

MEDICION AUTOMATICA DE CONCENTRACIONES SALINAS EN POZAS SOLARES

Daniel Blasco, Graciela Lesino y Horacio N. Sólino

INENCO#, Universidad Nacional de Salta
Buenos Aires 177, 4400 Salta

RESUMEN

Se presenta un método continuo y automático para el dosaje de las concentraciones del sulfato y del cloruro de sodio presentes en la poza solar que la Universidad Nacional de Salta posee en su finca de Castañares-Salta, provenientes del mineral con que se construyó el gradiente. La señal eléctrica de un puente universal de impedancias en el que se mide la conductancia de las soluciones, y el potencial del electrodo ión específico de cloruro, son adquiridos por un sistema PDP 11/03. Se obtiene, mediante un modelo matemático, los valores de las mencionadas concentraciones, lográndose un acuerdo promedio del 0,86% entre los valores experimentales y los cálculos con el modelo propuesto.

1. INTRODUCCION

Entre los parámetros a controlar en una poza solar se encuentra la densidad y la concentración salina, por las siguientes razones:

- la eficiencia del sistema depende de los espesores de las capas convectivas, superficial y de fondo; así como del espesor del gradiente
- la estabilidad resulta de la relación entre gradiente salinos y térmicos
- uno de los accidentes que puede ocurrir es la perforación de las mantas impermeabilizantes; la forma de verificar que no se pierde solución es realizar un balance global de sal en forma esporádica.

Hasta el momento la densidad se ha medido con densímetros en muestras extraídas por una bomba. La concentración salina se obtiene de tablas de

densidad-temperatura. Este método tiene dos inconvenientes: a) es discontinuo, b) no es automático.

Como las medidas son de tipo rutinario, es deseable que puedan realizarse en forma automática; y por ello se ha diseñado un sistema de medición conectado a una PDP 11/03 (1).

La poza que la UNSa. ha construido contiene mineral de sulfato de sodio (del tipo de los extraídos de los salares Vega de Arizaro o Río Grande), que posee además porcentajes variables de cloruro de sodio. Por lo tanto el problema planteado es más complicado que el que se encuentra habitualmente en el que sólo hay una sal. La información a adquirir debe ser de tipo eléctrico, por lo que deben elegirse transductores adecuados.

En el presente trabajo se describe el método electroquímico desarrollado para controlar, en forma continua y automática, la densidad y concentraciones.

La concentración del cloruro de sodio se mide mediante un electrodo de iones específico de cloruro que de una tensión V_{Cl^-} dependiente también de la concentración del sulfato y de la temperatura:

$$V_{Cl^-} = f_1 (T, C_{Na^+}, C_{SO_4^{2-}}, C_{Cl^-}) \quad (1)$$

Mediante un puente de impedancia, se obtiene la conductividad de la solución que es función, como en el caso anterior, de las otras variables:

$$G = f_2 (T, C_{Na^+}, C_{SO_4^{2-}}, C_{Cl^-}) \quad (2)$$

La estequiometría del sistema exige que se satisfaga simultáneamente la relación siguiente:

$$C_{Na^+} = f_3 (C_{Cl^-}, C_{SO_4^{2-}}) \quad (3)$$

Instituto UNSa. - CONICET

Como se dispone de la medición de la temperatura, la cual permanece constante, el sistema a resolver consta de tres ecuaciones (1), (2) y (3) y tres incógnitas C_{Cl^-} , $C_{SO_4^{2-}}$ y C_{Na^+} .

Con estas concentraciones y la temperatura, se puede conocer la densidad a través de las tablas mencionadas o del ajuste numérico de las mismas.

Para ello se determinaron las conductancias de soluciones de sulfato de sodio entre 0 y 22% y entre 10 y 70°C; y luego se efectuaron mediciones ternarias en el mismo rango de concentraciones para el sulfato y entre el 0 y 4% para el cloruro de sodio. Al mismo tiempo, se midió el potencial del electrodo específico de iones cloruro a la temperatura de 40°C para los sistemas ternarios.

2. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

Conductividad eléctrica:

En virtud de la elevada concentración salina de la poza, fue necesario utilizar una celda de medición sin contacto entre la solución a medir y los electrodos para evitar la polarización de los mismos. Esto fue llevado a cabo mediante una celda Wayne Kerr, tipo C321, constituida por dos toroides moldeados en una resina poliéster inerte, bobinados en torno a un eje cilíndrico hueco, por donde pasa un tubo de vidrio que forma un anillo sellado, en el cual circula la solución salina impulsada por una bomba peristáltica con un caudal de 1 lt/min. La celda es conectada a una de las ramas de un puente autobalanceado Wayne Kerr model B-642, siendo el acoplamiento de los toroides, y de ahí el balance del puente, dependiente de la conductancia de la solución; permitiendo su determinación con una precisión de $\pm 0,1\%$. Todas las determinaciones fueron realizadas a temperatura constante, mediante el uso de un termostato marca Lauda modelo NBS/15, en el cual se sumergió un serpentín de cobre en serie con la celda y la bomba peristáltica, lográndose una constancia de $\pm 0,1^\circ C$.

La constante de la celda fue determinada por los métodos convencionales, utilizándose una solución de KCl 0,1000 N, obteniéndose el valor promedio de $14,576 \text{ cm}^{-1}$ en el intervalo de temperatura de 10 y 50°C.

Potenciometría de iones específicos:

Para la determinación continua de la concentración del ión cloruro presente en la poza, se recurrió a la técnica de potenciometría de iones específicos. Para todas las determinaciones se utilizó un medidor de iones específicos marca Orion modelo 701A de lectura digital, con un electrodo sensible de estado sólido Orion modelo 94-17A para el cual el ión sulfato no interfiere, y un electrodo de referencia de doble unión líquida Orion modelo 90-02, termostatazando la solución en una celda de flujo de $0,1^\circ C$.

Las concentraciones del cloruro y del sulfato obtenidas por el método propuesto, fueron controladas por las técnicas volumétricas convencionales. Así, para la determinación del ión cloruro se recurrió al método de Mohr, usándose como agente de titulación $AgNO_3$ 0,050N y cromato de potasio al 5% como indicador; mientras que el ión sulfato fue titulado con solución de $Pb(NO_3)_2$ 0,1M en medio de acetona, utilizándose ditizona al 0,05% (en acetona) como indicador del punto final. Los resultados obtenidos por ambos métodos fueron siempre coincidentes dentro de un 1% promedio.

Las soluciones fueron preparadas por pesada de los solutos, previamente purificados y desecados, y del solvente, estando todas las concentraciones expresadas en % peso en peso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la tabla 1 se encuentran registrados los valores experimentales de la conductancia del sistema ternario $SO_4Na_2-ClNa-H_2O$ en el rango de temperatura entre 10 y 70°C y entre 0 y 22% para el sulfato de sodio y 0 a 4% para el cloruro de sodio, cuyos valores corresponden a las concentraciones y temperaturas de funcionamiento de la poza solar.

Los valores de conductancia se pueden expresar en unidades de conductividad a través de la constante de celda determinada, $K = 14,576 \text{ cm}^{-1}$.

Tabla 1

La fuerza iónica aumenta a medida que la profundidad de la toma de la muestra en la poza también aumenta ya que la concentración salina es mayor en el fondo, afectando al potencial del electrodo de iones específico. Por ello, se realizaron curvas de calibración para diferentes concentraciones de sulfato de sodio, correspondientes

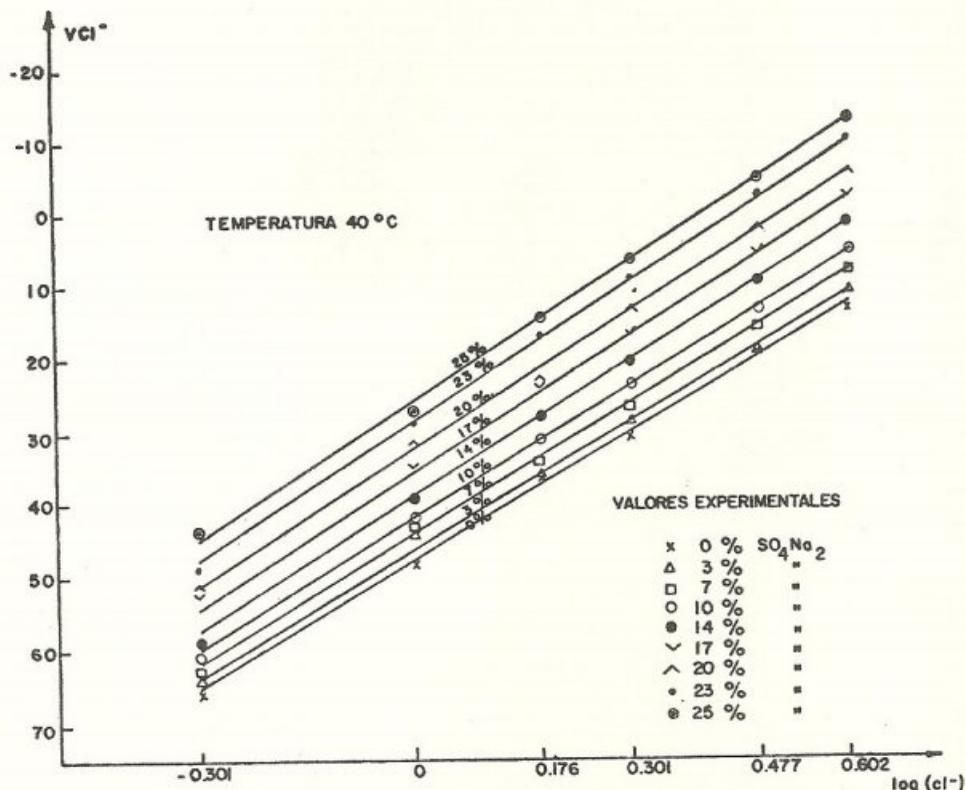


Fig. N° 1.- Curvas de calibración del potencial del electrodo de ión específico como función del log. de la concentración del ión cloruro, expresado en %.

a otras tantas profundidades de la poza, cuyos valores experimentales pueden observarse en la Fig. 1, donde las curvas continuas corresponden a valores calculados con la correlación (4).

Cada conjunto de resultados fue analizado con la intención de obtener un modelo matemático empírico que represente las curvas experimentales y que facilite la interpolación de los datos, mediante una serie de potencias.

Así para el potencial del electrodo de iones específico se obtuvo la siguiente ecuación:

$$V_{Cl} = -47,83 - 0,33207x_1 - 2,172 \cdot 10^{-2} x_1^2 - 58,18175 \cdot \log x_2 - 0,2373x_1 \cdot \log x_2 \quad (4)$$

a la temperatura de 40°C, con $\sqrt{r} = 0,7$. Para la conductancia se obtuvo una ecuación de la siguiente forma a temperatura constante:

$$G = C_1 + C_2x_1 + C_3x_1^2 + C_4x_1^3 + C_5x_1^4 + C_6x_2 + C_7x_1x_2 + C_8x_1^2x_2 \quad (5)$$

El ajuste de los coeficientes de las ecuaciones (4) y (5) se realizó por el método de los cuadrados mínimos mediante una computadora Digital PDP 11/23, estando resumidos en la Tabla 2 los coeficientes de la conductancia de las soluciones en todo el rango de temperaturas trabajado.

Tabla 2

La representación gráfica de los puntos experimentales en un diagrama de tres variables independientes proporcional superficies como la mostrada en la Fig. 2 para la temperatura de 40°C, seleccionada como temperatura de trabajo para evitar problemas de cristalización, y por ser un valor intermedio de temperatura en la poza. Las curvas continuas en la Fig. 2 fueron obtenidas por el uso de la ecuación (5) utilizando los coeficientes repor

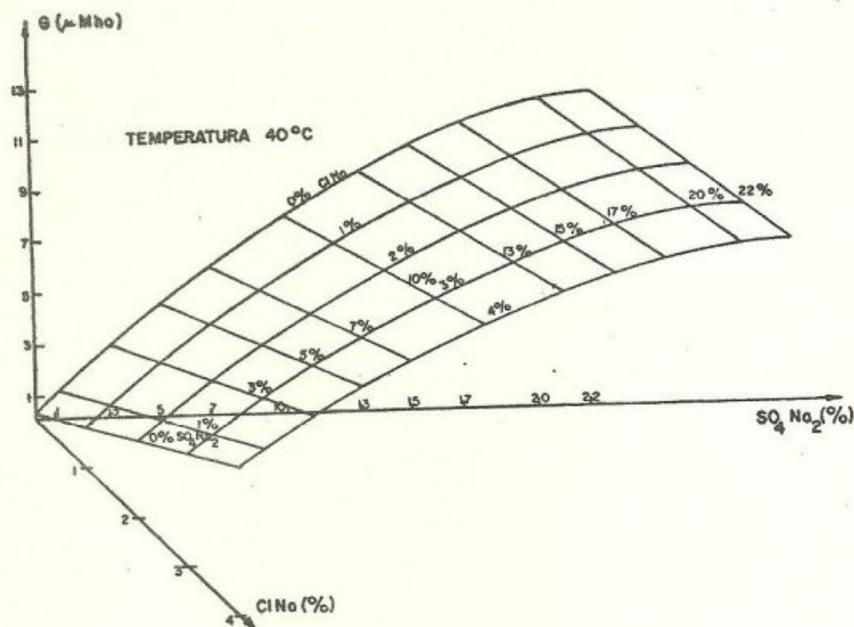


Fig. N° 2.- Representación gráfica de la conductancia vs. concentración de SO_4Na_2 y ClNa

tados en la Tabla 2 a la temperatura de 40°C .

Es posible obtener una única ecuación resolviendo la (5) en x_2 (concentración de cloruro de sodio) y sustituyendo dicho valor en (4), siendo el resultado una nueva ecuación cuya única incógnita será x_1 (concentración del sulfato de sodio). El método de Newton-Raphson (2) es utilizado para resolver la ecuación final mediante el uso de un computador digital, obteniéndose de esta manera las concentraciones del sulfato y cloruro de sodio simultáneamente, las cuales deben verificar la relación estequiométrica (3), en forma continua y automática tomando como únicos datos los resultados experimentales de la conductancia de la solución (G) y el potencial del electrodo de iones específico (V) a las temperaturas de 40°C . El error promedio fijado para la resolución de la ecuación fue de $\xi = 0,005$, el cual se estimó como conveniente.

Debe notarse, que el modelo propuesto es válido exclusivamente dentro del rango de concentraciones y temperaturas estudiadas, obteniéndose desviaciones grandes cuando se apli-

ca para valores fuera del rango trabajado. Dentro de este rango, la concordancia entre los valores calculados con el modelo y los valores experimentales es de 0,86% en promedio.

4. BIBLIOGRAFIA

1. L. Saravia y C. Cadena. "Adaptación de microcomputadoras para la captación masiva de datos en ensayos de sistemas solares". 8a. Reunión de Trabajo de ASADES, Junio de 1983. Santa Rosa - La Pampa - Argentina.
2. B. Carnahan, H.A. Luther y J.O. Wilkes. "Cálculo numérico-métodos, aplicaciones". Editorial Rueda, Madrid - España, pág. 338, 1979.

5. NOMENCLATURA

- x_1 = %, peso en peso, de SO_4Na_2
 x_2 = %, peso en peso, de ClNa
 G = Conductancia de la solución en μMho
 V = Potencial del electrodo de iones específico en mV
 C_1, C_2, \dots, C_n = Coeficientes de la ecuación (5)
 σ = Desviación estandar

ϵ = Error absoluto

T = Temperatura en °C

C_{Cl^-} , $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Na^+} = Concentraciones

del ión cloruro, sulfato y sodio, respectivamente.

TABLA N° 1

Valores experimentales de conductancia para el sistema ternario
(Sulfato de sodio - cloruro de sodio - agua)

Concent. (%)		Temperaturas (°C)						
SO ₄ Na ₂	ClNa	10	15	20	25	30	35	40
0	0,99	0,841	0,885	1,042	1,229	1,242		1,634
0	1,97	1,592	1,731	1,984	2,308	2,450		3,029
0	2,93	2,339	2,561	2,899	3,365	3,598		4,395
0	3,89	3,078	3,390	3,873	4,462	4,828		5,741
0,99	0	0,492	0,608	0,731	0,875	0,905	1,032	1,187
0,98	0,98	1,253	1,454	1,664	1,894	2,038		2,508
0,98	1,95	2,017	2,234	2,570	2,943	3,156		3,826
0,97	2,91	2,789	3,069	3,477	3,862	4,291		5,110
0,96	3,86	3,460	3,857	4,299	4,902	5,320		6,366
2,93	0	1,316	1,681	1,920	2,164	2,423	2,694	2,928
2,91	0,97	2,026	2,418	2,767	3,047	3,369		4,012
2,89	1,93	2,690	3,231	3,648	3,912	4,398		5,153
2,87	2,87	3,337	3,966	4,416	4,934	5,457		6,484
2,85	3,80	4,087	4,772	5,241	5,727	6,349		7,522
6,63	0	2,802	3,231	3,752	4,287	4,759	5,179	5,656
6,59	0,94	3,278	3,780	4,389	4,951	5,503		6,587
6,55	1,87	3,754	4,329	5,065	5,658	6,303		7,530
6,51	2,79	4,259	4,911	5,703	6,344	7,090		8,455
6,47	3,69	4,735	5,460	6,341	7,073	7,899		9,388
9,26	0		4,286	4,909	5,483	6,167	6,727	7,419
9,21	0,92		4,693	5,382	6,101	6,722	7,389	8,087
9,16	1,83		5,109	5,855	6,623	7,382	8,053	8,806
9,11	2,73		5,528	6,332	7,220	7,955	8,745	9,669
9,05	3,62		5,914	6,873	7,724	8,725	9,350	10,44
12,58	0				6,842	7,586	8,339	9,129
12,52	0,89				7,355	8,154	8,931	9,813
12,44	1,78				7,799	8,732	9,553	10,54
12,38	2,65				8,335	9,278	10,17	11,24
12,31	3,52				8,867	9,705	10,76	11,81
14,94	0				7,642	8,473	9,286	10,25
14,86	0,87				7,995	8,976	9,806	10,89
14,79	1,74				8,482	9,444	10,35	11,49
14,70	2,59				8,964	9,964	11,01	12,03
14,63	3,44				9,399	10,44	11,47	12,63
17,19	0				8,299	9,275	10,24	11,36
17,11	0,85				8,736	9,781	10,75	11,93
17,02	1,70				9,056	10,16	11,16	12,45
16,93	2,54				9,543	10,49	11,77	12,96
16,85	3,37				9,858	11,03	12,19	13,43
19,33	0				8,822	9,817	10,91	12,03
19,24	0,84				9,046	10,15	11,22	12,40
19,15	1,66				9,351	10,49	11,61	12,82
19,05	2,84				9,616	10,79	12,09	13,29
18,97	3,30				9,880	11,09	12,49	13,59
22,02	0					10,18	11,33	12,49
21,93	0,81					10,44	11,66	12,86
21,83	1,61					10,70	12,00	13,25
21,74	2,41					10,95	12,33	13,61
21,63	3,20					11,21	12,67	13,99

TABLA N° 1 (Continuación)

Valores experimentales de conductancia para el sistema ternario
(Sulfato de sodio - cloruro de sodio - agua)

Concent. (%)		Temperaturas (°C)					
SO ₄ Na ₂	ClNa	45	50	55	60	65	70
0	0,99		1,910		2,244		
0	1,97		3,527		4,062		
0	2,93		5,144		5,843		
0	3,89		6,706		7,641		
0,99	0		1,383		1,671		
0,98	0,98		2,917		3,388		
0,98	1,95		4,446		5,164		
0,97	2,91		5,966		6,850		
0,96	3,86		7,344		8,349		
2,93	0		3,342		3,917		
2,91	0,97		4,689		5,446		
2,89	1,93		6,026		6,985		
2,87	2,87		7,539		8,566		
2,85	3,80		8,711		9,969		
6,63	0		6,645		7,600		
6,59	0,94		7,653		8,836		
6,55	1,87		8,755		9,973		
6,51	2,79		9,901		11,12		
6,47	3,69		10,96		12,30		
9,26	0		8,537		9,901		
9,21	0,92	8,819	9,416	10,19	10,95	11,86	12,60
9,16	1,83	9,562	10,29	11,02	11,89	12,95	13,75
9,11	2,73	10,33	11,18	12,09	12,96	14,04	14,91
9,05	3,62	11,14	12,08	12,95	13,96	14,92	15,95
12,58	0	9,976	10,79	11,57	12,41	13,27	14,32
12,52	0,89	10,67	11,59	12,32	13,34	14,15	15,27
12,44	1,78	11,44	12,34	13,25	14,21	15,18	16,36
12,38	2,65	12,10	13,17	14,09	15,03	16,05	17,33
12,31	3,52	12,77	13,87	14,93	15,86	16,85	18,20
14,94	0	11,38	12,23	13,21	14,01	15,03	16,31
14,86	0,87	11,95	12,80	13,88	14,92	15,76	17,17
14,79	1,74	12,63	13,50	14,66	15,59	16,68	18,12
14,70	2,59	13,14	14,21	15,39	16,47	17,59	18,93
14,63	3,44	13,70	14,84	16,08	17,17	18,20	19,69
17,19	0	12,47	13,39	14,46	15,54	16,52	17,69
17,11	0,85	13,15	14,07	15,18	16,29	17,43	18,57
17,02	1,70	13,65	14,76	15,83	17,02	18,17	19,31
16,93	2,54	14,16	15,32	16,48	17,71	18,83	20,16
16,85	3,37	14,83	15,74	17,20	18,18	19,55	20,82
19,33	0	13,29	14,26	15,49	16,55	17,79	18,82
19,24	0,84	13,68	14,67	15,95	17,04	18,32	19,38
19,15	1,66	14,15	15,26	16,52	17,61	18,86	20,13
19,05	2,48	14,69	15,68	17,17	18,20	19,56	21,03
18,97	3,30	15,22	16,11	17,66	18,99	20,11	21,66
22,02	0	13,64	14,87	16,04	17,26	18,55	19,81
21,93	0,81	14,08	15,34	16,60	17,82	19,13	20,45
21,83	1,61	14,56	15,82	17,18	18,39	19,71	21,09
21,74	2,41	15,01	16,30	17,72	18,94	20,30	21,74
21,63	3,20	15,47	16,77	18,28	19,50	20,88	22,38

TABLA N° 2

Coeficientes de ajuste de ecuación N°5, a las correspondientes temperaturas

Temp. (°C)	Rango de concentración (%)		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	
	SO ₄ Na ₂	ClNa					
10	0-7	0-4	7,527x10 ⁻²	0,683966	-0,381721	0,138130	
15	0-10	0-4	1,301x10 ⁻²	0,583129	2,189x10 ⁻²	-1,056x10 ⁻²	
20	0-10	0-4	9,387x10 ⁻²	0,640815	1,115x10 ⁻²	-6,477x10 ⁻³	
25	0-20	0-4	0,152605	0,773945	-3,483x10 ⁻²	1,853x10 ⁻³	
30	0-22	0-4	7,529x10 ⁻²	0,895144	-4,099x10 ⁻²	1,955x10 ⁻³	
35	9-22	0-4	5,238x10 ⁻²	1,035349	-5,221x10 ⁻²	2,377x10 ⁻³	
40	0-22	0-4	0,257077	0,994201	-3,827x10 ⁻²	1,799x10 ⁻³	
45	9-22	0-4	7,324929	-0,789722	0,136591	-5,236x10 ⁻³	
50	0-22	0-4	0,295413	1,147302	-4,161x10 ⁻²	1,943x10 ⁻³	
55	9-22	0-4	8,381657	-1,071891	0,191085	-8,227x10 ⁻³	
60	0-22	0-4	0,459034	1,302768	-4,806x10 ⁻²	2,378x10 ⁻³	
65	9-22	0-4	16,757612	-2,815079	0,349489	-1,42x10 ⁻²	
70	9-22	0-4	0,484564	1,357638	-1,891x10 ⁻¹	4,817x10 ⁻⁶	
			C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	σ
10	0-7	0-4	-1,309x10 ⁻²	0,771865	1,385x10 ⁻²	-9,335x10 ⁻³	0,02
15	0-10	0-4	7,347x10 ⁻⁴	0,869923	-1,491x10 ⁻²	-3,153x10 ⁻³	0,02
20	0-10	0-4	4,152x10 ⁻⁴	0,963405	-2,156x10 ⁻²	-2,451x10 ⁻³	0,02
25	0-20	0-4	-4,842x10 ⁻⁵	1,094882	-5,137x10 ⁻²	7,696x10 ⁻⁴	0,05
30	0-22	0-4	-4,528x10 ⁻⁵	1,206622	-5,345x10 ⁻²	6,421x10 ⁻⁴	0,05
35	9-22	0-4	-4,925x10 ⁻⁵	0,742965	1,641x10 ⁻²	-1,439x10 ⁻³	0,04
40	0-22	04	-4,396x10 ⁻⁵	1,405401	-6,023x10 ⁻²	8,119x10 ⁻⁴	0,06
45	9-22	0-4	5,692x10 ⁻⁵	1,132471	-2,478x10 ⁻²	-5,308x10 ⁻⁵	0,05
50	0-22	0-4	-4,791x10 ⁻⁵	1,643786	-7,553x10 ⁻²	1,252x10 ⁻³	0,08
55	9-22	0-4	1,127x10 ⁻⁴	1,482843	-4,502x10 ⁻²	3,971x10 ⁻⁴	0,05
60	0-22	0-4	-5,967x10 ⁻⁵	1,837934	-8,617x10 ⁻²	1,621x10 ⁻³	0,07
65	9-22	0-4	1,957x10 ⁻⁴	1,44382	-2,434x10 ⁻²	-4,019x10 ⁻⁴	0,07
70	9-22	0-4	-6,323x10 ⁻⁶	1,865702	-6,903x10 ⁻²	1,015x10 ⁻³	0,06