



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**Escuela de
Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de Oviedo**

Máster en Ingeniería de Minas



Trabajo Fin de Máster

**SEPARACIÓN ISOTÓPICA DE LITIO
A ESCALA INDUSTRIAL**

JOSE LUIS HERRANZ GARCÍA

**TUTOR: D. FRANCISCO BLANCO ÁLVAREZ
CO-TUTOR: D. FRANCISCO JAVIER DE COS JUEZ**

OVIEDO, JULIO DE 2017

Nota legal

AUTORIZACIÓN DEL TUTOR PARA LA PRESENTACIÓN Y DEFENSA DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER

El profesor D. FRANCISCO BLANCO ÁLVAREZ, por la presente, AUTORIZA la Presentación y Defensa del presente Trabajo Fin de Máster.

Oviedo, a 23 de Junio de 2017

Firma

D. Jose Luis Herranz García, estudiante del Máster de Ingeniería de Minas de la Universidad de Oviedo, DECLARO:

Que el Trabajo de Fin de Máster que presento para su exposición y defensa titulado: "SEPARACIÓN ISOTÓPICA DE LITIO A ESCALA INDUSTRIAL"

y cuyo tutor es: D. FRANCISCO BLANCO ÁLVAREZ,

es original y que todas las fuentes utilizadas para su realización han sido debidamente citadas en el mismo.

Oviedo, a 23 de Junio de 2017

Firma



Dedicatoria

*A mi mujer Mercedes,
le agradezco su comprensión y espero
poder compensarla a corto plazo
por el tiempo que no la he podido dedicar
mientras realizaba este Máster,
a mi madre, que está enferma,
a Luis Sedano, en calidad de artífice,
y también a todos aquellos que me han ayudado a
llegar hasta aquí, cosa que no ha sido nada fácil.*

Índice de figuras

2.1. Principales aplicaciones del litio en el mundo, (USGS) datos de 2010 [44]	8
2.2. Sección Eficaz (probabilidad nominal de ocurrencia) para diversas reacciones de fusión nuclear.	9
2.3. Fotografía de ITER, Cadarache, estado de su construcción en Noviembre de 2016.	11
2.4. Vista general de las instalaciones previstas para ITER en su localización (simulación sobre el terreno).	12
2.5. Esquema conceptual de una Planta de fusión para la producción de energía eléctrica y conexión a la red eléctrica [42].	13
2.6. Detalle del sistema de extracción de calor de ITER, donde se aprecia su estructura interna.	14
2.7. Escenarios de disponibilidad de tritio a partir del arranque de ITER (supone iniciar consumos de tritio en 2025) en función de hipótesis de aprovisionamiento de CANDU y de regeneración de combustible [6].	17
2.8. Desglose de potencia en Planta de Fusión DEMO, sobre la base de la opción de diseño de envoltura dual, en desarrollo en España [41], (Código de colores: en negro magnitudes justificables por ingeniería, en verde: valores objetivo; en rojo: magnitudes con incertidumbre).	18
2.9. Detalle de TBMs (Test Blanket Systems) en ITER, de [42].	20
2.10. Detalle de cobertura tritigénica propuesta en el proyecto español de fusión [41].	21
2.11. El triángulo del litio	23
2.12. Fotografía del Salar de Uyuni, Bolivia.	24
2.13. Producción de litio en el mundo, año 2016. Fuente: Datos de USGS.	27
2.14. Evolución de los precios del carbonato de litio (LCE) en USD/kg, datos de U.S. Customs Service (Aduanas USA) (principal país de origen: Chile). Fuente: USGS	28
2.15. Detalle del proceso Rockwood de extracción de litio en Antofagasta, Chile.	29
2.16. Distribución mundial de las principales reservas de litio.	30
2.17. Programa EU Raw Materials, elementos de importancia crítica cuyo suministro hay que asegurar para la región europea.	32
2.18. El litio mueve al mundo. En rojo aplicaciones habituales del litio. Fuente: Imagen de Rockwood Minerals.	33
3.1. Esquema de algunas de las técnicas analizadas.	43
4.2. Perfil de velocidad axial ("Berman-Olander") para una centrífuga.	49
4.1. Esquema de la centrifugadora Zippe, tomado de la original que consta en la Oficina de Patentes de EEUU.	56
5.1. Esquema conceptual de Cascada de enriquecimiento simétrica a contracorriente.	58
5.2. Esquema conceptual de una etapa de una cascada de enriquecimiento	58
5.3. Primeras dos etapas de una cascada simple	60

5.4. Concentración inicial, factor de separación y número de etapas en una cascada simple.	61
5.5. Evolución de las cabezas (F) y las colas (W) en una cascada simple, supuesto $\theta = 0.5$	62
5.6. Etapas consecutivas en una cascada a contracorriente simétrica	62
5.7. Representación de la función valor definida por Dirac para el cálculo del trabajo separativo [20].	67
5.8. Esquema conceptual de cascada de enriquecimiento que vamos a calcular.	67
6.1. Esquema conceptual de una celda de centrifugación	71
6.2. Esquema conceptual de la centrifugadora, plano transversal.	73
6.3. Detalle de diseño de centrífuga en AutoCAD. Fuente: Elaboración propia.	76
7.1. Esquema conceptual de enriquecimiento en cascada escalonada a utilizar en el proceso	88
7.2. Representación de la función de costes variables en función de la concentración final de las colas X_{t1} y X_{t2}	89
7.3. Representación de la función de costes variables en función de la concentración final de las colas X_{T2} y de la del ${}^7\text{LiF}$ (X_{P1})	90
7.4. Concentración de las colas: a) respecto al material de entrada, b) respecto al coste del LiF, c) respecto a los costes SWU y d) vs suma de costes con detalle del mínimo.	91
7.5. Diagrama de equilibrio de fases (PT) del fluoruro de litio (estimado a partir de diversos puntos conocidos), indicando en gris la zona de vapor y en rojo la zona de trabajo.	94
7.6. Configuración conceptual de la cascada de enriquecimiento (Tandem-1 y 2).	95
A.1. Ejemplo de horno que puede utilizarse para sublimar el fluoruro de litio.	108
A.2. Precio al por mayor del LiF encontrado en China (Alibaba).	109
A.3. Precio al por menor para LiF por el proveedor Goodfellows.	110
A.4. Precio al por menor de ${}^6\text{Li}$ encontrado en Sigma-Aldrich.	111

Índice de tablas

2.1. Propiedades físicas de Li natural fundido (temperatura en grados Kelvin) válido para el rango $T = 455-1500$ K.	6
2.2. Exo-energética comparada procesos de combustión y nucleares.	8
2.3. Reacciones de fusión nuclear, probabilidades nominales de ocurrencia (sección eficaz) y valores energéticos.	9
2.4. Características termofísicas y radioquímicas del tritio [42].	14
2.5. Resumen de demandas evaluadas de aprovisionamiento a corto plazo (ITER) y largo plazo (DEMO) de ${}^6\text{Li}$	21
2.6. Producción y reservas mundiales de Litio en el mundo. Fuente: USGS [26]	22
2.7. Resumen de los proyectos mundiales que constituyen las Reservas y Recursos mundiales de Litio en el mundo (en millones de toneladas). Leyenda: a) Proyecto activo, f) Proyecto a desarrollar en el futuro e i) Proyecto inactivo actualmente. Datos en millones de toneladas. [47]	26
2.8. Evolución precios de la espodumena (Li_2O al 5 %) en USD/tn, categoría: "glass grade". Fuente: Talison Minerals Pty, Ltd.	29
2.9. Principales operadores del mercado del litio. Fuente: Revista Minería Chilena, datos de noviembre 2016.	30
2.10. Demandas evaluadas de aprovisionamiento de ${}^6\text{Li}$ a corto plazo (ITER) y a largo plazo (DEMO).	32
3.1. Principales intercambiadores iónicos para separación.	39
3.2. Principales materiales superconductores iónicos (ISCM) candidatos para la separación electroforética de isótopos de litio.	41
3.3. Análisis de la escalabilidad de las técnicas disponibles de separación isotópica.	42
4.1. Principales compuestos litiados a utilizar y sus principales propiedades.	52
4.2. Isótopos estables del litio, peso molecular y abundancia.	52
4.3. Isótopos estables del cloro, peso molecular y abundancia.	52
4.4. Isótopos estables del oxígeno, peso molecular y abundancia.	53
4.5. Composición del gas de entrada, peso molecular y fracción molar (probabilidad).	53
4.6. Isótopos estables del yoduro de litio, peso molecular y abundancia.	54
4.7. Isótopos estables del fluoruro de litio, peso molecular y abundancia.	54
5.1. Cálculos detallados del proceso de la cascada de enriquecimiento	69
6.1. Principales especificaciones de centrifugadoras conocidos [24, 39].	75
6.2. Propiedades de los principales materiales que pueden utilizarse para la fabricación de los rotores.	77
6.3. Primeros cinco autovalores de los primeros cinco modos de resonancia para un cilindro en rotación.	81

6.4. Propiedades mecánicas de los materiales típicos que pueden utilizarse para la fabricación de los rotores.	81
7.1. Cálculos correspondientes a la Cascada Tandem-1, en rojo las concentraciones isotópicas y en gris los flujos en los puntos de extracción.	93
7.2. Cálculos correspondientes a la Cascada Tandem-2, en rojo las concentraciones isotópicas y en gris los flujos en los puntos de extracción.	93

Abstract

Lithium appears in the nature as two major abundant isotopic forms: ${}^6\text{Li}$ with 7.5 % at and ${}^7\text{Li}$ as rest balanced. The $n-{}^6\text{Li}$ capture reaction ($n({}^6_3\text{Li}, \frac{4}{2}\text{He})^3_1\text{H}$) is the most effective nuclear reaction in the nature to produce tritium: the fuel of first generation fusion reactors.

Thus, ${}^6\text{Li}$ isotope production appears as having strong interest for Fusion Technology developments, taking into account that the present reserves of tritium are scarce and tritium should be bred in large amounts and managed in closed cycles in the coming Fusion reactors. Mid-term demands as ITER-base of design-material justify the industrial interest on this Master Project. ${}^6\text{Li}$ ITER Market targets 1 Tn and 50 Tn for a next DEMO reactor. Techniques at laboratory scale to produce ${}^6\text{Li}$ are well known and established. There are techniques with 100 % proven efficiency but very costly in terms of scaling and energy consumption; case of AVLIS, "*Atomic Vapor Laser Isotope Separation*" or "*in beam*" techniques.

There are some chemical techniques based on the use of ion exchange resins and amalgams (OREX / COLEX) that have already been demonstrated in the past, which are doubtfully scalable and totally unacceptable from an environmental point of view, which led previously To its discard. The electrophoretic techniques based on the use of superconducting ionic membranes in lithium electrolytes to be separated by electro-migration are not yet proven to be viable to work with lithium, presenting several technical limitations and serious doubts of their industrial scalability as far as nominal plant consumption is concerned. Centrifugation in vapor phase, high temperature distillation or a possible combination of both; appear prospectively as robust and well-founded techniques in physically proven and industrially scalable principles via simple replicate cell models.

This Master Project document is intended to propose a conceptual design of a new process for the production of ${}^6\text{Li}$ by separating ${}^6\text{Li}$ / ${}^7\text{Li}$ from lithium fluoride (LiF) in steam phase by centrifugation, and after that, enriching the steam through a enriching cascade. The conceptual design bases for this machine will be described.

It would be of interest to continue the present Project by performing detailed engineering to build a Prototypical Demonstration Experimental Unit. This could be developed in a possible future PhD Thesis. On the other hand, the set of specifications of the proposed centrifuge could give rise to a patent of great industrial value.

Keywords: Lithium, Isotopic separation, Nuclear Fusion, industrial scale.

Resumen

El Litio aparece en la naturaleza en dos formas isotópicas mayoritariamente abundantes: 7.5 % de fracción atómica como ${}^6\text{Li}$ con y el ${}^7\text{Li}$ en un 92.5 %. La reacción de captura $n({}^6_3\text{Li}, {}^4_2\text{He}){}^3_1\text{H}$ es la reacción más eficiente en la naturaleza para producir tritio [${}^3_1\text{H}$]. El tritio representa un combustible no-primigenio a producirse y gestionarse en ciclo cerrado para la primera generación de reactores de fusión nuclear como ITER.

Así, el isótopo ${}^6\text{Li}$ tiene interés en desarrollos clave de la Tecnología Nuclear de Fusión en su camino de demostración como opción energética. Las demandas de producción de ${}^6\text{Li}$ a escala en el llamado Mercado de Industria de la Ciencia como material base de diseño de dispositivos justifican el interés industrial de este TFM. También, el ${}^6\text{Li}$ como producto resultante del proceso de separación tiene un mercado particular, identificado y no cubierto a escala de demanda, de aproximadamente 1 Tn en ITER, y cerca de 50 Tn para cada reactor DEMO futuro. Las técnicas de producción de ${}^6\text{Li}$ son bastante conocidas y han sido establecidas a escala de laboratorio, existiendo técnicas de eficiencia demostrada al 100 % aunque de imposible escalabilidad industrial a costes justificables. Un ejemplo son las técnicas Láser (AVLIS: *"Atomic Vapor Laser Isotope Separation"*) o en haz deflectado: *"Accelerator in beam"*.

Existen algunas técnicas químicas basadas en el uso de resinas iónicas de intercambio y amalgamas (OREX/COLEX) que han sido ya demostradas en el pasado, que son dudosamente escalables y del todo inaceptables desde un punto de vista medio ambiental, lo que indujo con anterioridad a su descarte. Las técnicas electroforéticas basadas en la utilización de membranas iónicas súperconductoras en electrolitos litiados para separar mediante electromigración no están aún demostradas como viables para trabajar con litio, presentando diversas limitaciones técnicas y serias dudas de su escalabilidad industrial por lo que a consumos nominales de planta se refiere. La centrifugación en fase vapor, la destilación de alta temperatura o una posible combinación de ambas; aparecen prospectivamente como técnicas robustas y bien fundamentadas en principios físicos demostrados y escalables industrialmente vía sencillos modelos de celdas repetidas.

Este TFM del Máster de Ingeniería de Minas de la Universidad de Oviedo pretende proponer un diseño conceptual de un nuevo proceso para la producción de ${}^6\text{Li}$, por separación ${}^6\text{LiF}/{}^7\text{LiF}$ del fluoruro de litio en fase vapor mediante centrifugación, enriqueciendo el vapor en cascada y describir las bases de diseño de una centrifugadora para utilizarla en este cometido.

Sería de interés continuar el presente Proyecto realizando la ingeniería de detalle para así construir una unidad experimental de demostración prototípica. Esto se podría desarrollar en una posible Tesis Doctoral futura. Por otro lado, el conjunto de especificaciones de la centrifugadora propuesta podría dar lugar a una patente de gran valor industrial.

Palabras clave: Litio, Separación isotópica, Fusión nuclear, escala industrial.

Abreviaturas

a	Radio del rotor	z_C	Altura de la carcasa
a_C	Radio de la carcasa	z_p	Altura de alimentación
APT	Acelerador Producción de Tritio	α	Factor de enriquecimiento
AT	Área transversal	$\alpha \cdot r$	Aceleración angular
$DEMO$	DEMOstration reactor	β	Factor de empobrecimiento
e	Espesor del rotor	δU	Trabajo separativo
E	Módulo de Young del rotor	$\Delta \cdot \omega$	Banda de frecuencia restringida
E_C	Módulo de Young de la carcasa	θ	Corte
F	Caudal de alimentación	μ	Módulo de Poisson
G	Módulo de rigidez del rotor	ρ	Densidad
I ..	Momento de inercia. Segundo momento de área	ρ_C	Densidad de la carcasa
ISC	Ionic Super Conductor	D	Coefficiente de autodifusión
Inv	Inventario	$\sigma_{\theta C}$	Tensión tangencial centrífuga
$ITER$	Int. Thermonuclear Experimental Reactor	$\sigma_{\theta P}$	Tensión tangencial por presión interna
L	Caudal de recirculación	σ_f	Tensión de fluencia del material
m	Masa del rotor	σ_θ	Tensión tangencial
m_C	Masa de la carcasa	τ	Par
m_{Cil} ..	Masa de la sección cilíndrica del rotor	φ	Deformación angular
ml	Masa del rotor por unidad de longitud	ω_a	Frecuencia de operación
m_T	Masa de la tapa del rotor	ω_{iC}	Frecuencia crítica
M	Masa molar		
p	Presión		
p_a	Presión en la pared del rotor		
p_c	Presión crítica		
P	Caudal de producto		
q	Factor de separación		
q_0	Factor de separación sin caudal de recirculación		
r_0 ..	Radio para el cual se invierte el flujo interno		
r_1	Radio del scoop interno		
r_2	Radio del scoop externo		
R ..	Abundancia relativa. Constante universal de los gases		
R_F	Abundancia relativa del caudal de alimentación		
R_P	Abundancia relativa del producto		
R_W	Abundancia relativa de la cola		
TBM	Test Blanket Module		
t_p	Tiempo de permanencia		
t_r	Tiempo de respuesta		
T	Temperatura		
TRT	Tasa de Regeneración de Tritio		
TS	Trabajo separativo		
SWU	Unidades de trabajo separativo		
SWU/a	SWU por año		
v_a ..	Velocidad tangencial en la pared del rotor		
v_r	Velocidad radial		
v_z	Velocidad axial		
$V(N)$	Función valor		
X	Fracción molar		
X_F ..	Fracción molar del caudal de alimentación		
X_P	Fracción molar del producto		
X_W	Fracción molar de la cola		
z	Altura del rotor		

Índice general

Lista de figuras	III
Lista de tablas	VI
Abstract y Resumen	IX
Abreviaturas	XI
I Introducción	1
1. Introducción	3
1.1. Antecedentes	3
1.2. Objetivos	4
1.3. Metodología	4
2. El Litio	5
2.1. Aplicaciones Convencionales	5
2.1.1. Aplicaciones químicas	5
Baterías	6
Otras Aplicaciones Químicas	6
2.1.2. Aplicaciones técnicas	7
Vidrio y cerámica	7
Otras aplicaciones técnicas	7
2.2. Aplicaciones no convencionales	7
2.2.1. Aplicaciones del litio en fusión nuclear	7
Justificación de la necesidad de ⁶ Li para ITER	12
Justificación de las cantidades necesarias de ⁶ Li para ITER y DEMO	19
2.3. Yacimientos y Recursos de litio	21
2.3.1. Geología y paragénesis	22
Pegmatitas	22
Salares	22
2.4. Otros recursos no convencionales de litio	23
2.4.1. Reciclaje de litio	23
2.4.2. Litio en el agua del mar	24
2.4.3. Salmueras geotérmicas	24
2.4.4. Salmueras en pozos petrolíferos	24
2.4.5. Arcillas hectoríticas	25
2.4.6. Jadaritas	25
2.5. Resumen de reservas y recursos de litio en el mundo	25
2.6. Demanda de litio	25

2.7. Producción de litio	27
2.8. Precios	28
2.9. Principales suministradores de litio	30
2.10. Geopolítica	30
2.10.1. El programa EU Raw Materials	31
2.11. Justificación técnica	31
Algunas preguntas interesantes	32
II Aproximación teórica	35
3. Separación Isotópica	37
3.1. Tecnologías de separación	37
3.2. Análisis de las técnicas disponibles	37
3.2.1. Centrifugación	38
3.2.2. Separación isotópica Laser	38
3.2.3. Resinas / Amalgamas de intercambio iónico	39
3.2.4. Destilación a alta temperatura	40
3.2.5. Termodifusión en fase líquido-gaseosa	40
3.2.6. Técnicas electroforéticas	41
3.3. Resumen de escalabilidad de técnicas disponibles	42
3.4. Selección de la técnica	42
4. Centrifugación	45
4.1. Breve reseña histórica	45
4.2. Concepción de principio	46
4.3. Teoría de la centrifugación	47
4.3.1. Factor de separación elemental	47
4.3.2. Factor de separación de una centrífuga con flujo a contracorriente	48
4.4. Selección del compuesto a centrifugar	52
5. Cascadas de Enriquecimiento	57
5.1. Diseño de la cascada de enriquecimiento	58
5.1.1. Ecuaciones de la etapa	58
5.1.2. Cascadas simples	60
5.1.3. Cascadas a contracorriente simétricas	62
5.1.4. Eficiencia y Unidad de Trabajo Separativo (SWU)	64
5.2. Diseño Conceptual	67
5.2.1. Dimensionamiento y cálculo de la cascada	67
5.2.2. Valoración económica	69
6. Celdas de centrifugación	71
6.1. Descripción de las centrífugas	72
6.2. Capacidad de separación	74
6.2.1. Modelos de centrifugadoras descritos en la literatura abierta	75
6.2.2. Parámetros principales de las centrífugas	75
6.3. Diseño conceptual	75
6.3.1. Diseño mecánico	75
6.3.2. Máxima velocidad de giro	76
6.3.3. Materiales elegibles	77
6.3.4. Espesor del rotor	77
6.3.5. Presión crítica y distribuciones de presión y densidad	78
6.3.6. Inventario	79
6.3.7. Vibraciones resonantes y frecuencias críticas	79
6.3.8. Altura del rotor	81
6.3.9. Masa del rotor	81
6.3.10. Carcasa	82

6.3.11. Espesor de las tapas	82
6.3.12. Creep	83
6.3.13. Fatiga	83
6.3.14. Par requerido al motor y deformidad angular	84
6.3.15. Consumo energético	85
7. Diseño y optimización del proceso	87
7.1. Introducción	87
7.2. Propuesta de proceso	88
7.3. Análisis económico del proyecto	95
7.3.1. Análisis de costes	95
Escenario 1: Compra de materia prima	95
Escenario 2: Coste transformación	97
Escenario 3: Subvención por reciclado	98
7.3.2. Comparación entre cascada normal y proceso optimizado	99
7.3.3. Valor añadido del proyecto	99
III Conclusiones	101
8. Conclusiones	103
IV Anexos	105
A. Otros Anexos	107
A.1. Horno adecuado para sublimar LiF	108
A.2. Precios de LiF encontrados	109
A.3. Precio de ⁶ Li encontrado	111
B. Bibliografía	113

Parte I

Introducción

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

Dentro del marco actual energético mundial y su problemática asociada, la fusión nuclear se plantea como una técnica compleja y novedosa pero de enorme interés ya que permitiría acceder a grandes cantidades de energía (constante, ininterrumpida, limpia y segura) sin los problemas derivados del mix actual, principalmente basado en la combustión de hidrocarburos y en la fisión nuclear; que son básicamente la emisión de CO₂, la peligrosidad de la operación y la gestión de los residuos nucleares.

Aunque se está produciendo un despliegue masivo de instalaciones energéticas renovables (energía solar fotovoltaica, energía eólica y otras similares), éstas no son capaces de proveer a la red de los niveles de disponibilidad necesaria y tampoco ofrecen garantías en el mantenimiento de la frecuencia de operación requerida.

Atendiendo al proceso planificado para la regeneración de tritio en el reactor tokamak de fusión *-el cual es necesario para que esta tecnología pueda ser viable en el futuro a escala industrial-*, se deduce que es necesario contar con un nuevo material que permita dicha regeneración a la vez que soporte unas condiciones muy específicas de operación. De los estudios actuales se deduce que la mejor solución consiste en utilizar una aleación líquida de ⁶LiPb para este cometido.

Dada la importancia que el litio tiene en el mundo actual, lo cual podemos constatar viendo la gran cantidad de aplicaciones en donde se utiliza, puede ser de interés, en principio académico y después de forma industrial, estudiar las propiedades isotópicas de este material de cara a mejorar la eficiencia de sus aplicaciones actuales.

Aunque existen métodos de laboratorio probados que permiten obtener ⁶Li del litio natural, no se conoce (al menos en la literatura abierta) ninguna técnica eficiente para su separación a escala industrial.

En este TFM se pretende, por un lado, describir la problemática actual en relación a este tema de cara a justificar la necesidad de desarrollar esta técnica, y por otro, buscar (a nivel conceptual) un proceso viable que lo posibilite. La **hipótesis de partida** consistirá, por tanto, en que es posible separar los isótopos del litio mediante uno o más procesos que permitan su escalado industrial, a demanda y a costes razonables.

Realizada una búsqueda exhaustiva en la literatura existente sobre el proceso indicado, la misma ha resultado infructuosa, y no existe ninguna referencia conocida que describa el proceso anterior ni tampoco ningún otro proceso similar, tan solo, como se ha mencionado anteriormente, existen algunas referencias sobre separación isotópica de litio a escala de laboratorio mediante técnicas láser que no son aplicables ni escalables a demanda, es por esto que **se justifica la novedad y el interés** que este trabajo propone.

1.2. Objetivos

Los objetivos específicos que persigue este trabajo son los siguientes:

1. **Justificar el interés**, más allá de lo académico, del problema analizado.
2. **Justificar la demanda civil de aprovisionamiento del material ${}^6\text{Li}$** con detalle para reactores de Fusión Nuclear a modo de racionalidad e interés,
3. **Describir las técnicas posibles aplicables** para la separación isotópica del litio, argumentando y descartando aquellas que no sean escalables a demanda,
4. **Seleccionar la técnica adecuada** a utilizar para la separación, argumentando los motivos,
5. **Diseñar la ruta de obtención** a seguir, desde la materia prima hasta el producto final, eligiendo compuestos y procesos,
6. **Proponer y describir un proceso industrial** (a nivel conceptual) de la aplicación de la técnica seleccionada,
7. Analizar los parámetros principales que influyen en las unidades de centrifugación y ver los **materiales adecuados** para la construcción física de estos dispositivos,
8. Por último, analizar de forma somera la **viabilidad económica del proyecto** en su conjunto.

1.3. Metodología

Dadas las características de este Trabajo Fin de Máster, el tiempo disponible para desarrollarlo y debido a la falta de cualquier tipo de medio experimental que pudiera utilizarse para validar los resultados que se pudieran extraer del mismo, el trabajo se ha realizado mediante la **revisión crítica de diversas aportaciones teóricas de distintas fuentes científicas y del análisis de su aplicabilidad** al caso que nos ocupa.

Este TFM tiene, indudablemente, una importante componente funcional de trabajo de investigación e innovación radical que se justifica por:

1. La novedad y originalidad del tema y su ámbito de aplicación;
2. La diversidad de áreas de conocimiento implicadas que van desde: la físico-química nuclear fina (isotópica), la concepción de nuevos procesos de ingeniería avanzada, la aplicación de conocimientos de ciencia de materiales, la concepción energética de procesos, etc.
3. La falta de información y datos sobre el tema en cuestión o incluso sobre temas similares en la literatura abierta disponible, lo que ha dado lugar a un gran esfuerzo documental y a una gran revisión bibliográfica.

Aprovechando el esfuerzo realizado, se anticipan algunos de los desarrollos necesarios para dar continuidad al Proyecto hacia la construcción de una Unidad Experimental de Demostración en prototipo como parte del trabajo a desarrollar en una posible Tesis Doctoral futura.

Cabe destacar también el esfuerzo realizado para dominar diversas herramientas informáticas utilizadas para elaborar el presente documento, en especial: \LaTeX , Zotero, Matlab, Excel e Illustrator, y las bases de datos de documentación científica online disponibles en la Universidad de Oviedo, como ScienceDirect, etc.

Capítulo 2

El Litio

A modo de introducción al tema que nos ocupa, y al objeto de tener en mente las principales características del litio, en este primer capítulo realizaremos un repaso somero de las mismas, veremos desde la génesis de los yacimientos minerales de las principales menas del litio, hasta sus aplicaciones, así como la relevancia de este elemento prevista en el mercado en el futuro. Como conclusión, finalmente se justificará el interés de continuar en la línea marcada por el presente trabajo. Dado que existe una necesidad justificable de ${}^6\text{Li}$ en el campo de la fusión nuclear, veremos este tema con una mayor profundidad.

Podemos comenzar indicando que el litio es un metal blando, el más ligero de la tabla periódica, con un aspecto blanco plateado que reacciona inmediatamente con el agua y el aire. El litio también tiene el potencial electroquímico más alto de todos los metales. Estas propiedades proporcionan densidades de energía y potencia muy altas para una larga vida útil en paquetes pequeños y comparativamente ligeros que están impulsando el crecimiento de la demanda, sobre todo en lo que respecta a su utilización en baterías eléctricas.

Debido a su alta reactividad, el litio no se presenta como un elemento puro en la naturaleza, sino que está siempre contenido dentro de depósitos minerales o sales, incluyendo lagos de salmuera y agua de mar. La concentración contenida de litio es generalmente baja y sólo existe un número limitado de recursos en los que se puede extraer el litio de forma económica. La concentración media del litio es de 60-65 ppm, y es el vigésimo séptimo elemento más abundante en la corteza terrestre.

El litio y sus compuestos químicos exhiben una amplia gama de propiedades interesantes, incluyendo:

- El potencial electroquímico más alto de todos los metales, como ya hemos indicado.
- Un coeficiente extremadamente alto de expansión térmica.
- Fluxing y características catalíticas.
- El litio se funde cuando actúa como un modificador de la viscosidad en el vidrio.

Como resultado, el litio se utiliza en numerosas aplicaciones que se pueden dividir en dos grandes categorías: aplicaciones químicas y aplicaciones técnicas.

2.1. Aplicaciones Convencionales

2.1.1. Aplicaciones químicas

El litio puede ser procesado para formar una variedad de productos químicos, incluyendo carbonato de litio, bromuro de litio, cloruro de litio, butil-litio e hidróxido de litio [23]. El mercado de mayor

Punto de fusión	180.5 °C
Punto de ebullición	1342 °C
Densidad [2]	ρ (kg/m ³) = 278.5 - 0.04657 T + 274.6 (1-T/3500) ^{0.467}
Calor específico [2]	C_P (J/kg-K) = 4754 - 0.925 T + 2.91 10 ⁻⁴ T ²
Conductividad térmica [2]	Kth (W/m K) = 22.28 + 0.0500 T - 1.243 10 ⁻⁵ T ²
Resistividad eléctrica [2]	ρ_e (nΩ m) = -64.9 + 1.064 T - 1.035 10 ⁻³ T ² + 5.33 10 ⁻⁷ T ³ - 9.23 10 ⁻¹² T ⁴
Tensión superficial [2]	γ (N/m) = 0.398 - 0.147 10 ⁻³ T
Viscosidad Dinámica [2]	$\eta = \rho \nu$ where ν = kinematic viscosity (m ² /s) : $\ln \eta$ (Pa s) = -4.164 - 0.6374 ln T + 292.1/T
Presión de Vapor [2]	$\ln P$ (Pa) = 26.89 - 18880/T - 0.4942 ln T
Calor de Vaporización [2]	Q_V = 134.7 kJ mol ⁻¹

Tabla 2.1: Propiedades físicas de Li natural fundido (temperatura en grados Kelvin) válido para el rango T = 455-1500 K.

crecimiento (y el segundo más grande) para el litio en todo el mundo es para su uso en baterías.

Baterías

Los dos tipos principales de baterías de litio son:

- **Primarias (o no recargables):** incluyendo baterías de tipo "botón" como son las usadas en calculadoras y cámaras digitales. Las baterías de litio tienen una mayor densidad de energía en comparación con las pilas alcalinas, así como un bajo peso y una larga vida útil.
- **Secundarias (o recargables):** las aplicaciones actuales clave en donde las baterías de litio juegan un gran partido son: la alimentación de teléfonos móviles, los ordenadores portátiles y otros dispositivos electrónicos de mano. También está presente en muchas herramientas eléctricas y en baterías de gran formato para la estabilización de la red eléctrica. Las ventajas de las baterías de respaldo de litio respecto a las que se fabricaban anteriormente son su mayor densidad de energía junto con un peso más ligero en comparación con las baterías de níquel-cadmio y níquel-hidruro de metal.

Una aplicación creciente para baterías de litio es como fuente de energía para una amplia gama de vehículos eléctricos, incluyendo bicicletas eléctricas / scooters, autobuses, taxis, camiones, así como vehículos eléctricos. Hay tres categorías principales de vehículos eléctricos: vehículos eléctricos híbridos (VEH), vehículos eléctricos híbridos enchufables (VEHE) y vehículos eléctricos (VE).

Otras Aplicaciones Químicas

Los productos químicos litiados se utilizan también en una gran variedad de aplicaciones incluyendo:

- **Lubricantes:** el litio se utiliza como un espesante en diversas grasas asegurando que las propiedades de lubricación se mantienen en una amplia gama de temperaturas.
- **Fundición de aluminio:** la adición de litio durante la fundición de aluminio reduce el consumo de energía, aumenta la conductividad eléctrica del baño y reduce las emisiones de flúor.
- **Tratamiento de aire:** el litio puede utilizarse como medio de absorción para sistemas de refrigeración industrial y para sistemas de control y secado de humedad.
- **Productos farmacéuticos:** el litio se utiliza en el tratamiento de trastornos bipolares, así como en otros productos farmacéuticos.

2.1.2. Aplicaciones técnicas

Los productos de litio se utilizan también directamente en aplicaciones técnicas, particularmente donde los productos de litio con baja concentración de hierro son necesarios para satisfacer las necesidades altamente especializadas de los usuarios finales. Actualmente, el mayor mercado mundial de litio es para la fabricación de vidrios y cerámicas.

Vidrio y cerámica

- **Vidrio:** incluye vidrio de contenedores, vidrio plano, vidrio farmacéutico, vidrio de especialidad y fibra de vidrio. Estos productos de vidrio pueden estar diseñados para durabilidad o resistencia a la corrosión o para uso a altas temperaturas donde es importante la resistencia al choque térmico. La adición de litio aumenta la velocidad de fusión del vidrio, disminuye la viscosidad y la temperatura de fusión proporcionando un mayor rendimiento, ahorro de energía y beneficios en el moldeo.
- **Cerámicas:** incluye cerámicas, esmaltes y diversos utensilios de cerámica resistentes al calor. El litio reduce las temperaturas de cocción y la expansión térmica y aumenta la resistencia de los cuerpos cerámicos. La adición de litio a los esmaltes mejora la viscosidad para el recubrimiento, así como mejora el color del esmalte, la fuerza y el lustre.
- **Aplicaciones especiales:** como pueden ser las placas de inducción y ciertos utensilios de cocina. El coeficiente de dilatación térmica hace que estos productos sean resistentes al choque térmico y el litio les confiere resistencia mecánica.

Otras aplicaciones técnicas

El litio también se utiliza en una variedad de aplicaciones metalúrgicas, incluyendo:

- **Fundiciones de acero:** la adición de litio a fundentes de moldeo de colada continua ayuda a proporcionar aislamiento térmico y lubrica la superficie del acero en el proceso de colada continua.
- **Fundiciones de hierro:** en la producción de fundiciones de hierro, como los bloques motor, el litio reduce el efecto de los veteados, reduciendo así el número de moldes defectuosos.

Podemos ver un resumen de las aplicaciones en la figura 2.1.

2.2. Aplicaciones no convencionales

2.2.1. Aplicaciones del litio en fusión nuclear

En claro alineamiento con estrategias sostenidas en el uso de recursos naturales en un escenario constante de aumento de la demanda energética mundial, el desarrollo de la tecnología energética en la historia de la especie humana muestra un vector de evolución permanente desde su origen en el sentido del desarrollo y uso de nuevas fuentes energéticas con la explotación de recursos naturales de manera más eficiente: soluciones energéticas con aumento de la densidad energética (exo-energía de proceso por unidad de masa de recurso natural). Algunas equivalencias directas muestran dicha aseveración:

- 200 trenes de 100 vagones cada uno de 20 metros por vagón; 400 km de tren con 2.100.000 Tn de carga equivalen a:
- 7 grandes petroleros cargados (unos 10 Millones de barriles) equivalen a:
- 8 camiones con 150 Tn de Uranio para su uso en reactores de fisión equivalen a:

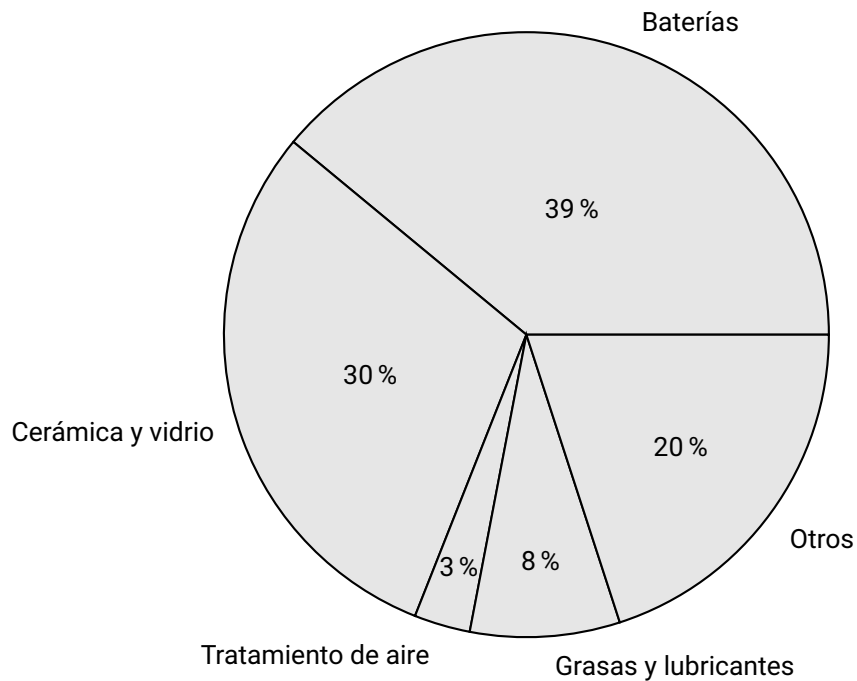


Figura 2.1: Principales aplicaciones del litio en el mundo, (USGS) datos de 2010 [44]

- 1 furgón con 600 kg de combustible Deuterio y Tritio para ser usado como combustible en un reactor nuclear de fusión.

El salto de 6 órdenes de los niveles electrónicos (en eV) de cualquier proceso químico (ejemplo: combustión) a las transiciones nucleares (en MeV, ejemplos son la fisión del Uranio(235) o la fusión nuclear D-T) están detrás del mayor incremento en la densidad específica de los procesos exo-energéticos.

Energía liberada por kg	kWh
Carbón	9
Fisión ^{235}U	$24 \cdot 10^6$
Fusión $D - T$	$94 \cdot 10^6$

Tabla 2.2: Exo-energética comparada procesos de combustión y nucleares.

En las transiciones nucleares todos los procesos que aumenten la energía de ligadura por nucleón serán exo-energéticos. La Fisión Nuclear por fractura de núcleos pesados en otros más ligeros o la Fusión Nuclear por fusión de núcleos ligeros en otros más pesados son las opciones disponibles para el aprovechamiento exo-energético de transiciones nucleares [Z : número de protones, A : número másico]:

$$Q = -\Delta E = E_1 - E_2 = B_2(A, Z) - B_1(A, Z) \quad (2.1)$$

$$E = M(A, Z)c^2 = Zm_p c^2 + Nm_n c^2 - B(A, Z) \quad (2.2)$$

Las transiciones nucleares en procesos de fusión muestran la mayor densidad energética específica conocida.

Reacción	$\sigma(10keV)(barn)$	$\sigma(100keV)(barn)$	$\sigma_{max}(barn)$	$\epsilon(keV)$
$D+T \rightarrow \alpha + n$	2.72×10^{-2}	3.43	5.0	64
$D+D \rightarrow T + p$	2.81×10^{-4}	3.3×10^{-2}	0.096	1250
$D+D \rightarrow {}^3He + n$	2.78×10^{-4}	3.7×10^{-2}	0.11	1750
$T+T \rightarrow \alpha + 2n$	7.90×10^{-4}	3.4×10^{-2}	0.16	1000
$D+{}^3He \rightarrow \alpha + p$	2.2×10^{-7}	0.1	0.9	250
$p+{}^6Li \rightarrow \alpha + {}^3He$	6×10^{-10}	7×10^{-3}	0.22	1500
$p+{}^{11}B \rightarrow 3\alpha$	(4.6×10^{-17})	3×10^{-4}	1.2	550
$p+p \rightarrow D + e^+ + \nu$	(3.6×10^{-26})	(4.4×10^{-25})		
$p+{}^{12}C \rightarrow {}^1_0n + {}^{12}_6C$	(1.9×10^{-26})	2.0×10^{-10}	1.0×10^{-4}	400
${}^{12}C + {}^{12}C$ (todas)		(5.0×10^{-103})		

Tabla 2.3: Reacciones de fusión nuclear, probabilidades nominales de ocurrencia (sección eficaz) y valores energéticos.

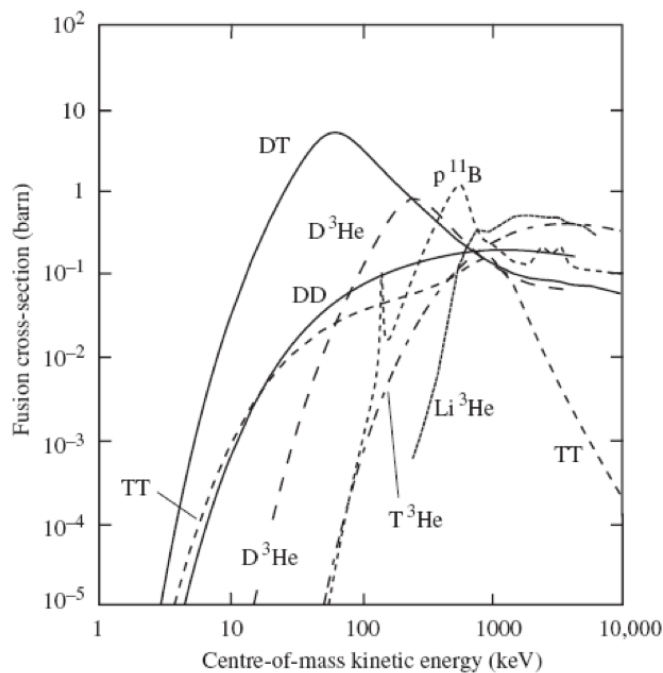
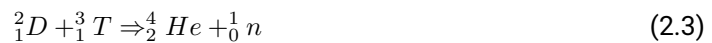


Figura 2.2: Sección Eficaz (probabilidad nominal de ocurrencia) para diversas reacciones de fusión nuclear.

Dentro del amplio conjunto de posibles reacciones de fusión nuclear, es la reacción D-T:



Con:

$$B/A(D) = 1.12MeV; B/AT(T) = 2.75MeV; B/A({}^4He) = 7.02MeV; \tag{2.4}$$

y por tanto:

$$Q = B_2 - B_1 = 7.02 \cdot 4 - (1.12 \cdot 2 + 2.75 \cdot 3) = 17.59MeV \tag{2.5}$$

la que presenta una mayor factibilidad de explotación (probabilidad nominal de ocurrencia o sección eficaz a menor energía) por ser la que presenta una mayor facilidad para que -por efecto túnel

cuántico- se den las condiciones para que los núcleos de D, T (con carga neta positiva) puedan sobrepasar la barrera de interacción culombiana (≈ 370 keV) para que actúen en rangos atómicos (≈ 1 fermi: 10^{-15} m) las fuerzas nucleares responsables de las transiciones exo-energéticas a explotar.

Eso hace de la reacción $D(T, {}^4\text{He})n$ como la reacción a explotar en la primera generación de reactores de fusión en su camino de demostración como opción energética próxima. Especial mención a futuro merece la reacción $p({}^{11}\text{B}, {}^4\text{He})$; de cierta probabilidad nominal a ≈ 0.5 MeV, con potencial de conversión directa en productos cargados en la propia reacción, es decir: sin ciclo de conversión termoeléctrica, y sin efectos nucleares al no producir neutrones.

Si queremos fusionar físicamente D y T debemos antes desproveerlos de sus cortezas electrónicas (llevarlos a estados de plasma a energías de varios keV) ya que la repulsión culombiana de estas especies muestra probabilidades nominales de ocurrencia (secciones eficaces) de varios órdenes de magnitud superior, haciendo imposible la fusión de los núcleos. Producir reacciones de fusión D-T resulta técnicamente sencillo, por ejemplo, bombardeando blancos de tritio (blancos de tritio en Ti u otros "getters¹") con un haz de deuterones acelerados a 100 keV en un acelerador. Aún así, el balance energético entre la energía necesaria para alimentar el haz de deuterones y la energía resultante de la reacción no resulta conveniente, debido a la propia estadística (partículas del haz, partículas blanco y sección eficaz). Para conseguir un balance energético favorable debemos generar condiciones de alta probabilidad estadística de ocurrencia de la reacción.

Esas condiciones se substancian gracias al llamado **Criterio de Lawson**, que establece que si queremos obtener un plasma estacionario de D-T y obtener un factor de amplificación energético dado (Q) (razón entre energía devuelta por el plasma y la necesaria para llevarlo a condiciones de fusión), es necesario que el producto de la densidad del plasma (n) y el tiempo que tenemos confinada su energía térmica (E) sea únicamente dependiente de la temperatura T de ese plasma. Típicamente: $T = 10$ KeV, $n\tau_E = 10^{20}$ s·m⁻³.

Las dos vías paralelas en competencia histórica para conseguir las condiciones establecidas por el Criterio de Lawson son conocidas por:

- Fusión nuclear por **Confinamiento Inercial (FCI)**,
- Fusión nuclear por **Confinamiento Magnético (FCM)**.

En FCI se ataca el reto de altas densidades (n) en cortos tiempos de confinamiento de la energía. Una descripción pormenorizada del funcionamiento de la FCI podemos verla descrita en la obra de Velarde, G. et. al, "*Nuclear fusión by Inertial Confinement*" [45], en la que se enumeran los siguientes procesos:

1. la "iluminación" de un blanco esférico de D-T, con ionización de la superficie (alto Z) y la creación de un plasma superficial (gran capacidad de absorción de rayos X, luz láser de pulso corto,
2. la ablación de la superficie al exterior y consiguiente difusión térmica;
3. un efecto (cohete) inercial y
4. la compresión iso-entrópica de las capas más frías interiores, lo que hace que en tiempos característicos de expansión limitados por la inercia de la materia $\tau_E \approx 10^{-11}$ [s] se logren densidades $n > 10^{31}$ [m⁻³] que suponen unas mil veces la densidad del estado sólido, alcanzándose los requisitos del criterio de Lawson.

El proyecto paradigmático en FCI en los últimos años ha sido NIF (National Ignition Facility, USA [4]). NIF posee 192 láseres de Nd de 1.8 MJ, emitiendo en una longitud de onda de 0.35 mm y con una duración de pulso de unos 16 ns. Utiliza el ataque indirecto. Esto significa que focaliza los 192 haces láser en un envoltorio de alto Z (denominado "holraum") que transforma, con una eficiencia alta, la luz láser en rayos X que interaccionan fuertemente con el blanco de deuterio-tritio, y consiguen una gran homogeneidad en la presión ejercida sobre el mismo. Experimentos recientes en

¹Sustancia que puede utilizarse para este u otro fin en concreto

el NIF no han alcanzado el éxito científico esperado en valores de ganancia de amplificación en blanco (Q) y se han considerado en gran medida fallidos. En la carrera hacia el alcance del Criterio de Lawson, podemos decir que la FCM lleva décadas de ventaja a la FCI.

Por el contrario, en la FCM se ataca el reto de altos tiempos de confinamiento de la energía (E) (> segundos) a densidades (n) moderadas (10^{20} m^{-3}) [$T = 10$ a 20 keV]. La vía consiste en generar una configuración de confinamiento magnético en el que las partículas cargadas del plasma (iones D, T e impurezas y electrones) se anudan con radios de Larmor a las líneas de un campo magnético muy intenso (≈ 10 Tesla). Existen múltiples configuraciones de confinamiento: abiertas (tándems, pinzadas...) y cerradas en geometrías toroidales (Tokamak, Stellarator...).

La vía más adelantada en la obtención de parámetros en la carrera hacia el Criterio de Lawson es la vía Tokamak con bobinas de campo toroidales e inducción de corriente ($\approx \text{MA}$) inducida en el plasma a modo de primario de un transformador desde un solenoide central. El secreto del confinamiento magnético del plasma de fusión consiste en proveer una energía/presión magnética muy superior a la energía/presión magnética del plasma.

Este plasma, que, aunque a muchísima temperatura (46 keV equivalen a $170.000.000$ grados de temperatura), tiene una densidad baja (Presión de plasma en $1.000 \text{ m}^3 \approx 10 \text{ Pa}$) frente a la enorme energía magnética (campo a 10 Tesla y corrientes inducidas de MA).

El Proyecto paradigmático en fusión Nuclear como mayor proyecto de I+D mundial en energía y con la implicación política de más de la mitad de la población humana es **ITER**, máquina electromagnética a la vez que nuclear; primera en su género en la historia de la tecnología humana como evolución convergente de muchas otras máquinas: JET (UE), TFTR (USA), JT-60 (JP), T-15 (Rusia) y otras.



Figura 2.3: Fotografía de ITER, Cadarache, estado de su construcción en Noviembre de 2016.

China pretende construir EAST en Hafei, máquina de características similares a ITER de manera

anticipada, pero aún quedan por lo menos una década para que este proyecto esté terminado.

ITER, (diseño y características descritas en Figura 2.5) es hoy un Proyecto en Construcción y Obra Civil (figura 2.3) en Cadarache (Sur de Francia) con inicio de operaciones previsto en 2025 (Figura 2.4) (y presupuestos totales de 20.000 M€). La contribución de los Socios ITER (UE, JP, CN, KO, IN, RF) es vía aprovisionamiento “en especie” de componentes.



Figura 2.4: Vista general de las instalaciones previstas para ITER en su localización (simulación sobre el terreno).

La contribución de la UE es aproximadamente de un 40 %. Toda esa contratación industrial de los aprovisionamiento Europeo (como ejemplo los aprovisionamientos de materiales base de diseño como el ${}^6\text{Li}$) y la gestión de la I+D para ultimar las soluciones de ingeniería se realiza desde la Agencia de la Comisión Europea, **Fusion for Energy (F4E)** sita en Barcelona, creada para el periodo 2007-2042 con una dotación comprometida de 9500 M€([13], [www.fusionforenergy.europa.eu]).

Justificación de la necesidad de ${}^6\text{Li}$ para ITER

Se justifican a continuación las demandas específicas de aprovisionamiento en ${}^6\text{Li}$ en la UE y otros Socios para ITER.

ITER (que no va a proveer energía eléctrica a la red), representa una etapa insoslayable en lo que supone la demostración de la capacidad de control de un plasma de fusión y la obtención de parámetros del Criterio de Lawson con demostración de la amplificación energética pero no es la etapa final en el recorrido de la demostración de la fusión Nuclear como opción energética futura.

La demostración integrada del conjunto de tecnologías necesarias para la producción de energía se va a concretar en un nuevo reactor posterior a ITER, denominado DEMO. En particular, y muy en especial a fecha de construcción de DEMO deberán estar resueltas las cuestiones relativas

a la elección de los materiales base de diseño (que reciben altas tasas de daño por irradiación neutrónica) y los problemas de aprovisionamiento de combustible (Deuterio, Tritio, Litio).

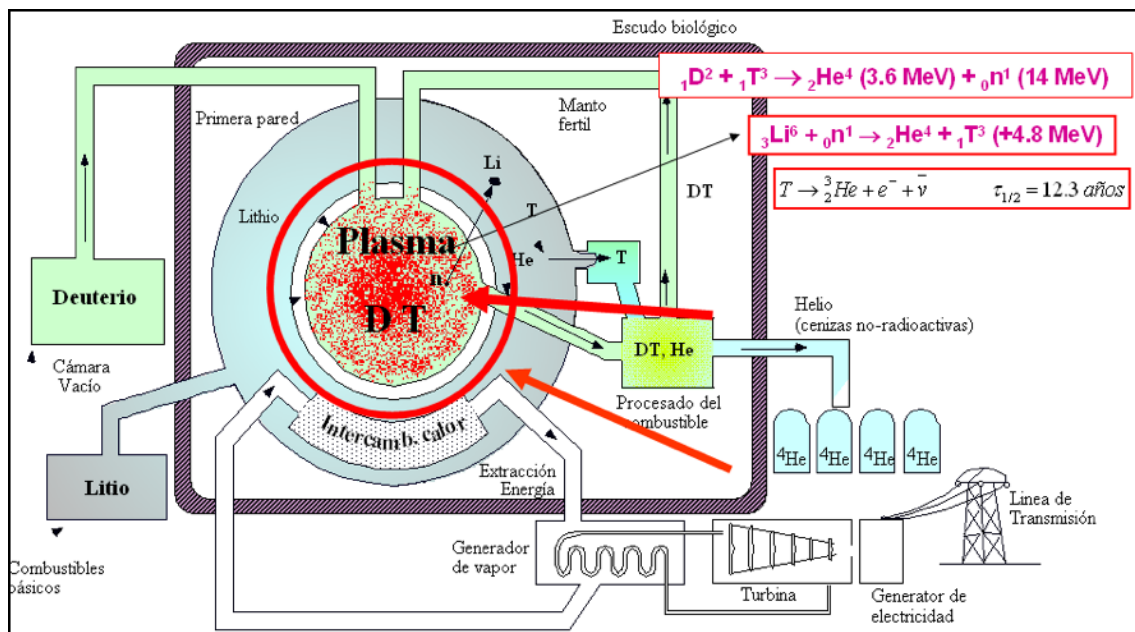


Figura 2.5: Esquema conceptual de una Planta de fusión para la producción de energía eléctrica y conexión a la red eléctrica [42].

En la figura 2.5 se muestra un esquema conceptual de diseño de Planta de fusión nuclear (DEMO). En DEMO, más allá del control del plasma confinado deberemos extraer la energía de la reacción de fusión de manera económica y medioambientalmente sostenible para transferirla a la red eléctrica.

Las exigencias de control se orientan a mantener la reacción, una pérdida de control de confinamiento en el plasma supone la auto-extinción de la reacción de fusión, no existiendo -por principio físico- escenarios que puedan suponer un descontrol de la reacción en cadena como puede suceder en fisión ni eventos en los que la energía térmica confinada puedan fundir térmicamente las estructuras de confinamiento del plasma. Se dice, pues, que **la fusión nuclear es intrínsecamente segura por principio físico**.

El balance neto de la energía de la reacción de fusión (neutrón de 14 MeV que escapa al plasma) debe convertirse en ciclos termodinámicos apropiadamente diseñados para su transferencia a la red (eléctrica, o bien a través del vector hidrógeno). Esto se consigue interponiendo unas estructuras que envuelven al plasma (cámara de vacío y envoltura tritigénica) que además sirven para blindar las bobinas superconductoras que generan los altos campos magnéticos que trabajan, hoy por hoy, en condiciones criogénicas (4.2 K). Se dice que en un reactor de fusión se conciben los gradientes de temperatura más grandes del universo, ya que existen 170 millones de grados del centro del plasma y temperaturas criogénicas próximas al cero absoluto en las bobinas (a escasos 6 metros). Este hecho nos da una idea de los enormes retos de ingeniería a resolver.

Debido a la menor densidad volumétrica de energía en un reactor de fusión respecto a uno de fisión, una apropiada elección de los materiales que constituyen esa estructura envolvente, los llamados materiales de baja activación o de activación reducida, permite gestionar el problema de la generación de residuos nucleares en una generación, con el uso de posibles emplazamientos en superficie y posterior reciclaje ("clearance") del residuo. Esta perspectiva es radicalmente distinta a la perspectiva de producción de residuos en fisión: volúmenes, actividades específicas y tiempos de vida superior a cientos de miles de años.

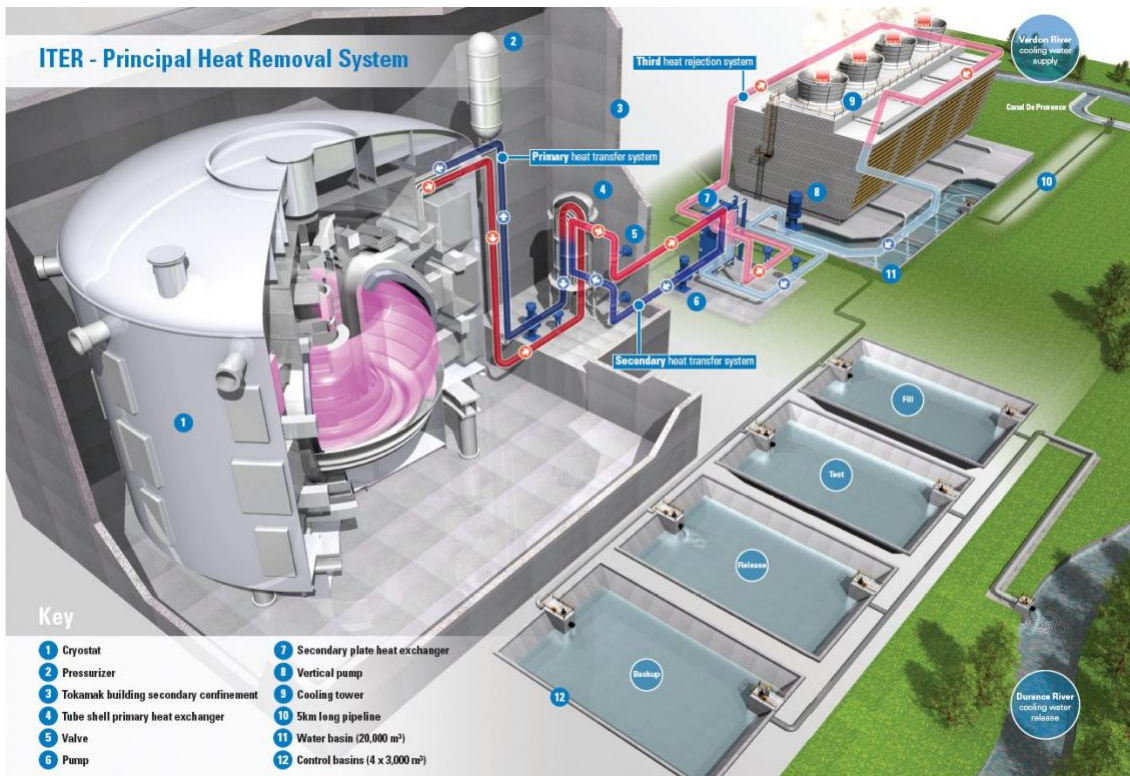


Figura 2.6: Detalle del sistema de extracción de calor de ITER, donde se aprecia su estructura interna.

En ese sentido puede vindicarse la tecnología nuclear de fusión como medioambientalmente sostenible.

El cuello de botella para un despliegue masivo de la Tecnología Nuclear de Fusión como opción energética en este siglo XXI, tiene que ver las cuestiones relativas a la **disponibilidad de combustible de la reacción (recordemos Deuterio y Tritio)** y al necesario desarrollo de tecnologías para garantizar dicho aprovisionamiento.

El deuterio es abundante en el agua de mar (33 g/m³, esto integrando son 46 Tt) y puede obtenerse por procedimientos electroquímicos bien conocidos, establecidos y optimizados con consumos infinitamente bajos en comparación a la energía proporcionada por su "quemado" nuclear mediante la fusión nuclear.

Características del Tritio

$t_{0.5} = 12.33 \pm 0.06$ años (DOE M 474.1-2) 0.99984601%/día (1/25 g/año)

$T \rightarrow {}^3\text{He} + e^- + \nu$

(E_{max}) = 18.6 keV ; (E_{mean}) = 5.69 keV , 324 mW/g (6 mm en aire)

1 mol gas ideal a STP = 22.414 L at 0 °C, and 24.465 L/mol a TA

Volumen de 1 Ci de tritio STP = 0.3863 mL

Tritio gas (T_2) = 9619 Ci/g

Peso atómico = 3.01605

Punto de Ebullición a 1 atmósfera = 25.0 K

Agua tritiada , $T_2O = 3200$ Ci/cm³

Mayor radio giromagnético conocido (núcleo + sensible para NMR)

T/H en agua natural 2-50 TU : TU = 10⁻¹⁸ (1 Bq*kg⁻¹ = 8.47 TU)

Tabla 2.4: Características termofísicas y radioquímicas del tritio [42].

Sin embargo, el tritio existe en estado natural en la corteza terrestre cantidades insignificantes,

prevenientes del existente en altas capas de la atmósfera generado por la radiación cósmica y transferido al agua de lluvia.

El tritio (isótopo radiactivo del hidrógeno) existente en la corteza terrestre es de origen antropogénico, es decir, generado artificialmente por la tecnología nuclear humana.

Las dos fuentes históricas de producción y gestión de tritio a escala han sido:

- los programas militares para la llamada "Bomba Teller" o "bomba de fusión (D-T)";
- los reactores de fisión refrigerados/moderados con agua pesada (D₂O) con producción nominal de tritio durante la operación (inicialmente indeseada), los denominados de tipo "CANDU".

Las cantidades y stocks de tritio generado para aplicaciones militares es desconocida por secreta y no accesible. Por otra parte, desde un punto de vista estratégico y para la propia percepción pública de los desarrollos en fusión como solución energética, no es pensable que puedan existir aprovisionamientos desde stocks de programas militares.

Así, el mercado de aprovisionamiento puramente civil de tritio descansa en la capacidad de producción de tritio desde reactores CANDU, controlado internacionalmente por la OPG (Ontario Power Generation Company).

Para un análisis de aprovisionamiento en tritio debemos manejar la información disponible:

- El inventario de tritio conocido en 1999 era de unos 15 kg [35],
- Las tasas de recuperación en CANDU (según información proporcionada por la OPG) era de 1.7 kg/año en 2005, y se prevé constante hasta 2025 [35],
- En 2025 los reactores alcanzan su final de vida (40 años), y la OPG tendrá en 2025, 13 de sus 20 reactores CANDU operativos [35],
- La OPG vende tritio (0.1 kg/a) a usuarios externos a la fusión (precio 70-120 M€/Kg),
- El tritio decae radiactivamente un 4.57 % por año [35].

No se considera lo siguiente:

- Escenarios de arranque D-D/TBR con producción de tritio.
- Extensión de tiempo de vida de los reactores CANDU a 60 años.
- Re-arranque de los CANDU parados o construcción de nuevos CANDU.
- Entrada en el mercado civil de tritio proveniente de programas militares.
- Irradiación de blancos de Li en reactores comerciales (incluyendo CANDU).
- Cierre anticipado de reactores CANDU.

Así el aprovisionamiento máximo de tritio para la tecnología de fusión para cuando ITER comience a demandarlo será de unos 27 kg.

Hagamos ahora algunos números sencillos en ITER.

Los consumos por pulso de 440 s de 500 MW_{th} de fusión:

$$\frac{1 \text{ atT}}{17.59 \text{ MeV} \times 1.60 \cdot 10^{-19}} \times 500 \text{ MW}_{th} \times 440 \frac{\text{s}}{\text{pulso}} \times \frac{3 \text{ gT}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ atT}} = 0.389 \text{ gT}(\text{por pulso})$$

Los consumos por pulso de 3.000 s de 500 MW_{th} de fusión:

$$\frac{1 \text{ at } T}{17.59 \text{ MeV} \times 1.60 \cdot 10^{-19}} \times 500 \text{ MW}_{th} \times 3000 \frac{s}{\text{pulso}} \times \frac{3gT}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ at } T} = 2.65gT(\text{por pulso})$$

Con 7.200 pulsos cortos y 4.600 pulsos largos se demandarán aproximadamente 15 kg de tritio para el esquema operativo mostrado en la figura 2.5.

Lo cual implica que después del arranque de ITER, un inventario realista disponible será aproximadamente de 12 kg de tritio.

Justifiquemos que, al margen de determinadas decisiones sobre externalidades y otras decisiones estratégicas, **la posible producción externa del tritio resulta antieconómica en términos de balance energético:**

La demanda de 1 GW_e -año en un reactor de fusión es:

$$\frac{1 \text{ at } T}{17.59 \text{ MeV} \times 1.60 \cdot 10^{-19}} \times 3000 \text{ MW}_{th} \times 24 \times 3600 \times 365 \frac{s}{\text{pulso}} \times \frac{3gT}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ at } T} = 55.8 \text{ kg } T(\text{por } \text{GW}_{th}/\text{año})$$

55.8 kg T por GW_{th} -año.

La producción nominal en un CANDU es del orden de 1-2 Kg/GWt-año comparable a la producción en fisión con blancos específicos diseñados LiAl. Existen métodos alternativos (usados en la producción militar) con el uso de las llamadas fuentes de espalación especiales APT (Aceleradores para la producción de Tritio) \approx 12 Kg/GWt-año (blancos de espalación convenientemente diseñados).

Es decir, externalidades y dependencias tecnológicas al margen, deberíamos construir varias (muchas) instalaciones externas y operarlas para proveer de combustible al desarrollo de la fusión lo que sin duda minusvaloraría su desarrollo como solución. Esta opción está descartada en todos los programas internacionales desde hace décadas.

Existe otro importante hecho que incide en el desarrollo de la fusión nuclear en su camino de ITER a DEMO y está relacionado con los escenarios actuales de "bajo quemado en ITER" y en el desarrollo de las tecnologías de proceso en la Planta de Tritio que se puede resumir así:

- El bajo quemado en ITER ($\leq 1\%$ de lo inyectado como combustible en la cámara de fusión) extrapolado a un DEMO de 3 GWt-año (con consumos diarios de 0.5 kg/d) extinguiría el inventario existente (12 kg) en 4 horas si el tiempo de proceso o de residencia en planta del tritio inyectado no es comparable o es muy inferior para recuperar y dejar disponible para la reinyección el combustible no quemado.
- Los tiempos actuales de residencia del tritio en los Sistemas de Planta ITER son del orden de medio día [25].

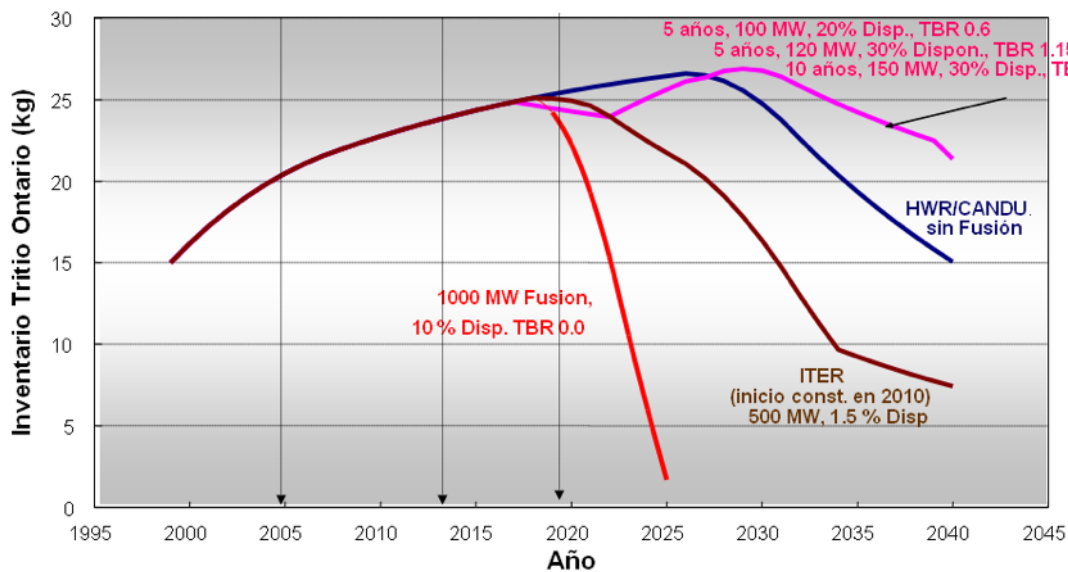


Figura 2.7: Escenarios de disponibilidad de tritio a partir del arranque de ITER (supone iniciar consumos de tritio en 2025) en función de hipótesis de aprovisionamiento de CANDU y de regeneración de combustible [6].

En la figura 2.7 se muestran escenarios realistas de disponibilidad de tritio a partir del arranque de ITER (supone iniciar consumos de tritio en 2025) en función de hipótesis de aprovisionamiento de CANDU y de regeneración de combustible. El escenario descrito en el camino hacia DEMO con los escenarios operativos y disponibilidad en Figura 2.7 se corresponde con la línea marrón.

Como resultado del análisis pueden establecerse las siguientes conclusiones parciales específicas:

- El desarrollo de la tecnología de fusión como opción energética: externalidades al margen, debe desarrollar tecnología de ciclo cerrado en Tritio para regeneración;
- La disponibilidad de Tritio después de ITER y esos desarrollos de tecnologías regeneradoras (incluidos los de aprovisionamiento de materiales necesarios) van a condicionar la estrategia y los tiempos de desarrollo de la fusión nuclear en su camino hacia DEMO.

Atendiendo estrictamente a sus requisitos funcionales en un reactor de fusión, la envoltura regeneradora representa uno de los componentes críticos de un futuro reactor DEMO. Sus funcionalidades primarias son:

1. El blindaje de las bobinas superconductoras de la radiación del plasma (a enormes factores de blindaje),
2. Ser sumidero o amplificación de potencia depositada por la radiación proveniente del plasma,
3. Configurar la estructura de regeneración ("*breeding*") con Tasas de Regeneración de Tritio (TRT) superiores a 1 (típicamente 1.18 átomos de tritio por neutrón proveniente del plasma) del combustible quemado (tritio) en ciclo cerrado para su recuperación rápida y eficiente.

De entre las opciones potencialmente existentes los conceptos a doble refrigerante (dos refrigerantes primarios, un metal líquido LiPb y un Helio primario suplementario refrigeran el módulo) representan la mejor opción por:

1. Simplicidad y robustez,
2. Eficiencias de conversión térmica en rangos del 44 %,

3. Complejidad extra del doble circuito manejable e integrable en el diseño,
4. Mínimo tiempo de recuperación del tritio regenerado con un simple permeador en línea, lo que minimiza las demandas de inventarios de tritio para el arranque en DEMO reduciendo incertidumbres de aprovisionamiento (ver discusión previa),
5. La no producción potencial de HTO sobre la base de nula permeación a través del as inserciones de canal, y finalmente, como añadido de alto valor tecnológico-estratégico por minimizar el impacto radiológico de las futuras instalaciones,
6. Su diseño permite justificar buenas propiedades bajo irradiación dentro de la ventana termomecánica (325-525 °C) del material estructural (ASTURFER®²).

Se estima que estos conceptos duales tienen enormes potencialidades de desarrollo conceptual y de ingeniería y son objeto de desarrollo en el Programa Español [41].

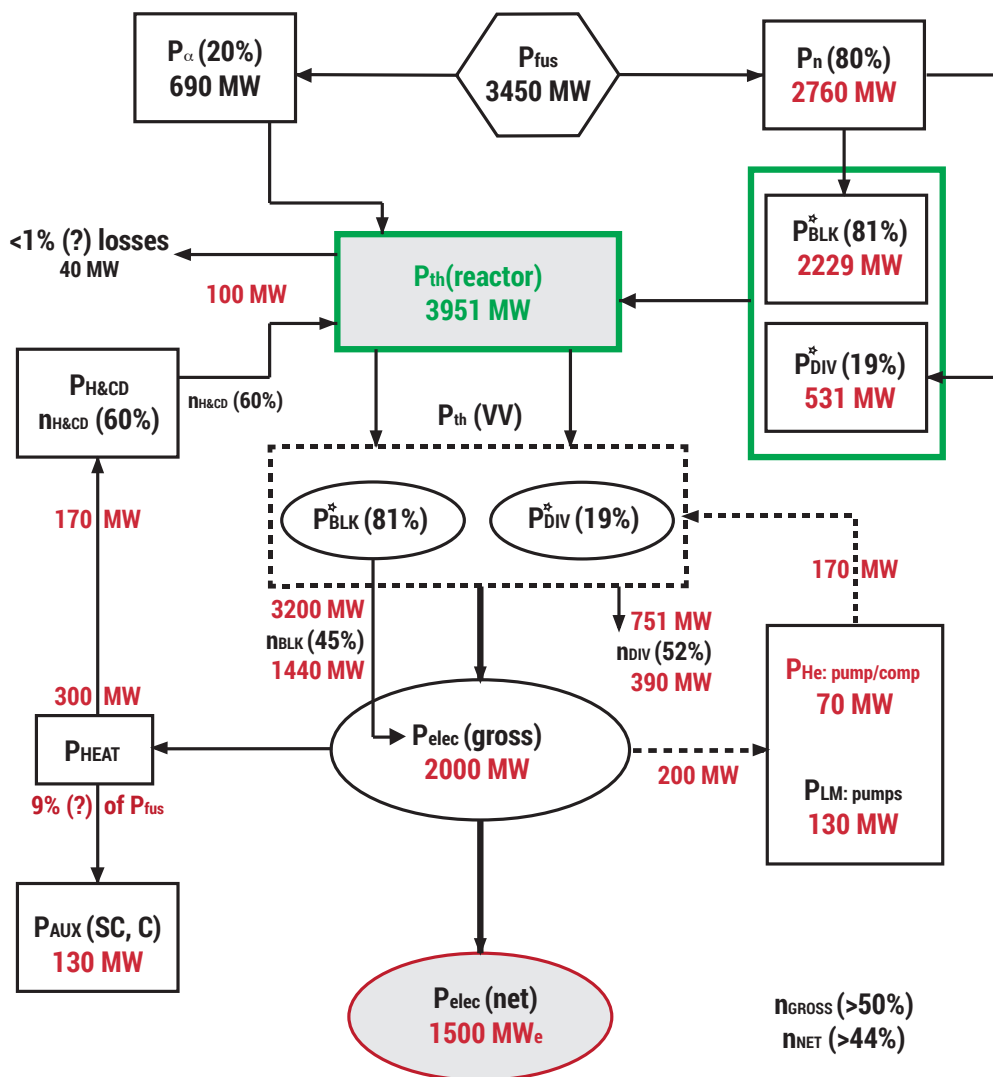


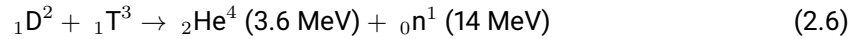
Figura 2.8: Desglose de potencia en Planta de Fusión DEMO, sobre la base de la opción de diseño de envoltura dual, en desarrollo en España [41], (Código de colores: en negro magnitudes justificables por ingeniería, en verde: valores objetivo; en rojo: magnitudes con incertidumbre).

²Acero especial ferrítico-martensítico para reactores de fusión desarrollado en España por el ITMA (www.itma.es)

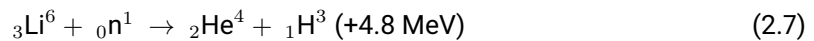
Justificación de las cantidades necesarias de ${}^6\text{Li}$ para ITER y DEMO

Podemos realizar un ejercicio de evaluación de las necesidades en Litio y su forma isotópica ${}^6\text{Li}$ en una Planta DEMO.

Por cada átomo de tritio quemado en un plasma de fusión se emite un neutrón energético según la reacción:



La sección más eficiente (mayor sección eficaz) desde el punto de vista nuclear para la regeneración del tritio es la reacción de captura:



Ese mismo neutrón, una vez multiplicado en la envoltura en reacción es $n(Pb, X)2n$ (de ahí el uso del eutéctico Pb-Li [28]) para una TRT (Tasa de regeneración de Tritio) de 1.18 (parámetro de diseño) supone quemados de ${}^6\text{Li}$ de:

$$3450 \cdot 10^6 \times \frac{1}{1.60 \cdot 10^{-19}} \times \frac{1}{17.59 \cdot 10^6} \times \frac{7 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 1.18}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1000} = 530.424 \quad (2.8)$$

Las necesidades de diseño ${}^6\text{Li}/1,5 \text{ GW}_e$ en un futuro DEMO pueden evaluarse de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} V_{LiPb} (:: 1000 \text{ m}^3) \times \rho_{LiPb} (:: 9400 \text{ kg/m}^3) &= 9400 \text{ Tn } [Pb - 15.7 \text{ }^6\text{Li}] \approx \\ &\approx 0.64 \text{ w}\% \text{ (de } ^6\text{Li en el eutéctico)} \approx 60 \text{ Tn de Li} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Con las debidas incertidumbres ligadas a desarrollos venideros de un buen número de tecnologías (superconductividad de alta temperatura, criogenia, sistemas de calentamiento por radiofrecuencia, ingeniería de diseño, materiales, etc.), en la figura 2.8 se muestra un desglose razonable de potencias de Planta DEMO para una planta de fusión proporcionando en red 1.500 MW_e al 90 % de enriquecimiento en ${}^6\text{Li}$ del eutéctico ${}^6\text{LiPb}$; es decir, 47 Tn de ${}^6\text{Li}$ puro por 1.5 GW_e .

Muy al contrario, en ITER, como primera oportunidad en la historia de la tecnología energética de disponer de una fuente volumétrica de neutrones de 14 MeV va a servir de bancada de ensayos para los (ya justificados) necesarios desarrollos y demostración de tecnología regeneradora en el camino hacia DEMO en programas (Programa TBM, Test Blanket Modules [12, 14, 15, 19, 37]) de enorme relevancia en todos los Socios ITER: EU, US, JP, CN, RF, KO...) (Ver figuras 2.9 y 2.10) y dotación económica [200 M€ por diseño en la UE].

Las demandas específicas de aprovisionamiento en ITER se evalúan como sigue:

- Se van a probar 4 diferentes tipos de TBM HCLL y HCPB (-EM, -N, -TT, -IN) europeos en ITER (1 por fase y por diseño).
- Se puede suponer, que después de cada fase ITER, el eutéctico de litio de plomo se va a renovar.

La cantidad total de litio-plomo en un TBM HCLL (UE) es de 193 litros + 800 litros en el tanque exterior + 73.8 litros (tuberías) + 2.4 litros en los sistemas de tuberías y columnas de gas del contactor.

Esos 1069.2 litros (10.42 toneladas), de litio de plomo natural para HCLL EM-TBM significan unos 66 kilogramos de litio natural. los quemados de litio pueden considerarse despreciables y no se considera la cantidad de plomo-litio necesario para la instalación de los TBMs y de los sistemas

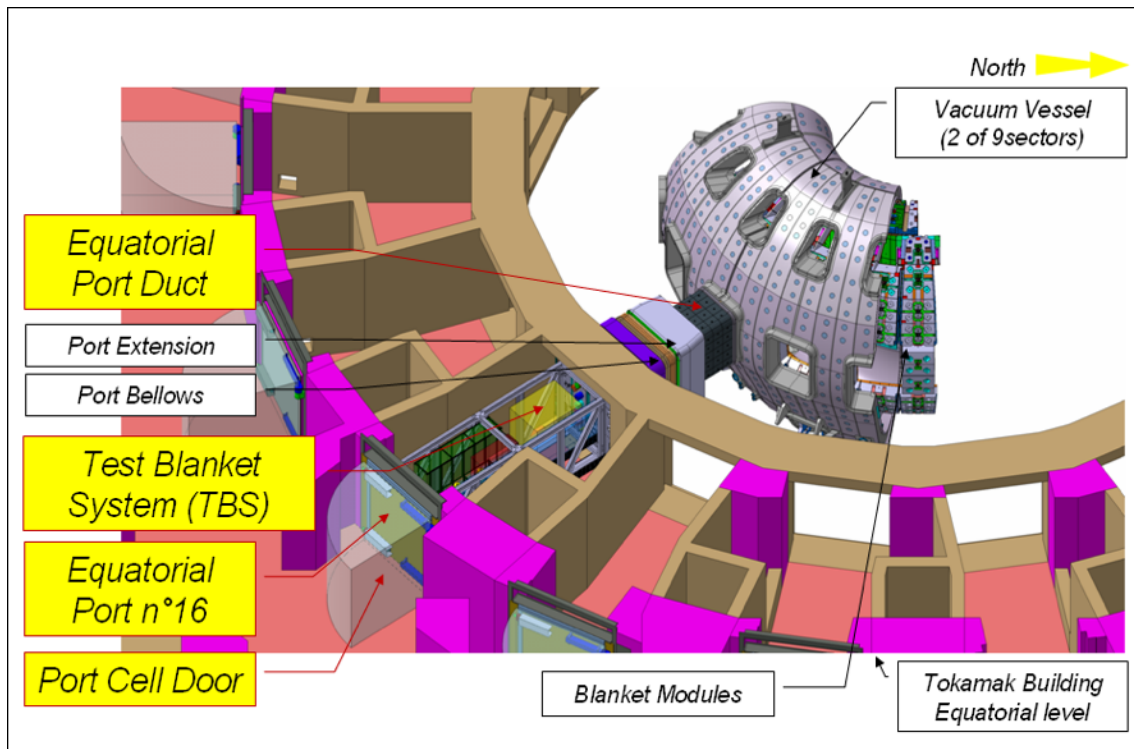


Figura 2.9: Detalle de TBMs (Test Blanket Systems) en ITER, de [42].

auxiliares en ITER y no las cantidades complementarias de nueva versión calificados del material para los programas en curso experimentales.

Los requisitos totales para actividades de I+D y calificación pueden suponer cantidades extra de 1.000 litros (9.4 Toneladas) de litio-plomo eutéctico a ser considerados.

Solo tres conceptos de TBM en tres fases ITER (N, TT, IN) van a usar litio enriquecido en ${}^6\text{Li}$ por lo cual:

Plan de Aprovisionamiento de ${}^6\text{Li}$ para ITER a gestionar por Fusion for Energy (F4E), Barcelona: necesidad de eutéctico de ${}^6\text{LiPb}$: 155 kg de ${}^6\text{Li}$ al 90 %

Las demandas de cerámicas litiadas para los conceptos HCPB requieren menor enriquecimiento (40-60 %).

A partir de los volúmenes y densidades del material cerámico en dichos conceptos y con las equivalencias a la producción de alto enriquecimiento se puede evaluar dicha demanda:

Plan de Aprovisionamiento de ${}^6\text{Li}$ para ITER a gestionar por Fusion for Energy (F4E), Barcelona: 62,1 kg de ${}^6\text{Li}$ al 90 %, ${}^6\text{LiSiO}_4$) en la UE.

Plan de Aprovisionamiento de Otros Socios ITER con intenciones de desarrollar e instalar TBMs: La suma de demandas en los diversos programas conducirían a cantidades totales de 1 Tonelada de ${}^6\text{Li}$ para ITER.

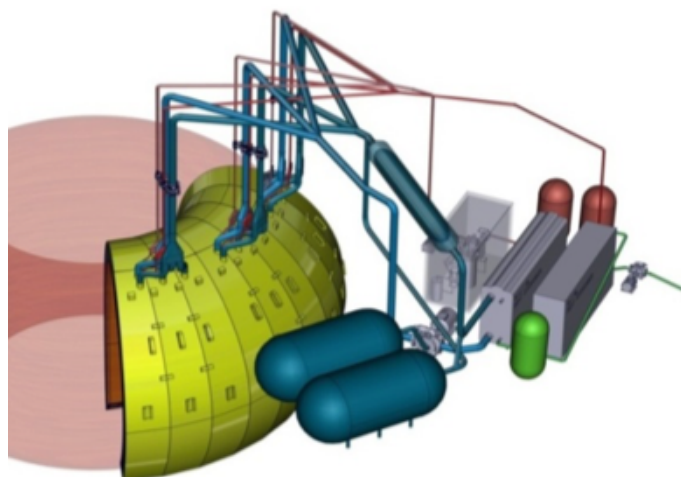


Figura 2.10: Detalle de cobertura tritigénica propuesta en el proyecto español de fusión [41].

Previsiones de demanda	⁶ Li [kg]
ITER, a c/p	
Programas de la UE	226
UE y otros socios ITER	1.000
DEMO, a m/p	
Por reactor 1.5 GW _e	47.000

Tabla 2.5: Resumen de demandas evaluadas de aprovisionamiento a corto plazo (ITER) y largo plazo (DEMO) de ⁶Li.

2.3. Yacimientos y Recursos de litio

Los minerales que contienen litio provienen de dos tipos de paragénesis, que presentan diferentes grados de concentraciones de litio [23, 26, 27]:

- **Pegmatitas**, rocas de origen ígneo que principalmente se encuentran en Australia, y que producen concentrados minerales para usos técnicos y para la conversión a productos químicos de litio, y;
- **Salmueras continentales**, como por ejemplo, los salares principalmente en Argentina, Chile y USA para la producción de carbonato, hidróxido y cloruro de litio.

Estas son las salmueras primarias y los minerales basados en materias primas para los productos químicos derivados del litio, así como volúmenes mucho más pequeños de metal de litio y aleaciones. Generalmente, pero no exclusivamente, las salmueras continentales de litio son consideradas menos costosas de explotar y por lo tanto son comercialmente más viables comparadas con las formas minerales de litio, aunque todas ellas se encuentran en lugares remotos y entre ellas presentan desafíos técnicos y logísticos muy diferentes y continúan subyacentes a las expectativas.

El otro aspecto importante a considerar cuando se observa el método de fuente de salmuera frente a salmueras de roca dura es el grado de calidad del carbonato de litio. Es imprescindible que el litio sea "grado de batería" y deje atrás los contaminantes no deseados que los depósitos pueden contener en las fuentes provenientes de salmueras. Debido a la variación en los grados de los productores de carbonato de litio, éstos tienen una estricta reglamentación y se someten a diversos procesos o pruebas para garantizar la calidad del suministro.

2.3.1. Geología y paragénesis

Pegmatitas

El litio forma parte de la composición de algunos minerales. Hay tres minerales de litio que se explotan actualmente: espodumena, petalita y lepidolita. La espodumena es el mineral de litio más importante dado su mayor contenido de litio. Para extraer estos minerales se utiliza minería a cielo abierto y/o subterránea. Típicamente, la roca mineralizada contiene generalmente del 12 % al 20 % de espodumena, o aproximadamente del 1 % al 5 % de óxido de litio.

Una vez extraído, el mineral de litio es triturado y sometido a una serie de procesos de separación para concentrar la mena mediante la eliminación de la ganga. Los diferentes procesos de separación producen concentrados con diferentes niveles de contenido de litio, que puede ser utilizado en los mercados técnicos o químicos mencionados anteriormente dependiendo de su calidad. El concentrado de litio de calidad química vendido a los productores químicos ha de sufrir un procesamiento adicional a través de la ruta del sulfato para convertir el concentrado de litio de grado químico a una variedad de productos químicos de litio incluyendo carbonato de litio, cloruro de litio e hidróxido de litio.

Salares

Los cuerpos de salmuera de litio en los lagos salados, o salares, se forman en cuencas donde el agua ha lixiviado el litio de la roca circundante en donde está atrapado y después se concentra por evaporación. El proceso de extracción del litio de las salmueras implica el bombeo de las salmueras en una serie de estanques de evaporación para cristalizar previamente otras sales, dejando al final una salmuera rica en litio (\approx del 6 %). Esta salmuera se procesa adicionalmente para eliminar las impurezas antes de su conversión a carbonato de litio o a cloruro de litio o para producir hidróxido de litio. La mayoría de los productos de las operaciones de salmuera se destinan a los mercados de aplicación de productos químicos, mientras que el resto se utiliza en aplicaciones técnicas.

Casi la mitad de la producción mundial de litio proviene de las salmueras de litio de una región de las montañas de los Andes, que abarca partes de Argentina, Chile y Bolivia (sin producción actualmente en Bolivia). Esta zona se conoce coloquialmente como el **“Triángulo de litio”** y las salmueras aparecen indicadas en el mapa de la figura 2.11. A mediados de los años noventa, el desarrollo de estos recursos de salmuera a gran escala y de bajo costo en Chile y Argentina por las empresas: SQM, Rockwood y FMC cambió drásticamente la oferta global de litio. Con la ventaja de los bajos costes de producción respecto a la extracción tradicional (vía trituración y procesamiento de formas minerales), los productores de salmuera pudieron bajar los precios para ganar cuota de mercado, lo que resultó en el cierre de diversas plantas de conversión de minerales en Estados Unidos, Rusia y China.

País	Prod. 2015	Prod. 2016	Reservas
Estados Unidos	-	-	38.000
Argentina	3.600	5.700	2.000.000
Australia	14.100	14.300	1.600.000
Brasil	200	200	48.000
Chile	10.500	12.000	7.500.000
China	2.000	2.000	3.200.000
Portugal	200	200	60.000
Zimbabwwe	900	900	23.000
Total mundial	31.500	35.000	14.000.000

Tabla 2.6: Producción y reservas mundiales de Litio en el mundo. Fuente: USGS [26]



Figura 2.11: El triángulo del litio

2.4. Otros recursos no convencionales de litio

2.4.1. Reciclaje de litio

A fecha de hoy, el reciclaje de litio no es rentable en términos puramente económicos. El coste de un kg de litio reciclado (de media cercano a unos 19 €), es tres veces más alto que el del litio producido por las vías convencionales.

No obstante, reciclar baterías de litio si es rentable cuando se recuperan otros metales presentes en las mismas, como el cobalto. Esto hace que las baterías de litio se reciclen, pero que únicamente se recuperen los metales de alto valor y que el litio se descarte, siendo utilizado prácticamente como relleno de bajo coste para el hormigón en la industria de la construcción.

Pienso que esto va a cambiar en el medio plazo, ya que existen factores geopolíticos que no se están teniendo en cuenta al realizar esta práctica. También es previsible que a medio plazo dejemos de disponer de litio a precios bajos y que el precio del litio continúe subiendo en los próximos años, lo cual favorecerá su reciclado generalmente en los países o regiones económicas que no dispongan de recursos de litio.



Figura 2.12: Fotografía del Salar de Uyuni, Bolivia.

2.4.2. Litio en el agua del mar

Existe litio en el agua del mar pero a muy bajas concentraciones, a niveles de 17 ppm. No obstante, como hay mucha cantidad de agua en el mar, esto constituye un recurso de gran volumen que actualmente no es explotable por su alto costo en términos económicos.

Hay varios proyectos que están trabajando para conseguir separar las sales disueltas del mar y así poder aprovecharlas, generalmente aplicando técnicas de ósmosis inversa, para concentrar y después precipitar dichas sales (de litio y también de otros muchos elementos).

Será necesario previsiblemente esperar todavía algún tiempo hasta que estos proyectos sean una realidad.

2.4.3. Salmueras geotérmicas

Se han encontrado pequeñas cantidades de litio en salmueras geotérmicas localizadas en Nueva Zelanda, Islandia y Chile, cuya concentración varía de 8 a 47 ppm.

Recientemente se ha descubierto en un depósito similar a los anteriores, al sur de California (Salton Sea), con una concentración media de 200 ppm de litio (0.02%), lo cual podría ser un recurso que podría ser explotable en el futuro en caso de que fuera necesario.

2.4.4. Salmueras en pozos petrolíferos

Se han descrito grandes cantidades de litio en las salmueras procedentes de pozos petrolíferos. Por ejemplo, se ha encontrado que en la formación "Smackover", que discurre entre Dakota del Norte y el este de Texas, contiene hasta 386 ppm de litio.

Según algunos investigadores, existen algunas formaciones petrolíferas que podrían albergar hasta 700 ppm de litio.

2.4.5. Arcillas hectoríticas

La hectorita es un filosilicato que contiene litio de composición: $(\text{Mg,Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Se han encontrado amplios afloramientos de este mineral en el oeste de EEUU, pero el mayor de todos se encuentra en una caldera volcánica en la frontera de Nevada con Oregón.

Esto podría constituir un recurso a explotar también de cara a futuro. A fecha de hoy no se contempla como un recurso explotable.

2.4.6. Jadaritas

Existe un depósito de jadarita³ enorme en Serbia que fue descubierto por Rio Tinto Zinc Corp., que se ha estimado que contiene cerca de 850.000 toneladas de litio.

2.5. Resumen de reservas y recursos de litio en el mundo

A continuación, se indican los datos disponibles recopilados en relación a los proyectos existentes de litio en el mundo. Estos datos aparecen detallados en la tabla 2.7.

También se ha conocido la existencia de grandes depósitos pegmatíticos en Afganistan, sin datos disponibles sobre la evaluación de los recursos [40].

En resumen, las reservas mundiales de litio se estiman en 76,47 millones de t LCE. Más del 80 % de las mismas se concentran en salares, aunque si se consideran los recursos, el potencial de diversas fuentes para la explotación de litio determina una distribución más equilibrada. Las reservas actuse concentran en Chile en un 49,8 % (mayoritariamente en el Salar de Atacama, seguido por el Salar de Maricunga), en segundo lugar se ubica China con el 25 % (en la cuenca de Qaidam).

Australia posee el 10,5 % de las reservas en depósitos minerales pegmatíticos. Argentina ocupa el cuarto puesto en reservas mundiales, las cuales se distribuyen en varios salares de la región de la Puna (Catamarca, Salta y Jujuy). Fuera de estos 4 países las reservas alcanzan tan sólo el 6 %. En el caso de Bolivia, si bien forma parte del denominado "triángulo del litio", los grandes recursos del Salar de Uyuni aún no pueden considerarse reservas de explotación comercial por lo que su participación actual es del 0 %.

Para el cálculo de reservas mineras, se consideran factores tales como minado, procesamiento, metalurgia, marketing, aspectos económicos (valor de mercado, costes, entre otros), legales, de desarrollo, sociales y de política. Con el avance del tiempo y la adquisición de mayores datos, dichos factores se hacen más claros y precisos. De esta manera las incertidumbres originales disminuyen progresivamente convirtiendo a los recursos minerales en reservas mineras.

2.6. Demanda de litio

"Para producir 500.000 vehículos al año, básicamente necesitamos absorber toda la producción de litio del mundo."

Elon Musk

³La jadarita es un mineral del grupo VIII (silicatos) que está compuesto por sodio, litio, boro, silicio, hidrógeno y oxígeno, en forma de hidroxido de silicato de sodio, litio y boro. Su fórmula es $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$.

Proyecto	País	Tipo	Reservas	Recursos
Salar de Atacama (a)	Chile	Salmueras	1	3-7
Salar del Hombre Muerto (a)	Argentina	Salmueras	0.375	0.8-0.85
Salar del Rincón (a)	Argentina	Salmueras	0.25	0.5-1.4
Salar del Oraroz (f)	Argentina	Salmueras	0.16	0.325-0.3
Salar de Uyuni (f)	Bolivia	Salmueras	0.6	5.5
Clayton Valley, Nevada (a)	EEUU	Salmueras	0.12	0.3-0.04
Zhabuye (f)	China	Salmueras	0.75	1.25
Qaidam Basin (f)	China	Salmueras	0.5	1
DXC (f)	China	Salmueras	0.08	0.16
Múltiples ubicaciones (f)	China	Salmueras	0	2.6
Searles Lake, California (f)	EEUU	Salmueras	0	0.02
Great Salt Lake, Utah (f)	EEUU	Salmueras	0	0.53
Salton Sea, California (f)	EEUU	Geotermal	0	1-0.316
Smackover Fmt., Arkansas (f)	EEUU	Oil Field	0	1
Jiajika (f)	China	Pegmatitas	0	0.006-0.75
Greenbushes (a)	Australia	Pegmatitas	0.223	0.223
Mt. Cattlin (f)	Australia	Pegmatitas	0.033	0.066-0.02
North Carolina deposits (i)	EEUU	Pegmatitas	0.23	2.6
Bikita (f)	Zimbabue	Pegmatitas	0.023	0.15-0.056
Múltiples ubicaciones (i)	Rusia	Pegmatitas	0	1
Koralpa (f)	Austria	Pegmatitas	0	0.1
Múltiples ubicaciones (a)	Brasil	Pegmatitas	0	0.85
Tanco (a)	Canada	Pegmatitas	n.d.	n.d.
Múltiples ubicaciones (f)	Canada	Pegmatitas	0.255	
Lantta/Osterbotten (f)	Finlandia	Pegmatitas	0.0065	0.013-0.14
Manolo, Kittolo (f)	Congo	Pegmatitas	2.3	
McDermitt Caldera (f)	EEUU	Arcillas	2	
Rio Tinto's Deposit (f)	Serbia	Jadarita	0.85	
Total			4.06	15.6-29.1

Tabla 2.7: Resumen de los proyectos mundiales que constituyen las Reservas y Recursos mundiales de Litio en el mundo (en millones de toneladas). Leyenda: a) Proyecto activo, f) Proyecto a desarrollar en el futuro e i) Proyecto inactivo actualmente. Datos en millones de toneladas. [47]

Es muy ilustrativa la cita anterior de Elon Musk de cara a ilustrar esta sección viniendo de quien viene y es que además el estudio "*Mercado mundial de baterías ion-litio: oportunidades y pronósticos 2015-2022*" destaca que el sector del automóvil tendrá el mayor crecimiento en este período de la mano de la gran demanda prevista de vehículos híbridos y eléctricos.

Se espera que la demanda mundial de litio en 2017 alcance alrededor de 180.000 toneladas de LCE, siendo éste, el carbonato de litio el compuesto con el mayor porcentaje de mercado.

Las proyecciones de demanda que existen a fecha de hoy de cara al 2035 se sitúan en torno a las 611.000 toneladas de LCE, de las cuales cerca de 290.000 toneladas se estiman que suplirán la demanda para la fabricación de baterías.

Otros informes (Abermarle Holdings) estiman que en 2022 el mercado de las baterías de litio tendrá un tamaño de 40 a 46.000 millones de USD. Actualmente el tamaño es de 21.000 millones de USD.

Los racionales que sustentan estos crecimientos, están basados en las tendencias de desarrollo tecnológico que se observan a nivel global, y que son principalmente:

- **Electrónica de Consumo:** El auge de los teléfonos móviles, ordenadores portátiles y otros dispositivos ha influido fuertemente en el aumento de la demanda de litio, y durante los últimos cinco años la exitosa introducción de los teléfonos inteligentes y de las tablets continúa

impulsando esta tendencia.

- **Electromovilidad:** Se espera que la tracción sobre la demanda cambie en el mediano plazo y provenga de su uso en vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía.
- **Almacenamiento Térmico:** Existe un insipiente interés en desarrollar sales térmicas basada en LiNO_3 (nitrato de litio) mejorando los puntos de fusión y congelamiento de las sales actualmente utilizadas para estos fines.

En definitiva, se estima que la demanda de litio aumentará fuertemente en los próximos años.

2.7. Producción de litio

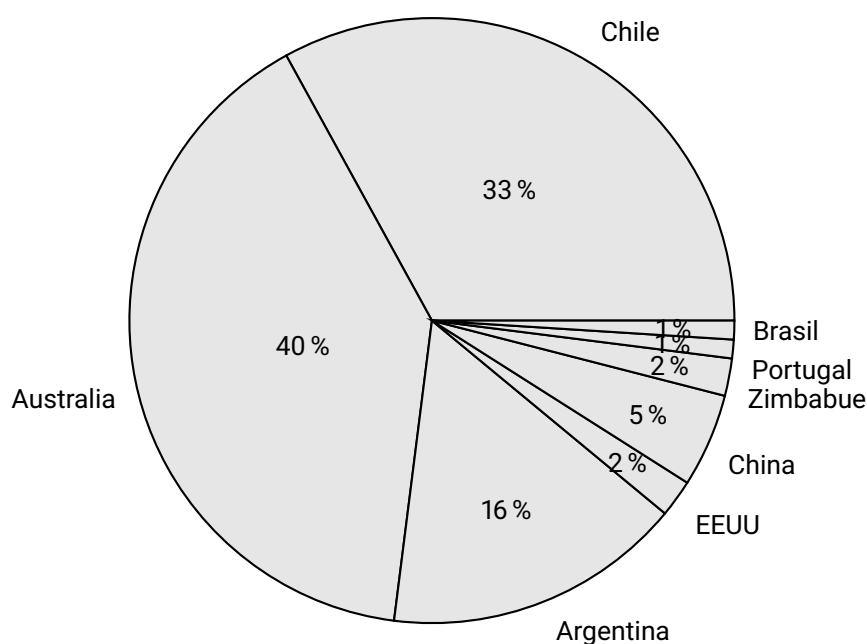


Figura 2.13: Producción de litio en el mundo, año 2016. Fuente: Datos de USGS.

La producción mundial de litio alcanzó en 2016 las 192.500 toneladas de LCE, con un crecimiento interanual del 11%. La producción se concentra principalmente en 3 países que representan en conjunto el 88% de la extracción. Australia lidera la producción con el 40% del mercado, el litio es obtenido en su mayoría de la mina Greenbushes⁴ que produce un concentrado de espodumena a partir de pegmatitas. El concentrado mineral (con un contenido de más del 6% de óxido de litio) es exportado a China donde se procesa para la obtención de carbonato e hidróxido de litio o se utiliza en la industria de vidrios y cerámica. Chile, mantiene una producción estable que alcanza hoy el 33% del mercado, produce derivados de litio a partir de salmueras en el Salar de Atacama a través de dos compañías: SQM y SCL Chemetall⁵.

Argentina aumentó su participación (pasó del 11% al 16% de la oferta mundial) al incrementar casi un 60% la producción respecto de 2015 principalmente debido al aporte creciente del Salar de Olaroz (11.845 toneladas de LCE en 2016). El proyecto Olaroz, operado por Orocobre y localizado en la provincia de Jujuy, comenzó a producir en abril de 2015 marcando un hito a nivel mundial

⁴Mina controlada por Tianqi Group (China) tras adquirir el 51% a Albemarle Group (EEUU) propietaria de Rockwood y que conserva el 49% restante a fecha actual.

⁵SCL Chemetall, compañía perteneciente a Rockwood (parte del grupo Albemarle). Desde 1980 SQM y SCL están autorizadas para producir litio en el Salar de Atacama, en la modalidad de arriendo a CORFO. La Corporación de Fomento de la Producción es la agencia del Gobierno de Chile dependiente del Ministerio de Economía, Fomento y Turismo, y el contrato vigente no permite el subarriendo de partes del Salar a otros interesados.

al ser el primer proyecto greenfield (“desde cero”) en salmueras tras casi 20 años. El resto de la producción proviene del Salar del Hombre Muerto, operado por FMC Lithium, que también aumentó su producción en 2016.

China se ubicó en el cuarto lugar con una reducción del 9 % al pasar a producir 10.644 t de LCE. La extracción del litio se realiza en salares (ubicados en la cuenca de Qaidam, dentro de la meseta tibetana en la provincia de Qinghai) y depósitos minerales. A su vez, China produce grandes cantidades de carbonato e hidróxido de litio a partir del concentrado de espodumena australiana. Se espera que en los próximos años y con el aumento de los precios, muchos de sus recursos se vuelvan comercialmente viables (hoy los costos de extracción de los salares chinos llegan a duplicar el de los sudamericanos) y así pueda depender en menor medida de las importaciones.

Zimbabue produce a partir de pegmatitas exclusivamente de la mina Bikita y en EEUU la producción proviene del salar de SilverPeak en Nevada (de baja concentración en relación a los salares sudamericanos).

2.8. Precios

Es importante indicar que los precios de los compuestos de litio no se negocian en los mercados de “*commodities*” como los del cobre, oro, zinc, etc., sino que las ventas de litio se realizan mediante negociaciones cara a cara entre productores y la industria. Es por ello que no existe un índice de precios como en la bolsa y que puede que los precios encontrados no sean los reales al 100 %, no obstante, lo que más nos interesa de los mismos es su tendencia, claramente alcista en los últimos años, como podemos observar en la figura 2.14.

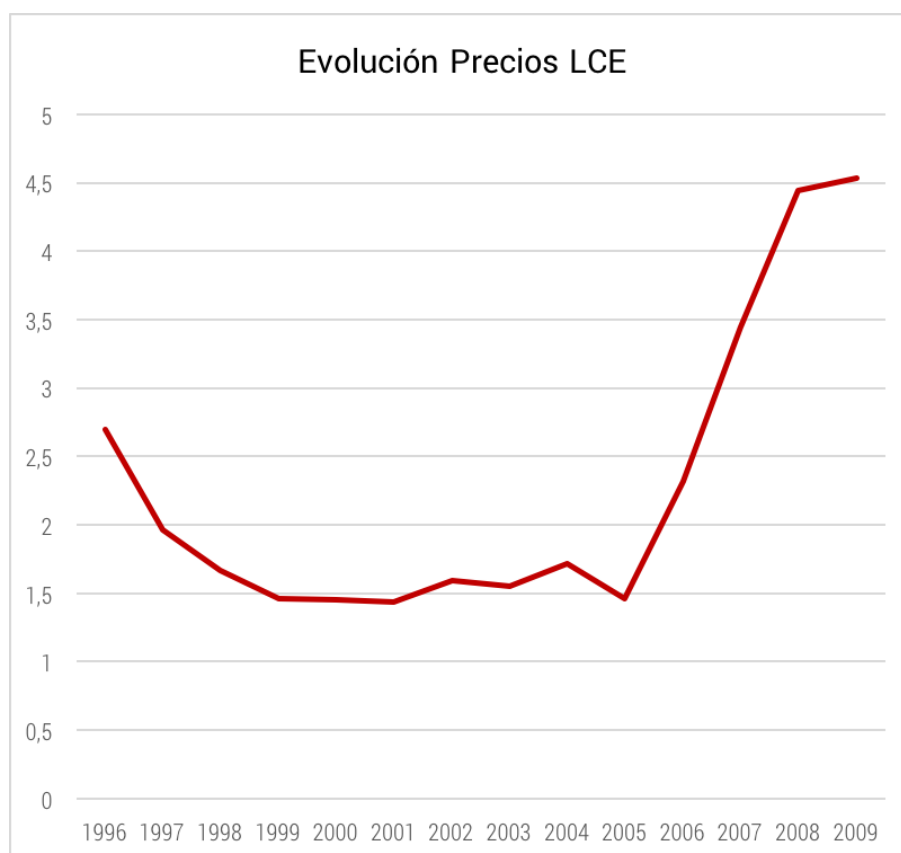


Figura 2.14: Evolución de los precios del carbonato de litio (LCE) en USD/kg, datos de U.S. Customs Service (Aduanas USA) (principal país de origen: Chile). Fuente: USGS

En dicha figura (2.14), consta la evolución de los precios del carbonato de litio comprado por EEUU y que figura en los datos de la Aduana. Estos datos están basados en los precios del carbonato de litio (LCE) vendido por Chile [33].

Existen otros registros, publicados por el USGS⁶ [31,32,44], como son el precio de la espodumena (óxido de litio, grado vidrio), en los que también se aprecia un fuerte incremento en la tendencia, como muestra la tabla 2.8.

Año	min - max	Precio medio
2008	308 - 354	331.00
2009	363 - 408	385.50
2010	380 - 430	405.00

Tabla 2.8: Evolución precios de la espodumena (Li_2O al 5%) en USD/tn, categoría: "glass grade". Fuente: Talison Minerals Pty, Ltd.

Por lo que respecta a los precios del litio metálico, la evolución de los precios fue prácticamente plana desde 1952 hasta 1974. Sin embargo, a partir de dicho año, los precios han tendido a elevarse in términos nominales y a dólares constantes, alcanzando en 1998 un precio de 95 USD/kg e incrementándose más fuertemente desde entonces y hasta nuestros días. Esto ha sido debido sin lugar a dudas a la creciente demanda de litio para la producción de baterías.

Como se aprecia en la figura 2.14, a partir de 1996 y hasta 1999 el precio del LCE bajó de forma importante. Esto que a priori pudiera parecer algo extraño -debido al incremento de demanda para baterías comentado anteriormente-, tiene su explicación porque SQM (Sociedad Química y Minera de Chile) en 1996 puso en marcha su filial Minsal S.A. que operaba en el Salar de Atacama y contaba con una instalación de procesamiento para dicho LCE en Antofagasta. Esto consiguió romper el mercado de LCE mundial al conseguir unos precios de producción muy inferiores a los de su competencia, y al poner en el mercado grandes cantidades de LCE a un precio inicial de 1.98 USD/kg (que después fue variando, como vemos en la figura mencionada).



Figura 2.15: Detalle del proceso Rockwood de extracción de litio en Antofagasta, Chile.

El proceso que lleva a cabo Rockwood Lithium en el salar de Atacama consiste en un conjunto de cinco estanques, dispuestos de tal forma que el primero se alimenta con la salmuera presente en la zona que tiene una concentración del 0.2% de litio. Este estanque o balsa, evapora parte del agua presente mediante la luz solar haciendo que se precipite la halita que contiene ($\text{NaCl} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se pasa al siguiente estanque que precipita la silvinita presente ($\text{NaCl} + \text{KCl}$),

⁶USGS: United States Geological Survey, www.usgs.gov

continuando el proceso, se precipitan: carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), bischofita ($\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y Li-carnalita ($\text{MgCl} \cdot \text{LiCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), para al fin quedar una salmuera que contiene un 6 % de concentrado de litio. Al ser un proceso pasivo que no consume recursos, la empresa consigue una "mena" de concentración superior a la de la minería tradicional sin apenas ningún coste. Esto es lo que ha permitido a Rockwood poner en el mercado carbonato de litio a precios tan competitivos desde 1996.

2.9. Principales suministradores de litio

Al igual que en el caso de los precios, resulta bastante complicado encontrar datos totalmente fidedignos sobre la producción y los productores que operan en este mercado.

No obstante, resumiendo diversas fuentes, podemos listar de forma resumida los principales operadores, que son los siguientes:

Orden	Empresa	Tipo	Cuota
1	Talison Lithium, Australia	Espodumena	36 %
2	Conglomerado empresarial chino, China	Espodumena	36 %
3	Sociedad Química y Minera de Chile (SQM)	Salares	21 %
4	Rockwood Holdings, USA	Salares	19 %
5	Otros	Varios	17 %

Tabla 2.9: Principales operadores del mercado del litio. Fuente: Revista Minería Chilena, datos de noviembre 2016.

2.10. Geopolítica

El hecho de que los recursos (de valor económico, por tanto explotables) de litio estén distribuidos en unos pocos países, hace que tengamos que tratar este tema y sus posibles implicaciones.

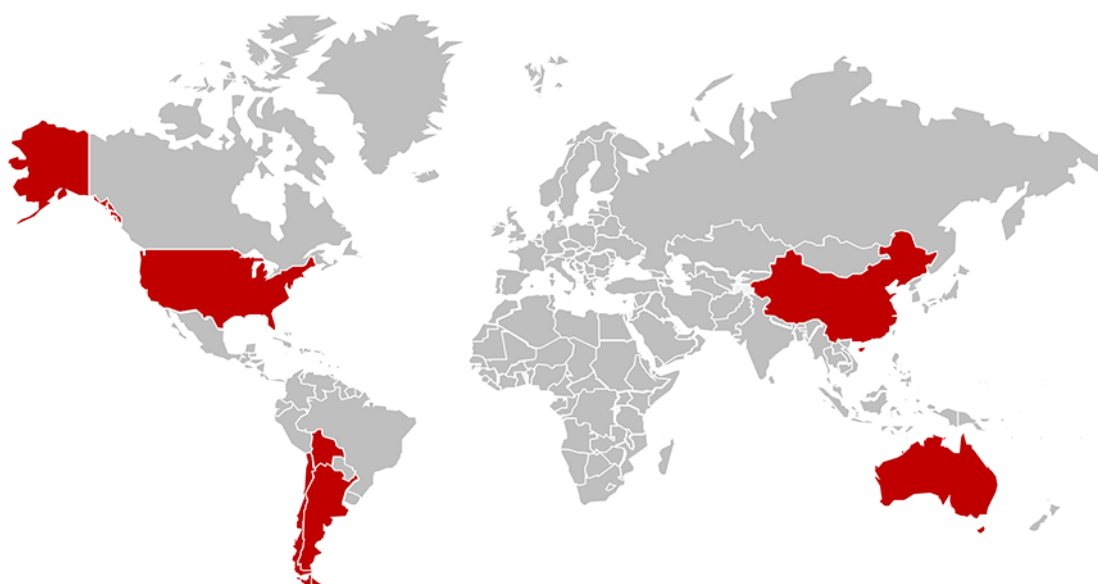


Figura 2.16: Distribución mundial de las principales reservas de litio.

A grandes rasgos, existen cuatro bloques bastante diferenciados: Chile + Argentina + Bolivia (con los salares del triángulo del litio), Australia, China y EEUU (estos dos últimos con sólo el 5 % de las reservas respectivamente).

En Europa, sólo Portugal tiene alguna producción destacable de este elemento. Como hemos visto, a nivel de recursos, existen dos proyectos posibles de explotar, uno en Finlandia (espodumena) y otro en Serbia (jadarita), pero ambos de pequeña repercusión y con grandes costes asociados en comparación con los salares sudamericanos.

La Unión Europea es un importador nato de litio, importando alrededor de 13.000 toneladas al año (2013) entre carbonato, óxido e hidróxido de litio. Todo esto sin incluir los productos que contienen litio en su interior, que generalmente son productos fabricados en China o en el sudeste asiático (electrónica de consumo en su mayoría).

A fecha actual, el mercado parece comportarse de una forma puramente táctica, en la cual los productores comercian libremente con la materia prima. No obstante, y como ya ha ocurrido tantas veces en el pasado, con una demanda estimada tan elevada de cara a los próximos años y con el nivel de concentración de las reservas en tan pocos países, todo parece apuntar a que en el medio plazo las tensiones que se están empezando a producir puedan confluir en la generación de algún cártel (al estilo de la OPEP) o algún bloque que permita gestionar y mantener el interés (los precios de venta y la oferta) de los productores.

2.10.1. El programa EU Raw Materials

Este programa [5] se puso en marcha en la UE en 2008 y el objetivo del mismo es garantizar que la eurozona dispone de aquellos elementos químicos necesarios para abastecer su tejido industrial. Se analizaron todos los elementos para ver su importancia económica frente al riesgo de suministro, como se puede ver en la figura 2.17.

Se están desarrollando programas (como reciclaje u otras medidas) de cara a evitar la dependencia externa de los materiales clasificados como críticos.

Como vemos en dicha figura, el litio se considera que tiene una importancia económica alta y un riesgo de aprovisionamiento bajo. Esto como vimos en el apartado anterior, podría complicarse en los próximos años. Es por ello que no estaría de más en ir pensando en el reciclaje de litio en Europa, como están ya haciendo en EEUU (directamente el Estado a través del Department of Energy [DoE]) que están construyendo una planta de reciclaje de litio en Ohio (ver proyecto Toxco [3]).

2.11. Justificación técnica

Atendiendo a las características neutrónicas ya expuestas, el Deuterio y el ${}^6\text{Li}$ son los combustibles primarios de los futuros reactores de fusión. El isótopo ${}^6\text{Li}$ tiene interés en desarrollos clave de la Tecnología Nuclear de Fusión en su camino de demostración como opción energética en las próximas décadas por ser el elemento de regeneración del combustible (tritio) en ciclo cerrado dentro del propio reactor. Las demandas de producción a escala en el llamado Mercado de Industria de la Ciencia como material base de diseño de reactores de fusión nuclear (≈ 1 Tn en ITER (2025), ≈ 50 Tn/GW en DEMO (2035) usarán ${}^6\text{Li}$ en grandes cantidades. No existe, hoy por hoy, garantías de aprovisionamiento industrial ni existe oferta de Mercado capaz de proporcionar ${}^6\text{Li}$ en las cantidades requeridas. La contratación industrial europea de materiales litiados para ITER se realiza hoy desde España (Agencia Euratom F4E, Barcelona [1]).

Un enorme interés emergente complementario de la producción y separación industrial de los isótopos del Litio está en el mercado de una nueva generación baterías de ión-litio. Las llamadas



Figura 2.18: El litio mueve al mundo. En rojo aplicaciones habituales del litio. Fuente: Imagen de Rockwood Minerals.

- Dado que existen diferencias a nivel isotópico en la electronegatividad del litio... ¿podrían conseguirse baterías más potentes de hacerse isotópicas? ¿Y cuanto más potentes?
- Aunque el precio del litio en el conjunto que forma una batería es bajo (3 %), pero su peso/volumen es alto, y teniendo en cuenta que existen sectores como el del transporte donde el control del peso es crítico (aviación, satélites, transporte en general, etc.), ¿no sería de gran interés investigar en profundidad este tema de cara a conseguir reducir el peso de las baterías?
- Dado que la cristalografía y el sistema de empaquetamiento atómico de ambos isótopos es diferente, ¿qué comportamientos o propiedades macroscópicas podríamos esperar en ambas especies? ¿Qué implicaciones tendrían en la producción de vidrios y cerámicas? ¿Y en los lubricantes? ¿Y en las pinturas?
- Dado que en Europa no tenemos ningún recurso importante de litio, ¿no sería muy interesante disponer de un proceso que garantice el interés del reciclaje de litio para no depender de la disponibilidad de bajo coste de los recursos externos?
- Si ambos isótopos presentan las mismas características químicas como hemos visto pero la densidad del ${}^6\text{Li}$ es menor, ¿no sería muy interesante investigar su utilidad en dispositivos de purificación de aire como naves espaciales y submarinos donde el litio es insustituible?

Parte II

Aproximación teórica

Capítulo 3

Separación Isotópica

3.1. Tecnologías de separación

Las tecnologías de separación isotópicas son comunes a diversos elementos de la tabla periódica y en particular fueron desarrolladas con vistas al enriquecimiento de Uranio. Existen tres tipos de técnicas disponibles para realizar separaciones isotópicas:

1. Las basadas directamente en el peso atómico del isótopo;
2. Las basadas en las pequeñas diferencias en el tipo de reacción química producida por diferentes pesos atómicos, y;
3. Las basadas en otras propiedades no directamente relacionadas con el peso atómico, tales como resonancia nuclear, la espectroscopia fina, etc.

Las técnicas de laboratorio para la producción de ${}^7\text{Li}$ (y ${}^6\text{Li}$ como subproducto) son bien conocidas y están bien establecidas. En el laboratorio existen técnicas de eficiencia demostrada 100 % aunque muy costosas tanto técnica como energéticamente y NO escalables (ver tabla 3.3). Un ejemplo son las técnicas láser o en haz deflectado que veremos con más profundidad en la sección siguiente. Las técnicas químicas son dudosamente escalables y sucias desde un punto de vista medioambiental, lo que induce a su no consideración como técnicas de interés. Las técnicas electroforéticas que podríamos utilizar para separar los isótopos del litio por electromigración en membranas:

- Necesitan demostración de principio con el litio;
- Están limitadas por los valores de superconductividad de las membranas electroforéticas y;
- Son dudosamente escalables en demandas de potencia en esquemas sencillos de planta.

La centrifugación en gas, la destilación de alta temperatura o la combinación de ambas técnicas, se muestran potencialmente como técnicas robustas; con base en principios físicos demostrados e industrialmente escalables vía sencillos modelos de Planta.

La actividad técnica concreta en este TFM se centra en la concepción del proceso, las especificaciones de diseño conceptual de la ingeniería y en la evaluación de la viabilidad económica del mismo.

3.2. Análisis de las técnicas disponibles

En esta sección se analizarán las posibles técnicas de separación aplicables de cara a seleccionar la más viable para el objetivo que estamos buscando.

3.2.1. Centrifugación

Debido a las conocidas características de agregación del litio como metal, éste no se puede enriquecer isotópicamente por centrifugación en fase líquida.

La centrifugación en estado gaseoso se explota a nivel industrial a gran escala en el caso típico del hexafluoruro de uranio ($^{235}\text{UF}_6/^{238}\text{UF}_6$) [17, 24].

La razón isotópica para el $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ es más atractiva que la del uranio, (es de 1.167 :: 7/6 frente a la de 1.013 :: 238/235), no obstante, resulta más sencillo vaporizar el UF_6 porque tiene un bajo punto de fusión y de ebullición tanto a presión atmosférica como, y muy especialmente, por debajo de ella.

La tendencia natural de los alcalinos a formar agregados y los factores de enriquecimiento en fase líquida, exigen el enriquecimiento por centrifugación del $^6\text{Li}/\text{Li}$ en fase vapor.

Las celdas de centrifugación para $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ han de contar con un diseño especial en lo que a materiales se refiere, ya que éstos han de ser compatibles (W, Mo) y además habrá que tener en cuenta la alta razón comparativa de las difusividades térmicas de los vapores isotópicos.

Las técnicas de destilación aparecen simples, robustas y demostradas en procesos industriales similares [$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$] en los que las eficiencias teóricas son inferiores: (238/235 en el caso del uranio frente a 7/6 en el caso del litio) y a consumos energéticos muy inferiores si comparamos las características de metal refractario pesado del uranio respecto a la ligereza y baja entalpía relativa de vaporización del Litio.

Su escalabilidad es sencilla por paralelización o cascadas de enriquecimiento de celdas de centrifugación. Una variante de interés pudiera ser que las centrífugas se concibieran de forma que el enriquecimiento en cascada pudiera realizarse en sucesivas centrifugaciones concéntricas (N radios/etapas R_i ; $R_0 \dots R_N$) utilizando para ello materiales refractarios porosos; recuperando vapor enriquecido en ^7Li a través de la pared exterior y vapor enriquecido en ^6Li a través de la interior. Las eficiencias nominales del proceso y la escalabilidad en este tipo de proceso es sencilla de establecer. Para un volumen de litio cilíndrico inicial V con un constante aporte de litio natural (frac. at. de 0.065) el rendimiento del proceso se escribe:

$$\frac{r}{V} = \frac{7}{6} \cdot \omega^2 \prod_{i=1}^n (R_i - R_{i-1}) \quad (3.1)$$

Para un volumen total: $V = \pi R_N^2 H$.

El que se pueda alimentar con litio continuamente y la sencillez de su operación hace que la técnica de enriquecimiento sea atractiva y escalable. Algunas otras variantes se han analizado anteriormente [43].

3.2.2. Separación isotópica Laser

Como en las "técnicas *in-beam*" (IBT), las técnicas de separación isotópica por láser (LIS), que trabajan por medio de una ionización selectiva hiperfina por láser de los niveles electrónicos $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ y separándolos con un campo electromagnético, han demostrado un 100 % de eficiencia a escala de laboratorio [8-10, 18, 30, 38].

El método es costoso y está limitado intrínsecamente para la producción a gran escala porque necesita en las coladas, láser de coloreado (laser "dye") dispuesto en series que requieren de un gran consumo de potencia.

La mayor dificultad de la técnica LIS para el ^6Li enriquecido, es su escalabilidad para una gran producción ya que para volúmenes de producción grandes debería considerarse el generar planos/volúmenes de incidencia láser y campos intensos (de alcance), o considerar para el uso paralelo

de la técnica un número de unidades (LIS) enorme, lo que hace que esta técnica sea prohibitiva para la producción industrial.

Ocurre algo similar con las técnicas de enriquecimiento "en-haz". Resulta en principio sencillo generar desde un plasma de vapor de litio un haz de átomos de litio (basta ionizarlos lo que resulta sencillo y acelerarlos con campos eléctricos) y deflektarlos con campos magnéticos en virtud de sus diferentes radios de Larmor (1/6, 1/7).

Con la tecnología actual de aceleradores de iones y las corrientes que alcanzan (por debajo de 2 mA) uno puede calcular de manera sencilla, el número de ellos necesarios o tiempo de funcionamiento y consumos eléctricos para la producción de 1 Kg de ^6Li lo que hace inviable el procedimiento (1 kg: 1000 aceleradores, 5 años en operación 500 MWe).

3.2.3. Resinas / Amalgamas de intercambio iónico

La cromatografía para intercambio iónico es una técnica química estándar para la separación isotópica de $^6\text{Li}/^7\text{Li}$. En 1938 se realizó un primer intento de intercambiadores iónicos para la separación y el enriquecimiento de isótopos. Los intercambiadores iónicos de esos primeros experimentos fueron de zeolita (aluminio-silicatos hidratados) [22].

Los iones de Na^+ en las redes de zeolitas de sodio se intercambian con cationes mono y divalentes como son el Mg^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , Rb^+ y el H^+ en la fase acuosa que rodea la resina.

Intercambiadores
Una solución acuosa ($\text{LiOH}+\text{HNO}_3$) alimenta a una Zeolita-A de NH_4^+
Dowex 50 W-X(12-16)
Resina Cryptand
Monobenzo 15-crown-5
Minobenzo-X-crown-y
Componentes de NTOE
N_4O_2 Azacrown
Eter de Azacrown
DTDM
TTTM
Oxidos de Manganeso
M-Sba

Tabla 3.1: Principales intercambiadores iónicos para separación.

La Tabla 3.1 muestra diferentes clases de intercambiadores iónicos y diferentes variantes del método original. El *proceso de amalgama* es otro tipo de mecanismo de intercambio iónico para la separación isotópica. Explora los mecanismos de intercambio químico para la separación isotópica. Explora el mecanismo de intercambio a través de Hg para la separación de $^6\text{Li}/^7\text{Li}$. Con mayor frecuencia el ^6Li se separa del litio natural con una columna de intercambio -Column Exchange (COLEX)- o con un proceso de intercambio electrolítico- Electrochemical Exchange (ELEX)-, que se basa en el hecho de que el ^6Li tiene mayor afinidad al mercurio que el ^7Li . Se prepara inicialmente una amalgama de Li-Hg preparada usando productos naturales. La amalgama se agita con una solución de hidróxido de litio, también preparada a partir de litio natural. El ^6Li deseado se concentra en la amalgama, y el ^7Li migra a la solución. Hay un contra flujo de amalgama e hidróxido que pasa por una cascada de etapas antes de que se alcance el deseado enriquecimiento de ^6Li . El ^6Li producido se puede separar de la amalgama y las "colas" de fracción de ^7Li electrolizado a partir de la solución acuosa de litio.

El mercurio es recuperado y se puede volver a usar con el stock de alimentación fresco. La amalgama de Hg se investigó y se aplicó para enriquecimiento gran escala en el pasado [13,34]. Entre

1950 y 1963 tuvo lugar una separación isotópica a gran escala para este elemento, en la planta Y-12 del Oak Ridge National Laboratory (ORNL). Se exploraron 3 procesos: el COLEX, el proceso ELEX y el OREX. La primera separación con éxito en laboratorio se hizo con el proceso ELEX. En 1951 se construyó la planta piloto Y-12 y se desmanteló en 1959. En 1952 se construyó en Oak Ridge National Laboratory (ORNL) una planta piloto OREX y se operó -en una especie de competición entre Plantas- con el proceso COLEX de la Y-12 para determinar cuál era el mejor. En el Proceso OREX, la solución orgánica de LiOH fue intercambiada con una solución de Li en mercurio. En el COLEX, el intercambio isotópico de Li tuvo lugar entre una solución acuosa de LiOH y la amalgama de mercurio litio. El proceso COLEX ganó la competición y la planta piloto OREX se desmanteló en 1959. El Hg trajo fuertes problemas medioambientales con el método de amalgama lo que hizo imposible su aplicación a gran escala para el enriquecimiento isotópico de litio y se abandonó para los futuros métodos de producción.

Alternativamente para los cátodos se pueden usar sustancias no tóxicas en la reacción redox del proceso de amalgama. Se han investigado materiales como Sn, SnO₂ y S₂Sn [34], grafito, Ga [48], Fe₂O₃-SiO₂ [55], Zn [29] y carbonato de propileno [13] en electrodos de Ni. Los resultados experimentales que se han publicado muestran como Sn, Ga, grafito y PC/Ni preferentemente aumentan ⁶Li, mientras que los óxidos de metal son ligeramente específicos para separar el ⁷Li. Los factores de enriquecimiento publicados de esos materiales podrían sobrepasar aquellos obtenidos para la amalgama de mercurio.

3.2.4. Destilación a alta temperatura

La destilación a alta temperatura puede explotarse efectivamente para el enriquecimiento ⁶Li/Li gobernando la evaporación/condensación selectiva de la dependencia isotópica de la presión de vapor del ⁶Li versus la del ⁷Li (existe un diferencial de unos 3.5 grados en el punto de ebullición 1.342 °C a 1 atmósfera) [21,49].

La idea simple consiste en disponer de baños de amplia superficie con control fino de la temperatura en ella, evaporando el de menor punto de ebullición (⁶Li) y condensándolo posteriormente; y dejando en fase líquida el de mayor punto de ebullición [11]. La existencia de presiones de vapor de ambos isótopos por debajo de sus respectivos puntos de ebullición obliga a la destilación multi-etapas o en cascada.

Las dificultades de la técnica se refieren normalmente al alto control para la estabilización de la temperatura (que es factible por ejemplo utilizando una superficie flotante porosa o malla de W) y los aspectos de materiales, debido a la reactividad química del Litio a alta temperatura, lo que se resuelve con una apropiada elección de ellos.

Como técnica volumétrica la técnica es escalable a demandas de la Fusión en columnas multi-etapa paralelizadas en planta. Los consumos energéticos son moderados dadas las interesantes características termo-físicas del litio.

3.2.5. Termodifusión en fase líquido-gaseosa

El ⁶Li y el ⁷Li tienen difusividades atómicas distintas en fase gaseosa. Un simple gradiente térmico estabilizado en una barra líquida puede enriquecer en ⁶Li la zona caliente y viceversa. El requisito es estabilizar dicho gradiente en un volumen importante de Litio. Debido a las conocidas características de agregación del litio como metal alcalino, como hemos visto, no se puede enriquecer por centrifugación. El enriquecimiento por termo-difusión en fase líquida exigiría gravedad cero para evitar la convección.

3.2.6. Técnicas electroforéticas

La electroforesis en baño líquido es una técnica prometedora para los requisitos de la FN debido a que es: (1) simple, (2) se apoya de forma robusta en las características del material, (3) naturalmente escalable en coladas o cascadas, (4) energéticamente eficiente, (5) segura y (6) limpia.

La alimentación de la cámara en Litio natural se sitúa a un lado de la membrana en contacto. La cámara de enriquecimiento en ${}^6\text{Li}$ está al otro lado. Si se recircula el producto se van obteniendo enriquecimientos / empobrecimientos en ambos isótopos a ambos lados de la celda.

El proceso de electroforesis para la separación ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ separación explota diferentes conductividades iónicas en el litio o electrolito y las características de membrana Superconductora iónicas de Litio de estado sólido (SCI) compatible con Li [46].

Ambos isótopos, ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$ migran por sustitución en la membrana y hace que ambos se muevan a diferentes velocidades cuando está sometido a una diferencia de potencial eléctrico (Figura 41). Como los SCI se degradan y corroen en Li puro, se suele elegir un electrolito inorgánico. Los electrolitos inorgánicos pueden ser "tipo óxidos" o "tipo no-óxido".

Materiales superconductores iónicos (ISCM)
No-óxidos sinterizados en cristal simple Li
Li_3N
LiI (opcionalmente Al_2O_3 dopado)
Compuestos de Li amorfos
$\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S-LiI}$,
Espinelas halogenadas
Li_2MCl_4 , (M = Mg, Mn, Fe, etc.)
Conductores iónicos de óxido de Li
$\text{LiXO}_4\text{-Li}_4\text{YO}_4$ (X = P, As, V, etc.; Y = Si, Ge, Ti, etc.)
$\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (LISICON)
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$
$\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ o tipo NASICON: $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_4$
Tipo [M: Zr, Ti, Ge, Hf],
$\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, (M = metal, para $M\text{SiAl}$ ($x = 0.3$))
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ tipo espinela
$\text{La}_x\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$, ($x = 0.55$ o 0.59)
$\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.360.09}\text{TiO}_3$
Li_3BO_3
$\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$
Alumino-silicatos cristalinos
LiAlSiO_4
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
Li_4SiO_4 - $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
Plumbatos
Li_8PbO_6 , Li_4PbO_4
Electrolitos poliméricos sólidos
PEO- LiClO_4
PAN-PC-EC- LiClO_4

Tabla 3.2: Principales materiales superconductores iónicos (ISCM) candidatos para la separación electroforética de isótopos de litio.

El desarrollo de la tecnología de separación isotópica del litio con conductores iónicos se considera una alternativa competitiva al método de la amalgama en términos de los factores de enriquecimiento [61]. Los puntos clave en el desarrollo de la celda electroforética son: (1) la elección del electrolito apropiado, (2) el uso del SIC compatible, (3) la apropiada selección de electrodos

porosos y (4) los materiales de la envoltura de la celda (housing) y para el diseño eléctrico de la celda.

Los superconductores iónicos (SCI) para aplicación a una celda electroforética para separar los isótopos de litio deberían demostrar:

1. Una alta conductividad iónica, superior a 10^{-2} S/cm a temperatura de operación de la celda, con conductividad electrónica despreciable sobre un rango amplio de actividad del litio,
2. Ánodo y cátodo, electrolito y material de la envoltura de la celda compatibles iónicamente y,
3. Características higroscópicas bajas (se debe evitar la presencia de agua para el SCI)

Las conductividades iónicas de los conductores de la tabla 3.2 varían en un amplio margen desde 10^{-7} a 10^{-1} S/cm (a temperatura de proceso de unos 80 °C). Exactamente las conductividades de mas interés a gran escala para las aplicaciones de enriquecimiento de ${}^6\text{Li}$. muestran las conductividades mas altas. Particularmente ventajosos son los de tipo espinela: $\text{Li}_1+x\text{T}_2-x\text{O}_4$, los de tipo ramsdellita: $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, los de tipo perovskita: $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ y los plumbatos con el número mayor de átomos de Li intercambiables en su red.

Aparecen dudas sobre la escalabilidad de la técnica de electroforesis si pensamos en los consumos energéticos de una planta de producción incluso con superconductividades iónicas en celdas.

Con conductividad iónica demostrada en el rango de los 10^{-2} S/cm y las membranas celulares de referencia dimensiones relevadas producción por línea sería alrededor de 15 kg de ${}^6\text{Li}$ por año. 1.000 líneas paralelas de 100 celdas de unas 14.7 toneladas de Lil fundido natural de alimentación se utilizaron para enriquecer Lil.

La potencia eléctrica consumida por una Planta (estimando 10^{-2} S/cm, 1 cm de espesor, 80 Volts por celda) para las corrientes iónicas son ≈ 500 MWe (30 % del reactor de fusión a alimentar con el ${}^6\text{Li}$ producido). Consumos de escala inaceptables.

3.3. Resumen de escalabilidad de técnicas disponibles

Técnica de separación	Escalabilidad
(1) Centrifugación en gas	ESCALABLE
(2) Electroforesis en membranas superconductor iónicas	DUDAS
(3) Intercambio iónico en amalgamas (COLEX)	NO ESCALABLE
(4) Separaciones en haz ("in beam")	NO ESCALABLE
(5) Separación láser (AVLIS)	NO ESCALABLE
(6) Destilación alta temperatura	ESCALABLE
(7) Métodos combinados escalables*	ESCALABLE

Tabla 3.3: Análisis de la escalabilidad de las técnicas disponibles de separación isotópica.

3.4. Selección de la técnica

De las técnicas disponibles que han resultado ser escalables: 1) Centrifugación en gas, 2) Destilación a alta temperatura y 3) Métodos combinados escalables, nos vamos a decantar por la siguiente:

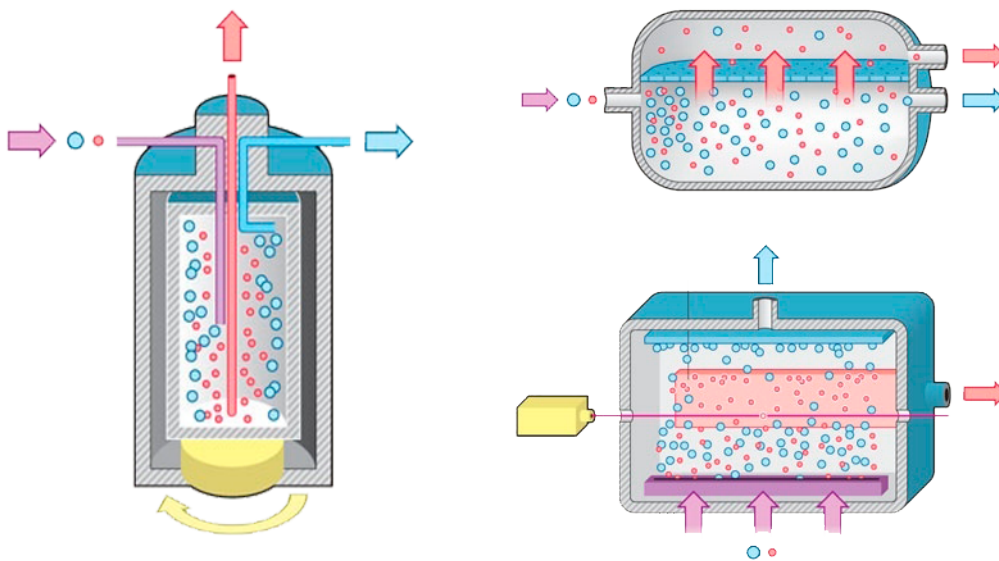


Figura 3.1: Esquema de algunas de las técnicas analizadas.

Técnica seleccionada:
CENTRIFUGACIÓN EN GAS

Debido a las siguientes razones:

1. Robustez del proceso, fiabilidad, escalabilidad.
2. Consumo energético razonable, (la difusión ha sido ya abandonada en la práctica como una técnica viable debido a esta razón).
3. Proceso altamente modularizable.
4. El proceso sería optimizable de diversas formas, por ejemplo añadiendo una destilación diferencial simultánea.

Capítulo 4

Centrifugación

En regímenes de difusión atómica en fase vapor, los factores de separación ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ están en proporción a sus masas isotópicas: (6/7). Dicho factor de separación es de manera natural y sencilla superior a la de cualquier otro proceso físico-químico conocido.

Existen dos mecanismos físicos identificados que explotarían dicho factor: la **centrifugación** y la **termodifusión**. En este trabajo estudiaremos exclusivamente la centrifugación, no obstante, existirían otras variantes en forma de procesos combinados que podrían tener alto interés a explorar en futuros trabajos.

4.1. Breve reseña histórica

La idea de utilizar campos gravitacionales o centrífugos para separar una mezcla de gases con distinta masa molar es bastante antigua, en 1895 en Alemania, Breding llevó a cabo experimentos usando estos principios. La aplicación de este concepto a la separación de isótopos fue propuesto poco después del descubrimiento de los mismos. En 1919 Aston y Lindeman propusieron que muestras de neón tomadas al nivel del mar y a 30 Km de altitud tendrían distinta composición. Quince años más tarde en la Universidad de Virginia, Beans construyó una centrífuga operativa y logró separar los isótopos del cloro.

El primer intento de usar una centrífuga de gas para separar isótopos de uranio se llevó a cabo en Estados Unidos durante la segunda guerra mundial con el objetivo de producir uranio con alto enriquecimiento de cara a la fabricación de armas nucleares. Si bien se construyeron y operaron con éxito máquinas de forma individual, la tecnología de centrifugación no se encontraba suficientemente desarrollada en ese momento para representar una opción viable y se abandonó este enfoque en favor de la tecnología de difusión gaseosa. Sin embargo la teoría básica necesaria para entender el funcionamiento de este tipo de máquinas fue desarrollada durante ese período.

El Proyecto Manhattan, pese a su inherente objetivo militar, constituyó un gran éxito desde el punto de vista de diversos campos de la física experimental y teórica, tales como la dinámica de gases, la ciencia de materiales, la ingeniería mecánica y la química-física entre otros.

Después de la segunda guerra mundial se continuó con la investigación y el desarrollo de esta tecnología, con el foco siempre en el enriquecimiento de uranio para reactores de agua a presión, sobre todo en los países que contaban con este tipo de reactores. Se lograron mejoras en el tamaño, velocidad y eficiencia, como fue demostrado por Groth mediante la construcción de una centrífuga usada posteriormente para separar argón.

En 1957, Zippe, Scheffel y Steenbeck patentaron la centrifugadora Zippe, la cual se muestra en la figura 4.1.

Podemos destacar de este diseño varios aspectos, como son:

- La alimentación y las salidas de las cabezas y colas por el eje vertical de la máquina.
- Un sistema magnético de cojinetes para reducir al mínimo la fricción y la resistencia del rotor a la rotación.
- Unos deflectores situados convenientemente en la zona superior.

Los desarrollos de Zippe y su equipo tuvieron como resultado una centrífuga ligera y durable de aplicación industrial, de la cual descienden los modelos actuales.

En la actualidad esta tecnología es dominada por varios países, como Rusia, Holanda, Reino Unido, Alemania, Estados Unidos, China, India, Brasil, Japón, Pakistán, Francia e Iran.

4.2. Concepción de principio

La separación isotópica mediante centrifugación, se basa en la aplicación de campos de fuerzas intensos a las moléculas de un gas que contiene los distintos isótopos de interés a separar. Esto produce como resultado de que el isótopo más denso se concentra en dirección al campo de fuerza aplicado, mientras que el más ligero se concentra en la zona axial. Con objeto de generar el campo de fuerza indicado, se utiliza una celda cilíndrica que gira a elevadas velocidades, lo que produce que el isótopo denso se concentre alrededor de la pared de la superficie cilíndrica, es decir, en la parte más lejana del eje de rotación y que el isótopo ligero aumente su concentración en las cercanías del eje de rotación.

De forma resumida, una centrífuga consiste en un cilindro hueco que gira a altas velocidades alrededor de su eje, en el cual se introduce el gas que contiene las moléculas a separar y que dispone a su vez de dos puntos de extracción, uno generalmente situado en la parte superior del cilindro (para recoger la fracción más densa) y otro que suele estar en la parte inferior del eje de rotación que recupera la fracción más ligera del gas que se está procesando.

Todo el cilindro anterior, que conforma el rotor, está integrado dentro de una carcasa cilíndrica exterior que contiene el estátor del motor y a la cual se la practica el vacío para conseguir dos efectos importantes:

- Por un lado, **reducir al mínimo la fricción** de la centrífuga al girar.
- Por otro lado, evitar que ante cualquier imprevisto se produzcan **fugas del gas** al exterior de la misma.

Será importante seleccionar correctamente los materiales a utilizar sobre todo en la pared del cilindro rotante para conseguir que éste soporte las duras exigencias mecánicas previstas y que no se degrade durante su operación.

En diversos estudios y experimentos que se han realizado en estos dispositivos (generalmente para su utilización en la centrifugación de hexafluoruro de uranio [16]), se ha constatado que generando un flujo a contracorriente para que el gas existente en la región axial y en la región periférica circulen en sentidos contrarios, se consigue incrementar el factor de separación que se obtendría empleando únicamente la rotación del cilindro. Este flujo se puede generar mediante:

- **Convección natural:** que puede generarse por calentadores o bien enfriadores ubicados a lo largo de la longitud del rotor. También se puede conseguir un efecto similar generando un gradiente de temperatura a lo largo de la pared del cilindro.
- **Deflectores:** que son elementos fijos situados dentro del cilindro para forzar al flujo del gas a realizar determinados movimientos dentro de la unidad.
- **Flujo forzado:** que se puede implementar mediante bombas externas a la centrífuga. Esto permite variar las condiciones de operación de forma muy versátil pero dificulta y encarece el diseño de la máquina.

4.3. Teoría de la centrifugación

En las próximas secciones iremos viendo en detalle el proceso de cara a obtener un proceso robusto, confiable para nuestro objetivo de separar los isótopos del litio. En este aspecto, cabe destacar que todo el desarrollo en esta rama se ha producido a partir del trabajo de Cohen [20], el cual sentó las bases y la teoría inicial en esta disciplina.

Posteriormente, en 1983, se produjo un gran avance cuando Rätz consiguió una solución analítica para la expresión del perfil de velocidades cuando existe un flujo a contracorriente dentro de la centrífuga [36].

Veremos en las próximas secciones un resumen de esta teoría.

4.3.1. Factor de separación elemental

El factor de separación de una centrífuga se obtiene como consecuencia del establecimiento de distintas concentraciones isotópicas a diferentes radios debido a la rotación de la misma.

Para poder calcularlo, podemos suponer que el gas gira en el rotor como un "sólido rígido" solidario al mismo. Esta suposición, implica que $v_z = v_r = 0$ y $v_\theta = \omega_{rotor} \cdot r$, donde ω_{rotor} es la velocidad angular del cilindro.

Podemos considerar también al gas como un gas ideal al objeto de no complicar demasiado los cálculos inicialmente de cara a obtener sus principales propiedades termodinámicas.

En base a lo anterior, la variación de presión (P) expresada en función del radio del cilindro (r) se puede obtener a partir de la ecuación de conservación de la cantidad de movimiento en la dirección radial, es decir:

$$\frac{dP}{dr} = \rho \omega^2 r \quad (4.1)$$

Siendo ρ la densidad del gas. Mediante la ecuación de estado de un gas ideal tenemos que:

$$\rho = P \frac{M}{RT} \quad (4.2)$$

Donde M es la masa molecular del gas (en g/mol), R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta del mismo. Sustituyendo ρ e integrando respecto a r obtenemos:

$$P_r = P_a \exp\left(-\frac{M v_a}{2 RT} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)\right) \quad (4.3)$$

O bien:

$$\rho_r = \rho_a \exp\left(-\frac{M v_a}{2 RT} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)\right) \quad (4.4)$$

Donde a es el radio interno del rotor, v_a es la velocidad tangencial del giro del rotor y P_a es la presión del gas en la pared interna del rotor (ρ_a es la densidad del gas). Podemos ver que dicho gradiente de presión depende de la masa molecular del gas, con lo que en caso de que tengamos, como es nuestro caso, una mezcla binaria de masas moleculares M_1 y M_2 , con $M_2 \geq M_1$, obtenemos que:

$$P_r N_2 = P_{2,a} N_{2,a} \exp\left(-\frac{M_2 v_a}{2 RT} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)\right) \quad (4.5)$$

$$P_r N_1 = P_{2,a} N_{1,a} \exp\left(-\frac{M_1 v_a}{2 RT} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)\right) \quad (4.6)$$

Recordando la definición del factor de separación vista anteriormente, podemos obtener el **factor de separación elemental** como:

$$q_{0(r,a)} = \exp\left(-\frac{(M_2 - M_1) v_a}{2 RT} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)\right) \quad (4.7)$$

Es evidente que dicho factor de separación elemental depende de la diferencia de masa de los isótopos a separar ($\Delta M = M_2 - M_1$), de la velocidad de giro, de la temperatura de trabajo y del radio interno del rotor.

Por tanto, a la vista de estos valores del factor de separación, podemos ver que al incrementar la velocidad de giro del rotor se incrementa el factor de separación de la centrífuga. Esto, unido a las mejoras producidas por la generación de un flujo a contracorriente que veremos en la próxima sección, constituye la base de diseño para la construcción de estos dispositivos actualmente.

4.3.2. Factor de separación de una centrífuga con flujo a contracorriente

Al establecer el flujo a contracorriente en una cascada de centrífugas, el factor de separación obtenido es superior al valor dado por el factor de separación elemental. Para obtener dicho factor se han de plantear las ecuaciones básicas de difusión para el gas dentro del rotor y resolver las ecuaciones de difusión para las moléculas del gas que contienen al isótopo de interés. Se puede observar que estas moléculas tienen dos componentes, que son el flujo radial y el flujo axial, cuyas ecuaciones son las siguientes:

$$J_r = -\rho D \left(\frac{\partial N}{\partial r} + 2\Delta A^2 r N \right) + \rho v_r N \quad (4.8)$$

$$J_z = -\rho D \frac{\partial N}{\partial z} + \rho v_z N \quad (4.9)$$

$$\text{Siendo: } \Delta A^2 = \frac{\Delta M \omega^2}{2RT}, \text{ o bien: } A^2 = \frac{M \omega^2}{2RT} \quad (4.10)$$

Donde ΔM o M es la diferencia de masa molecular de los isótopos a separar. Por otra parte también tenemos la ecuación de conservación para el isótopo ligero, la cual se puede expresar en coordenadas cilíndricas como:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r J_r) + \frac{\partial}{\partial z} J_z = 0 \quad (4.11)$$

Las ecuaciones anteriores 4.8, 4.9 y 4.11, nos permiten obtener la ecuación fundamental para el campo de concentraciones en estado estacionario del gas en el interior de la centrífuga, que será la siguiente:

$$-\rho D \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} - \rho D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial N}{\partial r} + 2\Delta A^2 r N \right) + \rho v_z N = 0 \quad (4.12)$$

En la ecuación 4.12, se ha considerado que ρD permanece constante y se ha despreciado el término $\rho v_r \partial N / \partial r$, ya que el mismo sólo tiene relevancia en los extremos del rotor. Las ecuaciones de contorno para la ecuación 4.12 son las siguientes:

$$r = a \quad J_{r(a)} = \frac{\partial N}{\partial r} + 2\Delta A^2 r N = 0 \tag{4.13}$$

$$r = 0 \quad J_{r(0)} = \frac{\partial N}{\partial r} = 0 \tag{4.14}$$

$$z = 0 \quad \int_0^a J_z 2\pi r \, dr = -L(1 - \theta)N'' \tag{4.15}$$

$$z = z_H \quad \int_0^a J_z 2\pi r \, dr = L\theta N' \tag{4.16}$$

Donde para la resolución de 4.12 se debe conocer $\rho v_z(r,z)$, el cual se determina resolviendo las ecuaciones dinámicas para el gas dentro de la centrífuga. La resolución de estas ecuaciones es compleja pero se puede llevar a cabo de distintas formas, bien de forma analítica o numérica. Si suponemos un perfil típico de velocidades $v_z(r)$ para el gas dentro de la centrífuga a contracorriente, encontramos que:

$$v_z = v_0 \left\{ 1 - \frac{r^2}{a^2} \left[2A^2 \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \right] \exp \left(-A^2 \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \right) \right\} \tag{4.17}$$

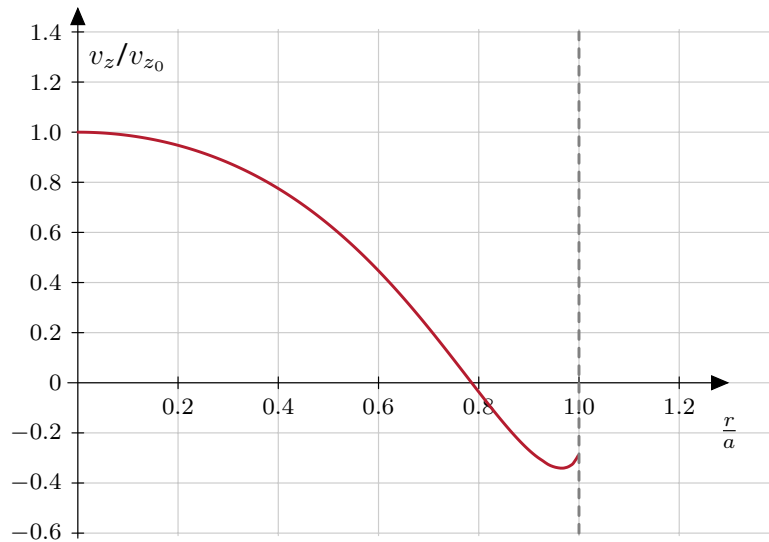


Figura 4.2: Perfil de velocidad axial ("Berman-Olander") para una centrífuga.

Dicho perfil, que está representado en la figura 4.2, se conoce como el "perfil de velocidades Berman-Olander", y se obtiene de la resolución de las ecuaciones hidrodinámicas del gas, pero haciendo las siguientes aproximaciones:

1. La velocidad radial es nula.
2. La velocidad axial sólo depende de r .

Aún teniendo en cuenta las aproximaciones anteriores, el perfil es válido para un amplio rango de A^2 , con lo que se cubren los valores nominales alcanzados por las centrífugas de interés práctico. Se puede combinar el perfil de las velocidades descrito anteriormente con el gradiente de densidad que se establece en una centrífuga mediante la siguiente expresión:

$$v_0 \rho(a) \left\{ \left[1 - \frac{r^2}{a^2} \left[2A^2 \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \right]^{-A^2 \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)} \right] \exp \left(-A^2 \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \right) \right\} \tag{4.18}$$

En estas condiciones se puede aplicar el método de Cohen para obtener una solución de la ecuación 4.12 con sus correspondientes condiciones de contorno, dicha solución constituye una muy buena aproximación a la resolución exacta del problema. El método se basa en que la concentración varía muy poco respecto a la coordenada radial en comparación con su variación en la coordenada axial y esto permite que podamos despreciar los términos de segundo orden respecto de la coordenada radial. La variación de la concentración promedio respecto de la coordenada radial se calcula de la manera siguiente:

$$\bar{N}_{(z)} = \frac{\int_0^a N 2\pi r dr}{\pi a^2} \quad (4.19)$$

Al aplicar el método de Cohen, obtenemos la siguiente expresión para la zona de agotamiento:

$$L\theta(N' - \bar{N}_{(z)}) = C \left(2\epsilon_S \bar{N}_{(z)} - K \frac{d\bar{N}_{(z)}}{dz} \right) \quad (4.20)$$

Las condiciones de contorno en esta zona son:

$$z = z_H \bar{N} = N' \quad (4.21)$$

$$z = z_F \bar{N} = N_0 \quad (4.22)$$

En la zona de enriquecimiento, la ecuación será:

$$-L(1 - \theta)(N'' - \bar{N}_{(z)}) = C \left(2\epsilon_S \bar{N}_{(z)} - K \frac{d\bar{N}_{(z)}}{dz} \right) \quad (4.23)$$

Con las siguientes condiciones de contorno:

$$z = 0 \bar{N} = N'' \quad (4.24)$$

$$z = z_F \bar{N} = N_0 \quad (4.25)$$

Siendo en ambos casos:

$$C = \frac{1}{2} \int_0^a |\rho_{(r)} v_{z(r)}| 2\pi r dr \quad (4.26)$$

$$K = a \left[\frac{\pi a \rho D}{C} + \frac{2\pi C}{a \rho D} \int_0^a \left(\frac{\psi}{C} \right)^2 \frac{dr}{r} \right] \quad (4.27)$$

$$\epsilon_S = 2\pi \Delta A \int_0^a \left(\frac{\psi}{C} \right) r dr \quad (4.28)$$

$$\psi = \int_0^r \rho_{(r')} v_{z(r')} r' dr' \quad (4.29)$$

Con esta definición de los parámetros C , K , ϵ_S y ψ no se tiene en cuenta las posibles perturbaciones en la circulación interna del gas que se pueden producir en la extracción de material en las zonas de enriquecimiento y agotamiento. No obstante, y teniendo en cuenta que dichas extracciones son pequeñas, son por tanto estos parámetros muy poco dependientes de las mismas. Podemos asumir que los parámetros C , K y ϵ_S son independientes de la coordenada axial e integrarlos con sus respectivas condiciones de contorno, obteniendo:

$$N' = N_0 \left(\frac{1 + \varphi}{\varphi + \exp(-(1 + \varphi) \frac{2\epsilon_S}{K} (z_H - z_F))} \right) \quad (4.30)$$

Y:

$$N'' = N_0 \left(\frac{1 - \varphi'}{-\varphi' + \exp(-(1 - \varphi') \frac{2\epsilon_S}{K} z_F)} \right) \quad (4.31)$$

Donde:

$$\varphi = \frac{L\theta}{2\epsilon C} \quad (4.32)$$

$$\varphi' = \frac{L(1 - \theta)}{2\epsilon C} \quad (4.33)$$

Donde N_0 es diferente a la concentración del gas que alimenta a la centrífuga (N), aunque su relación se puede determinar de las ecuaciones anteriores, con lo que obtenemos:

$$N' = N_0 \left[\frac{\theta(1 + \varphi)}{\varphi + \exp(-(1 + \varphi) \frac{2\epsilon_S}{K} (z_H - z_F))} + \frac{(1 - \theta)(1 + \varphi')}{-\varphi' + \exp((1 - \varphi') \frac{2\epsilon_S}{K} z_F)} \right] \quad (4.34)$$

Ahora podemos obtener el factor de separación de la centrífuga:

$$q = \frac{N'}{N''} F_C = \frac{1 + \varphi}{1 - \varphi'} \frac{-\varphi' + \exp((1 - \varphi') \frac{2\epsilon_S}{K} z_F)}{\varphi + \exp(-(1 + \varphi) \frac{2\epsilon_S}{K} (z_H - z_F))} F_C \quad (4.35)$$

$$(4.36)$$

$$F_C = \frac{1 - N''}{1 - N'} \quad (4.37)$$

Donde F_C es un factor de ajuste que tiene en cuenta las concentraciones del material extraído de la centrífuga, y para bajas concentraciones (N' y $N'' \ll 1$), se tiene que $F_C \approx 1$ (lo que se cumple para concentraciones por debajo del 1% de enriquecimiento). Los valores típicos del factor de separación de una centrífuga a contracorriente encontrados en la literatura son siempre mayores de 1.3 ($q > 1.3$).

Otra magnitud de importancia en el proceso es la cantidad de gas en términos de masa que la cascada contiene durante la operación normal. Esto se puede calcular conocida la densidad del gas procesado, teniendo únicamente en cuenta la densidad del gas en la pared del rotor y despreciando la variación de densidad respecto de la coordenada axial. Por lo tanto, integrando la densidad en el volumen interno del rotor, obtenemos la siguiente expresión:

$$Inv = \frac{\pi r_0^2 z_H M P_a}{A^2 R T} (1 - e^{-A^2}) \quad (4.38)$$

Como vemos, el inventario depende de la presión en la pared del rotor (P_a), la temperatura (T), la longitud del rotor (z_H) y A^2 , que como vimos es $A^2 = M\omega^2/2RT$.

Por tanto, este parámetro es importante ya que está relacionado con la presión en la pared y esto tiene implicaciones en la resistencia del material, lo cual ha de tenerse en cuenta a la hora de especificar el flujo másico de trabajo de estas unidades.

4.4. Selección del compuesto a centrifugar

En esta sección vamos a analizar cual sería el mejor compuesto para separar. Entre los posibles candidatos están los siguientes: litio metálico, carbonato de litio, cloruro de litio, clorato de litio, fluoruro de litio, etc.

Compuesto	P.M. (g/mol)	P. Fusión (K)	P. Sublimación (K)
Litio (Li)	6,941	454,00	1603,15
Li ₂ CO ₃	73,891	996,00	1583,00
LiCl	42,390	886,15	1633,15
LiF	25,689	1118,15	1954,15
LiI	133,850	719,15	1443,15
LiOH	23,950	723,00	1197,00
LiClO ₃	90,390	272,00	543,00

Tabla 4.1: Principales compuestos litiados a utilizar y sus principales propiedades.

Aunque cuanto menor sea el peso molecular más fácilmente se realizará la separación (por la diferencia de masas de los isótopos y su proporción sobre la masa total del compuesto), no es este el único criterio que tenemos que tener en cuenta a la hora de elegir el compuesto. Lo más importante es garantizar la viabilidad total del proceso. Será muy importante tener en cuenta la reactividad del compuesto de cara a que la instalación soporte el proceso.

En lo que se refiere al litio metálico, tenemos la siguiente composición isotópica:

Isótopo	P.M. (g/mol)	% at
⁶ Li	6,0151	7,59 %
⁷ Li	7,0160	92,41 %
Li	6,941	100 %

Tabla 4.2: Isótopos estables del litio, peso molecular y abundancia.

Dado que queremos separar los isótopos de litio, automáticamente quedan descartados los compuestos que tengan en su composición más de un átomo de litio, ya que se podría dar el caso de encontrar especies mixtas que complicarían mucho más el proceso de separación. Es el caso del carbonato de litio (Li₂CO₃), el cual no podremos utilizar y lo descartamos en un principio. Debido a que este es el compuesto que más cuota de mercado tiene, si podrá ser la materia prima de donde conseguir el compuesto final a utilizar.

La opción más evidente, utilizar litio metálico directamente, también debemos descartarla en un principio por problemas de alta reactividad y para garantizar la seguridad de las personas e instalaciones. A tenor del informe de la NASA consultado [21], el comportamiento del litio a altas temperaturas es bastante peligroso ya que puede producir deflagraciones en contacto con el aire o la humedad del agua, debido a su alta reactividad. Es por ello, que inicialmente descartamos también esta vía.

En el caso de los compuestos clorados, como el clorato de litio (LiClO₃), nos encontramos que tanto el cloro como el oxígeno tienen diversos isótopos, los cuales analizamos a continuación:

Isótopo	P.M. (g/mol)	Fracción molar
³⁵ Cl	34,9689	75,76 %
³⁷ Cl	36,9659	24,24 %

Tabla 4.3: Isótopos estables del cloro, peso molecular y abundancia.

Isótopo	P.M. (g/mol)	Fracción molar
^{16}O	15,9949	99,76 %
^{17}O	16,9991	0,03 %
^{18}O	17,9992	0,21 %

Tabla 4.4: Isótopos estables del oxígeno, peso molecular y abundancia.

Por el lado del oxígeno tenemos que dada la casi nula presencia de los isótopos más pesados del oxígeno en el medio natural y teniendo en cuenta el caso que nos ocupa, podemos no tenerlos en cuenta para el resto del presente análisis. No obstante, para un estudio más profundo si puede ser de interés de cara sobre todo a analizar su impacto sobre la calidad final del producto a fabricar en caso de que fuera necesario.

En condiciones de operación normales, y teniendo en cuenta las posibles combinaciones, podemos predecir que nos encontraremos con un gas de entrada que podemos caracterizar de la siguiente forma:

Isótopo	P.M. (g/mol)	Fracción molar
$^6\text{Li}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$	88,9687	4,91 %
$^6\text{Li}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$	90,9657	1,57 %
$^7\text{Li}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$	89,9696	69,93 %
$^7\text{Li}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$	91,9666	22,36 %

Tabla 4.5: Composición del gas de entrada, peso molecular y fracción molar (probabilidad).

A la vista de los datos anteriores tendríamos que optimizar el dispositivo para realizar el corte en 89,5 g/mol, a pesar de que perdamos la la fracción del $^6\text{Li}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$, que supone únicamente el 1,57 % de la entrada. Se podría establecer un proceso paralelo para procesar las colas e intentar recuperar este ^6Li , no obstante y en principio, de cara a abordar los objetivos del presente análisis lo podemos despreciar inicialmente.

En caso de que como subproducto de la operación deseemos obtener ^7Li de alta pureza, el ^6Li anterior supondría una impureza y tendríamos que eliminarlo. Para ello podríamos aplicar el principio de centrifugación que estamos considerando procesando en el mismo circuito las colas una vez retirada la fracción más ligera. El siguiente producto más ligero sería el ^7Li con cerca del 75 % de la concentración en el flujo de entrada.

Por otro lado y aunque en un principio pudiera parecer que la *ventana de separación* es muy pequeña, ya que la diferencia es de 1 g/mol (en porcentaje esto supone un 1,12 %), como veremos esto no supone un problema, ya que a priori en el caso del hexafluoruro de uranio la diferencia es similar y los resultados son los esperados. En efecto, el peso molecular del $^{235}\text{UF}_6$ es de 289 g/mol y el del $^{238}\text{UF}_6$ es de 292 g/mol, con una diferencia de cerca de 3 g/mol que suponen un diferencial del 1,02 %, cantidad inferior a la del caso que nos ocupa.

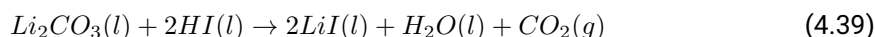
Si bien, esta opción podría ser viable, no es demasiado interesante ya que presenta una mayor complejidad que otras debido principalmente a los isótopos del cloro y del oxígeno y tampoco aporta nada en lo que se refiere a temperatura de sublimación y resto de propiedades. Es por ello que también inicialmente la descartamos.

Otra opción a contemplar es la del yoduro de litio (LiI), la cual tiene varias ventajas:

- Es un compuesto monolitiado.
- Sólo es estable el ^{127}I , el ^{129}I es inestable (emisión β^-), pero con un periodo de desintegración de 1.57×10^7 años. También existe el ^{131}I que es sintético (origen antropogénico).
- El alto peso molecular ayudaría a que el proceso de centrifugación fuera más eficiente.

- El yoduro de litio es mucho menos reactivo que el litio metálico.

Se puede partir del carbonato de litio para formar yoduro de litio en medio acuoso mediante la siguiente reacción:



Gracias a esta sencilla reacción podemos facilitar el transporte del producto a separar en estado líquido mediante bombas por la instalación y separar fácilmente el yoduro de litio precipitándolo o evaporando el agua.

Con lo expuesto podemos ver en la tabla 4.6 la lista de isótopos en el producto a separar:

Isótopo	P.M. (g/mol)	Fracción molar
⁶ LiI	132.92257	7.59 %
⁷ LiI	133.92347	92.41 %
LiI	133.83232	100.00 %

Tabla 4.6: Isótopos estables del yoduro de litio, peso molecular y abundancia.

La diferencia de masa entre ambos isótopos sería de $\Delta M = 1.0008$ g/mol.

Lamentablemente, pese a las mejores características anteriores, también tendremos que descartar este compuesto, ya que presenta problemas de estabilidad a altas temperaturas y se suele descomponer antes de sublimar [21].

Finalmente, analizaremos el **fluoruro de litio (LiF)**. En el caso del fluoruro de litio tendríamos:

Isótopo	P.M. (g/mol)	Fracción molar
⁶ LiF	25.0135	7.59 %
⁷ LiF	26.0144	92.41 %
LiF	25.9394	100.00 %

Tabla 4.7: Isótopos estables del fluoruro de litio, peso molecular y abundancia.

La diferencia de masa entre ambos isótopos sería de $\Delta M = 1.0009$ g/mol, lo que supone un 4.0014 % de incremento de masa frente al isótopo más ligero.

Esta opción presenta las siguientes ventajas:

- Es un compuesto monolitiado.
- El fluor sólo tiene un único isótopo el ¹⁹F, lo cual simplifica mucho el diseño del proceso.
- El peso molecular del compuesto (LiF :: 26 g/mol) ayuda a que el proceso de centrifugación sea más eficiente que en el caso del litio metálico y no penaliza en demasía el factor de las diferencias de masas (6/7 vs 25/26).
- El fluoruro de litio presenta mucha menor reactividad que el litio metálico y que otros compuestos del litio, de cara a preservar la integridad de personas e instalaciones.

El único inconveniente que podemos destacar a priori es su alta temperatura de sublimación (1653 °C), que es común al resto de los compuestos analizados anteriormente y que es una característica de los halogenuros dado el fuerte enlace iónico que presentan.

Al igual que en el caso del yoduro, podemos generar el fluoruro desde el carbonato mediante la reacción siguiente:



Una vez realizado el proceso de separación, podemos almacenar el litio isotópico en la sal y cuando lo necesitemos lo podemos separar mediante electrólisis.



Es por esto que elegiremos como compuesto para la separación el **fluoruro de litio**, que presenta las características más razonables en conjunto.

Dec. 6, 1966

G. ZIPPE ET AL

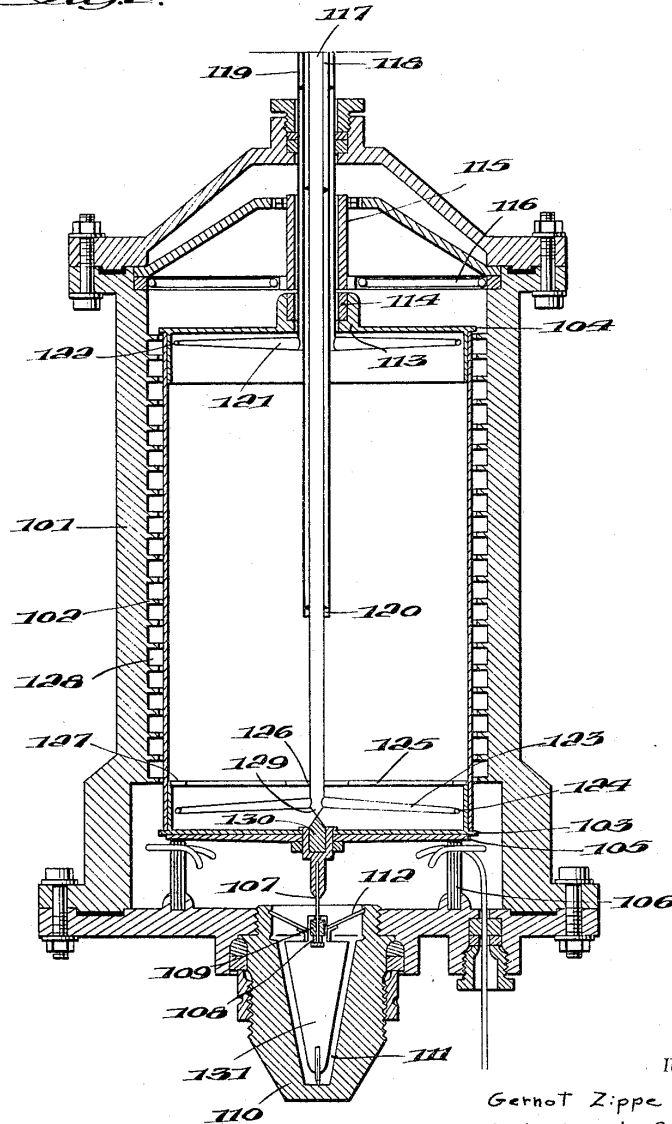
3,289,925

CENTRIFUGAL SEPARATORS

Filed Nov. 14, 1958

2 Sheets-Sheet 2

Fig. 2.



INVENTORS

Gernot Zippe
Rudolf Scheffel
Max Steenbeck

BY

Bailey, Stephens & Huetts
ATTORNEYS

Figura 4.1: Esquema de la centrifugadora Zippe, tomado de la original que consta en la Oficina de Patentes de EEUU.

Capítulo 5

Cascadas de Enriquecimiento

Una vez fijado como proceso a utilizar para nuestro objetivo la centrifugación, tal y como hemos visto en el capítulo anterior, y después de ver que dicho proceso incrementa la concentración del isótopo de interés de la sustancia dada pero no de forma absoluta, sino gradual, nos queda estudiar la forma de alcanzar la concentración deseada.

En este capítulo analizaremos la teoría existente para abordar este aspecto, ya que será necesaria para llevar a cabo nuestro propósito. Dado que estamos intentando separar fluoruro de litio con dos isótopos únicamente, el proceso es bastante más sencillo que si tuviéramos un caso con tres o más especies, aunque el mismo también es resoluble implica mucha mayor complejidad.

El problema que tenemos que resolver es el siguiente: a partir de un caudal dado de alimentación por unidad de tiempo F , que inicialmente tiene una concentración natural en el isótopo de interés (${}^6\text{LiF}$) que denominaremos X_F , el mismo y por acción de la centrífuga se dividirá en dos caudales, uno que denominaremos "cabezas" y denotaremos P de concentración superior en el isótopo de interés (X_P) y otro que llamaremos "colas", denotado por W (del inglés "Waste") que será el residuo y tendrá una concentración inferior a la inicial y que denominaremos X_W .

La capacidad de separación de una sola centrifugadora de gas es limitada (en términos del factor de separación y del volumen que puede procesar) debido a factores de tipo mecánico, y en general, es insuficiente para el objetivo que nos proponemos. Es por ello, que las mismas se conectan en serie (que se denominan etapas) para lograr alcanzar el rango de concentración necesario del isótopo en cuestión, y en paralelo para poder obtener la tasa de producción objetivo. Todo este esquema de funcionamiento se denomina "cascada de enriquecimiento".

Existen diferentes tipos de conexión en cascada, la más simple consiste en alimentar a la etapa siguiente con las cabezas de la etapa anterior y mientras ir dejando como residuos las colas de cada etapa. El problema de este esquema es que produce un enorme desperdicio de material que en la práctica es inasumible. Generalmente, por motivos de eficiencia, en las plantas de enriquecimiento industrial, se utiliza una configuración denominada "a contracorriente", la cual consiste en reinyectar la cola de cada etapa en alguna etapa anterior mientras la cabeza de cada etapa se utiliza para alimentar la etapa siguiente. Un tipo particular de esta configuración es la denominada "cascada a contracorriente simétrica", que es aquella en la que las colas se inyectan en la alimentación de la etapa inmediatamente anterior y las cabezas alimentan a la etapa siguiente. En otros casos hablaremos de "cascadas asimétricas".

En la figura 5.1 se indica el tipo más habitual. En la misma se aprecian las etapas de "enriquecimiento" y de "agotamiento".

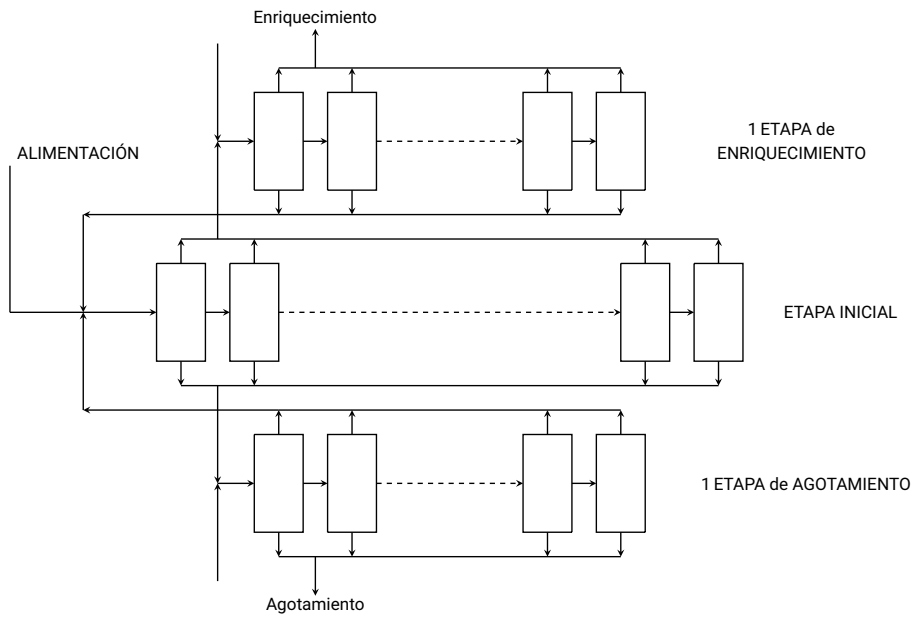


Figura 5.1: Esquema conceptual de Cascada de enriquecimiento simétrica a contracorriente.

5.1. Diseño de la cascada de enriquecimiento

Vamos a diseñar en esta sección una cascada de enriquecimiento que partiendo de una alimentación de LiF mixto con concentraciones isotópicas naturales, nos genere en cabezas un producto con el 95.0 % de pureza en ${}^6\text{LiF}$ y unas colas con una concentración en ${}^7\text{LiF}$ lo más próximas posibles al 2.0 %. Como vimos anteriormente, la concentración final del producto ha de ser superior a la inicial (7,49 %) y la de las colas ha de ser inferior a la misma.

Comenzaremos analizando el problema desde un punto de vista teórico para finalmente realizar los cálculos necesarios para conseguir el objetivo propuesto.

5.1.1. Ecuaciones de la etapa

Sea la siguiente etapa de una cascada en estado estacionario, con un caudal molar de alimentación F de concentración X_F . Se obtiene en cabezas un caudal P de concentración X_P y unas colas de caudal W de concentración X_W .

Se ha de cumplir, por el principio de conservación de masa que: $F = P + W$.

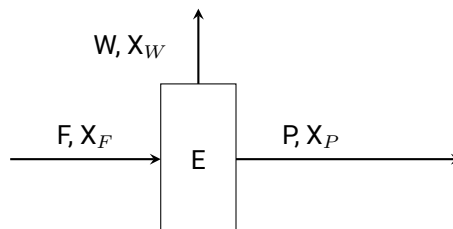


Figura 5.2: Esquema conceptual de una etapa de una cascada de enriquecimiento

Veamos las definiciones de algunos parámetros que vamos a utilizar durante la sección.

Definición. Factor de corte (θ): Es la proporción del flujo másico que sale como cabezas (P) entre el flujo másico que entra a la centrifugadora (F). La fracción sobrante será la que se descartará o bien se recirculará a alguna etapa anterior. Es un número adimensional que indica el porcentaje del flujo másico que sigue en la cadena de enriquecimiento.

$$\theta = \frac{P}{F} \quad (5.1)$$

Vamos a definir a continuación un parámetro que nos será útil, y que es el ratio de abundancia:

Definición. Ratio de Abundancia (R): Se define como el cociente entre la concentración del isótopo deseado y el resto.

$$R = \frac{X_i}{1 - X_i} \quad (5.2)$$

Definimos el **factor de separación** de la etapa (q) como sigue:

Definición. Factor de separación (q): Es un número adimensional que indica el aumento de concentración del producto de una etapa a otra en la cascada de enriquecimiento. Ha de ser mayor que 1 obligatoriamente.

$$q = \frac{X_{i+1}}{X_i}, q > 1 \quad (5.3)$$

Este parámetro determina la variación de concentración en cada etapa.

Algunas deficiones más:

Definición. Factor de enriquecimiento (α): Se define como:

$$\alpha = \frac{R'}{R} = \frac{\frac{N'}{1-N'}}{\frac{N}{1-N}} \quad (5.4)$$

Definición. Ganancia de separación (g):

$$g = q - 1 \quad (5.5)$$

Definición. Ganancia de enriquecimiento (ϵ):

$$\epsilon = \alpha - 1 \quad (5.6)$$

Podemos ver que se cumplen las siguientes relaciones:

$$X_P - X_W = g X_W (1 - X_P) \quad (5.7)$$

$$X_P - X_F = \epsilon X_F (1 - X_P) \quad (5.8)$$

Y también:

$$\frac{q}{\alpha} = \frac{X_F}{X_W} \quad (5.9)$$

Podemos expresar las ecuaciones anteriores en términos de fracción molar para obtener:

$$X_P = \frac{q X_W}{1 - X_W + q X_W} = \frac{\alpha X_F}{1 - X_F + \alpha X_F} \quad (5.10)$$

$$X_W = \frac{X_P}{(1 - X_P) q + X_P} = \frac{\alpha X_F}{1 - X_F + \alpha X_F} \quad (5.11)$$

$$X_F = \frac{X_P}{(1 - X_P) \alpha + X_P} = \frac{q X_W}{(1 - X_W) \alpha + q X_W} \quad (5.12)$$

Ahora, por el principio de conservación de masa (aunque se están utilizando caudales y fracciones de concentraciones molares, al no producirse reacciones químicas en el interior de la cascada, el número de moles se conserva), tanto de forma total como en el isótopo de interés, luego será:

$$F = P + W \quad (5.13)$$

$$F X_F = P X_P + W X_W \quad (5.14)$$

Por la definición de corte tenemos:

$$X_F = \theta X_P + (1 - \theta) X_W \quad (5.15)$$

A partir de las ecuaciones (5.7), (5.8) y la (5.14), obtenemos una relación entre g y ϵ :

$$\epsilon = (1 - \theta) \frac{g X_W}{X_F} = \frac{(1 - \theta) g}{1 + g(1 - X_P)} \quad (5.16)$$

En este punto se pueden realizar algunas aproximaciones en función de la tipología del problema que estemos contemplando. Por ejemplo, si las concentraciones son muy bajas ($X_P, X_W, X_F \ll 1$) se pueden despreciar los términos $(1 - X_P)$, $(1 - X_W)$, $(1 - X_F)$, lo cual simplifica las deficiones de g y de α considerablemente.

5.1.2. Cascadas simples

El tipo de cascada más sencilla posible, es la cascada simétrica cuadrada, también llamada cascada simple. El mecanismo se basa en descartar el producto no deseado de la centrifugación sin recircularlo.

Una vez visto lo anterior, vamos a definir una cascada de este tipo con los siguientes datos conocidos: F_0, X_0, θ y q . En cualquier etapa del proceso, tendremos el siguiente esquema:

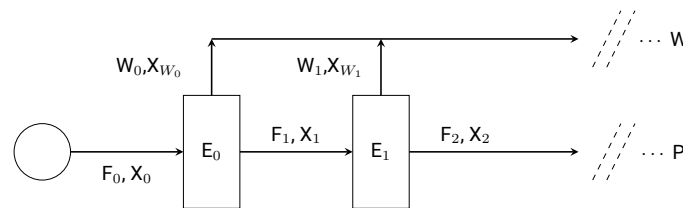


Figura 5.3: Primeras dos etapas de una cascada simple

Podemos inferir los siguientes resultados:

$$\begin{aligned}
 F_{i+1} &= F_i \cdot \theta \\
 X_{i+1} &= X_i \cdot q \\
 W_{i+1} &= F_i \cdot (1 - \theta) \\
 X_{W_{i+1}} &= \frac{F_i \cdot X_i - ((F_i \cdot \theta)(X_i \cdot q))}{F_i \cdot (1 - \theta)}
 \end{aligned}
 \tag{5.17}$$

Estas cascadas de enriquecimiento son muy sencillas de calcular pero tienen el inconveniente de que se descarta mucho material útil. Como veremos a continuación, al depender el número de etapas de la concentración inicial y del factor de separación, sólo tiene sentido utilizarlas si ambos parámetros son muy altos.

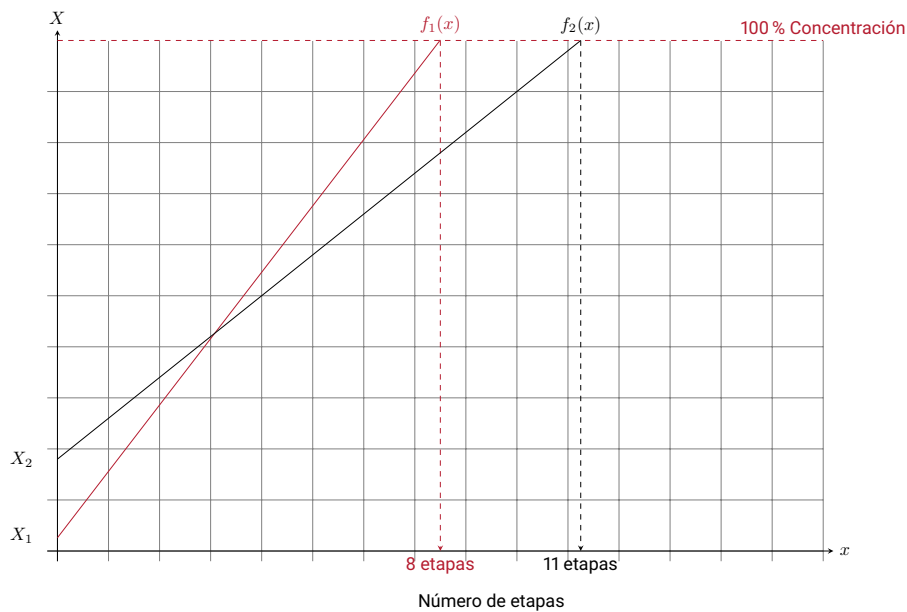


Figura 5.4: Concentración inicial, factor de separación y número de etapas en una cascada simple.

En la figura 5.4 la pendiente de las rectas viene dada por q , el factor de separación. Como vemos, en los casos de altos factores de separación y una concentración inicial también alta, una cascada de este tipo puede suponer un diseño de muy pocas etapas.

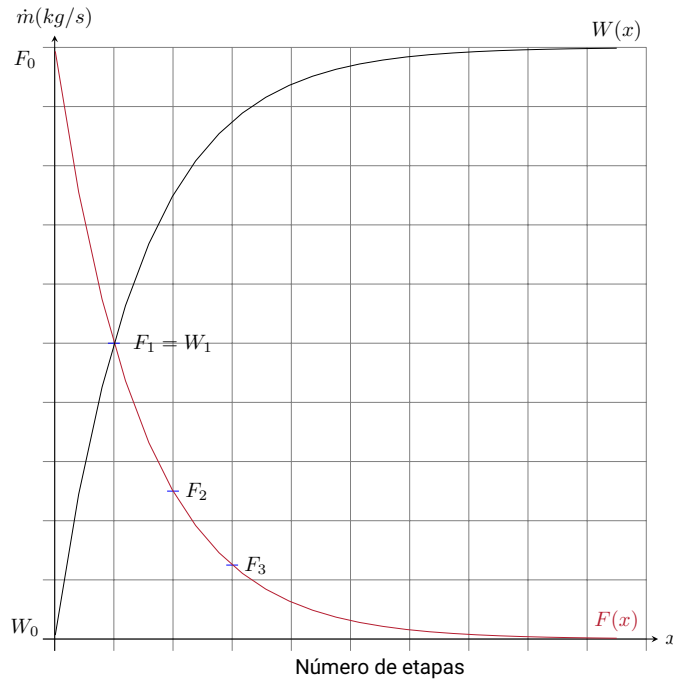


Figura 5.5: Evolución de las cabezas (F) y las colas (W) en una cascada simple, supuesto $\theta = 0.5$.

En la figura 5.5 vemos como evolucionan los flujos másicos a través de las etapas, tanto en las cabezas como en las colas. A simple vista observamos cómo en muy pocas etapas el producto tiende a desaparecer. Como hemos mencionado, es por esta razón que este tipo de cascadas no se utilizan en la práctica.

5.1.3. Cascadas a contracorriente simétricas

En este caso, si tenemos recirculación de las colas a la etapa inmediatamente anterior con las cabezas alimentando la etapa siguiente. En el caso de que las colas alimentaran alguna etapa diferente a la anterior, hablaríamos de cascadas a contracorriente asimétricas.

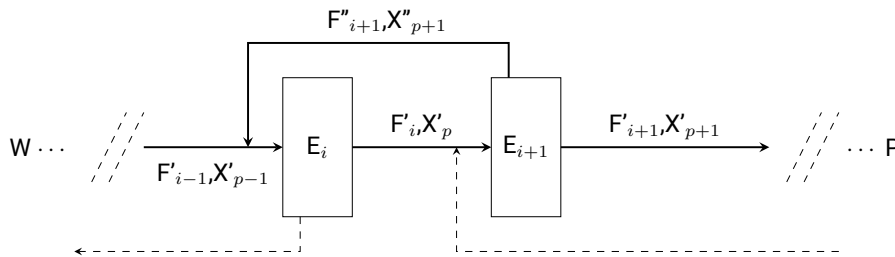


Figura 5.6: Etapas consecutivas en una cascada a contracorriente simétrica

Al igual que en cualquier tipo de cascada genérica, se verifican las ecuaciones de conservación de masa, las cuales volvemos a indicar a continuación:

$$F = P + W \tag{5.18}$$

$$F X_F = P X_P + W X_W \tag{5.19}$$

Podemos expresar los caudales F y W en función del resto de parámetros:

$$F = \frac{X_P - X_W}{X_F - X_W} P \quad (5.20)$$

$$W = \frac{X_P - X_F}{X_F - X_W} P \quad (5.21)$$

Vamos a considerar las últimas dos etapas de una cascada de este tipo. Para facilitar la notación, nos vamos a referir a estas etapas con: $s, s+1, ss$. Utilizaremos L para denotar los flujos y N, N' y N'' las concentraciones del isótopo de interés en la alimentación, en las cabezas y en las colas respectivamente.

Entonces tendremos que:

$$\theta_s L_s - (1 - \theta_{s+1}) L_{s+1} = P \quad (5.22)$$

$$\theta_s L_s N'_s - (1 - \theta_{s+1}) L_{s+1} N''_{s+1} = P N_P \quad (5.23)$$

Aplicando el mismo procedimiento para la zona de empobrecimiento, denotando con b las etapas y utilizando números enteros negativos tenemos que:

$$\theta_{-b} L_{-b} - (1 - \theta_{-b+1}) L_{-b+1} = -W \quad (5.24)$$

$$\theta_{-b} L_{-b} N'_{-b} - (1 - \theta_{-b+1}) L_{-b+1} N''_{-b+1} = -W N_W \quad (5.25)$$

En un punto interior de la cascada, las zonas de empobrecimiento y de enriquecimiento confluirán. En dicho punto (denominado como etapa 0) es donde se alimenta la cascada y será el que tomemos como origen para numerar las etapas. En la última etapa de la zona de empobrecimiento tendremos:

$$T_{-B} + W = L''_{-B} \quad (5.26)$$

Donde T_{-B} es el caudal que se recircula de la cola de la última etapa de la zona de empobrecimiento. Con el subíndice -B hacemos referencia a que se trata de la última etapa de esta zona de la cascada. En la etapa de alimentación de la cascada se cumplirá que:

$$F + \theta_{-1} L_{-1} - (1 - \theta_0) L_0 = P \quad (5.27)$$

$$F + \theta_{-1} L_{-1} N'_{-1} - (1 - \theta_0) L_0 N''_0 = P N_P \quad (5.28)$$

Y en la última etapa de enriquecimiento:

$$T_{ss} + W = L''_{ss} \quad (5.29)$$

Calculando desde estos puntos hacia atrás y hacia delante, podemos obtener las relaciones entre varias etapas consecutivas:

$$N'_s - N''_{s+1} = \frac{P (N_P - N'_s)}{(1 - \theta_{s+1}) L_{s+1}} \quad (5.30)$$

Podemos reescribir la ecuación anterior sustituyendo N''_{s+1} en función de N'_{s+1} , lo cual resulta:

$$N'_{s+1} - N'_s = \frac{g N'_{s+1} (1 - N'_{s+1})}{1 + g (1 - N'_{s+1})} - \frac{P (N_P - N'_s)}{(1 - \theta_{s+1}) L_{s+1}} \quad (5.31)$$

Análogamente para la zona de empobrecimiento:

$$N'_{-b+1} - N'_{-b} = \frac{g N'_{-b+1}(1 - N'_{-b+1})}{1 + g(1 - N'_{-b+1})} - \frac{W(N'_{-b} - N_W)}{(1 - \theta_{-b+1})L_{-b+1}} \quad (5.32)$$

Estas dos expresiones junto con las ecuaciones para la etapa y los parámetros globales, permiten el cálculo de toda la cascada.

5.1.4. Eficiencia y Unidad de Trabajo Separativo (SWU)

Se define el "transporte (τ)" como el flujo del isótopo de interés en la cascada, y se obtiene como la diferencia entre los flujos de dicho isótopo de interés entre dos etapas consecutivas, entonces para la zona de enriquecimiento tenemos que:

$$\tau = P N_P \quad (5.33)$$

Y para la zona de empobrecimiento o agotamiento:

$$\tau = -W N_W \quad (5.34)$$

Por lo tanto, podemos escribir para cada etapa las siguientes expresiones:

$$\tau - P N'_S = (N'_S - N''_{S+1}) L''_{S+1} \quad (5.35)$$

$$W N'_{-B} + \tau = (N'_{-B} - N''_{-B+1}) L''_{-B+1} \quad (5.36)$$

Podemos definir ahora el transporte neto por unidad de caudal de cola (f) de la etapa correspondiente como:

$$f = (N'_S - N''_{S+1}) \quad (5.37)$$

$$f = (N'_{-B} - N''_{-B+1}) \quad (5.38)$$

Con estas definiciones se pueden reescribir las ecuaciones anteriores en función de f :

$$N'_{s+1} - N'_s = \frac{g N'_{s+1}(1 - N'_{s+1})}{1 + g(1 - N'_{s+1})} - f \quad (5.39)$$

$$N'_{-b+1} - N'_{-b} = \frac{g N'_{-b+1}(1 - N'_{-b+1})}{1 + g(1 - N'_{-b+1})} - f \quad (5.40)$$

En base a los valores de f podemos ver dos casos extremos; uno cuando $f = 0$, lo cual significa que el enriquecimiento por etapa de la cascada es máximo lo cual implica la extracción nula en la cascada; y dos, caso que se produce cuando el enriquecimiento entre dos etapas es nulo, lo cual nos conduce a:

$$f = f_{max} = \frac{g N'_{s+1}(1 - N'_{s+1})}{1 + g(1 - N'_{s+1})} = \frac{g N'_{-b+1}(1 - N'_{-b+1})}{1 + g(1 - N'_{-b+1})} \quad (5.41)$$

Finalmente esto conduce a:

$$N'_{s+1} - N'_s = f_{max} - f \quad (5.42)$$

$$N'_{-b+1} - N'_{-b} = f_{max} - f \quad (5.43)$$

De esta ecuación se desprende que se debe de buscar un óptimo entre el transporte del material a lo largo de la cascada y el enriquecimiento alcanzado en cada etapa, para encontrar este óptimo se define el trabajo separativo como:

$$E = (N'_{s+1} - N'_s)(f L''_{s+1} = (f_{max} - f)(f L''_{s+1}) \quad (5.44)$$

Si ahora maximizamos el trabajo separativo, obtenemos el trabajo óptimo. En términos de f esto se produce cuando:

$$f_{opt} = \frac{f_{max}}{2} \quad (5.45)$$

$$E_{max} = \frac{f_{max}^2}{4} L''_{s+1} \quad (5.46)$$

Como el poder separativo depende de la concentración, para solventar esta dependencia se define el poder separativo como:

$$\delta U = \frac{E}{\left(\frac{g N'_{s+1}(1-N'_{s+1})}{1+g(1-N'_{s+1})}\right)^2} = \frac{(f_{max} - f)(f L''_{s+1})}{\left(\frac{g N'_{s+1}(1-N'_{s+1})}{1+g(1-N'_{s+1})}\right)^2} \quad (5.47)$$

Donde el poder separativo máximo es:

$$\delta U = \frac{g^2}{4} L''_{s+1} \quad (5.48)$$

Con el poder separativo de cada etapa de la cascada se pueden calcular las Unidades de Trabajo Separativo (SWU) instaladas (ΔU_i), simplemente sumando el poder separativo de todas las etapas. En el caso de haber remezclado en la cascada, las SWU obtenidas (ΔU_{obt}) con la cascada es menor que las SWU instaladas, por esto definimos la eficiencia de una cascada como:

$$\eta = \frac{\Delta U_{obt}}{\Delta U_i} = \frac{\Delta U_{obt}}{\sum_{i=-B}^{sS} \delta U_i} \quad (5.49)$$

Como vemos, el rendimiento es el cociente entre el trabajo separativo obtenido por la cascada dividido por la suma de los trabajos separativos de cada etapa considerando que la misma está en una cascada ideal. Para poder evaluar la eficiencia se debe determinar la forma de U , la cual se denomina **función valor**. El valor de ésta se puede calcular asumiendo que:

$$U = L V_{(R)} \quad (5.50)$$

A $V(R)$ se le denomina potencial separativo y L es el caudal molar cuya abundancia relativa es R . Expresando el poder separativo de una etapa (δU) en función de $V(R)$ y los caudales correspondientes:

$$\delta U = L V_{(R')} + (1 - \theta) L V_{(R'')} - L V_{(R)} \quad (5.51)$$

Para obtener la forma de V , sustituimos y obtenemos:

$$\frac{\delta U}{L} = \frac{\alpha R + 1}{(1 + R)(\alpha + 1)} V_{(R\alpha)} + \frac{\alpha(R/\alpha + 1)}{(1 + R)(\alpha + 1)} V_{(R/\alpha)} - V_{(R)} \quad (5.52)$$

Asumiendo que:

$$(1 + R) V_{(R)} = \phi_{(R)} = F_{(s)} \quad (5.53)$$

Y reemplazando en la ecuación anterior, obtenemos una ecuación de diferencias finitas:

$$F_{(s+1)} + \alpha F_{s-1} - (\alpha + 1) F_s = \frac{\delta U}{L} (\alpha + 1) (R_0 \alpha^s + 1) \quad (5.54)$$

Cuya solución general es:

$$F_{(s)} = \delta U \frac{\alpha + 1}{\alpha - 1} s (R_0 \alpha^s - 1) + A \alpha^s + B \quad (5.55)$$

Donde se puede obtener $V(R)$ como:

$$V_{(R)} = \frac{\delta U}{L} \frac{(\alpha + 1)}{(\alpha - 1)} \frac{2R/(R + 1) - 1}{\ln \alpha} \ln \left(\frac{R}{R_0} \right) + A \frac{R/(R + 1)}{R_0} + B \left(1 - \frac{R}{R + 1} \right) \quad (5.56)$$

Y por la ecuación (5.50), para el caso general será:

$$\frac{\delta U}{L} = \frac{(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)} \ln(\alpha) \quad (5.57)$$

Para poder conocer los valores de las constantes A y B, se deben fijar las condiciones de contorno. Dado que sólo nos interesa la variación ΔV , las condiciones de contorno son arbitrarias, y por simplicidad se elige $V_1 = V_{(1/\alpha)} = 0$, con lo que obtenemos que:

$$V_{(R)} = \left(2 \frac{R}{R + 1} - 1 \right) \ln(R \alpha) \quad (5.58)$$

Teniendo en cuenta que $R = N/(1 - N)$ y que por tanto N se puede poner en función de R , $N = R/(R + 1)$, entonces podemos expresar la función potencial en función de N de la siguiente forma:

$$V_{(N)} = (2N - 1) \ln \left(\frac{N}{1 - N} \alpha \right) \quad (5.59)$$

Gracias a la expresión anterior, se pueden obtener las SWU obtenidas por una cascada utilizando únicamente los parámetros globales de la misma:

$$\Delta U_{obt} = P V_{(N_P)} + W V_{(N_W)} - F V_{(N_F)} \quad (5.60)$$

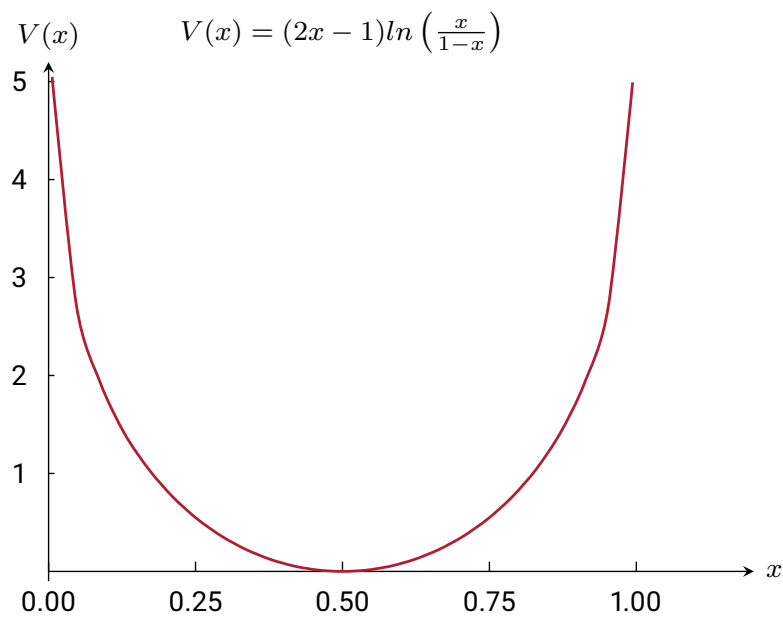


Figura 5.7: Representación de la función valor definida por Dirac para el cálculo del trabajo separativo [20].

5.2. Diseño Conceptual

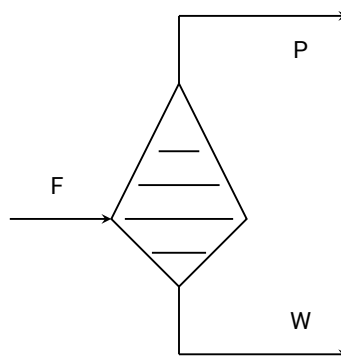


Figura 5.8: Esquema conceptual de cascada de enriquecimiento que vamos a calcular.

5.2.1. Dimensionamiento y cálculo de la cascada

En esta sección vamos a utilizar la teoría anterior para realizar los cálculos necesarios para diseñar la cascada de enriquecimiento prevista al comienzo de este capítulo (Punto 5.1).

Los parámetros que conocemos de la misma son los siguientes:

- Producción anual de ${}^6\text{Li}$: 100 kg
- Horas de trabajo anual: 8760 h
- Pureza mínima requerida: 95,0 %
- Concentración en colas: 2.00 %

- Concentración natural de alimentación: 7.49 %

Para producir esos 100 kg de ${}^6\text{Li}$, la cantidad de LiF natural que tendremos que procesar será la siguiente:

$$100 \text{ kg } {}^6\text{Li} \times \frac{1 \text{ kg Li}}{0.0749 \text{ kg } {}^6\text{Li}} \times \frac{18.99 \text{ kg F}}{6.942 \text{ kg Li}} \times \frac{25.939 \text{ kg LiF}}{18.99 \text{ kg F}} = 4987.3 \text{ kg LiF} \quad (5.61)$$

Con esta cantidad, que será el producto a obtener de la cascada de enriquecimiento, pasamos a calcular los parámetros externos de la misma. Partimos de:

- Output de la cascada: $P_2 = 4987.3 \text{ kg}$, Enriquecimiento (X_P) = 95.0 %.
- Input de la cascada: Enriquecimiento natural LiF (X_F) = 7.49 %.

Vamos a suponer inicialmente un factor de separación $q = 1.9$. Como veremos posteriormente este factor de separación es habitual (rangos habituales de entre 1.5 a 3.0) y en un principio lo podemos estimar y en la próxima sección, en base a los resultados obtenidos, podremos buscar el valor óptimo de q para nuestros intereses.

Fijamos como concentración de las colas X_W un 2 %.

Podemos calcular los flujos másicos de la cascada aplicando los principios de conservación de masa y de conservación de masa de los isótopos, ya que los mismos se conservan en el proceso:

$$F = \frac{X_P - X_W}{X_F - X_W} \times P = \frac{0.95 - 0.02}{0.0749 - 0.02} \times 4987.3 = 84485.11 \quad (5.62)$$

$$W = F - P = 84485.11 - 4987.34 = 79497.77 \quad (5.63)$$

Ya tenemos los flujos másicos que han de participar en el proceso junto con las concentraciones isotópicas de los puntos de extracción.

Procedemos ahora a calcular el trabajo separativo necesario para realizar la separación en los términos indicados. Para ello utilizamos la función valor (figura 5.7 y ecuación 6.3) de Dirac, y obtenemos que:

$$\delta U = 129671.21 \text{ kg SWU/a} \quad (5.64)$$

Una vez conocido el trabajo separativo a realizar, tomamos las características de la unidad de centrifugación que vamos a utilizar (TC21, datos incluidos en la tabla 6.1) la cual tiene una capacidad de 100 kg SWU/a. Calculamos el número de centrifugadoras que serán necesarias para realizar el proceso, teóricamente serán $129671.21 / 100 = 1297$ unidades.

Ahora podemos calcular el número de etapas necesario en cada cascada, tanto para el enriquecimiento (enr) como para el empobrecimiento (emp), que vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$N(\text{enr}) = \frac{1}{\text{Ln } \alpha} \times \text{Ln} \left(\frac{\frac{X_F}{1-X_F}}{\frac{X_W}{1-W_F}} \right) = 7 \quad (5.65)$$

$$N(\text{emp}) = \frac{1}{\text{Ln } \alpha} \times \text{Ln} \left(\frac{\frac{X_P}{1-X_P}}{\frac{X_F}{1-W_F}} \right) - 1 = 3 \quad (5.66)$$

Las cascadas a contracorriente simétrica operan de forma que cada etapa trabaja con la misma concentración del isótopo de interés.

En la tabla 5.1 se incluyen los datos resumen del cálculo de los parámetros de cada etapa.

Tabla 5.1: Cálculos detallados del proceso de la cascada de enriquecimiento

Etapas	Xp	R	θ	F	L	L'	L''	No. Cent
-3 (W)	2.00 %	0.02	0.42390		137,994	58,496	79,498	52
-2	3.50 %	0.04	0.42628		240,522	102,529	137,994	91
-1	5.49 %	0.06	0.42944		725,483	311,552	413,931	276
0 (F)	7.49 %	0.08	0.43261	84,485	1,278,623	553,140	725,483	487
1	19.99 %	0.25	0.45243		553,140	250,255	302,885	211
2	32.49 %	0.48	0.47224		250,255	118,181	132,073	96
3	44.99 %	0.82	0.49206		118,181	58,153	60,029	45
4	57.50 %	1.35	0.51188		58,153	29,767	28,385	22
5	70.00 %	2.33	0.53170		29,767	15,827	13,940	11
6	82.50 %	4.71	0.55152		15,827	8,729	7,098	6
7 (P)	95.00 %	19.00	0.57134		8,729	4,987	3,742	3
0.48140								1300

Una vez redondeados los números por etapa, en realidad las centrífugas a utilizar serán 1300 repartidas en 7 etapas según el cálculo de la tabla anterior.

5.2.2. Valoración económica

En el presente apartado vamos a realizar unos sencillos cálculos de las principales magnitudes económicas que afectan al proceso, de cara a tener alguna estimación de los costes de producción.

Los mismos podemos resumirlos de la siguiente forma:

ESTIMACIÓN DE CUENTA DE RESULTADOS
- **CASCADA DE ENRIQUECIMIENTO INICIAL**¹ -
CONSOLIDADOS LOS CINCO PRIMEROS EJERCICIOS

1. GASTOS	14.425.959,20
▪ Costes Fijos	1.520.000,00
▪ Gastos de personal	1.000.000,00
▪ Maquinaria (centrifugadoras) ²	520.000,00
▪ Costes Variables	12.905.959,20
▪ Materias primas	8.448.511,31
▪ Energía (electricidad), 7.131.916,63 kwh @ 0.125 €/kwh	4.457.447,89
2. INGRESOS	16.949.776,61
▪ Venta de productos terminados	16.949.776,61
▪ Ventas de ⁶ Li, 5 x 100 kg @ 95 % pureza ³	9.000.000,00
▪ Ventas de LiF mixto, 5 x 79.497,77 kg @ 20€/kg	7.949.776,61
3. RESULTADOS DEL EJERCICIO	
▪ BENEFICIO	2.523.817,41

Atendiendo a los costes, podemos calcular el coste de producción del ⁶Li y su ecuación de costes:

$$Coste = \frac{14425959.20 - 7949776.61}{500} = 12952.37 \text{ eur/kg} \quad (5.67)$$

$$y = 3040 + 25811.92 \cdot x \quad (5.68)$$

¹En este escenario no se imputan los gastos de arrendamiento, construcción y equipos auxiliares

²Se ha realizado la simulación en cinco años para evitar tener que realizar amortizaciones. Se considera que el coste de las instalaciones se ha ido amortizando en estos cinco primeros años.

³Se ha consignado un precio de venta de 18.000 €/kg, precio que justificaría los gastos reales

Capítulo 6

Celdas de centrifugación

En este capítulo analizaremos las unidades de centrifugación a utilizar en el proceso. No figura entre los objetivos del presente TFM el diseño de una centrífuga, sino del proceso de centrifugación en su conjunto. Debido a esto, realizaremos en la presente sección una descripción de los principales parámetros y características de las unidades de centrifugación, de cara a observar sus relaciones, limitaciones y propiedades de funcionamiento. Finalmente, seleccionaremos un modelo de entre los que existen datos en la literatura abierta para realizar las simulaciones.

Es de gran interés conocer esta información para en el futuro poder diseñar una centrífuga optimizada para nuestro proceso en el caso de que fuera necesario.

Como hemos visto, las unidades de centrifugación constituyen el elemento básico de una planta de enriquecimiento, y es el dispositivo dónde se produce físicamente la separación.

A nivel conceptual se trata de un elemento (C) que dispone de una entrada y dos salidas. Sea un caudal de alimentación (F) que presenta una fracción molar en el isótopo de interés (X_F), entonces, una vez procesado por la centrífuga, dicho caudal se dividirá en dos, que denominaremos: el producto (P) que presentará una concentración (X_P) y las colas (W), con concentración (X_W), como podemos observar en la figura 6.1. Podemos apreciar que el comportamiento de las unidades de centrifugación es totalmente similar al de las cascadas, si las consideramos como un todo.

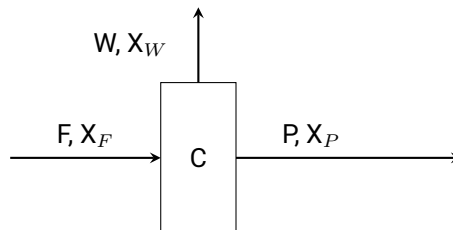


Figura 6.1: Esquema conceptual de una celda de centrifugación

En el caso de una operación normal, podemos suponer que no existen fugas (pérdidas de masa), luego en estado estacionario se cumplirá la conservación de la cantidad de masa, siendo el caudal de alimentación igual a la suma del caudal producto o cabezas y del caudal de las colas:

$$F = P + W \quad (6.1)$$

También se conservará la cantidad de masa de los isótopos que componen el caudal de la alimentación, y por tanto tendremos que:

$$F X_F = P X_P + W X_W \quad (6.2)$$

Este elemento separativo deberá realizar un trabajo para realizar esta separación isotópica. Para un caudal dado de alimentación (F), se ve que el trabajo requerido depende de la concentración deseada de cada uno de los tres caudales, X_F , X_P y X_W .

La separación de una mezcla en sus componentes reduce el desorden del sistema. De la misma forma que mezclar dos sustancias lo aumenta. La propiedad termodinámica que mide el desorden es la entropía. Hemos visto que este concepto puede ser usado para plantear una función que tiene que ver con el trabajo mínimo o diferencia de exergía de los estados de entrada y salida del elemento separativo según la concentración del isótopo de interés X_i . La descripción del trabajo separativo como un cambio en la función valor se le atribuye a Dirac en 1941 según Cohen [20] y está detallada en el Punto 5.1.4.

Al asignar un valor de la función valor a cada uno de los tres caudales, el trabajo realizado puede caracterizarse por la diferencia de valor entre el caudal inyectado y la suma de los caudales salientes, dada por la siguiente expresión:

$$\delta U = P V(X_P) + W V(X_W) - F V(X_F) \quad (6.3)$$

Donde " δU " es el trabajo separativo. Más adelante se retomará esta ecuación, siguiendo la derivación planteada por Rätz en 1983 para llegar a una expresión aplicable para las centrifugas.

Dado que $V(N)$ es adimensional, el trabajo separativo que denominaremos "SWU" toma unidades de masa "kg SWU". Esto no constituye una medida del caudal del producto, sino del trabajo requerido para producirlo. Para caracterizar un elemento separativo se usa el **poder separativo** que se define como la cantidad de trabajo de separación que el dispositivo puede generar por unidad de tiempo, usándose en términos de unidades de trabajo separativo por año "SWU/a".

6.1. Descripción de las centrifugas

Una centrifugadora de gas consiste básicamente en un cilindro vertical hueco que gira sobre su eje axial a velocidades angulares muy altas. Las principales partes de las que se compone esta máquina son las siguientes:

- Tubería central y "scoops¹",
- Rotor, deflectores y tapas de los extremos,
- Bomba molecular,
- Sistemas de suspensión superior e inferior,
- Motor eléctrico, y
- Carcasa exterior.

En la figura 6.2 se muestra una representación conceptual de una centrifugadora y de sus principales componentes (indicados previamente).

¹Vocablo inglés que significa "cucharas" debido a la forma que tienen y que las recuerda, no obstante son unas tuberías en sentido radial que se utilizan para recoger las cabezas y las colas del producto y que sirven además para generar un flujo a contracorriente.

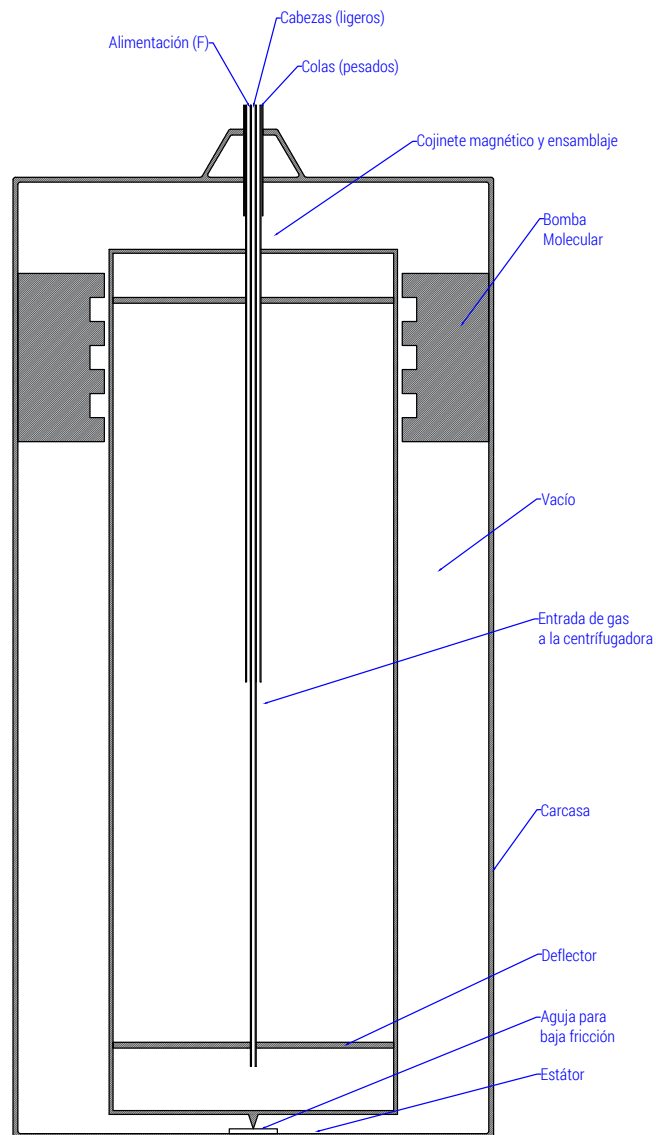


Figura 6.2: Esquema conceptual de la centrifugadora, plano transversal.

Generalmente el modo de funcionamiento habitual consiste en la entrada del gas de alimentación por una tubería en la parte superior de la misma, que se deriva a una tubería anular que está abierta en la parte central del cilindro y que es por donde el gas se descarga en la máquina. Debido a la intensa velocidad de rotación, los componentes más pesados del gas se desplazan, por acción de la fuerza centrífuga, hacia las paredes del cilindro, mientras que los más ligeros permanecen en la zona central. Debido a la contracorriente que se genera y al efecto de la temperatura, los

componentes densos se recogen en la parte superior y los ligeros en la parte inferior. Para ello tienen que atravesar unos huecos que existen en los llamados deflectores e introducirse en las llamadas "scoops" que son las tuberías encargadas de recoger los flujos de salida.

Las partes que giran son el rotor, los deflectores y las tapas superior e inferior. El resto de los componentes no se mueven durante la operación de la centrifugadora.

La llamada "bomba molecular" se encarga de mantener una baja presión entre el rotor y la carcasa, lo cual hace que en caso de que existan pequeñas fugas del gas que se está procesando, éste quede confinado en la cavidad superior de la centrífuga.

Los sistemas de suspensión están pensados para desempeñar varias funciones, como:

1. soportar con garantías al rotor a altas velocidades de giro,
2. controlar el rotor en el arranque y el paro,
3. permitir que el rotor gire sobre su centro de gravedad,
4. reducir las vibraciones del rotor. La suspensión consiste en un cojinete lubricado con forma de pivote o aguja en la parte inferior del rotor y en un conjunto de cojinetes magnéticos en la parte superior que evitan el rozamiento al máximo al no haber contacto físico entre los materiales.

En la parte inferior se encuentra el estátor que hace girar al rotor. El campo magnético del estátor se alimenta con una corriente eléctrica de frecuencia variable y opera en modo síncrono.

Debido al diseño de estos dispositivos, en caso de que uno deje de funcionar, los demás no se verán afectados.

6.2. Capacidad de separación

La capacidad de separación de una centrifugadora de gas está influenciada principalmente por su velocidad de rotación (w) y la longitud del rotor (z). El objetivo básico que se persigue en su diseño es por tanto, conseguir la máxima velocidad y la mayor longitud del rotor posibles al menor coste.

Como veremos en una sección posterior, la velocidad periférica del rotor está limitada por el ratio de fuerza-densidad de los materiales que se empleen en su fabricación. La alta velocidad de rotación de estos dispositivos generan un gran estrés mecánico a los materiales del rotor. Las aleaciones de aluminio y los aceros inoxidables pueden soportar velocidades de operación cercanas a los 400 m/s. Para velocidades de más de 500 m/s se han de utilizar aceros más fuertes de bajo contenido en carbono (con contenido en níquel de hasta el 25%), y a mayores velocidades se ha de utilizar fibra de vidrio o composites de fibra de carbono. Hay que tener en cuenta el gas y la temperatura del flujo de la alimentación ya que el mismo puede ser altamente corrosivo y degenerar rápidamente los materiales utilizados.

Como también analizaremos después, es muy importante controlar la suspensión del rotor ya que en la fase de arranque, al acelerar, se atraviesan velocidades resonantes que pueden destruir totalmente el dispositivo.

El tamaño físico y la capacidad de separación de las centrifugadoras varían bastante, no obstante, los parámetros de referencia de las centrifugadoras (europeas y japonesas) suelen estar comprendidos entre: (diámetros cercanos a 25 cm, longitud del rotor de 2 a 4 m y capacidad de separación de 5 a 30 UTS/año). Se conocen centrifugadoras norteamericanas bastante más grandes que presentan factores de trabajo separativo muy grandes, como la AC100 que es capaz de separar 330 UTS/año.

6.2.1. Modelos de centrifugadoras descritos en la literatura abierta

Existen diversos tipos de modelos de centrifugadoras cuyas especificaciones están recogidas en diversos estudios, principalmente en [24]. Las principales son las siguientes:

Modelo	Fecha	D. (cm)	L (m)	Vel (m/s)	Material	kg-UTS/año
Zippe UVA	1961	7.4	0.305	350	Aluminio	0.44
Cascade 3	1961	7.62	0.305	370	Aluminio	0.46
Ti-6	1962	15.24	0.61	450	Titanio	1.53
Al-Fg-6	1962	15.24	0.75	450	Al-F. de vidrio	1.75
Thermal-6	1962	15.24		450		1.95
Cascade-6	1963	15.24		500		2.4
DMS-1	1962	11.43	1.5	350	Aluminio	
DMS-2	1964	11.43	1.5	425	Al-F. de vidrio	3.5
10-X-X	1965	25.4		550		
4-M	1980's		2	485	Acero	12
SLM	1980's	15	3.2	500	Acero	21
TC-11	1980's		3	600	F. Carbono	
TC-12	1990's	20	3	620	F. Carbono	40
TC-21	2000's	20	5	770	F. Carbono	100
AC-100	2008	60.96	12	900	Composite	330

Tabla 6.1: Principales especificaciones de centrifugadoras conocidos [24, 39].

6.2.2. Parámetros principales de las centrífugas

Los principales parámetros que influyen en las características de las centrífugas son los siguientes: El factor de separación o enriquecimiento (q), el corte (θ), el radio de la centrifuga (r), su longitud (z) y la velocidad angular (ω).

Dado que la velocidad de giro en la pared del rotor es un parámetro fundamental en la separación, dependiendo del material empleado en el rotor, surgen rangos de diseño por las limitantes mecánicas de cada material.

Si bien la problemática fluidodinámica que describe el campo de velocidades y presiones dentro de rotor no es el objeto de estudio profundo de este trabajo, resulta imposible hacer un análisis del rendimiento de la máquina y definir gran parte de los parámetros que describen a la misma sin conocer los parámetros de separación isotópica. Por lo tanto se usarán modelos simplificados para obtener una aproximación razonable de la vinculación entre presiones, velocidades y capacidades separativas de la máquina.

Se abordará el diseño del rotor y carcasa, teniendo en cuenta el diseño mecánico del mismo evaluando las tensiones, comportamiento vibratorio y creep para una serie de materiales. Evaluando como se modifican las características separativas del mismo a través de un modelo simplificado de separación isotópica.

6.3. Diseño conceptual

6.3.1. Diseño mecánico

Los principales parámetros que afectan al comportamiento mecánico de una centrifugadora de gas son las dimensiones de la unidad y su máxima velocidad de giro [7]. Mediante estos parámetros quedan fijadas o limitadas las propiedades separativas de las unidades de centrifugación.

En lo que respecta a la máxima velocidad de giro, ésta es la máxima velocidad que puede soportar el cilindro sin fallar al rotar. El mismo puede colapsar debido a las tensiones tangenciales a las que se ve sometido y a su impacto en el material sobre el que ha sido fabricado. También, hay que tener en cuenta que existen ciertas combinaciones de radio, altura y velocidad angular a las cuales, el rotor experimentará vibraciones resonantes longitudinales. Cuando las centrifugas giran por debajo de estas vibraciones, se denominan subcríticas y cuando lo hacen por encima, las denominamos supercríticas y éstas, al arrancar o al apagarse pasan por estas frecuencias y generan un ruido característico.

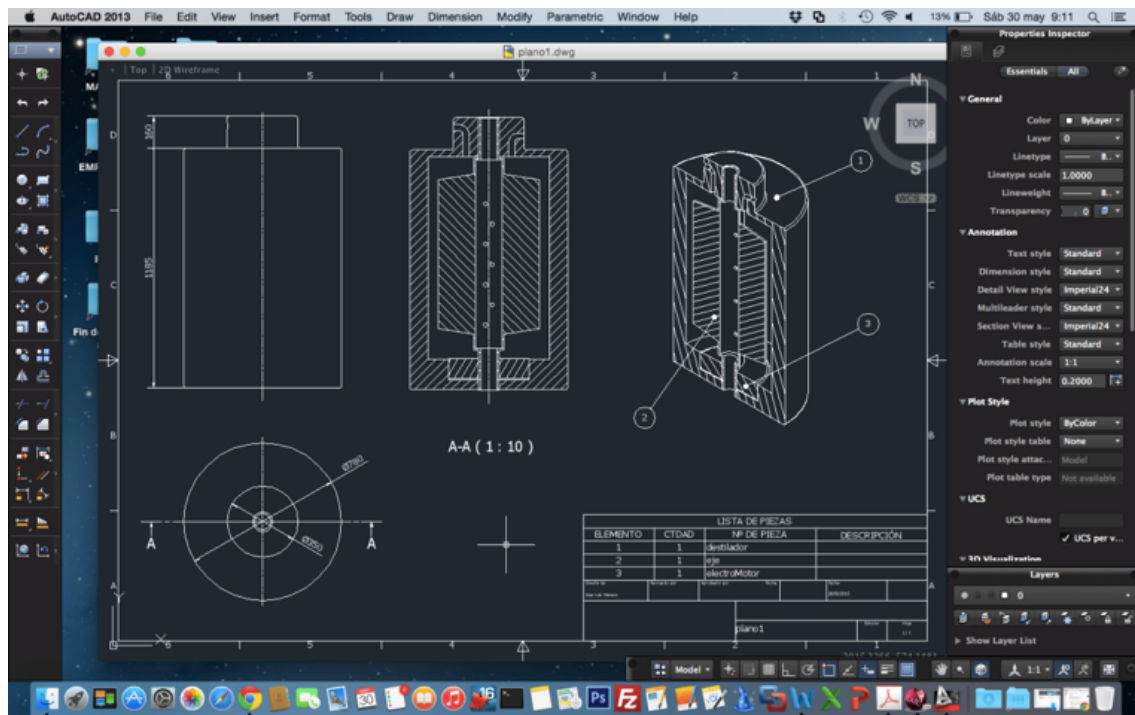


Figura 6.3: Detalle de diseño de centrífuga en AutoCAD. Fuente: Elaboración propia.

A la hora de diseñar las centrífugas hay que estudiar el material de cara a que soporte la velocidad de operación y encontrar un punto de trabajo lejos de las frecuencias de resonancia.

6.3.2. Máxima velocidad de giro

Como hemos visto, la máxima velocidad de giro de una centrífuga viene dada por la máxima tensión tangencial (σ_{θ}) que el material del que se compone el rotor puede soportar sin colapsar. Ésta viene dada a su vez por la fuerza centrífuga, aplicada a cada parte del rotor y generada por su rotación. Haciendo un balance de fuerzas en la componente radial obtenemos:

$$\sigma_{\theta C} = \rho \omega^2 a^2 = \rho v_a^2 \quad (6.4)$$

Donde $\sigma_{\theta C}$ es la tensión tangencial generada en el material debido a la aceleración centrípeta del mismo, ρ es la densidad del material, ω es la velocidad angular, a es el radio del rotor y v_a es la velocidad tangencial en el radio del rotor.

Por otro lado la presión ejercida por el gas en el interior del rotor genera una tensión tangencial adicional sobre el material del rotor.

$$\sigma_{\theta P} = \frac{p_a a}{e} \quad (6.5)$$

Donde $\sigma_{\theta P}$ es la tensión tangencial generada por la presión del gas en el interior del rotor, p_a es la presión del gas en la pared interna del rotor y e es el espesor del rotor.

Al combinarse ambos efectos la tensión impuesta sobre el material toma la siguiente forma:

$$\sigma_{\theta} = \sigma_{\theta C} + \sigma_{\theta P} = \rho v_a^2 + \frac{p_a a}{e} \quad (6.6)$$

Luego la máxima velocidad admisible será aquella que:

$$v_{a \max} = \sqrt{\frac{\sigma_{\theta} - \frac{p_a a}{e}}{\rho}} \quad (6.7)$$

Dado que la condición física de presión para el LiF para mantenerlo gaseoso a las temperaturas a las que se desea operar es muy baja, el efecto de la misma es despreciable frente al primer efecto mencionado, quedando la velocidad tangencial máxima, sólo vinculada con la tensión de fluencia del material y con su densidad según la siguiente expresión:

$$v_{a \max} = \sqrt{\frac{\sigma_{\theta}}{\rho}} \quad (6.8)$$

Una vez fijada la velocidad tangencial máxima, podemos conocer la velocidad de rotación para un radio determinado (a):

$$\omega_a = \frac{v_a}{a} \quad (6.9)$$

Donde ω_a es la velocidad angular de operación. A la hora de elegir el material para el rotor de la máquina se deberá buscar maximizar la relación tensión de fluencia sobre densidad. Por esta razón se pondrán tres posibles materiales para este cometido.

6.3.3. Materiales elegibles

Material	Aluminio 7075 T6	A. Martensíticos S300	Fibra de carbono
Tensión de fluencia	434 MPa	1800 Mpa	500 Mpa
Densidad	2800 Kg/m ³	8100 Kg/m ³	1600 Kg/m ³
Módulo de Young	72 GPa	210 GPa	130 GPa
Coefficiente de Poisson	0.33	0.3	0.33

Tabla 6.2: Propiedades de los principales materiales que pueden utilizarse para la fabricación de los rotores.

La razón para elegir estos materiales es que ya han sido empleados en diferentes diseños disponibles en la bibliografía abierta como los más indicados por su disponibilidad y por el dominio de las técnicas de fabricación necesarias para producirlos.

6.3.4. Espesor del rotor

El espesor del rotor lo podemos calcular a partir del cálculo de las frecuencias naturales de resonancia, considerando al rotor como una viga simplemente apoyada, de tal forma que las tensiones aplicadas al mismo no superen los límites de seguridad fijados para el mismo.

Las frecuencias naturales de resonancia, las podemos calcular a partir de la siguiente expresión:

$$\omega_i = (i\pi)^2 \sqrt{\frac{EI}{mL^4}}, \quad i = 1, 2, \dots \quad (6.10)$$

Donde se cumple que $\omega_1 < \omega_2 < \dots < \omega_n$, siendo E el módulo de elasticidad del material, m la masa por unidad de longitud del rotor, L su longitud y finalmente I es el segundo momento de área, que se calcula a partir de la siguiente expresión y que para un cilindro es:

$$I = \int_{AT} r^2 dA = \frac{\pi}{4} (r_e^4 - r_0^4), \quad \text{AT: Area Transversal} \quad (6.11)$$

Siendo r_0 es el radio interno del rotor y r_e el radio externo, luego el espesor del rotor será:

$$E_{rotor} = r_e - r_0 \quad (6.12)$$

Otra restricción que se ha de contemplar a la hora de dimensionar el espesor, es que el mismo ha de soportar aparte de la solicitud anterior, que las tensiones tangenciales debidas a la fuerza centrífuga y a la presión interna cumplan que:

$$2 E_{rotor} \sigma_{diseño} z_H > 2 P_a r_0 z_H E_{rotor} + 2 E z_H \rho v_a^2 \quad (6.13)$$

Es decir, el espesor ha de soportar las tensiones tangenciales que puedan alcanzar valores críticos que impliquen la deformación o ruptura de la unidad.

6.3.5. Presión crítica y distribuciones de presión y densidad

Se desea tener la máxima presión de gas posible dentro de la centrífuga ya que esto implica que la máquina es capaz de albergar una mayor masa de fluoruro de litio, cantidad la cual en adelante será denominada inventario (Inv). Un mayor inventario tiene como resultado que es posible mover un caudal mayor a través de la máquina mejorando así sus prestaciones.

La máxima presión que se permite dentro de la máquina está limitada de forma que se evite el cambio de fase en el LiF, ya que si esto ocurre en primer lugar el principio por el cual la máquina funciona ya no es aplicable, y en segundo lugar se acumula material dentro de la máquina lo cual amenazaría la integridad estructural de la misma.

Podemos utilizar una presión de operación p_a igual a 0.8 de la presión de cambio de fase p_f como margen operativo para este fin.

$$p_a = 0.8 \cdot p_f \quad (6.14)$$

Dentro de un cilindro rotante las moléculas de gas son aceleradas hacia la pared del rotor. Esta fuerza, por tanto, genera una distribución de presiones en el interior del rotor. Esta distribución implica la suposición de que el gas gira como un sólido rígido dentro del rotor, obteniendo por lo tanto: $v_z = v_r = 0$ y $v_\theta = \omega_a r$, donde v_z es la velocidad axial dentro del rotor, v_r la velocidad radial y v_θ la velocidad tangencial.

Realizando un balance de cantidad de movimiento en la dirección radial, podemos conocer el valor de la presión en función del radio:

$$\frac{\delta p}{\delta r} = \rho \omega_a^2 r \quad (6.15)$$

Mediante la ecuación de estado para un gas ideal se puede hallar el valor de la densidad ρ .

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (6.16)$$

Donde M es la masa molar promedio del fluoruro de litio, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura. Reemplazando ρ en la ecuación anterior se puede integrar y hallar la distribución de presiones dentro del rotor.

$$p(r) = p(a) \exp \left[\frac{-M v_a^2}{2 RT} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \right] \quad (6.17)$$

Donde r es la coordenada radial y $p(r)$ es la presión en función de la coordenada radial. Permite determinar la presión en el centro del rotor como función de la presión y velocidad en la pared del rotor $p(a)$ y v_a .

$$p(0) = p(a) \exp \left[\frac{-M v_a^2}{2 RT} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \right] \quad (6.18)$$

Podemos definir los siguientes términos para simplificar las expresiones:

$$A^2 = \frac{M v_a^2}{2 RT}, \text{ y } \Delta A^2 = \frac{\Delta M v_a^2}{2 RT} \quad (6.19)$$

Donde ΔM es la diferencia de masa molar entre las moléculas con átomos de ^7LiF y la que contienen átomos de ^6LiF .

A su vez esto nos permite conocer la distribución de densidades, a través de la siguiente expresión:

$$\rho(r) = \rho(a) \exp \left[-A^2 \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \right] \quad (6.20)$$

6.3.6. Inventario

Conocida la distribución de densidades dentro del rotor podemos integrarla en el volumen del mismo para conocer el inventario:

$$Inv = \iiint \rho(r) r dr d\theta dz \quad (6.21)$$

Integrando:

$$Inv = \frac{\pi a^2 z M p_a}{A^2 RT} [1 - \exp(-A^2)] \quad (6.22)$$

6.3.7. Vibraciones resonantes y frecuencias críticas

Como hemos mencionado anteriormente, para ciertas velocidades del rotor se producen ondas de vibración longitudinales que presentan resonancias. Esto significa que en estas velocidades de giro la energía rotacional que posee el rotor en su movimiento se utiliza para incrementar la amplitud de dichas vibraciones, pudiendo las mismas malograrse a pesar de la propia estructura del rotor.

Si suponemos el rotor como una viga simplemente apoyada en ambos extremos (en los cojinetes), será:

$$\omega_{Ci} = (i\pi)^3 \sqrt{\frac{EI}{z^4 ml}}, i = 1, 2, 3 \dots \quad (6.23)$$

Donde E es el módulo de Young del material, ml es la masa del rotor por unidad de longitud e I es el segundo momento de área el cual se puede calcular como la integral de área transversal por el radio al cuadrado.

$$ml = 2\pi a e \rho \quad (6.24)$$

$$I = \int r^2 dA \quad (6.25)$$

Para el caso de un cilindro hueco tenemos:

$$I = \frac{\pi}{4} (r_e^4 - r_i^4) = \frac{\pi}{4} \left[\left(a + \frac{e}{2} \right)^4 - \left(a - \frac{e}{2} \right)^4 \right] = \frac{\pi}{4} a e \left(\frac{a^2}{4} + e^2 \right) \quad (6.26)$$

Donde r_i y r_e son los radios interiores y exteriores del rotor.

Sustituyendo I y ml obtenemos:

$$\omega_{Ci} = \left[\left(i + \frac{1}{2} \right) \pi \right]^2 \sqrt{\frac{E \frac{\pi}{4} a e (4a^2 + e^2)}{2\pi a e \rho z^4}}, i = 1, 2, 3 \dots \quad (6.27)$$

Como e es 2 órdenes de magnitud menor que a , el término e^2 puede despreciarse ya que será 4 ordenes de magnitud menor que a^2 . Reordenando la expresión se obtiene:

$$\omega_{Ci} = \left[\left(i + \frac{1}{2} \right) \pi \right]^2 \frac{a}{z^2} \sqrt{\frac{E}{2\rho}}, i = 1, 2, 3 \dots \quad (6.28)$$

Como $\omega_{Ci} = v_i a$, se puede calcular la relación entre z y a para cada frecuencia crítica:

$$\left(\frac{z}{a} \right)_{Ci} = \frac{\left(i + \frac{1}{2} \right) \pi}{\sqrt{v_a}} \sqrt[4]{\frac{E}{2\rho}}, i = 1, 2, 3 \dots \quad (6.29)$$

Utilizando la ecuación 6.8, podemos sustituir v_a , obteniendo:

$$\left(\frac{z}{a} \right)_{Ci} = \left(i + \frac{1}{2} \right) \pi \sqrt[4]{\frac{E}{2\sigma_\theta}}, i = 1, 2, 3 \dots \quad (6.30)$$

Se elegirá una esbeltez tal que operemos por debajo de alguna frecuencia crítica. Se denominan subcríticas a aquellas máquinas que operan por debajo de la primera frecuencia crítica y supercríticas las que operen por debajo de alguna de las frecuencias naturales de mayor orden.

Un margen de seguridad razonable para evitar la amplificación de las vibraciones ocasionadas en las frecuencias naturales puede ser el 88 %.

$$\omega_a = 0.88 \omega_{Ci} \quad (6.31)$$

En nuestro supuesto, estas velocidades quedan determinadas por la siguiente expresión:

$$\Omega_i = \lambda_i \frac{a}{z_H^2} \sqrt{\frac{E}{2\rho}} \quad (6.32)$$

Donde z_H es la longitud del rotor, E es el módulo de elasticidad del material y λ_i son los autovalores para cada modo de resonancia. Los autovalores son:

i	1	2	3	4	5
λ_i	22.0	61.7	121.0	200.0	298.2

Tabla 6.3: Primeros cinco autovalores de los primeros cinco modos de resonancia para un cilindro en rotación.

Los materiales más habitualmente utilizados para la fabricación de estos dispositivos, junto con sus principales características, los podemos ver en la tabla 6.4.

Material	Aluminio	A. Austeníticos	Titanio	A. martensíticos
ρ (kg/m ³)	2800	7800	4600	7800
σ_{max} (MPa)	448	1381	897	1932
E (Mpa)	71000	207000	114000	207000
v_{max} (m/s)	400	421	442	498
$(L/r)^2$	14.0	13.8	13.2	13.8

Tabla 6.4: Propiedades mecánicas de los materiales típicos que pueden utilizarse para la fabricación de los rotores.

6.3.8. Altura del rotor

Una vez fijada la velocidad tangencial máxima v_a y el radio a , la frecuencia de operación ω_a se encuentra ya determinada. Una vez definido si se va a trabajar por debajo de la primera o segunda frecuencia crítica, para respetar la condición de estar por debajo del 88 % de la frecuencia natural elegida, se debe ajustar la relación z/a para que la frecuencia natural sea la adecuada.

De la relación de esbeltez se obtiene la altura del rotor. Para los casos en que el material elegido para el rotor sea aluminio 7075 T6, por razones constructivas, la altura máxima del rotor queda limitada a 0.6 m. Para radios grandes esta limitación será la que determine la altura.

6.3.9. Masa del rotor

La masa de el rotor m es un parámetro que tiene efecto sobre muchos otros. Esta se compone de la masa de la tapa superior e inferior mT y de la sección cilíndrica central $mCil$.

$$m = 2 mT + mCil \quad (6.33)$$

Se considera que la masa de ambas tapas es la misma, ignorando el hueco central de la tapa necesaria para inyectar y retirar material, ya que este cálculo es una aproximación donde los cojinetes y el rotor del motor no están siendo considerados. La masa del rotor depende de la densidad del material ρ , el radio a , la altura z y el espesor del rotor e .

$$mT = \pi a^2 e \rho \quad (6.34)$$

$$mCil = 2\pi a e z \rho \quad (6.35)$$

$$(6.36)$$

Por lo tanto la masa del rotor resulta ser:

$$m = (2\pi a^2 e + 2\pi a e z) \rho \quad (6.37)$$

6.3.10. Carcasa

Las altas velocidades tangenciales alcanzadas por los rotores generan dos problemas al interactuar con el aire que los rodea. El primero de los cuales es el consumo elevado de energía debido al rozamiento generado. El segundo es la generación de ondas de choque ya que las velocidades tangenciales alcanzadas se encuentran por encima de la velocidad del sonido en el aire que son 101 kPa a temperatura ambiente.

La solución a estos dos problemas es colocar el rotor dentro de una carcasa y generar vacío entre ambos. Se propone construir la carcasa de acero inoxidable 304 l para evitar problemas de corrosión, otra opción posible sería usar acero al carbono niquelado.

El mismo análisis que se realizó para la masa del rotor se puede hacer para la masa de la carcasa " m_C ". Teniendo en cuenta que el radio y altura de la misma son mayores que los del rotor. Para este análisis es necesario definir un huelgo lateral " h_L ", superior " h_S " e inferior " h_I ".

$$a_C = a + h_L \quad (6.38)$$

$$z_C = z + h_S + h_I \quad (6.39)$$

$$(6.40)$$

Luego la masa de la carcasa será:

$$m_C = (2\pi a_C^2 e_C + 2\pi a_C e_C z_C) \rho_C \quad (6.41)$$

Donde e_C es el espesor de la carcasa. El mismo se dimensionará por razones constructivas, para permitir la soldabilidad de la carcasa.

6.3.11. Espesor de las tapas

Se debe verificar que el espesor propuesto no sea tal que las tapas fallen al ser sometidas a una diferencia de presión de 101 kPa entre sus caras. Se consideró a las tapas como placas empotradas en toda su circunferencia sometida a una carga distribuida de 101 kPa. Como criterio de aceptación se propone que el espesor propuesto sea al menos el doble que el necesario para resistir una diferencia de presión de 101 kPa " (Δp) ". La expresión empleada para calcular el máximo esfuerzo σ_{max} generado en las tapas fue la siguiente:

$$\sigma_{max} = \frac{3(3 + \mu)\Delta p a^2}{8e^2} \quad (6.42)$$

Donde μ es el Coeficiente de Poisson del material. Este análisis se realizará tanto para el rotor como para la carcasa.

6.3.12. Creep

El "creep" es la tendencia de los materiales sólidos a deformarse lentamente al ser sometidos a tensiones menores a su tensión de fluencia de forma sostenida. Este fenómeno depende del material, de la tensión a la que el material es sometido y de la temperatura.

Conociendo los parámetros antes enumerados se puede determinar la velocidad de deformación del material. Esta información suele encontrarse en forma de mapas de deformación, que permiten en función de la tensión aplicada y temperatura conocer la velocidad de deformación del material. Estos mapas resultan de gran utilidad para temperaturas superiores y tensiones menores a las que se desea operar la máquina propuesta.

Al operar la máquina, dado que la tensión está aplicada de forma tangencial, la deformación aumentará la circunferencia del rotor y por lo tanto el radio. Si se aumenta el radio, manteniendo la velocidad angular de la máquina, la velocidad tangencial de la máquina aumentará y por lo tanto tensión tangencial a la que está sometido el rotor también.

Se desea que la vida útil de la máquina sea de 10 años, la tensión tangencial en la pared del rotor no ha de superar el 80 % de la tensión de fluencia. Para evitar este efecto se buscará el coeficiente de seguridad inicial que después de la deformación causada por el creep a lo largo de 10 años asegure que no se supere el 80 % de la tensión de fluencia al final de la vida útil.

Dado que no existen registros bibliográficos a este respecto en particular, si en un futuro se desea construir centrífugas usando alguno de estos materiales será necesario realizar los ensayos necesarios para caracterizar al comportamiento del material bajo las condiciones de operación.

6.3.13. Fatiga

En ciencia de materiales, la fatiga es el debilitamiento del material causado por la aplicación repetida de cargas. Si la carga supera un mínimo de tensión esto causará el crecimiento progresivo de fracturas microscópicas las cuales desembocan en defectos macroscópicos en el material. Cuando estas fisuras alcanzan un tamaño crítico las mismas se propagan rápidamente causando el colapso del material.

Existen dos comportamientos distintos frente a la fatiga. Por un lado están los materiales que tienen lo que se denomina vida infinita de fatiga, esto significa que para ciclos con una variación de carga menor al denominado valor de vida infinita, sin importar el número de ciclos a los que se someta al material este no fallará. Por otro lado existen materiales que no tienen vida infinita a la fatiga, para estos materiales la cantidad de ciclos que el material puede resistir aumentará al reducir la amplitud de carga de los mismos pero no será infinita.

De los materiales elegidos tanto el acero martensítico de la serie 300 y la fibra de carbono poseen el primer comportamiento descrito, mientras que el aluminio, por el contrario, no posee un límite de vida infinita.

Se recomienda usar un factor de seguridad del 80 % respecto de la tensión a la que el material colapsa por fatiga a la hora de calcular el número de ciclos al que será sometido.

Al oscilar la frecuencia de rotación, manteniéndose constante el radio, se variará la velocidad tangencial en la pared del rotor:

$$v_a = a \cdot \omega_a \quad (6.43)$$

A su vez la variación de la velocidad tangencial en la pared generará una variación en la tensión a la que es sometido el rotor:

$$\sigma_\theta = \rho v_a^2 \quad (6.44)$$

En aceros, esto tiene como resultado que la máxima variación en la frecuencia admisible para una máquina que gira a 2810 rad/s será de 550 rad/s lo cual supone una variación de hasta el 19 %.

Lo mismo sucede para la fibra de carbono, en la cual se alcanza la condición de vida infinita para ciclos con una amplitud menor a 250 MPa, aplicando el coeficiente de seguridad del 80 % se tiene una amplitud máxima de 200 MPa. Por lo tanto, para una máquina planteada con una velocidad angular de 2418 rad/s la variación admisible será de 575 rad/s, lo que significa una variación del 24 %.

Para el aluminio sólo se tienen datos hasta 10^7 ciclos, se pudieron extrapolar los datos disponibles hasta 10^9 ciclos, obteniéndose que para ciclados por debajo de 120 MPa el material no fallará con esta cantidad de ciclos. Al aplicarle el coeficiente de seguridad se obtiene que la máxima amplitud del ciclado será 96 MPa. Para una máquina que gira a 3423 rad/s se admitirá una variación máxima de 560 rad/s, lo cual representa una variación del 16 %.

Para limitar la tensión máxima alcanzada en el rotor se debe limitar la frecuencia de rotación máxima, la misma será la suma de la frecuencia de operación más la oscilación de frecuencia causada por el controlador. Para obtener un máximo trabajo separativo se desea tener una frecuencia de operación tan alta como sea posible, por lo tanto, cuanto menor sea la oscilación de frecuencia impuesta por el controlador mayor será el rendimiento de la máquina. Es por ello que será necesario un análisis de pérdidas de poder separativo en estas máquinas en función de la variación de la velocidad angular de rotación para analizar el efecto de la precisión del controlador.

6.3.14. Par requerido al motor y deformidad angular

Para los casos que se desea operar a frecuencias superiores a la primera frecuencia crítica será necesario acelerar la máquina hasta la frecuencia de operación para atravesar la frecuencia crítica. Para evitar poner en riesgo la integridad estructural de la máquina se permitirá a la misma estar en las cercanías del mismo por un número limitado de ciclos de rotación. Se eligió un rango de un 10 % por encima y por debajo de la frecuencia crítica como la zona en la que se desea limitar la operación de la máquina $\Delta\omega$ y la cantidad de ciclos de rotación n_p que se permiten realizar en esta zona. Se fija en $n_p=3.000$, por lo cual conocida la frecuencia de operación implica un tiempo máximo de permanencia t_p .

$$t_p = \frac{n_p}{2\pi\omega_a} \quad (6.45)$$

Para lograr lo anterior se requerirá un par mínimo al motor (τ). El cual se puede calcular de la siguiente forma:

$$\alpha_r = \frac{\tau}{I} \quad (6.46)$$

Donde α_r es la aceleración angular e I es el momento de inercia del rotor:

$$I = \frac{1}{2}m \left(\left(a + \frac{e}{2}\right)^2 + \left(a - \frac{e}{2}\right)^2 \right) \quad (6.47)$$

Integrando respecto al tiempo entre los instantes 0 y t_p se obtiene:

$$\int \alpha_r dt = \int \frac{\tau}{I} dt \quad (6.48)$$

$$\Delta\omega = \frac{\tau}{I} t_p \quad (6.49)$$

$$\tau = \frac{\Delta\omega I}{t_p} \quad (6.50)$$

Conocido el par es posible calcular la deformación angular φ según la siguiente expresión:

$$\varphi = \frac{\tau z}{GI} \quad (6.51)$$

Donde G es el módulo de rigidez del material e I es el segundo momento de área.

6.3.15. Consumo energético

Podemos estimar el consumo energético de una centrífuga calculando la energía necesaria para que el gas que está en su interior, gire solidariamente a la misma, a la velocidad angular del rotor, para ello podemos utilizar la siguiente expresión:

$$E_C = \frac{1}{2} I_g \Omega_{rotor}^2 f_e \quad (6.52)$$

Donde I_g es el momento de inercia del gas, Ω_{rotor} es la velocidad angular de giro y f_e es un factor de corrección necesario para ajustar los efectos de la viscosidad del gas y la circulación interna del mismo. El momento de inercia en cilíndricas es:

$$I_g = \int_{V_R} r^2 \rho \, dr \, d\theta \, dz, \quad V_R: \text{Volumen del rotor} \quad (6.53)$$

Capítulo 7

Diseño y optimización del proceso

7.1. Introducción

En esta sección trataremos varios aspectos concernientes al diseño del proceso, en base a lo ya visto anteriormente y de cara a encontrar un planteamiento que nos permita hacer un uso de los recursos más eficiente.

Podemos comenzar indicando, que el proceso analizado en el Capítulo de la Centrifugación (5), era el proceso de centrifugación más básico que podíamos plantear, es decir, en aquel caso hemos analizado el enriquecimiento de ${}^6\text{LiF}$ en una cascada a contracorriente simétrica partiendo del LiF natural. Si observamos las particularidades del problema, podemos observar que:

- Las dos fracciones de productos que se generan en el proceso tienen valor, es decir, el ${}^7\text{Li}$ generado no es un producto residual, sino un producto en si mismo, el cual puede tener un valor superior al del litio sin separar (o como mínimo el mismo).
- Puede ser posible, y ser más económico en términos de costes variables y de inmovilizado, utilizar dos cascadas de enriquecimiento en tandem. Es decir, podemos concentrar ${}^7\text{LiF}$ inicialmente aunque sólo sea porque indirectamente estamos enriqueciendo la alimentación de la cascada siguiente en ${}^6\text{LiF}$.
- Esta concepción a priori parece que requerirá menos elementos de separación, lo cual redundará en un menor coste de la instalación.
- De cara a optimizar el proceso, es necesario aplicar algún criterio económico racional que minimice los costes. En nuestro caso, utilizaremos como criterio buscar los mínimos costes variables, ya que esto conducirá a disponer de un menor precio marginal de venta. Como variables que impactan en los costes variables, consideraremos únicamente el coste de compra del aprovisionamiento de las materias primas y el coste de la energía necesaria para realizar el proceso.

Atendiendo a lo expuesto previamente, en la figura 7.1 podemos observar un esquema conceptual del proceso que vamos a analizar. Como vemos el mismo consta de dos cascadas de enriquecimiento de tal forma que las colas de la primera las utilizaremos como alimentación de la segunda. Este esquema se denomina habitualmente cascadas de enriquecimiento escalonadas o en tandem. Nos referiremos aquí a ellas como "tandem", y denominaremos "tandem-1" a la primera y "tandem-2" a la segunda.

La idea que queremos comprobar en esta sección, es si esta configuración nos permitiría contar con un proceso viable para separar ${}^6\text{Li}$ a demanda y en caso afirmativo, calcular cuales serán los principales parámetros de operación y tener una idea inicial de los costes asociados para poder evaluar si pudiera tener sentido construir una futura planta de estas características.

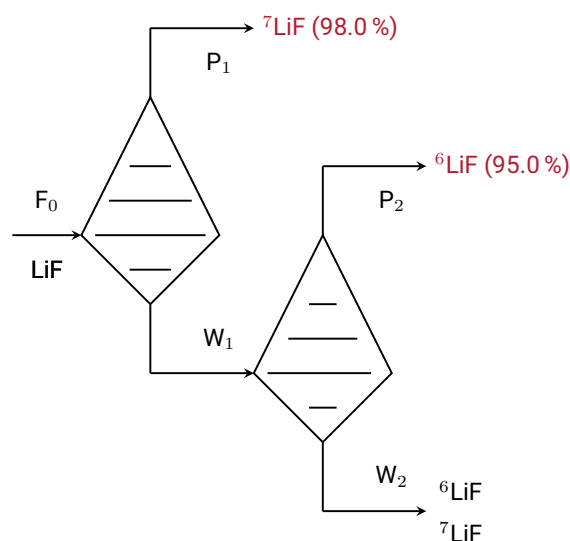


Figura 7.1: Esquema conceptual de enriquecimiento en cascada escalonada a utilizar en el proceso

Para todos los cálculos que vamos a realizar en esta sección, utilizaremos los siguientes datos (los mismos han sido estimados y son bastante realistas, no obstante, la idea no es conocer al milímetro los costes, sino tener una idea de como afectan al proceso y conseguir una visión integral mismo:

- Coste de 1 kg de fluoruro de litio (LiF): 20 €(ver anexo A.2)
- Coste de una centrifugadora modelo AC100: 400€
- Coste de 1 kwh: 0.125 €¹
- Trabajo a realizar por SWU: 55 kwh

7.2. Propuesta de proceso

Al igual que en el caso visto en el Capítulo 5, comenzaremos el análisis fijando el principal parámetro de la planta: el dimensionamiento. Vamos a suponer que deseamos obtener 100 kg ⁶Li de una pureza del 95 % al año.

La cantidad de LiF natural a procesar vendrá dada por:

$$100 \text{ kg } ^6\text{Li} \times \frac{1 \text{ kg Li}}{0.0749 \text{ kg } ^6\text{Li}} \times \frac{18.99 \text{ kg F}}{6.942 \text{ kg Li}} \times \frac{25.939 \text{ kg LiF}}{18.99 \text{ kg F}} = 4987.3 \text{ kg LiF} \quad (7.1)$$

Como vemos, la utilización de fluoruro de litio en vez de litio metálico nos penaliza bastante el proceso en lo que respecta a la cantidad de masa que tenemos que procesar. No obstante, y como ya se ha indicado anteriormente, esto nos permite evitar los problemas asociados a utilizar una materia prima tan corrosiva, inestable y altamente reactiva.

Una vez calculada la cantidad anterior, pasamos a calcular los parámetros externos de las dos cascadas en tandem. Los únicos datos de partida que tenemos fijados son:

- Output de la cascada Tandem-2: $P_2 = 4973.3 \text{ kg}$, Enriquecimiento (X_{P_2}) = 95 %.
- Input de la cascada Tandem-1: Enriquecimiento natural LiF (X_{F_1}) = 92.51 %.

¹Precio medio del kwh eléctrico en España en 2015. Fuente: <http://tarifasgasluz.com>

Como hemos indicado en la introducción del presente capítulo, vamos a optimizar los costes variables del proceso, para ello, crearemos dos funciones que nos devuelvan primero: la variación del coste variable en función de las concentraciones de las colas de ambas cascadas, y segundo: la variación del coste variable en función de la concentración de las cabezas de la primera cascada y las colas de la misma.

En el primer caso, la función que estamos evaluando es la siguiente:

```
f=@(x,y) (mp2*((xp2-y)/(xf2-y))/((xf1-xp1)/(x-xp1))*costelif + ...
costeswu * (mp1*(swu(xp1)-swu(x))-(mp2*((xp2-y)/(xf2-y))/...
((xf1-xp1)/(x-xp1)))*(swu(xf1)-swu(x))+...
(mp2*(swu(xp2)-swu(y))-mf2*(swu(xf2)-swu(y))));
```

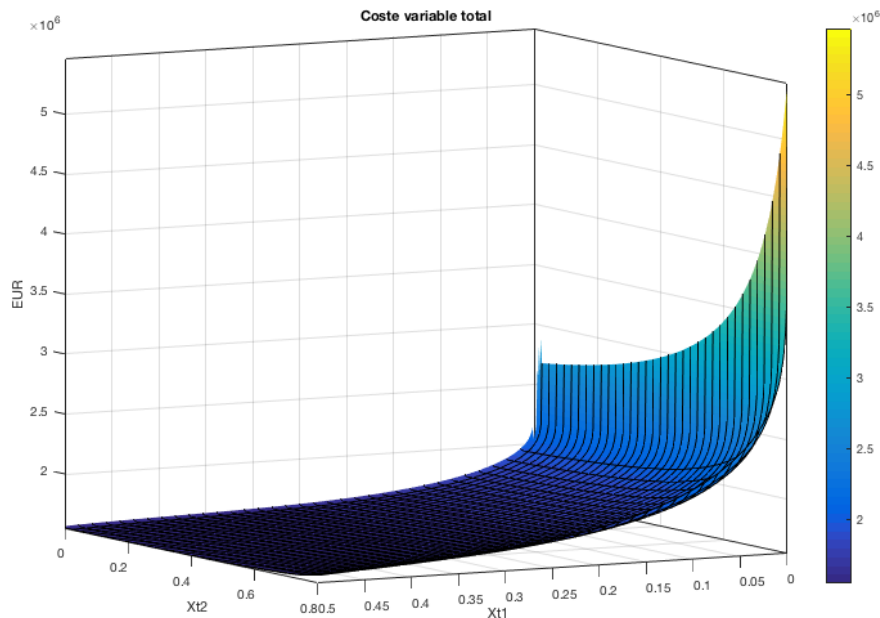


Figura 7.2: Representación de la función de costes variables en función de la concentración final de las colas X_{t1} y X_{t2}

En el segundo caso, tenemos la siguiente función:

```
g=@(x,y) (mp2*((xp2-y)/(xf2-y))/((xf1-x)/(xt1-x))*costelif + ...
costeswu * (mp1*(swu(x)-swu(xt1))-(mp2*((xp2-y)/(xf2-y))/...
((xf1-x)/(xt1-x)))*(swu(xf1)-swu(xt1))+...
(mp2*(swu(xp2)-swu(y))-mf2*(swu(xf2)-swu(y))));
```

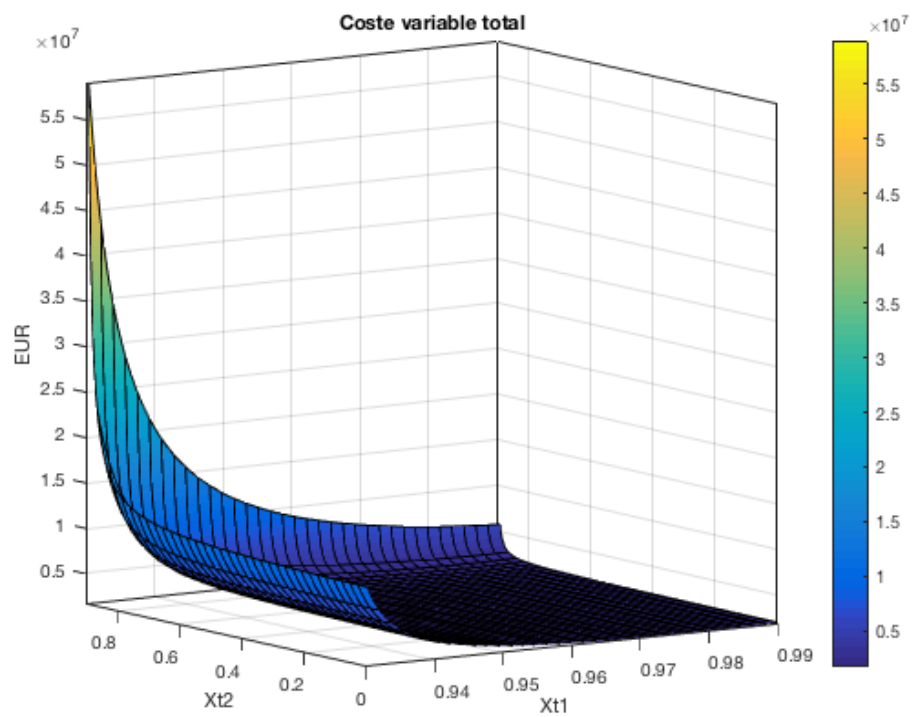


Figura 7.3: Representación de la función de costes variables en función de la concentración final de las colas X_{T2} y de la del ${}^7\text{LiF}$ (X_{P1})

Podemos ver con más detalle el comportamiento de los costes en función de las concentraciones de las colas en 2D en la figura 7.4.

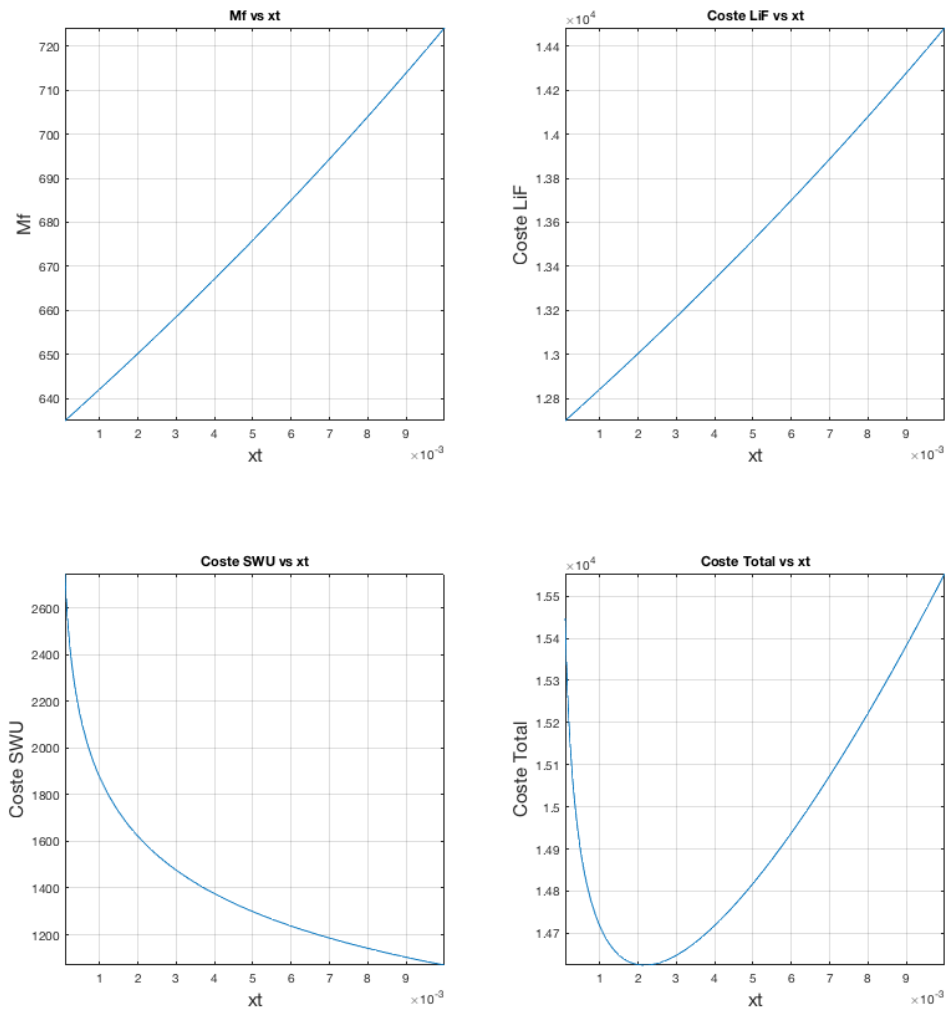


Figura 7.4: Concentración de las colas: a) respecto al material de entrada, b) respecto al coste del LiF, c) respecto a los costes SWU y d) vs suma de costes con detalle del mínimo.

Encontramos un intervalo de puntos donde se minimizan los costes, elegimos de dicho intervalo el punto de trabajo siguiente:

$$X_{P1} = 0.98 = 98.0 \% \quad (7.2)$$

$$X_{T1} = 0.10 = 10.0 \% \quad (7.3)$$

$$X_{T2} = 0.10 = 10.0 \% \quad (7.4)$$

Como consecuencia de que ambas cascadas están conectadas y que las colas de Tandem-1 son la alimentación de Tandem-2, tenemos que se cumplen las siguientes relaciones:

$$X_{F2} = 1 - X_{F2} = 90.0 \% \quad (7.5)$$

$$W_1 = F_2 \quad (7.6)$$

Una vez llegados a este punto, podemos ya calcular los flujos de cada cascada aplicando la conservación de masa y la conservación de masa de los isótopos, ya que se conservan en el proceso:

$$F_2 = \frac{X_{P2} - X_{W2}}{X_{F2} - X_{W2}} \times P_2 = \frac{0.95 - 0.10}{0.90 - 0.10} \times 4987.3 = 5299.06 \quad (7.7)$$

$$W_2 = F_2 - P_2 = 5299.06 - 4987.3 = 311.71 \quad (7.8)$$

Como hemos visto $W_1 = F_2 = 5299.06$, luego actuando análogamente para la cascada Tandem-1, tendremos que:

$$F_1 = \frac{X_{W1} - X_{P1}}{X_{F1} - X_{P1}} \times W_1 = \frac{0.10 - 0.98}{0.9251 - 0.98} \times 5299.06 = 84939.33 \quad (7.9)$$

$$P_1 = F_1 - W_1 = 84939.33 - 5299.06 = 79640.28 \quad (7.10)$$

Ya hemos calculado los flujos máxicos que han de participar en el proceso junto con las concentraciones isotópicas de los puntos de extracción.

Ahora procedemos a calcular el trabajo separativo necesario para realizar el proceso en los términos indicados. Para ello utilizamos la función valor (figura 5.7 y ecuación 6.3) de Dirac, obteniendo:

$$\delta U(T_1) = 125331 \text{ kg SWU/a} \quad (7.11)$$

$$\delta U(T_2) = 4450 \text{ kg SWU/a} \quad (7.12)$$

$$\delta U = \delta U(T_1) + \delta U(T_2) = 129780 \text{ kg SWU/a} \quad (7.13)$$

Conocido el trabajo separativo a desarrollar, y habiendo seleccionado la Centrifugadora AC100 que tiene una capacidad de 330 kg SWU/a, obtenemos el número de centrifugadoras por cascada a utilizar, en nuestro caso serán de forma teórica: 380 en la Tandem-1 y 13 en la Tandem-2.

Ahora podemos calcular el número de etapas necesario en cada cascada, tanto para el enriquecimiento (enr) como para el empobrecimiento (emp), que vienen dadas por la siguientes expresiones:

$$N(enr) = \frac{1}{Ln \alpha} \times Ln \left(\frac{\frac{X_{F1}}{1-X_{F1}}}{\frac{X_{W1}}{1-W_{F1}}} \right) \quad (7.14)$$

$$N(emp) = \frac{1}{Ln \alpha} \times Ln \left(\frac{\frac{X_{P1}}{1-X_{P1}}}{\frac{X_{F1}}{1-W_{F1}}} \right) - 1 \quad (7.15)$$

Operando idénticamente para la cascada Tandem-2, obtendríamos las siguientes etapas en cada caso:

- Cascada Tandem-1, número de etapas de enriquecimiento: 6
- Cascada Tandem-1, número de etapas de empobrecimiento: 3
- Cascada Tandem-2, número de etapas de enriquecimiento: 6
- Cascada Tandem-2, número de etapas de empobrecimiento: 2

Estas etapas, por la configuración de las cascadas a contracorriente simétrica operarán cada una con la misma concentración del isótopo de interés.

Una vez redondeados los números por etapa, en realidad las centrifugas a utilizar serán: 385 en la Tandem-1 y 18 en la Tandem-2.

Utilizaremos el mismo modelo de centrifugadora en todos los casos (AC100), datos indicados en la tabla 6.1.

Mediante los datos de las unidades de centrifugación y la aplicación de la teoría mostrada en el Capítulo 5 podemos calcular todos los parámetros de la operación y resumirlos en las tablas siguientes:

Tabla 7.1: Cálculos correspondientes a la Cascada Tandem-1, en rojo las concentraciones isotópicas y en gris los flujos en los puntos de extracción.

Etapa	Xp	R	θ	F	L	L'	L''	No. Cent
-3 (W)	10.00 %	0.11	0.43659		9,405	4,106	5,299	1
-2	37.50 %	0.60	0.48019		18,094	8,688	9,405	1
-1	65.01 %	1.86	0.52379		1,725,218	903,654	821,564	61
0 (F)	92.51 %	12.35	0.56739	84,939	3,987,965	2,262,747	1,725,218	141
1	93.43 %	14.21	0.56884		2,262,747	1,287,151	975,596	80
2	94.34 %	16.67	0.57030		1,287,151	734,056	553,095	46
3	95.26 %	20.07	0.57175		734,056	419,693	314,363	26
4	96.17 %	25.11	0.57320		419,693	240,567	179,127	15
5	97.09 %	33.31	0.57465		240,567	138,241	102,326	9
6 (P)	98.00 %	49.00	0.57610		138,241	79,640	58,601	5
0.54428								385

Tabla 7.2: Cálculos correspondientes a la Cascada Tandem-2, en rojo las concentraciones isotópicas y en gris los flujos en los puntos de extracción.

Etapa	Xp	R	θ	F	L	L'	L''	No. Cent
-2 (W)	10.00 %	0.11	0.43659		553	242	312	1
-1	50.00 %	1.00	0.50000		115,044	57,522	57,522	3
0 (F)	90.00 %	9.00	0.56341	5,299	263,509	148,465	115,044	5
1	90.83 %	9.91	0.56474		148,465	83,843	64,621	3
2	91.67 %	11.00	0.56606		83,843	47,460	36,383	2
3	92.50 %	12.33	0.56738		47,460	26,928	20,532	1
4	93.33 %	14.00	0.56870		26,928	15,314	11,614	1
5	94.17 %	16.14	0.57002		15,314	8,729	6,585	1
6 (P)	95.00 %	19.00	0.57134		8,729	4,987	3,742	1
0.54536								18

Gracias a los cálculos anteriores, ya podemos calcular los principales parámetros de una posible configuración de planta.

Como venimos indicando, será necesario trabajar en vacío para generar el flujo de transporte del gas lo cual además nos viene muy bien ya que cuanto menor sea la presión de trabajo, menor es

la temperatura necesaria para sublimar el LiF. En la figura 7.5 podemos ver un diagrama de fases de este compuesto.

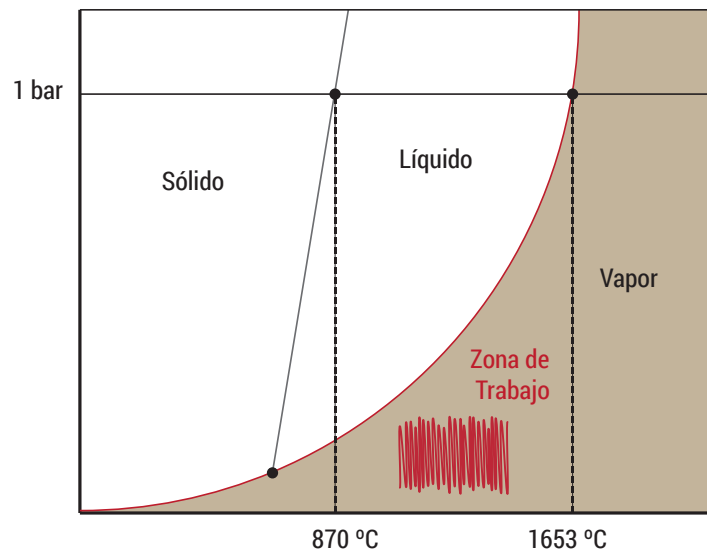


Figura 7.5: Diagrama de equilibrio de fases (PT) del fluoruro de litio (estimado a partir de diversos puntos conocidos), indicando en gris la zona de vapor y en rojo la zona de trabajo.

Teniendo en cuenta las dimensiones de las celdas de centrifugación, tendremos que generar un vacío de 1333.42 m^3 . Esto es muy importante de cara a dimensionar las bombas de vacío a utilizar.

Por otro lado, podemos ya realizar una estimación de la superficie y del volumen que ocuparía la instalación. De los datos indicados en la figura 7.6, obtenemos una superficie para Tandem-1 de 2481.6 m^2 , y para Tandem-2 de 35.2 m^2 . En total necesitaríamos 2517 m^2 por cada planta modular de producción de 100 kg de ${}^6\text{Li}$ por año. La altura sería de unos 15 m y por tanto el volumen necesario sería de 37752 m^3 . Esto sólo en lo que se refiere a superficie destinada a la centrifugación, a parte se deberían calcular espacios para bombas, hornos y demás instalaciones auxiliares.

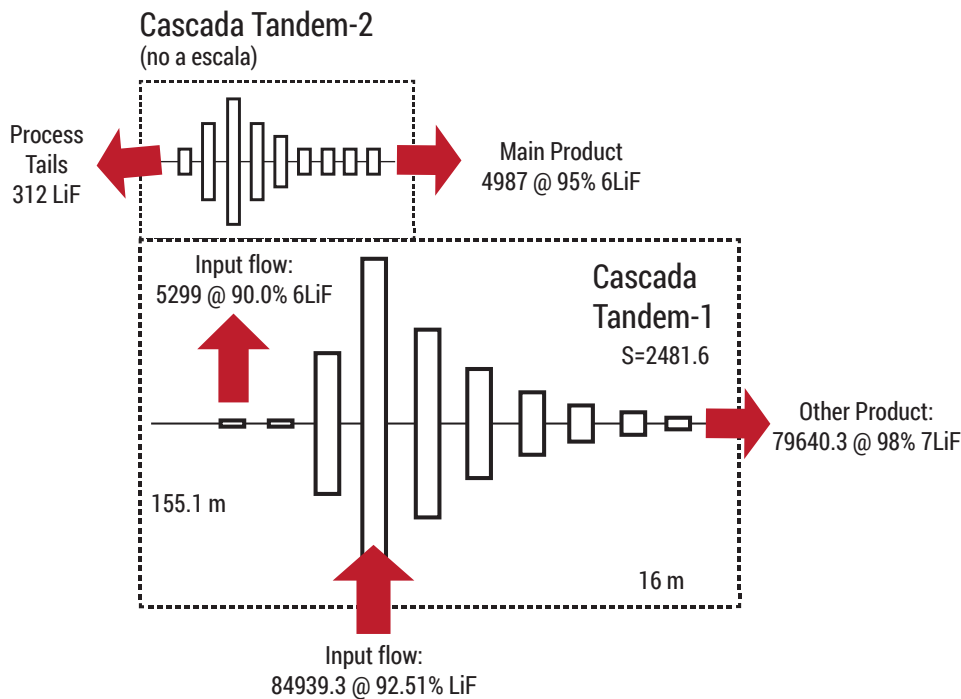


Figura 7.6: Configuración conceptual de la cascada de enriquecimiento (Tandem-1 y 2).

7.3. Análisis económico del proyecto

En esta sección vamos a analizar a muy grandes rasgos los datos obtenidos en la sección anterior de forma que podamos evaluar *a grosso modo* si los costes de operación son asumibles, realistas y en definitiva si este proyecto puede o no ser viable en la práctica.

Para ello vamos a estimar los costes fijos y variables expuestos de tal forma que podamos hacernos una idea de cuantos euros hay que invertir para producir un kg de ${}^6\text{Li}$ al 95 % de pureza.

7.3.1. Análisis de costes

Contemplaremos tres escenarios posibles:

Escenario 1: Compra de materia prima

En este primer supuesto consideramos que tenemos que comprar la materia prima en el mercado. Es decir, partimos de comprar el fluoruro de litio (LiF) para su procesamiento. Hemos encontrado algunas ofertas (ver Anexo A.2) de precios orientativos de este compuesto que podemos utilizar de ejemplo para hacer una valoración económica básica.

Este escenario es el más pesimista de todos los que vamos a analizar. Debido a que este documento es un trabajo de ingeniería, no vamos a entrar en profundidad en ninguno de los escenarios previstos a analizar la estructura financiera necesaria para abordar el proyecto ni tan siquiera veremos los gastos y costes en toda su dimensión y con el rigor necesario. El interés del presente

documento radica en constatar si las variables económicas básicas ofrecen unos resultados razonables o si por el contrario las mismas desembocan en la completa inviabilidad de abordar un proyecto de estas características.

ESTIMACIÓN DE CUENTA DE RESULTADOS
- ESCENARIO 1² -
CONSOLIDADOS LOS CINCO PRIMEROS EJERCICIOS

1. GASTOS	14.116.348,99
■ Costes Fijos	1.161.200,00
■ Gastos de personal	1.000.000,00
■ Maquinaria (centrifugadoras) ³	161.200,00
■ Costes Variables	12.955.148,99
■ Materias primas (LiF), 5 x 84940 kg @ 20€/kg	8.493.933,42
■ Energía (electricidad), 7.137.944,92 kwh @ 0.125 €/kwh	4.461.215,58
2. INGRESOS	15.495.198,80
■ Venta de productos terminados	15.495.198,80
■ Ventas de ⁶ Li, 5 x 100 kg @ 95 % pureza ⁴	7.500.000,00
■ Ventas de ⁷ LiF, 5 x 79.640,28 kg @ 98 % pureza @ 20€/kg	7.964.027,80
■ Ventas de LiF mixto, 5 x 311,71 kg @ 20€/kg	31.171,00
3. RESULTADOS DEL EJERCICIO	
■ BENEFICIO	1.378.849,81

Atendiendo a los costes, podemos calcular el coste de producción del ⁶Li y su ecuación de costes:

$$Coste = \frac{14116348.99 - 7964027.80 - 31171.00}{500} = 6978.77 \text{ eur/kg} \quad (7.16)$$

$$y = 2322.40 + 25910.3 \cdot x \quad (7.17)$$

²Este es el escenario más pesimista que se puede estimar, faltarían imputar los gastos de arrendamiento, construcción y equipos auxiliares

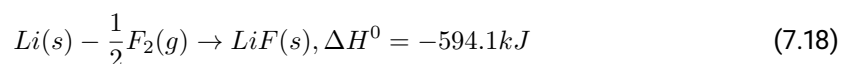
³Se ha realizado la simulación en cinco años para evitar tener que realizar amortizaciones. Se considera que el coste de las instalaciones se ha ido amortizando en estos cinco primeros años.

⁴Se ha consignado un precio de venta de 15.000 €/kg, se entiende este precio como el más bajo al que podemos vender sin incurrir en pérdidas (precio marginal)

Escenario 2: Coste transformación

En este segundo supuesto consideraremos que mediante una red de reciclado dispuesta a tal fin, conseguimos la materia prima sin coste. El único coste a imputar al proyecto será el de transformación del mismo. Se supondrá un coste de procesamiento estimado de 5 €/kg.

Será necesario realizar un proceso de fluoración del litio recuperado para reciclar. La formación del fluoruro de litio viene dada por las siguiente reacción:



No se imputan los costes del flúor, ya que el mismo es neutro, ya que después de procesar el LiF, se volvería a recuperar el mismo flúor utilizado.

ESTIMACIÓN DE CUENTA DE RESULTADOS
- ESCENARIO 2⁵ -
CONSOLIDADOS LOS CINCO PRIMEROS EJERCICIOS

1. GASTOS	7.745.898,93
■ Costes Fijos	1.161.200,00
■ Gastos de personal	1.000.000,00
■ Maquinaria (centrifugadoras) ⁶	161.200,00
■ Costes Variables	6.584.698,93
■ Materias primas	0,00
■ Costes de procesamiento de material, 424697 kg @ 5€.....	2.213.483,35
■ Energía (electricidad), 7.137.944,92 kwh @ 0.125 €/kwh	4.461.215,58
2. INGRESOS	21.465.947,32
■ Venta de productos terminados	21.465.947,32
■ Ventas de ⁶ Li, 5 x 100 kg @ 95 % pureza ⁷	9.000.000,00
■ Ventas de ⁷ LiF, 398201.39 kg @ 30€/kg	11.946.041,70
■ Ventas de LiF mixto, 5 x 311,71 kg @ 20€/kg	31.170,92
■ Ventas del fluor sobrante, 24436.74 kg @ 20€/kg	488.734,70
3. RESULTADOS DEL EJERCICIO	
■ BENEFICIO	13.720.048,39

⁵Este es el escenario más equilibrado de los tres expuestos, al igual que en el resto faltarían imputar los gastos de arrendamiento, construcción y equipos auxiliares

⁶Se ha realizado la simulación en cinco años para evitar tener que realizar amortizaciones. Se considera que el coste de las instalaciones se ha ido amortizando en estos cinco primeros años.

⁷Se ha consignado un precio de venta de 18.000 €/kg, precio que estimamos sería el marginal y justificaría los costes reales

Escenario 3: Subvención por reciclado

En este último supuesto, vamos a considerar, que al igual que ocurre en otros materiales que se reciclan, conseguimos obtener de la Administración un ingreso por cada kg de litio que reciclamos, ya que estamos ayudando a conseguir los objetivos de reciclaje marcados por la UE. En este tercer supuesto y a falta de datos en este sentido, se estimará la posible subvención en 3 €/kg⁸.

ESTIMACIÓN DE CUENTA DE RESULTADOS
- **ESCENARIO 3**⁹ -
CONSOLIDADOS LOS CINCO PRIMEROS EJERCICIOS

1. GASTOS	6.471.808,92
■ Costes Fijos	1.161.200,00
■ Gastos de personal	1.000.000,00
■ Maquinaria (centrifugadoras) ¹⁰	161.200,00
■ Costes Variables	5.310.608,92
■ Materias primas	0,00
■ Costes de procesamiento de material, 424697 kg @ 5€.....	2.213.483,35
■ Energía (electricidad), 7.137.944,92 kwh @ 0.125 €/kwh	4.461.215,58
■ Subvención por reciclaje @ -3.00 €/kg	-1.274.090,01
2. INGRESOS	21.915.947,32
■ Venta de productos terminados	21.915.947,32
■ Ventas de ⁶ Li, 5 x 100 kg @ 95 % pureza ¹¹	9.450.000,00
■ Ventas de ⁷ LiF, 398201.39 kg @ 30€/kg	11.946.041,70
■ Ventas de LiF mixto, 5 x 311,71 kg @ 20€/kg	31.170,92
■ Ventas del fluor sobrante, 24436.74 kg @ 20€/kg	488.734,70
3. RESULTADOS DEL EJERCICIO	
■ BENEFICIO	15.444.138,40

⁸Esta posible subvención se ha indicado sin consultar ninguna fuente, el impacto en las cuentas no es crítico, tan solo contribuye a relajar los costes de procesamiento

⁹Este sería el escenario óptimo de trabajo, faltarían imputar los gastos de arrendamiento, construcción y equipos auxiliares

¹⁰Se ha realizado la simulación en cinco años para evitar tener que realizar amortizaciones. Se considera que el coste de las instalaciones se ha ido amortizando en estos cinco primeros años.

¹¹Se ha consignado un precio de venta de 18.000 €/kg, precio que estimamos sería el marginal y justificaría los costes reales

7.3.2. Comparación entre cascada normal y proceso optimizado

Podemos comparar los dos procesos que se han analizado y que son comparables; uno el visto en el Capítulo 5 y otro el mostrado en el Escenario 1 del presente Capítulo, para ver qué efecto han tenido las modificaciones sobre los resultados.

A priori, destaca el coste de cada kg producido de ${}^6\text{Li}$, en el primer caso obtenemos 12952.37 €, y en éste conseguimos reducirlo casi a la mitad 6978.77 €.

Vemos que los principales ahorros se producen por menores necesidades de centrifugadoras (de 540k a 161.2k€), también se aprecian ligeras reducciones en los costes de las materias primas y del gasto energético. Esto es debido a que el proceso es más eficiente ya que produce el mismo resultado (500 kg ${}^6\text{Li}$ @ 98 % pureza) pero consumiendo menos energía.

7.3.3. Valor añadido del proyecto

Al no existir un mercado civil establecido para este producto (${}^6\text{Li}$), podremos fijar su precio sin basarnos en el precio de mercado (por inexistente) y falta de competencia. El criterio que podremos tomar es el valorar la utilidad del producto en las aplicaciones a desarrollar.

Se adjunta en el Anexo A.3 el único precio que se ha encontrado para el ${}^6\text{Li}$: 42200 €/kg, sólo en paquetes de 1 g o 10 g, en el laboratorio Sigma-Aldrich.

Dado que partimos con un cliente claro con interés en contar con el producto, (F4E [1]), lo ideal, será lograr firmar un contrato que avale la futura construcción de la planta y la puesta en marcha de las operaciones. En dicho acuerdo quedará plasmado el precio de compra y demás condiciones.

Indicar además que este elemento es un material considerado con **Salvaguardias y de Doble Uso**, por lo que se tendrá que llevar un control exhaustivo de los stocks y probablemente contar con la autorización del Ministerio de Defensa para poner en marcha un proyecto de estas características.

Parte III

Conclusiones

Capítulo 8

Conclusiones

Una vez llegados a este último punto, podemos hacer una recapitulación de todo lo realizado durante el desarrollo de este trabajo a modo de conclusiones del mismo.

Para comenzar, después de estudiar el capítulo del litio, ha quedado patente que este elemento es de gran importancia en el mundo actual, estando presente en numerosas aplicaciones y jugando, como hemos visto, un papel muy importante y específico en el campo de la fusión nuclear. Ha quedado justificado por lo tanto, el interés que supone disponer de litio en sus formas isotópicas para poder suplir las necesidades de ${}^6\text{Li}$ que se han constatado van a existir en el futuro a medio plazo. Dichas demandas civiles de aprovisionamiento de este material (en cantidades concretas) han sido calculadas y justificadas.

Seguidamente, se han analizado las técnicas de separación isotópicas disponibles y se ha concluido que la más adecuada para aplicar en este supuesto es la centrifugación, con enriquecimiento en cascada. Esto ha sido debido a la robustez y a la fiabilidad de esta técnica frente a las otras analizadas.

Tras una revisión profunda y exhaustiva de la bibliografía existente, se ha seleccionado el fluoruro de litio (LiF) como el mejor compuesto de litio sobre el cual realizar las operaciones de separación, debido a su menor reactividad a altas temperaturas y a la facilidad que aporta el flúor al proceso al no tener isótopos. Se han analizado las alternativas posibles y se han descartado las menos viables.

A continuación, se han estudiado los aspectos teóricos de la centrifugación para encontrar los parámetros fundamentales que afectan al proceso. Hemos comprobado que existe una teoría solvente sobre el proceso de centrifugación y sobre el enriquecimiento en cascada, que es de aplicación en la resolución de nuestro problema y que justifica la robustez y fiabilidad mencionada anteriormente. También se han descrito y analizado las propiedades y principales características de las centrífugas de cara a observar sus limitaciones y a dejar planteadas las posibles formas de optimización para un posible trabajo futuro. Se ha diseñado y especificado a nivel conceptual un proceso básico de centrifugación en el Capítulo 5, el cual ha sido optimizado en el Capítulo 7 obteniendo una reducción en el coste del kg producido de ${}^6\text{Li}$ cercana al 50 %.

Una vez analizados los criterios económicos básicos, todo parece apuntar que el enriquecimiento de ${}^6\text{Li}$ para usos civiles, puede ser económicamente viable, físicamente posible a escala industrial y saludable desde el punto de vista ecológico e incluso geopolítico como hemos visto. Este planteamiento se torna del todo interesante cuando nos situamos en el marco del Escenario 3, ya que en este supuesto podríamos conseguir producir el ${}^6\text{Li}$ necesario a precios muy razonables a través de un programa de reciclaje a nivel europeo dispuesto a tal efecto, el cual además ayudaría a reducir las enormes importaciones y dependencia de este elemento de países de fuera de la eurozona.

En este Proyecto se han realizado algunos tanteos iniciales para la definición de las primeras especificaciones conceptuales o de diseño para analizar la posterior construcción de una planta de

separación isotópica de litio que, inicialmente, justifican la operatividad de principio en geometrías accesibles (módulos de producción de 100 kg/año en 2600 m²).

Por todo lo mencionado anteriormente, podemos concluir que queda demostrada la hipótesis de partida, y es que, como hemos visto, existe al menos un proceso viable, con geometrías y precios razonables que permitirían realizar la separación isotópica de litio a escala industrial y que confirman el interés de proseguir en la presente línea de desarrollo.

Parte IV

Anexos

Apéndice A

Otros Anexos

A.1. Horno adecuado para sublimar LiF

Hornos de retorta de pared fría hasta 2400 °C o 3000 °C



SVHT 9/24-W con calefacción de wolframio

SVHT 2/24-W - SVHT 9/30-GR

En comparación con los modelos VHT (página 62 ss.), los hornos de retorta la serie SVHT suponen un aumento en los datos de potencia en cuanto al vacío y la temperatura máxima alcanzables. Gracias a su diseño como hornos de cuba con calefacción de wolframio, con los modelos SVHT ...-W se pueden llevar a cabo procesos a hasta un máx. de 2400 °C incluso en alto vacío. Los modelos SVHT ...-GR con calefacción de grafito, también diseñados como cubas, pueden operarse en atmósferas de gases nobles, incluso hasta los 3000 °C.

- Tamaños estándar con 2 o 9 litros en la cámara del horno
- Con diseño de cuba, carga desde arriba
- Construcción en forma de marco con chapas estructurales de acero inoxidable
- Recipiente de acero inoxidable de doble pared y refrigerado con agua
- Manejo manual de las funciones de gas de proceso y vacío
- Suministro manual de gas para gases no inflamables
- Escalón delante del horno para una altura de carga ergonómica
- Tapa del recipiente con amortiguadores de presión de gas
- Unidad de conexión y regulador y sistema de suministro de gas integrados en la carcasa del horno



Módulo calefactor de grafito

- Uso conforme al destino en el marco de las instrucciones de servicio
- Para más información sobre las características estándar del producto, véase descripción del diseño estándar de los modelos VHT página 62

Opciones de calefacción

SVHT ...-GR

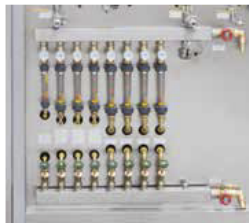
- Se puede emplear para procesos:
 - bajo gases inertes, de reacción o en vacío teniendo en cuenta los límites de temperatura máx
 - en atmósfera del gas noble argón hasta 3000 °C
- Dependiendo del tipo de bomba empleado, vacío máx. de hasta 10⁻⁴ mbar
- Calefacción: elementos de grafito, dispuestos en forma de cilindro
- Aislamiento: Aislamiento de fieltro de grafito
- Medición de temperatura a través de un pirómetro óptico



Retorta cilíndrica con calefacción de wolframio

SVHT ...-W

- Se pueden emplear para procesos con gases inertes, de reacción o en vacío hasta 2400 °C
- Dependiendo del tipo de bomba empleado, vacío máx. de hasta 10⁻⁵ mbar
- Calefacción: módulo de calefacción cilíndrico de wolframio
- Aislamiento: chapas de acero con wolframio y molibdeno
- Medición de temperatura con termopar tipo C



Enfriamiento mediante distribución de agua

Equipamiento opcional, como p. ej. control automático de gas de proceso o diseño para el funcionamiento con gases combustibles incl. sistema de seguridad véase modelos VHT página 62.

Modelo	T _{máx} °C	Dimensiones del espacio útil		Volumen útil en l	Dimensiones externas en mm			Potencia calorífica en kW [*]	Conexión eléctrica [*]
		Ø x alt. en mm			Anch.	Prof.	Alt.		
SVHT 2/24-W	2400	150 x 150		2,5	1300	2500	2000	55	trifásica
SVHT 9/24-W	2400	230 x 230		9,5	1400	2900	2100	95	trifásica
SVHT 2/30-GR	3000	150 x 150		2,5	1400	2500	2100	65	trifásica
SVHT 9/30-GR	3000	230 x 230		9,5	1500	2900	2100	115	trifásica

^{*}Potencia dependiendo del diseño del horno. Según la carga, puede aumentar

^{*}Para la conexión eléctrica véase página 77

Figura A.1: Ejemplo de horno que puede utilizarse para sublimar el fluoruro de litio.

A.2. Precios de LiF encontrados



**Lithium Fluoride
Battery Grade**

Purity : 99.95%

CAS # 7789-24-4

Royal

Ampliar imagen

Fluoruro de litio 99.95% batería de alta pureza de grado lif

Precio FOB: US \$ 19.8-24.8 / Kilogramo | [¿Lo has visto más barato?](#)

Puerto: Shanghai

Cantidad de pedido mínima: 500 Kilogramo/s

Capacidad de suministro: 85 Tonelada/s Métrica/s por Mes

Plazo de entrega: 15 días

Condiciones de pago: L/C,D/AD/RT/T,Western Union

[Contactar](#) [Iniciar Compra](#)

Desconectado

Compra Segura

- Protección en calidad del producto
- Protección en tiempo de envío
- Protección en su pago

Figura A.2: Precio al por mayor del LiF encontrado en China (Alibaba).

Goodfellow

25 de mayo de 2017 23:40:42 CET

1 de 1



Fluoruro de Litio - Terrón
LiF

Última actualización
19 de mayo de 2017
LI516101

 [Imprimir esta página](#)



Tamaño máximo : 10 mm
Alta Pureza : 99,995 %

Si el producto mostrado no es exactamente el requerido por favor háganoslo saber mandandonos un [mensaje](#).

Haga clic en el precio a la cesta de la compra (Los precios están en EUR)

Peso

Código pedidoPeso1 Bote

874-108-19 10 g EUR 206,00

574-536-88 20 g EUR 281,00

898-818-57 50 g EUR 417,00

Haga clic en el precio a la cesta de la compra (Los precios están en EUR)

Embalaje There will be an additional packing and shipping charge of EUR 100.00 for any order containing this item.

Condiciones de envío

Material Fluoruro de Litio Terrón

Análisis Típico : (ppm) Al <1, Ca <1, Fe <1, Na <1, Pb <1, Si < 1.

Tolerancias

Las dimensiones indicadas
son nominales

1 de 1

Figura A.3: Precio al por menor para LiF por el proveedor Goodfellows.

A.3. Precio de ^6Li encontrado

Continued use of this site indicates that you agree to the terms of our privacy policy and cookie usage. For more information, please review the [Privacy Policy](#).

[Belgium Accueil](#) 340421 - Lithium-6Li

SIGMA-ALDRICH

340421 ALDRICH
Lithium- ^6Li

chunks, 95 atom % ^6Li

FDS SIMILAR PRODUCTS

CAS Number [14258-72-1](#) | Linear Formula ^6Li | Molecular Weight 6.02 | MDL number [MFC00084621](#)

PubChem Substance ID [24860811](#)

POPULAR DOCUMENTS: [SPECIFICATION SHEET \(PDF\)](#)



Propriétés

Related Categories	Alphabetical Listings, I-L, Lithium, Materials Science, Metal and Ceramic Science , Plus...
InChI Key	WHXSMMKQMYFTQS-BJUDXGMSA-N
isotopic purity	95 atom % ^6Li
form	chunks
mass shift	M-1

Description

Packaging 1, 10 g in glass bottle

Prix et disponibilité

Conditionnement - SKU	Disponibilité	Prix (EUR)	Quantité
340421-1G	Seulement 3 en stock (d'autres en cours d'arrivée) - A PARTIR DE	84.40	<input type="text" value="0"/>
340421-10G	Seulement 5 en stock (d'autres en cours d'arrivée) - A PARTIR DE	422.00	<input type="text" value="0"/>

Commandes Bulk?

AJOUTER AU PANIER

CUSTOM QUANTITIES

We can supply most of our Stable Isotope products in custom quantities & packages

[Contact Us](#)

Figura A.4: Precio al por menor de ^6Li encontrado en Sigma-Aldrich.

Apéndice B

Bibliografía

Bibliografía

- [1] Fusion For Energy - Bringing the power of the sun to earth.
- [2] Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals.
- [3] Lithium Battery Recycling Gets a Boost - MIT Technology Review.
- [4] National Ignition Facility.
- [5] Policy and strategy for raw materials - Crecimiento - European Commission.
- [6] ABDU, M. Prof. M. Abdou. Nuclear Fusion Technology grand challenges with Exciting opportunities for young researchers. KeyNote presentation at ISFNT-7, May 25, 2009.
- [7] ACOSTA, G. M. Diseño conceptual de cascadas de enriquecimiento de uranio.
- [8] ARISAWA, T., MARUYAMA, Y., SUZUKI, Y., AND SHIBA, K. Lithium isotope separation by laser. 73–76.
- [9] ARISAWA, T., MIYABE, M., SUGIYAMA, A., YAMAZAKI, K., OHZU, A., SUZUKI, Y., AKAOKA, K., WAKAIDA, I., AND MARUYAMA, Y. Separation of an isotope as a precursor of a gamma-ray laser medium. 101–128.
- [10] ARISAWA, T., SUZUKI, Y., MARUYAMA, Y., AND SHIBA, K. Extraction of selectively ionised atomic isotopes from a laser-induced plasma. 1955.
- [11] ARNIKAR, H. J. *Essentials of Nuclear Chemistry*. Wiley Eastern. OCLC: 636797819.
- [12] BARRENA, M. I., GÓMEZ DE SALAZAR, J. M., QUIÑONES, J., PASCUAL, L., AND SORIA, A. Obtención de aleaciones eutécticas PbLi mediante procesos de fusión. 437–444.
- [13] BLACK, J. R., UMEDA, G., DUNN, B., MCDONOUGH, W. F., AND KAVNER, A. Electrochemical Isotope Effect and Lithium Isotope Separation. 9904–9905.
- [14] BOCCACCINI, L., AIELLO, A., BEDE, O., CISMONTI, F., KOSEK, L., ILKEI, T., SALAVY, J.-F., SARDAIN, P., AND SEDANO, L. Present status of the conceptual design of the EU test blanket systems. 478–483.
- [15] BOCCACCINI, L., SALAVY, J.-F., BEDE, O., NEUBERGER, H., RICAPITO, I., SARDAIN, P., SEDANO, L., AND SPLICHAL, K. The EU TBM systems: Design and development programme. 333–337.
- [16] BORISEVICH, V., BORSHCHEVSKIY, M., ANDRONOV, I., AND SENCHENKOV, S. Assessment of parameters of gas centrifuge and separation cascade basing on integral characteristics of separation plant. 1066–1070.
- [17] BORISEVICH, V., AND WOOD, H. ISOTOPE SEPARATIONS | Gas Centrifugation. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier.
- [18] BUSHAW, B. A., NÖRTERSCHÄUSER, W., DRAKE, G. W. F., AND KLUGE, H.-J. Ionization energy of Li 6,7 determined by triple-resonance laser spectroscopy. 052503.

- [19] CIAMPICHETTI, A., NITTI, F., AIELLO, A., RICAPITO, I., LIGER, K., DEMANGE, D., SEDANO, L., MORENO, C., AND SUCCI, M. Conceptual design of Tritium Extraction System for the European HCPB Test Blanket Module. 620–624.
- [20] COHEN, K. P. *The Theory of Isotope Separation as Applied to the Largescale Production of U235*. No. xviii, 165 p. in National nuclear energy series, Manhattan Project technical section. Division III,v. 1B. McGraw-Hill.
- [21] DAUISON, H. W. N. Compilation of Thermophysical Properties of Liquid Lithium.
- [22] EIDINOFF, M. L. Method for Extending Study of Metal Ion-Cation Exchanger Isotope Fractionation. 527–527.
- [23] GARCÍA SÁNCHEZ, A., MARTIN PATINO, M., AND SAAVEDRA ALONSO, J. *Pegmatitas Mineralizadas Con Li (Sn, Ta, Etc.) En El Centro-Oeste de España*.
- [24] GLASER, A. Characteristics of the Gas Centrifuge for Uranium Enrichment and Their Relevance for Nuclear Weapon Proliferation. 1–25.
- [25] GLUGLA, M. Overview of the ITER D/T Fuel Cycle System in ITER. P02 talk at the 10th Symposium on Nuclear Fusion Technology.
- [26] JASKULA, B. W. U.S. Geological Summaries, Lithium Report 2016.
- [27] KESLER, S. E., GRUBER, P. W., MEDINA, P. A., KEOLEIAN, G. A., EVERSON, M. P., AND WALLINGTON, T. J. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. 55–69.
- [28] MAS DE LES VALLS, E., SEDANO, L., BATET, L., RICAPITO, I., AIELLO, A., GASTALDI, O., AND GABRIEL, F. Lead–lithium eutectic material database for nuclear fusion technology. 353–357.
- [29] MOURI, M., YANASE, S., AND OI, T. Observation of Lithium Isotope Effect Accompanying Electrochemical Insertion of Lithium into Zinc. 384–389.
- [30] NORTERSHAUSER, W., SANCHEZ, R., EWALD, G., DAX, A., BEHR, J., BRICAULT, P., BUSHAW, B. A., DILLING, J., DOMBSKY, M., DRAKE, G. W. F., GÖTTE, S., KLUGE, H. J., KÜHL, T., LASSEN, J., LEVY, C. D. P., PACHUCKI, K., PEARSON, M., PUCHALSKI, M., WOJTASZEK, A., YAN, Z. C., AND ZIMMERMANN, C. Isotope-shift measurements of stable and short-lived lithium isotopes for nuclear-charge-radii determination.
- [31] OBER, J. A. Lithium Pricing Analysis (up to 1998).
- [32] OBER, J. A. U.S. Geological Summaries, Lithium Report 2006. 1689–1699.
- [33] OBERMÖLLER, H. R., AND SALAS, X. S. Chile y el Litio.
- [34] OKANO, K., TAKAMI, Y., YANASE, S., AND OI, T. Lithium Isotope Effects upon Electrochemical Release from Lithium Manganese Oxide. 140–148.
- [35] OPG. Ontario Power Generation 2012 Annual Report.
- [36] RÄTZ, E., AND TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN. Analytische lösungen für die trennleistung von gaszentrifugen zur urananreicherung. OCLC: 122345288.
- [37] RICAPITO, I., CALDERONI, P., POITEVIN, Y., AND SEDANO, L. Tritium transport modeling for breeding blanket: State of the art and strategy for future development in the EU fusion program. 793–797.
- [38] SALEEM, M., HUSSAIN, S., RAFIQ, M., AND BAIG, M. A. Laser isotope separation of lithium by two-step photoionization. 053111.
- [39] SCOTT KEMP, R. P. U. Gas Centrifuge Theory and Development: A Review of U.S. Programs. 1–19.
- [40] SEDANO, L., AND HERRANZ, J. L. Fusión Nuclear y Minería del Litio Fusión Nuclear y Minería (del Litio).

-
- [41] SEDANO, L. A. Avances del programa “tecno_fus” de tecnología de fusión de desarrollo de envolturas regeneradoras duales para reactores de fusión demo. 37ª reunión anual de la sociedad nuclear española; burgos (2011).
- [42] SEDANO, L. A. *Tecnologías Para La Fusión Nuclear Como Opción Energética En El s. XXI. Material Del Curso de Doctorado. Dpto. Energía, ETSIMO, Universidad de Oviedo*. Servicio de Publicaciones Universidad.
- [43] SEDANO, L. A., HERRANZ, J. L., CASADO, J. L., CASTRO, P., AND XIBERTA, J. Calificación conceptual prospectiva de centrifugador/destilador híbrido para producción de 6Li a demanda de la tecnología Nuclear de Fusión. In *39ª Reunión Anual de La SNE Reus, 25-27 Sep. 2013*, p. 8.
- [44] USGS, AND JASKULA, B. Lithium report from Mineral Commodity Summaries.
- [45] VELARDE, G., RONEN, Y., AND MARTINEZ-VAL, J. M. *Nuclear Fusion by Inertial Confinement: A Comprehensive Treatise*.
- [46] WEPPNER, W. Engineering of solid state ionic devices. 444–464.
- [47] YAGER, T. 2013 Minerals Yearbook: Lithium (Advance Release).
- [48] ZENZAI, K., YANASE, S., ZHANG, Y.-H., AND OI, T. Lithium isotope effect accompanying electrochemical insertion of lithium into gallium. 494–498.
- [49] ZINKLE, S. J. O. Summary of Physical Properties for Lithium, $\text{Pb-}^{17}\text{Li}$, and $(\text{LiF})_n\text{-BeF}_2$ Co-lants.