

MODELO SIMPLIFICADO DE UN REACTOR SOLAR ESCALA PLANTA PILOTO PARA EL TRATAMIENTO FOTO-FENTON

F. Alvarez¹, M. Bertone¹, J. Farías², E. Albizzati¹, O. Alfano²

¹Facultad de Ingeniería Química, UNL, S. del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mails: fran87_sfr@hotmai.com, matias.bertone@hotmail.com

²INTEC, Universidad Nacional del Litoral (UNL)-CONICET, Güemes 3540, 3000 Santa Fe, Argentina. Fax: +54 342 4511087. E-mail: jfarías@santafe-conicet.gov.ar

RESUMEN: En el presente trabajo se presenta el modelado y la verificación experimental de un reactor solar de diseño novedoso. El reactor escala planta piloto emplea la radiación UV - Visible e IR del sol para favorecer el tratamiento foto - Fenton. Se emplea un modelo simplificado que resuelve el campo de radiación, las concentraciones del compuesto modelo y la temperatura en función del tiempo. La radiación solar espectral y total incidente sobre la ventana del reactor se estima con el código SMARTS2, que se encuentra incorporado al modelo propuesto. De esta manera, es posible contemplar las variaciones estacionales y temporales de la radiación solar sobre el sistema de degradación. Se pudo obtener una buena concordancia entre los valores teóricos y experimentales de las concentraciones del ácido fórmico, la temperatura y la radiación UV y total en diferentes condiciones operativas del reactor.

Palabras clave: descontaminación, radiación solar, reactor solar, tratamiento foto-Fenton.

INTRODUCCIÓN

Los derrames de efluentes industriales o domésticos en los cauces de aguas, como así también el uso excesivo de pesticidas y fertilizantes son considerados como las principales causas de la contaminación en aguas superficiales y subterráneas. El tratamiento biológico se ha empleado comúnmente en la eliminación de contaminantes en aguas; sin embargo, existen compuestos orgánicos que no son biodegradables. Por tal motivo, los PAOs (procesos avanzados de oxidación, en inglés Advanced Oxidation Processes, AOPs) son considerados una alternativa eficiente para el tratamiento de este tipo de contaminantes. Estos procesos se basan en la generación de especies altamente oxidantes por efecto de la radiación UV en un medio absorbente (TiO₂, H₂O₂, Fe, O₃, etc.). La principal desventaja en la aplicación de estas tecnologías es su costo elevado originado en el uso de lámparas y/o generadores de ozono. Por lo tanto, el aprovechamiento de la energía solar es una alternativa muy atractiva desde el punto de vista económico y medioambiental. Los procesos basados en el uso de dióxido de titanio (generalmente conocido como fotocátalisis) o hierro (foto-Fenton) son los más ampliamente utilizados bajo los efectos de la radiación solar.

La degradación de diversos compuestos como plaguicidas, colorantes, disolventes, entre otros se ha estudiado mediante estos sistemas (Malato et al., 2005, 2007; Gernjak et al., 2004, 2006; Durán et al., 2008). Se ha demostrado, a su vez, que la temperatura también favorece la degradación de contaminantes mediante la reacción foto-Fenton (Al Momani, 2006; Farías et al., 2007). El hierro en solución forma complejos con distintas especies que favorecen la generación de reactivos involucrados en la propagación de la reacción o bien que hacen más eficiente la etapa fotoquímica, posibilitando la evolución de la reacción hasta la degradación completa del contaminante e incluso su mineralización total. En vista de estos conceptos se propone un reactor capaz de captar de manera eficiente la energía fotoquímica y térmica del sol de aplicación primaria en la degradación de contaminantes por la tecnología foto-Fenton. La posibilidad de usar radiación solar, como así también reactivos de fácil manipulación, sumado a la alta eficiencia y beneficio medioambiental, hacen del proceso foto-Fenton un sistema económicamente competitivo en el tratamiento de efluentes industriales en fase líquida.

Existen diferentes diseños de reactores solares y su aplicación ha sido, en un principio, en la degradación de compuestos por fotocátalisis (Malato et al., 2007; Alfano et al., 2000). Posteriormente se amplió su utilidad al tratamiento foto-Fenton. Por lo tanto, las capacidades térmicas de reactores solares no han sido desarrolladas en conjunto con las capacidades fotoquímicas.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la degradación de un contaminante modelo en un reactor solar escala planta piloto del tipo no concentrador para proponer un modelo dinámico simple, capaz de predecir tanto la temperatura del medio reaccionante como la velocidad de reacción en cada momento del proceso de degradación. En las predicciones del compuesto modelo, el ácido fórmico, se utilizaron expresiones algebraicas simples y se resolvió de manera acoplada la ecuación de transferencia radiativa. Los parámetros térmicos involucrados en el balance de energía son obtenidos del análisis del comportamiento del reactor durante las experiencias de degradación, mientras que los correspondientes al balance de materia se obtienen al analizar la reacción en un reactor discontinuo escala laboratorio. La radiación solar hemisférica, UV-visible espectral y la total, son calculadas por el programa computacional SMARTS2 (Gueymard, 1995). Finalmente, se comparan los resultados experimentales con los valores calculados por el modelo propuesto.

ESQUEMA Y CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO

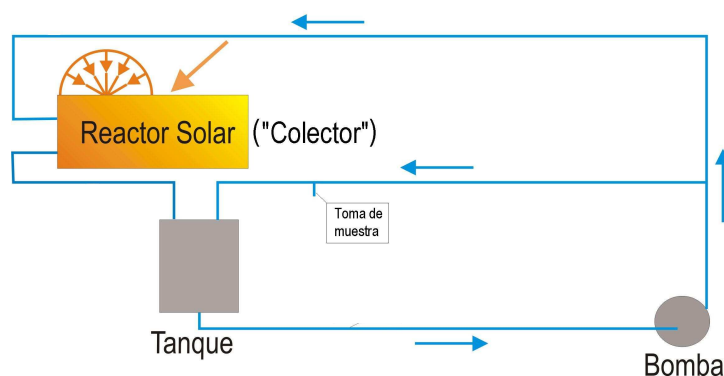


Figura 1. Esquema del reactor solar escala planta piloto

El equipo está constituido por un reactor solar dentro de un sistema con reciclo (Figura 1). El reactor construido en acero inoxidable presenta dos zonas divididas por una placa negra que capta la radiación solar en la cara superior y posee aletas transversales que apoyan en el fondo. Las dos placas de acrílico que componen la ventana están separadas por una capa de aire que actúa como aislante térmico. Dichas placas son transparentes a la radiación UV-Vis e infrarroja proveniente del sol.

El fluido circulante por el equipo lo hace en dos pasos. Al ingresar recorre en forma transversal el paso inferior, por los canales conformados por la placa absorbente y el fondo del reactor. Posteriormente, circula axialmente por el paso superior, entre la placa absorbente y la cubierta inferior de acrílico. En el primero y segundo paso recibe energía térmica transferida desde la placa absorbente, mientras que sólo en el segundo paso absorbe la radiación solar UV-Vis que se transmite a través de las dos cubiertas.

Completan el sistema una bomba centrífuga y un tanque de almacenamiento. El reactor, el tanque y las cañerías están provistos de aislamiento y los dos últimos están recubiertos de papel de aluminio. Los equipos constituyen una unidad compacta de fácil traslado y, para favorecer el aprovechamiento de la radiación solar durante todo el año, se posicionó el reactor con una inclinación de 30° respecto a la horizontal. En la Tabla 1 se presentan las características principales del sistema.

El sistema cuenta con tres termocuplas tipo J ubicadas a la salida del tanque y a la entrada y salida del reactor, un radiómetro que mide la radiación solar UV global, Kipp and Zonen CUV3 y uno que mide la radiación solar total, Kipp and Zonen CM11.

Característica	Valor
Volumen total del líquido	35 L
Volumen irradiado	7,5 L
Profundidad del volumen irradiado del reactor	30 mm
Espesor de la placa de acrílico	3,2 mm
Área de la ventana	0,25 m ²
Ángulo de inclinación reactor	30 °

Tabla 1. Características del reactor

PROGRAMA FOTO-FENTON SOLAR

En la Figura 2 se describen los pasos efectuados en la resolución del programa computacional desarrollado en MATLAB. En cada paso de tiempo el programa llama al código SMARTS2 (Gueymard, 1995) y provee al mismo de los datos de entrada, incluso los climáticos correspondientes para esa hora del día solar. Luego, SMARTS2 calcula la radiación solar que ingresa al reactor. Para tales fines se modificó el código fuente desarrollado en FORTRAN, de tal manera de generar los archivos requeridos por el programa foto-Fenton solar.

El programa foto-Fenton solar lee los archivos con los valores espectrales de la radiación solar directa y difusa evaluados en el rango de 280 a 450 nm. También los resultados de radiación integrados o de ancho de banda entre 305 – 2800 nm son requeridos en cada tiempo. Los datos espectrales son usados para calcular la velocidad volumétrica de absorción de fotones y los integrados para resolver el balance de energía térmica. Se requiere también la evaluación de la radiación global UV-Vis (350 - 378 nm) y total (305 – 2800 nm) para comparar con las mediciones de los radiómetros.

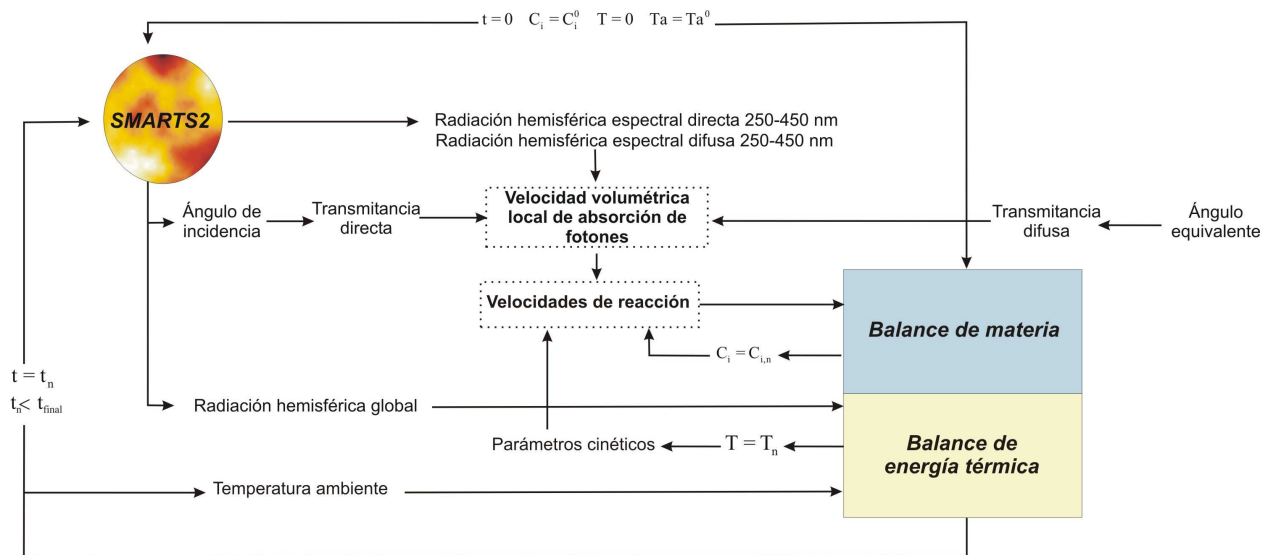
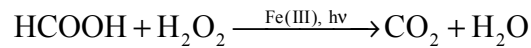


Figura 2. Metodología de resolución del programa foto-Fenton solar

REACTOR DE LABORATORIO

Balance de materia

Considerando la reacción foto-Fenton global como:



El balance de materia para un reactor discontinuo perfectamente mezclado, donde se emplean expresiones simplificadas para la velocidad de reacción foto-Fenton (r_i) es:

$$\frac{dC_F}{dt} = \langle r_i(x, t) \rangle_L = r_i^T + K' C_{Fe}^0 C_F \bar{\Phi} \langle e^a(C_{Fe}^0, x) \rangle_L \quad (1)$$

Siendo r_i^T la velocidad de reacción oscura o térmica (Fenton), C_F la concentración de ácido fórmico en el reactor, t el tiempo, K' la constante cinética aparente correspondiente al término donde se contempla el efecto de la radiación, C_{Fe}^0 la concentración inicial de hierro (III), y $\bar{\Phi}$ es el rendimiento cuántico primario promediado en las longitudes de onda; $\bar{\Phi} = 0.21$ mol / Einstein. $\langle e^a(C_{Fe}^0, x) \rangle_L$ es la velocidad volumétrica local de absorción de fotones promediada en la longitud del reactor (Farías y colab. 2008).

La velocidad de reacción Fenton es,

$$r_i^T = K(T, C_P^0) C_{Fe}^0 C_F \quad (2)$$

Donde K es la constante cinética aparente de la reacción oscura o térmica (Fenton), T la temperatura, y C_P^0 la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

Resolviendo la ecuación 1 se obtiene la variación de la concentración del ácido fórmico en función del tiempo con una expresión simplificada para la reacción Fenton, ecuación 3, y para foto-Fenton, ecuación 4.

$$C_F^T = C_F^0 \cdot \exp[-K(T, C_P^0) \cdot C_{Fe}^0 \cdot t] \quad (3)$$

$$C_F = C_F^0 \exp \left\{ -C_{Fe}^0 \left[K(T, C_P^0) + K' \bar{\Phi} \left\langle e^a(C_{Fe}^0, x) \right\rangle_L \right] \cdot t \right\} \quad (4)$$

Los valores de las constantes cinéticas globales K y K' se obtuvieron a partir de experimentos de laboratorio efectuando una regresión no lineal con las expresiones 3 y 4. Posteriormente, utilizando un diagrama de Arrhenius se determinaron los parámetros pre-exponencial (A) y la energía de activación (E_a) correspondientes a la constante cinética aparente de la reacción oscura, para condiciones de concentración inicial de peróxido de 6 mM.

Parámetro	Valor	Unidades
A	$1,12 \times 10^{21}$	$l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
E_a	111,43	$KJ \text{ mol}^{-1}$

Tabla 2. Valores de los parámetros de Arrhenius

El valor de K' a 6 mM de concentración inicial de peróxido es $8,15 \times 10^5 l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

REACTOR SOLAR

Balace de materia

Resolviendo el balance de materia en el reactor solar (Figura 1) se obtiene la siguiente expresión para definir la concentración del ácido fórmico en función del tiempo:

$$C_F = \frac{V_{irr}}{V_T} C_F^0 \exp \left\{ -C_{Fe}^0 \left[K(T, C_P^0) + K' \bar{\Phi} \left\langle e^a(C_{Fe}^0, x) \right\rangle_L \right] \cdot t \right\} + \frac{(V_T - V_{irr})}{V_T} C_F^0 \cdot \exp \left[-K(T, C_P^0) \cdot C_{Fe}^0 \cdot t \right] \quad (5)$$

En la expresión 5, V_{irr} es el volumen de reactor irradiado y V_T el volumen total del mismo.

Velocidad volumétrica de absorción de fotones (LVRPA) evaluada en un reactor solar

Para completar la descripción del modelo cinético se presenta la expresión de LVRPA (e^a), que se encuentra en el segundo término de la expresión 5. Previamente Rossetti y colab. (1998) propusieron y verificaron experimentalmente un modelo similar que describe LVRPA en un reactor solar no concentrador para un medio homogéneo participativo y reactivo. La expresión de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones se encuentra formada por términos correspondientes a los componentes de la radiación solar. Para un reactor inclinado la radiación se encuentra compuesta de la componente directa, difusa y la reflejada por el suelo:

$$e^a = \sum_r e_r^a \quad r = B(\text{directa}), D(\text{difusa}), R(\text{reflejada}) \quad (6)$$

La LVRPA monocromática se obtiene al resolver el balance de radiación en el reactor solar, considerando a la radiación reflejada por la tierra despreciable,

$$e_{B,\lambda}^a(x, t) = \kappa_\lambda(t) q_{B,\lambda}(t) T_{B,\lambda}(\mu_i) \exp \left[-\frac{\kappa_{T,\lambda}(t)}{\mu_{ref}} x \right] \quad (7)$$

$$e_{D,\lambda}^a(x, t) = 2\kappa_\lambda(t) q_{D,\lambda}(t) T_{D,\lambda}(\mu_i) E(x, \kappa_{T,\lambda}) \quad (8)$$

En las ecuaciones 7 y 8 κ_λ y $\kappa_{T,\lambda}$ son el coeficiente volumétrico espectral de absorción correspondiente a la especie absorbente y el coeficiente de absorción de todas las especies en el medio, respectivamente. $q_{B,\lambda}$ y $q_{D,\lambda}$ son los flujos de la radiación espectral incidente directa y difusa; $T_{B,\lambda}$ y $T_{D,\lambda}$ son las transmitancias espectrales directa y difusa, μ_i y μ_{ref} , son los

coseno de los ángulos de incidencia y refracción de la radiación directa sobre la ventana del reactor, μ_i es el coseno de 60° (ángulo equivalente) y x es la coordenada espacial.

Balace de Energía

La variación de la temperatura en el reactor se obtiene al efectuar un balance térmico global en el sistema, expresión (9). Donde se consideraron las siguientes hipótesis: (i) el calor de reacción es despreciable; (ii) la temperatura del fluido es uniforme en todo el volumen del reactor; (iii) siguiendo el modelo de Whillier-Bliss para colectores solares, el término radiactivo se caracteriza mediante la eficiencia óptica (η_0) que representa la fracción absorbida de la radiación solar incidente; (iv) las cañerías y el tanque se consideran perfectamente aislados; (v) se desprecia la disipación viscosa dentro del reactor solar, en el tanque y las cañerías; y (vi) la disipación viscosa en la bomba se considera mediante un 'aporte calórico' (q) de la misma calculado experimentalmente a partir de experiencias oscuras.

$$T = T_a + \frac{\beta}{\alpha Ac} + \frac{\gamma I_T}{\alpha} + \left[T_0 - \left(T_a + \frac{\beta}{\alpha Ac} + \frac{\gamma I_T}{\alpha} \right) \right] e^{-\alpha \cdot Ac \cdot t} \quad (1)$$

siendo T la temperatura evaluada en el tanque, t el tiempo, γ la relación entre la eficiencia óptica del reactor y la capacidad calorífica efectiva del sistema, α la relación entre el coeficiente de pérdidas térmicas global (referido al área de la ventana del colector) y la capacidad calorífica efectiva del sistema, Ac el área de la ventana del colector, I_T la radiación solar hemisférica total, T_a la temperatura ambiente, β la relación entre el calor aportado por la bomba y la capacidad calorífica efectiva y T_0 la temperatura inicial.

Los parámetros involucrados en la ecuación resultan de realizar una regresión no lineal con los datos de las corridas experimentales.

A partir de las experiencias oscuras se determinó el valor de la relación del calor suministrado por la bomba y la capacidad calorífica efectiva (β). Las experiencias con sol sirvieron para obtener los valores de la eficiencia óptica del reactor/capacidad calorífica efectiva (γ) y el coeficiente de pérdidas térmicas globales/capacidad calorífica efectiva del sistema (α). Se utilizó un algoritmo de regresión no lineal para la obtención de los parámetros. En la Tabla 3 se presentan los valores estimados de los parámetros térmicos del sistema como también los valores de coeficiente de pérdidas global multiplicado por el área de la ventana del colector ($Ut \cdot Ac$), la potencia calórica entregada por la bomba (q) y la eficiencia óptica del reactor (η_0).

Parámetros	Valores	Parámetros	Valores
α	$3,415 \cdot 10^{-4} (\pm 1,14 \cdot 10^{-4}) \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$	$Ut \cdot Ac$	$12,55 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ s}^{-1}$
β	$8,94 \cdot 10^{-4} (\pm 8,35 \cdot 10^{-3}) \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$	q	$131,4 \text{ W}$
γ	$5,486 \cdot 10^{-6} (\pm 1,83 \cdot 10^{-6}) \text{ } ^\circ\text{C J}^{-1}$	η_0	$0,806$

Tabla 3. Parámetros térmicos característicos del reactor.

Experiencias solares

Luego de ubicar el reactor en un lugar despejado, se llena el tanque con agua destilada y se enciende la bomba con la válvula de reciclo totalmente abierta y la válvula de paso al reactor cerrada. Con el reactor cubierto para evitar el ingreso de la radiación solar se procede a agregar los reactivos, primero el ácido fórmico y luego las soluciones de sulfato férrico y peróxido de hidrógeno. Se deja homogeneizar durante un minuto, luego del cual se toma una muestra y se abre la válvula de paso hacia el reactor. Cuatro minutos después (tiempo aproximado de llenado del reactor) se toma otra muestra (tiempo cero) a la vez que se descubre el reactor. A partir de ese momento se continúa con el muestreo y mediciones de temperatura en el tanque, temperatura ambiente, humedad ambiente y radiación a intervalos de tiempo uniformes.

La muestra es dividida en porciones y cada porción es pre-tratada según el compuesto a determinar. La porción tratada con sulfito de sodio es sometida a un análisis de carbono orgánico total (Shimadzu TOC-5000A) para determinar la concentración de ácido fórmico, para determinación de peróxido de hidrógeno se trata con biftuoruro de amonio y se somete a una determinación espectrofotométrica. Para las determinaciones de Fe total la muestra se somete a un pre-tratamiento con ácido ascórbico. Luego para determinar Fe total y Fe(II) las porciones correspondientes se someten al método colorimétrico de la 1,10-fenantrolina. Las mediciones de temperatura y humedad ambientes se realizan utilizando un termohigrómetro digital.

RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados de las predicciones del modelo y de los datos experimentales en función del tiempo para experimentos foto-Fenton solares. En tales experiencias se usó una relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico de 2 ($R = 2$), siendo la concentración inicial de ácido fórmico 3 mM. En la Tabla 4 se resumen las condiciones de operación y se muestra la conversión de ácido fórmico a los 120 minutos de iniciada la reacción.

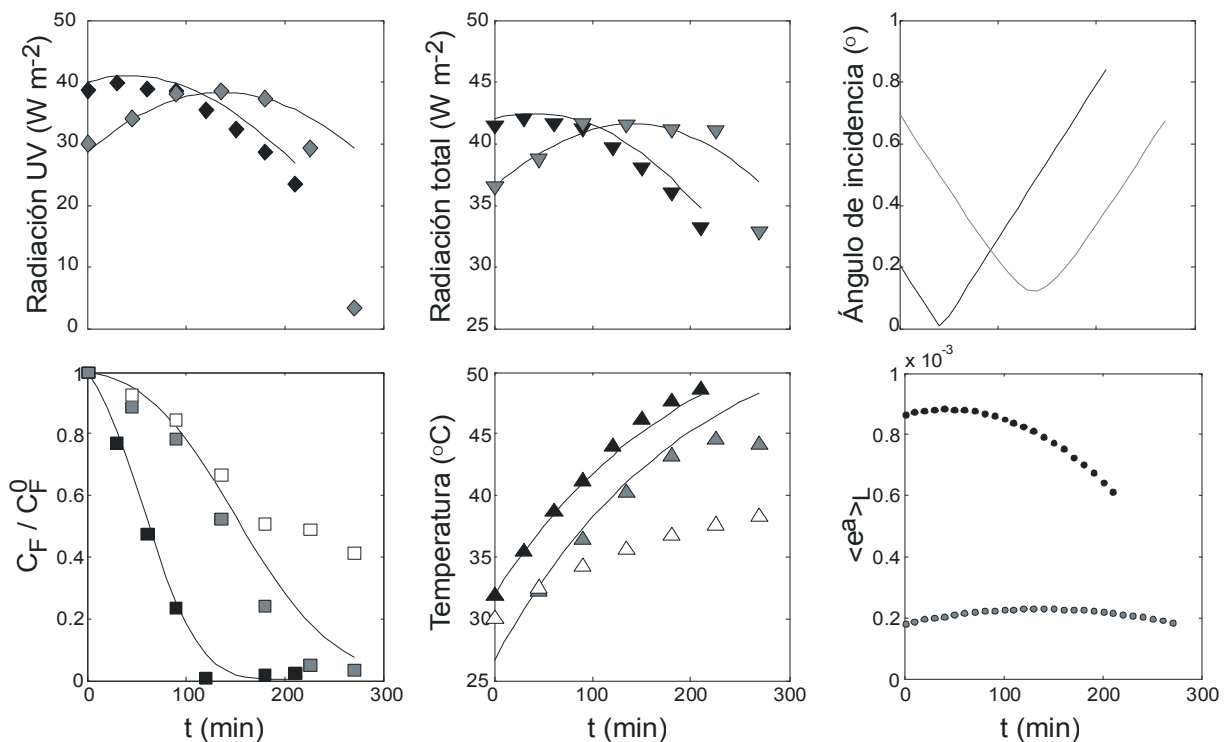


Figura 3. Datos teóricos (línea) y experimentales (símbolos) vs tiempo para $R = 2$, correspondientes a: radiación UV (\blacklozenge); radiación total (\blacktriangledown); concentración de ácido fórmico relativa a la inicial (\blacksquare) y temperatura (\blacktriangle). También: LVRPA promediado en el reactor (\bullet) y ángulo de incidencia de la radiación directa (—). Para los días 15/03/08 (negro); 31/03/08 (gris) y 25/03/08 (Fenton, blanco).

Día	C_{Fe}^0	T^0	X_F (%)
15/03/08	3,5 ppm	30	99,7
25/03/08	3,5 ppm	30	54
31/03/08	1 ppm	25	80,5

Tabla 4. Condiciones de operación y conversión de ácido fórmico a los 120 minutos.

CONCLUSIONES

Se propuso y verificó experimentalmente un modelo teórico que considera las fluctuaciones estacionales y temporales de la radiación solar sobre los efectos fotoquímicos y térmicos con un planteo simplificado.

Se propusieron expresiones algebraicas simples para describir la concentración del ácido fórmico y la temperatura en función del tiempo.

La radiación solar que ingresa a la ventana del reactor se estima con el programa SMARTS2 que se encuentra incorporado al modelo propuesto. Por lo tanto, es posible contemplar las variaciones de la radiación solar sobre el sistema de degradación.

Buena concordancia se pudo obtener en la predicción de los valores de radiación UV y total, de temperatura y concentraciones del ácido fórmico para diferentes condiciones de operación del reactor solar.

REFERENCIAS

- Alfano, O. M.; Bahnemann, D.; Cassano, A. E.; Dillert, R. y Goslich, R. (2000). Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catal. Today*, 58, 199-230.
- Al Momani, F. (2006). Impact of Photot-Oxidation Technology on the Aqueous Solutions of Nitrobenzene: Degradation Efficiency and Biodegradability Enhancement. *J. Photochem. Photob., A. Chem.*, 179, 184.
- Durán, A.; Monteagudo, J. M.; Amores, E. (2008). Solar Photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor. *App. Catal. B: Environ.*, 80, 42-50.
- Farias, J.; Rossetti, G. H.; Albizzati, E. D. y Alfano, O. M. (2007). Solar Degradation of Formic Acid: Temperature Effects on the Photo-Fenton Reaction *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 7580.
- Gernjak, W.; Maldonado, M. I.; Malato, S.; Cáceres, J.; Krutzler, T.; Glaser, A. y Bauer, R. (2004). Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar Photo-Fenton. *Solar Energy*, 77, 567-572.
- Gernjak, W.; Fuerhacker, M.; Fernández-Ibañez, P.; Blanco, J. y Malato, S. (2006). Solar Photo-Fenton Treatment-Process Parameters and Process Control. *Appl. Cat. B: Environ.*, 64, 121.

- Gueymard (1995). SMARTS2, A simple model of the atmospheric radiative transfer sunshine: algorithms and performance assessment. FSEC-PF-270-95. Professional paper.
- Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M. I.; Fernández-Ibáñez, P.; Gernjak, W. y Oller, I. (2005). Treatment of chlorinated solvents by TiO₂ photocatalysis and Photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pilot plant. *Chemosphere*, 58, 391-398.
- Malato, S.; Blanco, J.; Alarcón, D. C.; Maldonado, M. I.; Fernández-Ibáñez, P. y Gernjak, W. (2007). Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catal. Today*, 122, 137-149.

ABSTRACT: In the present work, a model of a novel solar reactor is presented. The pilot plant scale reactor uses the UV-Visible and IR solar radiation to promote the photo fenton treatment. A simplified model resolves algebraic expressions to predict the formic acid concentrations and temperature values as a function of time. The spectral and broadband solar incident radiation on the reactor window is calculated from the SMARTS2 program, which is incorporated in the proposed model. Therefore, it is possible to considerate the effect of solar radiation on photo-fenton treatment. A good agreement between theoretical and experimental values is obtained.

Keywords: decontamination, solar radiation, solar reactor, photo-Fenton treatment.