



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ingeniería de Procesos

Tesis:

**Diseño del electrodo de un reactor electroquímico mediante
modelamiento y simulación hidrodinámica**

Para obtener el título de:

Maestro en Ingeniería de Procesos

Presenta:

I.B.Q. Juan Antonio Yáñez Varela

Dirección de Tesis:

Dr. Sergio Alejandro Martínez Delgadillo

M. en C. Víctor Xiunel Mendoza Escamilla

Azcapotzalco, Ciudad de México, Diciembre de 2017

RESUMEN

El proceso electroquímico se ha colocado como una alternativa importante para el tratamiento de aguas residuales con concentraciones de Cr (VI) superiores a las permitidas por la legislación en materia ambiental. A diferencia de los electrodos rotatorios reportados en otros trabajos, aquí se proponen dos tipos de electrodos estáticos de un reactor electroquímico para la remoción de este metal pesado, en el cual se mantiene la mezcla completa mediante impulsores tipo *pitched blade turbine* (PBT). En una de las configuraciones evaluadas se utiliza un electrodo estático con anillos intercalados, que tienen la función de cátodos y ánodos, y que se distribuyen a lo largo de la altura del reactor (Caso 1). La segunda configuración, utiliza dos tubos de acero inoxidable en forma de deflector (Caso 2). El objetivo de emplear electrodos estáticos es evitar el movimiento de los electrodos y hacer un uso más eficiente de la energía aplicada en la agitación. Los sistemas fueron analizados utilizando mediciones experimentales, así como dinámica computacional de fluidos (CFD, por sus siglas en inglés), herramienta moderna que se emplea en el diseño, evaluación y optimización de tecnologías en las diversas ramas de la ingeniería. El análisis se llevó a cabo con el software ANSYS Fluent®, el cual se ha aplicado con éxito en el estudio de tanques agitados, este análisis cumple con el objetivo de identificar cuál arreglo tiene un mejor desempeño hidrodinámico, cuantificando la energía utilizada para la agitación del fluido y los tiempos requeridos para alcanzar un cierto grado de homogeneidad en la concentración dentro del reactor. La validación de los resultados obtenidos con la simulación se realizó con la medición experimental del torque y de los tiempos de mezclado con la técnica de medición de conductividad eléctrica. El análisis CFD permitió identificar que el Caso 2 promueve una mejor circulación en todo el volumen del tanque reduciendo en un 70% el tiempo de mezclado, en comparación con los electrodos rotatorios. Para las pruebas experimentales, se utilizó un reactor electroquímico con una capacidad de 19 L, se construyeron los electrodos de acero al carbón y se realizaron pruebas de remoción de Cr (VI) a una concentración inicial de 130 mg/L. La remoción del Cr(VI) siguió una cinética de orden variable. Los resultados obtenidos muestran que el tiempo de tratamiento obtenido con los arreglos propuestos se reduce en al menos 50%, con respecto a los encontrados con electrodos rotatorios. Con toda la información generada en este trabajo fue posible calcular la energía total que se requiere en cada uno de los sistemas para remover 1 g de Cr (VI), los resultados muestran que los diseños propuestos reducen en 70% el consumo energético total para el proceso electroquímico, en comparación con los electrodos rotatorios, lo que demuestra que la mejora en la eficiencia hidrodinámica dentro del reactor, impacta directamente en los costos del proceso, haciéndolo más factible para la aplicación del tratamiento electroquímico a este tipo de efluentes a nivel industrial.

AGRADECIMIENTOS

El reto de realizar una tesis contempla diversos pasos que serían imposibles de llevar a cabo sin el apoyo de personas que estén dispuestas a compartir sus conocimientos, recursos y habilidades. Por esta razón esta sección está dedicada a aquellas personas que me brindaron su apoyo durante este proyecto:

A mis asesores de tesis, el Dr. Sergio Martínez y el M. en C. Víctor Mendoza, quienes brindaron todo su tiempo y conocimientos para guiarme, además de tolerar mi gran novatez en el tema.

A la Dra. Claudia, el Dr. Jesús y el Dr. Jersain quienes formaron parte del grupo de sinodales que revisaron y aportaron comentarios a este trabajo.

A los profesores que me impartieron clase en la Maestría de Ingeniería de Procesos, por tener esa excelente actitud de compartir sus conocimientos a través de sus cátedras las cuales hicieron mejorar mis bases como ingeniero.

A la jefa del departamento de energía, la Dra. Margarita González, por facilitarme el acceso a los laboratorios de docencia de las carreras de ambiental y mecánica durante la fase experimental del proyecto.

Al grupo del Dr. Jorge Ramírez, por ofrecer su apoyo técnico y de infraestructura para realizar las mediciones experimentales del torque.

A mis compañeros del Laboratorio de Procesos Acuáticos, quienes me apoyaron en la talacha experimental, gracias a ustedes logré realizar esta fase muy rápidamente y a liberar el estrés de vez en cuando.

A mis compañeros de generación, con quienes compartí esta bonita etapa académica, y los que muchas veces me ayudaron a salir de dudas en el planteamiento del proyecto.

Al Team Anaerobio del TESE, por su apoyo y sus consejos que me ayudaron a no perderme en el trayecto de esta etapa.

A mi familia, sobre todo a mi Mamá, por estar siempre al pendiente de mí, motivarme y apoyarme incondicionalmente.

Agradezco el apoyo de CONACyT por el apoyo de la beca de manutención con número de registro del CVU 721625 y por el proyecto de Ciencia Básica CB-2011/169786.

Diciembre de 2017

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.I. PROBLEMÁTICA	1
I.II. JUSTIFICACIÓN	2
I.III. HIPÓTESIS	3
I.IV. OBJETIVO GENERAL.....	3
I.V. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
MARCO TEÓRICO	4
1.1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DEL CR (VI)	5
1.2. PROCESOS DE REMOCIÓN DE CR (VI).....	6
1.3. PROCESO ELECTROQUÍMICO PARA LA REMOCIÓN DEL CR (VI).....	8
1.3.1. REACCIONES REDOX EN EL PROCESO	8
1.3.2. EFECTO DEL PH.....	9
1.3.3. EFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA.....	10
1.4 REACTORES ELECTROQUÍMICOS	11
1.4.1. EVALUACIÓN DE LOS REACTORES CON MODELOS DE FLUJO IDEAL	12
1.5 AGITACIÓN Y MEZCLADO EN TANQUES AGITADOS	14
1.5.1. BASES DE DISEÑO PARA TANQUES AGITADOS	15
1.5.2. CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL SISTEMA DE AGITACIÓN	17
1.5.2.1. Número de Reynolds.....	17
1.5.2.2. Potencia y número de potencia.....	18
1.5.2.3. Capacidad de bombeo y número de bombeo	18
1.5.2.4. Número de flujo axial y tiempo promedio de circulación axial.....	19
1.5.2.5. Tiempo de mezclado.....	20
1.6 TEORÍA EN EL MEZCLADO DE FLUIDOS	21
1.6.1. Ecuación de continuidad	21
1.6.2. Ecuación de movimiento.....	21
1.6.3. Ecuación del transporte de especies	22
1.7. TURBULENCIA CON ENFOQUE RANS.....	22
1.7.1. La hipótesis de Boussinesq.....	24
1.7.2. Modelo $k-\varepsilon$ realizable	24
1.8. DINÁMICA COMPUTACIONAL DE FLUIDOS.....	26

1.8.1. APLICACIONES DE LA CFD A LOS REACTORES ELECTROQUÍMICOS	26
DESARROLLO TEÓRICO	31
2.1. PRE-PROCESADO	32
2.1.1. DESCRIPCIÓN DE LOS CASOS	32
2.1.1.1. <i>Caso 1 – Electrodo en forma de anillos</i>	32
2.1.1.2. <i>Caso 2 – Electrodo tubular en forma de deflector</i>	33
2.1.2. GENERACIÓN DE LA MALLA	33
2.1.2.1. <i>Criterios de calidad de la malla</i>	34
2.1.2.2. <i>Estudio de independencia de malla</i>	35
2.1.3. ASUNCIONES DEL MODELO	35
2.2. PROCESADO	36
2.2.1. MODELO DE MARCOS DE REFERENCIAS MÚLTIPLES.....	36
2.2.1.1. <i>Formulación del modelo MRF</i>	37
2.2.2. MÉTODOS DE SOLUCIÓN.....	38
2.2.3. RESIDUALES Y CRITERIOS DE CONVERGENCIA.....	40
2.3. POST-PROCESADO	40
2.3.1. CÁLCULO DEL TORQUE	41
2.3.2. INTENSIDAD DE TURBULENCIA	41
2.3.3. ESFUERZOS DE PARED.....	42
2.3.4. PROMEDIOS PONDERADOS DE ÁREA	42
2.3.5. TIEMPOS DE MEZCLADO	42
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	44
3.1. CONSTRUCCIÓN DE LOS DISEÑOS	45
3.2. MEDICIONES EXPERIMENTALES DEL TORQUE	45
3.3. TIEMPOS DE MEZCLADO EXPERIMENTALES	46
3.4. DESEMPEÑO DE LOS ELECTRODOS EN LA REMOCIÓN DE CR (VI)	48
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
4.1. ESTUDIO DE INDEPENDENCIA DE MALLA	52
4.2. ANÁLISIS CFD DE LOS CASOS PROPUESTOS	55
4.2.1. POTENCIA Y NÚMERO DE POTENCIA	55
4.2.2. NUMERO DE BOMBEO, DE FLUJO AXIAL Y TIEMPO AXIAL DE CIRCULACIÓN	56
4.2.3. PATRONES DE FLUJO Y DISTRIBUCIÓN DE LA INTENSIDAD DE TURBULENCIA.....	59
4.2.4. PROMEDIOS PONDERADOS POR ÁREA	63

4.2.5. TIEMPOS DE MEZCLADO	64
4.2.6. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS CFD.....	64
4.2.6.1. <i>Validación del torque</i>	65
4.2.6.2. <i>Validación de los tiempos de mezclado</i>	66
4.3. EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE CR (VI).....	67
CONCLUSIONES	71
5.1. RECOMENDACIONES	72
ANEXO. PLANOS A DETALLE DE LOS CASOS PROPUESTOS	73
REFERENCIAS.....	77

I. Introducción

I.I. Problemática

En las décadas recientes, la humanidad ha tomado con mayor seriedad la implementación de tecnologías más sustentables para mitigar el enorme impacto ambiental generado por el desarrollo industrial, mismo que pone en riesgo la vida de la población debido a los contaminantes nocivos que se emiten como residuo. El cromo hexavalente (Cr (VI)) es uno de los compuestos que más preocupa a las autoridades debido al incremento de información de su alto potencial tóxico sobre la salud humana [1].

En 1998, la comisión ambiental metropolitana de México tenía registradas 612 empresas inmersas en el ramo de la galvanoplastia [2], las cuales generaban aguas residuales con concentraciones superiores a las permitidas por la legislación mexicana (0.5 mg/L) [3]. Estos efluentes deben atravesar por un tratamiento antes de verterlos al drenaje municipal, sin embargo, los procesos convencionales son altamente costosos para las empresas y poco eficientes para remover el Cr (VI) fomentando la mala práctica industrial de evitar el tratamiento.

La tecnología electroquímica se presenta como una opción atractiva para llevar a cabo la remoción del Cr (VI) de efluentes residuales, debido a que posee diversas ventajas frente a otras tecnologías [4]. El empleo mínimo de agentes químicos en el proceso (p. ej. ácido sulfúrico) y el bajo costo del material de los electrodos hacen rentable a esta tecnología, por otra parte, la baja producción de residuos sólidos no peligrosos (lodos residuales) y la calidad del agua tratada permite clasificar este proceso como una tecnología limpia [5].

Estudios previos se enfocaron en determinar la configuración del reactor con el mejor desempeño para el tratamiento. La conclusión de estos estudios estableció al reactor de mezcla completa como unidad ideal para llevar a cabo este proceso [6,7]. Los reactores de mezcla completa cuentan con la característica de dispersar las especies en todo el volumen de líquido, lo que favorece la transferencia e interacción de los iones en todo el tanque, en contraste con lo que sucede en el reactor de flujo pistón, donde no hay dispersión.

Con base en lo anterior, diferentes trabajos se han reportado con el fin de determinar las mejores condiciones de operación del reactor electroquímico de mezcla completa, ubicando como variables importantes a la geometría de los componentes del reactor (tanque, electrodos y

sistema de agitación) y el consumo energético que se genera durante la reducción del Cr (VI). Ambas variables se han estudiado con rigurosidad utilizando como principal herramienta la dinámica computacional de fluidos [8–11]. Este enfoque ha permitido analizar a detalle el comportamiento hidrodinámico durante la operación del reactor dando a conocer las deficiencias y virtudes de diseños de reactores previamente propuestos.

I.II. Justificación

A pesar de las ventajas con las que cuenta este proceso, aún se deben generar criterios que permitan diseñar, escalar y evaluar adecuadamente los componentes del reactor electroquímico, puesto que es la unidad donde se dan las reacciones que fundamentan este proceso y su eficiencia es definitiva en el tratamiento. Así mismo, el reactor electroquímico enfrenta un reto común de los tanques de mezcla completa: el eficiente uso de la energía para generar las mejores condiciones de mezclado.

Generalmente los reactores electroquímicos de mezcla completa cuentan con un sistema de agitación compuesto por el mismo electrodo [12,13], es decir, ánodo, cátodo o ambos promueven la agitación del fluido dentro del reactor para favorecer la transferencia de masa y el contacto de los mismos con las especies, de manera que su diseño debe contemplar fundamentos hidrodinámicos en conjunto con los aspectos electroquímicos (material, área de contacto, distancia entre ánodo y cátodo). Esto obstaculiza en gran medida el diseño de electrodos para reactores electroquímicos de mezcla completa por dos principales razones: 1) dificultad en la operación a escala piloto e industrial, ya que la conexión eléctrica debe ubicarse en la flecha del motor y 2) el área de contacto del electrodo generalmente debe ser grande, fomentando la rotación de una gran estructura, lo que implica el aumento del consumo de energía por agitación y altos costos de fabricación de los electrodos por su complejidad.

La herramienta CFD ha sido puesta a prueba de manera extensa en la simulación de tanques de mezcla completa, generando una nutrida base de información respecto al análisis de estos sistemas [14], por lo que el análisis CFD de los reactores electroquímicos permitirá generar criterios específicos desde el punto de vista hidrodinámico para el diseño y evaluación de los componentes. Estos parámetros junto con la caracterización experimental clásica de las celdas electroquímicas complementarían de forma más robusta la evaluación de los diseños.

En este trabajo se propone utilizar electrodos estáticos para estudiar con CFD el efecto de su geometría y posición dentro del tanque utilizando impulsores PBT (pitched blade turbine) clásicamente desarrollados para promover la agitación en los tanques de mezcla completa. Esta configuración supondría la intensificación del mezclado utilizando con mayor eficiencia la potencia inyectada al sistema de agitación. Los arreglos propuestos se evalúan experimentalmente mediante la medición del tiempo de tratamiento que se requiere para reducir la concentración del Cr (VI) desde 130 mg/L hasta alcanzar menos de 0.5 mg/L en el agua tratada.

I.III. Hipótesis

El uso de electrodos estáticos en conjunto con impulsores PBT disminuye el consumo energético del sistema de agitación e intensifica el mezclado del reactor electroquímico.

I.IV. Objetivo General

Determinar la geometría de electrodo más eficiente en la intensificación del mezclado a partir de los resultados obtenidos mediante la simulación computacional de la dinámica del flujo.

I.V. Objetivos Específicos

- Desarrollar configuraciones geométricas de electrodo estáticas considerando el comportamiento hidrodinámico del impulsor empleado.
- Modelar, mediante dinámica de fluidos computacional, el comportamiento hidrodinámico del fluido en el tanque usando las geometrías propuestas.
- Calcular los parámetros de mezclado generados para las geometrías y con ello determinar las condiciones de operación óptimas en el proceso junto con la mejor configuración geométrica del electrodo.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se abordan los conceptos y avances científicos que se tienen en la temática del proyecto. Se comienza abordando la preocupante problemática ambiental en torno al Cr (VI), enfatizando la importancia de generar tecnologías más eficientes y rentables para su remoción de efluentes residuales. Posteriormente, se describen brevemente los procesos clásicos y alternativos propuestos para la remoción de Cr (VI), seguidos por el fundamento de la tecnología electroquímica, permitiendo hacer un contraste entre los diversos tratamientos. A continuación, se explica brevemente el desarrollo de los reactores electroquímicos. Como siguiente tópico se detallan los aspectos del diseño de tanques agitados y las características del impulsor PBT. Después se presentan las bases teóricas de la mecánica de fluidos y turbulencia, para finalizar el capítulo con el estado del arte del análisis CFD al proceso electroquímico.

1.1. Problemática ambiental del Cr (VI)

El cromo es un elemento con vasta presencia en el planeta tierra ocupando el lugar número 21 de abundancia entre todos los elementos. La principal fuente de cromo es el mineral cromita (FeCr_2O_4), localizado en mayor medida en Sudáfrica (96% de las reservas mundiales), Rusia y las Filipinas [15]. Este elemento puede presentarse en los estados de oxidación 2+, 3+ y 6+, sin embargo, la estabilidad de los últimos dos permite que predominen en el medio ambiente, por lo que son típicamente encontrados en sistemas acuíferos.

A pesar de ser el mismo elemento, la diferencia entre las propiedades fisicoquímicas y tóxicas de los compuestos en estados de oxidación 3+ y 6+ son drásticamente diferentes. El Cr (III) se encuentra naturalmente en compuestos que son esenciales para el metabolismo de mamíferos, además estos compuestos son poco solubles por lo que no representan un riesgo fuerte para la salud y el ambiente. El Cr (VI) se encuentra en diferentes formas en función del pH del medio: como ácido crómico (H_2CrO_4) a pH inferior a 1, como ion hidrogeno cromato (HCrO_4^-) entre pH de 1 y 6, y como ion cromato (CrO_4^{2-}) a pH superior a 6. Ninguna de estas especies es insoluble a pesar de las variaciones del pH, por lo que presentan coeficientes de difusión altos que las hacen extremadamente móviles en agua y suelo, esta característica es lo que hace altamente peligroso a las especies del Cr (VI) [1,3]. Los compuestos con Cr (VI) tienen efectos negativos en los sistemas bioquímicos. El Cr (VI) por sí mismo *in situ*, genera especies reactivas de oxígeno las cuales pueden ejercer potenciales oxidativos que son nocivos para las células, generando alergias en la piel y estómago en cortos tiempos de exposición, o dañar hígado, riñón, y sistema nervioso en largos tiempos de exposición [1,15]. Además de estas consecuencias, diferentes estudios han correlacionado la exposición prolongada a este compuesto con el desarrollo de cáncer [16]. Generalmente, los compuestos del Cr (VI) son considerados entre 100-1000 veces más tóxicos que los compuestos del Cr (III) [1].

Es debido a lo anterior que las autoridades de diversas partes del mundo han regulado la concentración de este contaminante en el agua, por ejemplo, la Organización Mundial de la Salud ha establecido como límite máximo la concentración de 0.5 mg/L [3]. Por otro lado, se han generado leyes que permitan recuperar sitios altamente contaminados con ayuda económica de los industriales y fomentar el reciclaje de estos compuestos, sin embargo, aún existen varios problemas con las leyes. Uno de ellos es que siempre llegan a suponer que los sitios donde hay desperdicio peligroso pueden ser limpiados en un tiempo corto sin contemplar la brecha

tecnológica y económica en el desarrollo de los métodos de recuperación de cromo, por ejemplo, para la reutilización de este compuesto, es difícil rivalizar con las propiedades tribológicas de los revestimientos de cromo duro [3,17].

Los efluentes residuales de los procesos provenientes de las operaciones mineras, industrias galvanizadoras, instalaciones de generación de energía, unidades de manufactura de equipos electrónicos, y curtidoras pueden contener metales pesados a concentraciones excedentes a los límites locales [15]. Estas industrias contemplan diversas operaciones de enjuague dónde se utilizan grandes cantidades de agua las cuales retiran el recubrimiento que no fue totalmente adherido. Estas aguas de enjuague presentan concentraciones demasiado altas de Cr (VI) como para ser vertidas a los cuerpos de agua receptores de aguas residuales, pero también presentan concentraciones demasiado bajas para lograr recuperar el metal elemental (Cr^0).

Esto genera la necesidad de tratar estos efluentes para separar estos componentes, no obstante, los metales no son fácilmente removidos sin un tratamiento especializado o avanzado. En la actualidad, se han desarrollado diferentes alternativas para la remoción de Cr (VI), pero estas no han logrado satisfacer totalmente la necesidad de un proceso rentable y eficiente [5]. En la siguiente sección se presentan algunas tecnologías utilizadas industrialmente para tratar estos efluentes.

1.2. Procesos de remoción de Cr (VI)

La remoción clásica de Cr (VI) se realiza por el proceso de precipitación química [3], donde se emplean agentes químicos en estado sólido o gaseoso que se vierten directamente sobre los efluentes con contaminante. Los agentes químicos actúan como especies reductoras de Cr (VI) a Cr (III), después, se da el ajuste del pH para formar un precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Los químicos empleados comúnmente son sulfitos y sulfatos ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (s), SO_2 (g), y FeSO_4 (s)). Este proceso es fácil de implementar y eficiente en eliminar concentraciones altas o moderadas de Cr (VI), sin embargo, este tratamiento es poco efectivo y no rentable cuando se aplica a efluentes con concentraciones bajas de Cr (VI) [3,18]. Además, cuando se utiliza FeSO_4 como agente reductor, se produce $\text{Fe}(\text{OH})_2$ como residuo sólido, por lo que se requiere una disposición especial de los residuos, por otro lado, cuando se utiliza $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, se produce en condiciones acidas SO_2 que contamina el aire y es causante de malos olores [3].

Motivados por la necesidad de generar tecnologías más rentables y flexibles que el tratamiento clásico se han propuesto diversos procesos para la reducción del Cr (VI). Recientemente uno de los procesos que más expectativas ha generado es la adsorción, donde las moléculas son concentradas en la superficie del adsorbente; usualmente carbón activado, productos provenientes de la agricultura y zeolitas [15]. La adsorción ofrece significativas ventajas como bajos costos de inversión, fácil operación y buena eficiencia en comparación con métodos convencionales, pero también sufre de desventajas por requerir una columna de regeneración para el adsorbente y la difícil recuperación del agente en condiciones óptimas [5].

Otro proceso que ha recibido una atención significativa para el tratamiento de aguas residuales es la filtración por membranas, el cual es capaz de remover metales pesados como Cr (VI). Estas técnicas han alcanzado un porcentaje de retención del 99%, sin embargo, su principal desventaja es el alto costo por su operación [3,5,18].

Los métodos biológicos son otro popular tratamiento para el Cr (VI), que requieren de pocos agentes químicos (como la fuente de carbono), y generan menor cantidad de lodos, lo que favorece rentabilidad. Sin embargo, la eficiencia para remover altas concentraciones de Cr (VI) está limitada por la lenta cinética biológica y la cuidadosa selección, identificación y mantenimiento de los microorganismos empleados, además de ser poco tolerantes a altos niveles de concentración de Cr (VI) [3].

Si bien es cierto que han surgido algunas tecnologías más de las aquí presentadas, estas no han tomado una relevancia suficiente debido a que sólo se han probado a nivel laboratorio y las condiciones de operación ponen en duda su aplicación a nivel industrial. Por otro lado, es importante resaltar que en los diversos artículos de revisión que se consultaron [3,5,18] se han llegado a tres conclusiones en común. En primer lugar se expone que los estudios que se publican sólo se limitan a probar la capacidad de remoción, pero no a evaluar con mayor rigor el tratamiento en su totalidad. Como segunda conclusión se tiene que las diversas condiciones experimentales hacen difícil su comparación entre las tecnologías, por lo que no es posible establecer la tecnología ideal para ciertas características que tenga el efluente a tratar. La última conclusión es que de todas las tecnologías que han surgido la que mayor llama la atención para su aplicación es la tecnología electroquímica, ya que sus características la hacen un proceso flexible y rentable para la remoción del Cr (VI).

1.3. Proceso electroquímico para la remoción del Cr (VI)

Las técnicas electroquímicas se han convertido en una alternativa importante para el tratamiento de efluentes industriales, ya que muchos procesos generan aguas residuales tóxicas, las cuales no son fácilmente biodegradables y requieren de tratamientos costosos junto con pretratamientos fisicoquímicos. La principal superioridad del proceso electroquímico es la compatibilidad ambiental debido al consumo del “reactivo limpio”, es decir, el electrón, facilitando su potencial de aplicación frente a la actual rigurosa regulación de contaminantes [3,5,17], además, ofrece otras ventajas como la versatilidad de operación y amigabilidad con la automatización. Gracias a los desarrollos tecnológicos, ahora existen diversas técnicas electroquímicas disponibles para la remoción del Cr (VI) de aguas residuales, ya que su desarrollo tomó lugar en los años 70 y 80 [5].

Un enfoque simple y eficiente para la remoción del Cr (VI) de los efluentes residuales es la electrocoagulación, donde el agente floculante es generado *in-situ* por electro oxidación (o disolución electroquímica) del ánodo de sacrificio (generalmente hecho de Fe o Al). Este enfoque logra una eficiencia de remoción 100 veces más grande que el coagulante pre-precipitado [3,5]. Los flóculos formados son relativamente grandes y más estables para eliminarlos mediante filtración o precipitación. Esta tecnología necesita equipos simples y puede ser adaptada para casi cualquier capacidad de tratamiento de efluentes, favoreciendo la eficiencia y su fácil operación. Considerando todos los costos ambientales y de operación, se ha calculado que el costo de tratamiento por electrocoagulación es de 2.31 \$/m³, lo que es mucho menor que los 4.48 \$/m³ empleados por la reducción química usando FeSO₄·7 H₂O, además de sólo producir 50% de los lodos que se originan por el proceso de precipitación química [5].

Un aspecto importante que impacta en la eficiencia del proceso es el material de construcción de los electrodos. Para el proceso de electrocoagulación no es recomendable utilizar electrodos de Al en la remoción de Cr (VI) debido a que fomentan la producción de un anfótero (Al(OH)₃) causante del incremento del pH en el sistema y de diversas reacciones redox que tienen un efecto negativo en la eficiencia de remoción [3].

1.3.1. Reacciones redox en el proceso

Las reacciones que ocurren durante el proceso electroquímico, cuando se utilizan electrodos de hierro, se ilustran en la figura 1.1. El Cr (VI) es reducido por dos vías, la primera es la

reducción catódica donde el Cr (VI) se reduce a Cr (III) en la superficie del cátodo gracias a la obtención de tres electrones (reacción V). La segunda vía, y la más importante, ocurre por el ion ferroso (Fe (II)) que es liberado por el ánodo de sacrificio (reacción I) que actúa como un agente reductor, lo que permite que tres moléculas de Fe (II) lleven a cabo la reducción del Cr (VI) (reacción II). Además, existen reacciones adicionales que fomentan el proceso, cuando el ion férrico (Fe (III)) producto de la reacción II entra en contacto con el cátodo, se regenera el Fe (II) (reacción IV) que vuelve a estar presente en el medio para reducir al Cr (VI) (reacción III).

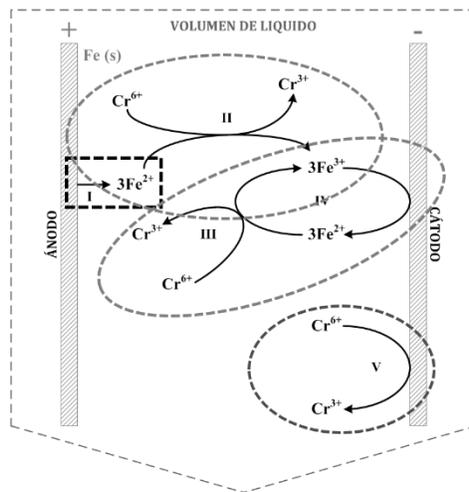


Figura 1.1. Diagrama de las reacciones electroquímicas generadas durante el proceso [7]

1.3.2. Efecto del pH

Existen diversos trabajos donde se ha estudiado el efecto del pH sobre este sistema [6,7] donde se encontró que el tiempo de tratamiento operando el reactor a pH 7, es 60% mayor que el tiempo que tarda operándose a pH 2. Esto se debe a que la solubilidad de las especies de Fe (II) y Fe (III) dependen directamente de las condiciones ácidas del medio, por lo que es importante operar el sistema por debajo de las 3 unidades, esto genera la necesidad abatir el incremento paulatino que tiene el pH durante el proceso dado por la formación de los iones hidroxilo (OH) en el cátodo, además que estas especies, también tienen un efecto negativo en los electrodos, porque causan el efecto de pasivación al aglomerarse como sales en la superficie del electrodo e impedir el paso de la corriente. Este efecto de pasivación implica que se deba incrementar el potencial eléctrico al sistema para mantener la intensidad de corriente en un punto constante. Con el objetivo de controlar este parámetro, se sugiere agregar pequeñas cantidades de H_2SO_4 durante la operación [7]. El ácido implica abatir el incremento del pH por los iones

formados y también fomenta la reducción de la pasivación, ejerciendo como un limpiador de la superficie de los electrodos por corrosión.

1.3.3. Efecto de la transferencia de masa

Para que las reacciones sean termodinámicamente posibles, el potencial de celda (E_{cell}) debe ser positivo para con ello obtener energía libre negativa (ΔG), ésta se calcula mediante la ecuación 1.1, donde n^{e^-} es el número de electrones transferidos por mol y F es la constante de Faraday (96,485 C/mol).

$$\Delta G = -n^{e^-} F E_{cell} \quad (1.1)$$

Sin embargo, el paso del flujo de la corriente causa el cambio de potencial llamado polarización. Eso se genera por tres importantes causas: resistencia óhmica (resistencia electrónica e iónica), activación (cinética de la reacción) y concentración de las especies (transporte de masa), permitiendo la formación de la diferencia de potencial (η) (ecuación 1.3) [5].

$$E = E_{cell} + \eta \quad (1.2)$$

$$\eta = \eta_{ohm} + \eta_{act} + \eta_{conc} \quad (1.3)$$

Es difícil incrementar los primeros dos términos de la ecuación 1.3 debido a la naturaleza fenomenológica de los mismos, sin embargo, es posible incrementar el transporte de materia del sistema, permitiendo incrementar el potencial de celda (ecuación 1.2). Por otra parte, es común tener una concentración baja de Cr (VI) en un gran volumen de agua como condición en el tratamiento y la tasa de remoción del contaminante es dependiente de la transferencia de masa. Consecuentemente, es altamente deseable desarrollar un reactor electroquímico con un alto coeficiente de transferencia de masa e incrementar el área del electrodo [5,6,8].

A pesar de las ventajas de esta tecnología, las limitaciones de este proceso son el cambio periódico que requieren los ánodos de sacrificio y la capa impermeable de óxido formada entre los tratamientos en el cátodo, que requiere una limpieza y mantenimiento rutinario [3,5]. Para enfrentar este problema se han propuesto diversas configuraciones del reactor electroquímico, las cuales van desde las configuraciones clásicas, hasta configuraciones novedosas que emplean geometrías tridimensionales. En la siguiente sección se presentan algunas configuraciones de reactores electroquímicos empleados en la remoción del Cr (VI).

1.4 Reactores electroquímicos

En años recientes, el desarrollo de esta tecnología se ha enfocado a mejorar las unidades dónde se lleva a cabo este proceso, lo que ha generado una gran variedad de diseños que han encontrado aplicación en la remoción y recuperación de diversos metales. Estos diseños van desde las clásicas celdas electroquímicas (fig. 1.2-A), las cuales son unidades simples y fácilmente escalables, hasta diseños muy complejos con electrodos esparcidos tridimensionalmente para aprovechar mejor el volumen de la unidad.

La optimización del diseño de los reactores electroquímicos contempla básicamente el incremento en el rendimiento espacio-tiempo de los reactores. El rendimiento espacio-tiempo (ρ_r) es definido por la ecuación 1.4, la cual fue propuesta por K. Jüttner a principios del siglo XXI [12].

$$\rho_r = \phi^e M C_{Me} k_m a_e \quad (1.4)$$

donde ϕ^e es la eficiencia de la intensidad de corriente, M es el peso molecular del metal, C_{Me} es la concentración del metal iónico, k_m es el coeficiente de transferencia de masa y a_e es el área específica de electrodo ($a_e = A/V$). El ρ_r es un parámetro clave para el diseño y construcción de reactores electroquímicos en el tratamiento de efluentes residuales y recuperación de metales. Al observar la ecuación 1.4 es evidente que al aumentar k_m como a_e , las cuales son variables de diseño, se obtendrán mayores rendimientos espacio-tiempo. Es en función de estos criterios que se ha ido optimizando el diseño de los reactores electroquímicos, por lo que son clasificados en tres grandes rubros [12]:

I. Incentivadores del transporte de materia y su incremento de la densidad de corriente, los cuales contienen electrodos en movimiento o utilizan promotores de turbulencia para generar la convección forzada, pero contienen una pequeña área específica de electrodo. Un ejemplo de este tipo de reactores es el reactor de cilindro rotatorio (fig. 1.2-B), el cual ha sido aplicado extensamente a escala industrial. Esta configuración cuenta con un cátodo cilíndrico rotatorio que promueve la convección, y ánodos estáticos paralelos al cilindro.

II. Enfocados en asegurar una gran área específica del electrodo en un pequeño volumen de celda resultando en el desarrollo de unidades pequeñas con la capacidad de tratar grandes flujos, óptimos para promover la reducción directa catódica. Como ejemplo de este tipo de reactores se encuentra el popular reactor tipo filtro prensa (fig. 1.2-C). Este sistema modular contiene una

placa anódica y otra placa catódica separadas comúnmente por una membrana o algún promotor de turbulencia.

III. *Los que incrementan los coeficientes de transferencia de masa y el área específica de electrodo*, éstos utilizan comúnmente diseños de electrodo tridimensionales, en contraste con las configuraciones planas propuestas clásicamente, ya que con que este nuevo enfoque, la configuración geométrica condiciona una específica dinámica de fluidos dentro de la unidad, por lo que este arreglo provee no sólo de una gran área específica de electrodo, sino también de grandes números de coeficientes de transferencia de masa [13]. Un ejemplo de estos sistemas son los reactores electroquímicos empacados (fig. 1.2-D), los cuales se componen de un cátodo que está en contacto con partículas conductoras que actúan como un medio poroso.

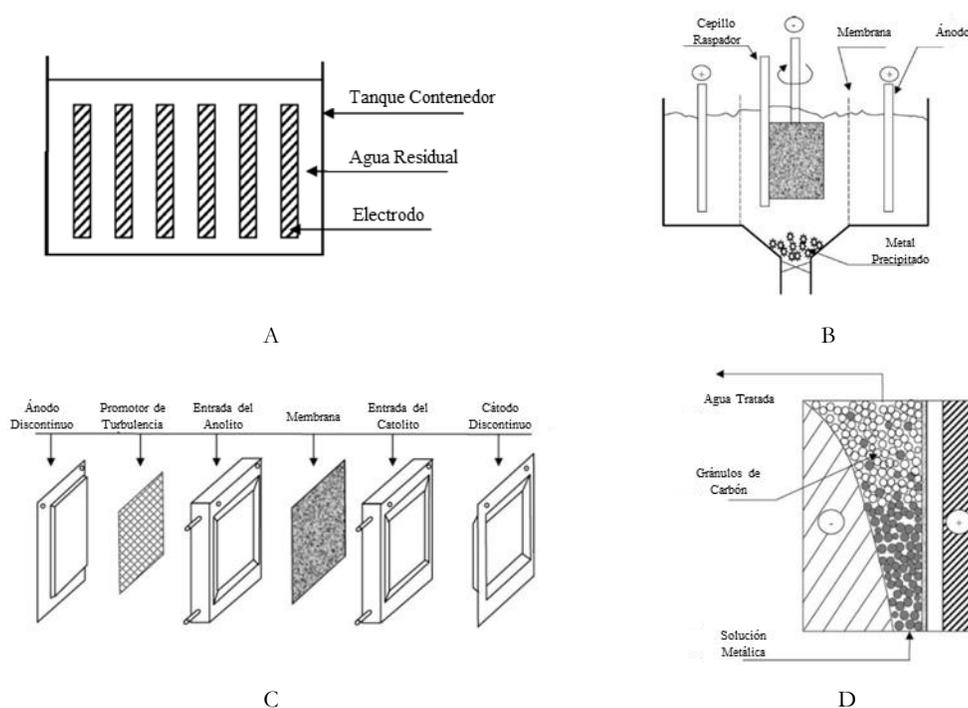


Figura 1.2. Ejemplos de reactores electroquímicos empleados en la recuperación y remoción de metales.

(A) Tipo Celda. (B) Electrodo cilíndrico rotatorio. (C) Filtro Presa. (D). Lecho empacado.

Fuente: [12,13]

1.4.1. Evaluación de los reactores con modelos de flujo ideal

Diferentes estudios se han esforzado en establecer la unidad óptima para llevar a cabo específicamente la remoción del Cr (VI) de las aguas de enjuague industriales. Estos estudios han resultado en la obtención de modelos cinéticos que intentan explicar la dinámica de reducción del Cr (VI). En el año 2000 se propuso un modelo cinético (ecuación 1.5) únicamente en función

de la concentración del Cr (VI), obtenido a partir de resultados experimentales generados en una celda electroquímica [19], este modelo demostraba que la reducción del Cr (VI) se daba a una velocidad de reacción de orden cero a altas concentraciones y de primer orden a bajas concentraciones.

$$\frac{dCr}{dt} = \frac{(1.75)Cr}{1 + (0.275)Cr} \quad (1.5)$$

Posteriormente en 2004 [20], el mismo grupo desarrolló un modelo cinético (ecuación 1.6) que contempla además de la concentración de Cr (VI), la intensidad de corriente (I), variable importante en los procesos electroquímicos debido a que tiene un efecto importante en el consumo energético del reactor. El comportamiento de la reducción era análogo al primer modelo. El modelo se generó a partir de resultados experimentales utilizando un reactor electroquímico de mezcla completa.

$$\frac{dCr}{dt} = \frac{(0.7483e^{0.001*I})Cr}{1 + (0.1772e^{0.003*I})Cr} \quad (1.6)$$

Con este modelo que se desarrollaron diversos análisis utilizando modelos de flujo ideales (pistón y mezcla completa) para determinar qué sistema tenía el mejor desempeño en este proceso. Estos modelos permitían evaluar el consumo de energía en kWh/kg de Cr (VI) removido, así como el tiempo de residencia para diferentes densidades de corriente. La figura 1.3 muestra la comparación del consumo energético entre diversos reactores de mezcla completa conectados en cascada y el reactor de flujo pistón en función del tiempo de tratamiento. Es visible que a medida que el amperaje se aumenta, se reduce el tiempo de tratamiento pagando un mayor consumo energético, además es posible observar que al aumentar el número de reactores de mezcla completa se disminuye el tiempo de tratamiento y el consumo energético hasta alcanzar la operación ideal de un flujo pistón. De estos estudios se podría pensar que el emplear reactores con un comportamiento tipo flujo pistón sería adecuado para este tratamiento, sin embargo, estos estudios no contemplaron la dinámica del sistema que se da con las especies presentes el volumen del líquido, por lo que se debe favorecer una gran interacción que hay entre ellas, debido a lo anterior, es mejor utilizar reactores con altos coeficientes de transferencia de masa como los reactores de mezcla completa, los cuales fomentan la alta dispersión de las especies en todo el volumen del líquido [6].

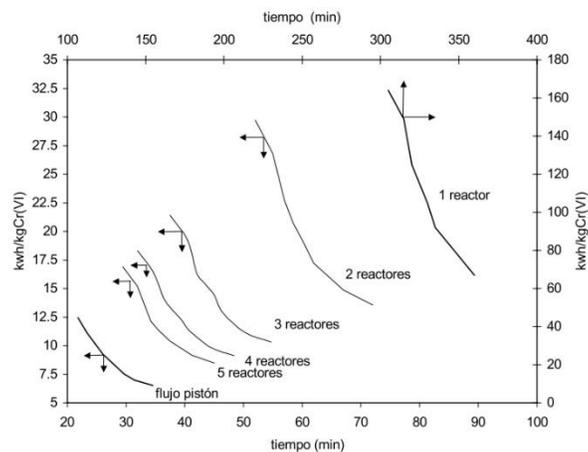


Figura 1.3. Gasto energético de los reactores de mezcla completa y flujo pistón en función del tiempo de tratamiento. Fuente: [21].

Como se describió en al inicio de esta sección, los enfoques sobre los que se han diseñado los reactores electroquímicos que incentivan la alta transferencia de masa han retomado pocos fundamentos de las bases de diseño generadas en la construcción de equipos de mezclado, caso contrario con lo que sucede en reactores químicos y bioquímicos, los cuales en su mayoría, cuando se trata de reactores de mezcla completa, utilizan los mismos fundamentos que los equipos de mezclado. Es por eso que en el presente trabajo se retoman los conceptos de la agitación y mezclado para aplicarlos al diseño del reactor electroquímico empleado en la reducción de Cr (VI), esto se espera que permitirá proponer un reactor electroquímico con un sistema de agitación novedoso y eficiente.

1.5 Agitación y mezclado en tanques agitados

Una de las operaciones más aplicadas a nivel industrial es la agitación y el mezclado de fluidos miscibles e inmiscibles. Se calcula que alrededor del 50% de las operaciones en la industria química ocurren en tanques agitados [22]. Generalmente el término agitación se refiere a forzar el movimiento de un fluido de manera específica por medios mecánicos siguiendo un modelo circulatorio dentro de algún tipo de contenedor. El término de mezclado usualmente implica tomar dos o más fases separadas o fluidos y causar que ellas sean distribuidas aleatoriamente una a través de la otra, sin embargo, es común que se utilice para referirse a ambas operaciones. Existen distintas maneras de generar mezclado en tanques agitados, las principales son la agitación mecánica, inyección de gas, o uso de flujos de chorro (jets) [22]. En esta sección se describirá la agitación mecánica.

Gracias a la variedad de las necesidades y objetivos de los procesos, se han diseñado diferentes geometrías de mezcladores, los cuales pueden ser operados de diversas formas: en continuo, en lote, o en lote alimentado. El mezclado de fluidos llevado a cabo en tanques mecánicamente agitados cumple con varios objetivos a la vez, tales como la homogenización de una o más fases en términos de la concentración de los componentes, propiedades físicas, y temperatura [22]. Un mezclado eficiente es aquel que logra minimizar los costos de inversión y operación, y promueve altos rendimientos cuando la transferencia de masa es limitante en el proceso [23].

1.5.1. Bases de diseño para tanques agitados

Es difícil seguir de manera estricta una metodología única para diseñar una unidad de tanque agitado, por lo que las bases de diseño, generalmente establecidas como relaciones geométricas, pueden ser aplicables o no, además, se debe ser cuidadoso con seleccionar los elementos y dimensiones del tanque, ya que estos factores influyen en la cantidad de energía necesaria para mantener una cierta calidad de homogenización [24]. Una forma común de presentar las dimensiones del tanque se expone en la figura 1.4. Los componentes típicos de los tanques agitados son descritos a continuación.

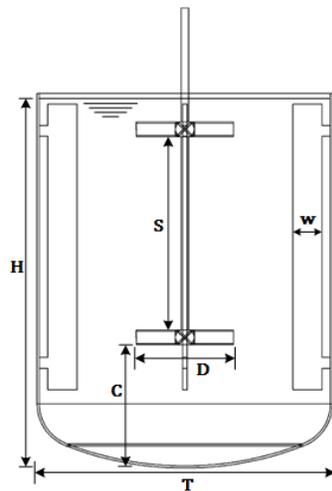


Figura 1.4. Esquema y nomenclatura de las relaciones geométricas típicas de un tanque agitado.

Tanque: El material de construcción, por lo común es acero inoxidable, para evitar la corrosión por el contacto con los líquidos, aunque su grosor y calidad depende las condiciones de operación (presión, temperatura, pH, etc.). La forma del fondo del tanque puede ser plana o convexa, sin embargo, las formas convexas ofrecen un mejor aprovechamiento de la energía del impulsor fomentando la circulación uniforme en el tanque evitando la formación de zonas

muertas. El intervalo de la relación de la altura del líquido entre el diámetro del tanque (H/T) se aprecia en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Rangos de las relaciones geométricas en tanques agitados

Componente	Relación Geométrica	Intervalo
Tanque	$\frac{H}{T}$	1-4
Deflector	$\frac{w}{T}$	2/25-3/25
Impulsor	$\frac{D}{T}$	1/3-1/2
Posición del Impulsor	$\frac{C}{T}$	1/6-1/2
	$\frac{S}{D}$	1/2-2

Fuente: [23,25]

Deflectores: Para evitar la formación de un vórtice en el centro del tanque y que sólo predomine la velocidad tangencial en el movimiento del líquido, se instalan deflectores que impiden el flujo rotacional sin interferir con el flujo radial o axial. En la mayoría de los casos, se instalan cuatro deflectores a 90° del centro del tanque, pero la cantidad puede variar de acuerdo con el tamaño de la unidad. Las relaciones para el ancho del deflector se muestran en la tabla 1.1.

Impulsores: Existe una gran variedad de impulsores que han sido desarrollados para tener mayor eficiencia de agitación. Una clasificación básica de los impulsores los divide en dos grandes grupos dependiendo del tipo de patrón de flujo que generan [23], los que generan corrientes paralelas al eje del impulsor se les llama *impulsores de flujo axial*, por otro lado, los impulsores que generan corrientes perpendiculares al eje se les llama *impulsores de flujo radial*. La relación geométrica entre el diámetro del tanque y el diámetro del impulsor es mostrada en la tabla 1.1.

En la figura 1.5 se muestran dos de los impulsores más estudiados y aplicados. El impulsor axial conocido como PBT (*pitched blade turbine*), puede tener desde tres a seis palas inclinadas usualmente a 45°. Cuando emplea la configuración como en la figura 1.4, este impulsor reparte equitativamente la potencia inyectada entre el bombeo y corte, haciéndolo un ideal candidato para pruebas iniciales de mezclado. La turbina Rushton (fig. 1.5-B), es un impulsor radial

compuesto por un disco horizontal con palas verticales que al mover el fluido crean zonas de alto corte. Esta turbina es bastante aplicada para la dispersión de gases en líquidos.

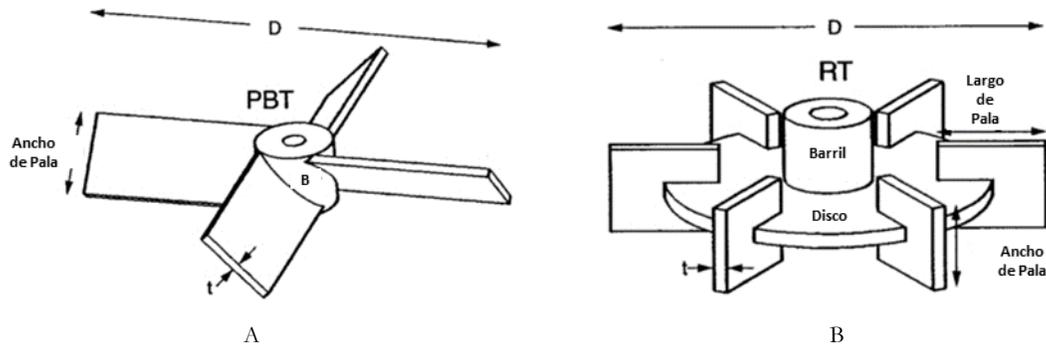


Figura 1.5. Impulsores axiales y radiales. (A) PBT (*Pitched Blade Turbine*). (B) Turbina Rushton. Fuente: [26]

En tanques agitados con una relación geométrica entre la altura del líquido y el diámetro del tanque (H/T) mayor a uno, es frecuente emplear dos o más impulsores. Una estimación del número de impulsores (n_i) que se pueden emplear en el sistema se puede realizar por la ecuación 1.6 [25]. El rango de las relaciones geométricas en un tanque con múltiples impulsores se muestra en la tabla 1.1.

$$\frac{H - D}{D} > n_i > \frac{H - 2D}{2D} \quad (1.6)$$

1.5.2. Caracterización y evaluación del sistema de agitación

Por lo general, para tener mayor certeza de las condiciones de operación de un tanque agitado, el sistema es evaluado con diversos parámetros adimensionales. Este enfoque es utilizado para la comparación entre varios sistemas de agitación y permite seleccionar las condiciones de operación que harán más eficiente el sistema, además de macro-caracterizar el flujo inducido por los impulsores [27]. A continuación, en esta sección se describirán algunos de los parámetros más importantes.

1.5.2.1. Número de Reynolds

Este número adimensional es aplicado en diversas áreas de la ingeniería porque permite distinguir entre los regímenes de flujo: laminar y turbulento, que definen la relación de las fuerzas inerciales (F_i) entre las fuerzas viscosas (F_v) que actúan en las palas del impulsor en el caso de tanques agitados si el número de Reynolds tiene un valor mayor a 1000, entonces el flujo es netamente turbulento, si está por debajo de 10 unidades, el flujo es laminar, por lo que entre

estos dos regímenes existe una zona llamada de transición [14]. Para sistemas agitados el número de Reynolds es definido por la ecuación 1.7.

$$N_{Re} = \frac{F_i}{F_v} = \frac{ND^2\rho}{\mu} \quad (1.7)$$

donde N es la velocidad del impulsor (s^{-1}), D es el diámetro del impulsor (m), ρ es la densidad del fluido (kg/m^3), y μ es la viscosidad absoluta del fluido ($kg (m s)^{-1}$).

1.5.2.2. Potencia y número de potencia

La potencia consumida por agitación permite evaluar la energía consumida y su impacto económico. Para calcular el consumo de potencia (P_A) existen diferentes métodos, sin embargo, uno de los más aplicados y aceptados es aquel que usa el torque o momento de torsión (M) aplicado al sistema de agitación [26] y la velocidad de agitación (N).

$$P = 2\pi MN \quad (1.8)$$

El número de potencia es la manera adimensional de representar el consumo de potencia y está definido como la relación de la fuerza aplicada y la fuerza inercial, ecuación 1.9.

$$N_P = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (1.9)$$

1.5.2.3. Capacidad de bombeo y número de bombeo

La capacidad de bombeo (Q_P) es el caudal volumétrico que pasa a través del impulsor. Generalmente para calcularlo de manera práctica se establece un volumen de control de forma cilíndrica, logrando encerrar completamente todo el impulsor dentro de un cilindro compuesto por tres áreas, de las cuales se calcula el caudal volumétrico de manera independiente mediante integración, como lo muestra la ecuación 1.10.

$$Q_P = \int_{z^-}^{z^+} \pi D |(v_r^O)_{r=r^+}| dz + \int_0^{r^+} 2\pi r |(v_z^O)_{z=z^+}| dr + \int_0^{r^+} 2\pi r |(v_z^O)_{z=z^-}| dr \quad (1.10)$$

donde z^+ , z^- y r^+ son las fronteras de las áreas del volumen de control, y el superíndice “O” significa que el fluido sale del volumen de control. De forma adimensional la capacidad de bombeo de un impulsor se puede expresar con la ecuación 1.11.

$$N_Q = \frac{Q_P}{ND^3} \quad (1.11)$$

Utilizando el consumo energético (N_P) y la capacidad de bombeo (N_Q) es posible calcular el índice de efectividad de bombeo (η_E), que expresa la razón de bombeo del impulsor por unidad de potencia consumida, ecuación 1.12.

$$\eta_E = \frac{N_Q}{N_P} \quad (1.12)$$

1.5.2.4. Número de flujo axial y tiempo promedio de circulación axial

A menudo los parámetros descritos anteriormente no logran caracterizar completamente los sistemas de agitación compuestos por múltiples impulsores, ya que estos generan zonas de circulación que pueden o no estar conectadas. Existen dos patrones de flujo idealizados para estos sistemas [28], los cuales se muestran en la figura 1.6. En la figura 1.6-A se aprecia que el movimiento de cada impulsor tiene una influencia restringida solamente a su propia zona, efecto conocido como retroalimentación propia, por lo que las zonas de circulación no tienen interacción entre ellas. En la figura 1.6-B se muestra el otro perfil idealizado, en el cual el movimiento de cada impulsor contribuye a la circulación global en el tanque.

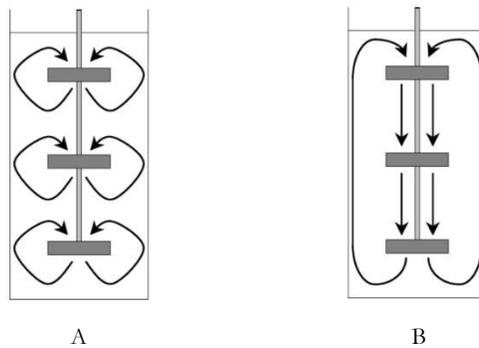


Figura 1.6. Patrones de flujo ideales en sistemas compuestos de múltiples impulsores. Fuente: [28]

Una manera de poder caracterizar este tipo sistemas es con el número de flujo axial. El flujo axial ($Q_{ax}(z)$) se calcula con la integración de superficies transversales situadas a diferentes alturas del tanque. En cada una de estas superficies se calcula la integral positiva o negativa de la componente axial de velocidad, como lo muestra la siguiente expresión.

$$Q_{ax}(z) = \int_A v_z^+ dA = \int_A v_z^- dA \quad (1.13)$$

donde A , es la sección radial del tanque. Una vez calculado el flujo axial de cada una de las superficies, se calcula el flujo axial promedio (Q_{Aax}), para todo el tanque con la siguiente expresión.

$$Q_{Aax} = \frac{\int_0^H Q_{ax}(z) dz}{\int_0^H dz} \quad (1.14)$$

Para poder expresar tanto Q_{ax} como Q_{Aax} de manera adimensional, se divide por el mismo denominador que el número de bombeo, es decir, ND^3 , con esto se define $N_{Q_{ax}}$ y $N_{Q_{Aax}}$ respectivamente, Con el flujo axial promedio (Q_{Aax}) se obtiene el tiempo promedio de circulación axial que tiene el fluido dentro del tanque con la siguiente expresión.

$$t_{ax} = \frac{V}{Q_{Aax}} \quad (1.15)$$

donde V , es el volumen del líquido contenido en el tanque.

1.5.2.5. Tiempo de mezclado

En los procesos donde eficiencia depende de la transferencia de materia, un parámetro clave para evaluar el tanque agitado es el tiempo de mezclado. De manera robusta se puede definir al tiempo de mezclado como el tiempo que tarda un pequeño volumen de trazador en alcanzar una concentración uniforme en todo el volumen del tanque. Para calcular el tiempo de mezclado existen diferentes formas, una manera práctica es cuantificar en diversos puntos la concentración del trazador a partir de la inyección, y así de obtener los perfiles de concentración. De estos perfiles obtener una curva promedio y su correspondiente desviación estándar. Con estos valores se puede emplear la ecuación 1.13 para calcular la uniformidad.

$$U = 1 - \frac{\sigma_{\bar{c}}}{\bar{c}} \quad (1.16)$$

donde \bar{c} es el valor promedio de la concentración en un instante de tiempo, $\sigma_{\bar{c}}$ es la desviación estándar de la concentración en un instante de tiempo y U es la uniformidad en un instante de tiempo (%). Cuando la uniformidad alcanza el 95%, a ese tiempo se considera el tiempo de mezclado (θ_{95}). Diversos estudios han determinado que el tiempo de mezclado es función de la

geometría de los componentes del tanque agitado y del número de Reynolds, así las correlaciones empíricas suelen tener errores mayores del 30% [29].

1.6 Teoría en el mezclado de fluidos

Para poder describir con mayor detalle los fenómenos de transferencia dentro de los equipos de agitación, se retoman las ecuaciones de conservación, que describen la transferencia de materia y momento en el volumen del tanque expresado con ecuaciones diferenciales parciales. Estas ecuaciones siguen los cambios temporales generados en el fluido debido a los fenómenos de convección, difusión y a las fuentes externas. Es importante resaltar que el alcance de esta tesis se limita a flujos incompresibles e isotérmicos por lo que la ecuación de energía no será considerada.

1.6.1. Ecuación de continuidad

La ecuación 1.13 se deduce a partir de un balance de materia sobre un volumen de control infinitesimal, fijo en el espacio, a través del cual circula un fluido. Esta ecuación es la ecuación de continuidad y describe la variación respecto al tiempo de la densidad del fluido en un punto fijo en el espacio.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1.17)$$

Una simplificación importante es asumir que la densidad del fluido es constante. Esto implica un error muy pequeño, pero bastante útil en las aplicaciones de ingeniería, por lo que se puede obtener la ecuación 1.14, conocida como la ecuación de continuidad para flujo incompresible.

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1.18)$$

Es importante aclarar, que la notación que se emplea aquí es la notación de Einstein. Con esta notación, u_i representa la componente i -ésima del vector de velocidad del fluido, y la derivada parcial con respecto a x_i corresponde a cada una de las tres componentes espaciales, es decir, x , y y z .

1.6.2. Ecuación de movimiento

La ecuación de movimiento es el balance de fuerzas en cada una de las tres componentes de espaciales. Las tres ecuaciones en su conjunto son llamadas las ecuaciones de Navier-Stokes las cuales pueden ser representadas como se muestra a continuación.

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \rho \frac{\partial u_i u_j}{\partial x_j} = - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) + \rho g_i + F_i \quad (1.19)$$

En la ecuación 1.15, los términos de transporte convectivo se ubican del lado izquierdo, mientras que del lado derecho, el primer término es el gradiente de presión, y el segundo es el tensor de esfuerzos, ambos términos definen las cantidades de transporte molecular. Los últimos dos términos del lado derecho son las fuerzas externas que actúan sobre el volumen de control, típicamente se emplea el término de la gravedad y F_i representa alguna fuerza externa más en lo particular.

1.6.3. Ecuación del transporte de especies

La ecuación de transporte de especies no es más que la ecuación de continuidad expresada en términos de un componente (o especie). Si bien esta ecuación tiene limitantes para describir fenómenos como la separación de componentes o la mezcla de fluidos multifásicos, es bastante útil para predecir reacciones químicas o tiempos de mezclado. Para una especie i , la ecuación de continuidad se expresa en términos de la fracción másica del componente i (m_i) tal como se muestra a continuación.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho m_{i'}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i m_{i'}) = \frac{\partial}{\partial x_i} J_{i',i} + R_{i'} + S_{i'} \quad (1.20)$$

donde el término $J_{i',i}$ es el flux de difusión en la componente i de la especie i' en la mezcla. Para flujos laminares, este término usualmente se considera el coeficiente de difusión. Para flujos turbulentos el término es la suma del coeficiente de difusión y el coeficiente turbulento de difusión. $R_{i'}$, es el término de generación o consumo asociado a las cinéticas de reacción y $S_{i'}$ es un término general para una fuente de alguna especie en el sistema (p. ej. la evaporación de un líquido que se mezcla con gases). Para un sistema donde participan n especies, sólo se requiere resolver $n - 1$ ecuaciones, esto gracias a la restricción de las fracciones másicas representada en la ecuación 1.17.

$$\sum_{i'}^n m_{i'} = 1.0 \quad (1.21)$$

1.7. Turbulencia con enfoque RANS

Por lo general, en las aplicaciones de ingeniería, la mayoría de los flujos están en régimen turbulento. Este régimen se puede determinar mediante diversos parámetros, pero el más

utilizado es el número de Reynolds (*sección 1.6.1.1*). Cuando se desea que el tanque cuente con una alta dispersión de las especies, es útil emplear el flujo turbulento, ya que este tiene como característica incrementar la transferencia de masa en todo el líquido. El estudio de la turbulencia es un tema aún en investigación puesto que no ha sido fácil predecir el comportamiento de sistemas con este fenómeno. La solución para problemas en régimen turbulento de las ecuaciones de conservación se realiza de manera numérica con ayuda de modelos que describen la turbulencia. Uno de los enfoques que ha permitido abordar este fenómeno con resultados aceptables para su aproximación es el que envuelve a las ecuaciones de conservación con variables promediadas en el tiempo, conocidas como ecuaciones RANS (*Reynolds Average Navier Stokes*).

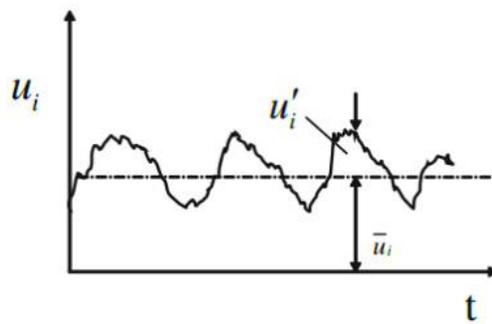


Figura 1.7. Componentes promedio y fluctuantes de las propiedades de flujo en régimen turbulento.

Como muchos de los flujos turbulentos son poco dependientes del tiempo con fluctuaciones superpuestas al promedio sólo interesa estudiar las variables promediadas en el tiempo en lugar del detalle de variación fluctuante (fig. 1.7). Una aproximación propuesta en 1895 por Reynolds, es la que descompone las variables del flujo en su valor medio más la fluctuación. De este modo las variables de las ecuaciones de Navier-Stokes quedarían de la siguiente forma:

$$u_i = \bar{u}_i + u'_i \quad (1.22)$$

$$p = \bar{p} + p' \quad (1.23)$$

Si sustituimos esta descomposición en las ecuaciones de continuidad y movimiento obtenemos las siguientes relaciones promediadas en el tiempo:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1.24)$$

$$\rho \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \rho \frac{\partial \bar{u}_i \bar{u}_j}{\partial x_j} = - \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \rho \bar{u}_i \bar{u}_j \right) + \rho g_i + F_i \quad (1.25)$$

Podemos observar que las ecuaciones RANS (ecuación 1.21) contienen un término adicional ($\rho \bar{u}_i \bar{u}_j$) llamado los esfuerzos de Reynolds y representan la transferencia de momento debido a las fluctuaciones turbulentas.

1.7.1. La hipótesis de Boussinesq

Esta hipótesis supone que los esfuerzos de Reynolds pueden ser expresados en términos de los gradientes de velocidad promedio. La hipótesis se establece mediante la ecuación 1.22, en la que se muestra una nueva propiedad análoga a la viscosidad absoluta.

$$\rho \bar{u}_i \bar{u}_j = \frac{2}{3} \rho \kappa \delta_{ij} + \left[\mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] \quad (1.26)$$

La nueva constante, μ_t , es la viscosidad turbulenta. Esta ecuación, también introduce una nueva variable, κ , que representa la energía cinética turbulenta que está en función de las fluctuaciones de velocidad (ecuación 1.23).

$$\kappa = u'_x{}^2 + u'_y{}^2 + u'_z{}^2 \quad (1.27)$$

En este punto, es donde comienza el trabajo del modelo de turbulencia, el cual logra calcular los esfuerzos de Reynolds mediante ecuaciones que modelan los parámetros κ y μ_t . Todos los modelos de turbulencia tienen un cierto nivel de aproximación el cual será aceptable de acuerdo con el nivel de exactitud deseado. En tanques agitados, se ha aplicado extensamente los modelos de turbulencia que contemplan dos ecuaciones, este camino es bastante ahorrativo en esfuerzos computacionales y ha arrojado resultados aceptables que auxilian en el diseño y optimización de las unidades.

1.7.2. Modelo k-ε realizable

Uno de los modelos RANS que más se ha probado en para predecir el flujo turbulento es el modelo k - ϵ estándar, el cual está basado en datos empíricos, por lo que se clasifica como un modelo semi-empírico, a pesar de ello, este modelo es uno de los más aplicados para resolver problemas industriales. Para modelar el fenómeno de la turbulencia, en este trabajo se empleó una variante del modelo k - ϵ estándar conocido como *realizable*. Este modelo tiene dos diferencias con el modelo estándar. La primera diferencia se ubica en el cálculo de μ_t , en la que se emplea la ecuación 1.28.

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{\kappa^2}{\varepsilon} \quad (1.28)$$

donde κ es la energía cinética turbulenta, ε es la tasa de la disipación de energía, C_μ es una constante empírica en el modelo estándar, pero en el modelo *realizable* se convierte en una variable en función de dos tensores: la tasa de deformación (S) y la rotación del fluido (Ω), y se calcula mediante:

$$C_\mu = \frac{1}{A_0 + A_s \frac{\kappa U^*}{\varepsilon}} \quad (1.29)$$

$$U^* = \sqrt{S_{ij}S_{ij} + \widetilde{\Omega}_{ij}\widetilde{\Omega}_{ij}} \quad (1.30)$$

$$\widetilde{\Omega}_{ij} = \Omega_{ij} - 2\varepsilon_{ijk}\omega_k \quad (1.31)$$

$$\Omega_{ij} = \overline{\Omega_{ij}} - \varepsilon_{ijk}\omega_k \quad (1.32)$$

donde $\overline{\Omega_{ij}}$ es el promedio de la tasa de rotación del fluido en una referencia rotatoria con una velocidad angular ω_k . Las constantes del modelo A_0 y A_s están dadas por:

$$A_0 = 4.04 \quad (1.33)$$

$$A_s = \sqrt{6}\cos\phi \quad (1.34)$$

La base del modelo consiste en dos ecuaciones de transporte (ecuaciones 1.34 y 1.35) para cada una de las nuevas propiedades (κ y ε), donde se ubica la segunda diferencia con el modelo estándar ya que los términos de generación y consumo de la ecuación de transporte para la disipación de energía son modificados. Estas modificaciones hacen superior a este modelo con respecto al estándar ya que evitan que los esfuerzos normales de Reynolds ($u_i'^2$) en flujos altamente deformados sean negativos, lo que físicamente es imposible o “*no realizable*” [14].

$$\rho \frac{\partial \kappa}{\partial t} + \rho \overline{u_i} \frac{\partial \kappa}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\kappa} \right) \frac{\partial \kappa}{\partial x_j} \right] + P_\kappa + P_b - \rho \varepsilon - Y_M + S_\kappa \quad (1.35)$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho \overline{u_i} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \rho C_1 S_\varepsilon - \rho C_2 \left(\frac{\varepsilon^2}{\kappa + \sqrt{u\varepsilon}} \right) + C_1 \varepsilon \frac{P_b}{\kappa} + S_\varepsilon \quad (1.36)$$

En estas ecuaciones el término de la tasa de producción de energía cinética turbulenta (P_κ) viene dado por:

$$P_k = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \quad (1.37)$$

Nótese que las ecuaciones 1.35 y 1.36 expresan un balance que contempla la energía neta (de disipación o distribución) igual a la producción menos la disipación más la redistribución (términos de difusión). Este modelo contempla cuatro parámetros o constantes empíricas ($C_{1\varepsilon}$, C_2 , σ_k , σ_ε) que sirven para la calibración del modelo mediante resultados experimentales.

1.8. Dinámica computacional de fluidos

La dinámica computacional de fluidos (CFD, por sus siglas en inglés) es la disciplina que engloba la solución numérica de las ecuaciones de conservación (momento, masa y energía) junto con modelos que permiten aproximar el comportamiento del flujo en el sistema. Actualmente existen muchos programas comerciales y libres que permiten llevar a cabo el modelado numérico de sistemas abiertos y cerrados. La CFD ha sido aplicada para diseñar y evaluar equipo industrial, ya que si bien actualmente existen técnicas experimentales para visualizar a detalle el flujo, la diversidad de las características de los procesos complica y encarece la aplicación de éstas. El modelado numérico también facilita la visualización a detalle del flujo para casi cualquier geometría y fluido, lo cual no siempre es realizable experimentalmente. En el caso de tanques agitados, las simulaciones con CFD proveen información valiosa que las correlaciones empíricas no proveen al diseñador. Fue en la década de 1970 que comenzó la aplicación de la CFD a tanques agitados [30], sin embargo, fue hasta 1991 que Kresta y Wood publicaron los resultados de la primera simulación con CFD tridimensional en un tanque agitado [31]. Ellos utilizaron el modelo $k - \varepsilon$ con el que obtuvieron un buen nivel de precisión en la predicción de los flujos de descarga para diferentes diámetros del impulsor. Uno de los paquetes comerciales CFD más aplicados al análisis de tanques agitados es el software Fluent[®] de la compañía ANSYS[®], y que es utilizado en el presente trabajo para el análisis de los reactores electroquímicos propuestos. Cabe mencionar, que la validación de los modelos numéricos es una tarea importante y complementaria para las simulaciones CFD porque con ello se corrobora la precisión de la solución numérica y hace factible emplear toda la información obtenida de la simulación CFD con cierto nivel de confianza.

1.8.1. Aplicaciones de la CFD a los reactores electroquímicos

El análisis CFD de reactores electroquímicos es un tópico reciente que ha contribuido en la optimización de las tecnologías electroquímicas para los diferentes problemas que se enfrentan.

Como se describió en la sección 1.4, existen muchos tipos de reactores electroquímicos, siendo varios de ellos sujetos de casos de estudios con CFD.

Por ejemplo, en 2012 R. Thilakavathi y colaboradores [32] reportaron una simulación en 2D de un reactor continuo que contaba con un impulsor de palas planas y dos tubos como cátodo y ánodo. El estudio evaluaba de los tiempos de residencia a distintos flujos, sin embargo, las curvas de distribución no dieron resultados confiables debido a la consideración 2D.

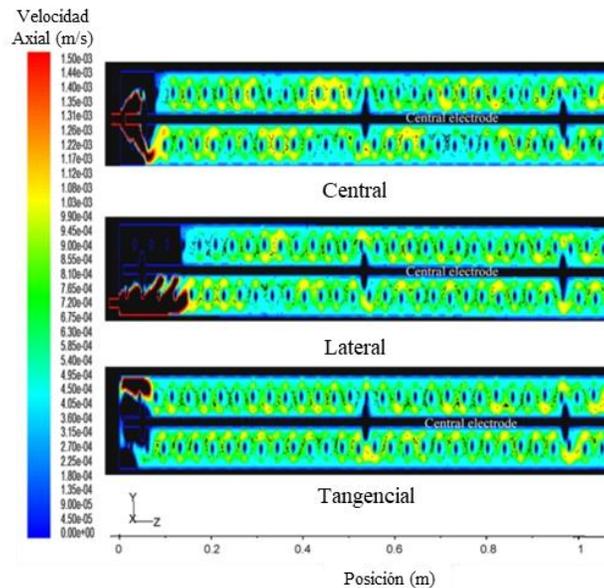


Figura 1.8. Contornos de velocidad axial para el reactor tubular operado con tres diferentes ubicaciones de alimentación: central, lateral y tangencial. Fuente: [33]

Por lo anterior, las simulaciones de los reactores electroquímicos deben ser aplicadas de preferencia con un enfoque 3D. Este enfoque ha permitido mejorar el diseño al caracterizar el comportamiento a detalle de reactores electroquímicos de cilindro rotatorio [33,34], tubulares [35,36] y de tipo filtro prensa [37,38].

Específicamente para reactores electroquímicos utilizados en la remoción de Cr (VI) de efluentes residuales se ha empleado esta técnica en la evaluación del desempeño de dos tipos de reactores: mezcla completa y tubular. El desempeño del reactor tubular propuesto por Sergio M. y colaboradores en 2010 [39], fue mejorado al observar el efecto de la ubicación geométrica de la alimentación del reactor sobre la hidrodinámica del sistema, ya que se determinó que la entrada tangencial homogenizaba la velocidad axial a lo largo de todo el reactor (fig. 1.8) acercándolo al comportamiento ideal del reactor tipo flujo pistón al disminuir su dispersión.

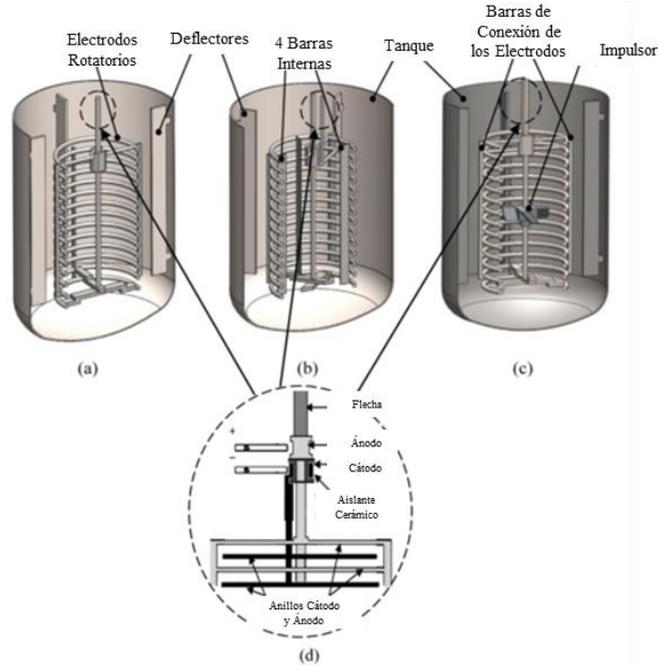


Figura 1.9. Reactor electroquímico de mezcla completa propuesto por S. Martínez. (a) Anillos rotatorios originales con. (b) cuatro barras internas y (c) con un impulsor PBT. (d) conexión eléctrica en la flecha. Fuente: [10]

En la figura 1.9-(a) se muestra el reactor electroquímico más estudiado por el mismo grupo de investigación. Este reactor cuenta con un electrodo compuesto de 14 anillos, utilizados 7 como cátodo y 7 como ánodo ubicados alternadamente. La distancia entre cada anillo es de 1 cm. Esta configuración, además de fungir como electrodos, tenía la tarea de homogenizar el sistema actuado como un agitador.

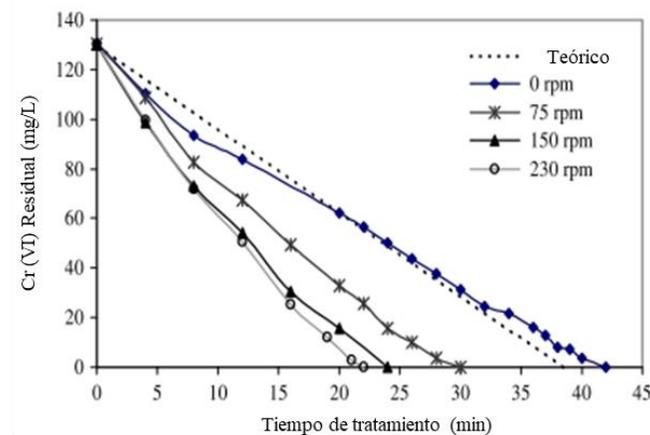


Figura 1.10. Perfiles de concentración del Cr (VI) residual en función de la velocidad de agitación.

Fuente: [8]

El primer estudio con herramientas CFD de este sistema fue en 2012 [8], en donde se demostró experimentalmente la relación entre la velocidad de agitación de los anillos y el tiempo de remoción de Cr (VI) (fig. 1.10), ya que a medida que la velocidad de agitación aumentaba, el tiempo de tratamiento disminuía, pero este parecía llegar a un punto de saturación, debido a que la diferencia entre 150 a 230 rpm era sólo de dos minutos, en contraste con lo que sucedía con el consumo energético que se disparaba por arriba del doble para 230 rpm.

En 2013, esta misma configuración fue examinada con el objetivo de dar explicación al poco efecto del incremento del consumo energético en el tiempo de tratamiento entre las velocidades de 150 a 230 rpm [9]. La variable de interés fue la intensidad de turbulencia, así como el detalle de los patrones de flujo. En la figura 1.11 se muestra la intensidad de turbulencia y la magnitud de velocidad en las líneas de corriente. Con estas imágenes se detalló que la misma configuración geométrica del sistema de agitación llevaba a un punto límite el mezclado alcanzado, ya que, a pesar del incremento en la velocidad de agitación, se mantenía dentro de los anillos una zona (cerca del 35% del volumen del reactor) pobremente mezclada, por lo que se estableció como condición de operación óptima para esta configuración una velocidad de agitación de 150 rpm.

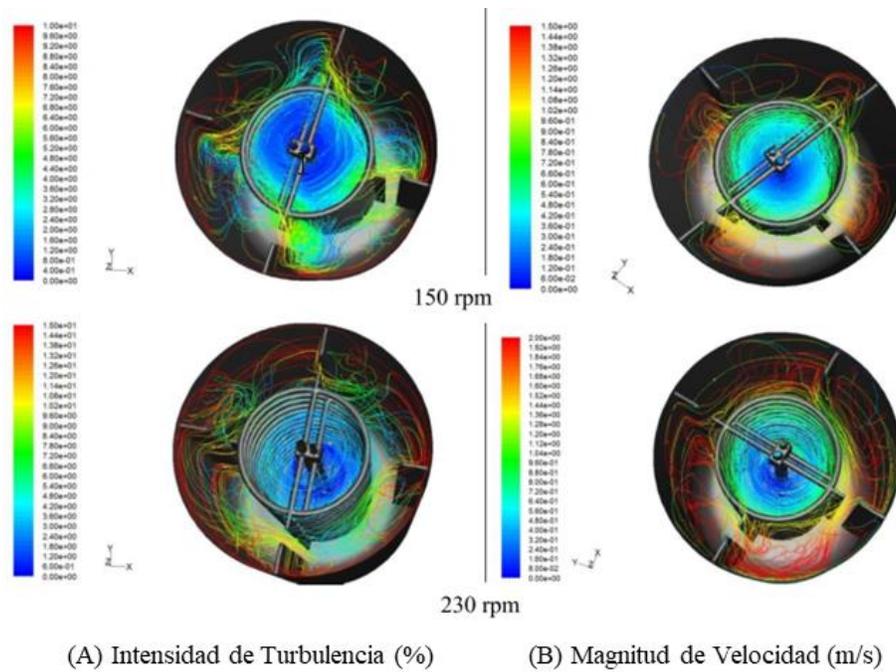


Figura 1.11. Líneas de corriente de (a) Intensidad de Turbulencia y de (b) Magnitud de Velocidad en la configuración original (fig. 1-(a)) a 150 y 230 rpm. Fuente: [8]

Los trabajos de 2015 y 2016 se enfocaron en incorporar elementos al reactor electroquímico que intensificaran el mezclado [10,11]. La caracterización de estos sistemas de agitación se realizó mediante CFD y parámetros adimensionales. En la figura 1.9 se muestran algunas modificaciones al diseño original. En la primera (fig. 1.9-(b)) se incorporaron cuatro barras al interior de los anillos, ubicadas a 90° del centro del tanque, que lograron incrementar los parámetros locales y globales de mezclado cerca del 50%, sin embargo, el consumo energético se incrementaba. Otra modificación fue adicionarle uno o dos impulsores PBT al sistema de agitación (fig. 1.9-(c)). La desventaja encontrada con este enfoque fue que al girar los anillos y el impulsor PBT a la misma velocidad, el movimiento del fluido provocado por los anillos bloqueaba el movimiento que incorporaba el impulsor PBT al fluido. Para contrarrestar este efecto se propuso rotar los impulsores PBT a mayor velocidad que los anillos, sin embargo, esto requiere de un arreglo mecánico mucho más sofisticado y no mitiga los problemas de calentamiento causado por la rotación y el paso de la corriente en el soporte de los electrodos.

El presente trabajo intenta ayudar a establecer la configuración del reactor de mezcla completa como una unidad eficiente e idónea para llevar a cabo el tratamiento de los efluentes contaminados con Cr (VI). El fundamento de este trabajo es el utilizar sistemas de agitación más sencillos que se encarguen de fomentar la transferencia de masa en el volumen del líquido, esto evitará la necesidad de mover el electrodo lo que supondrá un uso más eficiente de la potencia inyectada al sistema. La metodología empleada en este proyecto será teórica y experimental, que permitirá tener más información para poder establecer cuál configuración será la que mejor satisfaga las necesidades de este proceso.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO TEÓRICO

El capítulo anterior culminó con el tópico CFD, sin embargo, no se describió la metodología para desarrollar una simulación de este tipo. En el presente capítulo se detallarán cada uno de los pasos a seguir en el desarrollo del modelo numérico para cada sistema propuesto. En este estudio el software CFD utilizado es ANSYS Fluent[®], el cual resuelve numéricamente las ecuaciones de conservación junto con el modelo de turbulencia mediante el método numérico de volumen finito. Este tipo de códigos comerciales se caracterizan por seguir tres bloques metodológicos para montar una simulación, conocidos como: pre-procesado, procesado y post-procesado. El objetivo de este capítulo es presentar de manera cronológica la información necesaria para llevar acabo cada uno de estos bloques.

2.1. Pre-procesado

En este primer bloque de trabajo del software CFD se encierran todos los pasos requeridos para poder definir el sistema a analizar, estos incluyen la generación del dominio computacional o geometría del sistema que será objeto del estudio, la división del dominio computacional en pequeños volúmenes de control, paso conocido como generación de la malla, la especificación de las propiedades del fluido, la selección de los fenómenos físicos y químicos que serán modelados, y la especificación de las condiciones de frontera del dominio.

2.1.1. Descripción de los casos

La principal idea de los electrodos estudiados es mantenerlos estáticos para dejar el trabajo del mezclado a un sistema de agitación compuesto por impulsores. Los electrodos son tridimensionales, ya que se expanden por todo el volumen del tanque para tener mayor área específica. Ambos casos constan de un tanque de 19 L con fondo cóncavo. La altura del líquido en el tanque (H) es de 347 mm, el diámetro del tanque (T) es de 270 mm. La agitación se incorporó al sistema mediante impulsores 4PBT45 girando a 500 rpm, los cuales tienen un diámetro (D) con una relación de $T/3$. El detalle de los componentes del impulsor (palas y barril) se modeló utilizando las dimensiones utilizadas por D. Chapple y colaboradores [26]. Para los dos casos se utilizó un sistema de agitación compuesto por dos impulsores. La distancia del primer impulsor al fondo del tanque es de $0.5D$ y entre los impulsores es de $2D$. Ambas geometrías se digitalizaron en el software paramétrico de dibujo 3D SolidWorks® para después ser exportadas al escritorio de trabajo de ANSYS®.

2.1.1.1. Caso 1 – Electrodo en forma de anillos

El electrodo del Caso 1 (fig. 2.1-A), está basado en la configuración de anillos rotatorios propuesta por S. Martínez y colaboradores en 2012 (*ver sección 1.8.1.*). Esta configuración se conforma de 14 anillos de 72 mm de diámetro, compuestos por barras de sección transversal circular con un diámetro de $1/4''$. La conexión de estos electrodos se realiza con cuatro barras de sección transversal rectangular con un ancho de $1/4''$. Siete anillos funcionan como cátodos y siete como ánodos, los cuales están situados alternadamente con una distancia entre ellos de 1 cm. El área superficial del electrodo es 0.15 m^2 . Esta configuración además de contar con el electrodo emplea cuatro deflectores situados a 90° del eje para evitar la formación del vórtice en el tanque. El ancho del deflector es de $T/10$. Este caso también se probó con un solo impulsor, con una

distancia desde el fondo del tanque (C) de $2D$. El objetivo de montar este caso con un solo impulsor fue comparar los efectos de la cantidad de impulsores utilizados sobre este sistema.

2.1.1.2. Caso 2 – Electrodo tubular en forma de deflector

Los electrodos de este caso tienen el objetivo de ser la única estructura además del sistema de agitación dentro del tanque, lo que permite incorporar mayor área específica del electrodo. Estos electrodos funcionan como deflectores tubulares situados simétricamente alrededor del tanque. Ocho electrodos fueron introducidos al tanque para evitar la generación de un vórtice (fig. 2.1-B). Cada electrodo está formado por dos barras de sección transversal circular de $\frac{1}{4}$ ". Una barra actúa como cátodo y la otra como ánodo. La distancia entre ellas es de 1 cm. El área superficial total del electrodo es 0.20 m^2 .

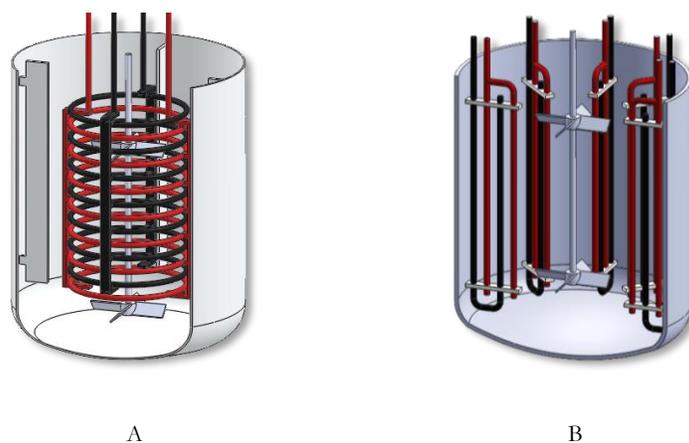


Figura 2.1. Reactores electroquímicos con diferentes electrodos. (A) Caso 1. (B) Caso 2.

2.1.2. Generación de la malla

Para poder resolver espacialmente las ecuaciones y modelos que predicen el comportamiento del flujo en el dominio computacional, es necesario dividirlo en pequeños sub-dominios. Para ello existen diferentes formas geométricas de dividir el espacio tridimensional tales como hexaedros, tetraedros, pirámides y prismas triangulares. Las mallas hexaédricas o mallas estructuradas son más ahorrrativas en tiempo computacional, pero son difícilmente aplicables a geometrías complejas, por otro lado, las mallas tetraédricas o no estructuradas se pueden realizar de modo más automático y se aplican bien a formas geométricas complejas, sin embargo, demandan más tiempo de computo. Aproximadamente el tiempo de solución de una celda tetraédrica consume 1.5 veces que el de una hexaédrica [40].

Debido a la complejidad de las geometrías de los electrodos, en este trabajo se utilizaron mallas tetraédricas para el Caso 1, y mallas híbridas (con elementos tetraédricos y hexaédricos) para el Caso 2. La malla no estructurada permite adaptarse adecuadamente al volumen entre los anillos, el sistema de agitación y los deflectores (fig. 2.2-A). La malla híbrida, adapta elementos tetraédricos en zonas geométricas complejas como los deflectores e impulsores, y elementos hexaédricos en el resto del volumen del líquido (fig. 2.2-B). Ambas mallas utilizadas, son mallas conformacionales, es decir, mallas que tienen una continuidad en la conexión de sus elementos. La generación de la malla se llevó a cabo en el módulo ANSYS Meshing®.

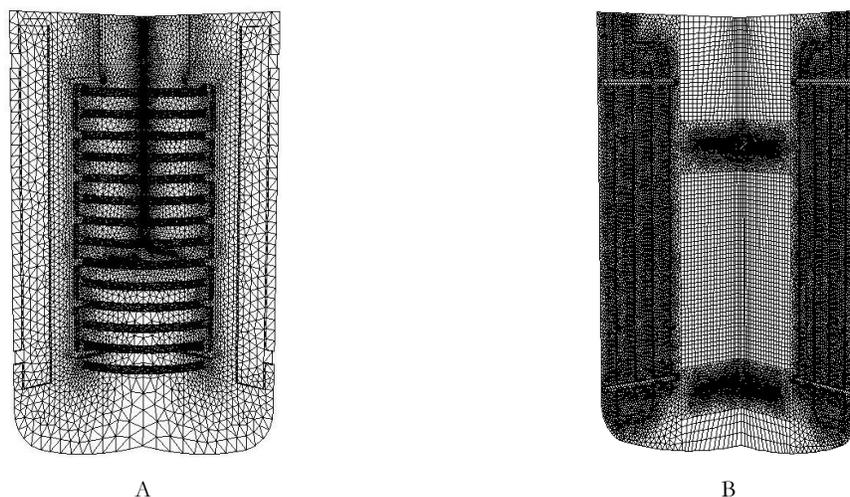


Figura 2.2. Mallas Generadas. (A) No Estructurada (B) Híbrida.

2.1.2.1. Criterios de calidad de la malla

Las mallas computacionales deben cumplir con ciertos parámetros de calidad geométrica para poder asegurar la convergencia de la solución numérica. Una malla que no cumpla con los criterios de calidad geométrica difícilmente convergerá a una solución confiable. Existen diversos parámetros geométricos para evaluar las mallas, en este trabajo se emplearán los dos más comunes: la oblicuidad y la ortogonalidad.

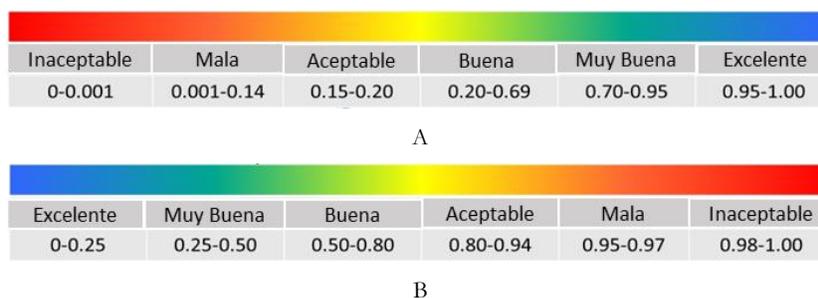


Figura 2.3. Espectro de calidad de los valores de (A) Ortogonalidad y (B) Oblicuidad. Fuente: [40]

El rango de los valores de ortogonalidad va de 0 a 1, siendo los valores cercanos a 0 los de mala calidad y los cercanos a 1 los de mejor calidad. Este parámetro asegura una posición adecuada entre los centros de cada celda. La oblicuidad es un parámetro que evalúa que las formas geométricas de los elementos sean las adecuadas. La evaluación la realiza mediante los ángulos de los vértices del elemento. El rango va de 0 a 1, siendo los valores cercanos a 0 los mejores y los cercanos a 1 los de mala calidad. Un espectro aceptado para evaluar estos parámetros se presenta en la figura 2.3.

2.1.2.2. Estudio de independencia de malla

La precisión de la solución numérica obtenida de la simulación depende de que la resolución de la malla sea suficiente para captar las escalas de interés en el comportamiento del fluido, sin embargo, si la densidad de la malla es muy fina, el tiempo de cómputo para obtener la solución se incrementará. El analista de CFD debe entonces buscar un equilibrio entre la densidad de la malla y el grado de precisión que se desea. Es difícil encontrar el número de elementos óptimos para el análisis de un sistema en específico, por lo que en general se realizan estudios de independencia de malla. Este estudio básicamente contempla la generación de mallas con un número de elementos cada vez mayor. Se recomienda que sean de 3 a 5 mallas con un aumento en el número de elementos del 100% [41]. Con estas mallas se programa la solución y se comparan los perfiles de alguna variable de flujo o algún parámetro volumétrico calculado con el campo de flujo. Generalmente se observa un comportamiento de saturación, es decir, que a pesar del incremento en el número de elementos los valores de la solución prácticamente ya no cambian, aquí es donde se dice que la solución es independiente de la densidad de elementos, o independiente de la malla.

2.1.3. Asunciones del modelo

Varias asunciones son comunes en la simulación de tanques agitados porque estas auxilian a simplificar el trabajo del simulador sin demerito del resultado. Es importante tomar en cuenta que en este trabajo se llevarán a cabo dos tipos simulaciones con diferentes objetivos: la solución del campo vectorial de velocidades en estado estacionario para el análisis del patrón de flujo, y la solución del campo escalar de concentraciones en estado transitorio para el análisis de los tiempos de mezclado. Para ambas soluciones se tomaron en cuenta las siguientes simplificaciones:

1. El flujo es incompresible y con viscosidad constante. Esta asunción es común en el análisis de casos industriales para flujos isotérmicos cuando se emplea como fluido agua en condiciones estándar.
2. El flujo es isotérmico, esto simplifica de forma significativa el problema ya que no se requiere resolver la ecuación de energía para el caso estacionario o transitorio.
3. El régimen de flujo para todos los casos es turbulento.
4. La superficie del líquido es completamente uniforme y no se deforma. Esto se logra fijando la componente de velocidad paralela a esta superficie en cero. Esta simplificación se fundamenta en el hecho de que los deflectores no permiten la formación de un vórtice.
5. Las propiedades del fluido para la solución del campo de velocidades serán idénticas a las propiedades del agua en condiciones estándar.
6. Para el estudio de los tiempos de mezclado, donde la ecuación de especies es resuelta en estado transitorio, las propiedades del trazador son idénticas a las del fluido empleado en la solución del campo de velocidades.
7. Las superficies del tanque, deflectores, y electrodos son consideradas como paredes con condición de no deslizamiento.

2.2. Procesado

Este bloque es el central en la simulación CFD. Aquí es dónde el código CFD resuelve las ecuaciones diferenciales parciales de conservación y los modelos de turbulencia. De manera simplificada se podría decir que en esta parte se realiza la discretización espacial y temporal de las ecuaciones para convertirlas a ecuaciones algebraicas, las cuales son resueltas por algoritmos iterativos.

2.2.1. Modelo de marcos de referencias múltiples

Para modelar maquinaria rotativa, ANSYS Fluent® ofrece varios enfoques para abordar este tipo de problemas. Uno de los enfoques más ahorrativos en términos de cómputo, es el modelo de marcos de referencias múltiples (MRF, por sus siglas en inglés), el cual ha sido muy aplicado particularmente en la solución de tanques agitados con resultados satisfactorios, por lo que será el enfoque utilizado en este trabajo. El modelo MRF utiliza una aproximación estacionaria para resolver el patrón de flujo dentro del tanque mediante la diferenciación de las zonas del dominio rotacionales y estacionarias. En las referencias rotacionales se encuentran aquellas partes móviles como los impulsores. En las referencias estacionarias se encuentran las partes estáticas como las

paredes del tanque, los deflectores y los electrodos. La solución se traslada entre las referencias rotativas al avanzar las iteraciones en la solución.

2.2.1.1. Formulación del modelo MRF

Esta formulación consiste en reescribir las ecuaciones de conservación descritas en la sección 1.6.2 en función de las velocidades del marco de referencia de cada subdominio. Para desglosar las ecuaciones del modelo MRF se considera un sistema de coordenadas como en la figura 2.4.

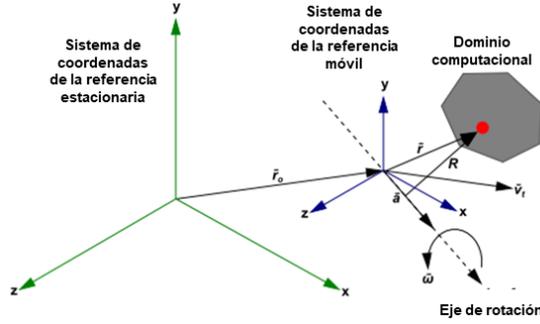


Figura 2.4. Sistema de coordenadas de la referencia estacionaria y rotativa. Fuente: [40]

El origen del marco de referencia rotacional con respecto al marco de referencia estacionario se define por el vector de posición \vec{r}_0 . La referencia rotacional gira con una velocidad angular $\vec{\omega}$. El eje de rotación es definido por el vector unitario \hat{a} , por lo que:

$$\vec{\omega} = \omega \hat{a} \quad (2.1)$$

Para la formulación de las velocidades para un punto arbitrario en el dominio computacional se define con un vector de posición \vec{r} con respecto al marco de referencia rotacional. Por lo tanto, las velocidades del fluido pueden ser transformadas de un marco de referencia estacionario a uno rotativo con la siguiente relación:

$$\vec{v}_r = \vec{v} - \vec{u}_r \quad (2.2)$$

donde:

$$\vec{u}_r = \vec{\omega} \times \vec{r} \quad (2.3)$$

donde, \vec{v}_r , es la velocidad relativa (la velocidad medida respecto al marco de referencia rotacional), \vec{v} es la velocidad absoluta (la velocidad medida respecto al marco de referencia estacionario), y \vec{u}_r es la velocidad de giro asociada a la rotación del marco de referencia giratorio con respecto al marco de referencia inercial.⁷

Con estas relaciones es posible obtener las ecuaciones de conservación con dos formulaciones distintas: expresadas en función de las velocidades relativas (conocida como formulación relativa) o expresadas en función de las velocidades absolutas (conocida como formulación absoluta). En la programación en Fluent[®], se establecieron tres marcos de referencia diferentes: dos marcos de referencia rotativos, uno para cada impulsor, y un marco de referencia estacionario para el resto del tanque.

2.2.2. Métodos de solución

La programación que se utilizó para solucionar los modelos numéricos se resume en la tabla 2.1. Los algoritmos basados en la presión son utilizados para el caso de fluidos incompresibles. Este algoritmo utiliza el gradiente de presiones como primer paso para satisfacer la restricción de la ecuación de continuidad. Este resultado lo utiliza para resolver las ecuaciones y modelos de flujo con lo que obtiene el campo de velocidades. Después el campo se sustituye en la ecuación de continuidad. El resultado se da entonces por la iteración de estas variables hasta satisfacer la restricción de la ecuación de continuidad.

En la simulación transitoria, la cual tiene como objetivo obtener el campo de concentraciones de un trazador a través de un fluido en función del tiempo, se utilizó la ecuación del transporte de especies (*sección 1.6.3*). Como condición inicial se estableció la solución obtenida con la simulación estacionaria. El paso temporal empleado para resolver la simulación transitoria fue de 0.01 s, utilizando como máximo 20 iteraciones en cada paso. La simulación fue de 20 s a partir de la inyección del trazador al sistema.

Para evaluar los gradientes de las variables de flujo se utilizó el enfoque Green-Gauss basado en nodos, el cual promedia todos los valores de los nodos en la cara de una celda para obtener el valor de la variable. Aunque se sabe que mientras el esquema de discretización contemple más términos es más exacto, también se emplean más tiempo de cómputo para lograr converger a una solución. Para equilibrar el trabajo de cómputo y la exactitud, la discretización espacial que se empleó es el esquema de segundo orden, el cual ha tenido resultados comparables con esquemas de orden superior en tanques agitados [42].

Como resultado de la discretización espacial, se obtiene un número finito de ecuaciones algebraicas, claro está, este número dependerá del número de elementos de la malla y las ecuaciones y modelos a resolver. En este caso, se debe resolver un sistema de seis ecuaciones

(continuidad, momento y modelo de turbulencia) para obtener las variables de flujo ($u_x, u_y, u_z, p, \kappa, \varepsilon$) en estado estacionario en cada uno de los nodos. Debido a que en este sistema de ecuaciones no hay una ecuación explícita para la presión existen varios algoritmos para generarla de manera alternativa.

Tabla 2.1. Resumen de esquemas y algoritmos de solución

	Estado	Estacionario	Dinámico
General	<i>Solución</i>	Basada en la Presión	Basada en la Presión
	<i>Formulación de la Velocidad</i>	Absoluta	Absoluta
	Modelos	Turbulencia: k-ε realizable	Turbulencia: k-ε realizable Transporte de especies
Métodos de Solución	<i>Esquema</i>	SIMPLE	PISO
	<i>Gradiente</i>	Green-Gauss basado en nodos	Green-Gauss basado en nodos Segundo Orden para
	<i>Discretización</i>	Segundo Orden para todas las variables de flujo	todas las variables de flujo
	<i>Espacial</i>	las variables de flujo	Segundo Orden Implícito (tiempo)

Para el estado estacionario, el algoritmo empleado en este trabajo es el SIMPLE, nombrado así por ser el acrónimo de *Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations*. Este algoritmo trabaja de la siguiente manera: Se sugiere un campo de presiones con el que se calcula el campo de velocidades, pero generalmente este no siempre satisface la ecuación de continuidad, por lo que se corrige el campo de velocidades, y se actualiza el campo de presiones. Este trabajo se realiza durante una iteración, las cuales continúan hasta un cierto criterio de error o convergencia. Una extensión de este algoritmo es el PISO (*Pressure Implicit with Splitting of Operators*) que resulta útil para simulaciones transitorias, ya que incorpora un paso “predictor-corrector” en cada iteración, lo que implica menos iteraciones con un grado de estabilidad confiable.

2.2.3. Residuales y criterios de convergencia

Es posible escribir la ecuación de continuidad de manera algebraica para una celda p de la siguiente forma:

$$0 \approx A_p \phi_p - \sum_i A_i \phi_i = R_p \quad (2.4)$$

Donde A_p representa el área total de la celda p , ϕ_p , es el valor de una variable de flujo cualquiera en la celda p , A_i , son las áreas de las celdas que colindan con la celda p , y ϕ_i , es el valor de la variable para cada una de las áreas colindantes. A medida que los valores sugeridos se van actualizando por los valores calculados por el algoritmo, se obtiene un error (R_p) para cada iteración, el cual es deseable que tienda a cero. Por lo tanto, se puede tener un error global definido como residual (R) de esa variable, expresado con la siguiente relación:

$$\sum_{p, \text{celdas}} R_p = R \quad (2.5)$$

Debido a que el valor del residual es dependiente de la magnitud de la variable, siempre se aconseja normalizar los residuales para poder aplicar criterios de convergencia globales. Este criterio es un valor que establece la magnitud del error aceptado por el método numérico, aquí se estableció el criterio de 10^{-4} como criterio de convergencia para continuidad y las tres componentes de la velocidad, además para monitorear la estabilidad del método de solución se montaron monitores volumétricos de presión dinámica en los distintos marcos de referencia del dominio.

2.3. Post-procesado

Este es el último bloque en el flujo de trabajo del software CFD, aquí se utiliza la información de la solución del modelo para calcular parámetros locales y globales del campo de flujo. En ANSYS® es posible realizar el post-procesamiento de la solución en el mismo Fluent® o exportar los datos a CFX®. Los módulos de post-procesamiento cuentan con técnicas de visualización de datos como gráficas de contornos, superficies, campos vectoriales, líneas de corriente e incluso la renderización del dominio. Es por estas técnicas que a la simulación CFD se le da el nombre de “*Colorful Fluid Dynamics*”

2.3.1. Cálculo del torque

El cálculo de la potencia inyectada al sistema de agitación se hizo con la ecuación 1.8, la cual está basada en el momento de torsión (\vec{M}). El vector del momento total sobre un punto específico A se calcula sumando el producto cruz del vector de la distancia desde el punto A hasta el punto de origen de la fuerza B (\vec{r}_{AB}), por el vector de la fuerza normal (\vec{F}_p , presión) y la fuerza tangencial (\vec{F}_v , viscosa), es decir, el vector del momento de torsión contiene dos términos como se muestra en la ecuación 2.6, el momento viscoso y de presión.

$$\vec{M} = \vec{r}_{AB} \times \vec{F}_v + \vec{r}_{AB} \times \vec{F}_p \quad (2.6)$$

El vector \vec{M} tiene unidades de Nm. Esta cantidad es la necesaria para poder calcular la potencia (P) y el número de potencia (N_p).

2.3.2. Intensidad de turbulencia

Un parámetro que ha sido aplicado al análisis CFD de reactores electroquímicos para evaluar la eficiencia hidrodinámica es la intensidad de turbulencia [9,43], la cual está definida por la ecuación 2.7.

$$T_i = \frac{u_{rms}}{U} \quad (2.7)$$

donde:

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=N}^N (u'_i)^2} \quad (2.8)$$

$$U = \frac{1}{N} \sum_{i=N}^N u_i \quad (2.9)$$

La intensidad de turbulencia se define entonces como la relación de las desviaciones estándar de las fluctuaciones de velocidad entre la velocidad promedio del flujo. Este hecho permite obtener un parámetro de mezclado local ya que es posible que en dos puntos del reactor se tenga la misma velocidad promedio, pero diferentes magnitudes en las fluctuaciones de velocidad. A medida que las fluctuaciones de velocidad sean mayores, mayor será la intensidad de turbulencia. La intensidad de turbulencia se mide en porcentaje, como criterio general, si está por debajo de 5% se considera una intensidad baja, si esta se encuentra por arriba del 10% se considera alta [43].

2.3.3. Esfuerzos de pared

Al observar las ecuaciones RANS (*sección 1.7*) se muestra que el esfuerzo cortante en la pared viene dado por un término turbulento y uno viscoso. Para el caso de una capa límite cerca de una pared podemos expresar los esfuerzos como:

$$\tau = \mu \frac{\partial u}{\partial n} - \overline{\rho u'_i u'_j} \quad (2.10)$$

Donde n es el vector normal a la pared. Cuando se emplea un modelo de turbulencia, es posible realizar una analogía entre el fenómeno turbulento y el fenómeno viscoso en donde se emplea la propiedad modelada, es decir, la viscosidad turbulenta, μ_t , por lo que los esfuerzos en la pared se calculan por medio de la ecuación 2.11.

$$\tau_w = (\mu + \mu_t) \frac{\partial \bar{u}}{\partial n} \quad (2.11)$$

Este parámetro se emplea en este trabajo como una medida de los esfuerzos que ejerce el movimiento del fluido sobre la pared de los electrodos.

2.3.4. Promedios ponderados de área

Con la finalidad de evaluar la magnitud de una variable cualquiera de flujo (φ_i) en la superficie de los electrodos, se evalúa la división del producto de la variable seleccionada por el área de la celda (A_i) de cara a la superficie entre el área total de la superficie (A) como lo presenta la siguiente expresión.

$$\frac{1}{A} \int \varphi dA = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^n \varphi_i |A_i| \quad (2.12)$$

2.3.5. Tiempos de mezclado

Durante la solución de la simulación en estado transitorio, se colocaron puntos de muestreo en todo el volumen del reactor para obtener los perfiles de concentración del trazador en función del tiempo. En la figura 2.5, se muestra la localización de los puntos, pero no se muestra el punto de muestreo utilizado para la validación ya que eso se discute más adelante en la sección experimental.

Con los perfiles de concentración obtenidos, se calcula el tiempo de mezclado en alcanzar una uniformidad (*ver sección 1.6.1.5*) del 95% y 99%. El tiempo de mezclado obtenido con la simulación transitoria es comparado con el obtenido experimentalmente. Para comparar los

perfiles de concentración con los datos experimentales la normalización de las fracciones másicas se realizó con la siguiente ecuación:

$$C^* = \frac{x(t)}{x(t_{end})} \quad (2.13)$$

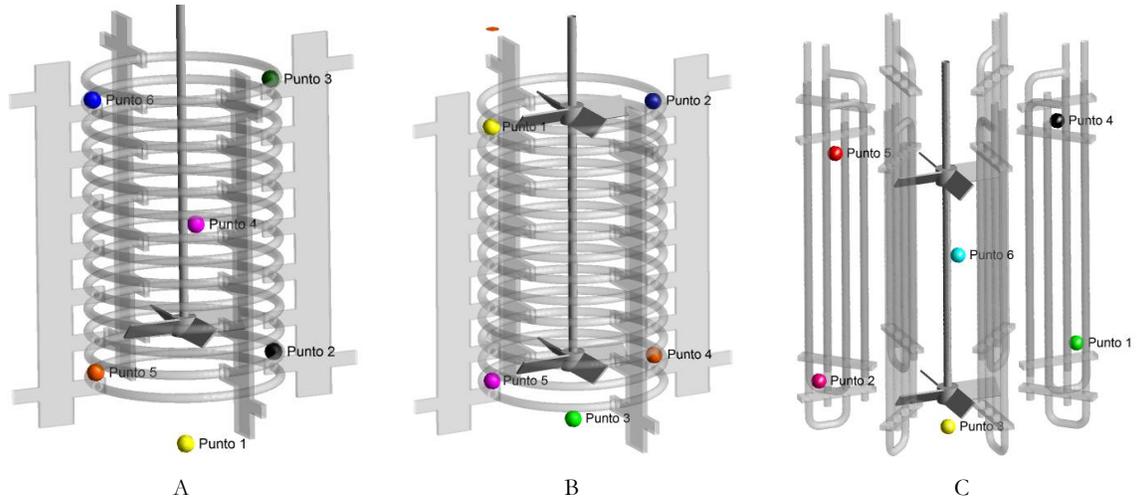


Figura 2.5. Puntos de muestreo utilizados durante la simulación. (A) Caso 1 con 1PBT. (B) Caso 1 con 2PBT. (C) Caso 2 con 2PBT.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para complementar los objetivos de esta tesis, se montaron experimentos que integraban la caracterización de los sistemas electroquímicos. Los experimentos descritos en este capítulo tienen dos objetivos: el primero es validar los resultados obtenidos con el desarrollo teórico utilizando la simulación CFD, y el segundo es la evaluación del desempeño en la remoción del Cr (VI) de los diseños propuestos. La validación experimental consistió en realizar mediciones experimentales del torque y pruebas de mezclado utilizando la técnica de conductividad. Para evaluar el desempeño en la remoción del Cr (VI) de los electrodos, se utilizó agua residual sintética preparada con dicromato de potasio y se siguió la remoción mediante la técnica de la difenilcarbazida. Las dimensiones del sistema son las mismas que las utilizadas para desarrollar el modelo numérico (*sección 2.1.1*).

3.1. Construcción de los diseños

Los electrodos fueron maquinados de acero al carbón (*cold rolled*) con las especificaciones geométricas expuestas en el *Anexo*. En la figura 3.1 se muestran fotografías de los electrodos. Los electrodos fueron fijados en el tanque con ayuda de una tapa de madera que impide la conducción de la corriente eléctrica. Para el electrodo del Caso 2, se utilizó alambre de cobre de calibre 12 para interconectar los electrodos en serie.

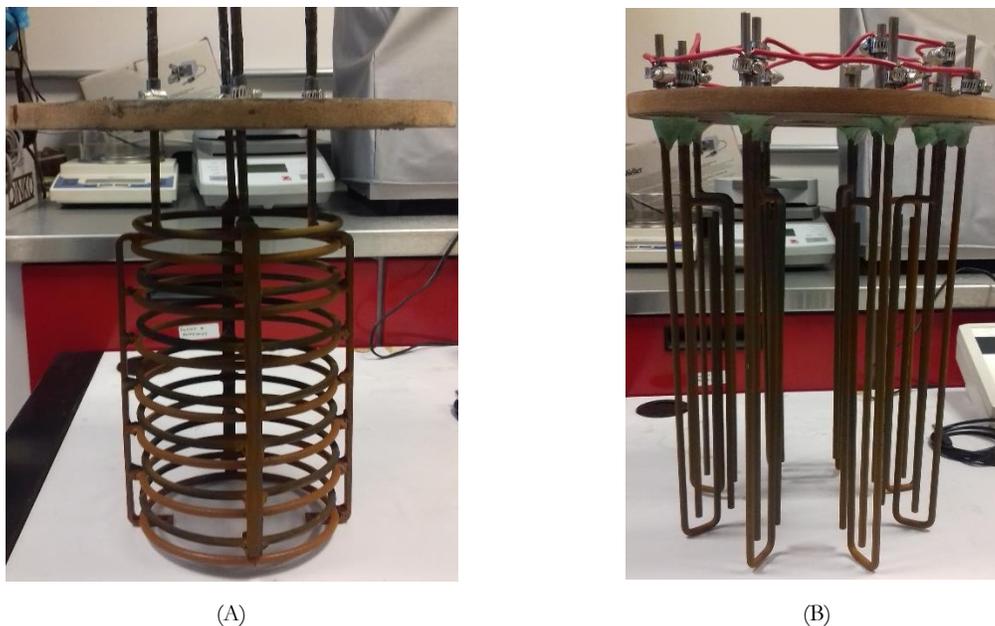


Figura 3.1. Fotografías de los electrodos maquinados para el desarrollo experimental. (A) Caso 1. (B) Caso 2.

Los impulsores PBT se construyeron en una impresora 3D lo que permitió tener una exactitud en la construcción de 0.5 mm. Los impulsores PBT se fijaron a una flecha de acero inoxidable la cual tenía dos planos en donde se colocaron prisioneros para evitar que los impulsores se barrieran durante la operación del reactor. El detalle de las dimensiones geométricas del impulsor PBT se muestra en el *Anexo*.

3.2. Mediciones experimentales del torque

La potencia inyectada al sistema fue calculada mediante la medición directa del torque. La agitación al sistema se incorporó mediante el equipo Dispermat[®] modelo AE01 el cual asegura un error en la velocidad de agitación del 1%. Se utilizó un sensor de par de torque marca FUTEK modelo TRH300-FSH1980 el cual va montado sobre la flecha del motor como se ilustra en la figura 3.2. El montaje también incluye una varilla que va del sensor al soporte del equipo de

agitación para minimizar el error debido al movimiento del arreglo. La flecha es montada en el sensor con ayuda de un cople con una varilla de sección transversal hexagonal de 1/4".

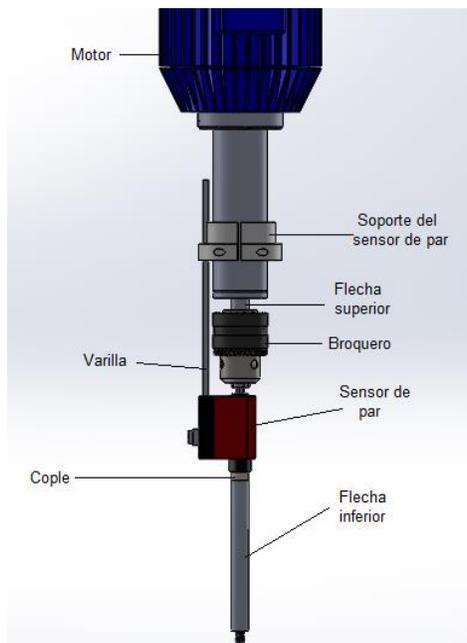


Figura 3.2. Montaje del equipo para la medición del torque.

Fuente: [44]

Para asegurar que las mediciones desprecien los factores de error por la fricción estática y dinámica del equipo, el sensor es previamente calibrado agitando a altas velocidades el fluido. Para ambos casos la medición experimental se realizó a las velocidades de agitación 200 a 800 rpm en intervalos de 100 rpm. Estos rangos se determinaron para estar en el intervalo confiable de medición del equipo (>6 m-Nm). En cada velocidad se recopilaban datos durante 0.5 min, obteniendo aproximadamente 1,000 datos por medición. Los datos fueron adquiridos con el software Caligraph® y post-procesados en Excel® para obtener los que se encuentran en el estado estacionario, para cada velocidad de agitación.

3.3. Tiempos de mezclado experimentales

El procedimiento utilizado para determinar el tiempo de mezclado fue el método de conductividad. Esta técnica se basa en medir los cambios temporales de la conductividad en el líquido agitado después de inyectar un trazador con una alta conductividad eléctrica. Las principales ventajas de este método es que las mediciones en los cambios de conductividad pueden ser bastantes precisas y las propiedades del trazador prácticamente son las mismas del líquido. Aquí se utilizó un trazador de una solución saturada de NaCl de aproximadamente 15

g/L, con un volumen inyectado al sistema de 10 ml. Antes de incorporar el trazador al sistema, el líquido fue agitado y se registró la conductividad para tarar el equipo. La inyección al sistema se realizó por debajo de la superficie del líquido (0.5 cm) para evitar conflictos por tensión superficial. Para poder validar adecuadamente el tiempo de mezclado obtenido mediante CFD, se realizaron mediciones en dos puntos del tanque mostrados en la figura 3.3. Seis mediciones se realizaron en cada uno de los puntos para tener mayor certeza del perfil obtenido. Ambos puntos se ubicaron en una sección de $\frac{1}{4}$ del tanque. El primero al inicio del cuarto y en dirección contraria a la dirección de movimiento del fluido con respecto al punto de inyección, en el cual se idealiza por su posición un perfil de incremento paulatino en la concentración. El segundo punto se fijó al final de la sección y en dirección al movimiento del fluido respecto al punto de inyección, esto para lograr obtener un perfil con un pico en las mediciones. La medición se realizó con el equipo multi-parámetros CONSORT® modelo C3010. La adquisición de los datos se realizó con el software desarrollado por el fabricante DIS-1®.

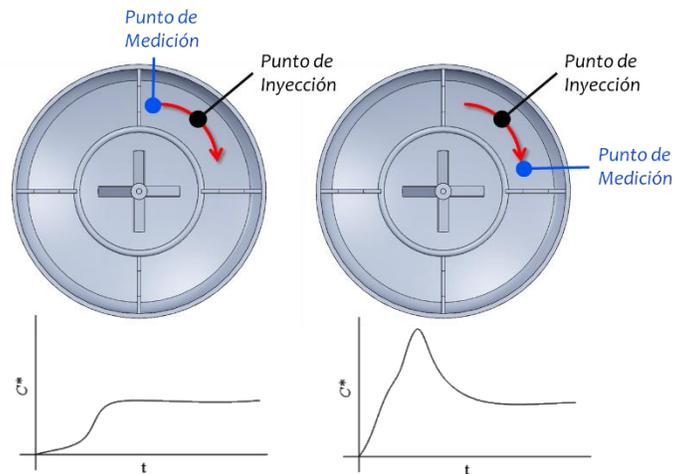


Figura 3.3. Puntos de medición de conductividad eléctrica y perfiles idealizados.

Con el objetivo de comparar los perfiles obtenidos experimentalmente con los del modelo CFD, los datos recopilados se exportaron a Excel® para ser normalizados mediante la siguiente expresión.

$$c^* = \frac{c(t) - c(0)}{c(t_{end}) - c(0)} \quad (3.1)$$

Donde c^* es la concentración adimensional, $c(t)$ es la concentración detectada en el instante t , $c(t_{end})$ es la concentración al tiempo final de la medición, y $c(0)$ es la concentración inicial o sin trazador.

3.4. Desempeño de los electrodos en la remoción de Cr (VI)

Los experimentos de remoción se realizaron sobre agua residual sintética preparada con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) para obtener una concentración de 130 mg/L de Cr (VI). Después de la disolución del $K_2Cr_2O_7$, se ajustó el pH a 2.5 unidades utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado.

Previo al montaje del equipo, se realizó la limpieza de los electrodos sumergiéndolos en una solución 5 M de H_2SO_4 . Esto garantiza que la superficie de los electrodos quede libre de óxidos e impurezas que dificulten el paso de la corriente eléctrica y garantiza que los ensayos se realicen bajo condiciones similares.

Para la evaluación de los electrodos frente a la reducción del Cr (VI) se montó el equipo mostrado en la figura 3.4. Los impulsores PBT se fijaron en una flecha montada sobre un motor de velocidad variable. La velocidad de agitación se fijó a 500 rpm y se verificó con un tacómetro óptico que permitió medir con un error del 5%.

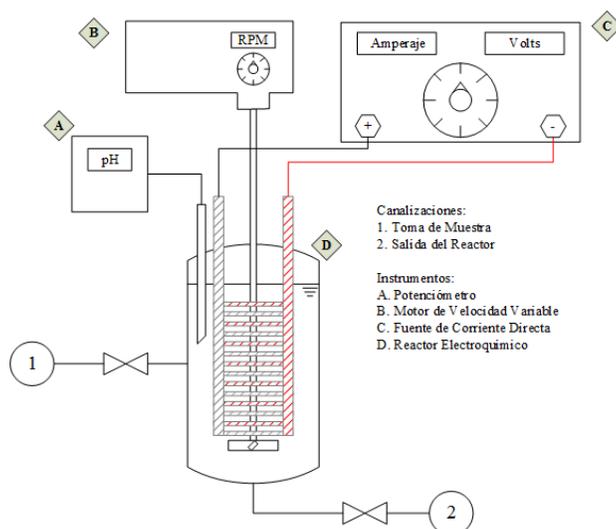


Figura 3.4. Montaje del reactor electroquímico para la remoción del Cr (VI).

El equipo cuenta con una fuente de corriente directa para alimentar al sistema con el amperaje necesario. La intensidad de corriente se mantuvo durante la operación a 5 ± 0.10 A. También se monitoreó el potencial eléctrico (voltaje) y la potencia consumida. El monitorear estas variables permitió controlar la pasivación de los electrodos, ya que a medida que comienza la formación de óxido en la superficie, la intensidad de corriente disminuye. Con este mismo objetivo, se midió

el pH con el equipo CONSORT[®] modelo C1030. Para controlar el pH por debajo de 2.8 unidades se adicionó H₂SO₄ concentrado durante la operación.

Con el objetivo de precipitar las especies de Fe y Cr (III), a las muestras del reactor se les agregaba solución de hidróxido de sodio (NaOH) a 5 M hasta alcanzar 9 unidades de pH (aproximadamente 5 gotas). Para medir la reducción del Cr (VI) se utilizó la técnica colorimétrica de la 1,5-difenilcarbazida recomendada por la norma mexicana NMX-AA-044-SCFI-2001, la cual se le aplicaba únicamente al sobrenadante obtenido de cada muestra. Esta técnica se basa en la reducción ácida del Cr (VI) a Cr (III), dando como resultado el compuesto difenilcarbazona, que genera un vire de tono rojo-morado. La intensidad de coloración se midió con un espectrofotómetro UV-Visible Genesys modelo 10S a la longitud de onda de 540 nm. Para poder calcular la concentración de Cr (VI) en las muestras tomadas del reactor fue necesario obtener una curva de calibración (figura 3.5), realizada con estándares con concentraciones de 15 a 100 µg/L.

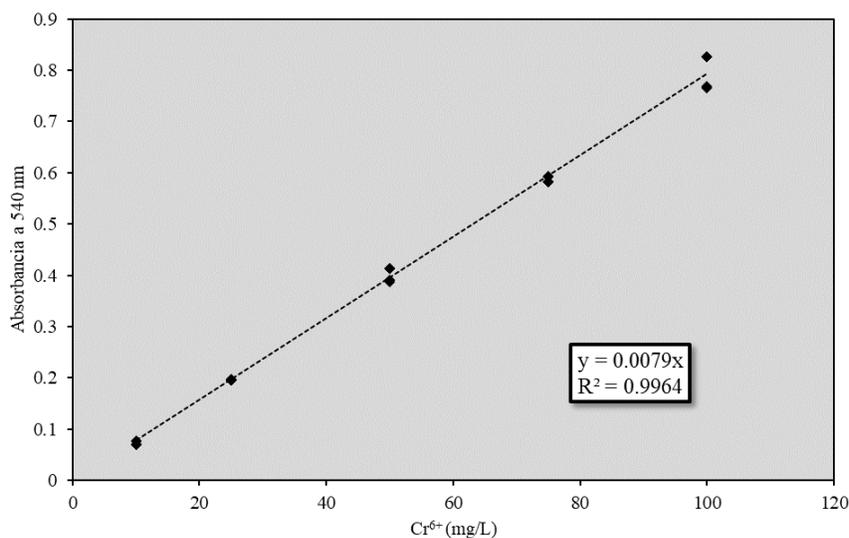


Figura 3.5. Curva de calibración de la técnica difenilcarbazida para la medición del Cr (VI)

Para considerar que el tratamiento había finalizado, la concentración de Cr (VI) se ubicaba por debajo de 0.5 mg/L, límite permitido por la regulación actual. Una vez finalizado el proceso, se agrega al reactor suficiente solución de NaOH a 5 M con la cual se incrementaba el pH hasta 9 unidades. Posteriormente se deja sedimentar los lodos generados por el tratamiento y separa el agua tratada de estos residuos sólidos.

Los datos obtenidos de la concentración de Cr (VI) residual fueron ajustados a una cinética de orden variable definida por la ecuación 3.2. Por lo tanto, se obtuvieron las constantes cinéticas (k_1 y k_2) para cada caso con las que fue posible calcular el tiempo de tratamiento necesario para alcanzar una concentración en el efluente < 0.5 mg/L.

$$\frac{d[Cr^{6+}]}{dt} = \frac{k_1[Cr^{6+}]}{1 + k_2[Cr^{6+}]} \quad (3.2)$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos con el desarrollo teórico y experimental de este trabajo. Para comenzar se presentan las mallas seleccionadas mediante el estudio de independencia de mallas. Posteriormente se presenta el análisis de los casos con parámetros locales y globales del patrón de flujo calculados con el modelo CFD, permitiendo comparar cuantitativa y cualitativamente los diseños propuestos contra diseños reportados anteriormente. Después se muestra la validación de algunos de los resultados para conocer el grado de confianza de la solución del modelo. Finalmente se exponen los resultados de la remoción del Cr (VI) alcanzada por cada uno de los casos propuestos en este trabajo, logrando contrastar los resultados aquí obtenidos con los reportados en literatura.

4.1. Estudio de independencia de malla

Las características de las mallas generadas para cada uno de los casos se presentan en la tabla 4.1. Se puede apreciar que los criterios de calidad de la malla se encuentran en el rango de aceptables de acuerdo con los expuestos en la *sección 2.1.2.1*. El aumento en el número de elementos fue de aproximadamente 100% entre cada malla.

Tabla 4.1. Características de las mallas generadas para el estudio de independencia de malla.

	Malla	Elementos	Ortogonalidad Mín.	Oblicuidad Max.
Caso 1 – 1PBT	Malla 1	624,870	0.25	0.84
	Malla 2	1,135,891	0.22	0.88
	Malla 3	2,158,192	0.23	0.85
Caso 1 – 2PBT	Malla 1	317,541	0.21	0.86
	Malla 2	698,857	0.22	0.87
	Malla 3	1,280,557	0.24	0.84
Caso 2 – 2PBT	Malla 1	458,689	0.35	0.85
	Malla 2	812,050	0.29	0.85
	Malla 3	1,239,400	0.30	0.84

La figura 4.1 muestra cortes transversales de las mallas generadas en cada uno de los casos. Para llevar a cabo el refinamiento de las mallas se utilizaron tres estrategias en conjunto descritas a continuación: (1) Al emplear elementos tetraédricos en las paredes de los sistemas es posible establecer el tamaño del elemento de cara a estas paredes lo que permitió utilizar estas regiones como base para el refinamiento entre cada malla, efecto que se ilustra mejor con las mallas del Caso 1 – 1PBT (fig. 4.1-A, 4.1-B y 4.1-C). (2) También se dividió el dominio computacional en distintos cuerpos internos, que permiten seleccionar zonas tridimensionales del dominio que son divididas con elementos más pequeños que otras, por lo que en regiones de interés como la zona de descarga de los impulsores dónde se sabe que existen altos gradientes de velocidad se programaron con volúmenes de elemento más pequeño que en el resto del dominio, esta estrategia se aprecia mejor en las mallas del Caso 2 – 2PBT (fig. 4.1-G, 4.1-H y 4.1-I). (3) Para mitigar la difusión numérica en la solución se utilizaron controles globales de mallado como el tamaño de crecimiento y el tamaño mínimo de elemento con los que se establece para todos los elementos un límite de tamaño y un cierto grado de cambio en el crecimiento entre los elementos

que se encuentran en las fronteras y los elementos ubicados en el centro del dominio, esta estrategia que se ilustra mejor con las mallas del Caso 1 – 2PBT (fig. 4.1-D, 4.1-E y 4.1-F).

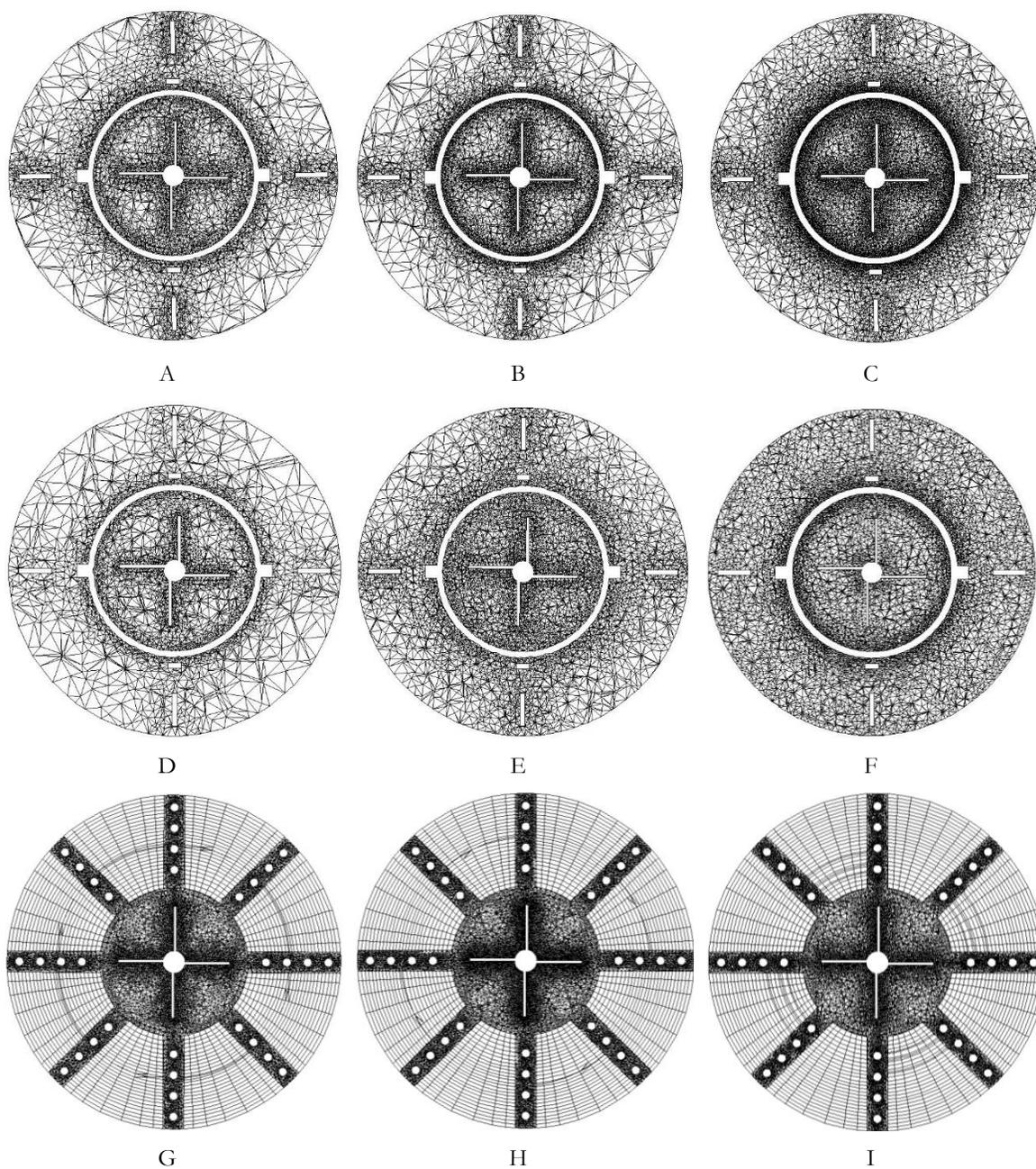


Figura 4.1. Cortes transversales de las tres mallas generadas para cada caso. Caso 1 – 1PBT: Malla 1 (A), Malla 2 (B) y Malla 3 (C). Caso 1 – 2PBT: Malla 1 (D), Malla 2 (E) y Malla 3 (F). Caso 2 – 2PBT: Malla 1 (G), Malla 2 (H) y Malla 3 (I).

Para observar la sensibilidad del resultado con respecto al incremento del número de elementos se evaluó el parámetro de torque en las paredes móviles. También se registró el tiempo

de cómputo que tardaba en converger a una solución que tuviese un residual de 10^{-4} en todas las variables de flujo (3,500 iteraciones). Los resultados se muestran en la figura 4.2.

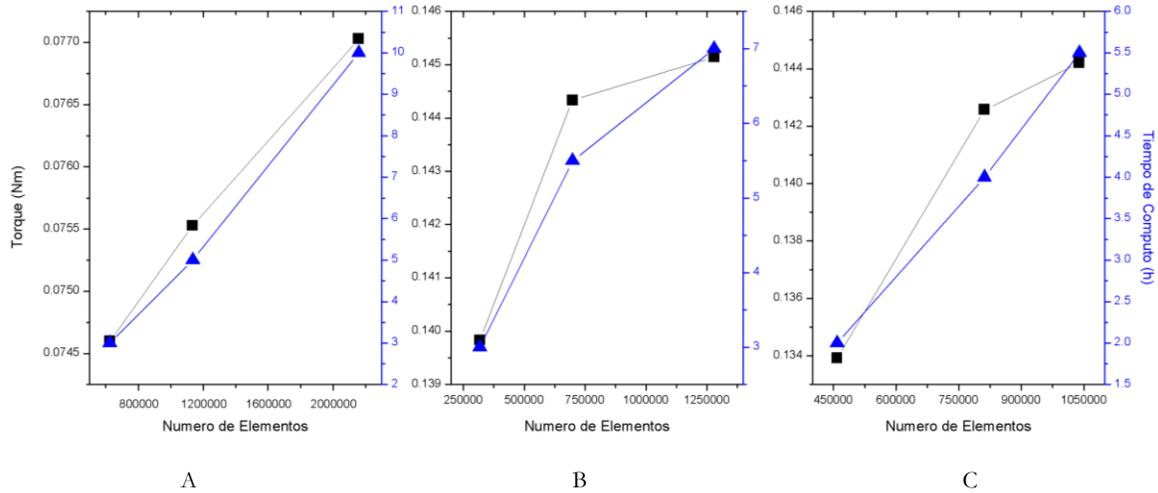


Figura 4.2. Torque obtenido (■) y tiempo de cómputo registrado (▲) con cada una de las mallas. (A) Caso 1 – 1PBT. (B) Caso 1 – 2PBT. (C) Caso 2 – 2PBT.

El comportamiento de saturación, es decir, que a pesar del incremento en el número de elementos ya no se observa un cambio considerable en el resultado, se observa en las mallas de los Casos 1 y 2 con 2PBT, ya que a pesar del aumento en el número de elementos fue del 90% entre las mallas 2 y 3, el resultado sólo cambió en el orden de 1%. Es por lo que para ambos casos se decide utilizar la malla 2, porque ahorra un tiempo de cómputo del 40%.

En el Caso 1 con 1PBT no se observa que se logre una independencia de la solución respecto a la densidad de malla, sin embargo, se plantea observar el detalle del patrón de flujo observando el perfil de velocidad de una línea situada a la altura de 0.5 cm por debajo del impulsor, con origen en el centro del tanque y terminando en el radio (R) del impulsor. En las tres mallas se obtuvieron los perfiles de magnitud velocidad los cuales fueron normalizados con la velocidad típica del impulsor (πND), los resultados se muestran en la figura 4.3.

El perfil de velocidad que genera la malla 2 y 3 son muy parecidos, inclusive en la zona cercana a la punta del impulsor ($x/R = 1$) que concentra los altos gradientes de velocidad, sin embargo, el tiempo de cómputo que lleva resolver la malla 3 es 40% más que el que toma resolver la malla 2 (fig. 4.2), por lo que ésta se utiliza en el análisis.

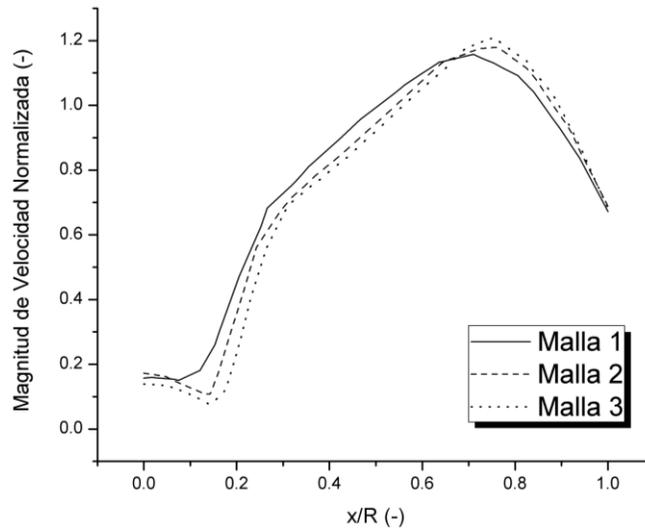


Figura 4.3. Perfiles normalizados de magnitud de velocidad en las tres mallas del Caso 1 – 1PBT.

4.2. Análisis CFD de los casos propuestos

Para caracterizar y comparar el desempeño hidrodinámico de los diseños propuestos se presentan en esta sección parámetros cuantitativos y cualitativos del patrón de flujo calculados mediante el modelo CFD.

4.2.1. Potencia y número de potencia

En la tabla 4.2 se muestran los parámetros energéticos por cada uno de los sistemas de agitación aquí estudiados en conjunto con los reportados para los diseños antes propuestos. El consumo energético de cada sistema sólo contempla la potencia consumida por agitación.

Tabla 4.2. Parámetros energéticos de los diferentes arreglos.

Parámetro	Tipo de arreglo ¹						
	C1 – 1PBT	C1– 2PBT	C2 –2PBT	AR	AR – 4B ³	AR – 1PBT ⁴	AR – 2PBT ⁵
P (W)	3.91	7.56	7.85	5 (A) ² 16 (B) ²	4.47	4.5	6.4 (A)
N _p	1.14	2.21	2.30	3.1(A) ²	4.3	3.1	4.4 ⁶

¹Numero de Impulsores PBT (#PBT). Caso 1(C1). Caso 2 (C2). Anillos Rotatorios (AR) con 4 aletas internas (AR – 4B). ²(A) Electrodo a 150 rpm y (B) 230 rpm [11]. ³Electrodo a 150 rpm [10]. ⁴ Electrodo a 150 rpm y PBT a 500rpm [10]. ⁵ Electrodo a 150 rpm y PBTs a 500rpm [11]. ⁶ Valor estimado con base en los resultados reportados.

Las tres primeras columnas de la tabla 4.2 muestran los resultados generados por los modelos CFD de los arreglos evaluados en este trabajo. En el Caso 1, donde se utilizaron uno y dos impulsores PBT, se observa que el incremento en el número de impulsores aumenta el consumo energético en 48%. Entre los arreglos de los Casos 1 y 2 que utilizan 2PBT, se observa un ligero incremento en el consumo energético para el Caso 2 (3.6%), además, el número de potencia registrado para los sistemas con dos impulsores es aproximadamente el doble, con respecto al de al Caso 1 de un impulsor. Este efecto es bien conocido para sistemas con un espacio grande este entre los impulsores ($S/D > 1$), ya que causa la desconexión entre el flujo que bombea el impulsor superior al inferior generando un flujo paralelo para cada impulsor [45]. Adicionalmente, debido a este efecto, se observa un consumo mayor de potencia que en el caso AR-2PBT, donde los electrodos rotan a 150 rpm y los impulsores rotan a 500 rpm, pero en este caso la separación entre éstos y el efecto de rotación de los anillos del electrodo, provocan un menor consumo de potencia, entre el 15 y 18 % menor, que en los casos C1-2PBT y C2-2PBT.

Con el objetivo de comparar el consumo energético de los sistemas evaluados en este trabajo con el reportado para arreglos previos, se incorpora a la tabla el N_p y la potencia de las modificaciones hechas a los anillos rotatorios. El sistema original a 150 rpm (AR) y el AR-2PBT, consumen 34% y un promedio del 16.5% menos de potencia respectivamente, que los arreglos que utilizan 2PBT, lo que podría disminuir la factibilidad del sistema aquí propuesto, sin embargo, el número de potencia de las 2PBT es 25% menor que los AR. Una de las modificaciones más atractivas fue la que incorporó 4 barras dentro de los anillos (AR – 4B), sin embargo, su N_p es mayor a los arreglos propuestos en este trabajo. Otra modificación reportada es la que incorpora 1 y 2 PBT a los AR, sin embargo, los N_p son mayores a los del presente trabajo.

4.2.2. Numero de bombeo, de flujo axial y tiempo axial de circulación

La figura 4.4 muestra los perfiles del flujo axial para los casos estudiados. Las líneas horizontales negras indican la altura de los dos impulsores PBT. La altura para el Caso 1 donde se emplea un solo impulsor PBT se indica con la línea horizontal de color verde.

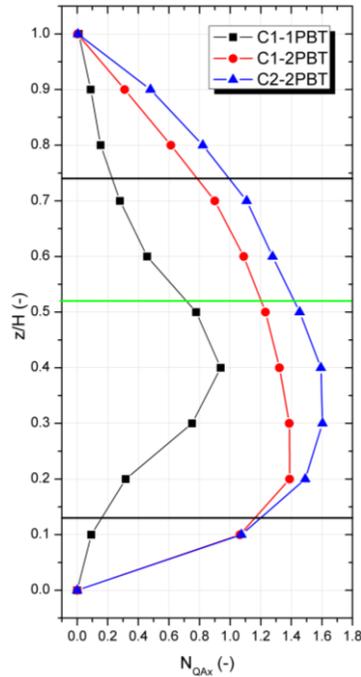


Figura 4.4. Perfiles del número de flujo axial para los casos propuestos.

El perfil del flujo aumenta como era de esperar, por debajo de la altura de los impulsores, efecto que está muy marcado para el C1-1PBT. Para ambos casos con 2PBT el perfil tiende a formar una parábola con un pico entre z/H de 0.3 – 0.4. Es visible que con los 2PBT se logra mantener un flujo mayor en el 60% de la altura del tanque que con 1PBT. Al comparar el perfil entre los dos casos con 2PBT, se observa que en la zona entre los impulsores hay un incremento en el flujo axial del 13% con el C2 respecto al C1, lo que sugiere que los electrodos en forma de deflectores fomentan el flujo axial en el tanque. Con el objetivo de caracterizar de mejor manera el comportamiento hidrodinámico generado por los impulsores en el reactor electroquímico en la tabla 4.3 se muestran los parámetros adimensionales de flujo.

Tabla 4.3. Parámetros de flujo para los casos estudiados.

Parámetro	C1 – 2PBT		C2 – 2PBT		C1-1PBT
	Superior	Inferior	Superior	Inferior	
Impulsor					--
N_Q	0.7129	0.6572	0.7211	0.6551	0.6635
η_E	0.6184		0.5981		1.03
$N_{Q_{Aax}}$	0.9307		1.0907		0.3867
t_{ax} (s)	3.4		2.9		8.1

El número de bombeo (N_Q) es calculado de manera independiente para cada impulsor. Para ambos casos, el flujo que descarga el impulsor superior es 8% mayor al flujo que descarga el impulsor inferior lo que demuestra la desconexión que existe entre el flujo que bombea el impulsor superior al inferior, efecto observado anteriormente con el número de potencia (N_P). Este mismo efecto también se refleja en la efectividad de bombeo (η_E), ya que esta decae en 40% al utilizar las 2PBT. Al emplear 2PBT, los parámetros de flujo axial ($N_{Q_{Aax}}$ y t_{ax}) se mejoran en 65%, lo que permite tener un flujo más uniforme a lo largo de la superficie de los electrodos, mejorando el transporte del Fe (II) liberado al seno de la solución. Como se observó con los perfiles de la figura 4.4, el flujo axial es mayor en un 14% con el Caso 2, lo que impacta proporcionalmente a el número de flujo axial promedio ($N_{Q_{Aax}}$), esto permite que este arreglo logre que el fluido circule en menor tiempo (t_{ax}). Con el objetivo de visualizar cualitativamente este efecto y explicarlo en la figura 4.5 se muestran las líneas de corriente generadas con la solución de los modelos.

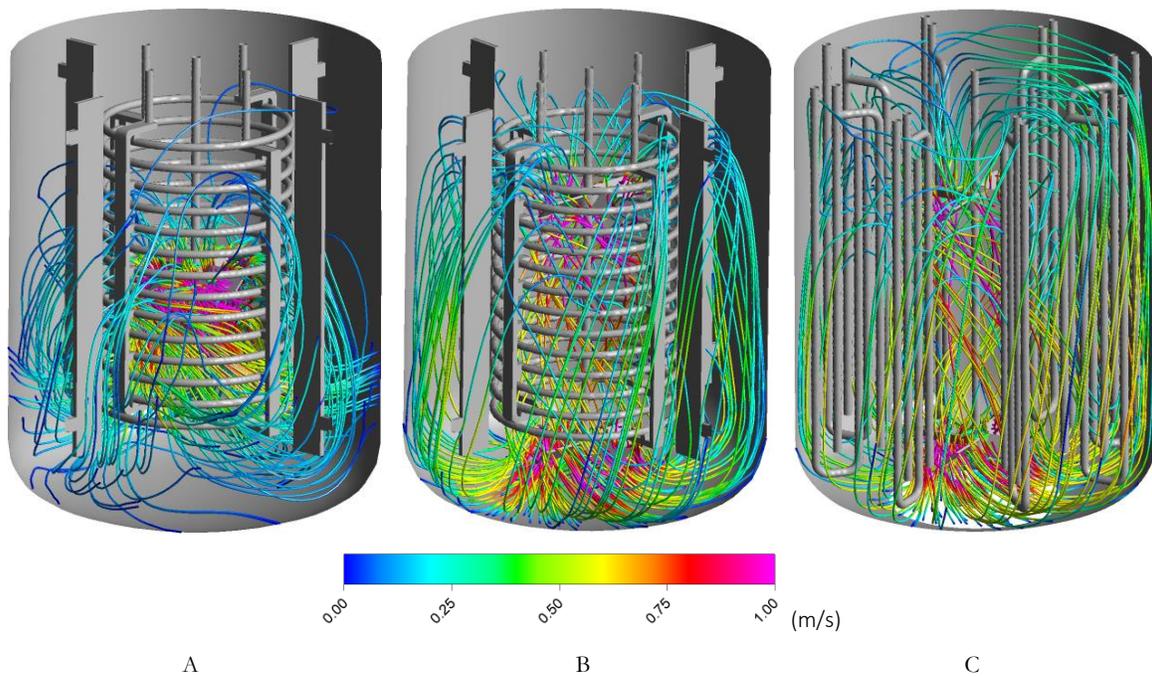


Figura 4.5. Líneas de corriente de velocidad para los tres casos evaluados. (A) Caso 1 – 1PBT. (B) Caso 1 – 2PBT. (C) Caso 2 – 2PBT.

Para el C1-1PBT (fig. 4.5-A) se observa que los lazos de circulación solo se concentran en la zona cercana al impulsor, efecto que demuestra la baja circulación axial mostrada por los parámetros de la tabla 4.3, por otro lado, cuando se comparan las figuras del C1-2PBT (fig. 4.5-

B) y del C2-2PBT (fig. 4.5-C) se demuestra como los lazos de circulación del Caso 2 se expanden por toda la sección axial del tanque ya que la geometría de los electrodos tubulares permiten una mejor circulación del fluido al no bloquear en su totalidad el flujo ascendente, en cambio, la circulación en el Caso 1 es obstruida por los deflectores ubicados en la sección exterior a los anillos, este hecho ayuda a explicar la diferencia en los parámetros de la tabla 4.3.

Cabe mencionar que los números de bombeo obtenidos con los casos examinados son superiores a la configuración de AR original girando a 150 rpm ($N_Q = 0.5$) y equiparables a los obtenidos en la modificación con las 4 barras internas ($N_Q = 0.7$) [10], lo que permite afirmar que la circulación en el tanque es mayor empleando los impulsores PBT.

4.2.3. Patrones de flujo y distribución de la intensidad de turbulencia

Con el objetivo de visualizar de manera cualitativa el patrón de flujo en la figura 4.6 y 4.7 se presentan los campos vectoriales de la velocidad para los casos estudiados. Para una mejor visualización del comportamiento de la velocidad axial se presentan dos planos, uno coincidente a los deflectores (fig. 4.6-A, C y E) y otro en donde las estructuras internas casi no aparecen (fig. 4.6-B, D y F).

Para todos los casos se encuentra el patrón de flujo axial típico producido por los impulsores PBT, sin embargo, este se ve afectado por la presencia de los electrodos. Para el Caso 1, el flujo desciende por la zona interna de los anillos y asciende por la zona externa, causando la formación de estructuras de recirculación en la zona externa donde se pierde gran parte de la energía del fluido. Estas estructuras son de mayor diámetro cuando se emplea 1PBT (fig. 4.6-A y B), lo que impide que el flujo ascienda con mayor energía y forma un campo disperso en la zona superior con baja velocidad (vectores azul oscuro), en cambio, cuando se emplean 2PBT (fig. 4.6-C y D) el diámetro del vórtice se reduce, lo que permite que el flujo ascienda con mayor velocidad por las paredes del tanque (vectores verde-azul). En el Caso 2 (fig.- 4.6-E y F), el patrón de flujo también forma una zona de circulación debido al descenso central y ascenso por las paredes del fluido, sin embargo, esta estructura es más larga que las del Caso 1, lo que permite que las velocidades sean mayores (vectores amarillos-verdes). Este efecto concuerda con los valores de flujo axial observados anteriormente.

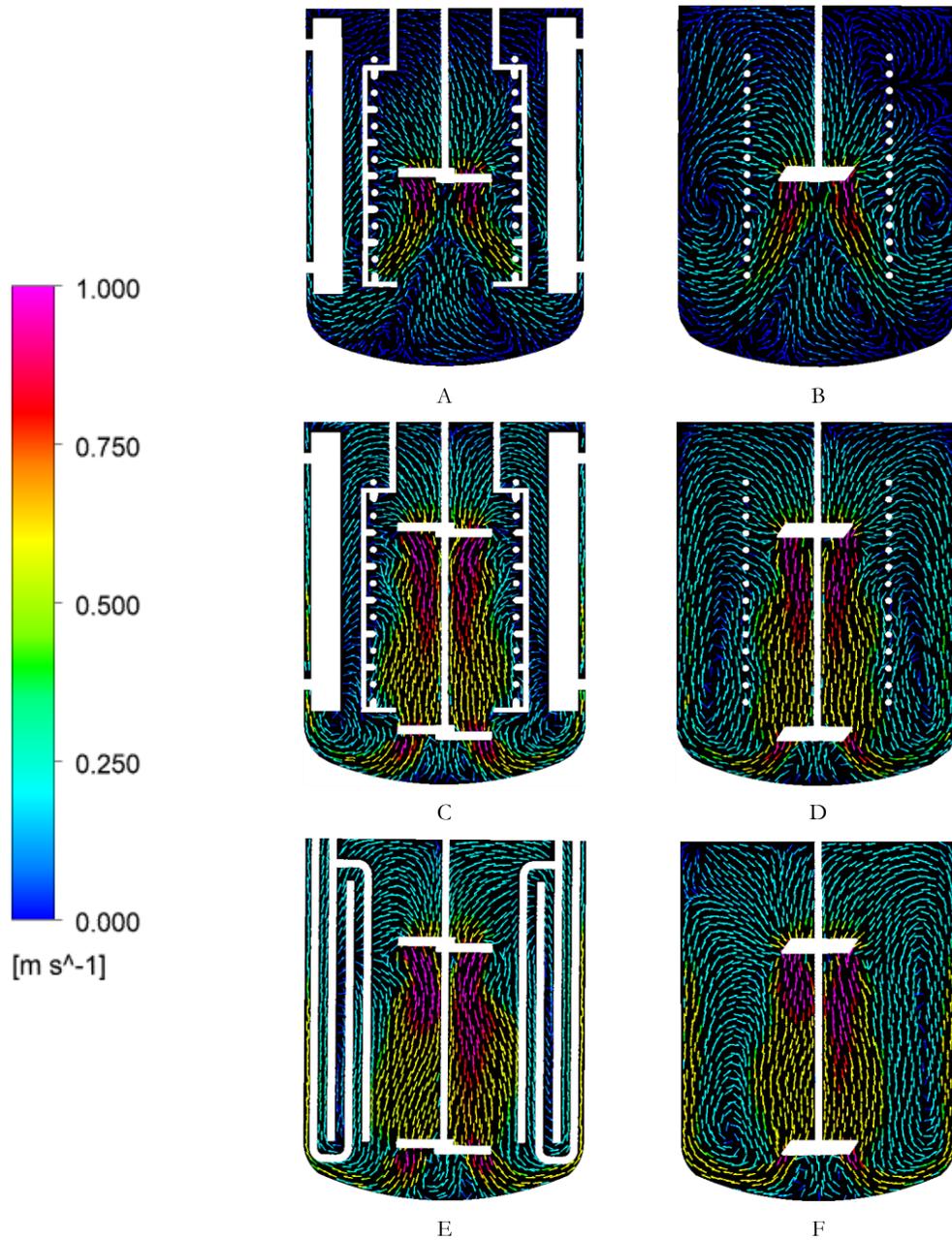


Figura 4.6. Campos vectoriales de velocidad axial de los casos estudiados: (A y B) Caso 1 con 1PBT, (C y D) Caso 1 con 2PBT y (E y F) Caso 2 con 2PBT.

En la figura 4.7 se muestran los campos vectoriales en secciones transversales para visualizar el comportamiento de las componentes de velocidad radial y tangencial. Para el C1-1PBT (fig. 4.7-A) se presentan cuatro planos, los dos planos del fondo muestran que la componente tangencial es dominante en el centro y a medida que se desplaza hacia las paredes comienza a dominar la velocidad radial positiva, haciendo que el fluido vaya del centro a las paredes del tanque. En el tercer plano se observa que la componente radial ahora es negativa ocasionada por

la succión del impulsor, es en este punto donde termina el lazo de circulación axial ilustrado en la figura 4.6-B. El cuarto plano detalla el campo vectorial altamente disperso por las bajas velocidades alcanzadas a esa altura. El C1-2PBT (fig. 4.7-B) y C2-2PBT (fig. 4.7-C) presentan tres planos transversales, dos a la altura de los impulsores y uno en la zona central. Al comparar estos planos se observa un comportamiento similar que con los planos del C1-1PBT, sin embargo, aquí se muestra como la velocidad tangencial es más dominante en el C2-2PBT en los dos planos superiores, ya que en el C1-2PBT la circulación exterior del fluido se ve afectada por la presencia de los deflectores provocando una disminución en su velocidad, mientras que en el C2-2PBT los deflectores tubulares no impiden por completo la velocidad tangencial, lo que permite que el fluido no pierda velocidad en esa componente y su magnitud de velocidad sea mayor a lo largo de todo el tanque, este efecto detalla mejor lo observado por los perfiles de flujo de la figura 4.4.

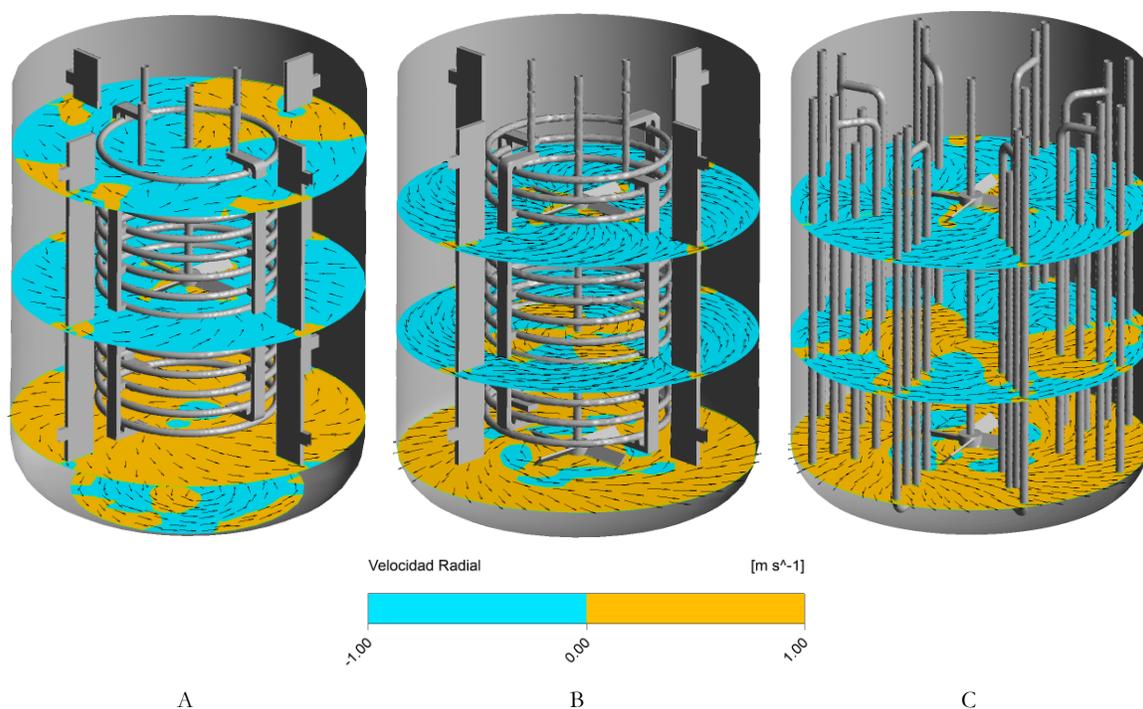


Figura 4.7. Campos vectoriales de velocidad en planos transversales de los casos estudiados. (A) Caso 1 – 1PBT. (B) Caso 1 – 2PBT. (C) Caso 2 – 2PBT.

Para determinar localmente cuales zonas deben presentar un mayor mezclado, se muestra la distribución de la intensidad de turbulencia. Ya que es deseable que alrededor de los electrodos exista una alta transferencia de materia para poder transportar las especies de Fe (II) por todo el volumen y evitar la pasivación, se busca que los altos valores de intensidad de turbulencia se

ubiquen en esa zona. En la figura 4.5 se presentan los contornos de intensidad de turbulencia para los casos de este proyecto y para los diseños reportados anteriormente.

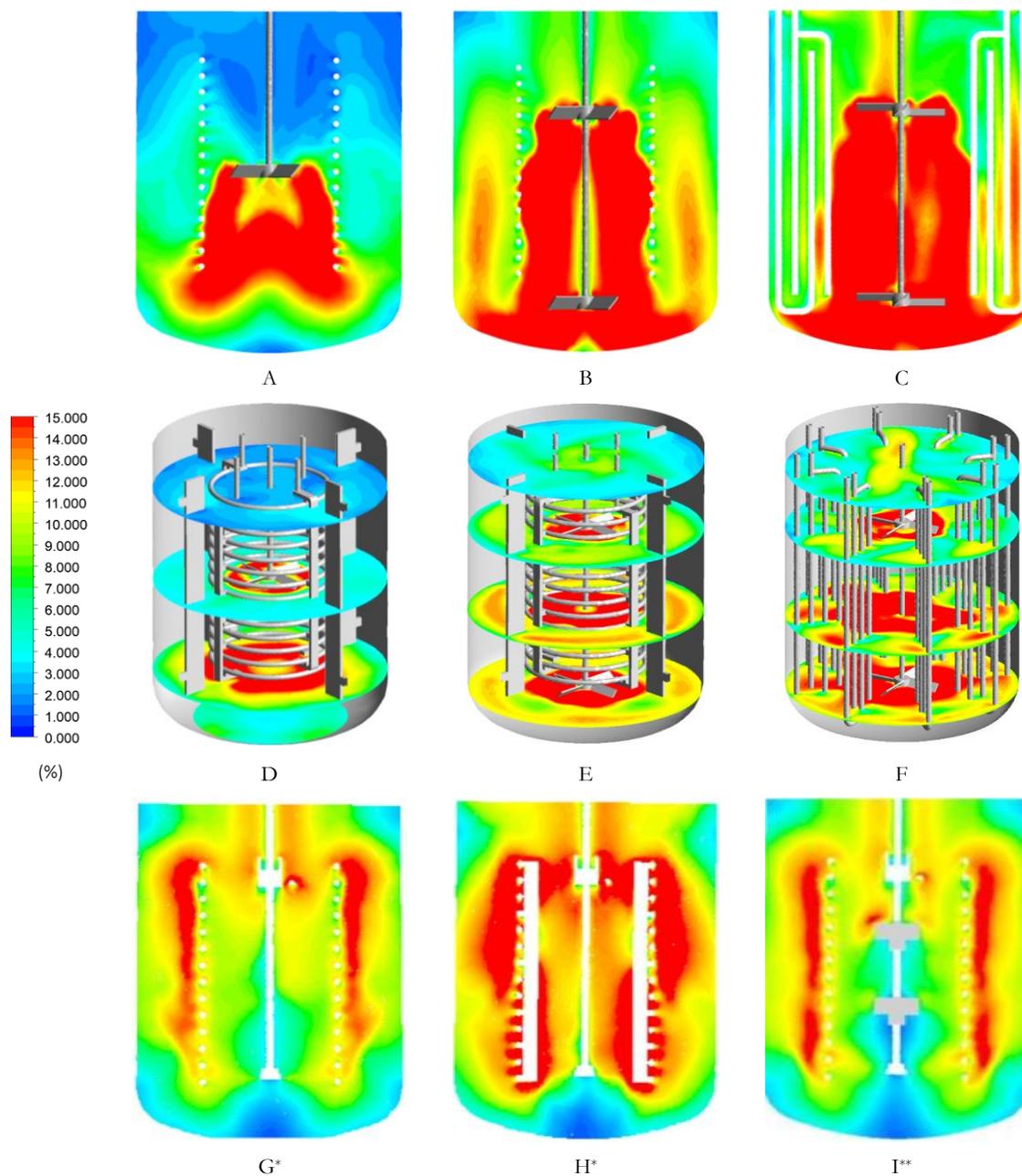


Figura 4.8. Contornos de intensidad de turbulencia. (A y D) C1-1PBT. (B y E) C1-2PBT. (C y F) C2-2PBT. (D) AR 150 rpm. (E) AR-4B 150 rpm. (F) AR-2PBT 150 rpm. Figuras de *[10] y **[11]

La alta intensidad de turbulencia se concentra en la zona de descarga de los impulsores, sin embargo, en la configuración del C1 el flujo ascendente en las paredes del tanque crea una zona de alta intensidad de turbulencia que permite rodear a los electrodos de manera más uniforme

cuando se emplean 2PBT (fig. 4.5-B y E), porque al emplear solo 1PBT la intensidad de turbulencia superior al 10% se concentra en el fondo del tanque gracias a la descarga del impulsor y la zona superior se encuentra pobremente mezclada (fig. 4.5 A y D). Por otro lado, la distribución para el C2 es igualmente alta en la zona central, pero la misma estructura del electrodo no permite rodearlo de manera uniforme al interrumpir la velocidad axial (fig. 4.5-C) y sólo se ve beneficiada por la circulación tangencial (fig. 4.5-F). Al comparar los contornos con los reportados, observamos que el uso de los sistemas de agitación con 2PBT evita que existan zonas de baja intensidad de turbulencia y deficiente mezclado (color azul), como las existentes en el fondo del tanque en diseños previos, en contraste, las configuraciones previamente reportadas si tienen la ventaja de presentar una alta turbulencia y por lo tanto se incrementa la transferencia de masa focalizada en la superficie de los electrodos gracias a la rotación de los electrodos.

4.2.4. Promedios ponderados por área

Con el objetivo de tener un valor cuantitativo que permita comparar las propiedades de flujo a lo largo de la superficie de los electrodos propuestos, se calcularon integrales de superficie que promedian el valor de una variable de flujo en la zona específica de la pared de los electrodos, los valores se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Promedios de las variables de flujo en la superficie de los electrodos.

Parámetro	C1-1PBT	C1-2PBT	C2-2PBT
Intensidad de Turbulencia (%)	5.50	7.43	6.85
Esfuerzos de Pared (Pa)	0.61	0.64	0.77

El valor de intensidad de turbulencia es superior para el C1-2PBT, algo que se podía esperar por lo observado en la figura 4.8, pero la diferencia entre el C1 y el C2 (fig. 4.8 B y C, respectivamente) con 2PBT sólo es del 7.8%. Por otra parte, los esfuerzos cortantes en el Caso 1 sólo se incrementan en un 4.9% cuando se utilizan 2PBT. Este efecto puede ser explicado por la forma circular de los anillos que presentan menos resistencia al movimiento del fluido. Además del hecho que la zona de descarga de los impulsores no cubre a los anillos ubicados en la zona superior del tanque. Al observar los esfuerzos en la pared entre el C1 y el C2 con 2PBT, este último presenta un valor 16.8% mayor. Este valor se debe a que el C2 fomenta mejor la circulación a través del tanque, lo que provoca que los gradientes de velocidad sean mayores y

por lo tanto se logren mayores esfuerzos de pared en la superficie de los electrodos tubulares, lo que puede favorecer la eliminación de la capa pasivadora sobre los electrodos.

4.2.5. Tiempos de mezclado

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los reportados en trabajos previos, se obtuvo el tiempo de mezclado para alcanzar una uniformidad del 99% mediante los perfiles obtenidos con la simulación transitoria, los resultados se muestran en la tabla 4.5, además se calcula la energía que se consume por agitación hasta alcanzar la uniformidad deseada con la potencia registrada en la tabla 4.2.

El tiempo de mezclado de los arreglos propuestos en este trabajo es menor que en los casos reportados, al menos 15% cuando se utiliza 1PBT y hasta 39% cuando se utilizan 2PBT. La disminución del tiempo de mezclado impacta en el consumo energético reduciéndolo en al menos en un 18% y en el tiempo de tratamiento. Con base en los resultados obtenidos con CFD, se muestra que con los arreglos propuestos en este trabajo se mejoran la transferencia de masa y se reduce el consumo energético del sistema, lo que se valida con los resultados de la experimentación que a continuación se describen.

Tabla 4.5. Tiempos de mezclado (θ_{99}) y consumo energético.

Parámetro	500 rpm			150 rpm		
	C1-1PBT	C1-2PBT	C2-2PBT	AR**	AR + 4B*	AR + 2PBT**
Tiempo de Mezclado (s)	10.4	7.3	7.8	25.5	12	15.5
Energía (J)	40.7	55.2	61.2	127.5	53.6	75.0

Numero de Impulsores PBT (#PBT). Caso 1(C1). Caso 2 (C2). Anillos Rotatorios (AR) con 4 barras (AR – 4B).

Datos de *[10] y **[11]

4.2.6. Validación de los modelos CFD

En esta sección se presenta la comparación de los resultados experimentales con los resultados obtenidos con las mallas seleccionadas en la *sección 4.1* para resolver los modelos CFD. Las mediciones experimentales del torque tienen el objetivo de validar la simulación estacionaria, mientras que los resultados experimentales del tiempo de mezclado cumplen con el objetivo de validar la simulación transitoria. Con la comparación de estos resultados es posible conocer el

grado de confiabilidad de los resultados de la modelación numérica, al conocer la magnitud del error.

4.2.6.1. Validación del torque

Para validar los resultados de la simulación estacionaria se comparan las mediciones experimentales del torque con los valores que arrojo el barrido paramétrico del modelo CFD. Este barrido se realizó en el estado estacionario y se empleó el mismo rango de velocidades que las evaluadas experimentalmente. Los resultados se muestran en la figura 4.9.

Los resultados generados con la simulación predicen adecuadamente los torques experimentales. El error promedio para cada caso es de 9% para el C1-1PBT, de 6% para el C1-2PBT y de 7% para el C2-2PBT. Los errores de mayor magnitud son del 18% a 200 rpm para el C1-1PBT, del 10% a 600 rpm para el C1-2PBT, y del 21% a 700 rpm para el C2-2PBT. Para conocer el grado de confianza del modelo, los resultados numéricos y experimentales se ajustaron a una ecuación de segundo orden lo que arrojo un coeficiente de correlación (R^2) de 0.98 para cada caso.

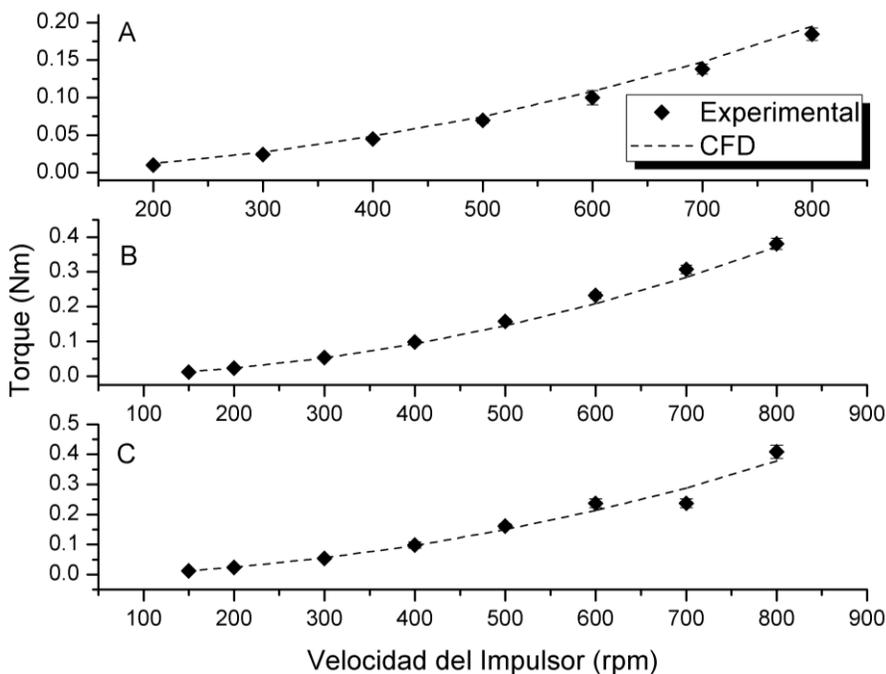


Figura 4.9. Comparación entre las mediciones experimentales del torque y los resultados generados con el barrido paramétrico del modelo CFD. (A) C1-1PBT. (B) C1-2PBT. (C) C2-2PBT.

4.2.6.2. Validación de los tiempos de mezclado

En la figura 4.10 se muestran la comparación de los perfiles promedio de concentración normalizados obtenidos con el modelo CFD y con el método de conductividad eléctrica. Con estos datos se calculó el tiempo de mezclado al alcanzar una uniformidad del 95% (θ_{95}). Realizado así porque es difícil evaluar los cambios de la conductividad eléctrica en el fluido hasta alcanzar una variación del 1% (Uniformidad del 99%) con la resolución del equipo utilizado. En la tabla 4.6 se muestra los tiempos de mezclado obtenidos con el modelo y los experimentos.

Existe una buena resolución del modelo para predecir los perfiles de concentración en el C1-1PBT, pero es menos preciso al predecir los picos producidos en los sistemas con 2PBT. Esto es resultado de los factores descritos por Mostek y colaboradores [46]. El primero es que la solución del modelo se realizó mediante el enfoque MRF, el cual asume la existencia de una pobre interacción entre las estructuras geométricas del tanque (deflectores y electrodos) con el flujo provocado por el movimiento del impulsor, modelando la hidrodinámica en un momento donde las estructuras están *congeladas* en el tiempo, lo que afecta significativamente a la solución temporal del campo escalar de concentraciones. La segunda causa se atribuye a que el modelo de turbulencia empleado pertenece a la familia RANS, los cuales tienen la desventaja de no resolver adecuadamente las grandes escalas de flujo en función del tiempo.

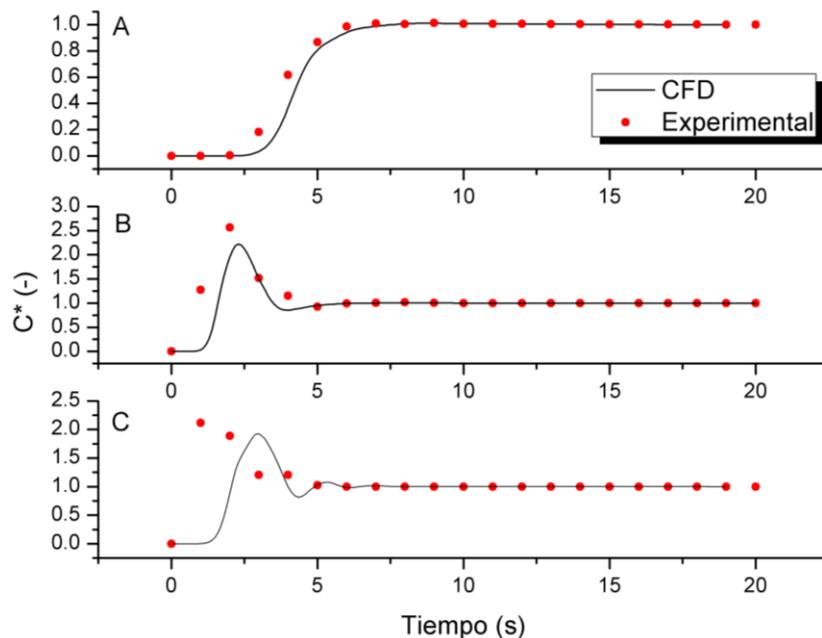


Figura 4.10. Perfiles de concentración normalizados del trazador obtenidos con la simulación transitoria. (A) C1-1PBT. (B) C1-2PBT. (C) C2-2PBT.

La medición cuantitativa del error se presenta en la tabla 4.6. De manera similar a lo observado en las curvas de respuesta del trazador, el modelo más preciso es el del C1-1PBT. El que presenta mayor error es el C1-2PBT. Esto se puede explicar si se observan con detalle las curvas de la figura 4.10, ya que los puntos experimentales en el intervalo $4s \leq t \leq 7s$ son reproducidos por el modelo del C2-2PBT, mientras que la curva del C1-2PBT esta desviada de los primeros dos. Aun así los errores se encuentran dentro del margen de error reportado para predicciones de tiempo de mezclado utilizando el enfoque MRF y los modelos RANS [46,47].

Tabla 4.6. Comparación entre los tiempos de mezclado (θ_{95}) experimentales y predichos por el modelo CFD.

Parámetro		C1-1PBT	C1-2PBT	C2-2PBT
Tiempo de Mezclado	CFD	7.3	5.2	5.9
θ_{95} (s)	Rango	6-10	7-8	6-8
	Promedio	8.0	7.5	7.0
Error (%)		8.75	30.6	15.7

4.3. Evaluación de la remoción de Cr (VI)

En la figura 4.8 se muestran en gráficas los resultados experimentales obtenidos para cada arreglo propuesto en este trabajo, de la variación de la concentración de Cr (VI) en función del tiempo de tratamiento. La remoción del Cr (VI) se ajustó a una cinética de orden variable (ecuación 2.6) lo cual está acorde con lo reportado [7]. En la tabla 4.7 se muestran las constantes cinéticas obtenidas para cada caso.

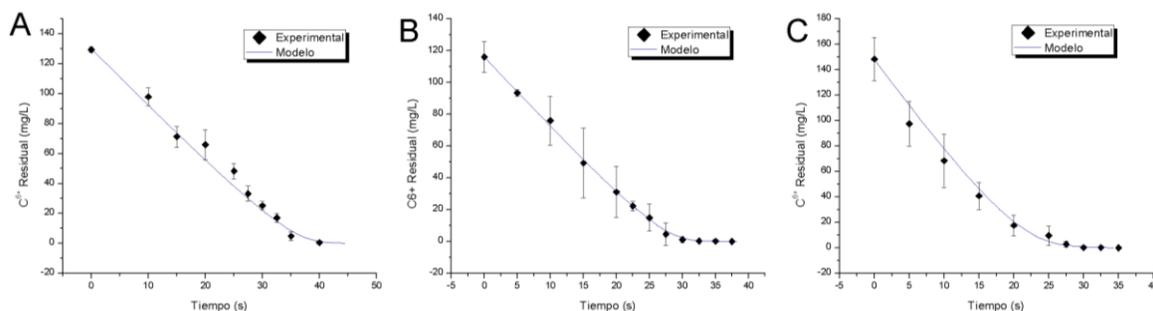


Figura 4.8. Resultados experimentales y del modelo de la variación de la remoción de Cr (VI) en función del tiempo para los diferentes casos. (A) C1-1PBT. (B) C1-2PBT. (C) C2-2PBT.

La remoción alcanzó una eficiencia del 99% en todos los casos, lo que afirma la capacidad del proceso electroquímico. El ajuste al modelo cinético de orden variable tuvo un coeficiente

de correlación mayor a 0.95 en promedio para todos los casos. Con estas constantes se calculó el tiempo necesario para alcanzar una concentración de 0.5 mg/L de Cr (VI).

Tabla 4.7. Constantes cinéticas generadas mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo de orden variable.

Caso	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (L/mg)
C1-1PBT	0.6	0.15
C1-2PBT	0.7	0.15
C2-2PBT	0.45	0.055

En 2004, M. Rodríguez y S. Martínez reportaron que el tiempo de tratamiento en el proceso de remoción de Cr (VI) es independiente de la concentración, pero dependiente de la cantidad de masa presente en el reactor [48]. Los resultados reportados en el trabajo citado muestran que, para reactores de diferente volumen de operación, con la misma masa y diferentes concentraciones de Cr (VI), el tiempo de tratamiento para alcanzar concentraciones menores a 0.5 mg/L, son similares. Con la finalidad de comparar los tiempos de tratamiento obtenidos en este trabajo con los reportados para la configuración original de anillos rotatorios, se calculó la concentración de 109.5 mg/L que se obtendría en el reactor de 19 L, volumen del reactor electroquímico del presente trabajo. Esta concentración inicial fue utilizada para calcular el tiempo de tratamiento con la ecuación 2.6 empleando las constantes de la tabla 4.7.

Otro parámetro importante en los procesos electroquímicos es el consumo energético por la alimentación de la corriente eléctrica a los electrodos, para evaluar la potencia eléctrica necesaria por la fuente de corriente directa, ésta se calculó con el producto del valor promedio de la diferencia de potencial y la intensidad de corriente. Con toda esta información es posible comparar la energía total (E_t) que requiere el proceso para remover 1 gr de Cr (VI) con la siguiente ecuación.

$$E_t = \frac{(P_A + P_E) * t_t}{m_{Cr^{6+}}} \quad (4.1)$$

donde, P_A es la potencia por agitación (W), P_E es la potencia eléctrica consumida por los electrodos (W), t_t es el tiempo de tratamiento (h), y $m_{Cr^{6+}}$ es la masa de Cr (VI) presente en el reactor (g). Los resultados son mostrados en la tabla 4.8. Las tres primeras columnas son los resultados generados por los arreglos evaluados en esta tesis y la última presenta los datos

reportados para la configuración original de anillos rotatorios. Los datos de la penúltima columna son retomados de la tabla 4.2.

Tabla 4.8. Parámetros energéticos del proceso electroquímico*.

Parámetro	C1-1PBT	C1-2PBT	C2-2PBT	AR [48]
t_t (min)	36.2	31.0	25.3	60.0
Intervalo de la diferencia de potencial (V)	1.35-1.59	1.55-2.09	1.83-1.98	2.75-4.75
P_E (W)	7.35	9.10	9.53	18.75
P_A (W)	3.9	7.6	7.8	5.0 [11]
E_t (W-h/g de Cr^{6+})	3.27	4.12	3.52	11.42

*La intensidad de corriente utilizada en todos los casos fue de 5.0 A.

El menor tiempo de tratamiento es logrado por la configuración de los electrodos tubulares, logrando reducir en un 58% el tiempo que tardaba con la configuración original (AR). Esto puede ser explicado por dos razones: la primera se debe a que el electrodo tubular tiene un área específica 17% mayor que la configuración de los anillos, y la segunda es por la gran mejora que tiene el arreglo en el desempeño hidrodinámico observado en las secciones anteriores. Por otro lado, se observa que también el Caso 1 tiene una reducción importante en el tiempo de tratamiento, logrando mejorarlo en 40% con 1PBT y en 48% con 2PBT. Es interesante notar que el aumento en el número de impulsores sólo impacta en una diferencia del 8% en la reducción del tiempo de tratamiento, pero la energía por agitación que se consume es aproximadamente el doble.

Otro aspecto interesante es notar que los rangos de operación de la diferencia de potencial de los casos evaluados en esta tesis se encuentran por debajo de los reportados para la configuración de anillos rotatorios, lo que impacta en la reducción del consumo energético eléctrico. Esto puede deberse a que el incremento en la transferencia de masa causada por los nuevos sistemas de agitación mitiga la incrustación de sales en la superficie de los electrodos permitiendo el paso de la corriente eléctrica con mayor facilidad, lo que fomenta una operación más estable y eficiente que con los anillos rotatorios.

Al evaluar toda la información generada para cada sistema se destaca que los arreglos aquí propuestos reducen el consumo total de energía en 71% empleando el C1-1PBT, en 64%

empleando el C1-2PBT, y en 69% empleando el C2-2PBT. Es importante observar en el Caso 1 que, si bien con las 2PBT se incrementa el desempeño hidrodinámico permitiendo reducir el tiempo de tratamiento, el consumo energético hace más atractivo el uso de 1PBT, ya que además de incrementar la eficiencia de mezclado, con este sistema de agitación se disminuye el consumo energético lo que lo hace una opción más eficiente. El C2-2PBT, sólo consume 0.25 W-h/g de Cr (VI) más que el C1-1PBT, lo que puede hacer más atractivo el uso de los electrodos tubulares porque el tiempo de tratamiento es 10.9 min menor que el C1-1PBT. Otra ventaja de los electrodos del Caso 2, es su simplicidad de construcción a diferencia de los anillos de difícil construcción y manejo, lo que impactará de manera positiva en los costos de construcción y mantenimiento, ya que los electrodos deben ser cambiados por el desgaste que presentan después de un tiempo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

El análisis CFD permitió caracterizar cuantitativa y cualitativamente el desempeño hidrodinámico de cada uno de los casos propuestos en este trabajo. Se encontró que en estos casos se reduce el tiempo de mezclado (θ_{99}) en al menos 60% con respecto a la configuración original de anillos rotatorios. Al comparar ambos casos propuestos, se encontró que el que fomenta mejor circulación en todo el volumen del tanque es el Caso 2, ya que permite tener una mejor circulación axial en comparación con el Caso 1, con uno o dos impulsores.

Los resultados obtenidos con los modelos CFD fueron validados con resultados experimentales, obteniendo un error promedio en la predicción del torque con la simulación estacionaria no mayor al 8%, y un error promedio en la predicción del tiempo de mezclado (θ_{95}) con la simulación transitoria de 18%. Estos resultados se encuentran congruentes con los errores reportados en literatura para los modelos CFD resueltos con enfoque MRF.

Con la evaluación de la remoción de Cr (VI) se obtuvieron los parámetros cinéticos de la ecuación de orden variable, acorde con otros trabajos reportados, para cada caso y se encontró que los tiempos de tratamiento se reducen en al menos 50% con los casos propuestos en el presente trabajo, en comparación con los reportados para la configuración de anillos rotatorios.

Con toda la información generada en este trabajo fue posible obtener la energía total que se requiere para remover 1 g de Cr (VI) para los casos aquí evaluados y compararlos con la configuración original. Los casos propuestos en esta tesis logran reducir el consumo energético total en un 70% lo que prueba la hipótesis inicialmente planteada.

La configuración más eficiente es la que utiliza dos impulsores PBT y el electrodo tubular, ya que es una configuración simple, de construcción y mantenimiento, que puede ser escalada fácilmente gastando 69% menos energía que la configuración de anillos rotatorios. Además, tiene la ventaja de terminar el tratamiento 43% más rápido que la configuración del Caso 1 empleando sólo un PBT y 23% que el Caso 1 empleando 2PBT.

5.1. Recomendaciones

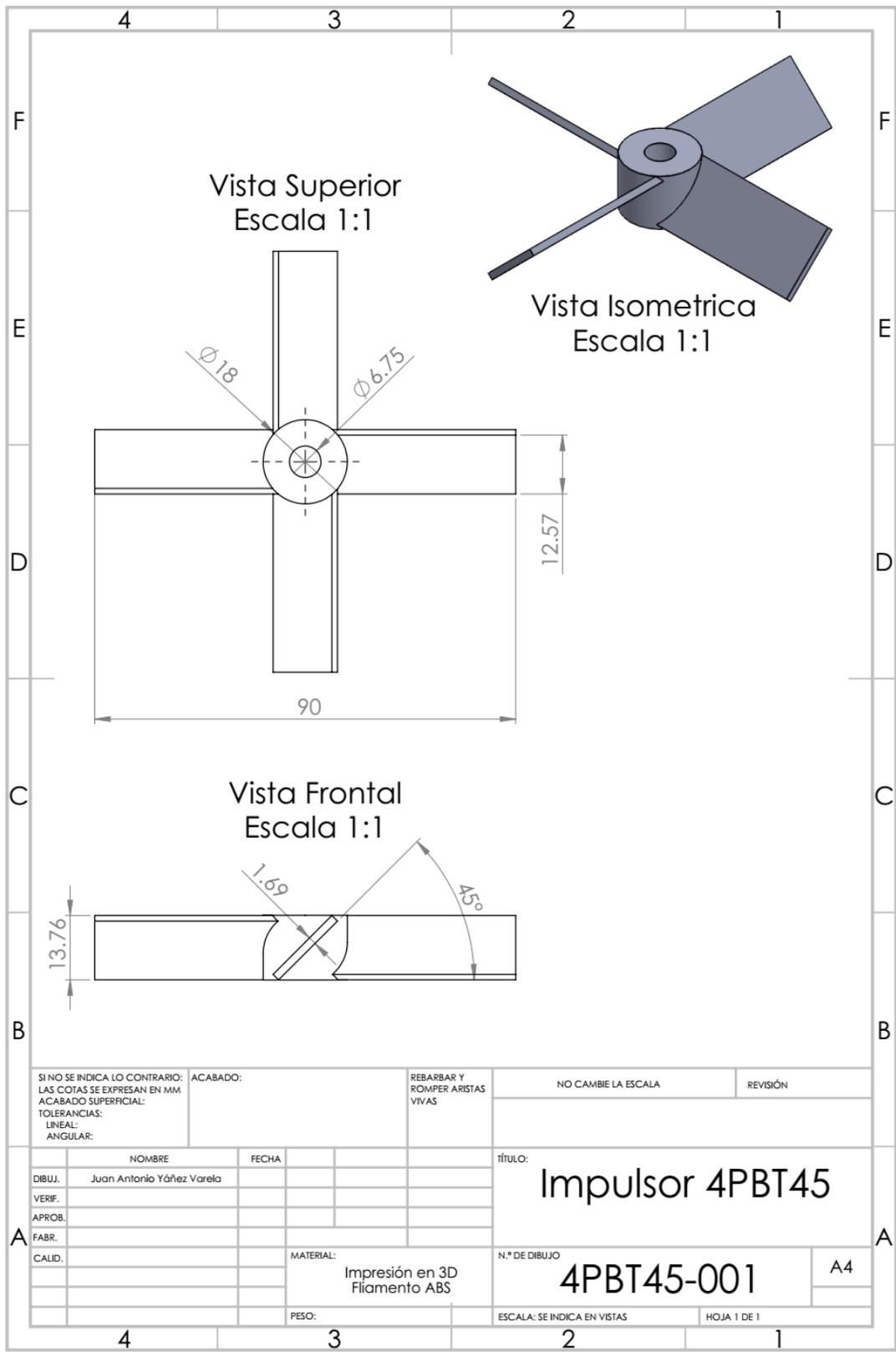
A partir de los resultados de este trabajo existen varios aspectos que son interesantes para explorarse con mayor detalle en un futuro:

- Determinar los parámetros que se determinaron en este trabajo con el Caso 2 con un solo impulsor PBT.
- Evaluar el efecto de la distancia entre los impulsores en el consumo energético del proceso de remoción de Cr (VI) para ambos casos.
- Analizar el comportamiento hidrodinámico del Caso 1 sin deflectores y observar el efecto que tendrían sobre el tiempo de tratamiento.
- Analizar experimentalmente el efecto de la velocidad de agitación de los impulsores sobre el tiempo de tratamiento y correlacionarlo con el efecto hidrodinámico evaluándolo con CFD.

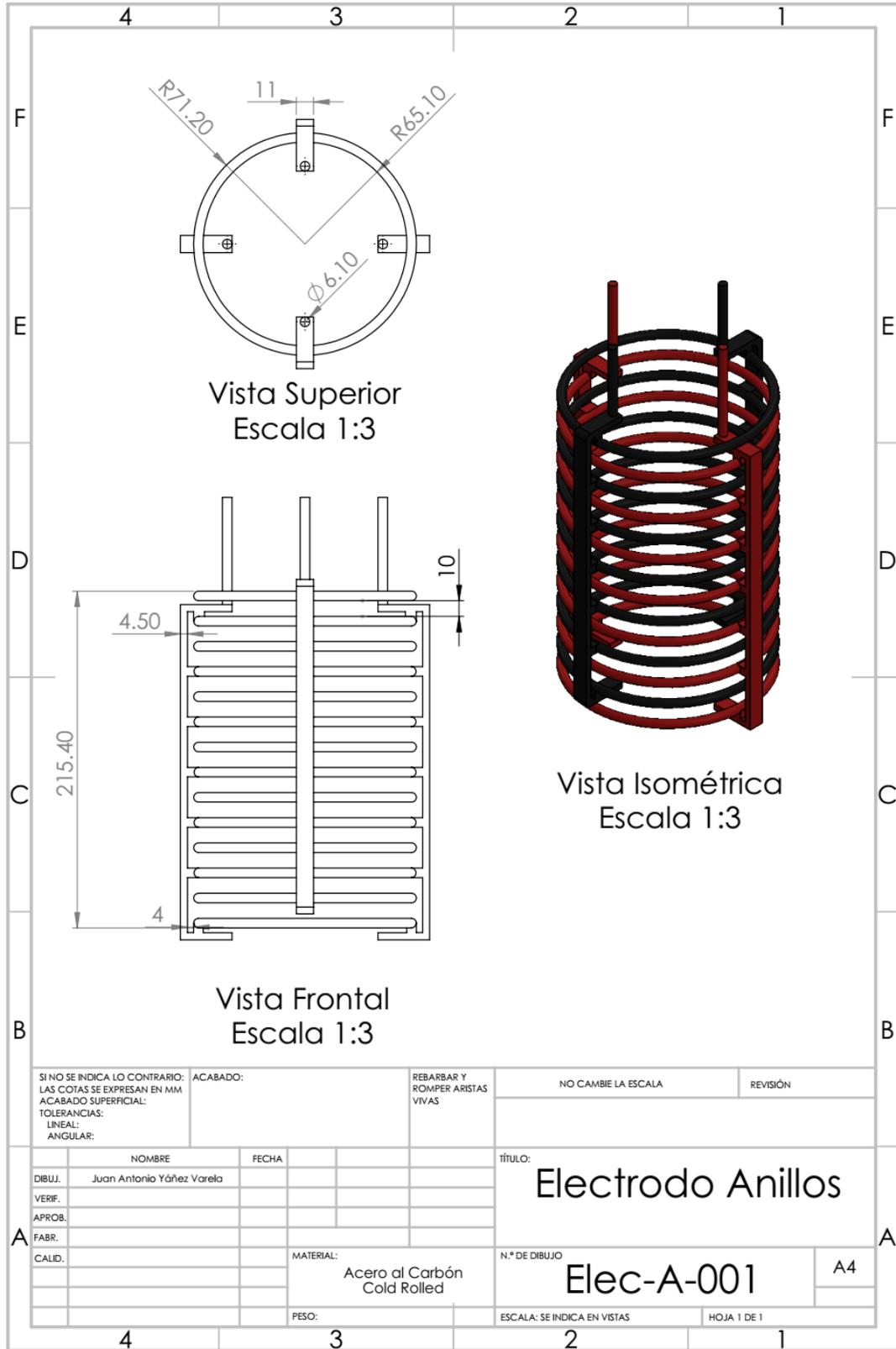
ANEXO. PLANOS A DETALLE DE LOS CASOS PROPUESTOS

En esta sección se presentan los planos a detalle de las estructuras utilizadas en el modelado y la experimentación de los reactores electroquímicos propuestos, con la finalidad de fomentar su reproducibilidad. Las partes expuestas son:

- Impulsor “*Pitch Blade Turbine*” con 4 aletas inclinadas a 45° (4PBT45)
- Electrodo en forma de anillos (Caso 1)
- Electrodo en forma de deflectores (Caso 2)



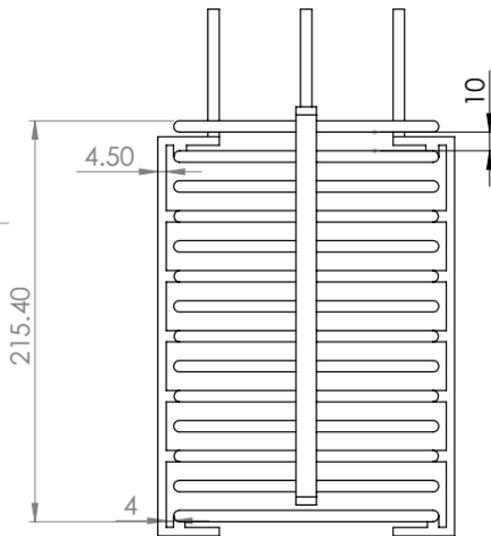
SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:		ACABADO:	REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS	NO CAMBIE LA ESCALA	REVISIÓN
NOMBRE: Juan Antonio Yáñez Varela			FECHA:	TÍTULO: Impulsor 4PBT45	
DIBUJ.				N.º DE DIBUJO	
VERIF.				4PBT45-001	
APROB.				A4	
FABR.				MATERIAL: Impresión en 3D Filamento ABS	
CALID.				ESCALA: SE INDICA EN VISTAS	
			PESO:	HOJA 1 DE 1	



Vista Superior
Escala 1:3

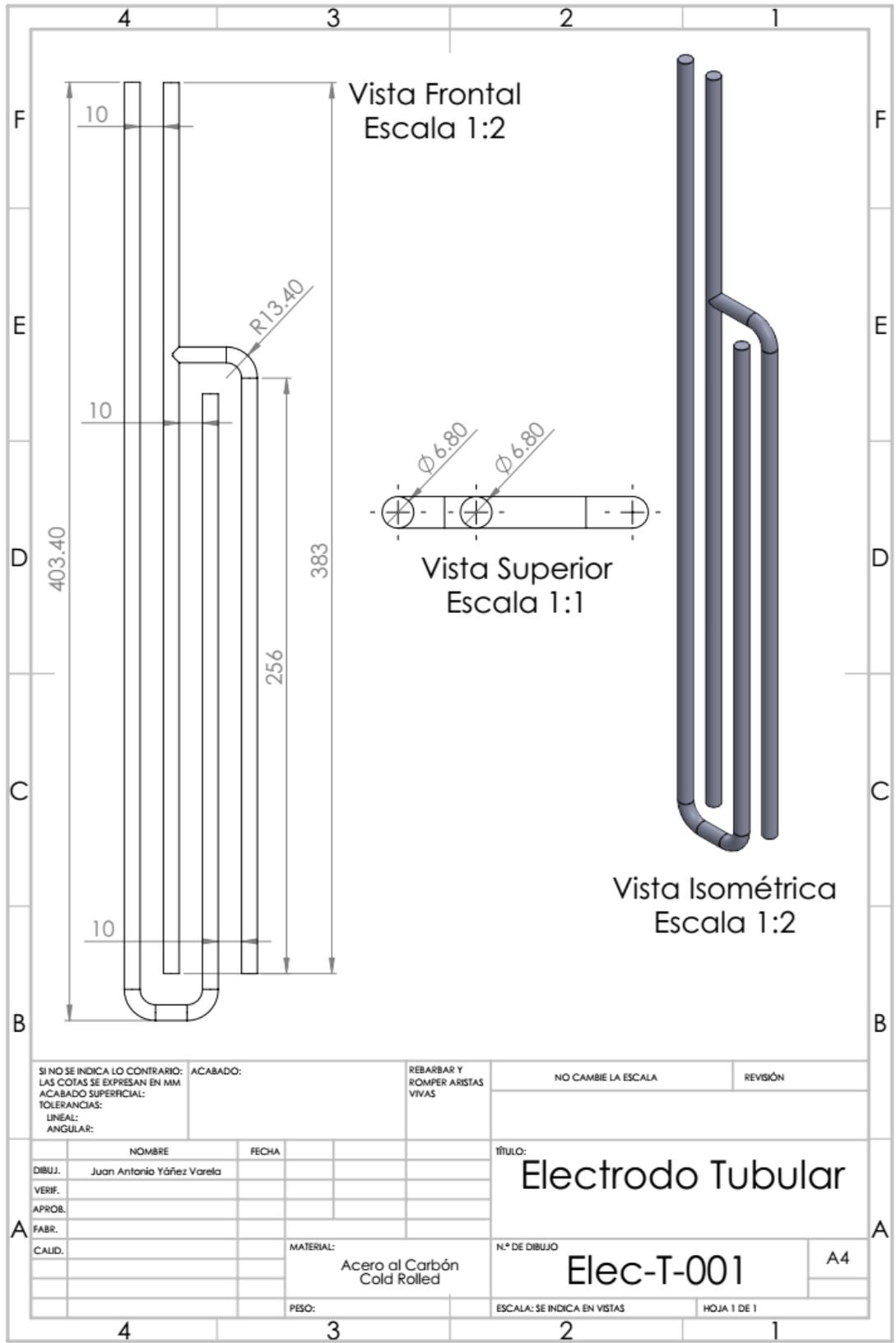


Vista Isométrica
Escala 1:3



Vista Frontal
Escala 1:3

SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:		ACABADO:	REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS	NO CAMBIE LA ESCALA	REVISIÓN
NOMBRE			FECHA	TÍTULO: Electrodo Anillos	
DIBUJ.	Juan Antonio Yáñez Varela				
VERIF.					
APROB.					
FABR.					
CALID.			MATERIAL: Acero al Carbón Cold Rolled	N.º DE DIBUJO Elec-A-001	A4
PESO:			ESCALA: SE INDICA EN VISTAS	HOJA 1 DE 1	



REFERENCIAS

- [1] H. Lai, L.S. McNeill, Chromium Redox Chemistry in Drinking Water Systems, *J. Environ. Eng.* 132 (2006) 842–851. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:8(842).
- [2] Comisión Ambiental Metropolitana, Manual de minimización, tratamiento y disposición: Concepto de manejo de residuos peligrosos e industriales para el giro de la galvanoplastia., México D.F., 1998.
- [3] C.E. Barrera-Díaz, V. Lugo-Lugo, B. Bilyeu, A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction, *J. Hazard. Mater.* 223–224 (2012) 1–12. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.054.
- [4] S.A. Martínez, M.G. Rodríguez, R. Aguilar, G. Soto, Removal of chromium hexavalent from rinsing chromating waters electrochemical reduction in a laboratory pilot plant, *Water Sci. Technol.* 49 (2004) 115 LP-122. <http://wst.iwaponline.com/content/49/1/115.abstract>.
- [5] W. Jin, H. Du, S. Zheng, Y. Zhang, Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): A review, *Electrochim. Acta.* 191 (2015) 1044–1055. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.130.
- [6] S. Martínez, M.G. Rodríguez, R. Aguilar, G. Soto, Evaluación del desempeño de reactores electroquímicos para la remoción de cromo hexavalente de aguas residuales de la industria de galvanoplastia., in: XXVIII Congr. Interam. Ing. Sanit. Y Ambient., 2002.
- [7] M.G. Rodríguez R., V. Mendoza, H. Puebla, S.A. Martínez D., Removal of Cr(VI) from wastewaters at semi-industrial electrochemical reactors with rotating ring electrodes, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 1221–1229. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.114.
- [8] S. Martínez-Delgadillo, H. Mollinedo-Ponce, V. Mendoza-Escamilla, C. Gutiérrez-Torres, J. Jiménez-Bernal, C. Barrera-Díaz, Performance evaluation of an electrochemical reactor used to reduce Cr(VI) from aqueous media applying CFD simulations, *J. Clean. Prod.* 34 (2012) 120–124. doi:10.1016/j.jclepro.2011.10.036.

- [9] S. Martínez, J. Ramírez, H. Mollinedo, V. Mendoza, C. Gutiérrez, J. Jiménez, Determination of the Spatial Distribution of the Turbulent Intensity and Velocity Field in an Electrochemical Reactor by CFD, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 274–289.
- [10] O. Huerta, Y. Rodriguez, V. Mendoza, H. Mollinedo, M. Morales, S. Martínez, The effect of internal impellers on mixing in an electrochemical reactor with rotating rings electrodes, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 88 (2015) 37–46. doi:10.1016/j.cep.2014.12.003.
- [11] R. Yonatan, A. Alonzo, V. Mendoza, C. Gutiérrez, A. Jiménez, H. Mollinedo, S. Martínez, Evaluation of the Effect of Pitched Blade Impellers on the Performance of an Electrochemical Reactor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 9839–9854. doi:10.20964/2016.12.71.
- [12] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2575–2594. doi:10.1016/S0013-4686(00)00339-X.
- [13] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 11–41. doi:10.1016/j.seppur.2003.10.006.
- [14] E.L. Paul, V.A. Atiemo-Obeng, S.M. Kresta, *Handbook of Industrial Mixing*, Wiley-Interscience, 2004.
- [15] D. Mohan, C.U. Pittman, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 762–811. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.060.
- [16] H.J. Gibb, P.S.J. Lees, P.F. Pinsky, B.C. Rooney, Lung Cancer Among Workers in Chromium Chemical Production Lung Cancer Among Workers in Chromium Chemical Production, *Am. J. Ind. Med.* 274 (2000) 115–126. doi:10.1002/1097-0274(200008)38.
- [17] M. Owlad, M.K. Aroua, W.A.W. Daud, S. Baroutian, Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review, *Water. Air. Soil Pollut.* 200 (2009) 59–77. doi:10.1007/s11270-008-9893-7.
- [18] M. Owlad, M.K. Aroua, W.A.W. Daud, S. Baroutian, Removal of Hexavalent Chromium-

Contaminated Water and Wastewater: A Review, *Water. Air. Soil Pollut.* 200 (2009) 59–77. doi:10.1007/s11270-008-9893-7.

- [19] S.A. Martínez, M.G. Rodríguez, C. Barrera, A kinetic model that describes removal of chromium VI from rinsing waters of the metal finishing industry by electrochemical processes, *Water Sci. Technol.* 42 (2000) 55 LP-61. <http://wst.iwaponline.com/content/42/5-6/55.abstract>.
- [20] A. Martínez, M.G. Rodríguez, Reactores Electroquímicos para Remover Cromo Hexavalente de Aguas Residuales de la Industria de Galvanoplastia, in: *Asoc. Interam. Ing. Sanit. Y Ambient.*, 2004: pp. 6–8.
- [21] I.D.E. Galvanoplastia, M.G. Rodríguez, G. Soto, Evaluación del desempeño de reactores electroquímicos para la remoción de cromo hexavalente de aguas residuales de la industria de galvanoplastia., (2002).
- [22] H.A. Jakobsen, Agitation and Fluid Mixing Technology, in: *Chem. React. Model. Multiph. React. Flows*, Springer International Publishing, Cham, 2014: pp. 809–881. doi:10.1007/978-3-319-05092-8_7.
- [23] W.L. McCabe, J.C. Smith, P. Harriott, *Operaciones unitarias en ingeniería química*, Séptima Ed, McGraw-Hill, 2007.
- [24] G. White, D. Wilkinson, K.J. Roberts, Scale Up Study of Retreat Curve Impeller Stirred Tanks Using LDA Measurements and CFD Simulation measurements and CFD simulation, (2005). doi:10.1016/j.cej.2005.01.005.
- [25] R.Z. Davis, *Design and Scale-Up of Production Scale Stirred Tank Fermentors*, 2010.
- [26] D. Chapple, S.M. Kresta, A. Wall, A. Afacan, The Effect of Impeller and Tank Geometry on Power Number for a Pitched Blade Turbine, *Chem. Eng. Res. Des.* 80 (2002) 364–372. doi:<http://dx.doi.org/10.1205/026387602317446407>.
- [27] J. Aubin, P. Mavros, D.F. Fletcher, J. Bertrand, C. Xuereb, Effect of axial agitator configuration (up-pumping, down-pumping, reverse rotation) on flow patterns generated in stirred vessels, *Chem. Eng. Res. Des.* 79 (2001) 845–856. doi:10.1205/02638760152721046.

- [28] M. Alliet-Gaubert, R. Sardeing, C. Xuereb, P. Hobbes, B. Letellier, P. Swaels, CFD analysis of industrial multi-staged stirred vessels, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 45 (2006) 415–427. doi:10.1016/j.cep.2005.11.003.
- [29] P. Bonvillani, M.P. Ferrari, E.M. Ducr??s, J.A. Orejas, Theoretical and experimental study of the effects of scale-up on mixing time for a stirred-tank bioreactor, *Brazilian J. Chem. Eng.* 23 (2006) 1–7. doi:10.1590/S0104-66322006000100001.
- [30] C.K. Harris, D.R.F.J.J. Rosendal, F.G.J. Buitendijk, P. Daskopoulos, A.J.N. Vreenegoor, H. Wang, K. Sheli-laboratorium, Computational Fluid Dynamics for Chemical Reactor Engineering, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 1569–1594.
- [31] V. Richard, M. Suzanne, Recognizing the 21 Most Influential Contributions to Mixing Research, *Chem. Eng. Prog.* 110 (2014) 20.
- [32] R. Thilakavathi, D. Rajasekhar, N. Balasubramanian, C. Srinivasakannan, A. Al Shoaiibi, CFD Modeling of Continuous Stirred Tank Electrochemical Reactor, 7 (2012) 1386–1401.
- [33] F.J. Almazán-Ruiz, F. V. Caballero, M.R. Cruz-Díaz, E.P. Rivero, I. González, Scale-up of rotating cylinder electrode electrochemical reactor for Cu(II) recovery: Experimental and simulation study in turbulence regimen, *Electrochim. Acta.* 77 (2012) 262–271. doi:10.1016/j.electacta.2012.06.003.
- [34] M. Rosales, T. Pérez, J.L. Nava, Computational fluid dynamic simulations of turbulent flow in a rotating cylinder electrode reactor in continuous mode of operation, *Electrochim. Acta.* 194 (2016) 338–345. doi:10.1016/j.electacta.2016.02.076.
- [35] D.C. B, U. Aut, Effect of the Ultrasonic Irradiation on the Cr (VI) Electroreduction Process in a Tubular Electrochemical Flow Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2011) 2501–2508.
- [36] J. Wang, T. Li, M. Zhou, X. Li, J. Yu, Characterization of hydrodynamics and mass transfer in two types of tubular electrochemical reactors, *Electrochim. Acta.* 173 (2015) 698–704. doi:10.1016/j.electacta.2015.05.135.
- [37] K.R. Kim, S.Y. Choi, S. Paek, J.Y. Park, I.S. Hwang, Y. Jung, Electrochemical

- Hydrodynamics Modeling Approach for a, 8 (2013) 12333–12347.
- [38] G. Rodríguez, F.Z. Sierra-Espinosa, J. Teloxa, A. Álvarez, J.A. Hernández, Hydrodynamic design of electrochemical reactors based on computational fluid dynamics, *Desalin. Water Treat.* 3994 (2015) 1–12. doi:10.1080/19443994.2015.1114169.
- [39] S.A. Martínez-Delgadillo, H.R. Mollinedo P., M.A. Gutiérrez, I.D. Barceló, J.M. Méndez, Performance of a tubular electrochemical reactor, operated with different inlets, to remove Cr(VI) from wastewater, *Comput. Chem. Eng.* 34 (2010) 491–499. doi:10.1016/j.compchemeng.2009.05.016.
- [40] J.M. Kane, *ANSYS FLUENT User's Guide*, ANSYS, Inc. (2009) 407–408. doi:10.1111/j.1600-0447.2011.01711.x.
- [41] P.J. Roache, Perspective: a method for uniform reporting of grid refinement studies, *J. Fluids Eng.* 116 (1991) 405–413.
- [42] J. Aubin, D.F. Fletcher, C. Xuereb, Modeling turbulent flow in stirred tanks with CFD: The influence of the modeling approach, turbulence model and numerical scheme, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 28 (2004) 431–445. doi:10.1016/j.expthermflusci.2003.04.001.
- [43] A. Bannari, C. Cirtiu, F. Kerdouss, P. Proulx, H. Ménard, Turbulence intensity in an electrochemical cell: Effect on reactor performance, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 45 (2006) 471–480. doi:10.1016/j.cep.2005.11.007.
- [44] J. Maciel-Rodríguez, Diseño y construcción de la adaptación de un medidor de par de la marca Andilog modelo CNR EA TRD6 a un agitador marca Dispermat® modelo AE01, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, 2016.
- [45] S.T. You, A.A.A. Raman, R.S.S.R.E. Shah, M.I.M. Nor, Multiple-impeller stirred vessel studies, *Rev. Chem. Eng.* 30 (2014) 323–336. doi:10.1515/revce-2013-0028.
- [46] M. Mostek, A. Kukukova, M. Jahoda, V. Machon, Comparison of different techniques for modelling of flow field and homogenization in stirred vessels, *Chem. Pap.* 59 (2005) 380–385.
- [47] M.I.N. Jian, G.A.O. Zhengming, Large Eddy Simulations of Mixing Time in a Stirred Tank, 14 (2006) 1–7.

- [48] M. G. Rodríguez, S. Delgadillo, Efecto de la cantidad de cromo hexavalente y el pH en la remoción de Cr^{6+} en un reactor electroquímico de electrodos rotatorios, in: AMIDIQ, 2004: p. 5.