

Identificación del modelo y paso controlante del proceso de neutralización de licores ácidos de la industria del níquel

Idelsa García-Ulacia
María Antonia Fernández-Labrada

Resumen

El propósito fue estimar en sistemas fluido-sólido no catalíticos los parámetros del modelo matemático que permita describir el comportamiento de una secuencia de reactores continuos, con agitación y conectados en serie, y con las peculiaridades del sistema existente en la Planta de Neutralización de la Empresa "Comandante Pedro Soto Alba" de Moa. Se determinaron los tiempos de reacción completa de las partículas, con tamaño fijo y decreciente, considerando el modelo centro sin reaccionar, y como posibles pasos controlantes: difusión externa en la película líquida, difusión a través de la capa de productos formados (costra), la reacción química en partículas de tamaño fijo y difusión externa en la película líquida en partículas de tamaño decreciente. El análisis de los resultados permitió descartar como pasos controlantes la reacción química y la difusión en la costra. Se concluye que la difusión externa es el paso que con mayor probabilidad controla el proceso de neutralización.

Palabras clave: modelación; sistemas fluido-sólido no catalíticos; neutralización; paso controlante.

Identification of the model and controlling step in acid liquor neutralization process at the nickel processing industry

Abstract

The objective of the investigation was to estimate the mathematical model parameters for fluid-solid non-catalytic systems in order to describe the behavior of a sequence of continual reactors with agitation and installation in series based on the peculiarities of the existing system in the Neutralization Plant at the nickel plant site "Comandante Pedro Soto Alba" of Moa. The work included the calculation of complete reaction times for particles having invariable and decreasing sizes considering the model of center without reaction. The potential controlling steps were: external diffusion in liquid films, diffusion through product build up layers, chemical reaction in particles with invariable sizes and external diffusion in liquid films of particles with decreasing sizes. When analyzing the results, it was possible to rule out chemical reaction and diffusion in the scab as controlling steps. It was concluded that the step with higher probability of controlling the neutralization process is external diffusion.

Keywords: modeling; fluid solid non-catalytic systems; neutralization; controlling step.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de neutralización de licores ácidos en una de las empresas productoras de níquel de Moa consiste en hacer reaccionar estos licores con partículas sólidas que contienen alrededor de un 90 % de carbonato de calcio (CaCO_3) (coral) para, en un proceso posterior, precipitar el Ni y Co en forma de sulfuros. El proceso de neutralización se realiza en una batería de reactores conectados en serie y con agitación (Laffita 1996). La reacción de neutralización comienza en el primer reactor de ese sistema, completándose en el resto de ellos.

La planta de neutralización trabaja a un nivel de producción por encima de su capacidad de diseño, y esto se logra incrementando el consumo de coral por metro cúbico de licor que llega a la planta, lo cual provoca notables desviaciones en el comportamiento de sus principales parámetros de calidad. Entre ellas se señalan las siguientes:

- elevado consumo de coral y, en consecuencia, aumento del costo de producción,
- reacción de neutralización que continúa en los sedimentadores, como consecuencia del exceso de coral en el alimentado,
- baja eficiencia en la planta de precipitación de sulfuros, como consecuencia de valores de pH fuera de norma,
- pérdidas elevadas provocadas por la necesidad de trabajos de mantenimiento en los sedimentadores, debido a las incrustaciones.

El objetivo de este trabajo fue estimar en sistemas fluido-sólido no catalíticos los parámetros para el desarrollo posterior de un modelo matemático que permita describir el mecanismo controlante de un proceso de neutralización en sistemas reaccionantes de este tipo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para obtener los parámetros de los modelos matemáticos elementales se realizó en la planta un muestreo de la siguiente forma: se tomó una muestra en la canal de salida del primer reactor cada dos días, durante un mes aproximadamente, en el horario de las 9:00 a.m. Se le determinó el pH con un pHmetro, que también reportaba el valor de la temperatura. Posteriormente se seleccionaron datos de 13 corridas de días específicos.

Luego se siguió este procedimiento (Viera 1991):

- Considerar modelo centro sin reaccionar, y como posibles etapas controlantes: difusión externa en la película líquida, difusión a

través de la capa de productos formados y la reacción química en partículas de tamaño fijo y difusión externa en la película líquida en partículas de tamaño decreciente.

- Identificar los valores de los tiempos de reacción completa que corresponden a los diferentes tamaños de partículas y su dependencia con las variables de operación.
- Identificar el mecanismo controlante del proceso de neutralización de licores residuales de ácido sulfúrico mediante la reacción con partículas de coral.

2.1. Metodología

El proceso de neutralización es un sistema líquido-sólido, en el cual el ácido sulfúrico (H_2SO_4) se pone en contacto con el carbonato de calcio ($CaCO_3$) como se muestra en la reacción estequiométrica siguiente (Laffita 1996):



Para los sistemas reaccionante líquido-sólidos no catalíticos se consideran dos modelos idealizados que se aproximan, en mayor o menor grado, al comportamiento real de la mayoría de estos sistemas. Ellos son el modelo de reacción continua y el modelo de centro sin reaccionar (Viera 1991); el segundo fue el utilizado para esta investigación. Según este modelo, el desarrollo de una reacción irreversible en que los reactantes se encuentran en dos fases y en el que la reacción transcurre sin cambio significativo en el tamaño inicial de las partículas supone para el proceso de reacción global sobre cada partícula los mecanismos siguientes (Del Toro 2006):

Partículas de tamaño fijo

- Difusión del reactivo líquido a través de la película líquida que rodea a la partícula.
- Difusión del reactivo líquido a través de la capa de sólidos productos formados durante la reacción.
- Reacción entre el reactivo líquido y el reactivo sólido, sobre la superficie del núcleo sin reaccionar.

Partículas de tamaño decreciente

Cuando la partícula cambia de tamaño durante el proceso reaccionante no existe la formación de costra y, en consecuencia, esta no ofrece

resistencia a la reacción; por tanto se considerarán los mecanismos siguientes.

- Difusión del reactivo líquido a través de la película líquida que rodea a la partícula.
- Reacción entre el reactivo líquido y el reactivo sólido, sobre la superficie del núcleo sin reaccionar.

En el segundo caso en que la partícula es de tamaño variable no existe la difusión del reactivo a través de la capa (coraza) de sólidos productos formados durante la reacción, ya que estos se desprenden de la partícula en cuanto se forman (Del Toro 2006).

2.2. Expresiones del tiempo de reacción completa de las partículas

El tiempo de reacción de la partícula depende, en gran medida, del mecanismo controlante de la reacción. Una vez que la partícula se ha convertido completamente ese tiempo se denomina tiempo de reacción completa. En la Tabla 1 se recogen las expresiones del tiempo de reacción completa de las partículas (τ_i) correspondiente a cada mecanismo de control, considerando partículas de tamaño fijo y partículas de tamaño decreciente (Del Toro 2008).

Tabla 1. Expresiones del tiempo de reacción completa para partículas de tamaño fijo y partículas de tamaño decreciente

| Mecanismo controlante | Partículas de tamaño fijo | Partículas de tamaño decreciente |
|---|--|--|
| | Tiempo de reacción completa | Tiempo de reacción completa |
| Difusión externa de la película líquida | $\tau_i = \frac{Ri * \rho}{3 * Z * Kl * CAS} \dots\dots(2)$ | $\tau_i = \frac{Ri^2 * \rho * y}{2 * Z * CAS * D} \dots\dots(5)$ |
| Difusión a través costra producto | $\tau_i = \frac{Ri^2 * \rho}{6 * Z * CAS * D} \dots\dots(3)$ | No procede |
| Reacción química | $\tau_i = \frac{Ri * \rho}{Z * CAS * Ks} \dots\dots(4)$ | $\tau_i = \frac{Ri * \rho}{Z * CAS * Ks} \dots\dots(6)$ |

Donde:

τ_i : Tiempo de reacción completa de un determinado tamaño de partícula;

i : Distintos tamaños de partículas ($i=1,2,\dots, NT$);

R_i : Radio exterior de la partícula sólida de tamaño i ;

ρ : Densidad del sólido;

Z : Coeficiente estequiométrico del sólido;

D : Coeficiente de difusión molecular;

CAS: Concentración del reactivo líquido;

y : Fracción mol;

K_s : Constante de velocidad de reacción sobre la superficie del centro sin reaccionar;

K_l : Coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida;

NT : Número de tamaños diferentes de partículas en el alimentado.

Si se tiene un sistema formado por un determinado número de partículas donde se conoce el tamaño de cada una de ellas y además se conoce, al menos, el tiempo de reacción completa de una de esas partículas, es posible determinar el valor del tiempo de reacción completa de las restantes partículas según la relación siguiente:

$$\frac{\tau_i}{\tau_{bn}} = \left(\frac{R_i}{R_b} \right)^{K_0} \quad (7)$$

Donde:

τ_i : Tiempo de reacción completa de un determinado tamaño de partícula;

τ_{bn} : Tiempo de reacción completa del tamaño de partícula considerado como tamaño base;

R_i y R_b : Radio exterior de un determinado tamaño de partícula y radio exterior de la partícula considerada como tamaño base, respectivamente;

K_0 : Factor que depende del mecanismo controlante de la reacción.

Tabla 2. Valores del factor K_0 en dependencia del mecanismo controlante, para partículas de tamaño fijo y partículas de tamaño variable

| Mecanismo controlante | Partículas de tamaño fijo | Partículas de tamaño decreciente |
|---|-----------------------------|----------------------------------|
| | Tiempo de reacción completa | Tiempo de reacción completa |
| Difusión externa de la película líquida | $K_0=1$ | $K_0=2$ |
| Difusión a través costra producto | $K_0=2$ | No procede |
| Reacción química | $K_0=1$ | $K_0=1$ |

De manera general existe una relación funcional entre la fracción no convertida de la partícula sólida (1-x) y la relación tiempo de reacción y tiempo de reacción completa (t/τ_i) (Viera 2010a, 2010b).

En la Tabla 3 se presentan las expresiones que relacionan la fracción no convertida (I) con el término adimensional (t/τ_i) para el modelo centro sin reaccionar y los mecanismos considerados.

Tabla 3. Relación entre la fracción no convertida (I_i) y la relación (t/τ_i)

| Etapa controlante | Relación entre I y t/τ | |
|---|---|--|
| | Partículas de tamaño fijo | Partículas de tamaño decreciente |
| Difusión externa de la película líquida | $I_i = \left(1 - \frac{t}{\tau_i}\right) \dots\dots\dots(8)$ | $I_i = \left(1 - \frac{t}{\tau_i}\right)^{\frac{3}{2}} \dots\dots(11)$ |
| Difusión a través costra producto | $\left(\frac{t}{\tau_i}\right) = 1 - 3(I_i)^{\frac{2}{3}} + 2(I_i) \dots(9.)$ | No procede |
| Reacción química | $I_i = \left(1 - \frac{t}{\tau_i}\right)^3 \dots\dots\dots(10)$ | $I_i = \left(1 - \frac{t}{\tau_i}\right)^3 \dots\dots(12)$ |

Donde:

t: Tiempo de reacción;

x: conversión de la partícula sólida;

$I_i = (1-x)$: Fracción no convertida de la partícula de tamaño i .

2.3. Expresiones para el comportamiento de una masa de partículas, considerando un reactor continuo con mezclado perfecto

Para un solo reactor y partículas de tamaño fijo

En un reactor con mezclado perfecto las partículas tienen diferentes tiempos de residencia, aunque el tamaño de estas sea único, las partículas en la corriente de salida presentarán grados de conversión diferentes, por lo que la eficiencia del funcionamiento del reactor se debe expresar en términos de valores medios como se muestra a continuación

$$\bar{I}_i = \int_0^{\tau_i} I_i \left(\frac{t}{\tau_i} \right) \cdot E(t) \cdot dt \quad (13)$$

Donde:

\bar{I}_i : Fracción no convertida promedio para partículas de tamaño i ;

I_i : Fracción no convertida de la partícula de tamaño i ,

$E(t)$: Distribución de tiempos de residencia;

dt : Diferencial de tiempo.

La distribución de tiempos de residencia correspondiente al mezclado perfecto, cuando se trabaja con una sola etapa o un solo reactor, viene dada por:

$$E(t) = 1/t_p * e^{\left(-t/t_p\right)} \quad (14)$$

Donde:

$$t_p = VR / q \quad (15)$$

t_p : Tiempo de residencia promedio en el reactor;

VR: Volumen del reactor;

q : Flujo volumétrico que atraviesa el reactor.

Para un solo reactor y partículas de tamaño variable

Si las partículas incorporadas al reactor son de diferentes tamaños, entonces la conversión final será un promedio que estará en función de la

suma de las contribuciones que hagan todas las partículas de diferentes tamaños, obteniéndose de esta manera una conversión promedio de promedios; es decir:

$$\bar{I} = \sum_{i=1}^{NT} (\bar{I}_i) * F_i \quad (16)$$

Donde:

\bar{I} : Fracción no convertida promedio total;

F_i : Fracción de partículas de tamaño i en el alimentado.

En esta expresión se observa que la conversión promedio total se obtiene por la suma de las contribuciones de todas las partículas.

Con el propósito de facilitar el trabajo con las ecuaciones se procede a realizar un cambio de variables, obteniendo los modelos en términos de:

$$k=t/\tau \quad y=\tau/t_p \quad k*y=t/t_p$$

$$I=1-X ; \quad IM=\bar{I} ;$$

Para los casos de difusión en la película externa (líquido) y reacción química como pasos controlantes, tamaño fijo, las expresiones se obtienen mediante la integración de la expresión 14.

Para los casos de difusión en la capa de productos formados en partículas de tamaño fijo y difusión en la película externa (líquido) tamaño decreciente como pasos controlantes, se debe obtener una expresión más factible, utilizando el análisis de regresión mediante el programa de computación ESTADÍSTICA, de los cuales se obtuvieron dos expresiones en forma de polinomio como se muestra en la Tabla 4 (Viera 2010a, 2010b).

Tabla 4. Expresiones de la fracción no convertida, en dependencia del mecanismo controlante y la configuración de las partículas

| Partículas esféricas de tamaño fijo | Ec |
|---|------|
| Difusión a través de la película externa $IM := \frac{e^{(-y)} + y - 1}{y}$ | (17) |
| Difusión a través costra de productos formados $IM := \left(-\frac{.8e^{-5}}{y^4 (10000.y + 901517.)} \right) (e^{(-y)} (.8128060145e13 + .3245179472e13y + .6675461880e12y^2 + .4702852901e11y^3 + 877459677.y^4 + 4810000.y^5) - .8128060145e13 + .3526046134e12y^3 - .1486396788e13y^2 + .4882880671e13y - 1210388750.y^5 - .8542795195e11 y^4)$ | (18) |
| Reacción química $IM := \frac{6 e^{(-y)} + y^3 - 6 - 3 y^2 + 6 y}{y^3}$ | (19) |
| Partículas esféricas de tamaño decreciente | |
| Difusión a través de la película externa PARA $0,00001 \leq y < 7$ $IM := .399978 y - .114160 y^2 + .02515361 y^3 - .004392687 y^4 + .0005933421 y^5 - .00005739663 y^6 + .3453846 10^{-5} y^7 - .9513121 10^{-7} y^8$ | (20) |
| PARA $7 \leq y < 30850$ $IM := 1.107945 e^{\left(-1.16231 \frac{1}{y}\right)} + .20256 e^{\left(4.432236 \frac{1}{y}\right)} - .310505 e^{\left(3.575026 \frac{1}{y}\right)}$ | (21) |

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados corresponden a la primera etapa (reactor 1) de la batería de reactores de la planta de neutralización. La Tabla 5 muestra el resultado de las 13 corridas. El ajuste de los parámetros se realizó tomando como tamaño base en los cálculos el tamaño #3 de partícula de 0,217 mm, correspondiente a la partícula de 100 mesh. Como herramientas de trabajo se utilizaron el programa de cálculo TAU RCCA,

elaborado en Visual Basic, y la hoja de cálculo en Excel, TAU, a través de las cuales se obtuvieron iguales resultados para todos los mecanismos (García 2006).

Tabla 5. Datos correspondientes a las trece corridas realizadas en la planta

| Corridas | QY (m ³ /min) | QC (m ³ /min) | FVAN (m ³ /min) | CaO (mol/m ³) | PCSC (%) | pH1 | pH4 | T (K) |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------|------|------|--------|
| 1 | 4,9677 | 0,9340 | 16,1971 | 151,0192 | 86,98 | 3,15 | 2,36 | 322,15 |
| 2 | 4,4432 | 0,9127 | 17,1362 | 152,34572 | 87,23 | 3,36 | 2,37 | 323,15 |
| 3 | 4,8591 | 1,0524 | 20,9620 | 128,16224 | 86,73 | 3,3 | 2,84 | 323,65 |
| 4 | 1,9734 | 0,8468 | 18,2177 | 125,81532 | 86,98 | 3,13 | 2,6 | 326,95 |
| 5 | 6,8795 | 0,9438 | 15,9327 | 158,97832 | 86,48 | 3,21 | 2,73 | 322,35 |
| 6 | 6,5842 | 0,8365 | 14,5960 | 143,46824 | 86,23 | 3,26 | 2,68 | 329,65 |
| 7 | 5,8058 | 0,8749 | 20,2681 | 137,03972 | 86,48 | 3,27 | 2,49 | 324,95 |
| 8 | 6,6259 | 0,8079 | 16,3502 | 142,44784 | 86,62 | 3,38 | 2,18 | 325,05 |
| 9 | 7,5781 | 1,1126 | 18,3538 | 138,36624 | 86,87 | 3,48 | 2,44 | 324,15 |
| 10 | 6,0622 | 0,8330 | 17,9640 | 151,22328 | 87,37 | 3,53 | 2,68 | 325,25 |
| 11 | 6,8985 | 0,7477 | 14,8552 | 148,77432 | 87,37 | 3,14 | 2,43 | 324,15 |
| 12 | 5,6608 | 1,0237 | 17,5543 | 148,77432 | 86,7 | 3,18 | 2,38 | 323,45 |
| 13 | 6,3545 | 0,8944 | 15,7910 | 157,54976 | 87,37 | 3,25 | 2,45 | 324,85 |

QY: Flujo volumétrico total de pulpa de yeso alimentado al primer reactor (m³/min);

QC: Flujo volumétrico total de pulpa de coral alimentado a la planta (m³/min);

QA: Flujo volumétrico total de licor ácido alimentado a la planta en (m³/min);

CaO: Concentración de ácido en el licor alimentado (mol/m³);

PCSC: Porcentaje másico de CaCO₃ en los sólidos de la pulpa de coral (%);

pH1: pH de la corriente de salida del reactor #1;

pH4: pH de la corriente de salida del reactor #4;

T. Temperatura de cada corrida (K).

En la Tabla 6 se muestran los resultados de la estimación del tiempo de reacción completa del tamaño de partícula considerada base, en el reactor 1 (TR1), en minutos y la concentración molar (CAS) en mol/m³ a la salida del reactor 1. Estos resultados corresponden a las 13 corridas mostradas en la Tabla 5.

Tabla 6. Tiempos de reacción completa considerando difusión en la película líquida, reacción química tamaño fijo y decreciente, difusión en la película líquida, tamaño decreciente y difusión a través de la capa de productos formados, tamaño fijo

| Corridas | CAS (mol/m ³) | T (K) | TDF (min) | TRQ (min) | TDDEC (min) | TCOSTRA (min) |
|----------|------------------------------|----------|--------------|--------------|----------------|------------------|
| 1 | 0,324 | 321,55 | 8,10 | 17,46 | 30,29 | 23,22 |
| 2 | 0,221 | 327,45 | 14,49 | 29,93 | 61,43 | 15,12 |
| 3 | 0,245 | 325,75 | 12,05 | 26,08 | 51,24 | 11,73 |
| 4 | 0,345 | 324,25 | 7,77 | 16,65 | 30,17 | 29,80 |
| 5 | 0,321 | 323,85 | 7,96 | 17,15 | 30,92 | 16,58 |
| 6 | 0,260 | 328,35 | 11,13 | 24,10 | 45,86 | 15,01 |
| 7 | 0,270 | 325,65 | 10,30 | 22,34 | 43,17 | 11,85 |
| 8 | 0,220 | 328,75 | 14,42 | 29,90 | 60,37 | 11,70 |
| 9 | 0,172 | 329,35 | 18,18 | 34,09 | 81,34 | 8,03 |
| 10 | 0,156 | 322,65 | 20,90 | 39,12 | 93,74 | 9,77 |
| 11 | 0,383 | 326,95 | 6,36 | 13,59 | 30,03 | 28,52 |
| 12 | 0,301 | 322,95 | 8,84 | 18,95 | 35,00 | 16,23 |
| 13 | 0,296 | 326,35 | 8,84 | 18,95 | 35,03 | 15,77 |

Donde:

CAS: Concentración de ácido a la salida del reactor # 1 (mol/m³);

T: Temperatura de cada corrida en Kelvin (K);

TDF: Tiempo de reacción completa de la partícula #3, para el paso controlante difusión externa tamaño fijo (min);

TRQ: Tiempo de reacción completa de la partícula #3, para el paso controlante reacción química tamaño fijo y decreciente (min);

TDDEC: Tiempo de reacción completa de la partícula #3, para el paso controlante difusión externa tamaño decreciente (min);

TCOSTRA: Tiempo de reacción completa de la partícula #3, para el paso controlante difusión en la costra tamaño fijo (min).

De la Tabla 6 se escogen los valores de la CAS, T y los tiempos de reacción completa (TRQ TDF, TDDEC y TCOSTRA), se ajustan a través del programa de ESTADÍSTICA y se obtienen los modelos para cada paso controlante estudiado.

3.1. Para reacción química como paso controlante

La Figura 1 muestra los contornos de tiempo de reacción completa constante, en el plano (CAS vs T), para el caso de que la reacción química fuera el paso controlante (TRQ). Como se observa, el efecto de los cambios de concentración sobre los valores de TRQ es notable. Sin embargo, los tiempos de reacción completa no muestran una

dependencia racional respecto a los cambios de temperatura, más bien se percibe un efecto contrario a toda valoración teórica.

Como se observa, en la Figura 1 para T igual a 320 K y CAS igual a 0,24 gmol/m³ corresponde un contorno de TRQ=24,263 min; sin embargo, si se mantiene constante el valor de la concentración y se aumenta la temperatura hasta 330 °K, nos desplazamos a un contorno de TRQ = 25,803.

Este hecho indica definitivamente que la reacción química no constituye una etapa que deba tomarse en consideración.

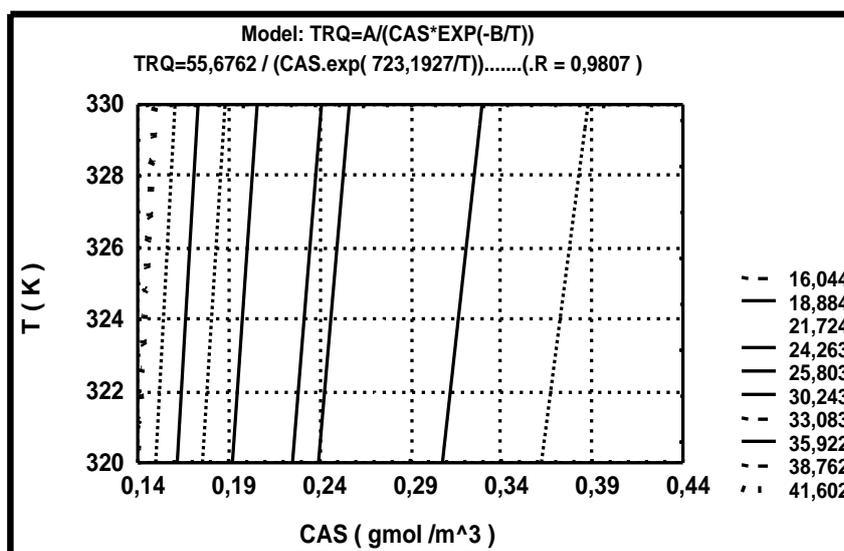


Figura 1. Modelo que relaciona el tiempo de reacción completa, la concentración de ácido y la temperatura, cuando controla la reacción química, en partículas de tamaño fijo y decreciente.

3.2. Para difusión a través de la costra como paso controlante

El comportamiento es totalmente anormal, como se observa en la Figura 2. Ningún mecanismo ofrece la posibilidad de que el tiempo de reacción completa aumente al incrementar la concentración del reactante de la fase fluida. Luego se descarta la difusión a través de la costra como posible paso controlante.

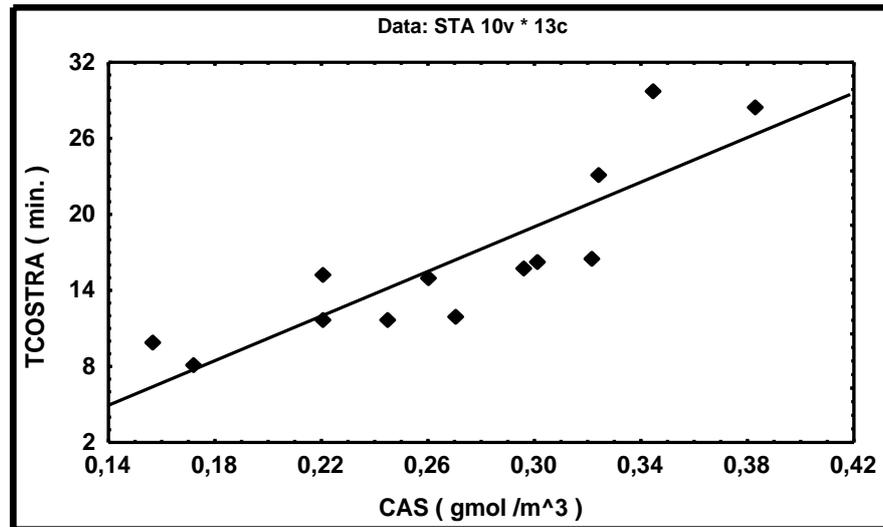


Figura 2. Modelo que relaciona el tiempo de reacción completa con la concentración de ácido, cuando controla la difusión en la costra, en partículas de tamaño fijo.

3.3. Para difusión a través de la película externa como paso controlante

Partículas de tamaño fijo

Para un mejor ajuste a los datos se procedió a explorar con tres modelos propuestos y se llegó a los siguientes resultados:

En el caso 1 el coeficiente de regresión fue de $R=0,9606$, pero el efecto de la temperatura, al igual que en el caso de la reacción química, resultó teóricamente inconsistente. Por esta causa se eliminó la temperatura como factor a considerar.

En el caso 2 el coeficiente de regresión fue de $R= 0,9674$, hecho que fortalece la eliminación de la temperatura como factor a considerar.

En el caso 3 el coeficiente de regresión correspondiente fue de $R=0,994457$. Al margen de que el mejor ajuste puede deberse a características particulares de los datos, resulta evidente que este mecanismo se ajusta en mayor medida al comportamiento observado que los mecanismos anteriores.

El modelo obtenido es:

$$TDF= A /CAS^N$$

Donde:

$$A=1,939717 \quad N=1,28641$$

$$TDF=1,939717/CAS^{(1.28641)}$$

Con un coeficiente de regresión $R=0,994457$.

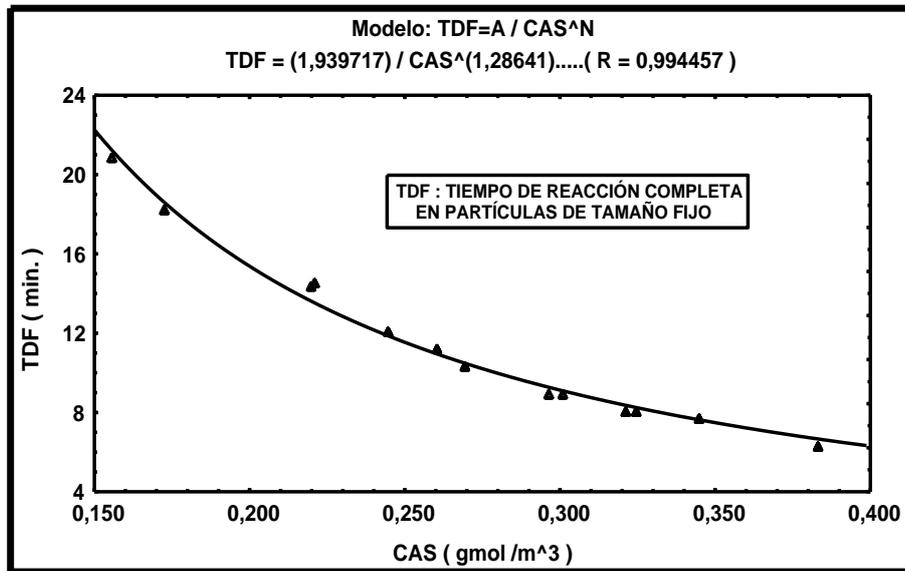


Figura 3. Modelo que relaciona el tiempo de reacción completa con la concentración de ácido, cuando controla la difusión externa, en partículas de tamaño fijo.

Partículas de tamaño decreciente

Para un mejor ajuste a los datos se procedió a explorar con tres modelos propuestos y se llegó a los siguientes resultados:

En el caso 1, el coeficiente de regresión fue de $R=0,9548$, pero el efecto de la temperatura, al igual que en el caso de partículas de tamaño fijo, resultó teóricamente inconsistente. Por esta causa se eliminó la temperatura como factor a considerar.

En el caso 2, el coeficiente de regresión fue de $R=0,9567$ y al igual que antes la eliminación de la temperatura como factor a considerar viene a ser una conclusión obvia.

Finalmente, en el caso 3, el coeficiente de regresión correspondiente fue de $R=0,9836649$ y se percibe un comportamiento muy similar al observado al considerar a las partículas con tamaño fijo.

El modelo obtenido es:

$$TDDEC = A / CAS^N$$

Donde: $A=1,289755$ $N=1,287545$

$$TDDEC = 7.289755 / CAS^{(1,287545)}$$

Con un coeficiente de regresión $R=0,98366$.

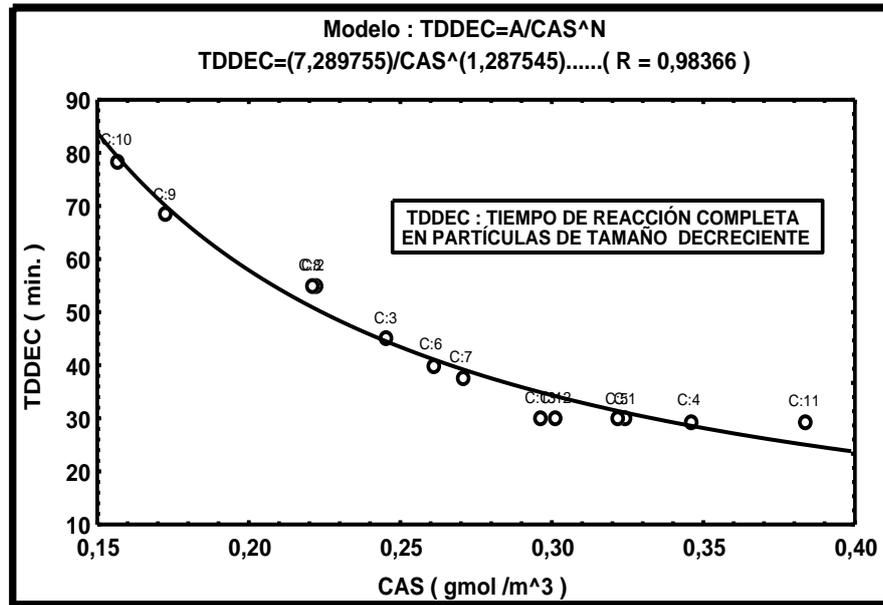


Figura 4. Modelo que relaciona el tiempo de reacción completa con la concentración de ácido, cuando controla la difusión externa, en partículas de tamaño decreciente.

En los casos que se consideran el control difusión del reactivo líquido a través de la película líquida en partículas de tamaño fijo y difusión del reactivo líquido a través de la película líquida tamaño decreciente se obtienen dos modelo aceptables tanto por los altos coeficientes de regresión (99,45 % y 98,37 %, respectivamente), como por la correspondencia del comportamiento que reflejan estas figuras, con lo que, atendiendo a los fenómenos actuantes, cabe esperar (el tiempo de reacción completa disminuye al aumentar la concentración).

Por otra parte, en la Figura 5 se muestra un estudio de la fracción no convertida del sólido en función del término adimensional τ/t_p en un RCCA, en sistemas controlados por la difusión externa, graficada para los dos pasos controlantes, en la cual se observa la semejanza de ambas curvas demostrando, una vez más, los resultados obtenidos anteriormente.

Ambos modelos se ajustan al comportamiento esperado, sin embargo, por los resultados obtenidos, en cuanto al coeficiente de regresión, no es posible definir cuál de ellos controla el proceso de neutralización.

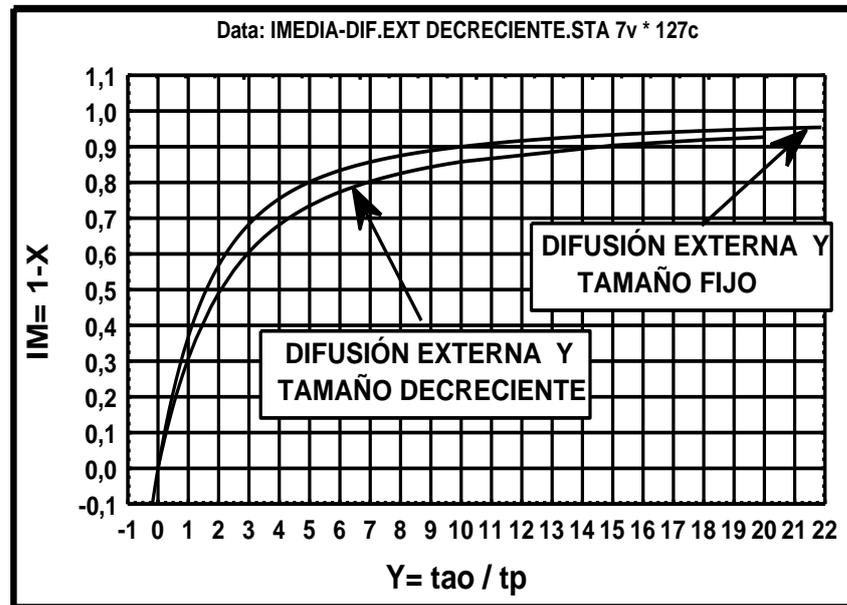


Figura 5. Relación entre la fracción no convertida del sólido (IM) en función del término adimensional τ/tp en un RCCA, en sistemas controlados por la difusión externa.

Las relaciones adimensionales permiten generalizar algunas observaciones en cuanto a las similitudes y diferencias entre estos mecanismos y cómo se reflejan en el comportamiento de un reactor continuo con agitación (RCCA).

- Primera observación: para iguales valores en el tiempo de residencia medio (tp), y en la conversión, las partículas de tamaño fijo necesitan tiempos de reacción completa más pequeños que las de tamaño decreciente.
- Segunda observación: en un pequeño intervalo de conversiones fraccionales, las diferencias en los resultados a que conducen estos mecanismos permanece aproximadamente constante; es decir, el tiempo de reacción completa que corresponde a uno de estos mecanismos es, aproximadamente, igual al del otro multiplicado por una constante. En el caso que nos ocupa, diez de las trece pruebas corresponden a conversiones fraccionales entre 0,7 % y 0,85 % y doce de los trece tiempos de reacción completa corresponden a valores tales que se encuentran en una relación $3,4 \leq TDDEC / TDF \leq 4,8$

Esto explica la similitud en los coeficientes de regresión de estos dos mecanismos, y el hecho de que los resultados se encuentran en una zona en que ambos mecanismos producen respuestas muy similares (tal y como se observa en la Figura 5) indica que no resulta confiable afirmar el

predominio de uno de ellos sobre el otro sin disponer de resultados que complementen a los procesados en este trabajo

4. CONCLUSIONES

1. Se han identificado los valores de los tiempos de reacción completa que corresponden a los diferentes tamaños de partículas y su dependencia con las variables de operación.
2. La difusión externa es, con probabilidades muy altas, el mecanismo controlante del proceso de neutralización, y se observa una mejor precisión en el modelo si se considera que las partículas no cambian de tamaño.
3. El posible modelo identificado es:

$$TDF=1,939717/CAS^{(1.28641)}$$

5. REFERENCIAS

- DEL TORO, A. D. 2006: Modelo matemático simplificado de una secuencia de reactores de neutralización. *Tecnología Química* XXVI(3).
- DEL TORO, A. D. 2008: Distribución de tamaños de los núcleos sin reaccionar a la salida de un reactor en un proceso fluido-sólido no catalítico. *Tecnología Química* XXVIII(2).
- GARCÍA, I. 2006: *Velocidad de reacción global en un sistema reaccionante líquido-sólido no catalítico*. René Viera (Tutor). Tesis de maestría. Universidad de Oriente. 80 p.
- LAFFITA, M. A. 1996: Manual de Operaciones. Planta de Neutralización. Moa. Cuba.
- VIERA, B. R. 1991: *Diseño y análisis de reactores químicos*. T. III. Ediciones Enpes, La Habana.
- VIERA, B. R. 2010a: Expresión en sistemas fluido-sólido no catalíticos, controlados por la difusión interna en partículas de tamaño fijo. Primera parte. *Tecnología Química* XXX(2).
- VIERA, B. R. 2010b: Expresión en sistemas fluido-sólido no catalíticos, controlados por la difusión interna en partículas de tamaño fijo. Segunda parte. *Tecnología Química* XXX(3).

Idelsa García-Ulacia, idelsa@fig.uo.edu.cu,
Máster en Ciencias. Profesor Asistente. Universidad de Oriente, Cuba.

María Antonia Fernández-Labrada, maria@fig.uo.edu.cu,
Máster en Ciencias. Profesor Asistente. Universidad de Oriente, Cuba.