

Predicción de un Modelo Matemático en la Distribución de Tiempos de Residencia para un Reactor Electroquímico Tipo Filtro Prensa

Prediction for a Mathematical Model in the Residence Times Distribution for an Electrochemical Reactor Type Press Filter

Henry Reyes Pineda

*Ph.D Ingeniería Química y Nuclear
MsC Tecnologías de Membranas, Electroquímica y Medio Ambiente
Esp. Ingeniería Electroquímica y Corrosión. Esp. Educación Ambiental
Ingeniero Químico
Director Maestría en Química. Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías
Universidad del Quindío
hreyes@uniquindio.edu.co*

Valentín Pérez Herranz

*Ph.D Ingeniería Química y Nuclear
Ingeniero Químico
Departamento de Ingeniería Química y Nuclear
Universidad Politécnica de Valencia. España
Grupo de Investigación en Ingeniería Electroquímica y Corrosión
vperez@iqn.upv.es*

Recibido Diciembre 01 de 2010 – Aceptado Noviembre 30 de 2011

RESUMEN

En la investigación a la que hace alusión el presente artículo, se desarrolló el estudio de un reactor electroquímico tipo filtro prensa a escala piloto, donde se analizó la Distribución de los Tiempos de Residencia (DTR), aspecto fundamental en su comportamiento hidrodinámico; para ello se utilizó la inyección de un trazador a la entrada del reactor, midiendo el cambio en la conductividad tanto a la entrada como a la salida. Posteriormente, mediante análisis matemático, se determinó el tipo de dispersión, las zonas estancadas y las principales variables que afectan el fluido de trabajo. Una vez hecho esto, se planteó un modelo matemático para el diseño y funcionamiento del reactor, quedando listo para ser

utilizado a nivel industrial, en todo lo relacionado con la recuperación y reciclaje de metales y aportar así en la solución de los graves problemas medio ambientales que se presentan en la actualidad.

Palabras clave: tiempo de residencia, modelo matemático, reactor electroquímico.

ABSTRACT

In the research referred in the present article, the author presents the study of a filter press type electrochemical reactor at pilot scale, which analyzed the Residence Times Distribution (RTD), which is fundamental in its hydrodynamic behavior; to do so a tracer injection at the reactor inlet was used, measuring the change in conductivity at both the entrance and exit. Then, by mathematical analysis, the type of dispersion, stagnant areas and the main variables that affect the working fluid was determined. Once it was achieved, a mathematical model for the design and operation of the reactor was used. Now it is ready to be used at industrial levels, in every aspect related to metal recovery and recycling, proposing a solution for all those environmental problems that people face nowadays.

Key words: residence time, mathematical model, electrochemical reactor.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los parámetros que más influye en el escalado de los reactores electroquímicos es la distribución de corriente, que ha de ser lo más homogénea posible. Aparte de la migración, los procesos de transporte de carga generalmente influyen en la distribución de corriente de los electrodos, que sólo es uniforme para geometrías muy sencillas. La distribución de corriente en el electrodo es de gran importancia industrial ya que en galvanoplastia puede provocar variaciones en el espesor del depósito metálico, corrosión no uniforme de los electrodos en reactores electroquímicos industriales, bajas eficacias energéticas en baterías y celdas de combustible, y bajos rendimientos en electrodos tridimensionales (Smith, W et al. 1997).

Además, una distribución de corriente no uniforme, puede provocar una disminución de la eficacia de corriente en procesos electroquímicos si en alguna parte del electrodo se supera la densidad de corriente límite (Guddati, S. L, et al., 1999).

Los principales factores que influyen en la distribución de corriente son:

- La geometría del sistema.
- La conductividad del electrolito y de los electrodos.
- Las sobretensiones de activación en los electrodos que dependen de la cinética.
- Las sobretensiones de concentración, que normalmente están controladas por los procesos de transferencia de materia.

Dependiendo de cual o cuáles de estos factores influyen más o menos, se pueden distinguir tres tipos de distribución de corriente (Doherty, T, et al., 1996):

- **Distribución primaria.** Se debe a la ausencia de sobretensiones. Depende de la geometría del reactor y de los electrodos.
- **Distribución secundaria.** Se presenta cuando existen sobretensiones de activación sin variaciones de concentración en las proximidades del electrodo. Depende de la geometría, de las sobretensiones de activación y de la conductividad del electrolito y los electrodos.
- **Distribución terciaria.** Se produce cuando existen a la vez sobretensiones de activación y de concentración. Depende de la geometría, de la conductividad y de las sobretensiones de activación y concentración.

Dado que el potencial de electrodo está estrictamente ligado a la densidad de corriente de acuerdo con la ecuación cinética, la distribución de corriente trae consigo una distribución de potencial (Sánchez, E, et al., 2006).

Entre los parámetros que más influyen en la distribución de corriente está el tamaño de los electrodos, ya que cuanto mayor es el electrodo menos uniforme es la distribución de corriente (Pérez-Herranz, et al., 1997). Sin embargo, en aplicaciones reales es necesario utilizar grandes superficies de electrodo para conseguir velocidades de reacción importantes.

Para una determinada geometría de electrodo la distribución de corriente se puede mejorar consiguiendo una distribución de flujo de electrodo adecuada. Además, en el caso en que se utilicen separadores, estos también pueden influir en la distribución de corriente. Es necesario que la estructura y composición del separador sean homogéneas para que no afecte a la distribución de corriente (Levenspiel, et al., 2004).

Por tanto, una vez fijados la geometría del reactor y el separador es necesario realizar un estudio sobre la distribución de electrolito en el reactor para asegurar una distribución de corriente lo más uniforme posible (Reyes, H, et al., 2011).

Para ello inicialmente se determinará la distribución de tiempos de residencia (DTR), utilizando varios promotores de turbulencia y trabajando con varios caudales de electrolito. Los promotores de turbulencia permitirán mejorar la transferencia de materia entre el electrolito y los electrodos, además de mejorar la distribución de flujo de electrolito en el reactor (Hasson, et al., 2004). Es necesario evitar que se produzcan zonas estancadas dentro del electrodo, o que se produzcan recirculaciones internas, que podrían contribuir a una mala distribución de corriente, lo que podría ocasionar problemas de corrosión localizada en los electrodos u otros fenómenos no deseados.

Existen diferentes tipos de reactores electroquímicos entre los cuales se encuentra el reactor tipo filtro prensa, que se caracteriza por su versatilidad, ya que puede operar en continuo o en batch, fácil diseño para acoplar los electrodos, posibilidad de trabajar en régimen laminar o turbulento.

La ecuación característica que rige el comportamiento hidrodinámico de un reactor electroquímico como el utilizado en este trabajo, viene representada por (Masly, et al., 2007):

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (1)$$

donde C es la concentración molar de la solución problema, θ es el tiempo en segundos, Z la posición en m y Pe es el número de Peclet que se encuentra relacionado con el coeficiente de dispersión D_a mediante la siguiente expresión:

$$Pe = \frac{uL}{D_{ax}} \quad (2)$$

donde u es la velocidad del fluido en m/s, L longitud característica del reactor electroquímico en m y D_{ax} el coeficiente de dispersión.

El objetivo principal de este estudio es determinar los parámetros

hidrodinámicos que rigen el funcionamiento del reactor electroquímico tipo filtro prensa, mediante un modelo matemático que puede ser reproducible tanto a escala piloto como a escala industrial y en los que intervienen procesos industriales altamente contaminantes.

2. METODOLOGÍA

La DTR se determinó experimentalmente inyectando una sustancia inerte llamada trazador (para nuestro caso cloruro sódico), en el reactor electroquímico de compartimentos separados tipo filtro prensa en un instante $t = 0$ y midiendo después la concentración o una propiedad física del trazador, como es la conductividad, E , en la corriente del efluente en función del tiempo (Zhang, T, et al., 2005). Para ello se introdujo 1 ml de NaCl por la parte inferior del reactor electroquímico. Posteriormente se probó con diferentes caudales regulados con un rotámetro y diferentes promotores de turbulencia: Bolas de vidrio de 8 mm de diámetro medio, bolas de vidrio de 5 mm de diámetro medio y partículas porosas de grafito con un diámetro medio de partícula de 3 mm.

El reactor electroquímico tipo filtro prensa a escala piloto utilizado fue diseñado en el laboratorio de investigación del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia, España y se muestra en la **Figura 1** (Reyes, et al., 2007).

El reactor electroquímico que se utilizó presenta las siguientes características: Dos electrodos planos de acero y plomo- estaño al 5 %, una membrana cerámica fabricada con arcilla, caolín y almidón, dos compartimentos catódico y anódico donde se ubicaron los electrodos, los cuales fueron fabricados con PVC, mangueras de conexión que van hacia los tanques de alimentación del reactor y que consisten de dos recipientes de 100 L de capacidad que contienen la solución rica en metales pesados (Paladio, Estaño, Cromo, etc.) proveniente de la industria del metalizado de plásticos, mientras tanto, el otro recipiente contiene H_2SO_4 . El reactor opera en continuo y con recirculación. Los fluidos de trabajo fueron alimentados al reactor con una bomba peristáltica y una bomba centrífuga y los caudales se controlaron mediante rotámetros. Los electrodos se conectan mediante cables a un potencióstato para controlar la intensidad o el potencial, según se requiera operar el reactor.

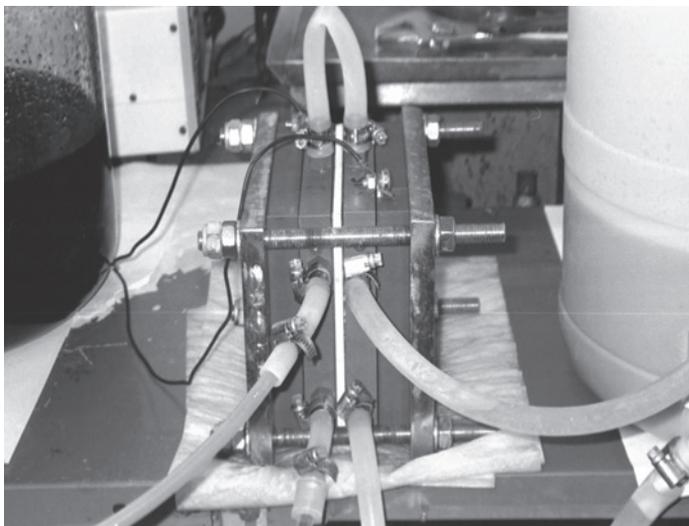


Figura 1. Esquema del reactor electroquímico tipo filtro prensa a escala piloto

Para este estudio no se requirió un diseño experimental, ya que para validar el modelo matemático obtenido, se comprueba con una optimización no lineal que se muestra más adelante.

Para la determinación de la DTR del reactor electroquímico a escala piloto se inyectó, a la entrada del ánodo, un impulso de una solución iónica de cloruro sódico 1 M (González-García, et al., 1998), utilizando diferentes caudales, de 6, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 l/min y determinando la conductividad a la entrada y a la salida por medio de sondas de conductividad conectadas a una tarjeta de adquisición de datos acopladas a un computador en función del tiempo. Para todos los ensayos se trabajó con diferentes promotores de turbulencia: bolas de vidrio de 8 mm de diámetro medio, bolas de vidrio de 5 mm de diámetro medio y partículas porosas de grafito con un diámetro medio de 3 mm.

3. RESULTADOS

El análisis de la característica de tiempo de residencia se efectúa a través de la curva de distribución que se obtiene de medir el cambio en la conductividad del fluido a causa del trazador salino (NaCl) que es inyectado en forma puntual al sistema, el cual se muestra en la **Figura 2**. El estudio se hizo inicialmente con agua como fluido de trabajo, la cual permite la detección del trazador. Estas curvas se analizaron a través de

un modelo, con el fin de evaluar la influencia de diversos factores sobre el comportamiento hidrodinámico del reactor y comparándolo con otros autores (Martin, A, et al., 2000).

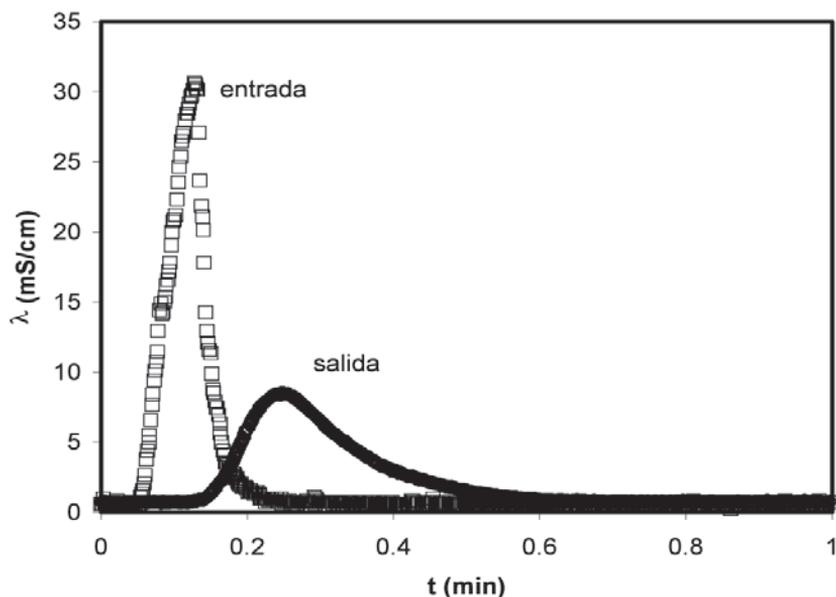


Figura 2. Variación de la conductividad con el tiempo a la entrada y a la salida del reactor

Para estudiar la DTR en el reactor electroquímico se registró la variación de la conductividad con el tiempo a la entrada y a la salida del reactor para un impulso de 1 ml de NaCl 1 M que se introdujo de forma instantánea en el reactor. En vista de que por cuestiones de diseño es muy difícil introducir la solución trazadora junto a la entrada del reactor y dado que en la práctica es imposible provocar una entrada impulso ideal, se registró la evolución de la conductividad a la entrada del reactor para comparar las desviaciones existentes con respecto a un impulso ideal y el efecto que esto puede tener en la distribución de tiempos de residencia, tal como lo confirman los estudios realizados por otros autores (García-Gabaldón, et al., 2005). Fue posible comprobar que el área que hay bajo cada una de las curvas es la misma, por lo que puede concluirse que toda la solución trazadora introducida sale en el tiempo que dura la experiencia y no existen fenómenos de recirculación interna, al obtenerse un único pico a la salida.

Por otro lado, como se observa en la **Figura 2**, se comprobó que tanto la curva a la entrada como a la salida tienen una forma Gaussiana y que las curvas no son simétricas. Además la curva correspondiente a la salida es menos simétrica que la de la entrada y presenta una ligera cola indicativa de que dentro del reactor se produce un cierto grado de dispersión (Bazan, J. C, et al., 2004).

Con el fin de desarrollar un modelo hidrodinámico para el comportamiento del reactor y estimar los parámetros característicos del mismo, se trabajó con la conductividad normalizada tanto a la entrada como a la salida, que se calculan de la siguiente forma (Mandich, N, et al., 1997):

$$\lambda_{norm} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\int_0^t (\lambda - \lambda_0) dt} \quad (3)$$

donde λ es el valor de la conductividad a la entrada o a la salida en cualquier instante y λ_0 es el valor de la conductividad inicial de la solución.

El tiempo medio de residencia, τ y la varianza, σ^2 , según las ecuaciones:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot (\lambda - \lambda_0) dt}{\int_0^{\infty} (\lambda - \lambda_0) dt} \quad (4)$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 (\lambda - \lambda_0) dt}{\int_0^{\infty} (\lambda - \lambda_0) dt} - \tau^2 \quad (5)$$

En la **Figura 3**, se representa la evolución de la conductividad normalizada a la entrada y a la salida del reactor calculada a partir de los datos de la **Figura 2**. La forma de estas curvas es similar a las que se presenta en la **Figura 2**, pero ahora el área que hay por debajo de cada una de las curvas vale 1 (Zhang, et al., 2005).

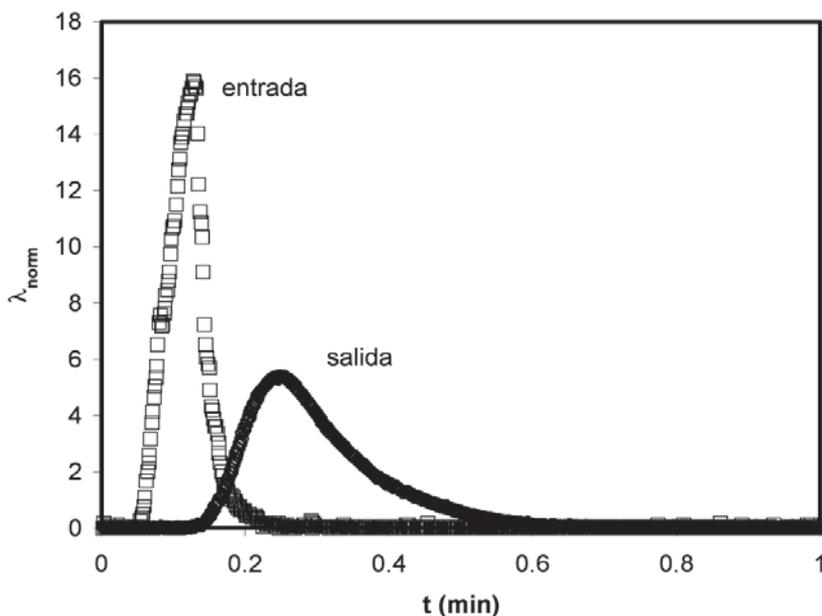


Figura 3. Variación de la conductividad normalizada con el tiempo a la entrada y a la salida del reactor.

Para encontrar los parámetros característicos del comportamiento del reactor se resolvió, de forma numérica, la ecuación (1) sometida a unas condiciones de contorno.

Para un reactor cerrado discretizando la ecuación (1) se obtiene (Benkhelifa, et al., 2000):

$$\tau \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6)$$

En la **Figura 4**, se representan los datos experimentales junto con los resultados obtenidos al aplicar la ecuación (4). Pudo comprobarse que en este caso los valores de la curva E obtenidos por aplicación del modelo teórico se aproximan más a los datos experimentales, pero las diferencias todavía son importantes.

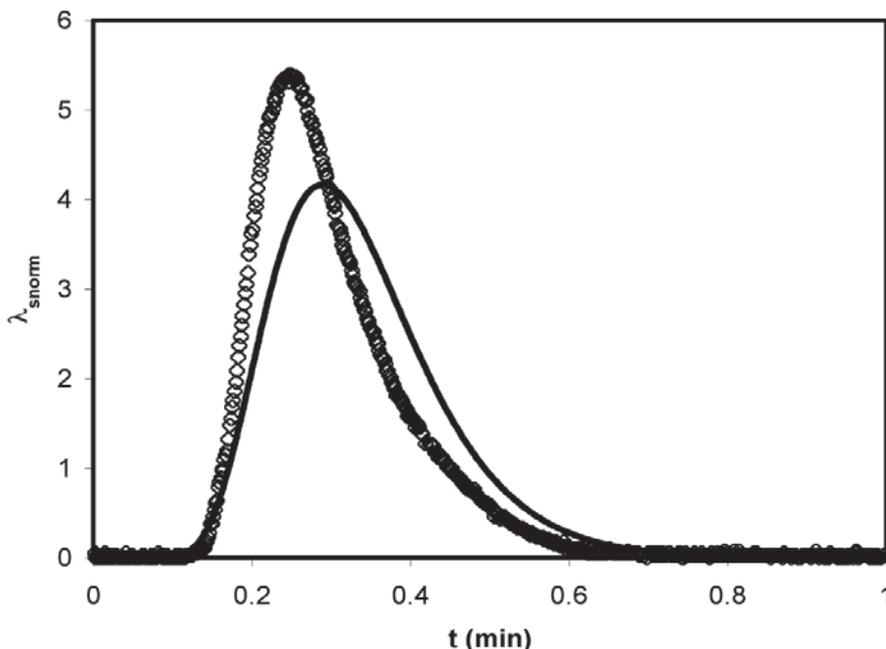


Figura 4. Variación de la conductividad normalizada con el tiempo a la salida del reactor. $Q = 20$ l/h. a Datos experimentales $\frac{3}{4}$ Modelo ecuación (6)

Para determinar los parámetros característicos de la DTR del reactor, t y D/vL se realizó un ajuste de regresión no lineal mediante el método de Levenberg-Marquardt (Tyrtsinov, E, et al., 1997; Fylayson, B.A 1980) entre los datos experimentales y los calculados mediante la solución de la ecuación diferencial (6) sometida a unas condiciones de contorno. Para ello se operó de la siguiente forma:

1. Suponer unos valores iniciales de τ y D/vL
2. Resolver la ecuación diferencial para obtener la conductividad normalizada a la salida.
3. Comparar los valores obtenidos, con los experimentales.
4. Repetir todo el proceso hasta conseguir el mejor ajuste de regresión no lineal siguiendo el método de Levenberg-Marquardt.

Se obtuvieron los siguientes valores de τ y D/vL :

$$\tau = 0.1426 \quad \tau \text{ y } D/vL = 0.1137$$

Con estos valores y resolviendo la ecuación diferencial (4) se obtuvieron

los resultados que se presentan en la Figura 5, donde se comparan los datos experimentales. Puede comprobarse que ahora el modelo se ajusta perfectamente a los datos experimentales, por lo que se puede concluir que el comportamiento del reactor viene dado por las ecuaciones (1) y (6) y que el hecho de considerar la entrada real en vez de suponer un impulso ideal, influye de forma significativa en los resultados, tal como lo encontraron Tsamatsoulis y colaboradores (1994) (Tsamatsoulis, et al., 1994).

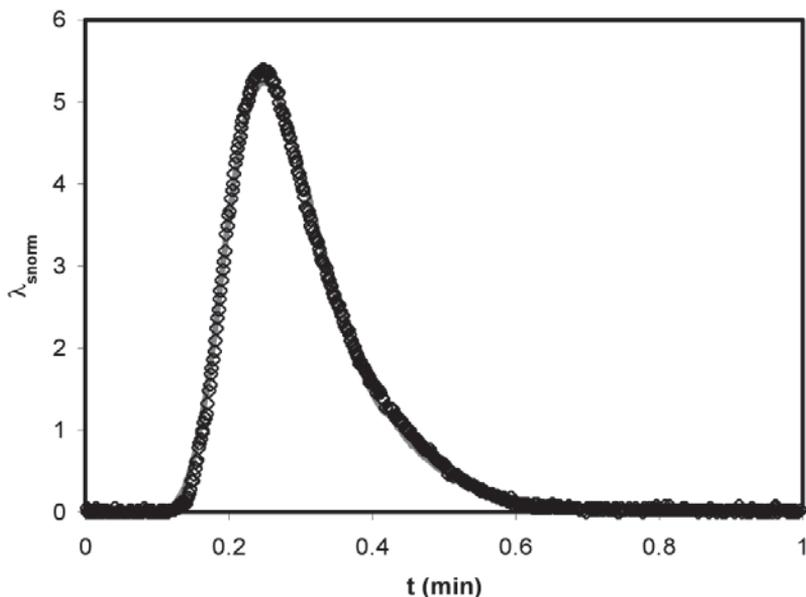


Figura 5. Variación de la conductividad normalizada con el tiempo a la salida del reactor. $Q = 20$ l/h. Bolas grandes. → Datos experimentales

4. CONCLUSIONES

- La determinación de la distribución del tiempo de residencia (DTR), en el reactor electroquímico de compartimentos separados, mediante la medición del cambio de conductividad debido a la inyección por impulso puntual de un trazador a la entrada o salida del mismo, proporciona información sobre el régimen del flujo que se desarrolla en el interior del equipo, teniendo en cuenta las condiciones de contorno y las características del flujo.
- Al inicio del sistema se presentan efectos de dispersión en el flujo, debido principalmente a factores de orden macroscópico como la

influencia del perfil de velocidad y a través de los datos registrados a la salida del reactor electroquímico, demuestra la existencia de zonas estancadas. Las curvas obtenidas para todos los promotores de turbulencia son altas, asimétricas, dispersas y con una larga cola que corroboran lo anterior.

- Mediante el modelo matemático planteado, se determinaron los efectos de dispersión que ocurren en el reactor electroquímico de compartimentos separados a escala piloto. Se han determinado parámetros que relacionan el conocimiento de los fenómenos de dispersión y convección que se llevan a cabo; por lo que la elección de este modelo describe el comportamiento del sistema, lo que permite mejorar el diseño para que su operación sea óptima.
- Los datos obtenidos con el modelo matemático muestran claramente el comportamiento hidrodinámico de este tipo de reactor tipo filtro prensa, así como los caudales óptimos de operación tanto a nivel de planta piloto como a escala industrial, abriendo la posibilidad de implementar este tipo de reactores en procesos industriales en los que intervienen el manejo de efluentes y lixiviados ricos en metales pesados.

BIBLIOGRAFÍA

- Bazan, J. C., and Bisang, J. M.; (2004). ***Journal of Applied Electrochemistry***. Pp. 501-506
- Benkhelifa, H., Legrand, J., Legemtilhomme, P., Montillet. A.; (2000). ***Chemical Engineering Science***. Pp. 1871-1882
- Doherty, T., Sunderland, J. G., Roberts, E. P. L. and Pickett, D. J.; (1996). ***Electrochimica Acta***. Pp. 519-526
- Fylayson, B. A. (1980). ***“Nonlinear Analysis in Chemical Engineering”***. McGraw- Hill; New York. Pp. 125-127
- García-Gabaldón, M., Pérez-Herranz, V., García-Antón, J., Guiñón, J. L.; (2005). ***Separation and Purification Technology***. Pp. 183-191
- González-García, J., Montiel, V. and Aldaz, A.; (1998). ***Industrial Engineering Chemical Research***. Pp. 4501-4511

- González-García, J., Frias, A., Expósito, E., Montiel, V. and Aldaz, A.; (2000). **Industrial Engineering Chemical Research**. Pp. 1132-1142
- Guddati, S. L., Holsen, T. M., Li, C. C., Selman, J. R., Mandich, N. V.; (1999). **Journal of Applied Electrochemistry**. Pp. 1129-1132
- Hasson, D., Drak, A., Komlos, C., Yang, Q., Semiat, R. ; (2004). Desalination. Pp.132-144
- Levenspiel, O. (2004). **“Ingeniería de las Reacciones Químicas”**. Tercera Edición. Limusa Wiley. México. Pp 225-281
- Martin, A. D. (2000). **Chemical Engineering Science**. Pp. 5907-5917
- Mandich, N. V. Li, C. C., and Selman, J. R.; (1997). **Plating and Surface Finishing**. Pp. 82-90
- Masly, A. I., Poddubny, N. P., Medveded, A. Z., Zhrebilov, A. F.; (2007). **Journal of Electroanalytical Chemistry**. Pp. 180-190
- Pérez-Herranz, V., Guiñón, J. L., García-Antón, J.; (1997). **“Ingeniería Electroquímica”**. Universidad Politécnica de Valencia. SPUPV-97.897. Pp. 95-108
- Reyes H. (2007). **Tesis Doctoral**. Universidad Politécnica de Valencia. Pp. 78-80
- Reyes H. García M, Pérez V. Int. J. (2011). **Electrochem**. Sci. 1493 – 1507
- Sánchez, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., Reyes, H., Añó, E.; (2006). **Desalination**. Pp. 668-670
- Smith, W. H. and Foreman, T.; (1997). **Separation Science and Technology**. Pp. 669-679
- Tsamatsoulis. D. and Papayannakos, N.; (1994). **Chemical Engineering Science**. Pp. 523-529
- Tyrtschinov, E. **“A bried introduction to numerical analysis”**. (1997). Ed. Birkhauser Boston. Pp. 312-316
- Zhang, T., Wan, T., Wang, J.; (2005). **Chemical Engineering and Processing**. Pp. 1221- 1227