

Análisis comparativo del modelo eNRTL aplicado a agua de mar

Comparative analysis of the eNRTL model applied to seawater

Presentación: 8-9/10/2024

Doctorando:

Jesús BIAIN

Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería (CAIMI), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario (UTN, FRRo) - Argentina
jbain@frro.utn.edu.ar

Director:

Nicolás SCENNA

Codirector:

Juan Ignacio MANASSALDI

Resumen

El modelado de un proceso de desalación del tipo MSF con posterior captura de dióxido de carbono a partir de su mineralización mediante agua de mar concentrada (salmuera) requiere una adecuada representación fisicoquímica de las sustancias intervinientes. Como primer paso, en este trabajo se presenta un modelo matemático para la estimación del equilibrio líquido-vapor del agua de mar a diferentes salinidades y temperaturas. Para esto, se eligió el modelo de actividad electrolyte non-random two-liquid (eNRTL) para representar la fase líquida y una ecuación de estado para la fase vapor. Para una variedad de salinidades y temperaturas, se calculó su presión de equilibrio y se la comparó con datos experimentales reportados. En el rango evaluado se obtuvieron discrepancias menores al $\pm 5\%$ mejorando el rendimiento respecto al de correlaciones disponibles. Cabe destacar que este enfoque amplía el rango de aplicación y no presenta limitaciones respecto al rango de temperatura y salinidad de la solución. Su implementación en software de optimización permitirá en trabajos futuros un mejor análisis del proceso de desalación y tratamiento de efluentes.

Palabras clave: Modelo electrolítico-NRTL, Propiedades fisicoquímicas, Equilibrio líquido-vapor, Solución acuosa de salmuera.

Abstract

Modeling an MSF-type desalination process with subsequent capture of carbon dioxide from its mineralization using concentrated seawater (brine) requires an adequate physicochemical representation of the intervening substances. As a first step, this work presents a mathematical model for estimating the liquid-vapor equilibrium of seawater at different salinities and temperatures. For this, the electrolyte non-random two-liquid (eNRTL) activity model was chosen to represent the liquid phase and an equation of state for the vapor phase. For a variety of salinities and temperatures, its equilibrium pressure was calculated and compared with reported experimental data. In the evaluated range, discrepancies of less than $\pm 5\%$ were obtained, improving the performance of the available correlations. It should be noted that this approach widens the application range and does not have limitations with respect to the temperature and salinity range of the solution. Its implementation in optimization software will allow a better analysis of the desalination and effluent treatment process in future works.

Keywords: Electrolyte-NRTL model, Physicochemical properties, Vapor-liquid equilibrium, Aqueous Brine solution.

Introducción

En los procesos de obtención de agua potable a partir de la desalinización de agua de mar acoplado a sistemas de cogeneración de energía (plantas de doble propósito) se destacan dos principales efluentes: el desecho generado por la desalinización y la descarga de dióxido de carbono a la atmósfera por la combustión. El efluente producto de la generación de agua potable consiste en una solución de salmuera concentrada a temperatura relativamente elevada. Esta salmuera consta de componentes útiles que pueden convertirse mediante un proceso llamado mineralización en productos con diversas aplicaciones en el sector industrial. Por lo tanto, dados ambos efluentes (salmuera concentrada y dióxido de carbono) existe un gran potencial para tratarlos en conjunto, resolviendo ambas problemáticas simultáneamente.

Como parte del modelado matemático de estos sistemas se deben calcular las propiedades fisicoquímicas de las sustancias intervinientes, y como punto de partida, en este trabajo se presenta un modelo matemático para la estimación del equilibrio líquido-vapor del agua de mar en función de su salinidad y temperatura. El fenómeno bajo estudio involucra la interacción de dos fases en equilibrio (Fig. 1). En la fase líquida se encuentran el solvente (agua en este caso) y los compuestos iónicos (cationes y aniones) mientras que la fase vapor corresponde a agua pura.

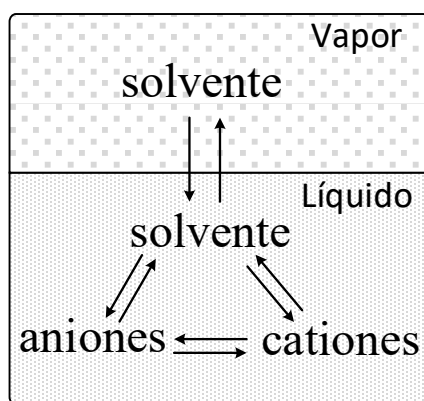


Figura 1: Equilibrio de fases.

Dada su naturaleza, para representar a la fase líquida se eligió el modelo basado en el coeficiente de actividad denominado electrolyte non-random two-liquid (eNRTL) (Chen y Evans, 1986) siguiendo la composición estándar del agua de mar (salmuera) descrita por Pawlowicz (2013). Por otro lado, al tratarse de agua pura, para representar a la fase vapor se seleccionó la ecuación de estado propuesta por Wagner y Pruß (2002).

Por último, para validar el modelo implementado se realizó una comparación de los resultados obtenidos con datos experimentales disponibles (Emerson y Jamieson, 1967; Elsayed et al., 2021). También, se comparó el rendimiento del modelo desarrollado respecto de ecuaciones empíricas (Nayar et al., 2016) ampliamente difundidos para este fenómeno.

Modelo eNRTL

Los componentes de ambas fases (Fig. 1) interactúan hasta alcanzar el equilibrio líquido-vapor. Sin embargo, dado que el único componente presente en ambas fases es el agua, las moléculas de este compuesto en la fase vapor se encuentran en equilibrio con las moléculas presentes en la fase líquida. Por su parte, los electrolitos presentes en la fase líquida alteran el comportamiento del solvente desviándolo de su estado puro. En el modelo desarrollado, el equilibrio se representa mediante la igualdad de fugacidades (Ec. 1).

$$fug_w^v = x_w \gamma_w fug_w^l \quad (1)$$

La fugacidad del agua pura en la fase vapor (fug_w^v) y la fugacidad del agua pura en estado líquido a la presión y temperatura de la mezcla (fug_w^l) se calculan a partir de la ecuación de estado planteada por Wagner y Prüss (2002).

Por otro lado, el coeficiente de actividad del agua en la fase líquida (γ_w) se obtiene de la suma de dos contribuciones (Ec. 2), una denominada de largo alcance (γ_w^{PDH}) y otra de corto alcance (γ_w^{lc}).

$$\ln \gamma_w = \ln \gamma_w^{PDH} + \ln \gamma_w^{lc} \quad (2)$$

En primer término, se utiliza el modelo de Pitzer-Debye-Hückel normalizado a fracción molar unitaria para representar la contribución de las interacciones de largo alcance (Ec. 3).

$$\ln \gamma_w^{PDH} = 2A_\varphi \frac{I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \quad (3)$$

Donde:

$$A_\varphi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A}{v_w} \right)^{1/2} \left(\frac{Q_e^2}{\epsilon_w kT} \right)^{3/2} \quad (4)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 \quad (5)$$

En segundo término, la contribución de corto alcance se representa mediante el modelo de eNRTL como se presenta en la ecuación 6.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_w^{lc} = & \frac{\sum_j X_j G_{jw} \tau_{jw}}{\sum_j X_j G_{jw}} + \frac{X_j}{\sum_j X_j G_{jw}} \left(- \frac{\sum_j X_j G_{jw} \tau_{jw}}{\sum_j X_j G_{jw}} \right) + \sum_c \sum_a \frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \frac{X_c G_{wc,ac}}{\sum_{j \in cation} X_j G_{jc,ac}} \left(\tau_{wc,ac} - \frac{\sum_{j \in cation} X_j G_{jc,ac} \tau_{jc,ac}}{\sum_{j \in cation} X_j G_{jc,ac}} \right) \\ & + \sum_a \sum_c \frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \frac{X_a G_{wa,ca}}{\sum_{j \in anion} X_j G_{ja,ca}} \left(\tau_{wa,ca} - \frac{\sum_{j \in anion} X_j G_{ja,ca} \tau_{ja,ca}}{\sum_{j \in anion} X_j G_{ja,ca}} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

Donde X_j se calcula de la siguiente manera:

$$X_j = x_j Z_j \quad \left(Z_j = |z_j| \text{ para los iones y } Z_w = 1 \text{ para agua} \right) \quad (7)$$

En la ecuación 6 se observa claramente la interacción entre los cationes (subíndice c), aniones (subíndice a) y el agua (subíndice w) para el cálculo del coeficiente de actividad. Además, el subíndice j corresponde a todos los compuestos sin distinción. En la nomenclatura (véase Tabla 1) se encuentra un listado de las variables intervinientes, para un mayor detalle se sugiere consultar el modelo original publicado por sus autores (Chen y Evans, 1986). Además, en esta ecuación, para cualquier conjunto de subíndices existe una relación entre la variable G , el factor de no aleatoriedad NRTL α y el parámetro de energía de interacción binaria τ según la ecuación (8).

$$G = \exp(-\alpha\tau) \quad (8)$$

Particularmente, en este caso el único compuesto molecular involucrado corresponde al agua por lo que el parámetro de energía de interacción binaria τ_{ww} es cero, lo que a su vez implica que G_{ww} sea 1. Por otro lado, los

restantes parámetros de energía (τ_{caw} , τ_{wca} , $\tau_{ca,c'a}$ y $\tau_{ca,ca'}$) son conocidos. Por último, los factores de no aleatoriedad restantes α_{caw} , $\alpha_{ca,c'a}$ y $\alpha_{ca,ca'}$ se fijaron en 0,2 según lo recomendado por Chen y Evans (1986).

Símbolo	Descripción	Símbolo	Descripción
A_ϕ	Parámetro Debye-Hückel	z_i	Carga iónica
fug_w^l	Fugacidad del agua en fase líquida	Z	Valor absoluto de la carga iónica
fug_w^v	Fugacidad del agua en fase vapor	α	Factor de no aleatoriedad NRTL
G	Sin significado físico	γ_i	Coefficiente de actividad
I_x	Fuerza iónica	γ_w^{lc}	Término de la composición local de la fugacidad
k	Constante de Boltzmann	γ_w^{PDH}	Término Pitzer-Debye-Hückel de la fugacidad
N_A	Número de Avogadro	ϵ_w	Constante dieléctrica
Q_e	Carga del electrón	v_w	Volumen específico del agua
T	Temperatura	ρ	Parámetro de aproximación más cercana de la ecuación de Pitzer-Debye-Hückel
X	Sin significado físico	τ	Parámetro de energía de interacción binaria NRTL
x_i	Fracción molar del componente i		

Tabla 1: Nomenclatura

Composición del agua de mar

El agua de mar está formada por una solución acuosa de varias sales disueltas, compuestos orgánicos y algunos gases. Para los fines de este trabajo, solo se consideran los principales electrolitos. Por lo tanto, de la composición de referencia (Pawlowicz, 2013), véase Tabla 2, solo se consideraron el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} . Dado que la eliminación de los otros componentes causaría un desequilibrio de carga, se aplicó el siguiente procedimiento: primero se calculó el promedio entre la suma de cargas positivas y negativas; a partir de este promedio, se calculó un factor de escala; y finalmente, el factor se multiplicó por las concentraciones originales. El equilibrio de carga es satisfecho al tiempo que se cumple las condiciones: $Sp = 35$ (salinidad práctica) y $Sr = 35,16504$ g/kg (salinidad de referencia).

Componente	Salinidad de referencia (g/kg)	Salinidad utilizada (g/kg)
Na^+	10,78145	10,81581
Mg^{2+}	1,28372	1,28781
Ca^{2+}	0,41208	0,41339
K^+	0,3991	0,40037
SO_4^{2-}	2,71235	2,734794
Cl^-	19,35271	19,51285
Sr^{2+}	0,00794	-
Br^-	0,06729	-
F^-	0,0013	-
HCO_3^-	0,10481	-
CO_3^{2-}	0,01434	-
$B(OH)_3$	0,01943	-
$B(OH)_4^-$	0,00794	-
CO_2	0,00043	-
OH^-	0,00014	-

Tabla 2: Composición del agua de mar

Resultados

El modelo se desarrolló e implementó en el software de optimización orientado a ecuaciones GAMS. A partir de los datos experimentales se calculó la presión de equilibrio para diferentes salinidades y temperaturas. Como se muestra en las Figs. 2, 3 y 4.

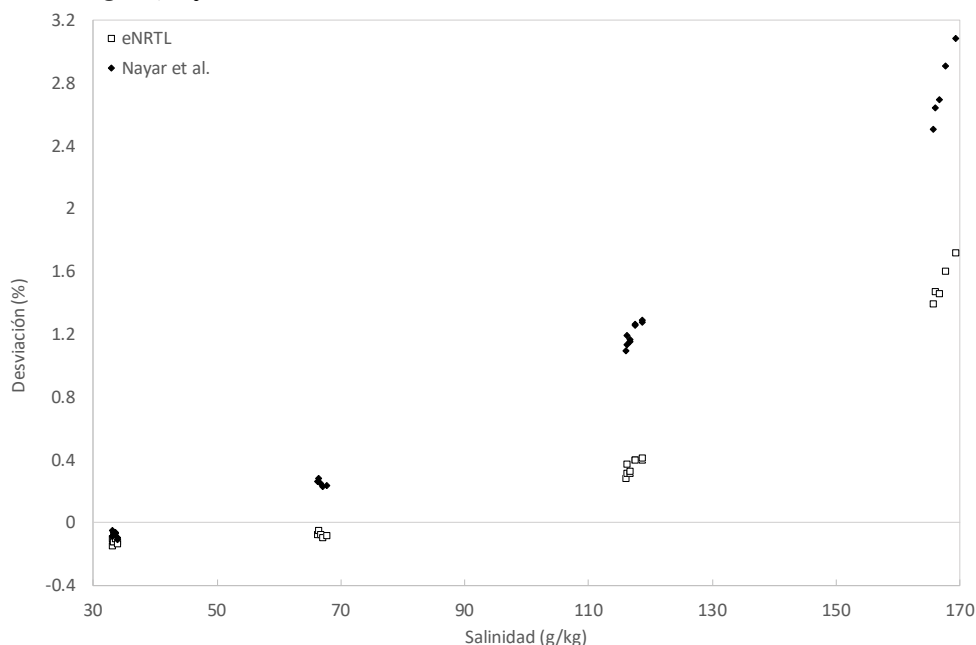


Figura 2: Desviación entre los datos experimentales de la literatura con respecto a los calculados por la expresión presentada por Nayar et al. (2016) y a los de nuestro modelo considerando diferentes salinidades.

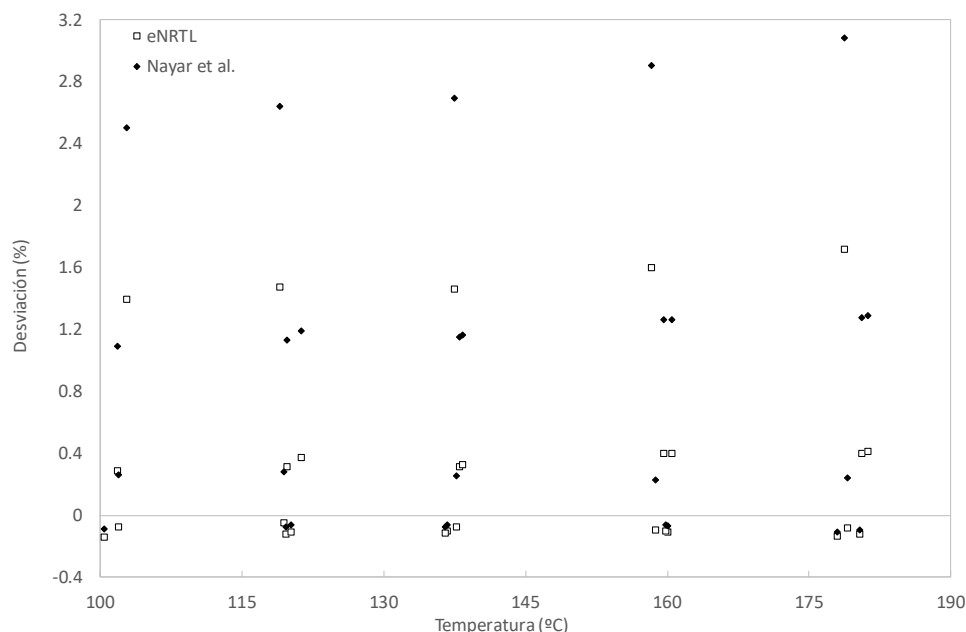


Figura 3: Desviación entre los datos experimentales de la literatura con respecto a los calculados por la expresión presentada por Nayar et al. (2016) y a los de nuestro modelo considerando diferentes temperaturas.

Es importante destacar que, para poder calcular los valores más extremos, las ecuaciones de Nayar et al. han sido extrapoladas fuera de su rango de aplicación, el cual es $0\text{ }^{\circ}\text{C} < \text{Temperatura} < 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $0 < \text{Salinidad} < 160\text{ g/kg}$, respectivamente. Esto se hizo así para poner en relevancia los desvíos menores obtenidos por el modelo aquí presentado frente a esta ecuación empírica.

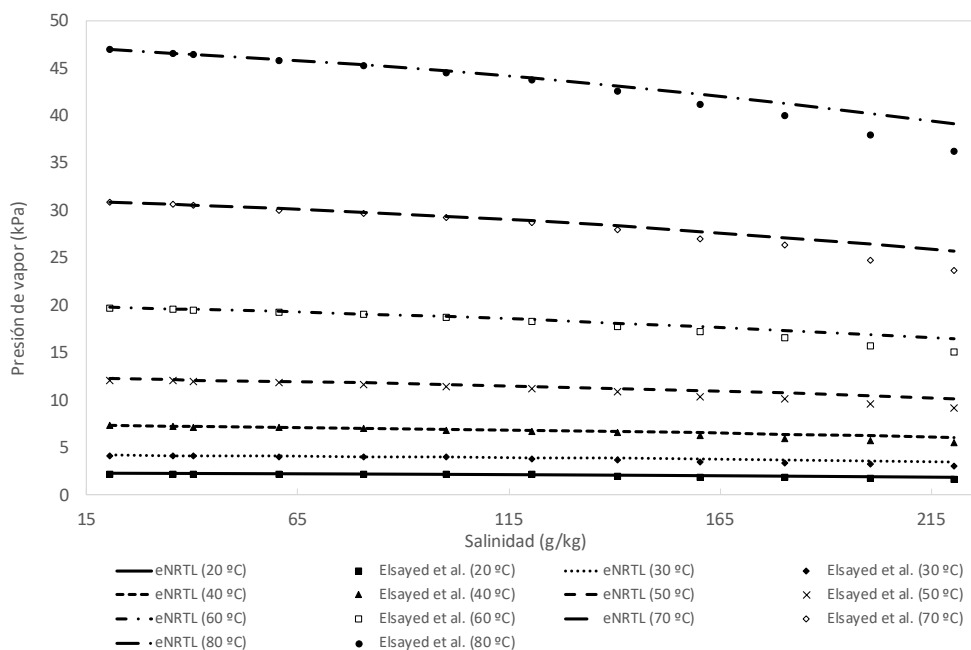


Figura 4: Comparación con los datos experimentales presentados por Elsayed et al. (2021).

En la Figura 4 se observa como las desviaciones crecen al crecer tanto la salinidad como la temperatura. Sin embargo, esto no deparará problemas a futuro ya que las mayores discrepancias se hayan en salinidades mayores que 140 g/kg, las cuales se encuentran muy por encima de las concentraciones vistas en un proceso de desalación del tipo MSF, las cuales no superan los 90 g/kg. Dentro de ese límite, las discrepancias observadas entre las presiones calculadas y las experimentales están por debajo del $\pm 5\%$.

Conclusiones

Como se ha visto en la sección anterior, los resultados obtenidos con el modelo implementado aquí muestran un mejor rendimiento que los obtenidos por otros autores. Además, el modelo eNRTL no tiene las limitaciones de temperatura, presión y composición que si tienen otros trabajos.

Otra de las ventajas del modelo eNRTL es su implementación con mayor facilidad en softwares de optimización. Esta será importante en trabajos futuros, cuando el modelo de un sistema que incluye generación de energía acoplada a una desalinizadora, y una planta de tratamiento de salmuera y captura de dióxido de carbono sea optimizado.

Referencias

- Chen, C.-C., y Evans, L. B. (1986). A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE journal*, 32 (3), 444–454.
- Elsayed, M. L., Wu, W., y Chow, L. C. (2021). High salinity seawater boiling point elevation: Experimental verification. *Desalination*, 504, 114955.
- Emerson, W., y Jamieson, D. (1967). Some physical properties of sea water in various concentrations. *Desalination*, 3 (2), 213–224.
- Nayar, K. G., Sharqawy, M. H., Banchik, L. D., y Lienhard V, J. H. (2016). Thermophysical properties of seawater: A review and new correlations that include pressure dependence. *Desalination*, 390, 1-24.
- Pawlowicz, R. (2013). Key physical variables in the ocean: temperature, salinity, and density. *Nature Education Knowledge*, 4 (4), 13.
- Wagner, W., y Pruß, A. (2002). The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31 (2), 387-535.