

“Extracción de litio en Sudamérica: actualidad y futuro: ARGENTINA”

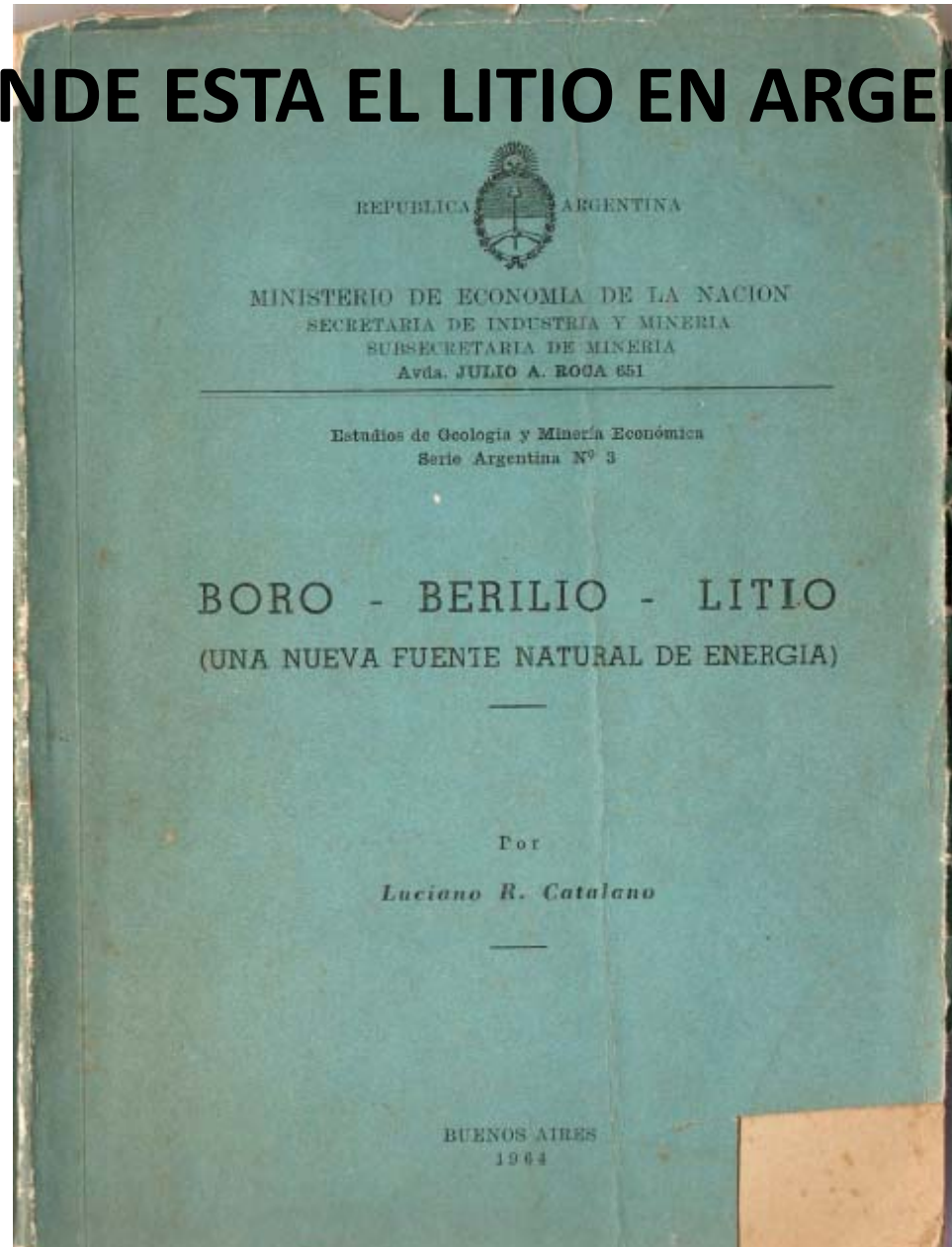
Situación Actual, Perspectivas, Limitaciones y Oportunidades

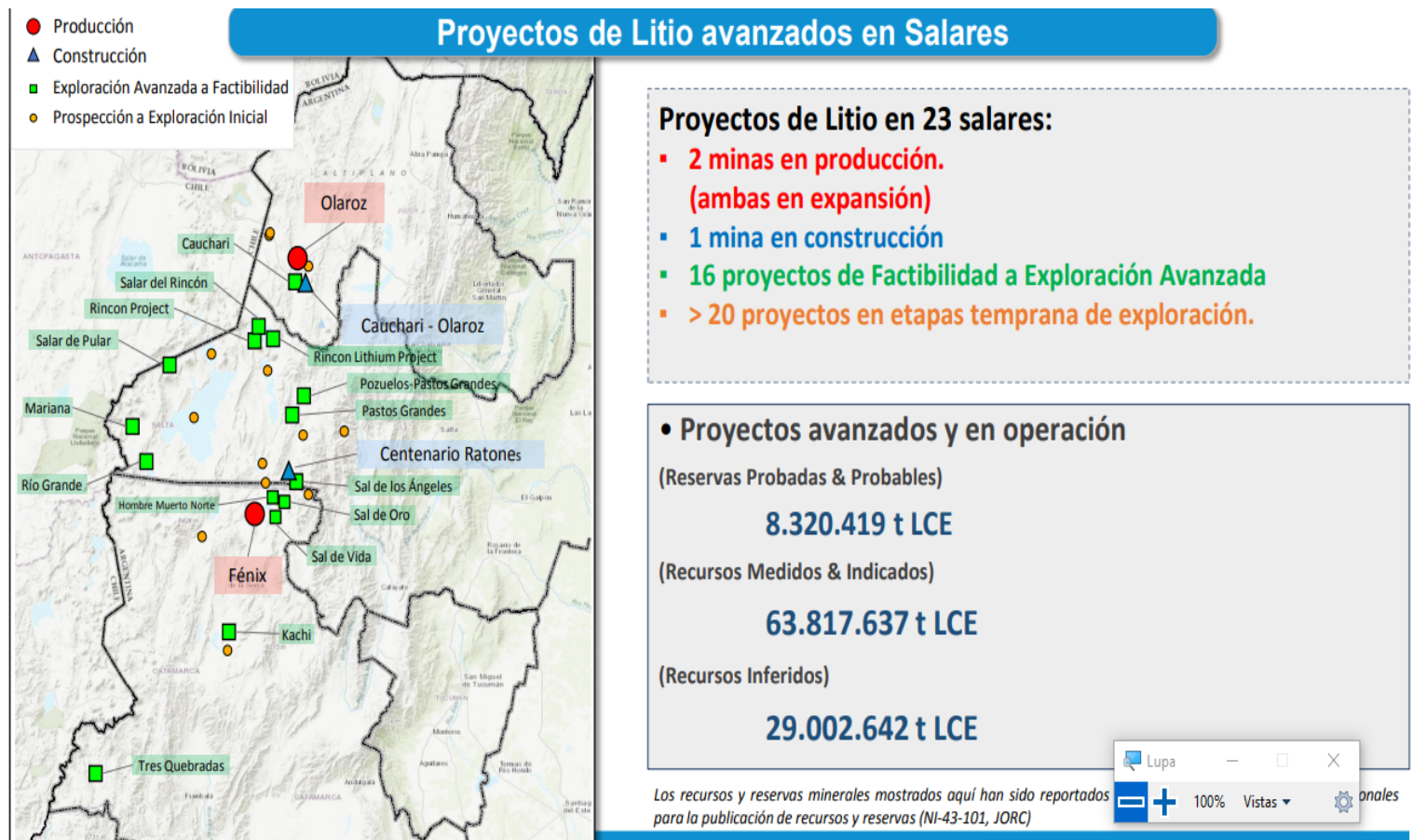
Las leyes de la Química vs. las Leyes del Mercado

Ernesto Julio Calvo

*INQUIMAE-CONICET. Facultad De Ciencias Exactas Y
Naturales. Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires,
Argentina*

¿DONDE ESTA EL LITIO EN ARGENTINA?

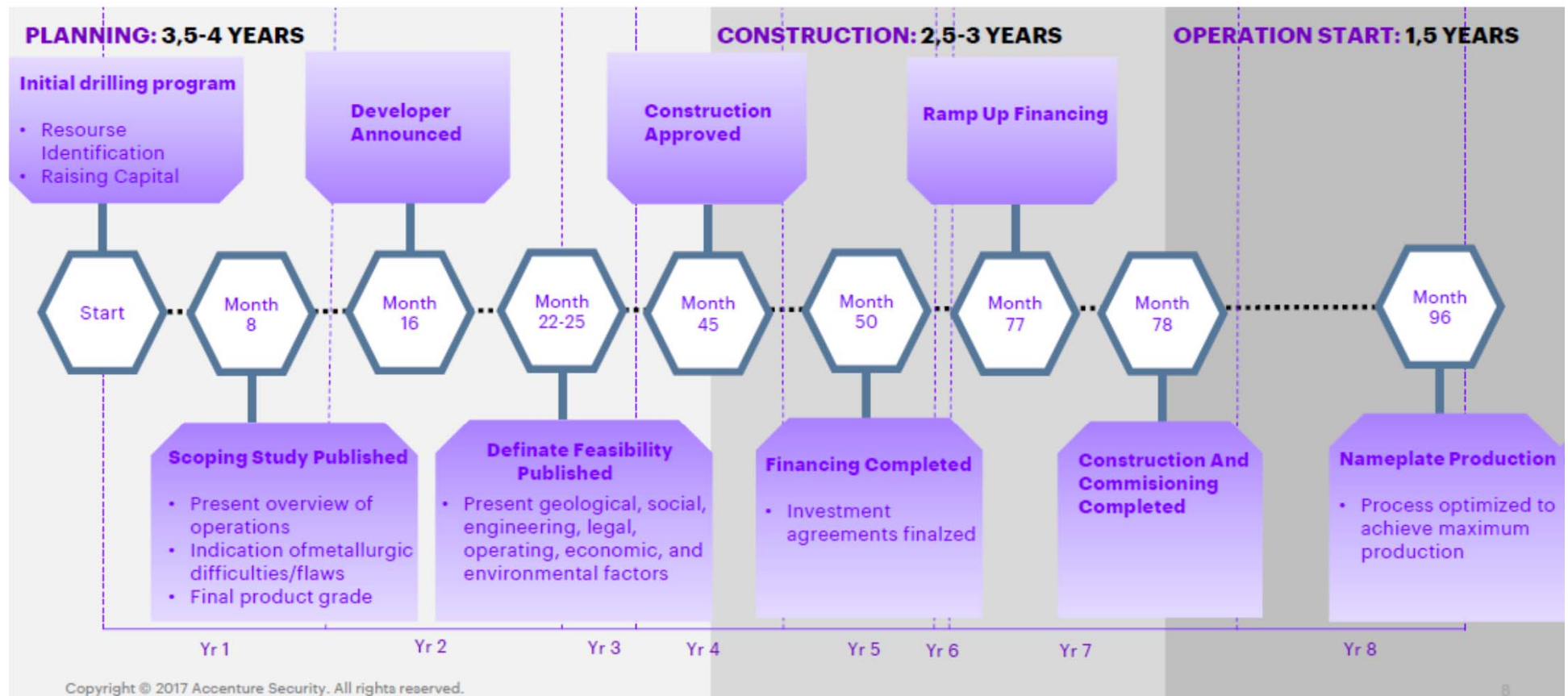




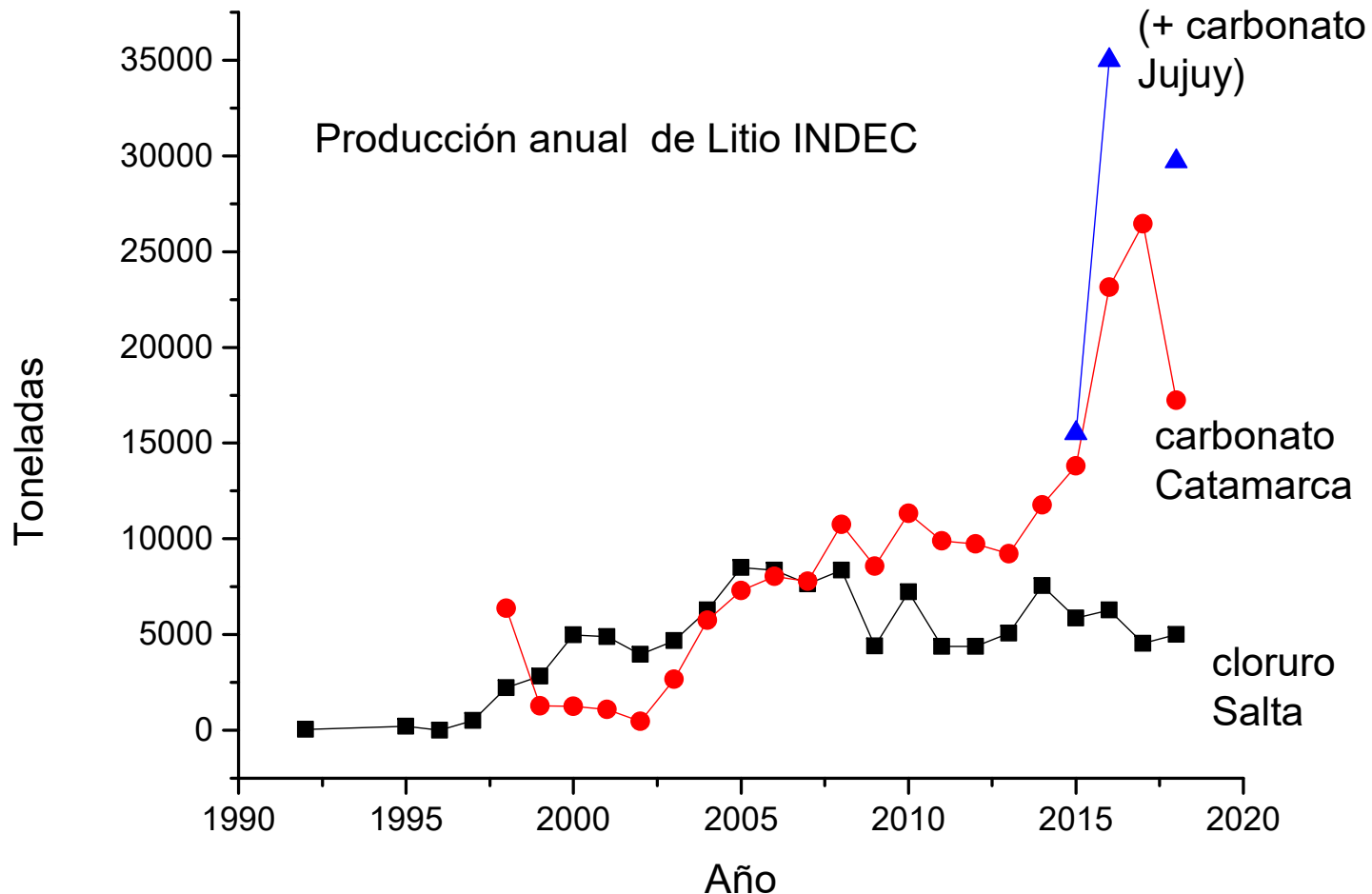
Sólo 2 empresas producen y exportan carbonato de litio (Livent y Sales de Jujuy. Orocobre-Toyota) y clouro de Litio (Livent). **¿Porqué no avanzan los otros proyectos mas rápido?**

La prospección y explotación de un salar lleva al menos 7 años

LEADS TIME TO PRODUCTION FOR **BRINE EXTRACTION ARE UP TO A DECADE, WITH A PLANNING STAGE OF UP TO 4 YEARS**



EXPORTACION DE LITIO SEGÚN INDEC



Valor de exportación
4-6 \$us / kg

Valor exportado
(millones \$us)

2010	71,0
2011	54,8
2012	58,4
2013	40,7
2014	82,8
2015	90,3
2016	191,9
2017	224,9
2018	100,6

Máxima regalía sobre valor de salmuera 3,68 millones de dólares en 2017

PROYECCIONES

HARDROCK VS BRINE: PRODUCTION COSTS ARE LOWER FOR BRINE EXTRACTION THAN FOR HARDROCK MINING

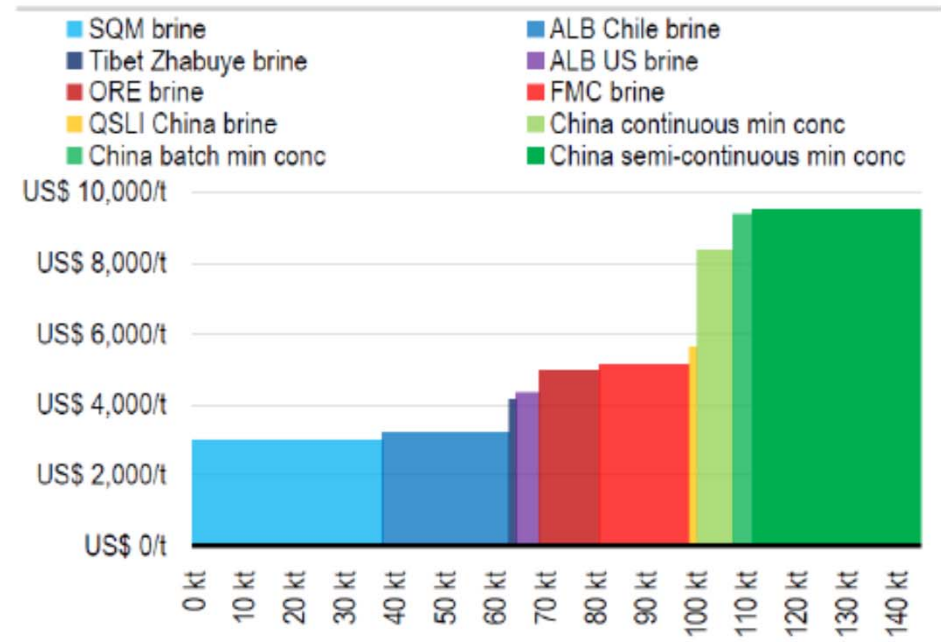
PRODUCTION COSTS

Extraction of Lithium from brine has typically lower costs than hardrock Lithium mining. The cheapest brine Lithium extraction sites produce at ca. \$3,000 per tonne, while mining sites in China operate at up to \$9,000 per tonne.

The higher costs of hardrock mining result from technical complexity (depending on geology) and because production requires more energy for heating and dissolving production steps.

Reagents are a substantial part of total costs in both Brine extraction and hardrock mining (54% of total costs and 43% of costs respectively). These are needed to produce end products like Lithium Carbonate and Lithium Hydroxide.

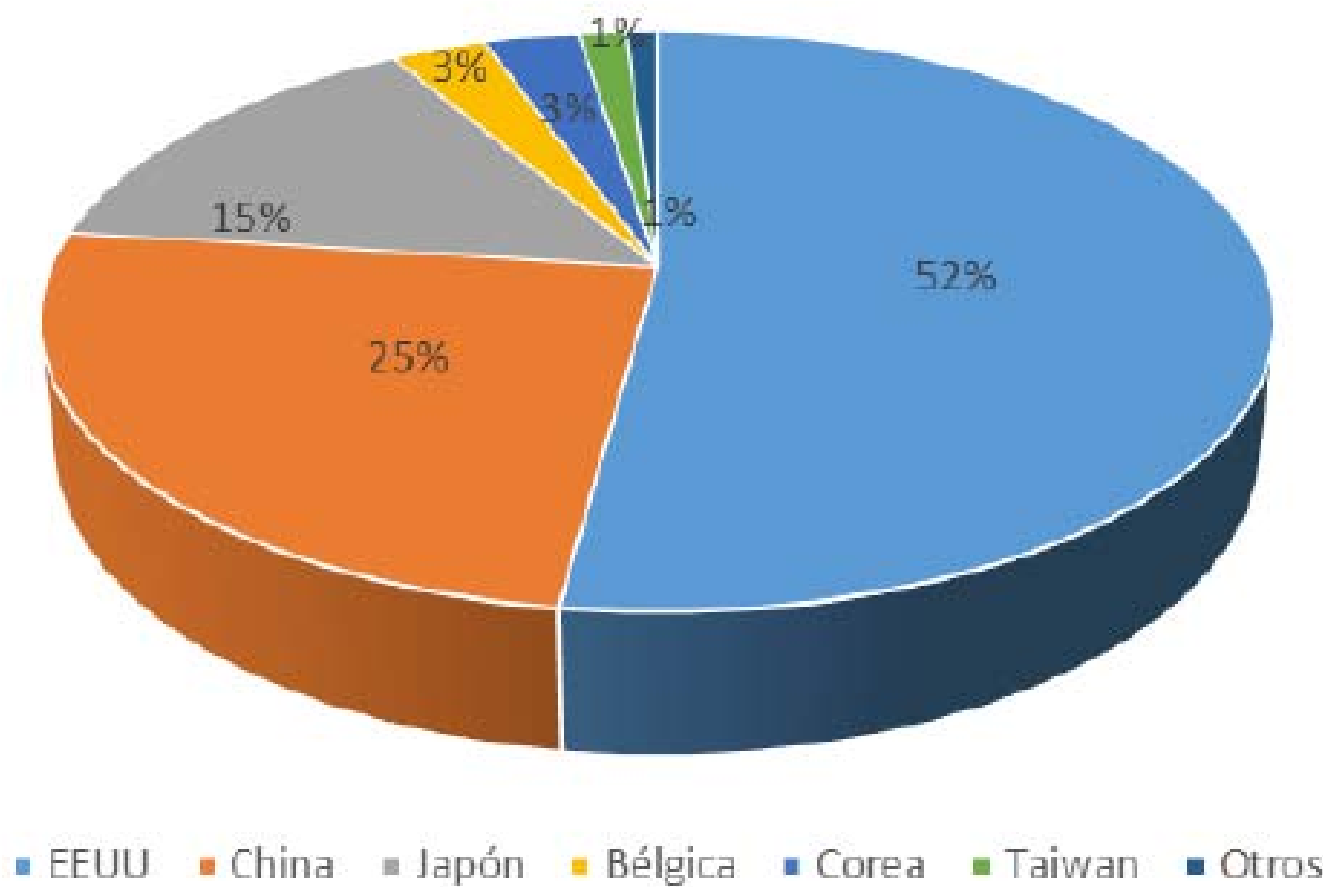
LITHIUM PRODUCTION COSTS BY SOURCE



Source: Roskill, UBS NB: Brines are 2015 costs, mineral concentrate plants in China using 2017 spodumene contract prices.

Premio Bright Minds Challenge

DESTINO DE LAS EXPORTACIONES DE LITIO ARGENTINAS



PROCESO ACTUAL DE EVAPORACIÓN

Natural Brine from Olaroz, Jujuy, Argentina.

Li: 1,3 g/L

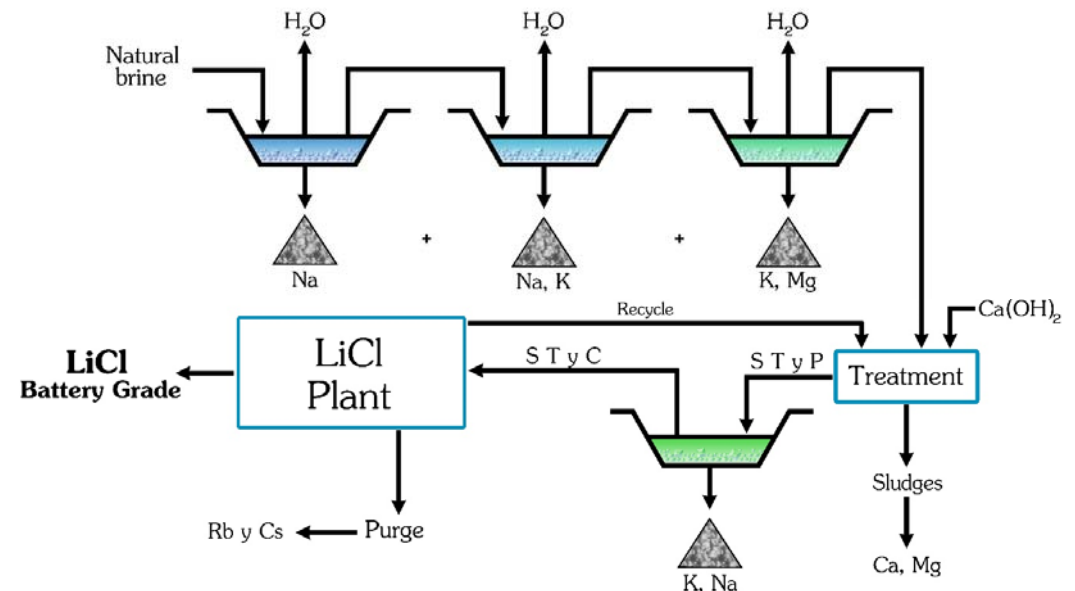
Na: 62,6 g/L

Ca: 3,6 g/L

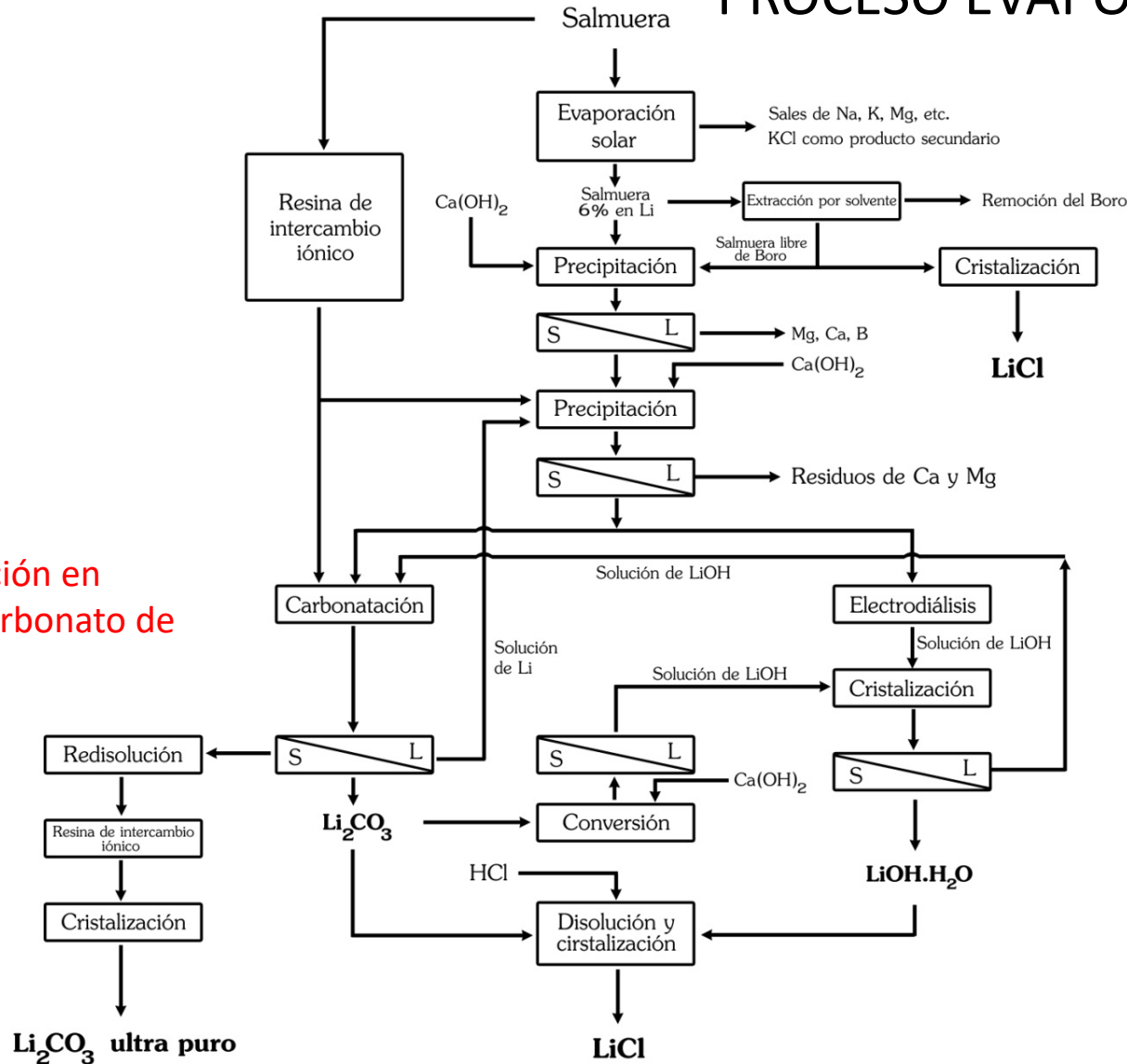
Mg: 3,3 g/L

Las salmueras son sistemas químicos muy complejos

	Atacama	Uyuni	Hombre Muerto	Cauchari	Olaroz	Rincón
Na	7,60	8,75	9,79	9,55	9,46	9,46
K	1,85	2,72	0,617	0,47	0,656	0,66
Li	0,150	0,035	0,062	0,082	0,033	0,033
Mg	0,98	0,65	0,085	0,131	0,323	0,303
Ca	0,031	0,046	0,053	0,034	0,059	0,059
Cl	16,04	15,69	15,80	14,86	18,06	16,06
SO ₄	1,65	0,85	0,853	1,62	1,015	1,015
B	0,064	0,020	0,035	0,076	0,040	0,040
K/Li	12,33	20,57	9,95	9,04	20,12	1,220
Na/Li	50,6	250	158	116	286	286
Mg/Li	6,53	18,6	1,37	2,52	9,78	9,29



PROCESO EVAPORITICO



Evaporación, recristalización fraccionada

Extracción con solvente de Boro

Calado o carbonatación frío
Remoción Mg y Ca

Precipitación de fosfato de lito

Electrodiálisis, Hidróxido de litio

Carbonatación en caliente, carbonato de litio

Lavado en caliente

Método Actual de Extracción

“Lime Soda” proceso de extracción a partir de salmueras continentales.

Muy lento (8-12 meses de evaporación)

Se agregan sustancias químicas (cal, soda solvay)

Genera desechos(CaSO_4 , NaCl , $\text{Mg}(\text{OH})_2$)

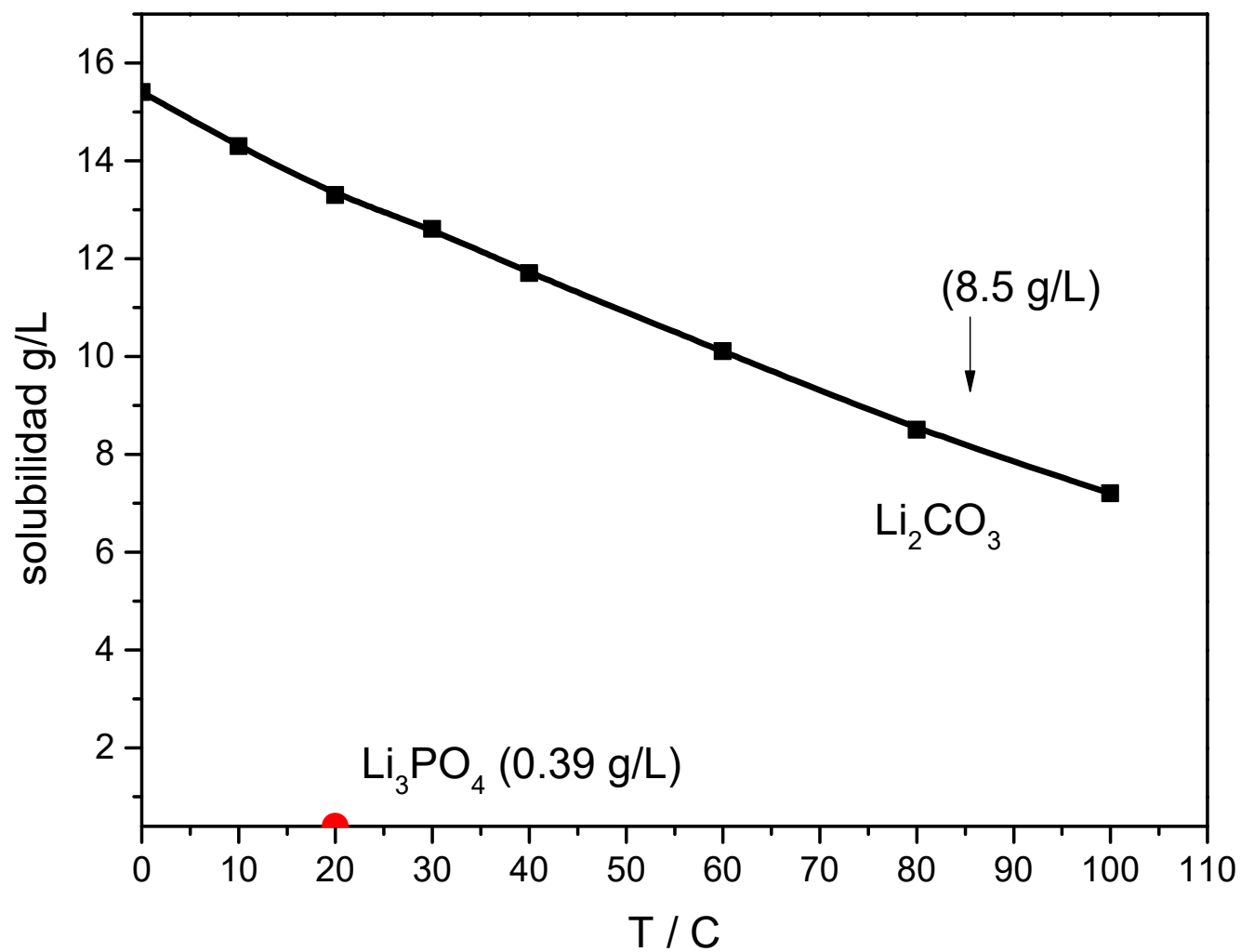
Pérdida de Agua (millones of galones por tonelada de LCE)

Baja Eficiencia de extracción (30-50%) por oclusión y solubilidad del Li_2CO_3

En Chile evaporación en altura y procesamiento a nivel del mar. En Argentina ambos procesos en altura, pero comienzan a plantearse proyectos de procesamiento a baja altura.

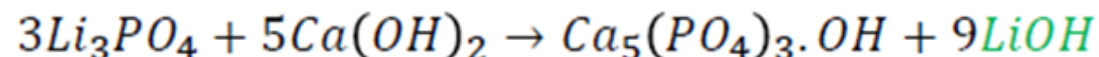


SOLUBILIDAD DE CARBONATO Y FOSFATO DE LITIO

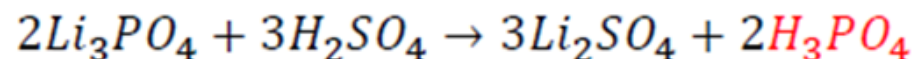
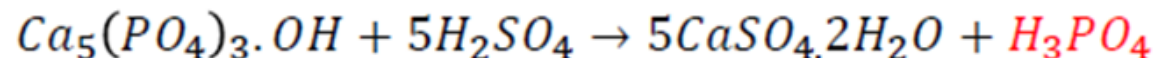


LITIO MAS QUE MINERIA ES INDUSTRIA QUIMICA

UPSTREAM: evaporación, precipitación de calcio y magnesio, eliminación de boro y tratamiento con ácido fosfórico para formar Li_3PO_4

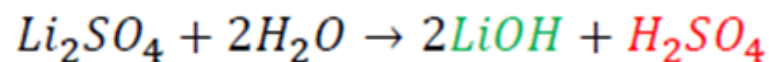


DOWNSTREAM:

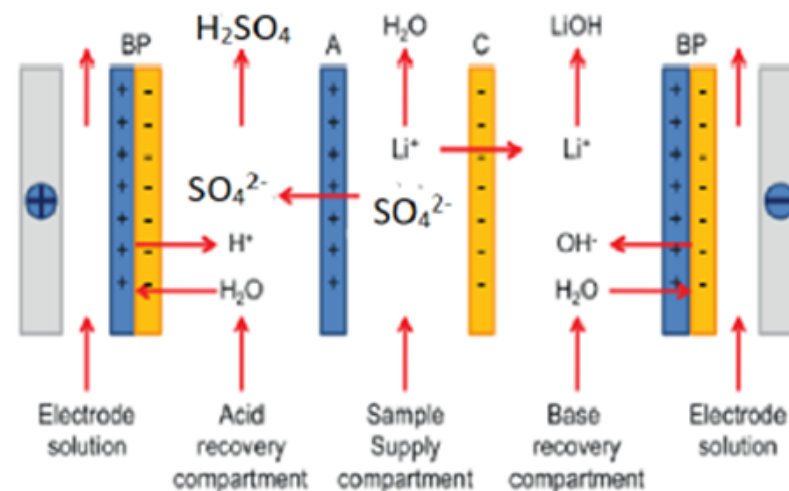


Economía circular con reciclado de ácido fosfórico y sulfúrico

ELECTRODIALISIS BIPOLAR PARA PRODUCIR HIDROXIDO DE LITIO



NO GENERA RESIDUOS



PRODUCCION DE LiOH.H₂O

SQM (Chile) 8.000 Ton/y LiOH

58.000 Ton/y Li₂CO₃

Albemarle (Chile) 48.000 Ton/y Li₂CO₃

1 Ton Li₂CO₃

10.000 \$us

$2LiCl + Na_2CO_3 \rightarrow Li_2CO_3 + 2NaCl$

1 Ton LiOH

28.000 \$us

$Li_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow LiOH + CaCO_3 \downarrow$

Orocobre-Toyota Tsusho (Nahara, Japon), 2021

10.000 Ton/y battery grade LiOH con carbonato impuro de Jujuy

No se produce LiOH en Argentina

Albemarle (Western Australia)

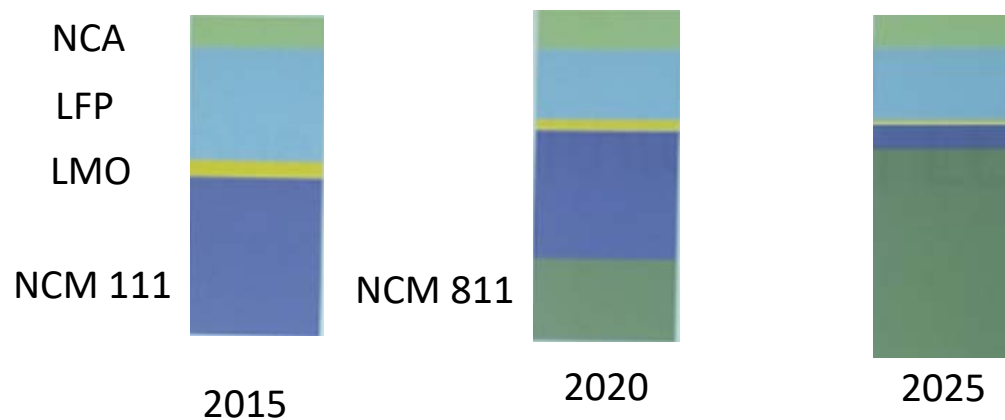
60.000 Ton/y (Roca Spodumeno)

PROYECCION

Cátodos de alta energía

NCM usan LiOH a menos temperatura

La demanda de producción de LiOH igualará al Li₂CO₃ en 2025.



Source BMO capital markets

Proceso actual para obtener $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Antofagasta)

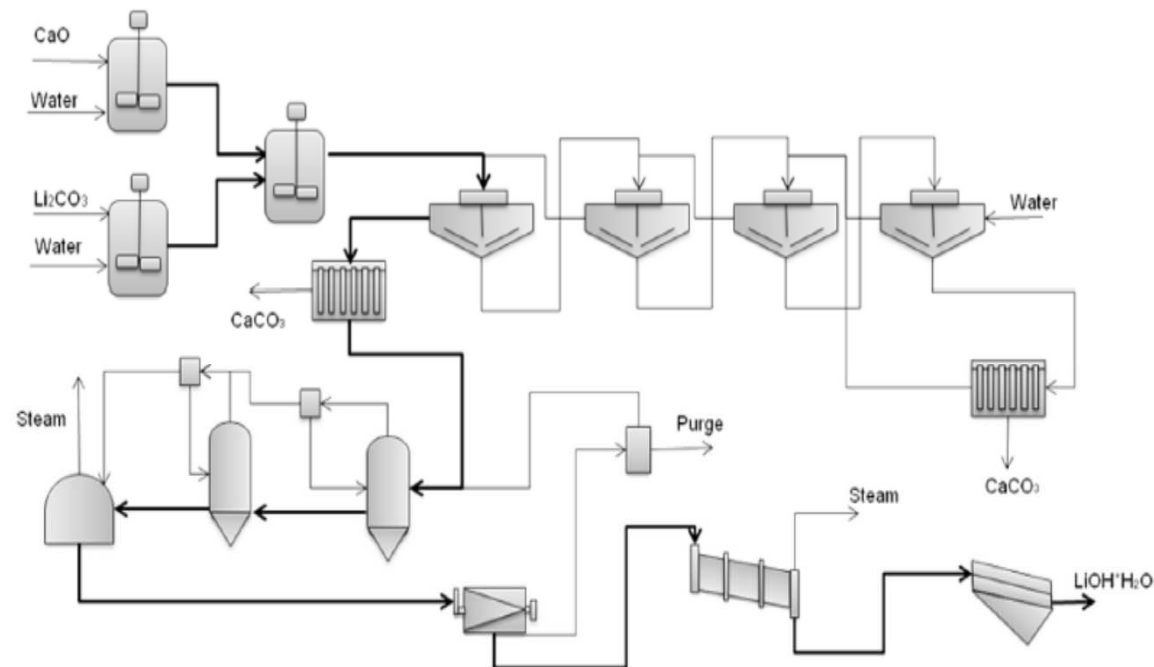
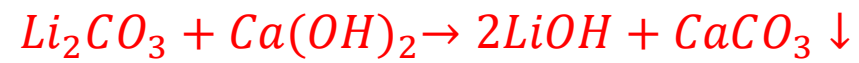
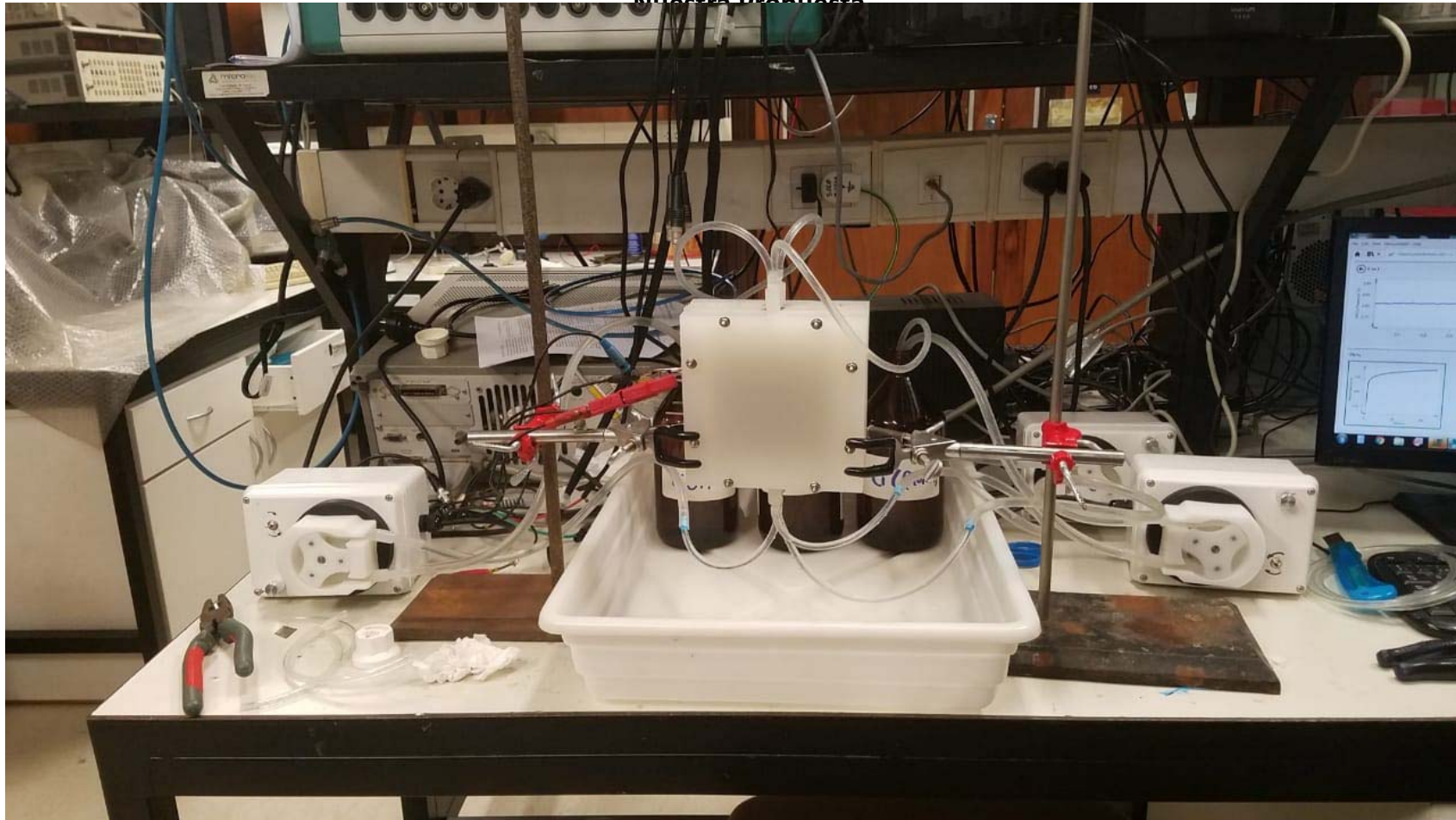


Fig. 1. Scheme of the process for obtaining $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ from Li_2CO_3 [9].

PLANTA PILOTO DE ELECTRODIALISIS DE MESADA

Eficiencia 99% para convertir LiCl en LiOH

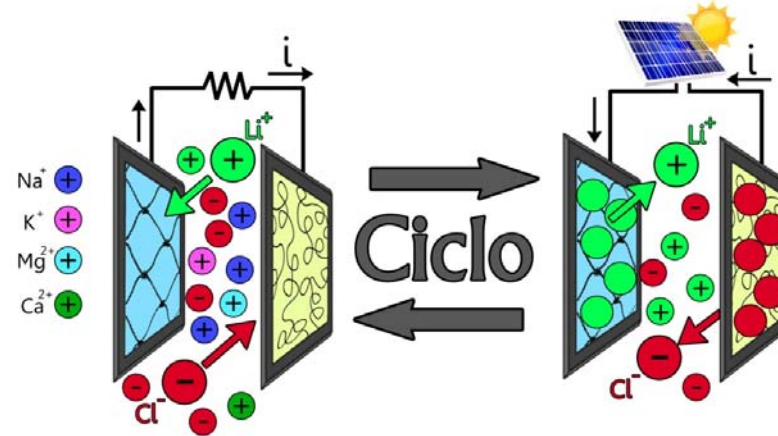
Nuestra Propuesta



METODOS DE EXTRACCION DIRECTA

- 1.Extracción con solventes (Tenova Bateman Technologies, fosfinas-solvente orgánico)
2. Intercambio iónico
- 3.Absorción (Dow, Livent, Eramet, Litas),
LiMnO, Gibbsita
- 4.Nanofiltración selectiva (EnergyX, MOFs)
- 5.Transferencia electroquímica de iones
- 6.Electrodialisis
- 7.Extracción electroquímica

METODO ELECTROQUIMICO PARA LA EXTRACCION SOSTENIBLE DE LITIO A PARTIR DE SALMUERAS



1. Fue probado exitosamente con salmueras de Olaroz-Cauchari, Hombre Muerto, Atacama, Uyuni y Clayton Valley
2. Es rápido (horas no meses) y altamente selectivo a litio (relación Mg/Li)
3. No interfiere magnesio en la extracción de litio
4. No consume agua ni genera residuos
5. Tiene bajo costo energético por usar tecnología de electrodos de inserción en baterías ion-litio
6. Utiliza corriente eléctrica a partir de paneles solares para un región de $> 2600 \text{ kWh/m}^2$)

En 2017 ganó el Premio BRIGT MINDS CHALLENGE en Holanda (DSM, Sungevity, Accenture, etc.)

Se ha probado con éxito en el laboratorio

Se está realizando el escalado computacional para montar una planta piloto industrial

PATENTES CONCEDIDAS A CONICET, de F. Marchini, E.J. Calvo

Argentina, AR092617A1, *METODO Y DISPOSITIVO ELECTROQUIMICO PARA LA RECUPERACION DE LITIO CON BAJO IMPACTO AMBIENTAL A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS*

Bolivia ACIÓN N° 11409 SP 293-2013 *"MÉTODO Y DISPOSITIVO ELECTROQUÍMICO ARA- LA RECUPERACIÓN DE LITIO CON BAJO IMPACTO AMBIENTAL A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS"*

Chile PCT / 2015 – 000568, *METODO ELECTROQUIMICO PARA OBTENER ELECTROLITOS DE BATERIAS ION LITIO A PARTIR DE SALMUERAS NATURALES*

China STIE150102-26/18 , No. 201380046811.9 *"LOW IMPACT LITHIUM RECOVERY FROM AQUEOUS SOLUTIONS"*

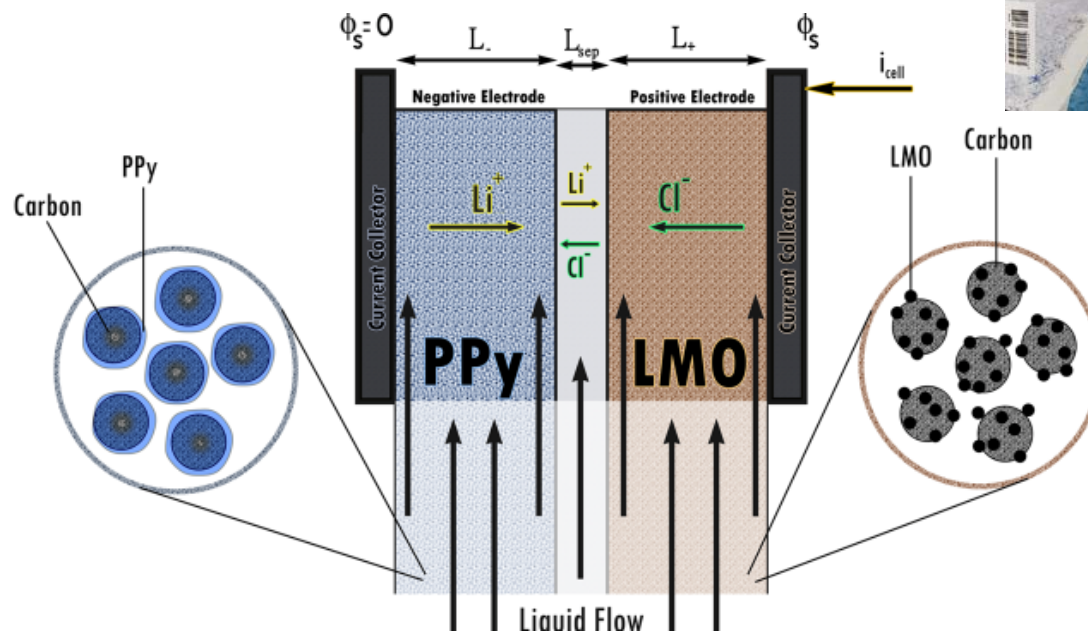
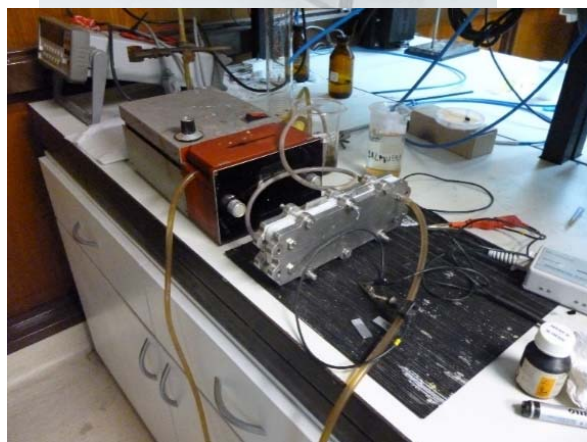


Sustainable Electrochemical Extraction of Lithium From Natural Brine for Renewable Energy Storage

V. C. E. Romero,¹ M. Tagliazucchi,^{1b} V. Flexer,^{1b} and E. J. Calvo^{1b,2,*,z}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy-CIDMEJu (CONICET-Universidad Nacional de Jujuy), Centro de Desarrollo Tecnológico General Savio, Palpalá, Jujuy AR-4612, Argentina

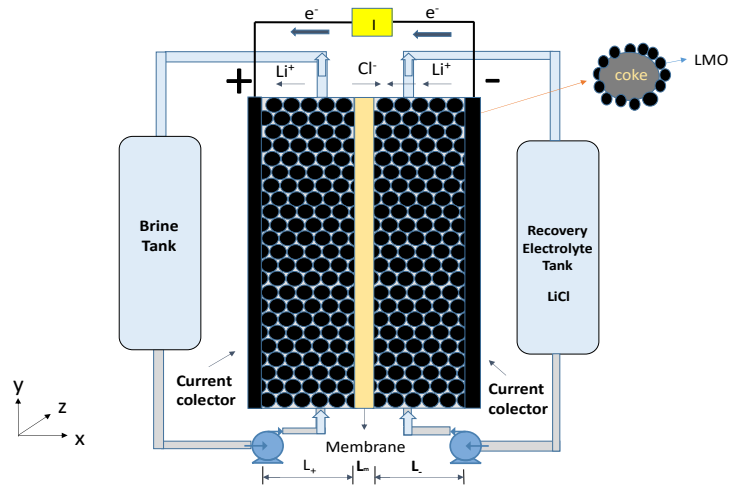
²INQUIMAE (CONICET-Universidad de Buenos Aires), Ciudad Universitaria, AR-1428 Buenos Aires, Argentina



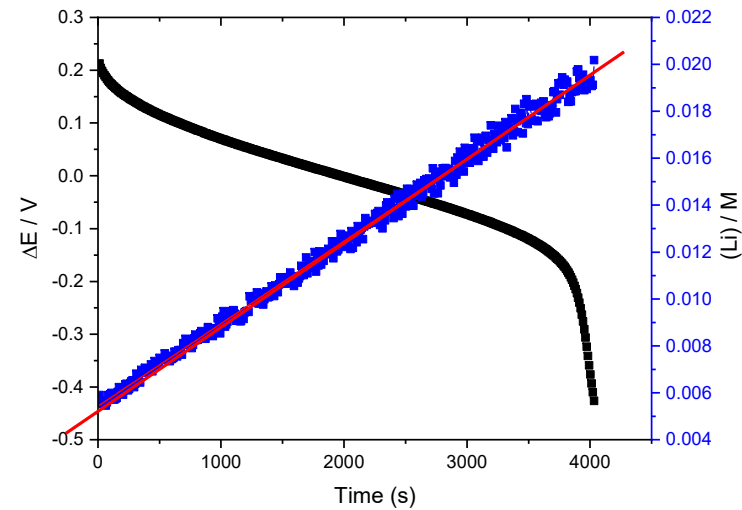
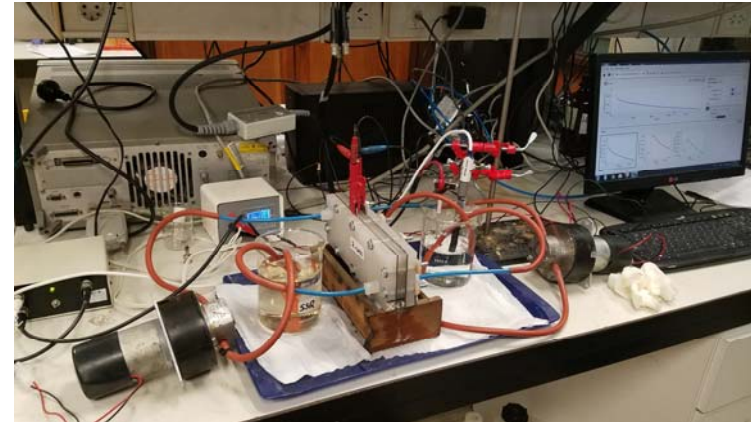
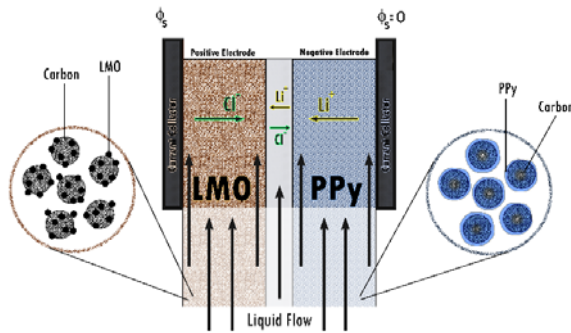
$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LMO) LITHIUM-ION POROUS ELECTRODE
POLYPYRROLE (PPy) CHLORIDE SELECTIVE SUPERCAPACITOR POROUS
ELECTRODE
ELECTROLYTE SEPARATOR



¿Podemos extraer litio en gran escala en forma sostenible? **SOL + SALMUERA NATURAL EN LA PUNA**



Electrochemical Flow Reactor



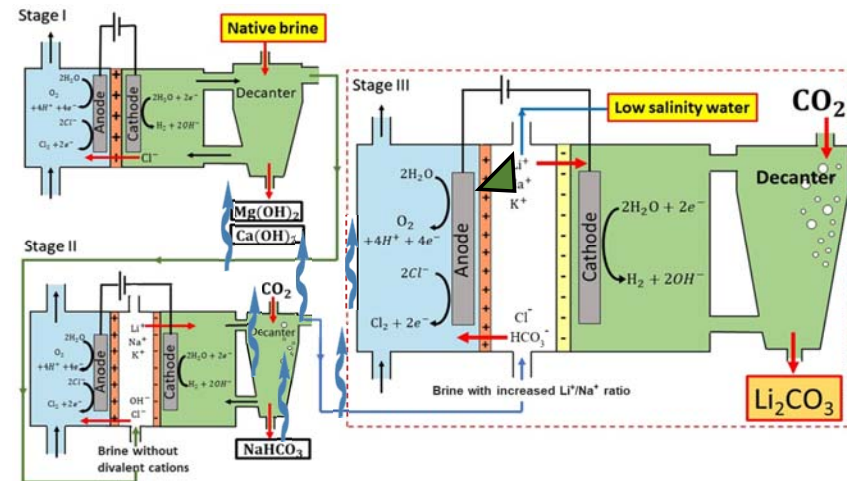
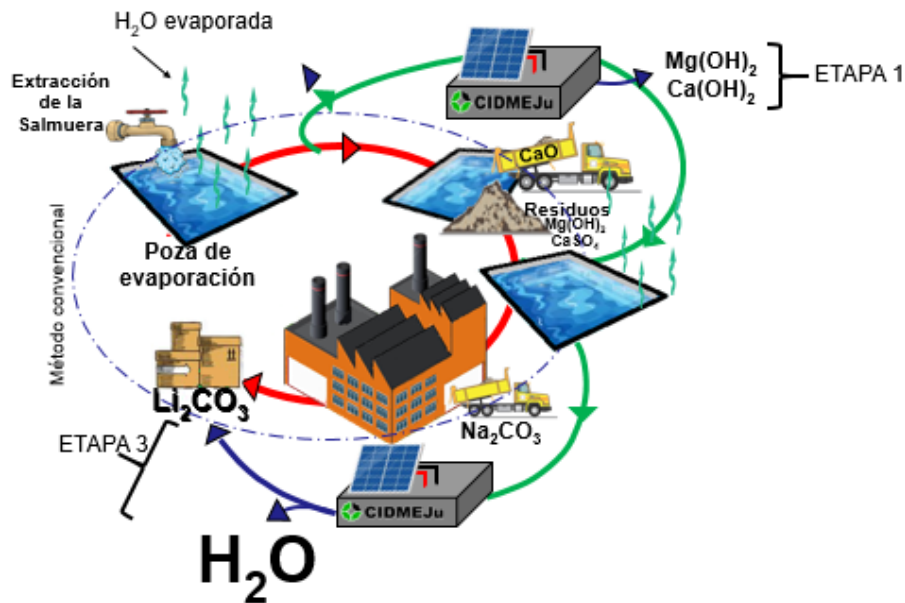
Lithium Extraction from Brine

Eficiencia 99%

CIDMEJu (Centro Interinstitucional de Litio en Jujuy) CONICET-UNJu-Provincia de Jujuy



Directora:
Dra. Victoria Flexer



Etapa 1: remoción total de cationes Mg^{2+} y Ca^{2+} .

Etapa 2: reducción drástica de la concentración relativa Na^+/Li^+ .

Etapa 3: producción de carbonato de litio

CONCLUSIONES

Las leyes del mercado no pueden superar las leyes de la química.

Debe tenerse en cuenta los enormes volúmenes de salmuera involucrados y la baja concentración de Li.

Se requiere desarrollar nuevos métodos robustos para la extracción directa, rápida, y sostenible de lito.

Se necesita conocer la química de litio en salmueras para lograr métodos de extracción de alta eficiencia