

## Diseño de pozas de evaporación en la industria del litio

Aleman-Sanchez, David <sup>12</sup>; Bertin, Diego <sup>12</sup>; Piña, Juliana <sup>12</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS). Bahía Blanca, Argentina.

<sup>2</sup> Planta Piloto de Ingeniería Química-PLAPIQUI (UNS-CONICET). Bahía Blanca, Argentina.  
alemansanchez@plapiqui.edu.ar

### Resumen

El proceso convencional en la industria del litio consiste en extraer salmuera de los salares y concentrarla en pozas interconectadas mediante la evaporación del agua. En este trabajo se implementa un modelo computacional en Python basado en el modelo de Pitzer, para predecir la solubilidad de sales en soluciones multicomponente características de los salares y simular el comportamiento de la composición de la salmuera durante la evaporación. El modelo se complementa con balances de masa para determinar, en cada poza, la cantidad de sales precipitadas, los caudales, la cantidad de agua evaporada y el tamaño adecuado de las pozas. El dimensionamiento de las pozas depende de múltiples factores interrelacionados, tales como la composición de la salmuera, la cantidad de salmuera alimentada, el tiempo de residencia y la tasa de evaporación. Los resultados proporcionan una herramienta computacional para la optimización del diseño y operación de estos sistemas en la industria del litio.

**Palabras clave:** Pozas de evaporación, salmuera, modelo de Pitzer.

## Evaporation pond design in the lithium industry

### Abstract

The conventional process in the lithium industry involves extracting brine from salt flats and concentrating it in interconnected ponds by evaporating the water. In this work, a computational model based on the Pitzer model is implemented in Python to predict the solubility of salts in multicomponent solutions characteristic of salt flats and to simulate the behavior of brine composition during evaporation. The model is complemented by mass balances to determine, in each pond, the amount of precipitated salts, flow rates, evaporated water, and the appropriate pond size. Pond sizing depends on multiple interrelated factors, such as brine composition, the amount of brine fed, residence time, and evaporation rate. The results provide a computational tool for optimizing the design and operation of these systems in the lithium industry.

**Keywords:** Evaporation ponds, brine, Pitzer model.

## 1 Introducción

El proceso convencional en la industrial del litio se basa en la evaporación solar de salmueras en grandes pozas de poca profundidad. A medida que el agua se evapora, los iones en solución se concentran y precipitan secuencialmente como sales sólidas. La cristalización fraccionada permite remover secuencialmente las sales precipitadas, quedando la solución enriquecida en litio al final del proceso.

La predicción de la composición de la salmuera y las sales que precipitan durante la evaporación es fundamental en la operación, control y optimización del proceso. Esta predicción se logra mediante la estimación de la solubilidad de distintas sales, lo cual requiere modelos termodinámicos que describen el equilibrio sólido-líquido en soluciones electrolíticas.

Los modelos más utilizados se fundamentan en la teoría de Debye-Hückel, que permite estimar coeficientes de actividad considerando interacciones iónicas de largo alcance. Sin embargo, solo es aplicable para soluciones diluidas, típicamente con concentraciones menores a 0.01 mol/kg de solvente (Valdez et al. 2023). Para extender su aplicabilidad a soluciones más concentradas, Pitzer desarrolló un modelo semiempírico que conserva el marco de Debye-Hückel, pero incorpora además términos de corto alcance, lo que mejora su precisión hasta valores de fuerza iónica de 6 mol/kg solvente (Prausnitz et al. 1998; Valdez et al. 2023).

El modelo de interacción iónica desarrollado por Pitzer, es ampliamente utilizado en salmueras multicomponentes en equilibrio con fases sólidas. Su aplicabilidad se ve reforzada por la disponibilidad de parámetros de interacción binarios y ternarios ajustados para sistemas simples y complejos, incluidos sistemas binarios, ternarios e incluso cuaternarios. Esta versatilidad, junto con la existencia de herramientas computacionales, hacen que el modelo de Pitzer se destaque en la determinación de la propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas (Prausnitz et al. 1998).

Estudios como el de Keller et al. (2021) muestran que el modelo de Pitzer reproduce adecuadamente la evolución química durante la evaporación de soluciones salinas como el agua de mar. Sin embargo, también se indica que el modelo pierde precisión a medida que aumenta la complejidad química y la fuerza iónica del sistema. A pesar de estas limitaciones, el modelo de Pitzer sigue siendo aplicado en procesos reales de la industria del litio (Torres and Toro 2023), donde las salmueras presentan concentraciones iónicas mucho más elevadas.

Uno de los softwares más utilizados que implementa este modelo de Pitzer es PHREEQC (Parkhurst and Appelo 2013), el cual incluye una base de datos extensa con parámetros de interacción binarios y ternarios para numerosos iones y sales. Este programa permite calcular propiedades termodinámicas como los coeficientes de actividad de los iones, coeficientes osmóticos, la actividad del agua y el índice de saturación, entre otros, lo que lo convierte en una herramienta ampliamente utilizada en geotermia, hidroquímica y procesos de salinidad. Sin embargo, su base de datos estándar no contempla al litio ni a sus sales, lo que dificulta su aplicación directa en estudios de salmueras naturales como las del Triángulo del litio.

En relación con el dimensionamiento de pozas de evaporación solar, en la literatura se encuentran diversos enfoques, aunque no específicamente para la evaporación de

salmueras de salares. Uno de los modelos más simples y directos es el propuesto por Ahmed et al. (2000), donde el área de la poza se calcula a partir de un balance hídrico que considera el volumen de salmuera a evaporar, la tasa de evaporación neta y un factor de seguridad. Este modelo no contempla el comportamiento químico de la salmuera ni la precipitación de sales, por lo que se limita a estimaciones tipo volumétricas. En contraste, el modelo desarrollado por El-Badry et al. (2013) considera múltiples variables relevantes para el diseño y optimización del sistema, incluyendo tasas de evaporación, flujos de entrada y salida, y tiempo de residencia. No obstante, requiere conocer la composición química de la salmuera de salida.

En este trabajo, se propone una integración entre el modelo de Pitzer y el balance de masa para los iones en solución que permite simular el proceso de evaporación solar de salmueras y estimar la precipitación progresiva y acumulación de sales. Se implementó este enfoque en Python, incorporando parámetros de interacción de Pitzer para el litio y sus sales. El modelo permite calcular en cada etapa de evaporación, los coeficientes de actividad mediante el modelo de Pitzer y actualizar la composición química a través de balances de masa considerando las sales que precipitan. A partir de los resultados obtenidos sobre el comportamiento de la composición de la salmuera, se aplica el modelo de El-Badry para estimar el tamaño de la poza requerida, considerando variables como la tasa de evaporación, el tiempo de residencia, la retención de salmueras en los sólidos y la filtración en las pozas.

Los modelos se aplican a salmueras naturales de tres salares del Triángulo del litio: Uyuni (Bolivia), Atacama (Chile) y Hombre Muerto (Argentina). En cada caso, se simula el comportamiento de la composición de la salmuera y la precipitación progresiva de sales durante la evaporación. Además, se determina el área para la primera poza de evaporación, donde precipita predominantemente el cloruro de sodio, compuesto formado por los iones mayoritarios de la salmuera de alimentación.

Finalmente, se realiza un análisis comparativo de los resultados obtenidos, evaluando cómo las diferencias en la composición inicial de las salmueras, el tiempo de residencia y la tasa de evaporación influyen en la dimensión de las pozas de evaporación.

## 2 Simulación de la evaporación de salmueras y diseño de pozas

### 2.1 Modelo de Pitzer

Los coeficientes de actividad en soluciones electrolíticas se pueden determinar empleando el modelo de Pitzer (Pitzer 1973). Este modelo se basa en una expansión virial de la energía libre en exceso del sistema expresada como:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = n_w \left[ f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \right] \quad (1)$$

donde  $G^{ex}$  es la energía libre en exceso,  $n_w$  es la masa del agua (kg),  $m_i$  es la molalidad del ion  $i$ ,  $f(I)$  es el término del tipo Debye-Huckel que es función de la fuerza iónica

$I$ , de la temperatura  $T$ , y de las propiedades del disolvente y representan las fuerzas electrostáticas de largo alcance. Los efectos de corto alcance se describen a través de la parametrización y la función de los coeficientes viriales  $\lambda_{ij}$  y  $\mu_{ijk}$ . Siguiendo el enfoque desarrollado por Harvie and Weare (1980), a partir de la ecuación anterior se derivaron las expresiones para calcular el coeficiente osmótico (Ecuación 2) y el coeficiente de actividad de los cationes y aniones con las Ecuaciones (3) y (4), respectivamente.

$$(\phi - 1) = \frac{2}{(\sum_i m_i)} \left\{ -\frac{A\phi I^{\frac{3}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} + \sum_c \sum_a m_c m_a (\beta_{ca}^\phi + ZC_{ca}) + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \left( \phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right) + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \left( \phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \psi_{aa'c} \right) \right\} \quad (2)$$

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c \left( 2\phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca} \right) + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \psi_{aa'M} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{Ca} \quad (3)$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a \left( 2\phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{Xac} \right) + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{Ca} \quad (4)$$

Los detalles de la formulación y parametrización del modelo pueden consultarse en Harvie and Weare (1980). Asimismo, los parámetros binarios y ternarios asociados a los iones presentes se reportan en los trabajos de (Lovera et al. 2009; Parkhurst and Appelo 2013; Appelo 2015).

## 2.2 Criterio de precipitación mediante el cálculo de IAP y SI

El criterio de cristalización se evalúa determinando el producto de actividad iónica (*IAP*) para cada sal que potencialmente puede precipitar. El *IAP* se calcula como el producto de las actividades de las especies involucradas en equilibrio, elevado a las potencias de sus coeficientes en la ecuación de equilibrio, según:

$$IAP = \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \prod_i (\gamma_i m_i)^{\nu_i} \quad (5)$$

donde  $a_i$  es la actividad del ion  $i$ ,  $\gamma_i$  su coeficiente de actividad y  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico según la reacción correspondiente. Si el agua está como hidrato, su actividad debe incluirse en el cálculo, la cual puede derivarse directamente del coeficiente osmótico.

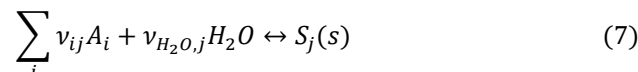
El producto de solubilidad termodinámico ( $K_{PS}$ ) de cada sal se obtiene a partir de datos reportados en la bibliografía. Con este valor, es posible calcular el índice de saturación ( $SI$ ) utilizando la Ecuación (6).

$$SI = \log_{10} \left( \frac{IAP}{K_{PS}} \right) \quad (6)$$

Este parámetro permite establecer el estado de saturación de cada sal, es decir si:  $SI > 0$ , se considera que la sal está sobresaturada en la solución y con posibilidad de precipitar; si  $SI < 0$ , la sal permanece disuelta. Un valor cercano a cero, indica un equilibrio entre el sólido precipitado y la solución.

### 2.3 Balance de masa y equilibrio químico

La reacción general para la formación de una sal  $S_j$  a partir de  $i$  especies iónicas viene dada por:



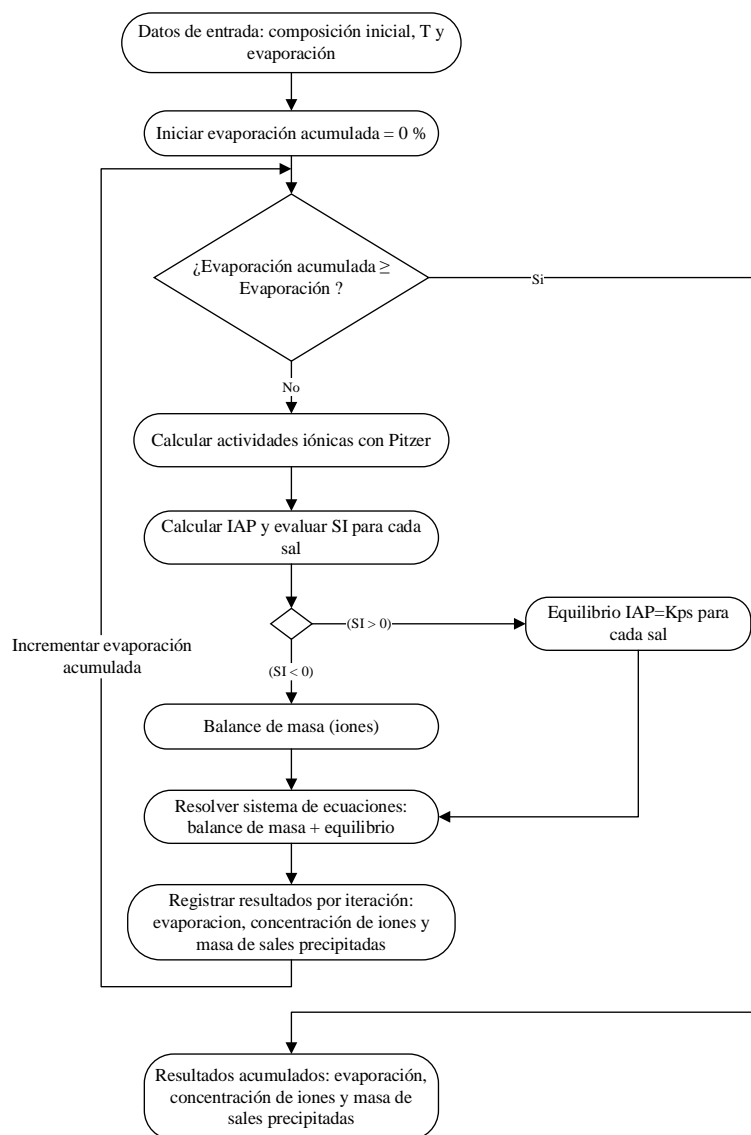
donde  $v_{ij}$  es el número de moles del ion  $A_i$  que forman parte de un mol de sal  $S_j$ , y  $v_{H_2O,j}$  representa el número de moléculas de agua involucradas en caso que se trate de una sal hidratada. El balance molar de cada especie iónica se expresa como:

$$n_i^{solución} = n_i^{inicial} - \sum_j v_{ij} n_{s_j} \quad (8)$$

en el que  $n_i^{solución}$  son los moles del ion  $i$  que permanecen en la solución,  $n_i^{inicial}$  es la cantidad inicial de moles del ion  $i$  y  $n_{s_j}$  son los moles de la sal  $S_j$  que precipita. Dado que se conocen los moles iniciales en la solución, el sistema tiene  $i + j$  incógnitas, que puede ser resuelto con  $i$  ecuaciones de balance de masa y  $j$  condiciones de equilibrio ( $IAP_j = K_{PS,j}$ ).

### 2.4 Implementación computacional

La implementación del modelo se desarrolla de manera secuencial e iterativa. En primer lugar, se establece un porcentaje de evaporación inicial (por ejemplo, 0%) tomando como base 1 kg de agua (solvente). A continuación, se determinan los coeficientes de actividad mediante el modelo de Pitzer y se calcula el índice de saturación ( $SI$ ) de cada sal. En caso de sobresaturación, se formulan y resuelven, por medio de Python, las ecuaciones de equilibrio químico junto con los balances de masa, lo cual implica resolver un sistema de ecuaciones no lineales. Una vez obtenida la composición de la salmuera y la masa de precipitados para ese estado, se incrementa el porcentaje de evaporación y se repite el proceso. Al alcanzar la evaporación deseada, se cuenta con los resultados para cada porcentaje de evaporación, evidenciando la evolución de la composición de la salmuera y la cantidad de sales precipitadas en cada iteración. A continuación se presenta el diagrama de flujo general del procedimiento.



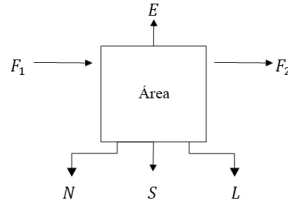
**Fig. 1.** Diagrama de flujo para el cálculo de la composición de la salmuera y la precipitación durante la evaporación.

## 2.5 Diseño de pozas de evaporación

El modelo que permite dimensionar las pozas de evaporación solar se basa en el trabajo de El-Badry (2013) y se fundamenta en el análisis de las corrientes de entrada y salida del sistema. Este enfoque considera la alimentación de salmuera, la evaporación de agua, la precipitación de sales, el arrastre, la filtración y la salida de la salmuera (véase

Fig. 2). Cada poza se conceptualiza como un sistema de mezclado perfecto. El modelo se puede extender a múltiples pozas integrando sus respectivas corrientes. El balance de masa generalizado para una poza de evaporación en estado estacionario está dado por la Ecuación (9), donde cada termino se expresa en toneladas (t).

$$F_1 = F_2 + E + S + N + L \quad (9)$$



**Fig. 2.** Balance de masa en pozas de evaporación.

$F_1$  y  $F_2$  es la entrada y salida de salmuera respectivamente,  $E$  representa la cantidad de agua evaporada,  $S$  la precipitación de sólidos,  $N$  la fracción de salmuera retenida en los sólidos y  $L$  la salmuera que se pierde por filtración. La evaporación se determina mediante  $E = \dot{m}_{ev} A \Delta t$ , donde  $\dot{m}_{ev} (t/m^2 \cdot día)$  es el flujo evaporado,  $A (m^2)$  es el área de la poza de evaporación y  $\Delta t$  es el intervalo de operación; la precipitación de los sólidos se expresa como  $S = \sum_j S_j$ , siendo  $S_j$  el precipitado de cada sal  $j$ ; la salmuera retenida en los sólidos se define por  $N = \sum_j S_j I_j$ , donde  $I_j$  (*masa salmuera/masa sólidos*) es el factor de entrainment para la sal  $j$ ; y la pérdida por filtración se representa como  $L = k_L A \Delta t$ , con  $k_L (t/m^2 \cdot día)$  el leakage factor.

Entonces, el balance de masa global se expresa como:

$$F_1 = F_2 + \dot{m}_{ev} A \Delta t + \sum_j S_j + \sum_j S_j I_j + k_L A \Delta t \quad (10)$$

Por otro lado, el balance de masa por especie (iones y agua) en un sistema con una o más sales precipitadas se formula para la especie  $i$  de la siguiente manera:

$$F_1 x_i^{(F_1)} = F_2 x_i^{(F_2)} + E x_i^{(evap)} + \sum_j [S_j w_{ij} + S_j I_j x_i^{(F_2)}] + L x_i^{(F_2)} \quad (11)$$

En esta expresión,  $x_i^{(F_1)}$  y  $x_i^{(F_2)}$  son las fracciones másicas de la especie  $i$  en la salmuera de entrada y salida de la poza,  $x_i^{(evap)}$  indica la fracción de  $i$  en el evaporado (aplicable únicamente al agua y con un valor de 1). Además,  $w_{ij}$  es la fracción de la especie  $i$  contenida en la sal precipitada  $j$ .

Los parámetros  $I_j$ ,  $k_L$  y  $\dot{m}_{ev}$  se determinan experimentalmente y se conoce tanto la alimentación  $F_1$  como su composición  $x_i^{(F_1)}$ . Por otro lado, la composición de la salmuera de salida  $x_i^{(F_2)}$  se estima mediante el modelo de Pitzer. Así, para  $j$  sales precipitadas, el sistema presenta  $j + 2$  incógnitas: el flujo de salida  $F_2$ , el área de la poza  $A$  y las  $j$  sales precipitadas. Aunque se dispone de dos ecuaciones (una para el balance de masa global y otra para el balance específico del agua), es necesario incorporar  $j$  ecuaciones adicionales, generalmente a través de balances de masa para los iones presentes en las sales precipitadas, para que el sistema quede completamente determinado.

## 2.6 Análisis de resultados

En la Tabla 1 se presenta la composición de las salmueras de los salares de Atacama, Uyuni y Hombre Muerto, utilizadas para la simulaciones de la evaporación realizadas empleando el modelo descrito previamente.

**Tabla 1.** Composición de salmueras de Uyuni, Atacama y Hombre Muerto (% en peso).

Salar	País	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Uyuni	Bolivia	0.035	8.75	0.72	0.05	0.65	15.62	0.85
Atacama	Chile	0.15	7.6	1.85	0.03	0.96	16.04	1.65
Hombre Muerto	Argentina	0.062	9.79	0.62	0.05	0.085	15.8	0.853

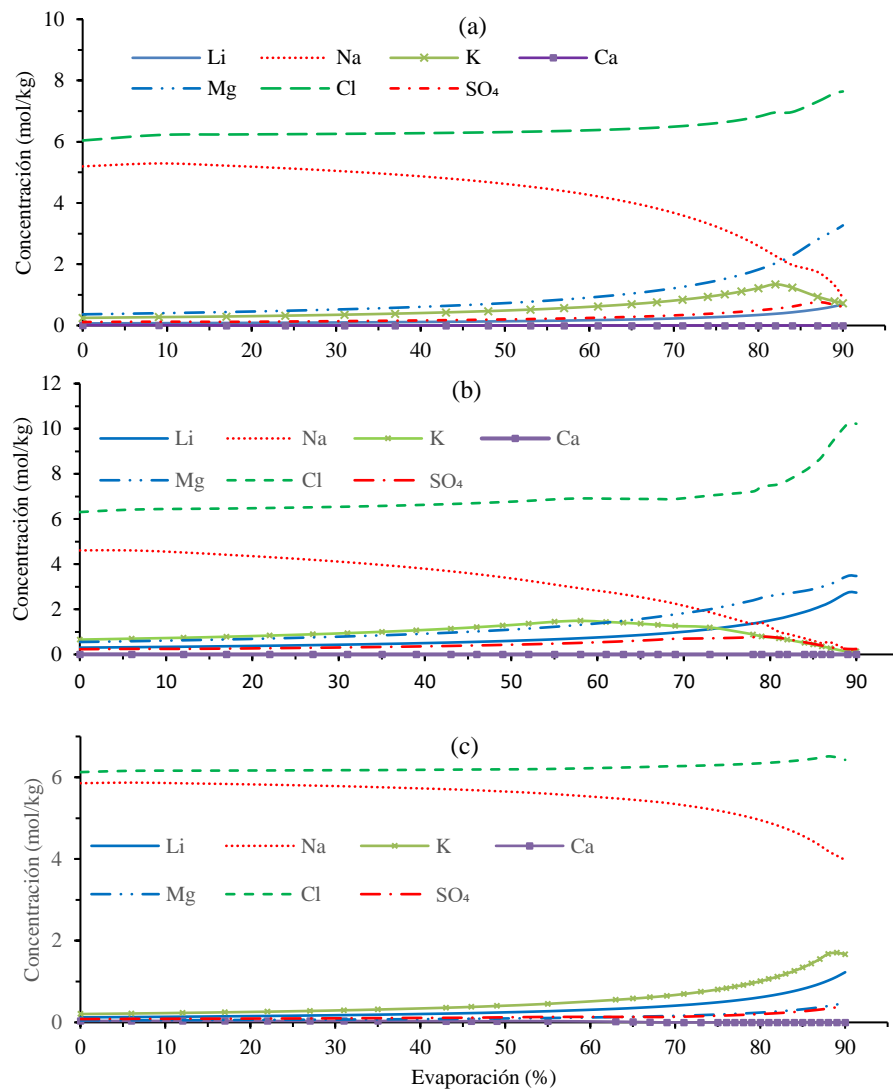
Nota: Adaptado de Tran et al. (2013).

Como se observa en la Tabla 1, las salmueras estudiadas presentan composiciones distintas. El sodio (Na<sup>+</sup>) es el ion más abundante en las tres salmueras. El litio (Li<sup>+</sup>), que constituye elemento de principal interés, tiene mayor concentración en el salar de Atacama (0.15%) superando notablemente a Hombre Muerto (0.062%) y Uyuni (0.035%). Por otro lado, el magnesio (Mg<sup>2+</sup>) tiene un comportamiento químico similar al litio dificultando su separación. En este sentido, a partir de la relación de Mg/Li es posible evaluar la calidad de la salmuera. Esta relación es particularmente desfavorable en Uyuni (Mg/Li =18.57), indicando que por cada parte de litio se tiene que separar 18 partes de magnesio. Atacama presenta una situación ligeramente mejor, con una relación de 6.4 y aun mejor Hombre Muerto con una relación muy baja de 1.37, lo cual representa una ventaja desde el punto de vista técnico para la extracción de litio.

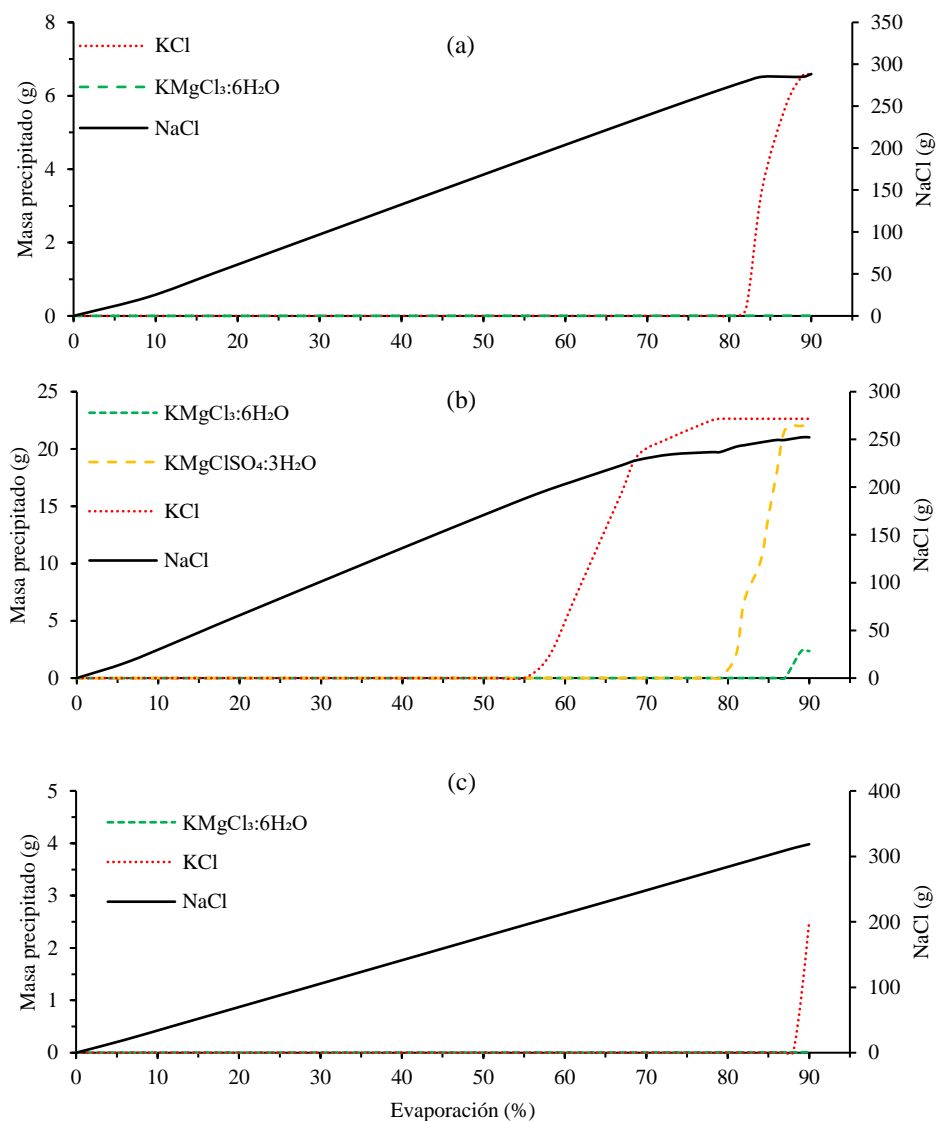
En la Fig. 3 se muestra la variación en las concentraciones de los iones presentes en las salmueras en función del porcentaje de evaporación del agua, simulada con el modelo de Pitzer. Los resultados muestran que el Na<sup>+</sup> tiende a reducir su concentración indicando su precipitación temprana como NaCl (Halita). El Cl<sup>-</sup> mantiene su concentración hasta en las últimas etapas de evaporación donde la cantidad de agua es mínima. En cuanto al K<sup>+</sup>, se observa que su concentración cae entre el 80 y 90% de evaporación en Uyuni y Hombre Muerto, y aproximadamente al 60% de evaporación en Atacama. Este comportamiento indica la precipitación del KCl (Silvita). Asimismo, se aprecia que los otros iones como Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Li<sup>+</sup> tienden a concentrarse progresivamente, lo que implica que no precipitan de manera significativa en las primeras etapas del proceso, y por tanto, alcanzan mayores concentraciones hacia el final de la evaporación.

La simulación con el modelo de Pitzer también permite predecir la secuencia de precipitación de las sales que alcanzan su producto de solubilidad y la masa acumulada de los cristales formados, lo cual se presenta en la Fig. 4.





**Fig. 3.** Concentración de los iones durante la evaporación simulada con el modelo de Pitzer de las salmueras de: (a) Uyuni, (b) Atacama y (c) Hombre Muerto.



**Fig. 4.** Masa acumulada de las sales precipitadas durante la evaporación de las salmueras de: (a) Uyuni, (b) Atacama y (c) Hombre Muerto.

A diferencia de la Fig. 3, la Fig. 4 revela claramente el punto en el cual cada sal alcanza su producto de solubilidad e inicia su cristalización, permitiendo conocer la secuencia detallada de precipitación de las principales sales presentes en las salmueras estudiadas.

En las tres salmueras, la Halita es la primera y principal en precipitar. Su formación comienza a muy bajos niveles de evaporación y continúa de forma constante hasta al-

canzar un máximo cercano al 90% de evaporación. Esto coincide con la fuerte disminución del ion sodio observada en la Fig. 3, confirmando que su pérdida de concentración se debe a la precipitación de NaCl. El KCl también se identifica en las tres salmueras, pero su aparición ocurre en etapas más avanzadas de la evaporación. En el caso de Atacama, la precipitación de KCl comienza cerca del 55% de evaporación, mientras que en Uyuni y Hombre Muerto lo hace alrededor del 80% y 90%, respectivamente. También se observa en la salmuera de Atacama la formación de otras fases sólidas complejas como la carnalita ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y cainita ( $\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), que comienzan a precipitar al final del proceso (entre el 80% y 90% de evaporación). Estas fases no se presentan en Uyuni ni Hombre Muerto en cantidades significativas. Su presencia está asociada al alto contenido de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en esta salmuera.

Como se planteó anteriormente, una vez conocidos los resultados del modelo de Pitzer, es posible estimar el área requerida para la primera poza de evaporación en los tres casos estudiados. Esta etapa inicial del proceso de concentración es clave, ya que en ella se produce la precipitación selectiva de la sal mayoritaria, NaCl. Gracias a la simulación detallada de las concentraciones de los iones, es posible identificar el punto exacto en el que comienza a precipitar el KCl. Este momento se considera como el límite de operación de la primera poza, ya que el objetivo es asegurar que únicamente se haya producido la cristalización de NaCl en esta etapa, evitando la pérdida del potasio en la sal de sodio. De este modo, la composición de salida de la salmuera de la primera poza se define como aquella correspondiente al inicio de la precipitación del KCl. Conociendo esta composición, junto con la composición inicial de la salmuera y la cantidad de salmuera de inicial, se puede calcular el área necesaria para cada salmuera a fin de alcanzar la evaporación deseada antes del cambio de poza.

Además de considerar la composición de la salmuera de entrada y salida, es necesario especificar ciertos parámetros operativos para el cálculo del área. En esta instancia se utilizó como referencia una tasa de evaporación de 8 mm/día, representativa de las condiciones del salar de Atacama (Garrett 2004). Asimismo, se asumió un tiempo de residencia de 365 días y una base de 1000 toneladas de salmuera de entrada. Los resultados obtenidos para el área requerida se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Área estimada de la primera poza de evaporación.

Salmuera	Entrada (fracción peso)		Salida (fracción peso)		Evaporación (%)	Entrada (t)	Masa precipitada (t)	Área (m <sup>2</sup> )
	Cl	H <sub>2</sub> O	Cl	H <sub>2</sub> O				
Uyuni	0.157	0.733	0.168	0.689	80	1000	191.13	193.46
Atacama	0.16	0.712	0.167	0.688	55	1000	87.06	92.09
Hombre Muerto	0.158	0.727	0.165	0.691	89	1000	167.4	490.85

A pesar de que las concentraciones iniciales de  $\text{Na}^+$  son relativamente similares entre los tres salares, se observa que Uyuni y Hombre Muerto generan una mayor masa de precipitado de NaCl en comparación con Atacama. Este comportamiento está estrecha-

mente vinculado al porcentaje de evaporación alcanzado antes de que inicie la precipitación del KCl, punto que determina el fin de la operación de la primera poza. La salmuera de Atacama contiene una mayor concentración de  $K^+$ , lo que provoca que el sistema alcance la saturación con respecto a KCl antes que las otras salmueras (alrededor de 55% de evaporación). En consecuencia, el proceso de evaporación se detiene en ese punto, limitando así la cantidad de NaCl que puede precipitar. Por el contrario, las salmueras de Uyuni y Hombre Muerto presentan menores concentraciones de  $K^+$ , generando así una mayor masa de halita.

La diferencia en el grado de evaporación alcanzado influye directamente en el tamaño del área de la poza. En consecuencia, la salmuera de Hombre Muerto demanda un área más extensa, seguido por Uyuni y Atacama, para alcanzar la saturación de KCl. Estos resultados muestran cómo la composición de la salmuera condiciona el diseño de las pozas de evaporación.

La tasa de evaporación es una variable importante en el diseño de pozas de evaporación solar, ya que esta influenciada por las condiciones climáticas, tales como la temperatura del aire, la humedad relativa y la velocidad del viento, así como también por la densidad de la salmuera (Aleman-Sanchez et al. 2025). La evaporación tiende a aumentar cuando la humedad relativa es baja y la temperatura ambiental es alta. De forma similar, una salmuera más diluida, con menor densidad, se evapora con mayor facilidad que una salmuera concentrada, cuya salinidad reduce la velocidad de evaporación. Todos estos factores pueden integrarse en un único valor representativo mediante la tasa de evaporación, la cual puede ajustarse según las condiciones específicas del sitio o considerarse una tasa neta si se contempla el efecto de las precipitación pluvial.

En la Tabla 3 se muestra como varía el área de una poza de evaporación al modificar tres variables principales como la cantidad de salmuera de entrada, la tasa de evaporación y el tiempo de residencia. En primer lugar, se observa que al aumentar la tasa de evaporación, el área de la poza disminuye, siempre que se mantenga constante la cantidad de salmuera procesada y el tiempo de residencia. Esto es lógico dado que si el agua se evapora más rápidamente, se necesita menos superficie para lograr la misma pérdida de agua en el mismo tiempo. También se observa que cuando se incrementa la cantidad de salmuera procesada, el área crece proporcionalmente. Por último, para una misma cantidad de salmuera y tasa de evaporación, reducir el tiempo de residencia obliga a ampliar el área de la poza y viceversa.

**Tabla 3.** Área de una poza de evaporación bajo diferentes condiciones de operación.

Masa entrada (t)	Tasa evaporación (mm/día)	Tiempo de residencia (días)	Área estimada (m <sup>2</sup> )
1000	6	365	122.72
1000	8	365	92.09
1000	10	365	73.67
1500	10	365	110.51
2000	10	365	147.35
2000	10	182	295.5
2000	10	730	73.67

### 3 Conclusiones

La implementación del modelo basado en Pitzer no solo permite simular el comportamiento de la composición de los iones de la salmuera durante la evaporación, sino también identificar con precisión el inicio en que las distintas sales alcanzan su producto de solubilidad e inician su precipitación. Esta capacidad resulta útil para establecer la composición límite de salida de una poza de evaporación.

A partir de los resultados de la simulación y un balance de masa, es posible determinar el área necesaria para la evaporación en función de los iones presentes en la salmuera y en las fases sólidas que se forman. Se observó que el tamaño de la poza no depende únicamente de la sal que se desea precipitar, sino también del instante en que comienza la precipitación de otra especie. En este sentido, la composición inicial de la salmuera condiciona el grado de evaporación que se puede alcanzar antes de que se precipiten otras especies, y por lo tanto, influye directamente en el tamaño requerido para la poza de evaporación.

Por otro lado, se confirmó que, al aumentar la tasa de evaporación, el área disminuye, ya que es posible eliminar mayor cantidad de agua por unidad de superficie. Del mismo modo, extender el tiempo de residencia permite reducir el área necesaria. Por el contrario, un incremento en la masa de salmuera de entrada demanda el incremento proporcional del área para mantener las condiciones de evaporación.

Por lo tanto, la implementación del modelo de Pitzer junto con el modelo basado en balances de masa y ecuaciones de equilibrio para determinar el área de una poza de evaporación, ofrece una recurso útil para el diseño, optimización y operación de sistemas de evaporación en la industria del litio.

### Referencias

Ahmed M, Shayya WH, Hoey D, et al (2000) Use of evaporation ponds for brine disposal in desalination plants. *Desalination* 130:155–168. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00083-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00083-7)

- Aleman-Sanchez D, Bertin D, Piña J (2025) Semi-empirical model of brine evaporation rate in lithium processing. *Can J Chem Eng* 1–9. <https://doi.org/10.1002/cjce.25604>
- Appelo CAJ (2015) Principles, caveats and improvements in databases for calculating hydrogeochemical reactions in saline waters from 0 to 200°C and 1 to 1000atm. *Applied Geochemistry* 55:62–71. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.007>
- El-Badry H (2013) Development of Solar Ponds Optimization Model: Arab Potash Solar System—A Case Study. *Natural Resources* 04:82–91. <https://doi.org/10.4236/nr.2013.41010>
- Garrett DE (2004) Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride. Their Deposits, Processing, Uses and Properties
- Harvie CE, Weare JH (1980) The prediction of mineral solubilities in natural waters: the NaKMgCaClSO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25° C. *Geochim Cosmochim Acta* 44:981–997. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90287-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90287-2)
- Keller A, Burger J, Hasse H, Kohns M (2021) Application of the Pitzer model for describing the evaporation of seawater. *Desalination* 503:114866. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114866>
- Lovera JA, Graber TA, Galleguillos HR (2009) Correlation of solubilities for the NaCl + LiCl + H<sub>2</sub>O system with the Pitzer model at 15, 25, 50, and 100° C. *CALPHAD* 33:388–392. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.11.002>
- Parkhurst DL, Appelo CAJ (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3: A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations
- Pitzer KS (1973) Thermodynamics of Electrolytes. *J Phys Chem* 77:268–277
- Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, De Azevedo EG (1998) Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria
- Torres D, Toro N (2023) La fuerza del litio
- Tran KT, Van Luong T, An JW, et al (2013) Recovery of magnesium from Uyuni solar brine as high purity magnesium oxalate. *Hydrometallurgy* 138:93–99. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2013.05.013>
- Valdez SK, Orce Schwarz AM, Thames Cantolla MI (2023) Empirical models to determine ions concentrations in lithium brines with high ionic strength. *Results in Engineering* 18:101145. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101145>