

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Profesor Patrocinante

Fernando Parada L.

Ingenieros Supervisores

José Ocares R.

Braulio Morales B.

ALTERNATIVAS DE EXTRACCIÓN DE LITIO PARA SALMUERAS DE SQM SALAR

GABRIEL ENRIQUE GUTIÉRREZ PARRA

Informe de Memoria de Título

para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Noviembre, 2018

Agradecimientos

En primer lugar gracias a mis abuelos, padres, tíos y primos por su amor e incondicionalidad durante este largo proceso universitario, sin ustedes esto jamás lo habría logrado.

Gracias a SQM, a mis supervisores José y Braulio por su buena onda y el otorgamiento de todas las facilidades para elaborar esta memoria de título.

Gracias a la Universidad de Concepción por entregarme el conocimiento, experiencias y las herramientas necesarias para desenvolverme en el mundo laboral. Me siento feliz de haber ingresado a la carrera de Ingeniería Civil Metalúrgica y tener el privilegio de conocer un gran grupo de compañeros, amigos y profesores. Gracias al profesor Parada por su guía en la escritura de mi defensa de título y al profesor Padilla por permitirme la experiencia de realizar ayudantías durante el transcurso de mi vida universitaria.

Gracias a todos mis amigos por su confianza y disposición cuando lo necesité, sin duda me han ayudado siempre a lograr todas mis metas. Me siento afortunado de haber conocido a mis compañeros y amigos de clase de todos los niveles, gracias por tanto.

Gracias a mi tía Elsa que ya no está, tengo los mejores recuerdos de su persona, este esfuerzo va dedicado en su nombre.

Resumen

En este estudio se presentan alternativas para el procesamiento de salmueras de litio extraídas desde el salar de Atacama por SQM. El proceso actual efectuado por la compañía presenta oportunidades de mejoras en torno al rendimiento de litio, recuperación de agua y disminución de volúmenes de precipitación de impurezas.

A partir de la investigación realizada se seleccionaron cinco alternativas para su análisis. Se consideraron tres alternativas de extracción por solventes, dos alternativas de adsorción y una última de electrólisis. Las alternativas de extracción por solventes se plantean para distintas composiciones de salmuera y podría aplicarse en distintas etapas del proceso actual de SQM. La primera alternativa consta de extracción de litio desde una salmuera con alto contenido de sodio utilizando como extractantes HBTA y TOPO, las siguientes dos alternativas se estudian a partir de una salmuera con alto contenido de magnesio, en una se utiliza TBP y cloruro férrico mientras que en la otra se utiliza TBP, perclorato de sodio y un líquido iónico (IL).

Las siguientes dos alternativas se refieren al estudio de dos tipos de adsorbentes de litio empleados con salmueras de composiciones similares a las del salar de Atacama, lo que permitiría preliminarmente disminuir la tasa de evaporación solar, aumentar el rendimiento de litio y disminuir el volumen de precipitados distintos del carbonato de litio. El primer adsorbente corresponde a alúmina hidratada mientras que el segundo reactivo es un dióxido de titanio hidratado.

Por último, se presenta una alternativa de obtención de hidróxido de litio a través de una etapa de electrólisis de salmuera purificada que evita depender de la producción de carbonato de litio y todas las etapas asociadas a ello.

A partir de las alternativas planteadas se realiza un análisis comparativo de los distintos métodos de extracción de litio y se propone realizar las pruebas que presentan resultados más promisorios en referencia a las necesidades de SQM. Las alternativas seleccionadas corresponden al método de adsorción de litio utilizando alúmina hidratada a partir de una salmuera extraída directamente desde el salar de Atacama o en salmueras de procesos posteriores, y se selecciona además, la alternativa de extracción por solventes utilizando cloruro férrico y TBP debido al alto poder de selectividad de litio por sobre magnesio. Se realiza la proposición de las pruebas experimentales para llevarlas a cabo en instalaciones de SQM y evaluar sus resultados.

Abstract

This study presents alternatives for the processing of lithium brines extracted from the Atacama salt flat by SQM. The current process carried out by the company presents opportunities for improvements in lithium yield, water recovery and reduction of impurities precipitation volumes.

Based on the research carried out, five alternatives were selected for analysis. Three alternatives of extraction by solvents, two alternatives of adsorption and one last of electrolysis were considered. Alternatives for solvent extraction are proposed for different brine compositions and could be applied in different stages of the current SQM process. The first alternative consists of extracting lithium from a brine with a high sodium content using as HBTA and TOPO extractants, the following two alternatives are studied from a brine with high magnesium content, in one TBP and ferric chloride is used while in the other, TBP, sodium perchlorate and an ionic liquid (IL) are used.

The following two alternatives refer to the study of two types of lithium adsorbents used with brines of compositions similar to those of the Salar de Atacama, which would preliminarily reduce the rate of solar evaporation, increase the lithium yield and decrease the volume of precipitates other than lithium carbonate. The first adsorbent corresponds to hydrated alumina while the second reactant is a hydrated titanium dioxide.

Finally, an alternative for obtaining lithium hydroxide through a step of electrolysis of purified brine that avoids dependence on the production of lithium carbonate and all the stages associated with it is presented.

From the proposed alternatives, a comparative analysis of the different lithium extraction methods is carried out and it is proposed to perform the tests that present the most promising results in reference to the needs of SQM. The alternatives selected correspond to the lithium adsorption method using hydrated alumina from a brine extracted directly from the Atacama salt flat or in brines from subsequent processes, and the solvent extraction alternative using ferric chloride and TBP is also selected due to the high selectivity power of lithium over magnesium. The proposal of the experimental tests is carried out to carry them out in SQM facilities and evaluate their results.

Tabla de contenido

Índice de tablas y figuras.....	i
Nomenclatura.....	iv
CAPÍTULO I. Introducción.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
1.1.1 Objetivo general.....	3
1.1.2 Objetivos específicos.....	3
CAPÍTULO II. Antecedentes de SQM.....	4
2.1 Producción de carbonato de litio.....	4
2.2 Producción de hidróxido de litio.....	8
CAPÍTULO III. Antecedentes teóricos.....	9
3.1 Extracción por solventes.....	9
3.2 Método de Adsorción.....	14
3.3 Proceso de electrólisis.....	15
CAPÍTULO IV. Presentación de alternativas.....	18
4.1 Extracción de litio a partir de una salmuera con alto contenido de sodio utilizando HBTA+TOPO.....	18
4.1.1 Introducción.....	18
4.1.2 Resultados publicados.....	19
4.2 Extracción de litio a partir de una salmuera con alto contenido de magnesio utilizando FeCl ₃ +TBP.....	22
4.2.1 Introducción.....	22
4.2.2 Resultados publicados.....	24
4.3 Extracción de litio a partir de una salmuera con alto contenido de magnesio utilizando IL+TBP.....	26
4.3.1 Introducción.....	26

4.3.2 Resultados publicados	28
4.4 Extracción de litio utilizando alúmina hidratada	30
4.4.1 Introducción	30
4.4.2 Resultados publicados	32
4.5 Extracción de litio utilizando dióxido de titanio hidratado	34
4.5.1 Introducción	34
4.5.2 Resultados publicados	37
4.6 Producción directa de hidróxido de litio mediante electrólisis	38
4.6.1 Introducción	38
4.6.2 Resultados publicados	39
CAPÍTULO V. Selección de alternativas y su aplicación al proceso de SQM	45
5.1 Comparación de alternativas de extracción por solventes	45
5.2 Comparación de alternativas que utilizan reactivos sólidos	50
5.3 Comparativa entre utilización de celdas de electrólisis y el proceso actual de SQM	52
CAPÍTULO VI. Conclusiones	55
6.1 Recomendaciones	55
CAPÍTULO VII. Bibliografía	56
CAPÍTULO VIII. Anexos	59
8.1 Anexo 1	59

Índice de tablas y figuras

Índice de tablas

Tabla 2.1. Composición promedio de salmuera del salar de Atacama (Wilkomirsky, I., 2018).....	4
Tabla 2.2. Composición promedio de salmuera concentrada (Boryta, D., et. al., 2010).....	5
Tabla 2.3. Composición promedio de licor madre (Boryta, D., et. al., 2010).	7
Tabla 4.1. Composición de salmuera en estudio utilizando HBTA+TOPO (Zhang, L., et. al., 2017).	19
Tabla 4.2. Reactivos utilizados en la recuperación de litio (HBTA+TOPO) (Confección propia). ...	20
Tabla 4.3. Composición inicial y de licor de stripping (HBTA+TOPO) (Zhang, L., et. al., 2017).	20
Tabla 4.4. Datos calculados a partir de los resultados del estudio (HBTA+TOPO) (Confección propia).....	21
Tabla 4.5. Composición de salmuera inicial y solución de stripping utilizando FeCl_3 +TBP (Zhou, Z., et. al., 2017).	24
Tabla 4.6. Reactivos utilizados en la recuperación de litio (FeCl_3 +TBP) (Confección propia).	25
Tabla 4.7. Datos calculados a partir de los resultados del estudio (FeCl_3 +TBP) (Confección propia).	25
Tabla 4.8. Composición de salmuera inicial y solución de stripping utilizando IL+TBP (Shi, C., et. al., 2014).	28
Tabla 4.9. Reactivos utilizados en la recuperación de litio (IL+TBP) (Confección propia).	29
Tabla 4.10. Datos calculados a partir de los resultados del estudio (IL+TBP) (Confección propia).29	
Tabla 4.11. Composiciones de salmuera inicial y solución de stripping utilizando alúmina hidratada (Confección propia).	33
Tabla 4.12. Resultados de coextracciones del proceso de adsorción con alúmina hidratada (Confección propia).	33
Tabla 4.13. Composiciones de salmuera inicial y solución de stripping utilizando dióxido de titanio hidratado (Confección propia).	37
Tabla 4.14. Datos calculados a partir de los resultados del estudio utilizando dióxido de titanio hidratado (Confección propia).	38

Tabla 4.15. Composición recomendada de impurezas para solución de LiCl (Buckley, D., et. al., 2011).....	39
Tabla 4.16. Condiciones típicas de funcionamiento de la celda de electrólisis (Buckley, D., et. al., 2011).....	41
Tabla 4.17. Rendimiento de litio calculado en celda de electrólisis (Confección propia).....	44
Tabla 5.1. Caracterización de pruebas de extracción por solventes (Confección propia).	45
Tabla 5.2. Caracterización de peligrosidad para reactivos de prueba 1 (Confección propia).	46
Tabla 5.3. Caracterización de peligrosidad para reactivos de prueba 2 (Confección propia).	46
Tabla 5.4. Caracterización de peligrosidad para reactivos de prueba 3 (Confección propia).	46
Tabla 5.5. Criterio de ponderación de categorías de peligrosidad (Confección propia).....	47
Tabla 5.6. Puntajes de peligrosidad ponderados (Confección propia).	47
Tabla 5.7. Costos aproximados para recuperar un gramo de litio mediante alternativa 1 (Confección propia).....	47
Tabla 5.8. Resumen de datos comparativos de alternativas de SX (Confección propia).	49
Tabla 5.9. Factor calculado de análisis comparativo de pruebas (Confección propia).....	49
Tabla 8.1. Concentraciones típicas de elementos en etapa de nanofiltración (Cheng, C., H., et. al., 2017).....	60
Tabla 8.2. Concentraciones de compuestos en etapa de osmosis inversa (Cheng, C., H., et. al., 2017).....	61

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de proceso de obtención de carbonato de litio (Wilkomirsky, I., 2018).	4
Figura 2. Solubilidad de carbonato de litio en función de la temperatura (Wilkomirsky, I., 2018).	7
Figura 3. Producción de hidróxido de litio a partir de carbonato de litio (Wilkomirsky, I., 2018).	8
Figura 4. Equipo de mezclado y separación de fases (Ruiz, M., C., 2018).	9
Figura 5. Gráfico típico de una isoterma de extracción (Confección propia).	12
Figura 6. Proceso de extracción en contracorriente (Ruiz, M., C., 2018).	12
Figura 7. Diagrama de McCabe-Thiele para extracción de litio (Confección propia).	13
Figura 8. Diagrama de energía en función de la distancia entre adsorbente y adsorbato (Álvarez, M., et. al., 2016).	15
Figura 9. Montaje de celda en proceso de electrólisis (Aránguiz, A., 2018).	17
Figura 10. Estructura del líquido iónico 1-butil-3-metil-imidazolio hexafluorofosfato (Rodríguez, I., 2017).	27
Figura 11. Proceso de fabricación de adsorbente de alúmina hidratada (Confección propia).	31
Figura 12. Recuperación de litio desde salmuera utilizando alúmina hidratada (Confección propia).	32
Figura 13. Descripción del proceso de purificación para obtener LiCl de alta pureza (Confección propia).	34
Figura 14. Estructura cristalina de Li_2TiO_3 en capas (Chitrakar, R., et. al., 2014).	35
Figura 15. Estructura cristalina de H_2TiO_3 en capas (Chitrakar, R., et. al., 2014).	35
Figura 16. Estructura cristalina de H_2TiO_3 en proceso de intercambio iónico (Chitrakar, R., et. al., 2014).	36
Figura 17. Diagrama de proceso de fabricación de dióxido de titanio hidratado (Confección propia).	37
Figura 18. Celda de electrólisis de obtención de hidróxido de litio (Confección propia).	40
Figura 19. Diagrama de proceso de producción de hidróxido de litio (Confección propia).	43

Nomenclatura

HBTA : Benzoil-1,1,1-trifluoroacetona.

TOPO : Óxido de trioctilfosfina.

TBP : Tributilfosfina.

IL : Líquido iónico o 1-butil-3-metil-imidazolio hexafluorofosfato.

SQM : Sociedad química y minera de Chile o Soquimich.

O/A : Razón volumétrica de fases orgánica y acuosa.

MIBK : Isobutil-metil-cetona.

Solución de Stripping: Solución purificada de cloruro de litio.

SX : Extracción por solventes.

Rendimiento de litio: Cantidad total de litio recuperada a través del empleo del proceso global.



CAPÍTULO I. Introducción

El litio es un recurso que tiene una importancia creciente en el mundo. Además de sus usos tradicionales como fabricación de grasas lubricantes, vidrios y cerámicas, entre otros, actualmente se considera un material energético fundamental debido a sus singulares propiedades físico-químicas.

Principalmente son 3 las aplicaciones que destacan y que abren oportunidades de investigación y desarrollo.

- I. Primero, el litio se utiliza para la generación y almacenamiento de energía a través de su uso en baterías eléctricas que permiten acumular grandes volúmenes de energía. Esto es importante no solo para la industria electrónica y electromotriz, sino también para el uso continuo de las energías renovables no convencionales tales como, eólica, solar y geotérmica, donde se requiere acumular la energía producida durante parte del día.
- II. Segundo, contribuye a la eficiencia energética, con el empleo de aleaciones aluminio-litio en aviones, barcos y vehículos. Estas aleaciones permiten tener materiales estructurales, livianos y resistentes, cuyo uso en la industria aeronáutica y de transporte terrestre conduce a un ahorro considerable de energía.
- III. Tercero, el litio es el elemento químico a partir del cual se produce el tritio, que es el combustible de la futura fusión nuclear.

Estas razones han hecho que el precio del litio haya experimentado una fuerte alza en los últimos años, tendencia que continuará debido al aumento de automóviles y vehículos eléctricos en conjunto con la necesidad de evolución tecnológica que tienen las energías renovables no convencionales en torno a la acumulación de energía. El litio y sus productos se han generado a escala industrial en todo el mundo utilizando salmueras y minerales como materia prima principal. Hasta ahora, los compuestos de litio de alta calidad se han procesado principalmente a partir de salmueras debido a los bajos costos de operación asociados a ello. Sociedad Química y Minera de Chile (SQM), Albemarle y FMC Corporation son actualmente los productores líderes a nivel mundial de litio a partir de salmueras, mientras que Talison Lithium Ltda. de Australia opera una de las minas más grandes que procesan minerales de litio.

Más del 50% de los recursos mundiales de litio se encuentran dentro del "triángulo de litio", región de la Cordillera de los Andes que incluye partes de Argentina, Chile y Bolivia, por ende, el método de explotación empleado en cada yacimiento adquiere relevancia en referencia a la disminución de costos operacionales. El litio extraído desde los salares puede venderse en forma de distintos compuestos químicos de características apropiadas para su posterior conversión en elementos de fabricación de baterías, elementos aleantes u otros. En el mercado internacional el litio se vende principalmente en forma de carbonato de litio, hidróxido de litio y en menor escala como cloruro de litio.

Una de las principales compañías asociadas a la explotación del litio en Chile corresponde a SQM, esta emplea distintas tecnologías para la obtención de carbonato e hidróxido de litio. En primera instancia se extrae la salmuera desde el Salar de Atacama con alrededor de 0.15-0.2% de litio y otros iones como sodio, potasio, magnesio, calcio, sulfato, cloruro y boro. Se deja evaporar en piscinas por alrededor de 18 meses, tiempo en el cual la salmuera pierde agua y permite precipitar secuencialmente los elementos en función de su grado de saturación en la salmuera. El orden típico de precipitación de compuestos asociados a la composición del salar de Atacama corresponde a halita, silvinita, silvita, carnalita, bischofita y carnalita de litio, respectivamente. Ello permite concentrar la salmuera aproximadamente a un 6% en litio. Posteriormente se emplea una etapa de extracción por solventes para minimizar el contenido de boro y se efectúan los pasos restantes de purificación. El contenido de calcio y magnesio se reduce mediante procesos de precipitación, en primera instancia se agrega ceniza de soda para precipitar el calcio y parte del magnesio y, en segunda instancia, se precipita el magnesio agregando cal apagada.

Después de minimizar las concentraciones de las impurezas se efectúa una etapa de carbonatación de la salmuera agregando ceniza de soda, permitiendo precipitar el litio en forma de carbonato de litio. Para la producción de hidróxido de litio se efectúa una conversión del carbonato de litio agregando hidróxido de calcio.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo general

El objetivo de este estudio corresponde al planteamiento de alternativas de procesos que permiten extraer selectivamente el litio desde salmueras con distintas composiciones químicas, ya sea directamente desde salmueras del salar de Atacama o de etapas posteriores, permitiendo generar opciones que impliquen beneficios para SQM.

1.1.2 Objetivos específicos

Se realiza un análisis técnico y descriptivo de alternativas proponiendo la compra de reactivos y realización de la(s) prueba(s) con mejor(es) resultado(s) en las instalaciones de SQM Salar. En el caso de la producción de hidróxido de litio se efectúa una comparación descriptiva con el proceso actual.

En general, el trabajo se efectúa planteando una investigación bibliográfica de los procesos con mejores resultados en términos de rendimiento de litio, peligrosidad, coextracción de impurezas, costos y cantidad de etapas. Para ello se enfoca en la búsqueda de publicaciones recientes efectuadas por investigadores, universidades u otras compañías.

La salmuera del salar de Atacama posee elevados niveles de iones cloruros y contienen muy poca agua libre, ya que principalmente contiene agua de hidratación de las distintas especies que forman hidratos. La densidad de la salmuera es de aproximadamente 1.23 g/cm^3 , es transparentes, fluida y de baja viscosidad.

Basado en la figura 1, en primera instancia la salmuera se bombea desde una profundidad aproximada de 40 m para enviarlas a piscinas de evaporación solar de aproximadamente $600 \times 800 \text{ m}$ de área superficial y 1.5 m de profundidad, donde se cristalizan secuencialmente las distintas sales. Ya que la composición típica del salar de Atacama está saturada en sodio, lo primero que precipita es la sal de cloruro de sodio y sulfatos de calcio, en caso de estar presentes. La precipitación continúa con silvinita, silvita, carnalita y bischosfita respectivamente, transfiriéndose la salmuera mediante bombeo a través de las distintas piscinas de precipitación de compuestos.

El proceso de evaporación permite concentrar la salmuera en litio hasta aproximadamente un 4.5%. La etapa de purificación química efectuada posteriormente requiere entre 5.5-6.0% de litio, motivo por el cual se debe proseguir con la etapa de evaporación de agua hasta llegar a la concentración de litio requerida. Por contraparte, si se continúa con el proceso de evaporación es posible que precipite carnalita de litio lo que disminuye el rendimiento de la operación. Idealmente es posible lixiviar la carnalita de litio mezclándola con salmuera fresca para recuperar parte del litio contenido y alcanzar el porcentaje de litio requerido.

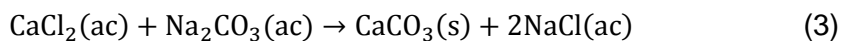
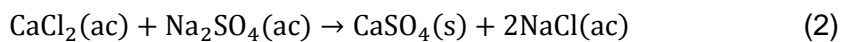
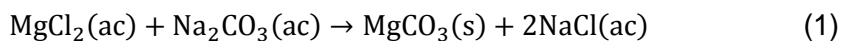
La composición de salmuera concentrada es en promedio similar a la que se presenta a continuación:

Tabla 2.2. Composición promedio de salmuera concentrada (Boryta, D., *et. al.*, 2010).

Li	Mg	Na	K	Ca	SO ₄	B	Cl
6.0 %	1.65 %	0.08 %	0.02 %	0.033 %	0.019 %	0.8 %	35 %

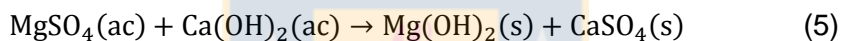
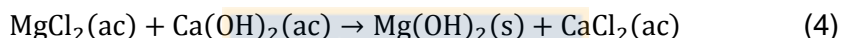
Después de la evaporación solar se envía la salmuera a la planta en donde se minimiza el contenido de boro mediante extracción por solventes y posteriormente se purifica eliminando el calcio y magnesio de la salmuera.

Para precipitar el calcio y magnesio es necesario agregar ceniza de soda con aproximadamente 24% en peso, de manera que las reacciones que ocurren son las siguientes (Wilkomirsky, I., 2018):

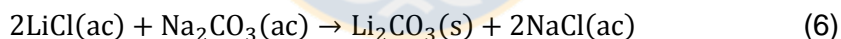


Posterior a la precipitación de la mayor cantidad de calcio y magnesio es necesario trasladar la salmuera a una segunda etapa de precipitación en la cual se elimina el magnesio restante.

Durante la segunda etapa es requerida la utilización de cal apagada para generar la precipitación de hidróxido de magnesio mediante las siguientes reacciones químicas:



El precipitado de hidróxido de magnesio es difícil de separar de la salmuera debido a la generación de partículas submicroscópicas, por lo cual, en el proceso de separación sólido/líquido se pierde salmuera. Posteriormente la solución purificada de cloruro de litio se hace reaccionar con ceniza de soda en caliente para producir carbonato de litio según:



La precipitación de carbonato de litio se lleva a cabo a una temperatura entre 90-95°C debido a su solubilidad inversa con la temperatura.

En la siguiente figura se indica el efecto de la temperatura:

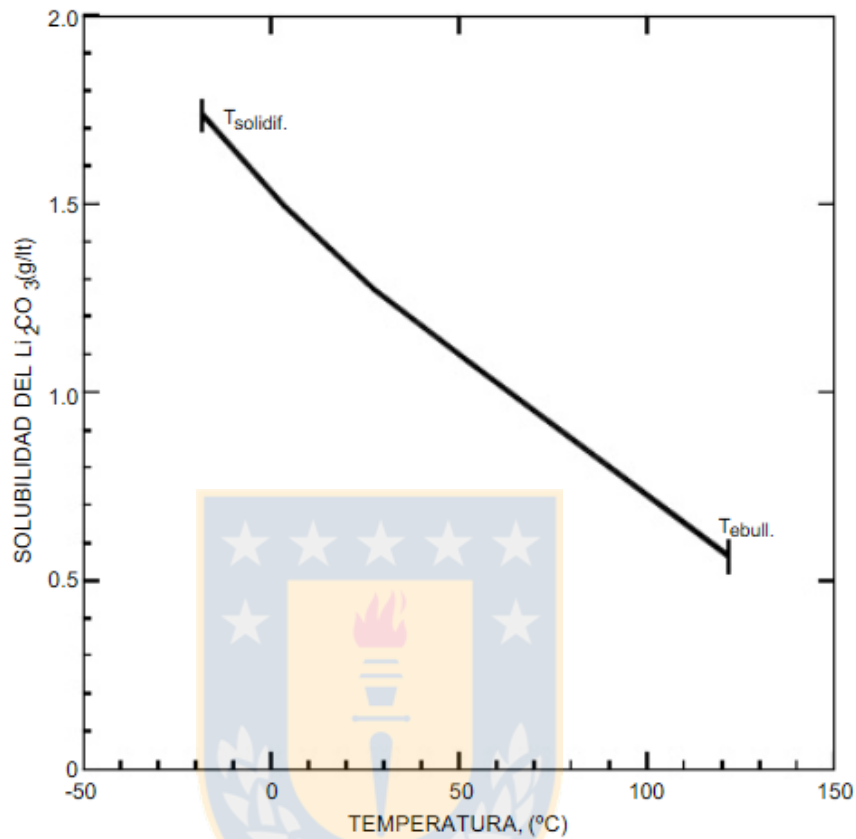


Figura 2. Solubilidad de carbonato de litio en función de la temperatura (Wilkomirsky, I., 2018).

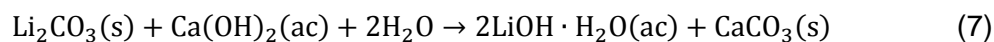
Tal como se observa en la figura 1, después de efectuar el proceso de precipitación de carbonato de litio, este se sedimenta, filtra y lava en caliente para posteriormente secarlo y envasarlo, siendo el producto final un compuesto comercializable de pureza relativamente alta con un 99% de carbonato de litio. Por otra parte, el proceso de precipitación de carbonato de litio genera una solución agotada en litio que se recicla, denominada licor madre.

Tabla 2.3. Composición promedio de licor madre (Boryta, D., *et. al.*, 2010).

Li	Na	SO ₄	Cl	CO ₃
0.14 %	8.26 %	0.18 %	12.37 %	0.58 %

2.2 Producción de hidróxido de litio

En el caso de la producción de hidróxido de litio a partir de carbonato de litio, el proceso efectuado es el que se detalla en la figura 3 (Wilkomirsky, I., 2018). En primera instancia se trata el carbonato de litio con una solución de hidróxido de calcio, de acuerdo a la siguiente reacción:



Posteriormente la pulpa que contiene hidróxido de litio en solución se lava en contracorriente a través de un sistema de 4 o 5 decantadores en serie para obtener una pulpa con un contenido de hidróxido de litio cercano al 10%, en seguida se filtra y se lleva a un sistema de evaporadores para concentrar la solución y permitir cristalizar el hidróxido. Los cristales de hidróxido se separan en una centrífuga y se secan a 80-100°C mediante la aplicación de vapor mientras que la solución resultante se retorna al cristalizador purgando parte de ella, evitando la acumulación de impurezas. En caso de requerir hidróxido de litio anhidro se deben secar indirectamente los cristales en vacío a aproximadamente 100-120°C.

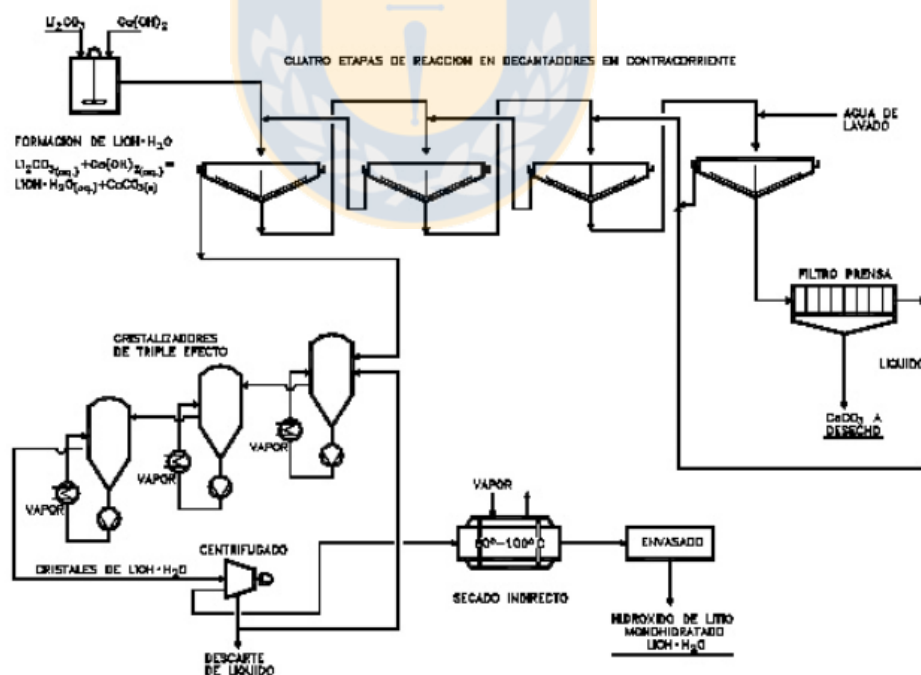


Figura 3. Producción de hidróxido de litio a partir de carbonato de litio (Wilkomirsky, I., 2018).

A continuación se presentara la información requerida para la comprensión de cada una de las propuestas que se darán a conocer.

CAPÍTULO III. Antecedentes teóricos.

3.1 Extracción por solventes

La extracción por solventes es un método de purificación de soluciones en donde se separa preferentemente un ion metálico por sobre el resto de los iones presentes en la solución. El objetivo de llevar a cabo este proceso es extraer los cationes de litio mientras que los demás iones permanecen en la salmuera.

El proceso se lleva a cabo principalmente en 2 etapas. La primera corresponde a la etapa de extracción en donde la salmuera se coloca en contacto con una fase orgánica inmisible, dicha fase contiene un reactivo orgánico capaz de combinarse y formar un compuesto complejo con el ion de litio captado desde la fase acuosa (salmuera). El contacto se lleva a cabo dispersando una fase en la otra mediante agitación mecánica seguida por la separación debido a sus diferencias de densidades. Al finalizar el proceso de separación por gravedad el litio queda contenido en la fase orgánica mientras que la salmuera agotada al ser más densa queda contenida en la parte inferior del equipo.

Un equipo comúnmente utilizado para efectuar este tipo de procesos es el que se observa en la siguiente figura:

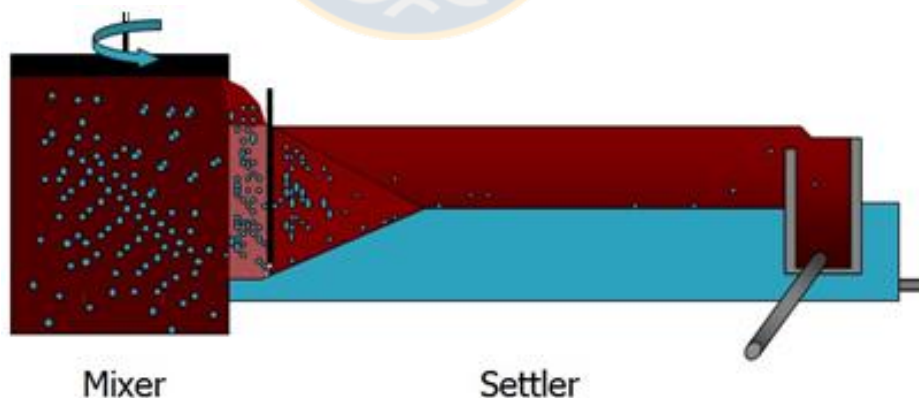


Figura 4. Equipo de mezclado y separación de fases (Ruiz, M., C., 2018).

A escala de laboratorio el contacto de fases se lleva a cabo en un embudo de decantación donde la agitación puede ser manual o mecánica.

Como resultado del proceso de extracción se obtiene un orgánico cargado de litio y una fase acuosa que corresponde a la salmuera agotada. En forma simple el proceso de extracción se describe en la siguiente ecuación:



En donde M corresponde al catión de litio, O al extractante orgánico contenido en la fase orgánica y MO el complejo formado contenido en dicha fase (Ruiz, M., C., 2018).

Posterior a la etapa de extracción, dependiendo del caso, es posible realizar una etapa de lavado antes de efectuar la etapa de re-extracción, ello depende de los niveles de impurezas cargados en la fase orgánica debido principalmente a la afinidad con el extractante. Los reactivos que se presentan en este estudio son afines con los iones de litio, sin embargo, en algunos casos es necesario efectuar un lavado de la fase orgánica para eliminar las impurezas. El lavado se puede efectuar mezclando el orgánico cargado de litio con una solución de ácido clorhídrico diluido, de esta manera las impurezas captadas por el extractante se desplazan a la solución de lavado debido al intercambio con el protón proveniente del ácido contenido en dicha solución.

En caso de no requerir un lavado de la fase orgánica cargada se puede efectuar directamente la etapa de re-extracción. Ello consiste en agregar una solución con propiedades adecuadas para efectuar la transferencia del catión de litio desde la fase orgánica a la solución acuosa. Por ejemplo, al orgánico cargado se puede agregar una solución de ácido clorhídrico concentrado y desplazar el equilibrio de la reacción 8 hacia la izquierda debido a la alta afinidad de los extractantes con los protones. Luego de realizar dicha etapa se obtiene una solución purificada de cloruro de litio y un orgánico descargado, idealmente regenerable.

En general para los casos que se presentan en esta investigación el proceso de regeneración se efectúa agregando una base como hidróxido de sodio. La fase orgánica descargada se contacta con la solución que contiene hidróxido de sodio concentrado generando un intercambio catiónico entre el protón previamente captado por el extractante en la etapa de re-extracción y los cationes de sodio. Esto permite normalizar el pH de la fase orgánica dejando el extractante en condiciones óptimas para su reutilización en la etapa de extracción.

Caracterizando las fases a estudiar se han logrado definir algunas de las propiedades más importantes en cada una de ellas.

Fase orgánica.

Esta fase debe contener una serie de especies disueltas y debe lograr una interacción química específica con el litio de la salmuera. La reacción debe ser reversible para permitir la re-extracción de los iones de litio desde la fase orgánica cargada al contactarla con una fase acuosa.

Usualmente esta fase está compuesta por el extractante que corresponde al componente activo que permite extraer los cationes de litio desde la salmuera. Dentro de las propiedades más importantes que debe poseer se encuentra la selectividad con el elemento de interés, alta estabilidad química y velocidad de extracción, ser soluble en la fase orgánica y poco soluble en la fase acuosa.

El diluyente es otro componente esencial de la fase orgánica, este corresponde a un líquido orgánico en el cual se disuelve el extractante permitiendo disminuir su viscosidad y mejorar la interacción con la salmuera. Las propiedades más importantes que debe poseer son alta estabilidad química, baja viscosidad, toxicidad y punto de ignición.

Adicionalmente la fase orgánica puede contener elementos modificadores para evitar la formación de otras fases, agentes sinérgicos para aumentar la eficiencia de extracción de litio o catalizadores para aumentar la velocidad de extracción (Ruiz, M., C., 2018).

Fase acuosa.

Considerando la etapa de extracción, la fase acuosa corresponde a la salmuera de cloruro de litio que debe ser purificada. Los factores determinantes en el tipo de extractante a utilizar son principalmente el tipo de iones presentes en la salmuera, sus concentraciones, el pH y temperatura de la solución.

Para efectos del estudio de los procesos a presentar, las salmueras se pueden considerar a temperatura ambiente, de pH ajustable a los niveles requeridos por cada experimento mediante la adición de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio y con concentraciones de impurezas definidas en cada prueba.

Una herramienta para determinar las etapas de extracción corresponde a la determinación de las isothermas de extracción. Para ello se contactan distintas razones volumétricas de O/A y una vez alcanzado el equilibrio, se mide la concentración de las especies en ambas fases para posteriormente graficar los datos tal como se observa en la figura 5.

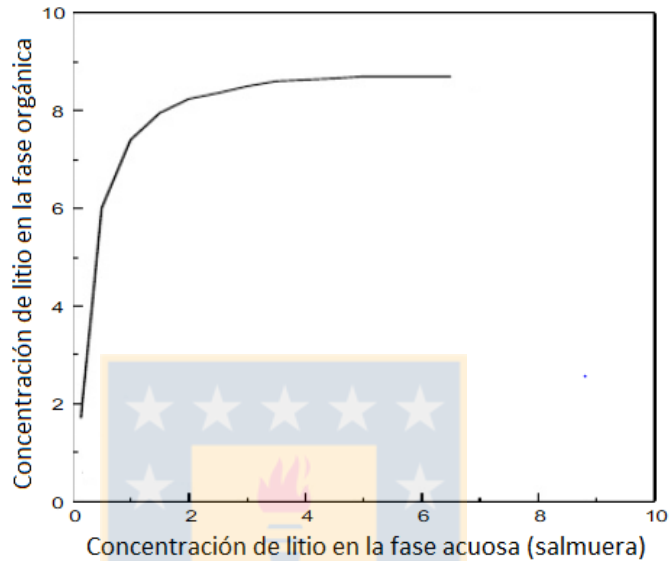


Figura 5. Gráfico típico de una isoterma de extracción (Confección propia).

Debido a que no se posee un gran volumen de fase orgánica para extraer todo el litio de la salmuera en un solo contacto, se utiliza la extracción en contracorriente que emplea varias etapas de extracción en serie, disminuyendo los requerimientos de volumen de orgánico y logrando una alta eficiencia de extracción de litio desde la salmuera. En este tipo de procesos se contacta la fase orgánica y acuosa de la siguiente manera:

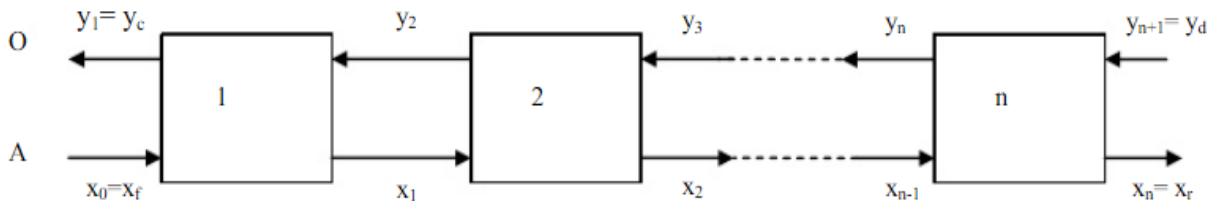


Figura 6. Proceso de extracción en contracorriente (Ruiz, M., C., 2018).

En referencia a la figura 6 se establece que O corresponde al flujo volumétrico de la fase orgánica, A es el flujo de acuoso (salmuera), y_j y x_j corresponden a las concentraciones de litio en la fase orgánica y acuosa respectivamente.

Para la determinación de las etapas teóricas de re-extracción se efectúa el mismo procedimiento anterior utilizando el diagrama de McCabe-Thiele de re-extracción de litio en contracorriente desde la fase orgánica cargada. Para ello se utiliza en el eje de las ordenadas la concentración de litio en la fase acuosa y en el eje de las abscisas la concentración de litio en la fase orgánica. En este caso la pendiente de la línea de operación es O/A y todo el procedimiento anterior se efectúa de manera análoga.

3.2 Método de Adsorción

El proceso de adsorción corresponde a un fenómeno superficial en el cual un sólido tiene la capacidad de retener en su superficie iones o moléculas presentes en una fase acuosa debido a fuerzas superficiales. Existen distintos tipos de adsorción y diversos criterios para clasificarlos, por ejemplo, en función del estado de agregación del adsorbato y el adsorbente pueden distinguirse comúnmente procesos de adsorción gas-sólido y líquido-sólido.

El proceso de adsorción física se caracteriza por el hecho de que las fuerzas implicadas en el proceso son débiles, del tipo Van der Waals. En caso que las condiciones sean adecuadas las moléculas retenidas en la superficie del adsorbente pueden disponerse en varias capas alrededor de este y pueden desorberse reduciendo la concentración del medio o bien, aumentando la temperatura.

En la figura 8 se observa un diagrama que indica la variación de energía de un sistema constituido por una molécula que se acerca a una superficie del adsorbente en forma progresiva. Conforme la molécula se aproxima a la superficie la energía comienza a disminuir debido a la compensación de las fuerzas de cohesión de los átomos superficiales del sólido, es decir, el potencial de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Si la distancia entre la molécula y la superficie continúa decreciendo, las fuerzas de repulsión debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos superficiales con los átomos de la molécula libre empiezan a adquirir relevancia. Esta distancia a la cual la energía se minimiza se denomina distancia de adsorción.

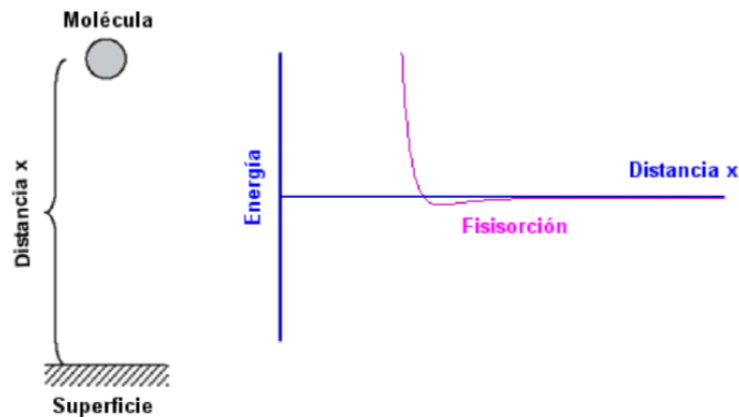


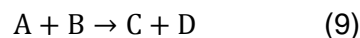
Figura 8. Diagrama de energía en función de la distancia entre adsorbente y adsorbato (Álvarez, M., *et. al.*, 2016).

La porosidad es una propiedad importante en el proceso de adsorción ya el tamaño, el volumen y la forma de los poros condiciona de forma decisiva el uso que puede hacerse con el adsorbente. El grado de desarrollo de porosidad no solo depende de su naturaleza sino también de los posibles tratamientos a los que se haya sometido el sólido.

3.3 Proceso de electrólisis

La electrólisis es un proceso a través del cual se pueden separar los elementos que tiene un compuesto utilizando una fuente de energía eléctrica. Algunas sustancias como las sales y algunos óxidos metálicos son buenos conductores de electricidad y sufren descomposición cuando experimentan el paso de una corriente eléctrica. El proceso contempla semirreacciones de oxidación y reducción que implican un aumento en la energía libre del sistema, requiriendo la utilización de una fuente externa de energía.

Considerando una reacción química global de la forma:

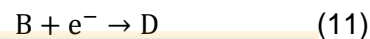


Donde las sustancias A y B sufren un cambio químico a través de un intercambio de electrones para originar las sustancias C y D. La reacción global será espontánea en el sentido mostrado siempre que la variación de la energía libre de Gibbs sea negativa.

Para llevar a cabo la reacción mostrada (9) es necesario introducir en un recipiente las sustancias A y C en contacto con un metal inerte, por otra parte se efectúa la misma acción para

las sustancias B y D en otro recipiente, conectando ambas soluciones mediante un puente salino. Al establecer un paso de electrones entre ambos electrodos metálicos, los electrones que son cedidos por la sustancia A circularán por el conductor y serán captados por la sustancia B. El sistema completo formado al unir los electrodos se conoce como celda electroquímica y las reacciones involucradas para obtener la reacción global se conocen como reacciones redox ya que existe un intercambio de electrones producidos en la interfaz de la solución y los electrodos.

Las reacciones redox o semirreacciones involucradas se pueden escribir de la siguiente manera:



Las reacciones que presentan una energía libre de Gibbs menor a cero liberan energía, la cual se puede aprovechar en diversos procesos. Por otra parte, las reacciones que no son espontaneas necesitan un suministro de energía a través de una fuente externa que permita llevarlas a cabo.

De la información anterior, se extiende que existen dos tipos de celdas electroquímicas, la primera permite la liberación de energía a través de las reacciones redox que se llevan a cabo de manera espontánea, estas celdas se denominan pilas galvánicas. En segundo lugar, existe el tipo de celda que requiere aplicación de energía eléctrica para su funcionamiento denominadas celdas de electrólisis. En estas últimas no se requiere una separación de recipientes para llevar a cabo las semirreacciones (Sánchez, P., 1981) y (Posadas, D., 1980).

Las componentes básicas necesarias para el montaje de una celda de electrólisis son las siguientes:

- Una celda que contenga la solución a electrolizar.
- Electrodos, conductores, voltímetros y amperímetros.
- Generador eléctrico que entregue la energía suficiente para llevar a cabo la reacción global.

El esquema general se puede apreciar en la siguiente figura.

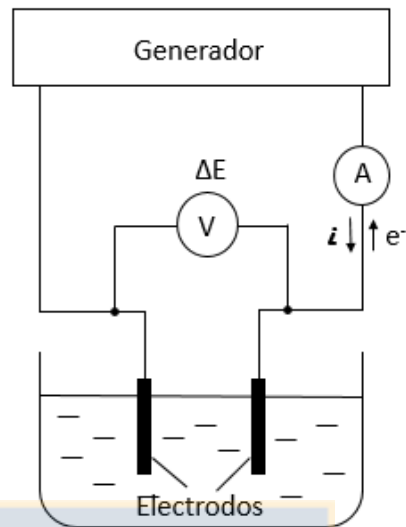
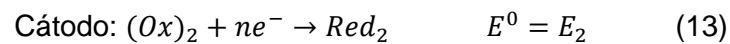
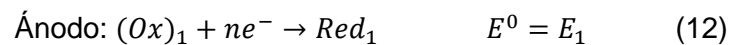


Figura 9. Montaje de celda en proceso de electrólisis (Aránguiz, A., 2018).

En el proceso de electrólisis, la celda es conectada a un generador de energía permitiendo que circule una intensidad corriente eléctrica a través del circuito en sentido opuesto a los electrones liberados por el agente reductor. El proceso ocurre si el potencial eléctrico aplicado es mayor a la diferencia de voltajes de equilibrio de la reacción global que ocurre en la celda.

Las semirreacciones se pueden escribir globalmente tal como se detalla a continuación:



Donde el potencial de la celda se calcula mediante la diferencia de potenciales de equilibrio entre cátodo y ánodo.

$$E^0(\text{celda}) = E^0(\text{Cátodo}) - E^0(\text{Ánodo}) \quad (14)$$

Para este caso el potencial de la celda de electrólisis corresponde a $E_2 - E_1$.

CAPÍTULO IV. Presentación de alternativas

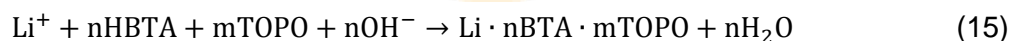
4.1 Extracción de litio a partir de una salmuera con alto contenido de sodio utilizando HBTA+TOPO

4.1.1 Introducción

En la industria del litio, el proceso de extracción desde salmueras se lleva a cabo generalmente utilizando el proceso convencional que efectúa SQM, es decir, mediante la concentración por evaporación solar y posterior purificación de la solución hasta obtener una salmuera de cloruro de litio con niveles de impurezas tolerables. Dicha salmuera se carbonata con ceniza de soda lo que genera un precipitado de carbonato de litio y una solución denominada licor madre.

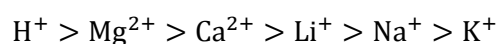
Una solución madre de esta naturaleza consta principalmente de una composición con alto contenido de sodio, precipitados remanentes de carbonato de litio e iones de litio no convertidos. El contenido de litio es recuperable mediante el método de extracción por solventes propuesto a continuación.

Según la investigación realizada por (Zhang, L., *et. al.*, 2017) el fenómeno de extracción de litio utilizando HBTA y TOPO se propone a través de la siguiente reacción:



La reacción mostrada es de carácter reversible y corresponde al mecanismo de la propuesta estudiada, ella se fundamenta en el efecto de disminución del pH de la fase acuosa después de la etapa de extracción debido al intercambio de protones del extractante con iones metálicos de la solución.

Posterior a la etapa de extracción se efectúa un lavado de la fase orgánica que permite eliminar iones de sodio contenidos mediante la adición de una solución de ácido clorhídrico en baja concentración. La mezcla de ambas fases permite que el contenido de sodio extraído por el extractante se minimice debido al reemplazo de iones de sodio por los protones del ácido, acorde a la secuencia de extracción del sistema:



La etapa de re-extracción utiliza el mismo fundamento anterior, para ello se emplea solución con una concentración de ácido clorhídrico elevada, permitiendo reemplazar los cationes de litio de la fase orgánica por los protones contenidos en la fase acuosa.

Según la investigación realizada por (Li, J., *et. al.*, 2017) el uso del extractante HBTA por sí solo demuestra un efecto de extracción insatisfactoria por lo cual es necesaria la adición de reactivos que permiten obtener un efecto sinérgico adecuado. Mediante estudios experimentales este investigador demostró que la utilización de la mezcla de HBTA y TOPO tiene el mayor efecto sinérgico en comparación a otros reactivos estudiados y permite aumentar considerablemente la eficiencia de extracción de litio en comparación a la utilización exclusiva de HBTA.

4.1.2 Resultados publicados

En el estudio experimental realizado por (Zhang, L., *et. al.*, 2017) se emplean los extractantes HBTA y TOPO disueltos en Kerosene, empleados para recuperar litio desde una salmuera con elevada razón molar Na/Li. La salmuera utilizada se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4.1. Composición de salmuera en estudio utilizando HBTA+TOPO (Zhang, L., *et. al.*, 2017).

Li	Na	K	Ca	Mg	B(OH) ₃
0.20 %	4.99 %	0.10 %	0.50 ppm	5.00 ppm	0.62 %

Este tipo de salmuera tiene una composición similar al licor madre producido por SQM como resultado de la etapa de carbonatación. Según la investigación realizada, el número de etapas que permiten resultados óptimos son las siguientes:

- 3 etapas de extracción en contracorriente.
- 1 etapa de lavado con ácido clorhídrico de baja concentración.
- 2 etapas de re-extracción en contracorriente.
- 1 etapa de regeneración de la fase orgánica.

La razón volumétrica O/A a utilizar es 1/1 ya que permite obtener aproximadamente un 95% de eficiencia de extracción. Para la determinación de las etapas teóricas de extracción de litio se utiliza el método de McCabe-Thiele (Rane, M., *et. al.*, 2006).

La etapa de lavado se efectúa con el fin de reducir la cantidad de sodio en la fase orgánica cargada y utiliza una razón volumétrica O/A de 10/1, en donde la fase acuosa corresponde a una solución de HCl 1M y permite remover más del 90% del sodio contenido en la fase orgánica, asimilando pérdidas de litio menores al 10%.

Para la etapa de re-extracción se utiliza HCl como agente de extractivo y se utiliza una razón O/A de 10/1 con una fase acuosa de HCl 3M. En conjunto con la utilización del diagrama de McCabe-Thiele se indica el requerimiento de 2 etapas de re-extracción para obtener una concentración de litio en la solución de stripping cercana a 15 gpl.

A continuación se presentan los reactivos utilizados en cada etapa del experimento (Zhang, L., *et. al.*, 2017):

Tabla 4.2. Reactivos utilizados en la recuperación de litio (HBTA+TOPO) (Confección propia).

Extracción	Benzoil-1,1,1-trifluoroacetona
	Óxido de trioctilfosfina
	Kerosene
Lavado y Re-extracción	Ácido clorhídrico

En base a las pruebas experimentales estudiadas se establecen los siguientes resultados:

Tabla 4.3. Composición inicial y de licor de stripping (HBTA+TOPO) (Zhang, L., *et. al.*, 2017).

	Li	Na	K	Ca	Mg	B(OH) ₃
Solución Inicial	0.20 %	4.99 %	0.10 %	0.50 ppm	5.00 ppm	0.62 %
Licor de stripping	1.49 %	0.056 %	2.50 ppm	4.1 ppm	15.5 ppm	68.25 ppm

A partir de los resultados de la tabla 4.3 es posible analizar que la razón Na/Li que inicialmente era de 24.95 se redujo a 0.037 lo que indica la alta selectividad de litio por sobre el sodio de la mezcla sinérgica de extractantes.

A continuación se muestra la tabla de resultados con los datos calculados a partir del experimento:

Tabla 4.4. Datos calculados a partir de los resultados del estudio (HBTA+TOPO) (Confección propia).

Rendimiento de Li	74.5 %
Coextracción Na	0.11 %
Coextracción K	0.025 %
Coextracción Ca	82 %
Coextracción Mg	31.0 %
Coextracción B(OH) ₃	0.11 %

Si bien los resultados indican que la separación litio/sodio es buena, el rendimiento global de litio resulta ser del 74%. El efecto significativo que contribuye a este resultado es la baja eficiencia de la etapa de lavado ya que genera pérdidas significativas de litio.

De la tabla 4.3 se observa que la salmuera inicial posee un bajo contenido de calcio. Sin embargo, se coextrae en gran cantidad debido al mayor poder de extracción de este elemento por sobre el litio. En base a la teoría se puede razonar algo similar para el caso del magnesio pero los resultados no son concluyentes dada la baja concentración inicial de Mg y el nivel intermedio de coextracción visualizado en la tabla 4.4. Al analizar la salmuera inicial con bajos contenidos de impurezas es probable que existan errores experimentales o de medición, dependiendo de los equipos utilizados.

En términos generales la prueba presenta resultados favorables y se estima que los resultados se pueden mejorar entorno al rendimiento de litio, aumentando la eficiencia de lavado al utilizar concentraciones adecuadas de HCl y razones volumétricas O/A acordes al objetivo. El experimento puede aplicarse al licor madre generado en la planta de carbonatación de SQM Salar.

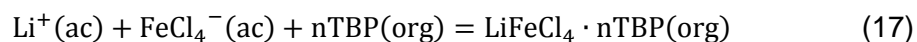
4.2 Extracción de litio a partir de una salmuera con alto contenido de magnesio utilizando $\text{FeCl}_3 + \text{TBP}$

4.2.1 Introducción

En este estudio se presenta una alternativa para la extracción de magnesio a partir de una salmuera de composición variada. El magnesio es un elemento indeseable durante el proceso de extracción de litio debido a sus altas similitudes químicas, por ejemplo, el radio iónico de ambos elementos es 0.72Å y 0.74Å respectivamente lo que provoca una separación dificultosa litio/magnesio (Housecroft, C., *et. al.*, 2006). Actualmente SQM efectúa la separación del magnesio a través de la etapa de evaporación solar de la salmuera en donde precipitan compuestos de carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y bischosfita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). En segunda instancia, el magnesio se separa de la solución de interés mediante un proceso de carbonatación controlada agregando ceniza de soda (Na_2CO_3) a la salmuera. Seguidamente se agrega hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para precipitar los iones de magnesio remanentes en forma de hidróxido, lo que genera una dispersión de partículas en la solución debido a su bajo tamaño dificultando su decantación y filtración, provocando pérdidas de salmuera. En última instancia SQM posee alternativas de eliminación de impurezas divalentes mediante una etapa de intercambio iónico utilizada en casos estrictamente necesarios debido al alto costo de los reactivos requeridos.

El método de extracción de magnesio que se presenta a continuación es aplicado mediante la técnica de extracción por solventes utilizando reactivos extractantes de cloruro de hierro y TBP. El primero corresponde a un reactivo inorgánico de carácter soluble y el segundo se denomina tributilfosfina, de carácter orgánico. Se agrega MIBK como diluyente para aumentar la solubilidad del complejo y evitar la formación de una tercera fase (Zhou, Z., *et. al.*, 2011).

Según los estudios recopilados, el mecanismo de extracción y formación de complejos de Li mediante la utilización de FeCl_3 y TBP está dado de la siguiente manera (Liang, S., *et. al.*, 2012):



Según las reacciones 16-18, se aprecia que la adición previa de cloruro de hierro a la salmuera permite la formación del anión complejo FeCl_4^- . Este anión es capaz de formar complejos de litio y magnesio en conjunto con el extractante TBP, por ende, la etapa de extracción en contracorriente permite extraer selectivamente dichos elementos desde la salmuera (Zhou, Z., *et. al.*, 2013).

Para eliminar el contenido de magnesio cargado en la fase orgánica es necesario emplear una etapa de lavado. El mecanismo de interacción entre el extractante y los iones presentes en la solución está dado a través de la capacidad de unión de ambos (Xiang, W., *et. al.*, 2016).



Se observa que la selectividad del extractante es muy fuerte para protones y cationes de litio, mientras que para los demás elementos de la salmuera resulta en interacciones de carácter débil. Para realizar el lavado de la fase orgánica se suele emplear una solución que contiene ácido clorhídrico y cloruro de litio, permitiendo la siguiente reacción:



Sin embargo, debido a que los protones agregados en la fase acuosa poseen una alta capacidad de enlace con el extractante de TBP, la concentración de cloruro de litio en dicha fase debe mantenerse elevada.

Una alternativa al inconveniente planteado es efectuar el lavado de la fase orgánica utilizando una solución que contiene cloruro de litio y cloruro de sodio ya que esta mezcla de reactivos posee fuertes habilidades de extracción de magnesio desde la fase orgánica, por ende, se requiere agregar bajas concentraciones de cloruro de litio y permite aumentar la eficiencia de lavado. (Zhou, Z., *et. al.*, 2017).

Para la etapa de re-extracción de litio desde la fase orgánica cargada se utiliza convencionalmente ácido clorhídrico como agente de extracción según la reacción:



En caso de no poseer las precauciones necesarias que permitan evitar la corrosión de los equipos, es posible utilizar una mezcla de ácido clorhídrico y cloruro de sodio a una razón O/A adecuada.

4.2.2 Resultados publicados

En los experimentos realizados por (Zhou, Z., *et al.*, 2017) se presenta la extracción de litio desde una salmuera con alto contenido de Mg basada en la composición del lago salino Qarhan de China. Para ello se utiliza Tributillfosfina como extractante y FeCl_3 como coextractante. A continuación se entrega la composición de la salmuera en tratamiento y la composición del licor de stripping obtenido:

Tabla 4.5. Composición de salmuera inicial y solución de stripping utilizando FeCl_3 +TBP (Zhou, Z., *et al.*, 2017).

	Li	Mg	Na	K	Ca	B(OH)_3	SO_4^{2-}
Salmuera inicial	0.035 %	11.52 %	0.19 %	782 ppm	40 ppm	0.28 %	1.16 %
Solución de stripping	0.329 %	0.034 %	0.67 %	-	-	0.154 %	-

De la tabla 4.5 se observa que la razón Mg/Li inicialmente es de 329.1 y se reduce a aproximadamente 0.10 después de efectuar el proceso de extracción por solventes. Esto corresponde a un fuerte efecto de separación que otorgan los reactivos utilizados para la extracción de litio por sobre el magnesio. Es visible que la solución de stripping no contiene impurezas de calcio y potasio, probablemente debido a la baja concentración de dichos elementos en la salmuera inicial, o bien, debido a errores de medición de los equipos utilizados.

Según los estudios recopilados, las condiciones adecuadas de funcionamiento están dadas de acuerdo al rendimiento de litio, efecto de separación Li/Mg y minimización de pérdidas de hierro. El sistema propuesto consta del siguiente número de etapas:

- 5 etapas de extracción en contracorriente.
- 1 etapa de lavado de orgánico.
- 3 etapas de re-extracción en contracorriente.
- 1 etapa de regeneración de orgánico

Los reactivos requeridos para llevar a cabo el estudio se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4.6. Reactivos utilizados en la recuperación de litio (FeCl_3+TBP) (Confección propia).

Etapa de extracción	Tributilfosfina
	Isobutil-metil-cetona
	Cloruro de hierro
Etapa de lavado	Cloruro de litio
	Cloruro de sodio
Etapa de re-extracción	Ácido clorhídrico
	Cloruro de sodio

En referencia a los estudios experimentales planteados, la cantidad óptima de extractante a utilizar es 40%TBP en MIBK, requiriendo 5 etapas de extracción para lograr una eficiencia aproximada de 99%. Para realizar el lavado del orgánico cargado se emplea una solución que contiene una mezcla de NaCl y LiCl con una capacidad de extracción de Mg mayor al 90%, minimizando las pérdidas de hierro a un valor cercano a 0.3%. La re-extracción se lleva a cabo mediante la adición de una solución con contenidos de HCl 1M y NaCl 2M en una razón volumétrica O/A de 10/1, logrando una eficiencia cercana al 100%.

Con los resultados del experimento es posible construir la siguiente tabla con los datos necesarios para la evaluación de este proceso en salmueras de SQM.

Tabla 4.7. Datos calculados a partir de los resultados del estudio (FeCl_3+TBP) (Confección propia).

Rendimiento de litio	94 %
Coextracción de Na	35 %
Coextracción de K	0.00 %
Coextracción de Ca	0.00 %
Coextracción de Mg	0.03 %
Coextracción de $\text{B}(\text{OH})_3$	5.50 %
Coextracción de SO_4^{2-}	0.00 %

A partir de los cálculos realizados en la tabla 4.7 se observa un rendimiento de litio elevado, la coextracción de sodio es alta debido a la utilización de NaCl en la etapa de lavado en reemplazo de ácido clorhídrico, asimismo, se agrega NaCl en la etapa de re-extracción para disminuir los requerimientos de ácido y evitar la corrosión temprana de los equipos utilizados.

En el caso de las coextracciones de calcio y potasio se estima que los estudios experimentales no son concluyentes ya que sus concentraciones en la salmuera inicial son mínimas. Se observa que el contenido de sulfato en la salmuera inicial es alto, sin embargo, no se extrae debido a que los reactivos utilizados son selectivos para cationes.

4.3 Extracción de litio a partir de una salmuera con alto contenido de magnesio utilizando IL+TBP

4.3.1 Introducción

La extracción por solventes se asocia a disolventes orgánicos que se utilizan para extraer selectivamente distintos metales, sin embargo, los disolventes orgánicos convencionales presentan inconvenientes tales como toxicidad y volatilidad elevada lo que genera problemas de contaminación ambiental que requieren la instauración de medidas de seguridad. Con el paso del tiempo se ha extendido un concepto de química no contaminante que otorga énfasis a la seguridad de las personas y disminución de la contaminación del medio ambiente (Sun, X., *et. al.*, 2012).

Un líquido iónico corresponde a un nuevo medio para estudiar y desarrollar reacciones químicas, las sales de este tipo se caracterizan por tener un punto de fusión por debajo de los 100°C. Están constituidos por un catión orgánico y un anión poliatómico inorgánico y sus propiedades fundamentales son la baja volatilidad, bajo punto de fusión, baja presión de vapor, alta estabilidad química y térmica en comparación con los disolventes orgánicos tradicionales (Mudring, A., *et. al.*, 2010).

La diferencia estructural de los líquidos iónicos en comparación con las sales fundidas es que el catión y el anión presentan tamaños y simetrías muy diferentes entre ellos. Las fuerzas de atracción catión-anión del líquido iónico son más débiles que las fuerzas que intervienen en las sales iónicas típicas debido a que están formados por iones muy asimétricos y de gran tamaño. En estos líquidos iónicos son relevantes las fuerzas débiles, enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals.

La mayor parte de los cationes del líquido iónico son de naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en su anillo. Entre los más estudiados destacan los del tipo imidazolio tales como:

- 1-butil-3-metil imidazolio.
- 1-hexil-3-metil imidazolio.
- 1-octil-3-metil imidazolio.
- 1-butil-3-etil imidazolio.

Por otra parte, los aniones más utilizados en el estudio de líquidos iónicos se muestran a continuación:

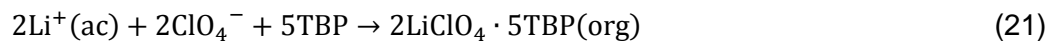
- Hexafluorofosfato.
- Tetrafluoroborato.
- Trifluoroacetato.
- Trifluorosulfonato.
- Hexafluoroantimoniato.

El líquido iónico a utilizar en el presente estudio corresponde a 1-butil-3-metil-imidazolio hexafluorofosfato y posee la estructura química que se observa en la figura 10.



Figura 10. Estructura del líquido iónico 1-butil-3-metil-imidazolio hexafluorofosfato (Rodríguez, I., 2017).

La eficiencia de las etapas de extracción de litio utilizando este reactivo es alta en comparación con solventes convencionales como Kerosene. El mecanismo de extracción propuesto está dado según las siguientes ecuaciones (Shi, C., *et. al.*, 2014):



Como se observa de la reacción 21, es necesario agregar previamente a la salmuera perclorato de sodio como coextractante para la formación del complejo de litio con TBP.

La reacción 22 indica que el mecanismo de interacción del líquido iónico corresponde a un intercambio catiónico. Este está directamente involucrado en el proceso de extracción de iones de litio actuando como solvente y agente coextractante.

4.3.2 Resultados publicados

Basados en la investigación realizada por (Shi, C., *et. al.*, 2014), se presenta un método de extracción de litio desde una salmuera con alto contenido de magnesio, utilizando tributilfosfina como extractante, perclorato de sodio como coextractante y un líquido iónico denominado hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolio.

A continuación se presenta la composición de la salmuera en estudio y las composiciones obtenidas en el licor de stripping luego de someterla al proceso de extracción por solventes:

Tabla 4.8. Composición de salmuera inicial y solución de stripping utilizando IL+TBP (Shi, C., *et. al.*, 2014).

	Li	Mg	Na	K
Salmuera inicial	0.20 %	9.20 %	0.32 %	0.14 %
Solución de stripping	0.047 %	0.15 %	0.04 %	0.01 %

De la tabla 4.8 se observa que inicialmente la razón Mg/Li es de 46 y disminuye a 3.20 después de efectuar el proceso descrito. Según el estudio realizado las etapas óptimas de extracción de litio son las siguientes:

- 3 etapas de extracción en contracorriente.
- 1 etapa de re-extracción

Los reactivos utilizados en cada etapa se presentan a continuación:

Tabla 4.9. Reactivos utilizados en la recuperación de litio (IL+TBP) (Confección propia).

Etapa de extracción	Tributilfosfina
	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolio ($C_4mim^+ \cdot PF_6^-$)
	Perclorato de sodio
Etapa de re-extracción	Agua pura

En las etapas de extracción se genera la formación de complejos que permiten captar los cationes de litio. En primera instancia se agrega perclorato de sodio a la salmuera en proporción molar ClO_4^-/Li^+ de 2/1. Posteriormente se dispersa la salmuera en la fase orgánica en una razón volumétrica O/A de 2/1, esta última en proporción TBP/IL de 4/1 (v/v). Utilizando 1 etapa de extracción se obtiene una eficiencia de litio cercana al 87%, la cual es alta en comparación a sistemas que utilizan solventes convencionales. El experimento en estudio utiliza 3 etapas de extracción en contracorriente lo que permite lograr una eficiencia aproximada de 99%.

El estudio de variación de pH indicado en el estudio establece que los cambios del mismo no tienen un efecto significativo en la eficiencia de extracción de litio o magnesio. El pH de la salmuera en este estudio es de 5.6 sin ajustar y en caso de ser necesario disminuirlo se puede adicionar ácido clorhídrico para evitar la formación de precipitados de hidróxidos.

La etapa de re-extracción es llevada a cabo mediante la utilización de agua pura en una razón O/A de 1/2, alcanzando valores de re-extracción cercanos a 94% a una temperatura de 80°C. Se utiliza agua pura debido a que las fuerzas de enlace entre los iones metálicos y TBP no son fuertes, por lo tanto, son fácilmente re-extraídos. Adicionalmente es posible elaborar la siguiente tabla que permiten generar datos de simulaciones para usarlos en las corrientes de flujos de la planta SQM Salar.

Tabla 4.10. Datos calculados a partir de los resultados del estudio (IL+TBP) (Confección propia).

Rendimiento de litio	92.30 %
Coextracción de Mg	6.52 %
Coextracción de Na	50.0 %
Coextracción de K	28.6 %

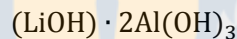
De la tabla 4.10 se observa que el rendimiento de litio es alto, mientras que la coextracción de magnesio es baja. Si bien el rendimiento de litio es bueno, se presenta una salmuera inicial que no representa la totalidad de impurezas típicas de una salmuera.

4.4 Extracción de litio utilizando alúmina hidratada

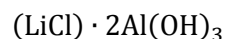
4.4.1 Introducción

En la actualidad existen reactivos que permiten adsorber selectivamente iones de litio desde salmueras con altos niveles de variación composicional. Uno de ellos corresponde a la adsorción de litio mediante la utilización de alúmina hidratada.

Para preparar el adsorbente constituido de alúmina existen métodos tales como los que se citan en (Baumanm, W., *et. al.*, 1997) y (Burba, J., *et. al.*, 2001). En ellos los gránulos de alúmina se alteran morfológicamente mediante la infusión de hidróxido de litio que permite crear sitios activos específicos para el litio dentro de las capas de cristales de alúmina. Los gránulos de alúmina infundidos tienen la siguiente expresión:



Posteriormente, este compuesto se hace reaccionar con ácido clorhídrico para neutralizar la especie de hidróxido de litio y fabricar el adsorbente descrito mediante la siguiente fórmula:



Existe un método de fabricación del adsorbente que permiten aumentar la capacidad de adsorción, tamaño de partículas, tasa de adsorción y desorción de litio en comparación a los procesos nombrados, para ello se utiliza preferentemente gibbsita como materia prima (Cheng, C., H., *et. al.*, 2017).

En la figura 11 se muestra la descripción del proceso de producción.

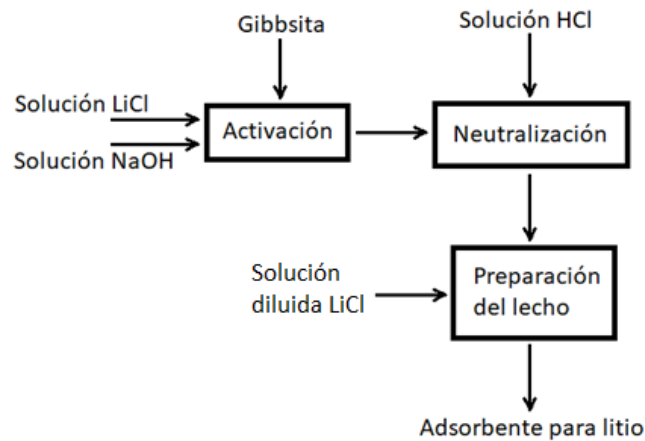
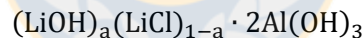
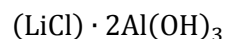


Figura 11. Proceso de fabricación de adsorbente de alúmina hidratada (Confección propia).

En primera instancia la gibbsita se altera morfológicamente por compresión obteniendo tamaños de partículas de al menos 300 μm y un área superficial de al menos 3 m^2/g . A continuación, el reactivo se introduce en una columna preferiblemente a una temperatura entre 50-90°C y se coloca en contacto con una solución acuosa de cloruro de litio e hidróxido de sodio formando un adsorbente precursor con fórmula:



Este precursor posee una relación máxima litio/aluminio de 0.5, donde “a” varía entre 0 y 1, preferiblemente entre el rango 0.50-0.95. Posteriormente el adsorbente se neutraliza con ácido clorhídrico para convertir el hidróxido de litio infundido en cloruro de litio. La activación y neutralización de la gibbsita se puede efectuar en una columna única, haciendo fluir soluciones sucesivamente a través del lecho del adsorbente lo que en comparación a un reactor agitado, permite reducir o eliminar la formación de finos no deseados. Después de la reacción de neutralización el adsorbente posee la fórmula:



Donde el litio cargado se descarga parcialmente añadiendo una solución diluida de cloruro de litio de aproximadamente 100-300 ppm de litio. Después de realizar los pasos descritos, el adsorbente posee las propiedades y características necesarias para recuperar litio desde cualquier salmuera, incluyendo agua de mar y salmueras subterráneas.

4.4.2 Resultados publicados

Basado en el estudio realizado por (Cheng, C., H., *et. al.*, 2017) el proceso de extracción de litio utilizando alúmina hidratada se realiza en una columna de extracción iónica que contiene un lecho de partículas a través del cual se hace fluir la salmuera en tratamiento a una temperatura aproximada de 65-90°C. El proceso de adsorción se efectúa hasta que el litio de la salmuera difunda completamente en los sitios activos en las capas de cristales de alúmina obteniendo como productos una salmuera agotada en litio y un adsorbente cargado en litio. Después de efectuar el proceso de adsorción, se debe recuperar el litio desde el adsorbente (desorción), para ello se lava el lecho con una solución diluida de LiCl con concentraciones de litio entre 100 y 300 ppm a una temperatura mayor a 65°C. En contribución al aumento de pureza del eluyente obtenido se puede agregar típicamente 1.2-1.4 volúmenes de agua por cada 1 volumen de espacio vacío en el lecho y purgar antes de realizar la etapa de desorción, permitiendo desplazar la retención de salmuera contenida en los espacios vacíos de las partículas del lecho. La purga se recircula y se efectúa un nuevo ciclo de adsorción para recuperar el litio contenido en la solución.

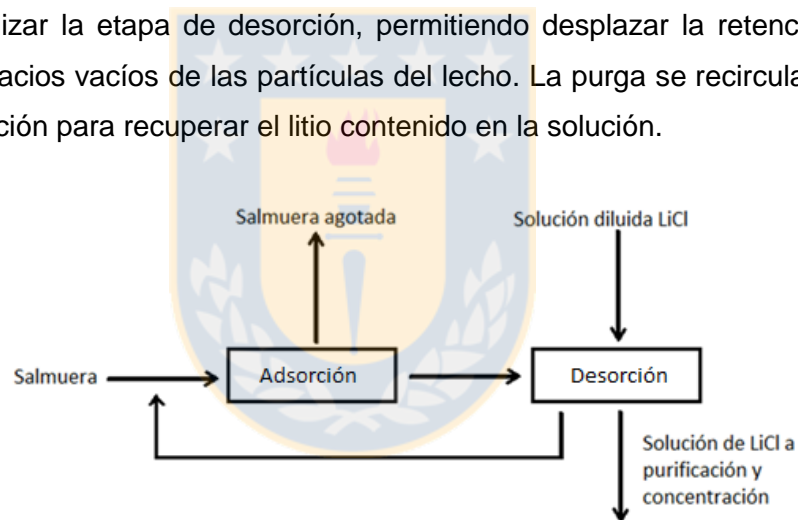


Figura 12. Recuperación de litio desde salmuera utilizando alúmina hidratada (Confección propia).

A partir del tratamiento de la salmuera descrito en la figura 12 es posible obtener los resultados que se indican en la tabla 4.11. En ella se indica la composición de salmuera entrante al proceso de adsorción y la composición de la solución de cloruro de litio purificada.

Se observa que inicialmente la concentración de litio es de 0.02% y es más baja que la mayoría de las impurezas presentes en la solución. Posterior al proceso de adsorción se obtiene la solución purificada que contiene una concentración de litio mayor que las concentraciones del resto de las impurezas. Las salmueras que trata SQM Salar poseen concentraciones de impurezas similares a la que se muestra en este estudio y concentraciones de litio aproximadamente 10 veces mayor.

Tabla 4.11. Composiciones de salmuera inicial y solución de stripping utilizando alúmina hidratada (Confección propia).

Composiciones	Li	Na	K	Ca	Mg	B
Salmuera inicial	0.02 %	6.00 %	0.32 %	3.00 %	0.30 %	0.019 %
Solución LiCl purificada	0.227 %	0.213 %	30 ppm	385 ppm	275 ppm	40 ppm

De los resultados del proceso estudiado se pueden realizar los cálculos correspondientes al análisis de coextracciones y rendimiento de litio.

Tabla 4.12. Resultados de coextracciones del proceso de adsorción con alúmina hidratada (Confección propia).

Rendimiento de litio	91 %
Coextracción Na	3270 ppm
Coextracción K	863 ppm
Coextracción Ca	1182 ppm
Coextracción Mg	8443 ppm
Coextracción B	1.93 %

De la tabla 4.12 se observa un alto rendimiento de litio debido a la selectividad de la alúmina hidratada para cargar sus sitios con cloruro de litio. Inevitablemente existen coextracciones de los demás elementos siendo el boro la más considerable. Sin embargo, se tiene en consideración que el boro se extrae industrialmente mediante la utilización de etapas de extracción por solventes o intercambio iónico, por lo cual la coextracción de este elemento no representa un problema significativo (Romano, F., *et. al.*, 2013).

Después de las etapas de adsorción y desorción de litio se emplean técnicas de purificación no convencionales que permiten eliminar las impurezas restantes. En la figura 13 se muestra el proceso de purificación empleado en este estudio, para lo cual se da una descripción cualitativa de las etapas de nanofiltración, osmosis inversa y osmosis directa (Anexo 1).

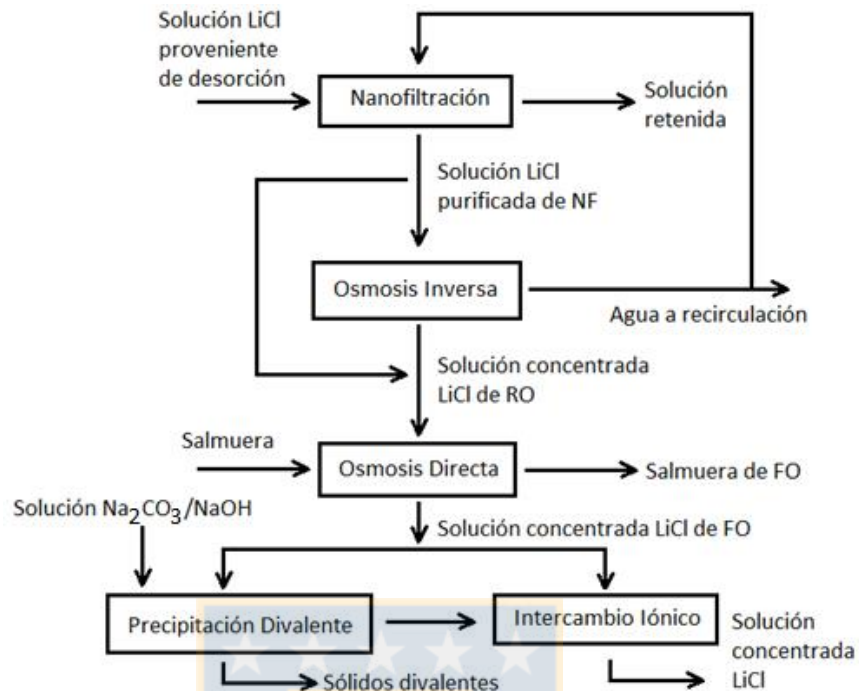


Figura 13. Descripción del proceso de purificación para obtener LiCl de alta pureza (Confección propia).

4.5 Extracción de litio utilizando dióxido de titanio hidratado

4.5.1 Introducción

El dióxido de titanio corresponde a un polvo fino y blanco utilizado en una amplia gama de productos industriales y de consumo incluyendo pinturas, revestimientos, adhesivos, papel, plástico, caucho, tintas de impresión, telas y tejidos recubiertos, revestimiento de suelos, materiales para techos, agentes para el tratamiento de aguas, etc. En la actualidad se ha investigado distintos compuestos en base a dióxido de titanio para su uso en la extracción de litio desde salmueras. Los compuestos principales fabricados a partir de dióxido de titanio son los siguientes (Reed, C., J., 2017):

- Dióxido de titanio hidratado (H_2TiO_3).
- Titanato de hidrógeno ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).
- Titanato de sodio ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).

Dentro de los cuales, el reactivo con mejores resultados de extracción de litio corresponde al dióxido de titanio hidratado. En el análisis de su capacidad de extracción de iones de metales

alcalinos tales como litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, etc., se ha determinado que este reactivo posee una fuerte preferencia por el ion de litio (Awano, S., *et. al.*, 2003). Caracterizando la estructura cristalina del litio ya capturado en la estructura de dióxido de titanio hidratado, este se puede describir de manera más apropiada a través de la fórmula $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_2$ tal como se muestra en la figura 14.

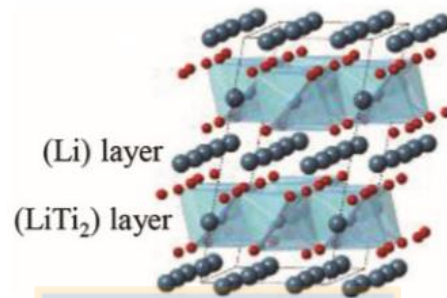


Figura 14. Estructura cristalina de Li_2TiO_3 en capas (Chitrakar, R., *et. al.*, 2014).

En referencia a la figura 14 se observa que la estructura del compuesto se puede representar con un ordenamiento de átomos de oxígeno de forma cúbica centrada, con los átomos de metal localizados en los vacíos octaédricos. El litio y el titanio forman dos tipos de capas en la estructura de Li_2TiO_3 . La primera capa es ocupada sólo por átomos de litio, mientras que la segunda capa es ocupada por 1/3 de litio y 2/3 de titanio. En términos porcentuales el litio contenido en la primera capa constituye el 75% del total de litio en la estructura de Li_2TiO_3 , mientras que el 25% restante está localizado en la capa de LiTi_2 (Chitrakar, R., *et. al.*, 2014).

El dióxido de titanio hidratado posee una estructura en capas monoclinica similar a la del Li_2TiO_3 tal como se aprecia en la figura 15.

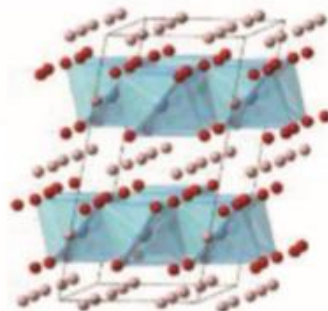


Figura 15. Estructura cristalina de H_2TiO_3 en capas (Chitrakar, R., *et. al.*, 2014).

De la figura 15 se aprecia que el único cambio relativo a la figura 14 corresponde a la localización de átomos de hidrógeno en vez de átomos de litio. En la figura 16 se observa el intercambio catiónico entre los iones de litio contenidos en la salmuera y los protones del reactivo de dióxido de titanio hidratado.

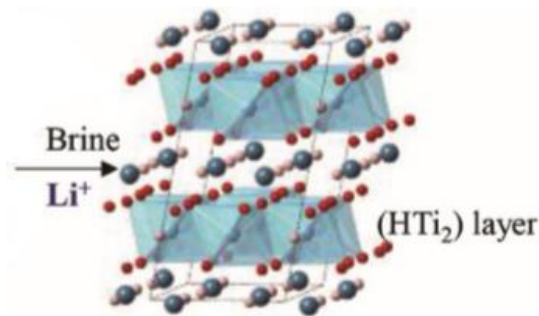


Figura 16. Estructura cristalina de H_2TiO_3 en proceso de intercambio iónico (Chitrakar, R., *et. al.*, 2014).

El mecanismo de intercambio catiónico permite conservar la estructura del dióxido de titanio hidratado y el reactivo cargado (Li_2TiO_3).

Para la producción del reactivo se utiliza dióxido de titanio tipo anatasa y carbonato de litio, ambos materiales se muelen y calientan en un crisol de alúmina a una velocidad aproximada de $6^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmosfera de aire hasta llegar a 700°C , tal como se muestra en la figura 17. Una vez alcanzados los 700°C , se mantiene durante un periodo aproximado de 4 horas y luego el sólido se enfría a temperatura ambiente. El producto obtenido de la mezcla de los materiales corresponde a un polvo de fórmula Li_2TiO_3 que posteriormente se trata con una solución diluida de ácido clorhídrico en un reactor agitado durante un periodo aproximado de 1 día. El sólido formado se separa por filtración, se lava con agua desionizada y se deja secar a temperatura ambiente para obtener H_2TiO_3 (Chitrakar, R., *et. al.*, 2014).

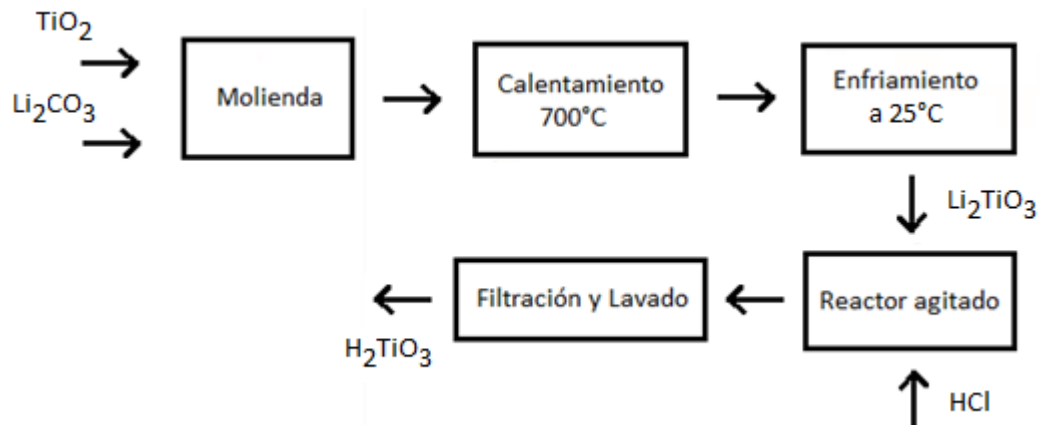


Figura 17. Diagrama de proceso de fabricación de dióxido de titanio hidratado (Confección propia).

Luego de producir el reactivo, este se puede utilizar en la recuperación de litio empleándose en columnas a través de las cuales se hace fluir la salmuera, permitiendo el intercambio de cationes de litio por los protones contenidos en la estructura cristalina del dióxido de titanio hidratado. (Reed, C., J., 2017).

4.5.2 Resultados publicados

Basado en los experimentos realizados por (Reed, C., J., 2017) la composición de la salmuera a tratar pueden ser variadas con respecto al contenido de impurezas ya que la selectividad por el litio es alta e independiente de los demás elementos contenidos en la salmuera. Los resultados obtenidos utilizando dióxido de titanio hidratado se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.13. Composiciones de salmuera inicial y solución de stripping utilizando dióxido de titanio hidratado (Confección propia).

Composiciones	Li	Na	Ca	Mg	B(OH) ₃	K
Salmuera inicial	700 ppm	8.80 %	0.09 %	0.19 %	0.18 %	0.80 %
Solución purificada	640 ppm	120 ppm	2.1 ppm	2.8 ppm	6.7 ppm	18.6 ppm

De la tabla 4.13 se observa una alta tasa de concentración de litio con respecto a los otros elementos de la salmuera. Por ejemplo, la razón Li/Mg en la salmuera inicial es de 0.37 y una vez efectuado el proceso de carga/descarga se obtiene una solución purificada con una razón Li/Mg 618 veces mayor, la misma relación ocurre para las demás impurezas de la salmuera. Las concentraciones observadas en la solución purificada están a niveles de partículas por millón

debido al uso de un gran volumen de ácido clorhídrico diluido para extraer el litio desde el reactivo durante la etapa de descarga. A partir de los resultados, se puede elaborar la siguiente tabla:

Tabla 4.14. Datos calculados a partir de los resultados del estudio utilizando dióxido de titanio hidratado (Confección propia).

Rendimiento de litio	91.43 %
Coextracción Na	1360 ppm
Coextracción K	2320 ppm
Coextracción Ca	2300 ppm
Coextracción Mg	1470 ppm
Coextracción Borato	3720 ppm

De la tabla 4.14 se visualiza que el rendimiento de litio del proceso global es alto. Las pérdidas asociadas se deben a inclusiones de impurezas sobre la estructura cristalina del adsorbente que no permiten adsorber la totalidad del litio presente en la salmuera. Las impurezas captadas son a niveles de partículas por millón y por ende, resulta en la obtención de una salmuera de cloruro de litio altamente pura.

4.6 Producción directa de hidróxido de litio mediante electrólisis

4.6.1 Introducción

Actualmente SQM lleva a cabo la producción de hidróxido de litio a partir de la obtención de carbonato de litio. Primeramente se purifica una solución de cloruro de litio para posteriormente carbonatarla mediante la adición de ceniza de soda. De esta reacción se obtiene carbonato de litio con una pureza variable, cercana al 99%, adecuada para su posterior secado, embalaje y venta. Sin embargo, el mercado actual demanda en menor escala la producción de hidróxido de litio.

El hidróxido de litio se obtiene a partir de la conversión de carbonato de litio mediante la adición de cal apagada. Si bien el proceso funciona adecuadamente, existe la posibilidad de obtener hidróxido de litio de manera directa a partir de una salmuera de cloruro de litio purificada, sin el requerimiento ni dependencia de llevar a cabo la etapa de carbonatación, lo que permite formular una línea de tratamiento autónoma. El método que se presenta utiliza una etapa de electrólisis de salmuera de cloruro de litio altamente purificada.

En primera instancia se debe realizar un proceso de concentración de litio, para ello se puede emplear el proceso actual que efectúa SQM concentrando el litio en piscinas de evaporación solar, permitiendo que la mayor cantidad de sodio y potasio precipiten en forma de halita, silvinita, silvita y carnalita. Consecutivamente a ello puede efectuarse el procedimiento típico de purificación primaria mediante precipitación de calcio y magnesio a través de la adición de ceniza de soda. Como segunda etapa de purificación primaria se agrega cal apagada para eliminar el magnesio remanente a través de la generación de hidróxido de magnesio, tal como se describe en el proceso actual (Wilkomirsky, I., 2018).

El proceso de electrólisis requiere una salmuera con contenidos de impurezas mínimos, por lo cual, es necesario efectuar una etapa de purificación secundaria y eliminar todas las impurezas de iones divalentes restantes. Idealmente debe emplearse una etapa de intercambio iónico, en donde se reducen los contenidos de calcio y magnesio a niveles de partículas por billón. En este caso se puede utilizar una resina de ácido débil macroporosa con una distribución de tamaño de perla uniforme, regenerable con ácido clorhídrico e hidróxido de litio.

La solución de cloruro de litio purificada también puede utilizarse en etapas de obtención de carbonato de litio grado baterías debido a la casi nula presencia de contaminantes, o bien, como materia prima en la obtención de litio metálico a través de procesos de sales fundidas. Sin embargo, debido a los altos niveles de resinas requeridos para tratar tales volúmenes de salmuera a carbonatar, no presenta una alternativa factible.

4.6.2 Resultados publicados

Una solución de cloruro de litio purificada está entre 15-30 %, con el siguiente análisis típico de impurezas.

Tabla 4.15. Composición recomendada de impurezas para solución de LiCl (Buckley, D., *et. al.*, 2011).

Ca	Mg	Sr	Ba	Na	K	SO ₄	Si	B
<120 ppb	<50 ppb	<750 ppb	<1 ppm	<0.1 %	<0.05 %	<0.05 %	<0.1 %	<20 ppm

Luego del proceso de purificación de la salmuera utilizando los métodos existentes, se introduce en una celda de electrólisis para generar la conversión de cloruro de litio en hidróxido de litio acuoso, tal como se describe en la siguiente figura.

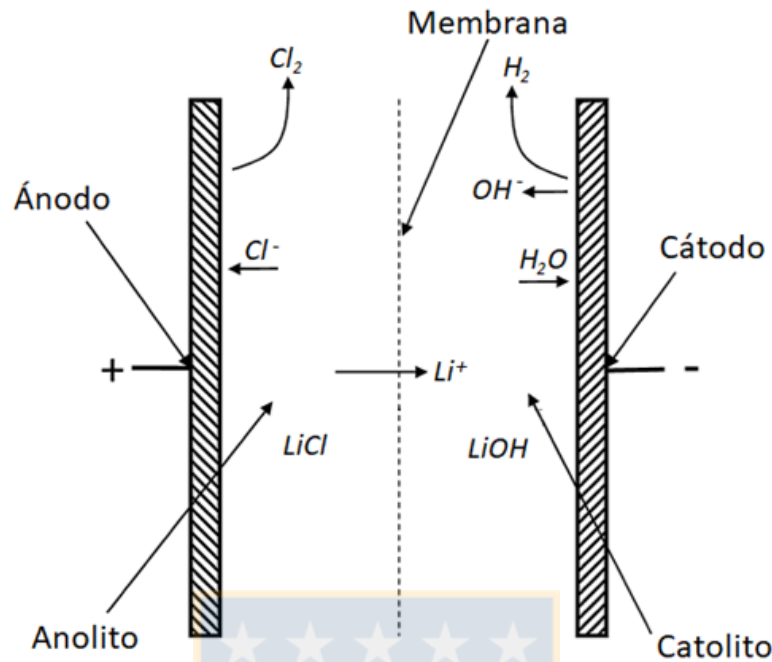
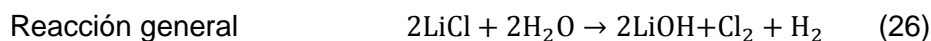
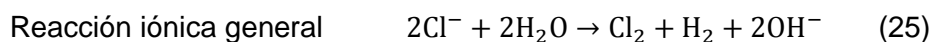
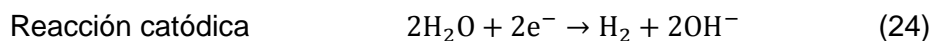
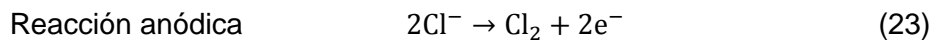


Figura 18. Celda de electrólisis de obtención de hidróxido de litio (Confección propia).

Por un lado de la celda ingresa el anolito correspondiente a la solución purificada de cloruro de litio, mientras que en su interior existe una membrana que crea dos compartimientos y separa las soluciones de anolito y cátolito permitiendo el paso selectivo de los cationes de litio. Los requerimientos de niveles mínimos de calcio y magnesio evitan la formación de precipitados que eventualmente disminuyen la eficiencia del proceso. El paso de cationes de litio desde el anolito hacia cátolito permite concentrar la solución de hidróxido de litio acuoso a niveles de pureza grado baterías.

Aplicando una diferencia de potencial adecuada entre ánodo y cátodo, las reacciones que ocurren en la celda de electrólisis son las siguientes (Buckley, D., *et. al.*, 2011):



Caracterizando la celda, esta debe poseer una membrana apropiada para evitar el paso de iones que no correspondan a cationes de litio, por ejemplo, la membrana monopolar Ineos Chlor FM1500 o membranas disponibles de la serie E.I DuPont de Nemours & Co. de la marca Nafion.

Los electrodos deben estar contruidos de materiales altamente resistentes a la corrosión, por ejemplo, recubiertos con titanio y níquel. La configuración de la celda debe ser del tipo “pseudo zero gap”, por ejemplo, una Ineos FM01 con un ánodo de placa plana con una malla de promoción de turbulencia en el lado del anolito, permitiendo promover turbulencia y mantener la membrana alejada de la superficie del ánodo evitando el daño prematuro o la falla del revestimiento. Por el lado del compartimiento del cátodo esta debe poseer un diseño “lantern blade” que promueve la turbulencia y liberación del gas.

En la siguiente tabla se muestran las composiciones y condiciones típicas de la celda.

Tabla 4.16. Condiciones típicas de funcionamiento de la celda de electrólisis (Buckley, D., *et. al.*, 2011).

Make up de salmuera (% LiCl)	30-40
Solución catolito (% LiOH)	4-8
Densidad de corriente (A/m^2)	2000-3000
Temperatura de la celda ($^{\circ}C$)	80-90
Voltaje promedio de celda (V)	3.0-3.5
Producto catolito (%)	4-10
Concentración anolito (% LiCl)	10-25
Eficiencia catolito (%)	70-75
Eficiencia anolito (%)	95-99

La etapa de electrólisis requiere electricidad, por lo que la celda debe estar conectada a un rectificador que utiliza una fuente de alimentación de corriente alterna. Las condiciones operativas de las celdas son de 2000-3000 A/m^2 y la tensión asociada es de 3.0-3.5 V según se requiera. Es de especial cuidado ingresar una salmuera con un contenido mínimo de cationes como calcio, magnesio y hierro ya que tienen una tendencia a precipitar en la membrana permeable en forma de hidróxidos insolubles, reduciendo la vida útil de la membrana y disminuyendo la eficiencia del paso de los cationes de litio a través de ella.

A través de la membrana pasa una corriente entre 1615-2690 A/m² mientras que los niveles de Ca y Mg deben mantenerse preferiblemente menores a 200 ppb dependiendo de la densidad de corriente aplicada. Durante la electrólisis los iones cloruro presentes en el anolito migran al ánodo para producir cloro gaseoso y se impide sustancialmente que los iones hidroxilo en el catolito migren a través de la membrana debido a su impermeabilidad a este tipo de iones. Los cationes de litio que entran al catolito se asocian con los iones hidroxilo derivados del agua permitiendo la producción de hidrógeno gaseoso en el cátodo.

Durante el proceso, el cloruro de litio en el anolito se convierte en hidróxido de litio en el catolito siendo la eficiencia de conversión basada 100% en el cloruro de litio cargado en el compartimiento anódico de la celda. La electrólisis puede operarse continuamente hasta que la concentración de hidróxido de litio alcance el nivel deseado por debajo del punto de saturación. Como catolito puede utilizarse cualquier solución que contenga suficientes iones para transportar la corriente, por ejemplo, agua pura. Sin embargo, se prefiere suministrar hidróxido de litio acuoso diluido para evitar la formación de precipitados alrededor de la membrana.

Con respecto a las concentraciones de cloruro de litio se debe considerar que, aunque es posible electrolizar una salmuera que se aproxima a la saturación en cloruro de litio (aproximadamente 44%) se prefiere no utilizar tales salmueras debido al aumento de la tendencia de migración de iones cloruros a través de la membrana. Por lo tanto, es práctico emplear como anolito una salmuera que contiene 15-30% de cloruro de litio para obtener mejores resultados de eficiencia (Buckley, D., *et. al.*, 2011).

Basado en los estudios experimentales realizados por (Buckley, D., *et. al.*, 2011) se presenta una alternativa de procesamiento directo de una solución de cloruro de litio altamente purificada para efectuar su conversión a hidróxido de litio. Con referencia en la figura 19, se describen las etapas realizadas en torno a la etapa de electrólisis.

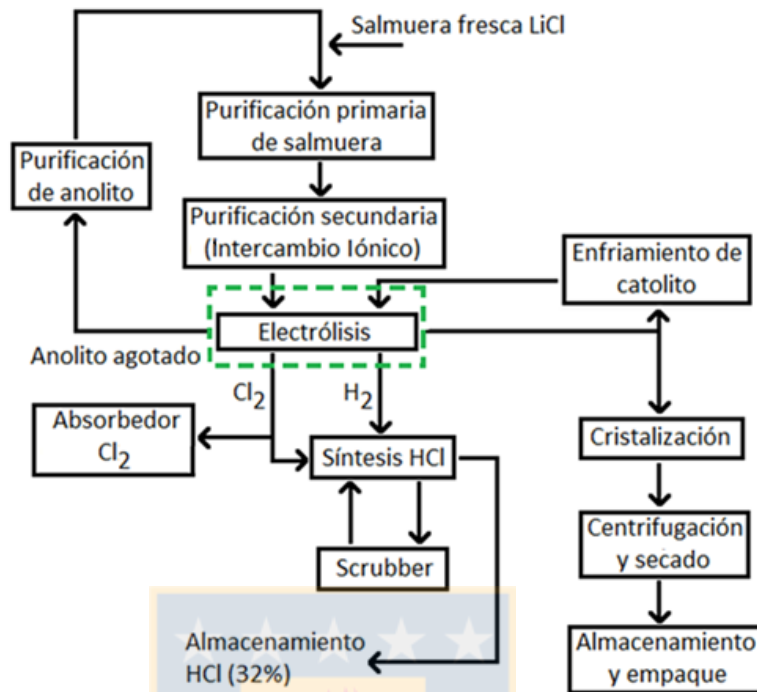


Figura 19. Diagrama de proceso de producción de hidróxido de litio (Confección propia).

La corriente de alimentación corresponde a una salmuera de origen natural que contiene cloruro de litio. En primera instancia esta se somete a un proceso de purificación primaria que permite disminuir las cantidades de iones u otras impurezas no deseadas tal como se detalla en el proceso actual, posteriormente es necesario realizar una purificación secundaria preferentemente utilizando métodos de intercambio iónico para eliminar los contenidos de impurezas remanentes.

A continuación, la salmuera purificada ingresa a la celda de electrólisis permitiendo obtener un producto de hidróxido de litio acuoso, un anolito agotado de cloruro de litio y gases de cloro e hidrógeno resultantes de la conversión. Con estos últimos se logra producir ácido clorhídrico en una unidad de síntesis a través de la combustión de cloro con un exceso de hidrógeno. En dicha unidad el gas cloro e hidrógeno reaccionan exotérmicamente para formar HCl, para ello, ambos gases pasan a través de una boquilla dentro de una cámara de combustión. El scrubber utiliza agua desmineralizada y permite eliminar impurezas residuales de la corriente de gas proveniente de la unidad de síntesis, por ejemplo, gas cloro remanente que no reacciona con hidrógeno. En esta etapa el gas de ácido clorhídrico se enfría y se adsorbe en agua para producirlo a la concentración deseada donde posteriormente se almacena. El absorbedor observado en la figura 19 capta el gas cloro en caso de problemas con la ruta de síntesis de ácido clorhídrico y permite operar con seguridad durante situaciones de emergencias.

El catolito producido en la etapa de electrólisis contiene hidróxido de litio y puede separarse de la solución mediante cristalización a través de su precipitación en forma de hidróxido de litio monohidratado. Los cristales pueden centrifugarse y opcionalmente secarse para envasarlos y almacenarlos según se requiera, siendo sus contenidos de cloruro típicos menores al 0.01%. Por otro lado, parte del catolito obtenido se enfría antes de la cristalización y se recircula a la celda de electrólisis para mantener las condiciones del proceso. La solución madre obtenida después del proceso de cristalización puede contener litio no recuperado, por ende, se debe recircular a la corriente de alimentación para reprocesarla (Buckley, D., *et. al.*, 2011).

Los resultados basados en los datos de operación de la celda se muestran a continuación:

Tabla 4.17. Rendimiento de litio calculado en celda de electrólisis (Confección propia).

Rendimiento de LiCl (%)	33.3
LiCl entrada a la celda (%)	30.0
LiCl salida de la celda (%)	20.0
LiOH entrada a la celda (%)	4.00
LiOH salida de la celda (%)	9.64

De la tabla 4.17 se observa que a través de la membrana pasa un 33% del litio contenido en la solución LiCl entrante debido a la baja tasa de conversión impuesta en el proceso de electrólisis. El motivo de tal imposición es la presencia de iones hidroxilo al interior de la celda. Idealmente estos iones deben mantenerse a la menor concentración posible en el anolito debido a su posible migración a través de la membrana, desencadenando en la formación de cloratos no deseados que pueden interferir en la eficiencia del proceso.

Sin embargo, el proceso general presenta un alto rendimiento de litio dado que el catolito agotado se recircula dentro del mismo diagrama de flujos. Considerando una recirculación completa de la corriente de cloruro de litio agotada, es posible establecer un rendimiento de litio global cercano al 98%.

CAPÍTULO V. Selección de alternativas y su aplicación al proceso de SQM

Dado las distintas clases de procesos presentados, en primera instancia se realiza una comparación de pruebas con características similares con el fin de analizar la factibilidad de las pruebas a realizar en las instalaciones de SQM Salar.

5.1 Comparación de alternativas de extracción por solventes

Para el análisis de las pruebas de extracción por solventes se consideran las siguientes variables:

- Rendimiento de litio (R).
- Concentración inicial de litio (C).
- Grado de coextracción de impurezas (O).
- Total de número de etapas de extracción y re-extracción (N).
- Peligrosidad del proceso (P).
- Costo de prueba (V).

Con estas variables es posible construir un factor de selección que permita establecer una diferenciación entre las pruebas de SX. Como se observa en la tabla 5.1 cada prueba utiliza distintos reactivos orgánicos que comúnmente poseen características tóxicas, por ende, se realiza un análisis comparativo de la peligrosidad de cada una de ellas en base a la totalidad de reactivos utilizados.

Tabla 5.1. Caracterización de pruebas de extracción por solventes (Confeción propia).

Reactivos utilizados	Tipo de salmuera tratada	N° prueba
HBTA+TOPO	Alta en sodio	1
TBP+FeCl ₃	Alta en magnesio	2
IL+TBP	Alta en magnesio	3

Los reactivos poseen distintas características de peligrosidad y según dichas características se les asignan distintas categorías, por ejemplo, MIBK posee:

- Categoría 2: Líquido y vapores muy inflamables; Provoca irritación ocular grave.

- Categoría 3: Puede irritar las vías respiratorias, toxicidad específica en determinados órganos.
- Categoría 4: Nocivo en caso de inhalación.

En total, dos características de categoría 2, una de categoría 3 y otra de categoría 4. Realizando el mismo análisis con cada reactivo utilizado en las distintas pruebas se obtienen las tablas 5.2, 5.3 y 5.4 (Sigma-Aldrich, 2018):

Tabla 5.2. Caracterización de peligrosidad para reactivos de prueba 1 (Confección propia).

Reactivo	Categoría 1	Categoría 2	Categoría 3	Categoría 4
TOPO	1	1	1	0
HBTA	0	0	0	0
Kerosene	1	2	1	0
HCl	2	0	1	0
Total	4	3	3	0

Tabla 5.3. Caracterización de peligrosidad para reactivos de prueba 2 (Confección propia).

Reactivo	Categoría 1	Categoría 2	Categoría 3	Categoría 4
TBP	2	0	1	2
MIBK	0	2	1	1
FeCl ₃ ·6H ₂ O	2	1	0	1
LiCl	0	2	0	1
NaCl	0	0	0	0
HCl	2	0	1	0
Total	6	5	3	5

Tabla 5.4. Caracterización de peligrosidad para reactivos de prueba 3 (Confección propia).

Reactivo	Categoría 1	Categoría 2	Categoría 3	Categoría 4
TBP	2	0	1	2
Líquido iónico	0	2	0	0
NaClO ₄	1	2	0	1
Total	3	4	1	3

Como lo indica el reglamento de seguridad No.1907/2006, las categorías de peligrosidad son en orden ascendente, es decir, un reactivo con categoría 1 posee las características más peligrosas. De acuerdo a las tablas 5.2, 5.3 y 5.4 se puede establecer un criterio de ponderación.

Tabla 5.5. Criterio de ponderación de categorías de peligrosidad (Confección propia).

Categoría	Puntaje asignado
1	1.6
2	1.2
3	0.8
4	0.4

Una vez asignados los puntajes a cada categoría se ponderan en base al número de reactivos utilizados en cada alternativa. A continuación se muestra la tabla 5.6 que presenta valores de peligrosidad comparativos para las distintas pruebas de extracción por solventes.

Tabla 5.6. Puntajes de peligrosidad ponderados (Confección propia).

Prueba	Peligrosidad (0-30)
1	12.4
2	20.0
3	11.6

Debido a la alta fluctuación de precios entre los reactivos de cada prueba de extracción por solventes se requiere comparar esta variable tal como se detalla en las tablas 5.7, 5.8 y 5.9. Los precios fueron cotizados a través de la compañía Merck.

Tabla 5.7. Costos aproximados para recuperar un gramo de litio mediante alternativa 1 (Confección propia).

Reactivo	Precio (pesos)
HBTA	144,414
TOPO	116,484
HCl	3,305
Kerosene	17,588
Total	281,791

Tabla 5.8. Costos aproximados para recuperar un gramo de litio mediante alternativa 2 (Confección propia).

Reactivo	Precio (pesos)
TBP	47,328
FeCl ₃ ·6H ₂ O	12,145
MIBK	55,679
LiCl	3,467
NaCl	8,857
HCl	4,143
Total	131,619

Tabla 5.9. Costos aproximados para recuperar un gramo de litio mediante alternativa 3 (Confección propia).

Reactivo	Precio (pesos)
NaClO ₄	18,944
TBP	33,819
Líquido iónico	7,992,482
Total	8,045,245

En base a los resultados obtenidos se elabora el siguiente factor comparativo:

$$F.P = \frac{10^{10} \cdot R^4}{(C \cdot P)^3 \cdot (V \cdot O)^2 \cdot N}$$

En primera instancia se definen las variables más relevantes de los procesos de extracción por solventes. En conjunto con los intereses más significativos para SQM se otorga el grado 4 en la ecuación del factor comparativo a la variable de rendimiento global de litio ya que permite efectuar un proceso sin mayores pérdidas de litio y/o recirculaciones de refino.

Se asigna el grado 3 a las variables de peligrosidad del proceso y concentración inicial de litio desde la salmuera de extracción. Ya que SQM posee un compromiso con el medio ambiente y su personal de planta, se requiere que la peligrosidad de los reactivos utilizados sea mínima. Desde el punto de vista operacional extraer litio desde una salmuera con bajos contenidos de dicho elemento indica un alto poder de extracción de los reactivos utilizados, otorgando una posible mejora en la eficiencia del proceso.

Se adjudica un grado 2 a las variables de grado de coextracción de impurezas y costos de pruebas. El grado de coextracción de impurezas debe ser mínimo para evitar efectuar etapas adicionales de tratamiento y disminuir los costos asociados a ello, mientras que los costos de las pruebas deben ser menores para evitar elevados costos operacionales debido a la pérdida o degradación de reactivos.

La variable menos significativa corresponde al número de etapas totales que efectúa cada proceso por lo que se le asigna el grado 1 ya que es una variable modificable dependiendo de la eficiencia de extracción requerida.

De esta manera, el factor de selección debe poseer el valor más alto posible y por ende, se elegirá la prueba con mayor valor calculado. A continuación se muestra la tabla 5.8 con los datos de cada prueba

Tabla 5.8. Resumen de datos comparativos de alternativas de SX (Confección propia).

Prueba	1	2	3
Rendimiento de litio (%)	74.5	94.0	92.3
Peligrosidad (0-30)	12.4	20.0	11.6
Concentración inicial de litio (%)	0.20	0.035	0.20
Grado de coextracción	71	32	118
Costo / g de litio (pesos)	281,791	131,619	8,045,245
Etapas de extracción y re-extracción	5	8	4

Tabla 5.9. Factor calculado de análisis comparativo de pruebas (Confección propia).

Prueba	Factor de alternativa (F.P)
1	10
2	16399
3	0.2

A partir del factor de pruebas de extracción por solventes en función de las variables descritas, la prueba 2 es la más factible de realizar. Si bien se observan buenos resultados es notorio que los reactivos estudiados son selectivos a la extracción directa de litio por sobre elementos específicos como el magnesio.

A continuación se realiza una comparación de resultados y características más significativas entre los procesos de adsorción con alúmina hidratada y dióxido de titanio hidratado.

5.2 Comparación de alternativas que utilizan reactivos sólidos

Dentro de la información recopilada en esta investigación, se destacan los métodos de adsorción utilizando alúmina hidratada fabricada a partir de minerales de gibbsita y dióxido de titanio hidratado fabricado a partir de rutilo tipo anatasa debido a los elevados rendimientos de litio, mínimas coextracciones de impurezas y usos en salmueras con composiciones típicas de salares permitiendo la extracción directa de litio sin necesidad de efectuar un proceso de evaporación solar. El proceso de evaporación solar utilizado actualmente por SQM es un proceso de uso común en la industria del litio para precipitar secuencialmente distintas impurezas desde la salmuera debido al bajo costo operacional y de insumos requeridos. A pesar de dicha ventaja es evidente el desaprovechamiento de agua del salar ya que su recuperación baja, por lo tanto, es necesaria la búsqueda de reactivos que permitan reformular el proceso de evaporación solar en pozas y/o proponer su utilización en salmueras de procesos posteriores.

Comparativamente ambos procesos se efectúan de manera similar y difieren en el proceso de fabricación de cada reactivo. La alúmina hidratada se requiere activar morfológicamente mezclándola con soluciones de hidróxido de sodio y cloruro de litio para crear los sitios activos que permita captar el litio de la solución. Por el contrario, el dióxido de titanio hidratado se fabrica a partir de la mezcla carbonato de litio y dióxido de titanio tipo anatasa a 700°C. En lo respectivo al número de etapas de fabricación de cada reactivo, estas son mayores y más complicadas de realizar en el caso de la producción de dióxido de titanio hidratado debido a la calcinación a 700°C de las partículas de carbonato de litio y rutilo tipo anatasa. En el caso de la producción de alúmina hidratada no se requieren pasos intermedios de calcinación ni de utilización de temperaturas elevadas, por ende, evita la emanación de partículas en suspensión.

En base a los resultados obtenidos de cada prueba se observa que los rendimientos de litio poseen valores similares por lo que comparativamente no es una variable determinante. Las coextracciones de impurezas son a niveles de partículas por millón en ambos procesos. Analizando las composiciones obtenidas de cada solución purificada se observa que la alúmina hidratada no resulta efectiva en términos de coextracción de boro en comparación con el nivel de coextracción obtenido al utilizar dióxido de titanio hidratado. Sin embargo, dado que el boro es un elemento perjudicial en las salmueras purificadas se debe remover indistintamente de su

concentración, para ello es necesario aplicar etapas de extracción por solventes o intercambio iónico en ambos casos, por lo tanto, se removerá de igual manera en ambas pruebas y no representa una variable determinante para la elección de uno u otro proceso.

En el caso de la coextracción de sodio es preferible la utilización de dióxido de titanio hidratado dado que los niveles de dicho elemento son cerca de 2.4 veces menores en comparación al uso del otro reactivo. Para el caso del potasio ocurre lo inverso, la utilización de alúmina hidratada presenta mejores resultados ya que su coextracción es cerca de 2.7 veces menor en comparación a la utilización de dióxido de titanio hidratado. Para las impurezas de calcio, la adsorción a través de alúmina hidratada es más efectiva ya que el nivel de coextracción de este elemento es aproximadamente 2 veces menor que en el proceso de utilización de dióxido de titanio hidratado. Para el magnesio ocurre lo inverso ya que la coextracción del elemento es aproximadamente 5.7 veces más baja en comparación a la utilización de dióxido de titanio hidratado.

Comparativamente ambos procesos son buenos desde el punto de vista de extracción de litio y coextracciones de impurezas ya que preliminarmente los niveles de coextracciones son similares en ambos casos, variando sólo el elemento coextraído.

Desde el punto de vista de concentración de litio el proceso de extracción utilizando alúmina hidratada es ventajoso ya que la razón de concentración entre la solución inicial y la solución purificada es de aproximadamente 11, mientras que en el caso de la utilización de dióxido de titanio hidratado es de cercana a 1. En este último caso la razón concentración de litio es casi nula ya que el volumen de extracción desde el reactivo cargado es alto, sin embargo, el proceso es satisfactorio en torno a la disminución de los niveles de impurezas. Es recomendable utilizar un volumen de extracción menor con una concentración de HCl más elevada.

Otra variable de análisis corresponde a la forma y tamaño del reactivo. La alúmina hidratada según el tratamiento previo de compresión posee una granulometría adecuada de adsorción que evita su desintegración al someterse a las diferencias de presiones dentro de la columna, por ende, evita la formación de finos. En el caso de la utilización de dióxido de titanio hidratado la información es menos específica en lo que respecta al tamaño y tratamiento de las partículas. Ya que no se emplean etapas de compresión del reactivo se deduce que las partículas son más pequeñas, por lo tanto, es más difícil que la salmuera fresca interactúe con todas las partículas del adsorbente y presenta un problema para la etapa de filtración.

En base a los argumentos presentados entre las dos alternativas es preferible la utilización de alúmina hidratada ya que su duración probablemente es más prolongada y presenta resultados favorables para el tratamiento de salmuera en forma directa desde el salar de Atacama y/o cualquier salmuera de procesos posteriores.

5.3 Comparativa entre utilización de celdas de electrólisis y el proceso actual de SQM

A continuación se realiza la comparativa entre el proceso actual efectuado por SQM para obtener hidróxido de litio desde una salmuera purificada y la producción de dicho compuesto mediante la aplicación de electrólisis de la salmuera.

El hidróxido de litio es requerido principalmente en la industria de producción de grasas lubricantes. Por ejemplo, grasas a bases de jabones de litio son fabricadas a partir de hidróxido de litio y tienen propiedades multipropósito, entre las que destacan su alta resistencia al agua y oxidación, conservación de propiedades en un amplio rango de temperaturas, utilizándose preferentemente en transportes industriales, militares, automotriz, aéreo y en aplicaciones marinas. Esto representa cerca del 60% de todos los lubricantes producidos en la mayoría de los países industrializados (Garcés, I., 2000).

El hidróxido de litio es más costoso que el carbonato de litio debido al proceso de conversión que se lleva a cabo para obtenerlo. El proceso convencional actual requiere etapas de mezclado de carbonato de litio grado técnico junto con lechada de cal en reactores agitados, obteniendo hidróxido de litio acuoso y partículas de carbonato de calcio. Los productos se deben separar mediante la utilización de agua de lavado en 4 o 5 reactores en serie, permitiendo aumentar la pureza de la solución (Wilkomirsky, I., 2018). Una etapa posterior del proceso actual requiere la utilización de evaporadores en los cuales se efectúa la cristalización de hidróxido de litio, etapa que también emplea agua pura para producir el vapor en circulación.

Desde el punto de vista medioambiental, la etapa de evaporación solar en pozas es ineficiente entorno a la recuperación de agua y, en conjunto con la adición de agua externa a las etapas descritas el proceso general se torna más ineficiente ya que en la actualidad los procesos mineros deben optimizar la utilización de los recursos hídricos de la zona debido a la escasez de agua en la zona norte del país.

Las ventajas del proceso actual están asociadas a los bajos costos de producción, la planta ubicada en la región de Antofagasta posee una alta tasa de radiación solar que permite obtener un recurso energético ilimitado mediante el desarrollo de tecnologías no convencionales.

Comparativamente al proceso actual, la producción de hidróxido de litio mediante electrólisis posee las siguientes características descriptivas.

El proceso requiere una salmuera de cloruro de litio altamente purificada lo cual genera dificultades debido al aumento del número de etapas a efectuar. La purificación primaria se puede llevar a cabo a través del método convencional de evaporación solar lo que no presenta ventajas medioambientales debido a la ineficiencia en torno al aprovechamiento del agua del salar.

La purificación secundaria presenta desventajas debido al requerimiento de resinas de intercambio iónico para minimizar las concentraciones de calcio y magnesio remanentes. En la industria del litio es de poca frecuencia el uso de este tipo de resinas debido al alto costo y baja durabilidad que poseen, es por ello que se utilizan en casos aislados donde la presencia de iones divalentes es alta en la salmuera. El alto grado de pureza que debe poseer la solución de cloruro de litio antes de ingresar a la celda de electrólisis es una de las mayores desventajas de este proceso.

Desde el punto de vista de seguridad, la celda de electrólisis genera gases de hidrógeno y cloro como subproductos. El cloro es un gas sofocante de tonalidad amarilla-verdosa más denso que el aire y con alta peligrosidad para el ser humano ya que puede provocar o agravar un incendio al explotar en caso de calentamiento a presión, puede provocar inflamaciones cutáneas y oculares graves en caso de contacto con personas, es tóxico en caso de inhalación ya que irrita las vías respiratorias, etc. Asimismo, la utilización de este tipo de gases puede afectar la infraestructura del lugar provocando la oxidación temprana de estructuras metálicas, por lo tanto, es necesario tomar resguardos permanentes como la mantención alejada de combustibles, manejar válvulas de transporte del gas libres de aceite y grasas, poseer las estructuras adecuadas para su almacenamiento, etc. En relación al gas de hidrógeno producido, este posee características de alta inflamabilidad en caso de estar presurizado por lo que debe mantenerse alejado de fuentes de ignición.

El tratamiento de estos subproductos es requerido para la producción de ácido clorhídrico por lo cual es de extremo cuidado mantener las condiciones apropiadas evitando cualquier situación que coloque en riesgo al personal de la planta y medio ambiente. Las etapas posteriores del proceso de electrolisis son similares al proceso actual, sin embargo, es de consideración que este proceso no requiere utilización de agua de lavado ya que la pureza asociada al anolito obtenido desde la celda es suficiente para la cristalización directa de hidróxido de litio. El equipo con mayores requerimientos de agua es el scrubber, donde dicha agua puede obtenerse como condensado desde el proceso de cristalización o bien mediante adición a través de una corriente externa.

Una ventaja asociada a este proceso es la independencia de la etapa de obtención de carbonato de litio, por ende, se puede implementar directamente a través de una línea de tratamiento anexa y aplicar etapas de intercambio iónico sólo a los volúmenes de salmuera purificada ocupados en la producción de hidróxido de litio.

Comparando el proceso actual con el de electrólisis, ambos resultan ser efectivos en términos de rendimiento global de litio. Las cantidades de litio no recuperado en el caso del proceso de electrólisis están asociadas principalmente a las purgas efectuadas a las celdas, mientras que en el proceso actual están asociadas a las eficiencias de las etapas de concentración y purificación de carbonato de litio durante la eliminación de impurezas. Si bien el proceso de electrólisis presenta una alternativa eficiente en la producción de hidróxido, es descartable en términos de peligrosidad dado que los equipos y resguardos a efectuar en la producción de ácido clorhídrico y/o tratamiento de gases son costosos. El proceso actual corresponde al proceso con menores costos a nivel industrial y dada su facilidad de producción es la alternativa más viable en la actualidad.

CAPÍTULO VI. Conclusiones

Este estudio se enfocó en la extracción de litio a partir de salmueras con composiciones asociadas a distintas etapas del proceso actual, para ello se recopiló información recientemente publicada a través de investigaciones y patentes. Se hizo énfasis en describir procesos que permitan resultados promisorios en su aplicación a salmueras de SQM, para ello se estudiaron las opciones que presentaron los mejores resultados en torno a maximizar el rendimiento de litio, minimizar las coextracciones de impurezas, minimizar la precipitación de sólidos manteniendo un compromiso con el medio ambiente y la salud de las personas.

A partir de los distintos métodos planteados de extracción de litio y en conjunto con los intereses de SQM, la principal prueba a proponer corresponde a la utilización de alúmina hidratada ya que puede aplicarse directamente a una salmuera obtenida desde el salar de Atacama y/o a cualquier salmuera de procesos. Los beneficios que presenta corresponden a una posible mejora del rendimiento de litio ya que evita la precipitación de carnalita de litio; genera un aumento en la recuperación global de agua realizando una evaporación solar que permita precipitar sólo los compuestos de interés económico y devolver el resto de la solución al salar; por último, disminuir los volúmenes de precipitados de impurezas.

Adicionalmente se propone la prueba de extracción por solventes de litio utilizando cloruro férrico y TBP debido al alto poder de selectividad del litio por sobre el magnesio. Esta alternativa presenta oportunidades de mejora al efectuarse previamente a la precipitación de hidróxido de magnesio ya que permite prescindir de la etapa de filtración del compuesto y posiblemente aumentar la eficiencia del proceso.

6.1 Recomendaciones

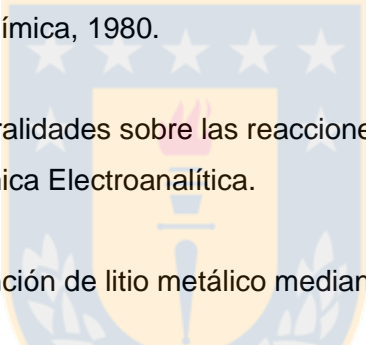
Se recomienda efectuar las pruebas en los laboratorios de SQM bajo una composición de salmuera similar a las analizadas en cada experimento permitiendo corroborar o descartar los resultados planteados. Se recomienda efectuar un análisis económico del experimento que obtenga los mejores resultados en comparativa con las etapas que efectúa actualmente SQM.

Por último, se recomienda investigar alternativas de extracción de litio basados en membranas iónicas y electrólisis directa de salmuera. También se recomienda el estudio de extracción directa de potasio desde la salmuera del salar.

CAPÍTULO VII. Bibliografía

1. Wilkomirsky, I. (2018). Extracción y refinación de metales no ferrosos. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.
2. Ruiz, M. C. (2018). Tecnología de purificación de soluciones, Extracción por solventes. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.
3. Rane, M. V., Sadanandam, R., Bhattacharya, K. (2006). Use of mixed-metals isotherm and log-log McCabe Thiele's diagram in solvent extraction.
4. Zhang, L., Li, L., Shi, D., Peng, X., Song, F., Nie, F., Han, W. (2017). Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with β -diketone. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science.
5. Li, J., Zhang, L., Li, L., Shi, D., Peng, X., Nie, F. (2017). Selective extraction of lithium from alkaline brine using HBTA-TOPO synergistic extraction system. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, China.
6. Housecroft, C., E., Sharpe, A., G. (2006). Química Inorgánica 2da edición, Ed. Pearson.
7. 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.
8. Zhou, Z., Xiang, W., Liang, S., Qin, W., Fei, W. (2017). Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/ FeCl_3 in methyl isobutyl ketone. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, China.
9. Sun, X., Q., Luo, H., M., Dai, S. (2012). Ionic liquids-based extraction: a promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle.
10. Mudring, A., V., Tang, S., F. (2010). Ionic liquids for lanthanide and actinide chemistry.

11. Rodríguez, I. (2017). Líquidos Iónicos, propiedades, síntesis y aplicaciones. Universidad Nacional de Educación a Distancia.
12. Shi, C., Jia, Y., Zhang, C., Liu, H., Jing, Y. (2014). Extraction of lithium from salt lake brine using room temperature ionic liquid in tributyl phosphate.
13. Álvarez, M., Carrasco, F. (2016). Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos. Universidad Internacional de Andalucía.
14. Baumanm, W., Burba, J. (1997). Recovery of lithium values from brines. US Patent 5,599,516.
15. Burba, J., Baumanm, W. (2001). Composition for the recovery of lithium values from brine and process of making/using said composition. US Patent 6,280,693.
16. Cheng, C., H., Switzer, J., R., Nieman, J. (2017). Processes for recovering lithium values from lithium-containing brines.
17. Reed, C., J. (2017). Extraction of lithium from brine. International Publication Number: WO 2017/020090 A1.
18. Awano, S., Saiki, A., Tamura, Y., Abe, M. (2003). Ion Exchange.
19. Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K., Sonoda, A. (2014). Lithium recovery from salt lake brine by H_2TiO_3 .
20. Buckley, D., Genders, J., Atherton, D. (2011). Method of making high purity lithium hidroxide and hydrochloric acid. Pub. No.: US 2011/0044882 A1.
21. Zhou, Z. Y., Qin, W., Fei, W. Y., (2011). Extraction equilibria of lithium with tributyl phosphate in three diluyents.
22. Garcés, I. (2000). La industria del litio en Chile. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antofagasta.

23. Romano, F., Balderrama, F. (2013). Extracción solvente de boro a partir de salmueras evaporadas del salar de Uyuni con 2-etil-1-hexanol y 2-etil-1,3-hexanodiol. Universidad Técnica de Oruro.
 24. Sigma-Aldrich. (2018). Ficha de datos de seguridad de reactivos. Reglamento (CE) No.1907/2006.
 25. Boryta, D., Kullberg, T., Thurston, A. (2010). Production of lithium compounds directly from lithium containing brines.
 26. Posadas, D. (1980). Pilas galvánicas y estructura de la interfase metal-disolución, Introducción a la Electroquímica, 1980.
 27. Sánchez, P. (1981). Generalidades sobre las reacciones electroquímicas y sobre las curvas intensidad-potencial, Química Electroanalítica.
 28. Aránguiz, A. (2018). Obtención de litio metálico mediante electrólisis de sales fundidas u otros medios.
- 

CAPÍTULO VIII. Anexos

8.1 Anexo 1

Nanofiltración

Después de la etapa de desorción utilizando alúmina hidratada es requerido eliminar las impurezas restantes de la solución. Como es conocido el proceso actual después de concentrar el litio de la salmuera mediante evaporación solar emplea etapas de extracción por solventes de boro, seguido por etapas de precipitación de calcio y magnesio. En este estudio se presenta una alternativa de nanofiltración que permite eliminar componentes metálicos divalentes de la solución proveniente de desorción. Este método es preferible ambientalmente ya que no genera residuos sólidos y no requiere materias primas adicionales en comparación con el proceso convencional de obtención de productos de litio.

En referencia a la figura 13 el flujo entrante a nanofiltración corresponde a la solución de cloruro de litio proveniente de desorción. En esta etapa se elimina más del 85% del calcio y magnesio contenidos en la solución rica en litio, para ello la corriente de salmuera entra en contacto con un lado de la membrana del equipo de filtración bajo una presión entre 100-500 psig. La aplicación de presión a la salmuera permite que agua e iones monovalentes tales como litio y sodio atraviesen la membrana y se produzca una corriente de permeado purificado ya que las impurezas divalentes no penetran fácilmente la membrana.

El rango de operación de temperaturas del proceso es amplio, preferiblemente suele utilizarse entre 50-90°C bajo un extenso rango de presiones y flujos dependiendo de las recuperaciones deseadas. La configuración de los equipos de filtración puede ser en serie o paralelas mientras se mantiene un flujo constante a través de la membrana de cada uno de ellos, esto último puede lograrse recirculando una porción de agua producida en la etapa de osmosis inversa (Cheng, C., H., *et. al.*, 2017).

La tabla 8.1 presenta un resultado típico del proceso de nanofiltración en el cual se observa la disminución de concentración de calcio y magnesio con respecto a las concentraciones de litio. En la solución de entrada la razón Li/Mg es 8.47 y aumenta aproximadamente 5.6 veces en la solución permeada, lo mismo ocurre para el calcio. Se observa que la razón Li/Na se mantiene

aproximadamente constante debido a la permeabilidad de la membrana al paso de estos elementos.

Tabla 8.1. Concentraciones típicas de elementos en etapa de nanofiltración (Cheng, C., H., *et. al.*, 2017).

Elemento	Solución entrada (ppm)	Solución permeada (ppm)
Li	2286	1850
Na	3424	2889
Ca	239	39
Mg	270	39
B	28	30

La solución permeada resultante de nanofiltración se lleva a osmosis inversa y/o directa dependiendo del caso. Si la solución de cloruro de litio permeada contiene una concentración menor al 5% esta se somete a osmosis inversa para aumentar el contenido de cloruro de litio a dicho valor determinado por la presión osmótica máxima del sistema, obteniendo agua para su recirculación a nanofiltración o desorción. En caso contrario se puede tratar la solución permeada de nanofiltración directamente a través de una etapa de osmosis directa.

Osmosis Inversa

Esta tecnología utiliza presión aplicada a la solución de cloruro de litio proveniente de nanofiltración y puede contener entre 1000-5000 ppm de LiCl. La membrana en esta etapa sólo conduce agua, produciendo una solución más concentrada de cloruro de litio y una corriente de agua a recirculación. La presión aplicada a la solución debe ser mayor que la presión osmótica determinada por la concentración de LiCl para que el agua logre difundir a través de la membrana semipermeable. En este proceso se obtiene una solución de cloruro de litio preconcentrada que se somete a un proceso de osmosis directa.

De la tabla 8.2 se observa que todos los elementos se concentran debido a la eliminación de agua de la solución entrante.

Tabla 8.2. Concentraciones de compuestos en etapa de osmosis inversa (Cheng, C., H., *et. al.*, 2017).

Sal	Solución entrante (%)	Solución preconcentrada (%)
LiCl	1.40	3.00
NaCl	0.80	1.71
CaCl ₂	0.07	0.15
MgCl ₂	0.10	0.25

Osmosis Directa

En esta etapa la solución preconcentrada proveniente de osmosis inversa que contiene una presión osmótica entre 325-1000 psig, se somete a un sistema de membranas en donde la concentración de cloruro de litio aumenta a 10-12%, para ello se requiere la utilización de una salmuera natural o industrial.

La solución en proceso de concentración se mantiene en contacto directo con un lado de la membrana semipermeable mientras una solución de extracción se mantiene en contacto directo por el otro lado de la membrana. Esta última solución tiene altos contenidos de sales disueltas y por ende, una presión osmótica entre 1500-3000 psig. Debido a las diferencias de presiones osmóticas la concentración de sal de litio de la solución en tratamiento se incrementa debido al flujo de agua desde dicha solución a través de la membrana y hacia la solución de extracción.

Este proceso no requiere uso de presión externa y puede operar en rangos de temperaturas entre 20-80°C. La diferencia de presiones osmóticas es suficiente para expulsar agua de la solución de litio a una velocidad viable y eficiente, concentrándola y diluyendo la solución de extracción. El equilibrio se alcanza cuando las presiones osmóticas de estas dos soluciones son equivalentes, sin embargo, se puede evitar el equilibrio haciendo que la solución de extracción de salmuera sea un flujo continuo, lo que permite un flujo de agua constante a través de la membrana. Dado que existen salmueras subterráneas con altos niveles de sales en su composición, la operación resulta efectiva (Cheng, C., H., *et. al.*, 2017).

Eliminación de impurezas residuales

Las impurezas divalentes residuales que permanecen en la solución purificada de cloruro de litio se pueden eliminar mediante métodos conocidos de precipitación química y/o resinas de intercambio iónico. La solución obtenida de osmosis directa puede tratarse para eliminar el calcio y magnesio restante mediante la precipitación química convencional con bases tales como carbonato de sodio y/o hidróxido de sodio.

La separación de los sólidos formados a partir de la solución de cloruro de litio puede realizarse por métodos conocidos del proceso actual, tales como filtros, centrifugas o decantadores. La solución resultante de cloruro de litio posee típicamente menos de 5 ppm de Ca y Mg.

En caso de requerir una solución de cloruro de litio con contenidos de calcio y magnesio menores, existen métodos de intercambio iónico que reducen impurezas divalentes residuales a menos de 1 ppm pasando la solución a través de un lecho en columnas que contiene una resina de intercambio iónico, por ejemplo, Amberlite® IRC 747 y 748, fabricadas por Rohm and Hass. Si está presente boro puede eliminarse mediante resinas de intercambio iónico selectivas de boro. Las resinas adecuadas comercialmente disponibles para la eliminación de boro incluyen, por ejemplo, resina Amberlite® IRA 743, fabricada por Rohm and Hass, y resinas Diaion® CRB03 y CRB05, fabricadas por Mitsubishi Chemical Corporation. La solución de cloruro de litio resultante es adecuada para el procesamiento posterior de sales de litio de alta pureza, tales como hidróxido de litio y carbonato de litio (Cheng, C., H., *et. al.*, 2017).

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Hoja Resumen Memoria de Título

Título: Alternativas de extracción de litio para salmueras de SQM salar	
Nombre Memorista: Gabriel Enrique Gutiérrez Parra	
Modalidad	Profesor Patrocinante Prof. Fernando Parada L.
Concepto	
Calificación	
Fecha	
Prof. ^a Eugenia Araneda H.	
Ingenieros Supervisores: José Ocares R. – Braulio Morales B.	
Institución: Sociedad Química y Minera de Chile	
Comisión (Nombre y Firma)	
Prof. Froilán Vergara G.	Prof. Igor Wilkomirsky F.
Resumen	
<p>En este estudio se presentan alternativas para el procesamiento de salmueras de litio extraídas desde el salar de Atacama por la compañía SQM. El proceso actual efectuado por la compañía presenta oportunidades de mejoras en torno al rendimiento de litio, recuperación de agua y disminución de volúmenes de precipitación de impurezas. A partir de la investigación realizada se seleccionaron cinco alternativas para su análisis. Se consideraron tres alternativas de extracción por solventes, dos alternativas de adsorción y una última de electrólisis. Las alternativas de extracción por solventes se obtuvieron para distintas composiciones de salmuera y podría aplicarse en distintas etapas del proceso actual de SQM. La primera alternativa consta de extracción de litio desde una salmuera con alto contenido de sodio utilizando como extractantes HBTA y TOPO, las siguientes dos alternativas se estudian a partir de una salmuera con alto contenido de magnesio, en una se utiliza TBP y cloruro férrico mientras que en la otra se utiliza TBP, perclorato de sodio y un líquido iónico (IL). Las siguientes dos alternativas se refieren al estudio de dos tipos de adsorbentes de litio empleados con salmueras de composiciones similares a las del salar de Atacama, lo que permitiría preliminarmente disminuir la tasa de evaporación solar, aumentar el rendimiento de litio y disminuir el volumen de precipitados distintos del carbonato de litio. El primer adsorbente corresponde a alúmina hidratada mientras que el segundo reactivo es un dióxido de titanio hidratado. Por último, se presenta una alternativa de obtención de hidróxido de litio a través de una etapa de electrólisis de salmuera purificada que evita depender de la producción de carbonato de litio y todas las etapas asociadas a ello.</p> <p>A partir de las alternativas planteadas se realiza un análisis comparativo de los distintos métodos de extracción de litio y se propone realizar las pruebas que presentan resultados más promisorios en referencia a las necesidades de SQM. Las alternativas seleccionadas corresponden al método de adsorción de litio utilizando alúmina hidratada a partir de una salmuera extraída directamente desde el salar de Atacama o en salmueras de procesos posteriores, y se selecciona además, la alternativa de extracción por solventes utilizando cloruro férrico y TBP debido al alto poder de selectividad de litio por sobre magnesio. Se realiza la proposición de las pruebas experimentales para llevarlas a cabo en instalaciones de SQM y evaluar sus resultados.</p>	