

**MODELO NO ACOPLADO DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO TUBULAR
PARA LA REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE****UNCOUPLED MODEL OF A TUBULAR ELECTROCHEMICAL REACTOR FOR
HEXAVALENT CHROMIUM REMOVAL**G. Soto-Cortés^{1*}, R. Aguilar-López¹ y F. Rivera-Trejo²¹ *Departamento de Energía. Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco
Av. San Pablo No. 180, Reynosa-Tamaulipas, Azcapotzalco, C.P. 02200, D.F. México.*² *DAIA, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.*

Recibido 4 de Junio 2005; Aceptado 4 de Diciembre 2005

Resumen

La industria de la galvanoplastia genera entre otros residuos, agua con alta concentración de cromo hexavalente, Cr(VI), el cual debe ser removido hasta el límite permitido por la normatividad mexicana previo a su disposición. Para enfrentar este problema, el tratamiento electroquímico ha mostrado cualidades significativas respecto a los métodos convencionales particularmente en lo que respecta a la disminución de lodos y los bajos costos operativos. En la búsqueda de alternativas tecnológicas basadas en este proceso de tratamiento, en este trabajo se presenta las bases conceptuales para el desarrollo de un modelo numérico con fines de escalamiento de un reactor electroquímico tubular para la remoción de este contaminante en condiciones industriales. Con base en resultados experimentales, se establece la hipótesis que motiva este estudio y que consiste en la posibilidad de reproducir el comportamiento del reactor con ayuda de un modelo del tipo no acoplado. Lo anterior simplifica la estructura del modelo y permite evaluar el desempeño del reactor a partir de la solución de la ecuación de convección-dispersión sobre un campo de velocidades estacionario, el cual se determina independientemente a partir de las ecuaciones de Navier-Stokes en tres dimensiones.

Palabras clave: cromo hexavalente, tratamiento electroquímico, reactor electroquímico, modelo hidrodinámico desacoplado.

Abstract

Electroplating plants produce wastewaters with a high hexavalent chromium concentration. Before this water can be disposed, Cr(VI) must be removed according with the limit established by the Mexican environmental regulations. Due to the low amounts of sludge and the low operative costs, the electrochemical treatment has shown important qualities as an alternative of the conventional processes. In order to find technologic options based in this kind of process, in this work the bases of a numerical model to scale an industrial tubular electrochemical reactor are presented. According with experimental results the hypothesis that motivates this study is proposed. This premise consider possible to reproduce the reactor behavior using an uncoupled model. This is an important model structure simplification that allows evaluating the reactor behavior solving the advection-diffusion equation in a stationary three-dimensional hydrodynamic field, which is calculated from the Navier-Stokes equations.

Keywords: hexavalent chromium, electrochemical treatment, electrochemical reactor, uncoupled hydrodynamic model.

1. Introducción

Según la Comisión Ambiental Metropolitana (1998), existen en México cerca de 600 industrias dedicadas al ramo de la galvanoplastia, las cuales generan, entre otros residuos, aguas con altas concentraciones de cromo hexavalente (Cr(VI)), que por su alta toxicidad, debe ser removido previamente a su disposición final hasta concentraciones menores a 0.5 mg/L, según la normatividad mexicana (SEMARNAP, 1997). Los tratamientos

convencionales además de costosos, como por ejemplo: sulfato ferroso, con bisulfito de sodio y evaporación, generan grandes cantidades de lodos considerados como residuos peligrosos. En épocas recientes, el tratamiento electroquímico ha mostrado cualidades significativas tanto por su costo como por el volumen de lodos generados por lo que debe considerársele seriamente como una alternativa de remoción de este contaminante (Aguilar y col., 2005; Martínez-Delgadillo y col., 2004; Martínez y col., 2004).

*Autor para la correspondencia: E-mail: gsc@correo.azc.uam.mx
Tel: (55) 53189065, Fax: (55) 53947378

La reducción del Cr(VI) a su forma Cr(III) a partir de este proceso presenta ventajas sobre los tratamientos convencionales, ya que se genera una menor cantidad de lodos, además que estos contienen compuestos de interés industrial tales como la cromita por lo que pueden ser atractivos para su utilización. Por otra parte el agua tratada, debido a su calidad, puede ser reciclada para el proceso de enjuague con lo que se disminuiría el agua de suministro así como se reducirían los desechos generados. También, la infraestructura para aplicar este proceso es similar a la que actualmente se utiliza en estas industrias por lo que su aplicación no requeriría de modificaciones sustanciales y grandes gastos para su implantación. En la búsqueda de nuevos desarrollos tecnológicos de este proceso de tratamiento, se han diseñado y estudiado reactores electroquímicos de tanque agitado, en sus dos variantes, continuos y por lotes (Kongsricharoen y Polprasert, 1995; Cenkin y Belavtsev, 1985; Goloub y Oren, 1988; Martínez-Delgadillo y col., 2004; entre otros). En este tipo de tecnología, el consumo energético requerido por el proceso electroquímico se suma al debido al mecanismo de mezclado con la consecuente elevación de los costos de operación, por esta razón en este trabajo se propone un reactor tubular flujo pistón cuyo diseño elimina las partes móviles (ver Fig. 1). Un prototipo basado en este diseño fue construido y probado con aguas contaminadas con Cr(VI), mostrando un desempeño satisfactorio en condiciones controladas de laboratorio. Ante lo prometedor de los resultados y con la finalidad de contar con una herramienta para llevar el prototipo de laboratorio hacia escalas industriales, se precisa un modelo numérico representativo de su comportamiento. Sería deseable que dicho modelo, además de reproducir adecuadamente la cinética del proceso, tuviera una estructura simple que facilitara la ya de por sí difícil tarea del escalamiento. Es con esta motivación, que el trabajo que se describe en las páginas siguientes, se orienta a explorar la posibilidad de desarrollar un modelo hidrodinámico simplificado que junto con la ecuación convección – dispersión reproduzca fielmente el desempeño del reactor. Para lo anterior, con base en evidencia experimental, se presume que la estructura del modelo podría corresponder al tipo no acoplado en el que el campo de velocidades generado por la geometría del reactor se calcula de manera independiente al campo de concentraciones. Este tipo de enfoque no es nuevo en la mecánica de fluidos computacional y su aplicación es frecuente en sistemas en los que la dinámica de los procesos involucrados tienen tiempos de respuesta muy diferentes (Berezowsky y Jiménez, 1995; Rivera y col., 2004).

Este trabajo se organiza de la siguiente manera. El apartado 2 presenta una descripción del prototipo de laboratorio así como de las condiciones experimentales en las que se realizan las pruebas de

desempeño. En el apartado 3 se propone un modelo tridimensional no acoplado para la solución de la ecuación de cantidad de movimiento y el transporte de masa. El apartado 4 presenta algunos resultados que verifican la hipótesis que sustenta esta propuesta de modelación al encontrar congruencia adecuada entre valores numéricos y experimentales

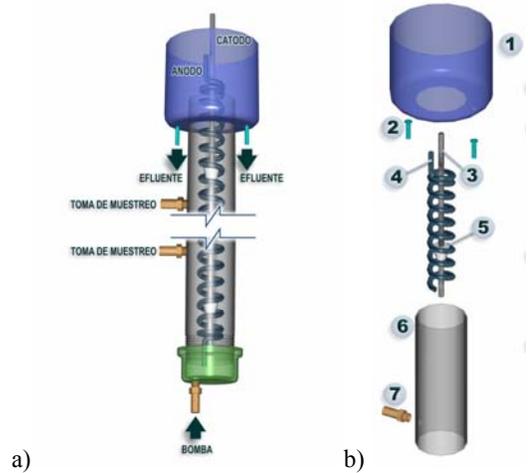


Fig. 1. (a) Esquema del reactor y de sus puertos de muestreo. (b) Detalle del ensamble; 1. receptáculo a la salida del reactor; 2. Conectores plásticos para drenado del receptáculo; 3. Cátodo; 4. Ánodo; 5. Aislante eléctrico entre ánodo y cátodo; 6. Carcasa (camisa) del reactor; 7. Toma de muestreo.

2. Materiales y métodos

El prototipo de laboratorio consiste de una camisa cilíndrica de acero inoxidable de 6.8 cm de diámetro interior 1.1 m de longitud con 4 conexiones para muestreo espaciadas uniformemente cada 20 cm a lo largo del reactor. El ánodo en forma de hélice circular se compone de 51 anillos de 3 cm de diámetro construidos de acero al carbón redondo de 6.5 mm de diámetro espaciadas cada 1.7 cm, montadas sobre un eje aislado (cátodo) del mismo material. Los electrodos se introducen en la camisa de manera concéntrica, garantizando el aislamiento eléctrico de la camisa. La Fig. 1 muestra un esquema general del reactor en la que se destaca lo intrincado del arreglo cátodo – ánodo. Es de llamar la atención que aunque este diseño favorece al proceso de remoción al incrementar la superficie de contacto en un espacio reducido; también es verdad que la misma geometría complica la cinética del proceso y con ello reduce las posibilidades de contar con un modelo numérico simple que reproduzca adecuadamente el comportamiento del reactor. Esta dificultad implícita en la modelación se explica por la relación directa entre la geometría del ánodo – la densidad de corriente – y el régimen de flujo en las inmediaciones del ánodo y cátodo entre otros factores (Martínez y col., 2004).

Si bien las reacciones que tienen lugar durante el proceso de reducción del cromo tanto en el ánodo, en el fluido e inclusive en el cátodo han sido ampliamente discutidas en la literatura especializada (Kongsricharoern y Polprasert, 1995; Cenkin y Belavtsev, 1985; Goloub y Oren, 1988), aquí vale la pena recordar que el proceso electroquímico se basa en la reducción del cromo hexavalente a su estado trivalente debido a la presencia de iones de hierro los cuales son liberados desde los electrodos hacia el fluido, una vez que se establece cierta densidad de corriente en el ánodo (Pletcher y Walsh, 1993). Lo anterior justifica la selección del material del arreglo ánodo – cátodo.

De acuerdo con las experiencias de Martínez y col. (2004), los electrodos se conectan a una fuente de corriente directa variable, en la cual se ajusta el amperaje (5, 10 y 20 A) con la finalidad de obtener diferentes densidades de corriente (A/m^2); el voltaje aplicado puede variar desde 1.1 V hasta 9.07 V dependiendo de la corriente suministrada. El volumen entre intersticios equivale a 2370 ml y se considera, de acuerdo con los resultados experimentales, que los flujos óptimos de entrada al reactor se encuentran en el intervalo de los 250 ml/min a los 650 ml/min por lo que los tiempos de residencia (T_r) se estiman en el orden de los 3.5 minutos a los 9.5 minutos. Debe enfatizarse aquí que este intervalo de caudales garantiza un régimen de flujo laminar (ver Tabla 1) necesario para garantizar la pertinencia de un modelo hidrodinámico desacoplado del balance de masa y además permiten porcentajes de remoción del 99.7 al 46%. El reactor posee cuatro puertos de muestreo equidistantes, donde se colectan las muestras necesarias para evaluar los cambios en la concentración de Cr(VI) a lo largo del reactor, con el fin de determinar el perfil de concentración de Cr(VI). Condiciones tales como el pH (regulado mediante la adición de H_2SO_4) y la densidad de corriente se mantienen constantes durante el proceso de remoción de Cr(VI). Se prepararon artificialmente soluciones con concentración de 130 mg/l de Cr(VI) en agua destilada (pH = 2). La solución se preparó con dicromato de potasio cuya concentración se verificó con ayuda del método 1-5 difenilcarbohidracida (APHA y AWWA, 1995); en este caso se usó un espectrofotómetro Hach 3000 con lecturas de absorción de 540 nm.

Tabla 1. Intervalo de flujo (Q), tiempos de residencia (T_r) y régimen de flujo (Re)

Q(ml/min)	T_r (min)	** v (cm/s)	*Re
667	3.56	0.31	208
538	4.41	0.25	168
420	5.64	0.19	131
250	9.48	0.11	78

* $Re = v\rho D/\mu$, ** v representa la velocidad

Se pudo establecer experimentalmente que para las dimensiones de este prototipo, una reducción del 99.7% necesaria para cumplir con las disposiciones mexicanas (no más de 0.5 mg^{-1} , SEMARNAP, 1997) en la concentración de Cr(VI) es posible para un flujo máximo de 250 ml min^{-1} ($T_r = 9.48\text{ min}$) siempre que se establezca una densidad de corriente de 50 Am^{-2} (9.07 V). La Fig. 4 (d) ilustra esta capacidad de remoción para un flujo cercano a los 250 ml min^{-1} . Como es de esperarse, flujos mayores significan reducciones significativas en la eficacia con la que opera este dispositivo y para esta longitud. En la Fig. 4 se puede verificar que la concentración inicial de Cr(VI) en el puerto de ingreso pareciera ser ligeramente menor a los 130 mg l^{-1} . Lo anterior se explica por un rápido efecto de remoción, antes del paso de corriente eléctrica por los electrodos y por la reacción espontánea de la corriente con el acero al carbón, material con el que se construyen los electrodos.

En el contexto de estas experiencias de laboratorio y con la finalidad de contar con una herramienta para el dimensionamiento y escalamiento de este prototipo de laboratorio, se procede al desarrollo de un modelo numérico del mismo con base en la hipótesis de un sistema hidrodinámico no acoplado, en los términos de lo expresado al inicio de este apartado.

3. El modelo numérico

En este caso el balance de cantidad de movimiento se representa por las ecuaciones de Navier-Stokes para estado permanente:

$$-\nabla \cdot \mu (\nabla \bar{v} + (\nabla \bar{v})^T) + \rho (\bar{v} \cdot \nabla) \bar{v} + \nabla p = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \bar{v} = 0$$

donde μ representa la viscosidad dinámica ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$), \bar{v} es el vector velocidad (m/s), ρ es la densidad del fluido (kg/m^3) y p es la presión (Pa). A la entrada del reactor ($z = 0\text{ m}$) la componente de velocidad en la dirección axial es no nula y equivale a un perfil parabólico acorde a hipótesis de no deslizamiento en las paredes de la camisa cilíndrica y en la geometría del electrodo. A la de salida del reactor ($z = 1.1\text{ m}$) se considera presión atmosférica (p_0), Ec. (2):

$$\bar{n} \cdot \left(-p\bar{I} + \mu (\nabla \bar{v} + (\nabla \bar{v})^T) \right) = \bar{n} \cdot p_0 \quad (2)$$

En la Ec. (2), \bar{I} es la matriz identidad y \bar{n} es el vector normal a la superficie del volumen de control a la salida del reactor de manera que dicha ecuación representa la suma de las componentes de fuerza de presión perpendiculares a la sección de salida.

Se considera que las propiedades del fluido (agua) no cambian considerablemente durante el proceso electroquímico y que el gradiente de concentración de Cr(VI) es nulo a la salida del

reactor. La forma conservativa de la ecuación de convección-dispersión del balance de masa para el Cr(VI) en estado permanente, es la siguiente:

$$\nabla \cdot (-D\nabla Cr(VI) + \bar{v}) - R = 0 \quad (3)$$

donde Cr(VI) es la concentración de cromo hexavalente (mol/m^3), D representa el coeficiente de dispersión (m^2/s) y R es el término de reacción de orden variable acorde a lo descrito en Martínez-Delgadillo y col. (2004).

4. Resultados y discusión

Dado lo intrincado de la geometría interna del reactor, la discretización e integración de las Ecs. (1)-(3) se realiza con la técnica del elemento finito. Lo anterior debido a la capacidad de este método para reproducir los detalles del prototipo (Fig. 2). La solución del sistema hidrodinámico se usa como condición inicial para el balance de masa representado por la Ec. (3). Lo anterior se justifica debido a la escala de turbulencia, la cual no parece significativa dado el régimen de flujo (laminar) en el reactor (Tabla 1).

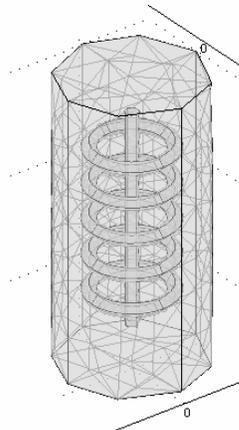


Fig. 2. Ejemplo de la malla de solución para fase hidrodinámica.

Para verificar la pertinencia de la hipótesis se realizaron diversas pruebas numéricas y de estabilidad del método. Los resultados de estas pruebas mostraron que la dinámica del proceso hidrodinámico difiere significativamente de la correspondiente al proceso de transferencia de masa. Lo anterior demostró la pertinencia de simular el comportamiento del prototipo a través de un modelo no acoplado, con lo que la hipótesis que originó esta propuesta queda verificada.

Como un ejemplo gráfico de la solución al sistema 1-3, la Fig. 3 muestra un corte axial del reactor en el que se representa el campo de velocidades para un flujo de 667 ml/min. De esta figura puede destacarse que, dado el régimen de flujo, no hay evidencia de vorticidad en las inmediaciones del ánodo.

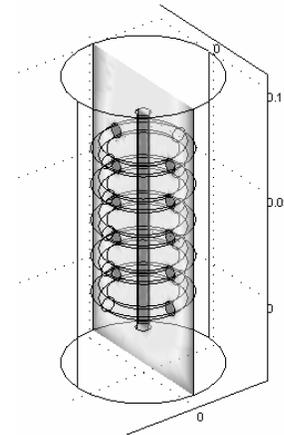
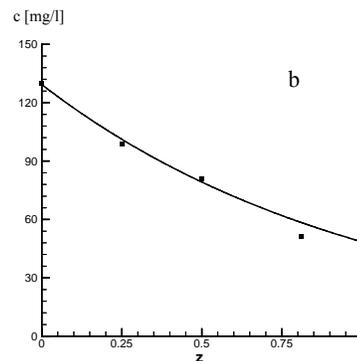
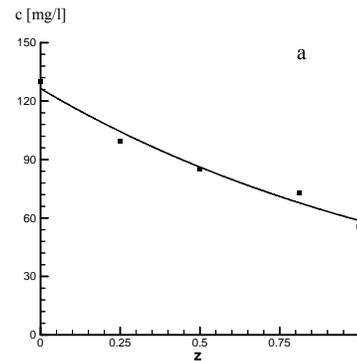


Fig. 3. Corte axial para una porción del reactor. Campo de velocidades para $Q = 667 \text{ ml/min}$.

En la Fig. 4 se comparan resultados experimentales y numéricos para diferentes condiciones de flujo, del perfil axial de concentraciones de Cr(VI). Como se observa, en todos los casos existe un nivel de concordancia que se considera adecuado. Como se ha comentado en el apartado 2 y como se puede establecer de la Fig. 4, para las dimensiones de este prototipo el flujo máximo que garantiza una remoción del 99.7 % está alrededor de los 250 ml min^{-1} para un tiempo de residencia de 9.48 min. Para flujos mayores, es claro que la longitud del reactor no es suficiente para reducir el nivel de concentración de Cr(VI) hasta los requeridos por la norma oficial.



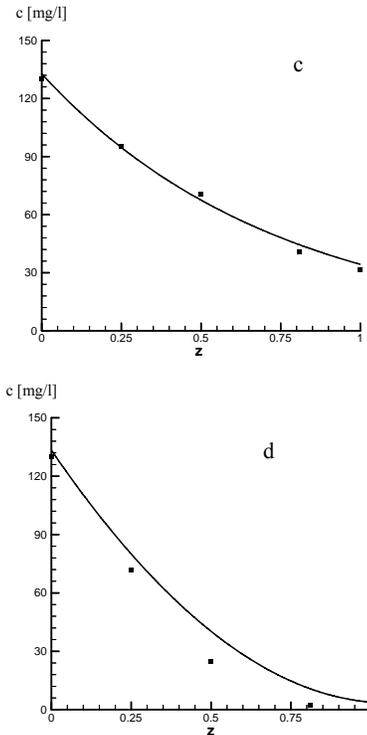


Fig. 4. Datos experimentales (■) y resultados de la simulación numérica (—) para cuatro diferentes condiciones de tiempo de residencia (T_r) a través del reactor (a) $T_r = 4.68$ min, (b) $T_r = 5.14$ min, (c) $T_r = 6.0$ min, (d) $T_r = 9.6$ min

Conclusiones

A partir de un análisis de datos experimentales, se establece la pertinencia de describir el desempeño del reactor electroquímico a partir de un sistema desacoplado entre el campo de velocidades y el balance masa. Dada la garantía de régimen de flujo laminar para el rango de caudales predeterminados, es posible integrar las ecuaciones de Navier-Stokes sobre una malla burda comparada con aquella exigida por los términos convectivos de la ecuación de Convección-Dispersión del balance de masa. Lo anterior, además de reducir los requerimientos de cómputo, garantiza estabilidad numérica del método. El modelo resultante, además de simple, permite combinar las experiencias numéricas y de laboratorio para constituirse en una herramienta que facilite el escalamiento del reactor para su uso industrial.

Referencias

- APHA, AWWA (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (19th Ed.). American Public Health Association, Washington DC.
- Aguilar, R., Martínez, S.A., Rodríguez, M.G. y Soto, G. (2005). Process Analysis for Treatment of Industrial Plating Waste Water: Simulation and Control Approach. *Chemical Engineering Journal* 105, 139-145.
- Berezowsky, M. y Jiménez, A. (1995). Flujo no permanente en ríos. Capítulo 6 del Manual de Ingeniería de ríos. Series del Instituto de Ingeniería, México: UNAM, 110pp.
- Cankin, V.E. y Belavtsev, A.N. (1985). Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Effluent and water Treat Journal*, 244-247.
- Comisión Ambiental Metropolitana (1998). Concepto de manejo de residuos peligrosos e industriales para el giro de galvanoplastia. Manual de Minimización, tratamiento y disposición. México.
- Goloub, D. y Oren, Y. (1988). Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with porous carbon electrodes: electrochemical principles. *Journal of Applied Electrochemistry* 19, 311-316
- Kongsricharoern, N. y Polprasert, C. (1995). Electrochemical precipitation of chromium (Cr^{6+}) from an electroplating wastewater. *Water Science and Technology* 9, 107-117.
- Martínez, S.A., Rodríguez, M.G., Aguilar, R. y Soto, G. (2004). Removal of chromium hexavalent from rinsing chromating waters electrochemical reduction in a laboratory pilot plant. *Journal Water Science & Technology* 1, 115-122.
- Martínez-Delgado, S.A., Rodríguez, M.G., Aguilar, R. y Soto G. (2004). Evaluación del desempeño de reactores electroquímicos para la remoción de Cromo Hexavalente de aguas residuales. *Ingeniería Hidráulica en México* 4, 97-103.
- Pletcher, D. y Walsh, F. (1993). Industrial Electrochemistry. (2nd Ed.). Blackie Academic & Professional.
- Rivera, F., Soto, G., Ortiz, L., Berezowsky, M. y Aguilar, R. (2004). MOVFO2D. Modelo numérico bidimensional de fondo móvil con cambio granulométrico. *Ingeniería Hidráulica en México* 3, 55-68.
- SEMARNAP (1997). Nom-001-Ecol-1996. Diario Oficial de la Federación. México