

Simulacion numerica del proceso
de concentracion de salmueras de
la Puna Argentina

Numeric simulation of the puna's
brines Concentration process

Orce Schwarz, A. ¹

Valdez, S. ^{1/2}

Abregú, B. ^{1/2}

¹Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina.

²INIQUI-CONICET, Av. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina.

Contacto: agustina.orce@gmail.com



RESUMEN

Los avances tecnológicos en el desarrollo de baterías de ión de litio hicieron que en la actualidad los salares de la Puna argentina sean explotados principalmente con la finalidad de obtener productos refinados de litio. El tratamiento o procesamiento de las salmueras consiste básicamente en procesos de concentración y purificación. Poder predecir el comportamiento de una salmuera durante el proceso de concentración en función de su composición inicial es de gran importancia. En este trabajo se presenta una modelación numérica del proceso de concentración por evaporación de salmueras naturales de la zona. La simulación se llevó a cabo empleando el software PHREEQC el cual se basa en el modelo de Pitzer para calcular las composiciones de la salmuera en el equilibrio. Los resultados de la simulación se comparan con aquellos obtenidos experimentalmente siendo evidente que la aplicación del modelo de Pitzer a soluciones concentradas, tales como el caso de estas salmueras, se aparta de los valores experimentales. Sin embargo, este tipo de simulación es útil para realizar un análisis cualitativo, no así cuantitativo, del comportamiento de las salmueras estudiadas.

Palabras clave: litio, salmueras, simulación, evaporación, equilibrio

ABSTRACT

Nowadays the argentinian Puna's salars are exploited almost exclusively to obtain lithium products due to the technological advances in the development of lithium batteries. Brines treatment consist in concentration and purification processes. It is of great importance to predict brines behavior during the concentration processes. In this work it is shown a numeric modeling of the evaporation process of Puna's brines. Simulations were performed using the PHREEQC software. This software calculates the equilibrium compositions using the Pitzer model. Results were compared with those obtained experimentally showing important deviations. However, the software can be used to predict qualitatively, not quantitatively the brines behavior.

Key words: lithium, brines, simulation, evaporation, equilibrium

INTRODUCCION

Durante el proceso de concentración de una salmuera por evaporación el sistema alcanza distintos estados de equilibrio dependiendo de la cantidad de agua que se evapora y de las sales que precipitan. Las salmueras son sistemas multicomponentes complejos que dificultan el estudio de dicho equilibrio. En la industria es de importancia conocer a priori el camino que seguirá una salmuera durante los procesos de concentración para determinar las concentraciones finales de cada especie.

Existen modelos computacionales que predicen dentro de ciertos límites el equilibrio sólido-líquido de soluciones, basados en datos de solubilidad. El método Solubility phase diagrams coupled to computer science (DPAO) permite el tratamiento de diagramas de fase de orden igual o mayor a 4. En particular, este método es aplicable a la predicción de la trayectoria de cristalización durante evaporaciones isotérmicas [1]. La United States Geological Survey (USGS) desarrolló diversos programas de cálculo para la Modelización Hidrogeoquímica: pH-REdox-Equilibrium Chemical (PHREEQC). Haciendo uso del Modelo de Pitzer, estos programas han sido mejorados para incluir el cálculo del intercambio iónico, evaporación, equilibrio sólido-líquido, entre otros. Entre los trabajos que hacen uso de estos programas pueden citarse aquellos por: Plummer et al. [2], M'Nif y Rokbani [3], Foti y Sammartano [4], Nordstrom et al. [5] y Kirabira et al. [6]. Todos ellos realizan cálculos teóricos haciendo uso de ecuaciones empíricas que tienen aplicación dentro de ciertos rangos, sin embargo ninguno realiza una comparación con datos experimentales para establecer cuál es la desviación del método.

Para el modelado de sistemas sencillos (binarios o ternarios) o con baja concentración de sales es común utilizar el Modelo de Pitzer y sus modificaciones. Rowland et al. [7] realizó un extenso trabajo de recopilación de bibliografía y análisis de distintos casos llegando a la conclusión que el modelo de Pitzer y sus modificaciones no pueden aplicarse para modelar sistemas electrolíticos complejos y concentrados tal como es el caso de las salmueras de la Puna. No existe una ecuación universal capaz de realizar el modelado termodinámico de este tipo de sistemas. En un principio, es necesario realizar numerosos ensayos experimentales con la finalidad de compararlos con aquellos obtenidos a partir de la aplicación de modelos computacionales [7].

Obtener un modelo numérico del proceso de concentración de las salmueras de la Puna en función de la concentración inicial de los iones y del volumen de agua evaporada permitirá establecer un “punto de corte” del proceso al alcanzar las concentraciones deseadas.

En este trabajo se realizó la simulación del proceso de concentración por evaporación de salmueras naturales y se compararon sus resultados con los datos obtenidos experimentalmente. El objetivo fue determinar la desviación del software respecto de los datos experimentales y obtener, en principio, un modelo que permita calcular las concentraciones en función del agua evaporada.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se hizo uso del software PHREEQC el cual permite modelar el proceso de concentración por evaporación. Para tal fin debe indicarse el valor del pH, las concentraciones iniciales (mmolal), las especies que pueden precipitar y el porcentaje de agua que se desea evaporar. Para el desarrollo de este trabajo se utilizó la versión 3 la cual incluye el modelo acuoso de Pitzer, éste puede utilizarse para soluciones acuosas salinas cuya salinidad excede los límites de aplicación de la teoría de Debye-Hückel (valores de fuerza iónica menores a 0,1 molal). Se trabajó con dos salmueras naturales de la Puna argentina, en la Tabla 1 se muestra la composición inicial de estas salmueras.

Tabla 1: Composición química de las salmueras ensayadas.

	Composición química, g/100g solución									(I) mol/kg agua	pH
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl	SO ₄ ⁼	B	HCO ₃ ⁻		
Salm. I	0,09	9,00	0,57	0,27	0,23	16,09	0,20	0,04	0,46	6,9	7,4
Salm. II	0,07	6,35	0,66	0,16	0,08	10,59	0,67	0,05		4,64	6,8

Las salmueras se concentraron evaporando distintos porcentajes de agua, determinándose luego de cada evaporación la composición química de la solución resultante. Por balance de masa se determinó la composición del sólido cristalizado. Dada la composición química de las salmueras de la región, durante el proceso de evaporación la secuencia de precipitación de sales es NaCl seguido de KCl; por esta razón es conveniente representar el comportamiento de la salmuera en función de las concentraciones de Na⁺ y K⁺. En la Figura 1 se mues-

tran los resultados de dichos ensayos comparándolos con puntos de saturación informados por Linke [8] para el sistema NaCl-KCl-H₂O. El punto en el que la curva punteada cambia de pendiente indica la saturación en NaCl y KCl de manera conjunta (8,04 gNa/100g sol.sat. y 5,84 g K/100g sol.sat) [8].

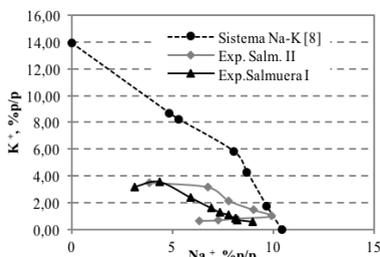


Figura 1: Concentraciones de sodio y potasio de las salmueras durante la evaporación.

La Salmuera I es una salmuera saturada en NaCl, por ello la concentración de Na⁺ disminuye debido a que precipita NaCl durante todo el proceso de evaporación. La Salmuera II se encuentra insaturada en NaCl y en consecuencia, la concentración de Na⁺ aumenta hasta alcanzar el valor de saturación, valor a partir del cual precipita NaCl. Una vez saturadas, ambas salmueras se apartan del comportamiento del sistema ternario debido a la influencia de los demás iones presentes. Las curvas de ambas salmueras se solapan cuando alcanzan concentraciones similares de Mg²⁺ (Salmuera I: 1,76 g Mg²⁺/100g sol. sat y Salmuera II: 1,790 g Mg²⁺/100g sol. sat).

En las Figuras 2a y 2b se muestra los valores de concentración de Na⁺ y K⁺ experimentales junto con aquellos obtenidos mediante la simulación.

En la Salmuera II, una vez evaporado el 30% del agua presente, comienza a precipitar CaSO₄ (Fig.2b) por ello la concentración de Ca²⁺ disminuye. Todos los demás iones aumentan su concentración.

Es notable la diferencia entre el comportamiento observado experimentalmente y el predicho por el software. En la Figura 1a para un mismo valor de agua evaporada el software predice concentraciones mayores a las obtenidas experimentalmente (Salmuera I) mientras que para la Salmuera II predice concentraciones menores.

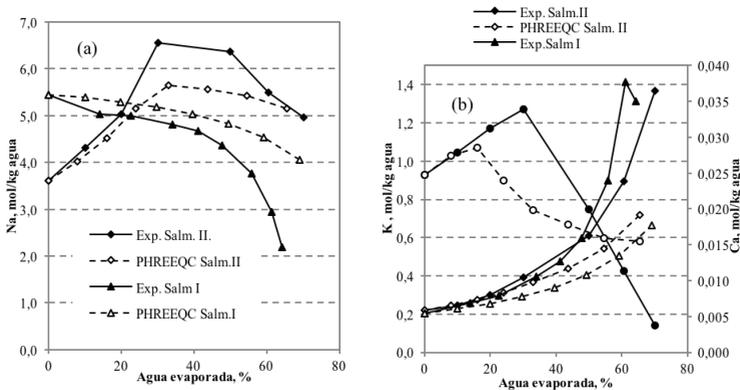


Figura 2. a: Variación de la concentración de sodio en función del agua evaporada.
 b: Variación de la concentración de potasio en función del agua evaporada.

En cuanto a la variación de concentración de K^+ (Fig. 2b) las salmueras I y II se comportan experimentalmente de manera similar, en este caso el software predice siempre concentraciones menores a las obtenidas experimentalmente. Esta diferencia se verá reflejada en los valores de fuerza iónica. Es sabido que la solubilidad de una sal se ve afectada por la temperatura, la presión y la presencia de otros iones; en el caso particular de la concentración de una salmuera por evaporación, la presión y la temperatura no son variables. En consecuencia, se consideró que la fuerza iónica (I) es el parámetro más influyente ya que tiene en cuenta a todos los iones presentes en la solución. La fuerza iónica se define como en la ecuación 1:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2 \quad (1)$$

Donde: i indica la especie, n es el número total de componentes, m es la concentración molar de la especie y z es la carga iónica.

En la Figura 3a se muestra la variación de la fuerza iónica (I) en función del agua evaporada obtenida tanto experimentalmente como mediante la simulación. Se observa que a medida que la fuerza iónica crece, mayor es la desviación entre los datos experimentales y aquellos obtenidos mediante el software. En la Salmuera I esta diferencia es más notoria ya que desde un principio los valores de fuerza iónica

son tales que no es recomendable aplicar los métodos de los que hace uso el software para determinar las concentraciones finales en solución. Sin embargo, se observa que hay coincidencias en los valores de fuerza iónica experimentales comprendidos en el rango de agua evaporada entre 10-60%. En la Figura 3b se observa el ajuste de los datos experimentales en el rango antes mencionado. Estos valores se ajustan a un modelo lineal (ecuación 2) siendo R^2 igual a 0,93, valor que se considera adecuado dado la naturaleza de las salmueras estudiadas.

$$I = 0,073 \cdot \%A_{ev} + 5,338 \quad (2)$$

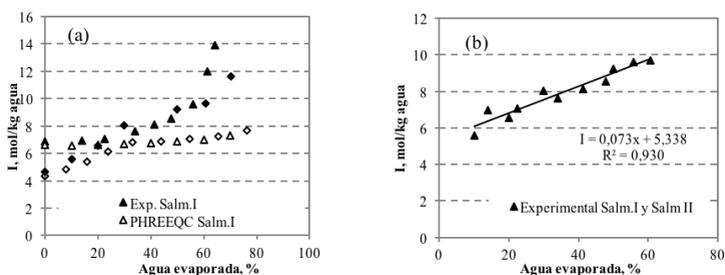


Figura 3. a: Valores de fuerza iónica experimentales y predichos vs. % agua evaporada. b: Ajuste de valores de fuerza iónica experimentales en el rango 10-60 % agua evaporada.

En la Figura 4.a se representó gráficamente la concentración de Na^+ , para ambas salmueras, en función de la fuerza iónica. Para la Salmuera II sólo se graficaron los valores una vez alcanzada la saturación. Si se reemplaza la ecuación 2 en el modelo que ajusta la concentración de Na^+ en función de I se obtiene la concentración de Na^+ vs. el porcentaje de agua evaporada (Figura 4b).

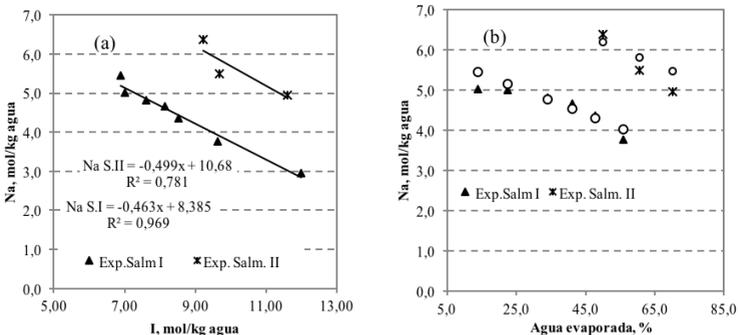


Figura 4. a: Concentraciones de Na⁺ vs. fuerza iónica. b: Ajuste de los valores de Na⁺ calculados (ec. 2).

En la Figura 4b se observa un buen ajuste entre los valores calculados con la ecuación 2 (puntos vacíos) y los obtenidos experimentalmente.

CONCLUSIONES

Se determinó que el software PHREEQC permite predecir, en forma cualitativa, el comportamiento de las salmueras durante el proceso de evaporación indicando con exactitud la especie que precipitará en función del agua evaporada. Sin embargo, en la simulación de las Salmueras I y II las concentraciones de equilibrio difieren notoriamente de aquellas obtenidas experimentalmente. La solubilidad de los iones en equilibrio es influenciada por la fuerza iónica. La variación de ésta para un rango de agua evaporada entre 10-60% responde a la siguiente ecuación: $I = 0,073 \cdot \%A_{ev} + 5,338$. Por otro lado las ecuaciones que ajustan los datos experimentales de concentración de Na⁺ en función de la fuerza iónica son: $Na_{Salm.I}^+ = -0,463 I + 8,385$ y $Na_{Salm.II}^+ = -0,499 I + 10,86$ respectivamente. Las pendientes de estas rectas son similares y la diferencia en la ordenada al origen corresponde a que ambas salmueras presentan concentraciones iniciales muy diferentes. Se debe continuar trabajando para poder determinar un modelo matemático que permita calcular a priori las concentraciones finales de los demás iones (K⁺, Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻) en función de la concentración inicial y del agua evaporada. Otro parámetro que debe estudiarse es el coeficiente de actividad iónica (γ_{+-}) de las sales

que precipitan calculados en función del valor de la constante de solubilidad (kps).

REFERENCIAS

1. Hammi, H.; Musso, J.; M'Nif, A.; Rokbani, R. "Crystallization path of natural brine evaporation using the DPAO method". *Desalination*. 166, 205-208. 2004.
2. Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., Fleming, G. W y Dunkle, S. A. "A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines". *Water-resourcesInvestigationReport*. 88-4,153,310.US Geological Survey.
3. M'Nif, A., Rokbani, R. "Contribution to de study of the solar evaporation of Sebkhath El Melah brine (Tunisia)". *Asian Journal of Chemistry*. Vol 12, N°1, 58-68. 2000.
4. Foti, C.; Sammartano, S. "Ionic Strength Dependence of Protonation Constants of Carboxylate Ions in NaCl (aq) (0 e I e 5.6 mol kg-1) and KCl (aq) (0 e I e 4.5 mol kg-1): Specific Ion Interaction Theory and Pitzer Parameters and the correlation between them". *Journal of Chemical Engineering Data*. 55, 904-911. 2010.
5. Nordstrom, D. K., Campbell, K. "Modeling low-temperature geochemical processes". *United States Geological Survey (USGS), January 2014. Treatise on Geochemistry, Second Edition, Vol 7, (27-68), 2014.*
6. Kirabira J. B., Kasedde H., Bäbler, M.U. and Makumbi, T. "Phase Developments during Natural Evaporation Simulation of Lake Katwe Brine Based on Pitzer's Model". *British Journal of Applied Science & Technology*. 11, 1-7. 2015.
7. Rowland D., Königsberger E., Hefter G., May P. "Aqueous electrolyte solution modelling: Some limitations of the Pitzer equations". *AppliedGeochemistry*. 55, 170-183. 2015
8. Linke, W. F. "Solubilities. Inorganic and metal-organic compounds. A compilation of solubility data from the periodical literature", Fourth Edition, American Chemical Society, Washington D. C., 1965.
9. Cisternas L. "Diagramas de fases y su aplicación", Ed. Reverte, Barcelona, 2009.