

Modelo semiempírico para la velocidad de evaporación de soluciones electrolíticas de aplicación en la producción de litio

Aleman Sanchez, David^{ab}; Bertin, Diego^{ab}; Piña, Juliana^{ab}

a Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS). Bahía Blanca, Argentina.

b Planta Piloto de Ingeniería Química-PLAPIQUI (UNS-CONICET). Bahía Blanca, Argentina.

alemansanchez@plapiqui.edu.ar

Resumen

En el proceso convencional de producción de litio, la evaporación solar se destaca como un método relativamente simple y económico para concentrar salmueras, las cuales suelen tener cloruros, sulfatos y eventualmente carbonatos, que se asocian con iones como sodio, litio, magnesio y potasio. La velocidad de evaporación varía no solo con la temperatura, la humedad relativa del aire y la velocidad del viento, sino también con la salinidad de la solución. En este trabajo se estudia experimentalmente la evaporación de soluciones electrolíticas que contienen diferentes iones, en condiciones controladas de humedad relativa, temperatura y velocidad del aire. Se analizó el efecto de la concentración y la naturaleza de las sales disueltas sobre la evaporación. Se encontró que soluciones acuosas con diferentes concentraciones y sales disueltas pero con igual fuerza iónica presentan una velocidad de evaporación similar. En función de estos resultados, se propuso una correlación semiempírica para describir la cinética de evaporación. Por otro lado, se observó una correlación entre la fuerza iónica y la densidad de las soluciones. Por lo tanto, se concluye que la velocidad de evaporación de las salmueras se puede estimar con buena precisión monitoreando su densidad.

Palabras clave: Evaporación, salmueras, fuerza iónica.

INTRODUCCIÓN

El litio se utiliza principalmente en la fabricación de baterías para la industria de automóviles eléctricos. El proceso evaporítico es el convencional en esta industria, que implica la extracción de la salmuera de salares y su transferencia a grandes pozas de evaporación expuestas a las condiciones atmosféricas locales. Aquí, las sales distintas del litio precipitan conforme la salmuera se somete a evaporación solar y eólica. Posteriormente, la salmuera, enriquecida en litio y magnesio, es enviada a un proceso de separación del magnesio, obteniéndose carbonato de litio como producto final.

Las salmueras contienen principalmente iones de sodio (Na), potasio (K), magnesio (Mg), cloruros (Cl) y otros iones que pueden cristalizar como sales a medida que el agua se evapora, dependiendo de su producto de solubilidad (Valdez et al., 2023).

Es de importancia práctica conocer la cinética de evaporación de las salmueras para prever su evaporación en diversas condiciones climáticas y para diseñar de manera efectiva las pozas de evaporación.

La evaporación depende de variables ambientales, como la temperatura del aire, temperatura del líquido, velocidad del aire, humedad relativa y radiación solar.

Ocurre cuando las moléculas de agua en la superficie líquida adquieren suficiente energía para atravesar la capa límite que cubre la superficie y pasar a la fase gas. Este proceso continúa hasta que la fase gaseosa alcanza su saturación (Kim et al., 2023).

Existen modelos matemáticos para predecir la evaporación de agua o salmueras diluidas en estanques, basados en la diferencia de presión del vapor entre la superficie del agua y la atmósfera como fuerza impulsora. Estos modelos, pueden expresarse en función de variables como la temperatura, la humedad y la velocidad del aire. Sin embargo, aún se requieren modelos capaces de representar la evaporación de salmueras conteniendo diferentes iones en distintas concentraciones (no sólo en condiciones diluidas), y formulados en términos de variables de fácil medición.

OBJETIVOS

En este contexto, se busca desarrollar un modelo semiempírico que describa la cinética de evaporación de soluciones electrolíticas en función de variables medibles.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para estudiar la evaporación de soluciones electrolíticas, se construyó una cámara equipada con sensores para medir la temperatura del aire, la

temperatura del líquido y la humedad relativa. Además, se instaló un ventilador con velocidad de aire regulable y una lámpara de infrarrojo como simulador solar.

Se prepararon soluciones de NaCl, KCl y MgCl₂ con fuerzas iónicas de 1, 2.5 y 5 molal. Cada solución a evaporar consistió inicialmente en 100 ml, contenidos en un recipiente de vidrio de 1.5 cm de altura y base circular de 14 cm de diámetro.

La velocidad del aire se fijó en 2 m/s y la temperatura del aire se reguló ajustando la altura de la lámpara sobre el recipiente de la solución.

Se monitorearon la temperatura de la solución, la temperatura del aire justo por encima de la superficie de la solución y la humedad relativa del aire. Periódicamente, se registró la variación del peso de la solución para determinar la evaporación en el tiempo. Para cada tiempo de muestreo, se determinó la concentración de los diferentes cationes por absorción atómica y la del ion cloruro por el método de Mohr.

RESULTADOS

Se estudió la evaporación de soluciones electrolíticas en condiciones similares de temperatura y humedad del aire, con fuerzas iónicas, I , definidas según la Ecuación (1).

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

donde c_i es la molalidad (m) de los iones en la solución y z_i es la carga eléctrica de cada ion.

Se determinó el porcentaje de evaporación de la solución, $\%W_{ev}$, utilizando la Ecuación (2). Su comportamiento en el tiempo se muestra en la Figura 1 para las soluciones con fuerza iónica inicial de 5 m ,

$$\%W_{ev} = \frac{m_i - m_f}{m_i} 100 \quad (2)$$

donde m_i y m_f son las masas de solución inicial y final respectivamente.

En el caso de las soluciones con fuerzas iónica de 1 y 2.5 m , el comportamiento también es lineal, pero con pendientes diferentes. Considerando que a partir de la pendiente se puede determinar el caudal evaporado, los resultados muestran que soluciones de diferente naturaleza pero con la misma fuerza iónica tienen un caudal evaporado similar.

La Figura 2 muestra que, para el agua pura (fuerza iónica nula), el caudal evaporado es máximo y que el caudal evaporado disminuye conforme se incrementa la fuerza iónica inicial de la solución.

Para cada instante de tiempo, la fuerza iónica puede determinarse a partir de la concentración de los iones. Como se muestra en la Figura 3 para la salmuera conteniendo NaCl, se encontró que la fuerza iónica es proporcional a la densidad de la solución durante la evaporación. Este mismo comportamiento se observó para las otras sales estudiadas.

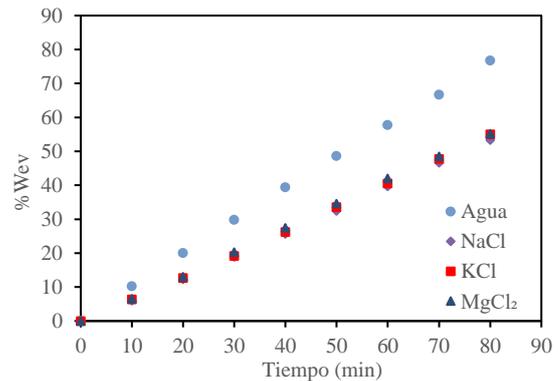


Figura 1. Evaporación de soluciones con fuerza iónica de 5 m .

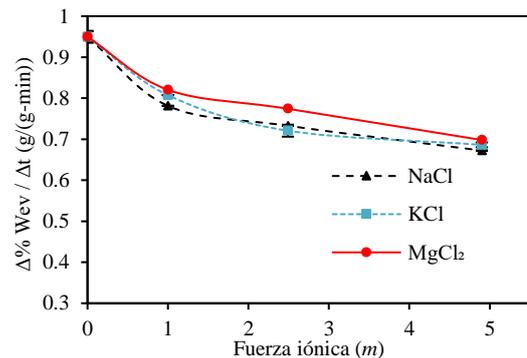


Figura 2. Relación entre la pendiente de evaporación y la fuerza iónica inicial de la solución.

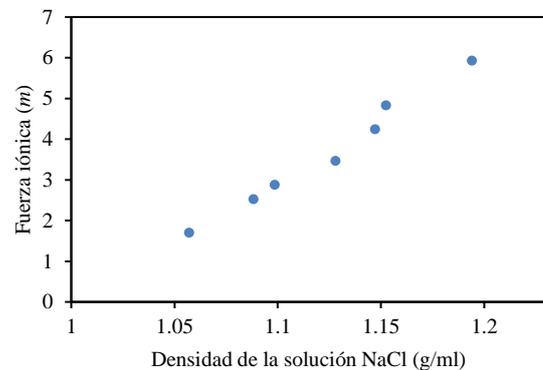


Figura 3. Relación entre la fuerza iónica y la densidad de la solución de NaCl.

En base a Carmona et al., (2019), se propuso el siguiente modelo para la evaporación de las soluciones electrolíticas:

$$\dot{m}_{ev} = K_s \dot{m}_{ev,agua} \quad (3)$$

donde \dot{m}_{ev} , el caudal evaporado de agua de la solución salina, se relaciona con el caudal evaporado del agua pura, $\dot{m}_{ev,agua}$, y el coeficiente K_s que depende de la salinidad de la solución. El caudal del agua pura puede calcularse a partir de la Ecuación (4).

$$\dot{m}_{ev,agua} = \rho_a K A \frac{M_w P_{s,w}}{M_a P} x (1 - HR) \quad (4)$$

donde ρ_a es la densidad del aire, K es el coeficiente de transferencia de masa, $P_{s,w}$ es la presión de vapor, x es la fracción molar de agua, HR es la humedad relativa del aire, y M_w y M_a son los pesos moleculares del agua y el aire, respectivamente.

En base al caudal evaporado de las soluciones medido experimentalmente y el caudal evaporado del agua pura calculado mediante la Ecuación (4), se obtuvo el coeficiente K_s que depende de la salinidad. Este coeficiente pudo correlacionarse satisfactoriamente con la densidad de la solución. En la Figura 4 se muestran los resultados para todas las sales estudiadas, junto con la ecuación ajustada que permite estimar K_s en función de la densidad de la solución ρ (Ecuación 5).

$$K_s = -1.252 \rho + 2.273 \quad (5)$$

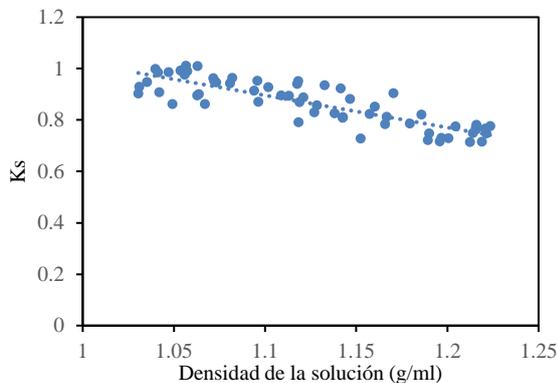


Figura 4. Relación entre el coeficiente de salinidad y la densidad de la solución.

Con el coeficiente de salinidad y variables climáticas, como la temperatura del aire y del líquido, la humedad relativa y velocidad del viento, es posible reproducir el caudal evaporado de soluciones simples con diferentes fuerzas iónicas, tal como se muestra en la Figura 5 para la solución de NaCl de 2.5 molal.

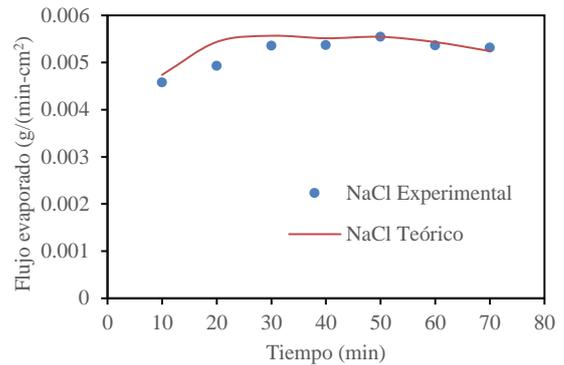


Figura 5. Flujo de agua evaporada en función del tiempo para la solución de 2.5 m de NaCl.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados indican que el caudal de evaporación es similar para distintas sales con la misma fuerza iónica. A medida que aumenta la salinidad, el caudal evaporado disminuye. Así, la evaporación, no sólo depende de la temperatura del aire y del líquido y de la velocidad del aire, sino también de la concentración de sal en solución.

Se encontró que la fuerza iónica es proporcional a la densidad de la solución a medida que ocurre la evaporación, lo cual permitió determinar una correlación para estimar el coeficiente de salinidad en función de la densidad de la solución, de fácil medición. Esto, a su vez, permitió establecer una correlación semi-empírica para estimar el caudal de agua evaporada en soluciones con sales que son mayoritarias en el proceso de evaporación de la industria del litio.

BIBLIOGRAFÍA

- Carmona, F., Rivas, R., Faramiñán, A. M. G., Mancino, C., Bayala, M., & Perez, W. (2019). Estudio del proceso de evaporación en el Salar Tres Quebradas por medio de medidas in situ y datos de satélite. *Revista de Teledetección*, 54, 1. <https://doi.org/10.4995/raet.2019.12264>
- Kim, M. S., Cha, D., Lee, S. M., Jeong, H., & Lee, C. (2023). Prediction of brine evaporation rate in a pond: Development of different models under controlled meteorological conditions and comparative evaluation. *Desalination*, 551. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116415>
- Valdez, S. K., Orce Schwarz, A. M., & Thames Cantolla, M. I. (2023). Empirical models to determine ions concentrations in lithium brines with high ionic strength. *Results in Engineering*, 18. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101145>