

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE
TELECOMUNICACIONES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA



**VALORIZACIÓN DE EFLUENTES DE DECAPADO
ÁCIDO METÁLICO. RECUPERACIÓN DE ZINC**

**TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR HENAR SAMANIEGO PEÑA
PARA OPTAR AL TÍTULO DE
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA**

Directoras de tesis:

Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. M^a Fresnedo San Román San Emeterio

Junio 2006

CAPÍTULO 2: MÉTODO EXPERIMENTAL

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el método experimental con el que se ha procedido a la realización de los experimentos de esta Tesis Doctoral. En la sección 2.1 se recogen las características del efluente de partida y de los reactivos químicos empleados. En la sección 2.2 se realiza una descripción de los elementos de los sistemas experimentales empleados. A continuación, en el apartado 2.3, se describe el procedimiento experimental llevado a cabo en cada una de las tecnologías extracción líquido-líquido convencional y extracción no dispersiva. Las técnicas analíticas utilizadas en este trabajo están descritas en la sección 2.4, y en la sección 2.5 se describe la herramienta de software, el simulador comercial empleado en la parte correspondiente a la estimación de parámetros que caracterizan el transporte de materia y la simulación matemática de la extracción líquido-líquido no dispersiva.

2.1. REACTIVOS

En el proceso de extracción-reextracción líquido-líquido intervienen tres fases o corrientes, tanto si se trabaja en dispersiva como en no dispersiva: la fase acuosa de alimentación que contiene los iones de zinc que van a ser transferidos a la fase acuosa de reextracción, y la fase orgánica, que es la que contiene el agente extractante.

2.1.1. FASE ACUOSA DE ALIMENTACIÓN

La fase acuosa de alimentación es un agua residual procedente de diferentes etapas del galvanizado en caliente. La tabla 2-1 muestra la caracterización detallada del efluente de partida. La concentración de zinc se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica mientras que el resto de los metales pesados se analizaron mediante espectroscopia por ICP (Inductively Coupled Plasma) excepto el hierro(II) que se determinó mediante espectroscopia de absorción ultravioleta visible. La concentración de cloruros se determinó mediante cromatografía iónica.

Tabla 2-1. Caracterización de la fase acuosa de alimentación.

| Propiedad | Valor |
|--------------------------|--------------|
| Color | Verdoso |
| pH | ≈ 0 |
| Composición, mg/L | |
| Zn | 81.760 |
| Fe | 96.000 |
| Fe ⁺² | 96.000 |
| Mn | 174 |
| Pb | 104,64 |
| Al | 38,21 |
| Cd | 26,63 |
| Cr | 18,99 |
| Ni | 18,73 |
| Cu | 5,18 |
| Co | 0,14 |
| Cl ⁻ | 225,90 |

2.1.2. FASE ORGÁNICA

La fase orgánica está formada por el agente extractante fosfato de tributilo (TBP) cuyas características y estructura química se muestran en la tabla 2-2 y figura 2-1 respectivamente.

Tabla 2-2. Propiedades del agente extractante, fosfato de tributilo, TBP.

| | |
|---------------------------|--------------|
| Suministrador | MERCK |
| Riqueza | >99 % |
| Peso molecular | 266,32 g/mol |
| Densidad | 0,973 g/mL |
| Punto de ebullición | 178 °C |
| Punto de fusión (°C) | -79 °C |
| Solubilidad en agua, 25°C | 4 g/L |

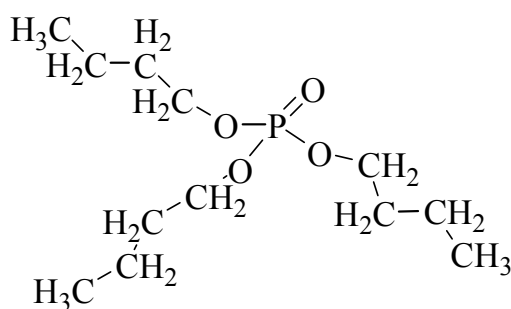


Figura 2-1. Estructura química del fosfato de tributilo (TBP).

El TBP pertenece al grupo de extractantes que actúan por solvatación, fenómeno mediante el cual el metal en forma de moléculas o complejos neutros inorgánicos que se encuentra en la fase acuosa de alimentación, se rodean o son extraídos por las moléculas del extractante.

Los extractantes que actúan por solvatación se pueden clasificar en dos grupos: i) los que contienen oxígeno o azufre unido a un átomo de fósforo, como por ejemplo los alquifosfatos o alquiltiofosfatos, ii) los que contienen oxígeno unido a un átomo de carbono, como las cetonas, alcoholes, éteres, etc. (Jha et al., 2002).

El TBP, que se incluye en el primer grupo, es un extractante neutro capaz de extraer ácidos y cationes metálicos mediante la interacción de un grupo capaz de donar electrones (grupo P=O de la molécula de TBP) y un par aceptor de electrones (el ión o molécula que se solvata) (Bayer, 2002; Kumar et al., 2002; Jha et al., 2002).

2.1.3. FASE DE REEXTRACCIÓN

La fase acuosa de reextracción consiste en agua de red.

2.2. SISTEMA EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los sistemas experimentales que se han empleado en las tecnologías de extracción-reextracción dispersiva (equipo rotatorio) y no dispersiva (módulos de fibras huecas)

2.2.1. EXTRACCIÓN LÍQUIDO – LÍQUIDO EN CONTACTOR ROTATORIO

El equipo empleado para el estudio del equilibrio de extracción y reextracción es el contactor rotatorio SBS modelo ABT-4 de giro completo, que se muestra en la figura 2-2.

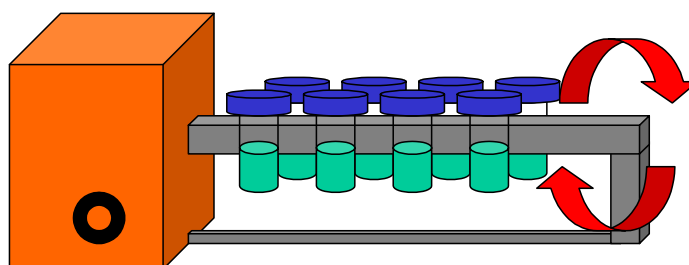


Figura 2-2. Representación del sistema rotatorio SBS.

El estudio del equilibrio se ha realizado de forma que se consigue un contacto energético y homogéneo entre las fases líquidas, acuosa y orgánica. El agitador cumple su función mediante el movimiento de rotación de un rotor central en forma de varilla cuadrada a la que se acoplan en dos de sus lados unas pinzas para sujetar tubos perpendicularmente al eje de rotación. Cada vez que describe una vuelta por completo, el líquido cae de un extremo a otro provocando su mezcla perfecta. La capacidad del agitador es de 14 tubos de vidrio con tapón roscado de 45 cm³ de volumen. La velocidad es regulable desde 5 a 140 rpm.

2.2.2. EXTRACCIÓN LÍQUIDO – LÍQUIDO NO DISPERSIVA

Para la descripción del sistema experimental utilizado en el laboratorio, así como de cada uno de sus componentes, se comienza con los módulos de fibras huecas, base de la tecnología de extracción no dispersiva utilizada en este proceso, y seguidamente el resto de componentes del equipo experimental.

Módulos de fibras huecas

Los módulos de fibras huecas utilizados en este trabajo tienen una configuración tubular. Consisten en un haz de fibras microporosas de polipropileno contenidas en el interior de una carcasa. El conjunto tiene una configuración de *carcasa y tubos* permitiendo la circulación de uno de los fluidos por el interior de las fibras, *tubos*, y el otro fluido por la *carcasa*, a través del espacio entre fibras.

Las fibras son microporosas de manera que los poros de la pared se rellenan de la fase orgánica al ser el polipropileno un material hidrofóbico. De esta manera en la boca de los poros es donde se establece la interfase de contacto entre la fase acuosa y la fase orgánica.

La figura 2-3 corresponde a una fotografía del módulo de membranas empleado en este trabajo y la figura 2-4 muestra el interior del módulo en un corte transversal donde se aprecia el conjunto de fibras microporosas por cuyo interior circula la fase acuosa. En la parte central se encuentra el tubo distribuidor/colector por donde se introduce y recoge la fase orgánica.



Figura 2-3. Módulo de fibras huecas empleado en la experimentación.

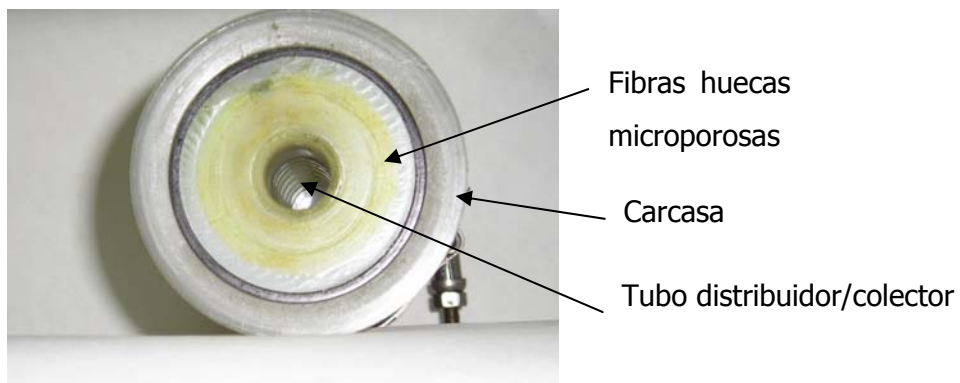


Figura 2-4. Sección del módulo de fibras huecas.

El diseño de este tipo de módulos, que presenta un tabique central o baffle en dirección perpendicular a las fibras y un canal de distribución central del fluido o tubo colector, favorece cierta turbulencia en el fluido que circula por el exterior de las fibras, de manera que mejora el rendimiento en los sistemas de extracción-reextracción. Estos aspectos se muestran en la figura 2-5 que corresponde a una sección longitudinal del módulo, en el que las fases acuosa y orgánica circulan en sentido contrario, es decir, en contracorriente. Cada módulo presenta dos entradas y dos salidas, de forma que cada par entrada-salida corresponde al interior de las fibras y al exterior de las fibras.

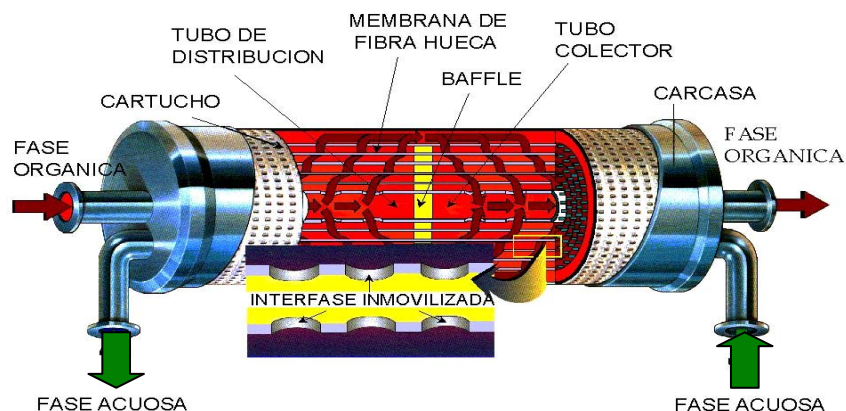


Figura 2-5. Sección longitudinal del módulo de fibras huecas.

Los módulos de fibras huecas empleados en este trabajo fueron adquiridos a la empresa HOESCHT-CELENASE. En la tabla 2-3 se recogen sus características.

Tabla 2-3. Características de los módulos de fibras huecas.

| Características modulo CELGARD 2.5" x 8" | |
|---|--------------------|
| Material fibra | Polipropileno |
| Tipo de fibra | Celgard X-30 |
| Diámetro interno fibra | 240µm |
| Espesor | 30µm |
| Tamaño de poro medio | 0,03µm |
| Porosidad | 40% |
| L, longitud efectiva | 0,19 m |
| A, área interfacial | 1,4 m ² |
| Número de fibras | 10200 |

La interfase acuosa–orgánica se sitúa en la boca del poro en la pared interna de las membranas microporosas (figura 2-6). Para evitar que la fase orgánica atraviese el poro y pase al interior de la fibra, con la consiguiente mezcla de las fases, se aplica una sobrepresión a la fase acuosa. En este trabajo se utiliza una presión diferencial entre ambas fases $\Delta P = P_{acuosa} - P_{orgánica} = 0,2$ bar.

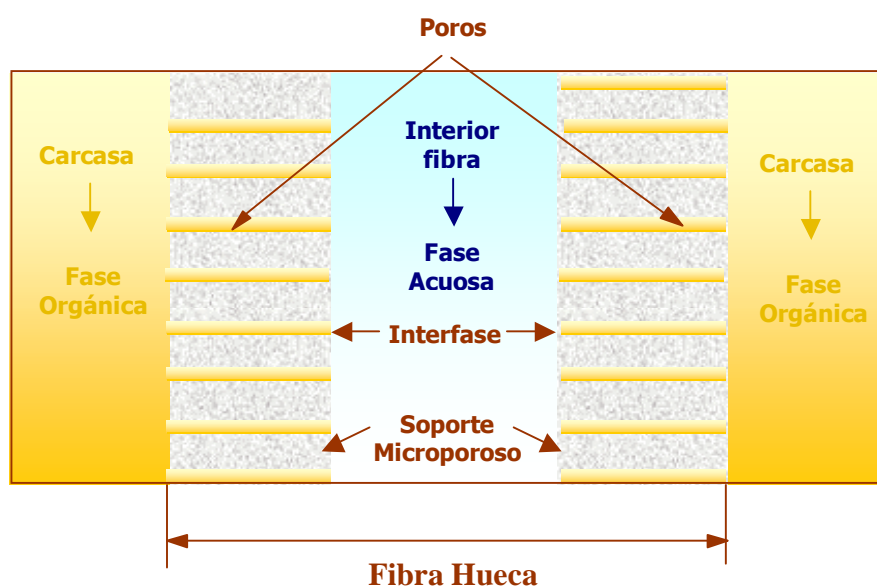


Figura 2-6. Corte transversal a una fibra del módulo

Descripción del Sistema Experimental

El montaje experimental utilizado en la extracción líquido-líquido no dispersiva, se basa en dos módulos de fibras huecas, el primero para la etapa de extracción y el segundo para la etapa de reextracción. La conexión en serie entre ambos módulos se produce a través de la fase orgánica ya que en el primer módulo tiene lugar la extracción donde la fase orgánica se carga con el zinc extraído procedente de la fase acuosa de alimentación, y en el segundo módulo tiene lugar la reextracción donde se regenera el extractante liberando el zinc a la fase acuosa de reextracción. En la figura 2-7 se muestra un esquema completo del sistema experimental utilizado para la extracción-reextracción no dispersiva en el que se aprecia el resto de los equipos que lo configuran y en la figura 2-8 se muestra una fotografía del sistema utilizado en el laboratorio.

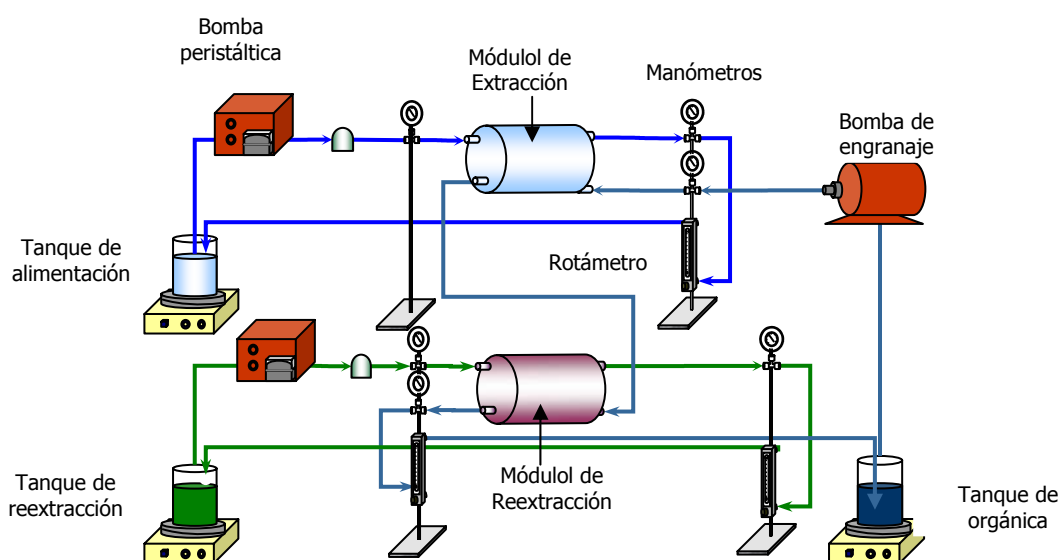


Figura 2-7. Esquema del equipo experimental para la extracción líquido – líquido no dispersiva en módulos de fibras huecas.



Figura 2-8. Fotografía del montaje de extracción no dispersiva en el laboratorio

De los equipos que integran el sistema experimental, parte están destinados al almacenamiento de fluidos, parte al bombeo de las fases fluidas a través de los módulos y parte a la medida o control de las variables presión y caudal.

- **Almacenamiento de fluidos.** El sistema cuenta con tres tanques de almacenamiento para cada una de las tres fases fluidas. Para las fases acuosas de alimentación y de reextracción se emplean vasos de precipitado Pirex de 1 litro de capacidad de boca ancha, para facilitar la toma de muestras. En el caso de la fase orgánica se emplea un erlenmeyer de vidrio de 1 litro de capacidad.
- **Bombeo y circulación.** Cada fase fluida es impulsada a través del módulo mediante una bomba. La selección de las mismas se hace en función de las necesidades de caudal y presión así como de la compatibilidad de los materiales. Para la fase acuosa de alimentación y la fase de reextracción se emplea una bomba peristáltica modelo WATSON MARLON 313S/D, (caudal de trabajo de 0,07-750 ml/min). Para la fase orgánica se emplea una bomba de engranaje MICROPUMP 07144-05, (caudal hasta 4000 ml/min). La circulación de los fluidos se realiza en tubos de teflón de 4 mm de diámetro interno y 6 mm de diámetro externo, permitiendo la conexión de las bombas con las diferentes partes del sistema. En las bombas peristálticas se ha empleado tubo de silicona flexible en los cabezales. Para evitar las fluctuaciones de caudal y presión en el interior de los módulos se ha introducido un amortiguador de pulsaciones modelo Palmer 07596-20 para cada fase acuosa a la entrada de cada módulo.
- **Medida de presión.** A la entrada y salida de cada módulo y para cada fase se colocan manómetros de acero inoxidable de NUOVA FIME de 63 mm de esfera con escala de 0-2,5 bares. Estas medidas de presión permitirán controlar la diferencia de presión entre fases, necesaria para estabilizar la interfase acuosa/orgánica en la pared de las fibras huecas.
- **Medida de caudal.** El caudal de cada fase se mide mediante un caudalímetro de flotador de acero inoxidable, tubo de vidrio, juntas de

teflón y válvula de precisión situada a la entrada del caudalímetro. El modelo empleado es de la marca BROOKS serie GT1355 con rangos de caudal de 78-780 ml/min.

- **Control de presión y caudal:** para controlar la presión se utiliza la válvula de contrapresión situada en el caudalímetro a la salida del contactor, cuando esta válvula se cierra se fuerza al fluido a circular a una mayor presión para superar la pérdida de carga originada por la válvula. Al cerrar la válvula también se actúa sobre el caudal, por lo que hay que modificar la velocidad de la bomba. De manera que el control de presión y caudal se consigue actuando de forma acoplada sobre la válvula de contrapresión y la velocidad de la bomba.
- **Agitación de los tanques.** Para conseguir mezcla perfecta en cada uno de los tanques se utilizan tres agitadores magnéticos modelo Agimatic-s de la marca SELECTA, cuyo intervalo de agitación se encuentra entre 60-1600 rpm.
- **Medida de pH.** El pH de la fase acuosa de reextracción se mide con un medidor de pH modelo 691-01 de METROHM que presenta un intervalo de medida de pH de 0-14 y una precisión de ± 0.02 unidades de pH.

2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.3.1. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO EN CONTACTOR ROTATORIO

A continuación se describe la metodología de trabajo empleado en el equipo rotatorio.

Como se ha descrito anteriormente, la fase acuosa de alimentación consiste en efluentes reales con las que se va a trabajar directamente. Si se requiere una concentración inicial de los metales distinta de la concentración de la matriz, se diluye con agua de red. La fase orgánica está formada únicamente por el extractante TBP, por lo que no necesita de ningún acondicionamiento.

Se añaden en cada tubo falcom las cantidades deseadas de alimentación y de fase orgánica en función de la relación de volúmenes, V_a/V_o , planificada. Se colocan los tubos falcom en el equipo rotatorio, se selecciona la velocidad de rotación (120 rpm en todos los casos) y se pone en funcionamiento, accionando el cronómetro para controlar el tiempo de contacto. Finalizado el tiempo de agitación o contacto, se dejan decantar las fases en decantadores de 50 mL de capacidad durante aproximadamente 30 minutos. Una vez decantadas las fases, se procede a su separación para coger una muestra de la fase de alimentación para el posterior análisis, y reutilizar la fase orgánica cargada de zinc para la posterior etapa de reextracción, en la cual se procede de forma similar.

2.3.2. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO NO DISPERSIVA

A continuación se describe el procedimiento utilizado durante la experimentación en el equipo de extracción-reextracción no dispersiva en módulos de fibras huecas.

En primer lugar se prepara la fase de alimentación con la concentración deseada (diluyendo en caso necesario con agua de red), se pone la fase orgánica y la fase de reextracción en sus correspondientes recipientes, poniendo en funcionamiento la agitación de los mismos. Es necesario asegurar que los acumuladores del sistema y los contactores de membrana estén totalmente vacíos para evitar contaminación de la muestra inicial. En este punto el sistema está preparado para su arranque.

Se toma una muestra inicial de la alimentación y a continuación se procede a conectar las bombas que impulsan las fases acuosas, se comienza con una velocidad de la bomba baja que se incrementa hasta alcanzar la presión a la salida de los contactores igual a la presión de entrada en el valor deseado, 0,4- 0,5 bar.

El siguiente paso es conectar el sistema de bombeo correspondiente a la fase orgánica, en este caso es necesario cebar la bomba con la ayuda de una jeringuilla. Una vez que el fluido llega al cabezal de la bomba, ésta se acciona de forma gradual hasta conseguir que la fase orgánica rellene la carcasa de los dos módulos y que la presión a la entrada y salida de los contactores alcance el valor de 0,2-0,3 bar. En este momento es cuando se pone el cronómetro en marcha, indicando el inicio del experimento.

A distintos intervalos de tiempo se toman muestras de 3 ml del tanque de alimentación y del tanque de reextracción para su posterior análisis.

Para finalizar el experimento en primer lugar se interrumpe la circulación de la fase orgánica hasta que se vacían las carcasas de los contactores. A continuación se para la circulación de las fases acuosas y finalmente se hace circular agua a través del interior de las fibras y queroseno a través de la carcasa para limpiar los contactores. Una vez limpios y vacíos se hace pasar aire para secar los contactores y volver a utilizarlos en sucesivos experimentos.

Se preparan las muestras recogidas para el análisis de zinc diluyendo, en caso necesario, con agua desionizada ultrapura, obtenida en un equipo MILLI-Q PLUS (MILLIPORE).

2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

La concentración de zinc se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica mientras que el resto de los metales pesados se analizaron mediante espectroscopía ICP (Inductively Coupled Plasma) excepto el hierro(II) que se determinó mediante espectroscopia de absorción ultravioleta/visible. La concentración de cloruros se determinó mediante cromatografía iónica.

En este apartado se describe el conjunto de técnicas analíticas empleadas en este trabajo.

2.4.1. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

El análisis con esta técnica proporciona los valores de concentración de iones zinc en las muestras que se toman de la fase de alimentación y de la fase de reextracción. Se trata de una técnica de emisión de llama en la que se emplea una lámpara de cátodo hueco específica para el metal a determinar. El análisis se realiza en las condiciones detalladas en la tabla 2-4.

El equipo empleado es un equipo PERKIN ELMER 3110B, que se muestra en la figura 2-9. Emplea aire suministrado por un compresor a 4 bares como comburente y como combustible acetileno.

Este equipo permite programar el procedimiento analítico y el calibrado. Para evitar errores de lectura inicial se programa con un tiempo de retardo entre el momento en el que se aspira la muestra y comienza el análisis de la misma. También se programa de manera que se efectúen tres lecturas de la muestra de manera que el valor determinado sea un valor medio.

La concentración de la muestra problema se obtiene por comparación con los patrones de calibrado introducidos. Se emplean como patrones una disolución en blanco, y dos disoluciones de 0,5 mg/l y 1 mg/L de zinc, respectivamente. Esta calibración se realiza en un intervalo lineal.



Figura 2-9. Equipo Perkin Elmer 3110B

Tabla 2-4. Condiciones de análisis en la determinación de la concentración de zinc mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica

| PARÁMETROS | VALOR |
|-------------------------------------|------------|
| Longitud de onda | 213,9 nm |
| Slit | 0,7 nm |
| Intensidad | 15 mA |
| Sensibilidad | 0,032 mg/L |
| Concentración de chequeo | 1 mg/L |
| Relación de caudales aire/acetileno | 1/2 |
| Rango lineal | 0-1 mg/L |
| Concentración de patrones | 0,5-1 mg/L |
| Tiempo de retardo | 2 s |

2.4.2. CROMATOGRAFÍA IÓNICA

La cromatografía iónica permite la determinación cuantitativa y cualitativa de los iones presentes en disoluciones acuosas. Esta técnica se ha empleado para determinar la concentración de los iones Cl^- en la fase acuosa de alimentación.

El equipo empleado es un cromatógrafo iónico marca DIONEX modelo DX-120, que se muestra en la figura 2-10. Este equipo está constituido por una bomba, un detector y una válvula de inyección. La columna cromatográfica es la Ion Pac modelo As9-HC de 4 mm, el SRS (Self Regenerating Suppressor) de 4 mm modelo P/N 53946.



Figura 2-10. Cromatógrafo Iónico DIONEX modelo DX-120.

La fase móvil o eluyente que transporta la muestra a analizar es una disolución acuosa 9 M de Na_2CO_3 . El equipo dispone de un muestreador automático de la marca DIONEX, modelo AS 40. Tras la incorporación de la muestra al eluyente, la mezcla pasa a través de una precolumna que retiene cualquier sólido suspendido que pudiera ocasionar daño en la columna. El detector de conductividad ASR-ULTRA mide la conductividad de la disolución en cada momento. Tras la

medición, la señal se recoge en la estación de trabajo (software PeakNet) donde se integra y se traduce a unidades de concentración mediante una calibración previa.

Las condiciones empleadas en este equipo en la determinación de los iones cloruro de las muestras de la alimentación se recogen en tabla 2-5.

Tabla 2-5. Condiciones de análisis utilizada en la cromatografía iónica para la determinación de la concentración de los iones cloruro.

| PARÁMETRO | VALOR |
|---------------------------|------------------------------------|
| Eluyente | Na ₂ CO ₃ 9M |
| Caudal de flujo | 1 ml/min |
| Volumen de inyección | 25 µl |
| Presión | 3300 psi |
| Conductividad línea base | 27µS |
| Patrones cloruros | 1-15-35 mg/l |
| Tiempo retención cloruros | 5,5 minutos |

2.4.3. ESPECTROSCOPIA ICP (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA)

El ICP (Inductively Coupled Plasma) es un aparato de medida basado en la espectroscopía de emisión atómica, que es capaz de realizar la determinación cuantitativa y cualitativa de 75 elementos de los 103 que componen la tabla periódica mediante el uso de altas temperaturas y un filtro monocromador. En la figura 2-11 se muestra el equipo de espectroscopia por ICP (PERKIN-ELMER).



Figura 2-11. Equipo de espectroscopia por ICP (PERKIN ELMER).

Este tipo de técnicas se apoyan en la absorción o emisión de radiación electromagnética por parte de iones o átomos cargados, de forma que la información cuantitativa se obtiene en función de la cantidad de energía electromagnética emitida o absorbida por la muestra, mientras que la información cualitativa está relacionada con las longitudes de onda a las cuales la radiación es emitida o absorbida.

2.4.4. ESPECTROSCOPÍA MOLECULAR DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA-VISIBLE

El equipo utilizado para el análisis de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}), es un espectrofotómetro de absorción ultravioleta-visible SPECTROQUANT VEGA 400. La figura 2-12 muestra una fotografía del equipo.



Figura 2-12. Espectrofotómetro de absorción ultravioleta-visible SPECTROQUANT VEGA 400.

Esta técnica se basa en el principio de absorción de la luz emitida por una disolución coloreada. Cuando se transmite un rayo de luz a través de una solución coloreada, dicho rayo pierde intensidad, o lo que es lo mismo, parte de esa luz es absorbida por la solución. En función de la sustancia, esta absorción tiene lugar a una longitud de onda específica.

El SPECTOQUANT VEGA 400 se diferencia de los espectrofotómetros convencionales en los siguientes aspectos:

- Las funciones de calibración de todos los kits de ensayo están almacenadas electrónicamente, es decir, no es necesario realizar un calibrado previo del equipo para poder medir las muestras. Esto es así porque los kits de medida de los diferentes elementos contienen un código de barras que el equipo es capaz de leer seleccionando así el calibrado correspondiente a dicho elemento.

- Para la determinación de hierro(II) y hierro(III) se utilizó el test en cubetas 14896 de MERCK. Este kit permite la determinación de hierro(II) y hierro total, pudiendo calcular hierro(III) por diferencia de las concentraciones anteriores. El intervalo de medida en el cual se puede considerar que existe una relación lineal entre concentración y absorbancia es de 1 a 50 mg/L.

2.5. SIMULACIÓN DE PROCESOS

En esta sección se aborda la descripción de las herramientas de software empleadas en la simulación matemática del sistema objeto de estudio. La simulación es una herramienta fundamental en el desarrollo de procesos. Se han dedicado importantes esfuerzos encaminados a mejorar y desarrollar paquetes de software que permitan al usuario resolver de forma rápida complejos sistemas de ecuaciones matemáticas que conforman los modelos que representan desde los procesos más sencillos a los más complejos.

La simulación de procesos, o lo que es lo mismo, la resolución matemática del modelo que representa el sistema, permite obtener información de lo que puede ocurrir en el mismo sin necesidad de que se tenga que llevar a cabo físicamente. La simulación permite también la comprobación y validación de los modelos matemáticos de los sistemas al poder comparar los datos simulados con los datos experimentales obtenidos.

En este trabajo, la simulación es una herramienta que sirve para discriminar modelos matemáticos y para obtener mediante estimación, los parámetros de transporte de materia que describen la separación de zinc mediante extracción líquido - líquido no dispersiva.

2.5.1. DESCRIPCIÓN DEL SOFTWARE gPROMS

El software de simulación empleado en este trabajo se denomina gPROMS (general Process System Modelling). Es un paquete comercializado por la casa Process System Enterprise Ltd. Se trata de un software con probadas capacidades para simular, estimar y optimizar procesos complicados en el ámbito de la Ingeniería Química. En la figura 2-13 se muestra la visualización en pantalla del software.

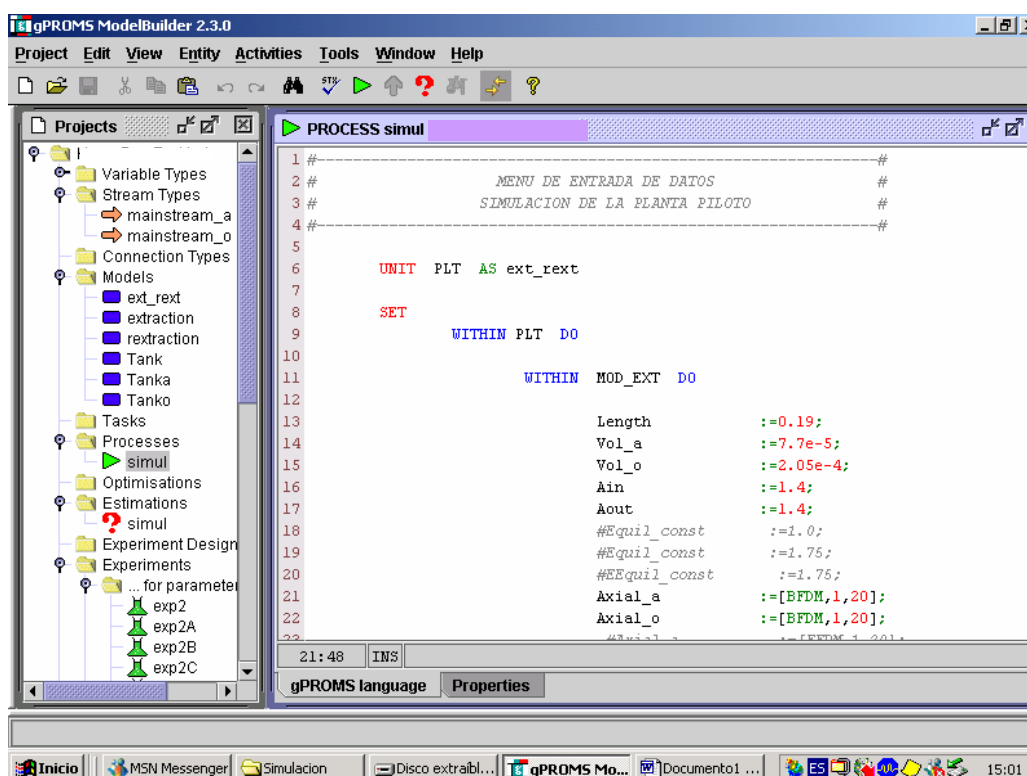


Figura 2-13. Aspecto visual del software gPROMS.

El empleo de esta herramienta está documentado bibliográficamente y ha sido de utilización habitual en el seno del grupo de investigación en el que se ha realizado esta tesis, tanto para sistemas de extracción no dispersiva, (Escalante et al., 1998; Alonso y Pantelides, 1996; Alonso et al., 1997a, 1999; Ortiz et al., 2001a, 2001b) como en otros sistemas de separación con membranas (Urteaga et al., 2000b, 2002a).

Las principales ventajas de este software radican en que emplea un lenguaje sencillo y claro, y además permite la simulación y estimación de parámetros en sistemas tanto en estado estacionario como en condiciones dinámicas. La estructura de este simulador permite seleccionar el modelo matemático bien de una librería o bien que sea el propio usuario el que lo introduzca. Además fue el primer simulador que permitía la descripción de modelos matemáticos en los que las propiedades del sistema varían en una o más dimensiones espaciales. Los modelos matemáticos a resolver pueden incluir sistemas de ecuaciones diferenciales parciales y ordinarias y ecuaciones algebraicas.

Las discontinuidades afectan a la robustez de las soluciones y a la velocidad con la que se alcanzan las soluciones del modelo. Los algoritmos matemáticos de alto nivel que emplea este simulador permiten el manejo de discontinuidades bastante frecuentes debido al comportamiento físico y químico de los procesos en los que las propiedades cambian de forma abrupta, ya sea por cambios de fase, limitaciones geométricas, etc.

El lenguaje de gPROMS permite una estructura jerarquizada de modo que el modelo de un proceso complejo se puede descomponer en sub-modelos conectados entre sí. No existe límite en el número de niveles que se pueden establecer.

En cualquier proyecto o archivo de gPROMS se definen el siguiente grupo de entidades:

- **Variables types**
- Stream types
- **Models**
- Task
- **Processes**
- Estimation
- Optimisation
- Experiments
- Saved variable sets

➤ Miscellaneous files

En la entidad VARIABLE TYPES, se definen los tipos generales de las variables que se emplean en todos los modelos. En general en gPROMS todas las variables son números reales, en esta sección se hace una definición de manera que el usuario da a cada grupo de variable un:

- *Nombre*, que la define de forma global y será el tipo de variable al que pertenece dentro de la sección MODEL- variable.
- *Default value*, valor por defecto, es el valor inicial que se emplea para cualquier tipo de cálculo iterativo.
- *Upper and lower bounds*, límites superior e inferior, se trata del límite establecido para que el valor obtenido durante los cálculos de un determinado tipo de variable esté comprendido entre estos dos valores.

La entidad MODEL contiene la descripción matemática del comportamiento del sistema. Para ello es necesario definir las secciones:

- *Variable*, donde se definen las variables que varían con el tiempo en el sistema definido en el MODEL.
- *Parameter*, donde se definen los parámetros cuyos valores son constantes que no cambian con el tiempo y por tanto no es necesario calcularlos.
- *Equation*, donde se define el conjunto de ecuaciones en las que están involucradas las variables y parámetros antes definidos. Estas ecuaciones son las que reflejan el comportamiento del sistema. El lenguaje de gPROMS es declarativo, de manera que el orden en el que se escriben las ecuaciones no tiene importancia.

La entidad PROCESS es la sección donde se atribuyen valores a los parámetros y variables descritas anteriormente y se establecen las condiciones de simulación. La estructura de esta entidad es la siguiente:

- *Unit*, en esta sección se determina que un equipo o unidad se va a comportar según un determinado modelo previamente declarado.
- *Set*, donde se dan los valores de los parámetros definidos en el MODEL.
- *Assign*, es donde se asignan los grados de libertad mediante la asignación de valores a las variables de entrada.
- *Initial*, antes de que la simulación dinámica comience, es necesario tener valores consistentes de las variables a tiempo=0. En esta sección se da el valor a todas las variables diferenciales con el tiempo.
- *Solutionparameters*, esta sección permite la manipulación de opciones de salidas de resultados así como la selección de los solvers o procedimientos de resolución más adecuados en cada caso.
- *Schedule*, en esta sección se introducen las especificaciones de operación, por ejemplo la duración de las simulaciones.

Los modelos matemáticos que se desarrollan en esta tesis se caracterizan por contener términos con derivadas parciales de la variable concentración respecto a la posición axial a lo largo del módulo. Por ello se definen la posición a lo largo del módulo como un dominio distribuido mediante el comando `Distribution_domain`, y la diferenciación parcial con el operador `PARTIAL`. La sintaxis correspondiente será:

PARTIAL (Expression, Distribution_Domain)

Para resolver matemáticamente este tipo de problemas, en los que aparecen variables distribuidas, se recurre a métodos numéricos de discretización. Estos

métodos son seleccionados por el usuario y en ellos se debe especificar el orden de aproximación y el número de intervalos. Los métodos numéricos disponibles aparecen listados en la tabla 2-6.

Tabla 2-6. Métodos numéricos disponibles en gPROMS.

| Métodos numéricos | Orden |
|---|---------|
| Diferencias finitas centradas | 2, 4, 6 |
| Diferencias finitas hacia atrás | 1, 2 |
| Diferencias finitas hacia delante | 1, 2 |
| Elementos finitos en colocación ortogonal | 2, 3, 4 |
| Cuadratura gaussiana | 6 |

2.5.2. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

Una herramienta importante que ofrece este paquete de simulación es la parte correspondiente a la estimación de parámetros, denominado gEST (general Estimation), que a partir de los datos experimentales y junto con el programa principal empleado en la simulación es capaz de estimar parámetros del modelo.

Para la estimación de parámetros son necesarias dos nuevas entidades:

- ▶ *Estimation*: en esta entidad se especifica qué parámetros son los que se van a estimar y qué experimentos se van a emplear para ello.
- ▶ *Experiments*: contienen los datos experimentales obtenidos que se emplean en la estimación.

El estimador gEST contiene unos resolvedores específicos para la estimación. Matemáticamente se trata de maximizar la probabilidad de que el modelo matemático prediga los datos experimentales.

En el anexo A.2 se recoge el programa desarrollado en lenguaje gPROMS empleado para la estimación de parámetros realizada en esta tesis.