

Estudio de sensibilidad paramétrica en reactores continuos con agitación

Parametric Sensitivity Study on Continuous Reactors with Stirring

Dr. Carlos Hernández-Pedraza^I, pedraza@fiq.uo.edu.cu, Dra. Margarita Rivera-Soto^I,
Dr. Rafael Matos-Durán^I, Ing. Yanetsis Piñó-Cuenca^{II}

^IFacultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, ^{II}Empresa Pedro Sotto Alba, Moa, Holguín, Cuba

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en un estudio de sensibilidad, utilizando un modelo matemático desarrollado para la simulación del comportamiento de un reactor continuo con agitación, utilizando como fuente de información datos de operación procedentes de la planta industrial. El estudio permite valorar el efecto que los cambios en las variables de operación pueden ocasionar en los resultados del proceso y la posibilidad de que existan o no interacciones entre las variables analizadas.

Palabras clave: reactores continuos, sensibilidad paramétrica, modelo estadístico, simulación.

In this work present the results obtained in a study of sensibility, by using a mathematical model developed for the simulation of the conduct of an endless reactor with agitation, by using as data source of information of reasonable operation of the industrial plant. The study permits value the effect that the changes in the variables of operation can occasion in the results of the process and the possibility that exists or not interactions between the variables analyzed.

Key words: continuous reactors, parametric sensibility, simulation, statistical model.

Introducción

El presente trabajo tiene como bases los aspectos teóricos relacionados con el desarrollo de un modelo matemático tipo caja negra, desarrollado con la finalidad de describir la operación de los reactores utilizados en el proceso de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto, a partir de datos procedentes de la industria. En el desarrollo de modelos matemáticos puede ser aplicado el análisis de sensibilidad paramétrica con diferentes propósitos, entre los que se pueden citar: la estimación de parámetros, discriminación de modelos, optimización y/o control, entre otros /3/.

La aplicación de métodos estadísticos como el análisis de regresión para identificar el modelo matemático tipo caja negra que mejor reproduzca el comportamiento de los reactores (autoclaves) de precipitación de sulfuros de Ni y Co, resulta de gran utilidad para realizar el estudio de la sensibilidad del sistema, que permita determinar la influencia de las variables de operación que tienen un mayor efecto sobre la calidad del proceso, ya que sus resultados servirían como base preliminar para el desarrollo de modelos matemáticos más robustos con un mayor nivel de descripción que permitirían realizar estudios más detallados del proceso.

En el presente trabajo el desarrollo matemático del modelo estadístico, tiene como finalidad presentar el estudio de sensibilidad paramétrica realizado únicamente con fines docentes y tomando este elemento en consideración se han utilizado datos de la operación industrial que no corresponden al período actual.

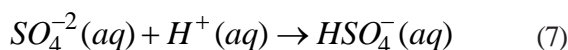
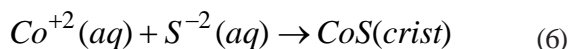
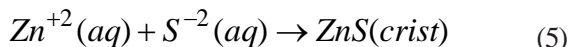
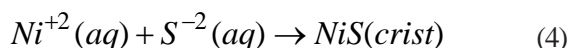
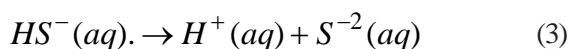
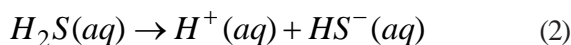
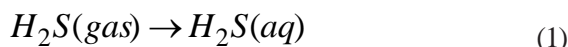
Fundamentación teórica

Características del objeto de estudio

Las autoclaves de precipitación de sulfuros son reactores continuos con agitación; son equipos cilíndricos situados de forma horizontal, preparados para recibir presiones no muy elevadas y ambiente moderadamente ácido. Están divididos en tres secciones: A, B y C, por dos tabiques de tal manera que la masa reaccionante pasa de una sección a otra por reboso. Los compartimentos (C y B) están provistos de agitadores de tipo axial, ya que en ellos se requiere la mayor absorción posible del H₂S (g); mientras que el (A) posee uno de tipo radial, debido a que en esta sección la salida de la pulpa es por el fondo y la suspensión de las partículas deja de ser un problema.

Por el compartimiento (C) entra el licor con un flujo que es regulado automáticamente, mientras que el $H_2S(g)$ es introducido al autoclave por el compartimiento (A), y al ponerse en contacto con la solución se producen las reacciones en las que se obtienen los sulfuros de níquel y cobalto, esto provoca que la solución se sobresature y comience el proceso de precipitación en forma de núcleos de pequeño tamaño, incrustando las partes fijas y móviles del equipo y haciendo crecer las partículas que fueron alimentadas como semilla, produciendo una pulpa en solución ácida de alrededor de 2,5 % de sólido a la salida de la secuencia de reactores. En esta etapa se produce del 90 al 97 % de la reacción.

Las reacciones que se realizan en estos reactores son representadas a continuación:



Fenómenos que están presentes en la operación de los reactores de precipitación.

Los fenómenos que ocurren en estos reactores son:

- Transferencia de cantidad de movimiento
- Transferencia de calor
- Transferencia de masa
- Reacción química

Influencia de diferentes variables de trabajo sobre la operación de los reactores de precipitación de sulfuros de Ni y Co

Influencia de las condiciones de trabajo sobre los procesos de precipitación

Entre los principales factores que tienen mayor influencia en el proceso de precipitación de los

sulfuros de níquel y cobalto se encuentran: la temperatura, el pH, el grado de agitación, la presión parcial de H_2S y las semillas.

Para determinar el efecto que estas variables pueden tener sobre el proceso, es necesario hacer un estudio donde se manifieste su papel en el desarrollo de las reacciones /1/. A continuación se analiza la influencia de diferentes variables de trabajo sobre la operación de los reactores utilizados en el proceso:

Efecto de la temperatura

En este sistema el efecto de la temperatura es el resultante de sus efectos sobre dos fenómenos distintos: la absorción del gas en la fase líquida y la reacción química. Un aumento de temperatura produce un aumento en la velocidad de la reacción, pero al mismo tiempo, disminuye la solubilidad de los gases; este efecto negativo del aumento de temperatura puede ser contrarrestado aumentando la presión del sistema /1/. Por esta razón, el efecto resultante en el sistema pudiera no resultar significativo al introducir pequeñas variaciones en esta variable.

Por otro lado, un efecto secundario al operar a una elevada temperatura es que provoca que los gases de purga salgan más caliente y con mayor humedad, provocando problemas en el deshumidificador y los compresores.

Pedreira /1/ señala que en mucha literatura se estudian los procesos de cristalización en sistemas con enfriamiento para lograr la sobresaturación de la solución, o por evaporación del solvente con la misma finalidad; pero el proceso que se estudia no se ajusta a ninguno de estos casos.

Efecto del pH

Para lograr una eficiencia de precipitación de 90 % o más del Ni y Co se debe neutralizar el licor ácido lixiviado, llevándolo a un pH de 2 a 3 antes de la precipitación /1/. El aumento de la acidez inicial disminuye la solubilidad del H_2S en el licor, aumentando la concentración residual del Ni.

El uso de soluciones con valores de pH diferentes a los reportados para que las reacciones ocurran en las mejores condiciones, podría provocar la ocurrencia de otras reacciones no deseadas.

Efecto del grado de agitación

La agitación es de gran importancia para mantener los sólidos en suspensión, evitando la acumulación de los mismos en los reactores, lo cual conduciría a un sobreconsumo de energía en los agitadores /1/. Con el aumento de la intensidad de la agitación se mejora la solubilidad del H₂S de la fase gaseosa en la solución, incrementando el proceso de disociación y la formación de S²⁻ lo cual incrementa la velocidad de precipitación de los sulfuros /2/.

Efecto de la presión parcial de H₂S

La concentración de un gas en un líquido es proporcional a la presión parcial (ley de Henry) $C_{H_2S} = K \cdot P_{H_2S}$, por lo que manteniendo una presión parcial de H₂S elevada se garantiza la concentración necesaria para la reacción. Algunos autores plantean que la variación de presión entre 344,7 y 689,3 kPa no ocasiona cambios significativos en la eficiencia de precipitación /1/.

Efecto de las semillas

Varios autores, según cita Pedrera /1/, plantean el uso de semilla como un mecanismo para favorecer la obtención de cristales de mayor tamaño lo que favorece su posterior separación. Sin la adición de semilla el producto que se forma es extremadamente fino, siendo muy difícil la sedimentación y lavado, mientras que con el uso de éstas se logra disminuir considerablemente el por ciento de finos reduciendo con ello las pérdidas por suspensión en los sedimentadores.

La semilla es de gran importancia en el desarrollo del proceso, ya que ejerce un efecto catalítico a bajas temperaturas y presión atmosférica, sin embargo éste se ve disminuido para altas temperatura y presión.

Identificación de un modelo físico adecuado y un modelo matemático conveniente

Los modelos estadísticos como modelos empíricos se basan en relaciones estadísticamente significativas entre las variables que involucra, a diferencia de los fenomenológicos cuyas bases descansan en las leyes que rigen los procesos. Sin embargo el modelo estadístico se caracteriza por tener un alto poder predictivo, ya que reproducen el funcionamiento del sistema razonablemente bien, a pesar de que no permiten saber por qué funciona así.

Las ecuaciones que describen un modelo estadístico no son físicamente o dimensionalmente consistentes ni universales, ya que en rigor sólo son válidas para el contexto espacio-temporal en el que se calibraron /2/. En estos modelos la falta de conocimiento acerca del sistema se compensa con datos de calidad y en cantidad suficiente de las variables de entrada y de salida; a partir de estos datos se puede construir un modelo empírico que permita, posteriormente, obtener las variables de salida partiendo de un nuevo conjunto de valores para las variables de entrada. Se conocen también como modelos caja negra y su uso depende de la finalidad que se persiga en el análisis de procesos.

Tomando en consideración los elementos anteriores, se realiza un estudio de simulación del comportamiento de los reactores continuos con agitación empleados en el proceso de precipitación de sulfuros de Ni y Co, utilizando un modelo tipo caja negra, desarrollado y validado con este fin; sus resultados sólo serán válidos para el período en el cual fue realizado y puede ser utilizado como estudio preliminar para futuros trabajos en los cuales se analice el comportamiento de los reactores de precipitación utilizando un modelo de mayor complejidad o nivel de descripción, como es el caso de un modelo fenomenológico.

Análisis de sensibilidad paramétrica

El análisis de sensibilidad paramétrica es una técnica que resulta de gran utilidad en el análisis del comportamiento de cualquier proceso industrial, puede ser desarrollado a partir de un modelo

matemático, que describa y permita simular el comportamiento de los equipos utilizados en el proceso /3, 5/.

El estudio de sensibilidad paramétrica realizado en un equipo permite al ingeniero determinar si los límites de temperatura, presión u otras restricciones, se sobrepasan o no cuando se producen perturbaciones de las condiciones límites o de las entradas, aun cuando el proceso pueda ser estable /2/. En el mismo se puede analizar tanto la sensibilidad de una misma respuesta del sistema con relación a cada parámetro del modelo, como la sensibilidad de cada respuesta frente a un mismo parámetro /3/.

Sensibilidad paramétrica

Está dada por la sensibilidad que muestra el comportamiento de un sistema ante los cambios en los valores de sus parámetros, siendo dos elementos a destacar los siguientes /3-5/:

- La sensibilidad del sistema no es la misma frente a los cambios en los diferentes parámetros.
- La sensibilidad del sistema frente a cambios de igual magnitud en un mismo parámetro depende además, del nivel que tenía el parámetro antes de sufrir el cambio.

Índices de sensibilidad

En términos matemáticos la sensibilidad se expresa mediante índices.

Índice de sensibilidad local. Definición general

Para una variable se define por la expresión general /3/

$$\frac{dy}{dx} = f(y, x, \varphi)$$

y: variable dependiente

X: variable independiente

ö: vector que contiene los parámetros de entrada al sistema

f: es una función continua y diferenciable en todos sus argumentos, la cual para $y_0 = y(o)$,

tiene solución única y continua en x y ö representada por:

$$y_0 = y(x, \ddot{o})$$

Índice de sensibilidad local de primer orden

Se identifica simplemente como "sensibilidad local" de la variable. Con relación al parámetro de entrada φ_j , se define por /3/:

$$S(y, \varphi_j) = \frac{\partial y(x, \varphi_j)}{\partial \varphi_j}$$

Si el sistema tiene n parámetros, se tendrá también n índices de sensibilidad. Esta técnica, aplicada en el análisis de un proceso industrial, permite identificar los parámetros que ejercen el mayor efecto sobre cada uno de los resultados de interés y da la posibilidad de seleccionar aquellos que requieren una estimación rigurosa. El análisis de sensibilidad paramétrica puede ser empleado como una efectiva herramienta para identificar las variables de operación, cuyos cambios ejercen mayor efecto en el comportamiento del equipo o proceso analizado y para determinar la posibilidad de que ocurran interacciones entre las variables, en dependencia del nivel de operación en que se trabaje en los reactores. Estas valiosas informaciones permiten establecer acciones correctivas para el control y la dirección eficaz del proceso.

Métodos utilizados y condiciones experimentales

Como herramienta de trabajo principal se utilizaron los programas STATISTIC y EXCEL, para el procesamiento de datos procedentes de la industria (correspondientes a un período histórico de la producción), la interpretación y análisis de los resultados.

Resultados y discusión

Se identificaron dos modelos matemáticos que correlacionan la eficiencia de precipitación de sulfuros de Ni y Co como función de las variables

de operación de la planta; ambos con elevados coeficientes de regresión: 99,97 % para el caso de la eficiencia de precipitación del níquel (*ENI*) y 99,93 % para la eficiencia de lixiviación del cobalto (*ECO*). Las pruebas de validación arrojaron resultados muy satisfactorios, ya que ambos modelos los valores reportados por el laboratorio y los predichos por el modelo, discrepaban con un error menor a la unidad.

Los resultados obtenidos permitieron comprobar que los modelos son adecuados para realizar diferentes estudios de simulación, entre ellos un análisis de sensibilidad paramétrica que permita valorar el efecto que producirían los cambios de algunas variables de trabajo sobre la operación de los reactores de precipitación.

El análisis se realizó como un estudio preliminar y como tal, teniendo en cuenta el tipo de modelo desarrollado, se encaminó a analizar el efecto que, sobre la eficiencia de precipitación del níquel y del cobalto, ocasionarían los cambios en las variables: pH, concentración de manganeso en el licor de entrada ($C_{Mn(Le)}$) y temperatura. Se consideró que el efecto de la presión parcial de H_2S y de las semillas debe ser estudiado con un modelo que tenga mayor nivel de descripción y robustez.

Se seleccionaron dos corridas base: una para el nivel mínimo y otra para el nivel máximo de operación; estos niveles fueron identificados dentro del intervalo de variación de las condiciones de trabajo en una muestra formada por 183 juegos de datos y para todo el período estudiado, con la finalidad de analizar posteriormente la sensibilidad que tendría el sistema ante pequeños cambios introducidos en cada una de las variables de operación señaladas y la posibilidad de que existieran o no interacciones entre algunas de ellas. A continuación se analiza el comportamiento observado.

Análisis de la influencia de pH, concentración de manganeso y temperatura sobre la eficiencia de precipitación del níquel

En las figuras 4, 5 y 6 se puede apreciar el comportamiento del sistema ante los cambios en estas variables y el efecto de estas sobre la eficiencia de precipitación del níquel. En la figura 1 se puede apreciar que iguales cambios introducidos en el pH, ocasionan efectos de diferente magnitud, en dependencia del nivel de presión con que se trabaje en la planta, lo que demuestra que existen interacciones entre las variables analizadas.

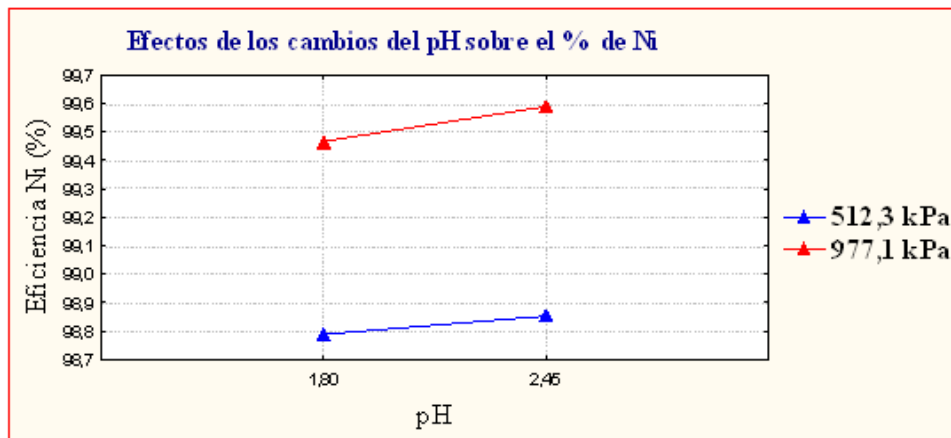


Fig. 1 Efecto de los cambios de pH sobre la eficiencia precipitación del Ni.

En la figura 1 se puede notar que la eficiencia de precipitación del níquel aumenta cuando se incrementa la presión desde (512,30 a 977,10) kPa, manteniendo el pH constante en el mínimo

nivel e igualmente aumenta cuando se mantiene el pH constante en el máximo nivel; sin embargo la magnitud del cambio que experimenta el porcentaje de eficiencia al aumentar el pH es mucho

mayor cuando se opera a presiones elevadas ($P = 977, 10 \text{ kPa}$), lo que se refleja claramente por la pendiente de la línea superior. Esto indica que en el período analizado pueden existir interacciones entre estas variables.

De acuerdo con los resultados observados, como muestra la figura 1, es evidente que el aumento de presión y de pH son condiciones favorables para la

eficiencia de precipitación del Níquel, siendo el nivel de operación máximo el más recomendable.

La figura 2 refleja que un aumento de la concentración de Manganeseo tiene un efecto favorable sobre la eficiencia de precipitación del Níquel. Puede apreciarse que en ambos niveles de presión al aumentar la ($C_{Mn(Le)}$) aumenta el porcentaje de eficiencia.

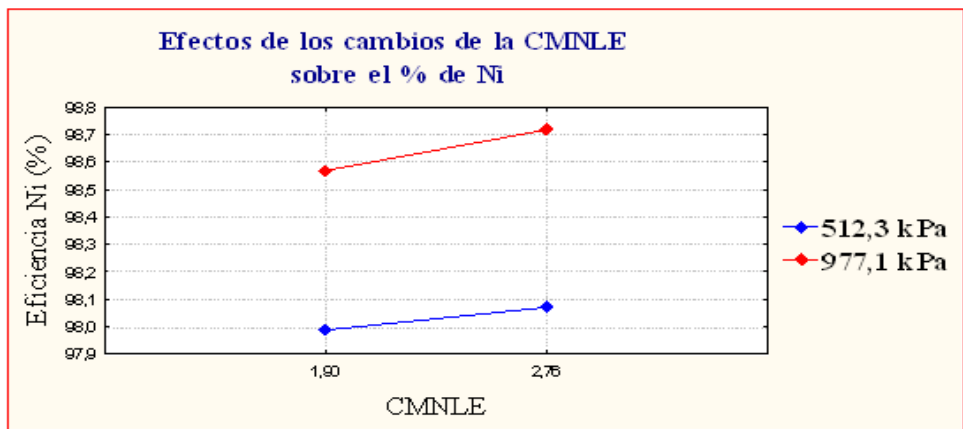


Fig. 2 Efecto de los cambios de la CMNLE sobre la eficiencia de precipitación del Ni.

Por otra parte se observa claramente que los resultados dependen del nivel de presión en que estén trabajando los reactores, ya que el efecto que produce el aumento de ($C_{Mn(Le)}$) sobre la eficiencia es menor en el nivel de presión mínima, comparativamente con el de presión máxima, nivel en el cual el efecto de la variable es mucho más significativo.

Lo anterior permite afirmar que existe interacción entre estas variables y que no es recomendable operar los reactores en el nivel de operación con presiones máximas cuando la concentración de Manganeseo es elevada, porque el resultado será la disminución en la eficiencia de precipitación del níquel, lo que afectaría el rendimiento y eficiencia de la operación con las consecuentes pérdidas económicas que se pueden derivar de ello.

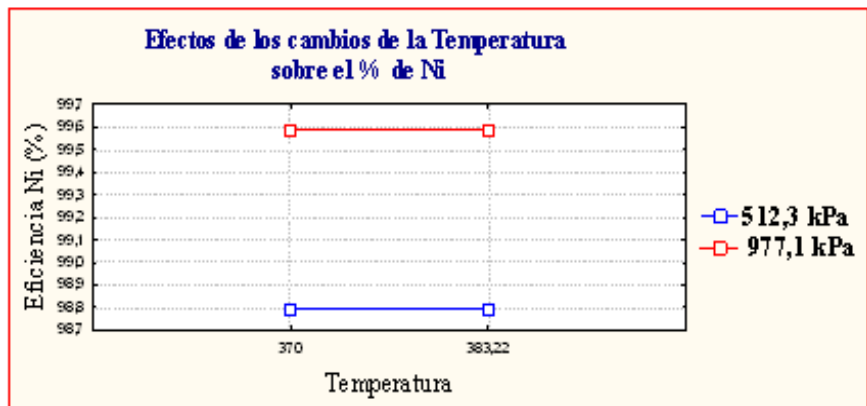


Fig. 3 Efecto de los cambios de la temperatura sobre la eficiencia de precipitación del Ni.

La figura 3 muestra que los cambios de temperatura no ejercen efecto alguno sobre la eficiencia de precipitación del níquel, independientemente del nivel de presión en el que operen los reactores de precipitación, lo que demuestra que entre estas variables no existen interacciones. El resultado confirma que los cambios en esta variable puede tener un efecto resultante no significativo para el sistema.

Análisis de la influencia de pH, concentración de manganeso y temperatura sobre la eficiencia de precipitación del cobalto

En las figuras 4, 5 y 6 se puede apreciar el comportamiento de la eficiencia de precipitación

del cobalto (*ECO*), como respuesta del sistema, ante los cambios en las variables: pH, concentración de Manganeso y temperatura, respectivamente.

En la figura 4 se puede observar que la eficiencia de precipitación del cobalto aumenta cuando se incrementa la presión desde 512,3 a 977,10 kPa, manteniendo el pH constante en el mínimo nivel e igualmente aumenta cuando se mantiene el pH constante en el máximo nivel. Sin embargo, a diferencia de lo observado en el caso del níquel, el cambio que experimenta la respuesta *ECO* al aumentar el pH es aproximadamente de igual magnitud, independientemente del nivel de presión con que se trabaje, lo que indica que no existen interacciones entre estas variables.

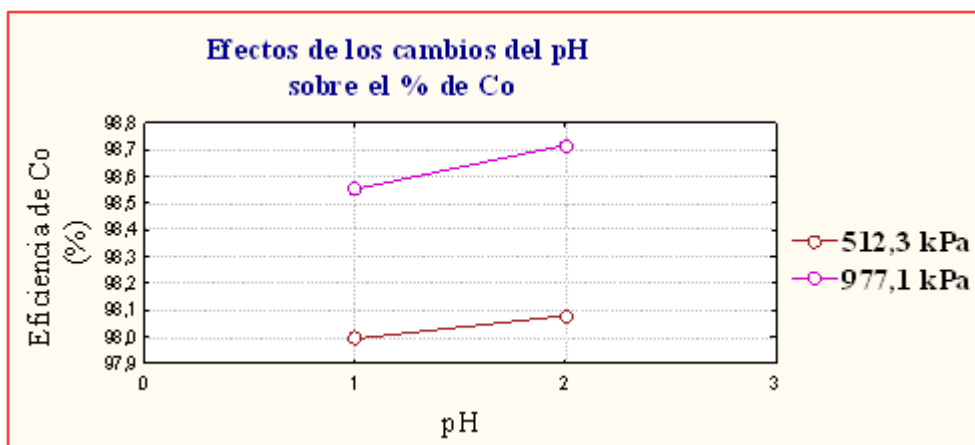


Fig. 4 Efecto del pH sobre la eficiencia de precipitación del Co.

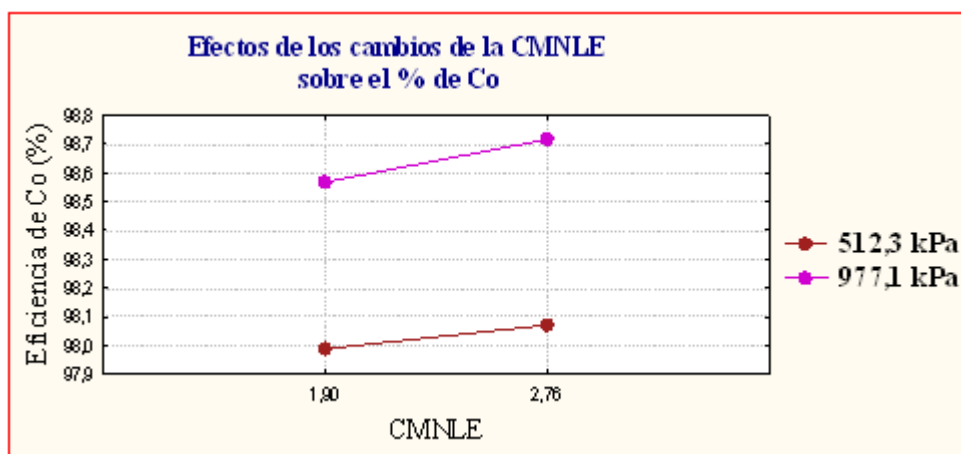


Fig. 5 Efecto de los cambios de la concentración de manganeso ($C_{Mn(L_e)}$) sobre la eficiencia de precipitación de Co.

En la figura 5 se muestra que un aumento de la concentración de manganeso ejerce un efecto positivo sobre la eficiencia de precipitación del cobalto, se puede apreciar que en ambos niveles de presión al aumentar la ($C_{Mn(Le)}$) aumenta el por ciento de eficiencia, además se aprecia claramente que los resultados dependen del nivel de presión en que se esté trabajando, ya que el efecto que produce el aumento de ($C_{Mn(Le)}$) sobre la respuesta *ECO* es menor en el nivel de presión mínima, comparativamente con el de presión máxima, nivel en el cual el efecto

descrito anteriormente es mucho más significativo.

La figura 6 muestra que los cambios de temperatura no ejercen efecto alguno sobre la eficiencia de precipitación del cobalto, independientemente del nivel de presión en el que operen los reactores de precipitación, lo que demuestra que entre estas variables no existen interacciones, de manera similar a lo que ocurre en el caso del níquel, como se explicó anteriormente, lo que permite afirmar que la temperatura no es una variable significativa en ninguno de los dos casos.

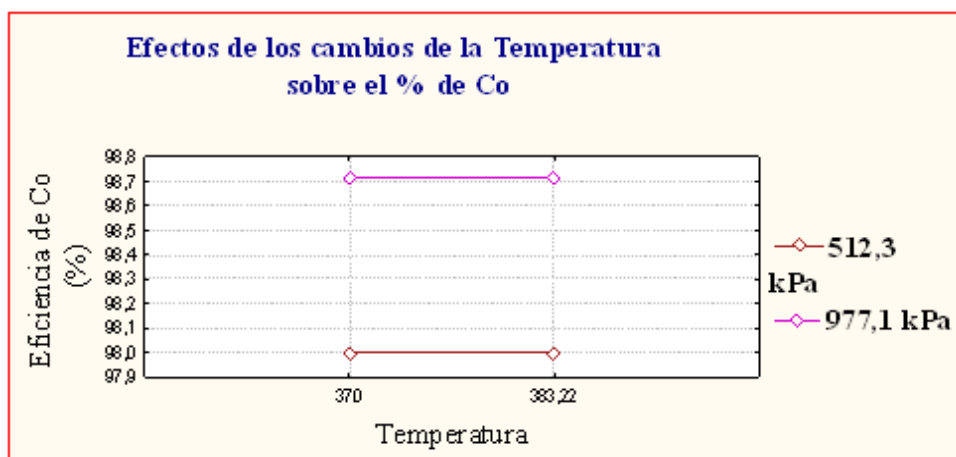


Fig. 6 Efecto de los cambios de la temperatura sobre la eficiencia de precipitación del Co.

De manera general, el comportamiento observado será válido siempre que las variaciones de cada variable se introduzcan dentro del intervalo establecido por las normas para dicho parámetro en el período analizado, para el cual fue validado el modelo matemático.

Conclusiones

- 1 El estudio de la interacción entre las variables del proceso seleccionadas para este análisis, demuestra que las variables que ejercen mayor influencia sobre la eficiencia de precipitación del níquel y cobalto son el pH y la concentración del manganeso en el licor de entrada.

Nomenclatura

A, B, C: Compartimientos del reactor continuo con agitación utilizado en el proceso
 $C_{Mn(Le)}$: Concentración de Manganeso en el licor de entrada

ENI: Eficiencia de precipitación del níquel (%)

ECO: Eficiencia de precipitación del cobalto (%)

Bibliografía

- 1 HERNÁNDEZ P. C.: "Modelo de simulación para el comportamiento de los autoclaves de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto". Tesis en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas., Universidad de Oriente, 2002.
- 2 PIÑO C. Y.: "Análisis de la influencia de las variables de operación sobre el comportamiento de los reactores del proceso de precipitación de sulfuros de Ni y Co". Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química., Universidad de Oriente, 2012.
- 3 RIVERAS.M. y col. "Análisis de sensibilidad paramétrica en reactores de reformación catalítica de LPG". vol. XXVI N°: 2. Revista: Tecnología Química, 2005.
- 4 RIVERA S. M.; HERNÁNDEZ P. C.; MATOS D. R.; VIERA B. A. R: "Sensibilidad paramétrica relacionada con la operación de reactores de reformación catalítica de LPG". Revista Tecnología Química, Vol.29, N° 1, 2009.
- 5 Varma, A.; Morbidelli, M. and Wu, H.: "Parametric Sensitivity in Chemical Systems". Cambridge University Press, New York, 1999.