

equilibrio sólido - líquido en soluciones acuosas de electrólitos fuertes. II. uso de los modelos de reilly- wood - robinson y de pitzer*

Horacio Correa H. y Ricardo Vega V.**

RESUMEN: Se desarrolló un procedimiento analítico para predecir el equilibrio sólido-líquido de soluciones acuosas de dos electrólitos 1:1 con un ion común, usando la ecuación de Reilly, Wood y Robinson en el cálculo de coeficientes de actividad de los electrólitos mezclados y el modelo de Pitzer para evaluar las propiedades de los sistemas binarios involucrados.

Se dan valores de los parámetros de los modelos mencionados para los sistemas $\text{NaNO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, a 25°C .

Los resultados obtenidos son satisfactorios respecto a la información experimental disponible, excepto para el último sistema considerado.

SUMMARY: An analytical method has been developed for predicting the solid-liquid equilibria of aqueous solutions containing two 1:1 electrolytes with a common ion, using the equation of Reilly, Wood and Robinson to determine the activity coefficients of the mixed electrolytes. Binary systems information required for this equation is obtained from the model of Pitzer.

Parameters of both equations are given for the systems $\text{NaNO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, at 25°C .

Predictions are in good agreement with available experimental data, except for the last system above.

* Manuscrito revisado y aprobado en forma definitiva en Agosto de 1981.

** Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, (ex-Universidad Técnica del Estado).

INTRODUCCION

En el estudio de separación de sales por cristalización fraccionada, es indispensable conocer las curvas de saturación de los electrólitos presentes. Con el objeto de disponer de un método analítico para dicho estudio, se han empleado algunos modelos de predicción, con resultados relativamente satisfactorios, como es el caso del modelo de Correa. Sin embargo, por tratarse de una correlación empírica cuya aplicación se garantiza para sistemas simples, se han probado otros modelos semi-empíricos que permiten estudiar sistemas más complejos.

En una publicación reciente¹ se analizó el equilibrio sólido-líquido de soluciones acuosas de dos electrólitos 1:1 con un ion común, a 25°C utilizando el modelo de Reilly, Wood y Robinson², el cual requiere de información binaria experimental o predicha por algún modelo dado. Para tal efecto, se recurrió a la ecuación de Bromley³, debido a su sencillez y precisión. Los resultados no mejoraron ostensiblemente respecto a los publicados por Correa, Vega y Flores⁴, lo cual se atribuyó al uso de la ecuación de Bromley, a pesar que su único parámetro se reevaluó para hacerlo extensivo a la región de sobresaturación.

En el presente trabajo se emplea el modelo de Reilly, Wood y Robinson en la predicción del equilibrio sólido-líquido de sistemas ternarios. Para la información binaria requerida, se usa el modelo de Pitzer⁵, porque su intervalo de aplicación es más amplio que el de Bromley y además considera interacciones iónicas de rango largo así como aquellas de rango corto.

MODELOS USADOS

Modelo de Reilly-Wood-Robinson (R.W.R.)

Para soluciones con dos electrólitos 1:1, con un ion común, los coeficientes de actividad iónico medio de los electrólitos presentes pueden calcularse a partir del modelo de R.W.R. mediante la ecuación¹:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + Y_j (\phi_j^\circ - \phi_i^\circ) + 0.5 Y_j m \left[g_{ij} + Y_i m \frac{\partial g_{ij}}{\partial m} \right] \quad (1)$$

donde,

γ_i, γ_i° = Coeficientes de actividad iónico medio del electrólito i en la solución ternaria a su molalidad m_i y en la solución binaria a la molalidad total m , respectivamente.

$\phi_i^\circ, \phi_j^\circ$ = Coeficientes osmótico medio de las soluciones binarias de i y j, a la molalidad total m .

Y_i, Y_j = Fracción molar de i y j en la solución ternaria, definida como

$$Y_i = m_i / m, Y_j = m_j / m$$

$$\text{en que } m = m_i + m_j$$

g_{ij} = Parámetro que considera las interacciones de igual carga.

Se ha demostrado experimentalmente⁵ que el parámetro g_{ij} varía linealmente con la molalidad total en soluciones de dos electrólitos 1:1, con un ion común (para molalidades hasta 6):

$$g_{ij} = 2T + F m \quad (2)$$

Reemplazando g_{ij} y su derivada en la ecuación (1), se llega a:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + Y_j (\phi_j^\circ - \phi_i^\circ) + Y_j m [T + 0.5 (1 + Y_i) F m] \quad (3)$$

siendo T y F parámetros empíricos.

Modelo de Pitzer

Los valores de γ_i° , ϕ_i° y ϕ_j° de la ecuación (3) se obtienen del modelo de Pitzer, a la molalidad total m:

$$\ln \gamma_i^\circ = f_i + m B_i + m^2 C_i \quad (4)$$

y

$$1 - \phi_i^\circ = f_i' + m B_i' + m^2 C_i \quad (5)$$

en que,

$$f_i = -\frac{A}{3} \left[\frac{m^{0.5}}{1 + b m^{0.5}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b m^{0.5}) \right] \quad (6)$$

$$f_i' = -\frac{A}{3} \left[\frac{m^{0.5}}{1 + b m^{0.5}} \right] \quad (7)$$

$$B_i = 2 B_{oi} + (2 B_{li} / a^2 m) [1 - (1 + a m^{0.5} - 0.5 a^2 m) \exp(-a m^{0.5})] \quad (8)$$

$$B_i' = B_{oi} + B_{li} \exp(-a m^{0.5}) \quad (9)$$

donde,

A = 1.17202 para electrólitos en agua, a 25°C.

b = 1.2 para electrólitos en agua, a 25°C.

a = 2 para electrólitos 1:1 y 1:2.

B_{oi} , B_{li} , C_i = Parámetros empíricos de electrólito i.

Pitzer entrega valores de los parámetros empíricos para diversos electrólitos a 25°C⁶, utilizables hasta 6 molal. Puesto que las ecuaciones (4) y (5) deben usarse a la molalidad total y ella es, en la mayoría de los casos, superior al límite de aplicación, se hace necesario reevaluar los parámetros para asegurar su empleo a concentraciones mayores. Para ellos, se recurrió a la información de Sangster y Lenzi⁷ sobre actividad de agua a molalidades de sobresaturación.

EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO

La condición de equilibrio para sistemas de dos electrólitos 1:1 con un ion común, saturados en el componente i, toma la forma:¹

$$(m_i^* \gamma_i^*)^2 = m_i (m_i + m_j) \gamma_i^2 \quad (10)$$

en que el asterisco corresponde al sistema binario saturado en i y los términos restantes, al ternario saturado en el mismo componente. Una ecuación análoga puede plantearse para el sistema saturado en j.

Para predecir la curva de equilibrio del ternario saturado en i debe resolverse simultáneamente las ecuaciones (3) y (10). El cálculo de las composiciones de equilibrio en el ternario se realiza mediante un proceso iterativo. Dado un valor de m_j , se itera con m_j en las ecuaciones ya citadas.

Los parámetros T y F de la ecuación (3) pueden determinarse usando diferentes alternativas.¹ Una de ellas se basa en los valores dados por Pitzer.⁸ La otra alternativa utiliza

la ecuación (3) reordenada:

$$\frac{\ln \gamma_i - \ln \gamma_i^\circ - Y_j (\phi_j^\circ - \phi_i^\circ)}{m_j} = T + F (m_i + 0.5 m_j) \quad (11)$$

Esta relación corresponde a la ecuación de una recta de parámetros \hat{T} y F . En ella, γ_i se calcula con la ecuación (10) usando datos experimentales de saturación; γ_i° , ϕ_i° y ϕ_j° se obtienen del modelo de Pitzer (ecuaciones 4 y 5).

En esta segunda alternativa, T y F pueden determinarse por un ajuste de mínimos cuadrados de los valores de las variables de la ecuación (11) (Variante I). Otro método posible es suponer despreciable el valor de F , dado que es muy pequeño, y calcular T como el promedio aritmético de los valores del primer miembro de la relación (11) (Variante II) o usar datos del punto de doble saturación (Variante III). En este último caso, se obtienen dos valores de T (T_1 y T_2), uno de ellos mediante la ecuación (11) para el componente i y el otro, aplicando la expresión equivalente para j .

RESULTADOS Y DISCUSION

El método de predicción propuesto se aplicó a los siguientes sistemas, a 25°C:

1. NaNO₃ (2) - NaCl (3) - H₂O (1)
2. KCl (2) - NaCl (3) - H₂O (1)
3. KCl (2) - KNO₃ (3) - H₂O (1)
4. NaNO₃ (2) - KNO₃ (3) - H₂O (1)

La información experimental de estos sistemas aparece resumida en trabajos anteriores.^{9,10}

Valores de los parámetros del modelo binario de Pitzer, a 25°C, aparecen en la Tabla 1. Los parámetros T y F dados por Pitzer⁸ y los valores evaluados por las diferentes variantes se dan en las Tablas 2 y 3.

TABLA 1
Parámetros del modelo de Pitzer, a 25°C.

SISTEMA	B ₀	B ₁	C
NaNO ₃ - H ₂ O	0.0068	0.1783	-0.00108
NaCl - H ₂ O	0.0765	0.2664	0.00191
KCl - H ₂ O	0.0484	0.2122	-0.00125
KNO ₃ - H ₂ O	-0.0816	0.0494	0.00990

TABLA 2
Parámetros del modelo de RWR publicados por Pitzer a 25°C.

SISTEMA	T	F
NaNO ₃ - NaCl - H ₂ O	0.016	-0.006
KCl - NaCl - H ₂ O	-0.012	-0.0018
KCl - KNO ₃ - H ₂ O	0.016	-0.006
NaNO ₃ - KNO ₃ - H ₂ O	-0.012	-0.0012

TABLA 3
Parámetros del modelo de RWR obtenidos por las variantes I, II y III.

Sistema	Variante I		Variante II	Variante III	
	T	F	T	T ₁	T ₂
NaNO ₃ (2) - NaCl (3) - H ₂ O (1)	-0.084	0.0068	-0.027	-0.030	-0.030
KCl (2) - NaCl (3) - H ₂ O (1)	-0.025	0.0009	-0.021	-0.020	-0.019
KCl (2) - KNO ₃ (3) - H ₂ O (1)	0.036	-0.0103	-0.012	-0.022	-0.012
NaNO ₃ (2) - KNO ₃ (3) - H ₂ O (1)	-0.032	0.0009	-0.023	-0.029	-0.035

Las predicciones de las curvas de equilibrio, a 25°C, de los sistemas ternarios considerados se pueden apreciar en las Figuras 1 a 5.

De la observación de las Figuras 1 y 2, correspondiente al sistema 1, se concluye que al usar los parámetros T y F dados por Pitzer, la predicción es bastante deficiente. En cambio, las tres variantes describen las curvas de solubilidad en forma satisfactoria. La Figura 3 (sistema 2) muestra que todas las alternativas propuestas dan resultados altamente calificados. Del análisis de las Figuras 4 y 5 (sistema 3) se observa que el mejor resultado se logró con los parámetros dados por Pitzer. Las tres variantes dan predicciones satisfactorias con sólo pequeñas diferencias entre ellas. Respecto al sistema 4, ninguna alternativa fue capaz de dar una predicción, pues no se consiguió convergencia en la resolución simultánea de las ecuaciones (3) y (10).

A través del análisis recién realizado, se puede afirmar que para los primeros tres sistemas, el método propuesto permite hacer predicciones aceptables, sin tener gran influencia las alternativas descritas. El hecho que no se obtengan resultados para el sistema 4, posiblemente se debe a dos causas. Primero, que las expresiones para calcular las propiedades binarias no sean apropiadas cuando se usan en la región de sobresaturación; y segundo, que la ecuación (2) para la función g_{ij} no sea lineal en m para el sistema 4.

En general, las predicciones obtenidas son mejores que las del trabajo publicado anteriormente¹, excepto para el sistema 4 cuyas curvas de solubilidad no fue posible calcular.



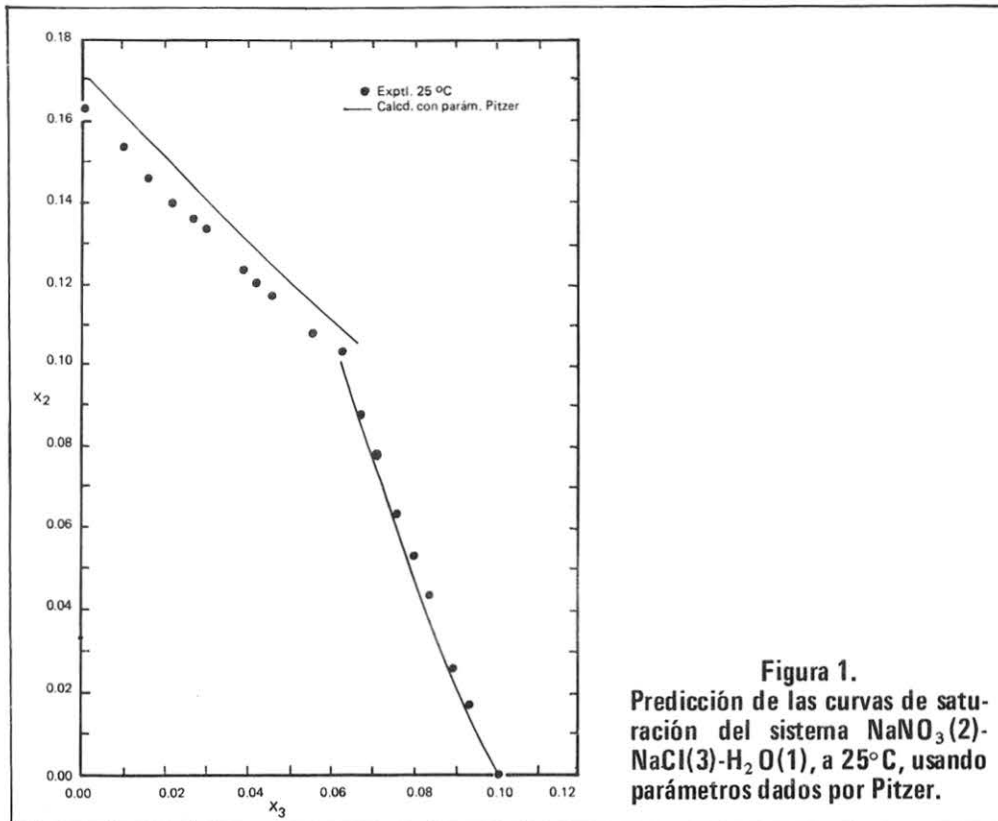


Figura 1.
 Predicción de las curvas de saturación del sistema $\text{NaNO}_3(2)$ - $\text{NaCl}(3)$ - $\text{H}_2\text{O}(1)$, a 25°C , usando parámetros dados por Pitzer.

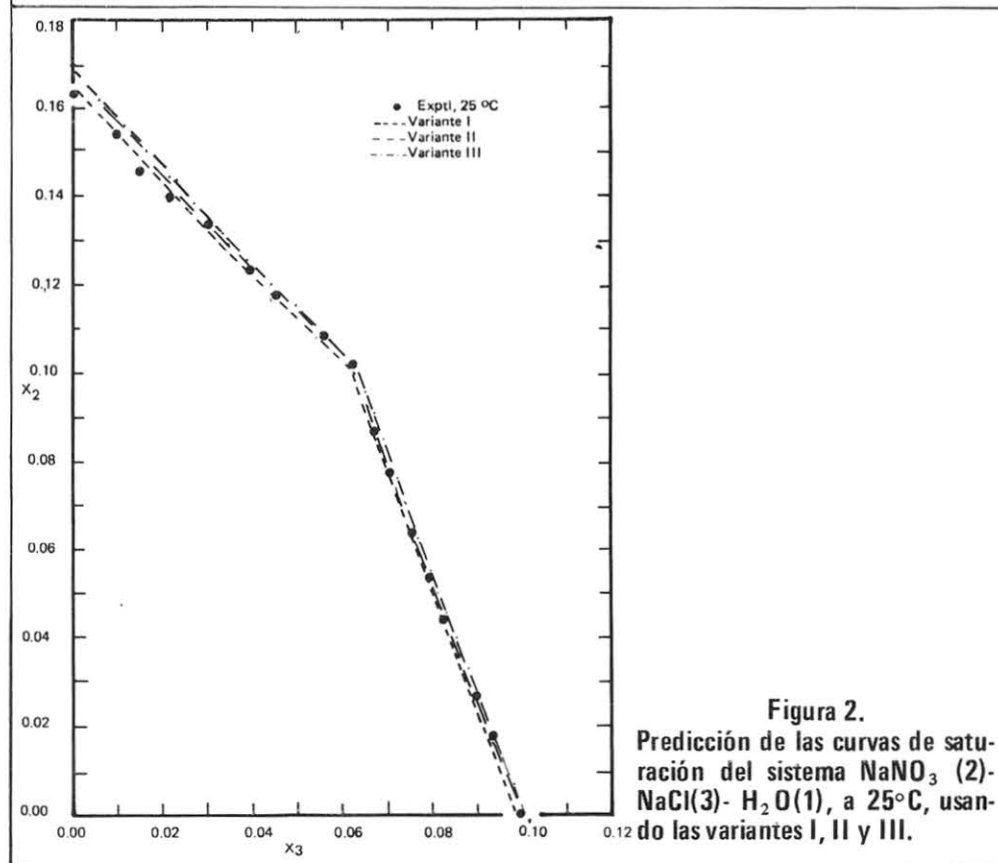


Figura 2.
 Predicción de las curvas de saturación del sistema $\text{NaNO}_3(2)$ - $\text{NaCl}(3)$ - $\text{H}_2\text{O}(1)$, a 25°C , usando las variantes I, II y III.

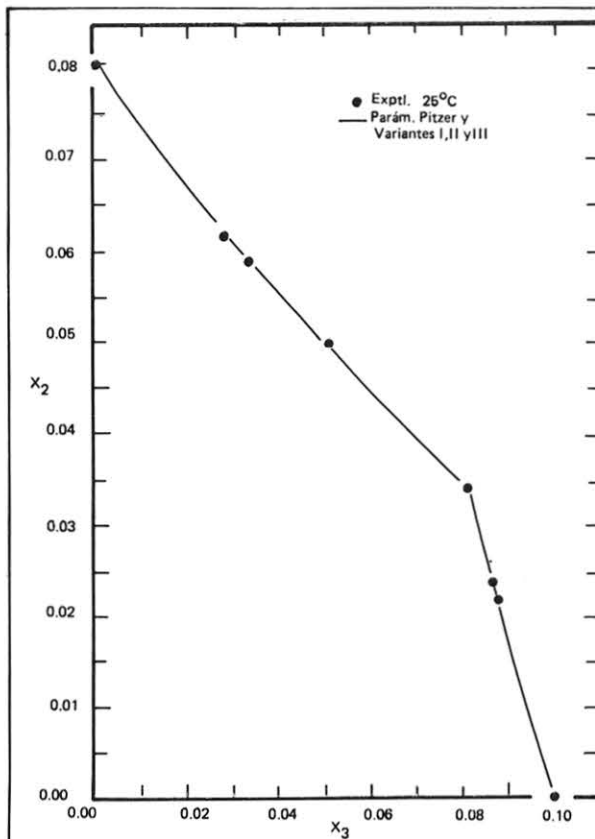


Figura 3.
Predicción de las curvas de saturación del sistema KCl(2)-NaCl(3)-H₂O(1), a 25°C.

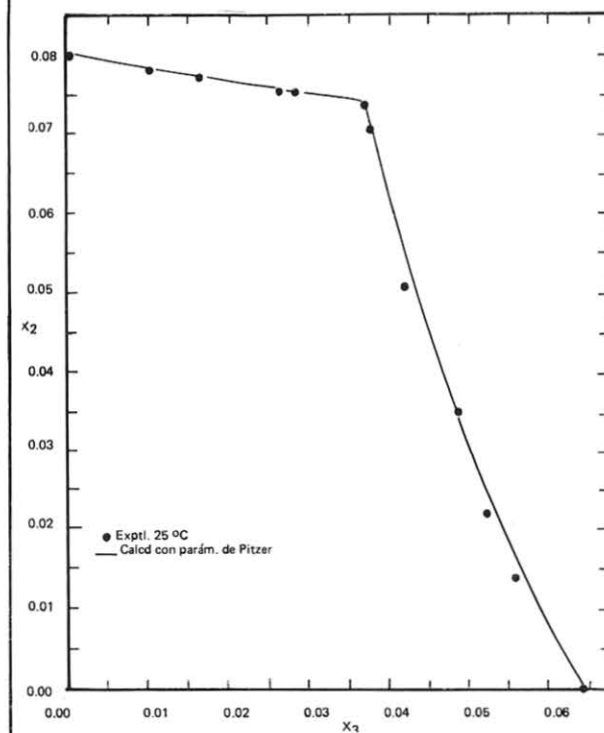
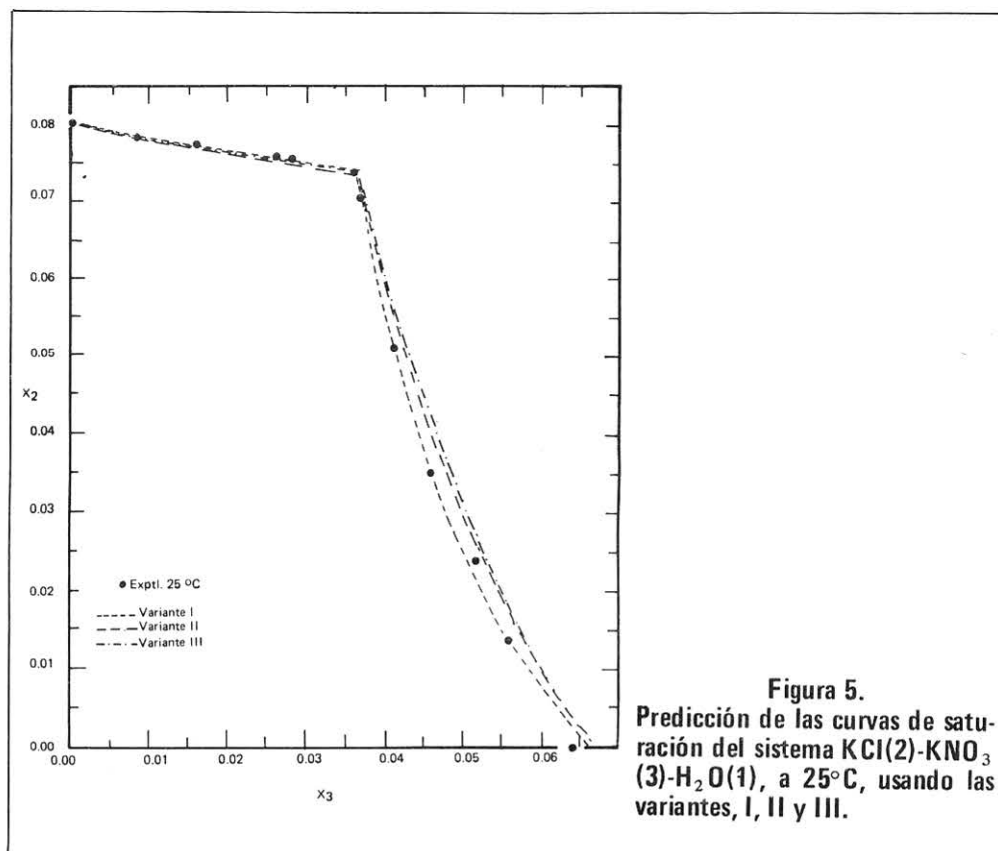


Figura 4.
Predicción de las curvas de saturación del sistema KCl(2)-KNO₃(3)-H₂O(1), a 25°C, usando parámetros dados por Pitzer.



BIBLIOGRAFIA

1. CORREA, H., VEGA, R. y FLORES, F., "Equilibrio sólido-líquido en soluciones acuosas de electrolitos fuertes. I. Uso de modelos de Reilly-Wood-Robinson y de Bromley", *Contribuciones*, 44, 5-13 (1980).
2. REILLY, P.J., WOOD, R.H. y ROBINSON, R.A., "Prediction of osmotic and activity coefficients in mixed-electrolyte solutions", *J. Phys. Chem.*, 76, 9, 1305-1314 (1971).
3. BROMLEY, L.A., "Thermodynamics properties of strong electrolytes in aqueous solutions", *AIChE J.*, 19, 2, 313-320 (1973).
4. CORREA, H., VEGA, R. y FLORES, F., "Métodos para predecir propiedades termodinámicas de soluciones de electrolitos fuertes", *Contribuciones*, 32, 5-16 (1978).
5. PITZER, K.S., "Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations", *J. Phys. Chem.*, 77, 2, 268-277 (1973).
6. PITZER, K.S. y MAYORGA, G., "Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for electrolytes with one or both ions univalent", *J. Phys. Chem.* 77, 19, 2300-2308 (1973).
7. SANGSTER, J., TENG, T.T. y LENZI, F., "A general method of calculating the water activity of super saturated aqueous solutions from ternary data", *Can. J. Chem.*, 51, 2, 2626-2631 (1973).
8. PITZER, K.S. y KIM, J.J., "Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes", *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 18, 5701-5707 (1974).
9. CORREA, H., y VERA, J.H., "Coeficientes de actividad de electrolitos fuertes en soluciones concentradas acuosas", *Contribuciones*, 19, 5-21 (1975).
10. CORREA, H., VERA, J.H. y VEGA, R., "Equilibrio sólido-líquido de soluciones acuosas de electrolitos fuertes". *Contribuciones* 25, 5-13 (1977).