

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES TÉRMICAS DE SALES SÓLIDAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE CARBONATO DE LITIO

Pablo R. Dellicompagni¹, Judith Franco¹, Julia Santapaola², Victoria Flexer²

¹ Instituto de Investigaciones en Energía No Convencional (INENCO), 5150 Bolivia Av, Salta 4400, Argentina.
E-mail: pablodellicompagni@gmail.com.

² Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de Jujuy, 10 Ítalo Palanca St., San Salvador de Jujuy, 4600, Argentina.

³ Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy (CIDMEJu),
Juan A. Rojas esq. San Martín, Palpalá, Jujuy 4612, Argentina

Recibido 08/2023; Aceptado 10/2023

RESUMEN.- En este trabajo se determinan las propiedades térmicas de sales residuales de la industria del carbonato de litio. Tales propiedades son la capacidad calorífica, la estabilidad térmica y la morfología de las estructuras, determinadas mediante calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría y microscopía electrónica de barrido, respectivamente. A partir de los resultados, se analiza el potencial de implementación de estas sales residuales en sistemas de almacenamiento de calor, en estado sólido, desde el punto de vista de la energía térmica almacenable dada las grandes cantidades de sales residuales que se encuentran en los yacimientos. Se determinó que las muestras recogidas en yacimiento poseen una capacidad calorífica que oscile entre 0.767J/g°C y 3.143J/g°C en fase sólida. Además, en este trabajo se discuten otros aspectos referidos a la potencial economía circular a desarrollar, considerando el reemplazo de las sales fundidas como almacenamiento térmico por sales residuales en estado sólido, en un rango de operación entre 250°C y 300°C, y a la posible reducción de impactos ambientales gracias a la reutilización de las sales residuales.

Palabras clave: sales residuales, carbonato de litio, almacenamiento térmico, economía circular.

EXPERIMENTAL STUDY OF THERMAL PROPERTIES OF SOLID RESIDUAL SALTS FROM LITHIUM CARBONATE INDUSTRY

ABSTRACT.- In this work, the thermal and physical properties of residual salts from the lithium carbonate industry are determined. These properties include heat capacity, chemical stability, and morphology of the structures, which are determined using differential scanning calorimetry, thermogravimetry, and scanning electron microscopy, respectively. Based on the results, the potential implementation of these residual salts in solid-state heat storage systems is analyzed from the perspective of thermal energy storage capacity, considering the large quantities of residual salts found in the brine deposits. It was found that the samples exhibit a heat capacity ranging from 0.767 J/g°C to 3.143 J/g°C in the solid phase. Additionally, this work discusses other aspects related to the potential development of a circular economy, considering the replacement of molten salts for thermal storage with residual salts in solid-state, operating in a range between 250°C and 300°C, and the possible reduction of environmental impacts through the reuse of residual salts.

Keywords: energy saving, retrofit building, health sector.

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de almacenamiento de energía térmica (TES) han adquirido una relevante importancia de aplicación debido al aumento de la demanda de energía limpia, combinado con otras fuentes de energía basadas en combustibles, lo que conlleva a una mayor diversificación de la matriz eléctrica (Ushak et al., 2014; Koçak et al., 2021). Además, se sabe que la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero es uno de los factores clave para que los niveles de calentamiento global no superen los 1.5°C en comparación con valores preindustriales (IPCC, 2022). Existen dos formas de almacenamiento térmico: almacenamiento de calor sensible y latente (Cabeza et al., 2015). La decisión sobre qué forma usar depende principalmente del punto de fusión

de las sustancias y la cantidad de energía térmica necesaria en los procesos. Los materiales de almacenamiento de calor sensible más importantes utilizados en aplicaciones de energía solar y sus principales propiedades térmicas se resumen en la Tabla 1. En el caso de las sales fundidas, varios autores asumieron que la capacidad calorífica no depende de la temperatura. Sin embargo, Li et al. (2022) descubrieron este comportamiento térmico solo para las sales solares y LiNaKNO₃, en el rango de 227°C a 527°C. En el mismo rango, Hitec® y Hitec XL® presentan decrementos lineales en su capacidad calorífica de aproximadamente -0.004 (J/g°C)/°C, lo cual no parece representar grandes variaciones a primera vista, pero a altas temperaturas esto implica un decremento de la capacidad calorífica del 38% para Hitec® y del 46% para Hitec XL®.

Tabla 1. Principales propiedades térmicas de materiales comúnmente empleados para almacenamiento de calor sensible.

Sustancia	Material	Punto de fusión (°C)	Capacidad Calorífica (J/g°C)	Calor de fusión (J/g)	Autor
Agua	H ₂ O	0	4.184	333.55	Liu et al. (2012) Alva et al. (2017)
Aceite	Accite mineral		1.966		
	Therminol VP-1	12	1.546		
Sales fundidas	NaNO ₃	306	1.655	172	
	KNO ₃	335	0.953	266	
	LiNO ₃	250		370	
	Sal solar NaNO ₃ -KNO ₃ (60%-40%)	221.04	1.495	-	Serrano-López et al. (2013) Fernández et al. (2015) Li et al. (2022) Caraballo et al. (2021)
	Hitec [®] NaNO ₃ -KNO ₃ - NaNO ₂ (7%-53%-40%)	142,24	1.439	-	
Hitec XL [®] NaNO ₃ -KNO ₃ - Ca(NO ₃) ₂ (7%-45%-48%)	130.61	1.272	-		

Se estudiaron otras sustancias no convencionales que funcionan a altas temperaturas para el almacenamiento de calor sensible. Por ejemplo, Koçak et al. (2021) analizaron restos provenientes de la demolición de edificios, recogidos y procesados mediante trituración, tamizado, secado y mezcla para obtener un polvo homogéneo. Se determinó que estos polvos podrían aplicarse en procesos industriales de calor hasta 700°C con una capacidad calorífica de 1.457J/g°C. En la misma línea, Keane et al. (2021) investigaron materiales activados con álcalis basados en residuos, derivados de cenizas volátiles de una planta de energía de carbón, escoria de una refinera de hierro y también de una solución comercial de silicato de sodio. La principal propiedad termo física medida fue el calor específico, obteniendo un valor promedio de 0.71J/g°C.

En cuanto a las sales solares, estas están ampliamente estudiadas, probadas y comercialmente disponibles (Lai et al., 2014; Fernández et al., 2015; Ruan et al., 2022; Bhatnagar et al., 2022; Zhang et al., 2022). La mezcla más común es NaNO₃ y KNO₃, con una relación de masa del 42%-58%, respectivamente. Han et al. (2022) investigaron experimentalmente las propiedades termo físicas en el proceso de fusión de una sal de nitrato eutéctica mediante mediciones en las fases de carga y descarga. Se construyó una unidad que consistía en una serie de tubos rodeados por el material de cambio de fase. El flujo de aire caliente al circular por los tubos produce el intercambio de calor seguido del cambio de fase. Como resultado principal, se determinó que la eficacia del almacenamiento aumentó del 29.7% al 52.8% cuando la temperatura de entrada de aire se redujo de 210 a 190°C.

Dentro de los minerales basados en residuos, se encuentran varios tipos de sales que se obtienen de la industria minera no metálica, como el carbonato de litio (Li₂CO₃). Están disponibles en los sitios de minería, pero aún no tienen ninguna aplicación. Gutiérrez et al. (2017) caracterizaron los hidratos de sales dobles inorgánicas como posibles materiales de almacenamiento de energía térmica. Identificaron que la mayoría de estas sales residuales son astracanita (Na₂SO₄·MgSO₄·4H₂O), carnalita de potasio (KCl·MgCl₂·6H₂O) y carnalita de litio (LiCl·MgCl₂·7H₂O). Las dos primeras demostraron potencial para ser aplicadas como materiales termoquímicos por debajo de los 300 °C. Además, un producto deshidratado obtenido de la astracanita reveló su potencial como material de cambio de fase a altas temperaturas: 550°C - 750°C. Por último, la carnalita de litio presentó baja estabilidad térmica para temperaturas por debajo de los 200°C.

En este trabajo, se analizan las propiedades termo físicas de sales residuales de la industria de carbonato de litio para ser consideradas en el diseño de sistemas de almacenamiento de energía térmica. Se tomaron cuatro muestras de un proceso que actualmente está en funcionamiento dentro del triángulo del litio en América del Sur (Flexer et al., 2018). La composición de las sales residuales es principalmente halita (NaCl; 70-83%), seguida de singenita (K₂Ca(SO₄)₂+H₂O; 4-14%) y yeso (Ca(SO₄)+2H₂O; 2%), encontrándose trazas (<1%) de otros minerales. Los resultados de este trabajo cubren una cierta falta de información sobre estas sales residuales. En cuanto a la caracterización de las muestras, se realizaron diferentes análisis: i) morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), ii) termogravimetría (TG) y ii) ca-



Fig. 1: Esquema de las etapas de evaporación previas al procesamiento fino del carbonato de litio. Las sales residuales se acumulan junto a los estanques de evaporación.

lorimetría diferencial de barrido (DSC). Se obtuvieron resultados prometedores desde el punto de vista de las propiedades térmicas, la estabilidad química y la disponibilidad física de las sales.

1.1. Cadena de proceso del carbonato de litio: una breve descripción

La zona noroeste de América del Sur es una región donde se encuentra el 80% de los recursos de salmuera de litio. Esta área se extiende en Chile, Argentina y Bolivia, y se conoce como el triángulo del litio (Dellicompagni et al., 2021). Otros depósitos más pequeños se pueden encontrar en Estados Unidos y China (Vikström et al., 2013; U.S. Geological Survey, 2022; Garrett, 2004; Kesler et al., 2012). Otra característica importante del triángulo del litio es el recurso solar, que se encuentra en uno de los niveles más altos del mundo: más de 2600 kWh/m² de irradiación global horizontal (SOLARGIS, 2022). En estos lugares, las condiciones climatológicas, en relación al viento y al sol, hacen que los procesos de concentración de salmueras sean más independientes de las fuentes de energía convencionales. Como se muestra en la figura 1 (Dellicompagni et al., 2021), las salmueras se bombean desde el depósito a pozas extensas expuestas al aire libre. El viento y el sol provocan la evaporación del agua produciéndose la concentración de las salmueras. La etapa subsiguiente de procesamiento fino de Li_2CO_3 tiene sus requisitos de energía, que normalmente se suministran mediante equipos convencionales de gas (turbinas combinadas de ciclo) o motores diésel, según la disponibilidad de combustible en las regiones. Pero que pueden ser abastecidos con energía solar térmica de concentración en un rango en un

24% para generación térmica sin TES, y del 50% para generación eléctrica con TES (Dellicompagni et al., 2021). Sin embargo, hay otros estudios que sugieren tecnologías basadas en la electrólisis de membrana para recuperar Li_2CO_3 a partir de salmueras (Díaz Nieto y Flexer, 2022; Torres et al., 2020; Díaz Nieto et al., 2020).

2. MÉTODOS Y MATERIALES

2.1. Descripción de las muestras

Cada subproceso de la cadena del carbonato de litio produce residuos. En este estudio, nos centramos en las mezclas de sales residuales producidas durante la etapa de evaporación en las pozas solares. Se tomaron cuatro muestras (Figura 2) que, a simple vista, la granulometría parece ser heterogénea y con diferentes tonos de blanco. La selección de las muestras se realizó de mayor a menor cantidad de sales residuales. Es decir, primero se apartaron del yacimiento las muestras en empaques sellados y luego se colocaron pequeñas cantidades de sal de cada empaque en tubos Eppendorf® para cada laboratorio antes de su envío a analizar.

2.2. Tipo de análisis realizado e instrumental utilizado

La microestructura y morfología de las muestras se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La preparación de las muestras consistió en colocar pequeñas cantidades de sal en portaobjetos de aluminio, con cinta doble cara de grafito, recubiertos con oro (20-24 nm). El equipo empleado para esta tarea de deposición es de la firma Denton Vacuum Desk IV. Las



Fig. 2: Muestras contenidas en empaques luego de su extracción del yacimiento.

imágenes se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido, modelo JEOL JSM 6480 LV, a diferentes escalas.

La estabilidad de la muestra se estudió registrando la pérdida de masa mediante análisis de termogravimetría (TG). Las muestras se analizaron en tres corridas sucesivas desde la temperatura ambiente hasta 300°C, utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se utilizó una termobalanza Shimadzu® TG-50H para las pruebas, que se calibró previamente con estándares de níquel y hierro, y se verificó con una muestra de oxalato de calcio.

La capacidad calorífica de las muestras se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), con un equipo TA Instruments® Q2000. Dicho equipo tiene un sistema de enfriamiento basado en flujo de N₂, que se configuró a 50 ml/minuto para la etapa de enfriamiento del proceso. Las muestras se colocaron en cápsulas herméticas de aluminio tipo TZero, y el método de medición se basó en un calentamiento controlado mediante una rampa de temperatura de 10°C/minuto, desde 20°C hasta 400°C. Previamente al barrido DSC, las muestras se colocaron en un horno a 70°C durante 72 horas para eliminar la mayor parte de la humedad y evitar distorsiones en las medidas de capacidad calorífica. Todas las mediciones se llevaron a cabo con el equipo previamente calibrado tomando como referencia el punto de fusión del indio (156.6°C), y se determinó una constante de calibración $k=1.03$. Finalmente, se utilizó el software Universal Analysis, proporcionado por TA Instruments®, para la adquisición de datos y visualización de los procesos.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las muestras se muestra en la figura 3. En una primera aproximación de 500 μm , todas las muestras parecen te-

ner una granulometría similar en estado sólido, identificándose dos grupos principales de aglomeración. Si bien es bastante difícil ver cristales individuales y bien definidos en este nivel de resolución, comienzan a aparecer las primeras estructuras cúbicas de NaCl en la muestra M4. A una escala de 50 μm , se pueden observar diferentes grados de porosidad en morfologías similares, especialmente en las muestras M1, M2 y M3. En el caso de la muestra M4, se puede observar un cristal cúbico bien definido de NaCl cubierto con trazas de otros componentes. Se muestra una vista interna a una escala de 5 μm , donde los cristales aparecen combinados con estructuras porosas. Se identifican formas cúbicas y prismáticas en las muestras M1 y M2, lo que sugiere una mayor área para el intercambio de calor en comparación con las muestras M3 y M4, y por lo tanto una mejor capacidad calorífica, como se mostrará en las siguientes secciones.

3.2. Termogravimetría (TG)

La figura 4 muestra los resultados de la prueba de TG para todas las muestras y los tres escaneos realizados. En la primera corrida, se observa que el agua residual se evapora durante media hora y luego la cantidad de masa permanece constante. La pérdida de masa porcentual fue del 2.92%, 12.32%, 1.87% y 0.51% para las muestras M1, M2, M3 y M4, respectivamente, distribuidas en varios pasos de pérdida de masa, solamente en la primera barrida. La mayor pérdida de masa observada corresponde a la muestra M2, lo cual podría estar relacionado con una mayor capacidad de absorción de humedad. Para la segunda y tercera ejecución, no se registraron pérdidas de masa irreversibles. Hay pequeñas variaciones en todas las muestras (<0.1 mg) que podrían atribuirse a errores instrumentales. En otras palabras, se presenta estabilidad térmica dentro del rango de temperatura. Este aspecto es útil ya que las sales se estudian aquí como posibles reservorios de energía térmica mediante intercambio de calor sensible. Con respecto a la cantidad de pasos, se podría inducir, al menos cualitativamente,

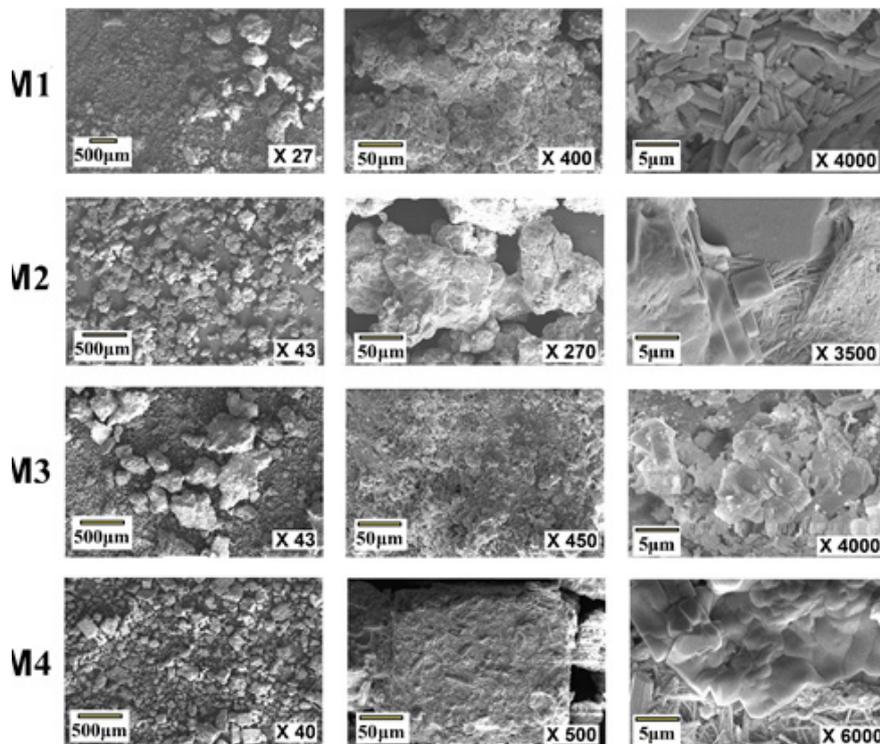


Fig. 3. Resultados de SEM. Una vista macroscópica revela una configuración de fases similar para todas las muestras, mientras que una mayor aproximación permite identificar las estructuras cristalinas.

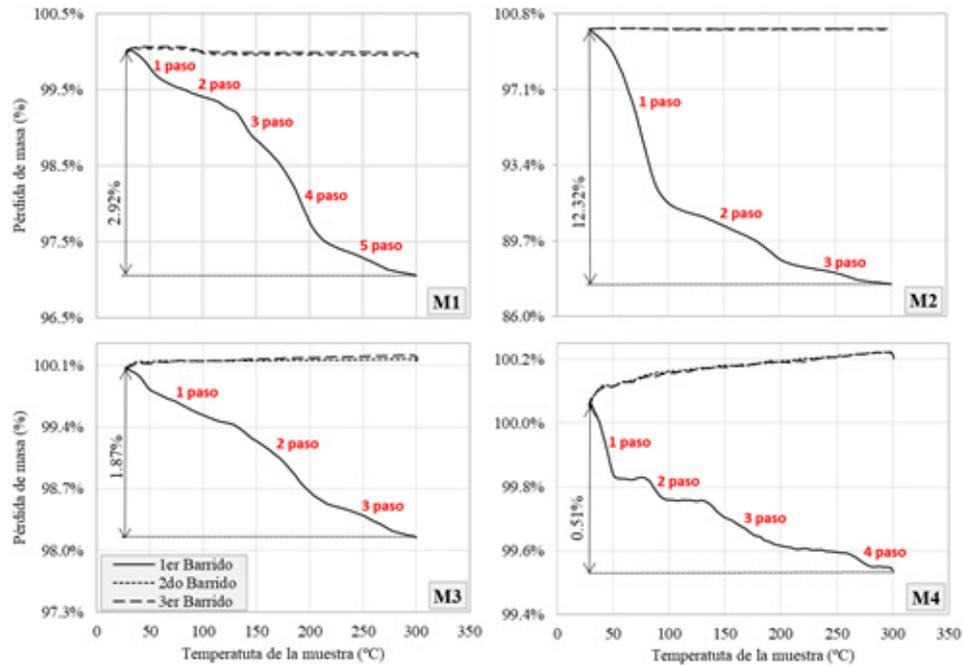


Fig. 4. Resultados de los ensayos de TG. La mayor pérdida de masa se observó en la muestra M2, aproximadamente un 12.32%. Las mediciones revelaron una alta estabilidad térmica de las sales residuales cuando se someten a ciclos térmicos desde la temperatura ambiente hasta 300°C.

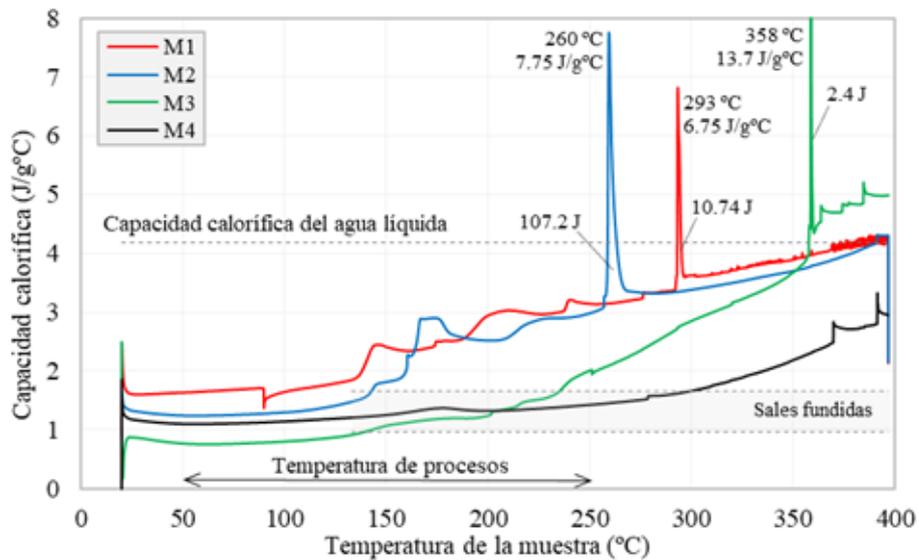


Fig. 5: Evolución de la capacidad calorífica con la temperatura, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Los procesos de cambio de fase se identifican mediante el punto de fusión (°C), el pico de capacidad calorífica (J/g°C) y la energía absorbida (J).

en que no todas las muestras presentan el mismo mecanismo de migración de humedad.

3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La figura 5 muestra los resultados de las mediciones de DSC de la capacidad calorífica de las muestras. M1, M2 y M3 presentaron múltiples etapas de variación y un evento endotérmico, compatible con procesos de fusión, ubicado a 293 °C, 260 °C y 358 °C, respectivamente. En particular, las muestras M1 y M2 mostraron eventos endotérmicos múltiples simultáneos en el rango de 150 °C a 250 °C. Esto no podría relacionarse con procesos de cambio de fase de las sales, pero indica una capacidad adicional de alma-

cenamiento térmico. En el caso de la muestra M4, su capacidad calorífica presentó un solo evento endotérmico a 176 °C sin detección de cambio de fase. Para temperaturas más altas (alrededor de 350 °C), se observaron dos pequeños picos, sin ser posible relacionarlos con eventos térmicos específicos. En Tabla 2 se resumen información adicional respectiva a los procesos observados.

Como se muestra en la figura. 5, la capacidad calorífica de las sales varía con la temperatura, siguiendo una tendencia creciente. Por lo tanto, altas temperaturas mejoran las propiedades térmicas para aplicaciones de almacenamiento. Para procesos térmicos que ocurren a temperaturas específicas, es conveniente conocer la capacidad calorífica de la sal utilizada como TES sensible, en fase

Tabla 2. Resumen de los principales eventos observados.

Muestra	Evento	Rango de temperatura (°C)	ΔC_p (J/g°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)
M1	Endotérmico	130 – 160	0.53	293.3
	Endotérmico	180 – 210	0.52	
	Endotérmico	235 – 250	0.15	
	Endotérmico	285 – 300	-	
M2	Endotérmico	129 – 150	0.37	259.4
	Endotérmico	200 – 233	0.38	
	Endotérmico	250 – 278	-	
M3	Endotérmico	120 – 190	0.34	358.6
	Endotérmico	222 – 256	0.52	
	Endotérmico	350 – 362	-	
M4	Endotérmico	136 – 215	-	176.0

sólida. La figura 6 muestra los valores de capacidad calorífica de cada muestra para las temperaturas habituales involucradas en los procesos industriales. Es decir, la figura 6 es un extracto de la figura 5, con el agregado de las capacidades caloríficas de diversas sales fundidas comerciales. Las muestras más prometedoras para aplicaciones de TES sensible hasta 175°C son M1 y M2, ya que sus capacidades caloríficas oscilan entre 2.51J/g°C y 3.62J/g°C, para un rango de temperatura de 150 °C - 300 °C. Aunque estos valores no son comparables con el agua (4.184 J/g°C en fase líquida al nivel del mar), los valores obtenidos para las sales son aplicables para TES, ya que superan la capacidad calorífica de algunas sales solares fundidas, como Hitec® (ver Tabla 1), y además no se requiere el cambio de fase.

3. DISCUSIÓN

La mayoría de los trabajos en la literatura se basan en el estudio de polvos y minerales obtenidos de fuentes abiertas donde su disponibilidad no tiene restricciones, o simplemente basados en muestras individuales para análisis de laboratorio. En este trabajo, los resultados de los ensayos son promisorios desde el punto de vista de la disponibilidad de sal residual, el bajo costo de su producción

y su potencial uso en sistemas de almacenamiento térmico. Sin embargo, no se ha producido un desarrollo tecnológico adicional de los sistemas de almacenamiento térmico a gran escala. La deposición a cielo abierto de las sales residuales del proceso de carbonato de litio sigue siendo un problema sin resolver (Upadhyay et al., 2021). Debido a que estos minerales son propiedad privada de las compañías mineras, hay una falta de aprovechamiento de los mismos, especialmente para su uso en sistemas de almacenamiento térmico. Además, las cantidades de sales residuales que generan estas compañías representan un problema de ocupación de suelo y/o deposición final. Aunque algunas compañías declaran en sus informes que las sales residuales se reutilizan como materia prima para los procesos de evaporación, esto ocurre solo en pequeñas cantidades. Las cantidades remanentes de sal residual todavía son visibles en los yacimientos, lo que transmite la idea de que las compañías no han tomado ninguna decisión sobre qué hacer con ellas. Por otro lado, mientras estas sales residuales persistan en su lugar de deposición, aún podrían tener un impacto ambiental potencial. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados arribados en este trabajo, la oportunidad de implementar las sales residuales en sistemas de almacenamiento térmico implica la remoción de su ubicación actual y este tema debe ser discutido en

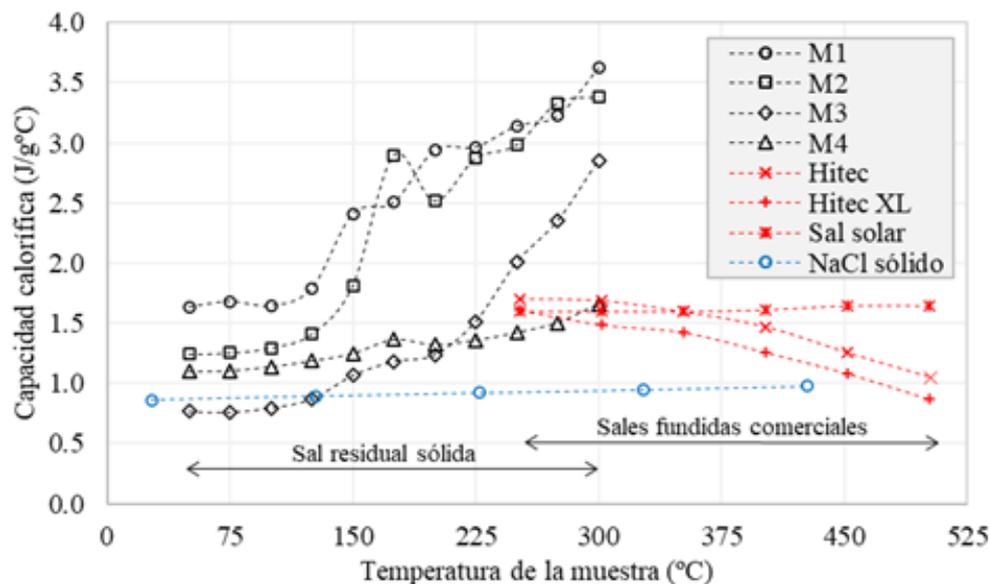


Fig. 6: Capacidades caloríficas discretizadas a diferentes temperaturas de procesos industriales. Se observan los valores comparables entre sales residuales sólidas y sales fundidas comerciales.

el ámbito científico, al menos en el ámbito académico, y luego generar propuestas sobre cómo implementar estos materiales residuales para el desarrollo de sistemas de almacenamiento térmico. Esta remoción de residuos tendría influencia directa en la reducción de posibles impactos ambientales, además de que el uso de estas sales sería para otros fines con mayor aprovechamiento. En cuanto al volumen de sal residual, Flexer et al. (2018) han determinado que una producción de 20000 toneladas de Li_2CO_3 por año producirá un volumen de $V=1.15 \times 10^7 m^3$ de sales sólidas después de diez años, lo cual ocuparía un área de suelo de $11.5 km^2$ si se distribuyera a una altura de 1m. Hablando en términos termo energéticos, si consideramos la capacidad calorífica promedio (\bar{C}_p) de las sales residuales a diferentes temperaturas (tomadas de la figura 6), una densidad volumétrica promedio de $\bar{\delta} = 2000 kg/m^3$ (la densidad del NaCl es de $2170 kg/m^3$ y valores similares para otras sales del proceso (Haynes, 2012)), y una eficiencia de intercambio de calor de $\eta=50\%$ para cualquier sistema de almacenamiento térmico, es posible almacenar una cantidad interesante de energía térmica en fase sólida (figura 7), si consideramos que la temperatura inicial de la sal es $T_i=20^\circ C$.

Hay otro factor clave que resalta la importancia de considerar estas sales residuales para su uso en TES: la economía circular que representarían, en el sentido de darles diferentes usos, y no solo como materia prima para otros subproductos (Karali y Shah, 2022; Cisternas et al., 2021). Como se muestra en la figura 6, hay una región superpuesta entre $250^\circ C$ y $300^\circ C$ donde es posible utilizar las sales residuales sólidas en lugar de las sales fundidas para TES. En promedio, se observa que las capacidades caloríficas de las sales residuales son superiores que las de las sales fundidas, en un rango

de 46% - 87%. Esta característica reduciría el tamaño de los sistemas de TES involucrados en los procesos térmicos industriales, si se utilizan las sales residuales. En consecuencia, la sustitución de las sales fundidas por las sales sólidas residuales implica ahorros de inversión en la industria, debido a que, para los mismos niveles de demanda de energía térmica, se necesitaría menos masa de sal. Desde otro punto de vista, las compañías de litio tienen un potencial económico descansando en el suelo. Si existiera la decisión de promover diferentes mecanismos para introducir las sales residuales en el mercado de la energía solar térmica, los beneficios económicos comenzarían a impactar sobre la estructura financiera. Haciendo algunas cuentas, por cada kilogramo de sal solar fundida que se reemplace por sal sólida residual, las ganancias oscilan entre USD 1.00 y USD 2.00 (Caraballo et al., 2021) (ver referencias de precios en la Tabla 3). Tomando un promedio de USD/kg 1.42 y una producción anual de sales residuales de $V=1.15 \times 10^6 m^3$ ($2.3 \times 10^{10} kg$), las sales almacenadas representan aproximadamente Millón-USD 3258 por año, que podrían ser vendidos y las ganancias reinvertidas en la estructura financiera de las compañías.

Aunque tradicionalmente se han utilizado sales fundidas comerciales en los sistemas de almacenamiento de energía térmica, este estudio ha revelado que las sales sólidas residuales de las salmueras tienen el potencial de ser utilizadas en tales sistemas, especialmente en aplicaciones de fase sólida que implican almacenar la energía térmica en la propia sal, en lugar de depender de un proceso de cambio de fase. Además, no es necesario el desplazamiento de la sal, lo que significa que no se requerirían tuberías de calor específicas o bombas, que a menudo se utilizan en instalaciones de sales fundidas. En otras palabras, la principal ventaja es que se eliminan

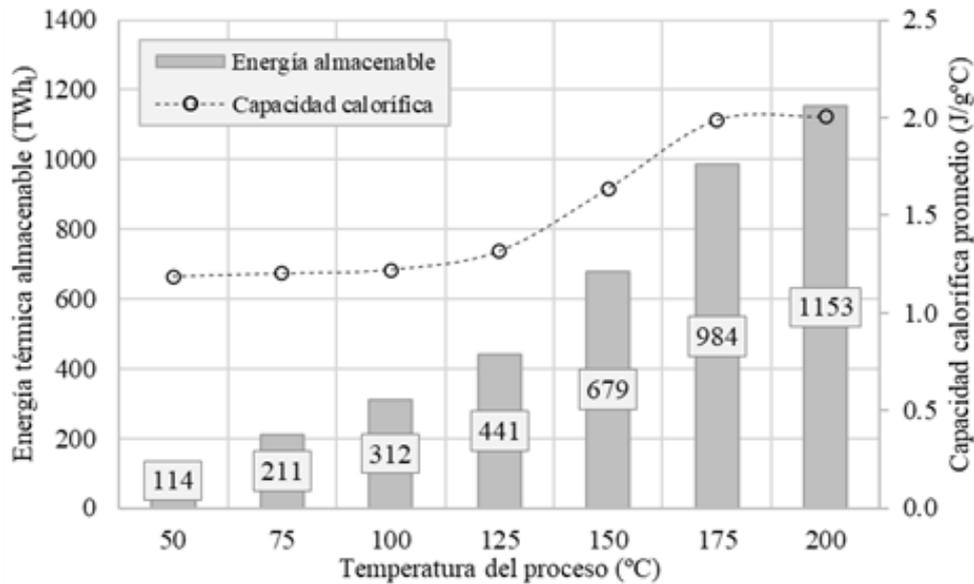


Fig. 7: Energía térmica almacenable para ser utilizada en procesos a diferentes temperaturas, después de diez años de generación de residuos para un solo proceso que produce 20000 toneladas de Li_2CO_3 por año. Los cálculos se realizaron con la fórmula $Q_s = \eta \bar{\delta} \bar{C}_p V (T_p - T_i) 10^{-9} 3.6^{-1}$ (Caraballo et al., 2021).

Tabla 3: Precios comerciales de sales solares en USD/kg.

% KNO_3	% $NaNO_2$	% $NaNO_3$	Rango de precio
40	-	60	1-1.5
53	40	7	1-2
55	45	-	1-2

los procesos de fusión y solidificación. Además, dado que las sales sólidas residuales tienen propiedades térmicas elevadas, pueden almacenar grandes cantidades de energía térmica en volúmenes relativamente pequeños. Sin embargo, los sistemas TES que utilizan sales sólidas residuales de salmueras aún deben enfrentar desafíos para su desarrollo, como ser la corrosión y la formación de incrustaciones. Por lo tanto, un diseño cuidadoso y una gestión adecuada del sistema son esenciales para garantizar un funcionamiento eficiente y seguro.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se analizaron y caracterizaron cuatro muestras de sales residuales procedentes de un proceso de carbonato de litio. La capacidad calorífica se midió mediante la técnica de DSC y los resultados son más que prometedores, con un rango entre 0.767J/g°C y 3.143J/g°C en fase sólida. Si bien no se estudió en este trabajo, la capacidad calorífica en fase líquida es bastante comparable con la del agua líquida e incluso con la mayoría de las sales fundidas disponibles comercialmente, pero a temperaturas superiores a 350 °C. En fase sólida, la cantidad de sales residuales almacenadas representa una gran cantidad de energía térmica que se puede aprovechar en procesos térmicos dentro de un amplio rango de temperaturas. Los primeros resultados revelaron que es posible almacenar, y luego liberar, entre 114TWh_l y 1153TWh_l. En general, los sistemas TES basados en sales sólidas residuales pueden proporcionar una solución de almacenamiento rentable y sostenible para la energía térmica. Al utilizar un material residual fácilmente disponible y de bajo costo, estos sistemas tienen el potencial de reducir los residuos y proporcionar un almacenamiento valioso para los sistemas de energía renovable.

Otro aspecto a tener en cuenta es la morfología de las sales analizadas. Las capacidades caloríficas más altas, en comparación con el NaCl puro, pueden explicarse parcialmente por las estructuras porosas proporcionadas por los otros compuestos: syngenita y yeso. Las superficies porosas aleatorias aumentan el área de intercambio de calor, y por lo tanto, la capacidad calorífica en fase sólida. Este efecto también puede ser causado por las microestructuras observadas de forma cúbica y bastones más pequeños en comparación con el NaCl cúbico.

Según los resultados de los análisis termogravimétricos, se puede afirmar que las sales residuales presentan una alta estabilidad para los procesos de ciclado de temperatura por debajo de los 300 °C. No se observaron cambios en la masa después de la primera barrida. Desde el punto de vista ambiental, estos resultados también sugieren que las sales residuales sometidas a ciclos térmicos no liberan agentes tóxicos como resultado de posibles descomposiciones químicas de las muestras. Sin embargo, la formación de nuevos compuestos como óxidos y depósitos dependerá de los materiales utilizados para contener las sales aquí analizadas. Esta es la principal desventaja de las sales basadas en NaCl y requiere más esfuerzos para evitar daños en los materiales e instalaciones bloqueadas.

El trabajo aquí presentado también revela que existen varias oportunidades desde diferentes ángulos. En primer lugar, la remoción y el uso secundario de las sales residuales implican directamente la reducción del impacto ambiental. En segundo término, se identifican nuevas fuentes de beneficios futuros si las empresas toman decisiones para dar un valor monetario a las sales residuales, en el sentido de abrir un nuevo mercado para explorar y aprovechar en el desarrollo de sistemas de TES. Por último, pero no menos importante, la implementación de una economía circular contribuirá a que las compañías de litio cumplan con los Objetivos de

Desarrollo Sostenible y los estándares globales de sostenibilidad emitidos en ellos, como proteger el planeta y asegurar la prosperidad para todos hacia el año 2030.

REFERENCIAS

- Alva G., Liu L., Huang X., Fang G. Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68 (2017) 693–706. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.021>.
- Bhatnagar P., Siddiqui S., Sreedhar I., Parameshwaran R. Molten salts: Potential candidates for thermal energy storage applications. *International Journal of Energy Research*. 2022. 46, 17755–17785. <https://doi.org/10.1002/er.8441>.
- Cabeza L. F., Gutierrez A., Barreneche C., Ushak S., Fernández A. G. A. Fernández I., Grágeda M. Lithium in thermal energy storage: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 42. 2015. 1106 – 1112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.096>.
- Caraballo A., Galán-Casado S., Caballero A., Serena S. Molten salts for sensible thermal energy storage: a review and an energy performance analysis. *Energies* 2021, 14, 1197. <https://doi.org/10.3390/en14041197>.
- Cisternas L. A., Ordóñez J. I., Jeldres R. I., Serna-Guerrero R. Toward the Implementation of Circular Economy Strategies: An Overview of the Current Situation in Mineral Processing. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2021. Volume 43, Issue 6. Pages 775-797. <https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1946690>.
- Dellicompagni P., Franco J., Flexer V. CO₂ emission reduction by integrating concentrating solar power into lithium mining. *Energy & Fuels*. 2021, 35, 19, 15879-15893. DOI:10.1021/acs.energyfuels.1c01951.
- Díaz Nieto C. H., Flexer V. Is it possible to recover lithium compounds from complex brines employing electromembrane processes exclusively? *Current Opinion in Electrochemistry*. Volume 35, 2022, 101087. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101087>.
- Díaz Nieto C. H., Rabaey K., Flexer V. Membrane electrolysis for the removal of Na⁺ from brines for the subsequent recovery of lithium salts. *Separation and Purification Technology* Volume 252, 2020, 117410. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117410>.
- Fernández A. G., Galleguillos H., Fuentealba E., Pérez F. J. Thermal characterization of HITEC molten salt for energy storage in solar linear concentrated technology. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. 122(1), 3–9. doi:10.1007/s10973-015-4715-9.
- Flexer V., Baspineiro C. F., Galli C. I. Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. *Science of the Total Environment*. 2018. 639. 1188–1204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.223>.
- Garrett D. E. Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride; Elsevier Science, 2004.
- Gutierrez A., Ushak S., Mamani V., Vargas P., Barreneche C.,

- Cabeza L. F., Grágeda M. Characterization of wastes based on inorganic double salt hydrates as potential thermal energy storage materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 170 (2017) 149–159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.036>.
- Han Z., Wickramaratne C., Goswami D. Y., Jotshi C. Experimental study on operating characteristics of nitrate salt-based latent heat thermal energy storage unit. *Applied Thermal Engineering* 202 (2022) 117846. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117846>.
- Haynes W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2012. 93rd edition. Taylor & Francis. [http://refhub.elsevier.com/S0048-9697\(18\)31874-6/rf0250](http://refhub.elsevier.com/S0048-9697(18)31874-6/rf0250).
- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC). *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability*. 2022. IPCC Sixth Assessment Report. Available on <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg2/>.
- Karali N. and Shah N. Bolstering supplies of critical raw materials for low-carbon technologies through circular economy strategies. *Energy Research & Social Science* 88 (2022) 102534. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2022.102534>.
- Keane P., Jacob R., Trout N., Clarke S., Bruno F. Thermal stability of a waste-based alkali-activated material for thermal energy storage. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis* 3–4 (2021) 100014. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2021.100014>.
- Kesler S. E., Gruber P. W., Medina, P. A., Keoleian G. A., Everson M. P., Wallington T. J. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geol. Rev.* 2012, 48, 55–69. doi:10.1016/j.oregeorev.2012.05.006.
- Koçak B., Fernández A., Paksoy H. Characterization of demolition waste powder to be processed as sensible thermal energy storage material. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 230 (2021) 111283. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111283>.
- Lai C. C., Chang W. C., Hu W. L., Wang Z. M., Lu M. C., Chueh Y. L. A solar-thermal energy harvesting scheme: enhanced heat capacity of molten HITEC salt mixed with Sn/SiO_x core-shell nanoparticles. *Nanoscale*, 2014, 6, 4555. DOI: 10.1039/c3nr06810b.
- Li N., Wang Y., Liu Q., Peng H. Evaluation of thermal-physical properties of novel multicomponent molten nitrate salts for heat transfer and storage. *Energies* 2022, 15, 6591. <https://doi.org/10.3390/en15186591>.
- Liu M., Saman W., Bruno F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2118–2132. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.020>.
- Ruan Z. H., Gao P., Yuan Y., Tan H. P. Theoretical estimation of temperature-dependent radiation properties of molten solar salt using molecular dynamics and first principles. *Energy*. Volume 246, 1 May 2022, 123379. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123379>.
- Serrano-López R., Fradera J., Cuesta-López S. Molten salts database for energy applications. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2013. 73. 87-102. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2013.07.008>.
- SOLARGIS. Global solar Atlas. 2022. <http://globalsolaratlas.info>, last access December 2022.
- Torres W. R., Díaz Nieto C. H., PrévotEAU A., Rabaey K., Flexer V. Lithium carbonate recovery from brines using membrane electrolysis. *Journal of Membrane Science*. Volume 615, 2020, 118416. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118416>.
- U.S. Geological Survey, Lithium Statistics and Information. 2021 Minerals Commodity Summary. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-lithium.pdf>. Accessed 3rd May 2022.
- Upadhyay A., Laing T., Kumar V., Dora M. Exploring barriers and drivers to the implementation of circular economy practices in the mining industry. *Resources Policy* 72 (2021) 102037. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2021.102037>.
- Ushak S., Gutierrez A., Flores E., Galleguillos H., Grageda M. Development of thermal energy storage materials from waste-process salts. *Energy Procedia*. (2014). 57, 627–632. doi:10.1016/j.egypro.2014.10.217
- Vikström H., Davidsson S., Hök M. Lithium availability and future production outlooks. *Appl. Energy* 2013, 110, 252–266. d. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.005>.
- Zhang S., Li Z., Wang H., Tian L., Jin Y., Alston M., Yan Y. Component-dependent thermal properties of molten salt eutectics for solar thermal energy storage: Experiments, molecular simulation and applications. *Applied Thermal Engineering* 209 (2022) 118333. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118333>.