla 26 y Tabla 27.

Tabla 25. Valores calculados para determinar los sobrepotenciales de activación a 513 °C.

Densidad de corriente / A m ⁻²	Voltaje de celda / V	Pérdidas óhmicas / V	Sobrepotenciales de activación / V
1.135,9	4,02	0,06	0,41
2.271,9	4,53	0,12	0,86
4.543,7	5,55	0,24	1,76
11.359	8,61	0,59	4,47

Tabla 26. Valores calculados para determinar los sobrepotenciales de activación a 557 °C.

Densidad de corriente / A m ⁻²	Voltaje de celda / V	Pérdidas óhmicas / V	Sobrepotenciales de activación / V
1.135,9	3,85	0,05	0,16
2.271,9	4,07	0,10	0,33
4.543,7	4,50	0,20	0,66
11.359	5,81	0,51	1,65

Tabla 27. Valores calculados para determinar los sobrepotenciales de activación a 567 °C.

Densidad de corriente / A m ⁻²	Voltaje de celda / V	Pérdidas óhmicas / V	Sobrepotenciales de activación / V
1.135,9	4,01	0,05	0,32
2.271,9	4,40	0,10	0,66
4.543,7	5,19	0,20	1,35
11.359	7,56	0,50	3,42

Con los sobrepotenciales de activación, se puede graficar la variación del sobrepotencial de activación total en función de la temperatura en grados Kelvin, para cada una de las densidades de corriente que se escogieron anteriormente. Dado que los sobrepotenciales de activación responden a la Ecuación de Butler-Volmer (ver Ecuación (33)), la relación entre los sobrepotenciales de activación y la temperatura es de tipo lineal. Así se obtuvieron las siguientes expresiones:

$$\text{Sobrepot act } (T)_{j=1.135,9 \text{ A m}^{-2}} = (-0,0029T + 2,6722) [V]$$

$$R^2 = 0,4377$$

$$\text{Sobrepot act } (T)_{j=2.271,9 \text{ A m}^{-2}} = (-0,0062T + 5,7214) [V]$$

$$R^2 = 0,4402$$

$$\text{Sobrepot act } (T)_{j=4.543,7 \text{ A m}^{-2}} = (-0,0129T + 11,819) [V]$$

$$R^2 = 0,4414$$

$$\text{Sobrepot act } (T)_{j=11.359 \text{ A m}^{-2}} = (-0,0329T + 30,112) [V]$$

$$R^2 = 0,4420$$

En la Figura 38 se aprecia la variación del sobrepotencial de activación en función de la temperatura. Dado que las expresiones obtenidas dependen también de la densidad de corriente, se grafican la variación de la pendiente y el coeficiente de posición de las ecuaciones anteriores para determinar la dependencia de estos términos con la densidad de corriente (ver Figura 39). Con lo anterior, las ecuaciones que representan la variación de los términos son:

$$\text{Coeficiente posición } (j) = (0,0027j - 0,3767)$$

$$R^2 = 1$$

$$\text{Pendiente } (j) = (-3 \cdot 10^{-6}j + 0,0004)$$

$$R^2 = 1$$

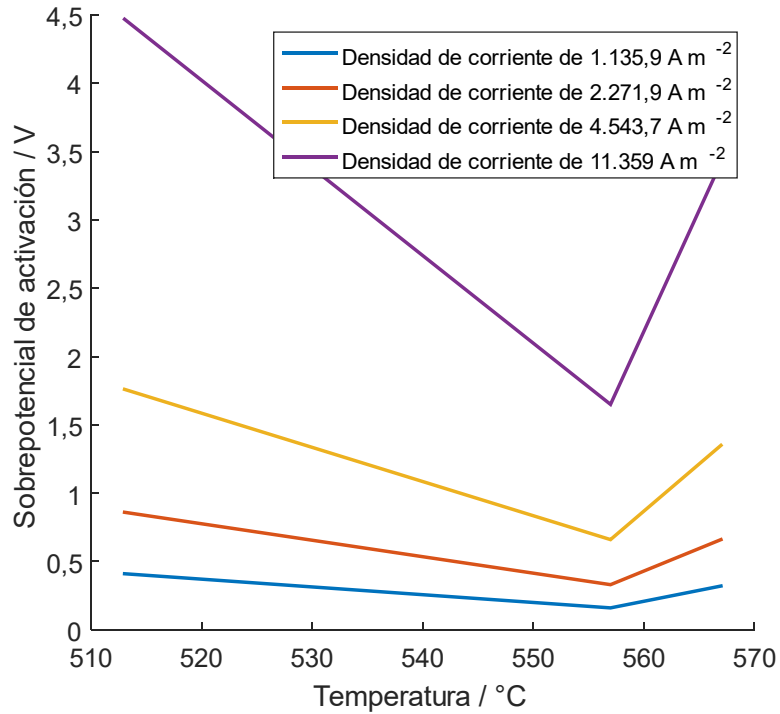


Figura 38. Variación de los sobrepotenciales de activación en función de la temperatura para cuatro densidades de corriente fijas.

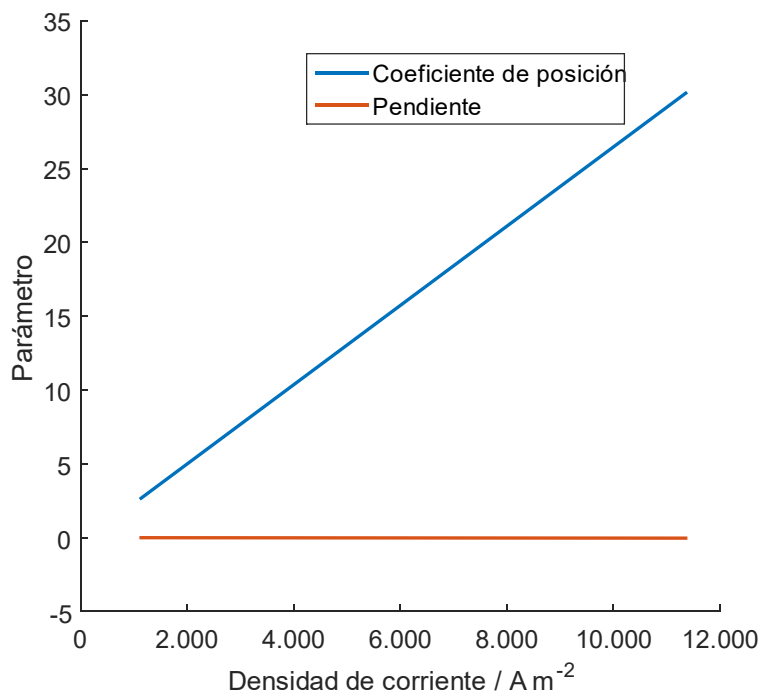


Figura 39. Variación del coeficiente de posición y la pendiente en función de la densidad de corriente.

Con lo anterior se determina la ecuación que permite calcular la suma de los sobrepotenciales de activación en función de la temperatura y la densidad de corriente:

$$\eta_{act}(j, T) = (0,0027j - 0,3767) + (-3 \cdot 10^{-6}j + 0,0004)T$$

Finalmente, para el cálculo de los sobrepotenciales de activación de la celda de electrólisis de sales fundidas a 400 °C y una corriente de 5.000 A, se toma un promedio entre las densidades de corriente en cada uno de los electrodos, obteniendo que:

$$j_{prom} = \frac{10.649 \left[\frac{A}{m^2} \right] + 12.057 \left[\frac{A}{m^2} \right]}{2} = 11.359 \left[\frac{A}{m^2} \right]$$

$$\eta_{act}(11.359, 673) = 7,6282 [V]$$

8.14. Cálculo del flujo de calor necesario para elevar la temperatura de la mezcla de sales fundidas que se repone al sistema hasta el punto de fusión

Para calcular este valor se utiliza la Ecuación (60). El flujo másico corresponde a la cantidad de cloruro de litio que se agrega al decantador para reponer la cantidad de litio metálico que se está produciendo. En una celda individual se producen 167 moles de litio por hora. Por tanto, se tiene que:

$$moles \text{ eutéctico agregados} = 167 \left[\frac{mol}{h} \right] = 0,046 \left[\frac{mol}{s} \right]$$

La temperatura de fusión del eutéctico se encuentra en función de la fracción molar de LiCl en la mezcla binaria, como muestra la Figura 40.

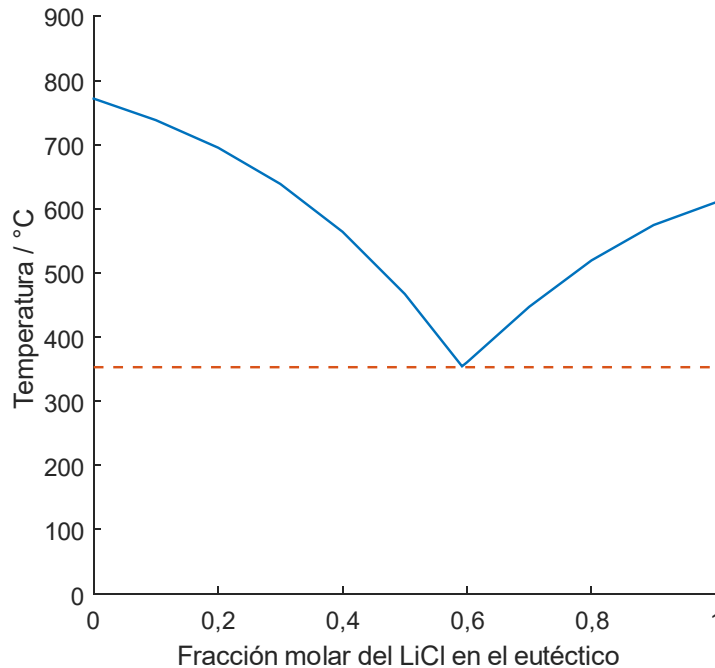


Figura 40. Temperatura de fusión del eutéctico LiCl/KCl en función de la fracción molar de LiCl.

Para una fracción molar de LiCl de 0,627, que corresponde a la fracción de LiCl en el eutéctico que se alimenta a una celda individual (Ver Anexo 8.4), la expresión que permite determinar su temperatura de fusión es [16]:

$$T_{eut,sólido} = -454,1 \cdot X_{LiCl}^3 + 236,84 \cdot X_{LiCl}^2 + 1.135 \cdot X_{LiCl} - 307,56 \quad (94)$$

donde:

- $T_{eut,sólido}$: temperatura de fusión de la mezcla binaria, en °C.
- X_{LiCl} : fracción molar de LiCl.

Con esto se tiene que:

$$T_{eut,sólido} = -454,1 \cdot 0,627^3 + 236,84 \cdot 0,627^2 + 1.135 \cdot 0,627 - 307,56 = 385,35 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

El calor específico del cloruro de litio se encuentra reportado en función de la temperatura [27]:

$$calor\ específico_{LiCl}(T) = (73,42 - 0,01 \cdot T) \left[\frac{J}{mol\ K} \right]$$

$$calor\ específico_{LiCl}(T = 658,35 \text{ [K]}) = 69,77 \left[\frac{J}{mol\ K} \right]$$

Con esto:

$$\dot{Q}_1 = 0,046 \left[\frac{mol}{s} \right] \cdot \left(69,77 \left[\frac{J}{mol\ K} \right] \cdot (658,35 - 298) [K] \right) = 1,17 \cdot 10^3 [W]$$

Esta cantidad corresponde el flujo de calor necesario para calentar el cloruro de litio que ingresa al decantador para reponer la cantidad de litio que se produce en la celda.

8.15. Estimación del flujo de calor necesario para elevar la temperatura de la mezcla de sales fundidas hasta el punto de fusión una vez que el reactor comienza a operar

Primero se determina el flujo molar a calentar y luego se sigue el mismo procedimiento. Con esto:

$$moles\ eutéctico\ totales = 11.111 \left[\frac{mol}{h} \right] + 18.518 \left[\frac{mol}{h} \right] = 29.629 \left[\frac{mol}{h} \right] = 8,23 \left[\frac{mol}{s} \right]$$

La entalpía del eutéctico sólido se encuentra reportada en bibliografía [46]. Los datos encontrados se presentan en la Tabla 28.

Tabla 28. Entalpía del eutéctico sólido en función de la temperatura.

Temperatura / °C	Entalpía / cal mol ⁻¹
239,7	2.500,9
241,2	2.556,5
260	2.745,4
260,1	2.762,1
269,7	2.839,9
279,6	3.040,0
280,1	3.006,6
290,6	3.084,4
300,1	3.206,7
302,2	3.240,1
319,7	3.451,2
321,8	3.540,2
329,9	3.612,4
339,6	3.718,0
350,7	3.890,3

Haciendo un ajuste lineal de los valores de la tabla anterior se obtiene que:

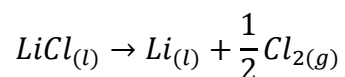
$$H_{eut,sólido}(T) = 12,199T - 419,74$$

Donde el coeficiente de determinación es de 0,9956. A partir de este ajuste se deduce que el calor específico es de aproximadamente 12,199 cal mol⁻¹ °C⁻¹, el cual se asumió constante en el rango de temperaturas. Además, esta relación permite encontrar directamente la entalpía para 25 °C y para la temperatura de fusión del eutéctico. Así, se calcula el cambio de entalpía asociado a calentar el eutéctico de la siguiente manera:

$$\dot{Q}_2 = 8,23 \left[\frac{mol}{s} \right] \cdot \left(12,199 \left[\frac{cal}{mol \cdot ^\circ C} \right] \cdot (385,35 - 25) [^\circ C] \right) \cdot \frac{4,1868 \left[\frac{J}{cal} \right]}{1} = 1,51 \cdot 10^5 [W]$$

8.16. Balance de energía en la celda de electrólisis de sales fundidas

En primer lugar, se calcula el flujo de calor asociado a la reacción de formación del litio metálico. Como se mencionó en la Sección 3.8, la ecuación que representa la formación de litio metálico es:



Con los supuestos presentados en la Sección 3.8 y combinando las Ecuaciones (62), (63) y (64) se tiene que:

$$\dot{Q}_3 = \dot{m}_3 \left(H_{Li} + \frac{1}{2} H_{Cl} - H_{fusión,LiCl} \right) \quad (95)$$

donde:

- \dot{Q}_3 : flujo de calor asociado a la reacción de formación de litio metálico, en W.
- \dot{m}_3 : flujo molar de litio metálico producido, en mol s⁻¹.
- H_{Li} : entalpía asociada a la formación del litio metálico fundido a la temperatura de operación de la celda, en J mol⁻¹.
- H_{Cl} : entalpía asociada a la formación del cloro gaseoso a la temperatura de operación de la celda, en J mol⁻¹.
- $H_{fusión,LiCl}$: entalpía de fusión del cloruro de litio, en J mol⁻¹.

La entalpía de formación de litio metálico se calcula a partir de la Ecuación (64):

$$H_{Li} = 24,77 \left[\frac{J}{mol K} \right] \cdot (454 - 298)[K] + 45.000 \left[\frac{J}{kg_{Li}} \right] \cdot \frac{1}{144,09} \left[\frac{kg_{Li}}{mol} \right] + 4.169 \left[\frac{J}{kg_{Li} K} \right] \cdot \frac{1}{144,09} \left[\frac{kg_{Li}}{mol} \right] \cdot (673 - 454)[K] = 9,66 \cdot 10^3 \left[\frac{J}{mol} \right]$$

Por otro lado, la entalpía de formación del cloro gaseoso es:

$$H_{Cl} = 33,91 \left[\frac{J}{mol K} \right] \cdot (673 - 298)[K] = 1,27 \cdot 10^4 \left[\frac{J}{mol} \right]$$

Por último, la entalpía de fusión del cloruro de litio vale $1,99 \cdot 10^4$ J mol⁻¹. Asumiendo que esta es constante en el rango de temperaturas se tiene que:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_3 &= 167 \left[\frac{mol}{h} \right] \cdot \frac{1}{3600} \left[\frac{h}{s} \right] \cdot \left(9,66 \cdot 10^3 \left[\frac{J}{mol} \right] + 0,5 \cdot 1,27 \cdot 10^4 \left[\frac{J}{mol} \right] - 1,99 \cdot 10^4 \left[\frac{J}{mol} \right] \right) \\ &= -181,33[W] \end{aligned}$$

Posterior a esto, se determina el flujo de calor que genera el reactor por efecto Joule. Este se calcula ocupando la Ecuación (23) y las condiciones de operación. Así se tiene que:

$$|\dot{Q}_4| = (5.000 [A])^2 \cdot (9,35 \cdot 10^{-6}[\Omega] + 9,73 \cdot 10^{-5}[\Omega] + 3,55 \cdot 10^{-4}[\Omega]) = 9,16 \cdot 10^3 [W]$$

Luego se determinan las pérdidas de calor por convección entre la celda y el ambiente. En primer lugar, se calcula el coeficiente de convección de la mezcla binaria. Para esto se calcula el número de Prandtl del eutéctico usando la Ecuación (65). El calor específico de la mezcla binaria se encuentra reportado en bibliografía[43] y vale 72,4316 J mol⁻¹ K⁻¹, mientras que la conductividad térmica de este es de $6,90 \cdot 10^3$ J mol⁻¹ K⁻¹ m⁻¹. Con esto:

$$Pr = \frac{72,4316 \left[\frac{J}{mol K} \right] \cdot 0,09 \cdot e^{\frac{2500}{673}} [cP] \cdot \frac{1 \left[\frac{kg}{m s} \right]}{10^3 [cP]} \cdot \frac{1 [mol]}{0,05438 \left[\frac{kg}{kg} \right]}}{6,90 \cdot 10^3 \left[\frac{J}{s K m} \right]} = 7,11 \cdot 10^{-4}$$

Cabe destacar que el peso molecular de un mol de eutéctico se saca a partir de un promedio ponderado entre las fracciones molares de LiCl y KCl junto con sus pesos moleculares.

Con este adimensional se determina el número de Nusselt del eutéctico usando la Ecuación (66):

$$Nu = 3,66 + \frac{0,065 \cdot \left(\frac{0,7[m]}{1[m]} \right) \cdot 221,80 \cdot 7,11 \cdot 10^{-4}}{1 + 0,04 \cdot \left(\frac{0,7[m]}{1[m]} \right) \cdot 221,80 \cdot 7,11 \cdot 10^{-4}}^{2/3} = 3,67$$

Finalmente, se calcula el coeficiente de convección del eutéctico a partir de la Ecuación (67):

$$h_{eutectico} = \frac{3,67 \cdot 6,90 \cdot 10^3 \left[\frac{J}{s K m} \right]}{0,7[m]} = 3,61 \cdot 10^4 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$$

También es necesario calcular el coeficiente de convección del aire. En primer lugar, se calcula el número de Grashof usando la Ecuación (68):

$$Gr = \frac{9,8 \left[\frac{m}{s^2} \right] \cdot \frac{1}{298[K]} \cdot (T_{inf} - 298[K]) \cdot (1[m])^3}{\left(1,562 \cdot 10^{-5} \left[\frac{m^2}{s} \right] \right)^2} = 1,35 \cdot 10^8 \cdot (T_s - 298)$$

Cabe destacar que la viscosidad del aire está reportada para 298 K. La temperatura en la superficie externa se determina tomando una adivinanza inicial, luego calculando el flujo de calor para finalmente mediante un método iterativo corregir ese valor de la temperatura. Realizando el método iterativo se determinó que la temperatura en la superficie externa es de 433 K, con lo que:

$$Gr = 1,82 \cdot 10^{10}$$

Con los adimensionales de Prandtl para el aire a 298 K y Grashof se calcula el número de Rayleigh con la Ecuación (69):

$$Ra = 1,82 \cdot 10^{10} \cdot 0,7296 = 1,33 \cdot 10^{10}$$

Posterior a esto, se utiliza la relación para calcular el número de Nusselt en convección natural. Se corrobora que la expresión para determinar este adimensional es válida a partir de la Ecuación (71):

$$D_{celda\ completa} \geq \frac{35 \cdot 1[m]}{(1,82 \cdot 10^{10})^{\frac{1}{4}}} = 0,10[m]$$

El diámetro de la celda completa considerando el material refractario es:

$$D_{celda\ completa} = 0,7[m] + 2 \cdot 0,1[m] + 2 \cdot 0,3[m] = 1,5[m]$$

Por lo que se puede ocupar la Ecuación (70) para calcular el número de Nusselt:

$$Nu = \left(0,825 + \left(\frac{0,387 \cdot (1,33 \cdot 10^{10})^{1/6}}{\left(1 + \left(\frac{0,492}{0,7296} \right)^{9/16} \right)^{8/27}} \right) \right)^2 = 277,00$$

Por último, se calcula el coeficiente de convección del aire:

$$h_{aire} = \frac{277,00 \cdot 0,025 \left[\frac{J}{s\ K\ m} \right]}{1,5\ [m]} = 4,71 \left[\frac{W}{m^2\ K} \right]$$

Ahora se determinan las resistencias asociadas a cada una de las zonas donde se transfiere calor por convección/conducción usando las Ecuaciones (73), (74), (75) y (76). La conductividad térmica del acero inoxidable se encuentra reportada en la bibliografía [45] y la expresión para calcularla es:

$$k_{acero} = -36,378 + 8,5922 \ln T \quad (96)$$

donde:

- k_{acero} : conductividad térmica del acero inoxidable 317, en $W\ m^{-1}\ K^{-1}$.
- T : temperatura de la pared de acero, en K.

Se tomó como adivinanza inicial que la temperatura del acero es la de operación de la celda y mediante un método iterativo se determinará la temperatura en la superficie del equipo. La temperatura promedio entre la superficie interna de la celda y la externa es de 670 K, con lo que:

$$k_{acero} = -36,378 + 8,5922 \cdot \ln 670 = 19,53 \left[\frac{W}{m\ K} \right]$$

Por otro lado, la conductividad del material refractario es igual a $1,05\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$. Con esto, el cálculo de cada una de las resistencias asociadas a la transferencia de calor son:

$$R_1 = \frac{1}{2\pi \cdot 0,35[m] \cdot 1[m] \cdot 3,61 \cdot 10^4 \left[\frac{W}{m^2\ K} \right]} = 1,3 \cdot 10^{-5} \left[\frac{K}{W} \right]$$

$$R_2 = \frac{\ln \frac{0,45[m]}{0,35[m]}}{2\pi \cdot 1[m] \cdot 19,53 \left[\frac{W}{m K} \right]} = 2,0 \cdot 10^{-3} \left[\frac{K}{W} \right]$$

$$R_3 = \frac{\ln \frac{0,75[m]}{0,45[m]}}{2\pi \cdot 1[m] \cdot 1,05 \left[\frac{W}{m K} \right]} = 7,7 \cdot 10^{-2} \left[\frac{K}{W} \right]$$

$$R_4 = \frac{1}{2\pi \cdot 0,75[m] \cdot 1[m] \cdot 4,71 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]} = 4,5 \cdot 10^{-2} \left[\frac{K}{W} \right]$$

Finalmente:

$$\dot{Q}_5 = \frac{673[K] - 298[K]}{1,3 \cdot 10^{-5} \left[\frac{K}{W} \right] + 2,0 \cdot 10^{-3} \left[\frac{K}{W} \right] + 7,7 \cdot 10^{-2} \left[\frac{K}{W} \right] + 4,5 \cdot 10^{-2} \left[\frac{K}{W} \right]} = 3,01 \cdot 10^3 [W]$$

Este flujo de calor es el mismo para cada una de las resistencias consideradas. Por tanto, es posible determinar la temperatura en la superficie de cada una de estas. Primero, se calcula la temperatura en la superficie interna de la celda usando la expresión para la transferencia de calor por convección en estado estacionario:

$$\dot{Q} = Ah\Delta T \quad (97)$$

donde:

- \dot{Q} : flujo de calor transferido por convección, en W.
- A : área de transferencia, en m^2 .
- h : coeficiente de convección, en $W m^{-2} K^{-1}$.
- ΔT : diferencia entre los puntos donde se realiza la transferencia de calor, en K.

Reordenando la expresión anterior se tiene que:

$$T_{superficie\ interna} = T_{operación} - \frac{\dot{Q}_5}{h_{eutéctico} \cdot 2\pi \cdot r_{int,celda} \cdot h_{celda}}$$

Reemplazando:

$$T_{superficie\ interna} = 673[K] - \frac{3,01 \cdot 10^3 [W]}{3,61 \cdot 10^4 \left[\frac{W}{m^2 K} \right] \cdot 2\pi \cdot (0,35[m]) \cdot (1[m])} = 672,96[K]$$

Para calcular el flujo de calor transferido por conducción a través de una pared cilíndrica se ocupa la siguiente relación (que será válida para el problema dada la geometría de la celda):

$$\dot{Q} = \frac{2\pi Lk\Delta T}{\ln \frac{r_{ext,cilindro}}{r_{int,cilindro}}} \quad (98)$$

donde:

- \dot{Q} : flujo de calor transferido por conducción, en W.
- L : largo del cilindro, en m.
- k : conductividad térmica del material del que está fabricado el cilindro, en $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$.
- ΔT : diferencia de temperatura entre los puntos donde se realiza la transferencia de calor, en K.
- $r_{ext,cilindro}$: radio externo del cilindro, en m.
- $r_{int,cilindro}$: radio interno del cilindro, en m.

Reemplazando se tiene que, para el espesor de la celda de acero inoxidable:

$$T_{superficie\ externa} = T_{superficie\ interna} - \frac{\dot{Q}_5 \cdot \ln \frac{r_{ext,cilindro}}{r_{int,cilindro}}}{2\pi \cdot h_{celda} \cdot k_{acero}}$$

Evaluando la expresión anterior se obtiene que:

$$T_{superficie\ externa} = 672,96[K] - \frac{3,01 \cdot 10^3 [W] \cdot \ln \frac{0,45[m]}{0,35[m]}}{2\pi \cdot 1[m] \cdot 19,53 \left[\frac{W}{m \cdot K} \right]} = 666,81[K]$$

De manera análoga, se determina la temperatura en la superficie del material refractario:

$$T_{superficie\ material\ refractario} = 667,22[K] - \frac{3,01 \cdot 10^3 [W] \cdot \ln \frac{0,75[m]}{0,45[m]}}{2\pi \cdot 1[m] \cdot 1,05 \left[\frac{W}{m \cdot K} \right]} = 433,65[K]$$

A partir de los resultados anteriores se corroboran los siguientes supuestos considerados:

1. La conductividad térmica se calculó para una temperatura de 670 K, lo que es consistente con el promedio de las temperaturas en la pared interna y externa de la celda.
2. El número de Grashof se determinó para una temperatura de 433 K, lo que es consistente con la temperatura del material refractario en su superficie.
3. Si se resuelve la ecuación de transferencia de calor por convección entre la superficie externa del material refractario y el aire, se tiene que:

$$\dot{Q}_5 = 2\pi \cdot (0,75[m]) \cdot (1[m]) \cdot 4,71 \left[\frac{W}{m^2 \cdot K} \right] \cdot (433,65[K] - 298[K]) = 3,01 \cdot 10^3 [W]$$

Que es consistente con el flujo de calor calculado anteriormente.

Posterior a esto, se procede a calcular las pérdidas de calor por radiación de la celda a partir de la Ecuación (77). En primer lugar, la emisividad del material refractario a la temperatura de operación de la celda se aproximó a la de la alúmina, que es el principal componente de este material [51]:

$$\varepsilon_{\text{refractario}}(673) = -0,357 \cdot \ln 673 + 2,829 = 0,50$$

Considerando que es el material refractario es la que transfiere calor por radiación se obtiene que:

$$\dot{Q}_6 = 5,67 \cdot 10^{-8} \left[\frac{W}{m^2 K^4} \right] \cdot 0,32 \cdot 2\pi \cdot 0,75[m] \cdot 1[m] \cdot (433,65^4 - 298^4)[K^4] = 3,7 \cdot 10^3 [W]$$

Cabe destacar que la temperatura en la superficie del material refractario fue calculada anteriormente. En último lugar, se calcula el calor asociado a los flujos de entrada y la salida de la mezcla binaria a la celda. Esto se hace usando la Ecuación (79) y el calor específico del eutéctico líquido, que se considera constante e igual a $72,43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Además, la temperatura de entrada se tomará igual a la temperatura de fusión del eutéctico, que se calculó anteriormente y es igual a $658,35 \text{ K}$. Con todo lo anterior:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_7 &= 8,27 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \cdot 72,43 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] \cdot 673[K] - 8,27 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \cdot 72,43 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] \cdot 658,35[K] \\ &= 8,78 \cdot 10^3 [W] \end{aligned}$$

Finalmente, la Ecuación (80) permite determinar si la celda se debe calentar o enfriar. Por convención, el signo negativo se usará para los flujos que contribuyen a calentar la celda mientras que el positivo será para los flujos que enfrían la celda. Con esto:

- \dot{Q}_3 y \dot{Q}_4 son flujos que calientan el reactor (entregan calor a la celda individual).
- \dot{Q}_5 , \dot{Q}_6 y \dot{Q}_7 son flujos que enfrían la celda (salen del sistema, transfiriendo calor con el entorno).

Así, finalmente, el balance de calor para una celda individual es:

$$\dot{Q}_t = 6,16 \cdot 10^3 [W]$$

El signo indica que es necesario entregar este flujo de calor al sistema para que esta opere a una temperatura constante e igual a 673 K .

8.17. Cálculo del matching de calor considerando que la celda opera a 723 K y dimensionamiento del intercambiador de calor

En primer lugar, se determina el flujo de calor que se podría aprovechar si es que se realiza un matching entre el flujo de salida de la celda, que opera a 450 °C , y el flujo de entrada, que se encuentra a una temperatura de $385,35 \text{ °C}$ (el cual es el que sale desde el decantador)(Ver Anexo 8.14), tomando una temperatura de acercamiento de 20 °C . Es decir, el flujo de eutéctico que sale del reactor disminuye su temperatura desde 450 °C hasta los $405,35 \text{ °C}$. Con esto, se determinó el flujo de calor transferido desde la corriente de salida de la celda:

$$Q_{aprovechable} = 8,23 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \cdot 72,43 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] \cdot (723 - 678,35)[\text{K}] = 2,66 \cdot 10^4 [\text{W}]$$

Por balance de energía, este flujo será el mismo que se entregaría a la corriente de eutéctico que está por ingresar al reactor de sales fundidas y que sale del decantador a 385,35 °C. Así, se estimó la temperatura que alcanza esta corriente:

$$T_{\text{entrada al reactor}} = \frac{2,66 \cdot 10^4 [\text{W}]}{8,27 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \cdot 72,43 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]} + 678,35[\text{K}] = 702,75[\text{K}] = 429,75[^\circ\text{C}]$$

Con esto, se recalculó el calor asociado a los flujos de entrada y la salida de la mezcla binaria a la celda, puesto que ahora la corriente de entrada a la celda ingresa a una temperatura mayor que si no se hiciese matching de calor:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_7 &= 8,27 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \cdot 72,43 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] \cdot 723[\text{K}] - 8,27 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \cdot 72,43 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] \cdot 702,75[\text{K}] \\ &= 1,21 \cdot 10^4 [\text{W}] \end{aligned}$$

Con esto, se recalculó el balance de calor en la celda individual de manera análoga a lo presentado en el Anexo 8.16:

$$Q_{t,\text{matching}} = 1,22 \cdot 10^3 [\text{W}]$$

Si no se realizase matching de calor el balance de calor en la celda individual para una temperatura de operación de 450 °C es:

$$\dot{Q}_t = 3,89 \cdot 10^4 [\text{W}]$$

Finalmente, el aprovechamiento de energía por hacer matching es de:

$$\text{aprovechamiento} = \frac{1,22 \cdot 10^3 [\text{W}]}{3,89 \cdot 10^4 [\text{W}]} \cdot 100 = 31,36\%$$

Posterior a esto, se procede a dimensionar el intercambiador de calor. En primer lugar, se calcularon los coeficientes de convección de cada uno de los flujos de eutéctico. Se asume que la convección es forzada y se ocupa la relación para flujos turbulentos para calcular los números de Nusselt. Para el flujo que ingresa al reactor (el que sale desde el decantador), el cual se encuentra a una temperatura de 385 °C, la velocidad de recirculación es:

$$v_{\text{electrolito, entrada}} = \frac{1.024 \left[\frac{\text{L}}{\text{h}} \right] \cdot \frac{1[\text{h}]}{3.600[\text{s}]} \cdot \frac{1[\text{m}^3]}{1.000[\text{L}]}}{\pi \cdot 0,035^2 [\text{m}^2]} = 7,39 \cdot 10^{-2} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

Cabe notar que corresponde a una velocidad de 0,74 cm s⁻¹, la cual es superior al mínimo de la velocidad de recirculación que debe tener el electrolito que es de 0,5 cm s⁻¹. Con esto:

$$Re_{\text{ingreso al reactor}} = \frac{7,39 \cdot 10^{-2} \left[\frac{m}{s} \right] \cdot 0,07[m]}{2,47 \cdot 10^{-6} \left[\frac{m^2}{s} \right]} = 2.094$$

De manera análoga:

$$v_{\text{electrolito,recirculado}} = \frac{1,020 \left[\frac{l}{h} \right] \cdot \frac{1[h]}{3.600[s]} \cdot \frac{1[m^3]}{1.000[l]}}{\pi \cdot 0,035^2[m^2]} = 7,36 \cdot 10^{-2} \left[\frac{m}{s} \right]$$

$$Re_{\text{salida del reactor}} = \frac{7,36 \cdot 10^{-2} \left[\frac{m}{s} \right] \cdot 0,07[m]}{1,80 \cdot 10^{-6} \left[\frac{m^2}{s} \right]} = 2.864$$

Con los números de Reynolds se procede a determinar el número de Prandtl para ambos flujos:

$$Pr_{\text{ingreso al reactor}} = \frac{72,4316 \left[\frac{J}{mol K} \right] \cdot 0,09 \cdot e^{\frac{2500}{658,35}} [cP] \cdot \frac{1 \left[\frac{kg}{m s} \right]}{10^3 [cP]} \cdot \frac{1}{0,05438} \left[\frac{mol}{kg} \right]}{6,90 \cdot 10^3 \left[\frac{W}{K m} \right]}$$

$$= 4,20 \cdot 10^{-5}$$

$$Pr_{\text{salida del reactor}} = \frac{72,4316 \left[\frac{J}{mol K} \right] \cdot 0,09 \cdot e^{\frac{2500}{723}} [cP] \cdot \frac{1 \left[\frac{kg}{m s} \right]}{10^3 [cP]} \cdot \frac{1}{0,05438} \left[\frac{mol}{kg} \right]}{6,90 \cdot 10^3 \left[\frac{W}{K m} \right]}$$

$$= 2,99 \cdot 10^{-5}$$

Posterior a esto, a partir de la Ecuación de Petukhov para tubos lisos en flujos turbulentos:

$$f = 0,79 (\ln Re - 1,64)^{-2} \quad (99)$$

donde:

- f : factor de fricción.
- Re : número de Reynolds.

Con esta ecuación se determinaron los factores de fricción para ambos flujos:

$$f_{\text{ingreso al reactor}} = 0,79 (\ln 2.094 - 1,64)^{-2} = 0,052$$

$$f_{\text{salida del reactor}} = 0,79 (\ln 2.864 - 1,64)^{-2} = 0,046$$

Finalmente, con los valores calculados se determinó el número de Nusselt para flujo turbulento a partir de la analogía de Chilton-Colburn:

$$Nu = 0,125fRePr^{1/3} \quad (100)$$

donde:

- Nu : número de Nusselt.
- f : factor de fricción.
- Re : número de Reynolds.
- Pr : número de Prandtl.

Reemplazando:

$$Nu_{\text{ingreso al reactor}} = 0,469$$

$$Nu_{\text{salida del reactor}} = 0,514$$

Y con los número de Nusselt se determinan los coeficientes de convección para el eutéctico que sale de la celda y el que ingresa a la misma:

$$h_{\text{ingreso al reactor}} = \frac{0,469 \cdot 6,90 \cdot 10^3 \left[\frac{W}{K m} \right]}{1,5 [m]} = 4,62 \cdot 10^4 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$$

$$h_{\text{salida del reactor}} = \frac{0,514 \cdot 6,90 \cdot 10^3 \left[\frac{W}{K m} \right]}{0,07 [m]} = 5,07 \cdot 10^4 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$$

Con los coeficientes de convección se determinó el área del intercambiador de calor a partir de la siguiente ecuación de diseño, que considera que ambos flujos circulan en contracorriente:

$$Q_{\text{aprovechable}} = FUA_{\text{intercambiador}} \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad (101)$$

donde:

- $Q_{\text{aprovechable}}$: flujo de calor transferido por matching, calculado anteriormente, en W.
- F : factor de eficiencia de la transferencia de calor del intercambiador.
- U : coeficiente global de transferencia de calor, en $W K^{-1} m^{-2}$.
- $A_{\text{intercambiador}}$: área del intercambiador, en m^2 .
- ΔT_1 : diferencia de temperatura entre el flujo que sale del reactor (entra al intercambiador) y el flujo que se circula hacia el reactor (sale del intercambiador), en K.
- ΔT_2 : diferencia de temperatura entre el flujo que va al decantador (sale del intercambiador) y el flujo que sale del decantador hacia el reactor (entra al intercambiador), en K.

Las cuatro temperaturas se determinaron anteriormente, por lo que se pueden calcular las diferencias de temperaturas:

$$\Delta T_1 = 723[K] - 702,75[K] = 20,25[K]$$

$$\Delta T_2 = 678,35[K] - 658,35[K] = 20[K]$$

Por otro lado, el coeficiente global de transferencia de calor se calcula a partir de la siguiente relación:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_{\text{ingresso al reactor}}} + \frac{1}{h_{\text{salida del reactor}}} + \frac{1}{h_{\text{intercambiador}}}} \quad (102)$$

Se escoge un intercambiador de tubo carcasa 2-4 dado que es el más usado en los estudios de transferencia de calor en reactores de sales fundidas [76]. El coeficiente de convección del intercambiador se encuentra reportado en bibliografía y vale $300 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ [76]. Los parámetros de diseño más relevantes para el intercambiador se presentan en la Tabla 29 [76].

Tabla 29. Parámetros de diseño para un intercambiador de tubo carcasa usado en reactores de sales fundidas [76].

Parámetro	Valor	Unidad
Esesor de los tubos	0,8	mm
Diámetro externo de los tubos	20	mm

Con esto:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{4,62 \cdot 10^4 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]} + \frac{1}{5,07 \cdot 10^4 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]} + \frac{1}{300 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]}} = 296,32 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$$

Posterior a esto se realiza una corrección por eficiencia de transferencia de calor. Para esto se utiliza un método gráfico que a partir de coordenadas que dependen de las temperaturas de entrada y de salida de los flujos permiten calcular este factor de corrección (ver Figura 41).

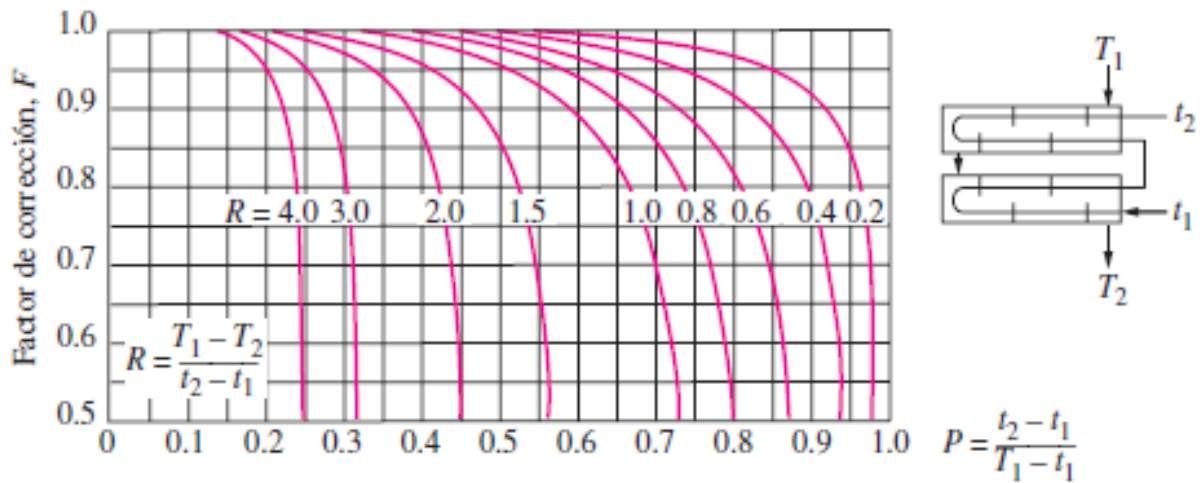


Figura 41. Gráfico para determinar factor de corrección para intercambiadores tubo carcasa tipo 2-4 [25].

El factor R es:

$$R = \frac{723[K] - 678,35[K]}{702,75[K] - 658,35[K]} = 1,00$$

Y el factor P:

$$P = \frac{702,75[K] - 658,35[K]}{723[K] - 658,35[K]} = 0,69$$

Gráficamente se determina el factor de corrección a partir de la Figura 42, obteniendo un valor aproximado de 0,6

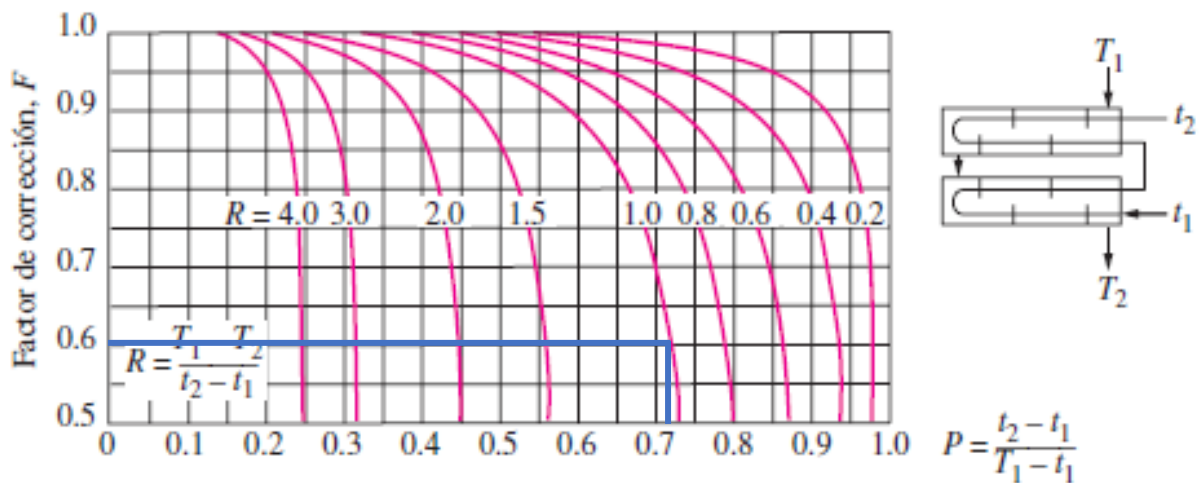


Figura 42. Estimación gráfica de F.

Finalmente:

$$A_{intercambiador} = \frac{1}{0,6} \cdot \frac{2,66 \cdot 10^4 [W]}{296,32 \left[\frac{W}{m^2 K} \right] \cdot \frac{20,25[K] - 20[K]}{\ln \frac{20,25[K]}{20[K]}}} = 7,44 [m^2]$$

8.18. Condiciones de operación simuladas que minimizan el flujo de calor en la celda

Tabla 30. Condiciones de operación simuladas que minimizan el flujo de calor

Flujo de calor neto / W	Temperatura de operación / °C	Corriente de operación / A	Potencial de celda / V
1,86	400,06	6.400	16,09
-0,31	400,78	6.500	16,25
-0,11	401,51	6.600	16,4
2,54	402,25	6.700	16,55
0,82	402,99	6.800	16,7
1,73	403,74	6.900	16,84
-1,61	404,49	7.000	16,99
-2,17	405,25	7.100	17,13
0,15	406,02	7.200	17,27
-1,58	406,79	7.300	17,41
-0,26	407,57	7.400	17,55
-2,88	408,35	7.500	17,69
-2,29	409,14	7.600	17,83
1,58	409,94	7.700	17,96
1,73	410,74	7.800	18,09
-1,80	411,54	7.900	18,22
-1,83	412,35	8.000	18,35
1,75	413,17	8.100	18,48
1,83	413,99	8.200	18,61
-1,53	414,81	8.300	18,73
-1,09	415,64	8.400	18,85
3,27	416,48	8.500	18,97
-2,90	417,31	8.600	19,09

2,23	418,16	8.700	19,21
-3,08	419	8.800	19,33
3,08	419,86	8.900	19,44
-1,12	420,71	9.000	19,56
-1,00	421,57	9.100	19,67
3,51	422,44	9.200	19,78
-2,25	423,3	9.300	19,88
-3,50	424,17	9.400	19,99
-0,15	425,05	9.500	20,1
0,45	425,93	9.600	20,2
-1,68	426,81	9.700	20,3
1,00	427,7	9.800	20,4
1,06	428,59	9.900	20,5
-1,47	429,48	10.000	20,6

8.19. Estimación de los costos de operación para las condiciones de operación escogidas

Primero que todo se realizó una corrección para el número de celdas que se necesitan para alcanzar la producción dado que una planta de procesos opera 342 de los 365 días de año [59], por lo que para alcanzar la producción anual esperada por SQM Salar S.A. se necesita un mayor número de celdas. Con esto:

$$N_{celdas} = 1.097 \cdot \frac{365}{342} = 1.171 \text{ [celdas]}$$

Cabe destacar que el número de celdas se obtiene según la Ecuación (21), tomando el flujo anual de litio metálico esperado y la producción de una celda individual:

$$N_c = \frac{14.700.000.000 \left[\frac{g}{año} \right] \cdot \frac{1}{365 \cdot 24} \left[\frac{año}{h} \right]}{220,58 \left[\frac{mol}{h} \right] \cdot 6,94 \left[\frac{g}{mol} \right]} = 1.096,85$$

Que se aproximó a 1.097 celdas.

Luego se determinan los costos asociados al consumo eléctrico de la celda. Para esto se calcula la potencia eléctrica para una celda individual a partir de la corriente de operación y el voltaje aplicado. Así, se tiene que:

$$Potencia\ eléctrica_{celda\ individual} = 6.600 \text{ [A]} \cdot 16,40 \text{ [V]} = 108.240 \text{ [W]}$$

Posterior a esto, con la Ecuación (81) se calcula la potencia eléctrica de toda la planta:

$$P_t = 108.240 [W] \cdot 1.171 = 126.749.040[W]$$

Para expresar el resultado anterior en kWh año⁻¹ se realiza el siguiente cálculo:

$$P_t = 126.749.040[W] \cdot \frac{(24 \cdot 365) \left[\frac{h}{año} \right]}{1.000 \left[\frac{W}{kW} \right]} = 1.110.321.590 \left[\frac{kWh}{año} \right]$$

Por último, con el costo de la electricidad se tiene que:

$$\text{Costo electricidad} = 1.110.321.590 \left[\frac{kWh}{año} \right] \cdot \frac{342}{365} \cdot 0,1572 \left[\frac{USD}{kWh} \right] = 1,64 \cdot 10^8 \left[\frac{USD}{año} \right]$$

Cabe destacar que se agrega un factor de corrección por los días efectivos de operación. En segundo lugar, se calculan los costos para calentar el LiCl que ingresa al decantador desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de cambio de fase del eutéctico. Este valor se determinó a partir de la Ecuación (60). Para una corriente de 6.600 A la cantidad de moles de cloruro de litio que se deben agregar a una celda individual es de 220,45 mol h⁻¹. Con esto:

$$\dot{Q}_1 = \frac{220,45 [mol]}{3.600 [s]} \cdot \left(69,77 \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \cdot (658,35 - 298) [K] \right) = 1,54 \cdot 10^3 [W]$$

Luego se calcula el precio del gas natural en USD kWh⁻¹:

$$\begin{aligned} \text{Precio gas natural} &= 6.998 \left[\frac{USD}{MM BTU} \right] \cdot \frac{1}{1,055 \cdot 10^9} \left[\frac{MM BTU}{J} \right] \cdot \frac{1}{2,78 \cdot 10^{-7}} \left[\frac{J}{kWh} \right] \\ &= 23,86 \left[\frac{USD}{kWh} \right] \end{aligned}$$

Expresando el flujo de calor en kWh año⁻¹ y multiplicando por el precio del gas natural y el número de celdas se tiene que:

$$\begin{aligned} \text{Costo gas natural} &= 1,54 \cdot 10^3 [W] \cdot \frac{(24 \cdot 365) \left[\frac{h}{año} \right]}{1.000 \left[\frac{W}{kW} \right]} \cdot 23,86 \left[\frac{USD}{kWh} \right] \cdot 1.171 \\ &= 3,77 \cdot 10^8 \left[\frac{USD}{año} \right] \end{aligned}$$

Por otro lado, los costos de transporte del LiCl que se debe reponer a la celda se estiman a partir del precio por transporte y la cantidad de cloruro de litio que debe movilizar. Dado que se producen 14.700 t año⁻¹, se calcula la cantidad de LiCl que se debe transportar:

$$\text{LiCl transportado} = 14.700 \left[\frac{t}{año} \right] \cdot \frac{42,44}{6,94} \left[\frac{\frac{g}{PM}}{\frac{g}{PM}} \right] = 89.894 \left[\frac{t}{año} \right]$$

A partir de las conversiones presentadas en el Anexo 8.1, se expresa el resultado anterior en términos de carbonato de litio. Así:

$$\begin{aligned} \text{Costo LiCl transportado} &= 89.894 \left[\frac{t}{\text{año}} \right] \cdot 0,871 \left[\frac{t_{Li_2CO_3,eq}}{t} \right] \cdot 200 \left[\frac{USD}{t_{Li_2CO_3,eq}} \right] \\ &= 1,57 \cdot 10^7 \left[\frac{USD}{\text{año}} \right] \end{aligned}$$

Luego de esto se calculan los costos por transporte de argón. Considerando las dimensiones de una celda se puede aproximar el volumen del equipo ocupado por argón. Así, puesto que el diámetro interno de una celda individual es de 34 cm (ver Figura 10) se tiene que:

$$\text{Volumen}_{\text{argón}} = \pi \cdot (0,17[m])^2 \cdot (0,56[m]) \cdot 1.000 \left[\frac{L}{m^3} \right] = 50,84[l]$$

Multiplicando por el número de celdas:

$$\text{Volumen}_{\text{argón},\text{total}} = 50,84 [l] \cdot 1.171 = 59.534 [l]$$

Dado que una unidad comercializable de este gas tiene un volumen de 56 litros:

$$\text{unidades}_{\text{argón}} = \frac{59.534 [l]}{56 [l]} = 1.063,1 = 1.064[\text{unidades}]$$

Como se compran de manera semestral, se tiene que el total de unidades son 2.128. Finalmente, con el precio de una unidad se determinó el gasto asociado:

$$\text{Costo compra argón} = \frac{851.000 \left[\frac{CLP}{\text{unidad}} \right]}{667,78 \left[\frac{CLP}{USD} \right]} \cdot 2.128 \left[\frac{\text{unidad}}{\text{año}} \right] = 2,71 \cdot 10^6 \left[\frac{USD}{\text{año}} \right]$$

El costo por sueldos es directo y tiene un valor de 500.000 USD año⁻¹. Por último, se estimaron los costos por mantención y reparación de equipos. Para esto se pondera el capital de trabajo por un factor de 0,11. Así:

$$\text{Costo mantención e instalación} = 0,11 \cdot 8,53 \cdot 10^7 \left[\frac{USD}{\text{año}} \right] = 9,38 \cdot 10^6 \left[\frac{USD}{\text{año}} \right]$$

Finalmente, sumando los valores anteriores:

$$\begin{aligned} OPEX &= 1,64 \cdot 10^8 \left[\frac{USD}{\text{año}} \right] + 3,77 \cdot 10^8 \left[\frac{USD}{\text{año}} \right] + 1,57 \cdot 10^7 \left[\frac{USD}{\text{año}} \right] + 2,71 \cdot 10^6 \left[\frac{USD}{\text{año}} \right] + 9,38 \\ &\quad \cdot 10^6 \left[\frac{USD}{\text{año}} \right] + 5,00 \cdot 10^5 \left[\frac{USD}{\text{año}} \right] = 5,69 \cdot 10^8 \left[\frac{USD}{\text{año}} \right] \end{aligned}$$

8.20. Estimación de los costos de capital para las condiciones de operación escogidas

En primer lugar, se calcula el costo asociado a la instalación y construcción de las celdas. El costo para una celda unitaria es:

$$\begin{aligned} \text{Costo instalación y construcción} &= 1.171 [\text{celdas}] \cdot 1,3 \cdot 10^7 \left[\frac{\text{CLP}}{\text{celdas}} \right] \cdot \frac{1}{667,78} \left[\frac{\text{USD}}{\text{CLP}} \right] \\ &= 2,28 \cdot 10^7 [\text{USD}] \end{aligned}$$

Posterior a esto se determina el capital de trabajo asumiendo que estos representan un 15% de los costos de operación anual. Con esto:

$$\text{Capital de trabajo} = 0,15 \cdot 5,69 \cdot 10^8 [\text{USD}] = 8,53 \cdot 10^7 [\text{USD}]$$

Finalmente:

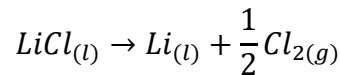
$$\text{CAPEX} = 2,28 \cdot 10^7 [\text{US\$}] + 8,53 \cdot 10^7 [\text{US\$}] = 1,08 \cdot 10^8 [\text{US\$}]$$

8.21. Estimación de la producción de dióxido de carbono a partir del reactor de producción de cloruro de litio

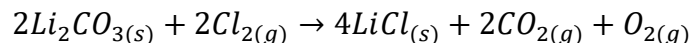
Considerando que la electrólisis de sales fundidas produce $14.700 \text{ t año}^{-1}$ de litio metálico, se calcula la cantidad de moles que se producen anualmente:

$$\text{moles de litio} = 14.700 \left[\frac{\text{t}}{\text{año}} \right] \cdot \frac{10^6}{1} \left[\frac{\text{g}}{\text{t}} \right] \cdot \frac{1}{6,94} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right] = 2,12 \cdot 10^9 \left[\frac{\text{mol}}{\text{año}} \right]$$

Según la estequiometría de la reacción de formación de litio metálico:



Se generan la mitad de las moles de cloro gaseoso. Por otro lado, a partir de la reacción de formación de cloruro de litio a partir de este gas:



Dado que la estequiometría entre el cloro y el dióxido de carbono es de 1:1, se tiene que:

$$\text{moles de dióxido de carbono} = 2,12 \cdot 10^9 \left[\frac{\text{mol}}{\text{año}} \right] \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{1}{2} = 1,06 \cdot 10^9 \left[\frac{\text{mol}}{\text{año}} \right]$$

$$\text{masa de dióxido de carbono} = 1,06 \cdot 10^9 \left[\frac{\text{mol}}{\text{año}} \right] \cdot \frac{44}{1} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot \frac{1}{10^6} \left[\frac{\text{t}}{\text{g}} \right] = 46.640 \left[\frac{\text{t}}{\text{año}} \right]$$

Dado que la producción total de CO_2 de SQM es de $597.968 \text{ t año}^{-1}$ se tiene que:

$$\text{Porcentaje de } \text{CO}_2 = \frac{46.640 \left[\frac{\text{t}}{\text{año}} \right] \cdot 100}{597.968 \left[\frac{\text{t}}{\text{año}} \right]} = 7,80\%$$