

Predicción de la solubilidad del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilizando el modelo de Pitzer

Fausto Alfredo Balderrama Flores

Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Universidad Técnica de Oruro
faustoabf@gmail.com

Resumen

Durante una de las etapas de evaporación-cristalización de las salmueras del salar de Uyuni, cristaliza una mezcla de sales, ricas en $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a partir de la cual se puede obtener Li_2CO_3 .

En este trabajo se ha utilizado el modelo termodinámico de interacción iónica de Pitzer, para la predicción de la solubilidad del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa a 25 °C. Inicialmente se ha elaborado un programa en Excel para la estimación de parámetros del modelo de Pitzer, β^0 , β^1 y C^ϕ , para soluciones de sales de electrolitos a partir de datos experimentales de coeficientes de actividad. Para soluciones acuosas de sulfato de litio los valores estimados son: 0,14344, 1,12698 y -0,00544 respectivamente. Posteriormente, para la predicción de la solubilidad, se ha elaborado otro programa en el que los datos de entrada son la constante del producto de solubilidad de la sal y los parámetros β^0 , β^1 y C^ϕ . Para un valor K_{PS} de 2,62 a 25 °C, y los parámetros anteriormente estimados, el valor calculado para la solubilidad del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es de 3,130 molal. El valor experimental es de 3,131 molal. Finalmente utilizando valores de parámetros del modelo de Pitzer y constantes del producto de solubilidad, reportados en la literatura técnica, se han calculado solubilidades para diferentes sales que constituyen la salmuera del Salar de Uyuni.

Palabras clave: Modelo de Pitzer, solubilidad de sales, $\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, modelación, Salar de Uyuni.

Predicting the solubility of the $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ using the Pitzer model

Abstract

During one of the stages of evaporation-crystallization of the Uyuni salt lake brines, a mix of salt rich in $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallizes, from which it is possible to obtain Li_2CO_3 .

In this paper it has been used the thermodynamic model of ion interaction of Pitzer for predicting the $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solubility in aqueous solution at 25 °C. Initially a program in Excel for estimating the Pitzer model parameters for electrolytic salt solutions from experimental data of activity coefficients has been developed. For aqueous solutions of lithium sulphate the estimated values are: 0.14344, 1.12698 and -0.00544 respectively. Subsequently, for the prediction of the solubility, another program has been developed in which the input data is the constant of salt solubility product constant and the Pitzer parameters. For a K_{PS} value of 2.62 at 25 °C and the parameters estimated above, the calculated value for the solubility of $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is 3.130 molal. The experimental value is 3.131 molal. Finally, using Pitzer model parameters and solubility product constants reported in the literature, the solubility for different salts, which are part of the Uyuni salt lake brines, have been calculated.

Keywords: Pitzer model, solubility of salts, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, modelling, Uyuni salt lake.

Predição da solubilidade do $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ usando o modelo de Pitzer

Resumo

Durante uma das fases de evaporação-cristalização das salmouras do salar de Uyuni, cristaliza uma mistura de sais ricos em $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a partir da qual pode-se obter Li_2CO_3 .

Neste artigo tem sido utilizado o modelo termodinâmico de interação iônica de Pitzer, para prever a solubilidade de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa a 25 °C. Inicialmente, foi desenvolvido um programa em Excel para estimar os parâmetros do modelo de Pitzer para soluções de sais de eletrólitos baseado nos dados experimentais dos coeficientes de atividade. Para soluções aquosas de sulfato de lítio os valores estimados são: 0,14344, 1,12698 e -0,00544 respectivamente. Subsequentemente, para a predição da solubilidade, outro programa foi desenvolvido no qual os dados de entrada são a constante de produto de solubilidade do sal e os parâmetros de Pitzer. Para um valor K_{PS} de 2,62 a 25 °C e os parâmetros de Pitzer estimados anteriormente, o valor calculado para a solubilidade de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é 3,131 molal. O valor experimental é 3,131 molal. Finalmente, usando parâmetros do modelo Pitzer e constantes do produto de solubilidade relatados na literatura técnica, foram calculadas solubilidades para diferentes sais que constituem a salmoura do salar de Uyuni.

Palavras chave: Modelo de Pitzer, solubilidades de sais, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, modelamento, salar de Uyuni.

1. Introducción

Bolivia posee muchos salares en la región sudoeste del país, siendo el más importante por su extensión y riqueza el salar de Uyuni [1,2].

La salmuera del Salar de Uyuni es rica, especialmente por su contenido en litio y potasio, pero compleja. Contiene iones Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B , Cl^- , SO_4^{2-} y su relación Mg/Li es alta, de aproximadamente 20/1.

La obtención de sales a partir de salmueras es realizada principalmente por cristalización fraccionada. Normalmente, la salmuera del salar es bombeada a una serie de piscinas solares donde se obtienen cristales de diferentes sales.

Durante la evaporación-cristalización de las salmueras del Salar de Uyuni, se ha encontrado que en una de las etapas cristaliza una mezcla de sales rica en $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a partir de la cual se puede obtener carbonato de litio, un producto comercial y de amplia demanda mundial actual [3].

La determinación de la sal o mezcla de sales que cristalizan en un determinado sistema, requiere el conocimiento del equilibrio sólido-líquido de dicho sistema, lo que a su vez requiere el conocimiento de los coeficientes de actividad de los electrolitos presentes en las salmueras en el rango de concentración de diluidas a saturadas.

Los modelos para el cálculo de coeficientes de actividad de Debye-Huckel, Debye-Huckel extendida y Davies sólo predicen los coeficientes de actividad hasta máximo 0,05, 0,1 y 0,5 molal respectivamente, a mayores concentraciones presentan errores muy grandes [4, 5]. El modelo de interacción iónica de Pitzer tiene un rango de aplicación mucho mayor y ha sido aplicado

con éxito a soluciones con alta fuerza iónica [6], como son las salmueras.

En este artículo se ha utilizado el modelo de interacción iónica de Pitzer, para el cálculo de coeficientes de actividad y para la predicción de la solubilidad del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C.

También, se han utilizado parámetros del modelo de Pitzer, y valores de productos de solubilidad reportados por la literatura técnica [7], para la predicción de otras sales presentes en las salmueras del Salar de Uyuni.

En trabajos posteriores se verán la dependencia de la solubilidad del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con la con la composición de las otras sales disueltas en la salmuera y con la temperatura.

2. Fundamento teórico

La reacción de disolución de la sal sólida $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ocurre de acuerdo a la reacción:



Su constante de equilibrio está dada por:

$$K_{PS} = \frac{a_{\text{Li}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

Como $a_{\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1$ y $a_i = \gamma_i m_i$, se tiene que:

$$K_{PS} = a_{\text{Li}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{Li}^+}^2 m_{\text{Li}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

Donde a_i es la actividad del componente i , γ_i es el coeficiente de actividad del componente i y m_i es la molalidad del componente i .

El coeficiente de actividad medio del Li_2SO_4 está definido como:

$$\gamma_{\pm\text{Li}_2\text{SO}_4} = (\gamma_{\text{Li}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})^{1/3} \quad (4)$$

Y si la solubilidad del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a la temperatura y presión dadas es m , en mol/kgw, se tiene que:

$$m_{\text{Li}^+} = 2m \quad \text{y} \quad m_{\text{SO}_4^{2-}} = m \quad (5)$$

Luego:

$$K_{\text{PS}} = (\gamma_{\pm\text{Li}_2\text{SO}_4})^3 a_{\text{H}_2\text{O}} 4m^3 \quad (6)$$

Para calcular la solubilidad, m , del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, utilizando la ecuación (6), se requiere conocer el valor de K_{PS} y se debe realizar un proceso iterativo de cálculo y error, en la búsqueda de m , debido a que el coeficiente de actividad medio y la actividad del agua son funciones de m .

La constante del producto de solubilidad, K_{PS} , puede ser calculada a partir de datos termodinámicos utilizando la ecuación:

$$K_{\text{PS}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (7)$$

Donde ΔG° , es la energía libre estándar de reacción, R la constante universal de los gases igual a $1,987 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ y T la temperatura absoluta en Kelvins.

La constante del producto de solubilidad K_{PS} para el $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 25°C es de 2,62 [8].

La actividad del agua se relaciona al coeficiente osmótico ϕ , por la ecuación:

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = -\phi \left(\frac{M_w}{1000} \right) \sum_i m_i \quad (8)$$

Donde M_w es la masa molar del agua y la sumatoria toma en cuenta a todas las especies del soluto.

El coeficiente osmótico, necesario para el cálculo de la actividad del agua y el coeficiente de actividad medio, pueden ser calculados a partir del modelo de interacción iónica de Pitzer.

Modelo de Pitzer

El modelo de Pitzer [9, 10, 11], consiste en un conjunto de ecuaciones formuladas por Kenneth Pitzer y sus colaboradores a principios de la década de los años 70.

El coeficiente de actividad medio para una sal binaria pura MX , y el coeficiente osmótico están dados por el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\ln \gamma_{\pm\text{MX}} = |z_M z_X| f^Y + m \left(\frac{2(v_M v_X)}{v} \right) B_{\text{MX}}^Y + m^2 \left[\frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{v} \right] C_{\text{MX}}^Y \quad (9)$$

$$\phi - 1 = |z_M z_X| f^\phi + m \left(\frac{2(v_M v_X)}{v} \right) B_{\text{MX}}^\phi + m^2 \left[\frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{v} \right] C_{\text{MX}}^\phi \quad (10)$$

$$f^Y = -A^\phi \left[\frac{I^{1/2}}{(1+bI^{1/2})} + \frac{2 \ln(1+bI^{1/2})}{b} \right] \quad (11)$$

$$f^\phi = -A^\phi \left[\frac{I^{1/2}}{(1+bI^{1/2})} \right] \quad (12)$$

$$B_{\text{MX}}^Y = 2\beta_{\text{MX}}^{(0)} + \frac{2\beta_{\text{MX}}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha^2 I \right) e^{-\alpha I^{1/2}} \right] \quad (13)$$

$$B_{\text{MX}}^\phi = \beta_{\text{MX}}^{(0)} + \beta_{\text{MX}}^{(1)} e^{-\alpha I^{1/2}} \quad (14)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (15)$$

$$C_{\text{MX}}^Y = \frac{3}{2} C_{\text{MX}}^\phi \quad (16)$$

Donde:

$\gamma_{\pm\text{MX}}$ es el coeficiente de actividad medio de la sal MX , Z_M y Z_X son las valencias del catión M y del anión X respectivamente, ν_M y ν_X son el número de iones de M y X y m es la molalidad.

A^ϕ es el coeficiente de Debye-Huckel para la función osmótica y a 25°C tiene un valor de 0,392 para agua, b es igual a 1,2 y α es igual a $2,0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{1/2}$.

$\beta_{\text{MX}}^{(0)}, \beta_{\text{MX}}^{(1)}, C_{\text{MX}}^\phi$, son los parámetros del modelo de Pitzer, que deben ser estimados a partir de datos experimentales y que por simplicidad muchas veces se los representa simplemente como $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C^\phi$.

Para sales 2:2 tales como el $\text{MgSO}_4, \text{CaSO}_4$, etc., es necesario incluir un término adicional a la ecuación (13) de acuerdo a:

$$B_{\text{MX}}^Y = 2\beta_{\text{MX}}^{(0)} + \frac{2\beta_{\text{MX}}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I \right) e^{-\alpha_1 I^{1/2}} \right] + \frac{2\beta_{\text{MX}}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I \right) e^{-\alpha_2 I^{1/2}} \right] \quad (17)$$

Y a la ecuación (14) de acuerdo a:

$$B_{\text{MX}}^\phi = \beta_{\text{MX}}^{(0)} + \beta_{\text{MX}}^{(1)} e^{-\alpha_1 I^{1/2}} + \beta_{\text{MX}}^{(2)} e^{-\alpha_2 I^{1/2}} \quad (18)$$

Con α_1 igual a $1.4 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{1/2}$ y α_2 igual a $12 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{1/2}$.

3. Estimación de los parámetros de Pitzer

Los datos experimentales de coeficientes de actividad medios del sulfato de litio en función de la molalidad, presentados en la tabla 1, han sido tomados del trabajo realizado por Rard [8], y colaboradores.

Tabla 1. Coeficientes de actividad medios del Li_2SO_4 en soluciones acuosas [8].

m (mol/kgw)	γ_{\pm}	m (mol/kgw)	γ_{\pm}
0,01	0,7154	1,0	0,2791
0,02	0,6434	1,2	0,2722
0,04	0,5665	1,4	0,2681
0,06	0,5212	1,6	0,2662
0,08	0,4897	1,8	0,2661
0,1	0,4658	2,0	0,2675
0,2	0,3966	2,2	0,2701
0,3	0,3604	2,4	0,2738
0,4	0,337	2,6	0,2785
0,5	0,3203	2,8	0,2841
0,6	0,3077	3,0	0,2906
0,7	0,2979	3,131	0,2954
0,8	0,2902		
0,9	0,2841		

Para la estimación de los parámetros de Pitzer se ha utilizado un programa elaborado en el software EXCEL, en base a su subrutina SOLVER, que utiliza el algoritmo denominado GRG (Generalized Reduced Gradient) no lineal en la búsqueda de máximos, mínimos, o valores predeterminados. El programa busca valores de $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$ y C^ϕ , hasta que la función objetivo halle un mínimo.

La función objetivo utilizada fue:

$$\text{Función Objetivo} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\gamma_{\pm i}^{\text{calculado}} - \gamma_{\pm i}^{\text{medido}}}{\gamma_{\pm i}^{\text{medido}}} \right]^2 \quad (19)$$

El diagrama de flujo del programa elaborado se presenta en la figura 1.

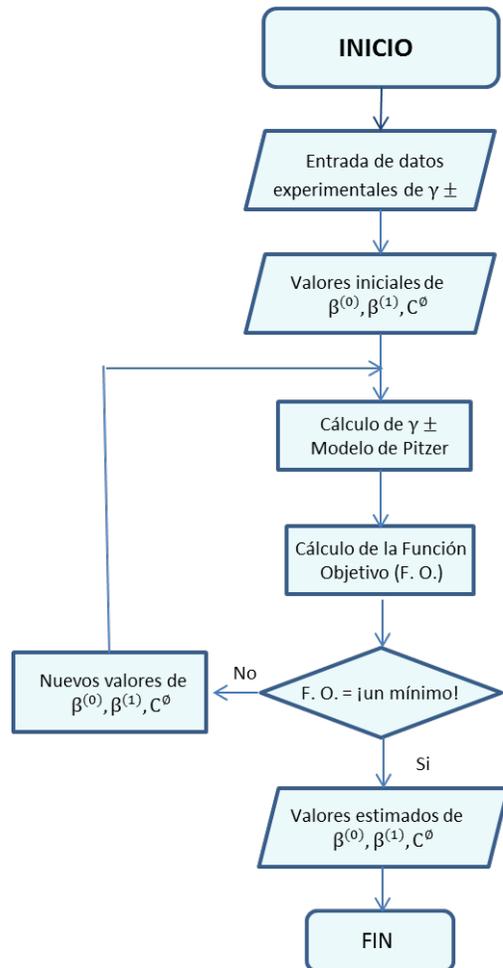


Figura 1. Diagrama de flujo del programa que estima parámetros del modelo de Pitzer.

Los valores de $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ y C^ϕ , estimados a partir de los datos experimentales son: 0,14344, 1,12698 y -0,00544 respectivamente. El grado de ajuste entre los coeficientes de actividad calculados respecto de los experimentales es excelente, tal como se puede apreciar en la figura 2.

El grado de ajuste, excelente, también se puede apreciar en la figura 3, donde se grafica el error relativo (ecuación 20) de los valores calculados respecto de los valores experimentales. Se puede observar que dicho error tiene un comportamiento sinusoidal, y no sobrepasa los límites de + 1% y -1% de error, durante todo el rango de concentraciones de la solución, desde 0,01 molal hasta saturación.

$$\text{Error Relativo } (\%)_i = \left[\frac{\gamma_{\pm i}^{\text{calculado}} - \gamma_{\pm i}^{\text{medido}}}{\gamma_{\pm i}^{\text{medido}}} \right] * 100 \quad (20)$$

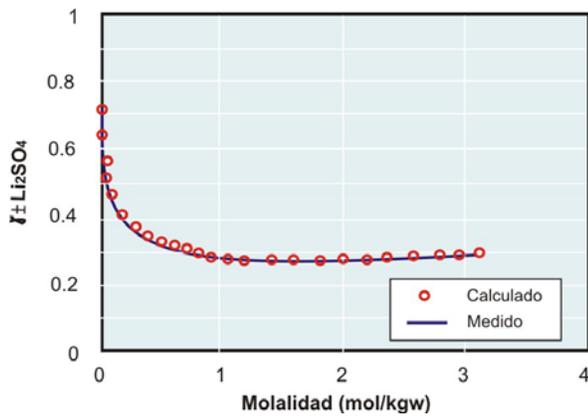


Figura 2. Comparación de coeficientes de actividad medios del Li_2SO_4 , calculados con el modelo de Pitzer respecto de los experimentales medidos a 25 °C.

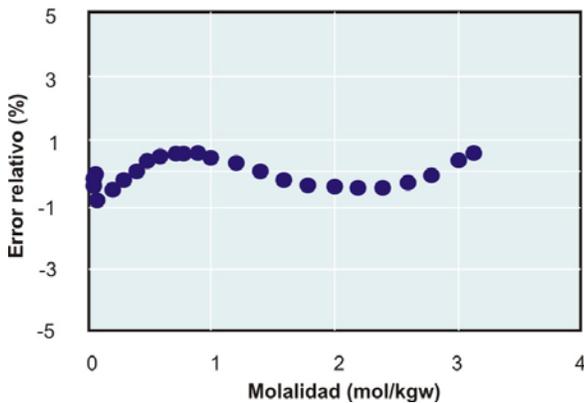


Figura 3. Error relativo en función de la molalidad de los coeficientes de actividad medios, del Li_2SO_4 , calculados con el modelo de Pitzer respecto de los experimentales medidos a 25 °C.

4. Predicción de solubilidades

Para la predicción de solubilidades de sales, se ha elaborado un programa donde los datos de entrada son la constante del producto de solubilidad de la sal y los parámetros del modelo de Pitzer β^0 , β^1 y C^ϕ , correspondientes a dicha sal. El diagrama de flujo de dicho programa se presenta en la figura 4.

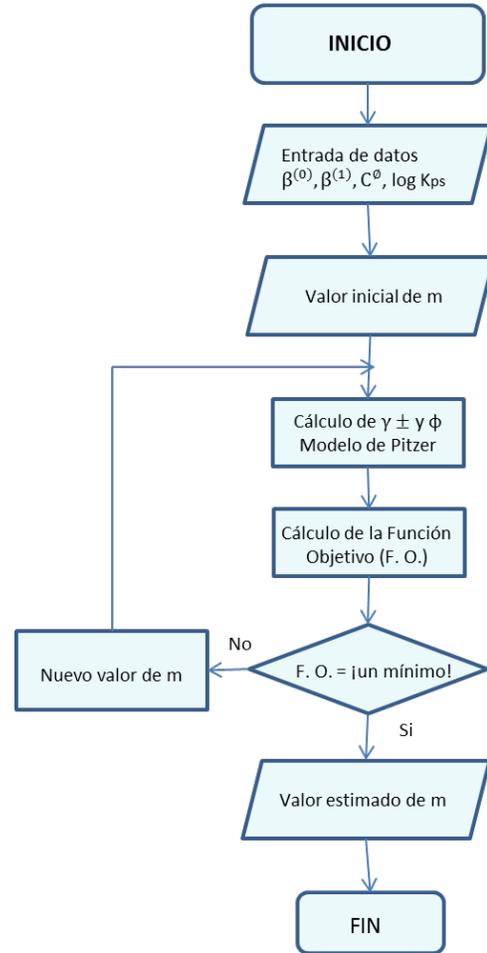


Figura 4. Diagrama de flujo del programa que predice la solubilidad de una sal.

Para un valor K_{ps} de 2,62 a 25 °C, y parámetros del modelo de Pitzer de 0,14344, 1,12698 y -0,00544 anteriormente estimados, el valor calculado para la solubilidad del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es de 3.130 molal. El valor experimental es de 3.131 molal.

Utilizando valores de parámetros del modelo de Pitzer y constantes del producto de solubilidad, reportados en la literatura técnica [7, 10], se han calculado solubilidades para diferentes sales que constituyen la salmuera del Salar de Uyuni. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 2. Valores de parámetros de Pitzer a 25 °C para electrolitos simples [10, 11].

	β^0	β^1	β^2	C^ϕ
NaCl	0,07650	0,2664	---	0,00127
Na_2SO_4	0,01958	1,1130	---	0,00497
KCl	0,04835	0,2122	---	-0,00084
K_2SO_4	0,04995	0,7793	---	0
MgCl_2	0,35235	1,6815	---	0,00519
MgSO_4	0,22100	3,3430	-37,25	0,025

Tabla 3. Valores de Log de K_{ps} [7], y solubilidades calculadas y experimentales para algunas sales.

	Log K_{ps}	Solubilidad (mol/kgw)	
		Calculado	Experimental [13]
NaCl	1,570	6,100	6,174
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	-1,214	1,989	2,083
KCl	0,900	4,798	4,753
K_2SO_4	-1,776	0,693	0,693
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,455	5,731	5,800
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-1,881	2,987	3,168

5. Conclusiones

- El modelo termodinámico de interacción iónica de Pitzer, describe con una muy buena exactitud los valores del coeficiente de actividad medio del sulfato de litio. Los valores calculados presentan un error relativo menor al 1% respecto de los valores medidos, en todo el rango de concentraciones desde 0,01 molal hasta saturación.
- Los valores estimados para los parámetros del modelo, β^0 , β^1 y C^ϕ , para el sulfato de litio, en el rango de concentraciones desde 0,01 molal hasta saturación son: 0,14344, 1,12698 y -0,00544 respectivamente.
- El valor calculado para la solubilidad del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es de 3,130 molal. El valor experimental es de 3,131 molal.
- Los valores calculados para las solubilidades de diferentes sales, muestran que es posible predecir las solubilidades, utilizando el modelo de Pitzer, con un muy buen grado de exactitud.

6. Referencias bibliográficas

1. RISACHER F.; FRITZ B. "Geochemistry of Bolivian salars, Lipez, southern Altiplano: Origin of solutes and brine evolution". *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 55, p. 687-705, 1991.
2. RISACHER F.; FRITZ B. "Quaternary geochemical evolution of the salars of Uyuni and Coipasa, Central Altiplano, Bolivia". *Chemical Geology*. 90, p. 211-231, 1991.
3. BALDERRAMA F. A. "Recuperación de Litio y Potasio de las Salmueras del Salar de Uyuni". Tesis de Maestría. Oruro: UPC España – UTO Bolivia, 2011.
4. BUTLER J. N. *Ionic Equilibrium, a mathematical approach*. USA: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1964.
5. GARRELS R. M.; CHRIST C. L. *Solutions, Minerals and Equilibria*. New York: Ed. Harper and Row, 1965.
6. KIM H. T.; FREDERICK W. J. "Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Electrolytes at 25 °C. 1. Single Salt Parameters". *Journal of Chemical and Engineering Data*. Vol. 33, No. 2, 1988.
7. HARVIE C.; WEARE J. "The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25°C". *Geochimica Cosmochimica Acta*. Vol. 44, p. 981-997.
8. RARD J. A.; CLEGG S. L.; PALMER D. A. "Isopiestic Determination of the Osmotic and Activity Coefficients of $\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ at T = 298.15 and 323.15 K, and Representation with an Extended Ion-interaction (Pitzer) Model. *Journal of Solution Chemistry*. January 4, 2007.
9. PITZER K. "Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations". *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. 77, No. 2, 1973.
10. PITZER K.; MAYORGA G. "Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent". *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. 77, No. 19, 1973.
11. PITZER K.; MAYORGA G. "Thermodynamics of Electrolytes. III. Activity and Osmotic Coefficients for 2-2 Electrolytes". *Journal of Solution Chemistry*. July 1974, Volume 3, Issue 7, p. 539–546.
12. PERRY R. H.; GREEN D. W. *Manual del Ingeniero Químico*. Volumen I. Madrid: Ed. Mc Graw Hill, 2001.