



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

ESTUDIO Y EVALUACIÓN DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA
RECUPERACIÓN DE LITIO DESDE SALMUERAS DEL SALAR DE ATACAMA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

JAVIER ANDRÉS ANUSCH DIETZ

PROFESOR GUÍA:

JOSÉ TOMÁS VARGAS VALERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

MELANIE ALEJANDRA COLET LAGRILLE

GABRIEL EDUARDO MERUANE NARANJO

SANTIAGO DE CHILE

2021

ESTUDIO Y EVALUACIÓN DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA RECUPERACIÓN DE LITIO DESDE SALMUERAS DEL SALAR DE ATACAMA

El cambio climático en conjunto con la creciente demanda de energía a nivel mundial, han llevado a la búsqueda de nuevas fuentes de energía capaces de abastecer al mercado sin ocasionar un elevado impacto ambiental. Una alternativa que se ha desarrollado intensamente las últimas décadas corresponde a la industria del litio debido a las excelentes propiedades del metal y sus múltiples aplicaciones, principalmente en las baterías de ion litio.

En este contexto, es que constantemente se buscan mejoras a los procesos de producción del litio, principalmente enfocados en aquellos que utilizan los minerales y las salmueras como fuente del metal. La Sociedad Química y Minera de Chile (SQM) corresponde a una de las empresas que se encarga de la explotación de este recurso en el país utilizando las salmueras naturales del salar de Atacama.

La metodología utilizada para la extracción y concentración de litio es conocida como evaporación con pozas solares, en la cual la salmuera extraída desde el salar pasa por una serie de piscinas en las que precipitan las sales de manera fraccionada de acuerdo con su solubilidad. No obstante, este proceso presenta una baja recuperación, grandes tiempos de residencia, elevada generación de residuos y un alto consumo hídrico.

Debido a lo anterior, es que el objetivo de esta memoria de título realizada con el apoyo de SQM es estudiar, diseñar y evaluar técnica y económicamente, la aplicación de métodos electroquímicos que reemplacen a las pozas de evaporación solar para la recuperación de litio desde las salmueras del salar de Atacama.

Para llevar a cabo lo descrito, se consultaron numerosas fuentes bibliográficas de las tecnologías electroquímicas en etapa de laboratorio, para en base a ellas, escalar los procesos a nivel industrial considerando una planta que permita la producción posterior de 8.700 toneladas de carbonato de litio. De esta manera se determinaron las dimensiones, condiciones de operación, CAPEX, OPEX y VAN para las alternativas propuestas.

Los resultados muestran que los procesos diseñados a partir de las tecnologías electroquímicas de los sistemas de batería de captura de sal y de intercambio selectivo son técnicamente factibles al cumplir con los niveles de concentración requeridos, presentando un nivel de impurezas en comparación al proceso de pozas de evaporación 2 y 4 veces mayor para el sodio, 10 y 138 veces menor para el magnesio y 434 y 253 veces menor de potasio para el proceso diseñado a partir del sistema de captura de sal y de intercambio selectivo respectivamente.

En cuanto al CAPEX y OPEX de las tecnologías técnicamente factibles estos son de 70.912.000 [USD] y de 1.774 [USD/tonLCE] para el sistema de captura de sal y de 23.438.000 [USD] y 1.105 [USD/tonLCE] para el de intercambio selectivo sin membrana respecto el caso de estudio principal que considera una estabilidad de electodos de 400 ciclos. Además, estos casos presentan un VAN positivo de 124.375.000 y 182.681.000 [USD] respectivamente.

Dedicatoria

A mi familia, amigos y mi polola, por su apoyo
y amor incondicional.

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a mi familia, específicamente a mi mamá, papá, hermano y abuelos, por su apoyo a lo largo de todos estos años, no solo de estudio, sino que de crecimiento y realización personal.

Agradecer también a mis amigos, por sus consejos y ayuda en momentos difíciles, además de su presencia y compañía durante mi vida.

Gracias al profesor Tomás, por su guía durante este proceso, con una disposición y voluntad inmejorable, a la profesora Melanie, por el apoyo en el transcurso de estos meses y a Pablo por su constante retroalimentación y sugerencias a lo largo del desarrollo de la memoria.

Finalmente, quiero agradecer también a mi polola Pía por estar de manera incondicional, ser un soporte emocional y ayudarme a atravesar las dificultades que he vivido, sobre todo en estos momentos de pandemia.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Introducción	1
2. Antecedentes SQM.....	4
2.1. Antecedentes Generales.....	4
2.2. Proceso Actual de Litio.....	5
2.2.1 Extracción de Litio	5
2.2.2 Producción Carbonato de Litio.....	6
2.2.3 Producción Hidróxido de Litio.....	7
2.2.4 Problemática.....	8
3. Marco Teórico	12
3.1. Fundamentos de Solubilidad y Cristalización	12
3.2. Fundamentos de Extracción por Solventes	13
3.3. Fundamentos de Adsorción	14
3.4. Fundamentos de Tecnología de Membranas	16
3.4.1 Electrodiálisis	16
3.4.2 Nanofiltración.....	17
3.5. Fundamentos Electroquímicos.....	17
3.5.1 Reacciones de Óxido – Reducción.....	17
3.5.2 Celda Galvánica o Voltaica.....	19
3.5.3 Celda electrolítica.....	19
3.5.4 Conceptos Básicos de la Electroquímica.....	20
3.5.5 Leyes de Faraday de la Electrólisis	21
3.5.6 Cinética Electroquímica	22
3.6. Baterías de Ion Litio	25
3.6.1 Conceptos Básicos de una Batería de Ion Litio.....	27
3.6.2 Materiales Catódicos y Anódicos en Baterías de Ion Litio	27
3.7. Conceptos Básicos de Sistemas de Recuperación, Concentración y/o Purificación	30
4. Alternativas para la Extracción de Litio.....	32
4.1. Extracción por Solventes	32
4.2. Adsorción.....	33

4.3.	Tecnologías de Membrana.....	34
4.3.1	Electrodiálisis	34
4.3.2	Nanofiltración.....	35
4.4.	Métodos Electroquímicos	37
4.4.1	Sistema de Batería de Captura de Sal.....	37
4.4.2	Sistema de Batería de Intercambio Selectivo	38
4.4.3	Sistema de Batería de Silla Mecedora.....	41
5.	Objetivos	43
5.1.1	Objetivo General	43
5.1.2	Objetivos Específicos	43
6.	Resultados	44
6.1.	Requerimientos SQM	44
6.2.	Selección Bibliográfica y Aplicación al Proceso SQM.....	45
6.2.1	Análisis de Alternativas.....	45
6.2.2	Selección de Alternativas	46
6.2.3	Descripción de Alternativas Seleccionadas.....	48
6.3.	Sistema de Batería de Captura de Sal	51
6.3.1	Proceso Propuesto	51
6.3.2	Dimensionamiento de Equipos.....	53
6.3.3	Diagramas de Flujo	56
6.3.4	Gasto en Capital	57
6.3.5	Gasto Operacional	59
6.4.	Sistema de Batería de Intercambio Selectivo sin Membrana.....	61
6.4.1	Proceso Propuesto	61
6.4.2	Dimensionamiento de Equipos.....	62
6.4.3	Diagramas de Flujo	63
6.4.4	Gasto en Capital	64
6.4.5	Gasto Operacional	66
6.5.	Sistema de Batería de Intercambio Selectivo con Membrana	67
6.5.1	Proceso Propuesto	67
6.5.2	Dimensionamiento de Equipos.....	69
6.5.3	Diagramas de Flujo	70

6.5.4	Gasto en Capital	71
6.5.5	Gasto Operacional	73
6.6.	Sistema de Batería de Silla Mecedora	75
6.6.1	Proceso Propuesto	75
6.6.2	Dimensionamiento de Equipos.....	77
6.6.3	Diagramas de Flujo	78
6.6.4	Gasto en Capital	79
6.6.5	Gasto Operacional	81
6.7.	Sistema de Batería de Captura de Sal Caso Específico	82
6.7.1	Proceso Propuesto	82
6.7.2	Dimensionamiento de Equipos.....	84
6.7.3	Diagramas de Flujo	85
6.7.4	Gasto en Capital	87
6.7.5	Gasto Operacional	89
6.8.	Viabilidad Económica de los Procesos Propuestos	90
7.	Discusiones.....	97
7.1.	Discusiones Generales	97
7.2.	Comparación de Alternativas Propuestas	99
7.3.	Comparación de Alternativas Propuestas con Proceso Actual	104
7.4.	Comparación de Alternativas Propuestas con otros Procesos Emergentes	106
8.	Conclusiones y Recomendaciones	109
9.	Bibliografía.....	112
10.	Anexos.....	121
10.1.	Anexo 1: Coeficientes de selectividad alimentación de extracción por solventes...	121
10.2.	Anexo 2: Coeficientes de selectividad alimentación de adsorción.....	121
10.3.	Anexo 3: Coeficientes de selectividad alimentación de electrodiálisis	122
10.4.	Anexo 4: Coeficientes de selectividad alimentación de nanofiltración	122
10.5.	Anexo 5: Coeficientes de selectividad en alimentación captura de sal	122
10.6.	Anexo 6: Coeficientes de selectividad en alimentación intercambio selectivo	123
10.7.	Anexo 7: Coeficientes de selectividad en alimentación silla mecedora	123
10.8.	Anexo 8: Parámetros de diseño utilizados en las celdas electroquímicas	124

10.9. Anexo 9: Densidad de corriente proceso de captura de sal, caso general.....	124
10.10. Anexo 10: Memoria de cálculo proceso de captura de sal, caso general.....	125
10.11. Anexo 11: Dimensiones planta electrodos sistema de captura de sal, caso general	127
10.12. Anexo 12: Cálculo CAPEX y OPEX sistema de captura de sal, caso general	127
10.13. Anexo 13: OPEX para los procesos sin planta de fabricación de electrodos	138
10.14. Anexo 14: Coeficientes de selectividad sistema de captura de sal, caso específico	139
10.15. Anexo 15: Concentraciones salmuera en estudio de batería de captura de sal.....	141
10.16. Anexo 16: Concentraciones salmueras estudios batería de intercambio selectivo..	141
10.17. Anexo 17: Concentraciones salmuera en estudio de batería de silla mecedora.....	141
10.18. Anexo 18: VAN sistema captura de sal, caso general, sin planta de electrodos.....	141

Índice de Tablas

Tabla 1.1: Propiedades del litio [2]	1
Tabla 1.2: Fuentes de litio, depósitos y distribución [4].	2
Tabla 2.1: Composición típica del Salar de Atacama [1].	5
Tabla 2.2: Composición salmuera concentrada del Salar de Atacama [8].	6
Tabla 3.1: Propiedades de materiales catódicos en baterías de ion litio [39].	29
Tabla 3.2: Propiedades de materiales anódicos en baterías de ion litio [39].	30
Tabla 4.1: Sistemas de extracción por solvente para la extracción de litio.	32
Tabla 4.2: Estudios de extracción por solvente para la extracción de litio.	33
Tabla 4.3: Estudios de adsorción para la extracción de litio.	34
Tabla 4.4: Principales membranas utilizadas en electrodiálisis.	35
Tabla 4.5: Estudios de electrodiálisis para la extracción de litio.	35
Tabla 4.6: Membranas utilizadas en nanofiltración para la separación de litio.	36
Tabla 4.7: Estudios de nanofiltración para la extracción de litio.	36
Tabla 4.8: Estudios de baterías de captura de sal.	37
Tabla 4.9: Estudios de baterías de intercambio selectivo.	40
Tabla 4.10: Estudios de baterías de silla mecedora.	42
Tabla 6.1: Composición deseada a la salida de las pozas de evaporación solar.	44
Tabla 6.2: Composición de la salmuera extraída de las pozas del Salar de Atacama.	44
Tabla 6.3: Composición de la salmuera egresada de las pozas de evaporación solar.	45
Tabla 6.4: Flujos de estudio de métodos electroquímicos.	45
Tabla 6.5: Datos necesarios para el diseño y dimensionamiento del proceso.	46
Tabla 6.6: Matriz de selección en estudios de baterías de captura de sal.	46
Tabla 6.7: Matriz de selección en estudios de baterías intercambio selectivo.	47
Tabla 6.8: Matriz de selección en estudios de baterías silla mecedora.	48
Tabla 6.9: Concentraciones en estado estacionario en el sistema de captura de sal.	53
Tabla 6.10: Principales resultados del sistema de captura de sal.	54
Tabla 6.11: Dimensiones de la planta de fabricación de electrodos, sistema captura de sal.	56
Tabla 6.12: Costos equipos principales del sistema de captura de sal.	57
Tabla 6.13: Costos directos e indirectos del sistema de captura de sal.	58

Tabla 6.14: Costos de inversión de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal.....	58
Tabla 6.15: Costos materias primas del sistema de captura de sal.	59
Tabla 6.16: Costos operacionales del sistema de captura de sal.	59
Tabla 6.17: Costos operacionales de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal.....	60
Tabla 6.18: Concentraciones en estado estacionario en el sistema de captura de intercambio selectivo sin membrana.	61
Tabla 6.19: Principales resultados del sistema de intercambio selectivo sin membrana.	62
Tabla 6.20: Dimensiones de la planta de fabricación de electrodos, sistema de intercambio selectivo sin membrana.	62
Tabla 6.21: Costos equipos principales del sistema de captura de intercambio selectivo sin membrana.	64
Tabla 6.22: Costos directos e indirectos del sistema de intercambio selectivo sin membrana.	65
Tabla 6.23: Costos de inversión de la planta de fabricación de electrodos, sistema de intercambio selectivo sin membrana.	65
Tabla 6.24: Costos materias primas del sistema de intercambio selectivo sin membrana.	66
Tabla 6.25: Costos operacionales del sistema de intercambio selectivo sin membrana.....	66
Tabla 6.26: Costos operacionales de la planta de fabricación de electrodos, sistema de intercambio selectivo sin membrana.	67
Tabla 6.27: Concentraciones en estado estacionario en el sistema de captura de intercambio selectivo con membrana.	68
Tabla 6.28: Principales resultados del sistema de intercambio selectivo con membrana.	69
Tabla 6.29: Dimensiones de la planta de fabricación de electrodos, sistema de intercambio selectivo con membrana.	70
Tabla 6.30: Costos equipos principales del sistema de intercambio selectivo con membrana.	71
Tabla 6.31: Costos directos e indirectos del sistema de intercambio selectivo con membrana.	72
Tabla 6.32: Costos de inversión de la planta de fabricación de electrodos, sistema de intercambio selectivo con membrana.	72
Tabla 6.33: Costos materias primas del sistema de intercambio selectivo con membrana.	73
Tabla 6.34: Costos operacionales del sistema de intercambio selectivo con membrana.	73

Tabla 6.35: Costos operacionales de la planta de fabricación de electrodos, sistema de intercambio selectivo con membrana.	74
Tabla 6.36: Concentraciones en estado estacionario en el sistema de silla mecedora.	76
Tabla 6.37: Principales resultados del sistema de silla mecedora.	77
Tabla 6.38: Dimensiones de la planta de fabricación de electrodos, sistema de silla mecedora....	78
Tabla 6.39: Costos equipos principales del sistema de captura de silla mecedora.....	79
Tabla 6.40: Costos directos e indirectos del sistema de captura de silla mecedora.	80
Tabla 6.41: Costos de inversión de la planta de fabricación de electrodos, sistema de silla mecedora.....	80
Tabla 6.42: Costos materias primas del sistema de silla mecedora.....	81
Tabla 6.43: Costos operacionales del sistema de silla mecedora.	81
Tabla 6.44: Costos operacionales de la planta de fabricación de electrodos, sistema de silla mecedora.....	82
Tabla 6.45: Concentraciones en estado estacionario en el sistema de captura de sal, caso específico.....	83
Tabla 6.46: Principales resultados del sistema de captura de sal, caso específico.....	84
Tabla 6.47: Dimensiones de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal, caso específico.....	84
Tabla 6.48: Costos equipos principales del sistema de captura de sal, caso específico.	87
Tabla 6.49: Costos directos e indirectos del sistema de captura de sal, caso específico.....	88
Tabla 6.50: Costos de inversión de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal, caso específico.	88
Tabla 6.51: Costos materias primas del sistema captura de sal, caso específico.	89
Tabla 6.52: Costos operacionales del sistema de captura de sal, caso específico.....	89
Tabla 6.53: Costos operacionales de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal, caso específico.	90
Tabla 6.54: VAN de los procesos propuestos sin planta de electrodos.....	96
Tabla 6.55: VAN de los procesos propuestos con planta de electrodos.....	96
Tabla 10.1: Razones másicas en alimentación en estudios de extracción por solvente.	121
Tabla 10.2: Razones másicas en alimentación en estudios de adsorción.	121
Tabla 10.3: Razones másicas en alimentación en estudios de electrodiálisis.	122

Tabla 10.4: Razones másicas en alimentación en estudios de nanofiltración.	122
Tabla 10.5: Razones másicas en alimentación en estudios de baterías de captura de sal.	123
Tabla 10.6: Razones másicas en alimentación en estudios de baterías de intercambio selectivo.	123
Tabla 10.7: Razones másicas en alimentación en estudios de baterías de silla mecedora.	124
Tabla 10.8: Parámetros de diseño para celdas electroquímicas [90].	124
Tabla 10.9: Parámetros variables para el dimensionamiento de los procesos propuestos.	126
Tabla 10.10: Dimensiones de la planta de fabricación de electrodos, literatura y sistema de captura de sal, caso general.	127
Tabla 10.11: Ponderación y costos de inversión del sistema de batería de captura de sal, caso general.	130
Tabla 10.12: Ponderaciones y costos operacionales del sistema de captura de sal, caso general.	132
Tabla 10.13: Ponderaciones y costos de inversión de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal.	135
Tabla 10.14: Ponderaciones y costos operacionales de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal, caso general.	136
Tabla 10.15: Ponderaciones del CAPEX para los sistemas estudiados.	137
Tabla 10.16: Ponderaciones del OPEX para los sistemas estudiados.	137
Tabla 10.17: Costos de materias primas necesarias para los cálculos de los procesos propuestos.	138
Tabla 10.18: Costos operacionales de los procesos propuestos, sin planta de electrodos.	139
Tabla 10.19: Concentraciones utilizadas en estudio de coeficientes de selectividad.	139
Tabla 10.20: Coeficientes de selectividad en estudio de concentraciones [41].	140
Tabla 10.21: Composición de la salmuera del estudio [41].	141
Tabla 10.22: Composición de la salmuera de los estudios [84],[85].	141
Tabla 10.23: Composición de la salmuera del estudio [88].	141

Índice de Figuras

Figura 1.1: Demanda agregada de litio hacia 2030 [4].	3
Figura 1.2: Reservas y recursos mundiales de Litio [5].	3
Figura 2.1: Producción mina de litio por empresa [4].	5
Figura 2.2: Flujo secuencial de la salmuera. Elaboración propia en base a [1].	6
Figura 2.3: Esquema general del proceso productivo de SQM [9].	8
Figura 2.4: Esquema simplificado de recuperación del proceso de SQM y RLL [11].	8
Figura 2.5: Volumen de acopio de SQM en 2018 y 2019. Elaboración propia en base a [12].	9
Figura 2.6: Estimación de agua evaporada anual. Elaboración propia en base a [13] y [14].	10
Figura 2.7: Extracción fresca, neta y reinyección de salmueras por SQM [20].	11
Figura 2.8: Extracción de salmuera fresca y reinyección por SQM [20].	11
Figura 3.1: Solubilidad en función de la temperatura. Elaboración propia en base a [23].	12
Figura 3.2: Esquema de un equipo de mezclado y decantación para SX [26].	14
Figura 3.3: Esquema de adsorción. Elaboración propia.	14
Figura 3.4: Isotermas típicas de adsorción. Elaboración propia en base a [27].	15
Figura 3.5: Diagrama de migración de iones en un compartimento de una celda [30].	16
Figura 3.6: Diagrama del proceso de nanofiltración [32].	17
Figura 3.7: Escala de potenciales. Elaboración propia.	18
Figura 3.8: Esquema de una celda galvánica [34].	19
Figura 3.9: Esquema de una celda electrolítica [35].	20
Figura 3.10: Mecanismo de una reacción electroquímica. Elaboración propia en base a [33].	23
Figura 3.11: Esquema general de una batería de ion litio [38].	25
Figura 3.12: Escala de potenciales para batería de ion litio con cátodo de LiCoO_2 .	26
Figura 3.13: Energía específica y densidad de energía de diferentes baterías [39].	28
Figura 4.1: Montaje de un sistema de batería de captura de sal [78].	37
Figura 4.2: Montaje de un sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana [84].	39
Figura 4.3: Montaje de un sistema de batería de intercambio selectivo con membrana [85].	40
Figura 4.4: Montaje de un sistema de silla mecedora [87].	41
Figura 6.1: Esquema de la situación de estudio general.	44
Figura 6.2: Esquema de la situación de estudio específica.	45
Figura 6.3: Escala de potenciales de la batería de captura de sal.	49

Figura 6.4: Escala de potenciales de la batería de intercambio selectivo sin membrana.	50
Figura 6.5: Escala de potenciales de la batería de intercambio selectivo.	51
Figura 6.6: Modelo sistema de batería de captura de sal.	52
Figura 6.7: Sistema de alimentación en batería de captura de sal.	53
Figura 6.8: Flujo de solución recuperadora en sistema de captura de sal.	54
Figura 6.9: Esquema de una planta de fabricación de electrodos [91].	55
Figura 6.10: Diagrama de flujo del sistema de captura de sal.	57
Figura 6.11: Diagrama de flujo del sistema de intercambio selectivo sin membrana.	64
Figura 6.12: Sistema de alimentación en batería de intercambio selectivo con membrana.	69
Figura 6.13: Diagrama de flujo del sistema de intercambio selectivo con membrana.	71
Figura 6.14: Modelo sistema de batería de silla mecedora.	75
Figura 6.15: Sistema de alimentación en batería de silla mecedora.	76
Figura 6.16: Diagrama de flujo del sistema de silla mecedora.	79
Figura 6.17: Modelo sistema de batería de captura de sal, caso específico.	83
Figura 6.18: Diagrama de flujo del sistema de captura de sal, caso específico, opción 1.	86
Figura 6.19: Diagrama de flujo del sistema de captura de sal, caso específico, opción 2.	87
Figura 6.20: Margen bruto para sistema de batería de captura de sal, caso general.	91
Figura 6.21: Margen bruto para sistema de batería de intercambio selectivo, sin membrana.	91
Figura 6.22: Margen bruto para sistema de batería de intercambio selectivo, con membrana.	92
Figura 6.23: Margen bruto para sistema de batería de silla mecedora.	92
Figura 6.24: Margen bruto para sistema de batería de captura de sal, caso específico.	93
Figura 6.25: Margen bruto y cuota CAPEX para sistema de batería de captura de sal, caso general.	93
Figura 6.26: Margen bruto y cuota CAPEX para sistema de batería de intercambio selectivo, sin membrana.	94
Figura 6.27: Margen bruto y cuota CAPEX para sistema de batería de intercambio selectivo, con membrana.	94
Figura 6.28: Margen bruto y cuota CAPEX para sistema de batería de silla mecedora.	95
Figura 6.29: Margen bruto y cuota CAPEX para sistema de batería de captura de sal, caso específico.	95
Figura 8.1: Circuito para métodos electroquímicos propuesto.	110

Figura 10.1: Relación solvente NMP y material activo [93]......	133
Figura 10.2: Flujo de caja y VAN para el sistema de batería de captura de sal, caso general.	142

1. Introducción

1.1. Introducción

El litio corresponde a un metal blando, de color blanco y es el menos denso y más liviano en estado sólido [1]. Algunas cualidades destacadas corresponden a su elevada conductividad térmica y eléctrica (asociada a su baja resistencia), el amplio intervalo de temperatura en fase líquida y su carácter electronegativo. Las principales propiedades son detalladas en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Propiedades del litio [2]

Propiedad	Valor
Número Atómico	3
Masa Atómica [g/gmol]	6,94
Densidad en Estado Sólido (20[°C]) [kg/m ³]	534
Punto de Fusión [°C]	180,54
Punto de Ebullición [°C]	1.342
Estructura Cristalina	Cúbica centrada en el cuerpo
Dureza [Escala Mohs]	0,6
Resistencia Eléctrica [mΩ cm]	9,5
Conductividad Térmica [W/mK]	85

Debido a lo anterior, este elemento se ha transformado en un recurso con un elevado y creciente interés económico a nivel internacional, principalmente a causa de los múltiples usos que sus propiedades le otorgan. Algunos de ellos son detallados a continuación [3].

- **Industria del Aluminio:** El carbonato de litio (Li_2CO_3) es utilizado en la disolución de la alúmina (Al_2O_3) con criolita (Na_3AlF_6). De este modo se logra disminuir el punto de fusión del baño, permitiendo una menor temperatura de operación. Así se aumenta la productividad, se reduce el consumo energético y la emisión de flúor al medioambiente.
- **Industria del Vidrio y Cerámica:** Al agregar óxido de litio (Li_2O) al proceso se disminuye el punto de fusión, se mejoran las propiedades de escurrimiento del material fundido y se reduce el coeficiente de expansión térmica del producto.
- **Grasas Lubricantes:** El hidróxido de litio (LiOH) es utilizado para fabricar jabones de litio desde los cuales se obtienen las grasas lubricantes. Éstas son utilizadas en variados tipos de transportes, tanto industriales como militares debido a sus propiedades lubricantes, resistencia al agua y a la oxidación.
- **Sistema de Aire Acondicionado y Control de Humedad:** El bromuro de litio (LiBr) y el cloruro de litio (LiCl) son utilizados en este tipo de sistemas industriales aprovechando las propiedades higroscópicas que les permiten absorber la humedad desde el aire.
- **Uso Medicinal:** El carbonato de litio es empleado en pequeñas dosis para tratar síndromes y trastornos depresivos.

- **Caucho Sintético:** Algunos compuestos orgánicos con presencia de litio son utilizados como catalizadores del proceso de polimerización. Uno de ellos corresponde al butil-litio (C_4H_9Li) empleado para la obtención de cauchos especiales a partir de isopreno, estireno y butadieno.
- **Baterías de Litio:** El principal uso del recurso corresponde a las baterías de ion litio. En este tipo de sistemas se emplean electrodos compuestos por óxidos metálicos mixtos de litio. Algunos de los principales son el $LiCoO_2$ (LCO), $LiMn_2O_4$ (LMO), $LiNiO_2$ (LNO), $LiFePO_4$ (LFP), $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ (NCA) y $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$ (NMC).

Las fuentes de extracción del metal son variadas, destacándose los siguientes grupos: los minerales de roca o pegmatitas, las salmueras naturales y las rocas sedimentarias. En la Tabla 1.2 se presenta un resumen con las principales fuentes, tipos de depósitos, distribución y ubicación geográfica.

Tabla 1.2: Fuentes de litio, depósitos y distribución [4].

Fuente	Tipos de Depósitos	Distribución	Estado Natural	Mayores Depósitos
Pegmatitas	Espodumeno, petalitas, lepidolitas, amblogonita y eucryptita	26%	Roca dura (magma cristalizado bajo la corteza terrestre)	Australia, Estados Unidos, República Dominicana del Congo y Canadá
Salmueras	Continental, geotermales y petroleros	66%	Salmueras (áreas, aguas y sales minerales)	Chile, Argentina y Bolivia
Rocas Sedimentarias	Arcillas, toba volcánica y rocas evaporitas lacustres	8%	Rocas minerales de esmética (arcilla) y jadarita (evaporita lacustre)	Estados Unidos, México, Serbia y Perú

Actualmente, según la proyección de la Comisión Chilena del Cobre, a nivel mundial se producen en torno a 429.000 toneladas anuales de carbonato de litio equivalente (LCE). No obstante, se espera que de aquí al año 2025 estos números se vean elevados hasta las 839.000 [t] y hasta 1.793.000 en el año 2030 [4]. En la Figura 1.1 se puede observar la proyección de la demanda de litio desde el año 2016 hasta el 2030. Además, se puede evidenciar que la mayor parte del recurso será destinado a vehículos eléctricos, recalando la relevancia de la aplicación en baterías.

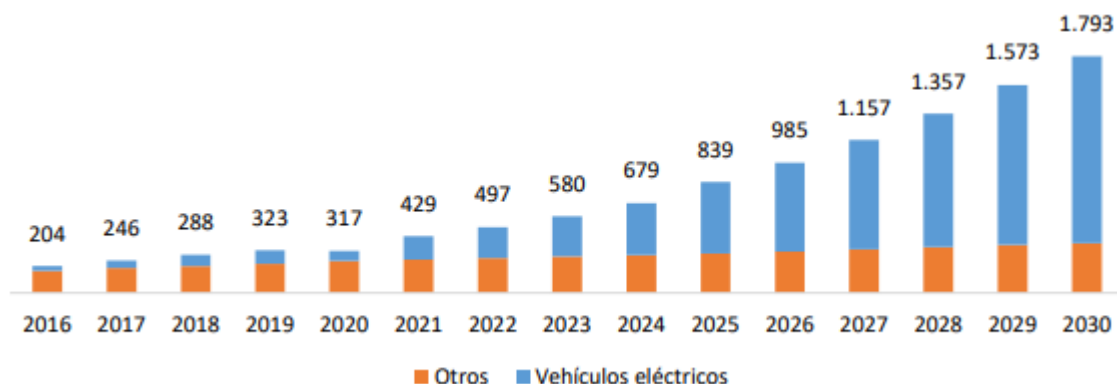


Figura 1.1: Demanda agregada de litio hacia 2030 [4].

En cuanto a la producción a nivel mundial, Australia lideraba hasta el año 2019 con un 48%, seguido de Chile con un 29% y Argentina con un 9%. En conjunto, estos tres países concentran sobre el 86% del total [4]. Con respecto a las reservas y recursos de litio, Chile poseía al año 2017 un 48% y 16% respectivamente, tal como es posible apreciar en los gráficos de la Figura 1.2.

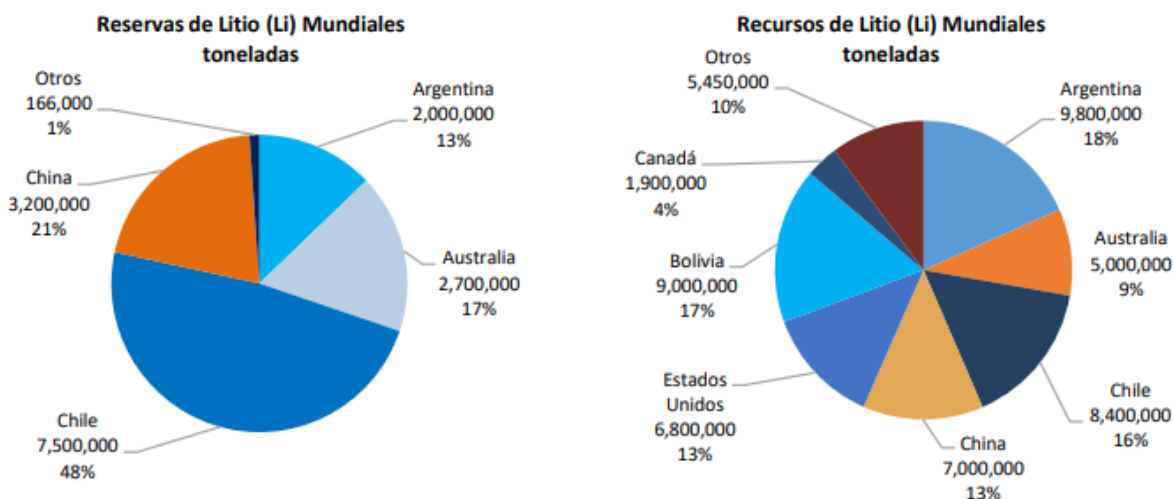


Figura 1.2: Reservas y recursos mundiales de Litio [5].

Con respecto al precio del metal, el valor del carbonato de litio oscila entre los 10 a 15 [USD/kg], mientras que el hidróxido de litio ha sido tranzado durante el 2020 y 2021 en torno a los 20 a 25 [USD/kg] [2]. Además, dado el escenario creciente de la demanda agregada expuesto en la Figura 1.2, se espera que estos valores continúen con un alza constante [2].

En Chile, la extracción del recurso es realizada principalmente por Albermarle – Rockwood Lithium (RLL) y la Sociedad Química y Minera de Chile (SQM), quienes en conjunto superaban las 77.000 [t] producidas de LCE en 2016 y proyectan más de 147.000 [t] para 2021 [5]. El metal se encuentra concentrado en la zona norte del país, específicamente en el Salar de Atacama ubicando en la región homónima.

2. Antecedentes SQM

2.1. Antecedentes Generales

La Sociedad Química y Minera de Chile (SQM) nace el 29 de junio de 1968 con la fusión del Estado de Chile, la Corporación de Ventas de Salitre y Yodo, la Compañía Salitrera Anglo Lautaro y la Compañía Victoria. En 1971 CORFO se hace con el control total de la sociedad tras la nacionalización de ésta. Sin embargo, dicho estado no sería prologando, iniciándose la privatización en el año 1983 y consolidándose con el contrato de arriendo del Salar de Atacama firmado con la CORFO en el año 1993 [6].

Este acuerdo permitiría a SQM dar paso al proyecto de producción de potasio y litio. En 1997 comienza la producción de carbonato de litio en las instalaciones de Salar del Carmen, así como también la producción de Yodo en la planta Nueva Victoria, región de Tarapacá. En el año 2000, se amplía la producción de cloruro de potasio en el Salar de Atacama y se construye una nueva planta de nitrato de potasio en Coya sur, reemplazando la antigua de 1986. Por último, en el año 2005 se enmarca un nuevo hito relevante con el inicio de la producción de hidróxido de litio en Salar del Carmen tras la compra de la compañía *Kemira Emirates Fertilizers Company (KEFCO)* [6].

En la actualidad, SQM posee operaciones en las siguientes faenas: Nueva Victoria (yodo y nitrato de sodio), Coya Sur (nitrato de sodio, nitrato de potasio y sales solares), Pedro de Valdivia (yodo), Salar de Atacama (cloruro de potasio, sulfato de potasio y concentración de salmueras), Salar del Carmen (carbonato de litio e hidróxido de litio) y Tocopilla (puerto) [7].

En cuanto a la producción, SQM poseía al año 2019, un 19% considerando el control operativo y el mismo porcentaje por control operativo. Esto la convierte en la segunda empresa líder a nivel mundial en ambas categorías, solo por detrás de Talison (Greenbushes) y Albermarle respectivamente [4]. En la Figura 2.1 se puede apreciar la producción mina de litio por empresa operadora y controladora.

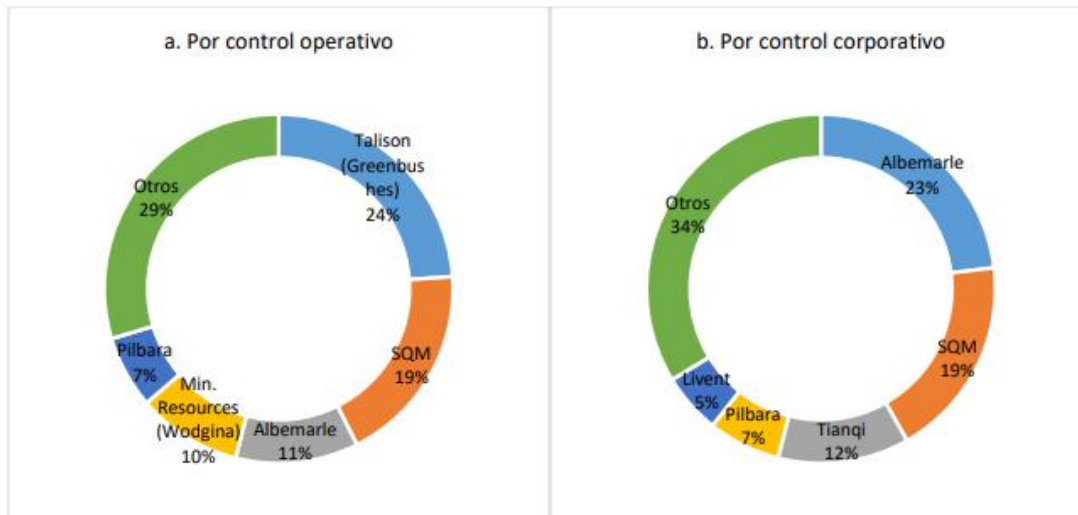


Figura 2.1: Producción mina de litio por empresa [4].

2.2. Proceso Actual de Litio

2.2.1 Extracción de Litio

El proceso de producción de carbonato de litio e hidróxido de litio comienza con la concentración del metal desde salmueras naturales del Salar de Atacama. Éstas poseen una serie de iones aparte del litio, tales como sodio, potasio, magnesio, calcio, cloro, sulfatos, nitratos, carbonatos, bromo y boro [1]. De acuerdo con esto, cada salmuera debe ser tratada de una manera específica acorde a su composición.

La composición de las salmueras naturales desde las cuales se extrae litio puede variar de manera considerable, desde salmueras con bajo contenido de litio (0,02%) hasta con alto contenido (0,4%) [1]. En la Tabla 2.1, se puede apreciar una composición promedio de salmueras con alto contenido de cloruros del Salar de Atacama.

Tabla 2.1: Composición típica del Salar de Atacama [1].

Elemento	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	B	Br ⁻
% p/p	8	1,84	0,94	0,15	0,03	15,9	1,7	0	0,06	0,005

Para iniciar el proceso de concentración se procede a extraer mediante bombeo las salmueras desde una profundidad aproximada de entre 30 a 50 [m]. Luego, es enviada de manera secuencial a diferentes pozas de evaporación, en donde mediante la energía solar se produce la cristalización de las diferentes sales presentes en un periodo aproximado de 18 [meses]. De este modo, el flujo de salmuera atraviesa un total de 6 pozas, cada una con una dimensión que rodea los 600 x 800 [m] y una profundidad de 1,5 [m] [1].

En la primera poza comienza a precipitar la Halita (NaCl) y el sulfato de calcio hidratado, en el caso de presencia de sulfatos. Luego, procede a cristalizar la Silvinita (NaCl + KCl) para

posteriormente seguir con la Silvita (KCl). A continuación, se prosigue con la evaporación precipitando la Carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y Bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

En el punto previo, se tiene una concentración de litio que rodea un 4,5%. Para alcanzar el 6% deseado, se debe continuar con el proceso para cristalizar la Carnalita de Litio. La precipitación de esta sal disminuye el rendimiento de la operación, por lo que se debe lixiviar la Carnalita de Litio con salmuera fresca para recuperar parte del litio perdido [1]. En la Figura 2.2 se presenta un esquema del proceso descrito.

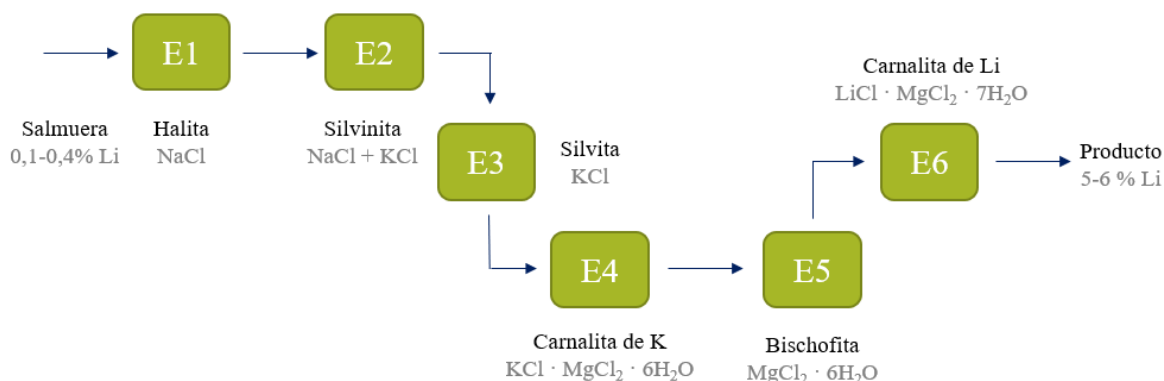


Figura 2.2: Flujo secuencial de la salmuera. Elaboración propia en base a [1].

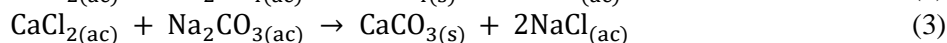
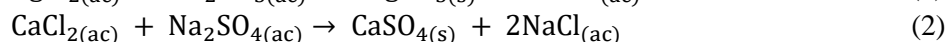
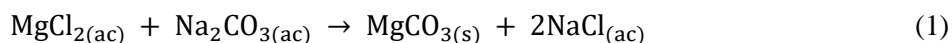
2.2.2 Producción Carbonato de Litio

Antes de iniciar la producción de carbonato de litio (Na_2CO_3), se debe eliminar una serie de iones que no precipitan en el proceso de evaporación y que aún permanecen en la salmuera concentrada. Ellos son el boro, el magnesio y una fracción del calcio. En la Tabla 2.2 se presenta la composición de la salmuera producto obtenida en el proceso de extracción anteriormente descrito.

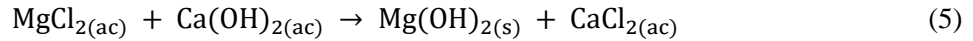
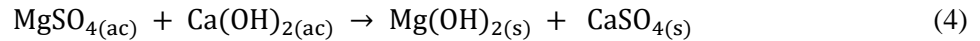
Tabla 2.2: Composición salmuera concentrada del Salar de Atacama [8].

Elemento	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Li^+	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	B
% p/p	0,08	0,02	1,65	6	0,033	35	0,019	0,8

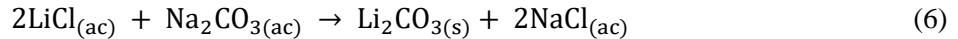
El primer paso consiste en enviar la salmuera a una planta de extracción por solventes, en donde es extraído y minimizado el contenido de boro. Luego, se procede a precipitar el magnesio y el calcio en un proceso que consta de dos etapas: En la primera de ellas se agrega carbonato de sodio (Na_2CO_3) 23-24% en peso para que ocurran las siguientes reacciones [1]:



En la segunda etapa, se debe adicionar hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) con el fin de eliminar el calcio remanente. Las reacciones asociadas a esta etapa son las siguientes [1]:



Una vez realizado el precipitado de magnesio y calcio, se procede a filtrar la salmuera para separar el sólido suspendido. Así, se tienen las condiciones adecuadas para tratar la solución obtenida con carbonato de sodio a una temperatura aproximada de 90-95 °C. La reacción en cuestión es la siguiente [1]:



Finalmente, el carbonato de litio precipitado es sedimentado y filtrado en caliente para luego ser lavado con agua caliente desmineralizada. Así se obtiene una torta la cual es secada a una temperatura de entre 130 a 160 [°C] en un secador rotativo para luego ser envasado de manera higroscópica con una pureza superior al 99% de Li_2CO_3 [1].

2.2.3 Producción Hidróxido de Litio

El hidróxido de litio ($\text{Li}(\text{OH})_2$) es producido utilizando carbonato de litio con una pureza de 99% e hidróxido de calcio. De esta manera, es posible considerar que la producción de hidróxido de litio es posterior a la de carbonato de litio. La reacción involucrada es la siguiente [1]:



A partir de la reacción de la Ecuación (7) se obtiene una pulpa que contiene hidróxido de litio en solución, además de carbonato de calcio precipitado. La pulpa es lavada en contracorriente en una serie de 4 o 5 decantadores para obtener una nueva con un porcentaje cercano al 10% de hidróxido de litio en solución. Ésta, es llevada a un filtro prensa y a continuación a un sistema de evaporadores triple efecto para concentrar la solución y cristalizar el hidróxido de litio [1].

Posterior al sistema triple efecto se obtienen cristales de hidróxido monohidratado de litio y licor con una concentración de hidróxido de litio remanente. Los cristales se separan en una centrifuga y luego se secan entre 80 a 100 [°C] con vapor. La solución sobrante se recicla al cristizador. En caso de querer producir hidróxido de litio anhidro solo se procede a secar al vacío a la temperatura indicada obviando el proceso de centrifugado [1].

Un esquema general del proceso completo de SQM descrito en la presente sección, es decir, desde la extracción de la salmuera desde las profundidades del salar, hasta la producción de carbonato de litio o hidróxido de litio, es presentado en la Figura 2.3.

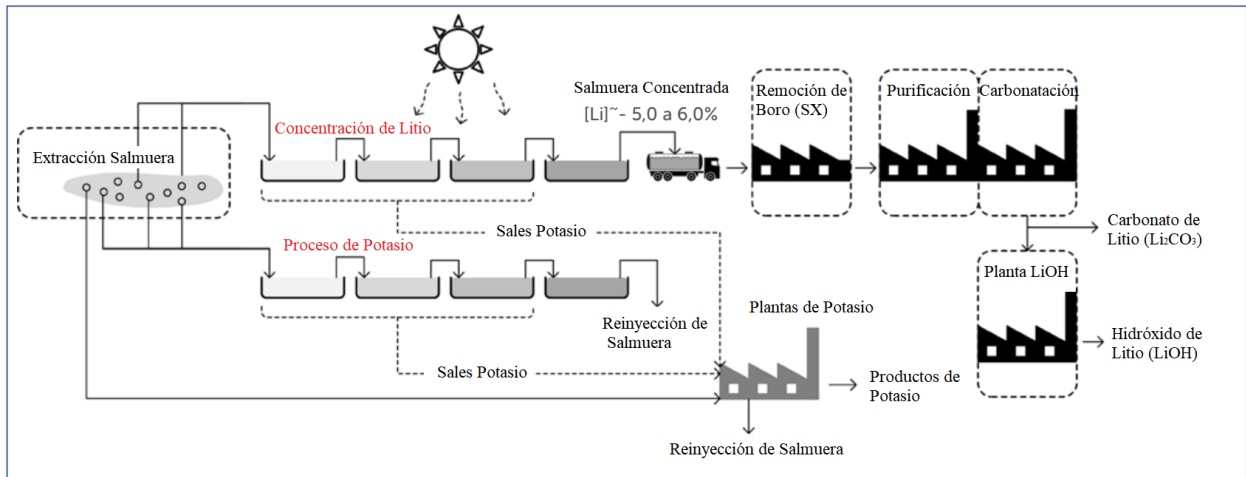


Figura 2.3: Esquema general del proceso productivo de SQM [9].

2.2.4 Problemática

El proceso convencional de extracción y concentración de litio tiene una serie de inconvenientes tanto desde el punto de vista técnico, ambiental y operacional. Por el lado de los problemas técnicos se destacan los siguientes:

- Extensión del proceso: El tiempo de residencia de la salmuera necesario para alcanzar una concentración de litio en peso del 6% en las pozas de evaporación oscila entre los 12 y los 18 [meses] [10]. Esto supone un proceso extenso, el cual a su vez requiere grandes extensiones de instalaciones para su funcionamiento.
- Recuperación global del proceso: La eficiencia de recuperación para el proceso reportada por SQM y Albermarle (*Rockwood Lithium*) oscilan en torno al 43-44 y 49% respectivamente [11]. En la Figura 2.4 se puede apreciar la eficiencia por pozas, plantas químicas y mezcladoras para cada empresa, así como también la recuperación global. Las principales pérdidas se asocian a la precipitación indeseada de litio o impregnación en otras sales.



Figura 2.4: Esquema simplificado de recuperación del proceso de SQM y RLL [11].

Por otra parte, en cuanto a las temáticas ambientales, los principales cuestionamientos provienen de los siguientes tópicos:

- Generación de residuos: Durante el proceso de concentrado y a causa de la evaporación solar, una serie de sales van precipitando tal y como fue explicado en la sección 2.2.1 del presente documento. La principal de ellas y que constituye la mayor fracción de residuos corresponde a la halita [12]. En el gráfico de la Figura 2.5 se puede apreciar los volúmenes de acopio de SQM en el año 2018 y 2019.

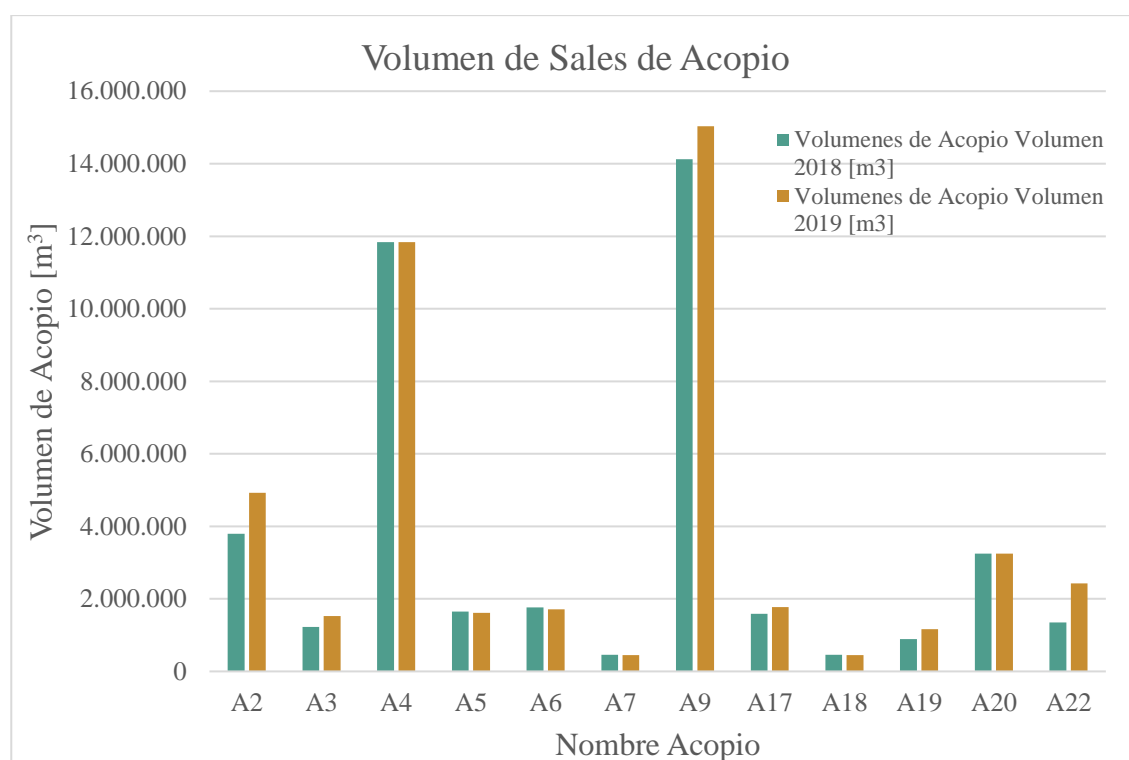


Figura 2.5: Volumen de acopio de SQM en 2018 y 2019. Elaboración propia en base a [12].

De la Figura 2.5 anterior, es posible observar, que en general, la generación de sales de residuo aumenta en el tiempo, tal cual se esperaría conociendo la tendencia de producción en Chile detallada en la sección 1.1. Esto contribuye a una problemática, debido a los volúmenes considerables que llevan a la necesidad de aumentar el número de depósitos acorde al incremento de la producción.

- Consumo y balance hídrico: Las empresas SQM y Albermarle, tienen autorizado el uso por concepto de faenas de litio de 240 y 23,5 [L/s] de agua dulce respectivamente. Además, cuentan con una capacidad de extracción de salmuera de 1.700 y 442 [L/s]. Esto en conjunto, supone una extracción diaria superior a los 200 [mL] de agua [13].

En base a lo anterior y a la evidencia que sugiere que aproximadamente el 95% del agua presente en las salmueras son evaporadas durante el proceso de concentrado [14], es posible deducir que anualmente se pueden evaporar en torno a 64.000.000 [m³] de agua. En el gráfico de la Figura 2.6 se presenta la información mencionada.

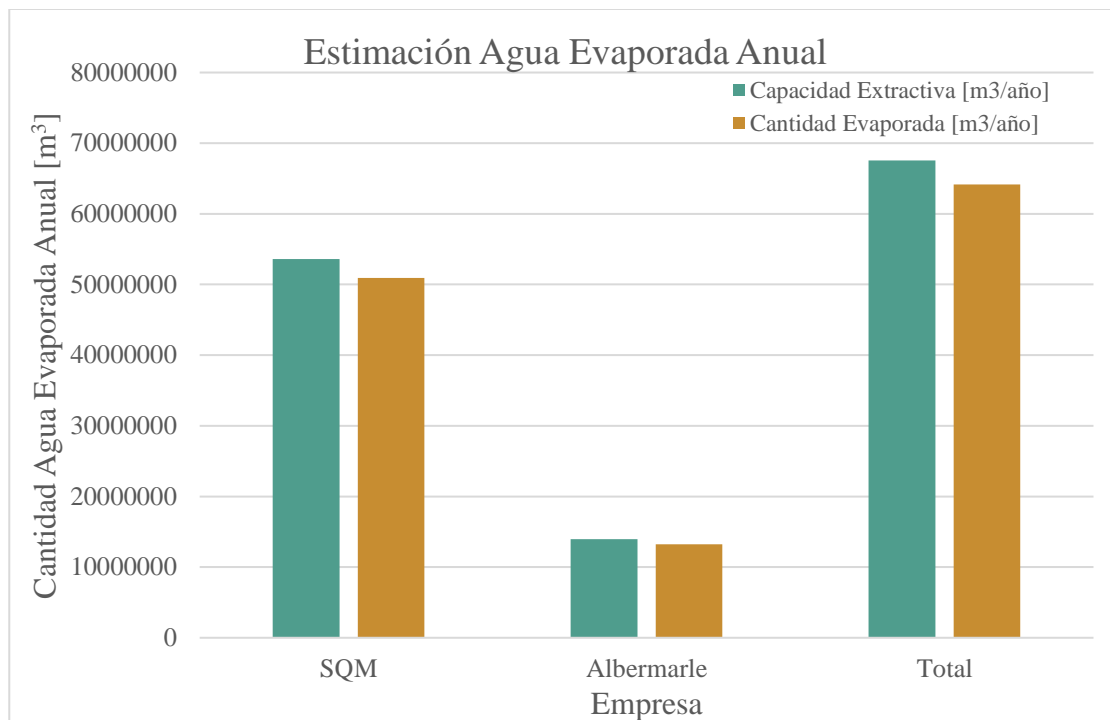


Figura 2.6: Estimación de agua evaporada anual. Elaboración propia en base a [13] y [14].

Este hecho, genera numerosas opiniones respecto del impacto ambiental asociado. Existen actores que señalan que la extracción de salmueras no afecta de manera directa los recursos de agua dulce [15], mientras que también se tiene información documentada basada en estudios científicos que sugieren que la extracción de salmueras puede modificar la tasa de evaporación natural del sistema y provocar cambios climáticos en la zona. Además, es posible que se modifiquen los niveles freáticos de los acuíferos afectando a los ecosistemas circundantes [16],[17].

Así mismo, existen estudios que sugieren la interacción entre sistemas de aguas dulces y cuencas ricas en salmueras como la del Salar de Atacama, lo que puede generar el desplazamiento de agua dulce desde lagos, lagunas y aguas subterráneas hacia el salar [18],[19].

Debido a lo anterior, los métodos electroquímicos suponen una alternativa capaz de evitar el impacto ambiental derivado de la evaporación y en su lugar permiten reinyectar la salmuera agotada nuevamente al salar, minimizando los efectos adversos anteriormente descritos.

Finalmente, la evaporación de agua en la salmuera no utilizada (almacenada) también implica un efecto en el ámbito operativo. Si consideramos que el flujo de extracción neto está dado por la cantidad de salmuera fresca bombeada (extraída) menos la reinyección (salmuera que es devuelta al salar), entonces es evidente notar que la evaporación de una parte importante de la salmuera almacenada reduce la capacidad de reinyección y por tanto también disminuye el total de salmuera que es posible extraer. En la Figura 2.7 se presenta un esquema y ejemplo del proceso de extracción y reinyección.



Figura 2.7: Extracción fresca, neta y reinyección de salmueras por SQM [20].

En el siguiente gráfico la Figura 2.8 de se puede observar la extracción de salmuera fresca y la reinyección en el periodo 2020-2021 por parte de SQM. De aquí, es posible ver que la cantidad reinyectada es en promedio 20.000 a 25.000 [m³/día], lo que equivale aproximadamente a un 5-10% de la extracción diaria. Esta reinyección, en su mayoría es indirecta (también puede ser directa), es decir, a partir de la infiltración de salmuera en el salar en los puntos de acopios de sales de descarte [21]. Como esta cantidad se calcula en base a la evaporación media, los flujos y el porcentaje de sólidos, entonces es claro observar que la evaporación (en este caso indeseada, pero a causa del proceso) disminuye la capacidad de reinyección y por tanto constituye una pérdida de salmuera fresca que pudiese ser utilizada para la producción.

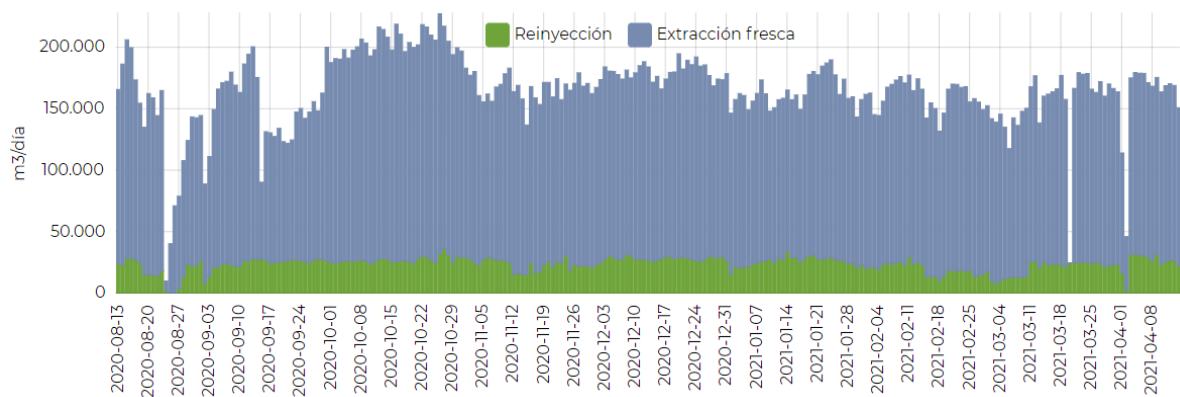


Figura 2.8: Extracción de salmuera fresca y reinyección por SQM [20].

Es debido a lo anterior, que múltiples alternativas se encuentran en estudio para sustituir el actual proceso de extracción y concentración de pozas solares por procesos más sustentables, eficientes y económicos. Algunos de ellos son la extracción por solventes, la adsorción, las tecnologías de membranas (electrodialísis y nanofiltración) y los métodos electroquímicos [10].

3. Marco Teórico

3.1. Fundamentos de Solubilidad y Cristalización

La solubilidad se define como la máxima cantidad de soluto que es posible disolver en un solvente bajo condiciones específicas de presión y temperatura. En el caso de sales inorgánicas, esta propiedad depende principalmente de la temperatura, aumentando generalmente con un incremento de ésta. Sin embargo, existen casos en los cuales no varía de manera considerable o inclusive puede presentar una tendencia inversa [22]. En la Figura 3.1, se puede observar algunas variaciones de la solubilidad en función de la temperatura que ilustran los efectos mencionados.

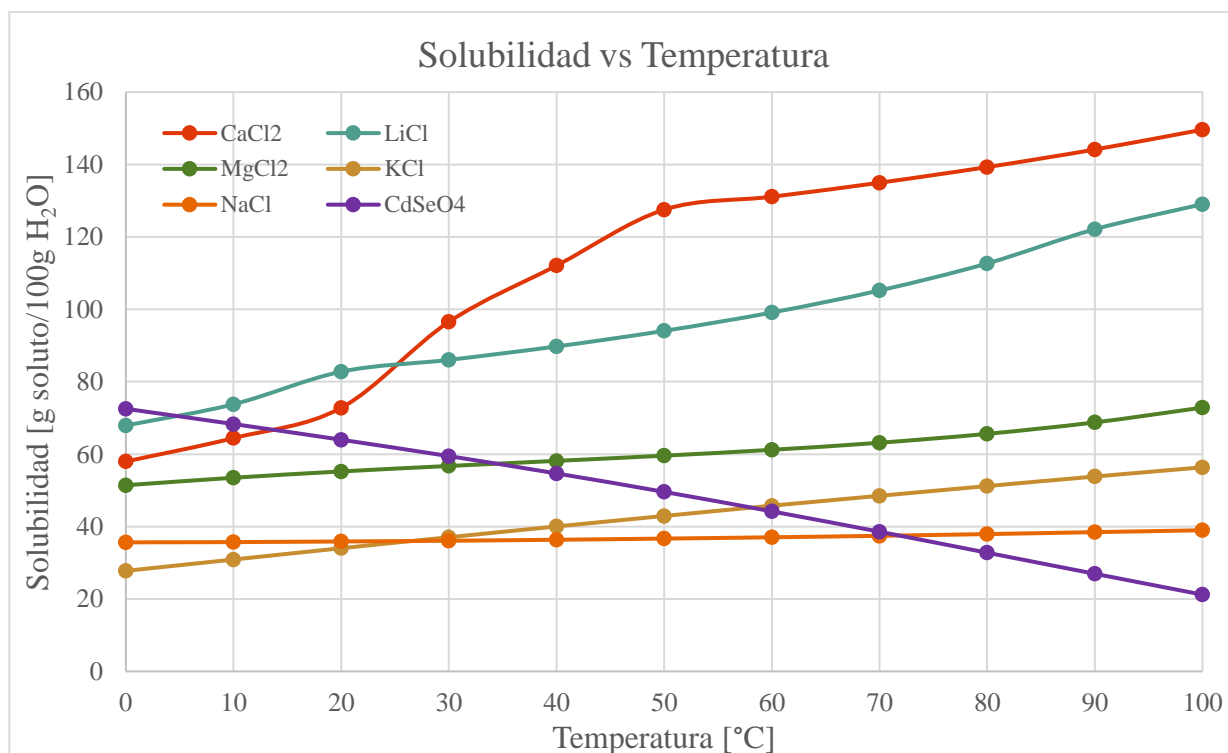


Figura 3.1: Solubilidad en función de la temperatura. Elaboración propia en base a [23].

Acorde a lo anterior, las soluciones pueden ser clasificadas de acuerdo con la cantidad de soluto que contienen. Una solución se denomina saturada si contiene la máxima cantidad de soluto que es posible disolver en un solvente particular a cierta presión y temperatura. Así mismo, una solución no saturada corresponde a aquella que posee una cantidad de soluto inferior de la cual es capaz de disolver. Por último, una solución se encontrará sobresaturada si contiene una mayor cantidad de soluto del que está presente en una solución saturada [24].

La cristalización corresponde al proceso en el cual un soluto disuelto se separa de una fase homogénea y forma cristales [24]. Luego, se puede definir la cristalización fraccionada como la separación de una mezcla de compuestos en solución en base a las diferencias de solubilidad. Lo anterior, puede ocurrir debido a un cambio en la temperatura de la solución o bien a la evaporación del solvente.

El proceso de cristalización es de utilidad ya que de esta manera las sales o compuestos químicos disueltos en una solución pueden ser precipitados bajo ciertas condiciones de operación para obtener un producto de interés como el azúcar, la sacarosa el cloruro de sodio o bien para eliminar impurezas no deseadas en la solución obteniendo una fase líquida con mayor pureza.

3.2. Fundamentos de Extracción por Solventes

La extracción por solventes corresponde a una técnica en la cual los componentes de una solución líquida son separados por contacto con otro líquido insoluble, generalmente orgánico, denominado extractante [25]. De esta forma, el orgánico captura selectivamente iones presentes en la solución, formando un compuesto complejo, tal como se muestra en la Ecuación 8, donde M corresponde al ion, O al extractante y MO al complejo.



El proceso se lleva a cabo dispersando una fase sobre la otra mediante agitación mecánica seguido por la separación de las fases en base a las diferencias de densidades y utilizando la acción de la fuerza de gravedad.

La extracción líquido-líquido (SX) puede tener como finalidad aumentar la pureza de la solución eliminando los iones no deseados o bien recuperar un elemento de interés. En este último caso, los iones deben ser recuperados haciendo pasar el extractante por una re-extracción con una solución apropiada como puede ser ácido clorhídrico concentrado. Adicionalmente, puede ser necesario incluir una etapa de lavado para eliminar impurezas, en la cual se suele utilizar el mismo ácido diluido, con el fin de intercambiar el protón con la impureza.

Para disminuir los costos asociados al proceso, es necesario regenerar la fase orgánica. Un regenerador frecuentemente utilizado, consiste en el hidróxido de sodio, el cual permite intercambiar el protón previamente capturado en la etapa de re-extracción por el catión de sodio, normalizando el pH del compuesto orgánico.

En la Figura 3.2 se puede apreciar un esquema del proceso de extracción de solventes con sus etapas de mezclado y decantación.

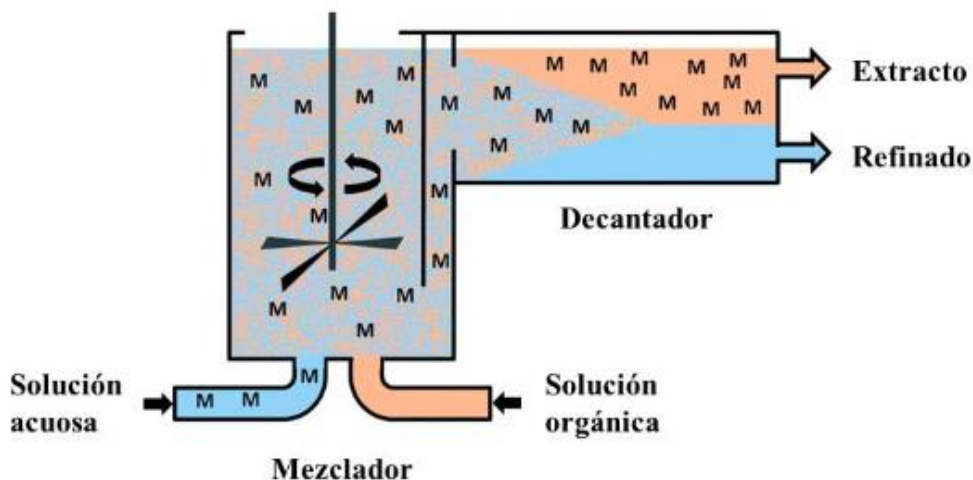


Figura 3.2: Esquema de un equipo de mezclado y decantación para SX [26].

3.3. Fundamentos de Adsorción

La adsorción se define como un proceso de separación en el cual ciertos componentes de una fase fluida (líquida o gaseosa) se transfieren y concentran en la superficie de un sólido [27]. Las moléculas o iones capturados se denominan adsorbato, mientras que el sólido es conocido como adsorbente. Un esquema representativo de la adsorción es presentado en la Figura 3.3.

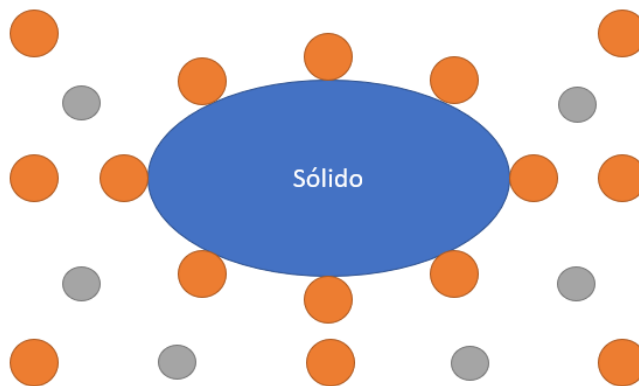


Figura 3.3: Esquema de adsorción. Elaboración propia.

Los fenómenos de adsorción pueden ser clasificados como físicos o químicos. La adsorción física, también conocida como de “Van der Waals” corresponde a un proceso reversible impulsado por las fuerzas intermoleculares de atracción entre el adsorbato y el adsorbente. Su interacción puede ser considerada débil. Por otro lado, la quimisorción o adsorción activada, es un proceso generalmente irreversible con una fuerza de adhesión mucho mayor a la de la adsorción física. Se caracteriza por una interacción química fuerte [25].

El equilibrio entre la concentración en la fase fluida y la concentración en el adsorbente a una temperatura dada se encuentra determinado por las isothermas de adsorción [27]. En la Figura 3.4

se muestran algunas formas posibles para las isothermas indicando los equilibrios más favorables y los adversos.

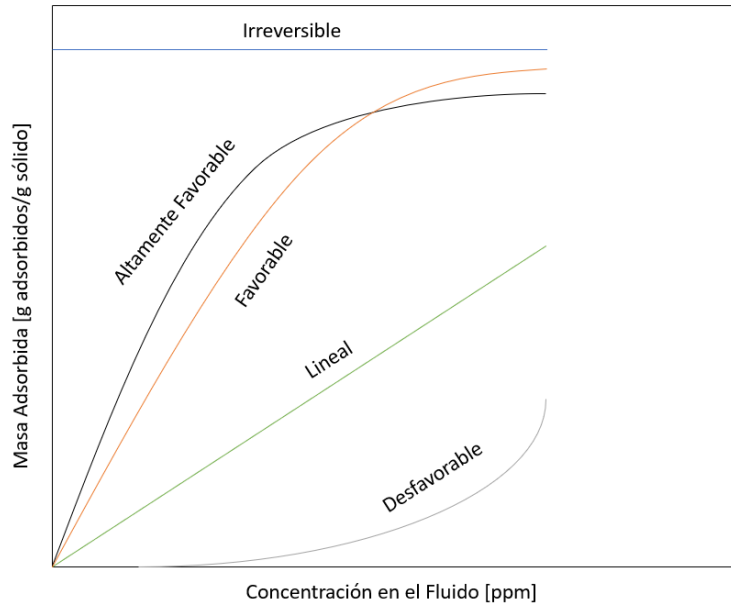


Figura 3.4: Isothermas típicas de adsorción. Elaboración propia en base a [27].

Algunas de las isothermas de adsorción más utilizadas corresponden a las de Langmuir y Freundlich. Sus expresiones y algunas de sus características son expuestas a continuación.

- **Isotherma de Langmuir:** Modelo teórico válido para la adsorción en una monocapa y que considera una superficie homogénea con una cantidad finita de sitios de adsorción [28]. La Ecuación 9 describe la expresión que modela este fenómeno, en donde q_e corresponde a la capacidad de adsorción en el equilibrio [mg/g], C_e a la concentración en el equilibrio [mg/L], q_{max} la capacidad máxima de adsorción [mg/g] y K_L una constante que simboliza la afinidad entre adsorbato y adsorbente [L/mg].

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

- **Isotherma de Freundlich:** Modelo empírico que no asume superficie homogénea ni una cantidad finita de sitios de adsorción [28]. La Ecuación 10 muestra la expresión correspondiente para esta isoterma, donde q_e corresponde a la capacidad de adsorción en el equilibrio [mg/g], K_F un parámetro que caracteriza la capacidad de adsorción, C_e a la concentración en el equilibrio [mg/L] y n otro parámetro que define la intensidad de adsorción.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

3.4. Fundamentos de Tecnología de Membranas

3.4.1 Electrodiálisis

La electrodiálisis es un proceso de membrana en donde los iones presentes en una solución son transportados bajo la influencia de un campo eléctrico a través de una serie de membranas iónicas selectivas semipermeables alternadas entre si [29].

Una membrana iónica es selectiva para un tipo de ion, ya sea catión o anión. Por tanto, esto quiere decir que permite solo el paso de cationes o aniones respectivamente. Esta propiedad se basa en la carga opuesta que presenta la membrana [29]. Así, en la electrodiálisis se alternan membranas catiónicas y aniónicas de manera reiterada a lo largo de las celdas.

Adicionalmente, la electrodiálisis puede ser clasificada como electrodiálisis convencional y electrodiálisis selectiva. En la primera de ellas se utilizan membranas de intercambio iónico tradicionales, mientras que en la segunda se usan membranas monovalentes, lo que permite que la separación se efectúe debido al signo de la carga y a su valencia [30]. En la imagen de la Figura 3.5 se presenta un esquema de electrodiálisis selectiva, generalmente la más utilizada.

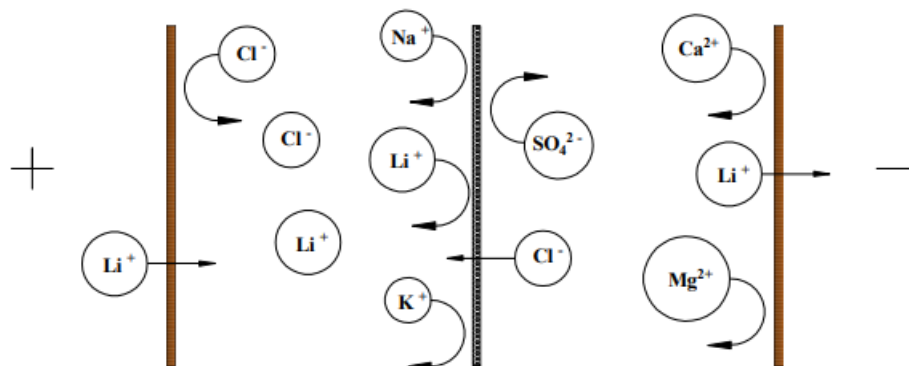


Figura 3.5: Diagrama de migración de iones en un compartimento de una celda [30].

De este modo, la electrodiálisis selectiva genera zonas de concentración y de desalinización al interior de sus celdas. Luego, es posible separar y obtener un determinado producto deseado en base a esta tecnología de membrana.

En ocasiones, la electrodiálisis requiere de un proceso de tratamiento previo. Lo anterior se debe a la presencia de sólidos suspendidos con un diámetro mayor a 10 $[\mu\text{m}]$ los cuales pueden bloquear los poros de las membranas. Adicionalmente, se debe evitar la neutralización de la membrana a causa de aniones orgánicos, coloides y ciertos tipos de óxidos, quienes disminuyen la selectividad del proceso [29].

3.4.2 Nanofiltración

La nanofiltración corresponde a una técnica de separación en la cual se utiliza una membrana semipermeable y cuya fuerza motriz se encuentra dada por la presión. De esta forma, solo ciertos componentes de la solución alimentada pueden atravesar la membrana de acuerdo con el tamaño de poro y a la carga de ésta [31].

Las moléculas o iones que no atraviesan la membrana se conocen como material retenido o concentrado, mientras que el agua en conjunto con las sales y compuestos de bajo peso molecular que pasan la membrana reciben el nombre de permeado o filtrado. En la Figura 3.6 se observa un esquema general del proceso de nanofiltración [32].

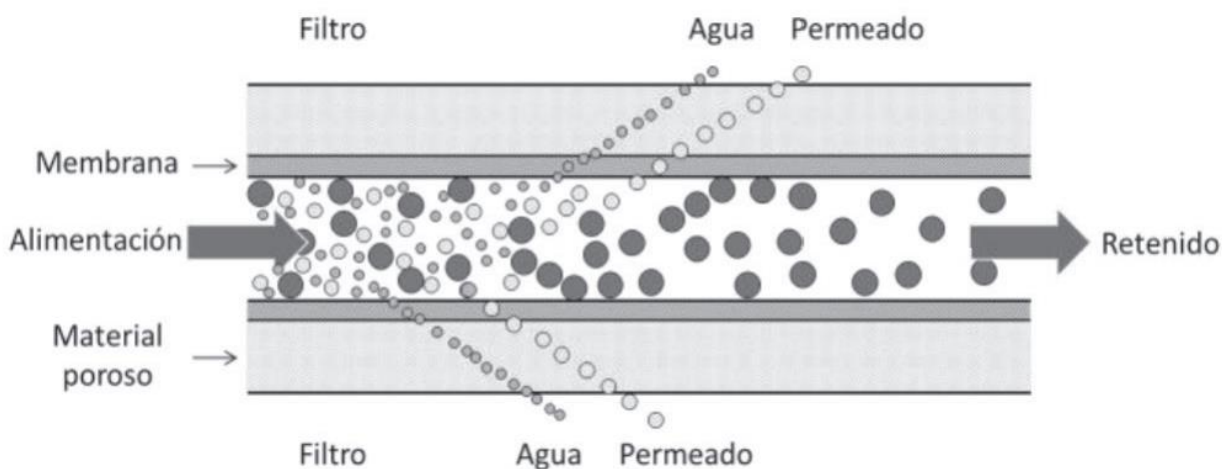


Figura 3.6: Diagrama del proceso de nanofiltración [32].

La nanofiltración es utilizada para separar componentes con un diámetro inferior a los $0,001 \mu\text{m}$ [32]. Algunas otras aplicaciones de esta técnica son la remoción de iones monovalentes, separación de iones con diferentes valencias y de compuestos con diferencia considerable de peso molecular [31].

3.5. Fundamentos Electroquímicos

3.5.1 Reacciones de Óxido – Reducción

Una reacción de óxido reducción corresponde a una reacción reversible en la cual existe transferencia de uno o más electrones entre dos especies. Esta transferencia de electrones se ve reflejada en el cambio del número de oxidación de los reactivos y productos [33].

Las reacciones de óxido reducción se pueden dividir en dos semirreacciones denominadas de reducción y de oxidación. A continuación, se presenta de manera simbólica una reacción global y sus respectivas semirreacciones, donde E corresponde a la energía liberada y ne^- a los electrones transferidos.



Las Ecuaciones 12 y 13 presentan un valor característico denominado potencial estándar de reducción. En base al potencial, es posible determinar el sentido de cada una de las semirreacciones definiendo la especie que se reduce y la que se oxida. Para ello es necesario ordenar los potenciales de manera creciente en una escala de potenciales. Si suponemos que el potencial de la Ecuación 12 es menor que el de la Ecuación 13, entonces se tiene el diagrama presentado en la Figura 3.7.

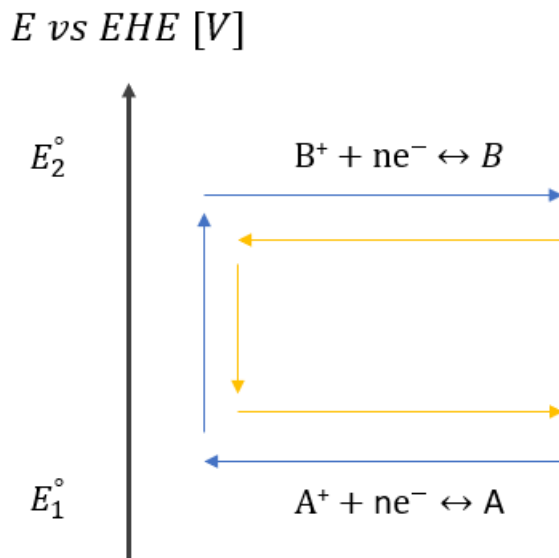


Figura 3.7: Escala de potenciales. Elaboración propia.

La escala de potenciales nos indica que la reacción global ocurre de manera espontánea bajo condiciones estándar (concentración 1 [M], presión 1 [atm] y temperatura 298 [K]) en el sentido de las flechas de color azul. Así, la especie A se oxida y la B se reduce.

Existen circunstancias en que las reacciones ocurren fuera de las condiciones estándar, es decir, a concentraciones, presión o temperatura diferentes a las indicadas previamente. En aquellos casos, es necesario calcular el potencial de reducción de cada semirreacción con la denominada Ecuación de Nernst [33].

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (14)$$

Donde E corresponde al potencial de reducción [V], E° al potencial estándar de reducción [V], R la constante de los gases [J/(K*mol)], T la temperatura [K], n los moles de electrones que participan en la reacción, F la constante de Faraday [C/mol] y Q el cociente de reacción definido como la multiplicación de las actividades de los productos elevado a su coeficiente estequiométrico por sobre las actividades de los reactivos elevado a su coeficiente estequiométrico.

3.5.2 Celda Galvánica o Voltaica

Una celda galvánica, también denominada voltaica corresponde a un dispositivo utilizado para generar electricidad a partir de una reacción química [33]. De este modo, en este tipo de celdas las reacciones ocurren de manera espontánea en el sentido de las flechas de color azul indicadas en la Figura 3.7. Un esquema del equipo y las partes que lo componen se muestra en la Figura 3.8.

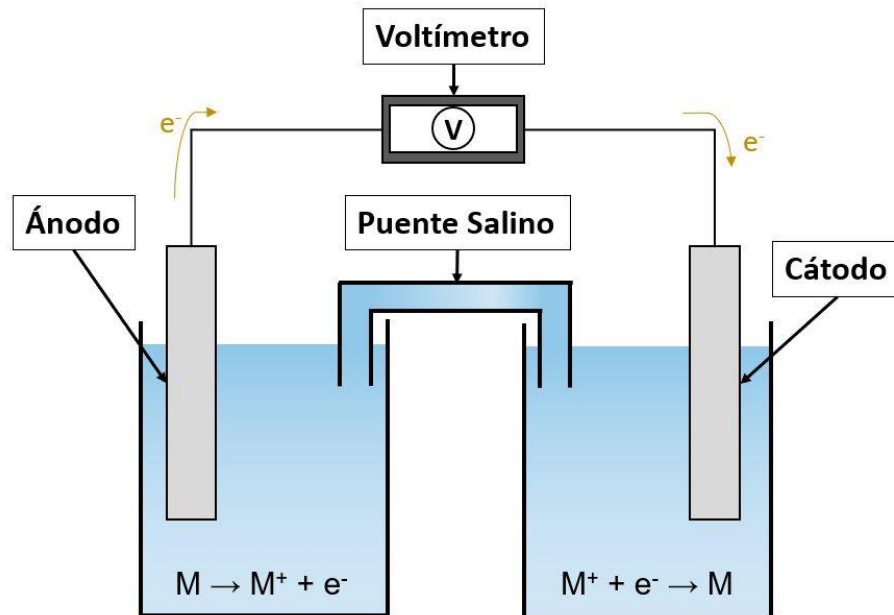


Figura 3.8: Esquema de una celda galvánica [34].

Los principales componentes de la celda se describen a continuación:

- **Ánodo:** Electrodo en el cual se lleva a cabo la oxidación. Corresponde al polo negativo.
- **Cátodo:** Electrodo en el cual se lleva a cabo la reducción. Corresponde al polo positivo.
- **Puente Salino:** Dispositivo utilizado para conectar las semiceldas de oxidación y reducción. Permite aislar el contenido de los dos compartimientos mientras mantiene el contacto eléctrico.
- **Voltímetro:** Instrumento que sirve para determinar la diferencia de potencial entre dos puntos de un circuito eléctrico.

3.5.3 Celda electrolítica

Una celda electrolítica corresponde a un dispositivo utilizado para transformar la energía eléctrica en energía química [33]. Así, en este tipo de celdas las reacciones ocurren de forma no espontánea en el sentido de las flechas de color amarillo de la Figura 3.7. Una representación de una celda electrolítica es presentada en la Figura 3.9.

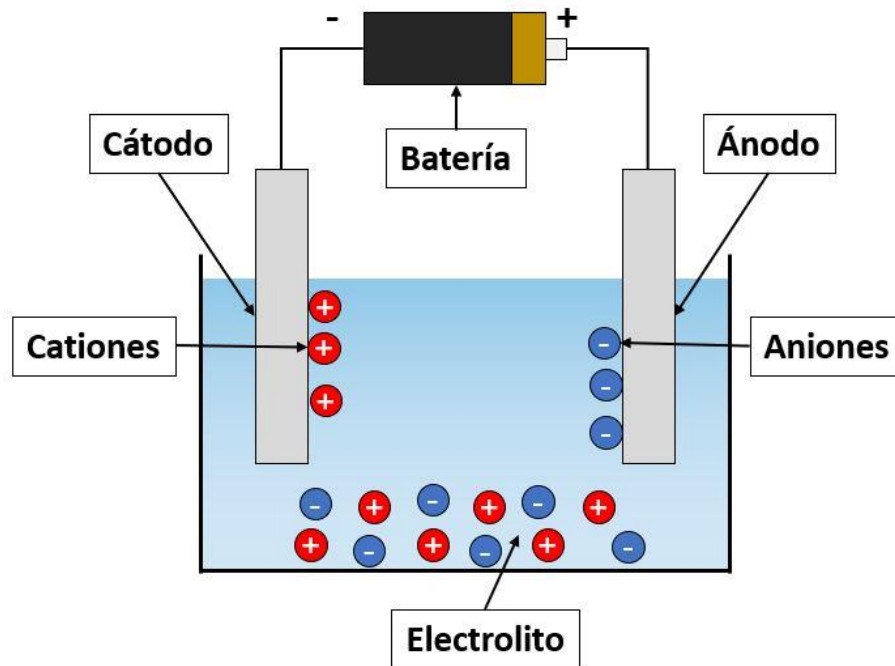


Figura 3.9: Esquema de una celda electrolítica [35].

Los principales componentes de la celda se describen a continuación:

- **Ánodo:** Electrodo en el cual se lleva a cabo la oxidación. Corresponde al polo positivo.
- **Cátodo:** Electrodo en el cual se lleva a cabo la reducción. Corresponde al polo negativo.
- **Electrolito:** Sustancia que contiene iones positivos y negativos libres que migran a los electrodos y se comportan como conductores eléctricos.
- **Batería o fuente de poder:** Instrumento encargado de suministrar la energía eléctrica necesaria para llevar a cabo el proceso.

3.5.4 Conceptos Básicos de la Electroquímica

Algunos de los conceptos básicos de la electroquímica se describen a continuación [33]:

- **Carga Eléctrica (q):** Es una propiedad de la materia que está presente en las partículas subatómicas y se manifiesta por medio de fuerzas de atracción y repulsión entre ellas a través de campos electromagnéticos. Se mide en Coulomb [C].
- **Voltaje (V):** Se define como la diferencia de energía potencial entre dos puntos de un circuito a causa de las diferentes cargas eléctricas en ellos. Su unidad de medida corresponde al Volt [V]. En las celdas electroquímicas el voltaje se define como se muestra en la Ecuación 15.

$$\Delta E = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \quad (15)$$

Si el valor de la Ecuación 13 es positivo, entonces la celda opera de manera espontánea, en cambio si es negativo, el proceso requiere de la aplicación de energía.

- Corriente Eléctrica (I): Corresponde a la tasa a la cual fluye la carga eléctrica. Su unidad de medida se denomina Ampere [A].
- Resistencia Eléctrica (R): Es la tendencia a resistir el flujo de carga (corriente) de un material. La unidad de medida se denomina Ohm [Ω].
- Densidad de Corriente (i): En un conductor, la densidad de corriente se define como la corriente por unidad de área. Así, su unidad de medida corresponde a Amperes por metro cuadrado [A/m^2].
- Eficiencia de Corriente (η): La eficiencia de corriente para la recuperación de un elemento en particular se define como la relación entre los números de moles del producto y los moles de electrones consumidos en la reacción química y se muestra en la Ecuación 16.

$$\eta_m = \frac{FC_mV}{Q} \quad (16)$$

Donde η_m corresponde a la eficiencia, F la constante de Faraday [C/mol], C_m la concentración del elemento [M], V el volumen de la celda y Q la carga total [C].

- Ley de Ohm: La ley de Ohm establece que “La intensidad de corriente que atraviesa un circuito es directamente proporcional al voltaje e inversamente proporcional a la resistencia”. La expresión de la Ecuación 17 representa lo anteriormente descrito.

$$I = \frac{V}{R} \quad (17)$$

Adicionalmente, se puede establecer una expresión para la potencia (P) [W] dada por la Ecuación 18.

$$P = IV \quad (18)$$

3.5.5 Leyes de Faraday de la Electrólisis

Las leyes de Michael Faraday sobre las electrólisis fueron publicadas en los años 1833 y 1844. A continuación, son enunciadas las dos leyes y su forma general [36].

- Primera Ley de Faraday: “La masa de una sustancia depositada o liberada durante la electrólisis es proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo”. Lo anterior se ve reflejado en la expresión de la Ecuación 19.

$$m \propto Q \quad (19)$$

- Segunda Ley de Faraday: “La masa depositada o liberada durante la electrólisis es directamente proporcional al peso equivalente del elemento”. Lo anterior se ve reflejado en la expresión de la Ecuación 20.

$$m \propto \frac{M}{z} \quad (20)$$

- Leyes Combinadas: A partir de las dos leyes de Faraday se puede obtener una expresión general descrita por la Ecuación 21, en donde m es la masa depositada o liberada [g], Q la carga eléctrica total [C], M la masa molecular de la sustancia [g/mol], F la constante de Faraday [C/mol] y z la valencia de la sustancia presente como ion en la solución [-].

$$m = \frac{QM}{Fz} \quad (21)$$

Adicionalmente, si la electrólisis ocurre es llevada a cabo con corriente continua, entonces se puede establecer lo descrito por la Ecuación 22.

$$Q = It \quad (22)$$

Al incorporar la Ecuación 22, se obtiene una expresión equivalente a la Ecuación 21, la cual se puede observar en la Ecuación 23.

$$m = \frac{ItM}{Fz} \quad (23)$$

3.5.6 Cinética Electroquímica

La cinética electroquímica es una ciencia que estudia la velocidad de los procesos electroquímicos. Para ello, analiza las diferentes condiciones de operación (potencial eléctrico, temperatura, agitación, concentración, entre otras) que influyen en las reacciones de reducción y oxidación llevadas a cabo en la superficie de los electrodos.

Una reacción electroquímica es aquella que ocurre en la interfase del electrodo y la solución. Para que ello suceda, las especies involucradas en el proceso deben seguir un mecanismo de reacción. En la Figura 3.10 se pueden observar las etapas involucradas en el mecanismo.

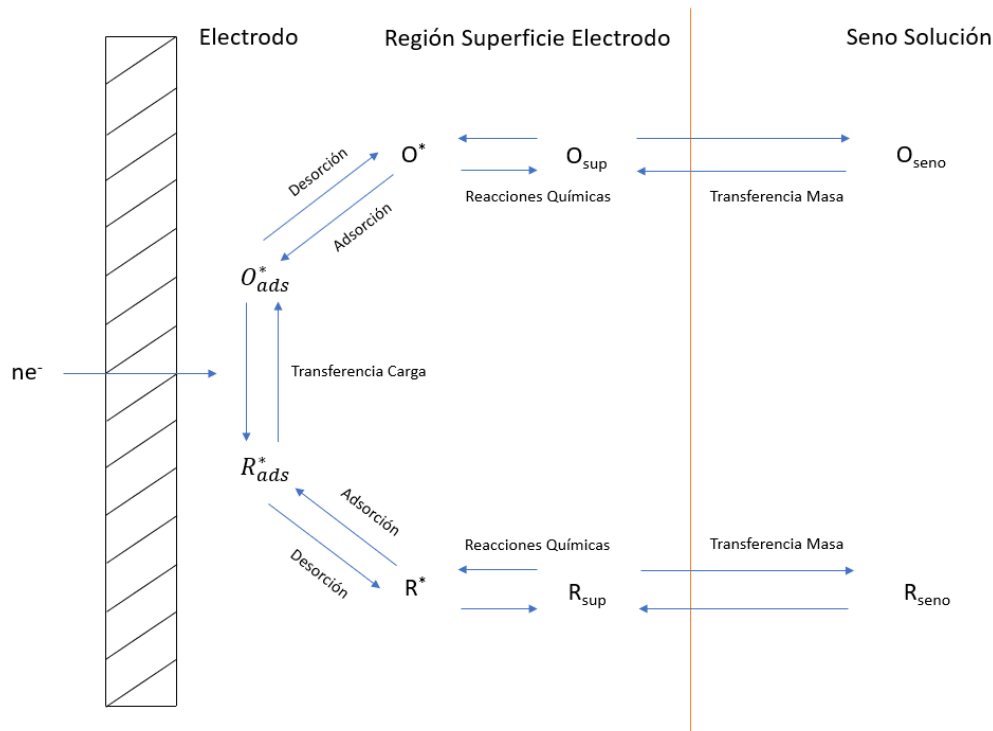


Figura 3.10: Mecanismo de una reacción electroquímica. Elaboración propia en base a [33].

Las principales etapas del mecanismo de una reacción electroquímica son descritas a continuación [33]:

- Transferencia de Masa: El transporte de masa se encuentra asociado al movimiento de los iones desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo. Lo anterior puede estar dado por difusión, convección y migración.
- Interacción Física: Corresponde a los fenómenos de adsorción y desorción en la superficie de los electrodos.
- Transferencia de Carga: La transferencia de carga representa el contacto entre los iones y los electrones en el electrodo.

La velocidad de la reacción electroquímica estará dada por la velocidad del paso más lento. Este puede estar dado por la transferencia de masa, la transferencia de carga o por un control mixto en el caso en que las dos primeras velocidades posean un valor semejante. A continuación, se presentan las expresiones que permiten describir los diferentes casos de la cinética electroquímica [33].

- Relación Base “Ecuación Corriente - Sobrepotencial”: La expresión general para los distintos casos de cinética electroquímica se presenta en la Ecuación 24.

$$i = i_0 \left[\frac{C_O^S}{C_O} \exp(-\alpha n f \eta) - \frac{C_R^S}{C_R} \exp((1 - \alpha) n f \eta) \right] \quad (24)$$

Donde el primer término exponencial representa la componente catódica y el segundo la anódica. Además, i_0 corresponde a la densidad de corriente de intercambio [A/m^2], C_O^S y C_R^S las concentraciones del elemento oxidado y reducido en la superficie del electrodo [M], C_O y C_R las concentraciones del elemento oxidado y reducido en el seno de la solución [M], α el coeficiente de transferencia de carga, n el número de electrones, f al cociente entre la constante de Faraday sobre la temperatura y la constante de los gases ideales y η al sobrepotencial [V].

- Transferencia de Masa “Ecuación Corriente Límite”: Cuando un proceso electroquímico se encuentra controlado por el transporte de masa, la corriente se encuentra dado por la expresión de la Ecuación 25.

$$i = \frac{nFD_0(C_0 - C_0^S)}{\delta} \quad (25)$$

Donde D_0 representa el coeficiente de difusión del elemento oxidado en el electrolito [m^2/s], y δ el espesor de la capa límite [m]. Los otros parámetros son idénticos a los mencionados previamente.

Un caso particular, ocurre cuando la concentración en la superficie del electrodo del elemento oxidado se hace nula. Aquí se alcanza la corriente límite (i_L), es decir, la máxima corriente a la cual se puede convertir el elemento. La expresión para i_L se presenta en la Ecuación 26, con los parámetros ya descritos.

$$i_L = \frac{nFD_0C_0}{\delta} \quad (26)$$

- Transferencia de Carga “Ecuación de Butler – Volmer”: Para los casos en que no interviene la transferencia de masa, es decir, las soluciones se encuentran bien agitadas o las concentraciones del seno y la superficie del electrodo son similares, entonces la Ecuación 24 se simplifica a la Ecuación 27. Los parámetros son análogos a los descritos en la Ecuación corriente-sobrepotencial.

$$i = i_0[\exp(-\alpha n f \eta) - \exp((1 - \alpha)n f \eta)] \quad (27)$$

- Control Mixto: Cuando la velocidad de la transferencia de masa y de carga es análoga, entonces la expresión que determina la cinética electroquímica se encuentra expuesta en la Ecuación 28 con $i_{L,C}$ y $i_{L,A}$ las corrientes límites de las reacciones catódicas y anódicas.

$$i = i_0 \left[\left(1 - \frac{i}{i_{L,C}}\right) \exp(-\alpha n f \eta) - \left(1 - \frac{i}{i_{L,A}}\right) \exp(-(1 - \alpha)n f \eta) \right] \quad (28)$$

3.6. Baterías de Ion Litio

Una batería de ion litio es un dispositivo que permite convertir la energía química en energía eléctrica y viceversa mediante el flujo de electrones entre los electrodos [37]. Sus principales componentes son un cátodo compuesto de un óxido de litio metálico, un ánodo, generalmente de grafito, los colectores de corriente de los electrodos, un electrolito y un separador que permite el flujo de litio. En la Figura 3.11 se muestra un esquema general de una batería de ion litio.

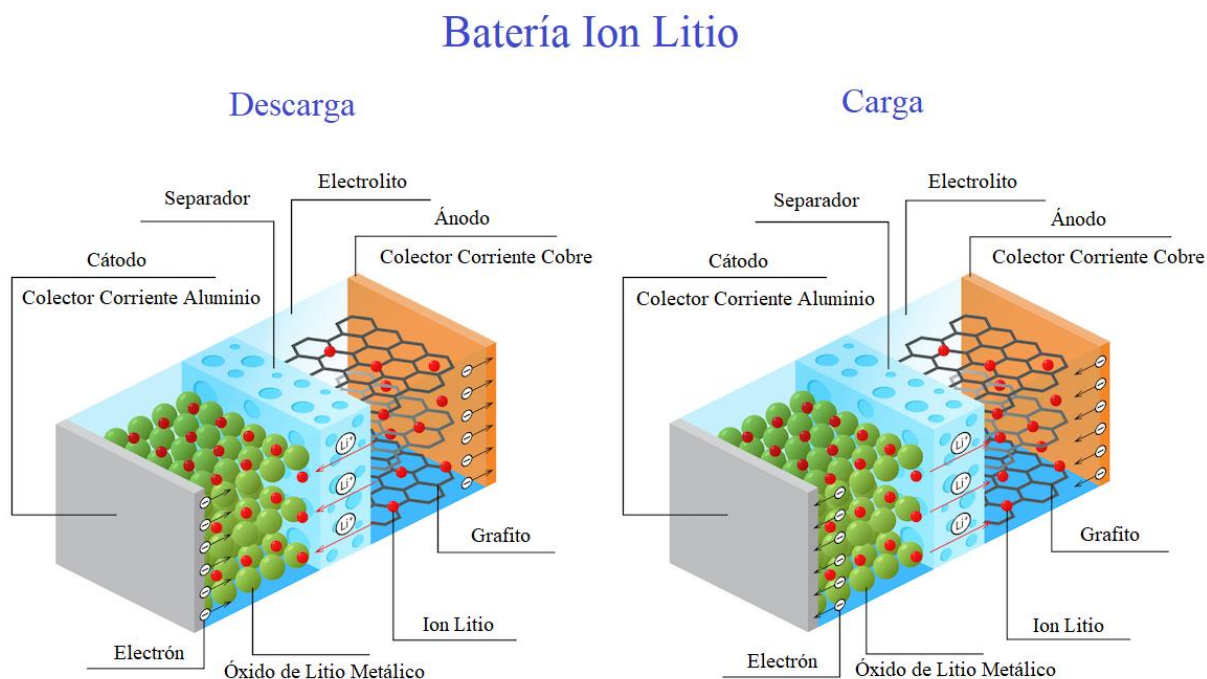


Figura 3.11: Esquema general de una batería de ion litio [38].

Durante el proceso de carga, es decir, cuando la batería se conecta a una fuente de energía externa, algunos iones de litio abandonan el cátodo (produciendo la oxidación parcial del metal del óxido) y fluyen hacia el ánodo por medio del electrolito. Así mismo, los electrones siguen el mismo sentido por medio del circuito externo.

Una vez que los iones de litio llegan al ánodo ingresan a las capas atómicas del grafito, provocando su reducción. Este proceso se lleva a cabo hasta que el flujo de iones es nulo, momento en el que se dice que la batería está completamente cargada.

Por otra parte, durante el proceso de descarga, los iones de litio fluyen de regreso desde el ánodo de grafito (produciendo su oxidación) hacia el cátodo de óxido (donde ocurre la reducción parcial del metal). Los electrones, por su parte siguen el mismo recorrido por medio del circuito exterior. El proceso concluye cuando todos los iones de litio han regresado al cátodo y, por tanto, la batería se encuentra descargada.

Si se toma como ejemplo una batería de ion litio con un cátodo de óxido de litio y cobalto (LiCoO₂) y ánodo de grafito, entonces las reacciones asociadas a los procesos de carga y descarga se muestran a continuación en las Ecuaciones 29, 30, 31 y 32 [37].

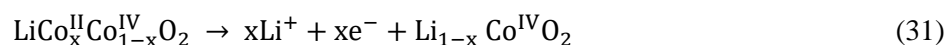
- Reacción de descarga en el óxido:



- Reacción de descarga en el grafito:



- Reacción de carga en el óxido:



- Reacción de carga en el grafito:



En la Figura 3.12 se puede observar la escala de potenciales para el ejemplo mencionado, la cual indica el sentido espontáneo con flechas de color azul (descarga de la batería) y el no espontáneo con flechas naranjas (carga de la batería).

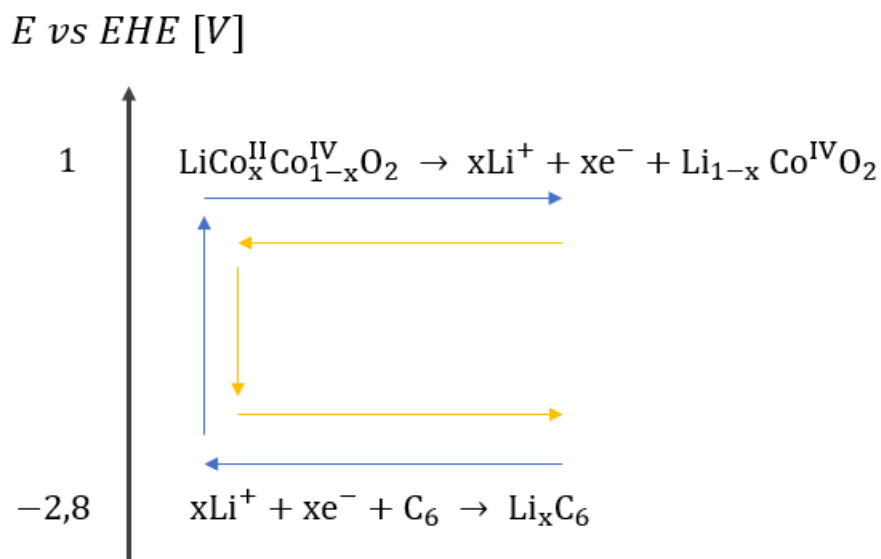


Figura 3.12: Escala de potenciales para batería de ion litio con cátodo de LiCoO₂.

3.6.1 Conceptos Básicos de una Batería de Ion Litio

Algunos conceptos relevantes que considerar en las baterías de ion litio son descritos a continuación [37].

- **Inserción-Intercalación:** Proceso en el cual un huésped (ion litio) es insertado en un hospedador (electrodo), el que generalmente posee una estructura cristalina en capas.
- **Remoción-Desintercalación:** Proceso en el cual un huésped (ion litio) es removido de un hospedador (electrodo), el que generalmente posee una estructura cristalina en capas.
- **Estabilidad (Ciclos de Vida):** Corresponde al número de veces que una batería puede ser cargada y descargada antes de que ésta pierda sus propiedades (capacidad). Esto se debe a que los procesos ocurridos al interior del dispositivo no son completamente reversibles.
- **Densidad de Energía:** Es la energía nominal de la batería por unidad de volumen. También se denomina energía volumétrica. Su unidad es vatio-hora por litro [W-h/L].
- **Energía Específica:** Es la energía nominal de la batería por unidad de masa. También se denomina energía gravimétrica. Su unidad es vatio-hora por gramo [W-h/g].
- **Densidad de Capacidad:** Se refiere a la capacidad de descarga por unidad de volumen o masa. Su unidad es miliampere-hora por litro [mA-h/L] o miliampere-hora por gramo [mA-h/g].
- **Carga de masa:** Se refiere a la cantidad de material activo en el electrodo por unidad de área. Usualmente se utiliza miligramos sobre centímetros cuadrados [mg/cm²].
- **Capacidad:** Corresponde a la capacidad de carga o descarga de la batería. Puede ser obtenida como el producto de la carga de masa y la densidad de capacidad.
- **Poder Específico:** Corresponde a la potencia que puede almacenar una batería por unidad de peso. Su unidad es Watts sobre kilogramos [W/kg].
- **Eficiencia Coulómbica:** Representa la relación (en porcentaje) entre la energía removida de la batería durante la descarga y la energía utilizada durante la fase de carga para establecer la capacidad original.

3.6.2 Materiales Catódicos y Anódicos en Baterías de Ion Litio

Una batería de ion litio puede estar conformada por diferentes materiales en sus electrodos. Lo anterior, es relevante puesto que se modifican parámetros como los descritos en la sección 3.6.1. En la Figura 3.13 se observa como varía la densidad de energía y la energía específica de diferentes tipos de batería y en particular, como se modifican estas propiedades para las de ion litio.

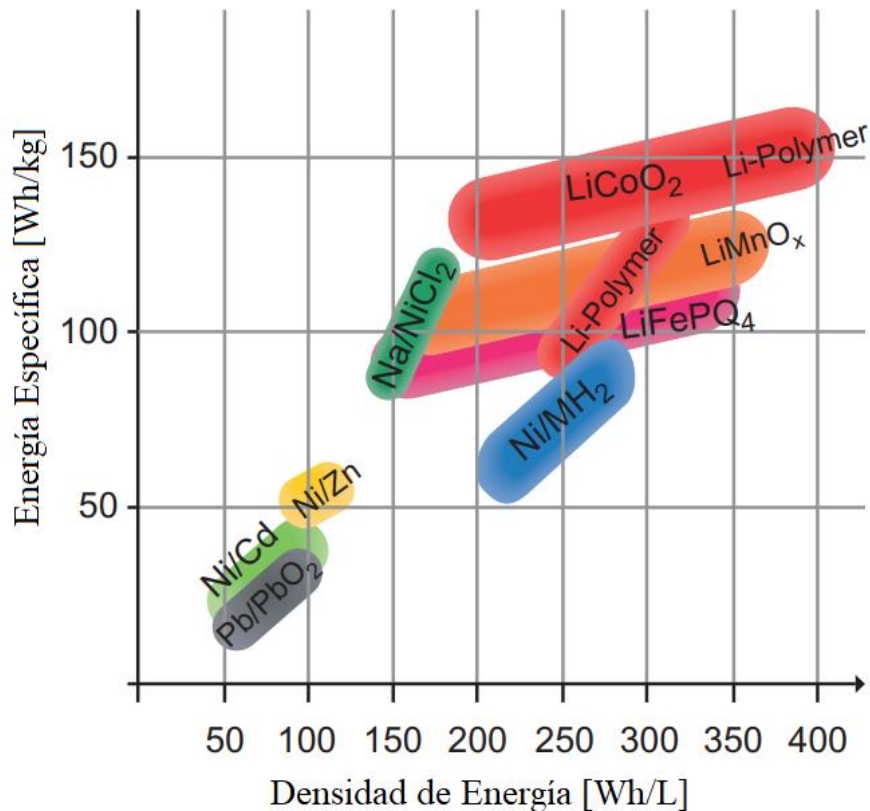


Figura 3.13: Energía específica y densidad de energía de diferentes baterías [39].

Algunos de los materiales comúnmente utilizados en los cátodos de las baterías de ion litio son descritos a continuación [39],[40].

- **Materiales de Estructura de “Capas”:** Materiales con formula química del tipo LiMO_2 , donde M es un metal como el cobalto, níquel, manganeso y/o aluminio. Permiten la movilidad del ión litio en 2 dimensiones. Algunos de los más utilizados e investigados corresponden al $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (LCO), $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+y}\text{O}_2$ (LNO), $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) y $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC).
- **Materiales de Estructura de “Espinela”:** Materiales con formula química del tipo LiM_2O_4 , donde M nuevamente es un metal como el manganeso o el níquel. En este tipo de estructuras el ion litio puede desplazarse en 3 dimensiones. Los más reconocidos corresponden al $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LMO) y $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5})\text{O}_4$. Sin embargo, actualmente se estudian numerosos óxidos de la forma $\text{Li}_{1-x}(\text{M}_{0,5}\text{Mn}_{1,5})\text{O}_4$ con M metales como el cromo, cobalto, fierro y cobre.
- **Materiales de Fosfato o de Estructura “Olivina”:** Poseen una formula química del tipo LiMPO_4 , donde M es un metal como el fierro, manganeso, cobalto o níquel. El ion litio solo puede moverse de manera lineal (1 dimensión). Algunos de los típicos empleados en baterías y estudios son el $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ (LFP), $\text{Li}_{1-x}\text{MnPO}_4$ (LMP).

Las principales propiedades de algunos materiales catódicos descritos son expuestas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Propiedades de materiales catódicos en baterías de ion litio [39].

Parámetro	LCO	LNO	NCA	NMC	LMO	LFP
Voltaje de Celda [V]	3,7	3,2-4,2	3,7	3,7	3,8	3,5
Potencial vs Li/Li ⁺ [V]	3,0-4,4	-	-	-	3,0-4,5	-
Capacidad Teórica [A-h/kg]	274	192	-	-	296	168
Capacidad Práctica [A-h/kg]	140	-	190	160	120	-
Energía Específica [W-h/kg]	90-180	Alta	140	180	160	80-120
Densidad de Energía [W-h/L]	220-350	Media	-	-	270	-
Poder Específico [W/kg]	760	Medio	Alto	Medio	1.800	Alto
Estabilidad [ciclos]	1,000	Media	Media	Media	1.000	4000
Seguridad	Media	Media	Media	Media	Buena	Segura

Por otra parte, los materiales frecuentemente usados en ánodos son expuestos a continuación [39].

- Litio Metálico: El litio metálico posee una densidad de capacidad elevada y un potencial muy negativo lo que le permite alcanzar un alto voltaje de celda. No obstante, el material presenta inconvenientes de estabilidad debido a la constante disolución y deposición del litio en el electrodo durante las descargas y cargas. Esto produce la generación de dendritas, las cuales pueden causar corto circuitos locales o incluso la explosión de la batería [40].
- Grafito: Es un material que permite la intercalación del litio. De este modo, el proceso es reversible y se evita la inestabilidad presentada por el litio metálico.
- Carbón Amorfo: Nuevamente corresponde a un material que permite la inserción de litio entre sus capas.
- Óxido de Estaño (TCO): Óxido compuesto amorfo a base de estaño que permite el almacenamiento de litio con una elevada capacidad. Constituye una alternativa a los ánodos de carbón.
- Óxidos Metálicos: Compuestos de silicio o estaño de la forma SiO₂ o SnO₂.
- Aleaciones: Materiales a base de titanio o silicio como el Li₄Ti₅O₁₂ o Li_{4,4}Si. Si bien son compuestos promisorios como ánodos debido a su buena estabilidad se encuentran desfavorecidos por su baja capacidad.

En la Tabla 3.2 se puede observar las características y propiedades más relevantes de los materiales anódicos previamente descritos.

Tabla 3.2: Propiedades de materiales anódicos en baterías de ion litio [39].

Parámetro	Grafito	Carbón Amorfo	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (LTO)	SiO ₂ - SnO ₂	SnM _x O _y (TCO)	Li _{4,4} Si	Li Metálico
Potencial vs Li/Li ⁺ [V]	0,05-0,2	0,1-0,7	1,56	0,05-0,6	0,05-0,6	0,05-0,6	0
Capacidad Teórica [A-h/kg]	372	-	175	-	1000	4000	3830
Capacidad Práctica [A-h/kg]	350	200	170	750	600	-	-
Poder Específico [W/kg]	Medio	Bueno	Muy Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Malo
Estabilidad [ciclos]	Buena	Media	Muy Buena	Mala	Mala	Mala	Mala
Seguridad	Buena	Buena	Muy Buena	Mala	Mala	Mala	Mala

3.7. Conceptos Básicos de Sistemas de Recuperación, Concentración y/o Purificación

Para comprender de manera correcta el desempeño de las diferentes alternativas de recuperación, concentración y/o purificación de litio es necesario reconocer las siguientes definiciones [41].

- Coeficientes de Selectividad ($K_{Li/M}$): Se definen como las razones entre el flujo másico de los iones litios capturados y los iones competitivos, ya sea sodio, potasio, magnesio o calcio. Una expresión para este parámetro se presenta en la Ecuación 33.

$$K_{Li/M} = \frac{F_{Li}}{F_M} \quad (33)$$

- Pureza (K_{Li}): Parámetro que cuantifica la cantidad de impurezas presentes en el producto. Se define como el cociente entre la concentración de litio sobre la sumatoria de concentraciones de todos los elementos presentes en el producto. Su expresión se muestra en la Ecuación 34.

$$K_{Li} = \frac{c_{Li}}{\sum c_i} \quad (34)$$

- Consumo Energético (W): Para el caso de los métodos electroquímicos, el consumo energético por ciclo se define como la integral circular del voltaje con respecto a la carga y se muestra en la Ecuación 35.

$$W = \oint \Delta E dq \quad (35)$$

- Recuperación: Corresponde al aumento de los moles de litio en el producto sobre los moles de litio iniciales en la alimentación. Se define como se exhibe en la Ecuación 36.

$$\text{Rec} = \frac{n_{\text{Li}}^{\text{Producto}}}{n_{\text{Li}}^{\text{Alimentación}}} \quad (36)$$

4. Alternativas para la Extracción de Litio

4.1. Extracción por Solventes

La extracción por solventes para la extracción y separación de litio a partir de salmueras ha recibido una significativa atención por parte de los investigadores. Múltiples sistemas a base de tri-butil-fosfato (TPB), di-isobutil-cetona (DIBK), acetofenona, metil-isobutil-cetona (MIBK) 2-heptanona y 3-benzoilo-1,1,1-tri-fluoro cetona (HBTA) como extractante han sido propuestos. Algunos de ellos pueden ser observados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Sistemas de extracción por solvente para la extracción de litio.

Extractante	Co-Extractante	Diluyente	Fuente Cloruro	Referencia
TPB	FeCl ₃	MIBK	MgCl ₂	[42],[43],[44],[45],[46],[47]
TPB	FeCl ₃	Keroseno	MgCl ₂	[43],[44],[48],[49],[50]
TPB	FeCl ₃	2 Octanol	MgCl ₂	[43]
TPB	FeCl ₃	DIBK	MgCl ₂	[44]
TPB	FeCl ₃	Acetofenona	MgCl ₂	[44]
TPB	FeCl ₃	2-Heptanona	MgCl ₂	[44]
DIBK	FeCl ₃	Keroseno	MgCl ₂	[44]
Acetofenona	FeCl ₃	Keroseno	MgCl ₂	[44]
MIBK	FeCl ₃	Keroseno	MgCl ₂	[44]
2-Heptanona	FeCl ₃	Keroseno	MgCl ₂	[44]
TPB	FeCl ₃	Keroseno	CaCl ₂	[48]
TPB	FeCl ₃	Keroseno	NH ₄ Cl	[48]
HBTA	TOPO	Keroseno	MgCl ₂	[51]
HBTA	TPPO	Keroseno	MgCl ₂	[51]
HBTA	DIMP	Keroseno	MgCl ₂	[51]
HBTA	TOP	Keroseno	MgCl ₂	[51]
HBTA	MIBK	Keroseno	MgCl ₂	[51]
HBTA	N523	Keroseno	MgCl ₂	[51]

Múltiples otros sistemas pueden ser formados al combinar extractantes, co-extractantes y diluyentes emergentes. Adicionalmente, sistemas sinérgicos son posibles de obtener al incorporar al sistema TPB-Keroseno-FeCl₃ un co-extractante adicional como el óxido de tri-octil-fosfina (TOPO), óxido de tri-fenil-fosfina (TPPO), di-iso-octil-metil-fosfonato (DIMP), tri-octil-fosfato (TOP), MIBK o N,N bis(2-etil-hexil) acetamida (N523) [49]. Los sistemas anteriormente descritos son útiles para salmueras con un alto contenido de magnesio o sodio [10],[51].

Otros sistemas sinérgicos han sido estudiados incorporando β-di-cetonas como la tenoil-tri-fluoro-acetona (TTA) con un extractante de solvatación como el TOPO o el 2,9-di-metil-1,10-fenantrolina (DMP) [52]. Este tipo de sistemas son eficaces para la extracción de litio desde salmueras con un alto contenido de sodio [10].

Una alternativa recientemente investigada en extracción por solvente consiste en los líquidos iónicos a temperatura ambiente como el hexa-fluoro-borato de 1-octil-3-metilimidazolio

([C₈mim]⁺[PF₆]⁻) o el bis (2-etilhexil) fosfato de tetra-butil-amonio [N₄₄₄₄][DEHP]. Sus principales beneficios provienen de sus destacadas propiedades como una baja volatilidad e inflamabilidad y alta estabilidad térmica [10].

Los compuestos iónicos anteriormente descritos no solo reemplazan los solventes orgánicos volátiles, sino que también conforman una alternativa como extractantes como el bis (tri-fluorometil-sulfonil)-imida [53]. La excelente selectividad hacia el litio de estos líquidos hace de estos sistemas una opción relevante para tratar salmueras con un alto contenido de magnesio o sodio.

Algunos resultados destacados de esta tecnología para la extracción de litio son presentados en la Tabla 4.2. Información adicional sobre los coeficientes de selectividad en la alimentación se presentan en el Anexo 1.

Tabla 4.2: Estudios de extracción por solvente para la extracción de litio.

Estudio	Rec [%]	K _{Li/Na} Producto	K _{Li/K} Producto	K _{Li/Mg} Producto	Referencia
W. Xiang et al., 2017	98	0,1	Muy Alto	9,7	[47]
D. Shi et al., 2019	88	-	-	46,7	[49]
L. Ji, Hu, et al., 2016	99	9,8	495	4	[50]
L. Zhang et al., 2018	96	34,3	7.540	1.005	[51]
T. Sekimoto et al., 2018	75	2,2	7,5	2,4	[53]

4.2. Adsorción

La adsorción se ha convertido en una alternativa prometedora para la extracción de litio desde salmueras. Es por esto, que diversos estudios se han realizado para analizar la utilización de esta tecnología. Un grupo de interés corresponde a los tamizadores moleculares como los óxidos de litio y manganeso (LMO) y los óxidos de litio y titanio (LTO). Otros compuestos estudiados son el LiSbO₃, LiNbO₃, LiMg_{0,5}Mn_{1,5}O₄, LiAlMnO₄ y LiFeMnO₄ [10].

Los óxidos de litio y manganeso corresponden a materiales con una elevada capacidad de adsorción y una excelente selectividad por el litio. No obstante, experimentan fenómenos de disolución en solución acuosa y poseen una baja estabilidad. Algunos compuestos de esta familia corresponden al λ-MnO₂, LiMn₂O₄, Li_{1,33}Mn_{1,67}O₄, Li_{1,6}Mn_{1,6}O₄ y Li₄Mn₅O₁₂ [10].

Por otro lado, los óxidos de litio y titanio presentan las características inversas. Si bien su selectividad es menor, su estabilidad es superior y su disolución en solución acuosa es baja. Es por esto, que constituye una alternativa interesante para la aplicación industrial. Algunos materiales de este tipo son el H₂TiO₃ y H₄Ti₅O₁₂ [10].

El desempeño de los tamizadores moleculares, se encuentra fuertemente influenciado por la morfología del precursor utilizado en la síntesis del material. Es por esto, que múltiples autores han estudiado alternativas de elaboración basadas en la nano síntesis. Así, diferentes morfologías han sido propuestas, como las nano varillas, nano cables, nano partículas, nano tubos y nano fibras [10].

Adicionalmente, se ha evaluado el desempeño de tamizadores moleculares ligados a otros materiales. Algunas estructuras compuestas estudiadas utilizan cloruro de polivinilo (PVC) y poliacrilamida (PAM) como el PVC-MnO₂, el PVC- H_{1,6}Mn_{1,6}O₄ y PAM-MnO₂. Otros compuestos son los tamizadores en capas en dos dimensiones, emparedado de capas, entre otros [10].

Algunos estudios asociados a esta tecnología y sus principales resultados son presentados a continuación en la Tabla 4.3. Información adicional sobre los coeficientes de selectividad en la alimentación se presentan en el Anexo 2.

Tabla 4.3: Estudios de adsorción para la extracción de litio.

Estudio	Adsorbente	Rec [%]	Estabilidad	$K_{Li/Na}$ Producto	$K_{Li/K}$ Producto	$K_{Li/Mg}$ Producto	Referencia
X. Shi et al., 2011	Li _{1,6} Mn _{1,6} O ₄	99	10	18	18,3	6,9	[54]
G. Xiao et al., 2012	PVC-MnO ₂	-	3	8,9	5,1	-	[55]
G. Zhu et al., 2014	PVC- H _{1,6} Mn _{1,6} O ₄	35,5 (1batch)	8	15,8	31	30,5	[56]
J. Xiao et al., 2015	PAM-MnO ₂	97	30	1042	58,4	3,9	[57]
S. Wang et al., 2017	H _x TiO ₃	92	6	20,9	27,6	11,7	[58]
Ryu, Lee, et al., 2019	PVC-LMO- Aglutinante Epoxi- Sílice	-	5	22,1	12,7	22,2	[59]

4.3. Tecnologías de Membrana

4.3.1 Electrodiálisis

Una tecnología de membrana ampliamente estudiada para la extracción de litio corresponde a la electrodiálisis. Esta técnica utiliza membranas y la presencia de un campo eléctrico para lograr la separación desde salmueras con una elevada cantidad de magnesio [10].

Diversas membranas han sido testeadas y analizadas en los sistemas. Algunas de ellas corresponden a membranas tradicionales, mientras que otras son de carácter monovalentes. En la Tabla 4.4 es posible observar las principales membranas, tanto catiónicas como aniónicas utilizadas por los investigadores actuales.

Tabla 4.4: Principales membranas utilizadas en electrodiálisis.

Membrana Catiónica	Membrana Aniónica	Referencia
Selemion CSO	Selemion ASA	[60],[61]
CIMS	ACS	[30],[62]
JCM-II-05	JAM-II-05	[63]
CR67-MK111	AR204SXR412	[64]
CMB	AHA	[65],[66]

La selección de las membranas es relevante en los procesos de electrodiálisis. Algunas características como la estabilidad térmica, el rango del pH, su carácter mono o divalente, el grosor y la resistencia eléctrica pueden condicionar la separación tanto en términos técnicos (recuperación y selectividad) como operacionales (consumo energético y estabilidad).

Adicionalmente, estudios que incorporan membranas iónicas líquidas han sido desarrollados. Uno de ellos utiliza una membrana tipo PP13-TFSI [67]. Otras tecnologías innovadoras destacan por establecer un sistema que incorpora fundamentos de extracción por solvente y electrodiálisis mediante el uso de una membrana líquida tipo emparedado [68].

Los principales parámetros como la recuperación y coeficientes de selectividad de algunos estudios son reportados en la Tabla 4.5. Información adicional sobre los coeficientes de selectividad en la alimentación se presentan en el Anexo 3.

Tabla 4.5: Estudios de electrodiálisis para la extracción de litio.

Estudio	Rec [%]	$K_{Li/Na}$ Producto	$K_{Li/K}$ Producto	$K_{Li/Mg}$ Producto	W [kWh/mol Li ⁺]	Referencia
Z.Y. Guo et al., 2018	75	-	-	0,2	0,6	[30]
Z.Y. Guo et al., 2018	68	-	-	0,1	4	[30]
Z.Y. Guo et al., 2018	82	-	-	0,06	3	[30]
Nie, Sun, Song, et al., 2017	90	1,8	2,6	0,5	0,03	[61]
Z. Y. Ji et al., 2017	72,5	0,02	-	0,1	0,2	[62]
Z. Zhao et al., 2019	-	2,8	Muy Alto	-	-	[68]

4.3.2 Nanofiltración

Otra tecnología de membrana recientemente estudiada en la separación de litio desde salmueras corresponde a la nanofiltración. Esta metodología basa su funcionamiento en el uso de la presión como fuerza motora y en una adecuada selección de membranas.

Algunas características de las membranas que condicionan la operación y la separación son el radio del poro, el grosor, la carga, entre otras. La última de ellas permite la separación de iones con diferentes valencias, lo que es apropiado para eliminar cationes como el magnesio y el calcio y obtener un producto libre de estas impurezas [10].

Las principales membranas utilizadas en los procesos de nanofiltración propuestos en la literatura son exhibidas en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6: Membranas utilizadas en nanofiltración para la separación de litio.

Membrana	Referencia
DL-2540	[69]
3B02S-DAC8-1812	[70]
Poliamida-Carga Positiva	[71]
EDTA-Carga Positiva	[72]
Carga Positiva (Polietilenimina y Polietersulfona)	[73]
DK Poliamida	[74]
Carga Positiva (Polietilenimina y Cloruro de Trimesoilo)	[75]
XLE	[76]
NF90	[76]
DL-5	[77]

Algunos estudios acerca de esta tecnología son expuestos en la Tabla 4.7, así como también los principales parámetros de interés. Adicionalmente, los coeficientes de selectividad en la alimentación se presentan en el Anexo 4.

Tabla 4.7: Estudios de nanofiltración para la extracción de litio.

Estudio	Rec [%]	$K_{Li/Na}$ Producto	$K_{Li/K}$ Producto	$K_{Li/Mg}$ Producto	W [kWh/mol Li ⁺]	Referencia
S.Y. Sun et al., 2015	-	0,0012	0,036	0,06	-	[69]
S.Y. Sun et al., 2015	-	0,0027	0,031	0,056	-	[69]
H. Zhang et al., 2017	-	2,6	-	0,18	-	[73]
Y. Li et al., 2019	12	-	-	0,55	-	[74]
A. Somrani et al., 2013	21	0,001	-	Muy Alto	-	[76]
X. Wen et al., 2006	55	-	-	0,17	38	[77]

4.4. Métodos Electroquímicos

4.4.1 Sistema de Batería de Captura de Sal

Este método electroquímico consiste en un montaje con un electrodo de trabajo y un contraelectrodo. La técnica consta de dos pasos. En el primero, el litio es intercalado en el cátodo de manera espontánea y el cloruro en el ánodo, extrayendo estos iones desde la salmuera. De esta manera se mantiene el balance de cargas. Durante este paso se genera energía y se produce la descarga del sistema de batería [78].

En el segundo paso, el montaje tiene como electrolito una solución recuperadora. Así, mediante la aplicación de una corriente eléctrica (carga de la batería) se logra la liberación del litio y del cloruro en la solución, obteniendo cloruro de litio y una cierta cantidad de impurezas acorde a la selectividad del proceso [78]. En la Figura 4.1 se presenta un esquema del montaje.

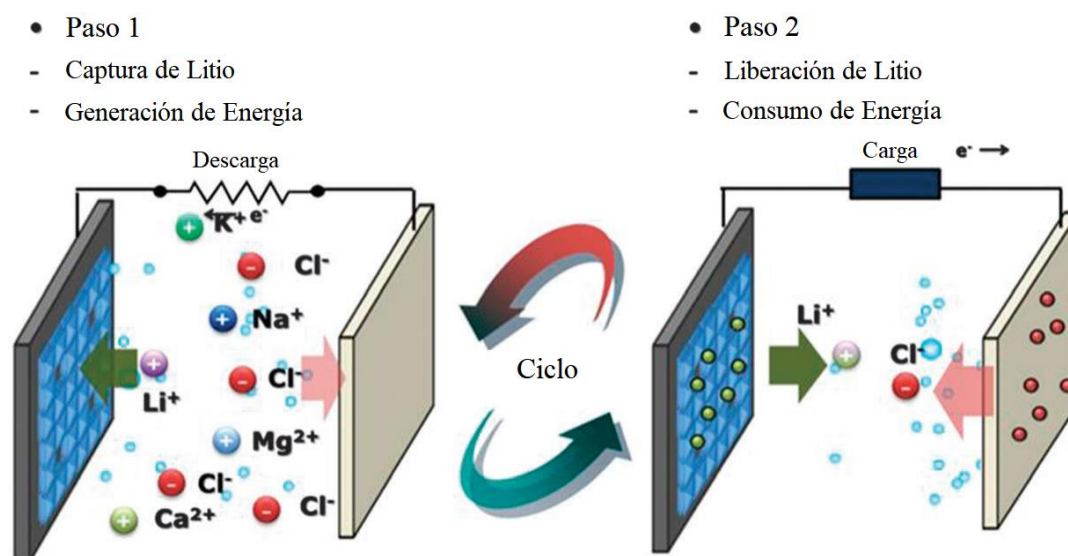


Figura 4.1: Montaje de un sistema de batería de captura de sal [78].

Algunos resultados de las recientes investigaciones de esta tecnología se presentan en la Tabla 4.8, mientras que los coeficientes de selectividad de la alimentación son expuestos en el Anexo 5.

Tabla 4.8: Estudios de baterías de captura de sal.

Estudio	Electrodos	Rec [%]	$K_{Li/Na}$ Producto	$K_{Li/K}$ Producto	$K_{Li/Mg}$ Producto	W [kWh/mol Li^+]	Referencia
R. Trocoli et al., 2014	$LiFePO_4$ Ag	3	2.791	6.568	10.568	0,004	[41]
R. Trocoli et al., 2014	$LiFePO_4$ Ag	4	32	8.787	33	0,003	[41]

Estudio	Electrodos	Rec [%]	$K_{Li/Na}$ Producto	$K_{Li/K}$ Producto	$K_{Li/Mg}$ Producto	W [kWh/mol Li^+]	Referencia
R. Trocoli et al., 2014	LiFePO ₄ Ag	2	1	4.615	148,5	0,03	[41]
J. Lee et al., 2013	Λ -MnO ₂ Ag	8,6	7,5	25,4	22	0,001	[78]
S. Kim et al., 2015	Λ -MnO ₂ Carbón Activado	15,4	27,4	31,1	50,1	0,004	[79]
R. Trocoli et al., 2016	Λ -MnO ₂ Ag	2,8	8,9	31,5	2.028	0,004	[80]
X. Xu et al., 2018	Film Λ -MnO ₂ Ag	-	2,5	11,8	23,8	0,004	[81]
C.P. Lawagon et al., 2018	NMC Ag	27,3	7	126,8	7,5	0,002-0,005	[82]
X. Zhao et al., 2020	LiNi _{0,6} Co _{0,2} Mn _{0,2} O ₂ Carbón Activado	-	6,2	13,7	43,3	0,001-0,003	[83]

4.4.2 Sistema de Batería de Intercambio Selectivo

Una alternativa al sistema de baterías de captura de sal corresponde al intercambio selectivo. Este tipo de tecnología se basa en los mismos principios teóricos expuestos en la sección 4.4.1, con la diferencia que el balance de cargas no ocurre debido a la captura de un anión y un catión, sino que mediante la inserción y desinserción de iones con carga positiva [84].

En este tipo de sistemas, es posible encontrar dos montajes diferentes. Uno de ellos es análogo al presentado en la técnica previa, mientras que el otro se caracteriza por utilizar una membrana de intercambio aniónico. A continuación, se describen ambas configuraciones y sus principios de funcionamiento.

En el primer sistema, el litio es intercalado en el cátodo de manera espontánea mientras que un catión (potasio o sodio) es liberado desde el ánodo (material en capas). De esta manera se mantiene el balance de cargas. Durante este paso se genera energía y se produce la descarga del sistema de batería [84].

En el segundo paso, la salmuera es reemplazada por una solución recuperadora. Así, mediante la aplicación de una corriente eléctrica (carga de la batería) se logra la liberación del litio y se intercala un catión en el ánodo (potasio o sodio). Es importante notar que en este tipo de tecnología se requiere un electrolito que cuente con una impureza como el cloruro de potasio o de sodio y no se puede utilizar cloruro de litio [84]. En la Figura 4.2 se presenta un esquema explicativo del proceso.

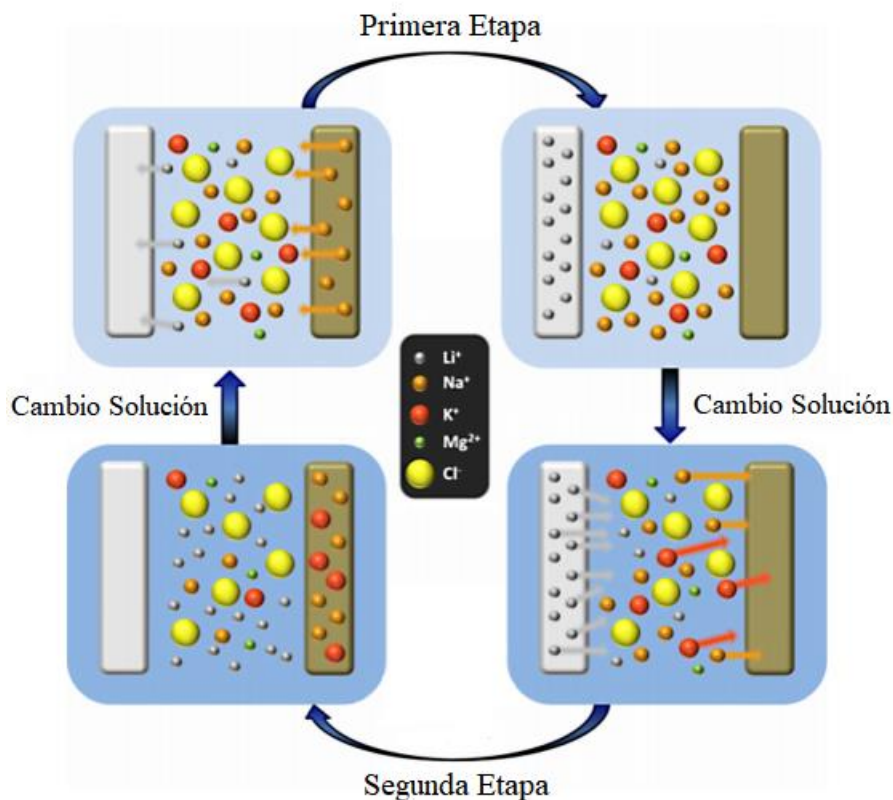


Figura 4.2: Montaje de un sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana [84].

En el segundo montaje, nuevamente el litio es insertado de manera espontánea en el electrodo de trabajo. No obstante, el contraelectrodo corresponde a un metal, como el cinc. De este modo, durante el proceso de captura de litio el metal es oxidado y disuelto en un electrolito de soporte que es separado de la salmuera por una membrana de intercambio aniónico (permite el paso del cloruro para mantener la electroneutralidad). Por tanto, este tipo de sistemas se caracteriza por presentar dos compartimientos. Al igual que en los casos anteriores, se genera energía y se descarga la batería [85].

Durante la segunda etapa y mediante la aplicación de una corriente eléctrica, el litio se libera del cátodo y concentra en un electrolito de soporte que reemplaza a la salmuera. Por otro lado, el metal disuelto se inserta en el contraelectrodo [85]. La configuración de esta metodología es presentada en la Figura 4.3.

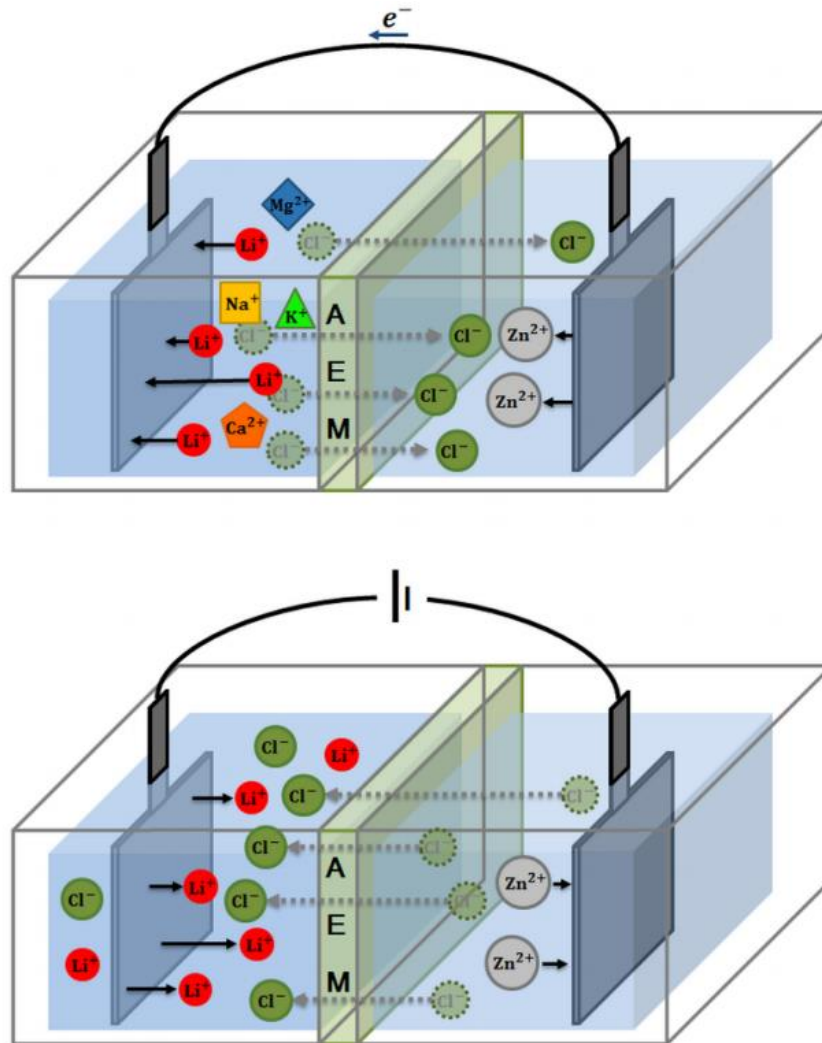


Figura 4.3: Montaje de un sistema de batería de intercambio selectivo con membrana [85].

Investigaciones y estudios numerosos han sido desarrollados para el sistema de batería de intercambio selectivo. Algunos de ellos se pueden observar en la Tabla 4.9. Además, las características de la alimentación se pueden observar en el Anexo 6.

Tabla 4.9: Estudios de baterías de intercambio selectivo.

Estudio	Electrodos	Rec [%]	$K_{Li/Na}$ Producto	$K_{Li/K}$ Producto	$K_{Li/Mg}$ Producto	W [kWh/mol Li ⁺]	Referencia
R. Trocoli et al., 2016	Δ -MnO ₂ NiHCF	3,9	17,4	0,3	466,5	0,004	[80]
R. Trocoli et al., 2015	LiFePO ₄ NiHCF	3,6	33,2	0,6	11,1	0,013	[84]
S. Kim et al., 2017	LiMn ₂ O ₄ Cinc	6,7	1,4	1,9	6	0,006	[85]

Estudio	Electrodos	Rec [%]	$K_{Li/Na}$ Producto	$K_{Li/K}$ Producto	$K_{Li/Mg}$ Producto	W [kWh/mol Li^+]	Referencia
M.S. Palagonia et al, 2019	$LiMn_2O_4$ $NiHCF$	37	0,05	-	-	0,006	[86]

4.4.3 Sistema de Batería de Silla Mecedora

El último de los métodos electroquímicos recientemente investigados corresponde al sistema de batería de silla mecedora. Esta técnica consiste en una celda dividida en dos compartimientos por una membrana de intercambio aniónico. En uno de ellos se ubica un electrodo con bajo contenido de litio y la salmuera. En el otro se dispone un electrolito de soporte y un electrodo con una alta concentración de litio en su estructura.

Considerando la configuración anterior y aplicando corriente eléctrica (proceso no espontáneo), el litio de la salmuera ingresa al electrodo con un bajo contenido del metal. Simultáneamente, el litio del otro electrodo es liberado en el electrolito de soporte. La membrana permite el flujo de iones cloruro para mantener la electroneutralidad y evita la difusión de los cationes secundarios desde la salmuera hacia la zona de concentración [87].

De esta forma, repitiendo el proceso de manera constante, el litio puede ser enriquecido en el electrolito seleccionado. Para ello, una vez que los electrodos se encuentran cargados y descargados de litio, son intercambiados. Otra alternativa consiste en invertir los flujos de los compartimientos [87]. El esquema del proceso es presentado en la Figura 4.4.

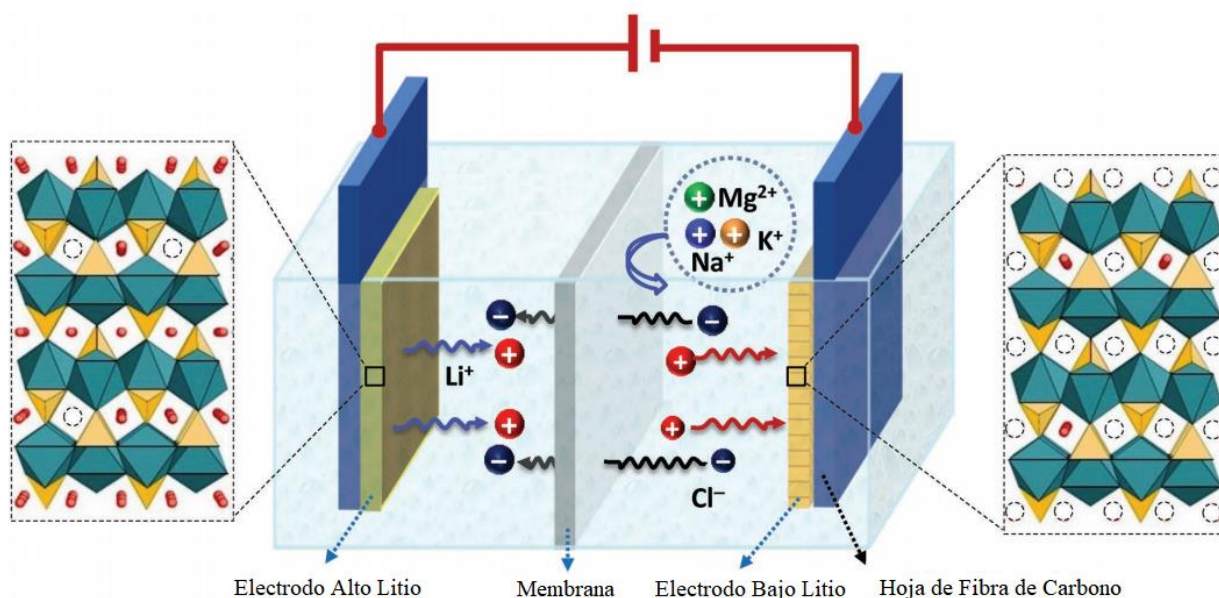


Figura 4.4: Montaje de un sistema de silla mecedora [87].

Los estudios desarrollados de esta tecnología son escasos en comparación a los expuestos en las secciones previas. No obstante, algunos de ellos se pueden observar en la Tabla 4.10. Así mismo, las características de la alimentación utilizada en dichos estudios se exponen en el Anexo 7.

Tabla 4.10: Estudios de baterías de silla mecedora.

Estudio	Electrodos	Rec [%]	$K_{Li/Na}$ Producto	$K_{Li/K}$ Producto	$K_{Li/Mg}$ Producto	W [kWh/mol Li⁺]	Referencia
L. He et al., 2018	LiFePO ₄ FePO ₄	83	-	-	0,8	-	[87]
M. Y. Zhao et al., 2017	LiMn ₂ O ₄ Li _{1-x} Mn ₂ O ₄	22,5	5,8	-	11	0,02	[88]
S. Sun et al., 2019	LiFePO ₄ FePO ₄	90,7	-	-	-	-	[89]

5. Objetivos

5.1.1 Objetivo General

Estudiar y evaluar la aplicabilidad de los métodos electroquímicos para la recuperación y concentración de litio a partir de las salmueras del Salar de Atacama. Luego y a partir de datos recopilados desde la literatura técnico-científica diseñar procesos que incorporen la tecnología y que permitan cumplir las especificaciones técnicas de SQM.

5.1.2 Objetivos Específicos

Los objetivos específicos de la memoria son listados a continuación.

- 1) Estudiar y analizar los fundamentos de los métodos electroquímicos para la recuperación y concentración de litio a partir de salmueras.
- 2) Seleccionar los dos métodos más adecuados conforme a los requerimientos exigidos por SQM (selectividad, capacidad concentradora, consumo energético, entre otros).
- 3) Desarrollar alternativas de procesos de extracción y concentración, definiendo los equipos a utilizar, los diagramas de flujos y el dimensionamiento correspondiente.
- 4) Realizar análisis de gasto de capital (CAPEX) y gasto operativo (OPEX) para los procesos propuestos.
- 5) Comparar las alternativas propuestas con el proceso convencional actual y con las tecnologías de extracción y concentración emergentes.

6. Resultados

6.1. Requerimientos SQM

La Sociedad Química y Minera de Chile posee ciertos requisitos asociados a la salmuera que debe ingresar a la producción de carbonato de litio. Estos requerimientos son presentados en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Composición deseada a la salida de las pozas de evaporación solar.

Elemento	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
% p/p	0,3	0,3	0,00001	4-6	0,00009	26	0,019
g/L	3,69	3,69	0,0001	49,24 – 73,86	0,001	320	0,23

El principal caso de estudio desarrollado a lo largo del presente trabajo corresponde al reemplazo de las pozas de evaporación solar por métodos electroquímicos. En la Figura 6.1 se muestra un esquema ilustrativo de la situación que comprende la concentración y purificación de la salmuera de manera simultánea. Es importante aclarar que la precipitación posterior de calcio y magnesio puede ser requerida dependiendo de la selectividad obtenida en los métodos electroquímicos.

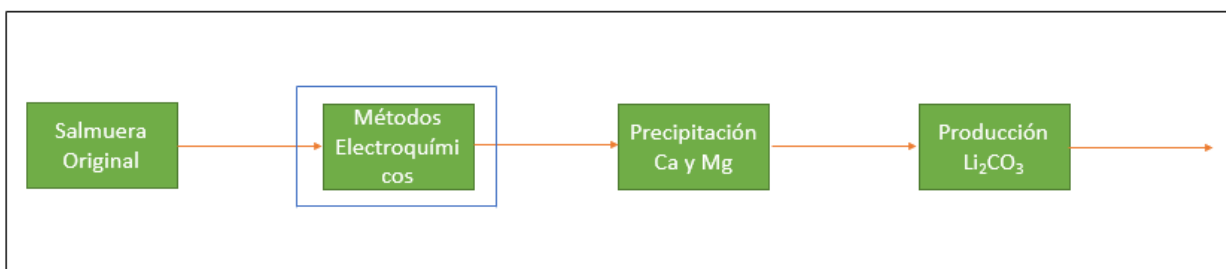


Figura 6.1: Esquema de la situación de estudio general.

Por otra parte, para los efectos del estudio, la salmuera extraída desde las pozas del Salar de Atacama posee la composición indicada en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2: Composición de la salmuera extraída de las pozas del Salar de Atacama.

Elemento	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
% p/p	6,3	3,11	1,31	0,21	0,05	16,74	1,06
g/L	77,55	38,28	16,13	2,59	0,62	206	13

Un caso adicional de estudio corresponde a la integración de los métodos electroquímicos posterior a las pozas de evaporación solar. En este caso, esta tecnología cumple solamente una función purificadora, ya que la concentración se realiza en las pozas.

Es importante señalar que la situación previamente descrita corresponde a un análisis específico y no representa el principal objetivo de estudio que es el reemplazo de las pozas de evaporación. Un esquema de dicho proceso se presenta en la Figura 6.2, donde nuevamente la incorporación de la

etapa de precipitación de calcio y magnesio depende de la efectividad de la separación de la fase previa.

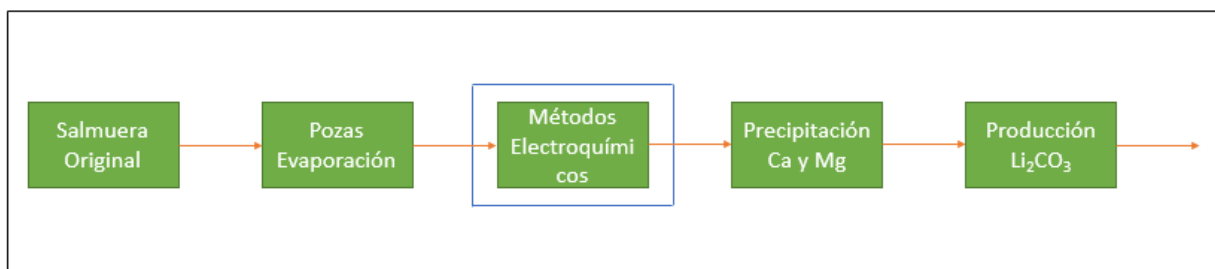


Figura 6.2: Esquema de la situación de estudio específica.

Para este caso de estudio específico, se asumen las concentraciones expuestas en la Tabla 6.3 como composiciones de salida de las pozas de evaporación solar.

Tabla 6.3: Composición de la salmuera egresada de las pozas de evaporación solar.

Elemento	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
% p/p	0,07	0,23	1,36	5,96	0,12	33	0,019
g/L	0,93	3,04	18	78,67	1,58	435,6	0,25

Adicionalmente, es importante notar que en ambas situaciones descritas la etapa de remoción de boro ilustrada en la Figura 2.3 no es requerida. Lo anterior se debe a que los métodos electroquímicos son selectivos únicamente a los cationes, por lo que la recuperación de aniones como el boro se puede considerar nula.

Los flujos de salmuera fresca que tratar para la evaluación de las situaciones previamente descritas y la viabilidad y aplicación de los métodos electroquímicos en la concentración y/o purificación de litio desde salmueras se presentan en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4: Flujos de estudio de métodos electroquímicos.

Situación	Flujo [L/s]
Concentración y Purificación	50
Purificación	10

6.2. Selección Bibliográfica y Aplicación al Proceso SQM

6.2.1 Análisis de Alternativas

Con el fin de diseñar procesos alternativos a las pozas de evaporación solar que permitan alcanzar las composiciones deseadas en la salmuera expuestas en la Tabla 6.1 se consultó una serie de referencias bibliográficas. Algunas de ellas corresponden a las expuestas en la sección 4.4 del presente documento.

Adicionalmente, se analizó que la literatura científica consultada contenga la información necesaria para escalar un proceso experimental en uno industrial. Los parámetros técnicos mínimos requeridos para el diseño y dimensionamiento del proceso son presentados en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5: Datos necesarios para el diseño y dimensionamiento del proceso.

Parámetros Técnicos Requeridos	
Concentración Alimentación	Concentración Producto
Volumen Alimentación	Volumen Solución Recuperadora
Tipo Solución Recuperadora	Concentración Solución Recuperadora
Corriente	Dimensiones Electrodo
Composición Electrodo	Carga Masa Electrodo
Tiempo Carga Batería	Tiempo Descarga Batería
Consumo Energético	Consumos Adicionales (Electrolitos, membranas, insumos, entre otros)

6.2.2 Selección de Alternativas

Aquellos estudios que permiten realizar un diseño y dimensionamiento adecuado de un proceso industrial fueron elegidos mediante la elaboración de una matriz de selección. En las Tabla 6.6, Tabla 6.7 y Tabla 6.8 se puede observar el cumplimiento o información ausente por artículo científico y los documentos finalmente utilizados en las secciones 6.3; 6.4; 6.5; 6.6 y 6.7.

Tabla 6.6: Matriz de selección en estudios de baterías de captura de sal.

Estudio	J. Lee et al., 2013	R. Trocoli et al., 2014	S. Kim et al., 2015	R. Trocoli et al., 2016	X. Xu et al., 2018	C.P. Lawagon et al., 2018	X. Zhao et al., 2020
Concentración Alimentación	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Concentración Producto	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Volumen Alimentación	✓	✓	✓	✓	X	✓	X
Volumen Solución Recuperadora	X	✓	X	✓	X	✓	X
Tipo Solución Recuperadora	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Concentración Solución Recuperadora	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Corriente	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Dimensiones Electrodo	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Estudio	J. Lee et al., 2013	R. Trocoli et al., 2014	S. Kim et al., 2015	R. Trocoli et al., 2016	X. Xu et al., 2018	C.P. Lawagon et al., 2018	X. Zhao et al., 2020
Composición Electrodo	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Carga Masa Electrodo	X	✓	X	✓	X	✓	X
Tiempo Carga	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Tiempo Descarga	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Consumo Energético	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Consumos Adicionales	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Utilizado	No. Faltan Datos.	Si. Salmuera Salar de Atacama.	No. Faltan Datos.	No. Peor Selectividad.	No. Faltan Datos.	No. Salmuera Salar de Uyuni	No. Faltan Datos.

Tabla 6.7: Matriz de selección en estudios de baterías intercambio selectivo.

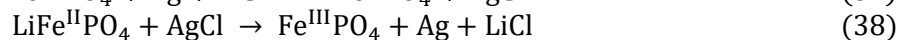
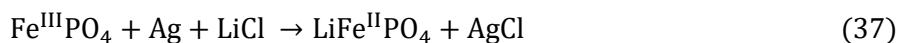
Estudio	R. Trocoli et al., 2016	R. Trocoli et al., 2015	S. Kim et al., 2017	M.S. Palagonia et al., 2019
Concentración Alimentación	✓	✓	✓	✓
Concentración Producto	✓	✓	✓	✓
Volumen Alimentación	✓	✓	✓	✓
Volumen Solución Recuperadora	✓	✓	✓	✓
Tipo Solución Recuperadora	✓	✓	✓	✓
Concentración Solución Recuperadora	✓	✓	✓	✓
Corriente	✓	X	✓	✓
Dimensiones Electrodo	✓	X	✓	✓
Composición Electrodo	✓	✓	✓	✓
Carga Masa Electrodo	✓	X	✓	✓
Tiempo Carga	✓	✓	✓	✓
Tiempo Descarga	✓	✓	✓	✓
Consumo Energético	✓	✓	✓	✓
Consumos Adicionales	✓	✓	✓	✓
Utilizado	Si. Sin Membrana.	No. Faltan Datos.	Si. Con Membrana.	No. Salmuera Simulada LiCl y NaCl.

Tabla 6.8: Matriz de selección en estudios de baterías silla mecedora.

Estudio	L. He et al., 2018	M. Y. Zhao et al., 2017	S. Sun et al., 2019
Concentración Alimentación	✓	✓	✓
Concentración Producto	✓	✓	X
Volumen Alimentación	✓	✓	✓
Volumen Solución Recuperadora	✓	✓	✓
Tipo Solución Recuperadora	✓	✓	✓
Concentración Solución Recuperadora	✓	✓	✓
Corriente vs Tiempo	✓	✓	✓
Dimensiones Electrodo	✓	✓	✓
Composición Electrodo	✓	✓	✓
Carga Masa Electrodo	✓	✓	X
Tiempo Carga	✓	✓	✓
Tiempo Descarga	No Aplica	✓	No Aplica
Consumo Energético	X	✓	X
Consumos Adicionales	✓	✓	✓
Utilizado	No. Faltan Datos	Si	No. Faltan Datos

6.2.3 Descripción de Alternativas Seleccionadas

- Estudio R. Trocoli, et al., 2014 [41]: La alternativa seleccionada es representada por el esquema expuesto en la Figura 4.1. El electrodo de trabajo corresponde al LiFePO_4 (LFP) mientras que el contraelectrodo es de plata. Las reacciones llevadas a cabo en la etapa 1 (espontánea, descarga de la batería, generación de energía) y en la etapa 2 (no espontánea, carga de la batería, consumo de energía) se presentan en las Ecuaciones 37 y 38 respectivamente.



Por otro lado, las semi reacciones involucradas en el proceso, sus potenciales estándar y la escala de potencial asociada se presenta en la Figura 6.3, donde con flechas de color azul se puede apreciar el sentido espontáneo de reacción y en color naranja el no espontáneo.

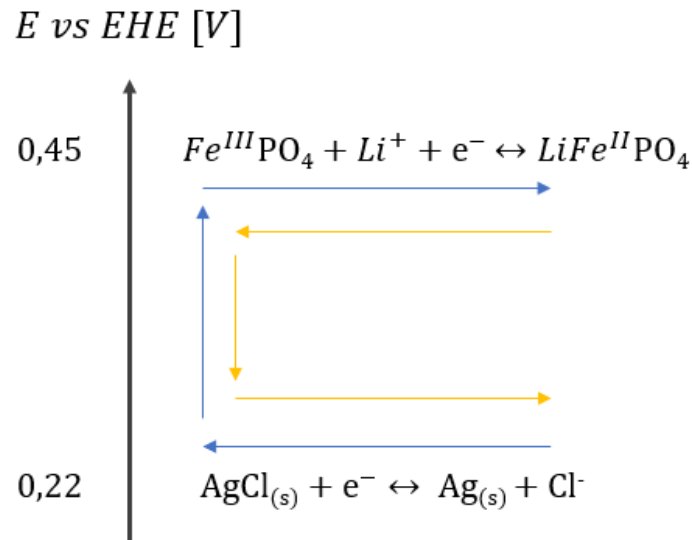
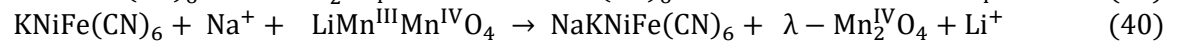
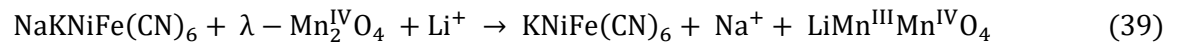


Figura 6.3: Escala de potenciales de la batería de captura de sal.

- Estudio R. Trocoli et al., 2016 [80]: El proceso elegido es análogo al expuesto en la imagen de la Figura 4.2. El electrodo de trabajo corresponde λ -MnO₂ (LMO), mientras que el contraelectrodo es el níquel hexa-cianoferrato (NiHCF o NaKNiFe(CN)₆). Las etapas 1 y 2 del proceso se muestran en las Ecuaciones 39 y 40 respectivamente.



Por otra parte, las semi reacciones del proceso, los potenciales estándar y la escala de potencial se exhiben en la Figura 6.4, donde las flechas indican la notación anteriormente sugerida.

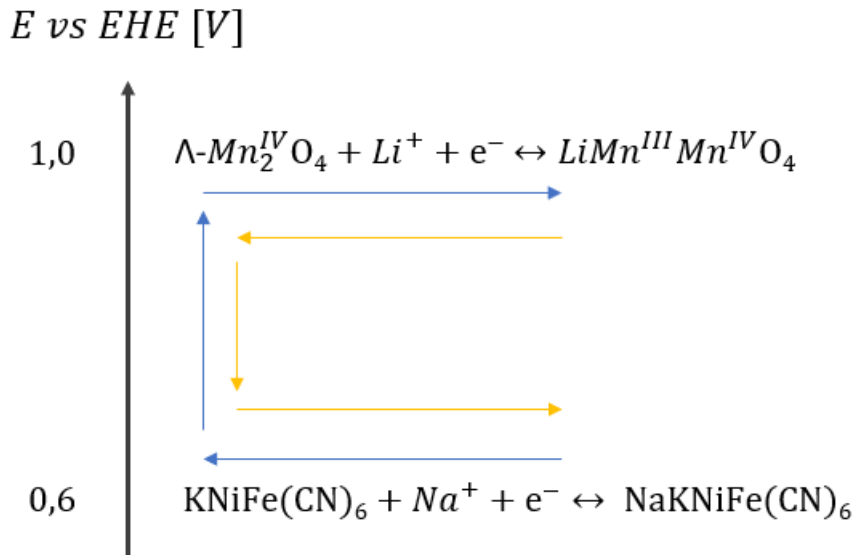
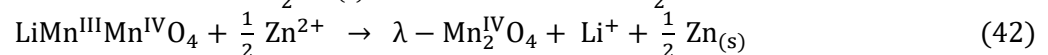
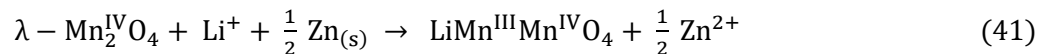


Figura 6.4: Escala de potenciales de la batería de intercambio selectivo sin membrana.

- Estudio S. Kim et al., 2017 [85]: Este proceso seleccionado se esquematiza en la Figura 4.3. El electrodo de trabajo es el $\lambda\text{-MnO}_2$ (LMO), mientras que el contraelectrodo es cinc. Cuenta con una membrana de intercambio aniónico y un electrolito de soporte de cloruro de cinc 1,8 [M]. En las Ecuaciones 41 y 42 se muestran las reacciones ocurridas en las etapas espontáneas y no espontáneas respectivamente.



Las semi reacciones, los potenciales estándar y la escala de potencial del proceso se pueden apreciar en la Figura 6.5.

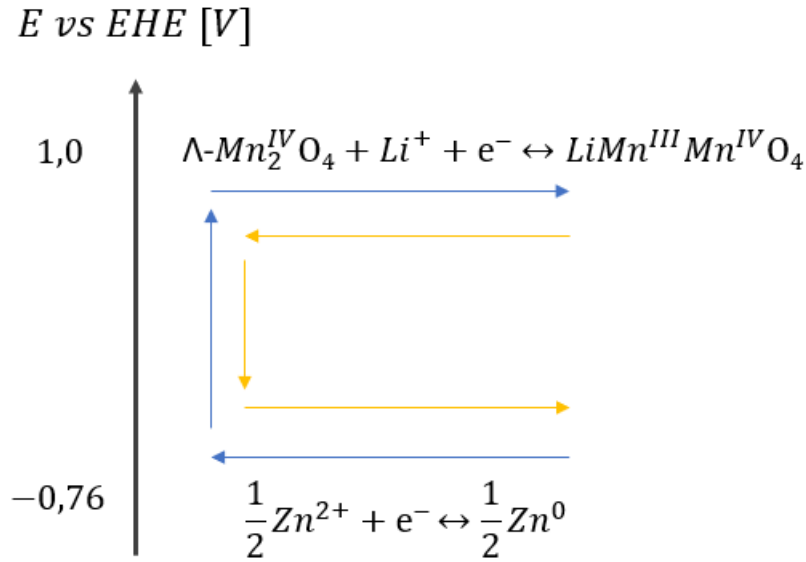
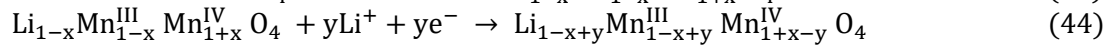
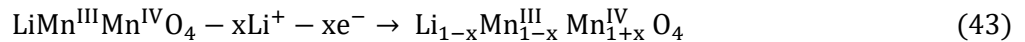


Figura 6.5: Escala de potenciales de la batería de intercambio selectivo.

- Estudio M.Y. Zhao et al., 2017 [88]: El último proceso seleccionado corresponde al presentado en la Figura 4.4. En este, se elige al LiMn_2O_4 (LMO) y $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LMO) como par de electrodos de trabajo. Además, se cuenta con una membrana de intercambio aniónico mono selectiva.

Las reacciones de extracción de litio desde el electrodo e inserción se presentan en las Ecuaciones 43 y 44. Es importante recordar que en este proceso se aplica corriente de manera permanente.



6.3. Sistema de Batería de Captura de Sal

6.3.1 Proceso Propuesto

El proceso diseñado corresponde a dos celdas electroquímicas que trabajan en paralelo. De este modo, una de ellas se encuentra cargando los electrodos de trabajo con litio extraído de la salmuera (etapa 1), mientras que la otra se encuentra descargando el metal y enriqueciendo la solución recuperadora (etapa 2). Un esquema del proceso se expone en la Figura 6.6.

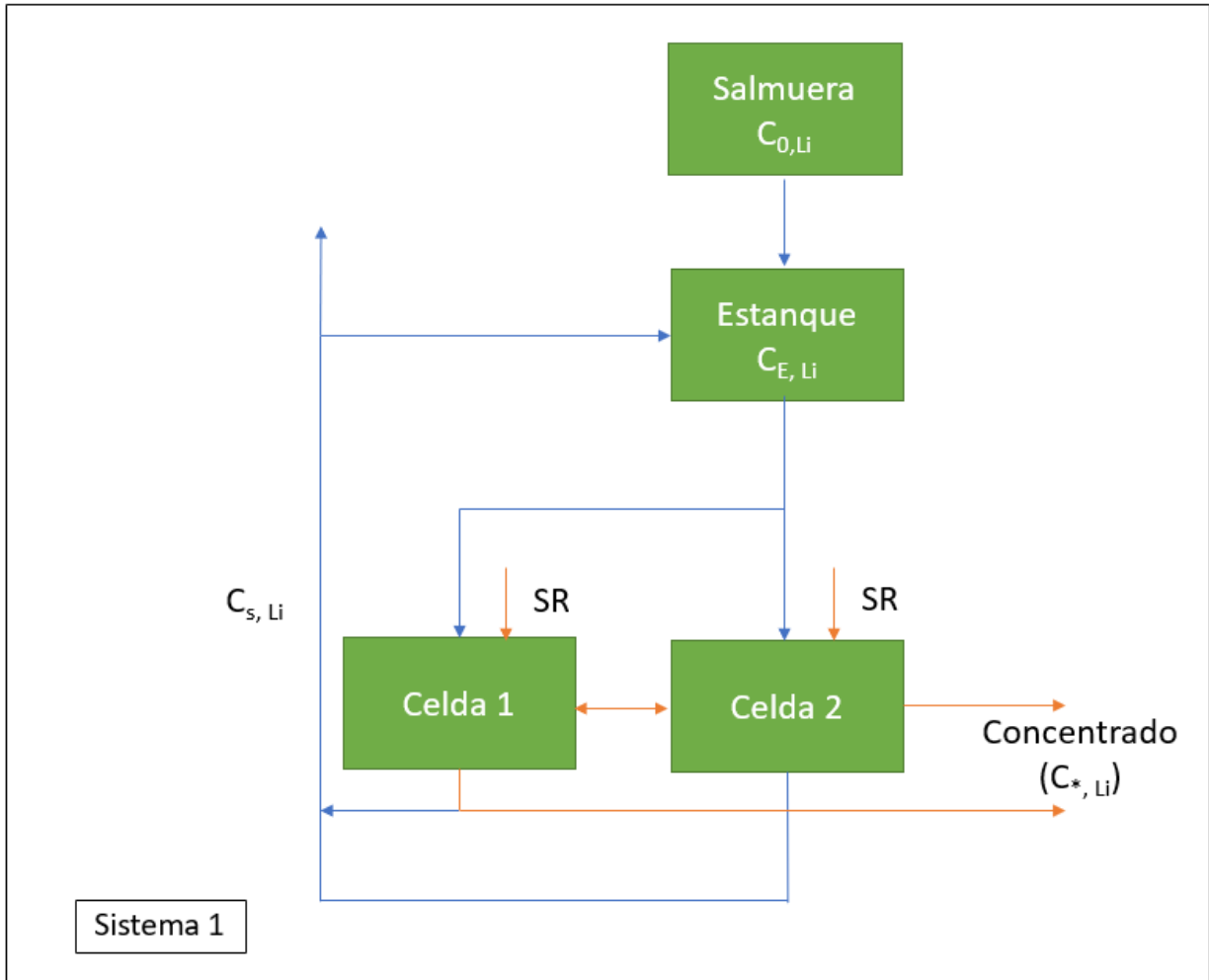


Figura 6.6: Modelo sistema de batería de captura de sal.

Los flujos con flechas de color azul representan a la salmuera, mientras que los de color naranja a la solución recuperadora. Es importante notar, que, si bien en el esquema se aprecia que a cada celda ingresa salmuera y solución recuperadora, esto no ocurre de manera simultánea, sino que cada celda trabaja con un fluido en cada etapa.

El proceso fue diseñado para establecer una recuperación global de litio del 50%. Para ello, se consideró una caída de concentración de litio de 0,2 [g/L] en las celdas. Así, se obtuvo que el flujo de reciclaje debe ser de 273,1 [L/s], mientras que la alimentación de salmuera fresca corresponde al flujo de tratamiento propuesto de 50 [L/s], lo que en su totalidad indican que a las celdas ingresan 323,1 [L/s]. De este modo, y al considerar una eficiencia de planta aguas abajo del 80%, se obtiene una producción de 8,7 [kt/año] de carbonato de litio equivalente (carbonato de litio que potencialmente se puede producir a partir del producto).

Las concentraciones de la salmuera fresca (C_0), del estanque (C_E), de la salida de las celdas (C_S) y del concentrado (C^*) en estado estacionario se obtuvieron utilizando las recuperaciones del estudio [41] y se muestran en la Tabla 6.9.

Tabla 6.9: Concentraciones en estado estacionario en el sistema de captura de sal.

Concentración [g/L]	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺
C ₀	2,59	77,55	16,13	38,28
C _E	1,49	77,53	16,07	38,28
C _S	1,29	77,52	16,06	38,28
C*	60	1,87	1,82	0,007

El sistema de alimentación de salmuera o solución recuperadora a las celdas corresponde a través de los electrodos tal como se muestra en la Figura 6.7. Por un lado, la salmuera debe ser suministrada a la celda a una velocidad de 1,3 [m/s] por una tubería de 3 [cm] de radio. Por otra parte, la solución de recuperación es bombeada a una velocidad de 0,004 [m/s]. Es importante señalar que en un comienzo la celda debe ser llenada con salmuera a la concentración C_S.

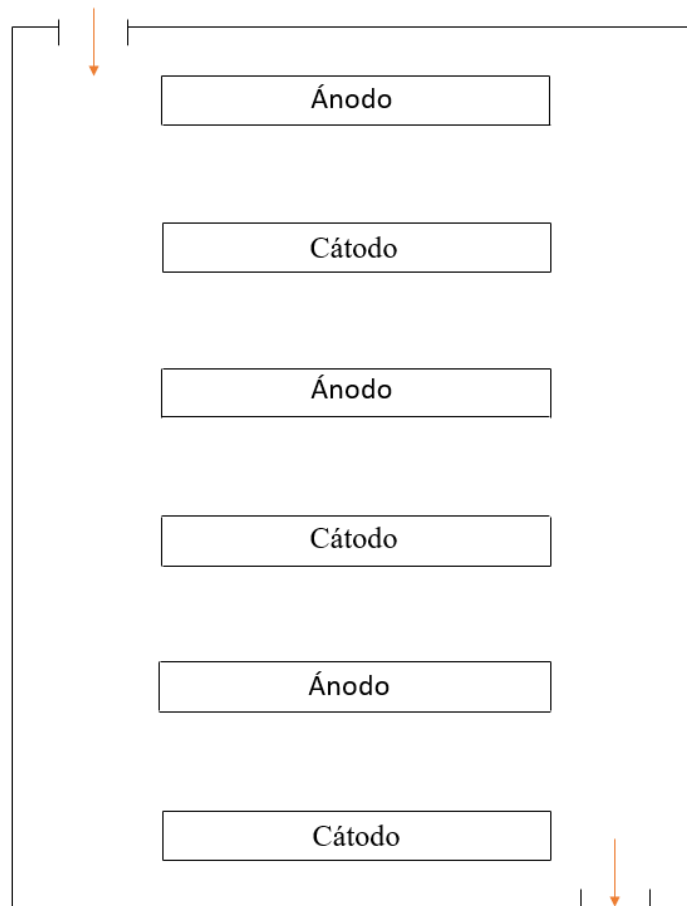


Figura 6.7: Sistema de alimentación en batería de captura de sal.

6.3.2 Dimensionamiento de Equipos

El dimensionamiento de equipos se realizó mediante un balance de masa en conjunto con la ley de Faraday. Para ello, se utilizó los parámetros expuestos en el Anexo 8 [90], las concentraciones de la Tabla 6.9, además de una densidad de corriente constante equivalente a 22,2 [A/m²]. Los

resultados son presentados en la Tabla 6.10, mientras que la determinación de la densidad de corriente utilizada se expone en el Anexo 9.

Tabla 6.10: Principales resultados del sistema de captura de sal.

Concepto	Valor
Flujo por Sistema [L/s]	3,59
Número de Sistemas	90
Área de electrodos por Sistema [m ²]	484,85
Cátodos por Sistema	201
Ánodos por Sistema	202
Largo de Celda [m]	20
Volumen de Celda [m ³]	45

El flujo por sistema corresponde al flujo máximo que permite obtener un largo de celda inferior a 20 [m], debido a la longitud de las celdas cotizadas. De esta forma, se obtienen el número de sistemas que se requieren para procesar los 323,1 [L/s] totales de alimentación.

Por otro lado, el flujo de solución recuperadora fue obtenido nuevamente utilizando la ley de Faraday y un balance de masa. Para ello se estableció llegar a una concentración de 60 [g/L] en la solución de recuperación tal como se muestra en la Tabla 6.9. Así, se obtuvo que se requiere un flujo de 0,012 [L/s] de CaCl₂ 0,05 [M] por sistema. Un esquema que representa el flujo de la solución recuperadora se muestra en la Figura 6.8.

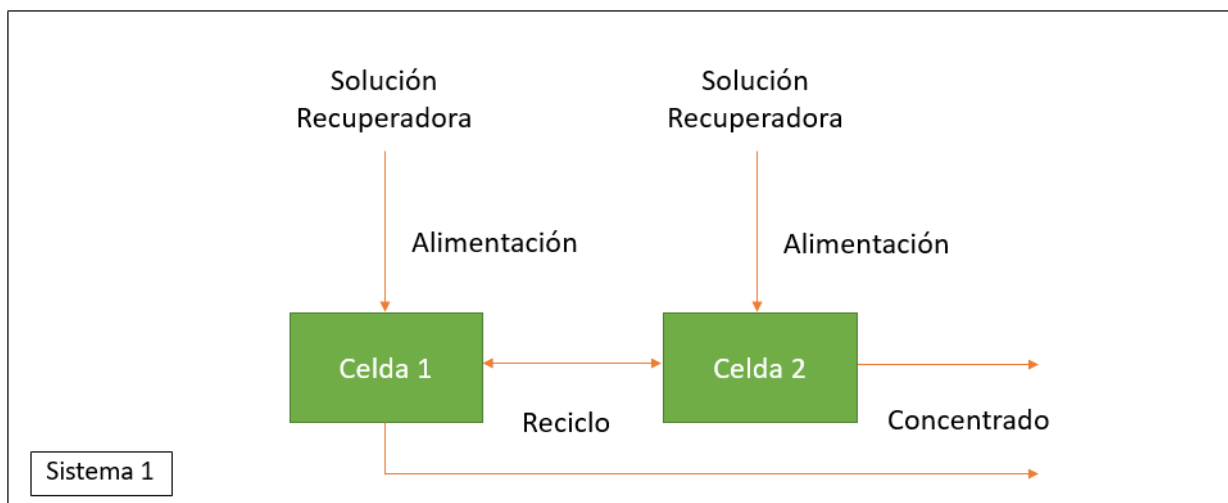


Figura 6.8: Flujo de solución recuperadora en sistema de captura de sal.

En las flechas de color naranja se puede observar el flujo de la solución. Nuevamente es importante notar que ésta solo ingresa en una de las dos celdas por etapa. Luego, cuando se descarga todo el litio de los electrodos de esa celda, el cloruro de calcio se traspa a la otra. De este modo, la producción corresponde al flujo de alimentación equivalente a 0,012 [L/s] por sistema.

El tiempo necesario para cargar y descargar los electrodos con litio fue determinado mediante balances de masa e información de la literatura y corresponde a 810 [s]. En el Anexo 10 se muestran

los cálculos asociados al flujo por sistema, áreas de electrodos, número de cátodos y ánodos, largo y volumen de celda, flujo de solución recuperadora, tiempo de carga y descarga y velocidades de flujos de alimentación a las celdas.

Adicionalmente, debido a la estabilidad de los electrodos de trabajo, es necesario reemplazarlos de manera periódica. Esto implica la disposición de una planta adicional que permita la manufactura de ellos y el reciclaje del acero inoxidable para evitar la adquisición constante de este insumo.

La elaboración tradicional de un electrodo consiste en la mezcla de ciertas proporciones (8:1:1 para el caso de estudio) de material activo, carbón activado y fluoruro de polivinilideno (PVDF) en conjunto con un solvente (N-metil-2-pirrolidona, también conocido como NMP). Luego esta preparación entra en una sección de recubrimiento, donde se deposita la mezcla sobre el colector, para luego ser secado. Posteriormente, el electrodo atraviesa una zona de corrección, en donde se ajusta el grosor y se corrigen las imperfecciones. Por último, se cortan en las dimensiones requeridas y se vuelven a secar.

Además, existe una etapa paralela al secado primario en donde se recupera el solvente evaporado. Esto se debe al elevado precio que posee el NMP, lo que lo transforma en una materia prima crítica del proceso. Un esquema completo del proceso puede ser observado en la Figura 6.9.



Figura 6.9: Esquema de una planta de fabricación de electrodos [91].

Cada sistema de recuperación de litio fue estudiado para diferentes estabilidades de electrodos. La literatura sugiere que los cátodos como el LFP y LMO pueden tener una estabilidad de entre 40 a 400 ciclos [92]. Es por ello por lo que el dimensionamiento de la planta de electrodos fue llevado a cabo para 50; 100; 200 y 400 ciclos de vida.

Para el caso del sistema de batería de captura de sal, se estimó que la planta debe tener una capacidad de recuperación de solvente de 245 [m³/año] para la mayor estabilidad, 490 para 200 ciclos, 980 para 100 y 1.960 para el menor número de ciclos de vida.

Las dimensiones de la etapa de recuperación de solvente se realizaron de manera proporcional a la recuperación de NMP reportada por la literatura [93] y la obtenida para la situación de estudio. Las características de los otros procesos fueron obtenidas de manera proporcional a lo reportado en la bibliografía estudiada [93] y se muestran en la Tabla 6.11. Los cálculos se detallan en el Anexo 11.

Tabla 6.11: Dimensiones de la planta de fabricación de electrodos, sistema captura de sal.

Zona	Estabilidad de los electrodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Dimensiones [m ²]				
Recepción	597	299	150	75
Mezclado	796	398	199	100
Recubrimiento	995	498	249	125
Secado Primario y Recuperación Solvente	299	150	75	38
Manejo Intermedio - Espera	597	299	150	75
Corrección	299	150	75	38
Cortado	199	100	50	25
Secado Secundario	199	100	50	25
Tamaño Total	3.981	1.994	998	501

De esta manera, se debe considerar una superficie necesaria para la instalación de la planta de electrodos de 3.981 [m²] para 50 ciclos; 1.994 para 100; 998 para 200 y 501 para una estabilidad de electrodos de trabajo de 400 ciclos de vida.

6.3.3 Diagramas de Flujo

El diagrama de flujo del proceso propuesto para el sistema de batería de captura de sal se presenta en la Figura 6.10. En él, se pueden apreciar las características del proceso, los equipos necesarios, el ritmo de tratamiento y las composiciones de las corrientes.

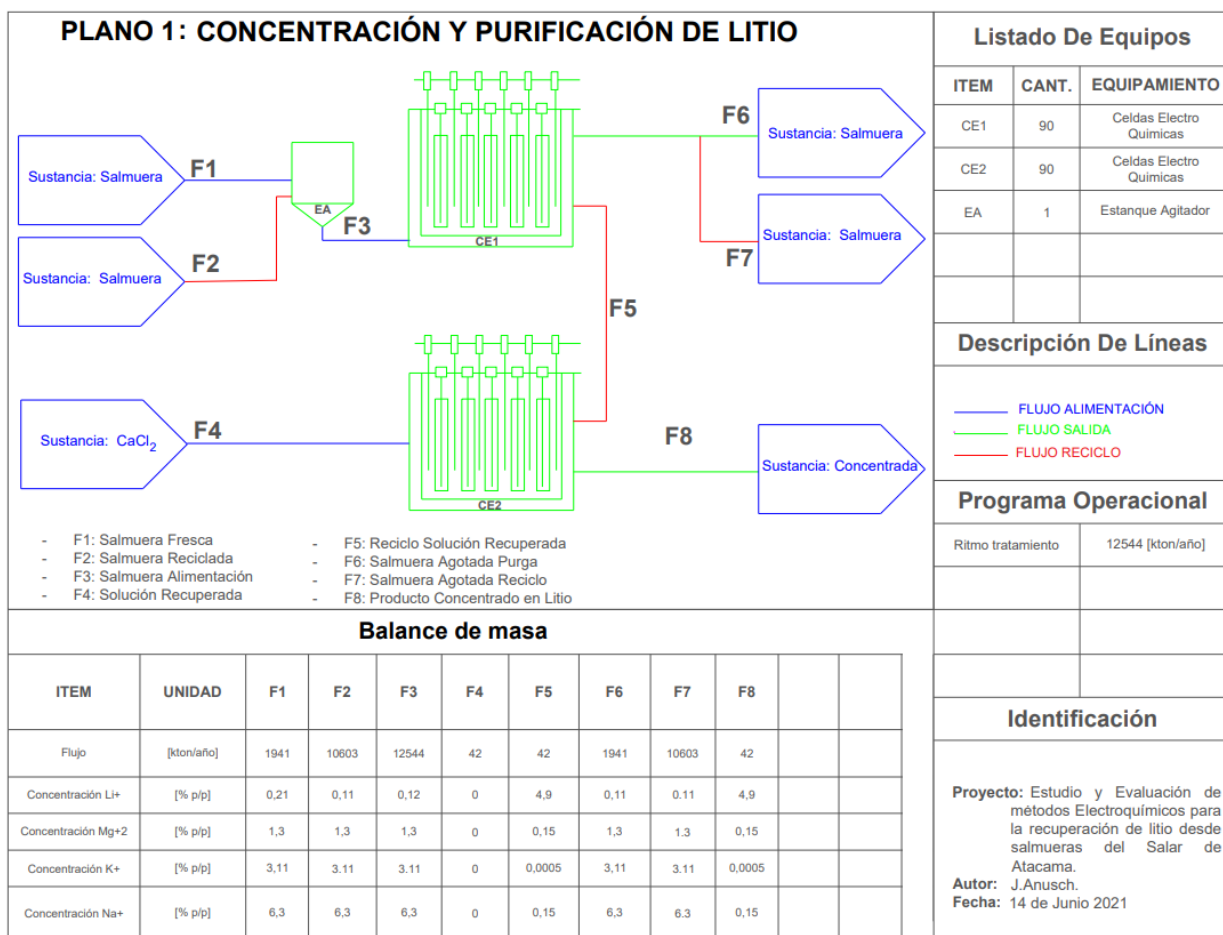


Figura 6.10: Diagrama de flujo del sistema de captura de sal.

6.3.4 Gasto en Capital

Para estimar los costos asociados a la inversión de capital de la planta electroquímica, se procedió a cuantificar el valor de los principales equipos utilizados en el proceso. En la Tabla 6.12 se exponen los gastos asociados a éstos. Es importante evidenciar que los gastos de capital de la planta de métodos electroquímicos no dependen de la estabilidad de los electrodos de trabajo.

Tabla 6.12: Costos equipos principales del sistema de captura de sal.

Equipos	Número de Equipos	Costos [USD]
Estanque Almacenamiento Salmuera (Agitado)	1	10.000
Estancos Almacenamiento Electrolitos	1	2.000
Celdas Electroquímicas	180	3.600.000
Acero Inoxidable Electrodo Trabajo	36.180	662.000
Contraelectrodos Plata	36.360	40.549.000
Estanque Trasvasije	3	30.000
Total	-	44.853.000
Total + Costo, Seguro y Flete (CIF)	-	47.096.000

En base al total reportado en la Tabla 6.12 y los valores sugeridos para los costos directos e indirectos según la literatura [94] se determinaron los valores asociados a los apartados restantes, los cuales pueden ser observados en la Tabla 6.13.

Tabla 6.13: Costos directos e indirectos del sistema de captura de sal.

Categoría	Costos [USD]
Costos Directos	
Equipos Comprados	47.096.000
Instalación	4.037.000
Instrumentación	1.346.000
Sistemas de Tuberías	2.691.000
Sistemas Eléctricos	1.346.000
Edificación	1.346.000
Instalación de Servicios	3.364.000
Tierras	673.000
Costos Indirectos	
Ingeniería y Supervisión	1.346.000
Construcción	1.346.000
Contingencia	1.346.000
Tarifa del Contratista	1.346.000

De esta manera, los costos totales de inversión para la planta electroquímica considerando los costos directos e indirectos para este método ascienden a los 67.280.000 [USD].

Por otro lado, el gasto en capital asociado a la planta de electrodos si depende de la estabilidad del LiFePO_4 . A continuación, en la Tabla 6.14, se muestran los costos inversión de las diferentes etapas de elaboración de un electrodo, incluyendo los gastos directos e indirectos, para cada una de las estabilidades propuestas.

Tabla 6.14: Costos de inversión de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal.

Zona	Estabilidad de los electrodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Costos [USD]				
Recepción	4.608.000	2.304.000	1.152.000	576.000
Mezclado	2.560.000	1.280.000	640.000	320.000
Recubrimiento	10.240.000	5.120.000	2.560.000	1.280.000
Secado Primario	1.920.000	960.000	480.000	240.000
Recuperación Solvente	1.920.000	960.000	480.000	240.000
Manejo Intermedio - Espera	1.920.000	960.000	480.000	240.000
Corrección	1.280.000	640.000	320.000	160.000
Cortado	2.560.000	1.280.000	640.000	320.000
Secado Secundario	2.048.000	1.024.000	512.000	256.000
Costo Total	29.056.000	14.528.000	7.264.000	3.632.000

Es importante aclarar que los costos de inversión de las diferentes etapas de la planta de electrodos fueron obtenidos desde la ponderación observada en la literatura [91] a partir de la estimación del gasto asociado a la etapa de recuperación de solvente, la cual a su vez se determinó de manera proporcional al precio exhibido para un flujo de recuperación de 5.400 [m³/año] y un costo de 5.286.000 [USD] [95].

Así, el CAPEX total corresponde a la suma de la planta electroquímica y la planta de electrodos. Los gastos son de 96.336.000 [USD] para una estabilidad de 50 ciclos; 81.808.000 para 100 ciclos; 74.544.000 si se consideran 200 ciclos y 70.912.000 para 400 ciclos de vida. El cálculo en detalle se puede consultar en el Anexo 12.

6.3.5 Gasto Operacional

Al igual que en el gasto de inversión se analizó la variación del gasto operacional según la planta electroquímica y la planta de electrodos. Para estimar los costos de los métodos electroquímicos en primer lugar se analizó los costos de materias primas asociados al proceso, los cuales se presentan en la Tabla 6.15. El monto total representa los gastos incluyendo el consumo energético más bajo de los 5 casos de estudio, mientras que el total corregido incluye la diferencia de costo en consumo energético para el método de estudio indicado (puede también incluir membranas si el método lo posee). Lo anterior permite escalar los costos de manufactura y generales de manera análoga en todos los casos.

Tabla 6.15: Costos materias primas del sistema de captura de sal.

Insumo	Costo [USD/tonLCE]
CaCl ₂	2
Agua	10
Consumo Energético	14
Total	26
Total Corregido	45

El total corregido en el método de captura de sal se ve asociado a un incremento en el consumo energético el cual es de 33 [USD/tonLCE] o 440 [KW-h/tonLCE], por lo que se debe agregar 19 al valor total.

A continuación, y en base al total reportado en la Tabla 6.15, se determinaron los valores asociados a la manufactura y gastos generales según las ponderaciones recomendadas [94]. Dichos costos se pueden observar en la Tabla 6.16. Todos los costos son análogos independientemente de la estabilidad, a excepción de la labor operaria.

Tabla 6.16: Costos operacionales del sistema de captura de sal.

Categoría	Costos [USD/tonLCE]
Costos Manufactura	
Materias Primas	26
Labor Operaria (400 – 200 – 100 – 50)	137 – 205 – 343 – 619

Categoría	Costos [USD/tonLCE]
Trabajo Administrativo y Supervisión	27
Utilidades	55
Mantenimiento y Reparación	55
Suministros Operativos	55
Cargos de Laboratorio	16
Depreciación	11
Impuestos	11
Seguros	11
Costos de Planta	55
Costos Generales	
Costos Administrativos	16
Costos de Venta y Distribución	16
Costos de Investigación y Desarrollo	27
Total (400 – 200 – 100 – 50)	518 – 586 – 724 – 1.000

Así, los costos operacionales para la planta electroquímica para el sistema de batería de captura de sal propuesto son de 537 (518 + 19 corrección), 605 (586 + 19), 743 (724 + 19) y 1.019 (1.000 + 19) [USD/tonLCE] para los 50; 100; 200 y 400 ciclos.

Por otra parte, el gasto operacional asociado a la planta de producción de electrodos acorde a la estabilidad es presentado en la Tabla 6.17. Las etapas de recepción y manejo intermedio no presentan costos operacionales indicados en la literatura [93].

Tabla 6.17: Costos operacionales de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal.

Zona	Estabilidad de los Electroodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Costos [USD]				
Recepción	-	-	-	-
Mezclado	244	122	63	32
Recubrimiento	153	77	40	20
Secado Primario	305	153	79	40
Recuperación Solvente	140	70	36	18
Manejo Intermedio - Espera	-	-	-	-
Corrección	159	80	41	21
Cortado	95	48	25	13
Secado Secundario	98	49	26	13
Costos Materias Primas (Electrodos y NMP)	8.448	4.224	2.112	1.056
	192	96	48	24
Costo Total	9.834	4.919	2.470	1.237

Luego, el OPEX total puede ser obtenido realizando la suma de los gastos operacionales correspondientes a la planta electroquímica, más los costos relacionados a la planta de fabricación de electrodos. Así para una estabilidad de 50; 100; 200 y 400 ciclos de vida los gastos son de 10.853; 5.662; 3.075 y 1.774 [USD/tonLCE] respectivamente.

Al igual que en el costo de inversión, es necesario recalcar que los gastos operacionales de la planta de electrodos fueron determinados desde las ponderaciones observadas en la literatura [93] a partir del costo de la fase de recuperación de solvente, el cual se calculó como la diferencia entre el 35% del gasto de NMP sin recuperación y el precio asociado al consumo actual de solvente con recuperación. El cálculo en detalle se puede consultar en el Anexo 12.

En el caso, que no se desee implementar la planta de electrodos y se decida externalizar esta función a un socio estratégico, el costo del CAPEX queda dado por lo expuesto en la Tabla 6.13 mientras que el del OPEX se presenta en el Anexo 13.

6.4. Sistema de Batería de Intercambio Selectivo sin Membrana

6.4.1 Proceso Propuesto

El proceso diseñado es análogo al presentado en la sección 6.3 del presente documento y cuyo esquema se muestra en la Figura 6.6. Del mismo modo, los flujos de alimentación de salmuera fresca y de reciclo son idénticos, así como también la eficiencia de planta aguas abajo y la producción.

Las concentraciones de la salmuera fresca (C_0), del estanque (C_E), de la salida de las celdas (C_S) y del concentrado (C^*) en estado estacionario varían debido a las diferencias en las recuperaciones del estudio utilizado [80] y se muestran en la Tabla 6.18.

Tabla 6.18: Concentraciones en estado estacionario en el sistema de captura de intercambio selectivo sin membrana.

Concentración [g/L]	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺
C_0	2,59	77,55	16,13	38,28
C_E	1,49	77,5	16,12	38,28
C_S	1,29	77,49	16,12	38,28
C^*	60	3,45	0,13	0,012

Es importante mencionar que el coeficiente de selectividad del litio-potasio difiere del expuesto en la Tabla 4.9, debido a que en el estudio no se encontraba optimizada la concentración de la solución recuperadora (KCl) lo cual aportaba impurezas adicionales al producto.

Con respecto al sistema de alimentación, nuevamente este corresponde al expuesto en la Figura 30. No obstante, los flujos de alimentación varían, siendo de 1,76 [m/s] y de 0,006 [m/s] para la salmuera y solución recuperadora en tuberías de radio de 3 [cm] respectivamente. Es importante señalar que en un comienzo la celda debe ser llenada con salmuera a la concentración C_S .

6.4.2 Dimensionamiento de Equipos

El dimensionamiento de equipos se realizó con un balance de masa en conjunto de la Ley de Faraday. Para ello, se utilizó los parámetros expuestos en el Anexo 8 [90], las concentraciones de la Tabla 6.18 y una densidad de corriente constante equivalente a 41 [A/m²]. Los resultados se presentan en la Tabla 6.19, mientras que la determinación de la densidad de corriente utilizada se realizó de manera análoga al Anexo 9 con los datos del estudio [80].

Tabla 6.19: Principales resultados del sistema de intercambio selectivo sin membrana.

Concepto	Valor
Flujo por Sistema [L/s]	4,97
Número de Sistemas	65
Área de electrodos por Sistema [m ²]	474,73
Cátodos por Sistema	197
Ánodos por Sistema	198
Largo de Celda [m]	19,6
Volumen de Celda [m ³]	44,1

El flujo de solución recuperadora necesario para alcanzar una concentración de 60 [g/L] de litio fue determinado utilizando balances de masas y la ley de Faraday y su valor corresponde a 0,017 [L/s] de KCl con una concentración optimizada de 0,1 [M] (permite el intercambio del litio con el potasio en la etapa 2 sin dejar excedentes de impurezas). El esquema corresponde al presentado en la Figura 6.8.

En cuanto al tiempo necesario para llenar y vaciar los electrodos con litio estos corresponden a 568 [s]. Este cálculo al igual que los anteriores de la presente sección fueron realizados de la manera expuesta en el Anexo 10 utilizando los datos del estudio correspondiente [80].

Con respecto a la planta de elaboración de electrodos, se estimó que la recuperación de solvente para este sistema debe tener una capacidad de 311 [m³/año] para 400 ciclos, 559 para 200 ciclos, mientras que para 100 y 50 son necesarios 1.055 y 2.046 [m³/año] respectivamente. Luego y en base a la literatura [93] se estimaron las dimensiones necesarias para esta y las etapas restantes, las cuales se exhiben en la Tabla 6.20 y cuyos cálculos son análogos a lo expuesto en el Anexo 11.

Tabla 6.20: Dimensiones de la planta de fabricación de electrodos, sistema de intercambio selectivo sin membrana.

Zona	Estabilidad de los Electroodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Dimensiones [m ²]				
Recepción	622	321	170	95
Mezclado	829	428	227	127
Recubrimiento	1.036	534	283	158
Secado Primario y Recuperación Solvente	311	161	85	48
Manejo Intermedio - Espera	622	321	170	95

Zona	Estabilidad de los Electrodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Dimensiones [m ²]				
Corrección	311	161	85	48
Cortado	208	107	57	32
Secado Secundario	208	107	57	32
Tamaño Total	4.147	2.140	1.134	635

De esta forma, se debe considerar un área necesaria para la instalación de la planta de electrodos de 4.147 [m²] para 50 ciclos; 2.140 para 100; 1.134 para 200 y 635 para una estabilidad de 400 ciclos de vida.

Es importante señalar que para este método se consideró que el contraelectrodo de NiHCF posee una estabilidad de 4.000 ciclos [97]. Por tanto, también se encuentra considerado su reemplazo cada el tiempo determinado por su estabilidad.

6.4.3 Diagramas de Flujo

Las características del proceso, los equipos necesarios, el ritmo de tratamiento y las composiciones de las corrientes del sistema de batería de intercambio selectivo propuesto se muestran en el diagrama de flujo de la Figura 6.11.

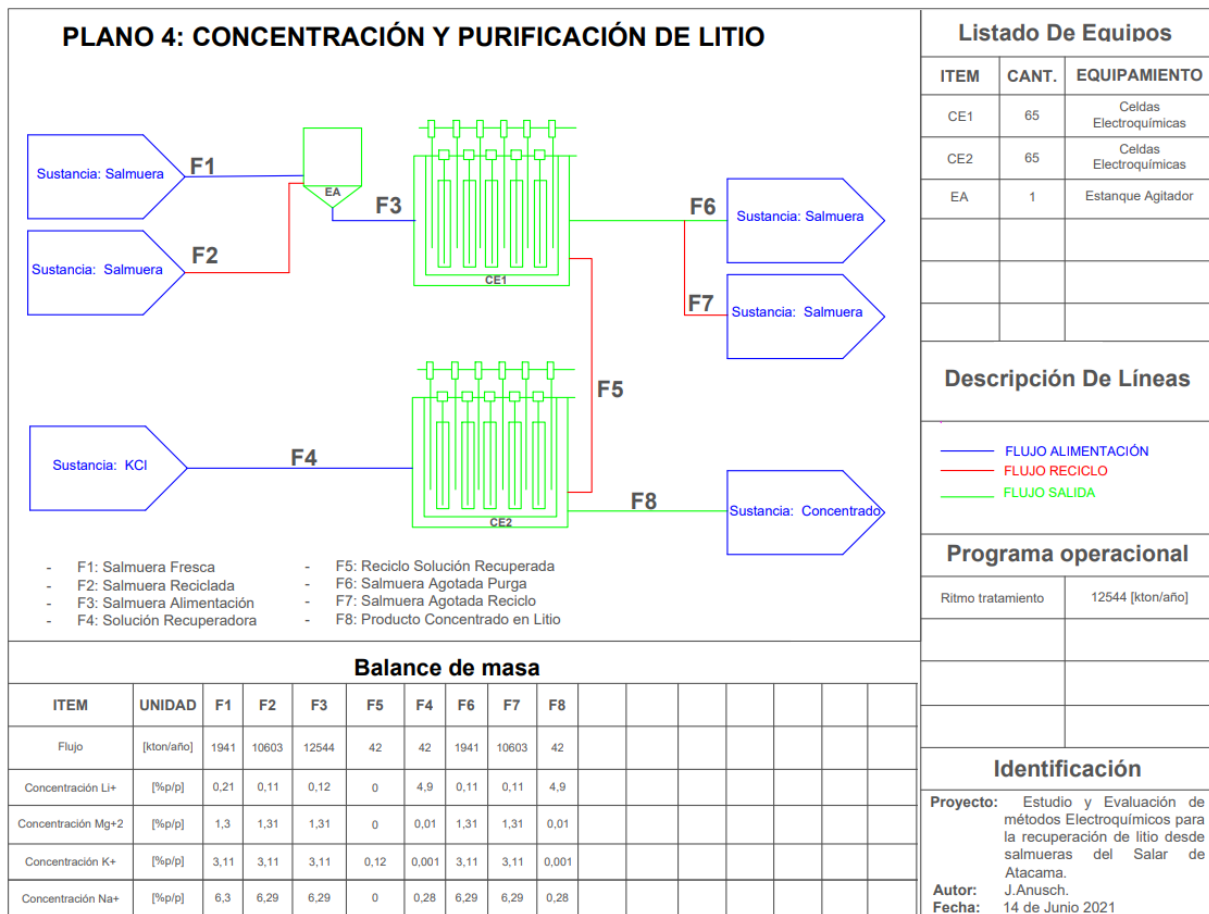


Figura 6.11: Diagrama de flujo del sistema de intercambio selectivo sin membrana.

6.4.4 Gasto en Capital

Los costos asociados a la inversión de capital de la planta electroquímica fueron obtenidos cuantificando el valor de los principales equipos utilizados en el proceso. En la Tabla 6.21 se exponen los gastos asociados a ellos.

Tabla 6.21: Costos equipos principales del sistema de captura de intercambio selectivo sin membrana.

Equipos	Número de Equipos	Costos [USD]
Estanque Almacenamiento Salmuera (Agitado)	1	10.000
Estanques Almacenamiento Electrolitos	1	2.000
Celdas Electroquímicas	130	2.600.000
Acero Inoxidable Electrodo Trabajo y Contraelectrodo	51.350	1.406.000
Estanque Trasvasije	2	20.000
Total	-	4.038.000
Total + Costo, Seguro y Flete (CIF)	-	4.240.000

En base al total reportado en la Tabla 6.21 y los valores sugeridos para los costos directos e indirectos según la literatura [94] se determinaron los valores asociados a los apartados restantes, los que se presentan en la Tabla 6.22.

Tabla 6.22: Costos directos e indirectos del sistema de intercambio selectivo sin membrana.

Categoría	Costos [USD]
Costos Directos	
Equipos Comprados	4.240.000
Instalación	2.916.000
Instrumentación	972.000
Sistemas de Tuberías	1.944.000
Sistemas Eléctricos	972.000
Edificación	972.000
Instalación de Servicios	2.430.000
Tierras	486.000
Costos Indirectos	
Ingeniería y Supervisión	972.000
Construcción	972.000
Contingencia	972.000
Tarifa del Contratista	972.000

Los costos totales de inversión para la planta electroquímica considerando los costos del tipo directos e indirectos son de 18.820.000 [USD].

Con respecto a los gastos de inversión asociados a la planta de fabricación de electrodos, estos se muestran en la Tabla 6.23 incluyendo tanto los costos directos como los indirectos.

Tabla 6.23: Costos de inversión de la planta de fabricación de electrodos, sistema de intercambio selectivo sin membrana.

Zona	Estabilidad de los Electroodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Costos [USD]				
Recepción	4.810.000	2.480.000	1.316.000	732.000
Mezclado	2.672.000	1.378.000	731.000	407.000
Recubrimiento	10.688.000	5.510.000	2.923.000	1.627.000
Secado Primario	2.004.000	1.033.000	548.000	305.000
Recuperación Solvente	2.004.000	1.033.000	548.000	305.000
Manejo Intermedio - Espera	2.004.000	1.033.000	548.000	305.000
Corrección	1.336.000	689.000	366.000	204.000
Cortado	2.672.000	1.378.000	731.000	407.000
Secado Secundario	2.138.000	1.102.000	585.000	326.000
Costo Total	30.328.000	15.636.000	8.296.000	4.618.000

De esta forma, el CAPEX total correspondiente a la suma de la planta de ambas plantas alcanzan un valor de 49.148.000 [USD] para una estabilidad de 50; 34.456.000 para 100; 27.116.000 si se consideran 200 ciclos y 23.438.000 para 400 ciclos de vida. Los cálculos son análogos a los realizados para el sistema de batería de captura de sal expuestos en el Anexo 12.

6.4.5 Gasto Operacional

Para determinar los costos totales de los métodos electroquímicos del sistema de intercambio selectivo se analizó los gastos de las materias primas asociadas al proceso de extracción y concentración de litio, los cuales se muestran en la Tabla 6.24.

Tabla 6.24: Costos materias primas del sistema de intercambio selectivo sin membrana.

Insumo	Costo [USD/tonLCE]
CaCl ₂	4
Agua	8
Consumo Energético	14
Total	26
Total Corregido	26

En este método no es necesario corregir el valor total, dado que el consumo energético es el menor reportado de los casos estudiados y es equivalente a 14 [USD/tonLCE] o 178 [KW-h/tonLCE].

Luego, en base al total reportado en la Tabla 6.24 y a las ponderaciones recomendadas por la literatura [94] se determinaron los valores asociados a los costos de manufactura y generales los cuales se encuentran en la Tabla 6.25.

Tabla 6.25: Costos operacionales del sistema de intercambio selectivo sin membrana.

Categoría	Costos [USD/tonLCE]
Costos Manufactura	
Materias Primas	26
Labor Operaria (400 – 200 – 100 – 50)	96 – 144 – 240 – 432
Trabajo Administrativo y Supervisión	19
Utilidades	38
Mantenimiento y Reparación	38
Suministros Operativos	38
Cargos de Laboratorio	12
Depreciación	8
Impuestos	8
Seguros	8
Costos de Planta	38
Costos Generales	
Costos Administrativos	12
Costos de Venta y Distribución	12
Costos de Investigación y Desarrollo	19
Total (400 – 200 – 100 – 50)	372 – 420 – 516 – 708

Los costos operacionales para la planta electroquímica para el sistema de batería de intercambio selectivo para 400; 200; 100 y 50 ciclos son de 372 (372 + 0 corrección), 420 (420 + 0), 516 (516+ 0) y 708 (708 + 0) [USD/tonLCE] según lo expuesto en las Tabla 6.24 y Tabla 6.25.

Por otro lado, el gasto operacional asociado a la fabricación de los electrodos y a la estabilidad de ellos es dada a conocer en la Tabla 6.26.

Tabla 6.26: Costos operacionales de la planta de fabricación de electrodos, sistema de intercambio selectivo sin membrana.

Zona	Estabilidad de los Electroodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Recepción	-	-	-	-
Mezclado	258	133	70	39
Recubrimiento	161	83	44	24
Secado Primario	322	166	87	48
Recuperación Solvente	148	76	40	22
Manejo Intermedio - Espera	-	-	-	-
Corrección	168	86	46	25
Cortado	100	52	27	15
Secado Secundario	103	53	28	16
Costos Materias Primas (Electrodos y NMP)	3.830	1.936	988	514
	196	102	54	30
Costo Total	5.286	2.687	1.384	733

Luego, el OPEX total corresponde a la suma de los gastos operacionales de la planta electroquímica, más los costos de la planta de fabricación de electrodos. Así para una estabilidad de 50; 100; 200 y 400 ciclos los gastos son de 5.994; 3.203; 1.804 y 1.105 [USD/tonLCE] respectivamente. Los cálculos son análogos a los realizados para el sistema de batería de captura de sal expuestos en el Anexo 12.

En el caso, que no se desee implementar la planta de electrodos y se decida externalizar esta función a un socio estratégico, el costo del CAPEX queda dado por lo expuesto en la Tabla 6.22 mientras que el del OPEX se presenta en el Anexo 13.

6.5. Sistema de Batería de Intercambio Selectivo con Membrana

6.5.1 Proceso Propuesto

El proceso diseñado posee las mismas características a los expuestos en las secciones 6.3 y 6.4 y presentado en la Figura 6.6. Por tanto, los flujos de alimentación de salmuera fresca, reciclado y total

son los anteriormente mencionados, así como también la producción y la eficiencia supuesta para la planta de producción de carbonato de litio.

En la Tabla 6.27 se muestran las concentraciones en estado estacionario de la salmuera fresca (C_0), del estanque (C_E), de la salida de las celdas (C_S) y del concentrado (C^*) de acuerdo con las recuperaciones obtenidas a partir del estudio utilizado [85].

Tabla 6.27: Concentraciones en estado estacionario en el sistema de captura de intercambio selectivo con membrana.

Concentración [g/L]	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺
C_0	2,59	77,55	16,13	38,28
C_E	1,49	76,79	15,84	37,1
C_S	1,29	76,65	15,78	36,89
C^*	60	42,86	10	31,58

El sistema de alimentación de solución recuperadora y salmuera es diferente al expuesto en las secciones previas. Lo anterior se debe a la presencia de la membrana de intercambio aniónica y al compartimiento que contiene el electrolito de soporte de cloruro de cinc.

En la Figura 6.12 se puede observar el sistema propuesto, el cual es del tipo flujo por los electrodos (lateral). La salmuera se debe alimentar a una velocidad de 1,7 [m/s] por una tubería de 2 [cm] de diámetro. Por otro lado, la solución recuperadora debe poseer una rapidez de 0,003 [cm/s]. Es importante señalar que en un comienzo la celda debe ser llenada con salmuera a la concentración C_S .

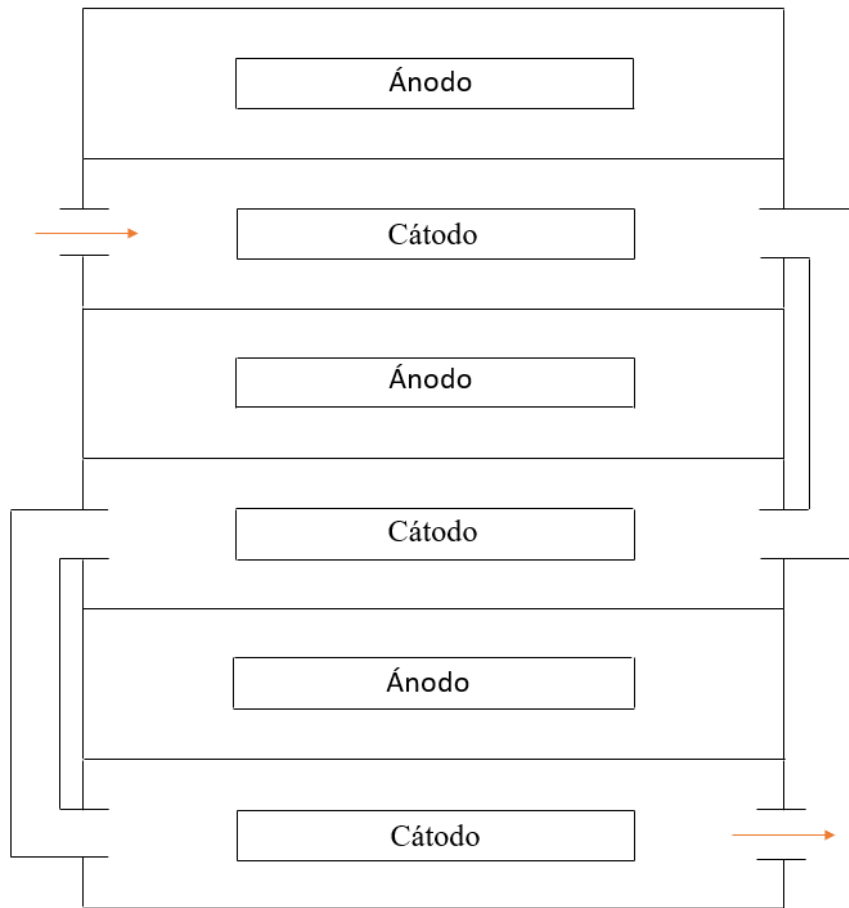


Figura 6.12: Sistema de alimentación en batería de intercambio selectivo con membrana.

6.5.2 Dimensionamiento de Equipos

Para dimensionar los equipos del proceso se utilizó la ley de Faraday y un balance de masa. Además, se requirió de los parámetros de diseño expuestos en el Anexo 8 [90], las concentraciones en estado estacionario de la Tabla 6.27 y una densidad de corriente constante e igual a $4,4 \text{ [A/m}^2\text{]}$. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 6.28, mientras que la determinación de la densidad de corriente utilizada se realizó de manera análoga al Anexo 9 con los datos del estudio [85].

Tabla 6.28: Principales resultados del sistema de intercambio selectivo con membrana.

Concepto	Valor
Flujo por Sistema [L/s]	0,55
Número de Sistemas	590
Área de electrodos por Sistema [m ²]	474,73
Cátodos por Sistema	200
Ánodos por Sistema	201
Ancho de Membrana [m]	1,5
Alto de Membrana [m]	1,3

Concepto	Valor
Número de Membranas por Sistema	400
Largo de Celda [m]	20
Volumen de Celda [m ³]	45

El flujo de solución recuperadora a utilizar para concentrar hasta los 60 [g/L] con litio corresponde a 0,0018 [L/s] de cloruro de calcio 0,1 [M]. Los cálculos fueron realizados de manera análoga a lo señalado en las secciones previas. Por otra parte, el diagrama de flujo de la solución recuperadora corresponde al exhibido en la Figura 6.8.

El tiempo requerido para cargar y descargar los electrodos con litio es de alrededor de 6 [h]. El cálculo es similar al presentado en el Anexo 10 con los datos del estudio respectivo [85].

Para la planta de elaboración de electrodos, se determinó que la recuperación de solvente debe ser de 661 [m³/año] para 400 ciclos; 1.322 para 200 ciclos; 2.644 para 100 y 5.288 para la estabilidad menor. Así y en base a la literatura [93] se estimaron las dimensiones las cuales se exhiben en la Tabla 6.29 y cuyos cálculos son análogos a los del Anexo 11.

Tabla 6.29: Dimensiones de la planta de fabricación de electrodos, sistema de intercambio selectivo con membrana.

Zona	Estabilidad de los Electrodo			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Dimensiones [m ²]				
Recepción	1.606	803	402	201
Mezclado	2.141	1.071	536	268
Recubrimiento	2.676	1.338	669	335
Secado Primario y Recuperación Solvente	803	402	201	101
Manejo Intermedio - Espera	1.606	803	402	201
Corrección	803	402	201	101
Cortado	536	268	134	67
Secado Secundario	536	268	134	67
Tamaño Total	10.707	5.355	2.679	1.341

Por tanto, para la instalación de la planta de electrodos se debe considerar 10.707 [m²] para 50 ciclos; 5.355 para 100; 2.679 para 200 y 1.341 para 400.

6.5.3 Diagramas de Flujo

A continuación, se presenta en la Figura 6.13 el diagrama de flujo del proceso propuesto, en conjunto con los equipos necesarios, el ritmo de tratamiento y las composiciones de las principales corrientes.

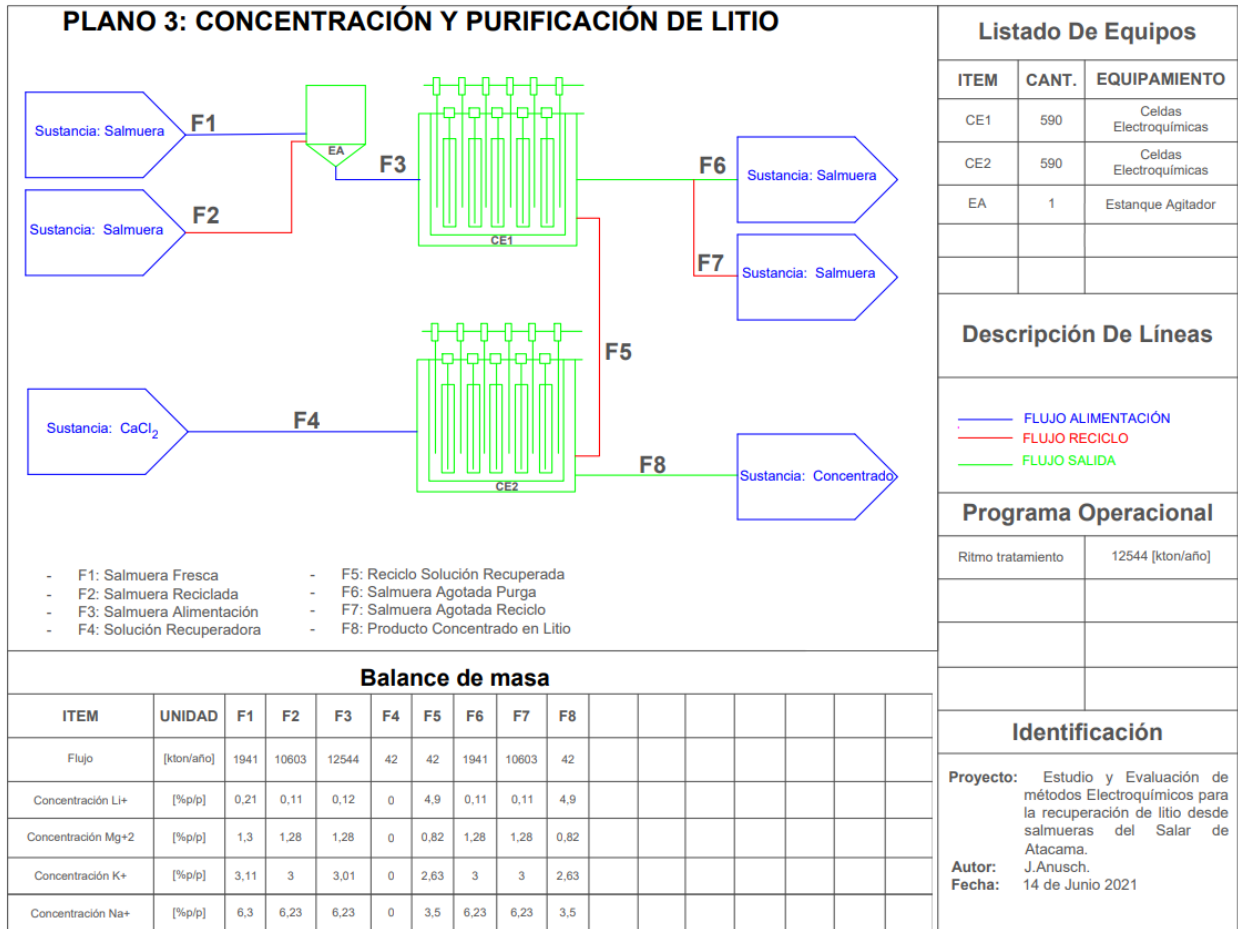


Figura 6.13: Diagrama de flujo del sistema de intercambio selectivo con membrana.

6.5.4 Gasto en Capital

Los costos de inversión de la planta electroquímica fueron cuantificados a partir del valor de los principales equipos utilizados en el proceso los cuales se exponen en la Tabla 6.30.

Tabla 6.30: Costos equipos principales del sistema de intercambio selectivo con membrana.

Equipos	Número de Equipos	Costos [USD]
Estanque Almacenamiento Salmuera (Agitado)	1	10.000
Estancos Almacenamiento Electrolitos	1	2.000
Celdas Electroquímicas	1180	23.600.000
Acero Inoxidable Electrodo Trabajo	216.000	3.952.000
Contraelectrodos Cinc	217.080	7.515.000
Estanque Trasvasije	8	80.000
Total	-	35.159.000
Total + Costo, Seguro y Flete (CIF)	-	36.917.000

En base al total expuesto en la Tabla 6.30 y los valores recomendados para los costos directos e indirectos por la literatura [94] se determinaron los costos correspondientes a las categorías restantes, los cuales pueden verse en la Tabla 6.31.

Tabla 6.31: Costos directos e indirectos del sistema de intercambio selectivo con membrana.

Categoría	Costos [USD]
Costos Directos	
Equipos Comprados	36.917.000
Instalación	26.465.000
Instrumentación	8.824.000
Sistemas de Tuberías	17.641.000
Sistemas Eléctricos	8.824.000
Edificación	8.824.000
Instalación de Servicios	22.053.000
Tierras	4.412.000
Costos Indirectos	
Ingeniería y Supervisión	8.824.000
Construcción	8.824.000
Contingencia	8.824.000
Tarifa del Contratista	8.824.000

De esta forma, los costos totales de inversión para la planta del sistema de intercambio selectivo propuesto considerando los costos directos e indirectos tienen un valor de 169.256.000 [USD].

Con respecto al capital necesario para la planta de electrodos, estos se muestran en la Tabla 6.32 en donde también se incluyen los gastos directos e indirectos, para cada una de las estabilidades estudiadas.

Tabla 6.32: Costos de inversión de la planta de fabricación de electrodos, sistema de intercambio selectivo con membrana.

Zona	Estabilidad de los Electrodo			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Costos [USD]				
Recepción	12.428.000	6.214.000	3.108.000	1.553.000
Mezclado	6.904.000	3.452.000	1.727.000	863.000
Recubrimiento	27.616.000	13.808.000	6.907.000	3.451.000
Secado Primario	5.178.000	2.589.000	1.295.000	647.000
Recuperación Solvente	5.178.000	2.589.000	1.295.000	647.000
Manejo Intermedio - Espera	5.178.000	2.589.000	1.295.000	647.000
Corrección	3.452.000	1.726.000	864.000	432.000
Cortado	6.904.000	3.452.000	1.727.000	863.000
Secado Secundario	5.524.000	2.762.000	1.382.000	691.000
Costo Total	78.362.000	39.181.000	19.600.000	9.794.000

Luego, la inversión total de capital dada por la suma de los costos de ambas plantas es de 247.618.000 [USD] para la menor estabilidad; 208.437.000 para 100; 188.856.000 para 200 y 179.050.000 para el mejor desempeño de los electrodos. En el Anexo 12 se muestran los cálculos para el sistema de batería de captura de sal, los cuales son análogos para los resultados presentados en esta sección.

6.5.5 Gasto Operacional

Los costos totales de los métodos electroquímicos del sistema de intercambio selectivo se determinaron a partir de los gastos de las materias primas asociadas al proceso, los cuales se muestran en la Tabla 6.33.

Tabla 6.33: Costos materias primas del sistema de intercambio selectivo con membrana.

Insumo	Costo [USD/tonLCE]
KCl	6
Agua	8
Consumo Energético	14
Total	28
Total Corregido	4.524

En este método en particular el total corregido no se ve afectado por una corrección asociada al consumo energético (es igual a 14 [USD/tonLCE] o 189 [KW-h/tonLCE]), sino que a la utilización de membranas equivalente a 4.496 USD por tonelada de carbonato de litio equivalente.

En base al valor total indicado en la Tabla 6.33 y a las distribuciones de costos recomendadas por la literatura [94] se determinaron los gastos asociados a manufactura y aspectos generales los cuales se presentan en la Tabla 6.34.

Tabla 6.34: Costos operacionales del sistema de intercambio selectivo con membrana.

Categoría	Costos [USD/tonLCE]
Costos Manufactura	
Materias Primas	28
Labor Operaria (400 – 200 – 100 – 50)	770 – 1.155 – 1.924 – 3.464
Trabajo Administrativo y Supervisión	154
Utilidades	308
Mantenimiento y Reparación	308
Suministros Operativos	308
Cargos de Laboratorio	92
Depreciación	62
Impuestos	62
Seguros	62
Costos de Planta	308
Costos Generales	
Costos Administrativos	92

Categoría	Costos [USD/tonLCE]
Costos de Venta y Distribución	92
Costos de Investigación y Desarrollo	154
Total (400 – 200 – 100 – 50)	2.800 – 3.185 – 3.954 – 5.494

Así, según los valores expuestos en las Tabla 6.33 y Tabla 6.34, los costos operaciones totales para la planta electroquímica para las estabilidades de 400; 200; 100 y 50 ciclos para el sistema de intercambio selectivo es de 7.296 (2.800 + 4.496 corrección); 7.681 (3.185 + 4.496); 8.450 (3.954 + 4.496) y 9.990 (5.494 + 4.496) [USD/tonLCE].

Por otra parte, el gasto operacional asociado a la cada etapa de la planta de electrodos acorde a la estabilidad de ellos en el sistema electroquímico se presenta en la Tabla 6.35.

Tabla 6.35: Costos operacionales de la planta de fabricación de electrodos, sistema de intercambio selectivo con membrana.

Zona	Estabilidad de los Electrodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Costos [USD]				
Recepción	-	-	-	-
Mezclado	661	331	167	84
Recubrimiento	414	207	105	53
Secado Primario	827	414	209	105
Recuperación Solvente	380	190	96	48
Manejo Intermedio - Espera	-	-	-	-
Corrección	430	215	109	55
Cortado	257	129	65	33
Secado Secundario	265	133	67	34
Costos Materias Primas (Electrodos y NMP)	10.112	5.056	2.528	1.264
	512	256	128	64
Costo Total	13.858	6.931	3.474	1.740

Sumando los valores presentados en las Tabla 6.34 y Tabla 6.35, se obtienen los costos operacionales totales para el sistema propuesto, los cuales son de 9.036 [USD/tonLCE] para la estabilidad mayor; 11.155 para los 200 ciclos; 15.381 para una estabilidad de 100 y 23.848 para el desempeño menos favorable. En el Anexo 12 se muestran los cálculos para el sistema de batería de captura de sal, los cuales son análogos para los resultados presentados en esta sección.

En el caso, que no se desee implementar la planta de electrodos y se decida externalizar esta función a un socio estratégico, el costo del CAPEX queda dado por lo expuesto en la Tabla 6.31 mientras que el del OPEX se presenta en el Anexo 13.

6.6. Sistema de Batería de Silla Mecedora

6.6.1 Proceso Propuesto

El último sistema propuesto para la concentración y purificación de litio desde las salmueras del salar de Atacama se muestra en el esquema de la Figura 6.14. Esta configuración, a diferencia de las expuestas en las secciones 6.3; 6.4 y 6.5 no trabaja en base a dos celdas electroquímicas, sino que utiliza solamente una en la cual se alimenta la salmuera y la solución recuperadora en contra corriente. De esta forma, la carga y descarga de litio en los electrodos ocurre de manera simultánea, y una vez terminado el llenado y vaciado se invierten los flujos.

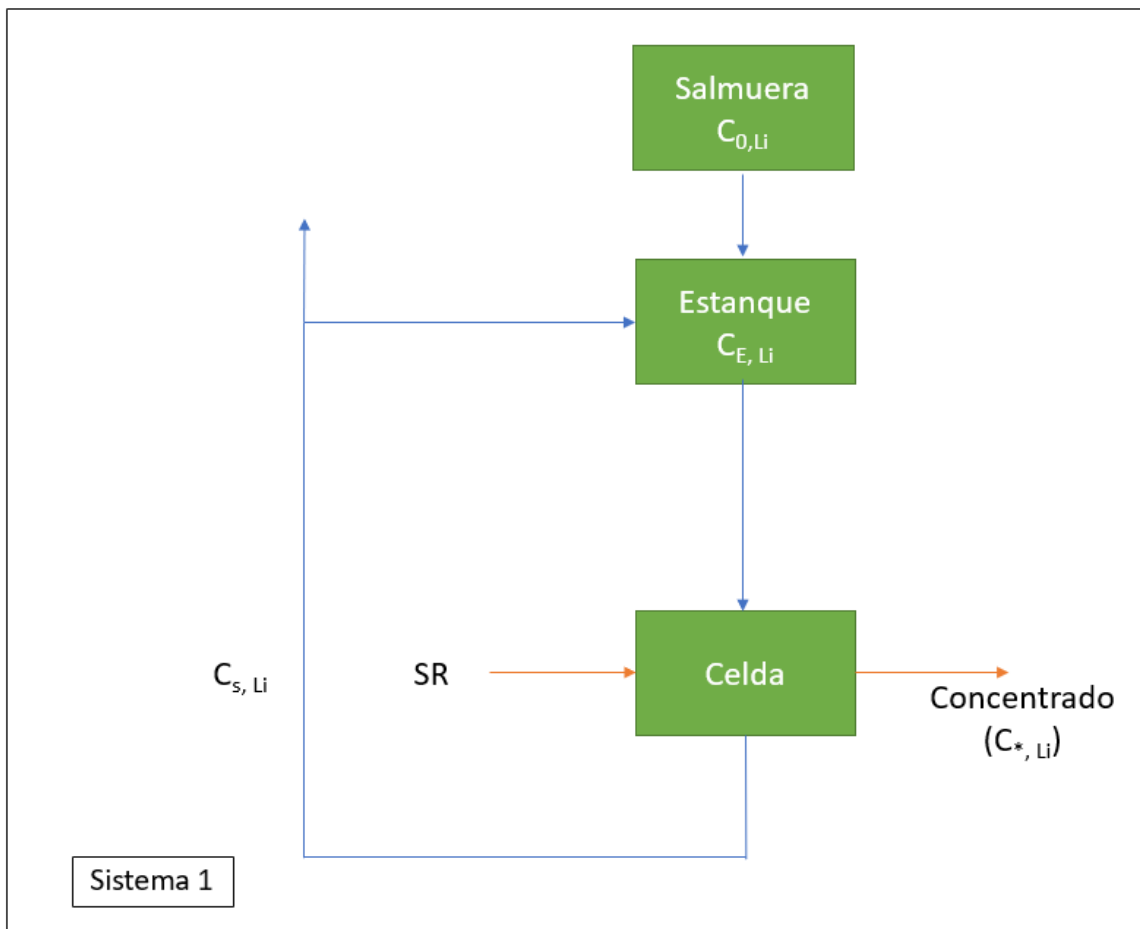


Figura 6.14: Modelo sistema de batería de silla mecedora.

La recuperación establecida en el sistema, la caída de concentración en el proceso de captura, los flujos de alimentación de salmuera fresca y de reciclo, la eficiencia de planta aguas abajo y la producción de carbonato de litio equivalente se mantienen de manera análoga a los métodos previamente propuestos.

Con respecto a las concentraciones en estado estacionario de la salmuera fresca (C_0), del estanque (C_E), de la salida de las celdas (C_S) y del concentrado (C^*) estas se obtuvieron en base a las recuperaciones del estudio utilizado [88] y se muestran en la Tabla 6.36.

Tabla 6.36: Concentraciones en estado estacionario en el sistema de silla mecedora.

Concentración [g/L]	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺
C_0	2,59	77,55	16,13	38,28
C_E	1,49	77,37	15,97	-
C_S	1,29	77,33	15,94	-
C^*	60	10,34	5,45	-

El flujo de alimentación de salmuera y solución recuperadora corresponde al tipo por los electrodos (lateral) tal como se muestra en la Figura 6.15. Es importante notar que en esta configuración ambas soluciones ingresan en contra corriente y de manera simultánea a cada compartimiento de la celda.

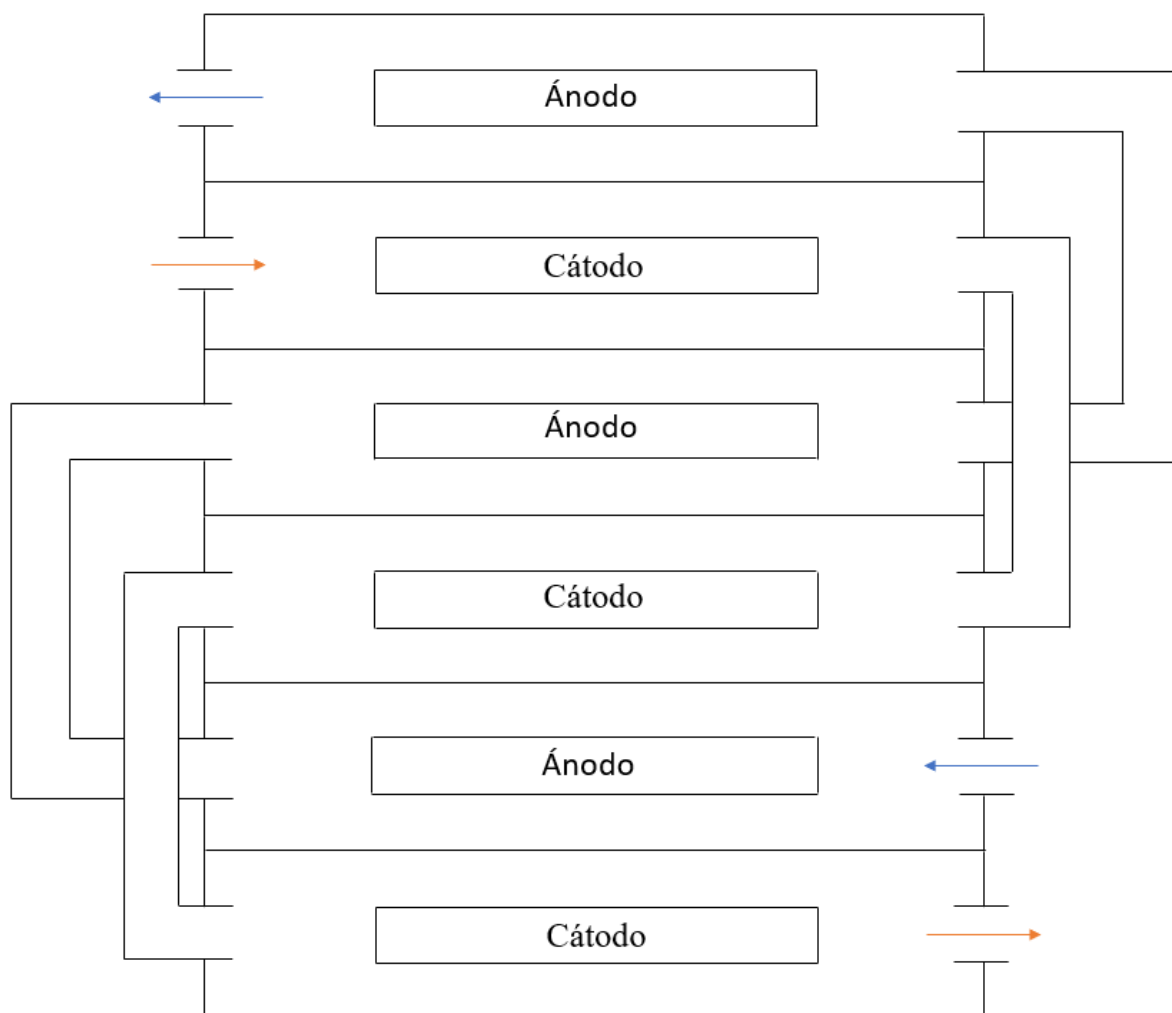


Figura 6.15: Sistema de alimentación en batería de silla mecedora.

La velocidad de alimentación de la salmuera debe ser de 3,47 [m/s] a través de tuberías de 3 [cm] de radio. Por otro lado, la solución recuperadora es bombeada a 0,006 [cm/s] por otra tubería del mismo radio. Es importante señalar que en un comienzo la celda debe ser llenada con salmuera a la concentración C_s .

6.6.2 Dimensionamiento de Equipos

El dimensionamiento de los equipos principales fue desarrollado de manera análoga a los mencionados con anterioridad, es decir, utilizando la ley de Faraday en conjunto con un balance de masa, los parámetros de diseño del Anexo 8 [90], las concentraciones de la Tabla 6.36 y una densidad de corriente constante e igual a 185,6 [A/m²]. Los resultados se indican en la Tabla 6.37, mientras que la determinación de la densidad de corriente utilizada se realizó de manera análoga al Anexo 9 con los datos del estudio [88].

Tabla 6.37: Principales resultados del sistema de silla mecedora.

Concepto	Valor
Flujo por Sistema [L/s]	9,8
Número de Sistemas	33
Área de electrodos por Sistema [m ²]	166,2
Cátodos por Sistema	69
Ánodos por Sistema	70
Ancho de Membrana [m]	1,5
Alto de Membrana [m]	1,3
Número de Membranas por Sistema	138
Largo de Celda [m]	20,2
Volumen de Celda [m ³]	45,4

Con respecto al flujo de solución recuperadora necesario para alcanzar una concentración de litio de 60 [g/L], este fue obtenido mediante la misma ley anteriormente mencionada y un balance de masa para el litio. De esta manera, los cálculos indican que se requiere un flujo de 0,033 [L/s] de KCl de concentración 0,05 [M]. Es importante notar que una vez llenado los electrodos, se debe quitar la salmuera de los compartimientos de carga e incorporar toda la solución de recuperación en dichos comportamientos antes de comenzar con la operación del nuevo ciclo.

El vaciado y llenado de los electrodos con litio requiere un tiempo de 95 [s]. Este cálculo fue realizado de manera análoga al expuesto en el Anexo 10 Anexo 10: Memoria de cálculo proceso de captura de sal, caso general en base a la información expuesta en el artículo científico [88] y balances de masa.

Para la planta de fabricación de electrodos, se estimó que la recuperación de solvente para este método debe poseer un flujo de 451 para 400 ciclos; 902 para 200 ciclos; 1804 para 100 y 3.608 [m³/año] para 50. En base a la literatura [93] se estimaron las dimensiones de esta etapa y de las otras que componen el proceso, las cuales se muestran en la Tabla 6.38. El cálculo es análogo al exhibido en el Anexo 11.

Tabla 6.38: Dimensiones de la planta de fabricación de electrodos, sistema de silla mecedora.

Zona	Estabilidad de los Electrodo			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Dimensiones [m ²]				
Recepción	1.094	547	274	137
Mezclado	1.459	730	365	183
Recubrimiento	1.824	912	456	228
Secado Primario y Recuperación Solvente	547	274	137	69
Manejo Intermedio - Espera	1.094	547	274	137
Corrección	547	274	137	69
Cortado	365	183	92	46
Secado Secundario	365	183	92	46
Tamaño Total	7.295	3.650	1.827	915

De esta forma, es necesaria una superficie de 7.295 [m²] para 50 ciclos; 3.650 para 100; 1.827 para 200 y 915 para la mayor estabilidad para la instalación de la planta de electrodos.

6.6.3 Diagramas de Flujo

Las características del proceso, ritmo de tratamiento, composición de las corrientes, equipos necesarios son expuestos en el diagrama de flujo de la Figura 6.16.

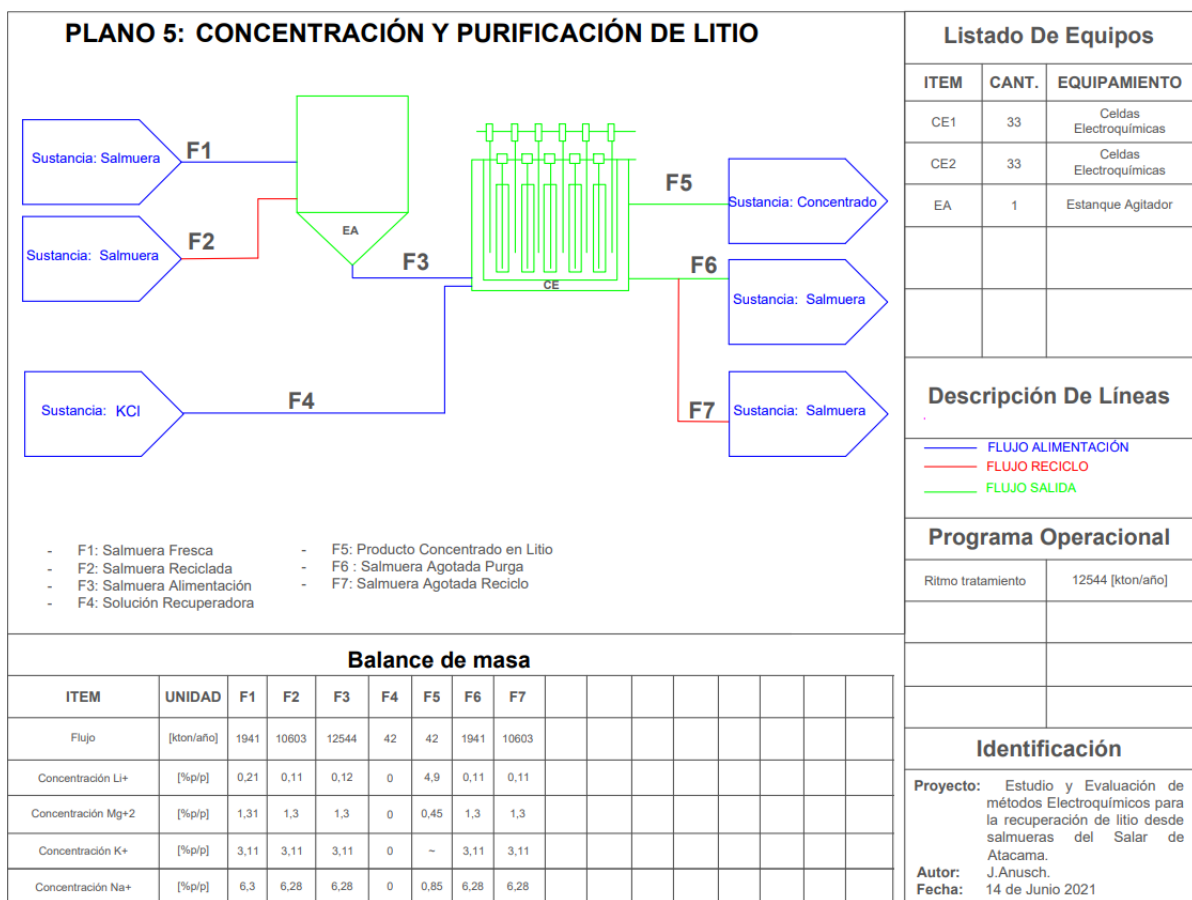


Figura 6.16: Diagrama de flujo del sistema de silla mecedora.

6.6.4 Gasto en Capital

La inversión en equipos principales de la planta electroquímica del método de batería de silla mecedora se muestra en la Tabla 6.39.

Tabla 6.39: Costos equipos principales del sistema de captura de silla mecedora.

Equipos	Número de Equipos	Costos [USD]
Estanque Almacenamiento Salmuera (Agitado)	1	10.000
Estanques Almacenamiento Electrolitos	1	2.000
Celdas Electroquímicas	33	660.000
Acero Inoxidable Electrodo Trabajo (Ambos)	4.587	112.000
Estanque Trasvasije	1	10.000
Total	-	
Total + Costo, Seguro y Flete (CIF)	-	834.000

En base al total de gastos de los equipos de la Tabla 6.39 y de las recomendaciones de ponderaciones de la literatura [94] se calcularon los costos directos e indirectos para el proceso según se señala en la Tabla 6.40.

Tabla 6.40: Costos directos e indirectos del sistema de captura de silla mecedora.

Categoría	Costos [USD]
Costos Directos	
Equipos Comprados	834.000
Instalación	1.480.000
Instrumentación	494.000
Sistemas de Tuberías	987.000
Sistemas Eléctricos	494.000
Edificación	494.000
Instalación de Servicios	1.233.000
Tierras	247.000
Costos Indirectos	
Ingeniería y Supervisión	494.000
Construcción	494.000
Contingencia	494.000
Tarifa del Contratista	494.000

Así, los costos totales de inversión para la planta electroquímica dada por la suma de los costos directos e indirectos son de 8.239.000 [USD].

En la Tabla 6.41 se muestran los gastos de inversión (costos directos e indirectos) en la planta de fabricación de electrodos detallando para cada etapa del proceso de acuerdo con las estabilidades analizadas.

Tabla 6.41: Costos de inversión de la planta de fabricación de electrodos, sistema de silla mecedora.

Zona	Estabilidad de los Electroodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Costos [USD]				
Recepción	8.472.000	4.236.000	2.117.000	1.059.000
Mezclado	4.707.000	2.354.000	1.176.000	588.000
Recubrimiento	18.827.000	9.414.000	4.704.000	2.352.000
Secado Primario	3.530.000	1.765.000	882.000	441.000
Recuperación Solvente	3.530.000	1.765.000	882.000	441.000
Manejo Intermedio - Espera	3.530.000	1.765.000	882.000	441.000
Corrección	2.354.000	1.177.000	588.000	294.000
Cortado	4.707.000	2.354.000	1.176.000	588.000
Secado Secundario	3.766.000	1.883.000	941.000	471.000
Costo Total	53.423.000	26.713.000	13.348.000	6.675.000

De esta forma, la inversión total de capital de ambas plantas es de 61.662.000 [USD] para la menor estabilidad, 34.952.000 para 100; 21.587.000 para 200 y 14.914.000 para la de mayor ciclos de vida. Los cálculos son análogos a los expuestos en el Anexo 12.

6.6.5 Gasto Operacional

Los costos totales de los métodos electroquímicos del sistema de batería de silla mecedora se determinaron, al igual que en los casos anteriores, a partir de los gastos de las materias primas, las cuales se muestran en la Tabla 6.42.

Tabla 6.42: Costos materias primas del sistema de silla mecedora.

Insumo	Costo [USD/tonLCE]
CaCl ₂	2
Agua	8
Consumo Energético	14
Total	24
Total Corregido	456

En este método el total corregido se ve afectado por una corrección asociada al consumo energético, y a la utilización de membranas, correspondientes a 403 [USD/tonLCE] o 5.377 [KWh/tonLCE] y 43 [USD/tonLCE] respectivamente.

En base al costo total obtenido en la Tabla 6.42 y a las ponderaciones propuestas en la bibliografía [94] se determinaron los gastos generales y de manufactura, los cuales se presentan en la Tabla 6.43.

Tabla 6.43: Costos operacionales del sistema de silla mecedora.

Categoría	Costos [USD/tonLCE]
Costos Manufactura	
Materias Primas	24
Labor Operaria (400 – 200 – 100 – 50)	49 – 73 – 121 – 217
Trabajo Administrativo y Supervisión	10
Utilidades	20
Mantenimiento y Reparación	20
Suministros Operativos	20
Cargos de Laboratorio	6
Depreciación	4
Impuestos	4
Seguros	4
Costos de Planta	20
Costos Generales	
Costos Administrativos	6
Costos de Venta y Distribución	6
Costos de Investigación y Desarrollo	10
Total (400 – 200 – 100 – 50)	203 – 227 – 275 – 371

Luego, según los valores expuestos en las Tabla 6.42 y Tabla 6.43, los costos operaciones totales de la planta electroquímica del sistema de batería de silla mecedora es de 635 (203 + 432

corrección), 659 (227 + 432), 707 (275 + 432) y 803 (371 + 432) dólares por tonelada de carbonato de litio equivalente.

Por otro lado, el gasto operacional asociado a cada etapa de la planta de electrodos acorde a la estabilidad de ellos en el sistema electroquímico se presenta en la Tabla 6.44.

Tabla 6.44: Costos operacionales de la planta de fabricación de electrodos, sistema de silla mecedora.

Zona	Estabilidad de los Electroodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Costos [USD]				
Recepción	-	-	-	-
Mezclado	453	227	112	56
Recubrimiento	283	142	70	35
Secado Primario	566	283	140	70
Recuperación Solvente	260	130	64	32
Manejo Intermedio - Espera	-	-	-	-
Corrección	294	147	73	37
Cortado	176	88	44	22
Secado Secundario	181	91	45	23
Costos Materias Primas (Electrodos y NMP)	3.504	1.752	876	438
	352	176	88	44
Costo Total	6.069	3.036	1.512	757

Considerando los valores presentados en las Tabla 6.43 y Tabla 6.44, se tiene que los costos operacionales totales para el sistema propuesto son de 1.392 [USD/tonLCE] para la estabilidad mayor; 2.171 para los 200 ciclos; 3.743 para 100 y 6.872 para el desempeño inferior. Los cálculos son análogos a los expuestos en el Anexo 12.

En el caso, que no se desee implementar la planta de electrodos y se decida externalizar esta función a un socio estratégico, el costo del CAPEX queda dado por lo expuesto en la Tabla 6.40 mientras que el del OPEX se presenta en el Anexo 13.

6.7. Sistema de Batería de Captura de Sal Caso Específico

6.7.1 Proceso Propuesto

El proceso propuesto para la situación de estudio específica corresponde, al igual que en el caso general, a dos celdas electroquímicas que funcionan en paralelo, una de ellas cargando los electrodos de trabajo con litio proveniente de la salmuera y la otra descargando el metal y enriqueciendo la solución de recuperación. Sin embargo, se diferencia en que las celdas se encuentran posterior a las pozas de evaporación solar, tal como se puede apreciar en la Figura 6.17.

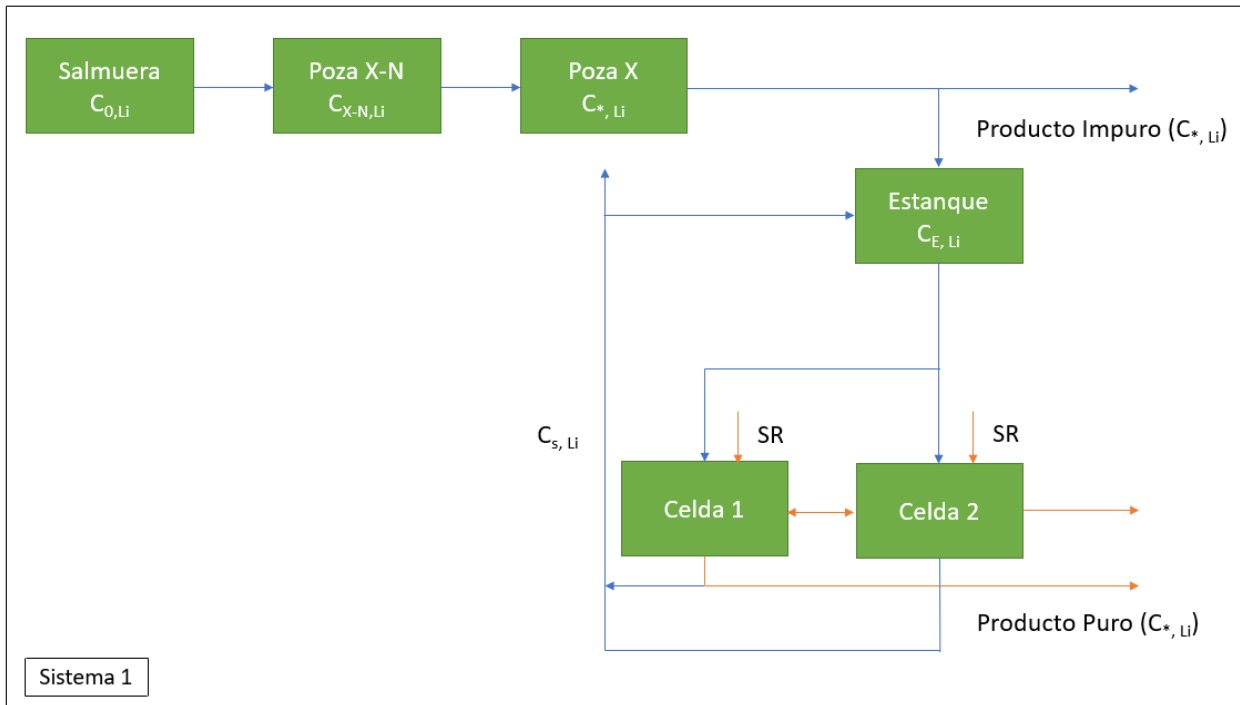


Figura 6.17: Modelo sistema de batería de captura de sal, caso específico.

El proceso, al igual que el caso general, es diseñado para alcanzar una recuperación global del 50%. Para ello, se consideró una caída de concentración de 6,1 [g/L] en las celdas. De esta manera, se obtuvo que el flujo de reciclo debe ser de 54,5 [L/s], mientras que la salmuera fresca se debe alimentar a una tasa de 10 [L/s], lo que da un flujo neto hacia los métodos electroquímicos de 64,5 [L/s]. Si se considera la misma eficiencia de planta aguas abajo utilizada en las secciones previas, se tiene una producción de 52,5 [kt/año] de LCE.

En cuanto a las concentraciones en estado estacionario de la salmuera fresca (C_0), estanque (C_E), salida de las celdas (C_S) y del concentrado (C^*) estas se muestran en la Tabla 6.45 y fueron obtenidas en base a las recuperaciones del estudio consultado [41].

Tabla 6.45: Concentraciones en estado estacionario en el sistema de captura de sal, caso específico.

Concentración [g/L]	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺
C_0	78,67	0,93	18	3,04
C_E	45,44	0,92	17,9	3,04
C_S	39,34	0,92	17,9	3,04
C^* (Predicción 1)	60	0,0002	0,00004	0,0001
C^* (Predicción 2)	60	0,03	0,03	0,0001

El sistema de alimentación corresponde al mismo expuesto en la Tabla 6.17, es decir, a través de los electrodos. La salmuera se debe suministrar a una velocidad de 0,57 [m/s] en una tubería de 3 [cm] de radio, mientras que la solución de recuperación debe ser bombeada a 4,4 [cm/s] en la

misma tubería. Es importante señalar que en un comienzo la celda debe ser llenada con salmuera a la concentración C_s .

Los cálculos de las predicciones de concentraciones se muestran en el Anexo 14.

6.7.2 Dimensionamiento de Equipos

Para dimensionar los equipos principales se utilizó la ley de Faraday y un balance de masa en conjunto con los parámetros de diseño del Anexo 8 [90], las concentraciones estacionarias de la Tabla 6.45 y una densidad de corriente constante e igual a $630 \text{ [A/m}^2\text{]}$. Los resultados se pueden apreciar en la Tabla 6.46, mientras que la determinación de la densidad de corriente utilizada se realizó de manera análoga al Anexo 9 con los datos del estudio [41].

Tabla 6.46: Principales resultados del sistema de captura de sal, caso específico.

Concepto	Valor
Flujo por Sistema [L/s]	1,6
Número de Sistemas	40
Área de electrodos por Sistema [m ²]	465,3
Cátodos por Sistema	193
Ánodos por Sistema	194
Largo de Celda [m]	19,2
Volumen de Celda [m ³]	43,2

En cuanto al flujo de solución recuperadora, este fue calculado para alcanzar una concentración de 60 [g/L] de litio y corresponde a $0,12 \text{ [L/s]}$ de CaCl_2 de concentración $0,05 \text{ [M]}$. El esquema de recuperación corresponde al mismo presentado en la Figura 6.8.

Con respecto al tiempo de llenado de los electrodos este es de 60 [s] al igual que el tiempo de vaciado y este fue determinado de manera análoga al cálculo expuesto en el Anexo 10 con los datos del estudio [41].

Por último, se estimó que la recuperación de solvente para la planta de fabricación de electrodos debe tener una capacidad de $1485 \text{ [m}^3\text{/año]}$ para 400 ciclos; 2.970 para 200; 5.940 para 100 y 11.880 para la menor estabilidad para este método propuesto. En la Tabla 6.47 se muestran las dimensiones de las diferentes etapas de la planta en base a la literatura [93], mientras que los cálculos son análogos a los expuestos en el Anexo 11 para el sistema de captura de sal.

Tabla 6.47: Dimensiones de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal, caso específico.

Zona	Estabilidad de los Electrodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Recepción	3.608	1.804	902	451
Mezclado	4.810	2.405	1203	602

Zona	Estabilidad de los Electrodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Dimensiones [m ²]	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Recubrimiento	6.012	3.006	1503	752
Secado Primario y Recuperación Solvente	1.804	902	451	226
Manejo Intermedio - Espera	3.608	1.804	902	451
Corrección	1.804	902	451	226
Cortado	1.203	602	301	151
Secado Secundario	1.203	602	301	151
Tamaño Total	24.052	12.027	6.014	3.981

Así, se requiere un área de 24.052 [m²] para 50 ciclos; 12.027 para 100; 6.014 para 200 y 3.981 para una estabilidad de 400 ciclos de vida para la instalación de la planta de electrodos.

6.7.3 Diagramas de Flujo

Las características del proceso, los equipos necesarios, el ritmo de tratamiento y las composiciones de las corrientes del sistema de batería de captura de sal propuesto se exponen en los diagramas de flujo de las Figura 6.18 y Figura 6.19.

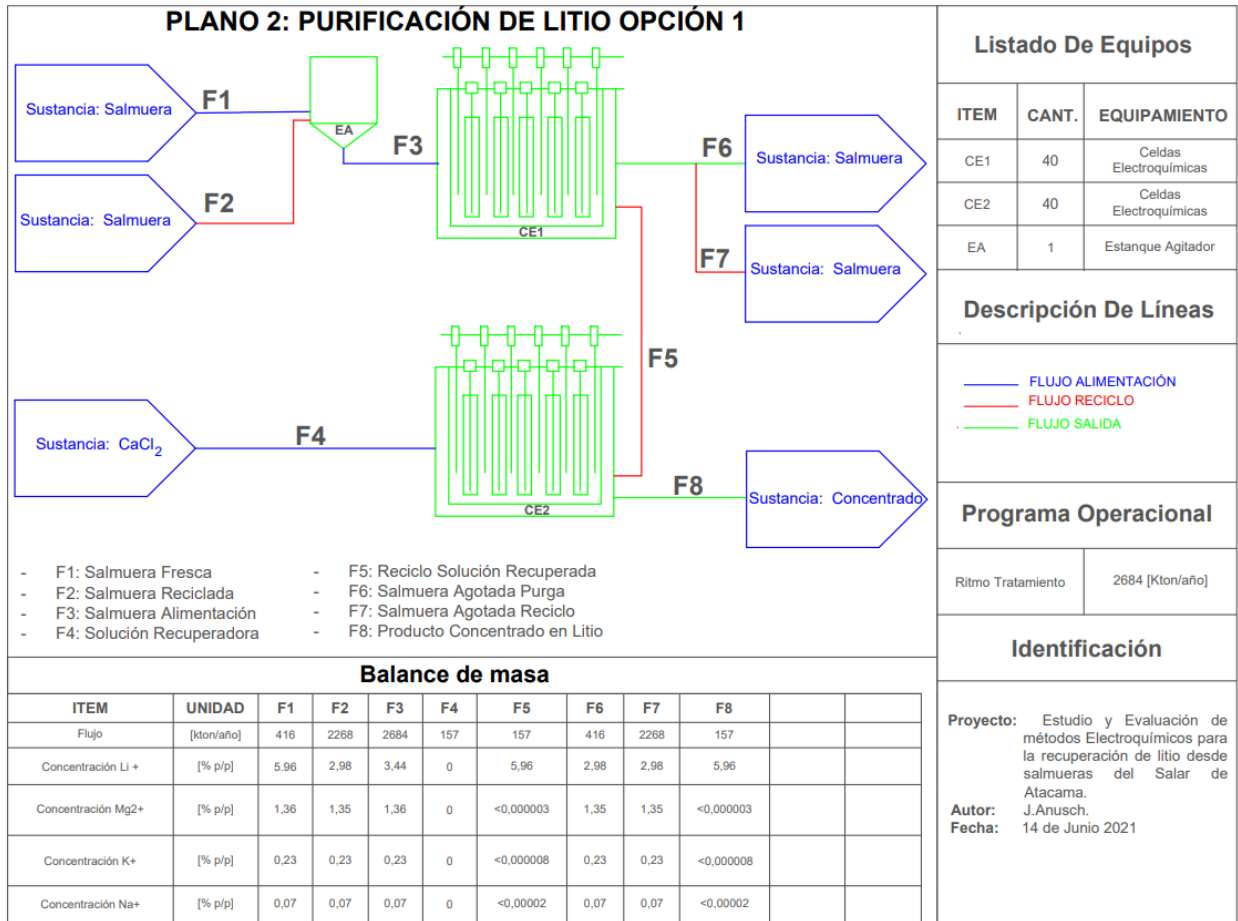


Figura 6.18: Diagrama de flujo del sistema de captura de sal, caso específico, opción 1.

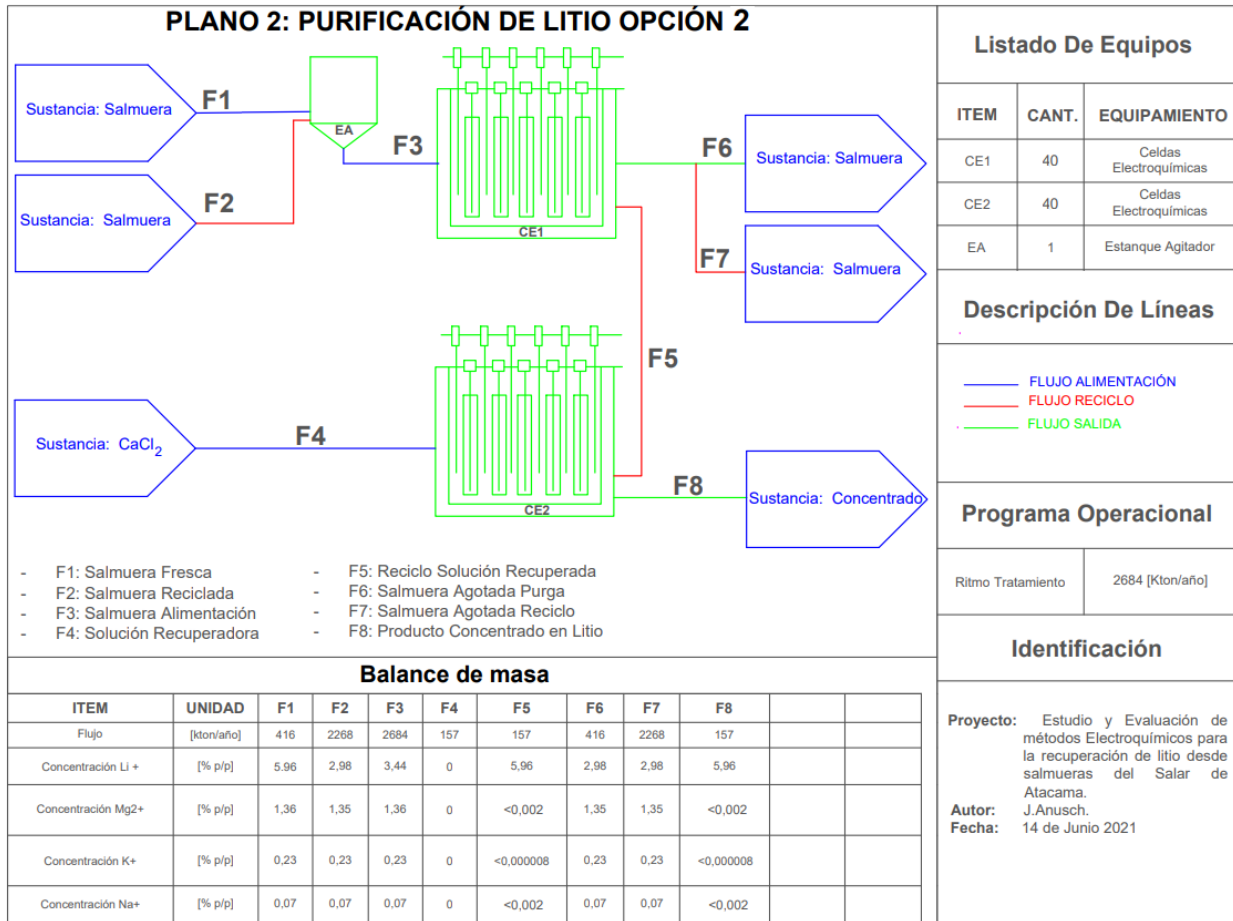


Figura 6.19: Diagrama de flujo del sistema de captura de sal, caso específico, opción 2.

6.7.4 Gasto en Capital

El gasto en capital del caso de estudio específico se determinó de manera análoga a los casos generales, es decir, en primer lugar, se cuantificó el costo dado por los principales equipos del proceso los cuales se muestran en la Tabla 6.48.

Tabla 6.48: Costos equipos principales del sistema de captura de sal, caso específico.

Equipos	Número de Equipos	Costos [USD]
Estanque Almacenamiento Salmuera (Agitado)	1	10.000
Estancos Almacenamiento Electrolitos	1	2.000
Celdas Electroquímicas	80	1.600.000
Acero Inoxidable Electrodo Trabajo	15.440	282.000
Contraelectrodos Plata	15.520	17.308.000
Estanque Trasvasije	1	10.000
Total	-	19.212.000
Total + Costo, Seguro y Flete (CIF)	-	20.173.000

Considerando el valor obtenido y reportado en la Tabla 6.48 y siguiendo las ponderaciones para los costos directos e indirectos dadas por la bibliografía [94] se determinaron los gastos adicionales, los cuales se indican en la Tabla 6.49.

Tabla 6.49: Costos directos e indirectos del sistema de captura de sal, caso específico.

Categoría	Costos [USD]
Costos Directos	
Equipos Comprados	20.173.000
Instalación	1.794.000
Instrumentación	598.000
Sistemas de Tuberías	1.196.000
Sistemas Eléctricos	598.000
Edificación	598.000
Instalación de Servicios	1.495.000
Tierras	299.000
Costos Indirectos	
Ingeniería y Supervisión	598.000
Construcción	598.000
Contingencia	598.000
Tarifa del Contratista	598.000

Así, el sistema de captura de sal propuesto para el caso de estudio específico presenta un costo total de inversión para la planta electroquímica de aproximadamente 29.143.000 [USD].

Con respecto a los gastos de inversión de la planta de electrodos, estos se exhiben en la Tabla 6.50 para cada estabilidad propuesta e incluyen los costos directos e indirectos asociados al proceso.

Tabla 6.50: Costos de inversión de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal, caso específico.

Zona	Estabilidad de los Electrodo			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Costos [USD]				
Recepción	27.927.000	13.964.000	6.982.000	3.492.000
Mezclado	15.515.000	7.758.000	3.879.000	1.940.000
Recubrimiento	62.059.000	31.030.000	15.515.000	7.760.000
Secado Primario	11.636.000	5.818.000	2.909.000	1.455.000
Recuperación Solvente	11.636.000	5.818.000	2.909.000	1.455.000
Manejo Intermedio - Espera	11.636.000	5.818.000	2.909.000	1.455.000
Corrección	7.758.000	3.879.000	1.940.000	970.000
Cortado	15.515.000	7.758.000	3.879.000	1.940.000
Secado Secundario	12.412.000	6.206.000	3.103.000	1.552.000
Costo Total	176.094.000	88.049.000	44.025.000	22.019.000

Así, la inversión total de capital de ambas plantas para el caso de estudio específico es de 205.237.000 [USD] para la menor estabilidad, 117.192.000 para 100; 73.168.000 para 200 y 51.162.000 para los 400 ciclos de vida. Los cálculos son análogos a los expuestos en el Anexo 12 para el caso general.

6.7.5 Gasto Operacional

Los costos totales de los métodos electroquímicos del sistema de batería de captura de sal, caso específico, se determinaron a partir de los gastos de las materias primas, las cuales se muestran en la Tabla 6.51.

Tabla 6.51: Costos materias primas del sistema captura de sal, caso específico.

Insumo	Costo [USD/tonLCE]
KCl	2
Agua	6
Consumo Energético	14
Total	22
Total Corregido	470

En este método el costo total corregido se ve afectado por una corrección asociada al consumo energético, la cual posee un valor de 472 [USD/tonLCE] equivalente a 6.288 [KWh/tonLCE].

En base al costo total obtenido en la Tabla 6.51 y a las ponderaciones propuestas en la bibliografía [94] se obtuvieron los gastos generales y de manufactura, los cuales se exponen en la Tabla 6.52.

Tabla 6.52: Costos operacionales del sistema de captura de sal, caso específico.

Categoría	Costos [USD/tonLCE]
Costos Manufactura	
Materias Primas	22
Labor Operaria (400 – 200 – 100 – 50)	55 – 83 – 139– 251
Trabajo Administrativo y Supervisión	11
Utilidades	22
Mantenimiento y Reparación	22
Suministros Operativos	22
Cargos de Laboratorio	7
Depreciación	4
Impuestos	4
Seguros	4
Costos de Planta	22
Costos Generales	
Costos Administrativos	7
Costos de Venta y Distribución	7
Costos de Investigación y Desarrollo	20
Total (400 – 200 – 100 – 50)	229 – 257 – 313 – 425

Así, los costos operaciones totales de la planta electroquímica del sistema de batería de captura de sal propuesto para el caso de estudio específico es de 687 (229 + 458 corrección), 715 (257 + 458), 771 (313 + 458) y 883 (425 + 458) dólares por tonelada de carbonato de litio equivalente para los 400, 200, 100 y 50 ciclos respectivamente.

Por otro lado, el gasto operacional asociado a cada etapa de la planta de electrodos acorde a la estabilidad de ellos se presenta en la Tabla 6.53.

Tabla 6.53: Costos operacionales de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal, caso específico.

Zona	Estabilidad de los Electroodos			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
Costos [USD]				
Recepción	-	-	-	-
Mezclado	244	122	63	32
Recubrimiento	153	77	40	20
Secado Primario	305	153	79	40
Recuperación Solvente	140	70	36	18
Manejo Intermedio - Espera	-	-	-	-
Corrección	159	80	41	21
Cortado	95	48	25	13
Secado Secundario	98	49	26	13
Costos Materias Primas (Electrodos y NMP)	592	296	148	74
	192	96	48	24
Costo Total	1.978	991	506	255

Luego, se tiene que los costos operacionales totales para el sistema propuesto son de 2.861; 1.762; 1.221 y 942 [USD/tonLCE] para los 50; 100; 200 y 400 ciclos de estabilidad respectivamente. Los cálculos son análogos a los expuestos en el Anexo 12 para el caso general.

En el caso, que no se desee implementar la planta de electrodos y se decida externalizar esta función a un socio estratégico, el costo del CAPEX queda dado por lo expuesto en la Tabla 6.49 mientras que el del OPEX se presenta en el Anexo 13.

6.8. Viabilidad Económica de los Procesos Propuestos

Para evaluar la viabilidad económica de los procesos propuestos, se utilizan tres tipos de indicadores. El primero de ellos corresponde al margen bruto (Ingresos por venta menos costo operacional), el segundo corresponde a un margen bruto con cuota CAPEX (Ingresos por venta menos costo operacional y pago de cuotas anuales por la inversión inicial) y el tercero al VAN del proyecto. Es importante aclarar que todos los indicadores tienen adicionados en el costo

operacional, 2.000 [USD/tonLCE] asociados a los costos de la planta aguas abajo. Además, para la cuota CAPEX se utiliza una tasa de descuento del 15%.

A continuación en los gráficos de las Figura 6.20, Figura 6.21, Figura 6.22, Figura 6.23 y Figura 6.24 se presentan los resultados para el primer indicador, considerando un precio de venta del carbonato de litio de 10.000 [USD/tonLCE].

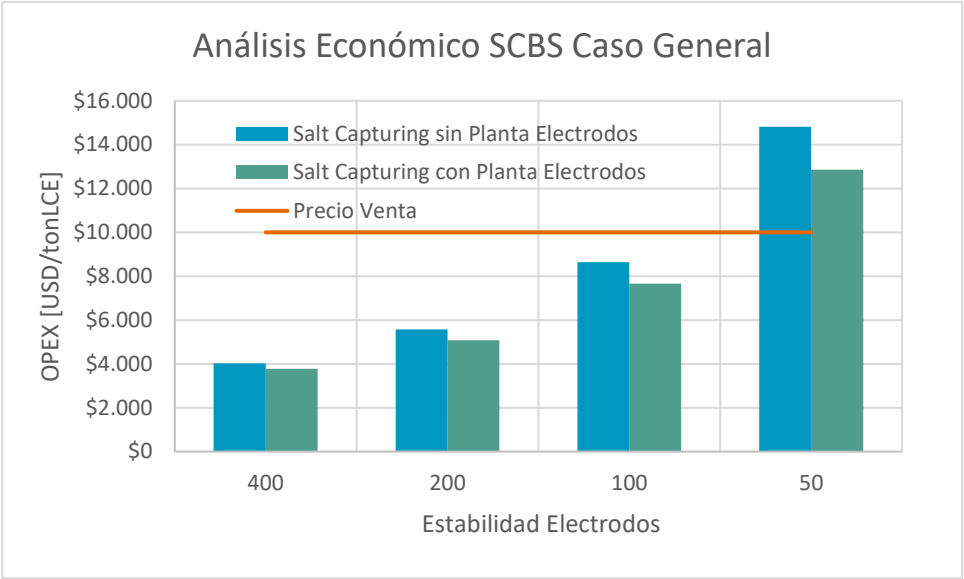


Figura 6.20: Margen bruto para sistema de batería de captura de sal, caso general.

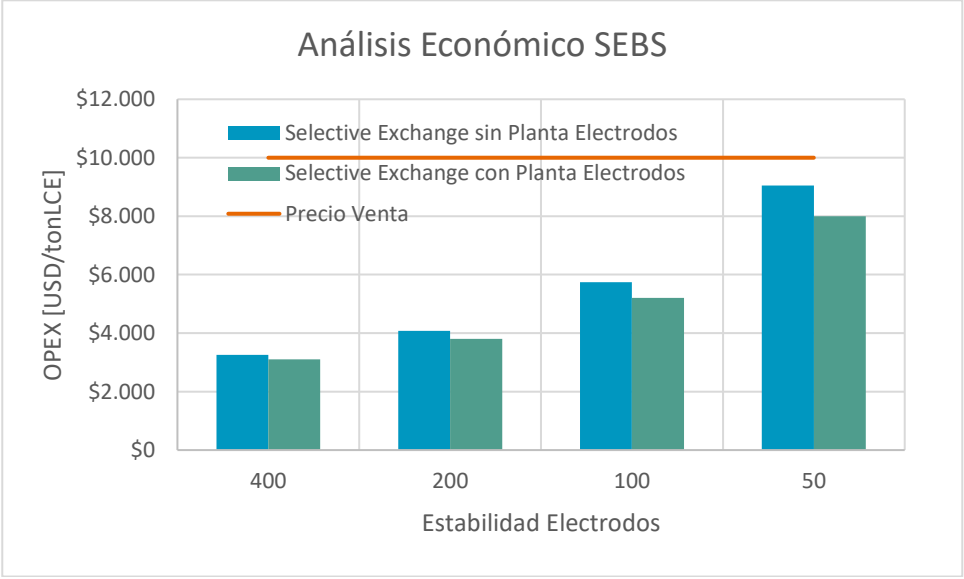


Figura 6.21: Margen bruto para sistema de batería de intercambio selectivo, sin membrana.

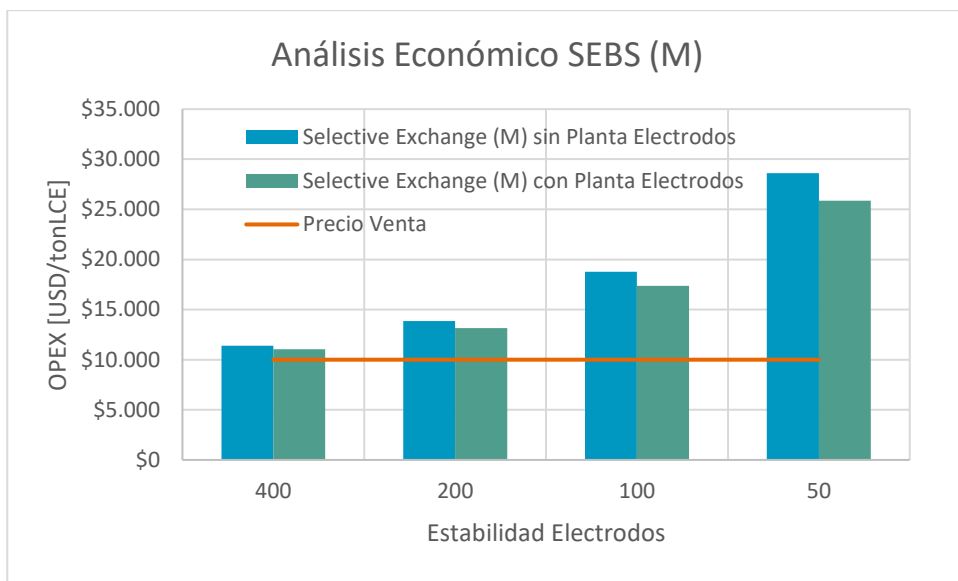


Figura 6.22: Margen bruto para sistema de batería de intercambio selectivo, con membrana.

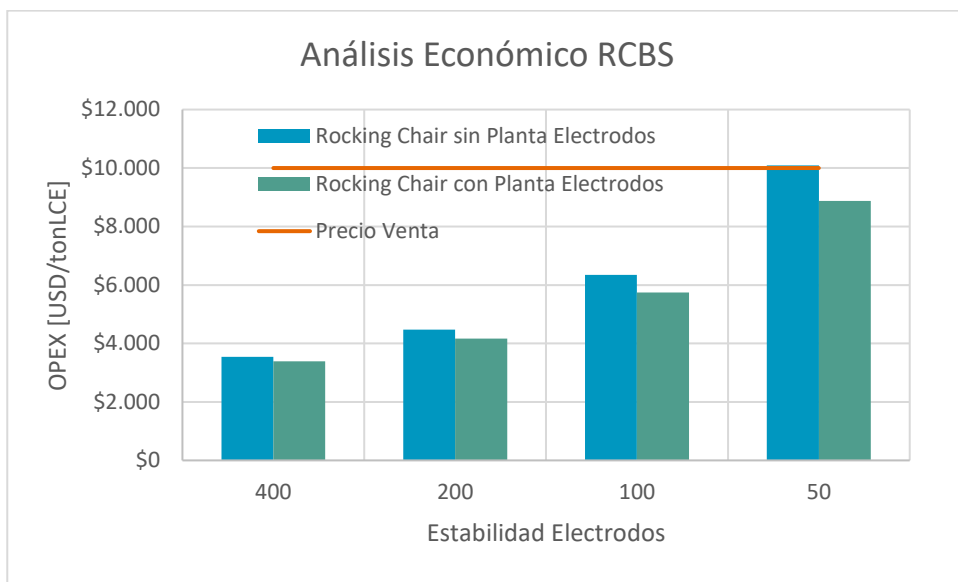


Figura 6.23: Margen bruto para sistema de batería de silla mecedora.

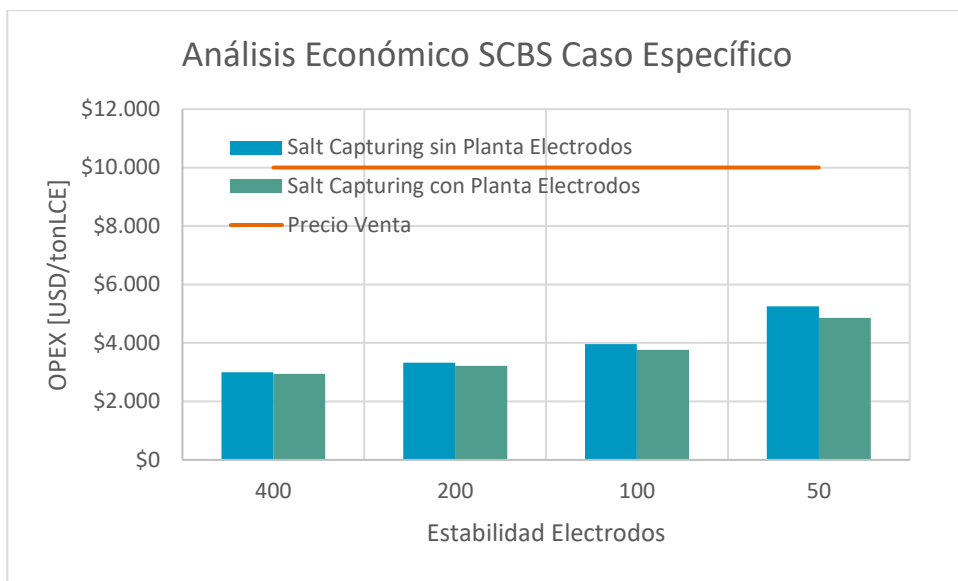


Figura 6.24: Margen bruto para sistema de batería de captura de sal, caso específico.

Análogamente, en los gráficos de las Figura 6.25, Figura 6.26, Figura 6.27, Figura 6.28 y Figura 6.29 se presentan los resultados para el segundo indicador, considerando el mismo precio de venta indicado con anterioridad.

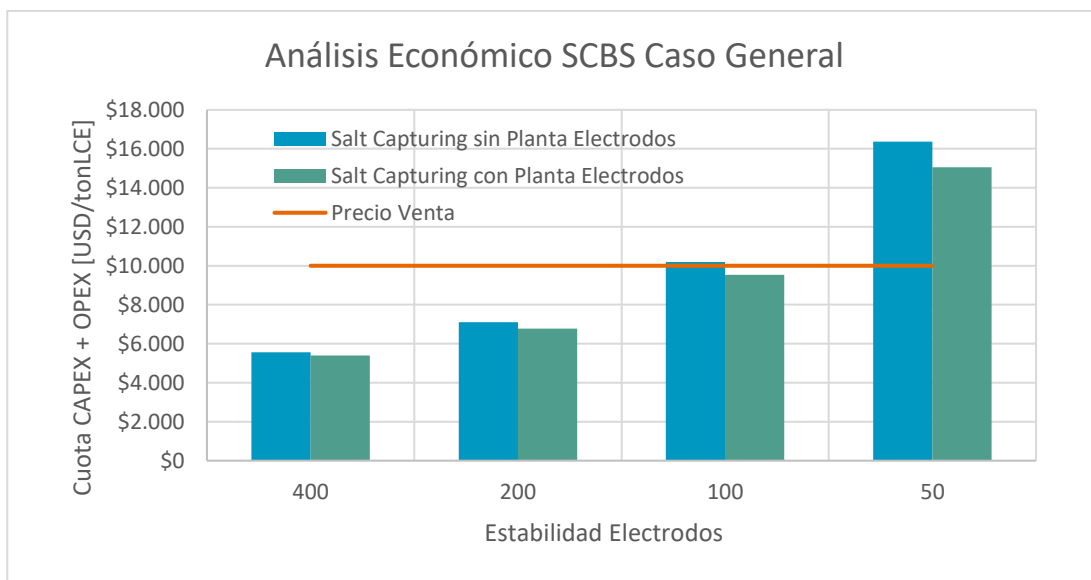


Figura 6.25: Margen bruto y cuota CAPEX para sistema de batería de captura de sal, caso general.

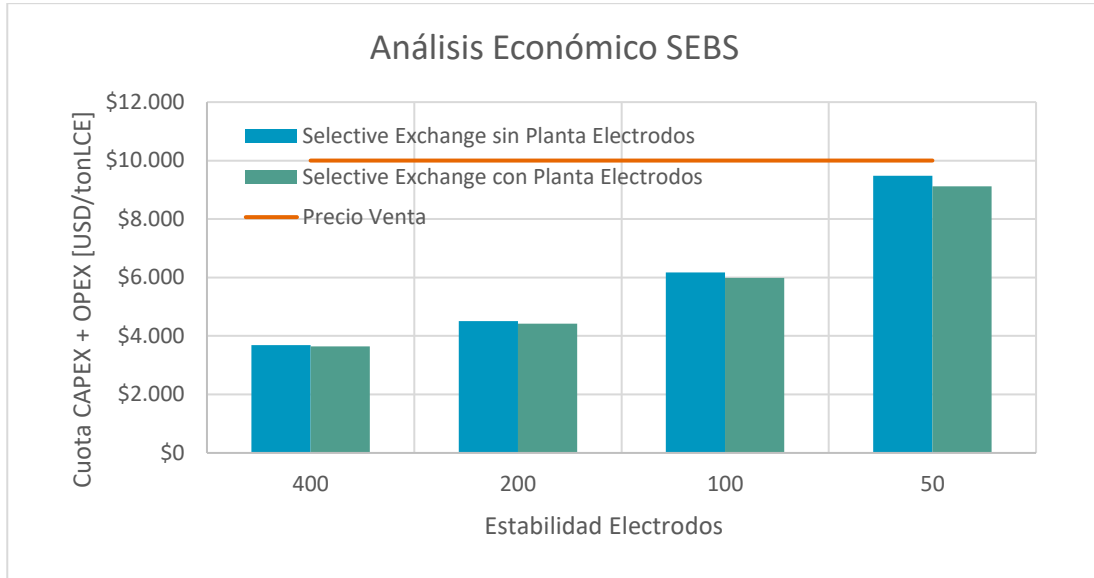


Figura 6.26: Margen bruto y cuota CAPEX para sistema de batería de intercambio selectivo, sin membrana.

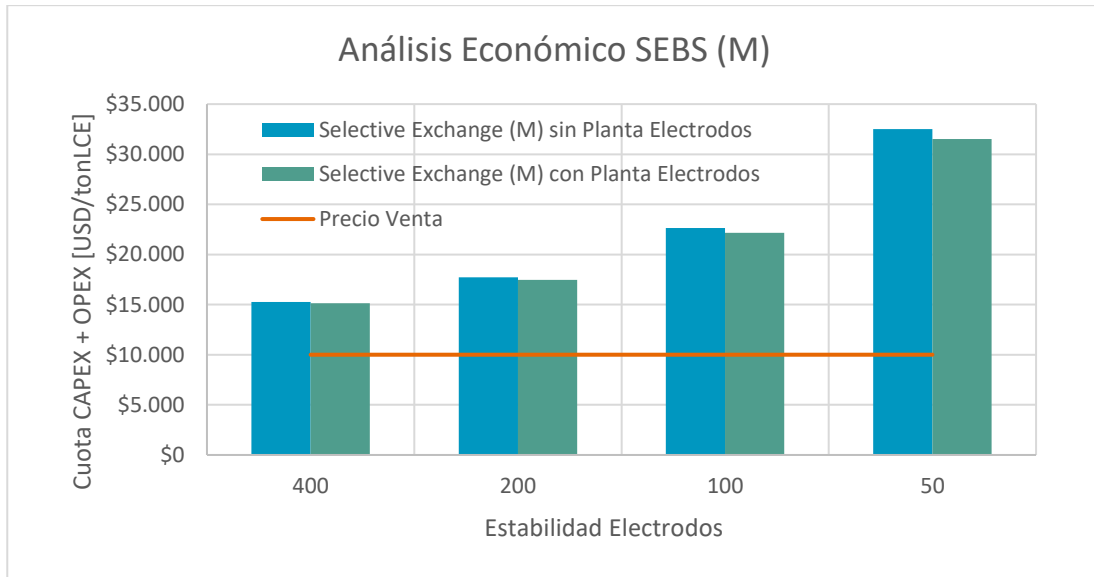


Figura 6.27: Margen bruto y cuota CAPEX para sistema de batería de intercambio selectivo, con membrana.

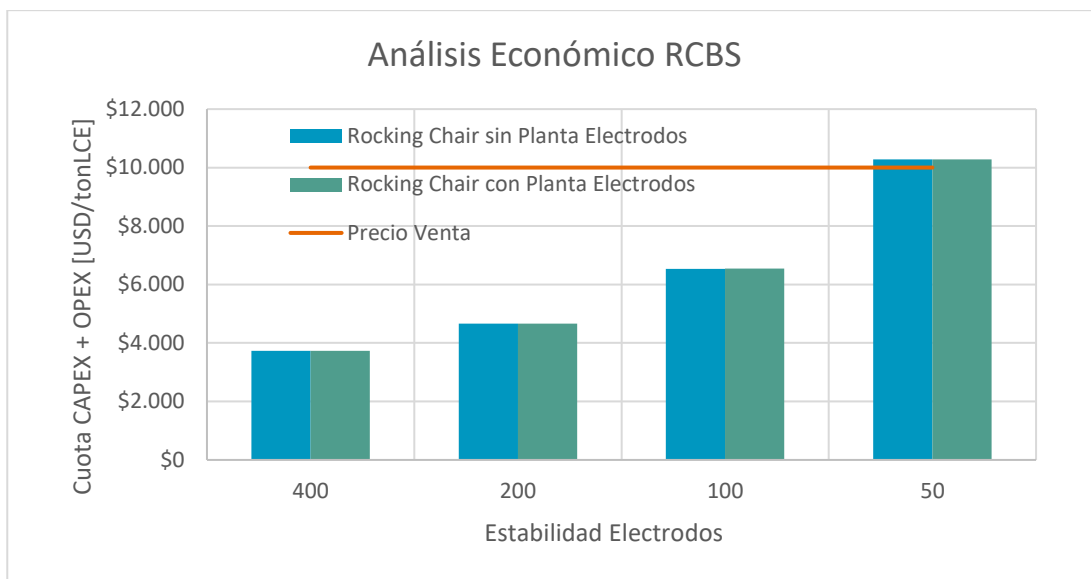


Figura 6.28: Margen bruto y cuota CAPEX para sistema de batería de silla mecedora.

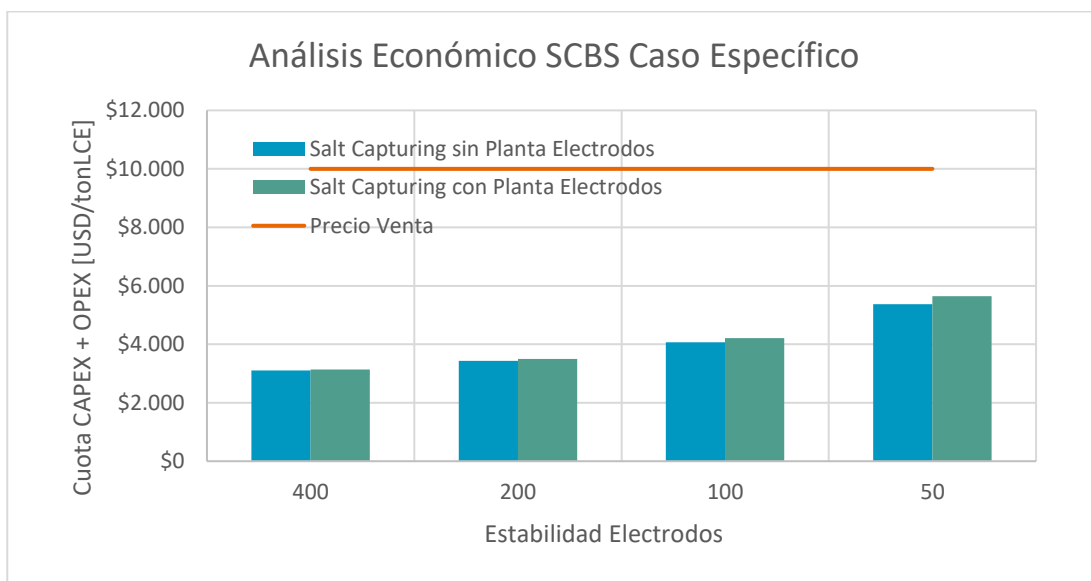


Figura 6.29: Margen bruto y cuota CAPEX para sistema de batería de captura de sal, caso específico.

Finalmente, en las Tabla 6.54 y Tabla 6.55 se muestra el VAN de los diferentes procesos propuestos para el caso en que se invierte en la planta de electrodo y el caso en que se externaliza.

Tabla 6.54: VAN de los procesos propuestos sin planta de electrodos.

Proceso Propuesto	Estabilidad de los Electrodo			
	VAN [USD]	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos
Sistema de Batería de Captura de Sal, Caso General	-277.222.000	-17.073.000	74.063.000	119.912.000
Sistema de Batería de Intercambio Selectivo, sin Membrana	10.197.000	108.264.000	157.400.000	181.954.000
Sistema de Batería de Intercambio Selectivo, con Membrana	-980.276.000	-551.115.000	-336.948.000	-229.538.000
Sistema de Batería de Silla Mecedora	-11.985.000	100.047.000	155.641.000	183.186.000

Tabla 6.55: VAN de los procesos propuestos con planta de electrodos.

Proceso Propuesto	Estabilidad de los Electrodo			
	VAN [USD]	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos
Sistema de Batería de Captura de Sal, Caso General	-220.602.000	660.000	82.989.000	124.375.000
Sistema de Batería de Intercambio Selectivo, sin Membrana	17.683.000	111.887.000	159.089.000	182.681.000
Sistema de Batería de Intercambio Selectivo, con Membrana	-937.900.000	-529.927.000	-326.276.000	-224.174.000
Sistema de Batería de Silla Mecedora	-17.751.000	97.043.000	154.101.000	182.415.000

7. Discusiones

7.1. Discusiones Generales

Los resultados expuestos están determinados no solo por los coeficientes de selectividad de la alimentación de los estudios presentados en los Anexo 5, 6 y 7, sino que también por las concentraciones utilizadas, las cuales se muestran en los Anexo 15, 16 y 17 y que en algunos casos son de hasta 17 veces menores a los valores exhibidos en la Tabla 6.2 (para el litio). No obstante, dada la presencia del estanque agitador y las concentraciones utilizadas en los dimensionamientos, esta diferencia se minimiza a aproximadamente 5 veces más diluido para los estudios del sistema de batería de captura de sal, 5 para el sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana, 10 para el sistema de silla mecedora, mientras que para el estudio de intercambio selectivo con membrana presentan una concentración análoga.

Lo anterior, posee múltiples efectos en los resultados obtenidos en los estudios, en comparación a los posibles resultados que presentaría un experimento con la salmuera del salar de Atacama. Algunos valores que se podrían ver modificados son los coeficientes de selectividad, consumo energético, eficiencia de corriente y por tanto dimensionamiento y análisis económico. Es por ello, que numerosos autores sostienen en sus estudios la necesidad de utilizar una única solución de alimentación en los experimentos que sirva como referencia y permita analizar el desempeño de los métodos electroquímicos de manera apropiada [98].

Algunas consecuencias que se pueden esperar al utilizar soluciones con mayor concentración, especialmente de litio, son una reducción del consumo energético reportado, debido a la situación favorable para la difusión del metal entre la solución y el electrodo, tal como predice la ley de Fick. Por otro lado, se tiene una mayor eficiencia de extracción de litio, lo que se traduce en posibles mejoras en los coeficientes de selectividad, así como también eficiencias de corrientes más elevadas [98].

Otros factores que condicionan los resultados de los artículos científicos consultados son las diferentes rutas de síntesis utilizadas, la carga de masa en los electrodos, la porosidad y el tamaño de las partículas. Lo anterior lleva a que estudios similares basados en LFP y LMO presenten resultados divergentes e incluso, en caso más extremos, materiales iguales presenten desempeños distintos. Lo anterior, no permiten descartar una tecnología o configuración de manera general para el proceso de SQM, sino que deben analizarse los resultados de manera específica [98].

Por otro lado, los resultados pueden verse determinados por el escalamiento de ciertos parámetros de operación o diseño. Algunos de ellos son, la determinación de la densidad de corriente y los principales criterios de diseño utilizados los cuales se muestran en el Anexo 8.

El hecho de escalar la densidad de corriente de manera proporcional a la corriente límite y a la concentración de litio final en la celda y no en base a una cinética electroquímica, puede estar provocando desviaciones considerables en los resultados obtenidos. Además, si se considera que la concentración de litio es variable a lo largo de la celda, esta aproximación falla para todos los puntos que no poseen la concentración de la posición final.

Lo anterior, lleva a proponer un gradiente de caída de concentración en las celdas, el cual fue seleccionado de 0,2 [g/L]. De esta manera se evita que en los primeros electrodos se esté trabajando a una densidad de corriente considerablemente inferior (en comparación a la corriente límite a esa concentración) lo que puede provocar que una parte de la corriente sea utilizada en la reducción de oxígeno y no en el proceso de inserción, disminuyendo así considerablemente la eficiencia de corriente y aumentando el consumo energético [41]. El gradiente para el sistema de estudio específico fue determinado de manera proporcional a la concentración de salida de las celdas.

Por otra parte, si se escalara de manera proporcional, pero considerando la concentración al inicio de la celda, entonces las posiciones del reactor más adelantadas al punto inicial, estarían trabajando a una mayor densidad de corriente que la permitida por la corriente límite. Esto provoca el arrastre de cationes secundarios, los cuales son intercalados en el electrodo de trabajo, disminuyendo la pureza del producto (empeoran los coeficientes de selectividad) y aumentando considerablemente el consumo energético. De manera general, se puede establecer que a bajas densidades de corriente se puede tratar un bajo flujo de salmuera, pero obteniendo purezas altas. Inversamente, a altas densidades, se pueden tratar grandes flujos pero con una selectividad menor [41].

Es importante, notar, que al producirse el traspaso de salmuera de una celda a otra tras la carga y descarga de los electrodos, existirá mezclado y por tanto se homogeneizará la concentración de litio. Este hecho, también ayuda a disminuir los efectos adversos de los casos anteriormente descritos.

Otras posibles fuentes de error se encuentran asociadas a la distancia entre electrodos utilizadas, los grosores de los ánodos y cátodos, la doble presencia de membrana en los métodos de batería de intercambio selectivo con membrana y el sistema de silla mecedora, el uso de dos tipos de electrolitos en los dos métodos mencionados, entre otros. Lo anterior, presenta un impacto principalmente en la estimación del consumo energético, ya que, al aumentar la distancia entre los electrodos, aumenta la resistencia asociada al electrolito, mientras que lo mismo ocurre al aumentar el grosor de los cátodos y ánodos. Así mismo, incorporar dos membranas, duplica esta resistencia, mientras que tener dos electrolitos distintos obliga a calcular sus resistencias de manera separada.

Adicionalmente, el consumo energético se ve influenciado por la corriente utilizada. Dado que este se determina mediante el área bajo la curva de un gráfico de ΔE vs Q y la carga se mantiene constante, entonces la aproximación se realizó infiriendo la variación de la diferencia de potencial en la celda, lo cual se obtuvo a partir de lo presentado en los estudios [83],[98]. Lo anterior nuevamente puede provocar errores en el gasto energético que deben ser considerados.

Es importante también considerar que los estudios consultados reportan los consumos energéticos en base al ciclo inicial o al promedio de los ciclos realizados. No obstante, en la práctica, este valor aumenta ciclo tras ciclo, debido a la caída de concentración en la salmuera y al incremento de litio en la solución recuperadora. El primer hecho mencionado, no es un inconveniente en el proceso propuesto, ya que la salmuera es reemplazada de manera constante y se ve limitada por la caída de concentración impuesta, sin embargo, el segundo punto subestima el consumo energético de manera considerable, por lo que pruebas experimentales debiesen ser desarrolladas para obtener un valor ajustado de este parámetro al nivel de concentración deseado en el producto final.

La incorporación del reciclo y del estanque agitado, provoca una disminución de los coeficientes de selectividad en la alimentación de aproximadamente 1,8 veces como se muestra en las Tabla 6.9, Tabla 6.18, Tabla 6.27, Tabla 6.36 y Tabla 6.45. Esto considerando únicamente la variación de la concentración de litio, ya que la de los cationes secundarios es despreciable. Esta baja en los coeficientes produce que el producto tenga mayores impurezas asociadas, por lo que la replicación de los experimentos con estas nuevas concentraciones es necesaria para analizar de manera más precisa los resultados de los procesos propuestos.

Otro factor que determinan los resultados obtenidos corresponde a la estabilidad de los electrodos de trabajo y en el caso particular del sistema de intercambio selectivo sin membrana al NiHCF. Por tanto, es necesario realizar pruebas experimentales para evaluar el desempeño de los electrodos en las condiciones de operación del proceso propuesto y en base a ello analizar la pertinencia de los resultados expuestos.

Lo mismo ocurre con la estabilidad de las membranas, las cuales se asumieron de 1.000 ciclos [99]. Estos dispositivos se ven afectados por partículas de tamaño mayor al de sus poros, las cuales la bloquean y disminuyen el flujo a través de ellas, por lo que su vida útil se puede ver disminuida hasta 100 o 200 ciclos. Lo anterior puede tener efectos considerables en las estimaciones económicas de los métodos de sistema de batería de intercambio selectivo con membrana y de silla mecedora presentadas en las secciones 6.5.5 y 6.6.5

En la misma línea del análisis económico, otro hecho que puede determinar los resultados obtenidos es el uso del juicio experto para la selección de las ponderaciones elegidas en el OPEX y CAPEX. Esto se debe a que la literatura ofrece un intervalo para cada apartado y es el usuario quien debe en base a su experiencia y conocimiento definir el valor definitivo a utilizar. Esto produce resultados extremadamente variables al escalar los valores totales en base a un porcentaje, ya sea a partir de las materias primas o equipos principales. Luego al duplicar o triplicar el valor de dichos tópicos, lo mismo ocurre con el valor final.

Un último cuestionamiento general, corresponde a la necesidad de realizar un lavado de las celdas posterior al proceso de carga de litio. Esto se debe a la posible contaminación de la solución recuperadora con impurezas que puedan quedar en las paredes de las celdas o electrodos. Esto provocaría un aumento del consumo hídrico, lo cual va en contra de una de las ventajas de esta tecnología. Por tanto, evaluar esta situación en la operación de la planta es necesario para tomar una decisión considerando el impacto asociado y la variación en la calidad del producto.

7.2. Comparación de Alternativas Propuestas

Al comparar la información presentada en las Tabla 6.10, Tabla 6.19, Tabla 6.28, Tabla 6.37 y Tabla 6.46 se puede observar que los diferentes procesos propuestos presentan 90; 65; 590; 33 y 40 sistemas en paralelo respectivamente. Si se considera únicamente la situación de estudio general, es decir, se excluye la configuración de 40 sistemas (que mantiene el uso de pozas), es evidente que el sistema de batería de intercambio selectivo con membrana presenta un número elevado en comparación al resto, superando en 6,5 veces a su inmediato competidor. Lo anterior, se debe a la

baja densidad de corriente utilizada en el dimensionamiento a causa de la máxima corriente límite que permite desprender el estudio. En este caso en particular, se sospecha que el estudio utiliza concentraciones diluidas, las cuales no son presentadas y solamente se hace referencia a concentraciones del salar de Atacama expuestas en la información de soporte, por lo que se debieron utilizar estas como guías.

Con respecto a los valores de largo de celda y volumen, estos son análogos en todos los métodos propuestos. Esto se debe a que se dimensionó para obtener un largo máximo de alrededor de 20 metros, según las celdas cotizadas. Así mismo, el número de cátodos y ánodos es similar debido a los mismos valores de diseño expuestos en el Anexo 8, a excepción del sistema de batería de silla mecedora en donde se tiene alrededor del 35% de electrodos debido a la mayor separación entre ellos. Por su parte, el flujo por sistema es proporcional para completar los 323,1 o 64,5 [L/s] del caso de estudio general y específico respectivamente.

La selectividad de los procesos propuestos puede ser obtenida a partir de las Tabla 6.9, Tabla 6.18, Tabla 6.27, Tabla 6.36 y Tabla 6.45. De ellas, es claro observar que el proceso que presenta una mayor afinidad por el litio, excluyendo el caso específico, corresponde al sistema de batería de captura de sal, con coeficientes de 8.787 para el litio-potasio, 33 para el litio-magnesio y 32 para el litio-sodio. Luego lo sigue el sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana con coeficientes de 4.942; 466 y 17 para el mismo orden propuesto. Los casos del sistema de intercambio selectivo con membrana y de silla mecedora presentan bajos coeficientes de 6,7; 1,4; 1,9 y 5,8 sin información y 11 respectivamente.

El orden general, establece que los sistemas propuestos se desempeñan mejor al separar el litio con el potasio, seguido del litio y magnesio y finalmente del sodio. Lo anterior se explica por el hecho de que el radio del potasio (1,38 [Å]) es significativamente mayor que el del litio (0,76 [Å]) lo que imposibilita su intercalación. Si bien el radio del magnesio presenta un valor más cercano al del litio que el del sodio (0,72 vs 1,02 [Å] respectivamente) su carácter divalente dificulta su inserción al necesitar de dos puntos de nucleación [41], lo que explica que el magnesio sea excluido de manera más frecuente.

En cuanto a los materiales del electrodo de trabajo y su relación con los coeficientes de selectividad los resultados de los documentos consultados [41],[84], indican que el LFP presenta una elevada preferencia por el litio por sobre los otros cationes. Por otro lado, los estudios asociados al LMO muestran resultados variables, desde bajos [88], medios [78][79] hasta altos coeficientes de selectividad [80]. Por tanto, se debe analizar caso a caso, dependiendo de las condiciones de operación y de diseño experimental de los estudios respectivos.

Si se tienen en consideración las concentraciones necesarias expuestas en la Tabla 6.1 para producir carbonato de litio, es posible observar que el método de sistema de batería de captura de sal cuyas concentraciones se muestran en la Tabla 6.9 cumple las condiciones requeridas para el litio, sodio y potasio, mientras que el magnesio se encuentra fuera del rango solicitado. Una situación similar ocurre con el sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana expuesto en la Tabla 6.18, el cual, se desempeña aproximadamente 14 veces mejor en la remoción de magnesio, pero 2 veces peor con el sodio y potasio. De esta manera, estos métodos permiten concentrar el litio y purificar de manera simultánea.

Respecto al sistema de batería de intercambio selectivo con membrana es posible ver en la Tabla 6.27 que ninguno de los cationes secundarios cumple con los requerimientos solicitados. Lo mismo ocurre para el sistema de batería de silla mecedora indicado en la Tabla 6.36. Por tanto, estos métodos son adecuados para concentrar el litio, pero no presentan un buen desempeño para purificar.

Al analizar el caso específico de purificación de la solución de cloruro de litio proveniente de las pozas de evaporación, se puede ver en las proyecciones expuestas en la Tabla 6.45 que los coeficientes de selectividad son de un orden de magnitud elevado (al menos 1.950) y que la predicción 1 cumple con todas las concentraciones requeridas incluyendo el magnesio. No obstante, dicha predicción no considera la interacción entre los cationes secundarios, lo cual es evidente al observar que el magnesio se excluye de mejor manera que el potasio y el sodio. Es por esto, que la predicción 2, es corregida en base a la tendencia de intercalación exhibida en el mismo estudio [41] obteniéndose que el magnesio aún se encuentra por fuera del nivel deseado, aun cuando se purifica 600 veces en comparación a la concentración de salida de las pozas de evaporación dadas en la Tabla 6.3.

El hecho de que el magnesio no alcance los niveles requeridos no es un factor crítico que descarte la utilización de la tecnología propuesta. Esto se debe a que tal como se observa en la Tabla 6.3, actualmente en el proceso de evaporación de pozas solares, la concentración de magnesio no disminuye con respecto a las iniciales del salar señaladas en la Tabla 6.1, sino que inclusive aumenta. Es por esto por lo que es necesario el proceso de precipitación de magnesio indicado en la sección 2.2.2 del documento.

Con respecto al sistema de alimentación de los métodos, en general, es preferible una alimentación a través de los electrodos (como los métodos de las secciones 6.3; 6.4 y 6.7), ya que permite minimizar la distancia entre ellos y reducir la resistencia del electrolito y el tamaño de la celda. Además, también reporta beneficios al agregar un componente convectivo mayor a la solución, favoreciendo el transporte de masa. No obstante, la resistencia hidráulica o pérdida de carga suele ser mayor en este tipo de configuración, por lo que un análisis exhaustivo es requerido [98].

Al comparar los consumos energéticos reportados en las secciones 6.3.5; 6.4.5; 6.5.5, 6.6.5 y 6.7.5 se puede observar que el mayor de ellos corresponde al sistema de batería de captura de sal, caso específico con un valor de 6.288 [KW-h/tonLCE]. Lo anterior se debe a la alta densidad de corriente utilizada, además de un elevado sobrepotencial de transferencia de carga asociado a la formación de AgCl [100]. A continuación, lo sigue el sistema de batería de silla mecedora con un valor de 5.377 [KW-h/tonLCE], debido a que es un proceso electrolítico de manera continua y trabaja a densidades de corrientes mayores al resto de métodos (pero menor que el caso específico).

Los tres procesos propuestos restantes presentan valores similares para el consumo energético, siendo de 440; 178 y 189 [KW-h/tonLCE] para el sistema de batería de captura de sal, sistema de batería de intercambio selectivo con membrana y sin membrana, respectivamente. El mayor de ellos, nuevamente se explica por el sobrepotencial de transferencia de carga, mientras que los dos restantes son muy similares, por lo que su leve diferencia se puede asociar al ajuste dado por la

presencia de membranas, doble presencia de electrolito y menor densidad de corriente del primero de ellos.

Si se comparan los consumos energéticos indicados con el consumo energético necesario para producir una tonelada de cobre equivalente a 2.000 – 2.500 [KW-h/tonCu] [101], se puede evidenciar que para los procesos propuestos y siguiendo el orden descendiente de los párrafos anteriores estos son un 252 – 314 %, 216– 268 % mayor para los dos primeros casos, mientras que representan un 18 – 22 % para el sistema de batería de captura de sal y un 4 – 5% para los últimos dos expuestos. Es importante destacar que estos valores corresponden a la diferencia entre la etapa que consume energía y la que genera, a excepción del sistema de batería de silla mecedora.

Con relación al CAPEX según lo expuesto en la sección 6.3.4 los costos para la planta electroquímica del sistema de batería de captura de sal corresponden a 67.280.000 [USD]. Si se considera la inversión en una planta fabricante de electrodos, se puede ver en la Tabla 6.14 que para una estabilidad de 400; 200; 100 y 50 electrodos esta representa un 5,4; 10,8; 21,6 y 43,2 % de la inversión de la planta electroquímica.

Así mismo, para el sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana, los costos para la planta electroquímica son de 18.820.000 [USD] según se indica en la sección 6.4.4. Además, si se incluye la instalación de la planta de electrodos, los gastos de esta alcanzan un 24,5; 44; 83 y 161% del valor de la planta base. Análogamente, para el sistema de intercambio selectivo con membrana, cuya inversión en la planta basal posee un valor de 169.256.000 [USD] de acuerdo con lo señalado en la sección 6.5.4, los costos de la planta auxiliar representan un 5,8 % para 400 ciclos, 11,6 % para 200; 23,2 % para 100 y 46,4 % para los 50. Finalmente, para el último caso de estudio general, es decir, el sistema de batería de silla mecedora, cuyos gastos se muestran en la sección 6.6.4 y son de 8.239.000 [USD], la planta de electrodos representa un 81; 162; 324 y 648 % para el mismo orden de estabildades respectivamente.

Respecto del sistema de estudio específico, los costos directos e indirectos señalados en la sección 6.7.4 asociados a la inversión de capital de la planta de purificación alcanzan los 29.143.000 [USD], mientras que la planta auxiliar representa un 75,6; 151,2; 302,4 y 604,8 % para 400; 200; 100 y 50 ciclos respectivamente.

Lo anterior, es relevante puesto que conviene realizar un análisis acerca de si es conveniente realizar la implementación de la planta auxiliar, o bien, externalizar la producción de electrodos, aumentando el costo del OPEX asociado a dicho proceso (dado el cargo adicional que representa la utilidad que cobraría la empresa, establecida en un 20% [93]), pero evitando la inversión inicial. Esto depende de diversos factores, como por ejemplo, del horizonte de evaluación del proceso. Así, en las Figura 6.20, Figura 6.21, Figura 6.22, Figura 6.23 y Figura 6.24 para el margen bruto y en las Figura 6.25, Figura 6.26, Figura 6.27, Figura 6.28 y Figura 6.29 para el margen bruto y cuota CAPEX se puede observar que para un horizonte de evaluación de 10 años en general es conveniente implementar la planta de electrodos, ya que se obtienen mayores márgenes.

En cuanto al valor del CAPEX de la planta electroquímica el mayor de ellos lo presenta el sistema de batería de intercambio selectivo con membrana, superando en 2,5 veces el costo del sistema de batería de captura de sal. Esto no es congruente con los resultados esperados, dado que el NiHCF

corresponde a un material más económico que la plata. No obstante, esta tendencia se explica por la baja densidad de corriente utilizada en su dimensionamiento, lo que se traduce en dimensiones excesivas para la planta.

Por otro lado, el costo de inversión del sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana es aproximadamente 2,3 veces mayor que el del sistema de batería de silla mecedora, lo que se fundamenta en la presencia de dos celdas en paralelo, en comparación a una única celda que opera en contracorriente. En este tipo de sistemas, se observa de manera clara la menor inversión asociada a los materiales del contraelectrodo.

Con respecto al proceso propuesto para el caso de estudio específico, su valor de inversión es menor de manera proporcional al número de sistemas entre él y el sistema de batería de captura de sal, caso general. Esto se debe a la mayor densidad de corriente utilizada, que permite un área de electrodos menor y por tanto la necesidad de una menor cantidad de equipos para el proceso.

Al analizar los costos de inversión para las plantas de fabricación de electrodos, detallados en las Tabla 6.14, Tabla 6.23, Tabla 6.32, Tabla 6.41 y Tabla 6.50, en específico para una estabilidad de 400 ciclos, se puede observar que el menor de ellos corresponde para el sistema de batería de captura de sal, caso general, muy seguido del sistema de batería de intercambio selectivo con un incremento del 127%. Este aumento se atribuye a la necesidad de reemplazar, cada 1.000 ciclos los contraelectrodos de NiHCF. Luego, sigue el sistema de batería de silla mecedora, el cual ve aumentado sus gastos debido a la mayor densidad de corriente utilizada y por tanto el menor tiempo en que demoran en efectuarse los ciclos.

El costo de inversión más elevado para los procesos propuestos para el caso general (sin pozas) corresponde al sistema de intercambio selectivo con membrana, a causa del número de sistemas en paralelo y la elevada cantidad de electrodos necesarios. No obstante, su valor alcanza solamente 2,7 veces el costo de la configuración más económica y no es proporcional al número de sistemas en paralelo de ambos métodos. Esto se debe a que al estar dimensionado a baja densidad de corriente, el tiempo de ciclos es mayor y por tanto existe un balance entre ambos hechos.

El aumento de los costos de inversión en la planta de electrodos es proporcional a la estabilidad del sistema, a excepción, del sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana indicado en la Tabla 6.23. Esto se debe a que el reemplazo del contraelectrodo de trabajo NiHCF se mantuvo cada 1.000 ciclos, sin aplicar sensibilidad, por lo que no hubo variación en el requerimiento de solvente para su elaboración.

Al evaluar el OPEX de las alternativas propuestas se puede ver que este oscila entre los 537 y 1.019 [USD/tonLCE] para la planta electroquímica del sistema de batería de captura de sal, caso general, 372 a 708 para el sistema de intercambio selectivo sin membrana, 7.296 a 9.990 para el con membrana y 635 a 803 para el sistema de batería de silla mecedora, según lo de tallado en las secciones 6.3.5; 6.4.5; 6.5.5 y 6.6.5. La diferencia entre estos costos se debe principalmente a los costos de manufactura y costos generales los cuales fueron escalados proporcionales al número de sistemas. Además, en algunos casos, como el sistema de intercambio selectivo con membrana, se ven incrementado debido a los requerimientos de insumos adicionales como las membranas de intercambio aniónico o al elevado consumo energético.

Por su parte, el sistema de batería de captura de sal, caso específico presenta costos relativamente similares a los métodos anteriores (excluyendo el sistema con membranas) los cuales varían entre los 687 y 883 [USD/tonLCE] dependiendo de la estabilidad considerada.

Luego, es posible ver que los costos de operación asociados a las plantas electroquímicas presentan un valor similar, que por ejemplo, para una estabilidad de 400 ciclos, oscila entre 372 a 635 (excluyendo el valor distante), lo que significa un aumento de un 170% entre el valor más bajo y el mayor de ellos.

Es importante señalar, que la variación en el costo de la mano de obra debido a la estabilidad de los electrodos se debe a que se considera necesario un aumento en la cantidad de operarios necesarios para realizar el cambio de los electrodos, el movimiento de ellos en la planta, el monitoreo del proceso, entre otros.

Por el lado del OPEX relacionado a la planta de electrodos, es posible ver en las Tabla 6.17, Tabla 6.26, Tabla 6.35 y Tabla 6.44, que para una estabilidad de 400 ciclos, el menor de ellas corresponde a 733 [USD/tonLCE] para el sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana, mientras que el mayor de ellos es de 1.740 para el sistema con membrana. Lo anterior se traduce en una diferencia del 240%. Además, para todos los procesos propuestos, se superan los 2.600 [USD/tonLCE] cuando se tiene una estabilidad de 100 ciclos, mientras que para 50, todos presentan un costo por sobre los 5.200 [USD/tonLCE] aumentando los costos del proceso considerablemente y dificultado su aplicación.

Adicionalmente, si se considera escalar la densidad de corriente del sistema de batería de intercambio selectivo con membrana, entonces sus resultados son más concordantes con el resto de los sistemas propuestos. Por ejemplo, al utilizar una densidad de 22 [A/m²] el número de sistemas disminuye de 590 a 118, la inversión inicial cae hasta los 34.153.000 [USD], el OPEX para la planta electroquímica varía entre 1.600 a 2.243 [USD/tonLCE] mientras que el CAPEX y OPEX de las plantas de electrodos permanecen constantes con los valores indicados Tabla 6.32 y Tabla 6.35. Además, el VAN sería positivo para 400, 200 y 100 ciclos con valores entre 160.748.000 y 23.615.000 sin la planta de electrodos y 163.362.000 y 33.891.000 con ella.

7.3. Comparación de Alternativas Propuestas con Proceso Actual

La recuperación de las alternativas propuestas es análoga e igual al 50%. Si se compara con el valor referencial del proceso actual para SQM presentado en la Figura 2.4 equivalente a un 43-44%, entonces es posible observar que bajo estas circunstancias, se estaría mejorando el rendimiento en torno a un 15%.

Por otro lado, al analizar los coeficientes de selectividad, es posible evidenciar a partir de la Figura 3.9, que el proceso actual (pozas) presenta coeficientes de aproximadamente 26 para el litio-potasio, 4,4 para el litio-magnesio y 85 para el litio-sodio. Si se compara con los dos métodos electroquímicos con mejor desempeño que presentan coeficientes de 8.787 y 4.942 para el litio-potasio, 33 y 466 para el litio-magnesio y 32 y 17 para el litio-sodio respectivamente, entonces es

claro que ambos métodos excluyen de mejor forma el potasio y magnesio. Además, aun cuando las pozas de evaporación solar separan de mejor manera el sodio, este parámetro sigue estando acorde a lo requerido por SQM.

Si se comparan los métodos de intercambio selectivo con membrana y de silla mecedora, cuyos coeficientes son de 6,7; 1,4; 1,9 y 5,8, sin información y 11 respectivamente, para el mismo orden señalado en el párrafo anterior, entonces es evidente que se desempeñan de peor manera que las pozas y que además no cumplen las condiciones requeridas para la producción de carbonato de litio.

Al analizar el consumo del recurso hídrico, una de las principales motivaciones para analizar la viabilidad de los métodos electroquímicos, se puede ver que por cada 50 [L/s] que se procesan de salmuera se disminuye la cantidad de agua consumida desde los 47,5 (considerando una evaporación del 95%) a los 1,1 [L/s] según lo expuesto en las secciones 6.3.2; 6.4.2; 6.5.2; 6.6.2 y 6.7.2, lo que representa un 2,3% del gasto actual. Esto supone una mejora sustancial acorde a las circunstancias actuales propiciadas por el cambio climático, al igual que el hecho de disminuir la generación de residuos sólidos (sales).

En cuanto al tiempo de residencia de la salmuera para producir una tonelada de carbonato de litio equivalente, en las pozas de evaporación solar, es de alrededor de 18 meses. Por otro lado, en los métodos electroquímicos propuestos estos varían entre el orden de horas a máximo un día, dependiendo del volumen de la celda (que es análogo para todos los métodos) y el flujo de salmuera (varía acorde al número de sistemas en paralelo).

Si se compara los costos de inversión para un proyecto capaz de producir las mismas 8.700 [tonLCE] en base a pozas de evaporación solar, entonces sus costos, acorde a la literatura [102] son de 32.250.000 [USD]. Este valor es un 48 % del sistema de batería de captura de sal, 0,7 veces mayor al de intercambio selectivo sin membrana, 5,2 veces menor al con membrana y 3,9 mayor al sistema de silla mecedora. Sin embargo, a estos valores faltaría agregar los costos de la planta de electrodos, acorde a la estabilidad presentada. No obstante, aun así, el sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana sería más económico para una estabilidad de 400 y 200 ciclos y presentaría prácticamente el mismo valor para 100 mientras que el sistema de silla mecedora lo sería tendría un valor inferior para estabilidades de 400 y 200 ciclos.

Al comparar los costos de operación de un proyecto que produzca la misma cantidad de carbonato de litio equivalente al que generan los procesos propuestos, entonces se tiene que los gastos operacionales de las pozas de evaporación solar alcanzan los 369 [USD/tonLCE] [102]. Este valor se encuentra bastante por debajo a los casos óptimos (estabilidad de 400 ciclos) en que los sistemas de intercambio de captura de sal presentan un costo de un 480% mayor, el de intercambio selectivo sin membrana de un 300% y el de silla mecedora un 377%. Mientras tanto, el sistema de intercambio selectivo con membrana sería 24,5 veces más caro y aun cuando se considere el sistema escalado presentado en las discusiones de la sección 7.2, seguiría siendo 9 veces mayor. Lo anterior es considerando, los costos de las dos plantas.

En base a lo anterior, claramente los costos de operación, para las estabilidades más bajas aumentan de manera considerable. Además, si se presenta un servicio de producción de electrodos externalizado, se vería reflejado otro aumento adicional, lo que disminuye la utilidad del proyecto.

Si bien los costos de operación no parecen ser atractivos al compararlos con los costos actuales que presentan las pozas de evaporación, el creciente aumento del precio del carbonato de litio e hidróxido de litio aún permiten que los métodos electroquímicos propuestos puedan ser aplicados y generar un proceso global eficiente y factible económicamente.

Lo anterior se puede observar en las Tabla 6.54 y Tabla 6.55 en donde se aprecia que el sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana posee un VAN positivo para cualquier estabilidad de electrodos, con o sin planta de electrodos, el sistema de captura de sal para 400 y 200 ciclos sin planta de electrodos y 400, 200 y 100 ciclos con planta auxiliar, el de silla mecedora para todas las estabilidades a excepción de la menor para ambos casos, mientras que el sistema de intercambio selectivo con membrana no es viable para ninguna estabilidad. Además, es importante ver que en términos generales el VAN incrementa su valor con la planta de fabricación de electrodos, salvo para el sistema de silla mecedora.

Por último, es importante considerar que al reemplazar las pozas de evaporación solar por los métodos electroquímicos, se dejarán de generar algunas sales utilizadas para la elaboración de productos secundarios, tales como el cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de potasio y la extracción posterior de boro, que permite generar ácido bórico [2]. Por tanto, se debe cuantificar la pérdida de ingresos asociados a dichos procesos, los cuales se pueden incluso sumar como un costo (de oportunidad) al proceso diseñado.

7.4. Comparación de Alternativas Propuestas con otros Procesos Emergentes

Al comparar las recuperaciones alcanzadas por los estudios de los procesos emergentes para la extracción de litio con los procesos diseñados, es posible observar de las Tabla 4.2, Tabla 4.3, Tabla 4.5 y Tabla 4.7 que el 50% de recuperación de los métodos electroquímicos propuesto, es en general bajo en relación con tecnologías como extracción por solvente las cuales varían entre un 75 a 99 %, adsorción que oscila entre un 92 a un 99% y electrodiálisis entre un 68 a 90%. Solamente se encuentre por sobre la nanofiltración que presenta valores entre un 12 a 21%.

A pesar de que los procesos diseñados presentan una menor recuperación en comparación a las tecnologías competitivas, solamente extracción por solvente y adsorción con iones presentan, en algunos casos de estudios, valores comparables de coeficientes de selectividad. Por ejemplo, el estudio [51] de extracción por solventes presenta coeficientes de 7.540 para el litio-potasio, 1.005 para el litio-magnesio y 34,3 para el litio-sodio. Estos valores son muy similares al 8.787; 33 y 32 obtenido por el estudio [41] del sistema de batería de captura de sal o a los coeficientes de 4.942; 466 y 17 del sistema de intercambio selectivo sin membrana. Si bien se desempeña mejor en cuanto a la exclusión de magnesio, su selectividad sigue siendo insuficiente para los requerimientos de SQM y se tendría que pasar de igual modo por el proceso de precipitación posterior.

En cuanto a estudios con adsorción con iones, existen varios que cumplen el requerimiento para el sodio y potasio, como los artículos [54],[57],[58]. Sin embargo, ninguno de ellos cumple el requisito necesario para el magnesio. Además, sus coeficientes oscilan entre 18 y 31, a excepción del coeficiente de litio-sodio del estudio [57] con un valor de 1.042, por lo que en general, presentan coeficientes menores que los métodos electroquímicos, como por ejemplo el estudio electroquímico [79] cuyos valores son de 31,1 para el litio-potasio, 50,1 para el litio-magnesio y 27,4 para el litio-sodio.

El hecho de que la electrodiálisis muestre coeficientes de selectividad bajos, especialmente de iones monovalentes, se debe a que estos provocan una competitividad migratoria con el litio, de modo que la separación se ve perjudicada, al poder atravesar la membrana monovalente de manera simultánea.

Así mismo, la nanofiltración corresponde a una alternativa viable para la separación de magnesio, sin embargo, no es óptima para la separación de cationes monovalentes como el potasio y especialmente el sodio. No obstante, aun cuando esta tecnología está indicada para la separación de cationes divalentes, no es eficiente para lograr la separación litio-magnesio deseada por SQM.

Al comparar la estabilidad de los electrodos exhibida por los métodos electroquímicos, con la estabilidad de los iones de adsorción se puede ver en base a la Tabla 4.3 que el máximo número de ciclos en que los iones mantienen una capacidad de absorción óptima es de 30, lo que representa un 60 % del caso pesimista estudiado (50 ciclos) y en torno al 8 % del caso más favorable (400 ciclos). Lo anterior es relevante, al considerar que dicha tecnología requeriría un reemplazo más frecuente de los sólidos adsorbentes.

Por otro lado, el consumo energético de los métodos electroquímicos a escala experimental oscila entre los 0,001 a 0,013 [KW-h/mol Li⁺], en comparación a los 0,03 a 4 de electrodiálisis, lo cual es por lo menos un 230% mayor. Por su parte, el único estudio de nanofiltración que reporta consumo energético lo establece en 38 [KW-h/mol Li⁺], lo que es 10 veces mayor que el caso más demandante de electrodiálisis.

La principal ventaja de los métodos electroquímicos es el ahorro del recurso hídrico en frente de la electrodiálisis y nanofiltración. Además, las tecnologías como extracción por solvente y la adsorción con iones (selectividad similar) producen la contaminación de la salmuera agotada con desechos orgánicos o con el sólido adsorbente (el cual se disuelve en la salmuera) afectando el medio ambiente [10].

En cuanto al CAPEX de las tecnologías emergentes, estudios cualitativos señalan que el menor de ellos corresponde a extracción por solventes, pozas de evaporación, electrodiálisis, nanofiltración y finalmente adsorción y métodos electroquímicos con costos similares [103]. No obstante, estos estudios deben ser analizados con profundidad, ya que pueden existir casos, en que estos costos varíen, como por ejemplo, los costos discutidos en la sección 7.3 para el sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana y el de silla mecedora en comparación a las pozas de evaporación solar.

En relación con el OPEX, en base al estudio cualitativo anteriormente señalado [103], es posible señalar que el menor costo de operación lo poseen las pozas de evaporación solar, seguido de adsorción, electrodiálisis y extracción por solventes, nanofiltración y finalmente los métodos electroquímicos.

Al comparar las condiciones óptimas de operación se tiene que la adsorción requiere de altas temperaturas (entre 50 – 60 [°C]) ya que tiende a aumentar la capacidad de adsorción del litio y disminuye la de los otros cationes) [58]. En cuanto a la electrodiálisis, estudios muestran que un incremento de la temperatura aumenta el litio en el catolito, pero también lo hace el magnesio, empeorando el coeficiente de selectividad, por lo que se recomienda operar a temperatura ambiente [68]. Por otro lado, la nanofiltración se ve beneficiada de temperaturas medias (20[°C]) ya que a más altas aumenta el diámetro del poro, pasando más litio y magnesio por la membrana y empeorando el coeficiente de selectividad [69],[74]. En cuanto a extracción por solventes, la mayoría de los estudios son llevados a cabo a temperatura ambiente. Finalmente, si bien el aumento de la temperatura en los métodos electroquímicos es beneficioso, en la práctica no se realiza debido al consumo energético que implica calentar toda la solución.

Finalmente, con respecto al pH, la adsorción del litio se ve favorecida a altos pH [58], mientras que tanto la electrodiálisis, nanofiltración y SX, presentan mejores resultados a pH relativamente ácidos [62],[69],[48]. Para el caso de los métodos electroquímicos estos son llevados a cabo generalmente al pH de la salmuera.

8. Conclusiones y Recomendaciones

En base a lo mencionado en las discusiones de la sección 7.2 es posible concluir que los procesos basados en los métodos de batería de captura de sal y de intercambio selectivo sin membrana son técnicamente viables acorde a las exigencias de SQM. No así, el proceso con membrana y el diseñado a partir del sistema de silla mecedora.

Además, es importante recalcar, que aun cuando estos procesos son aplicables, seguirían, al igual que las pozas de evaporación, entregando un producto con niveles de magnesio por sobre lo solicitado para el proceso de producción de carbonato de litio, por lo que se debería mantener el proceso posterior de precipitación de este elemento. Análogamente y dado que no se conocen los efectos del ion calcio en el proceso, también se tiene que considerar su precipitación previo al ingreso de la planta de carbonato.

Por otro lado y de acuerdo con lo discutido en la sección 7.3, el proceso basado en el sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana presenta un CAPEX menor en comparación a las pozas de evaporación para sus dos mayores estabilidades, el proceso propuesto a partir del sistema de silla mecedora para 400 y 200 ciclos, mientras que el de captura de sal presenta valores mayores al 200% para todas sus estabilidades con un máximo del 320%.

En cuanto al VAN y considerando un precio de venta del carbonato de litio de 10.000 [USD/tonLCE], el proceso basado en el sistema de intercambio selectivo sin membrana es factible para todas las estabilidades con o sin planta de electrodos, mientras que el de captura de sal lo es para 400 y 200 ciclos sin planta de electrodos y 400, 200 y 100 con planta. Por su parte, el sistema de silla mecedora es viable para todas las estabilidades menos la inferior para ambos casos.

Considerando lo expuesto en la presente sección, los métodos propuestos que son factibles tanto económica como técnicamente son el basado en el sistema de batería de intercambio selectivo sin membrana para todas sus estabilidades y el sistema de captura de sal hasta el caso en que los electrodos se deben reemplazar cada 200 (sin planta de electrodos) o 100 ciclos (con planta). Es importante señalar que, aun así, el primero de ellos presenta un CAPEX y OPEX (con planta) 3 y 1,6 veces menor para la estabilidad de 400 ciclos respectivamente, lo que modifica las utilidades de manera considerable.

En relación con el caso de estudio específico, sus costos operacionales permiten ser económicamente factibles para cualquier selectividad, mientras que su inversión inicial es similar varía entre un 160 y 640 % con respecto a las pozas de evaporación solar. Por tanto, su ejecución debe ser definida acorde a las ventajas que presente la obtención de un producto con un alto nivel de pureza, teniendo en consideración que, por ejemplo, si el sistema se comporta de acuerdo con la predicción dos, aun así se requeriría el posterior proceso de precipitación de magnesio.

En cuanto a las recomendaciones se sugiere evaluar el efecto competitivo causado por la presencia de cationes no considerados en los estudios como el calcio. Además, analizar las consecuencias de la existencia de ciertos aniones, los cuales pueden tener alguna interferencia, por ejemplo, con la difusión de los cationes y modificar los resultados obtenidos.

Por otro lado, se recomienda estudiar el diseño de un proceso basado en un artículo que utilice materiales en capas como el LCO, LNO, NCA y NMC con el fin de poder comparar el efecto de la estructura del electrodo de trabajo en los resultados obtenidos.

De igual modo, es relevante estar al tanto de manera permanente acerca de los estudios técnicos que reportan parámetros claves para esta tecnología, como la estabilidad de los electrodos y de las membranas y en base a ellos actualizar los análisis económicos pertinentes.

Respecto a lo técnico y relacionado con el diseño, se aconseja estudiar en profundidad la concentración de litio en el interior de las celdas, para así dimensionar un proceso en que la densidad de corriente se ajuste a la variación de ésta y se minimicen los efectos indeseados ocasionados por una aplicación de corriente mayor o menor a la óptima. Así mismo, es importante perfeccionar la estimación de la corriente óptima, idealmente a partir de cinéticas.

Adicionalmente, es necesario realizar pruebas experimentales, con las concentraciones propuestas, de tal forma de cuantificar los efectos en el producto a causa de la utilización de una salmuera más concentrada en relación con lo reportado en los estudios y a la caída de los coeficientes de selectividad de la alimentación a causa del reciclo.

Una última sugerencia a nivel técnico consiste en evaluar la implementación de un circuito de métodos electroquímicos similar a uno de flotación. Lo anterior, permitiría aumentar la recuperación de litio acercándola a los valores de tecnologías como extracción por solvente y adsorción con iones. Esto es necesario si se considera que los estudios de extracción por solvente, que alcanzan en torno al 99% de recuperación, presentan configuraciones similares. Un esquema del proceso propuesto se puede observar en la Figura 8.1.

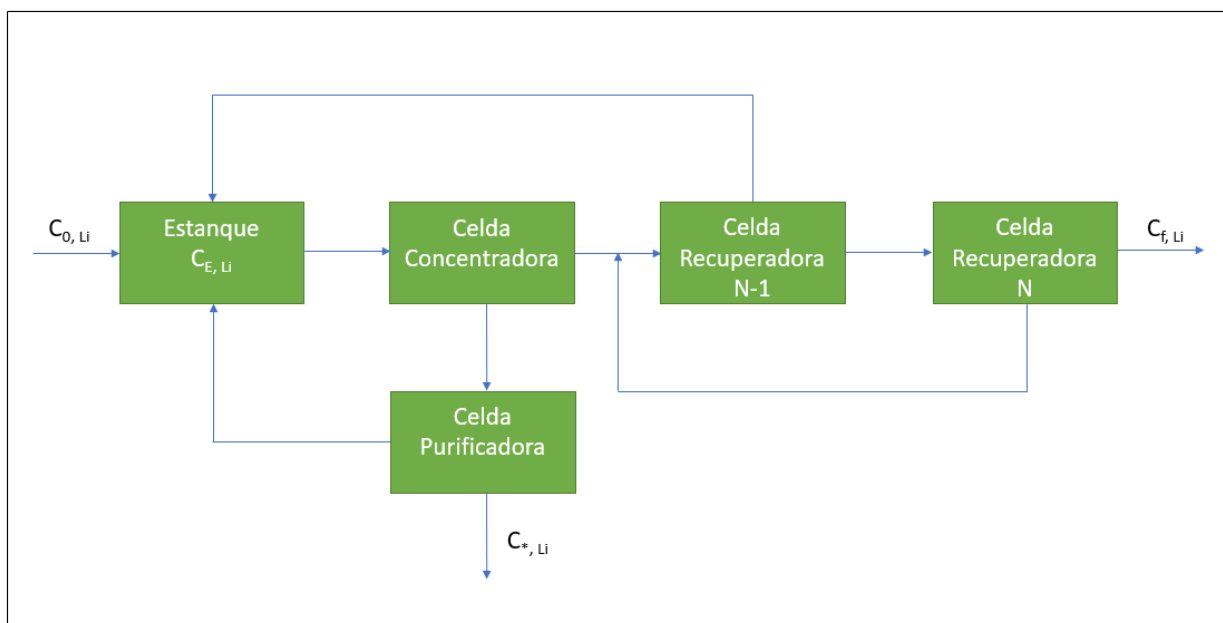


Figura 8.1: Circuito para métodos electroquímicos propuesto.

De esta manera, se contaría con celdas concentradoras, purificadoras y recuperadoras. Así, se puede configurar el circuito acorde a la recuperación global que se desee alcanzar y la pureza del producto requerida. No obstante, es importante analizar, el incremento del costo de inversión y de los gastos operativos y evaluar si su realización es factible desde el punto de vista económico.

9. Bibliografía

- [1] Wilkomirsky, I. “Extracción y refinación de metales no ferrosos: litio”. Universidad de Concepción, Concepción, 2008.
- [2] British Geological Survey (2016). “Lithium”. [En línea]. Disponible: <https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/mineralProfiles/lithium_profile.pdf> [Consultado: 01 marzo 2021].
- [3] Ministerio de Minería (s,f). “Usos del litio”. [En línea]. Disponible: <<https://www.minmineria.cl/usos-del-litio/>> [Consultado: 08 marzo 2021].
- [4] Comisión Chilena del Cobre. “Oferta y Demanda de Litio hacia el 2030”. [En línea]. Disponible: <<https://www.cochilco.cl/Mercado%20de%20Metales/Produccion%20y%20consumo%20de%20litio%20hacia%20el%202030.pdf>> [Consultado: 17 marzo 2021].
- [5] Comisión Chilena del Cobre. (2018). “Mercado Internacional del Litio y su Potencial en Chile”. [En línea] Disponible: <<https://www.cochilco.cl/Mercado%20de%20Metales/Informe%20Litio%209%2001%202019.pdf>> [Consultado: 20 marzo 2021].
- [6] “Nuestra historia – SQM” | SQM. [En línea]. Disponible: <<https://www.sqm.com/acerca-de-sqm/informacion-corporativa/nuestra-historia/>> [Consultado: 30 abril 2021].
- [7] “Nuestras Faenas – SQM” | SQM. [En línea]. Disponible: <<https://www.sqm.com/acerca-de-sqm/informacion-corporativa/nuestras-faenas/>> [Consultado: 30 abril 2021].
- [8] D.A Boryta, A.M Thurston, T. F. Kullberg. “Production of Lithium Compounds Directly from Lithium Containing Brines”. Vol. 1, no. 19, 2003.
- [9] Lopez, I. “Sustainability of Lithium Production in Chile”. SQM, 2020.
- [10] Zhang, Ye & Hu, Yuehua & Wang, Li & Sun, Wei. (2019). Systematic review of lithium extraction from salt-lake brines via precipitation approaches. *Minerals Engineering*. 139. Doi: 10.1016/j.mineng.2019.105868.
- [11] CORFO. “Presentación Comisión Investigadora Litio”. 2016.
- [12] Vicepresidencia Medio Ambiente, Comunidades y Tecnología. “Volumen y Altura de Acopios Descarte Proyecto ‘ Ampliación Planta SOP RCA N ° 30 / 2010’”. Marzo, 2020.
- [13] B.J Henríquez. “Impacto Sociambiental de la Extracción de Litio en las Cuencas de los Salares Altoandinos del Cono Sur”. pp. 1–55, Agosto, 2018.

- [14] Observatorio Plurinacional de Salares Andinos. “*Salares Andinos*”. 2021.
- [15] “What? – Sustainable Lithium”. [En línea]. Disponible: <<https://www.sustainablelithium.com/what/#waterbrine>> [Consultado: 30 abril 2021].
- [16] Marazuela, Miguel Ángel & Vázquez-Suñé, Enric & Ayora, C. & Garcia-Gil, Alejandro. (2019). Towards more sustainable brine extraction in salt flats: Learning from the Salar de Atacama. *Science of The Total Environment*. 703. 135605. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135605.
- [17] Scheihing, Konstantin & Troeger, Uwe. (2017). Local climate change induced by groundwater overexploitation in a high Andean arid watershed, Laguna Lagunillas basin, northern Chile. *Hydrogeology Journal*. Doi: 10.1007/s10040-017-1647-4.
- [18] Comité de Minería no Metálica CORFO. “Estudio de Modelos Hidrogeológicos Conceptuales Integrados , para los Salares de Atacama, Maricunga y Pedernales”. 2018.
- [19] S. Border & L. Sawyer. (2014). Evaporites and brines – geological, hydrological, and chemical aspects of resource estimation. *Applied Earth Science*, 123:2, pp. 95-106. Doi: 10.1179/1743275814Y.0000000053.
- [20] “SQM monitor en línea”. [En línea]. Disponible: <<https://www.sqmsenlinea.com/salmuera>> [Consultado: 30 abril 2021].
- [21] Gerencia Medio Ambiente SQM. “Informe trimestral de reinyeccion total de salmueras al salar de Atacama”. Sociedad Química y Minera de Chile. Mayo, 2018.
- [22] J. W. Mullin. *Crystallization*. Butterworth Heinemann, Oxford, 2001.
- [23] Oliver, S. *CRC Handbook of Chemist and Physics*. Editorial Advisory Board, New York, Octubre, 2003.
- [24] R, Rodriguez Alzamora. *Fundamentos de Química General: Disoluciones, propiedades coligativas y gases ideales*. UPSE, Ecuador: Editorial UPSE, 2017.
- [25] R, Treybal. *Operaciones de transferencia de masa*. McGRAW-HILL, Estados Unidos, s.f.
- [26] Mezclador-Decantadoras para laboratorio, principio de funcionamiento. Manual descriptivo (2 páginas). Empresa Rousselet Robatel. Massachusetts, Estados Unidos.
- [27] P. Harriot, W. McCabe, J, Smith. *Operaciones unitarias en Ingeniería química*. McGRAW-HILL, Madrid, 1998.
- [28] Figueroa, Danilo & Moreno, Anderson & Angelina, Angelina. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*. 14, pp. 105-120. Doi: 10.22395/rium.v14n26a7.

- [29] M. Alvarez, G. Cifuentes, M. Cifuentes. “Uso de electrodiálisis para la extracción de litio”. pp. 4, s.f.
- [30] Guo, Zhiyuan & Ji, Zhi-yong & Chen, Qing-Bai & Liu, Jie & Zhao, Ying-Ying & Li, Fei & Liu, Zhi-Yong & Yuan, Jun-Sheng. (2018). Prefractionation of LiCl from concentrated seawater/salt lake brines by electrodiálisis with monovalent selective ion exchange membranes. *Journal of Cleaner Production*. 193. Doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.077.
- [31] Timmer, J. (2001). Properties of nanofiltration membranes : model development and industrial application. *Decision Support Systems - DSS*.
- [32] Solís-Carvajal, Carlos & Pasos, Carlos & Ramírez-Navas, Juan. (2017). Tecnología de Membranas: Ultrafiltración / Membrane technology: Ultrafiltration. *Entre Ciencia e Ingeniería*, ISSN 1909-8367. 22. 2
- [33] A. Bard, L. Faulkner. *Electrochemical methods: Fundamentals and application*. John Wiley & Sons, Inc, Estados Unidos, 1994.
- [34] La ecuación de Nernst y las celdas galvánicas [En línea]. Disponible: <<http://apuntesde.es/la-ecuación-de-nernst-y-las-celdas-galvánicas/>> [Consultado: 03 mayo 2021].
- [35] La electrolisis [En línea]. Disponible: <<https://apuntesde.es/la-electrolisis/>> [Consultado: 03 mayo 2021].
- [36] Walsh, Frank. (1991). Faraday and his laws of electrolysis an appreciation. *Bulletin of Electrochemistry*. 7, pp. 481-484.
- [37] Wu, Y. “Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications”. CRC Press, Estados Unidos, 2015.
- [38] Diagrama de batería Li-ion [En línea]. <<https://es.dreamstime.com/stock-de-ilustraci%C3%B3n-diagrama-del-bater%C3%ADa-li-ion-image97122415>> [Consultado: 03 mayo 2021].
- [39] P. Kurzweil, K. Brandt. (2019). “Overview of rechargeable lithium battery systems”. *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*. pp. 47-82. Doi: 10.1016/B978-0-444-63777-2.00003-7.
- [40] R. Korthauer, *Lithium-Ion Batteries: Basics and applications*, Springer. Alemania: Springer, 2018.
- [41] Trócoli, Rafael & Battistel, Alberto & La Mantia, Fabio. (2014). Selectivity of a Lithium-Recovery Process Based on LiFePO₄. *Chemistry - A European Journal*. 20. Doi: 10.1002/chem.201403535.
- [42] Xiang, W., Liang, S., Zhou, Z., Qin, W., & Fei, W. (2016). Extraction of lithium from salt

- lake brine containing borate anion and high concentration of magnesium. *Hydrometallurgy*, 166, pp. 9–15. Doi: 10.1016/j.hydromet.2016.08.005.
- [43] Zhou, Zhiyong & Qin, Wei & Fei, Weiyang. (2011). Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Three Diluents. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 56. pp. 3518-3522. Doi: 10.1021/je200246x.
- [44] Zhou, Zhiyong & Liang, Shengke & Qin, Wei & Fei, Weiyang. (2013). Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate, Diisobutyl Ketone, Acetophenone, Methyl Isobutyl Ketone, and 2-Heptanone in Kerosene and FeCl₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52, pp. 7912-7917. Doi: 10.1021/ie303496w.
- [45] Zhou, Zhiyong & Qin, Wei & Fei, Weiyang & LI, Yigui. (2012). A Study on Stoichiometry of Complexes of Tributyl Phosphate and Methyl Isobutyl Ketone with Lithium in the Presence of FeCl₃. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 20, pp. 36–39. Doi: 10.1016/S1004.
- [46] Zhou, Zhiyong & Qin, Wei & Liang, Shengke & Tan, Yuanzhong & Fei, Weiyang. (2012). Recovery of Lithium Using Tributyl Phosphate in Methyl Isobutyl Ketone and FeCl₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 51, pp. 12926-12932. Doi: 10.1021/ie3015236.
- [47] Wei Xiang, Shengke Liang, Zhiyong Zhou, Wei Qin, Weiyang Fei (2017). Lithium recovery from Salt Lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/FeCl₃ in methyl isobutyl ketone. *Hydrometallurgy*. Doi: 10.1016/j.hydromet.2017.04.007.
- [48] Zhou, Zhiyong & Qin, Wei & Liu, Yang & Fei, Weiyang. (2012). Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Kerosene and FeCl₃. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 57, pp. 82-86. Doi: 10.1021/je200803h.
- [49] D. Shi, B. Cui, L. Li, X. Peng, L. Zhang, Y. Zhang. (2018). Lithium Extraction from low-grade Salt Lake brine with ultrahigh Mg/Li ratio using TBP - kerosene - FeCl₃ system, *Separation and Purification Technology*. Doi: 10.1016/j.seppur.2018.09.087.
- [50] Ji, L., Hu, Y., Li, L., Shi, D., Li, J., Nie, F., Song, F., Zeng, Z., Sun, W., & Liu, Z. (2016). Lithium Extraction with a Synergistic System of Dioctyl Phthalate and Tributyl Phosphate in Kerosene and FeCl₃. *Hydrometallurgy*. 162, pp. 71–78. Doi: 10.1016/j.hydromet.2016.02.018.
- [51] Zhang, L., Li, L., Shi, D., Peng, X., Song, F., Nie, F., & Han, W. (2018). Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with β-diketone. *Hydrometallurgy*. 175, 35–42. Doi: 10.1016/j.hydromet.2017.10.029
- [52] Swain, Basudev. (2016). Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review: Separation and purification of lithium. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 91, pp 2549-2562. Doi: 10.1002/jctb.4976.
- [53] Sekimoto, T., Nishihama, S., Yoshizuka, K. (2018). Extraction of Lithium from Salt Lake

Brine with Trybutyl Phosphate and a Ionic Liquid. *Solvent Extraction Research and Development*. 25, pp. 117-123.

- [54] Shi, Xichang & Zhou, Dingfang & Zhang, Zhibing & Yu, Liangliang & Xu, Hui & Chen, Baizhen & Yang, Xiyun. (2011). Synthesis and properties of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and its adsorption application. *Hydrometallurgy*. 110, pp 99–106. Doi: 10.1016/j.hydromet.2011.09.004.
- [55] Xiao, Guoping & Tong, Kefeng & Zhou, Longsheng & Xiao, Jiali & Sun, Shuying & Li, Ping & Yu, Jianguo. (2012). Adsorption and Desorption Behavior of Lithium Ion in Spherical PVC– MnO_2 Ion Sieve. *Industrial & engineering chemistry research*. 51, pp. 10921-10929.
- [56] Zhu, G., Wang, P., Qi, P., & Gao, C. (2014). Adsorption and desorption properties of Li^+ on PVCH $_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ lithium ion-sieve membrane. *Chemical Engineering Journal*. 235, pp. 340–348. Doi: 10.1016/j.cej.2013.09.068.
- [57] Xiao, J. L., Sun, S. Y., Song, X., Li, P., & Yu, J. G. (2015). Lithium ion recovery from brine using granulated polyacrylamide- MnO_2 ion-sieve. *Chemical Engineering Journal*. 279, pp. 659–666. Doi: 10.1016/j.cej.2015.05.075.
- [58] Wang, S., Li, P., Zhang, X., Zheng, S., & Zhang, Y. (2017). Selective adsorption of lithium from high Mg-containing brines using HxTiO_3 ion sieve. *Hydrometallurgy*. 174, pp. 21–28. Doi: 10.1016/j.hydromet.2017.09.009.
- [59] Ryu, T., Lee, D. H., Ryu, J. C., Shin, J., Chung, K. S., & Kim, Y. H. (2019). A lithium selective adsorption composite by coating adsorbent on PVC plate using epoxy-silica hybrid binder. *Hydrometallurgy*. 183, pp. 118–124. Doi: 10.1016/j.hydromet.2018.11.011.
- [60] Nie, X.-Y., Sun, S.-Y., Sun, Z., Song, X., & Yu, J.-G. (2017). Ion-fractionation of lithium ions from 98 magnesium ions by electrodialysis using monovalent selective ion-exchange membranes. *Desalination*. 403, pp. 128–135. Doi: 10.1016/j.desal.2016.05.010.
- [61] Xiao-Yao Nie, Shu-Ying Sun, Xingfu Song and Jian-Guo Yu, Further investigation into lithium recovery from Salt Lake brines with different feed characteristics by electrodialysis, *Journal of Membrane Science*. Doi: 10.1016/j.memsci.2017.02.020.
- [62] Ji, Z. yong, Chen, Q. bai, Yuan, J. sheng, Liu, J., Zhao, Y. ying, & Feng, W. xian. (2017). Preliminary study on recovering lithium from high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio brines by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 172, pp. 168–177. Doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.006.
- [63] Jiang, Chenxiao & Wang, Yaoming & Wang, Qiuyue & Feng, Hongyan & Xu, Tongwen. (2014). Production of Lithium Hydroxide from Lake Brines through Electro–Electrodialysis with Bipolar Membranes (EEDBM). *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 53, pp. 6103–6112. Doi: 10.1021/ie404334s.
- [64] Parsa, N., Moheb, A., Mehrabani-Zeinabad, A., Masigol, M.A. (2015). Recovery of lithium

- ions from sodium-contaminated lithium bromide solution by using electro dialysis process. *Chemical Engineering Research and Design*. Doi: 10.1016/j.cherd.2015.03.025.
- [65] S. Bunani, K. Yoshisuka, S. Nishima, M. Arda, N. Kabay (2017). Application of bipolar membrane electro dialysis (BMED) for simultaneous separation and recovery of boron and lithium from aqueous solutions, *Desalination*. 424, pp. 37-44. Doi: 10.1016/j.desal.2017.09.029.
- [66] İpekçi, Deniz & Altıok, Esra & Bunani, Samuel & Yoshizuka, Kazuharu & Nishihama, Syouhei & Arda, Müşerref & Kabay, Nalan. (2018). Effect of acid-base solutions used in acid-base compartments for simultaneous recovery of lithium and boron from aqueous solution using bipolar membrane electro dialysis (BMED). *Desalination*. 448, pp. 69-75. Doi: 10.1016/j.desal.2018.10.001.
- [67] Hoshino, T. (2013). Preliminary studies of lithium recovery technology from seawater by electro dialysis using ionic liquid membrane. *Desalination*. 317, pp. 11–16. Doi: 10.1016/j.desal.2013.02.014.
- [68] Z. Zhao, G. Liu, H. Jia, L. He. (2019). Sandwiched liquid-membrane electro dialysis: Lithium selective recovery from Salt Lake brines with high Mg/Li ratio, *Journal of Membrane Science*. Doi: 10.1016/j.memsci.2019.117685.
- [69] Sun, S. Y., Cai, L. J., Nie, X. Y., Song, X., & Yu, J. G. (2015). Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane. *Journal of Water Process Engineering*. 7, pp. 210–217. Doi: 10.1016/j.jwpe.2015.06.012.
- [70] Q. Bi, Z. Zhang, C. Zhao, Z. Tao (2014). Study on the recovery of lithium from high Mg²⁺/Li⁺ ratio brine by nanofiltration. *Water Science & Technology*. 7010, pp. 1690-1694.
- [71] Li, Xianhui & Zhang, Chunjin & Zhang, Shuning & Li, Jianxin & He, Benqiao & Cui, Zhenyu. (2015). Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation. *Desalination*. 369. Doi: 10.1016/j.desal.2015.04.027.
- [72] Li, W., Shi, C., Zhou, A., He, X., Sun, Y., & Zhang, J. (2017). A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for LiCl/MgCl₂ separation. *Separation and Purification Technology*. 186, pp. 233–242. Doi: 10.1016/j.seppur.2017.05.044.
- [73] Zhang, H. Z., Xu, Z. L., Ding, H., & Tang, Y. J. (2017). Positively charged capillary nanofiltration membrane with high rejection for Mg²⁺ and Ca²⁺ and good separation for Mg²⁺ and Li⁺. *Desalination*. 420, pp. 158–166. Doi: 10.1016/j.desal.2017.07.011.
- [74] Li, Yan, Zhao, Y. J., Wang, H., & Wang, M. (2019). The application of nanofiltration membrane for recovering lithium from salt lake brine. *Desalination*. 468, 114081. Doi: 10.1016/j.desal.2019.114081.

- [75] Xu, P., Wang, W., Qian, X., Wang, H., Guo, C., Li, N., Xu, Z., Teng, K., & Wang, Z. (2019). Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li^+ and Mg^{2+} from brine with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio. *Desalination*. 449, pp. 57–68. Doi: 10.1016/j.desal.2018.10.019.
- [76] Somrani, A., Hamzaoui, A. H., & Pontie, M. (2013). Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO). *Desalination*. 317, pp.184–192. Doi: 10.1016/j.desal.2013.03.009.
- [77] Wen, X., Ma, P., Zhu, C., He, Q., & Deng, X. (2006). Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration. *Separation and Purification Technology*. 49, pp. 230–236. Doi: 10.1016/j.seppur.2005.10.004.
- [78] Lee, J., Yu, S. H., Kim, C., Sung, Y. E., & Yoon, J. (2013). Highly selective lithium recovery from brine using a λ - MnO_2 -Ag battery. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 15, pp. 7690–7695. Doi: 10.1039/c3cp50919b.
- [79] Kim, Seoni & Lee, Jaehan & Kang, Jin & Jo, Kyusik & Kim, Seonghwan & Sung, Yung-Eun & Yoon, Jeyong. (2015). Lithium recovery from brine using a λ - MnO_2 /activated carbon hybrid supercapacitor system. *Chemosphere*. 125. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.01.024.
- [80] Trócoli, R, Erinmwingbovo, C., & La Mantia, F. (2017). Optimized Lithium Recovery from Brines by using an Electrochemical Ion-Pumping Process Based on λ - MnO_2 and Nickel Hexacyanoferrate. *ChemElectroChem*. 4, pp. 143–149. Doi: 10.1002/celec.201600509.
- [81] Chen, Yongmei & Xu, Xin & Zhou, You & Feng, Zhi & Khan, Naeem Ullah & Khan, Zia Ul Haq & Tang, Yang & Sun, Yanzhi & Wan, Pingyu & Fan, Maohong. (2018). A Self-supporting λ - MnO_2 Film Electrode used for Electrochemically Lithium Recovery from Brines. *ChemPlusChem*. 83. Doi: 10.1002/cplu.201800185.
- [82] C.P. Lawagon, G.M. Nisola, R.A.I. Cuevas, H. Kim, S-P. Lee, W-J. Chung. (2018). $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2/\text{Ag}$ for electrochemical Lithium recovery from brine. *Chemical Engineering Journal*. Doi: 10.1016/j.cej.2018.05.030
- [83] Zhao, X., Feng, M., Jiao, Y., Zhang, Y., Wang, Y., & Sha, Z. (2020). Lithium extraction from brine in an ionic selective desalination battery. *Desalination*. 481, 114360. Doi: 10.1016/j.desal.2020.114360.
- [84] Trócoli, R., Battistel, A., & La Mantia, F. (2015). Nickel Hexacyanoferrate as Suitable Alternative to Ag for Electrochemical Lithium Recovery. *ChemSusChem*. 8, pp. 2514–2519. Doi: 10.1002/cssc.201500368.
- [85] Kim, Seongsoo & Lee, Jaehan & Kim, Seoni & Kim, Seonghwan & Yoon, Jeyong. (2017). Electrochemical Lithium Recovery with a LiMn_2O_4 -Zinc Battery System using Zinc as a Negative Electrode. *Energy Technology*. 6. Doi: 10.1002/ente.201700488.

- [86] Palagonia, Maria Sofia & Brogioli, Dorianio & La Mantia, Fabio. (2020). Lithium recovery from diluted brine by means of electrochemical ion exchange in a flow-through-electrodes cell. *Desalination*. 475, 114192. Doi: 10.1016/j.desal.2019.114192.
- [87] He, Lihua & Xu, Wenhua & Song, Yunfeng & Luo, Yunze & Liu, Xuheng & Zhao, Zhongwei. (2018). New Insights into the Application of Lithium-Ion Battery Materials: Selective Extraction of Lithium from Brines via a Rocking-Chair Lithium-Ion Battery System. *Global Challenges*. 2, 1700079. Doi: 10.1002/gch2.201700079.
- [88] Meng-Yao Zhao, Zhi-Yong Ji, Yong-Guang Zhang, Zhi-Yuan Guo, Ying-Ying Zhao, Jie Liu, Jun-Sheng Yuan, Study on lithium extraction from brines based on $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ by electrochemical method. *Electrochimica Acta*. Doi: 10.1016/j.electacta.2017.08.178.
- [89] Sun, Sen & Yu, Xiaoping & Li, Mingli & Duo, Ji & Guo, Yafei & Deng, Tianlong. (2019). Green recovery of lithium from geothermal water based on a novel lithium iron phosphate electrochemical technique. *Journal of Cleaner Production*. 247, 119178. Doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119178.
- [90] P, Arriagada. "Diseño, construcción y optimización de una celda de electro obtencion de cobre con catodo particulado movil basada en electro dialisis reactiva". Tesis de Pregrado, Departamento de Ciencias Fisicas y matematicas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, Diciembre, 2006.
- [91] Liu, Yangtao & Ruihan, Zhang & Wang, Jun & Wang, Yan. (2021). Current and Future Lithium-Ion Battery Manufacturing. *iScience*. 24, 102332. Doi: 10.1016/j.isci.2021.102332.
- [92] G. Zhou, L. Chen, Y. Chao, X. Li, G. Luo, W. Zhu. (2020). Progress in electrochemical lithium ion pumping for lithium recovery, *Journal of Energy Chemistry*. Doi: 10.1016/j.jechem.2020.11.012.
- [93] Nelson, P. & Gallagher, K. & Bloom, I. & Dees, Dennis. (2012). Modeling the performance and cost of lithium-ion batteries for electric-drive vehicles.
- [94] M. Peters, K. Timmerhaus. "Plant design and economics for chemical engineers", McGRAW-HILL. Singapur. McGRAW-HILL International Editions, 1991, Capitulo 6, pp. 167,194,210,211.
- [95] Wood, David & Quass, Jeffrey & Li, Jianlin & Ahmed, Shabbir & Ventola, David & Daniel, Claus. (2017). Technical and Economic Analysis of Solvent-Based Lithium-Ion Electrode Drying with Water and NMP. *Drying Technology*. 36. Doi: 10.1080/07373937.2017.1319855.
- [96] S. Ahmed, P.Nelson, K. Gallagher, D. Dees. (2016). Energy impact of cathode drying and solvent recovery during lithium-ion battery manufacturing. *Journal of Power Sources*. 322, pp. 169-178. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.102.
- [97] Porada, S. & Shrivastava, Aniruddh & Bukowska, Pamela & Biesheuvel, Maarten & Smith,

- Kyle. (2016). Nickel Hexacyanoferrate Electrodes for Continuous Cation Intercalation Desalination of Brackish Water. *Electrochimica Acta*. 255. Doi: 10.1016/j.electacta.2017.09.137.
- [98] Battistel, Alberto & Palagonia, Maria Sofia & Brogioli, Dorianio & La Mantia, Fabio & Trócoli, Rafael. (2020). Electrochemical Methods for Lithium Recovery: A Comprehensive and Critical Review. *Advanced Materials*. 32, 1905440. Doi: 10.1002/adma.201905440.
- [99] Mustain, W.E., Chatenet, M., Page, M and Kim, Y.S. (2020). Durability Challenges of Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Energy & Environmental Science*. DOI: 10.1039/D0EE01133A.
- [100] Trócoli, Rafael & Kasiri, Ghoncheh & La Mantia, Fabio. (2016). Lithium recovery by means of electrochemical ion pumping: A comparison between salt capturing and selective exchange. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 28, 114005. Doi: 10.1088/0953-8984/28/11/114005.
- [101] Valenzuela, P., Matamala, L., Videla, A. (2017). Reduccion del consumo energetico en plantas de electro-obtencion de Cobre utilizando aleaciones de Titanio recubiertos en oxidos metalicos. *Students research*. pp. 64-77.
- [102] Burga, E., Burga, D., Weber, D., Genck, W and Sanford, A. “Update Feasibility Study and Mineral Reserve Estimation to Support 40,000 tpa Lithium Carbonate Production at the Cauchari-Olaroz Salars, Jujuy Province, Argentina”. Lithium Americas, Canada, NI 43-101 Thecnical report, Nov, 2019.
- [103] Lee Yin, M. “Tecnologias de concentracion de litio alternativas a las pozas de evaporacion”. Tesis de magister, Escuela de Ingenieria, Pontificia Universidad Catolica de Chile, Santiago, Chile, Agosto, 2020.
- [104] Biblioteca del Congreso Nacional de Chile (2010). “Ley 20.469. Introduce modificaciones a la tributación de la actividad minera”. [En línea]. Disponible: <<https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1018335>> [Consultado: 30 septiembre 2021].
- [105] Servicios de Impuestos Internos (2010). “Circular N° 74 del 03 de diciembre del 2010”. [En línea]. Disponible: <<https://www.sii.cl/documentos/circulares/2010/circu74.htm>> [Consultado: 30 septiembre 2021].

10. Anexos

10.1. Anexo 1: Coeficientes de selectividad alimentación de extracción por solventes

En la Tabla 10.1 se pueden observar las razones en masa de los diferentes cationes presentes en la alimentación de los estudios realizados de extracción por solventes.

Tabla 10.1: Razones másicas en alimentación en estudios de extracción por solvente.

Estudio	$K_{Li/Na}$ Alimentación	$K_{Li/K}$ Alimentación	$K_{Li/Mg}$ Alimentación	Referencia
L. Ji, Hu, et al., 2016	1,2	5,4	0,02	[51]
T. Sekimoto et al., 2018	0,02	0,06	0,07	[52]
W. Xiang et al., 2017	0,2	0,4	0,003	[53]
L. Zhang et al., 2018	0,04	2	395,5	[49]
D. Shi et al., 2019	0,1	0,4	0,02	[48]

10.2. Anexo 2: Coeficientes de selectividad alimentación de adsorción

En la Tabla 10.2 se pueden observar las razones en masa de los diferentes cationes presentes en la alimentación de los estudios realizados de adsorción.

Tabla 10.2: Razones másicas en alimentación en estudios de adsorción.

Estudio	$K_{Li/Na}$ Alimentación	$K_{Li/K}$ Alimentación	$K_{Li/Mg}$ Alimentación	Referencia
X. Shi et al., 2011	0,05	0,1	2,5	[54]
G. Xiao et al., 2012	0,01	0,02	-	[55]
G. Zhu et al., 2014	5,4	0,1	0,04	[56]
J. Xiao et al., 2015	0,01	0,1	0,001	[57]
S. Wang et al., 2017	1	3,1	28,3	[58]
Ryu, Lee, et al., 2019	2,7	0,08	0,02	[59]

10.3. Anexo 3: Coeficientes de selectividad alimentación de electrodiálisis

Las razones en masa de los diferentes cationes presentes en la alimentación de los estudios realizados de electrodiálisis se pueden observar en la Tabla 10.3.

Tabla 10.3: Razones másicas en alimentación en estudios de electrodiálisis.

Estudio	$K_{Li/Na}$ Producto	$K_{Li/K}$ Producto	$K_{Li/Mg}$ Producto	Referencia
Z.Y. Guo et al., 2018	0,02	0,06	0,03	[30]
Z.Y. Guo et al., 2018	0,003	0,03	0,02	[30]
Z.Y. Guo et al., 2018	0,004	0,03	0,02	[30]
Nie, Sun, Song, et al., 2017	2,8	2,7	0,05	[61]
Z. Y. Ji et al., 2017	0,05	-	0,02	[62]
Z. Zhao et al., 2019	0,3	0,2	-	[68]

10.4. Anexo 4: Coeficientes de selectividad alimentación de nanofiltración

En la Tabla 10.4 se pueden observar las razones en masa de los diferentes cationes presentes en la alimentación de los estudios realizados de nanofiltración.

Tabla 10.4: Razones másicas en alimentación en estudios de nanofiltración.

Estudio	$K_{Li/Na}$ Alimentación	$K_{Li/K}$ Alimentación	$K_{Li/Mg}$ Alimentación	Referencia
S.Y. Sun et al., 2015	0,0011	0,034	0,02	[69]
S.Y. Sun et al., 2015	0,0024	0,027	0,016	[69]
H. Zhang et al., 2017	2,4	-	0,05	[73]
Y. Li et al., 2019	-	-	0,03	[74]
A. Somrani et al., 2013	0,0008	-	0,02	[76]
X. Wen et al., 2006	-	-	-	[77]

10.5. Anexo 5: Coeficientes de selectividad en alimentación captura de sal

En la Tabla 10.5 se pueden observar las razones en masa de los diferentes cationes presentes en la alimentación de los estudios realizados de baterías de captura de sal.

Tabla 10.5: Razones másicas en alimentación en estudios de baterías de captura de sal.

Estudio	$K_{Li/Na}$ Alimentación	$K_{Li/K}$ Alimentación	$K_{Li/Mg}$ Alimentación	Referencia
R. Trocoli et al., 2014	0,016	0,07	0,16	[41]
R. Trocoli et al., 2014	0,016	0,07	0,16	[41]
R. Trocoli et al., 2014	0,016	0,07	0,16	[41]
J. Lee et al., 2013	0,02	0,08	0,16	[78]
S. Kim et al., 2015	0,02	0,08	0,16	[79]
R. Trocoli et al., 2016	0,016	0,07	0,16	[80]
X. Xu et al., 2018	0,3	0,18	0,29	[81]
C.P. Lawagon et al., 2018	0,03	0,09	0,06	[82]
X. Zhao et al., 2020	0,03	0,09	0,06	[83]

10.6. Anexo 6: Coeficientes de selectividad en alimentación intercambio selectivo

Las razones en masa de los diferentes cationes presentes en la alimentación de los estudios realizados de baterías de intercambio selectivo se exhiben en la Tabla 10.6.

Tabla 10.6: Razones másicas en alimentación en estudios de baterías de intercambio selectivo.

Estudio	$K_{Li/Na}$ Alimentación	$K_{Li/K}$ Alimentación	$K_{Li/Mg}$ Alimentación	Referencia
R. Trocoli et al., 2016	0,016	0,07	0,16	[80]
R. Trocoli et al., 2015	0,02	0,08	0,2	[84]
S. Kim et al., 2017	0,02	0,08	0,16	[85]
M.S. Palagonia et al., 2019	0,003	-	-	[86]

10.7. Anexo 7: Coeficientes de selectividad en alimentación silla mecedora

En la Tabla 10.7 se pueden observar las razones en masa de los diferentes cationes presentes en la alimentación de los estudios realizados de baterías de silla mecedora.

Tabla 10.7: Razones másicas en alimentación en estudios de baterías de silla mecedora.

Estudio	$K_{Li/Na}$ Alimentación	$K_{Li/K}$ Alimentación	$K_{Li/Mg}$ Alimentación	Referencia
L. He et al., 2018	0,001	0,03	0,007	[87]
M. Y. Zhao et al., 2017	0,02	-	0,15	[88]
S. Sun et al., 2019	0,04	0,19	-	[89]

10.8. Anexo 8: Parámetros de diseño utilizados en las celdas electroquímicas

Los principales parámetros necesarios para el dimensionamiento de las celdas electroquímicas de los estudios son presentados en la Tabla 10.8.

Tabla 10.8: Parámetros de diseño para celdas electroquímicas [90].

Parámetro	Valor [m]
Ancho de Celda (δ_{Celda})	1,5
Alto de Celda (h_{Celda})	1,5
Ancho de Electrodo (δ_E)	1,1
Alto de Electrodo (h_E)	1,1
Distancia entre Electrodo (d_E)	0,045
Grosor Cátodos (δ_C)	0,03
Grosor Ánodos (δ_A)	0,06
Grosor Electrodo en Sistema de Batería de Silla Meceadora (δ_{A-C})	0,04
Distancia entre electrodo en Sistema de Batería de Silla Meceadora (d_{E2})	0,14

10.9. Anexo 9: Densidad de corriente proceso de captura de sal, caso general

Para determinar la densidad de corriente a utilizar en el dimensionamiento del proceso propuesto en base al estudio del sistema de captura de sal, se consideró la densidad de corriente de 5 [A/m²] reportada en el estudio [41] a la cual aún no se superaba la corriente límite.

Luego considerando que la concentración de litio remanente en el estudio es de 0,28 [g/L] y que en el proceso propuesto es de 1,29 [g/L], entonces se procedió a determinar la densidad del proceso de la siguiente manera.

$$i_{proceso} = i_{estudio} * \frac{C_{Li,proceso}}{C_{Li,estudio}} = 5 \cdot \frac{1,29}{0,28} = 22,2 \left[\frac{A}{m^2} \right]$$

10.10. Anexo 10: Memoria de cálculo proceso de captura de sal, caso general

Para dimensionar el área de electrodos necesaria para disminuir la concentración desde 1,49 hasta 1,29 [g/L] como se indica en la Tabla 6.9 y para un flujo de 3,59 [L/s] (323,1 [L/s] en 90 sistemas) según se señala en la Tabla 6.10, se utilizó la ley de Faraday y un balance de masa según se señala a continuación.

$$Q_{\text{salmuera}} \cdot (C_{E,\text{Li}} - C_{S,\text{Li}}) = \frac{PM_{\text{Li}} \cdot i \cdot A \cdot \eta_{\text{Li}}}{F \cdot n}$$

De esta manera se tiene que el área necesaria es de:

$$A = \frac{3,59 \left[\frac{\text{L}}{\text{s}} \right] \cdot (1,49 - 1,29) \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right] \cdot 96,485 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right] \cdot 1}{6,941 \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right] \cdot 22,2 \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right] \cdot 0,93} = 485 \text{ [m}^2\text{]}$$

Luego, el número de cátodos y ánodos se calcula utilizando los parámetros del Anexo 8: Parámetros de diseño utilizados en las celdas electroquímicas

$$\begin{aligned} \text{Cátodos} &= \text{entero} \left(\frac{A}{\delta_E \cdot h_E \cdot 2} \right) + 1 \\ \text{Cátodos} &= \text{entero} \left(\frac{485 \text{ [m}^2\text{]}}{1,1 \text{ [m]} \cdot 1,1 \text{ [m]} \cdot 2} \right) + 1 = 201 \\ \text{Ánodos} &= \text{Cátodos} + 1 \\ \text{Ánodos} &= 201 + 1 = 202 \end{aligned}$$

Así, el largo de la celda está dado por:

$$\begin{aligned} L_{\text{celda}} &= d_E \cdot (\text{Cátodos} + \text{Ánodos} + 1) + \delta_C \cdot \text{Cátodos} + \delta_A \cdot \text{Ánodos} \\ L_{\text{celda}} &= 0,045 \text{ [m]} \cdot (200 + 201 + 1) + 0,03 \text{ [m]} \cdot 201 + 0,06 \text{ [m]} \cdot 202 = 20 \text{ [m]} \end{aligned}$$

Por su parte el volumen de la celda queda determinado por:

$$\begin{aligned} V_{\text{celda}} &= L_{\text{celda}} \cdot \delta_{\text{Celda}} \cdot h_{\text{Celda}} \\ V_{\text{celda}} &= 20 \text{ [m]} \cdot 1,5 \text{ [m]} \cdot 1,5 \text{ [m]} = 45 \text{ [m}^3\text{]} \end{aligned}$$

Respecto al cálculo de solución recuperadora, este se obtuvo de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} Q_{\text{solución recuperadora}} &= \frac{PM_{\text{Li}} \cdot i \cdot A \cdot \eta_{\text{Li}}}{F \cdot n \cdot (C_{\text{Li,final}} - C_{\text{Li,inicial}})} \\ Q_{\text{solución recuperadora}} &= \frac{6,941 \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right] \cdot 22,2 \cdot \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right] 485 \text{ [m}^2\text{]} \cdot 0,93}{96,485 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right] \cdot 1 \cdot (60 - 0) \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right]} = 0,012 \left[\frac{\text{L}}{\text{s}} \right] \end{aligned}$$

En cuanto a los tiempos de descarga y carga de los electrodos se calcularon como sigue:

$$t_{\text{carga-descarga}} = \frac{W_{\text{material activo}} \cdot A \cdot q_{\text{absorción}}}{Q_{\text{salmuera}} \cdot (C_{E,\text{Li}} - C_{S,\text{Li}})}$$

$$t_{\text{carga-descarga}} = \frac{100 \cdot 485 \cdot 12}{3,59 \cdot (1,49 - 1,29)} = 810 \text{ [s]}$$

Lo anterior coincide si se toma el tiempo reportado en el estudio de 3.600 [s] y se divide por cociente de la densidad de corriente del proceso y del estudio, es decir:

$$t_{\text{carga-descarga}} = t_{\text{carga-descarga, estudio}} \cdot \frac{i_{\text{proceso}}}{i_{\text{estudio}}}$$

$$t_{\text{carga-descarga}} = 3.600 \text{ [s]} \cdot \frac{22,2 \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right]}{5 \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right]} = 818 \text{ [s]}$$

Lo que entrega un resultado similar al reportado.

Finalmente, con respecto a las velocidades de alimentación de salmuera y solución recuperadora a las celdas, estas se obtuvieron como se muestra a continuación:

$$v_{\text{alim, salmuera}} = \frac{Q_{\text{salmuera}}}{\pi \cdot r_{\text{tubería}}^2}$$

$$v_{\text{alim, salmuera}} = \frac{\left(\frac{3,59}{1000} \right) \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]}{3,14 \cdot 0,03^2 \text{ [m}^2\text{]}} = 1,3 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

$$v_{\text{alim, solución rec}} = \frac{Q_{\text{solución recuperadora}}}{\pi \cdot r_{\text{tubería}}^2}$$

$$v_{\text{alim, salmuera}} = \frac{\left(\frac{0,012}{1000} \right) \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]}{3,14 \cdot 0,03^2 \text{ [m}^2\text{]}} = 0,004 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

Los cálculos para los estudios de sistema de batería de intercambio selectivo con y sin membrana, sistema de batería de silla mecedora y sistema de captura de sal, caso específico, se realizaron mediante las mismas ecuaciones, con los parámetros variables listados a continuación en la Tabla 10.9 acorde a los estudios.

Tabla 10.9: Parámetros variables para el dimensionamiento de los procesos propuestos.

Parámetro	Captura de sal, caso específico [41]	Intercambio Selectivo sin Membrana [80]	Intercambio Selectivo con Membrana [85]	Silla Mecedora [88]
η_{Li} [%]	0,93	0,71	0,71	0,88
$W_{\text{material activo}} \left[\frac{\text{g}_{\text{material activo}}}{\text{m}^2 \text{ electrodo}} \right]$	100	1.091	100	85
$q_{\text{absorción}} \left[\frac{\text{mg}_{\text{litio}}}{\text{g}_{\text{material activo}}} \right]$	12	4,5	11,9	13,1
Tiempo Reportado [s]	3.600	19.000	2520	840

10.11. Anexo 11: Dimensiones planta electrodos sistema de captura de sal, caso general

Para determinar las dimensiones de las secciones de la planta de elaboración de electrodos, se calcularon los kilogramos por año de NMP que puede recuperar la planta, que según se expone en el Anexo 12 es de 680 [kg/día], equivalente a 253.000 [kg/año]. Luego se tiene que:

$$\begin{aligned} \text{Dimensión Zona Secado y Recuperación} &= \text{Dimensión}_{\text{Estudio}} \cdot \text{Factor Ajuste} \\ \text{Dimensión Zona Secado y Recuperación} &= \text{Dimensión}_{\text{Estudio}} \cdot \frac{\text{Flujo Másico}_{\text{Proceso}}}{\text{Flujo Másico}_{\text{Estudio}}} \\ \text{Dimensión Zona Secado y Recuperación} &= 225 \text{ [m}^2\text{]} \cdot \frac{253.000 \left[\frac{\text{kg}}{\text{año}} \right]}{1.527.000 \left[\frac{\text{kg}}{\text{año}} \right]} = 38 \text{ [m}^2\text{]} \end{aligned}$$

Así, en base a las diversas dimensiones reportadas en el estudio [93] para las secciones de la planta y considerando el factor de ajuste, se determinaron las secciones siguientes. En la Tabla 10.10 se muestran las superficies de las zonas expuestas en el artículo consultado.

Tabla 10.10: Dimensiones de la planta de fabricación de electrodos, literatura y sistema de captura de sal, caso general.

Zona	Literatura	Proceso
Dimensiones [m ²]	400 Ciclos	
Recepción	450	75
Mezclado	600	100
Recubrimiento	750	125
Secado Primario y Recuperación Solvente	225	38
Manejo Intermedio - Espera	450	75
Corrección	225	38
Cortado	150	25
Secado Secundario	150	25
Tamaño Total	3.000	501

El cálculo para las estabilidades restantes es análogo al igual que para el resto de los procesos diseñados.

10.12. Anexo 12: Cálculo CAPEX y OPEX sistema de captura de sal, caso general

Para determinar los costos asociados a los equipos principales presentados en la Tabla 6.12 del proceso propuesto, se realizaron los siguientes cálculos.

En primer lugar, para los electrodos de trabajo se tiene:

$$\text{Costo Acero Inoxidable} = \text{Area}_{\text{una cara electrodo}} \cdot \delta_C \cdot \rho_{\text{acero inoxidable}} \cdot P_{\text{acero inoxidable}}$$

$$\text{Costo Acero Inoxidable} = 1,21[\text{m}^2] \cdot 0,003 [\text{m}] \cdot 8.000 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \cdot 0,63 \left[\frac{\text{USD}}{\text{kg}} \right] = 18,3 \left[\frac{\text{USD}}{\text{electrodo}} \right]$$

Así, la inversión total en acero inoxidable es de:

$$\begin{aligned} \text{Costo Total Acero Inoxidable} &= \text{sistemas} \cdot \text{Cátodos} \cdot \text{Costo Acero Inoxidable} \cdot \text{celdas} \\ \text{Costo Total Acero Inoxidable} &= 90 \cdot 201 \cdot 18,3 \left[\frac{\text{USD}}{\text{electrodo}} \right] \cdot 2 = 662.000 [\text{USD}] \end{aligned}$$

En cuanto a los costos en material activo, PVdF, y carbón activado, estos se determinaron como sigue:

$$\begin{aligned} \text{Costo LFP} &= \text{Área}_{\text{electrodo}} \cdot W_{\text{másica en electrodo}} \cdot W_{\text{LFP}} \cdot P_{\text{LFP}} \\ \text{Costo LFP} &= 2,42 [\text{m}^2] \cdot 100 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right] \cdot 0,8 \cdot 0,025 \left[\frac{\text{USD}}{\text{g}} \right] = 4,84 \left[\frac{\text{USD}}{\text{electrodo}} \right] \\ \text{Costo PVdF} &= \text{Área}_{\text{electrodo}} \cdot W_{\text{másica en electrodo}} \cdot W_{\text{PVdF}} \cdot P_{\text{PVdF}} \\ \text{Costo LFP} &= 2,42[\text{m}^2] \cdot 100 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right] \cdot 0,1 \cdot 0,01 \left[\frac{\text{USD}}{\text{g}} \right] = 0,24 \left[\frac{\text{USD}}{\text{electrodo}} \right] \\ \text{Costo LFP} &= \text{Área}_{\text{electrodo}} \cdot W_{\text{másica en electrodo}} \cdot W_{\text{carbon}} \cdot P_{\text{carbon}} \\ \text{Costo Carbón} &= 2,42[\text{m}^2] \cdot 100 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right] \cdot 0,1 \cdot 0,0056 \left[\frac{\text{USD}}{\text{g}} \right] = 0,14 \left[\frac{\text{USD}}{\text{electrodo}} \right] \end{aligned}$$

Luego, el costo total de un electrodo de trabajo, sin considerar el acero inoxidable (recambio) es de:

$$\text{Costo Electrodo LFP} = 5,22 [\text{USD}]$$

Análogamente para el contraelectrodo de plata:

$$\begin{aligned} \text{Costo Acero Inoxidable} &= \text{Area}_{\text{una cara electrodo}} \cdot \delta_A \cdot \rho_{\text{acero inoxidable}} \cdot P_{\text{acero inoxidable}} \\ \text{Costo Acero Inoxidable} &= 1,21[\text{m}^2] \cdot 0,006[\text{m}] \cdot 8.000 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \cdot 0,63 \left[\frac{\text{USD}}{\text{kg}} \right] = 36,6 \left[\frac{\text{USD}}{\text{electrodo}} \right] \end{aligned}$$

En cuanto a los costos en material activo, PVdF, y carbón activado, estos se determinaron como sigue:

$$\begin{aligned} \text{Costo Ag} &= \text{Área}_{\text{electrodo}} \cdot W_{\text{másica en electrodo}} \cdot W_{\text{Ag}} \cdot P_{\text{Ag}} \\ \text{Costo Ag} &= 2,42[\text{m}^2] \cdot 100 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right] \cdot 0,85 \cdot 5,21 \left[\frac{\text{USD}}{\text{g}} \right] = 1.070,7 \left[\frac{\text{USD}}{\text{electrodo}} \right] \\ \text{Costo PVdF} &= \text{Área}_{\text{electrodo}} \cdot W_{\text{másica en electrodo}} \cdot W_{\text{PVdF}} \cdot P_{\text{PVdF}} \\ \text{Costo LFP} &= 2,42[\text{m}^2] \cdot 100 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right] \cdot 0,08 \cdot 0,4 \left[\frac{\text{USD}}{\text{g}} \right] = 7,8 \left[\frac{\text{USD}}{\text{electrodo}} \right] \end{aligned}$$

El costo mayor del PVdF cotizado para los contraelectrodos de plata, se debe a la pureza sugerida para fabricarlo.

$$\begin{aligned} \text{Costo Carbón Activado} &= \text{Área}_{\text{electrodo}} \cdot W_{\text{máscica en electrodo}} \cdot W_{\text{carbon}} \cdot P_{\text{carbon}} \\ \text{Costo Carbón Activado} &= 2,42[\text{m}^2] \cdot 100 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right] \cdot 0,07 \cdot 0,0056 \left[\frac{\text{USD}}{\text{g}} \right] = 0,1 \left[\frac{\text{USD}}{\text{electrodo}} \right] \end{aligned}$$

Luego el precio total de un contraelectrodo y del total es de:

$$\begin{aligned} \text{Costo Electrodo Ag} &= 1.115,2 \text{ [USD]} \\ \text{Costo Total Electrodo Ag} &= \text{ sistemas} \cdot \text{ Ánodos} \cdot \text{ Costo Acero Inoxidable} \cdot \text{ celdas} \\ \text{Costo Total Electrodo Ag} &= 90 \cdot 202 \cdot 1.115,2 \text{ [USD]} \cdot 2 = 40.549.000 \text{ [USD]} \end{aligned}$$

Respecto a las celdas electroquímicas, sus precios se obtienen como:

$$\begin{aligned} \text{Precio Celda} &= P_{\text{celda por metro}} \cdot \text{ metros} \cdot \text{ sistemas} \cdot \text{ celdas} \\ \text{Precio Celda} &= 1.000 \left[\frac{\text{USD}}{\text{m}} \right] \cdot 20[\text{m}] \cdot 90 \cdot 2 = 3.600.000 \text{ [USD]} \end{aligned}$$

En cuanto a los estanques, para la salmuera se consideró que debe tener una capacidad para suministrar durante 1 hora:

$$\begin{aligned} \text{Volumen Estanque Agitado para Salmuera} &= Q_{\text{salmuera}} \cdot \text{ tiempo} \cdot \text{ sistemas} \\ \text{Volumen Estanque Agitado para Salmuera} &= \frac{3,59}{1.000} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \cdot 3.600[\text{s}] \cdot 90 = 1.163,2 \text{ [m}^3\text{]} \\ \text{Precio Estanque Agitado} &= P_{\text{Estanque Agitado}} \cdot \left(\text{entero} \left(\frac{\text{Volumen Requerido}}{\text{Capacidad Estanque}} \right) + 1 \right) \\ \text{Precio Estanque Agitado} &= P_{\text{Estanque Agitado}} \cdot \left(\text{entero} \left(\frac{1.163,2}{1.500} \right) + 1 \right) = 10.000 \text{ [USD]} \end{aligned}$$

Análogamente, para el de electrolitos, se asumió una autonomía de 6 horas:

$$\begin{aligned} \text{Volumen Estanque Electrolito} &= Q_{\text{solución recuperadora}} \cdot \text{ tiempo} \cdot \text{ sistemas} \\ \text{Volumen Estanque Electrolito} &= \frac{0,012}{1.000} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \cdot 21.600[\text{s}] \cdot 90 = 23,3 \text{ [m}^3\text{]} \\ \text{Precio Estanque Salmuera} &= P_{\text{Estanque Salmuera}} \cdot \left(\text{entero} \left(\frac{\text{Volumen Requerido}}{\text{Capacidad Estanque}} \right) + 1 \right) \\ \text{Precio Estanque Salmuera} &= 2.000[\text{USD}] \cdot \left(\text{entero} \left(\frac{23,3 \text{ [m}^3\text{]}}{25 \text{ [m}^3\text{]}} \right) + 1 \right) = 2.000 \text{ [USD]} \end{aligned}$$

Para los estanques de trasvasije:

$$\begin{aligned} \text{Volumen Trasvasije} &= L_{\text{celda}} \cdot \delta_{\text{Celda}} \cdot \text{ Altura Solución} \cdot \text{ sistemas} \\ \text{Volumen Trasvasije} &= 20 \text{ [m]} \cdot 1,5 \text{ [m]} \cdot 1,3[\text{m}] \cdot 90 = 3.510 \text{ [m}^3\text{]} \\ \text{Estanques Necesarios} &= \left(\text{entero} \left(\frac{\text{Volumen Requerido}}{\text{Capacidad Estanque}} \right) + 1 \right) \\ \text{Estanques Necesarios} &= \left(\text{entero} \left(\frac{3.510 \text{ [m}^3\text{]}}{1.500 \text{ [m}^3\text{]}} \right) + 1 \right) = 3 \end{aligned}$$

Así el precio está dado por:

$$\begin{aligned} \text{Precio Estanques Trasvasije} &= \text{Estanques} \cdot P_{\text{estanque}} \\ \text{Precio Estanques Trasvasije} &= 3 \cdot 10.000 \text{ [USD]} = 30.000 \text{ [USD]} \end{aligned}$$

Luego, en base al CAPEX total de 47.096.000 [USD], se determinaron los costos directos e indirectos en base a la ponderación sugerida en [94], los cuales se muestran en la Tabla 10.11.

Tabla 10.11: Ponderación y costos de inversión del sistema de batería de captura de sal, caso general.

Categoría	Costos [USD]	Ponderación [%]
Costos Directos		
Equipos Comprados	47.096.000	70
Instalación	4.037.000	6
Instrumentación	1.346.000	2
Sistemas de Tuberías	2.691.000	4
Sistemas Eléctricos	1.346.000	2
Edificación	1.346.000	2
Instalación de Servicios	3.364.000	5
Tierras	673.000	1
Costos Indirectos		
Ingeniería y Supervisión	1.346.000	2
Construcción	1.346.000	2
Contingencia	1.346.000	2
Tarifa del Contratista	1.346.000	2

Con respecto al OPEX, en primer lugar, se determinaron los costos asociados al consumo de electrolito:

$$\begin{aligned} \text{Masa CaCl}_2 \text{ necesaria} &= C_{\text{CaCl}_2} \cdot Q_{\text{solución recuperadora}} \cdot PM_{\text{CaCl}_2} \\ \text{Masa CaCl}_2 \text{ necesaria} &= 0,05 \text{ [M]} \cdot 0,012 \left[\frac{\text{L}}{\text{s}} \right] \cdot 111 \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right] = 0,066 \left[\frac{\text{g}}{\text{s}} \right] = 0,00024 \left[\frac{\text{ton}}{\text{h}} \right] \\ \text{Precio CaCl}_2 &= \text{Masa} \cdot P_{\text{CaCl}_2} \\ \text{Precio CaCl}_2 &= 0,00024 \left[\frac{\text{ton}}{\text{h}} \right] \cdot 120 \left[\frac{\text{USD}}{\text{ton}} \right] = 0,028 \left[\frac{\text{USD}}{\text{hora}} \right] \\ \text{Precio Agua} &= Q_{\text{solución recuperadora}} \cdot P_{\text{agua}} \\ \text{Precio Agua} &= \frac{0,012 \cdot 60 \cdot 60 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right]}{1.000} \cdot 2,24 \left[\frac{\text{USD}}{\text{m}^3} \right] = 0,1 \left[\frac{\text{USD}}{\text{hora}} \right] \end{aligned}$$

Además, la producción por hora de cada sistema es de:

$$\begin{aligned} \text{Producción} &= Q_{\text{solución recuperadora}} \cdot (C_{\text{Li,final}} - C_{\text{Li,inicial}}) \cdot \eta_{\text{planta}} \cdot F_{\text{conversión LCE}} \\ F_{\text{conversión LCE}} &= \frac{PM_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{2 \cdot PM_{\text{Li}}} \end{aligned}$$

$$\text{Producción} = \frac{0,012 * 60 * 60 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] \cdot (60 - 0) \left[\frac{\text{ton}}{\text{m}^3} \right] \cdot 0,8 \cdot \frac{73,89 \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right]}{2 \cdot 6,941 \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right]}$$

$$\text{Producción} = 0,011 \left[\frac{\text{tonLCE}}{\text{h}} \right]$$

Por su parte, la producción total es de:

$$\text{Producción} = \frac{0,012 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 365 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{año}} \right] \cdot (60 - 0) \left[\frac{\text{kton}}{\text{m}^3} \right] \cdot 0,8 \cdot \frac{73,89 \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right]}{2 \cdot 6,941 \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right]} \cdot 90$$

$$\text{Producción} = 8,7 \left[\frac{\text{ktonLCE}}{\text{año}} \right]$$

Luego se puede determinar el costo del cloruro de calcio y del agua por tonelada de LCE como:

$$\text{Precio CaCl}_2 = \frac{0,028 \left[\frac{\text{USD}}{\text{h}} \right]}{0,011 \left[\frac{\text{tonLCE}}{\text{h}} \right]} = 2 \left[\frac{\text{USD}}{\text{tonLCE}} \right]$$

$$\text{Precio agua} = \frac{0,1 \left[\frac{\text{USD}}{\text{h}} \right]}{0,011 \left[\frac{\text{tonLCE}}{\text{h}} \right]} = 10 \left[\frac{\text{USD}}{\text{tonLCE}} \right]$$

Para estimar el gasto asociado al consumo energético de las celdas, se utilizó la información dada en el estudio [41] y lo observado en los estudios [83],[98] para estimar el aumento del ΔV :

$$\text{Consumo Energético} = W_{\text{estudio}} * \frac{i_{\text{proceso}}}{i_{\text{estudio}}}$$

$$\text{Consumo Energético} = 2,8 \left[\frac{\text{W} - \text{h}}{\text{h}} \right] \cdot \frac{22 \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right]}{5 \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right]} = 13 \left[\frac{\text{W} - \text{h}}{\text{mol litio}} \right]$$

Luego determinando los moles de litio recuperados:

$$\text{Moles Litio Recuperados} = \frac{Q_{\text{salmuera}} \cdot (C_{\text{E,Li}} - C_{\text{S,Li}})}{PM_{\text{Li}}}$$

$$\text{Moles Litio Recuperados} = \frac{3,59 \left[\frac{\text{L}}{\text{s}} \right] \cdot (1,49 - 1,29) \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right]}{6,941 \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right]} = 0,1 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

De esta forma se tiene que:

$$\text{Consumo Energético} = 0,0013 \left[\frac{\text{kW} - \text{h}}{\text{s}} \right]$$

Con esto se llega a que:

$$\begin{aligned} \text{Costo Consumo Energético por hora} &= \text{Consumo Energético} \cdot P_{\text{Electricidad}} \\ \text{Costo Consumo Energético por hora} &= 0,0013 \left[\frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{s}} \right] \cdot 3.600 \left[\frac{\text{h}}{\text{s}} \right] \cdot 0,075 \left[\frac{\text{USD}}{\text{kW} \cdot \text{h}} \right] \\ \text{Costo Consumo Energético por hora} &= 0,35 \left[\frac{\text{USD}}{\text{hora}} \right] \end{aligned}$$

Lo anterior es equivalente en [KWh/tonLCE] a:

$$\begin{aligned} \text{Consumo Energético por tonelada LCE} &= \frac{\text{Consumo Energético}}{\text{Producción}} \\ \text{Producción} &= \frac{0,012 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \cdot (60 - 0) \left[\frac{\text{ton}}{\text{m}^3} \right] \cdot 0,8 \cdot \frac{73,89 \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right]}{2 \cdot 6,941 \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right]} = 0,000003 \left[\frac{\text{tonLCE}}{\text{s}} \right] \\ \text{Consumo Energético por tonelada LCE} &= \frac{0,0013 \left[\frac{\text{KWh}}{\text{s}} \right]}{0,000003 \left[\frac{\text{tonLCE}}{\text{s}} \right]} = 440 \left[\frac{\text{KWh}}{\text{tonLCE}} \right] \end{aligned}$$

Para determinar el costo expuesto en la Tabla 6.15, se tiene que:

$$\begin{aligned} \text{Costo Consumo Energético} &= \frac{\text{Costo Consumo Energético por hora}}{\text{Producción}} \\ \text{Costo Consumo Energético} &= \frac{0,35 \left[\frac{\text{USD}}{\text{h}} \right]}{0,011 \left[\frac{\text{tonLCE}}{\text{h}} \right]} = 33 \left[\frac{\text{USD}}{\text{tonLCE}} \right] \end{aligned}$$

Luego y en base a los costos totales de las materias primas de 26 [USD/tonLCE], se determinaron los costos de manufactura y generales expuestos en la Tabla 6.16, considerando las sugerencias expuestas en [94]. Así, por ejemplo, para los 400 ciclos, se muestra en la Tabla 10.12 que:

Tabla 10.12: Ponderaciones y costos operacionales del sistema de captura de sal, caso general.

Categoría	Costos [USD/tonLCE]	Ponderación [%]
Costos Manufactura		
Materias Primas	26	5
Labor Operaria (400 – 200 – 100 – 50)	137	26
Trabajo Administrativo y Supervisión	27	5
Utilidades	55	11
Mantenimiento y Reparación	55	11
Suministros Operativos	55	11
Cargos de Laboratorio	16	3
Depreciación	11	2
Impuestos	11	2
Seguros	11	2
Costos de Planta	55	11

Categoría	Costos [USD/tonLCE]	Ponderación [%]
Costos Generales		
Costos Administrativos	16	3
Costos de Venta y Distribución	16	3
Costos de Investigación y Desarrollo	27	5
Total	518	100

Para determinar los costos asociados al CAPEX de la planta de electrodos se determinó en primer lugar el costo de inversión asociado a la etapa de recuperación de solvente. Para ello se requiere conocer el flujo de solvente necesario para reemplazar los electrodos tras 400 ciclos.

Sin embargo, antes es necesario determinar la cantidad de material activo requerido para el reemplazo total de los 90 sistemas.

$$\text{Material Activo} = \text{Área}_{\text{electrodo}} \cdot W_{\text{máscica en electrodo}} \cdot W_{\text{LFP}} \cdot \text{Cátodos} \cdot \text{sistemas}$$

$$\text{Material Activo} = \frac{2,42 \text{ [m}^2\text{]} \cdot 100 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right] \cdot 0,8 \cdot 201 \cdot 90}{1.000} = 3502,2 \text{ [kg]}$$

Luego, la cantidad de solvente puede ser determinada utilizando las relaciones sugeridas por el gráfico de la Figura 10.1.

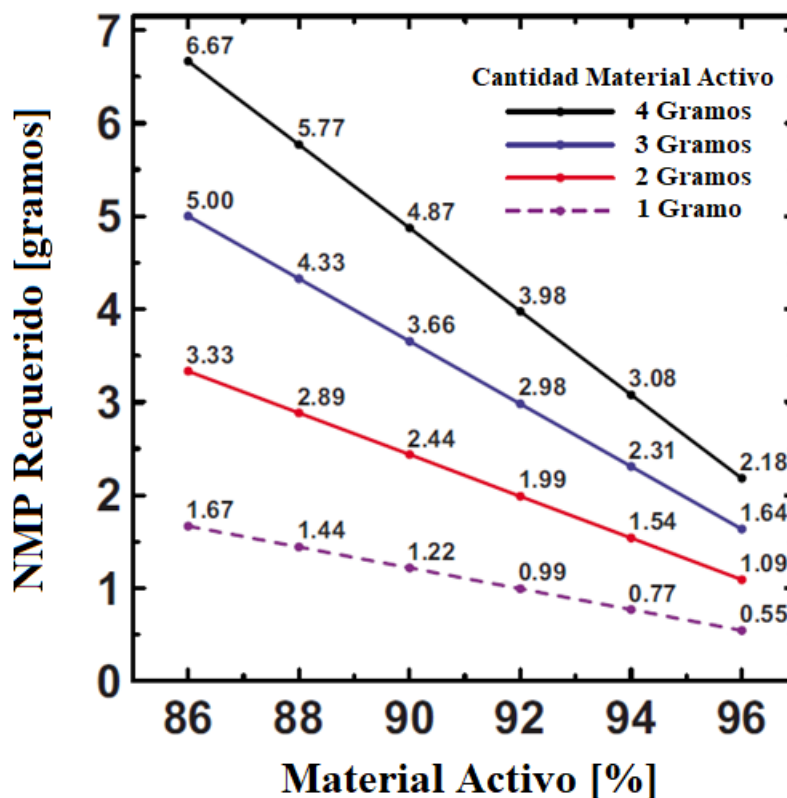


Figura 10.1: Relación solvente NMP y material activo [93].

Dado que se utiliza un 80 % de material activo, se determina que se requiere 1,82 [kg] de NMP por kilogramo de material activo. Así, el solvente requerido está dado por:

$$\begin{aligned}\text{Solvente} &= \text{Material Activo} \cdot \text{Relación}_{\text{NMP}} \\ \text{Solvente} &= 3.502,2 \text{ [kg]} \cdot 1,82 = 6.374 \text{ [kg]}\end{aligned}$$

De dicha cantidad, el 80% es posible recuperar, mientras que el 20% restante se debe adquirir. Por tanto, el solvente a recuperar es de:

$$\begin{aligned}\text{Solvente Recuperar} &= \text{Solvente} \cdot \text{Recuperación} \\ \text{Solvente Recuperar} &= 6.374 \text{ [kg]} \cdot 0,8 = 5.100 \text{ [kg]}\end{aligned}$$

Considerando que el reemplazo se realiza cada 400 ciclos, es decir, cada un tiempo de:

$$\begin{aligned}\text{Tiempo Reemplazo} &= \text{Ciclos} \cdot 2 \cdot t_{\text{ciclo}} \\ \text{Tiempo Reemplazo} &= 400 \cdot 2 \cdot \frac{810}{60 \cdot 60} \text{ [h]} = 180 \text{ [h]}\end{aligned}$$

Así, el flujo de solvente a recuperar es de:

$$\begin{aligned}\text{Flujo másico Solvente Recuperar} &= \frac{\text{Solvente Recuperar}}{\text{Tiempo Reemplazo}} \\ \text{Flujo másico Solvente Recuperar} &= \frac{5.100 \text{ [kg]}}{180 \text{ [h]}} = 28,3 \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] = 680 \left[\frac{\text{Kg}}{\text{dia}} \right] \\ \text{Flujo volumétrico Solvente Recuperar} &= \frac{\text{Flujo másico}}{\rho_{\text{NMP}}} \\ \text{Flujo volumétrico Solvente Recuperar} &= \frac{680 \left[\frac{\text{kg}}{\text{dia}} \right]}{1.030 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]} = 0,66 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{dia}} \right]\end{aligned}$$

Si se considera, que en la literatura [95], se recupera un flujo de 14 [m³/día], entonces se tiene que el costo de inversión es de:

$$\begin{aligned}\text{Costo Inversión Etapa Recuperación} &= \text{Costo}_{\text{literatura}} \cdot \frac{\text{Recuperación}_{\text{proceso}}}{\text{Recuperación}_{\text{literatura}}} \\ \text{Costo Inversión Etapa Recuperación} &= 5.285.500 \text{ [USD]} \cdot \frac{0,66 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{dia}} \right]}{14 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{dia}} \right]} \\ \text{Costo Inversión Etapa Recuperación} &= 240.000 \text{ [USD]}\end{aligned}$$

Luego, en base a las ponderaciones sugeridas en [91], se obtienen los costos de inversión para el resto de las etapas del proceso de fabricación de electrodos, los que se exponen en la Tabla 10.13.

Tabla 10.13: Ponderaciones y costos de inversión de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal.

Zona	Costos [USD]	Ponderación [%]
Costos [USD]	400 Ciclos	
Recepción	576.000	16
Mezclado	320.000	9
Recubrimiento	1.280.000	34
Secado Primario	240.000	7
Recuperación Solvente	240.000	7
Manejo Intermedio - Espera	240.000	7
Corrección	160.000	4
Cortado	320.000	9
Secado Secundario	256.000	7
Costo Total	3.632.000	100

Para determinar los costos del OPEX de la planta de electrodos, en primer lugar se calculó el gasto en la adquisición de NMP como sigue:

$$\begin{aligned} \text{Compra NMP} &= \text{Solvente} \cdot \text{Porcentaje a Adquirir} \\ \text{Compra NMP} &= 6.374[\text{kg}] \cdot 0,2 = 1.274,8 [\text{Kg}] \\ \text{Gasto NMP} &= \frac{\text{Compra NMP} \cdot P_{\text{NMP}}}{\text{Producción hora} \cdot \text{Tiempo Reemplazo} \cdot \text{sistemas}} \\ \text{Gasto NMP} &= \frac{1.274,8 [\text{kg}] \cdot 3,2 \left[\frac{\text{USD}}{\text{kg}} \right]}{0,011 \left[\frac{\text{tonLCE}}{\text{h}} \right] \cdot 180[\text{h}] \cdot 90} = 24 \left[\frac{\text{USD}}{\text{tonLCE}} \right] \end{aligned}$$

Luego, se determina el gasto en NMP sin planta de recuperación, lo que otorga:

$$\text{Gasto NMP} = \frac{6.374 [\text{kg}] \cdot 3,2 \left[\frac{\text{USD}}{\text{kg}} \right]}{0,011 \left[\frac{\text{tonLCE}}{\text{h}} \right] \cdot 180 [\text{h}] \cdot 90} = 118 \left[\frac{\text{USD}}{\text{tonLCE}} \right]$$

Si se considera que tener la planta, disminuye los costos totales, en comparación al caso sin planta, a un 35 % [93], entonces, es necesario calcular este gasto como sigue:

$$\begin{aligned} \text{Gasto Total con Planta} &= \text{Gasto NMP} \cdot \text{Porcentaje} \\ \text{Gasto Total con Planta} &= 118 \left[\frac{\text{USD}}{\text{tonLCE}} \right] \cdot 0,35 = 42 \left[\frac{\text{USD}}{\text{tonLCE}} \right] \end{aligned}$$

Y considerando que ya se gastan 24 [USD/tonLCE] en adquirir NMP, entonces el gasto operacional de la etapa de recuperación de solvente está dado por:

$$\begin{aligned} \text{Costo Operación Recuperación NMP} &= \text{Gasto Total Planta} - \text{Gasto NMP} \\ \text{Costo Operación Recuperación NMP} &= 42 - 24 = 18 \left[\frac{\text{USD}}{\text{tonLCE}} \right] \end{aligned}$$

En base a este valor y a la ponderación sugerida [93], se obtienen los gastos de operación para las otras etapas de la planta de fabricación de electrodos. En la Tabla 10.14, se muestran los valores respectivos.

Tabla 10.14: Ponderaciones y costos operacionales de la planta de fabricación de electrodos, sistema de captura de sal, caso general.

Zona	Costos [US/tonLCE]	Ponderación [%]
Costos [USD]	400 Ciclos	
Recepción	-	-
Mezclado	32	20
Recubrimiento	20	13
Secado Primario	40	26
Recuperación Solvente	18	12
Manejo Intermedio - Espera	-	-
Corrección	21	13
Cortado	13	8
Secado Secundario	13	8
Costos Materias Primas (Electrodos y NMP)	1.056	-
	24	-
Costo Total	1.237	100

Los costos de materias primas se agregaron de manera adicional, considerando que los costos ponderados tienen relación con la operación de las etapas de la planta. El costo asociado a los electrodos se obtuvo como:

$$\begin{aligned} \text{Costo Electrodos} &= \text{Costo Electrodo LFP} \cdot \text{Cátodos} \cdot 2 \cdot \text{sistemas} \\ \text{Costo Electrodos} &= 5,22[\text{USD}] \cdot 201 \cdot 2 \cdot 90 = 188.860 [\text{USD}] \end{aligned}$$

Luego, el costo por tonelada de carbonato de litio producido está dado por:

$$\begin{aligned} \text{Costo Electrodos por tonelada} &= \frac{\text{Costo Electrodos}}{\text{Producción hora} \cdot \text{Tiempo Reemplazo} \cdot \text{sistemas}} \\ \text{Costo Electrodos por tonelada} &= \frac{188.860 [\text{USD}]}{0,011 \left[\frac{\text{tonLCE}}{\text{h}} \right] \cdot 180 [\text{h}] \cdot 90} = 1.056 \left[\frac{\text{USD}}{\text{tonLCE}} \right] \end{aligned}$$

Los cálculos para las estabilidades de 200; 100 y 50 ciclos son análogos a los expuestos, al igual que para el sistema de batería de intercambio selectivo sin y con membrana, silla mecedora y captura de sal caso específico. Sin embargo, las ponderaciones de la planta electroquímica para el CAPEX y OPEX varían de acuerdo con lo exhibido en las Tabla 10.15 y Tabla 10.16 (las de la planta de electrodos son análogas a las presentadas en las Tabla 10.13 y Tabla 10.14).

Tabla 10.15: Ponderaciones del CAPEX para los sistemas estudiados.

Categoría	Ponderación [%] Sistema Intercambio Selectivo sin Membrana	Ponderación [%] Sistema Intercambio Selectivo con Membrana	Ponderación [%] Sistema de Silla Mecedora	Ponderación [%] Sistema Captura de Sal, Caso Específico
Costos Directos				
Equipos Comprados	22	22	10	70
Instalación	16	16	18	6
Instrumentación	5	5	6	2
Sistemas de Tuberías	11	11	12	4
Sistemas Eléctricos	5	5	6	2
Edificación	5	5	6	2
Instalación de Servicios	13	13	15	5
Tierras	3	3	3	1
Costos Indirectos				
Ingeniería y Supervisión	5	5	6	2
Construcción	5	5	6	2
Contingencia	5	5	6	2
Tarifa del Contratista	5	5	6	2

Tabla 10.16: Ponderaciones del OPEX para los sistemas estudiados.

Categoría	Ponderación [%] Sistema Intercambio Selectivo sin Membrana	Ponderación [%] Sistema Intercambio Selectivo con Membrana	Ponderación [%] Sistema de Silla Mecedora	Ponderación [%] Sistema Captura de Sal, Caso Específico
Costos Manufactura				
Materias Primas	7	1	12	10
Labor Operaria (400 – 200 – 100 – 50)	26	27,5	24	25
Trabajo Administrativo y Supervisión	5	5,5	4	4
Utilidades	10	11	10	10
Mantenimiento y Reparación	10	11	10	10
Suministros Operativos	10	11	10	10

Categoría	Ponderación [%] Sistema Intercambio Selectivo sin Membrana	Ponderación [%] Sistema Intercambio Selectivo con Membrana	Ponderación [%] Sistema de Silla Mecedora	Ponderación [%] Sistema Captura de Sal, Caso Específico
Cargos de Laboratorio	3	3,3	3	3
Depreciación	2	2,2	2	2
Impuestos	2	2,2	2	2
Seguros	2	2,2	2	2
Costos de Planta	10	11	10	10
Costos Generales				
Costos Administrativos	3	3,3	3	3
Costos de Venta y Distribución	3	3,3	3	3
Costos de Investigación y Desarrollo	5	5,5	5	6

El costo agregado a la labor operaria, se adicionó posterior al cálculo a partir de los porcentajes como el 50%, 150% y 350% del valor de la estabilidad de 400 ciclos.

Por último, algunos precios de insumos necesarios para la realización de los cálculos de los procesos propuestos restantes se muestran en la Tabla 10.17.

Tabla 10.17: Costos de materias primas necesarias para los cálculos de los procesos propuestos.

Insumo	Costo [USD/g]
LMO	0,01
Zinc	0,0006
NiHCF	0,01
KCl	0,00011

10.13. Anexo 13: OPEX para los procesos sin planta de fabricación de electrodos

A continuación, se presenta en la Tabla 10.18, los costos operacionales para los procesos propuestos al no realizar la inversión en la planta de electrodos y externalizar el servicio a un tercero. Para obtener estos valores, se sumaron los costos operacionales de las plantas electroquímicas respectivas más los costos operacionales de las plantas de electrodos ponderadas por un factor de 1,2 que representa la utilidad que obtendría la empresa a cargo de la labor.

Tabla 10.18: Costos operacionales de los procesos propuestos, sin planta de electrodos.

Proceso Propuesto	Estabilidad de los Electrodo			
	50 Ciclos	100 Ciclos	200 Ciclos	400 Ciclos
OPEX [USD/tonLCE]				
Sistema de Batería de Captura de Sal, Caso General	12.820	6.646	3.569	2.021
Sistema de Batería de Intercambio Selectivo, sin Membrana	7.051	3.740	2.081	1.252
Sistema de Batería de Intercambio Selectivo, con Membrana	26.620	16.767	11.850	9.384
Sistema de Batería de Silla Mecedora	8.086	4.350	2.473	1.543
Sistema de Batería de Captura de Sal, Caso Específico	3.257	1.960	1.322	993

10.14. Anexo 14: Coeficientes de selectividad sistema de captura de sal, caso específico

Para estimar los coeficientes de selectividad del proceso propuesto, se utilizaron los datos del estudio [41], en base a lo cual se determinó la variación de los coeficientes a causa de un incremento en la concentración de la alimentación, los cuales se muestran en la Tabla 10.19.

Tabla 10.19: Concentraciones utilizadas en estudio de coeficientes de selectividad.

Estudio	LiCl-NaCl [M]	LiCl-KCl [M]	LiCl-MgCl ₂ [M]
R. Trocoli et al., 2014 Experimento 1	0,1-0,1	0,1-0,1	0,1-0,1
R. Trocoli et al., 2014 Experimento 2	1-1	1-1	1-1

Además, se consideraron los coeficientes obtenidos en el estudio [41] presentados en la Tabla 10.20. Es importante aclarar que estos estudios son a partir de salmueras con solo dos cationes, litio y el contaminante mencionando (Na⁺, K⁺ o Mg²⁺).

Tabla 10.20: Coeficientes de selectividad en estudio de concentraciones [41].

Estudio	$K_{Li/Na}$	$K_{Li/K}$	$K_{Li/Mg}$
R. Trocoli et al., 2014 Experimento 1	68	55	10
R. Trocoli et al., 2014 Experimento 2	5.206	6.746	4.499

De esta forma, el coeficiente litio-sodio aumentó 76,6 veces, mientras que el litio-potasio y litio-magnesio lo hicieron 122,7 y 449,9 veces cuando la concentración de litio fue 10 veces mayor.

Si se considera que la concentración de alimentación propuesta a los métodos electroquímicos es de 45,44 [g/L] y que el estudio de mayor concentración alimenta con 6,941 [g/L], entonces se puede ver que esto representa 6,5 veces dicho valor.

Por tanto, así los coeficientes para la predicción 1 se pueden obtener como:

$$K_{Li/Na} = \frac{6,5}{10} \cdot 76,6 \cdot 5.206 = 259.200$$

$$K_{Li/K} = \frac{6,5}{10} \cdot 122,7 \cdot 6.746 = 538.000$$

$$K_{Li/Mg} = \frac{6,5}{10} \cdot 449,9 \cdot 4.499 = 1.316.000$$

Para la predicción 2, se mantuvo el coeficiente de litio-potasio, mientras que los coeficientes litio-sodio y litio-magnesio se obtuvieron de manera proporcional a los coeficientes resultantes del estudio [41] presentados en la Tabla 4.8, para considerar la competencia entre cationes (todos están en la salmuera simultáneamente). Así, se tiene que:

$$K_{Li/Na} = \frac{6,5}{10} \cdot 76,6 \cdot 5.206 = 259.200$$

$$K_{Li/K} = \frac{6,5}{10} \cdot 122,7 \cdot 6.746 = 538.000$$

$$K_{Li/Mg} = \frac{6,5}{10} \cdot 449,9 \cdot 4.499 = 1.316.000$$

Para la predicción 2, se mantuvo el coeficiente de litio-potasio, mientras que los coeficientes litio-sodio y litio-magnesio se obtuvieron de manera proporcional a los coeficientes resultantes del estudio [41] presentados en la Tabla 4.8, para considerar la competencia entre cationes (todos están en la salmuera simultáneamente). Así, se tiene que:

$$K_{Li/K} = \frac{6,5}{10} \cdot 122,7 \cdot 6.746 = 538.000$$

$$K_{Li/Na} = 538.000 \cdot \frac{32}{8.787} = 1.959$$

$$K_{Li/Mg} = 538.000 \cdot \frac{33}{8.787} = 2.020$$

De esta manera, se obtienen coeficientes congruentes con la selectividad mostrada en el estudio principal del artículo [41].

10.15. Anexo 15: Concentraciones salmuera en estudio de batería de captura de sal

Las concentraciones de la salmuera en estudio se pueden observar en la Tabla 10.21.

Tabla 10.21: Composición de la salmuera del estudio [41].

Elemento	Na ⁺ [g/L]	K ⁺ [g/L]	Mg ²⁺ [g/L]	Li ⁺ [g/L]	Ca ²⁺ [g/L]	Cl ⁻ [g/L]	SO ₄ ²⁻ [g/L]
R. Trocoli et al., 2014	18,24	4,22	1,8	0,29	-	-	-

10.16. Anexo 16: Concentraciones salmueras estudios batería de intercambio selectivo

Las concentraciones de la salmuera en estudio se pueden observar en la Tabla 10.22.

Tabla 10.22: Composición de la salmuera de los estudios [84],[85].

Elemento	Na ⁺ [g/L]	K ⁺ [g/L]	Mg ²⁺ [g/L]	Li ⁺ [g/L]	Ca ²⁺ [g/L]	Cl ⁻ [g/L]	SO ₄ ²⁻ [g/L]
R. Trocoli et al., 2016	18,24	4,22	1,8	0,29	-	-	-
S. Kim et al., 2017	76	18,5	9,6	1,5	-	160,4	16,5

10.17. Anexo 17: Concentraciones salmuera en estudio de batería de silla mecedora

Las concentraciones de la salmuera en estudio se pueden observar en la Tabla 10.23 presentada a continuación.

Tabla 10.23: Composición de la salmuera del estudio [88].

Elemento	Na ⁺ [g/L]	K ⁺ [g/L]	Mg [g/L]	Li ⁺ [g/L]	Ca [g/L]	Cl ⁻ [g/L]	SO ₄ ²⁻ [g/L]
M. Y. Zhao et al., 2017	7,59	-	0,97	0,15	0,31	-	-

10.18. Anexo 18: VAN sistema captura de sal, caso general, sin planta de electrodos

En la Figura 10.2 se observan los detalles para obtener el VAN del proyecto. Es importante señalar, que para ello se considera el gasto operacional de la planta electroquímica, más el costo de la planta de electrodos ponderado por 1,2 y 2.000 [USD/tonLCE] adicionales que representa el costo de

operación de la planta aguas abajo. No se incluye el costo asociado al bombeo para la extracción de la salmuera.

Item	Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
Ingresos (Ventas)	-	\$86.787.000	\$86.787.000	\$86.787.000	\$86.787.000	\$86.787.000	\$86.787.000	\$86.787.000	\$86.787.000	\$86.787.000	\$86.787.000
OPEX	-	-\$34.897.053	-\$34.897.053	-\$34.897.053	-\$34.897.053	-\$34.897.053	-\$34.897.053	-\$34.897.053	-\$34.897.053	-\$34.897.053	-\$34.897.053
Margen Bruto	-	\$51.889.947	\$51.889.947	\$51.889.947	\$51.889.947	\$51.889.947	\$51.889.947	\$51.889.947	\$51.889.947	\$51.889.947	\$51.889.947
Depreciación (20%)	-	-\$9.419.200	-\$9.419.200	-\$9.419.200	-\$9.419.200	-\$9.419.200	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
UAI	-	\$42.470.747	\$42.470.747	\$42.470.747	\$42.470.747	\$42.470.747	\$51.889.947	\$51.889.947	\$51.889.947	\$51.889.947	\$51.889.947
Impuesto 1 Categoría (27%)	-	-\$11.467.102	-\$11.467.102	-\$11.467.102	-\$11.467.102	-\$11.467.102	-\$14.010.286	-\$14.010.286	-\$14.010.286	-\$14.010.286	-\$14.010.286
Royalty (5%)	-	-\$2.123.537	-\$2.123.537	-\$2.123.537	-\$2.123.537	-\$2.123.537	-\$2.594.497	-\$2.594.497	-\$2.594.497	-\$2.594.497	-\$2.594.497
UDI	-	\$28.880.108	\$28.880.108	\$28.880.108	\$28.880.108	\$28.880.108	\$35.285.164	\$35.285.164	\$35.285.164	\$35.285.164	\$35.285.164
Depreciación (20%)	-	\$9.419.200	\$9.419.200	\$9.419.200	\$9.419.200	\$9.419.200	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
Inversión Inicial	-\$67.280.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Flujo Caja Neto	-\$67.280.000	\$38.299.308	\$38.299.308	\$38.299.308	\$38.299.308	\$38.299.308	\$35.285.164	\$35.285.164	\$35.285.164	\$35.285.164	\$35.285.164
VAN (15%)	\$119.911.953										

Figura 10.2: Flujo de caja y VAN para el sistema de batería de captura de sal, caso general.

Es importante aclarar que la depreciación se determina a partir del costo de los equipos que deben ser adquiridos indicados en la Tabla 6.13. Además el impuesto del *Royalty* debe ser calculado según se indica en la ley 20.469 [104] y en el servicio de impuestos internos [105].